



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월05일
(11) 등록번호 10-2309628
(24) 등록일자 2021년09월29일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 51/0001 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0089694</p> <p>(22) 출원일자 2020년07월20일
심사청구일자 2020년07월20일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020150019727 A*
KR1020180083823 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)</p> <p>(72) 발명자
전남중
대전광역시 유성구 가정로 141
박은영
대전광역시 유성구 가정로 141
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
안제성, 김한솔, 김준식, 김세환</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정미나

(54) 발명의 명칭 **보호층을 가지는 광소자**

(57) 요약

본 개시의 일 실시예에 따른 광소자는, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 제1 전하수송층, 제1 전하수송층 상에 형성되는 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 제2 전하수송층, 제2 전하수송층 상에 형성된 제2 전극, 제2 전하수송층 및 제2 전극을 덮는 제1 보호층, 및 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층을 포함하고, 제1 보호층 및 제2 보호층은 서로 다른 재질을 포함한다.

대표도 - 도2



- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| (52) CPC특허분류 | 김근진 |
| <i>H01L 51/44</i> (2013.01) | 대전광역시 유성구 가정로 141 |
| <i>Y10S 977/812</i> (2013.01) | 이승주 |
| (72) 발명자 | 대전광역시 유성구 가정로 141 |
| 서장원 | 구분주 |
| 대전광역시 유성구 가정로 141 | 대전광역시 유성구 가정로 141 |
| 이재민 | |
| 대전광역시 유성구 가정로 141 | |
| 신성식 | |
| 대전광역시 유성구 가정로 141 | |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- | | |
|-------------|---|
| 과제고유번호 | 0000001907 |
| 과제번호 | SKC1907 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구사업명 | 융합연구사업 |
| 연구과제명 | 무유기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지 소재 물성 이해를 통한 태양전지 소자의 한계극복 |
| 기 여 율 | 30/100 |
| 과제수행기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2019.09.17 ~ 2020.09.16 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- | | |
|-------------|---------------------------------|
| 과제고유번호 | 1711116958 |
| 과제번호 | KS2022-10 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구사업명 | 한국화학연구원연구운영비지원(R&D) |
| 연구과제명 | 독립형(Off-grid) 에너지 변환·저장 융합소재 기술 |
| 기 여 율 | 40/100 |
| 과제수행기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2020.01.01 ~ 2020.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- | | |
|-------------|---|
| 과제고유번호 | 0000020252 |
| 과제번호 | BSF20-252 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구사업명 | 기관고유사업(수탁) |
| 연구과제명 | (수월성연구그룹) 고효율 경량·유연 무유기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지 개발 |
| 기 여 율 | 30/100 |
| 과제수행기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2020.01.01 ~ 2020.12.31 |

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성된 제1 전하수송층;

상기 제1 전하수송층 상에 형성되는 페로브스카이트층;

상기 페로브스카이트층 상에 형성된 제2 전하수송층;

상기 제2 전하수송층 상에 형성된 제2 전극;

상기 제2 전하수송층 및 상기 제2 전극을 직접 덮는 제1 보호층; 및

상기 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층

을 포함하고,

상기 제1 보호층 및 상기 제2 보호층은 서로 다른 재질을 포함하고,

상기 제1 보호층은 증착 가능한 유기물을 포함하며, 상기 제1 보호층의 두께는 10 ~ 200nm에 해당하고,

상기 제2 보호층은 증착 가능한 FSA를 포함하는, 광소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 전극은 Au를 포함하는, 광소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2 전하수송층은 PTAA를 포함하는, 광소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기물은 TPBi 및 TCTA 중 하나 또는 그 조합을 포함하는, 광소자.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 보호층을 이용한 고효율 고내구성을 갖는 대면적 페로브스카이트 광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기후변화에 대응할 수 있는 환경 친화적이고 지속 가능한 에너지 기술 개발의 필요성이 증가하고 있다. 광소자는 광전변환소자 및 전광변환소자를 모두 포괄하는데, 광전변환소자 중 하나인 태양전지는 지속 가능한 에너지 기술로서 미래의 에너지 수요에 능동적으로 대응할 수 있는 해결책으로 각광받고 있다. 태양전지는 태양광발전의 가장 기본단위이자 태양광에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 반도체 소자로서, 광기전력 효과(Photovoltaic Effect)를 이용한다.

[0004] 하지만 오늘날 태양전지 기술은 미래의 에너지 수요를 대체할 정도의 효율을 보이지 못하기 때문에, 현재의 기술 수준을 뛰어넘는 기술 혁신이 필요한 상황이다. 이에 차세대 태양전지로서 염료감응 태양전지, 유기물 태양전지, 양자점 태양전지, 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell, PSC)와 같은 혁신적 소재를 바탕으로 한 기술들이 개발되어 왔다.

[0005] 그 중에서도 페로브스카이트 태양전지는 종래 실리콘 태양전지를 대체할 박막 태양전지의 한 축으로 도약하였다. 정공 수송물질, 광흡수물질, 및 전자 수송물질을 포함하는 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 물질을 광흡수물질로 이용하여 현저히 높은 광기전 효과를 나타낸다.

[0006] 하지만 페로브스카이트 태양전지의 내구성이 문제되고 있을 뿐만 아니라, 태양전지의 대면적화를 달성하는데 있어서도 어려움을 겪고 있다. 고효율의 페로브스카이트 태양전지는 넓은 면적에서 균일한 페로브스카이트 필름을 얻기 어렵기 때문에 작은 면적에서만 구현되어 왔다. 또한, 페로브스카이트 태양전지가 열, 습도, 광에 대한 내구성이 떨어지는 문제점도 발견되었다. 따라서, 페로브스카이트 태양전지를 대면적으로 제조할 수 있으면서 내구성을 증대시킬 수 있는 새로운 기술이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 명세서에서 개시되는 실시예들은, 고효율성과 고내구성을 가지는 광소자를 제공한다.

[0009] 본 명세서에서 개시되는 실시예들은, 대면적화가 가능한 광소자를 제공한다.

[0010] 본 명세서에서 개시되는 실시예들은, 전극과 전하수송층이 외부에 노출되지 않는 광소자를 제공한다.

[0011] 본 명세서에서 개시되는 실시예들은, 전극과 전하수송층을 덮는 보호층이 전극과 전하수송층으로부터 박리되지 않는 광소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자는, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 제1 전하수송층, 제1 전하수송층 상에 형성되는 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 제2 전하수송층, 제2 전하수송층 상에 형성된 제2 전극, 제2 전하수송층 및 제2 전극을 덮는 제1 보호층, 및 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층을 포함하고, 제1 보호층 및 제2 보호층은 서로 다른 재질을 포함한다.

[0014] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 제2 전극은 Au를 포함한다.

[0015] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 제2 전하수송층은 PTAA를 포함한다.

- [0016] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 제2 보호층은, FSA를 포함한다.
- [0017] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 제1 보호층은 유기물을 포함한다.
- [0018] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 유기물은 TPBi 및 TCTA 중 하나 또는 그 조합을 포함한다.
- [0019] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 유기물은 증착 가능한 유기물에 해당한다.
- [0020] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 제1 보호층의 두께는 10 ~ 200nm에 해당한다.

발명의 효과

- [0022] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 광소자는 고효율성과 고내구성을 동시에 가진다.
- [0023] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 광소자의 대면적화가 가능하다.
- [0024] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 광소자의 전극과 전하수송층이 외부로 노출되지 않는다.
- [0025] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 광소자의 전극과 전하수송층을 덮는 보호층이 전극과 전하수송층으로부터 박리되지 않는다.
- [0026] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 서로 다른 소재의 2 개의 보호층을 이용하여 전극 및 전하수송층을 덮음으로써, 보호층이 전극 및 전하수송층으로부터 유격되는 현상을 방지함으로써, 광소자의 면적이 확대될 때 효율이 급격하게 감소하는 문제를 해결할 수 있다.
- [0027] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 총 2 개의 보호층만으로도 광소자를 보호할 수 있고, 나아가 보호층이 전극 및 전하수송층으로부터 유격되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0028] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 2 개의 보호층을 형성하는 것만으로도 광소자를 보호할 수 있고, 보호층이 유격되는 현상을 방지할 수 있으므로, 제조 공정을 단순화할 수 있다.
- [0029] 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 증착 공정을 이용하여 보호층을 형성할 수 있으므로 제조 공정을 단순화할 수 있다.
- [0030] 본 개시의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 본 개시의 실시예들은, 이하 설명하는 첨부 도면들을 참조하여 설명될 것이며, 여기서 유사한 참조 번호는 유사한 요소들을 나타내지만, 이에 한정되지는 않는다.
 도 1은 종래 기술에 따른 광소자의 단면도로서, 보호층이 전극 및 전하수송층으로부터 유격되는 현상을 나타내는 도면이다.
 도 2는 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 개시에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 개시된 실시예에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 개시에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서, 본 개시에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 개시의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0034] 본 개시에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.
- [0035] 본 개시에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0036] 본 개시에서 "A 및/또는 B"의 기재는 A, 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

- [0037] 본 개시에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [0038] 본 개시에서, 마쿠쉬 형식의 표현에 포함된 "적어도 어느 하나"의 용어는 마쿠쉬 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0039] 본 개시에서, "페로브스카이트" 또는 "PE"는 페로브스카이트 결정구조를 가지는 물질을 의미하며, ABX_3 의 결정 구조 외에도 다양한 페로브스카이트 결정구조를 가질 수 있다.
- [0040] 본 개시에서, "광소자"는 광전변환 소자와 전광변환 소자를 모두 포함하는 의미로 사용된다. 예컨대, 광소자는 태양광 전지(Solar Cell), LED(Light Emitting Diode), 광검출기(Photodetector), X-선 검출기(X-ray detector), 레이저(Laser)를 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본 개시에서, 용어 "할라이드", "할로젠", "할로겐화물" 또는 "할로"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원자가 작용기의 형태로 포함되어 있는 재질 또는 조성물을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드 화합물을 포함할 수 있다.
- [0042] 본 개시에서, 용어 "층"은 두께를 가지는 레이어(layer) 형태를 의미한다. 층은 다공성에 해당하거나 비-다공성에 해당할 수 있다. 다공성은 공극물을 가지는 것을 의미한다. 층은 전체적으로 벌크(bulk) 형태를 가지거나 또는 단결정 박막(single crystal thin film)에 해당할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 층은 부위에 따라 상이한 두께를 가질 수 있다.
- [0043] 본 개시에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우 뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0044] 본 개시에서, 별다른 추가 설명 없이 단순히 효율로만 기재되어 있는 경우, 해당 효율은 전력 변환 효율(Power Conversion Efficiency, PCE)을 의미한다.
- [0045] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.
- [0046] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 개시는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 개시가 완전하도록 하고, 본 개시가 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이다.
- [0047] 첨부된 도면에서, 동일하거나 대응하는 구성요소에는 동일한 참조부호가 부여되어 있다. 또한, 이하의 실시예들의 설명에 있어서, 동일하거나 대응되는 구성요소를 중복하여 기술하는 것이 생략될 수 있다. 그러나, 구성요소에 관한 기술이 생략되어도, 그러한 구성요소가 어떤 실시예에 포함되지 않는 것으로 의도되지는 않는다.
- [0048] 본 개시의 일 실시예에 따르는 광소자는, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 제1 전하수송층, 제1 전하수송층 상에 형성되는 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 제2 전하수송층, 및 제2 전하수송층 상에 형성된 제2 전극을 포함할 수 있다.
- [0049] 예컨대, 광소자가 n-i-p 구조의 태양 전지에 사용되는 경우, 해당 광소자는 제1 전극, 전자 수송층, 페로브스카이트층, 정공 수송층 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 또는 광소자가 p-i-n 구조의 태양 전지에 해당하는 경우, 해당 태양 전지는 제1 전극, 정공 수송층, 페로브스카이트 층, 전자 수송층 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0050] 예컨대, 광소자는 평판형 구조(Planar Structure)를 가질 수 있고, 또는 Bi-Layer 구조, 또는 Meso-Superstructure 구조를 가질 수 있다. 광소자의 구조에 따라 전극, 전하수송층, 및 페로브스카이트층의 형태가 변형될 수 있다.
- [0051] 예컨대, 광소자가 Bi-Layer 구조를 가지는 경우, 페로브스카이트 층은 다공성 TiO_2 에 페로브스카이트를 채워 넣어 층 형태를 가지도록 형성된 이중층(Bi-layer) 구조를 가질 수 있다. 이중층은, 다공성 TiO_2 의 기공을 페로브스카이트로 모두 채운 TiO_2 : Perovskite 혼합층의 제1 층과 그 위의 순수한 페로브스카이트 층의 제2 층으로

이루어진 구조를 의미할 수 있다.

- [0052] 전극은 제1 전극 및/또는 제2 전극을 포함하고, 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 전극은 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 제1 전극이 애노드인 경우, 제2 전극은 캐소드일 수 있다. 또는, 제1 전극이 캐소드인 경우, 제2 전극은 애노드일 수 있다. 예컨대, 전극은 인듐주석산화물(indium-tin oxide, ITO) 또는 인듐아연산화물(IZO), 불소함유 산화주석(flourine-doped tin oxide, FTO)등과 같은 전도성 산화물일 수 있다. 또는, 전극은 은(Ag), 금(Au), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 크롬(Cr), 칼슘(Ca), 사마륨(Sm) 및 리튬(Li), 및 이들의 조합들로 이루어지는 균으로부터 선택되는 물질을 포함할 수 있다. 또는, 전극은 폴리에틸렌 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbonat), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene) 등과 같이 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질 위에 도전성을 갖는 물질이 도핑된 것에 해당할 수 있다.
- [0053] 전극은 광소자에서 전면전극 또는 후면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질에 해당할 수 있다. 전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상에서 선택되는 물질일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예컨대, 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fourine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브) 및 그래핀(Graphene) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 무기계 전도성 전극이거나, PEDOT:PSS 등과 같은 유기계 전도성 전극에 해당할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0054] 전하수송층으로서, 전자 수송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공 수송층(Hole Transport Layer, HTL)이 제1 전극 상에 형성될 수 있다. 제1 전하수송층이 전자 수송층일 경우, 제2 전하수송층은 정공 수송층에 해당할 수 있다. 또는, 제1 전하수송층이 정공 수송층일 경우, 제2 전하수송층은 전자 수송층에 해당할 수 있다.
- [0055] 전자 수송층은 "n형 물질"을 포함하는 반도체에 해당할 수 있다. "n형 물질"은 전자 수송물질을 의미한다. 전자 수송물질은 단일의 전자 수송 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 전자 수송 화합물이나 원소 물질들의 혼합물일 수 있다. 전자 수송 화합물 또는 원소 물질은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트(dopant) 원소들로 도핑될 수 있다.
- [0056] 예컨대, 전자 수송층은 전자 전도성 유기물층 또는 전자 전도성 무기물층일 수 있다. 전자 전도성 유기물은 통상의 유기 태양전지에서, n형 반도체로 사용되는 유기물일 수 있다. 예를 들어, 전자 전도성 유기물은 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester), 및 C71-PCBM, C84-PCBM, PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fulleren-derivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetra uorotetracyanoquinodimethane) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0057] 전자 전도성 무기물은 통상의 양자점 기반 태양전지, 염료 감응형 태양전지 또는 페로브스카이트계 태양전지에서, 전자 전달을 위해 사용되는 전자전도성 금속산화물일 수 있다. 일 실시예에서, 전자전도성 금속산화물은 n형 금속산화물 반도체일 수 있다. 예를 들어, n-형 금속산화물 반도체는 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(composite)일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 전자 수송층은 치밀층(치밀막) 또는 다공층(다공막)일 수 있다. 치밀한 전자 수송층은 상술한 전자 전도성 유기물의 막 또는 전자 전도성 무기물의 치밀막일 수 있다. 다공막의 전자 수송층은 상술한 전자 전도성 무기물의 입자들로 이루어진 다공막일 수 있다.
- [0059] 정공 수송층은 "p형 물질"을 포함하는 반도체에 해당할 수 있다. "p형 물질"은 정공 수송(hole transporting) 물질을 의미한다. 정공 수송물질은 단일의 정공 수송 화합물 또는 원소 물질, 또는 둘 또는 그 이상의 정공 수송 화합물이나 원소 물질들의 혼합물일 수 있다. 정공 수송 화합물 또는 원소 물질은 도핑되지 않거나 또는 하나 또는 그 이상의 도펀트 원소들로 도핑될 수 있다. 정공 수송물질은, 유기 정공 수송물질, 무기 정공 수송물질 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0060] 정공 수송층은 용액 공정으로 제조 가능할 수 있다. 정공 수송층은 유기 정공 수송물질의 박막일 수 있다. 정공 수송층 박막의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0061] 정공 수송물질은 유기 정공 수송물질, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공 수송물질(정공전도성 유기물)에 해당할 수 있다. 고분자 유기 정공 수송물질로, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다.
- [0062] 단분자 내지 저분자 유기 정공 수송물질은, 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), F16CuPC(copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro29H,31H-phthalocyanine), SubPc(boron subphthalocyanine chloride) 및 N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)) 중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 포함할 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 고분자 유기 정공 수송물질은, 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)), POT(poly(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)), Polyaniline, SpiroMeOTAD ([2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobifluorene]), 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]), PBDDTPD(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-(dioctylfluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-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-butylphenyldiphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 전자 수송층 또는 정공 수송층은 버퍼층에 해당할 수 있거나, 버퍼층을 포함할 수 있다. 전자 수송층 또는 정공 수송층은 도핑을 이용하여 표면이 개질될 수 있다. 전자 수송층 또는 정공 수송층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 그라비아 코팅, 브러쉬 페인팅, 열증착, 스퍼터링, E-Beam, 스크린 프린팅, 블레이드 공정 등을 통해 전극의 일면에 도포되거나 필름 형태로 코팅됨으로써 형성될 수 있다.
- [0065] 페로브스카이트층은 전극에 직접 접하도록 형성될 수 있다. 대체하여, 페로브스카이트층은 전자 수송층 또는 정공 수송층에 직접 접하도록 형성될 수 있다. 페로브스카이트층은 페로브스카이트를 포함한다.
- [0066] 페로브스카이트층은 기상 증착 공정 또는 용액 공정 등을 포함한 다양한 공정을 통해 형성될 수 있다. 페로브스카이트층은 기상 증착 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 기상 증착 공정은 진공 챔버 내로 물질을 증기화된 상태 또는 플라즈마 상태로 공급하여, 타겟 물체 표면(예컨대, 기판) 상에 해당 물질을 증착시키는 공정에 해당할 수 있다. 페로브스카이트층은 용액 공정 중 코팅 공정을 통해 형성될 수 있다. 코팅 공정은 스핀 코팅, 바 코팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 전기수력학적 젯 프린팅(electrohydrodynamic jet printing), 전기분무(electrospray), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되어 이루어지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 예를 들어, 페로브스카이트는 1가의 유기 양이온, 2가의 금속 양이온 및 할로겐 음이온을 함유할 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 페로브스카이트는 하기 화학식을 만족할 수 있다.

- [0069] [화학식 1]
- [0070] AMX_3
- [0072] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, 유기 암모늄 이온, 아마디니움계(amidinium group) 이온, 또는 유기 암모늄 이온 및 아마디니움계 이온의 조합에 해당할 수 있다.
- [0073] 예컨대, A로서 유기 양이온은 화학식 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 을 가질 수 있다. 이 경우, $R_1\sim R_4$ 는 수소, 치환되지 않거나 치환된 C1-C20 알킬(alkyl), 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴(aryl)에 해당할 수 있다.
- [0074] 예컨대, A로서 유기 양이온은 화학식 $(R_5NH_3)^+$ 을 가질 수 있으며, 이 때 R_5 는 수소, 또는 치환된 또는 치환되지 않은 C1-C20 알킬에 해당할 수 있다.
- [0075] 예컨대, A로서 유기 양이온은 화학식 $(R_6R_7N=CH-NR_8R_9)^+$ 을 가지며, 이 경우에 $R_6\sim R_9$ 는 수소, 메틸, 또는 에틸에 해당할 수 있다.
- [0076] M은 2가의 금속 이온일 수 있다. 예컨대, 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 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] X는 할로젠 이온에 해당할 수 있다. 예컨대, 할로젠 이온은 I^- , Br^- , F^- , Cl^- 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠 이온을 포함하는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 예컨대, 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_3$ (methylammonium lead iodide, MAPbI₃) 및 $CH(NH_2)_2PbI_3$ (formamidinium lead iodide, FAPbI₃)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0079] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 전극 및/또는 전하수송층을 덮는 제1 보호층이 형성되고, 제1 보호층 상에 제2 보호층이 형성된다. 제1 보호층 및 제2 보호층은 서로 다른 재질을 포함할 수 있다.
- [0080] 예컨대, 도 2에 도시된 바와 같이, 본 개시의 일 실시예에 따르는 광소자는, 제2 전하수송층 및 제2 전극을 덮는 제1 보호층 및 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층을 추가로 포함할 수 있다. 제1 보호층 및 제2 보호층을 이용함으로써, 제2 전극과 보호층 간의 계면 부착력이 향상되고, 그로 인해 보호층이 전극으로부터 이격되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 광소자는, 제1 전극, 제1 전극 상에 형성된 제1 전하수송층, 제1 전하수송층 상에 형성된 페로브스카이트층, 페로브스카이트층 상에 형성된 제2 전하수송층, 제2 전하수송층 상에 형성된 제2 전극, 제2 전하수송층 및 제2 전극을 덮는 제1 보호층, 및 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층을 포함한다. 제1 보호층 및 제2 보호층은 서로 다른 재질을 포함한다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 보호층은, 전극 및/또는 전하수송층을 직접 덮을 수 있다. 일 실시예에 따르면, 제1 보호층은 전극 및 전하수송층의 적어도 일부를 직접 동시에 덮을 수 있다. 제2 보호층은 제1 보호층을 직접 덮도록 형성될 수 있다.
- [0083] 종래에는, 1 개의 보호층(예컨대, PSA)만이 이 전극 및 전하수송층을 동시에 덮도록 형성되었다(도 1 참고). 이러한 경우, 전극 및 전하수송층의 소재가 서로 상이하기 때문에, 소자의 외부 환경 노출로 인한 변형이 발생하는 경우, 전극 및 전하수송층이 각각 변형하는 정도가 상이할 수 있다. 그로 인해, 전극 및 전하수송층을 직접 덮고 있는 보호층이 전극 및/또는 전하수송층으로부터 이격되는 현상이 발생한다.
- [0084] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전하수송층 및 제2 전극을 동시에 덮는 제1 보호층, 및 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층을 이용한다. 제1 보호층 및 제2 보호층은 서로 다른 재질을 포함할 수 있다.
- [0085] 제1 보호층은 유기물로 구성될 수 있다.
- [0086] 제1 보호층을 구성하는 유기물은 탄소, 수소, 질소, 산소, 및 황이 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어진 물질에 해당할 수 있다. 본 개시의 일 실시예에 따르면, 유기물은 TPBi($C_{45}H_{30}N_6$) 및 TCTA($C_{54}H_{36}N_4$) 중 어느 하나

또는 그 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0087] 제1 보호층을 구성하는 유기물은 증착 가능한 유기물에 해당할 수 있다. 제1 보호층은 증착 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 따라서, 증착 가능한 유기물이 제1 보호층을 형성하는데 이용될 수 있다. 증착 가능한 유기물을 이용할 경우, 타 층(예컨대, 제2 보호층)에서 사용된 증착 공정을 활용해서 제1 보호층까지 형성할 수 있어 공정을 단순화할 수 있다.

[0088] 제2 보호층은, 제1 보호층 상에 직접 접하도록 형성될 수 있다. 제2 보호층은 페로브스카이트 광소자를 봉지화하는 봉지필름층에 해당할 수 있다. 예를 들어, 제2 보호층은 (2-(4-(3-fluoro)stilbenyl)ethan ammonium), 이브이에이(EVA, ethylene vinyl acetate copolymer), 페녹시수지일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 제2 보호층은 FSA(face seal adhesive)에 해당하는 물질에 의해 형성될 수 있다.

[0089] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 제1 보호층의 두께는 10 ~ 200nm에 해당할 수 있다. 이와 같은 두께로 제1 보호층을 형성할 경우, 총 2 개의 보호층(즉, 제1 보호층 및 제2 보호층)만으로도 전극 및 전하수송층으로부터 보호층이 유격되는 현상을 방지할 수 있다. 나아가, 2 개의 보호층을 형성하는 것만으로도 보호층이 유격되는 현상을 방지할 수 있으므로, 제조 공정을 단순화할 수 있다. 또한, 제1 보호층을 증착 가능한 유기물로 형성할 경우, 제1 보호층 및 제2 보호층을 모두 증착 공정에 의해 형성할 수 있어 공정을 단순화할 수 있다.

[0091] 실시예: FTO(TEC8) / mp-TiO₂ / Perovskite / PTAA / Au / Organic(제1 보호층) / FSA(제2 보호층)

[0092] 본 개시의 일 실시예에 따른 광소자는, Bi-Layer 구조를 가진다. 구체적으로, 광소자는 FTO(TEC8) / mp-TiO₂ / Perovskite / PTAA / Au / 유기물(제1 보호층) / FSA(제2 보호층)를 포함한다. 제1 보호층은 10 ~ 200nm 사이의 두께를 가지도록 진공 증착될 수 있다. 그 후, FSA를 50℃ 이상에서 접착시켜 봉지화가 진행될 수 있다.

[0094] 비교예: FTO(TEC8) / mp-TiO₂ / Perovskite / PTAA / Au / FSA

[0095] 비교예에 따른 광소자는, Bi-Layer 구조를 가진다. 구체적으로는, 광소자는 FTO(TEC8) / mp-TiO₂ / Perovskite / PTAA / Au / FSA를 포함한다.

[0097] 성능 비교

[0098] 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 페로브스카이트 광소자를 이용하여 하기 방법을 통해 광소자의 성능을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 표기하였다.

[0099] 1) 전류-전압 특성: 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하여, 개방전압(V_{oc}), 단락전류 밀도(J_{sc}) 및 필 팩터(fill factor, FF)를 측정하였다.

[0100] 2) 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE): 1,000 W/m²의 일조 강도와 온도 85℃ 및 습도 85%의 항온 항습 조건에서 실시예 및 비교예를 통해 제조된 페로브스카이트 광소자를 280 내지 2500 nm 파장의 광원에 노출시켜 PCE 값을 측정하였다.

[0101] 3) 안정성: 측정된 PCE 값을 하기 계산식에 대입하여 안정성을 평가하였다.

[0102] 계산식 = (n₁ / n₀) x 100

[0103] 계산식에서 n₀는 안정성 시험을 시작한 직후의 페로브스카이트 광소자의 초기 광전변환효율을 의미하며, n₁은 동일 페로브스카이트 태양전지를 85℃, 85% 조건에서 100시간 노출한 후의 광전변환효율을 의미한다.

표 1

광전변환소자의 효율 비교

[0105]

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE(%)
실시예	135	18	75	18.22
비교예	133	17.7	74.2	17.46

[0107] 표 1에 따르면, 실시예에 따른 광전변환소자가 비교예보다 높은 전력 변환 효율을 나타내고 있다.

표 2

[0109] 광전변환소자의 안정성 비교 (85℃, 85%조건, 100시간 후 효율)

	초기 효율	최종 효율	효율 유지율(%)
실시예	18.22	18	98.8
비교예	17.96	11.2	62.36

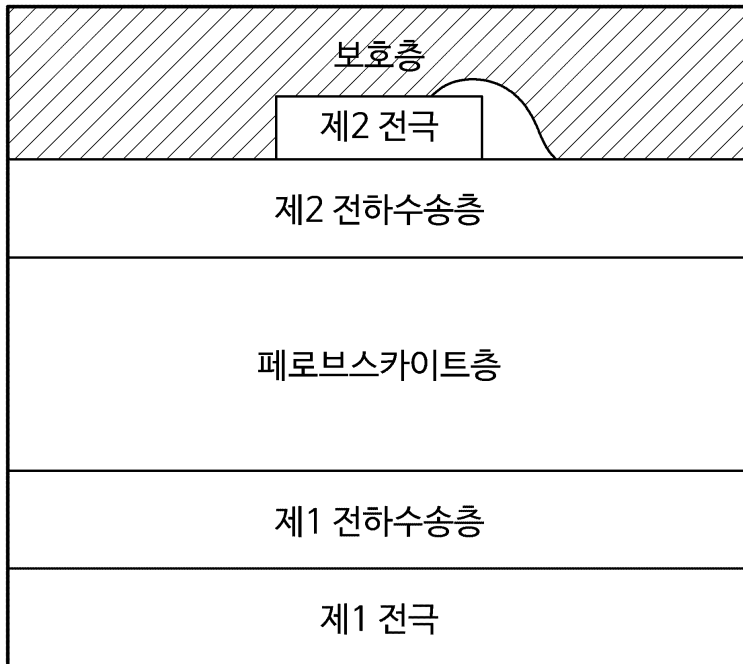
[0111] 표 2에 따르면, 실시예에 따른 광전변환소자가 비교예보다 현저하게 향상된 소자 안정성을 가진다는 것을 확인할 수 있다.

[0112] 상기한 본 발명의 바람직한 실시예는 예시의 목적으로 개시된 것이고, 본 발명에 대해 통상의 지식을 가진 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경 및 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 특허청구 범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

[0113] 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서, 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로, 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니다.

도면

도면1



도면2

