



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0007045
 (43) 공개일자 2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2014.01) *H01L 51/42* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0073524
 (22) 출원일자 2012년07월05일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
석상일
 대전광역시 유성구 가정로 65, 대림두레아파트
 103-407
임상혁
 대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트
 106-902
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지**

(57) 요약

본 발명은 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 관한 것으로, 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 전자전달층; 페로브스카이트(Pervoskite) 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체; 및 고분자를 함유하는 정공전달층;을 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

(72) 발명자

노준홍

인천광역시 부평구 후정동로 12, 104-604 (삼산동,
인천삼산벽산블루밍)

모하마드 카자 나지에루딘

씨에이치. 드 몬테니 10, 1024 에퀴블렌, 스위스

마이클 그레첼

취명 두 마르퀴자 7a, 1025 생-취펠스 스위스

특허청구의 범위

청구항 1

금속산화물 입자를 포함하는 다공성 전자전달층;
페로브스카이트(Pervoskite) 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체; 및
고분자를 함유하는 정공전달층;
을 포함하는 나노구조 유기-무기 하이브리드 태양전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 페로브스카이트 구조의 유기-금속할로겐화합물인 나노구조 유기-무기 하이브리드 태양전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1을 만족하는 나노구조 유기-무기 하이브리드 태양전지.

(화학식 1)

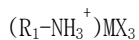


(화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온 또는 Cs⁺이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다)

청구항 4

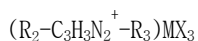
제 3항에 있어서,
상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3을 만족하는 나노구조 유기-무기 하이브리드 태양전지.

(화학식 2)



(화학식 2에서 R₁은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M은 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ 및 Yb²⁺에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온이다)

(화학식 3)



(화학식 3에서 R₂는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R₃은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M은 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ 및 Yb²⁺에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온이다)

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 금속 할라이드 화합물은 H₃NH₃PbI_xCl_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), CH₃NH₃PbI_xBr_y(0≤x≤3인

실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$) 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{F}_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 나노구조 유-무기 하이브리드 태양 전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

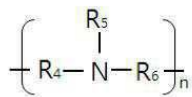
상기 고분자는 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 고분자는 하기 화학식 4를 만족하는 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지.

(화학식 4)



(상기 R_4 및 R_6 는 서로 독립적으로 C6-C20의 아틸렌이며, R_5 는 C6-C20의 아틸이며, 상기 R_4 또는 R_6 의 아틸렌; 또는 R_5 의 아틸은 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아틸, (C6-C30)아틸이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아틸, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아틸, 나이트로 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 치환될 수 있으며, 상기 n은 2 내지 100,000인 자연수이다).

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 화학식 5에서 R_4 및 R_6 는 서로 독립적으로, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 페난트릴렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌 또는 플루오란텐일렌이며, R_5 는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 또는 플루오란텐일인 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 고분자는

P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octylthiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine)), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7',-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-(9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-

diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5' -diyl]), PSBTBT(poly[(4,4' -bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2' ,3' -d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9' -dioctylfluorene-co-bis(N,N' -(4-butylphenyl))bis(N,N' -phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9' -dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 정공전달층은 TBP(tertiary butyl pyridine) 및 LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유하는 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 관한 것으로, 높은 효율을 가지며 안정성이 우수하고, 용액을 이용한 매우 단순한 제조공정의 적용이 가능하여, 기존에 알려진 실리콘 또는 화합물 반도체 기반 태양전지에 비교하여, 극히 낮은 생산단가를 가질 수 있는 신규한 개념의 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위해 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며, 청정한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 이 중에서 태양 빛으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 여기서 태양전지란 태양빛으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공을 발생하는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.

[0004] 현재 광에너지 변환효율이 20%가 넘는 n-p 다이오드형 실리콘(Si) 단결정 기반 태양전지의 제조가 가능하여 실제 태양광 발전에 사용되고 있으며, 이보다 더 변환효율이 우수한 갈륨아세나이드(GaAs)와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지도 있다. 그러나 이러한 무기 반도체 기반의 태양전지는 고효율화를 위하여 매우 고순도로 정제한 소재가 필요하므로 원소재의 정제에 많은 에너지가 소비되고, 또한 원소재를 이용하여 단결정 혹은 박막화 하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 제조비용을 낮게 하는 데에는 한계가 있어 대규모적인 활용에 걸림돌이 되어왔다.

[0005] 이에 따라 태양전지를 저가로 제조하기 위해서는 태양전지에 핵심으로 사용되는 소재 혹은 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있으며, 무기 반도체 기반 태양전지의 대안으로 저가의 소재와 공정으로 제조가 가능한 염료 감응형 태양전지와 유기태양전지가 활발히 연구되고 있다.

[0006] 염료감응태양전지(DSSC; dye-sensitized solar cell)는 1991년 스위스 로잔공대(EPFL)의 미카엘 그라첼(Michael Gratzel) 교수가 처음 개발에 성공, 네이처지(Vol 353, P. 737)에 소개되었다.

[0007] 초기의 염료감응태양전지 구조는 빛과 전기가 통하는 투명전극필름 위에 다공성 광음극(photoanode)에 빛을 흡수하는 염료를 흡착한 후, 또 다른 전도성 유리 기판을 상부에 위치시키고 액체 전해질을 채운 간단한 구조로 되어 있다.

[0008] 염료 감응 태양전지의 작동원리는 다공성 광음극 표면에 화학적으로 흡착된 염료 분자가 태양 빛을 흡수하면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 다공성 광음극으로 사용된 반도체 산화물의 전도띠로 주입되어 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 남아 있는 홀은 액체 혹은 고체형 전해질의 산화-환원 반응에 의한 홀전도 혹은 홀전도성 고분자에 의하여 광양극(photocathode)으로 전달되는 형태로 완전한

태양전지 회로를 구성하여 외부에 일(work)을 하게 된다.

- [0009] 이러한 염료감응 태양전지 구성에서 투명전도성 막은 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 혹은 ITO(Indium doped Tin Oxide)가 주로 사용되며, 다공성 광음극으로는 밴드갭이 넓은 나노입자가 사용되고 있다.
- [0010] 염료로는 특별히 광흡수가 잘되고 광음극 재료의 전도대 (conduction band) 에너지 준위보다 염료의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위가 높아 광에 의하여 생성된 엑시톤 분리가 용이하여 태양 전지 효율을 올릴 수 있는 다양한 물질을 화학적으로 합성하여 사용하고 있다. 현재까지 보고된 액체형 염료감응태양전지의 최고 효율은 약 20년 동안 11-12% 에 머물고 있다. 액체형 염료감응태양전지의 효율은 상대적으로 높아 상용화 가능성이 있으나, 휘발성 액체 전해질에 의한 시간에 따른 안정성 문제와 고가의 루테튬(Ru)계 염료 사용에 의한 저가화에도 문제가 있다.
- [0011] 이 문제를 해결하기 위하여 휘발성 액체 전해질 대신에 이온성 용매를 이용한 비 휘발성 전해질 사용, 고분자 젤형 전해질 사용 및 저가의 순수 유기물 염료 사용 등이 연구되고 있으나, 휘발성 액체 전해질과 Ru계 염료를 이용한 염료감응태양전지에 비하여 효율이 낮은 문제점이 있다.
- [0012] 한편 1990년 중반부터 본격적으로 연구되기 시작한 유기 태양전지(organic photovoltaic:OPV)는 전자주개 (electron donor, D 또는 종종 hole acceptor로 불림) 특성과 전자받개(electron acceptor, A) 특성을 갖는 유기물들로 구성된다. 유기분자로 이루어진 태양전지가 빛을 흡수하면 전자와 홀이 형성되는데 이것을 엑시톤 (exciton)으로 불린다. 엑시톤은 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고 전자는 억셉터(electron acceptor)로, 홀은 도너(electron donor)로 이동하여 광전류 발생하게 된다.
- [0013] 전자공여체에서 발생한 엑시톤이 통상 이동할 수 있는 거리는 10 nm 안팎으로 매우 짧기 때문에 광활성 유기 물질을 두껍게 쌓을 수 없기 때문에 광흡수도가 낮아 효율이 낮았지만, 최근에는 계면에서의 표면적을 증가시키는 소위 BHJ(bulk heterojunction) 개념의 도입과 넓은 범위의 태양광 흡수에 용이한 밴드갭이 작은 전자공여체 (donor) 유기물의 개발과 함께 효율이 크게 증가하여 8%가 넘는 효율을 가진 유기 태양전지가 보고 (Advanced Materials, 23 (2011) 4636)되고 있다.
- [0014] 유기 태양전지는 유기 재료의 손쉬운 가공성과 다양성, 낮은 단가로 인해 기존 태양전지와 비교하여 소자의 제작과정이 간단하여 기존의 태양전지에 비하여 저가 제조단가의 실현이 가능하다. 그러나 유기물 태양전지는 BHJ의 구조가 공기 중의 수분이나, 산소에 의해 열화 되어 그 효율이 빠르게 저하되는 즉 태양전지의 안정성에 큰 문제점이 있으며, 이를 해결하기 위한 방법으로 완전한 실링 기술을 도입하면 안정성이 증가하나 가격이 올라가는 문제점이 있다.
- [0015] 액체 전해질에 의한 염료감응태양전지의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cell:DSSC)의 발명자인 스위스 로잔공대(EPFL) 화학과의 미카엘 그라첼이 1998년 네이처지에 액체 전해질 대신에 고체형 홀전도성 유기물인 Spiro-OMeTAD[2,22',7,77'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,99'-spirobi fluorine]를 사용하여 효율이 0.74%인 전고체상 염료감응태양전지가 보고되었다. 이후 구조의 최적화, 계면특성, 홀전도성 개선 등에 의하여 효율이 최대 약 6% 대까지 증가 되었다. 또한 루테튬계 염료를 저가의 순수 유기물 염료와 홀전도체로 P3HT, PEDOT 등을 사용한 태양전지가 제조되었지만 그 효율은 2-7%로 여전히 낮다.
- [0016] 또한 광흡수체로 양자점 나노입자를 염료 대신에 사용하고 액체전해질 대신에 홀전도성 무기물 혹은 유기물을 사용한 연구가 보고 되고 있다. 양자점으로 CdSe, PbS 등을 사용하고 홀전도성 유기물로서 spiro-OMeTAD 혹은 P3HT와 같은 전도성 고분자를 사용한 태양전지가 다수 보고 되었으나 그 효율이 아직 5% 이하로 매우 낮다. 또한 광흡수 무기물로 Sb₂S₃와 홀전도성 유기물로 PCPDTBT를 사용한 태양전지에서 약 6%의 효율을 보고[Nano Letters, 11 (2011) 4789]하고 있으나, 더 이상의 효율 향상은 보고되지 않고 있다.
- [0017] 이외에 순수한 무기물로 된 양자점이 아닌, 무/유기 하이브리드의 페로브스카이트 구조를 가진 물질을 이용하여 염료감응태양전지의 염료대신에 사용되어 효율 약 4%를 보고(J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 6050) 하고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0018] (비특허문헌 0001) Advanced Materials, 23 (2011) 4636
- (비특허문헌 0002) Nano Letters, 11 (2011) 4789
- (비특허문헌 0003) J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 6050

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은 높은 광전 변환 효율을 가지면서도, 안정성이 우수하며, 저가의 용액공정에 의해 제조 가능하여 대량생산 및 상용화 가능한 태양전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

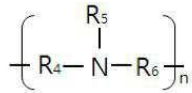
과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지는 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 전자전달층; 페로브스카이트(Pervoskite) 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체; 및 고분자를 함유하는 정공전달층;을 포함한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 페로브스카이트 구조의 유기-금속할로젠화합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.
- [0023] (화학식 1)
- [0024] AMX_3
- [0025] (화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로젠 이온이다)
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3을 만족할 수 있다.
- [0027] (화학식 2)
- [0028] $(R_1-NH_3^+)MX_3$
- [0029] (화학식 2에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로젠 이온이다)
- [0030] (화학식 3)
- [0031] $(R_2-C_3H_3N_2^+-R_3)MX_3$
- [0032] (화학식 3에서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로젠 이온이다)
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 $H_3NH_3PbI_xCl_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbI_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbCl_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$) 및 $CH_3NH_3PbI_xF_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 고분자는 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 고분자는 하기 화학식 4를 만족할 수 있다.

[0036] (화학식 4)



[0037]

[0038] (상기 R₄ 및 R₆는 서로 독립적으로 C6-C20의 아릴렌이며, R₅는 C6-C20의 아틸이며, 상기 R₄ 또는 R₆의 아릴렌; 또는 R₅의 아틸;은 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아틸이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알킬닐, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 나이트로 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 치환될 수 있으며, 상기 n은 2 내지 100,000인 자연수이다)

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체형 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 화학식 4에서 R₄ 및 R₆는 서로 독립적으로, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 페난트릴렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌 또는 플루오란텐일렌이며, R₅는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 또는 플루오란텐일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 고분자는 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'- dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy -5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole- 4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H- cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl])), Si-PCPDTBT(poly[(4,4' -bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2' ,3' -d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7, -di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-.thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-

[0041] diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5' -diyl]), PSBTBT(poly[(4,4' -bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2' ,3' -d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9' -dioctylfluorene-co-bis(N,N' -(4, butylphenyl))bis(N,N' -phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9' -dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지에 있어, 상기 정공전달층에는 TBP(tertiary butyl pyridine) 및 LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 태양전지는 무기계의 금속산화물을 포함하는 전자전달층; 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체; 및 정공 전도성을 갖는 고분자를 함유하는 정공전달층을 포함하여 구성됨에 따라, 전극에 전자 전달층을 형성하기 위한 슬러리의 도포, 광흡수체를 형성하기 위한 용액의 도포, 정공전달층을 형성하기 위한 용액의 도포라는 극히 간단하고 경제적인 방법을 통해 태양전지를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 저가의 도포 공정을 통해 제조 가능하면서도 극히 우수한 광전 변환 효율을 가지며, 고분자를 함유하는 정공전달층에 의해 매우 안정된 광특성 갖는 특징이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 태양전지를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0045] 본 발명에 따른 나노구조 유-무기 하이브리드 태양전지는 금속산화물 입자를 포함하는 다공성 전자전달층; 페로브스카이트(Pervoskite) 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체; 및 고분자를 포함하는 정공전달층;을 포함한다.

[0046] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 태양전지는 광음극, 태양광을 흡수하여 광전자-광정공을 생성하는 광흡수체 (sensitizer) 및 정공전달층이 모두 고체인 전고체형(full solid-state) 나노구조의 태양전지이며, 고분자인 정공전달층과 광흡수체가 결합된 금속산화물을 포함하는 무기물의 전자전달층이 계면을 이루며 결합한 이중 결합 구조를 갖는다.

[0047] 나아가, 본 발명에 따른 태양전지는 광을 흡수하여, 엑시톤을 생성하는 광흡수체가 염료(dye)가 아닌 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물이다. 나아가, 본 발명에 따른 태양전지는 상기 무기 반도체와 함께 태양광을 흡수하여 엑시톤(exciton)을 생성하는 광흡수체로 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 할라이드 화합물을 사용함과 동시에, 정공 전도성을 갖는 고분자(정공 전도성 고분자)를 정공전달층의 정공전달 물질로 사용한다.

[0048] 상세하게, 페로브스카이트 구조의 화합물은 무기물과 유기물이 혼재되어 결합된 페로브스카이트 구조의 화합물일 수 있으며, 금속할로겐 화합물일 수 있으며, 금속간 할로겐 화합물일 수 있으며, 유기-금속할로겐 화합물일 수 있다.

[0049] 상세하게, 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1을 만족하는 화합물을 포함할 수 있다.

[0050] (화학식 1)

[0051] AMX_3

[0052] 화학식 1에서 A는 1가의 유기 암모늄 이온 또는 Cs^+ 이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다.

[0053] 이때, 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1을 만족하는 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지며, M은 페로브스카이트 구조에서 단위셀(unit cell)의 중심에 위치하며, X는 단위셀의 각 면 중심에 위치하여, M을 중심으로 옥타헤드론(octahedron) 구조를 형성하며, A는 단위셀의 각 코너(corner)에 위치할 수 있다.

[0054] 상세하게, 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1을 만족하는 화합물을 포함할 수 있다.

[0055] (화학식 2)

[0056] $(R_1-NH_3^+)MX_3$

[0057] 화학식 2에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 F^- , Cl^- , Br^-

및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로젠 이온이다.

- [0058] (화학식 3)
- [0059] $(R_2-C_3H_3N_2^+-R_3)MX_3$
- [0060] 화학식 3에서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온이며, X는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로젠 이온이다.
- [0061] 보다 상세하게, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 $AMX_x^aX_y^b$ ($0 < x < 3$ 인 실수, $0 < y < 3$ 인 실수, $x+y=3$ 이며, X^a 와 X^b 는 서로 상이한 할로젠이온)일 수 있다.
- [0062] 보다 상세하게, 상기 화학식 2에서 R_1 은 메틸일 수 있다. 실질적인 일 예로, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 $H_3NH_3PbI_xCl_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbI_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbCl_xBr_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$) 및 $CH_3NH_3PbI_xF_y$ ($0 \leq x \leq 3$ 인 실수, $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0063] 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체는 상기 전자전달층과 정공전달층의 사이에 위치하여 상기 전자 전달층 및 상기 정공전달층 각각과 이종 계면(heterojunction interface)을 이루며 계면 접촉할 수 있다.
- [0064] 상기 광흡수체는 태양광을 흡수하여 광전자-광정공 쌍을 생성하며, 물질 고유의 특성에 의존한 밴드갭 또는 입자의 크기가 작은 경우 양자구속효과(Quantum-confinement effect)에 의해 나노입자 크기에 따라 물질 고유의 특성으로부터 변화된 밴드갭 에너지를 가질 수 있다.
- [0065] 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체는 화합물의 입자, 화합물 입자들이 불연속적으로 연결된 막 형상인 불연속 층 또는 화합물 입자들이 연속적으로 연결된 막 형상인 연속층을 포함할 수 있다.
- [0066] 상세하게, 상기 광흡수체는 화합물 입자가 전자전달층의 금속 산화물 표면상 서로 이격되어 균일하게 분포하는 섬(island) 혹은 막의 형태일 수 있다.
- [0067] 상세하게, 상기 광흡수체는 화합물 입자가 전자전달층의 금속 산화물 표면상 불연속 막 혹은 균일한 막을 이룰 수 있다. 상기 광흡수체가 화합물 입자의 불연속 막(discontinuous layer)을 포함하여 구성되는 경우, 상기 불연속 막의 형태를 갖는 광흡수체는 화합물 입자가 적어도 하나 이상의 인접 화합물 입자와 입계를 이루며 접하며 화합물 입자 사이에 입자들을 서로 분리시키는 기공이 균질하게 존재하여 전체적으로 화합물 입자로 이루어진 막의 형상을 가지나, 막을 관통하는 기공이 존재하는 다공 구조를 포함할 수 있다.
- [0068] 상세하게, 상기 광흡수체는 금속 할라이드 화합물 입자가 전자전달층의 금속 산화물 표면상 연속 막인 균일한 막을 이룰 수 있다.
- [0069] 상기 광흡수체가 화합물 입자의 균일 막(continuous layer)을 포함하여 구성되는 경우, 상기 균일 막의 형태를 갖는 광흡수체는 화합물 입자가 인접하는 모든 화합물 입자와 입계를 이루며 접하여 있어, 입자끼리 연속적으로 서로 연결된 구조를 가지며, 전체적으로 막의 형상을 갖는 구조를 의미할 수 있다. 이때, 상기 균일 막은 기공이 없는 치밀한 막, 입계의 트리플 포인트(triple-point)에 닫힌 기공이 존재하는 막, 또는 막을 두께 방향으로 관통하는 기공이 부분적으로 불균일하게 존재하는 막을 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 화합물 입자는 2nm 내지 500nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있으며, 화합물 입자의 막(균일막 또는 불연속막)은 그 두께가 2 nm 내지 500nm 일 수 있다.
- [0071] 상술한 바와 같이, 상기 광흡수체는 전자전달층의 금속산화물 표면에 접하여 형성될 수 있는데, 상기 전자전달층은 금속산화물 입자를 포함하여 이루어진 다공성 전자전달층일 수 있다.
- [0072] 이때, 상기 광흡수체는 다공성의 전자전달층의 표면에 접하여 구비되는데, 상기 전자 전달층의 표면은 다공성 전자전달층의 열린 기공에 의한 표면을 포함한다. 상기 광흡수체가 열린 기공에 의한 표면에 구비되는 것은 상기 광흡수체가 다공성 전자전달층의 기공 내에 상기 금속 산화물 입자와 접하여 구비되는 상태를 포함한다. 상기 광흡수체가 상기 전자전달층의 표면에 구비됨으로써, 상기 광흡수체는 상기 전자전달층의 금속 산화물 입자

와 접하게 되며, 상기 전자 전달층의 기공을 채우며 전자전달층을 덮게 되는 정공전달층의 고분자와도 접할 수 있다.

[0073] 다공성 전자전달층은 무기물인 금속산화물 입자 또는 금속산화물 막대가 열린 기공을 가지면서 서로 접촉한 형태를 의미할 수 있다. 상기 전자전달층의 상기 다공성 구조는 열린 기공 구조를 필수적으로 포함하며 일부 닫힌 기공 구조를 더 포함할 수 있다. 상기 전자전달층의 표면에는 광흡수체가 위치하게 되며, 광흡수체가 위치한 전자 전달층의 기공은 고분자로 채워질 수 있다. 이에 따라, 상기 정공 전달층은 상기 전자 전달층의 상부를 덮으며, 전자 전달층의 열린 기공을 채워 스민 구조를 가질 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 태양전지는 상술한 바와 같이, 무기계의 금속산화물을 포함하는 전자전달층; 페로브스카이트(Pervoskite) 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체; 및 정공 전도성을 갖는 고분자를 포함하는 정공전달층을 포함하여 구성됨에 따라, 단지 전자전달층의 상부에 화학식 1의 A인 1가의 유기 암모늄 이온(A)의 할로겐화물(AX; X는 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)과 화학식 1의 M인 2가 금속 이온의 할로겐화물(MX₂; X는 F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)을 함유하는 용액을 도포하고 건조하는 극히 간단하고 경제적인 방법을 통해 광흡수체를 형성할 수 있는 장점이 있다. 이를 통해, 저가의 원료로, 슬러리나 용액의 도포 및 건조라는 극히 간단한 공정을 통해 고 효율을 갖는 태양전지를 대량 생산할 수 있다.

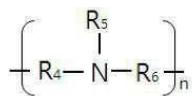
[0075] 페로브스카이트 구조의 광흡수체는 제조방법이 간단하여 저가격화가 기대되나 액체 전해질에 의하여 광감응체가 분해되어 내구성이 극히 낮은 문제점이 있어왔다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따라, 정공 전도성 고분자를 함유하는 용액을, 페로브스카이트 구조의 화합물이 형성된 전자전달층 상부에 도포하여 정공전달층을 형성하는 경우, 페로브스카이트 구조의 화합물이 갖는 낮은 안정성을 향상시킬 수 있으며, 극히 높은 광전변환효율을 가질 수 있다.

[0076] 상기 고분자는 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0077] 상기 고분자는 티오펜계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것이 바람직하며, 보다 좋게는 트리페닐아민계일 수 있다. 이를 통해 페로브스카이트 구조의 화합물과의 에너지 매칭에 의해 보다 향상된 광전변환 효율을 얻을 수 있다.

[0078] 상세하게, 상기 고분자는 하기 화학식 4를 만족할 수 있다.

[0079] (화학식 4)



[0080]

[0081] 상기 R₄ 및 R₆는 서로 독립적으로 C6-C20의 아릴렌이며, R₅는 C6-C20의 아릴이며, 상기 R₄ 또는 R₆의 아릴렌; 또는 R₅의 아릴;은 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 나이트로 및 하이드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이 치환될 수 있으며, 상기 n은 2 내지 100,000인 자연수이다.

[0082] 상기 화학식 4에서 R₄ 및 R₆는 서로 독립적으로, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 페난트릴렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌 또는 플루오란텐일렌이며, R₅는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 또는 플루오란텐일일 수 있다.

[0083] 상세하게, 상기 고분자는 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl

thiophene), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]], Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-

[0084] diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지에 있어, 상기 정공전달층은 TBP(tertiary butyl pyridine) 및 LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있다. 상기 정공전달층이 상기 첨가제를 함유함으로써, 개방전압을 증가시킬 수 있다. 상기 첨가제는 고분자 1g 당 0.05mg 내지 50mg 첨가될 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 제1전극, 상기 제1전극 상부에 형성되며, 전자의 이동경로를 제공하는 다수개의 금속산화물 입자를 포함하여 구성된 다공성 전자 전달층, 상기 전자 전달층 표면에 접하며 태양광을 흡수하여 광전자-광정공 쌍을 생성하는 광흡수체, 상기 다공성 전자 전달층의 기공을 채우고 상기 전자 전달층의 일 면을 덮는 고분자를 포함하는 정공 전달층 및 상기 제1전극과 대향하도록 상기 정공 전달층의 상부에 형성되는 제2전극을 포함할 수 있다.

[0087] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 서로 대향하는 제1전극 및 제2전극을 더 포함할 수 있으며, 상기 전자 전달층 하부에 제1전극이 구비되며, 상기 정공 전달층 상부에 제2전극이 구비될 수 있다.

[0088] 상기 제1전극 및 제2전극이 더 구비되는 경우, 상기 광 흡수체에서 생성된 광전자는 상기 전자 전달층의 전도대의 확산을 통해 상기 제1전극으로 이동할 수 있으며, 상기 광 흡수체에서 생성된 광정공은 상기 정공 전달층을 통해 상기 제2전극으로 이동할 수 있다.

[0089] 광전자의 이동 경로를 제공하는 전자 전달층은 다수개의 금속산화물 입자를 포함하여 구성되어 열린 기공을 갖는 다공성 구조일 수 있다. 열린 기공구조를 갖는 다공성 전자 전달층의 기공 내부에 금속산화물 입자와 접하며 광흡수체가 구비되고, 정공 전달층의 정공 전도성 고분자가 다공성 전자 전달층의 기공을 채우는 구조는 유기 태양전지의 퍼콜레이션(percolation) 구조와 유사하게 광을 흡수할 수 있는 영역인 광 감응 영역이 극대화되며, 엑시톤의 분리 효율을 증가시킬 수 있다.

[0090] 상기 다공성 전자전달층의 비표면적은 10 내지 100 m²/g일 수 있는데, 상기 비표면적은 전자가 원활히 이동되며 전자 전달층을 통한 이동시 전자의 소멸을 억제하며 다량의 광 흡수체가 담지되며 광 감응 영역을 증가시키고 생성된 엑시톤이 소멸되기 전에 금속산화물 입자와 정공 전도성 고분자와의 계면에서 광전자와 광정공이 원활히 분리되는 비표면적이다.

[0091] 또한 상기 금속산화물 입자로 구성된 상기 다공성 전자 전달층의 두께는 높은 광전효율, 원활한 광전류의 흐름 측면에서, 0.1 내지 5μm일 수 있다. 상기 다공성 반도체층의 두께가 0.1μm 미만일 때는 다공성 전자 전달층에 형성되는 광흡수체의 부착량이 감소하여 소자의 효율이 감소할 수 있으며, 두께가 5μm를 초과할 때는 광전류의 이동 거리가 길어지므로 소자의 효율이 감소할 위험이 있다.

[0092] 상기 전자 전달층은 통상 금속산화물을 사용하며, 예를 들면 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, 및 SrTi산화물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 것이

사용 가능하다.

- [0093] 제 2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택물질일 수 있으며, 상기 정공 전달층 상부에 상기 제1전극과 대향하도록 구비될 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 금속산화물 박막을 더 포함할 수 있으며, 상기 금속산화물 박막은 상기 전자 전달층의 하부, 즉, 상기 전자전달층과 상기 제1전극 사이에 구비될 수 있다. 이때, 상기 금속산화물 박막의 물질은 예를 들면 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, 및 SrTi산화물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있으며, 상기 전자 전달층의 금속산화물 입자와 동일한 물질일 수 있다.
- [0095] 상기 금속산화물 박막은 열린 기공 구조를 갖는 전자 전달층에서 기공을 정공 전달성 고분자 물질이 채움에 따라, 고분자 물질과 제1전극을 분리시키기 위함으로, 상기 정공 전달층이 제1전극과 접하지 않도록 하는 역할을 주로 수행할 수 있다.
- [0096] 제1전극과 전자 전달층 사이에서 전자의 원활한 이동경로를 제공하며, 정공 전달층의 정공이 제1전극으로 이동하는 것을 방지하기 위해, 상기 금속산화물 박막의 두께는 30 nm 이상인 것이 바람직하며, 실질적으로 50 nm 내지 100 nm 이다.
- [0097] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 상기 제1전극과 상기 전자 전달층 사이에 형성된 금속산화물 박막을 더 포함할 수 있으며, 이에 따라, 제1전극-금속산화물 박막-광흡수체가 구비된 다공성 전자 전달층-전자전달층의 기공을 채우며 전자 전달층을 덮는 정공전달층-제2전극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0098] 상기 제1전극은 투명 전극이 구비된 투명 기관일 수 있으며, 태양전지 분야에 통상적으로 사용되는 투명 전극 및 투명 기관이면 무방하다. 실질적인 일 예로, 투명 전극은 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 또는 ITO(Indium doped Tin Oxide)을 포함할 수 있으며, 투명 기관은 유리를 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 제2전극은 투명 전극의 대전극으로 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극이면 무방하다. 실질적인 일 예로, 제 2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다.
- [0100] 본 발명은 상술한 태양전지의 제조방법을 포함한다.
- [0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은 a) 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포하고 열처리하여 다공성 전자전달층(electron transporting layer)을 형성하는 단계; b) 상기 다공성 전자전달층의 표면에 페로브스카이트(Pervoskite) 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체를 형성하는 단계; 및 c) 상기 광흡수체가 형성된 다공성 전자전달층에 고분자를 함유하는 용액을 도포하고 건조하여 정공 전달층(hole transporting layer)을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0102] 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지의 제조방법은 제1전극상부로 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포한 후 열처리하여 다공성 전자 전달층(electron transporting layer)을 형성하는 단계(전자전달층 형성 단계), 상기 다공성 전자 전달층과 접하도록, 태양광을 흡수하여 광전자-광정공 쌍을 생성하는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 광흡수체를 형성하는 단계(광흡수층 형성단계), 상기 광흡수체가 형성된 다공성 전자 전달층에 정공 전도성 고분자 물질을 함유하는 유기 용액을 도포하고 건조하여 정공 전달층(hole transporting layer)을 형성하는 단계(정공전달층 형성단계)를 포함하여 수행되며, 상기 정공 전달층 상부로 제2전극을 형성하는 단계(대전극 형성단계)를 포함할 수 있다.
- [0103] 보다 상세하게, 상기 전자전달층 형성단계가 수행되기 전, 금속산화물의 박막을 상기 제1전극 상에 형성하는 단계(박막 형성단계)가 더 수행될 수 있다. 상기 박막 형성단계는 통상의 반도체 공정에서 사용되는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 수행될 수 있으며, 분무 열분해법(SPM; spray pyrolysis method)에 의해 수행될 수 있다.
- [0104] 상기 전자전달층 형성단계는 금속산화물 입자를 함유한 슬러리를 이용하며, 상기 슬러리의 도포는 스크린 프린팅(screen printing); 스핀코팅 (Spin coating); 바-코팅(Bar coating); 그라비아-코팅(Gravure coating); 블레이드 코팅(Blade coating); 및 롤-코팅(Roll coating);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.

- [0105] 상기 전자 전달층의 비표면적 및 열린 기공구조에 크게 영향을 미치는 인자는 금속산화물 입자의 평균 입자 크기와 전자전달층을 형성하기 위해 수행되는 열처리 온도이며, 바람직하게 상기 금속산화물 입자의 평균 입자 크기는 5 내지 100 nm일 수 있으며, 상기 열처리는 공기 중에서 200 내지 550 °C로 수행될 수 있다.
- [0106] 상기 전자전달층 형성단계에서 도포된 슬러리가 건조된 후 열처리되어 제조되는 상기 전자 전달층의 두께가 0.1 내지 5 μ m가 되도록, 상기 슬러리의 도포 두께가 조절될 수 있다.
- [0107] 상기 전자전달층의 형성시, 상기 금속산화물 입자의 금속 원소를 함유하는 금속 전구체 용해액에 다공성 전자전달층을 함침하는 후처리 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0108] 상기 후처리 단계의 금속 전구체는 금속 염화물, 금속 불화물, 금속 요오드화물을 포함하는 금속 할라이드일 수 있으며, 상기 금속 전구체 용해액은 금속 전구체가 10 내지 40mM의 저농도로 용해된 액일 수 있으며, 상기 함침이 6 내지 18시간동안 수행된 후 기판을 분리 회수함으로써 수행될 수 있다.
- [0109] 상기 후처리에서 금속 산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포한 후 열처리에 의해 제조되는 다공성 전자전달층을 매우 묽은 금속 전구체 용해액에 방치하면 시간이 증가함에 따라 상온에서도 가수 분해에 의해 매우 작은 금속 산화물 입자가 다공성 전자 전달층에 부착되어 생성될 수 있다.
- [0110] 이러한 후처리에 의해 생성된 매우 미세한 금속 산화물 입자들(후처리 입자)은 결함(defect)이 상대적으로 많은 다공성 전자 전달층의 입자와 입자 사이등에 존재하게 되어 다공성 구조를 갖는 전자 전달층의 전자 흐름을 좋게 하고 소멸을 방지하여 소자의 효율을 증가시키며, 또한 전자 전달층의 비표면적을 증가시켜 광흡수체의 부착량을 증가시킬 수 있다.
- [0111] 광흡수층 형성단계는 상기 화학식 1의 A인 1가의 유기 암모늄 이온(A)의 할로겐화물(AX ; X는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)과 화학식 1의 M인 2가 금속 이온의 할로겐화물(MX_2 ; X는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)을 함유하는 용액을 도포하고 건조하는 단순 공정에 의해 수행될 수 있다. 이때, 유기 암모늄 이온(A)의 할로겐과 2가 금속 이온의 할로겐은 서로 상이하거나 같을 수 있다.
- [0112] 상세하게, 화학식 2에서 $(R_1-NH_3^+)$ 의 할로겐화물인 $(R_1-NH_3^+)X^1$ (X^1 은 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)과 화학식 2에서 M의 할로겐화물인 MX_2^2 (X^2 는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)를 함유하는 용액(광흡수체 전구체용액)을 제조한 후, 이를 다공성 전자전달층 상부에 도포 및 건조함으로써, 다공성 전자전달층의 표면에 부착된 광흡수체를 제조할 수 있다.
- [0113] 상세하게, 화학식 3에서 $(R_2-C_3H_3N_2^+-R_3)$ 의 할로겐화물인 $(R_2-C_3H_3N_2^+-R_3)X^3$ (X^3 은 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)과 화학식 4에서 M의 할로겐화물인 MX_4^4 (X^4 는 F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 할로겐 이온)를 함유하는 용액을 제조한 후, 이를 다공성 전자전달층 상부에 도포 및 건조함으로써, 다공성 전자전달층의 표면에 부착된 광흡수체를 제조할 수 있다.
- [0114] 광흡수체 전구체용액은 2가 금속 이온: 유기 암모늄 이온(A)의 몰 비가 1 : 1 내지 10이 되도록 2가 금속 이온의 할로겐화물 및 유기 암모늄 이온의 할로겐화물을 함유할 수 있으며, 이때, 2가 금속이온의 할로겐화물과 유기 암모늄 이온의 할로겐화물의 각 할로겐 원소는 서로 같거나 상이할 수 있다.
- [0115] 전구체로 투입되는 2가 금속이온 할로겐화물의 할로겐 원소 종류, 암모늄 이온 할로겐화물의 할로겐 원소 종류 및 2가 금속이온 할로겐화물과 암모늄 이온 할로겐화물의 몰비에 따라, 상기 화학식 1인 AMX_3 에서 $AMX_x^aX_y^b$ ($0 < x < 3$ 인 실수, $0 < y < 3$ 인 실수, $x+y=3$ 이며, X^a 와 X^b 는 서로 상이한 할로겐이온)를 만족하는 페로브스카이트 구조의 화합물인 광흡수체를 제조할 수 있다.
- [0116] 광흡수체 전구체 용액은 유기 암모늄 이온(A)의 할로겐화물 및 2가 금속 이온의 할로겐화물을 10 내지 50 중량% 함유할 수 있으며, 다공성 전자전달층 표면에 부착된 광흡수체의 양은 단지 광흡수체 전구체용액 내 유기 암모늄 이온(A)의 할로겐화물과 2가 금속 이온의 할로겐화물의 농도를 조절함으로써 제어될 수 있다.

- [0117] 광흡수체 전구체 용액은 도포 전, 가열 및 교반될 수 있으며, 광흡수체 전구체 용액의 가열 및 교반은 25 내지 150℃의 온도로 0.5 내지 72시간 교반될 수 있다. 또한, 광흡수체 전구체 용액의 가열 및 교반이 수행된 후, 광흡수체 전구체 용액의 필터링(filtering)이 수행되고, 필터링에 의해 수득된 결정성 입자를 용매에 이를 재용해시키는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0118] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 전구체를 함유하는 용액의 도포 후 건조라는 극히 간단하고 용이하며 신속하고 경제적인 방법을 통해 광흡수체가 형성될 수 있다.
- [0119] 광흡수체 전구체 용액의 용매 및/또는 재용해를 위한 용매는 유기 암모늄 이온(A)의 할로겐화물 및 2가 금속 이온의 할로겐화물이 용해되며 전자전달층과 화학적으로 반응하지 않는 비수계 극성 유기용매이면 무방하다. 일 예로, 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 디포름아마이드, 아세트나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 아세톤, α-터피네올, β-터피네올, 다이하이드로 터피네올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있다.
- [0120] 광흡수체 전구체 용액의 도포는 통상의 액상 도포 방법을 이용하여 수행될 수 있으며, 일 예로 스핀 코팅을 통해 수행될 수 있다. 도포된 도포막의 건조는 상온 내지 200℃의 온도로 공기중에서 수행될 수 있다.
- [0121] 정공전달층 형성단계는 상기 다공성 전자 전달층에 존재하는 공극을 채우고 다공성 전자 전달층의 상부를 덮도록 고분자를 함유하는 용액을 도포하는 단계이다. 상기 도포는 스핀 코팅에 의해 수행될 수 있다. 상기 전자 전달층의 최 상부를 기준으로 상기 전자 전달층을 덮은 고분자막의 두께는 30nm 내지 500nm일 수 있다.
- [0122] 정공전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 고분자가 용해되며, 광흡수체 및 전자전달층의 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 무방하다. 일 예로, 정공전달층 형성을 위해 사용되는 용매는 무극성 용매일 수 있으며, 실질적인 일 예로, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 애니솔(anisole), 자일렌(xylene) 및 6 내지 14의 탄소수를 가지는 탄화수소계 용매로부터 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매일 수 있다.
- [0123] 정공전달층 상부에 형성되는 상기 제2전극은 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 수행될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 제조될 수 있다.
- [0124] 이하, 실 제조예를 기반으로 본 발명을 상술하나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 하기의 제조예에 의해 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0125] (제조예 1)
- [0126] 광흡수체 용액 제조
- [0127] 메틸암모늄이오다이드(CH₃NH₃I)와 레드디오다이드(PbI₂)를 1:1 몰농도비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60℃에서 12시간 교반하여 40중량%의 메틸암모늄레드트리이오다이드(Methylammonium leadtriiodide, CH₃NH₃PbI₃) 용액을 제조하였다.
- [0128] (제조예 2)
- [0129] 광흡수체 용액 제조
- [0130] 메틸암모늄클로라이드(CH₃NH₃Cl)와 레드디오다이드(PbI₂)를 1:1 몰농도비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60℃에서 12시간 교반하여 40중량%의 메틸암모늄레드디오다이드클로라이드(Methylammonium leaddiiodidechloride, CH₃NH₃PbI₂Cl) 용액을 제조하였다.
- [0131] (제조예 3)
- [0132] 광흡수체 용액 제조

- [0133] 메틸암모늄브로마이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)와 레드디브로이드(PbBr_2)를 1:1 몰농도비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반한 후 필터하고, 이를 다시 다이메틸포름아미드(DMF)에 다시 용해하여 20중량%의 메틸암모늄레드트리브로마이드(Methylammonium leadtribromide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 용액을 제조하였다.
- [0134] (제조예 4)
- [0135] 광흡수체 용액 제조
- [0136] 메틸암모늄클로라이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)와 레드디클로라이드(PbCl_2)를 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1 또는 9:1의 몰농도비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반한 후 필터하고, 이를 다시 다이메틸포름아미드(DMF)에 다시 용해하여 20중량%의 메틸암모늄레드이오다이드클로라이드용액을 제조하였다.
- [0137] (제조예 5)
- [0138] 광흡수체 용액 제조
- [0139] 메틸암모늄클로라이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)와 레드디브로이드(PbBr_2)를 1:1 몰농도비로 감마부티로락톤에 용해한 후, 60 °C에서 12시간 교반한 후 필터하고, 이를 다시 다이메틸포름아미드(DMF)에 다시 용해하여 20중량%의 메틸암모늄레드디브로마이드클로라이드(Methylammonium leaddibromidechloride, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{Cl}$) 용액을 제조하였다.
- [0140] (실시예 1)
- [0141] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/ cm^2 , Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극))을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분을 예칭하여 부분적으로 FTO를 제거 하였다.
- [0142] 절단 및 부분 예칭된 FTO 기판 위에 재결합 방지막으로서 약 50 nm 두께의 치밀한 구조의 TiO_2 박막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 상기 분무 열분해는 TAA (Titanium acetylacetonate):EtOH(1:9 v/v%) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450 °C로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이 하는 방법으로 두께를 조절하였다.
- [0143] 평균 입자크기 50 nm의 TiO_2 분말 (TiO_2 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxocomplex 수용액을 250°C에서 12시간 수열처리하여 제조)에 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량 %로 에틸알콜에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을 TiO_2 1g당 5 ml 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO_2 1 g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO_2 분말 페이스트를 제조하였다.
- [0144] RFO 기판의 TiO_2 박막 위에, 제조된 TiO_2 분말 페이스트를 이용하여 스크린 프린팅법으로 코팅하고 500 °C에서 60 분 동안 열처리한 후, 60 °C의 30 mM TiCl_4 수용액에 열처리된 기판을 담그고, 약 30 분 동안 방치한 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 °C에서 30분 동안 열처리하여, 비표면적이 50 m^2/g 이며, 두께가 500 nm인 다공성 전자 전달층을 제조하였다.
- [0145] 상기의 다공성 전자 전달층 필름에 제조예 1에서 제조된 메틸암모늄레드트리오다이드 용액을 3000rpm으로 60 초 동안 스핀코팅하여 페르보스카이트 광흡수층을 형성하였다.
- [0146] 상기의 페르보스카이트 광흡수체가 코팅된 기판위에 PTAA가 용해된 디클로로벤젠 용액(15mg(PTAA)/1mL (디클로로벤젠))을 2500rpm으로 60초 동안 스핀코팅하여 정공전달층을 형성하였다.
- [0147] 이후, 정공전달층의 상부에 고진공(5×10^{-6} torr 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 Au를 진공증착하여, 두께가 약 70 nm의 Au 전극(제2전극)을 형성하였다.

- [0148] (실시예 2)
- [0149] 상기 실시예 1에서 PTAA 대신 P3HT를 고분자로 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0150] (실시예 3)
- [0151] 상기 실시예 1에서 PTAA 대신 PCPDTBT를 고분자로 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0152] (실시예 4)
- [0153] 상기 실시예 1에서 PTAA 대신 PCDTBT를 고분자로 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0154] (실시예 5)
- [0155] 상기 실시예 1에서 광흡수체로 메틸암모늄레드트리이오다이드 용액 대신 제조예 2에서 제조된 메틸암모늄레드디이오다이드클로라이드 용액을 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0156] (실시예 6)
- [0157] 상기 실시예 1에서 광흡수체로 메틸암모늄레드트리이오다이드 용액 대신 제조예 3에서 제조된 메틸암모늄레드트리브로마이드 용액을 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0158] (실시예 7)
- [0159] 상기 실시예 1에서 광흡수체로 메틸암모늄레드트리이오다이드 용액 대신 제조예 5에서 제조된 메틸암모늄레드디브로마이드클로라이드 용액을 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0160] (실시예 8)
- [0161] 상기 실시예 1에서 500nm의 다공성 전자전달층 대신 200 nm의 다공성 전자전달층을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0162] (실시예 9)
- [0163] 상기 실시예 1에서 500nm의 다공성 전자전달층 대신 2 μ m 두께의 다공성 전자전달층을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.
- [0164] (실시예 10)
- [0165] 상기 실시예 1에서 PTAA가 용해된 디클로로벤젠 용액에 60 μ l의 TBP(tertiary butyl pyridine) 와 2mg의 LiTFSI (Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide) 첨가제를 첨가하여 정공전달층을 형성한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.

[0166] (실시예 11)

[0167] 상기 실시예 1에서 광흡수체로 메틸암모늄레드트리오다이드 용액 대신 제조예 4에서 메틸암모늄클로라이드 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 레드디클로라이드(PbCl_2)이 6 :1의 몰비로 감마부티로락톤에 용해되어 제조된 메틸암모늄레드트리오다이드클로라이드 용액을 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.

[0168] (비교예 1)

[0169] 상기 실시예 1에서 정공전달층을 형성하지 않고 광흡수체 위에 바로 Au전극을 형성하는 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.

[0170] (비교예 2)

[0171] 상기 실시예 1에서 500nm의 다공성 전자전달층을 형성하지 않고 50nm의 치밀한 이산화티탄 박막위에 광흡수체를 형성한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 광전소자를 제작하였다.

[0172] 상기 실시예 1 내지 11 및 비교예 1에 의해 제작된 광전소자의 물성은 표 1에 나타내었다.

[0173] (표 1)

	단락전류밀도 (mA/cm^2)	개방전압 (V)	성능지수 (%)	발전효율 (%)
실시예1	14.7	0.81	72	8.6
실시예2	10	0.60	75	4.5
실시예3	11	0.65	66	4.7
실시예4	8	0.82	60	3.9
실시예5	11	0.77	71	6.0
실시예6	6	0.85	70	3.6
실시예7	5.5	0.83	75	3.4
실시예8	12	0.83	65	6.5
실시예9	10	0.75	65	4.9
실시예10	14.6	0.88	72	9.3
실시예11	15.6	0.92	76	10.9
비교예1	6.6	0.61	55	2.2
비교예2	6.0	0.83	30	1.5

[0174]

[0175] 상기 표 1 에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 11에서 제조된 태양전지가 3.4 내지 10.9%의 극히 우수한 발전효율을 가짐을 알 수 있으며, 특히, 다공성 전자전달층 위에 페르보스카이트 광흡수체를 코팅한 후, 티오펜계열 및 트리페닐아민계열의 고분자를 정공 전달 물질로 사용하는 경우 페르보스카이트 광흡수체에서 생성된 전자와 홀이 각각 다공성 전자전달층과 정공전달층으로 잘 이동하여 극히 우수한 발전 효율을 가짐을 알 수 있다. 반면, 다공성 전자전달층이 없이 50nm 두께의 얇은 박막형태의 전자전달층에 페르보스카이트 광흡수층이 형성될 경우나 정공전달층이 없는 경우 효율이 저하되는 단점이 있음을 알 수 있다.

[0176] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0177] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.