



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월11일  
(11) 등록번호 10-2396066  
(24) 등록일자 2022년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/42 (2006.01) C07F 7/00 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/422 (2013.01)  
C07F 7/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0133453  
(22) 출원일자 2020년10월15일  
심사청구일자 2020년10월15일  
(65) 공개번호 10-2022-0049836  
(43) 공개일자 2022년04월22일  
(56) 선행기술조사문헌  
Lin Guan et al., J. Phys. Chem C 2019, 123, 14223(2019.3.24.)\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
성균관대학교산학협력단  
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)  
세종대학교 산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)  
재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단  
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학교)  
(72) 발명자  
정현석  
서울특별시 송파구 올림픽로 135, 217동 2302호 (잠실동, 잠실리센츠)  
안태규  
경기도 성남시 분당구 판교로 30, 원마을2단지아파트 205-1202 (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
한선희

전체 청구항 수 : 총 12 항

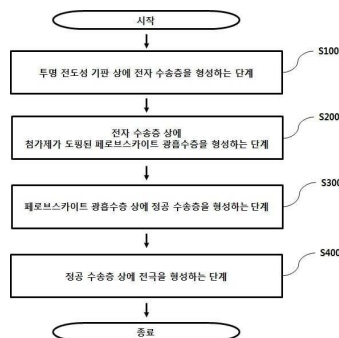
심사관 : 정미나

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원은 투명 전도성 기판 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 전극을 형성하는 단계; 를 포함하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계는, 페로브스카이트 전구체 용액 상에 소수성을 가지는 첨가제를 첨가하는 단계; 및 상기 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하여 상기 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;를 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에 대한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0003* (2013.01)

*H01L 51/0032* (2013.01)

*H01L 51/0096* (2013.01)

*H01L 51/441* (2013.01)

(72) 발명자

**주준**

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 16-8(천천동, 삼나빌라) 101호

**조봉현**

서울특별시 마포구 동교로13길 29(서교동, 한빛위너스빌) 301호

**한길상**

경기도 군포시 산본천로 119-9, 주공 11단지 아파트 1104동 1307호

**김동희**

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 총무관 818호

**김지동**

경기도 안성시 공도읍 벚꽃길 36(태산아파트) 104동 105호

|                    |  |
|--------------------|--|
| 이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |  |
| 과제고유번호             | 1415170250                                     |
| 과제번호               | 20203040010320                                 |
| 부처명                | 산업통상자원부  |
| 과제관리(전문)기관명        | 한국에너지기술평가원                                     |
| 연구사업명              | 신재생에너지핵심기술개발(R&D)                              |
| 연구과제명              | 발전량 증대를 위한 효율 26%급, 6인치 페로브스카이트/결정질 실리콘 탠덤 태양전 |
| 지 셀 제작기술 개발        |  |
| 기 여 율              | 1/4  |
| 과제수행기관명            | 한화솔루션 주식회사                                     |
| 연구기간               | 2020.10.01 ~ 2021.03.31                        |
| 이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |  |
| 과제고유번호             | 1711116872                                     |
| 과제번호               | 2020-0-00541-001                               |
| 부처명                | 과학기술정보통신부                                      |
| 과제관리(전문)기관명        | 정보통신기획평가원                                      |
| 연구사업명              | ICT첨단유망기술육성(R&D)                               |
| 연구과제명              | 스마트팜 무선 복합 IoT 센서용 자율전원 유연 광전소자 모듈개발           |
| 기 여 율              | 1/4  |
| 과제수행기관명            | 성균관대학교 산학협력단                                   |
| 연구기간               | 2020.04.01 ~ 2020.12.31                        |
| 이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |  |
| 과제고유번호             | 1711116333                                     |
| 과제번호               | 2019M3D1A2104109                               |
| 부처명                | 과학기술정보통신부                                      |
| 과제관리(전문)기관명        | 한국연구재단   |
| 연구사업명              | 미래소재디스커버리지원(R&D)                               |
| 연구과제명              | R/G/B 대응 할라이드계 페로브스카이트 소재기반 컬러필터가 필요 없는 적층형 이미 |
| 지센서 개발 연구          |  |
| 기 여 율              | 1/4  |
| 과제수행기관명            | 세종대학교  |
| 연구기간               | 2020.03.01 ~ 2020.12.31                        |
| 이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |  |
| 과제고유번호             | 1711105921                                     |
| 과제번호               | 2012M3A6A7054855                               |
| 부처명                | 과학기술정보통신부(P71)                                 |
| 과제관리(전문)기관명        | 한국연구재단(ABX3869)                                |
| 연구사업명              | 글로벌프론티어지원(R&D)(13111015015511001158402)        |
| 연구과제명              | 집중형 융합연구 및 멀티스케일 아키텍처링 기술                      |
| 기 여 율              | 1/4  |
| 과제수행기관명            | 재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단                          |
| 연구기간               | 2020.01.01 ~ 2020.10.31                        |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투명 전도성 기관 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 전극을 형성하는 단계;

를 포함하는,

페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에 있어서,

상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계는,

페로브스카이트 전구체 용액 상에 소수성을 가지는 첨가제를 첨가하는 단계; 및

상기 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하여 상기 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 첨가제는 4,4'-(헥사플루오르이소프로피리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드, 4,4'-카보닐다이프탈릭 안하이드라이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 전구체와 반응하여 결정 형성을 촉진하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하는 단계는 스핀 코팅, 바코팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 전기수력학적 제트 프린팅, 전기분무, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 방법에 의해 수행되는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광흡수층은 각각 독립적으로 하기 화학식 3 또는 4 로서 표시되는 페로브스카이트 물질을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법:

[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 3 및 화학식 4 에서,

상기 R 은 알칼리금속, C<sub>1-24</sub> 의 치환된 또는 비치환된 알킬기이고, 상기 R 이 치환된 경우, 그 치환기는 아미노기, 수산화기, 시아노기, 할로젠기, 니트로기 또는 메톡시기이고,

상기 M 은 Pb, Sn, Ge, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Yb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

상기 X 는 할라이드 음이온 또는 칼코게나이드 음이온을 포함하는 것임).

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 투명 전도성 기관은 FTO, ITO, IZO, ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수송층은 TiO<sub>2</sub>, ZrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiSrO<sub>3</sub>, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 정공 수송층은 Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, G-PEDOT, PANI:PSS, PANI:CSA, PDBT, P3HT, PCPDTBT, PCDTBT, PTAA, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, WO<sub>3</sub>, CuI, CuSCN, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전극은 Au, Ag, Pt, Ni, Cu, In, Ru, Pd, Rh, Mo, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법.

#### 청구항 11

투명 전도성 기관;

상기 투명 전도성 기관 상에 형성된 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 형성된 소수성 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층;

상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 형성된 정공 수송층; 및

상기 정공 수송층 상에 형성된 전극을 포함하고,

상기 첨가제는 4,4'-(헥사플루오르이소프로피리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드, 4,4'-카보닐다이프탈릭 안하이드라이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,

페로브스카이트 태양전지.

### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결함 상에 존재하여 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 상을 안정화하는 것인, 페로브스카이트 태양전지.

### 청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광흡수층에서 상기 첨가제에 의해 전자 및 정공의 비방사성 재결합이 방지되는 것인, 페로브스카이트 태양전지.

### 청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광흡수층에 있어서, 상기 첨가제는 패시베이션의 역할을 수행하는 것인, 페로브스카이트 태양전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본원은 페로브스카이트 태양전지, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 구조를 가진 물질을 광흡수체로 사용하는 태양전지 소자로서, 광전 변환 효율이 높고 제조 비용이 저렴하며 저온 공정 및 저가의 용액 공정이 가능하다는 장점 등 기존 차세대 태양전지에 요구되는 대부분의 특성을 가지고 있어 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로 각광받고 있다.

[0004] 페로브스카이트 태양전지의 안정성 문제와 관련하여 페로브스카이트 전구체(precursor)의 안정성 문제가 가장 중요한 도전과제로 인식되고 있다. 페로브스카이트 전구체 용액은 유/무기 분자들로 구성된 납 폴리할라이드(polyhalide) 콜로이드(colloidal) 분산액 형태로 존재하기 때문에 콜로이드 입자의 크기 및 박막의 몰폴로지가 매우 중요하다. 가장 이상적인 밴드갭 및 고효율을 갖는 페로브스카이트 박막을 만들기 위해서 소량의 MAPbBr<sub>3</sub>를 FAPbI<sub>3</sub> 전구체 용액에 첨가하여 상온에서 검은색의 α-상 FAPbI<sub>3</sub>를 유도하는 방법이 잘 알려져 있으며, 페로브스카이트 박막의 결정성 및 광전 특성들이 전구체 용액의 에이징(aging)에 영향을 받는 다고 보고되고 있다. 하지만 이러한 에이징의 시간이 길어지면 태양전지 성능을 저하시키는 이차상인 δ-상 페로브스카이트가 생성이

된다는 문제가 있다.

[0005] 또한, 용액 공정을 통해 제작하는 고효율의 다결정 페로브스카이트 태양전지의 페로브스카이트 박막을 구성하는 결정립들의 계면에는 많은 결함들이 발생하며, 예를 들어 음이온 공동이나 결정을 이루지 않은 납 양이온 등이 이온들이 이동하는 충전 전하 트랩으로 작용하여, 전자와 정공의 비방사성 재결합 및 수분/산소에 의한 부식이 증가한다는 문제가 있다.

[0006] 이와 같은 문제들로 인해 페로브스카이트 태양전지의 광특성 및 성능이 저하되기 때문에 이를 극복하기 위해서는 페로브스카이트 박막 표면의 부동태화(passivation) 및 페로브스카이트 박막의 안정성 향상이 필수적이다.

[0007] 본원의 배경이 되는 기술인 대한민국 등록특허 제 1794988 호는 페로브스카이트 광흡수층 제조방법 및 이를 적용한 태양전지 제조방법에 대한 것으로서, 상기 등록특허는 페로브스카이트 내 불순물로 작용하는 금속할로젠화합물을 반응시켜 제거하여, 단락전류의 값이 향상되고 그에 따라 광전변환효율이 향상된 페로브스카이트 태양전지를 개시하고 있다. 그러나, 페로브스카이트 물질에 첨가제를 도핑하여 광흡수층을 형성함으로써 페로브스카이트 광흡수층 박막의 결정성, 내습성, 및 형태가 우수한 페로브스카이트 태양전지를 제조하는 것에 대해서는 인식하지 못하고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

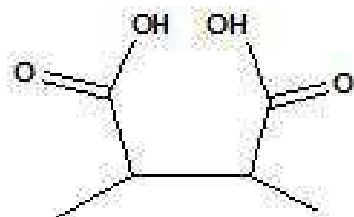
[0010] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 투명 전도성 기판 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계는, 페로브스카이트 전구체 용액 상에 소수성을 가지는 첨가제를 첨가하는 단계; 및 상기 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하여 상기 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;를 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

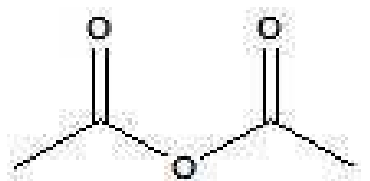
[0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 하기 화학식 1 또는 화학식 2 로 표시되는 카르복실기 또는 디카르복실산 무수물기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 전구체와 반응하여 결정 형성을 촉진하는 것일

수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 4,4'-(헥사플루오르이소프로피리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드, 4,4'-카보닐다이프탈릭 안하이드라이드, 시트라코닉 안하이드라이드, 프탈릭 안하이드라이드, 1,2,4-벤젠트라이카복실릭 안하이드라이드, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카복실릭 다이안하이드라이드, 4,4'-(4,4'-이소프로피리덴 페녹시)비스(프탈릭 안하이드라이드), 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드, 피로멜리틱 다이안하이드라이드, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭 다이안하이드라이드, 사이클로뷰테인-1,2,3,4-테트라카복실릭 다이안하이드라이드, 다이에틸 프탈레이트, 에틸렌다이아민테트라아세틱 다이안하이드라이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하는 단계는 스핀 코팅, 바코팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 전기수력학적 제트 프린팅, 전기분무, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 방법에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광흡수층은 각각 독립적으로 하기 화학식 3 또는 화학식 4 로서 표시되는 페로브스카이트 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0022] [화학식 3]
- [0023]  $RMX_3$
- [0024] [화학식 4]
- [0025]  $R_4MX_6$
- [0026] 상기 화학식 3 및 4 에서, 상기 R 은 알칼리금속, C<sub>1-24</sub> 의 치환된 또는 비치환된 알킬기이고, 상기 R 이 치환된 경우, 그 치환기는 아미노기, 수산화기, 시아노기, 할로젠기, 니트로기 또는 메톡시기이고, 상기 M 은 Pb, Sn, Ge, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Yb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고, 상기 X 는 할라이드 음이온 또는 칼코게나이드 음이온을 포함하는 것이다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 투명 전도성 기관은 FTO, ITO, IZO, ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자 수송층은 TiO<sub>2</sub>, ZrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiSrO<sub>3</sub>, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 정공 수송층은 Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, G-PEDOT, PANI:PSS, PANI:CSA, PDBT, P3HT, PCPDTBT, PCDTBT, PTAA, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, WO<sub>3</sub>, CuI, CuSCN, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 Au, Ag, Pt, Ni, Cu, In, Ru, Pd, Rh, Mo, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 제 2 측면은, 투명 전도성 기관; 상기 투명 전도성 기관 상에 형성된 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성된 소수성 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층; 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 형성된 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성된 전극을 포함하는, 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결함 상에 존재하여 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 상을 안정화하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광흡수층에서 상기 첨가제에 의해 전자 및 정공의 비방사성 재결합이 방지되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광흡수층에 있어서, 상기 첨가제는 패시베이션의 역할을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한



예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0037] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법을 제공한다.
- [0038] 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 소수성을 가지는 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 포함하므로, 습도가 높은 환경에서도 높은 광전변환효율을 유지할 수 있다.
- [0039] 상기 첨가제는 페로브스카이트 전구체 물질에 필수적으로 포함되는 물질과의 반응이 우수하므로, 페로브스카이트 물질(예를 들어  $RMX_3$  또는  $R_4MX_6$ )의 M 자리 및 X 자리의 물질들과 강하게 상호작용하여 루이스 어덕트(adduct)를 형성하며, 상기 첨가제가 페로브스카이트 광흡수층에 포함될 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 전구체와 반응하여 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 안정화하여 충분한 에이징 시간을 확보할 수 있도록 하며, 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 전구체 용액 상에서 페로브스카이트 결정 형성을 촉진할 수 있다.
- [0041] 또한, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 첨가제를 도핑함으로써, 상기 첨가제가 페로브스카이트 전구체와 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있다. 이에 따라, 유기 박막을 첨가시킴으로써 광흡수체 박막의 결함 형성을 억제하고, 결정과 결정 사이를 연결함으로써 트랩 밀도를 줄여 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0042] 또한, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 첨가제를 도핑함으로써 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 상이 안정한 상( $\alpha$ -상)으로 존재하며, 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 결정립의 크기가 증대되어 결정성이 향상된다. 상기 페로브스카이트 광흡수층에 있어서, 상기 첨가제는 패시베이션의 역할을 수행할 수 있다.
- [0043] 또한, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 페로브스카이트 광흡수층의 박막 도핑 된 물질이 가지고 있는 F··HN의 수소 결합 및 페로브스카이트의 F-Pb 또는 O-Pb의 납 킬레이트화를 통해 안정한  $\alpha$ -상을 가진 우수한 내구성의 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있다.
- [0044] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0046] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법의 순서도이다.
- 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 태양 전지의 제조 방법에 있어서, 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계의 순서도이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- 도 8은 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑에 따른 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 단락전류밀도를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 개방전압을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 충전율을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 광전변환효율을

나타낸 그래프이다.

도 13 은 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서 FDA 첨가제를 다양한 농도로 첨가하였을 때의 상변화를 나타내는 그래프이다.

도 14 는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서 CDA 첨가제를 다양한 농도로 첨가하였을 때의 상변화를 나타내는 그래프이다.

도 15 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 16 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 17 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 18 은 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 19 는 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 20 은 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 15 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

도 21 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 16 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

도 22 는 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 17 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

도 23 은 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 18 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

도 24 는 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 19 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

도 25 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 26 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 27 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 28 은 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 29 는 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

도 30 은 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 수분 스트레스 하의 페로브스카이트 광흡수층 표면을 X선 회절(XRD)분석한 결과이다.

도 31 은 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 32 는 본원의 실시예 1 (0.1% FDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 33 은 본원의 실시예 2 (0.1% CDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 34 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 열 스트레스 하의 페로브스카이트 광흡수층 표면을 X선 회절(XRD)분석한 결과이다.

도 35 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 36 은 본원의 실시예 1 (0.1% FDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 37 은 본원의 실시예 2 (0.1% CDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 38 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 광 스트레스 하의 페로브스카이트 광흡수층 표면을 X선 회절(XRD)분석한 결과이다.

도 39 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 40 은 본원의 실시예 1 (0.1% FDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 41 은 본원의 실시예 2 (0.1% CDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.

도 42 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 평균 광전변환효율(Normalized PCE)에 대한 그래프이다.

도 43 은 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 평균 광전변환효율(Normalized PCE)에 대한 그래프이다.

도 44 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 평균 광전변환효율(Normalized PCE)에 대한 그래프이다.

도 45 는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 전구체 용액의 첨가제 도핑 유무에 따른 안정성을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0047] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0048] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0049] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0050] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0052] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0053] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0054] 이하, 본원의 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 투명 전도성 기판 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 전극을 형성하는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계는, 페로브스카이트 전구체 용액 상에 소수성을 가지는 첨가제를 첨가하는 단계; 및 상기 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하여 상기 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;를 포함하는 것인, 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법을 제공한다.

[0056] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법의 순서도이다.

[0057] 먼저, 투명 전도성 기판 상에 전자 수송층을 형성한다 (S100).

[0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하는 단계는 스핀 코팅, 바코팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 전기수력학적 제트 프린팅, 전기분무, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 방법에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 이어서, 전자 수송층 상에 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성한다 (S200)

[0060] 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 페로브스카이트 태양 전지의 제조 방법에 있어서, 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계의 순서도이다.

[0061] 상기 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계에 있어서, 우선 페로브스카이트 전구체 용액 상에 소수성을 가지는 첨가제를 첨가하고 (S210),

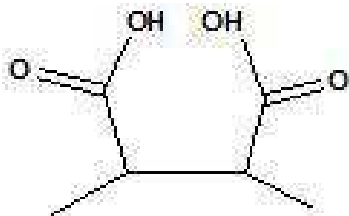
[0062] 이어서, 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 전자 수송층 상에 도포하여 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 형성한다 (S220).

[0063] 후술하겠지만, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 소수성을 가지는 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층을 포함하므로, 내습성이 우수하다.

[0064] 종래의 페로브스카이트 태양전지는 수분에 민감하여 초기의 광전변환효율을 유지하지 못한다는 문제점이 있었으나, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 내습성이 우수하므로 이와 같은 광전변환효율의 저하를 극복할 수 있다.

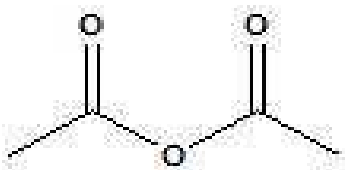
[0065] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 하기 화학식 1 또는 화학식 2 로 표시되는 카르복실기 또는 디카르복실산 무수물기 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0066] [화학식 1]



[0067]

[0068] [화학식 2]



[0069]

[0070] 상기 첨가제는 페로브스카이트 전구체 물질에 필수적으로 포함되는 물질과의 반응이 우수하다. 후술하겠지만 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 3 (RMX<sub>3</sub>) 또는 화학식 4 (R<sub>4</sub>MX<sub>6</sub>) 로서 표시될 수 있는데, 상기 첨가제는 상기

페로브스카이트 물질의 M 자리 및 X 자리의 물질들과 강하게 상호작용하여 루이스 어덕트( adduct)를 형성하며, 이는 상기 첨가제가 상기 화학식 1 및/또는 상기 화학식 2 로 표시되는 구조를 가짐으로써 달성된다.

- [0071] 구체적으로, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2 로 표시되는 구조는 공명구조를 포함함으로써 상기 M 자리 및 상기 X 자리의 물질과 효율적으로 반응할 수 있는 정도의 전자 제공 효과( electron donating effect)를 가진다.
- [0072] 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서 상기 첨가제는 루이스 염기로 작용한다. 이와 관련하여, 상기 루이스 어덕트를 형성하는 반응은 루이스 산염기 반응에 해당하는데, 상기 첨가제는 양이온을 가진( 산도가 높은) M 자리 물질과 반응하며, 더욱이 일반적으로 음이온을 가진( 산도가 낮은) X 자리 물질과도 강하게 반응할 수 있는 적절한 수준의 염기도를 가진다. 이에 따라, 상기 첨가제를 페로브스카이트 전구체 물질에 첨가함으로써 형성된 상기 루이스 어덕트가 페로브스카이트 물질 결정 내에 포함될 수 있다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 전구체와 반응하여 결정 형성을 촉진하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법은 상기 첨가제를 도핑함으로써, 상기 첨가제가 페로브스카이트 전구체와 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있다. 이에 따라, 유기 박막을 첨가시킴으로써 광흡수체 박막의 결합 형성을 억제하고, 결정과 결정 사이를 연결함으로써 트랩 밀도를 줄여 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있는 장점이 있다.
- [0075] 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 에이징(aging)함으로써 제조되는 페로브스카이트 박막의 결정성 및 광전특성이 향상될 수 있으나, 종래의 방법에서는 에이징의 시간이 길어지면 이차상(  $\delta$ -상)이 형성되므로, 제조되는 페로브스카이트 태양전지의 성능이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0076] 반면, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서는 상기 페로브스카이트 전구체 용액 상에 상기 첨가제를 첨가함으로써 페로브스카이트-첨가물 사이의 상호작용을 통해 에이징된 페로브스카이트의 전구체 용액의 안정성을 높일 수 있고, 이를 통해 불안정한 상인  $\delta$ -상을 형성하지 않고 안정한 상인  $\alpha$ -상을 형성할 수 있다.
- [0077] 또한, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지 제조 방법은 상기 페로브스카이트 광흡수층의 박막 도핑 된 물질이 가지고 있는 F· ·HN 의 수소 결합 및 페로브스카이트의 F-Pb 또는 O-Pb 의 납 킬레이트화를 통해 안정한  $\alpha$ -상을 가진 우수한 내구성의 페로브스카이트 박막을 제공할 수 있는 장점이 있다.
- [0079] 또한 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 광흡수층에 포함되고, 상기 첨가제가 포함된 상기 페로브스카이트 광흡수층은 효과적인 전하 전달이 가능하다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 4,4'-(헥사플루오르이소프로피리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드, 4,4'-카보닐다이프탈릭 안하이드라이드, 시트라코닉 안하이드라이드, 프탈릭 안하이드라이드, 1,2,4-벤젠트라이카복실릭 안하이드라이드, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카복실릭 다이안하이드라이드, 4,4'-(4,4'-이소프로피리덴 페녹시)비스(프탈릭 안하이드라이드), 4,4'-옥시다이프탈릭 안하이드라이드, 파이로멜리틱 다이안하이드라이드, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭 다이안하이드라이드, 사이클로부테인-1,2,3,4-테트라카복실릭 다이안하이드라이드, 다이에틸 프탈레이트, 에틸렌디아민테트라아세트 다이안하이드라이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광흡수층은 각각 독립적으로 하기 화학식 3 또는 화학식 4 로서 표시되는 페로브스카이트 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0082] [화학식 3]
- [0083]  $RMX_3$
- [0084] [화학식 4]
- [0085]  $R_4MX_6$
- [0086] 상기 화학식 3 및 화학식 4 에서, 상기 R 은 알칼리금속,  $C_{1-24}$  의 치환된 또는 비치환된 알킬기이고, 상기 R 이 치환된 경우, 그 치환기는 아미노기, 수산화기, 시아노기, 할로젠기, 니트로기 또는 메톡시기이고, 상기 M 은 Pb, Sn, Ge, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Yb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고, 상기 X 는 할라이드 음이온 또는 칼코게나이드 음이온을 포함하는 것이다.

- [0087] 이어서, 페로브스카이트 광흡수층 상에 정공 수송층을 형성한다 (S300).
- [0088] 이어서, 정공 수송층 상에 전극을 형성한다 (S400).
- [0089] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 투명 전도성 기판은 FTO, ITO, IZO, ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자 수송층은 TiO<sub>2</sub>, ZrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiSrO<sub>3</sub>, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0091] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 정공 수송층은 Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, G-PEDOT, PANI:PSS, PANI:CSA, PDBT, P3HT, PCPDTBT, PCDTBT, PTAA, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, WO<sub>3</sub>, CuI, CuSCN, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 Au, Ag, Pt, Ni, Cu, In, Ru, Pd, Rh, Mo, Ir, Os, C, 전도성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 본원의 제 2 측면은, 투명 전도성 기판; 상기 투명 전도성 기판 상에 형성된 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성된 소수성 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층; 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 형성된 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성된 전극을 포함하는, 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.
- [0094] 본원의 제 2 측면에 따른 페로브스카이트 태양전지에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0095] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 첨가제는 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결합 상에 존재하여 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 상을 안정화하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 이와 관련하여, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 첨가제를 도핑함으로써 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 상이 안정한 상( $\alpha$ -상)으로 존재하며, 불안정한 상인 이차상( $\delta$ -상)을 거의 포함하지 않는다. 또한, 상기 첨가제를 포함함으로써 상기 페로브스카이트 광흡수층의 결정의 결정립의 크기가 증대되어 결정성이 향상된다.
- [0097] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광흡수층에 있어서, 상기 첨가제는 패시베이션의 역할을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0098] 이와 관련하여, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 음이온 공공, 양이온 공공, 및 결정립 등을 포함하는 상기 결합 상에 도핑됨으로써 내습성 및 결정의 안정성이 향상될 수 있다.
- [0099] 구체적으로, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 첨가제가 상기 페로브스카이트 광흡수층에 도핑되어 있음으로써 수분으로부터 차단 효과가 우수하여, 습도가 높은 환경에서도 높은 광전변환효율을 유지할 수 있다.
- [0100] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광흡수층에서 상기 첨가제에 의해 전자 및 정공의 비방사성 재결합이 방지되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0101] 태양전지 소자 구동에서 소자 내 결함이 많으면 비방사성 재결합에 의한 본래 빛을 받아 전자-전공이 재결합하지 않고 전력 생산에 이용되어야 할 전자-전공쌍에 손실이 발생하고, 이로 인해 소자 광전 변환 효율이 감소한다.
- [0102] 이와 관련하여, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 페로브스카이트 광흡수층에서 상기 첨가제에 의해 전자 및 정공의 비방사성 재결합이 방지되어 소자 광전 변환 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0103] 또한, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 상기 페로브스카이트 광흡수층의 박막 도핑 된 물질이 가지고 있는 F··HN의 수소 결합 및 페로브스카이트의 F-Pb 또는 O-Pb의 납 킬레이트화를 통해 안정한  $\alpha$ -상을 가진 우수한 내구성의 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있다.
- [0105] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

- [0107] [실시예 1] FDA(CDA) 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 태양전지의 제조
- [0108] 유리 기판에 금속 산화물을 코팅하여 전자 수송층을 형성하였다. 이어서, 산화물 코팅된 기판을 증류수, 에탄올, 아세톤에 각각 15 분씩 초음파 세척 및 UV/Ozone 처리하여 표면에 친수성기를 형성함으로써 기판의 젖음성을 높였다. 한편, 2 M 의  $TiCl_4$  수용액을  $-4^{\circ}C$  에 보관하여 안정성을 유지시켰다. 그리고 상기 기판 상에  $TiO_2$  를 화학용액증착 (CBD, Chemical bath deposition)방법으로 증착하고, 상기 기판을 0.18 M 의  $TiCl_4$  수용액에 담근 후  $70^{\circ}C$  에서 45 분 동안 건조시켰다. 이어서, 상기 기판을 3 번 반복적으로 증류수와 에탄올로 세척하여 표면에 잔여물을 완전히 제거하고  $200^{\circ}C$  에서 1 시간 동안 열처리하고 상온에서 냉각하였다.
- [0109] 이어서,  $(FAPbI_3)_{0.95}(MAPbBr_3)_{0.05}$  조성의 1.6 M 페로브스카이트 전구체 용액을 형성하기 위해 FAI 0.263 g, MABr 0.009 g,  $PbI_2$  0.726 g, 및  $PbBr_2$  0.029 g, MACl 0.035 g을 1 mL 의 DMSO/DMF (8/1,v/v) 에 용해 시켰다. 이어서, 상기 용액에 FDA 를 각각 0.025%, 0.05%, 0.1%, 0.2% 의 농도로 첨가하여 4 가지 농도의 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 형성하였다.
- [0110] 이어서,  $TiO_2$ /산화물 유리 기판 상에 먼저 15 분간 UV/Ozone 처리를 하고, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 스핀코팅 방법을 통해 상기 기판 상에 도포하였다 (5,000 rpm, 25 초). 스핀 공정 시작 20 초 후에 0.55ml 의 에테르(ether)를 빠르게 떨어뜨렸다. 이와 같은 방법으로 생성된 반투명 박막을  $150^{\circ}C$ , 10 분 동안 가열하여 고밀도의 페로브스카이트 박막(첨가제가 도핑된 페로브스카이트 광흡수층)을 얻었다.
- [0111] 이어서, 상온에서 상기 과정을 모두 거친 기판을 식힌 후, spiro-OMeTAD 90 mg, 4-tert-부틸 피리딘 36  $\mu$ L, 그리고 520 mg/mL 리튬 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드 아세토니트릴(lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide acetonitrile) 23  $\mu$ L 를 1ml의 클로로벤젠(chrolobenzene)에 용해 시킨 정공 수송 물질 용액을 준비하고, 상기 정공 수송 물질 용액을 상기 광흡수층 상에 스핀코팅하여 정공 수송층을 형성하였다.
- [0112] 이어서, 금 또는 은을 스퍼터링법을 이용하여  $0.4 \text{ \AA/s}$ 의 속도로 50 nm 이상 증착 ( $10^{-6}$  torr)하여 전극을 형성하였다.
- [0114] [실시예 2] CDA 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 태양전지의 제조
- [0115] 실시예 1 과 모든 과정을 동일하게 진행하였다. 단, 페로브스카이트 전구체 용액 제조 시 FDA 대신 CDA 를 사용하였다.
- [0117] [실험예1]
- [0118] 페로브스카이트 전구체에 FDA 와 CDA 도핑 전후의 색변화를 관찰하였다.
- [0119] 도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- [0120] 도 3 의 (a) 는 (b) 내지 (g) 의 혼합용액이며, 첨가제 첨가전의 페로브스카이트 전구체 용액이고, (b) 내지 (g) 는 페로브스카이트 물질 제조를 위한 시료들이며, (h) 및 (j) 는 첨가제이다.
- [0121] 도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 제조를 위한 시료들의 사진이다.
- [0122] 도 4 의 (a) 내지 (g) 는 도 3 의 (a) 내지 (g) 용액에 도 3 의 (h) 를 첨가한 직후의 시료의 사진이다. 특히, 도 4 의 (a) 는 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액에 해당하는 시료이다.
- [0123] 도 5 의 (a) 내지 (g) 는 도 4 의 (a) 내지 (g) 의 시료의 2 시간 후의 상태이다. (f) 및 (i) 는 첨가제가 무색 투명한 것을 나타낸다.
- [0124] 도 6 의 (a) 내지 (g) 는 도 3 의 (a) 내지 (g) 용액에 도 3 의 (i) 를 첨가한 직후의 시료의 사진이다. 특히, 도 5 의 (a) 는 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액에 해당하는 시료이다.
- [0125] 도 7 의 (a) 내지 (g) 는 도 6 의 (a) 내지 (g) 의 시료의 2 시간 후의 상태이다. (f) 및 (i) 는 첨가제가 무색 투명한 것을 나타낸다.
- [0126] 도 4 내지 7 을 참조하면, 페로브스카이트 전구체에 첨가제(FDA 또는 CDA)를 첨가하는 경우 색이 변화하며, 이는 루이스 산-염기 이론에 의해 페로브스카이트 전구체의  $Pb^{2+}$  과  $I^{-}$  이온 공공이 상기 첨가제와 강하게 상호작용

용하여 루이스 어덕트(Lewis adduct)를 형성한 결과이다. 상기 첨가제는 페로브스카이트 물질을 도핑하는 도핑 물질에 해당한다.

- [0128] [실험예 2]
- [0129] 실시예 1 (0.1% FDA) 및 실시예 2 (0.1% CDA) 와 비교예에 대하여 첨가제 도핑 유무에 따른 페로브스카이트 광 흡수층의 차이를 비교하였다.
- [0130] 도 8 은 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑에 따른 효과를 나타내는 그래프로서 x 축은 파장을 의미하고, y 축은 형광의 강도를 의미한다.
- [0131] 도 8 을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2 는 비교예보다 형광 강도가 각각 ~ 250%, ~ 210% 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이를 통해 루이스 어덕트 생성에 의해 페로브스카이트 박막이 부동태화(passivation)되었다는 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 9 내지 12 는 본원의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑에 따른 광 기전 파라미터의 향상을 나타내는 그래프이다.
- [0133] 상기 광 기전 파라미터로서 단락전류밀도(short circuit current density,  $J_{sc}$ ), 개방전압(Open-Circuit Volt,  $V_{oc}$ ), 충전율(Fill factor, FF), 및 광전변환효율(power conversion efficiency, PCE) 에 대하여 분석하였다.
- [0134] 도 9 는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 단락전류밀도를 나타내는 그래프이다.
- [0135] 도 9 를 참조하면, 비교예의 평균단락전류밀도는  $22.3636 \pm 0.2122 \text{ mA/cm}^2$  이고, 실시예 1 및 실시예 2 의 평균단락전류밀도는 각각  $23.4578 \pm 0.3023 \text{ mA/cm}^2$  및  $23.033 \pm 0.3516 \text{ mA/cm}^2$  로서 비교예에 비하여 첨가제를 도핑한 실시예 1 및 실시예 2 에서 평균단락전류밀도가 증가하였다.
- [0136] 도 10 은 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 개방전압을 나타낸 그래프이다.
- [0137] 도 10 을 참조하면, 비교예의 개방전압은  $1.1136 \pm 0.0091 \text{ V}$  이고, 실시예 1 및 실시예 2 의 개방전압은 각각  $1.150 \pm 0.0084 \text{ V}$  및  $1.149 \pm 0.0079 \text{ V}$  로서 비교예에 비하여 첨가제를 도핑한 실시예 1 및 실시예 2 에서 개방전압이 증가하였다.
- [0138] 도 11 은 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 충전율을 나타낸 그래프이다.
- [0139] 도 11 을 참조하면, 비교예의 충전율은  $0.7617 \pm 0.0145\%$  이고, 실시예 1 및 실시예 2 의 충전율을 각각  $0.805 \pm 0.009$  및  $0.7982 \pm 0.011$ 로서 비교예에 비하여 첨가제를 도핑한 실시예 1 및 실시예 2 에서 충전율이 증가하였다.
- [0140] 도 12 는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 첨가제 도핑 유무에 따른 광전변환효율을 나타낸 그래프이다.
- [0141] 도 12 를 참조하면, 비교예의 평균광전변환효율은  $18.9724 \pm 0.4035\%$  이고, 실시예 1 및 실시예 2 의 평균광전변환효율은 각각  $21.7093 \pm 0.4314\%$  및  $21.1331 \pm 0.4023\%$  로서 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0144] [실험예3]
- [0145] 실시예 1 및 2 와 비교예에서 첨가제의 첨가 유무 및 농도에 따른 상 변화와 결정립의 크기를 확인하였다.
- [0146] 도 13 은 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서 FDA 첨가제를 다양한 농도로 첨가하였을 때의 상변화를 나타내는 그래프이다.
- [0147] 도 14 는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서 CDA 첨가제를 다양한 농도로 첨가하였을 때의 상변화를 나타내는 그래프이다.
- [0148] 도 13 및 14 를 참조하면, 첨가제를 도핑하는 경우, 모든 농도에서 불안정한 상인 이차상( $\delta$ -상)의 회절픽(diffraction peak)이 존재하지 않음을 확인할 수 있으며, 또한 첨가제 농도에 따라 페로브스카이트 물질 구조가 변화하지 않음을 확인할 수 있다. 상세하게는, 약  $14.0^\circ$  , 약  $28.26^\circ$  에서 (100), (200) 방향의 회절 픽들



을 주로 관찰할 수 있으며, 첨가제 농도를 0.1% 까지 증가시킬 때 (110) 방향의 회절 신호가 점점 커지다가 0.1% 이상의 농도에서는 다시 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있다. (110) 방향의 회절 신호가 증가함에 따라, 페로브스카이트의 광흡수층의 결정성이 우수해짐을 확인할 수 있었다. 또한 (110) 방향의 회절 신호의 반치폭(FWHM)이 첨가제 도핑 농도가 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다.

[0149] 도 13 및 14 의 결과를 이용하여 Scherrer 공식(수식1)에 의해 결정립 크기를 계산한 결과, 비교예의 결정립 크기가 73.6 nm인데 반해, 실시예 1 및 실시예 2 는 결정립 크기가 각각 92.3 nm 및 89.2 nm로서 첨가제를 도핑한 경우에 결정립이 더 크게 성장하였으며, 즉 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0150] [수학식 1]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0151]

[0152] 상기 수학식 1 에서, D는 결정립 크기, k 는 Scherrer 상수(~0.9),  $\lambda$  는 곡률반경,  $\beta$  는 반치폭(FWHM) 을 의미한다.

[0153] 도 15 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

[0154] 도 16 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

[0155] 도 17 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

[0156] 도 18 은 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

[0157] 도 19 는 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 상면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.

[0158] 도 20 은 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 15 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

[0159] 도 20 을 참조하면, 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막은 평균적으로 약 329 nm 크기의 결정립을 가진다.

[0160] 종합하면, 실험예 3 을 통해서 첨가제를 도핑하는 경우 페로브스카이트 광흡수층 박막의 결정립 크기가 증가하며, 상이 안정화되는 것을 알 수 있다.

[0161] 도 21 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 16 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

[0162] 도 21 을 참조하면, 실시예 1(0.1% FDA) 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막은 평균적으로 약 745 nm 크기의 결정립을 가진다.

[0163] 도 22 는 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 17 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

[0164] 도 22 를 참조하면, 실시예 1 (0.3% FDA) 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막은 평균적으로 약 423 nm 크기의 결정립을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 도 23 은 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 18 의 이미지를 소프트웨어(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

[0166] 도 23 을 참조하면, 실시예 2 (0.1% CDA) 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막은 평균적으로 약 685 nm 크기의 결정립을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0167] 도 24 는 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막에 있어서, 도 19 의 이미지를 소프트웨어

(Nano Measurer 1.2)로 분석하여 결정립 크기를 계산한 결과이다.

- [0168] 도 24 를 참조하면, 실시예 2 (0.3% CDA) 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막은 평균적으로 약 504 nm 크기의 결정립을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0169] 즉, 도 20 내지 도 24 에 따르면, 비교예에 비하여 첨가제를 도핑하는 실시예 1 및 2 에서 결정립의 크기가 현저히 커짐을 알 수 있다.
- [0170] 도 25 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.
- [0171] 도 26 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.
- [0172] 도 26 을 참조하면, 0.1% 농도로 FDA 를 도핑한 경우 기관 방향의 수직 방향으로 단일 계면을 형성하고 있음을 관찰할 수 있다.
- [0173] 도 27 은 본원의 실시예 1 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.
- [0174] 도 27 을 참조하면, 0.3% 농도로 FDA 를 도핑한 경우 트랩사이트로 작용할 수 있는 결함이 있는 구멍부분(hole)을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0175] 도 28 은 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.
- [0176] 도 28 을 참조하면, 0.1% 농도로 CDA 를 도핑한 경우 기관 방향의 수직 방향으로 단일 계면을 형성하고 있음을 관찰할 수 있다.
- [0177] 도 29 는 본원의 실시예 2 에 따른 페로브스카이트 광흡수층 박막 측면의 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM) 이미지이다.
- [0178] 도 29 를 참조하면, 0.3% 농도로 CDA 를 도핑한 경우 트랩사이트로 작용할 수 있는 결함이 있는 구멍부분(hole)을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0180] [실험예 4]
- [0181] 극한 환경 조건에 따른 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 확인하기 위하여 수분, 열, 및 광 조사의 세 가지 환경 변수에 따른 안정성을 측정하였다.
- [0183] 1) 수분 안정성
- [0184] 첨가제 도핑 시에 수분 안정성이 향상됨을 보여주기 위해 상대습도( $50 \pm 5\%$ ) 조건에서 0 시간 내지 400시간 노출시켰다. 구체적으로는, 항습 캐비닛에 최장 400 시간 동안 보관하여 비교예와 실시예 1 및 실시예 2 의 첨가제를 도핑한 페로브스카이트 광흡수층 표면의 상을 X선 회절(XRD)분석 및 흡광도를 비교하여 확인하였다.
- [0185] 도 30 은 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 수분 스트레스 하의 페로브스카이트 광흡수층 표면을 X선 회절(XRD)분석한 결과이다.
- [0186] 수분 스트레스 하에 노출된 후 시간이 경과할수록 첨가제가 비도핑된 샘플은 첨가제가 도핑된 샘플에 비해  $12.5^\circ$  에 해당하는  $2\theta$  값의 피크가 크게 증가됨을 확인하였다. 도 30 은 상기 설명을 뒷받침하는 도면으로서, 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예가 수분 스트레스 하에 노출된 후 일정 시간 경과한 시점의 XRD 분석 결과이다. 도 30 을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2 에 비하여 비교예에서  $12.5^\circ$  에 해당하는 피크의 강도가 현저히 크고, 그래프에 첨부된 사진을 통해 페로브스카이트 광흡수층 박막이 변질된 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예에 비하여 비교예에서 페로브스카이트 광흡수층 박막에 포함된  $PbI_2$ 가 다량으로 분해되어 구조가 변경되면서 발생한 결과이다. 즉, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서는 첨가제를 도핑함으로써 페로브스카이트 태양전지의 수분 안정성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.
- [0187] 도 31 은 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0188] 도 32 는 본원의 실시예 1 (0.1% FDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로

나타낸 그래프이다.

- [0189] 도 33 은 본원의 실시예 2 (0.1% CDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0190] 도 31 내지 도 33 에 따르면, 비교예에 비하여 실시예 1 및 실시예 2 에서는 시간 경과에 따른 흡광도의 감소폭이 전 영역대의 파장에서 눈에 띄게 작은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 실시예 1 및 실시예 2 는 첨가제를 도핑함으로써 비교예에 비하여 수분 안정성이 현저히 향상된 것임을 알 수 있다.
- [0192] 2) 열 안정성
- [0193] 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 대하여 질소분위기, 85℃ 하에서 0 시간 내지 400시간 가열하면서 상 변화와 흡광도 변화를 측정하였다.
- [0194] 도 34 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 열 스트레스 하의 페로브스카이트 광흡수층 표면을 X선 회절(XRD)분석한 결과이다.
- [0195] 열 스트레스 하에 노출된 후 시간이 경과할수록 첨가제가 비도핑된 샘플은 첨가제가 도핑된 샘플에 비해 12.5° 에 해당하는 2θ 값의 피크가 크게 증가됨을 확인하였다. 도 34 는 상기 설명을 뒷받침하는 도면으로서, 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예가 열 스트레스 하에 노출된 후 일정 시간 경과한 시점의 XRD 분석 결과이다. 도 34 를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2 에 비하여 비교예에서 12.5° 에 해당하는 피크의 강도가 현저히 크고, 그래프에 첨부된 사진을 통해 페로브스카이트 광흡수층 박막이 변질된 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예에 비하여 비교예에서 페로브스카이트 광흡수층 박막에 포함된 PbI<sub>2</sub>가 다량으로 분해되어 구조가 변경되면서 발생한 결과이다. 즉, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서는 첨가제를 도핑함으로써 페로브스카이트 태양전지의 열 안정성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.
- [0196] 도 35 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0197] 도 36 은 본원의 실시예 1 (0.1% FDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0198] 도 37 은 본원의 실시예 2 (0.1% CDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0199] 도 35 내지 도 37 에 따르면, 비교예에 비하여 실시예 1 및 실시예 2 에서는 시간 경과에 따른 흡광도의 감소폭이 전 영역대의 파장에서 눈에 띄게 작은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 실시예 1 및 실시예 2 는 첨가제를 도핑함으로써 비교예에 비하여 열 안정성이 현저히 향상된 것임을 알 수 있다.
- [0201] 3) 광 안정성
- [0202] 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 대하여 1sun {Air Mass(AM) 1.5} 에 해당하는 광을 페로브스카이트 표면에 조사하여 노출 시간에 따른 광 안정성을 확인하였다. 참고로, AM 1.5 에 해당하는 광은 태양이 수직 기준으로 48.2 도를 이루며 떠 있을 때의 태양광과 같은 광을 의미한다. 상기 광 스트레스 하에 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 페로브스카이트 태양전지를 0 시간 내지 400 시간동안 노출시켰다.
- [0203] 도 38 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예의 광 스트레스 하의 페로브스카이트 광흡수층 표면을 X선 회절(XRD)분석한 결과이다.
- [0204] 광 스트레스 하에 노출된 후 시간이 경과할수록 첨가제가 비도핑된 샘플은 첨가제가 도핑된 샘플에 비해 12.5° 에 해당하는 2θ 값의 피크가 크게 증가됨을 확인하였다. 도 38 는 상기 설명을 뒷받침하는 도면으로서, 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예가 광 스트레스 하에 노출된 후 일정 시간 경과한 시점의 XRD 분석 결과이다. 도 38 를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2 에 비하여 비교예에서 12.5° 에 해당하는 피크의 강도가 현저히 크고, 그래프에 첨부된 사진을 통해 페로브스카이트 광흡수층 박막이 변질된 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예에 비하여 비교예에서 페로브스카이트 광흡수층 박막에 포함된 PbI<sub>2</sub>가 다량으로 분해되어 구조가 변경되면서 발생한 결과이다. 즉, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법에서는 첨가제를 도핑함으로써 페로브스카이트 태양전지의 광 안정성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.
- [0205] 도 39 는 본원의 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0206] 도 40 은 본원의 실시예 1 (0.1% FDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로

나타낸 그래프이다.

- [0207] 도 41 은 본원의 실시예 2 (0.1% CDA 도핑) 에 따른 페로브스카이트 태양전지의 파장에 대한 흡광도를 시간별로 나타낸 그래프이다.
- [0208] 도 39 내지 도 41 에 따르면, 비교예에 비하여 실시예 1 및 실시예 2 에서는 시간 경과에 따른 흡광도의 감소폭이 전 영역대의 파장에서 눈에 띄게 작은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 실시예 1 및 실시예 2 는 첨가제를 도핑함으로써 비교예에 비하여 광 안정성이 현저히 향상된 것임을 알 수 있다.
- [0210] [실험예5]
- [0211] 실시예 1(0.1% FDA) 및 실시예 2(0.1% CDA) 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지에 대하여 수분 스트레스 조건, 열 스트레스 조건, 및 인캡슐레이션 조건 하에서 상기 태양전지를 장시간 작동시키며 시간에 따른 안정성을 시험하였다.
- [0213] 1) 수분 스트레스 조건
- [0214] 상세하게는 20 °C 상온, 50 ± 5% 상대습도, 및 항온항습 조건 하에서 1,000 시간 동안 보관하였다.
- [0215] 도 42 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 평균 광전변환효율(Normalized PCE)에 대한 그래프이다.
- [0216] 도 42 를 참조하면, 실시예 1 과 실시예 2 는 전체 동작시간 동안 초기값 대비 각각 평균 광전변환효율이 12% 와 19% 로서 소폭 감소하여 높은 수준의 광전변환효율이 유지되는 반면, 비교예는 작동을 시작한 직후 약 200 시간 동안에 초기값 대비 평균 광전변환효율이 62% 감소된 것을 확인할 수 있다.
- [0218] 2) 상온 조건
- [0219] 상세하게는 질소 분위기, 항온항습(상대습도 10 ± 5%), 압조건 하에서 80°C 의 온도로 1,000 시간 동안 열처리 하였다.
- [0220] 도 43 은 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 평균 광전변환효율(Normalized PCE)에 대한 그래프이다.
- [0221] 도 43 을 참조하면, 실시예 1 과 실시예 2 는 전체 동작시간 동안 초기값 대비 각각 평균 광전변환효율이 13% 와 17% 로서 소폭 감소하여 높은 수준의 광전변환효율이 유지되는 반면, 비교예는 작동을 시작한 직후 약 250 시간 동안에 초기값 대비 평균 광전변환효율이 41% 감소된 것을 확인할 수 있다.
- [0223] 3) 인캡슐레이션 조건
- [0224] 상세하게는 질소분위기, 항온항습(상대습도 10 ± 5%), 및 20 °C 상온 조건 하에서 인캡슐레이션 된 태양전지를 각각 1,000 시간 동안 보관하였다.
- [0225] 도 44 는 본원의 실시예 1 및 실시예 2 와 비교예에 따른 페로브스카이트 태양전지의 평균 광전변환효율(Normalized PCE)에 대한 그래프이다.
- [0226] 도 44 를 참조하면, 실시예 1 과 실시예 2 는 작동 시작 후 1,000 시간 동안 평균 광전변환효율이 초기값의 수준을 유지되는 반면, 비교예는 작동을 시작한 직후 약 750 시간 동안에 초기값 대비 평균 광전변환효율이 62% 감소된 것을 확인할 수 있다. 즉, 본원에 따른 페로브스카이트 태양전지는 인캡슐레이션을 추가로 수행하는 경우 장시간 동안 광전변환효율을 초기의 100% 에 가까운 수준으로 유지할 수 있음을 알 수 있다.
- [0228] [실험예6]
- [0229] 도 45 는 본원의 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 전구체 용액의 첨가제 도핑 유무에 따른 안정성을 나타낸 그래프이다.
- [0230] 실시예 1(0.1% FDA), 실시예 2(0.1% CDA) 및 비교예(첨가제 도핑하지 않음)에 따른 방법으로 페로브스카이트 전구체 용액을 형성한 후, 7 일 동안 보관하였다.
- [0231] 이어서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 이용하여 실시예 및 비교예에 따른 방법으로 페로브스카이트 태양전지를 제조하여 소자 구동 안정성을 측정하였다.
- [0232] 도 45 를 참조하면, 비교예의 경우, 7 일간 aging 시키면 19.15% 에서 9.7% 으로 효율이 크게 떨어지는 반면,

실시예 1의 경우, 21.38%에서 18.78%로, 실시예 2의 경우, 20.91%에서 17.57%로 효율이 비교적 소폭으로 감소하여 비교예에 비해 높은 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 본원에 따른 첨가제가 도핑된 페로브스카이트 전구체 용액이 우수한 안정성을 가짐을 시사하는 것이다.

[0233]

[0234]

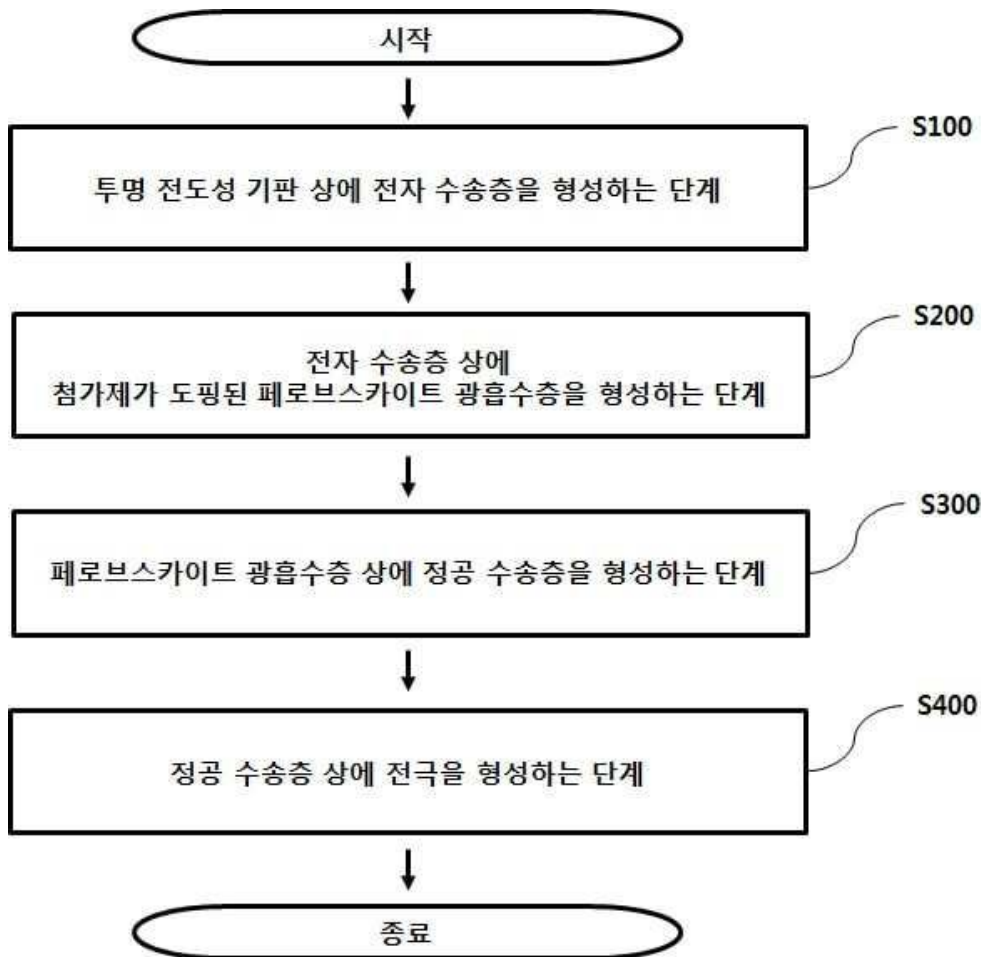
전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0235]

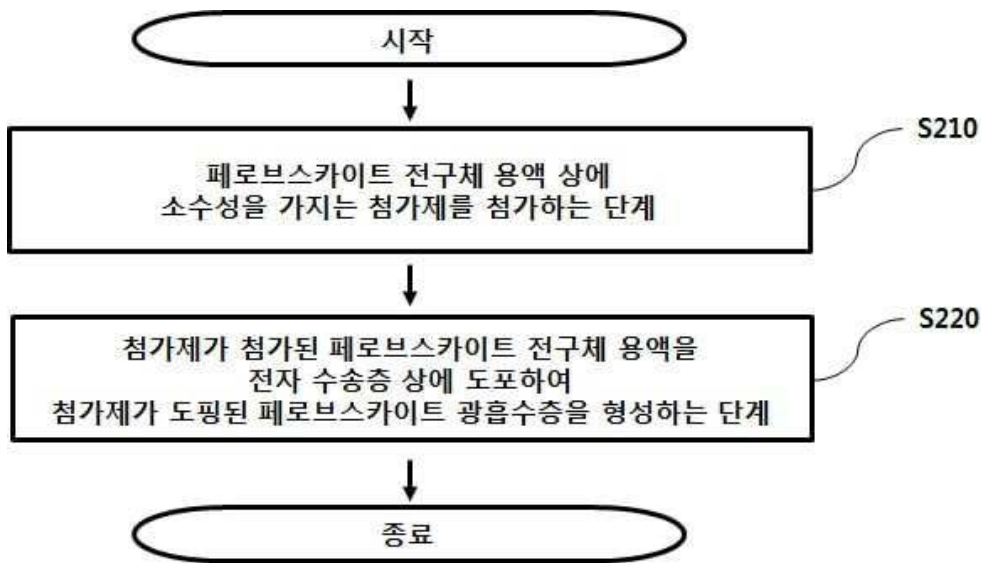
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**도면**

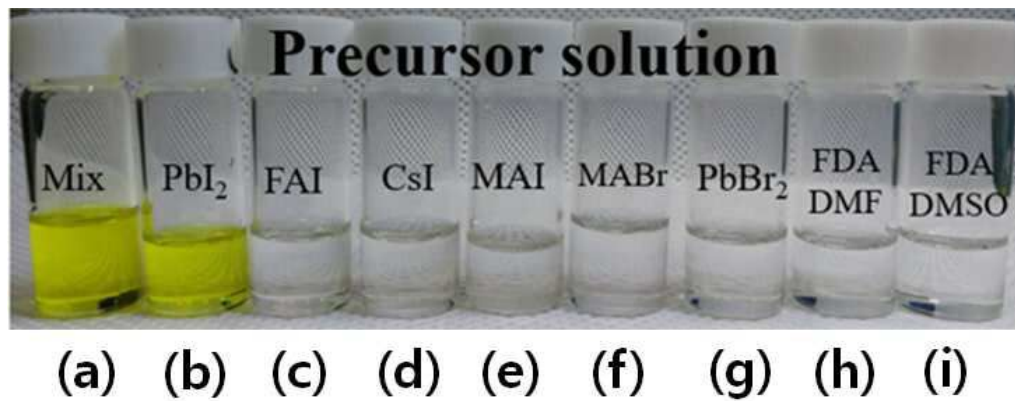
**도면1**



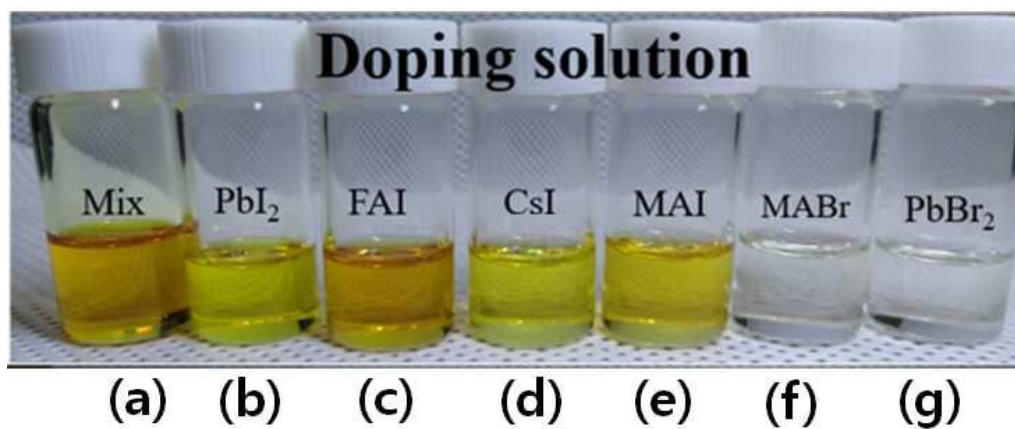
도면2



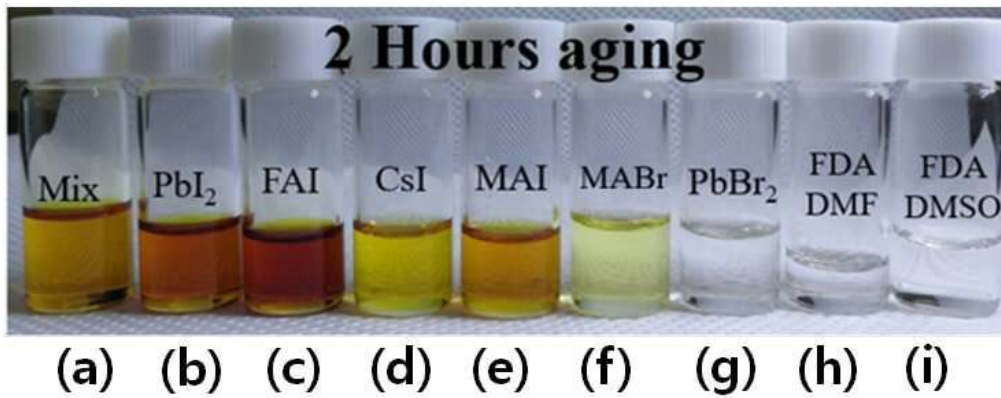
도면3



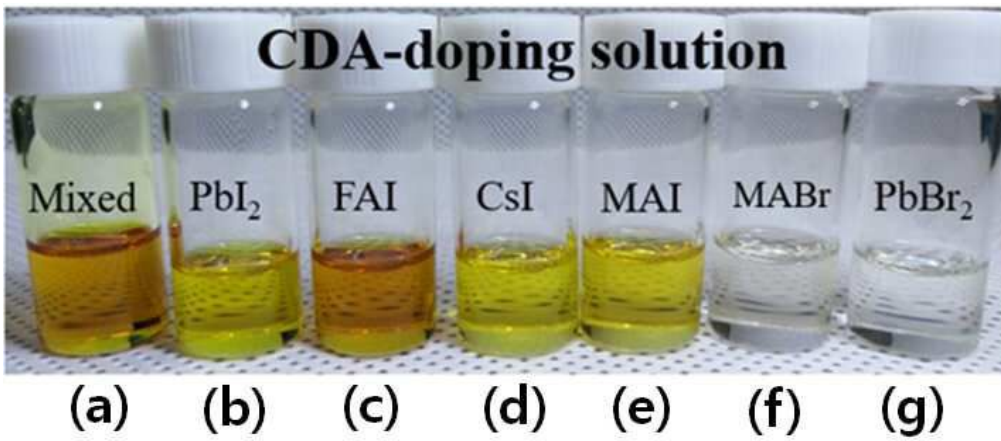
도면4



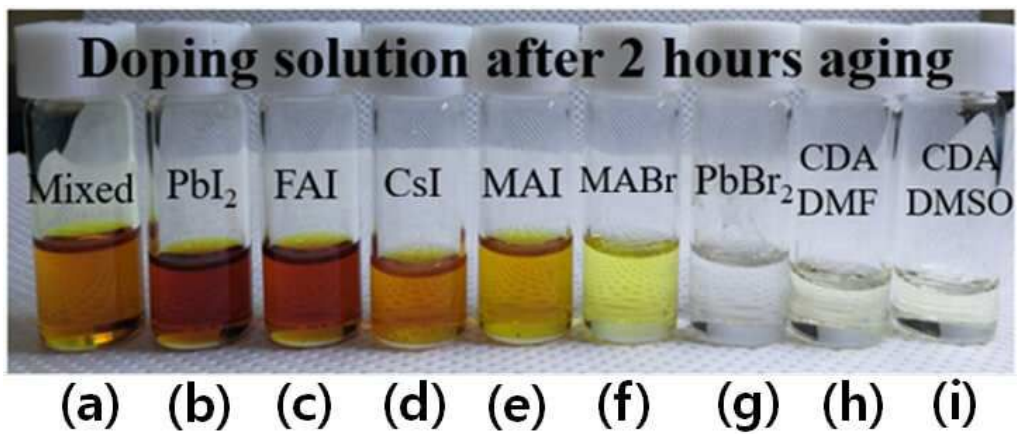
도면5



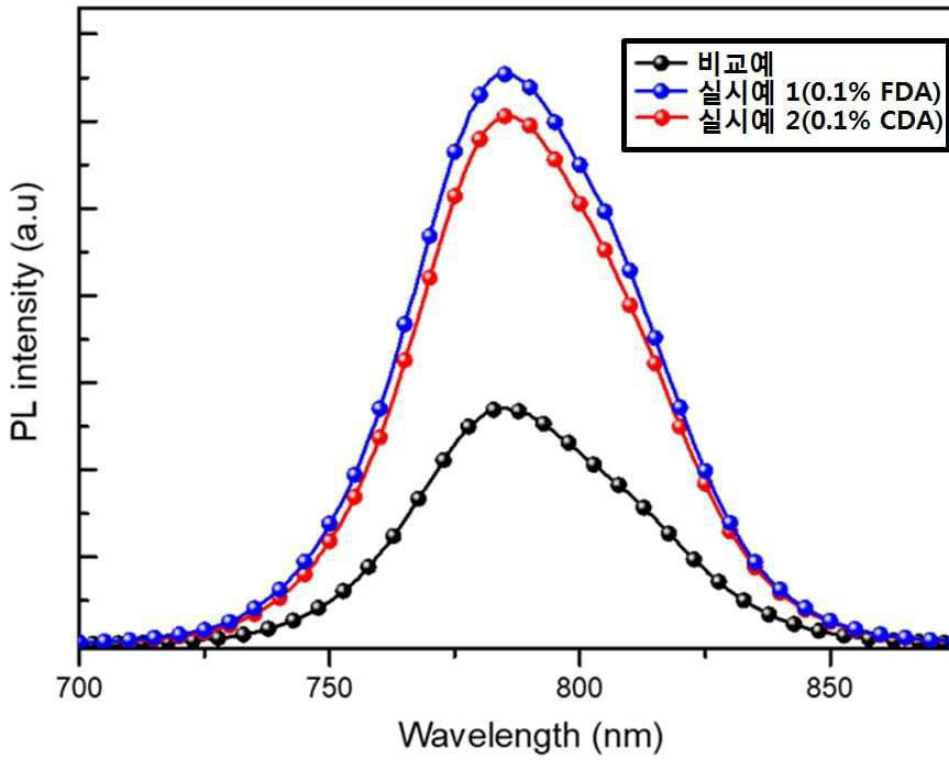
도면6



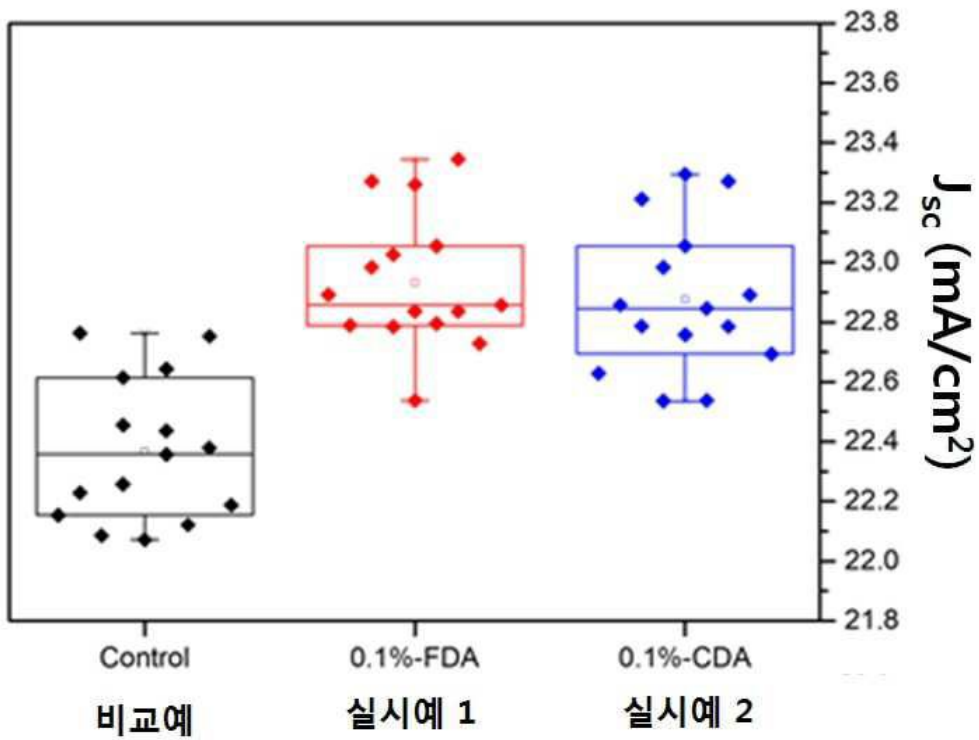
도면7



도면8

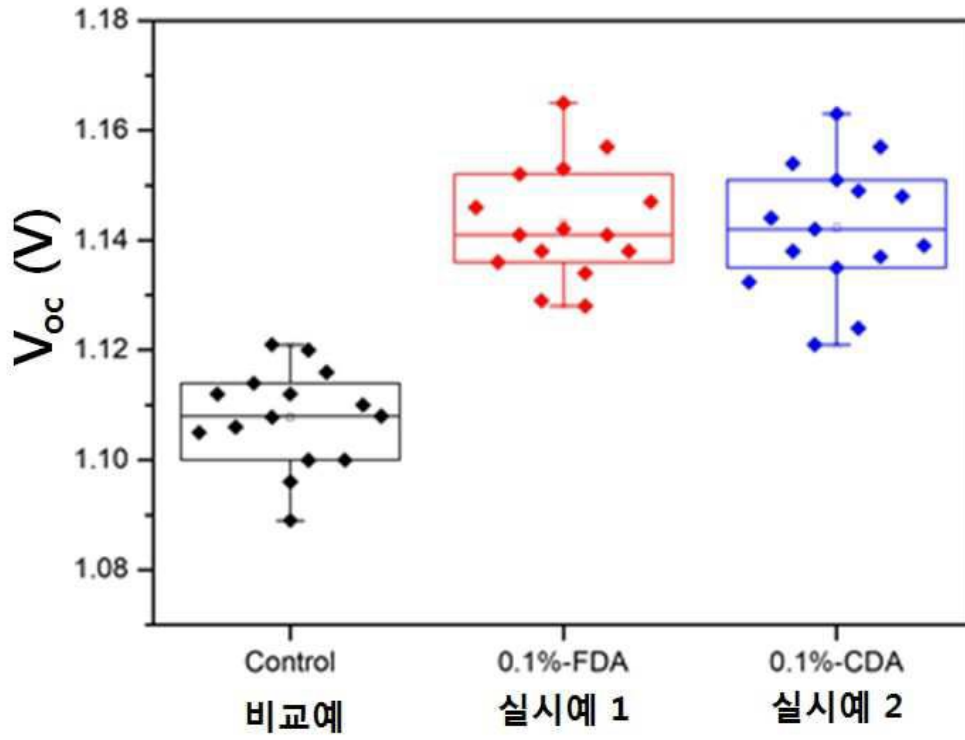


도면9

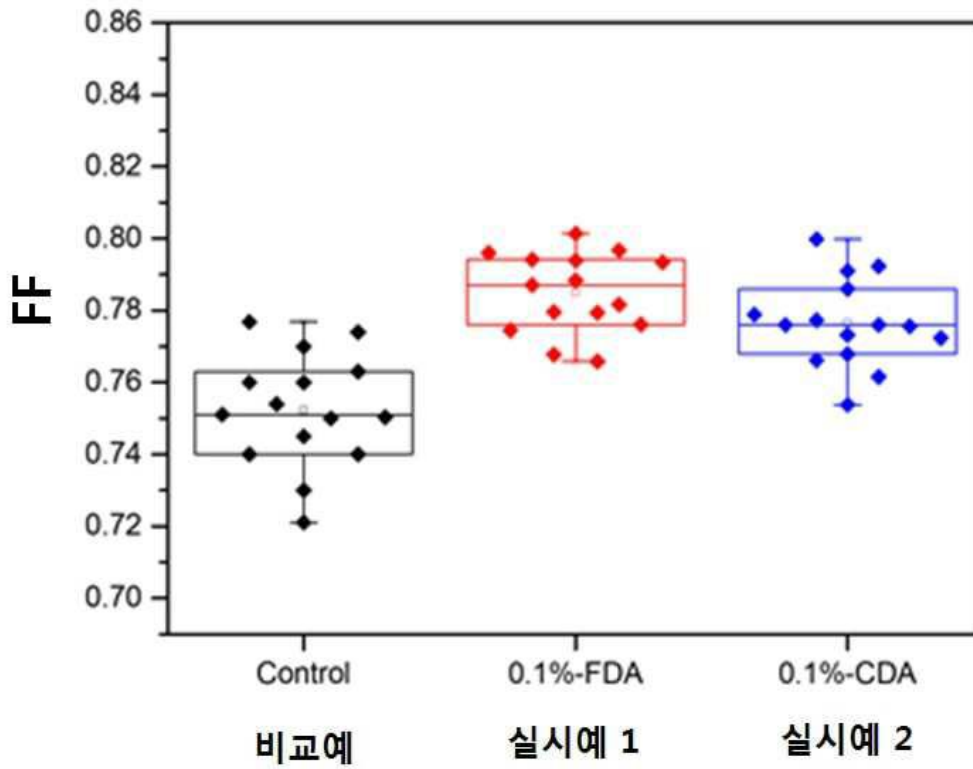




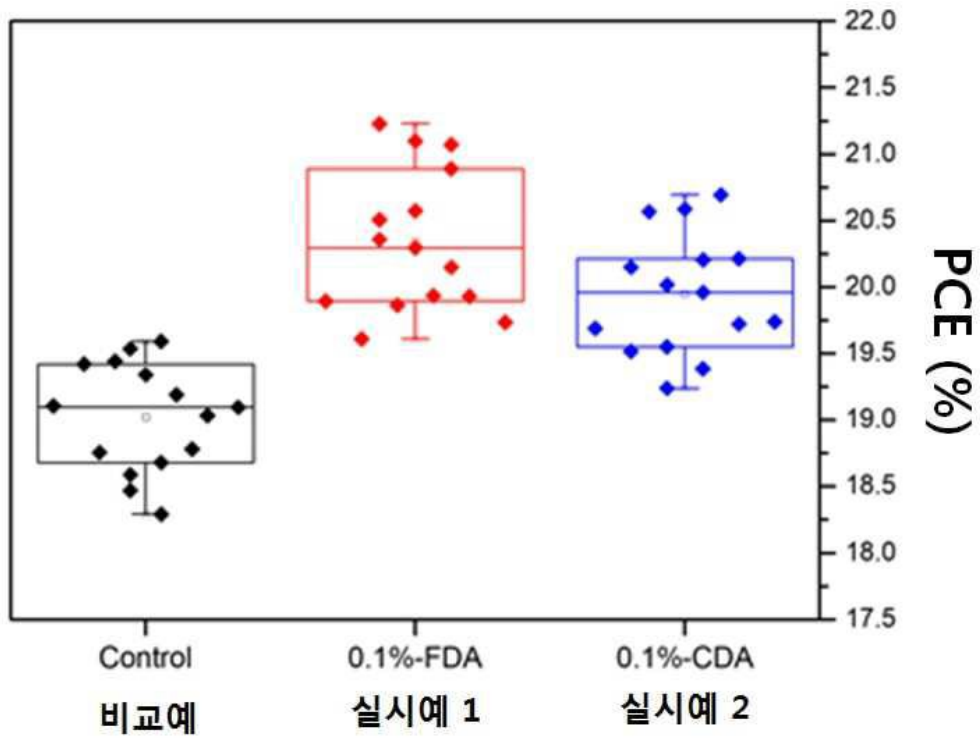
도면10



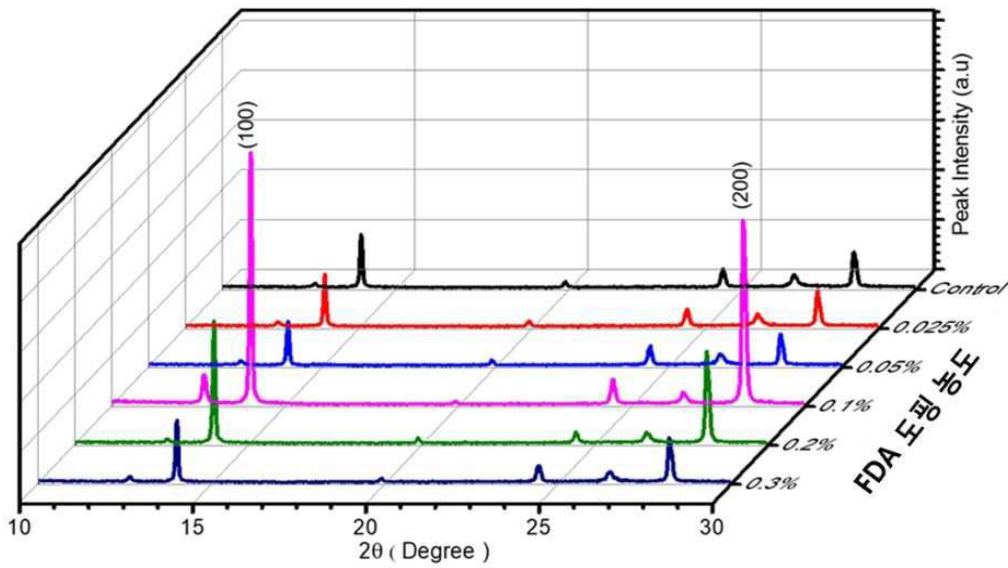
도면11



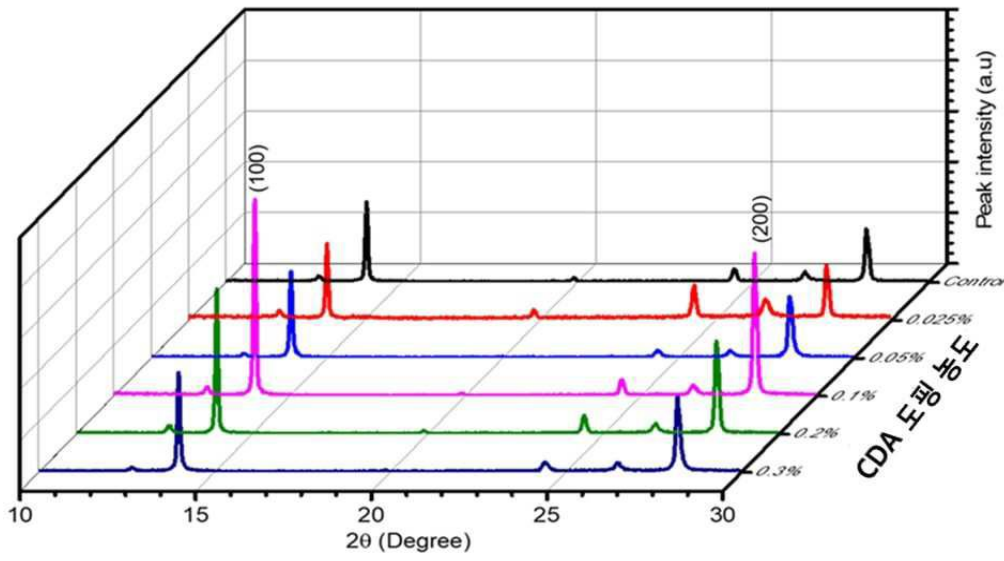
도면12



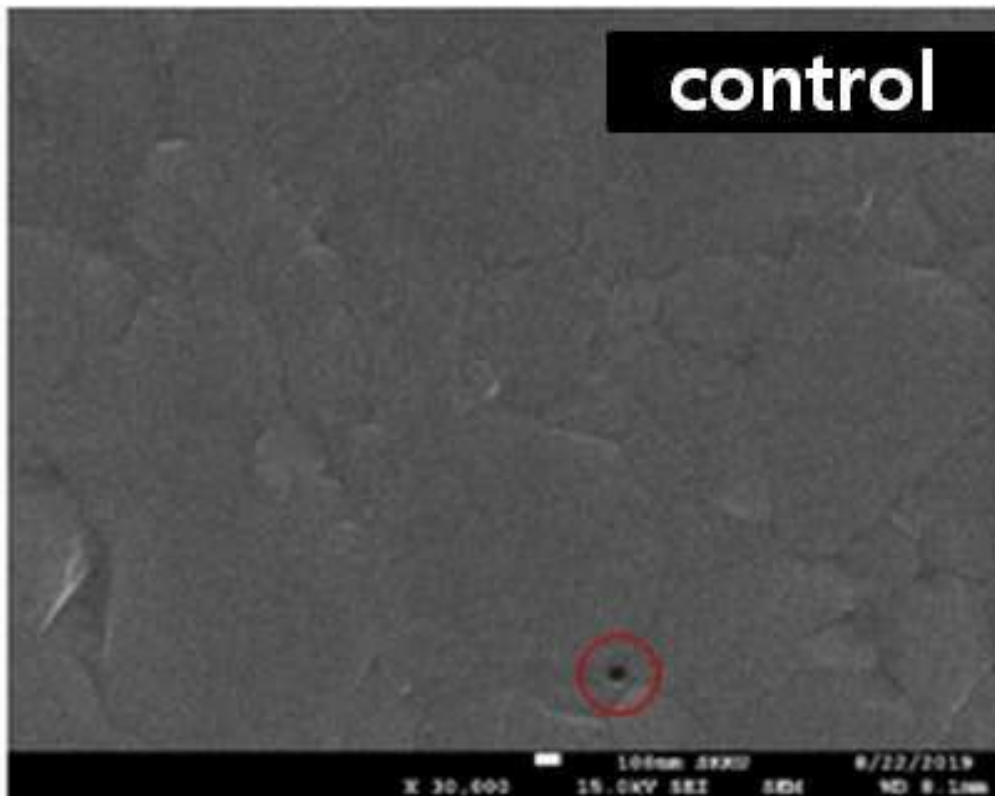
도면13



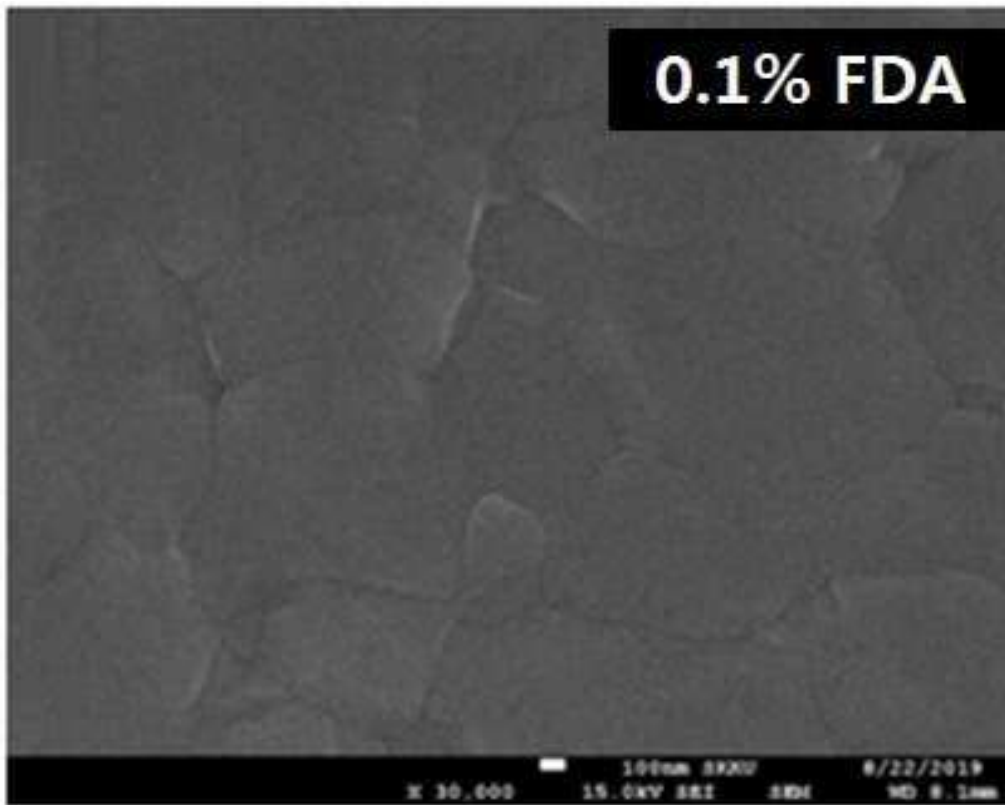
도면14



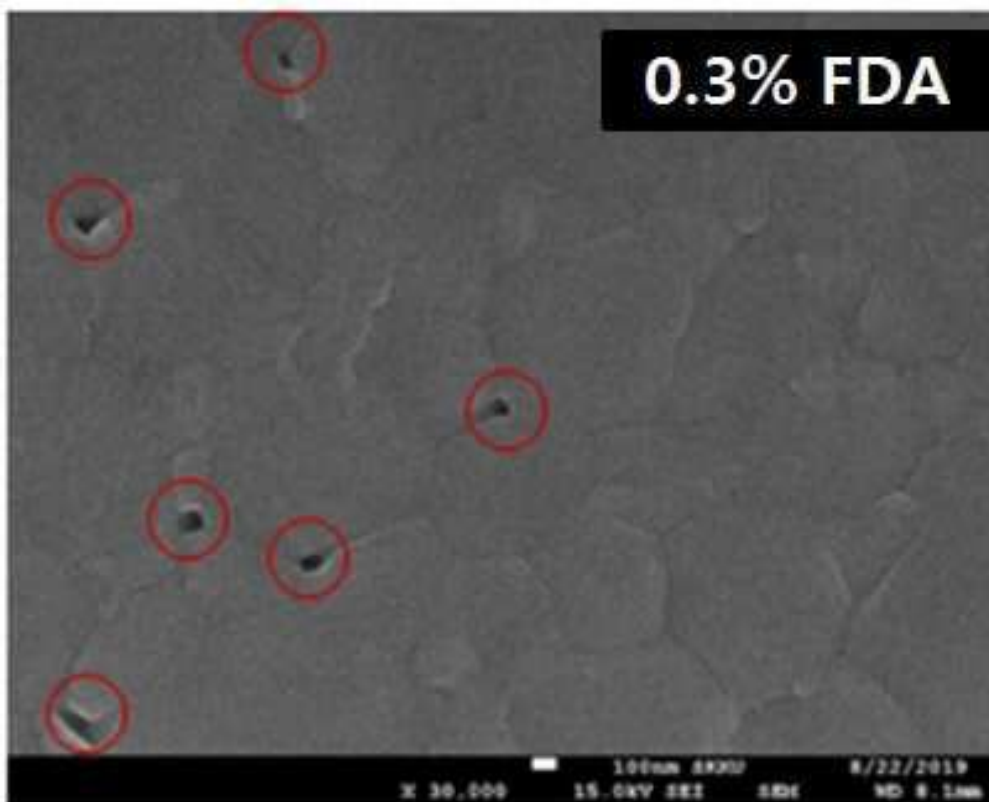
도면15



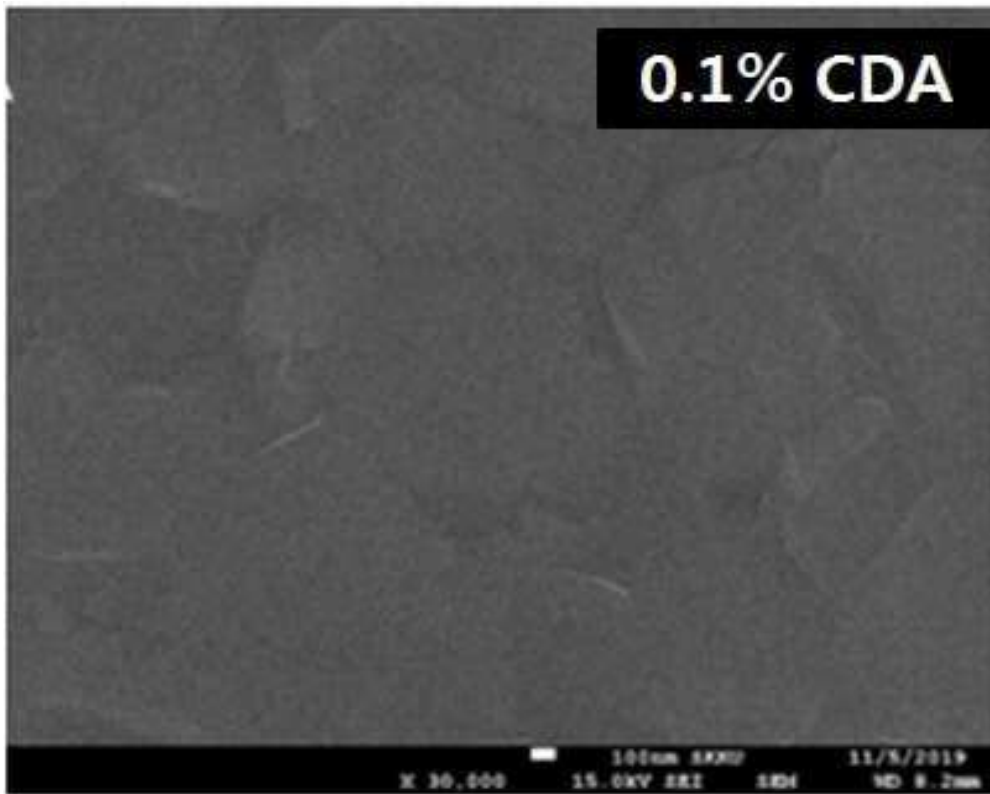
도면16



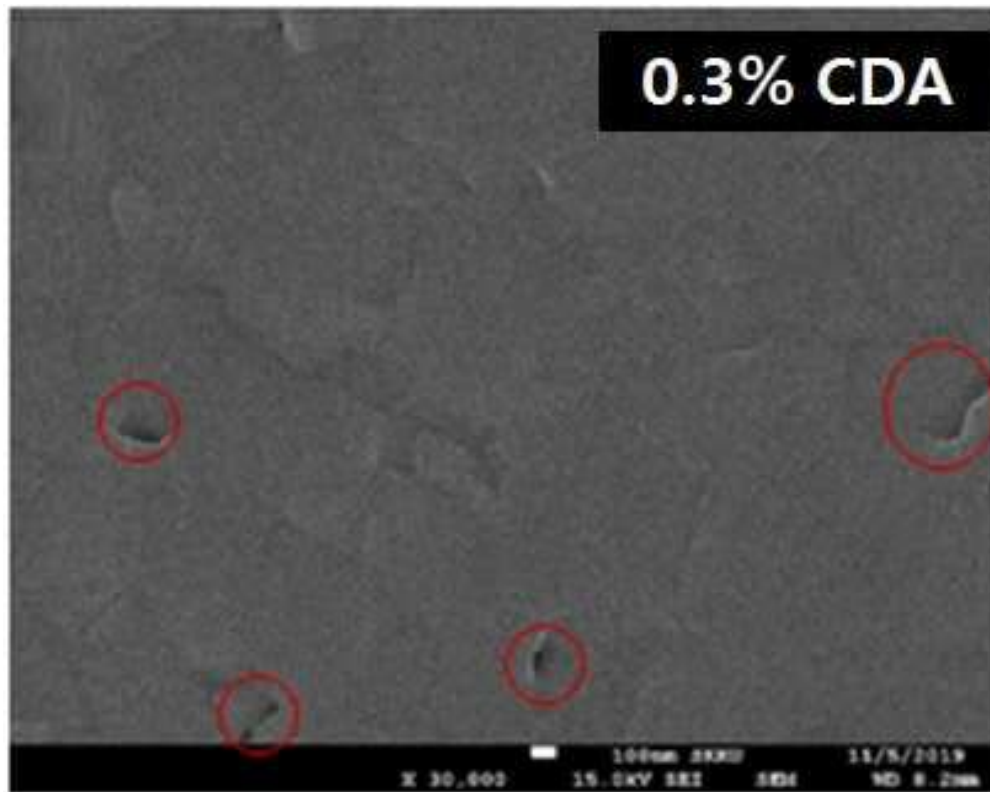
도면17



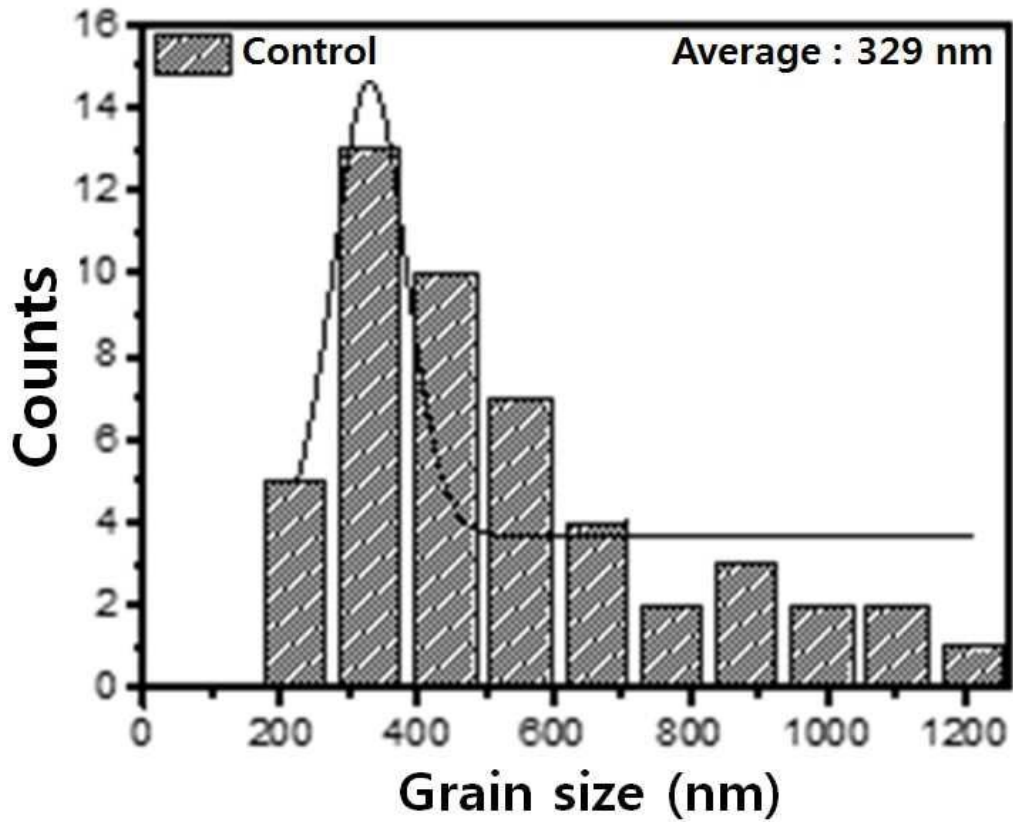
도면18



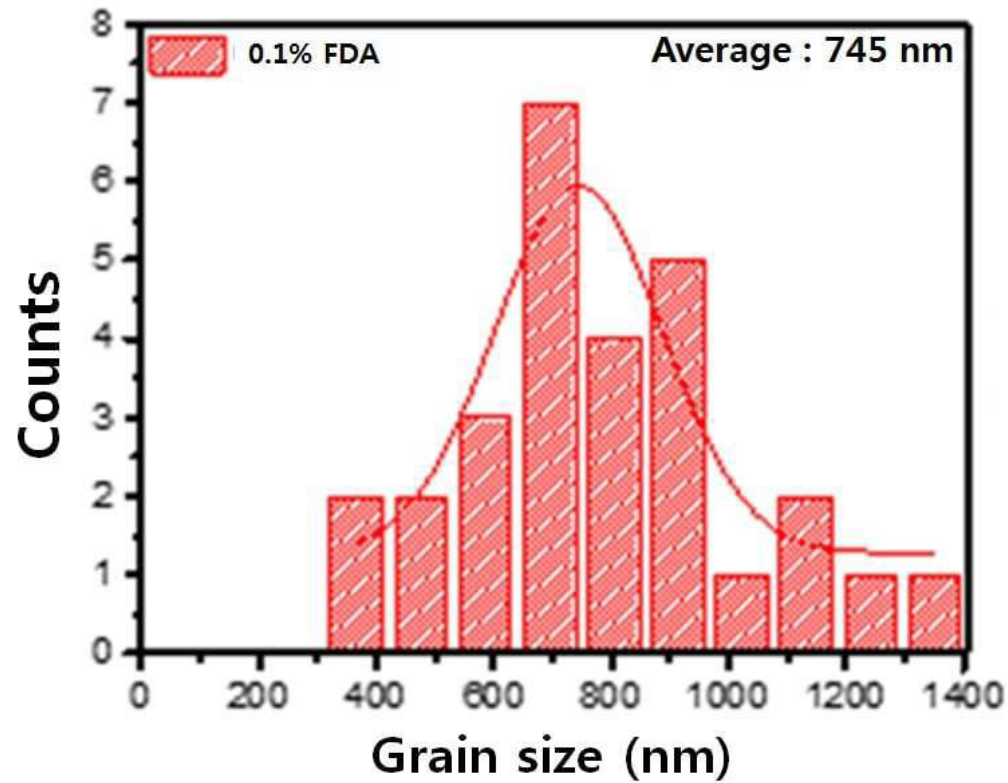
도면19



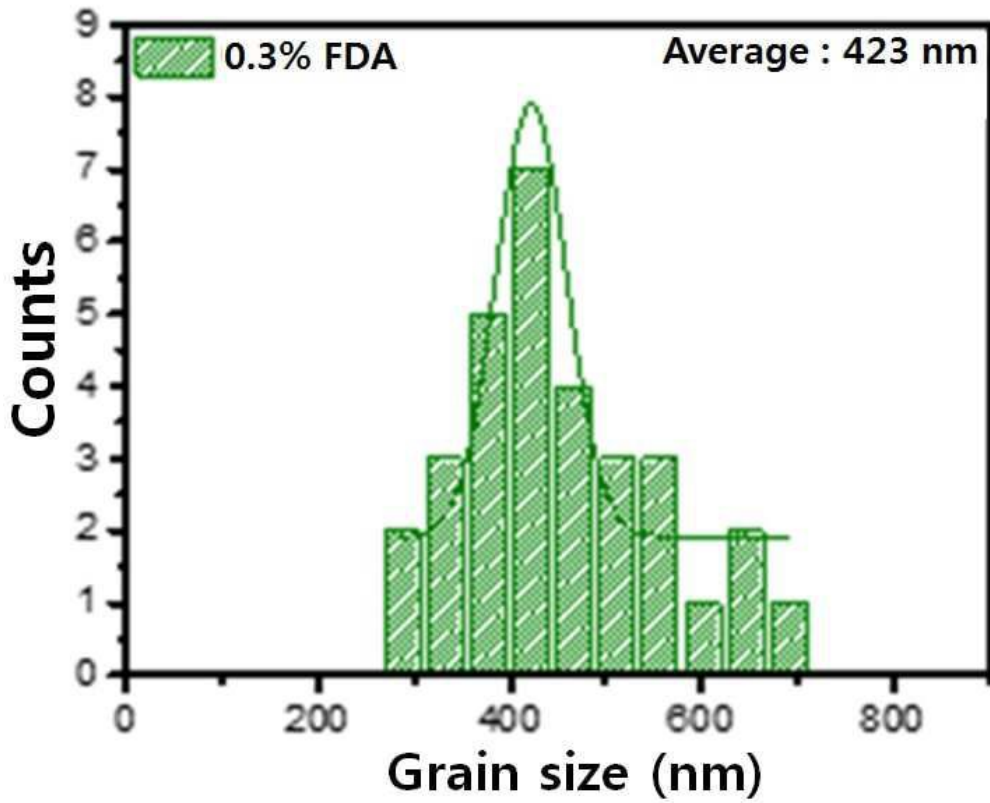
도면20



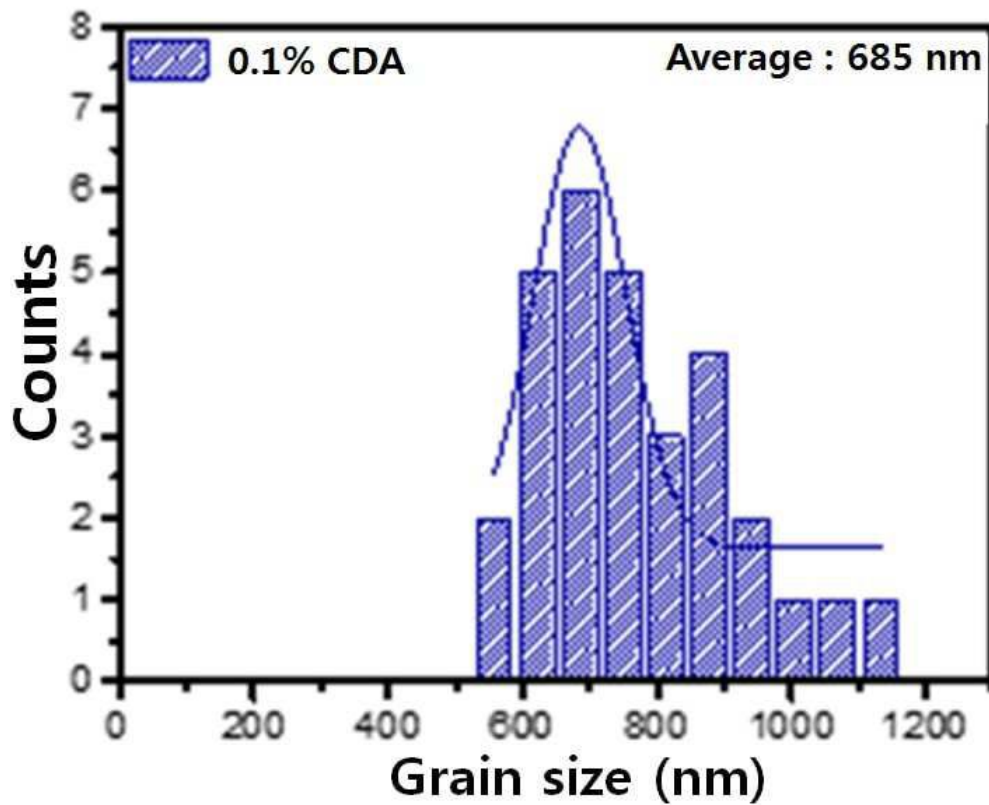
도면21



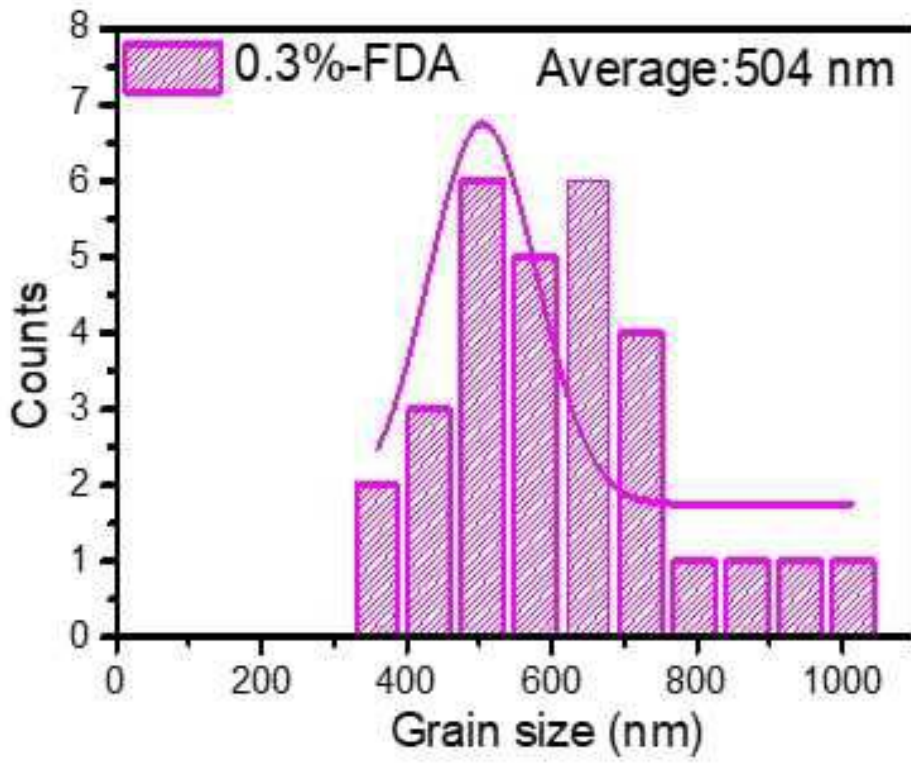
도면22



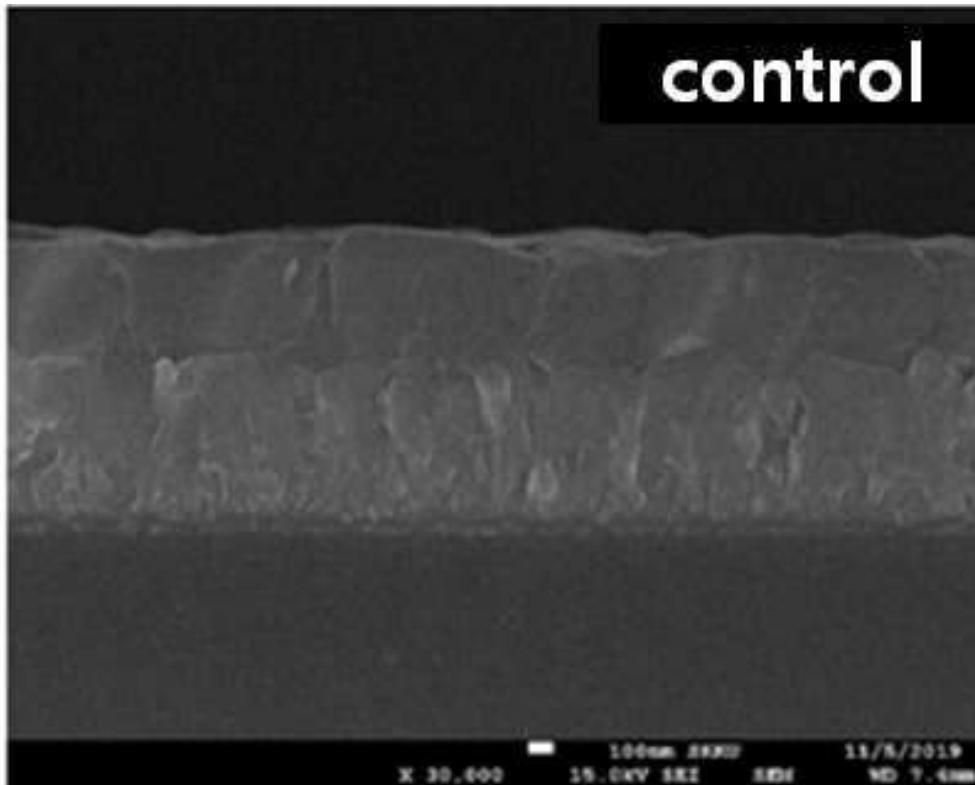
도면23



도면24

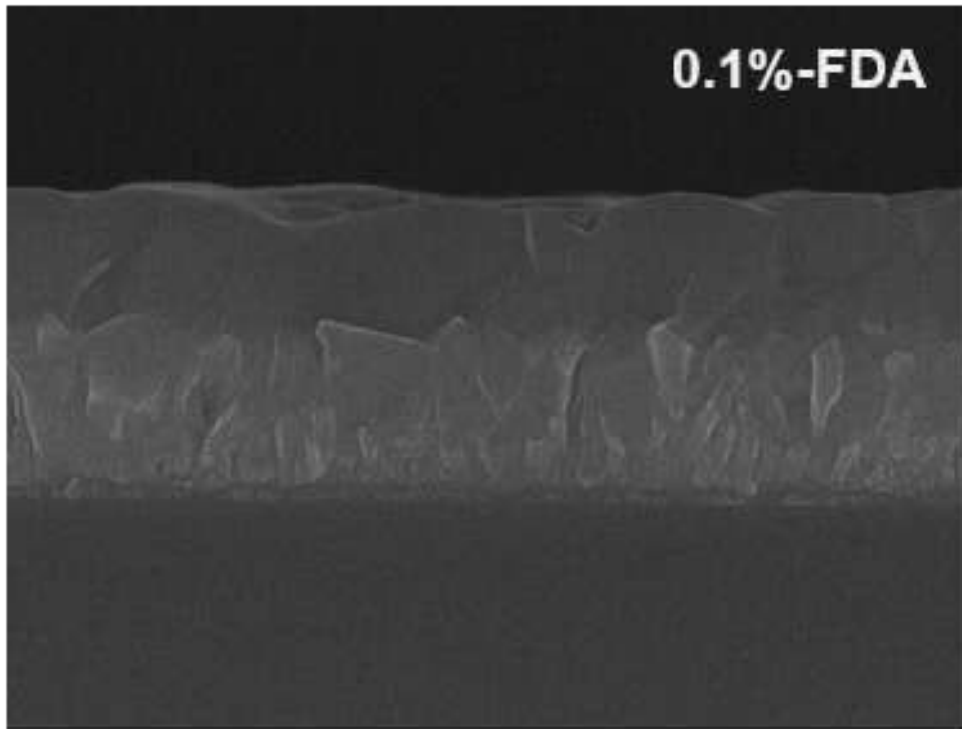


도면25

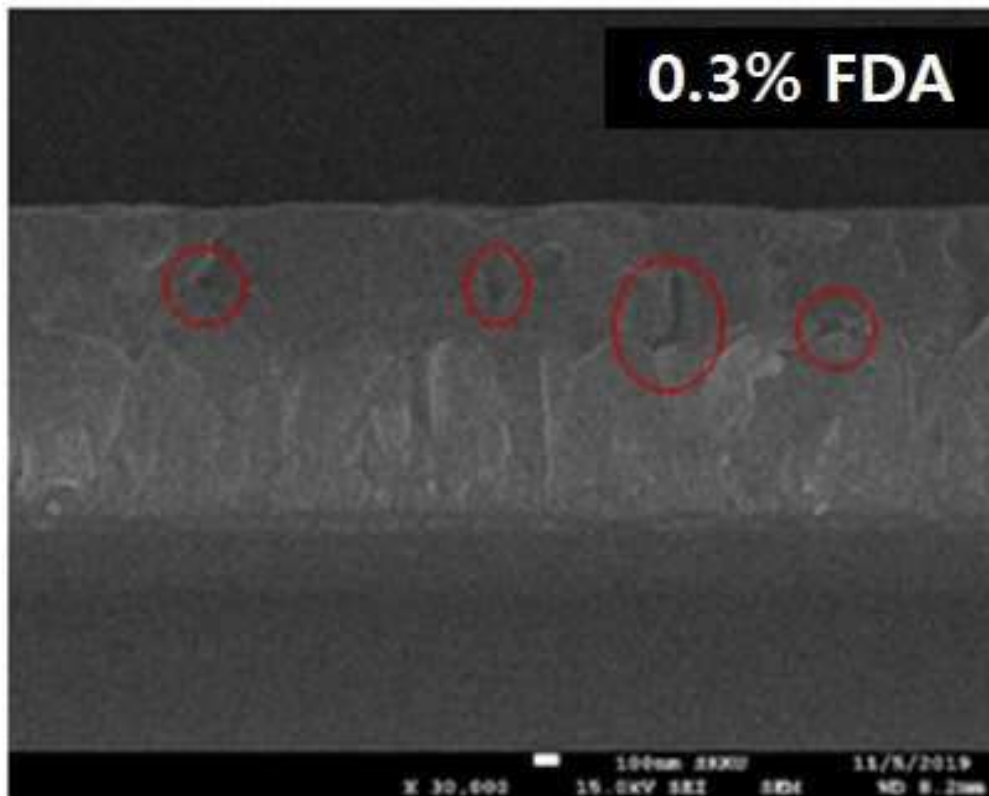




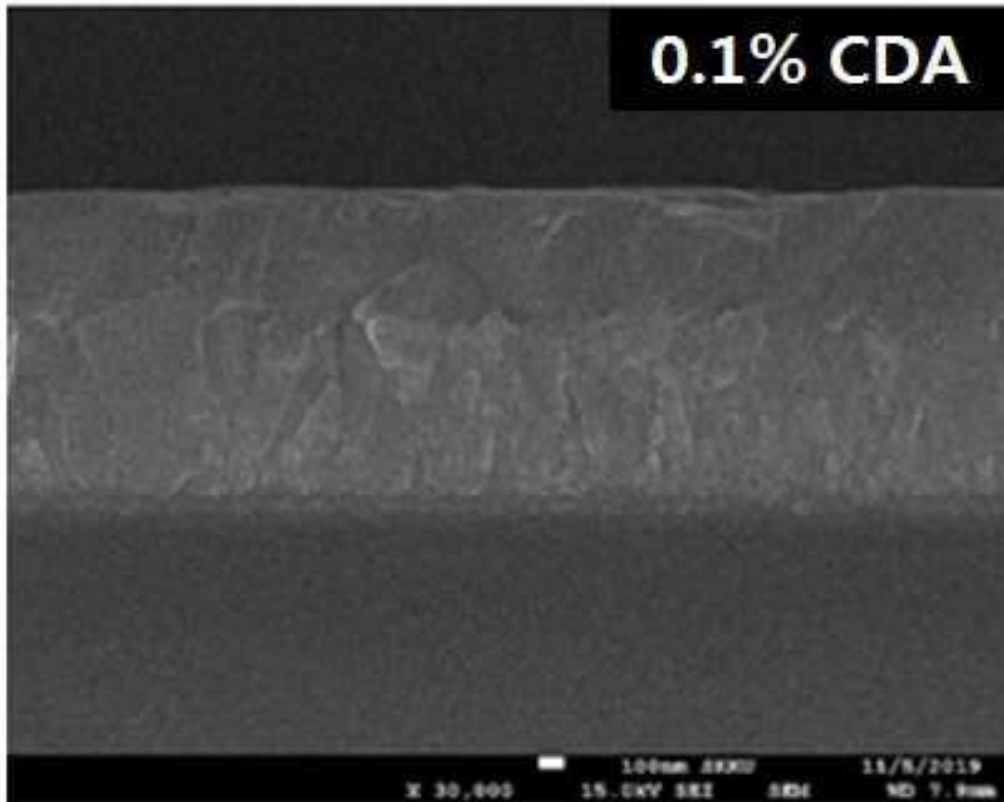
도면26



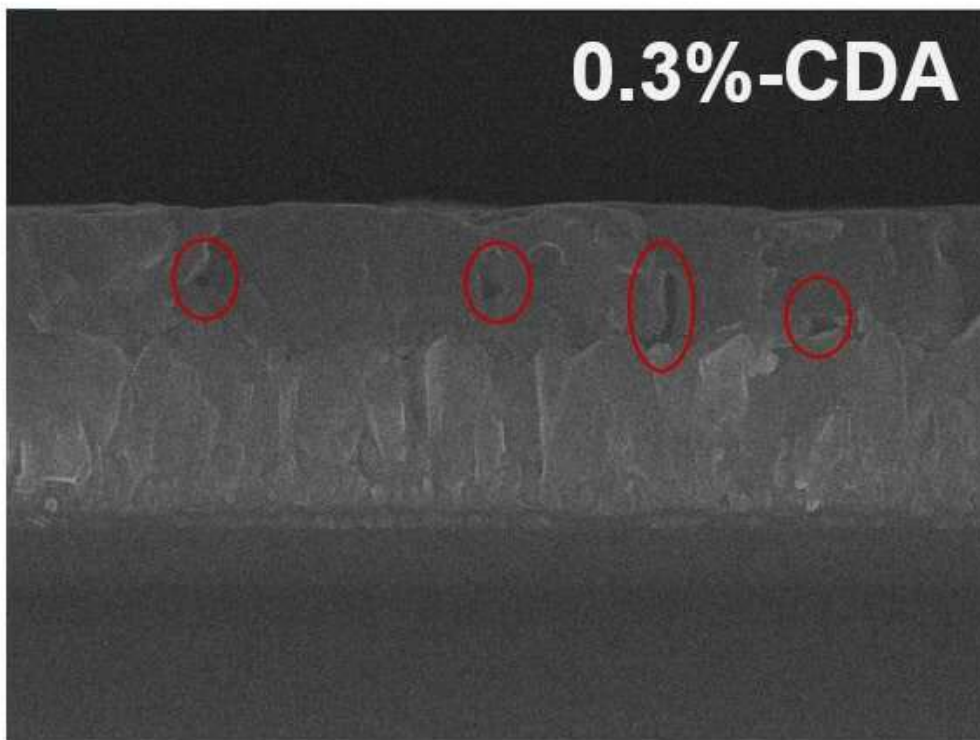
도면27



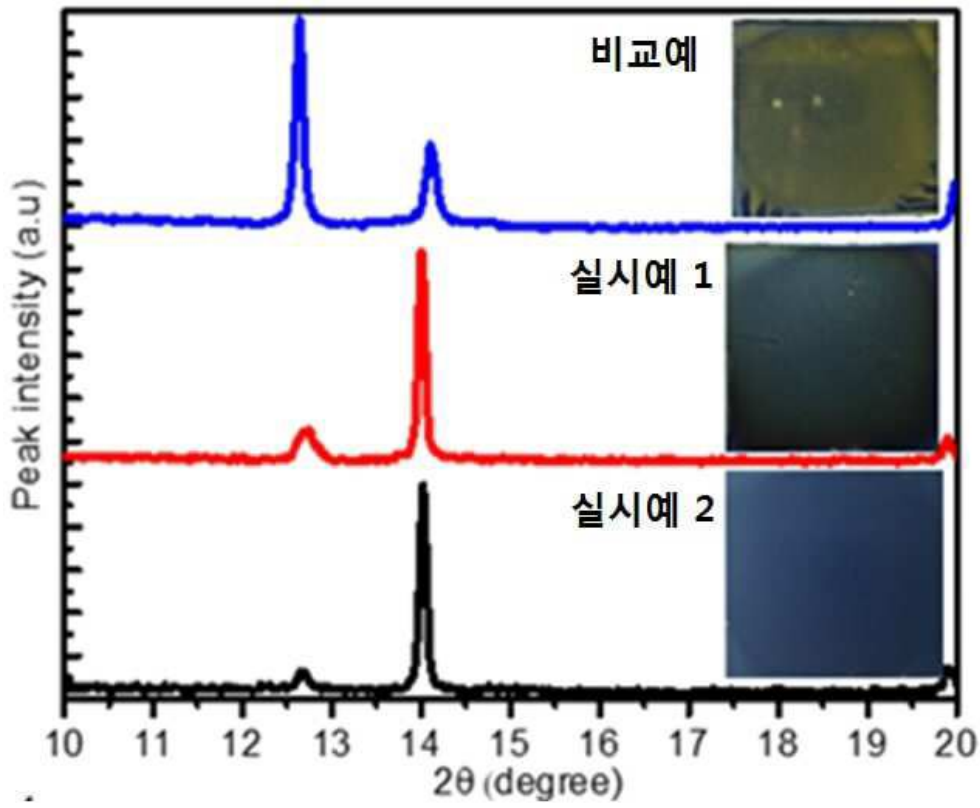
도면28



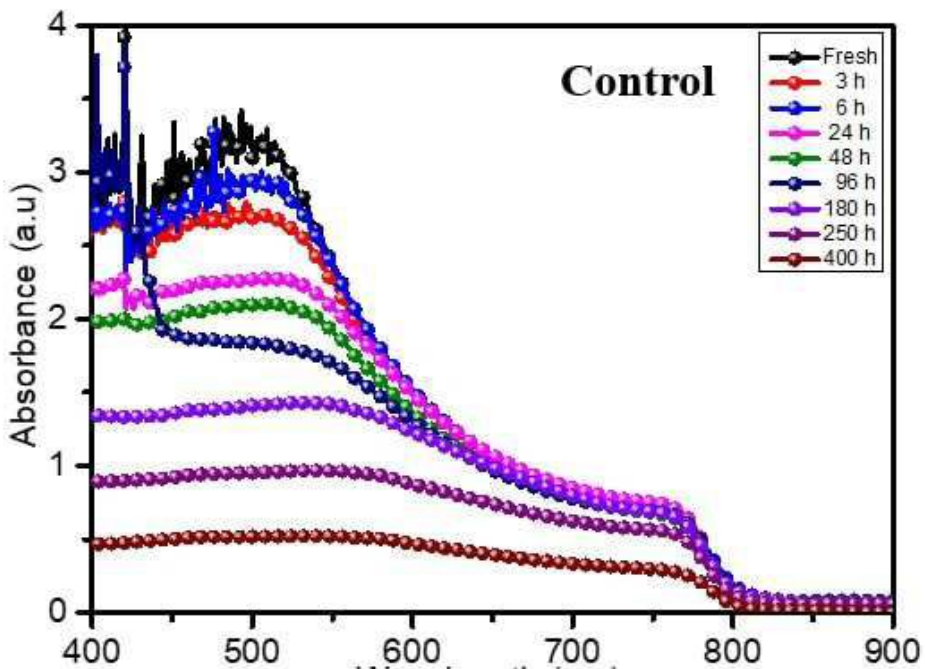
도면29



도면30

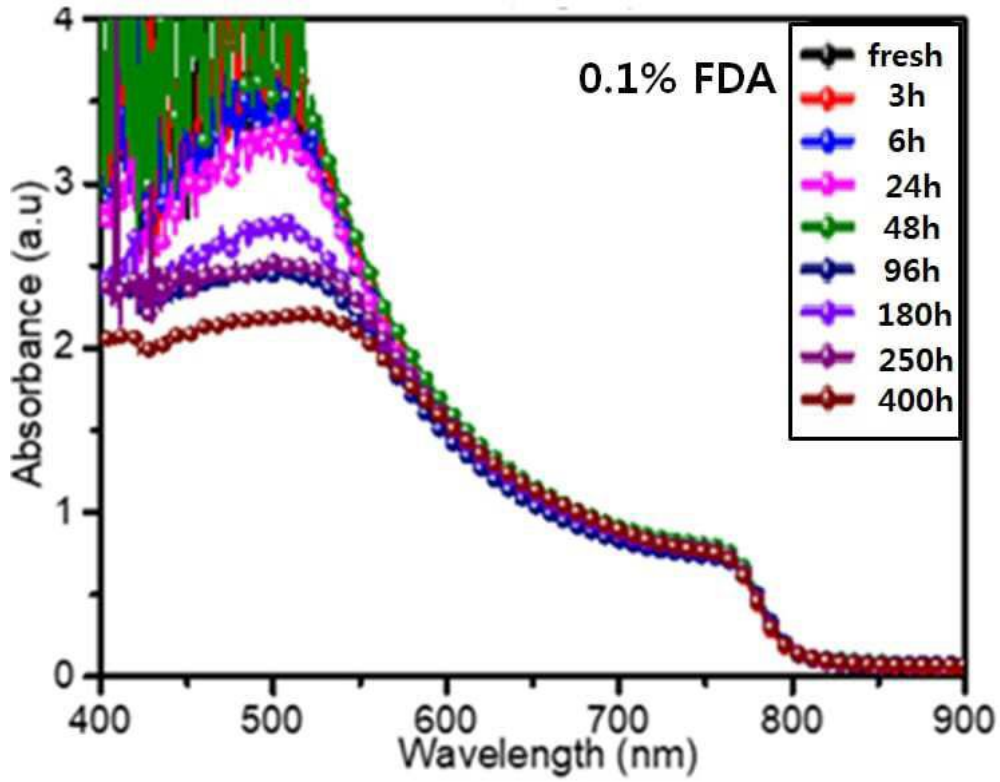


도면31

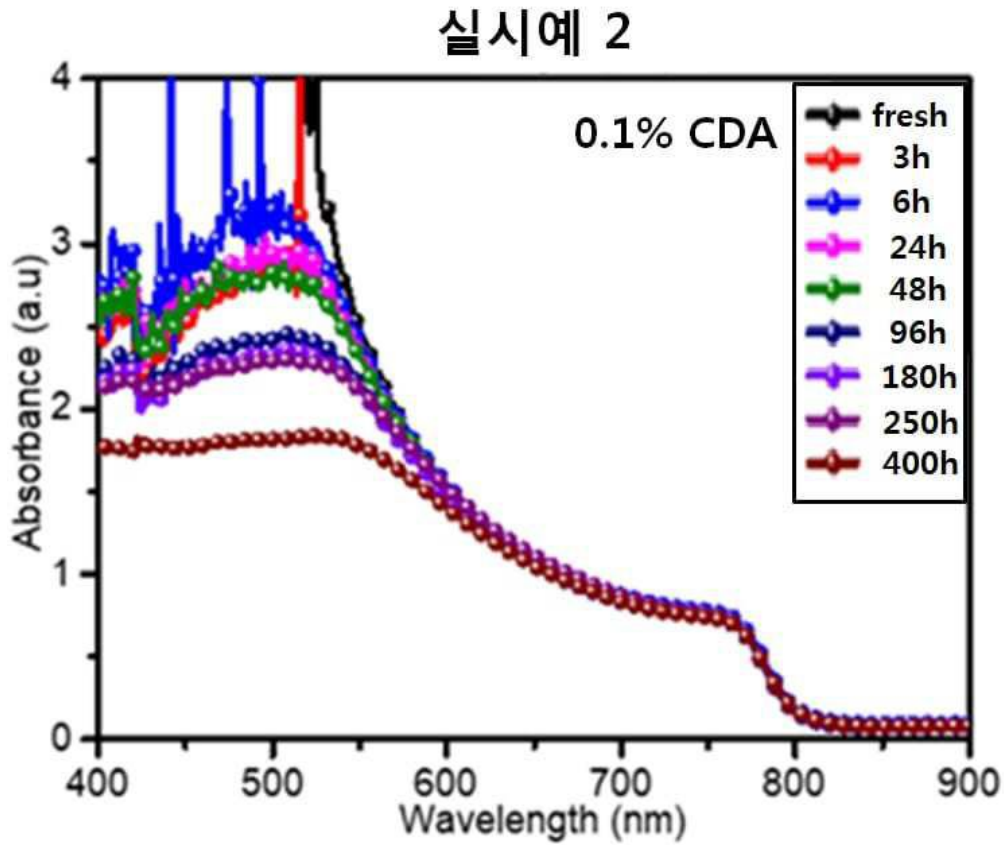


도면32

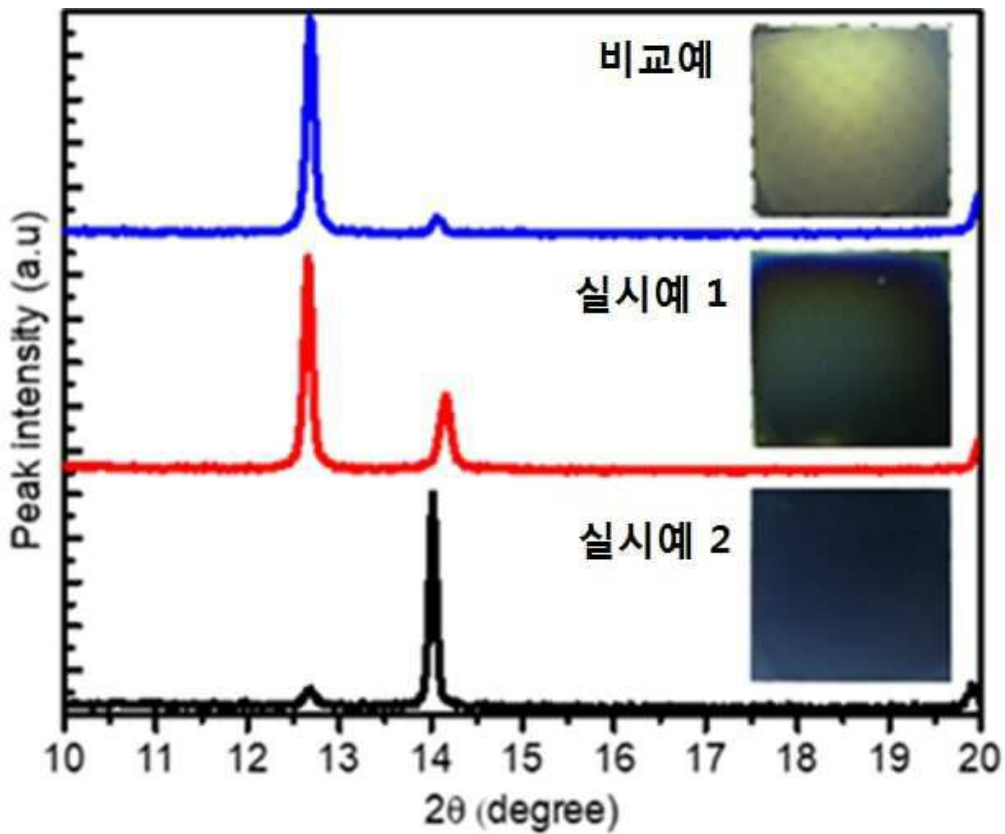
### 실시예 1



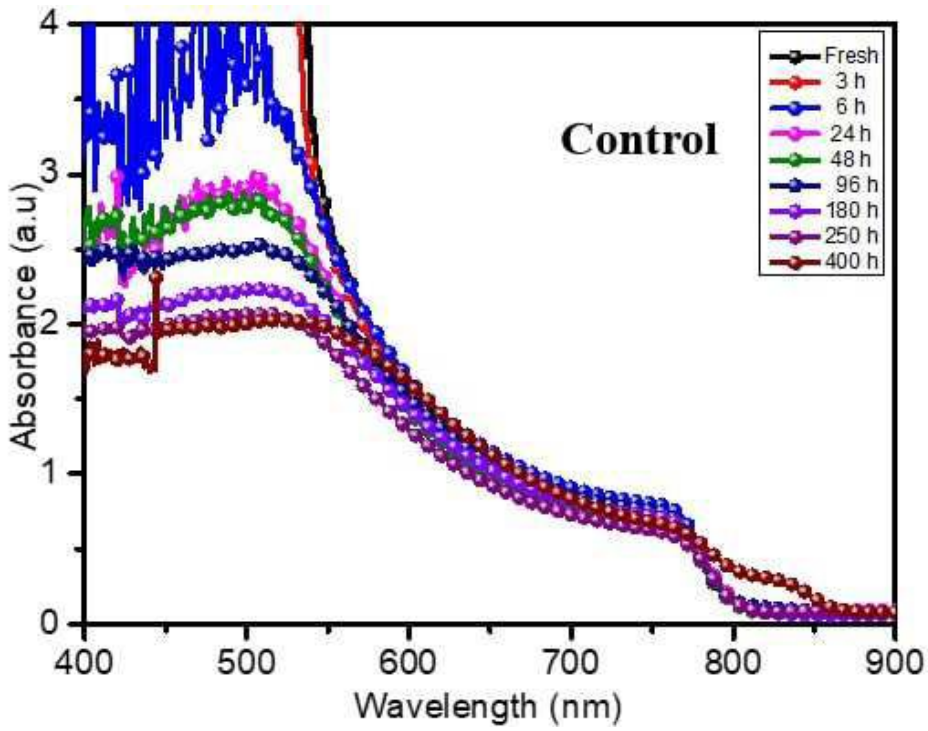
도면33



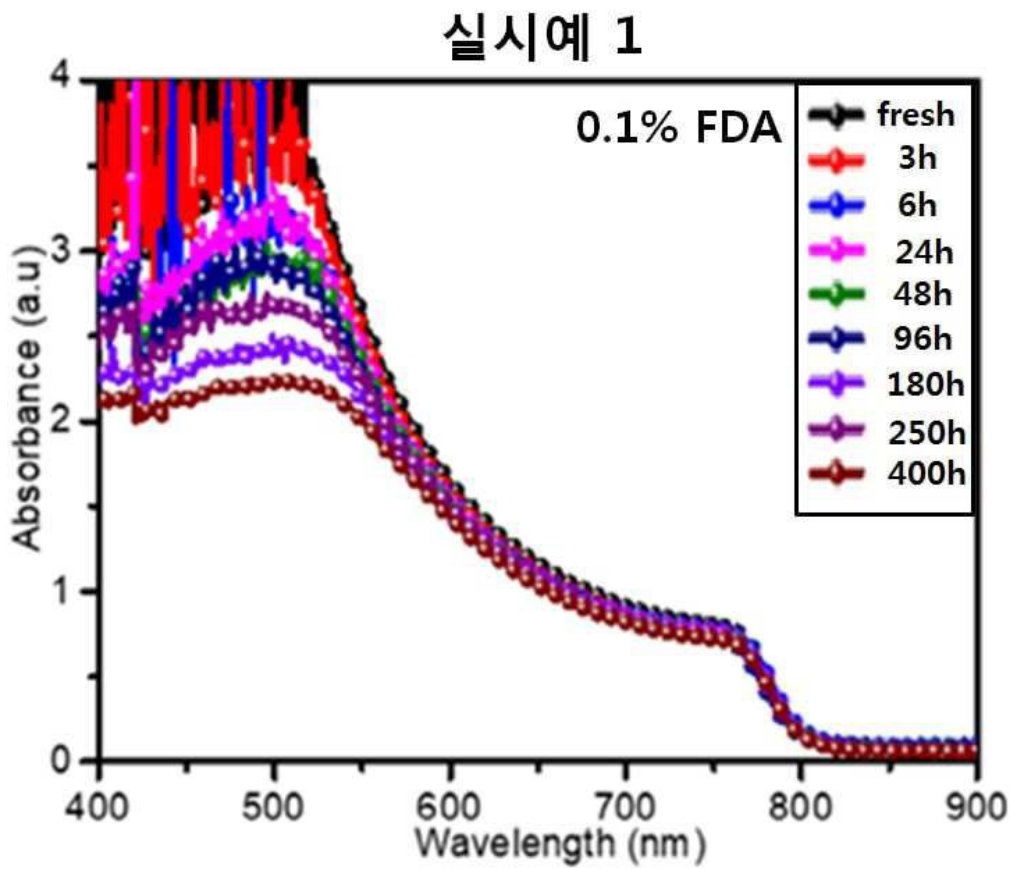
도면34



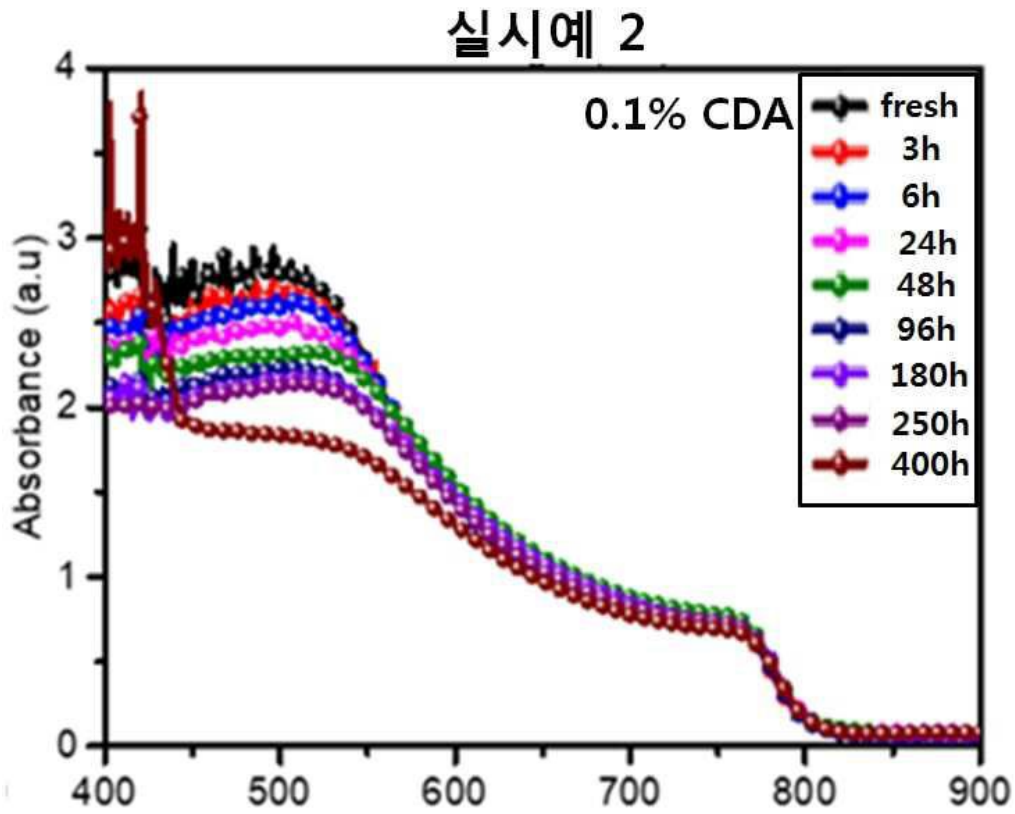
도면35



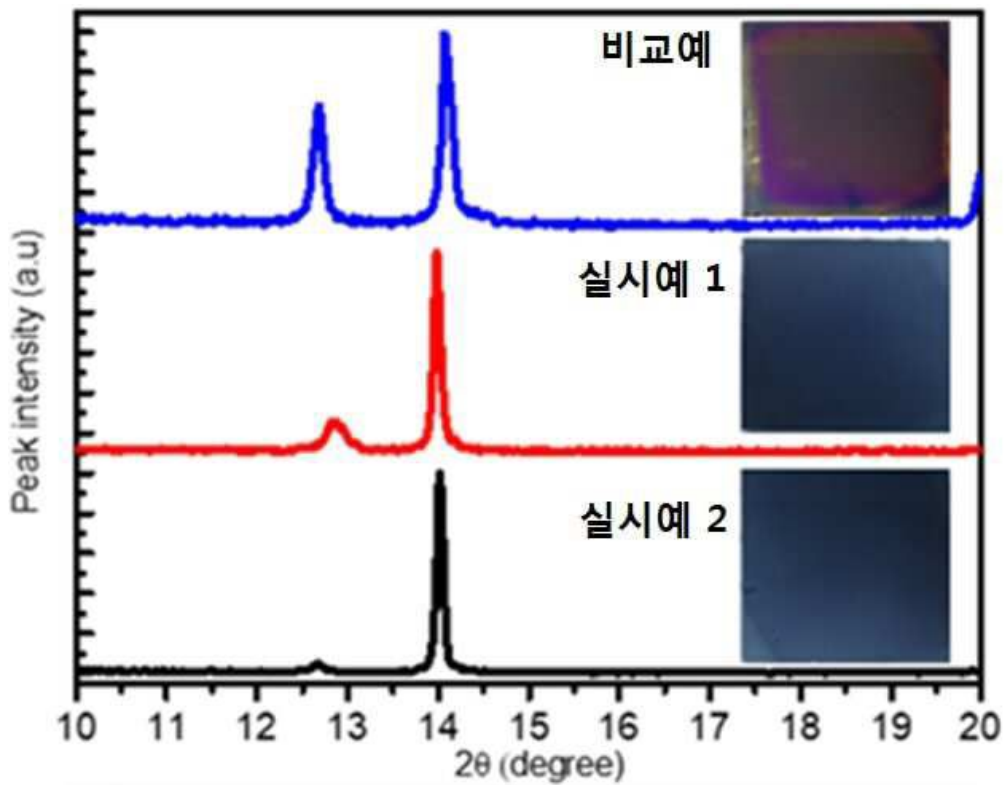
도면36



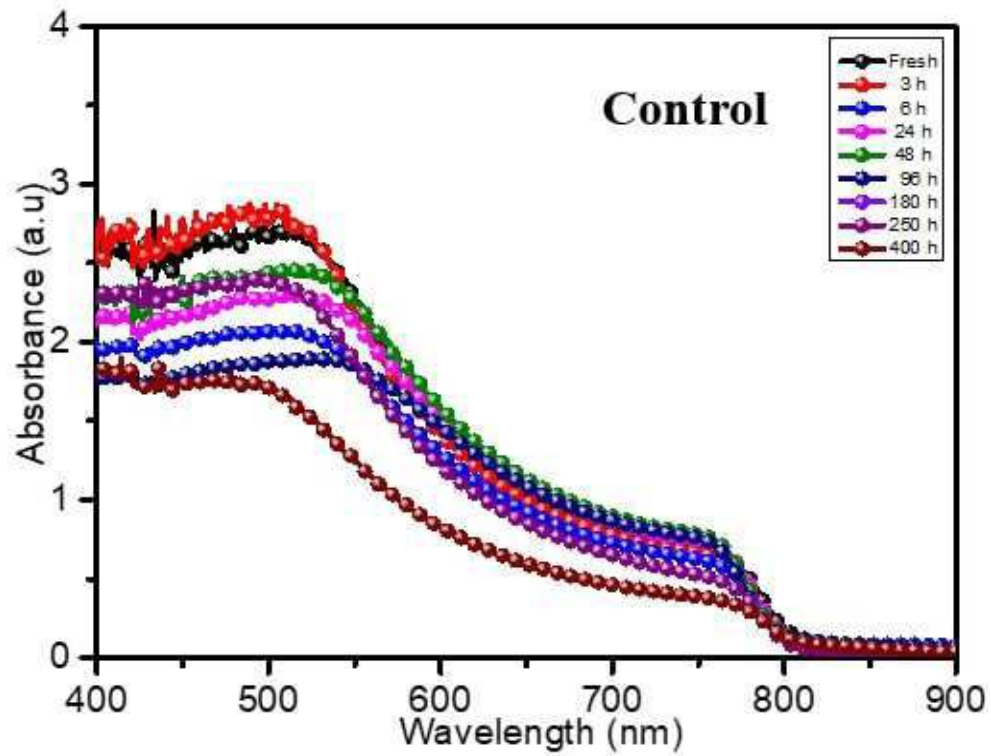
도면37



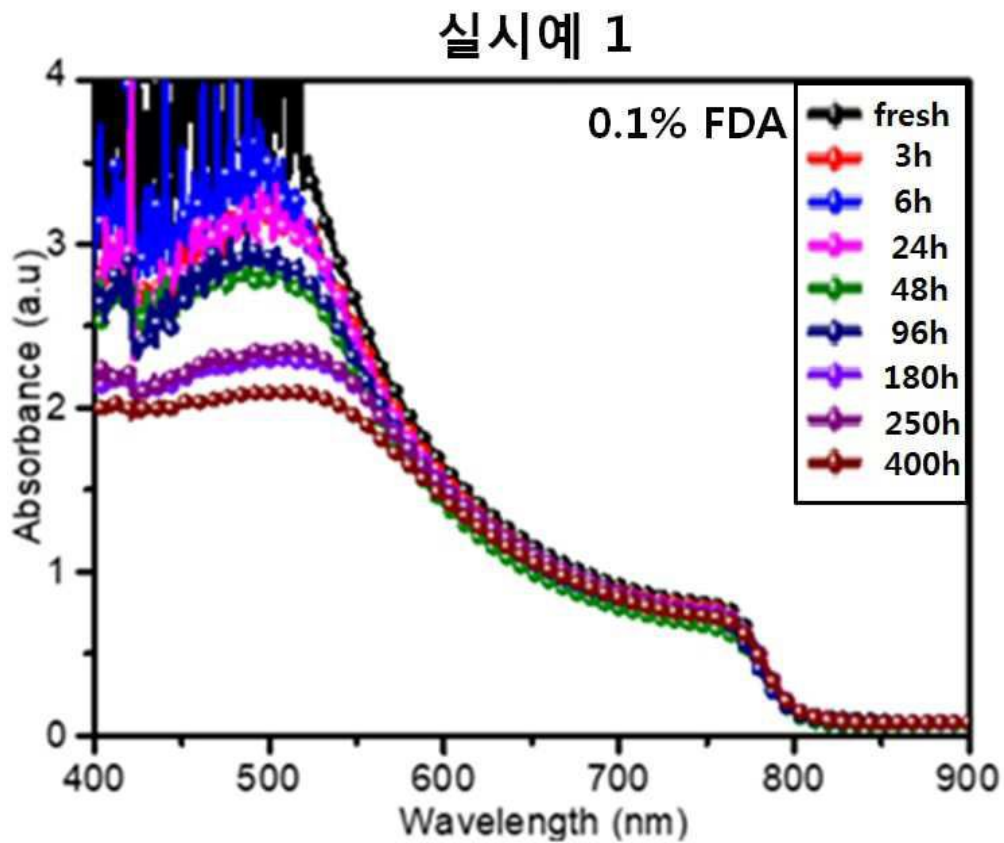
도면38



도면39

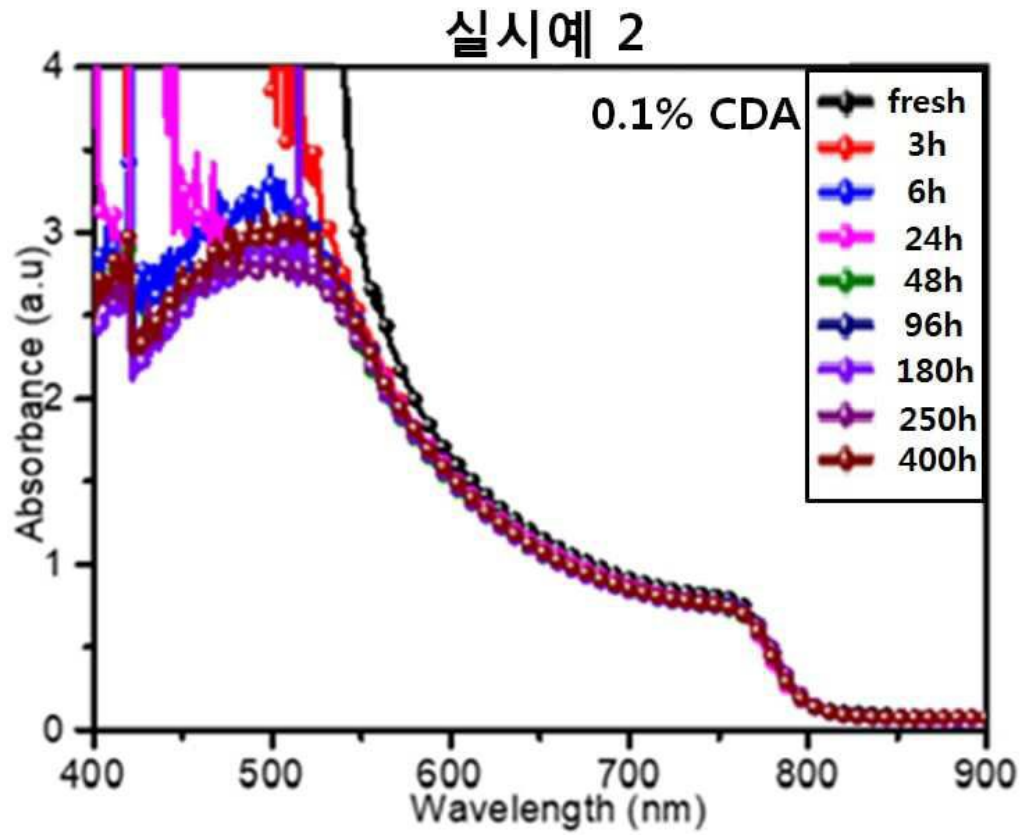


도면40

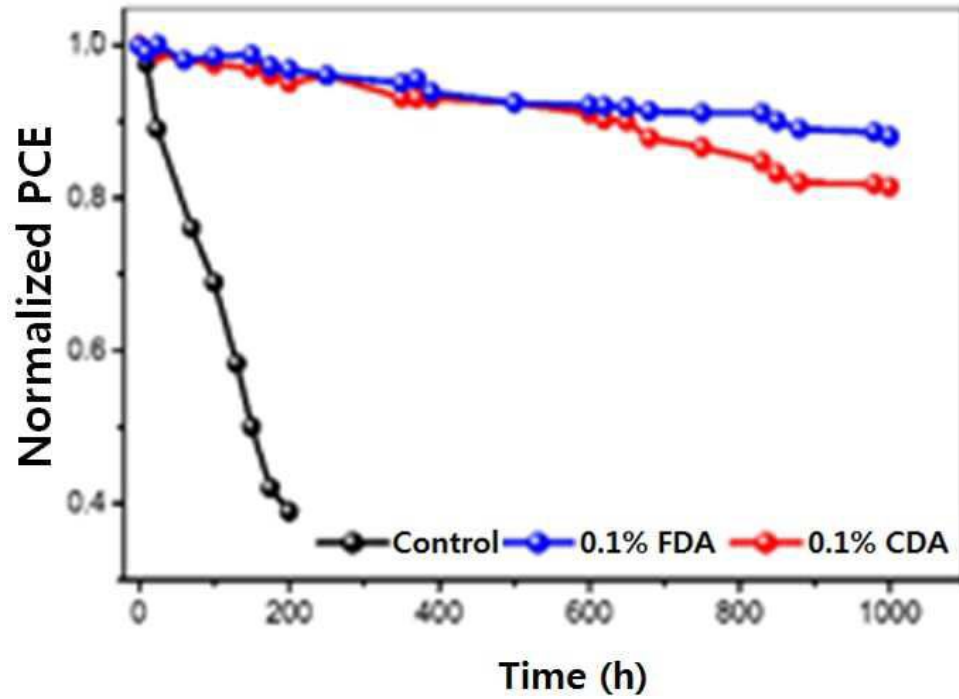




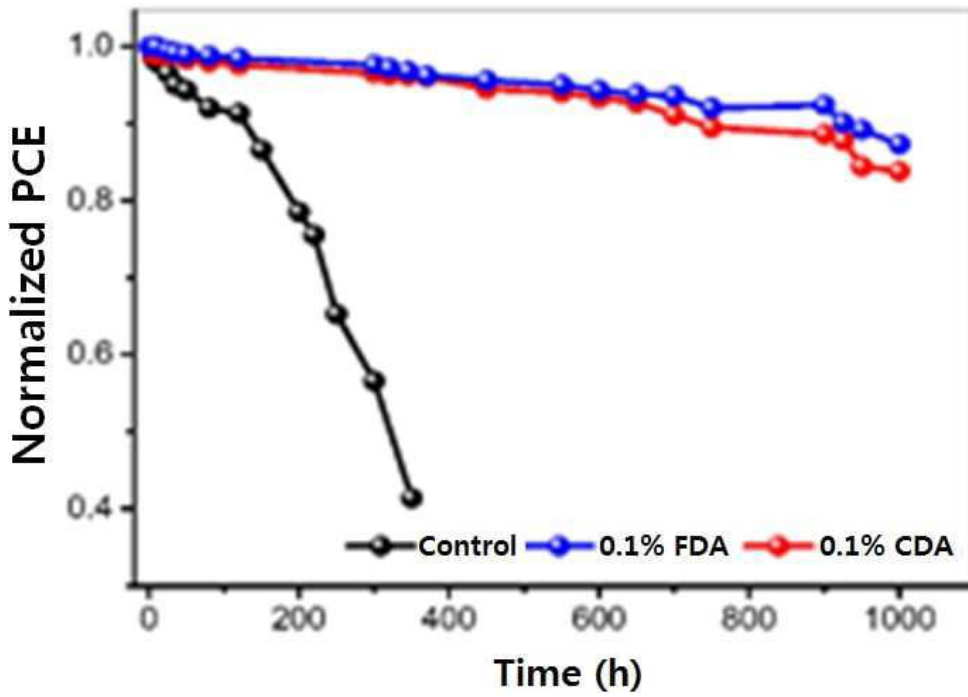
도면41



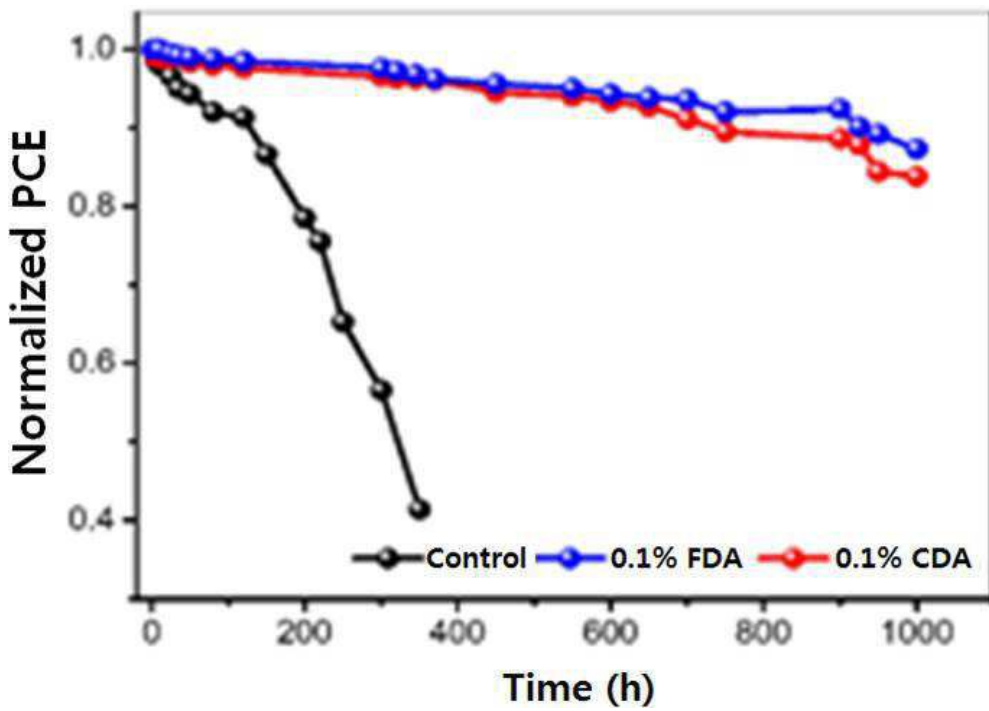
도면42



도면43



도면44



도면45

