



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0031206
(43) 공개일자 2021년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 51/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0112878
(22) 출원일자 2019년09월11일
심사청구일자 2019년09월11일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
문주호
서울특별시 서초구 반포대로 275 래미안퍼스티지 아파트 115-1101
장규민
경기도 성남시 분당구 서판교로 29 판교원마을한림플에버아파트 923-1502
(뒀면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

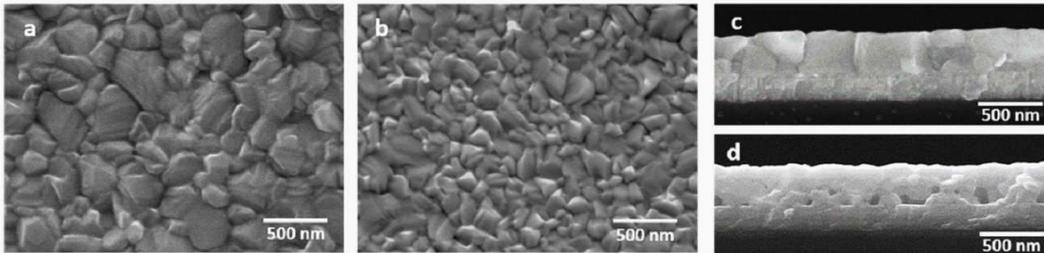
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막

(57) 요약

본 발명에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상이며, 두께가 300 내지 1000nm이고 컬럼 구조(columnar structure)를 갖는 유사 단결정체(quasi-single crystalline)이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 2251/30 (2013.01)

(72) 발명자

권혁찬

서울특별시 송파구 송파대로 567 잠실주공아파트
529-308

마선일

서울특별시 마포구 백범로25길 63 엄리삼성래미안
105-1202

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012R1A3A2026417
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구
연구과제명	그린 솔라링크 연구단
기여율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 1 및 식 2를 만족하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

(식 1)

$$I(110)/I(310) \geq 10$$

(식 2)

$$I(220)/I(310) \geq 5$$

(식 1 및 식 2에서, I(110)은 Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서 (110)면의 회절 강도, I(220)은 동일 X-선 회절 패턴에서 (220) 면의 회절 강도, I(310)은 동일 X-선 회절 패턴에서 (310) 면의 회절 강도이다)

청구항 2

제 1항에 있어서,

막의 표면 기준 평균 직경이 200 내지 500nm인 그레인(grain)이 막의 두께 방향으로 컬럼 구조(columnar structure)를 갖는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

10^{15} 오더(order) 이하의 트랩 밀도(trap density, cm^{-3})를 갖는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상이며, 두께가 300 내지 1000nm이고 컬럼 구조(columnar structure)를 갖는 유사 단결정체(quasi-single crystalline)인 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 1가의 양이온으로 유기 양이온, 무기 양이온 또는 이들의 혼합 이온, 2가의 금속 양이온 및 1가의 음이온을 함유하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 1가의 양이온은 유기 암모늄계 이온, 아미디늄계 이온 및 1가의 무기 양이온에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 상기 2가의 금속 양이온은 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Eu^{2+} 및 Yb^{2+} 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 상기 1가의 음이온은 I^- , Br^- , F^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , NCO^- 및 BF_4^- 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

50cm² 이상의 면적을 갖는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 소자는 광발전 소자, 전자 소자, 발광 소자, 메모리 소자 또는 센서인 소자.

청구항 10

a) 기재상 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 함유하는 페로브스카이트 용액을 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및

b) 도포막과 상기 페로브스카이트 용액의 온도보다 낮은 온도를 갖는 비용매를 접촉시키는 접촉단계를 포함하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 비용매의 온도는 5℃ 이하인 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 접촉은 디핑(dipping)에 의해 수행되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액의 용매는 20℃ 기준 1.2mPa·s 이상의 점도(dynamic viscosity)를 갖는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액의 용매는 제1용매 및 관계식 1을 만족하는 제2용매인 고점도용매를 포함하는 혼합용매인 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

(관계식 1)

$$\mu_2 / \mu_1 \geq 1.5$$

(μ_1 은 제1용매의 20℃ 점도(dynamic viscosity, mPa·s)이며, μ_2 는 고점도용매의 20℃ 점도(dynamic viscosity, mPa·s)이다)

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 고점도용매는 N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulphoxide), 에틸렌 글리콜, 헥사데칸(hexadecane) 및 테트라데칸(tetradecane)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 16

제 10항에 있어서,

상기 b) 단계 후, 비용매와 접촉하여 수득된 막을 어닐링(annealing)하는 단계를 더 포함하는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 비용매는 클로로포름(Chloroform), 헥센(Hexene), 사이클로헥센(cyclohexene), 1,4-다이옥센(1,4-Dioxane), 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 헥세인(hexane), 트리에틸아민(Triethylamine), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 에틸아민(Ethylamine), 에틸에테르(Ethylether), 에틸아세테이트(Ethylacetate), 아세트익시드(Acetic acid), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), Tert-부틸알콜(Tert-Butyl alcohol), 2-부탄올(2-Butanol), 이소프로판올(Isopropanol) 및 메틸에틸케톤(Methylethylketone)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 18

제 10항에 있어서,

상기 a) 단계 및 b) 단계는 롤투롤 연속공정으로 수행되는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막에 관한 것으로, 상세하게, 대면적의 고품질 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 자기-조립(self-assembling)하여 결정화 되는 특성을 가져 이를 이용한 용액공정으로 인해 저가화가 가능하다는 장점이 있다. 이에, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 광흡수층으로 포함하는 페로브스카이트 태양전지는 미래 태양전지 기술로 크게 주목 받고 있다.

[0004] 그러나 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 자기-조립 성질에 의한 매우 빠른 결정화로 인해 막질의 제어가 어려워, 균일하고 핀홀이 없는 치밀한 박막을 형성하는데 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 한국 등록특허 제10-1962168호와 같이 비용매를 통해 중간상을 유도하여 페로브스카이트 박막을 제조하는 연구들이 수행되고 있으나, 균질한 대면적의 고효율 페로브스카이트 박막을 제조하는 데에는 여전히 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1962168호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 균질하고 치밀한 고품질의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 단결정체에 가까운 우수한 결정성 및 우선 배향성을 가지는 유-무기 하이브리드 페로

브스카이트 화합물 막을 제공하는 것이다.

- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 대면적이라도 매우 균일한 품질을 가지는 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 제조공정이 간단하고 대량생산 가능한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막(이하, 페로브스카이트 화합물 막)은 하기 식 1 및 식 2를 만족한다.
- [0012] (식 1)
- [0013] $I(110)/I(310) \geq 10$
- [0014] (식 2)
- [0015] $I(220)/I(310) \geq 5$
- [0016] 식 1 및 식 2에서, I(110)은 Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서 (110)면의 회절 강도, I(220)은 동일 X-선 회절 패턴에서 (220) 면의 회절 강도, I(310)은 동일 X-선 회절 패턴에서 (310) 면의 회절 강도이다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막(이하, 페로브스카이트 화합물 막)은 Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상이며, 두께가 300 내지 1000nm이고 컬럼 구조(columnar structure)를 갖는 유사 단결정체(quasi-single crystalline)일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 막의 표면 기준 평균 직경이 200 내지 500nm인 그레인(grain)이 막의 두께 방향으로 컬럼 구조(columnar structure)를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 10^{15} 오더(order) 이하의 트랩 밀도(trap density, cm^{-3})를 가질 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막에 있어, 상기 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 1가의 양이온으로 유기 양이온, 무기 양이온 또는 이들의 혼합 이온, 2가의 금속 양이온 및 1가의 음이온을 함유할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막에 있어, 상기 1가의 양이온은 유기 암모늄계 이온, 아미디늄계 이온 및 1가의 무기 양이온에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 상기 2가의 금속 양이온은 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Eu^{2+} 및 Yb^{2+} 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, 상기 1가의 음이온은 I^- , Br^- , F^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , NCO^- 및 BF_4^- 군에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 50cm^2 이상의 면적을 갖는 대면적 막일 수 있다.
- [0023] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자를 포함한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 소자는 광발전 소자, 전자 소자, 발광 소자, 메모리 소자 또는 센서일 수 있다.
- [0025] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 포함한다.
- [0026] 본 발명에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법(이하, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법)은 a) 기재상 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 함유하는 페로브스카이트 용액을 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및 b) 도포막과 상기 페로브스카이트 용액의 온도보다 낮은 온도를 갖는 비용매를 접촉시키는 접촉단계;를 포함한다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 비용매의 온도는 5℃ 이하일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 접촉은 디핑(dipping)에 의해 수행될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 페로브스카이트 용액의 용매는 제1 용매 및 관계식 1을 만족하는 제2용매인 고점도용매를 포함하는 혼합용매일 수 있다.
- [0030] (관계식 1)
- [0031] $\mu 2 / \mu 1 \geq 1.5$
- [0032] $\mu 1$ 은 제1용매의 20℃ 점도(dynamic viscosity, mPa · s)이며, $\mu 2$ 는 고점도용매의 20℃ 점도(dynamic viscosity, mPa · s)이다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 상기 제1용매 : 제2용매의 부피비는 1: 1 내지 10일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 상기 고점도용매는 N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 디메틸 설펝사이드(dimethyl sulphoxide), 에틸렌글리콜, 헥사데칸(hexadecane) 및 테트라데칸(tetradecane)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계 후, 비용매와 접촉하여 수득된 막을 어닐링(annealing)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 상기 비용매는 클로로포름(Chloroform), 헥센(Hexene), 사이클로헥센(cyclohexene), 1,4-다이옥센(1,4-Dioxane), 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 헥세인(hexane), 트리에틸아민(Triethylamine), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 에틸아민(Ethylamine), 에틸에테르(Ethylether), 에틸아세테이트(Ethylacetate), 아세트익시드(Acetic acid), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), Tert-부틸알콜(Tert-Butyl alcohol), 2-부탄올(2-Butanol), 이소프로판올(Isopropanol) 및 메틸에틸케톤(Methylethylketone)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 있어, 상기 a) 단계 및 b) 단계는 롤투롤 연속공정으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 페로브스카이트 핵의 결정화 속도를 조절함으로써, 핀홀이 거의 없는 균질하고 치밀하며, 우수한 결정성 및 우선 배향성을 가지는 막막으로 제조되는 특징이 있어, 상술한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 태양전지는 현저하게 향상된 광전변환효율을 가지는 장점이 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은 종래의 용액공정을 고도의 기술적 변형 없이 그대로 사용하여 고품질의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있어, 그 제조공정이 간단함에 따라 대량생산이 용이하고 저가화가 가능하며, 우수한 상업성을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 미세구조 및 미세구조 분석 결과이다. 도 1의 (a) 및 (c)는 실시예 1의 표면 및 단면 SEM 사진이고, 도 1의 (b) 및 (d)는 비교예 1의 표면 및 단면 SEM 사진이다.
- 도 2는 실시예 (a)는 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 분석 결과를 비교한 도면이며, 도 2의 (b) 및 (c)는 각각 실시예 1 및 비교예 1의 2D-XRD 분석 결과이다.
- 도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 미세구조 분석 결과이다. 도 3의 (a) 및 (c)는 실시예 1(비용매 온도=0℃,

NMP:DMF 부피비=6:5)의 상면 및 단면 SEM 사진이며, 도 3의 (b) 및 (d)는 실시예 2(비용매 온도=0℃, NMP:DMF 부피비=9:2)의 상면 및 단면 SEM 사진이다.

도 4의 (a)는 실시예 1 및 실시예 2의 XRD 분석 결과를 비교한 도면이며, 도 4의 (b)는 실시예 2의 2D-XRD 분석 결과이다.

도 5는 n-i-p 구조의 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cells, PSC)의 모식도 및 실시예 3의 PSC의 단면 SEM 사진이다.

도 6의 (a)는 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 음의 전압 스캔 전류밀도-전압 그래프를 도시한 도면이며, 도 6의 (b)는 실시예 3 및 비교예 2의 외부양자효율(EQE) 스펙트럼을 도시한 도면이고, 도 6의 (c)는 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 광전변환효율(PCE)을 도시한 도면이다.

도 7의 (a) 및 (b)는 비교예 2 및 실시예 3의 PSC의 공간 전하 제한된 전류 (SCLC) 분석 결과이며, 도 7의 (c)는 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 정공전달층의 존재 유무에 따른 정상상태의 광발광(PL) 분석 결과이고, 도 7의 (d)는 HTL를 불포함하는 실시예 3 및 비교예의 TRPL 스펙트럼(PL 소멸 곡선)이며, 도 7의 HTL를 포함하는 실시예 3 및 비교예의 TRPL 스펙트럼(PL 소멸 곡선)이다.

도 8의 (a)는 실시예 4의 대면적(8x10 cm²) PSC의 디지털 사진이며, 도 8의 (b)는 실시예 4의 단면 SEM 분석 결과이며, 도 8의 (c)는 실시예 4의 표면 프로파일이며, 도 8의 (d)는 실시예 4의 PSC를 소면적(2x2 cm²)의 서브 셀로 나누어 측정된 실시예 4의 광기전특성 분석 결과이며, 도 8의 (e)는 비교예 3의 대면적(8x10 cm²)의 PSC를 소면적(2x2 cm²)의 서브 셀로 나누어 측정된 비교예 3의 광기전특성 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막 및 이의 제조방법을 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. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.
- [0044] 알려진 바와 같이, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(이하, 페로브스카이트 화합물)은 자기 조립 특성을 가져 단순히 페로브스카이트 화합물이 용해된 액을 도포 및 건조하는 것만으로도 결정질의 막을 제조할 수 있다. 이러한 자기 조립 특성에 기반한 용액 도포법은 페로브스카이트 화합물이 상업적으로 크게 주목 받게 하는 요인이나, 자기 조립에 의한 매우 빠른 결정화는 막질의 제어를 어렵게 하여 고품질의 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는데 걸림돌로 작용하고 있다.
- [0045] 본 발명은 용액 도포에 의해 결정질 막을 제조하는 페로브스카이트 화합물 고유의 장점을 유지하면서도, 빠른 자기 조립 특성에 의해 발생하는 문제점을 해결하여, 유사 단결정 수준의 극히 고품질의 결정질 막을 제조할 수 있는 방법을 제공한다.
- [0046] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은 a) 기저상 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(페로브스카이트 화합물)을 함유하는 페로브스카이트 용액을 도포하여 도포막을 형성하는 단계; 및 b) 도포막과 상기 페로브스카이트 용액의 온도보다 낮은 온도를 갖는 비용매를 접촉시키는 단계;를 포함한다.
- [0047] 본 발명에 따른 제조방법은 페로브스카이트 용액을 도포하여 막을 제조하는 용액 도포법에 기반하되, 페로브스카이트 용액이 도포된 도포막을 용액 보다 낮은 온도의 비용매와 접촉시킴으로써, 증가된 에너지 장벽(energy barrier for nucleation)에 의해 핵생성 속도가 지연되며(둔화되며) 조대한 페로브스카이트 화합물 그레인(grain)을 포함하는 고품질의 결정질 막이 제조될 수 있다.
- [0048] 유리한 일 예로, 비용매의 온도는 10℃ 이하일 수 있으며, 보다 유리하게 5℃ 이하, 보다 더 유리하게 0℃ 이하

일 수 있다. 비용매의 최저 온도는 페로브스카이트 용액의 용매와 비용매가 액상을 유지할 수 있는 온도, 즉, 용매의 용융점과 비용매의 용융점 중 보다 높은 용융점(T_m(h))을 기준으로, 해당 용융점(T_m(h))을 초과하는 온도이면 무방하다. 실질적인 일 예로, 비용매의 최저 온도는 -30℃ 이상, 보다 실질적으로 -20이상, 보다 더 실질적으로 -15 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 유리하게 10℃ 이하, 보다 유리하게 5℃ 이하, 보다 더 유리하게 0℃ 이하의 온도를 갖는 비용매에 의해, 도포막 내 핵생성 속도를 크게 억제할 수 있고 조대한 그레인(grain)을 가지며 결함 농도가 낮고 핀홀 형성이 방지된 고품질의 결정질 막이 제조될 수 있으며, 대면적이라도 매우 균일한 품질을 갖는 결정질 막이 제조될 수 있고, 대량생산시에도 안정적으로 고른 품질을 갖는 페로브스카이트 막(들)이 제조될 수 있다. 또한, 이러한 온도의 비용매에 의해 균일 핵생성(homogeneous nucleation)이 억제되고 이종 핵생성(heterogeneous nucleation)이 선택적으로 발생함과 동시에, 핵 생성의 에너지 장벽이 보다 낮은 특정 방향의 핵들이 우선적으로 생성되며 (110)면 및 (220)면을 포함하는 {110} 면족 배향성이 크게 향상된 우선 배향성을 갖는 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있다.

[0050] 실질적으로, 상술한 온도 범위를 만족하는 비용매에 도포막을 접촉시킴으로써, 막의 표면 기준 평균 직경이 200nm 이상, 구체적으로 200 내지 500nm, 보다 구체적으로 300 내지 500nm인 조대 그레인(grain)을 포함하는 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있다. 또한, 50cm²에 이르는 대면적에서도 균일하게 조대한 그레인 크기를 가지며 균일한 두께를 갖는 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있고, 또한, 실질적으로 핀홀이 존재하지 않는 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있다. 또한, Cu Kα 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 5 이상이며, (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 3 이상인 {110} 면족 우선 배향성을 갖는 막이 제조될 수 있다.

[0051] 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지며 1가 양이온으로 유기 양이온, 무기 양이온 또는 이들의 혼합 이온 A, 2가 금속 양이온 M 및 1가의 음이온 X를 함유하는 유기-금속-할라이드 화합물을 의미할 수 있다. 1가의 양이온은 유기 암모늄계 이온, 아미디늄계 이온 및 1가의 무기 양이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 유기 암모늄 이온은 R₁-NH₃⁺의 화학식(여기서 R₁은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴) 또는 R₂-C₃H₃N₂⁺-R₃의 화학식(여기서 R₂는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R₃은 수소 또는 C1-C24의 알킬)등을 만족할 수 있으며, 아미디늄계 이온은 포름아미디늄(formamidinium) 이온, 아세트아미디늄(acetamidinium) 또는 구아미디늄(Guamidinium)등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1가의 무기 양이온은 Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Fr⁺, Cu(I)⁺, Ag(I)⁺ 및 Au(I)⁺에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 페로브스카이트 용액의 용매는 페로브스카이트 화합물을 녹이는데 통상적으로 사용되는 극성 유기 용매이면 무방하다. 구체적인 일 예로, 극성 유기 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세트나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 다이에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α-터피네올, β-터피네올, 다이하이드로 터피네올, 2-메톡시 에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온, 헥사메틸 포스포르아미드등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0053] 상술한 비용매의 온도 제어를 통해 핵 생성을 위해 넘어야 하는 에너지 장벽을 증가시키고 용매와 비용매 분자의 확산을 저하시켜 핵생성 속도를 지연시킴과 동시에, 페로브스카이트 용액의 용매의 점도를 증가시킴으로써 동일 비용매 온도 하에서도 핵생성 속도를 보다 더 낮출 수 있다. 이러한 경우, 막의 두께 방향으로 하나의 그레인이 존재하는 컬럼 구조(columnar structure) 막이 제조될 수 있어 유리하다.

[0054] 알려진 바와 같이, 액상(liquid)의 확산 계수는 Stokes-Einstein 식으로 근사될 수 있다.

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{T_1 \mu_{T_2}}{T_2 \mu_{T_1}}$$

[0055] Stokes-Einstein 식 :

[0056] T₁ 및 T₂는 각각 절대 온도이며, D_{T₁}은 온도 T₁(K)에서 확산 계수(diffusion coefficient)이고, D_{T₂}는 온도 T₂(K)에서 확산 계수(diffusion coefficient)이며, μ_{T₁}은 온도 T₁(K)에서 액상의 점도(viscosity)이고, μ_{T₂}은 온

도 $T_2(K)$ 에서 액상의 점도(viscosity)이다.

- [0057] Stokes-Einstein 식에 따라, 일정 온도(비용매 온도) 하에서도, 용매의 점도를 증가시킴으로써 용매-비용매 추출 속도, 액상의 확산 속도를 감소시킬 수 있다.
- [0058] 높은 점도에 의해 핵생성 속도를 저하시켜 보다 조대한 컬럼 구조를 가지며 보다 우수한 {110} 면족 배향성을 갖는 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 측면에서, 페로브스카이트 용액의 용매는 20℃ 기준 1.2mPa·s 이상의 점도(dynamic viscosity), 구체적으로 1.2 내지 3.0mPa·s의 점도, 보다 구체적으로 1.3 내지 2.0mPa·s의 점도, 보다 더 구체적으로 1.4 내지 2.0mPa·s의 점도를 갖는 것이 좋다.
- [0059] 실질적인 일 예로, 상술한 점도를 만족하는 용매를 이용하여 페로브스카이트 용액을 제조하고, 상술한 온도범위의 비용매와 접촉시키는 경우, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 10 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 5 이상인 고 배향성 막, 보다 실질적으로 (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상인 고 배향성 막, 보다 더 실질적으로 (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 5 이상인 고 배향성 막이 제조될 수 있다. 또한, 이러한 단결정체에 가까운 우수한 배향성과 함께 두께가 300 내지 1000nm인 경우에도 단일한 그레인 이 막을 두께 방향으로 관통하는(즉, 막의 두께 방향으로 단일한 그레인들이 존재하는) 컬럼 구조(columnar structure)의 유사 단결정체 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있다.
- [0060] 상술한 점도를 만족하는 용매는 단일 용매거나 또는 혼합 용매일 수 있으나, 도포막과 비용매의 접촉 과정에서 도포막이 갈라지지 않고 안정적인 형태를 유지하며 비용매와 접촉되는 측면에서 상대적으로 저점도인 제1용매(저점도 용매)와 상대적으로 고점도인 제2용매(고점도 용매)가 혼합된 혼합 용매인 것이 좋다.
- [0061] 즉, 페로브스카이트 용액의 용매는 제1용매(저점도 용매) 및 관계식 1을 만족하는 제2용매인 고점도용매를 포함하는 혼합용매일 수 있다.
- [0062] (관계식 1)
- [0063] $\mu_2/\mu_1 \geq 1.5$
- [0064] μ_1 은 제1용매(저점도 용매)의 20℃ 점도(dynamic viscosity, mPa·s)이며, μ_2 는 고점도용매의 20℃ 점도(dynamic viscosity, mPa·s)이다.
- [0065] 이때, 제1용매(저점도 용매)와 제2용매(고점도 용매)는 20℃ 기준 1.2mPa·s 이상의 점도(dynamic viscosity), 구체적으로 1.2 내지 3.0mPa·s의 점도, 보다 구체적으로 1.3 내지 2.0mPa·s의 점도, 보다 더 구체적으로 1.4 내지 2.0mPa·s의 점도를 갖도록 혼합될 수 있음은 물론이다.
- [0066] 제1용매와 제2용매는 상술한 관계식 1을 만족하며 혼합시 혼합되는 부피비에 의해 상술한 점도 조건을 만족할 수 있는 극성 유기 용매이면 사용 가능하다. 일 예로, 제2용매(고점도 용매)는 20℃ 기준 1.5 mPa·s 이상의 점도를 갖는 극성 유기 용매일 수 있으며, 제1용매(저점도 용매)는 20℃ 기준 1.0 mPa·s 이하의 점도를 갖는 극성 유기 용매일 수 있다. 실질적인 일 예로, 제1용매(저점도 용매)는 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으며, 제2용매(고점도 용매)는 N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 에틸렌글리콜, 헥사데칸(hexadecane), 감마-부티로락톤(γ -Butyrolactone) 및 테트라데칸(tetradecane)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 다만, 유리하게, 제1용매 및 제2용매 중 어느 한 용매가 디메틸 설폭사이드, 감마-부티로락톤, 다이메틸포름아마이드-N-메틸피롤리돈에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매인 경우, 페로브스카이트 화합물의 용해도가 온도가 낮아지며 증가함에 따라, 도포막과 비용매의 접촉시 비용매의 낮은 온도에 의해 도포막 내 과포화도(oversaturation)가 낮아져 핵생성의 구동력을 감소시킬 수 있다. 이에, 비용매의 낮은 온도에 의한 핵생성 에너지 장벽 증가, 낮은 온도에 액상 분자의 확산 저하, 용매의 점도 증가에 의한 액상 분자의 확산 저하와 함께 과포화도 감소에 의한 핵생성 구동력 저하에 의해, 페로브스카이트 화합물의 핵생성 속도를 더욱 더 낮출 수 있어 유리하며, 높은 에너지 장벽과 낮은 구동력에 의해, 에너지적으로 유리한 특정 방향의 핵들이 선택적으로 생성되고 이러한 핵들이 컬럼 구조(막의 두께 방향으로 컬럼 조직)로 성장하여, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 25 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 12 이상

인 고도의 우선 배향성을 갖는 그래인들이 컬럼 구조를 갖는 유사 단결정체의 막이 제조될 수 있어 보다 유리하다.

- [0068] 페로브스카이트 용액 내 페로브스카이트 화합물의 농도는 일반적인 액상 도포 방법을 통해 목적하는 두께의 막이 제조될 수 있는 정도이면 무방하다. 일 예로, 페로브스카이트 용액은 0.4 내지 1.8M 농도의 페로브스카이트 화합물을 함유할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 페로브스카이트 용액의 도포시, 일반적으로 액상을 도포하여 막을 제조하는데 사용되는 것으로 알려진 어떠한 도포 방법을 사용하여도 무방하다. 일 예로, 잉크젯 프린팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 리버스옵셋 프린팅, 바-코팅, 그라비옵셋 프린팅, 롤 코팅등을 이용하여 도포될 수 있다. 다만, 후술하는 연속 공정을 통해 페로브스카이트 막을 제조하고자 하는 경우, 연속 공정에 적합한 잉크젯 프린팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 바-코팅, 롤-코팅등을 이용할 수 있음은 물론이다.
- [0070] 도포막은 비 건조된 상태, 즉, 도포된 페로브스카이트 용액에 용매가 잔류하는 상태에서 비용매와 접촉할 수 있다.
- [0071] 도포막과 비용매간의 접촉은 도포막상 비용매를 도포하거나 도포막을 비용매에 담귀(dipping) 수행될 수 있으나, 균일한 접촉과 접촉시 일정한 온도가 안정적으로 유지되는 측면에서 도포막과 비용매간의 접촉은 디핑(dipping)에 의해 수행되는 것이 유리하다. 나아가, 대면적 처리 시 및/또는 연속 생산 공정 시 도포막과 접촉하는 비용매의 온도를 균일하게 유지하는 것이 좋다. 이에, 통상의 냉각 장치등을 이용하여, 도포막과 접촉 전, 접촉 중 및/또는 접촉 후의 비용매가 일정한 온도로 유지되는 것이 좋다.
- [0072] 도포막과 비용매간이 접촉 시간은, 도포막에서 페로브스카이트 화합물의 핵생성 및 성장이 충분히 이루어지는 시간이면 족하다. 일 예로, 도포막과 비용매간의 접촉 시간(디핑 시간)은 30 내지 150초, 다른 일 예로 40 내지 100초일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 비용매는 페로브스카이트 화합물이 용해되지 않는 유기용매를 의미할 수 있으며, 구체적으로, 비용매는 20℃ 1기압 하, 페로브스카이트 화합물의 용해도가 0.1 M 미만, 0.01 M 미만 또는 0.001 M 미만인 유기용매를 의미할 수 있다. 구체적인 일 예로, 비용매는 클로로포름(Chloroform), 헥센(Hexene), 사이클로헥센(cyclohexene), 1,4-다이옥센(1,4-Dioxane), 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 헥세인(hexane), 트리에틸아민(Triethylamine), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 에틸아민(Ethylamine), 다이에틸에테르(Diethylether), 에틸아세테이트(Ethylacetate), 아세트익시드(Acetic acid), 1,2-다이클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), Tert-부틸알콜(Tert-Butyl alcohol), 2-부탄올(2-Butanol), 이소프로판올(Isopropanol) 및 메틸에틸케톤(Methylethylketone)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 일 구체예에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은, 비용매와의 접촉 단계(b) 단계)가 수행된 후 비용매와 접촉하여 수득된 막을 어닐링(annealing)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 어닐링은 종래 용액 도포법을 이용하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조한 후 통상적으로 수행되는 후열처리 조건이면 무방하다. 일 예로, 어닐링은 80 내지 140℃의 온도에서 5 내지 20분동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 페로브스카이트 용액의 도포 단계(a) 단계) 및 비용매와의 접촉 단계(b) 단계)는 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은, 대면적 도포시에도 매우 균일한 품질의 페로브스카이트 막을 제조할 수 있음에 따라, 본 발명의 일 구체예에 따른 제조방법은 연속 공정에 적합하다.
- [0076] 일 예로, a) 단계 및 b) 단계는 롤투롤 연속 공정에 의해 수행될 수 있다. 상세하게, 롤투롤 연속 공정은 권취된 상태에서 풀어진 기재에 페로브스카이트 용액을 도포하여 도포막을 형성하는 제1스테이지 및 제1스테이지에서 형성된 도포막이 상술한 온도로 유지되는 비용매 배스(bath)에 디핑되는 제2스테이지를 포함할 수 있다. b) 단계 후 상술한 어닐링이 더 수행되는 경우, 제2스테이지에서 수득된 막에 열을 인가하는 제3스테이지가 수행될 수 있음은 물론이다. 이때, 제3스테이지의 열은 b) 단계에서 수득된 막의 직접적인 가열 뿐만 아니라 적외선 등과 같은 열선이 조사를 통해 이루어질 수 있음은 물론이다. 제2스테이지 후 어닐링 이외의 페로브스카이트 막의 용도에 따라 요구되는 요소를 형성하기 위한 별도의 후속 공정이 더 수행되거나, 롤로 권취되거나, 설계된 크기에 따라 제조된 페로브스카이트 막이 형성된 기재가 절삭되는 스테이지가 더 수행될 수 있음은 물론이다.
- [0077] 페로브스카이트 용액이 도포되는 기재는, 페로브스카이트 막의 용도에 따라, 해당 용도에서 기 알려진 요소(페로브스카이트 막 이외의 요소)가 기 형성된 것일 수 있다. 즉, 페로브스카이트 화합물 막의 구체 용도에 따라

기 알려진 구조의 소자가 제조되도록 페로브스카이트 화합물 막의 상부 요소나 하부 요소가 적절히 형성된 기재를 사용하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조함과 동시에, 후속 공정에 의해 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자를 제조할 수 있다. 페로브스카이트 막을 광흡수층으로 사용하는 광 발전 소자의 용도를 일 예로, 기재는 투명 기판상 전극 및 전하전달체(정공 또는 전자 전달체)가 순차적으로 형성된 구조일 수 있다. 페로브스카이트 막을 트랜지스터의 채널로 사용하는 반도체 소자의 용도를 일 예로, 기재는 지지체 상 게이트 전극과 게이트 절연막이 형성된 구조등일 수 있다. 페로브스카이트 막을 발광다이오드의 발광층으로 사용하는 광소자의 용도를 일 예로, 기재는 지지체상 정공 주입층과 정공 수송층이 순차적으로 형성된 구조일 수 있다. 그러나, 이는 용도를 고려한 기재의 구체 예일 뿐, 본 발명이 기재의 구체 구조에 의해 한정될 수 없음은 물론이며, 목적하는 소자를 제조하기 위해, 페로브스카이트 화합물 막의 하부에 존재하는 요소나 상부에 존재하는 요소를 지지체에 적절히 형성한 후 이를 기재로 페로브스카이트 화합물 막을 형성함으로써 해당 소자를 제조할 수 있음은 자명하다.

- [0078] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함한다.
- [0079] 이하, 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막을 상술한다.
- [0080] 본 발명의 일 양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 10 이상이며, (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 5 이상인 {110} 면족 우선 배향성을 가질 수 있다.
- [0081] 구체적으로, 페로브스카이트 화합물 막은 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상인 고 배향성의 막일 수 있다. 보다 구체적으로 페로브스카이트 화합물 막은 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 5 이상인 고 배향성 막일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 페로브스카이트 화합물 막은 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 25 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 12 이상인 고 배향성 막일 수 있다.
- [0082] 일 구체예에서, 페로브스카이트 화합물 막은 막의 표면 기준 평균 직경이 200nm 이상, 구체적으로 200 내지 500nm, 보다 구체적으로 300 내지 500nm인 조대 그레인(grain)의 페로브스카이트 화합물 막일 수 있다.
- [0083] 일 구체예에서, 페로브스카이트 화합물 막은 컬럼 구조(columnar structure)를 가질 수 있으며, 300 내지 1000nm의 두께를 갖는 컬럼 구조(columnar structure)의 막일 수 있다. 컬럼 구조는 막의 두께 방향에 실질적으로 평행한 기둥(페로브스카이트 화합물 그레인 기둥)들이 공극없이 서로 접하며 치밀하게 배열된 구조, 막의 두께 방향으로 단일한 페로브스카이트 화합물 그레인이 존재하는 구조 또는 일 페로브스카이트 화합물이 막을 두께 방향으로 관통하는 구조를 의미할 수 있다.
- [0084] 일 구체예에서, 페로브스카이트 화합물 막은 상술한 고배향성과 컬럼 구조를 갖는 유사 단결정체 막일 수 있다.
- [0085] 일 구체예에서, 페로브스카이트 화합물 막의 두께는 300 내지 1000nm일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 본 발명의 다른 일 양태에서, 페로브스카이트 화합물 막은 Cu K α 선을 이용한 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴에서, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상, 구체적으로 (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 15 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 5 이상, 보다 더 구체적으로, (110)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 25 이상이며 (220)면의 회절 강도를 (310)면의 회절 강도로 나눈 강도비가 12 이상이며 두께가 300 내지 1000nm이고 컬럼 구조(columnar structure)를 갖는 유사 단결정체(quasi-single crystalline)일 수 있다.
- [0087] 일 구체예에서, 페로브스카이트 화합물 막은 10cm² 이상, 구체적으로 30cm² 이상, 보다 더 구체적으로 50cm² 이상의 면적 기준 실질적으로 핀홀이 존재하지 않을 수 있다.
- [0088] 일 구체예에서, 페로브스카이트 화합물 막은 10¹⁵ 오더(order) 이하의 트랩 밀도(trap density, cm⁻³), 구체적으로 1x10¹⁴ 내지 9x10¹⁵의 트랩 밀도, 보다 구체적으로 1x10¹⁴ 내지 5x10¹⁵의 트랩 밀도를 갖는 저결함 페로브스카이트 화합물 막일 수 있다.

- [0089] 페로브스카이트 화합물 막의 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지며 1가 양이온으로 유기 양이온, 무기 양이온 또는 이들의 혼합 이온 A, 2가 금속 양이온 M 및 1가의 음이온 X를 함유하는 유기-금속-할라이드 화합물을 의미할 수 있다. 1가의 양이온은 유기 암모늄계 이온, 아마디니움계 이온 및 1가의 무기 양이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 유기 암모늄 이온은 $R_1-NH_3^+$ 의 화학식(여기서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴) 또는 $R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$ 의 화학식(여기서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬)등을 만족할 수 있으며, 아마디니움계 이온은 폼아미디니움(formamidinium) 이온, 아세트아미디니움(acetamidinium) 또는 구아미디니움(Guamidinium)등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1가의 무기 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 2가 금속 양이온은 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Eu^{2+} 및 Yb^{2+} 군에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1가의 음이온은 I^- , Br^- , F^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , NCO^- 및 BF_4^- 군에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 화학식을 기준으로, 페로브스카이트 화합물은 AMX_3 , A_2MX_4 등의 화학식을 만족할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자를 포함한다.
- [0091] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 광발전 소자(태양전지), 전자 소자(트랜지스터 등), 발광 소자(발광 다이오드 등), 메모리 소자 또는 센서등을 포함할 수 있다.
- [0092] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 광발전 소자(태양전지)를 포함한다.
- [0093] 본 발명에 따른 태양전지는 제1전극; 제1전하전달체; 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 광활성층; 제2전하전달체; 및 제2전극;이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0094] 제1전극과 제2전극 중 광이 입사되는 측의 전극은 투명전극일 수 있다. 투명 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide)이나 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide)등과 같은 투명 전도성 산화물이나 CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene), 금속 나노와이어등의 나노 구조에 기반한 전극일 수 있다. 투명 전극에 대항하는 전극인 후면 전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈등에 기반한 전극일 수 있다.
- [0095] 제1전하전달체와 제2전하전달체는 서로 상보적인 전하를 이동시킬 수 있으며, 일 예로, 제1전하전달체가 전자전달체인 경우 제2전하전달체는 정공전달체일 수 있다.
- [0096] 제1전하전달체와 제2전하전달체는 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 사용하는 종래 페로브스카이트계 태양전지에서 정공과 전자를 이동시키기 위한 전자전달층이나 정공전달층의 물질 및 구조를 가지면 족하다.
- [0097] 일 예로, 전하전달체가 전자전달체인 경우 전자전달체는 전자전도성 금속산화물일 수 있다. 전자전도성 금속산화물로, 타이타늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 나이오븀산화물, 몰리브덴산화물, 마그네슘산화물, 알루미늄산화물, 바나듐산화물, 이들의 복합산화물등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 전하전달체가 정공전달체인 경우 정공전달체는 정공전도성 유기물일 수 있으며, spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9-spirobifluorene), P3HT(poly[3-hexylthiophene]), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine)등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0098] 제1전하전달체와 제2전하전달체는 서로 독립적으로 치밀한 박막 또는 치밀한 박막과 다공막이 적층된 구조일 수 있으며, 제1전하전달체와 제2전하전달체의 두께는 10 내지 500 nm일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0099] 본 발명은 둘 이상의 상술한 태양전지가 직렬 및/또는 병렬 연결된 태양전지 모듈을 포함한다.
- [0100] 본 발명은 상술한 태양전지에 의해 전력이 공급되는 장치를 포함한다.

[0102] (제조예 1) 전자전달층을 포함하는 기판 제조

[0103] 먼저, ITO 유리 기판(인듐주석산화물(indium tin oxide)이 코팅된 유리 기판, 면저항 $10 \Omega/m^2$, 제조사 태원과학)을 레이저 에칭 장비(laser-etching equipment)를 이용하여 패터닝 한 후 이소프로판올(isopropanol), 아세톤(acetone), 탈이온수(deionized water; DI water) 및 이소프로판올의 순서로 각각 15분동안 초음파 세척하여 준비하였다.

[0104] 다음으로, 상기 ITO 유리 기판(이하, glass/ITO 기판) 상에 전자전달층으로 산화주석(SnO₂)을 형성하기 위하여, 탈이온수에 분산되어 제조된 3 wt.%의 SnO₂ 콜로이드 전구체(이하, SnO₂ 전구체) 용액을 준비하였다. 상기 SnO₂ 전구체 용액을 glass/ITO 기판의 회전 중심에 일괄 주입하고, 공기 부위기 하 3000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅한 후, 핫플레이트를 통해 공기 분위기 하 150℃에서 30분 동안 열처리 하여, glass/ITO 기판 상에 SnO₂ 전자 전달층(두께=20nm)이 형성된 glass/ITO/SnO₂ 기판을 수득하였다.

[0106] (제조예 2) 페로브스카이트 용액 제조

[0107] 1.58 mmol의 요오드화 메틸암모늄(methyl ammonium iodide, MAI) 및 1.58 mmol의 요오드화 납(lead iodide, PbI₂)을 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 N,N-디메틸 포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)의 혼합용매 1 mL에 용해시켜 페로브스카이트 용액을 제조하였다. 이때, 혼합용매의 부피비를 조절하여 점도가 서로 다른 2종류의 페로브스카이트 용액을 제조하였으며, 각각의 혼합용매 부피비 및 점도는 표 1에 도시하였다.

표 1

샘플 명	혼합용매(NMP:DMF) 부피비	점도 (mPa · s)
NMP6	6:5	1.19
NMP9	9:2	1.50

[0110] (실시예 1) 페로브스카이트 광흡수층 제조

[0111] 제조예 2에서 제조된 페로브스카이트 용액 중 NMP6를 제조예 1에서 제조된 glass/ITO/SnO₂ 기판의 회전 중심에 일괄 도포하고, 1000 rpm에서 5초, 3250 rpm에서 10초동안 스핀 코팅한 후, 즉시, 페로브스카이트 습윤 막이 형성된 기판을 0℃ 배쓰에 담겨 0℃로 온도가 유지되는 디에틸 에테르(diethyl ether)에 60초 동안 침지한 후, 상기 시편을 핫 플레이트를 이용하여 공기 분위기 하 100℃에서 10분동안 열처리 하여, 광흡수층으로 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막(이하, 페로브스카이트 광흡수층, 두께=600 nm)을 형성하였다. 이때, 비용매의 온도는 저온 순환 수조를 이용한 냉각수 통로(water jacket)를 통해 조절하였다.

[0113] (실시예 2) 페로브스카이트 광흡수층 제조

[0114] 실시예 1에서 사용된 페로브스카이트 용액을 NMP6 대신 NMP9를 사용한것만 배제하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광흡수층(두께=600 nm)을 제조하였다.

[0115]

[0116] (실시예 3) 페로브스카이트 태양전지 제조

[0117] 실시예 1의 페로브스카이트 광흡수층이 형성된 glass/ITO/SnO₂ 기판 상에 정공전달층(hole-transporting material, HTM)을 형성하기 위하여, Spiro-MeOTAD 용액 및 P3HT 용액이 92:8의 부피비로 혼합된 용액을 준비하고, 상기 혼합 용액을 glass/ITO/SnO₂ 기판의 회전 중심에 일괄 도포하고 3000 rpm에서 30초동안 스핀 코팅하였다. 이때, Spiro-MeOTAD 용액은 72.3 mg의 Spiro-MeOTAD, 17.5 μL의 Li-TFSI 용액(520 mg/1 ml in acetonitrile) 및 28.8 μL의 터트-부틸페닐(tert butylphenol, TBP)를 1 mL의 클로로벤젠(chlorobenzene)에

첨가하여 제조하였으며, P3HT 용액은 15 mL의 P3HT, 20.4 μ L의 Li-TFSI 용액(28.3 mg/1 ml in acetonitrile) 및 28 mL의 TBP를 1 mL의 클로로벤젠(chlorobenzene)에 첨가하여 제조하였다.

[0118] 마지막으로, 금속 마스크를 이용하여 열증착법을 통해 상기 기관의 정공전달층 상에 약 80 nm 두께의 금 전극(Au electrode) 및 유리 기관 상에 MgF₂ 반사방지 코팅층(두께=137.5 nm) 증착하여, 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0119] 이때, 금 전극은, 도 5에 도시된 바와 같이, 동일한 크기의 4개의 금 전극(0.3×1.1 cm²) 및 상이한 크기의 1개 금 전극(1.7×0.4 cm²)으로 이루어져 있으며, 동일한 크기의 4개의 금 전극은 실제 빛이 조사되는 전극이며, 상이한 크기의 1개 금 전극은 태양전지의 성능 측정을 위한 상대전극이다.

[0121] (실시예 4) 대면적 페로브스카이트 태양전지 제조

[0122] 먼저, 실시예 2에서 스핀 코팅 방법이 아닌 바코팅 방법을 이용한 것만 배제하면 실시예 2와 동일한 방법으로 제조된 페로브스카이트 광흡수층이 형성된 기관을 준비하였다. 이때, 바코터(bar-coater)의 코팅 속도는 20 mm s⁻¹이었으며, 제조된 대면적 페로브스카이트 광흡수층의 두께는 동일한 600 nm이며, 면적은 8x10 cm²였다.

[0123] 마지막으로, 실시예 3에서 금 상단 전극 형성 시 대면적 페로브스카이트 태양전지가 총 20개의 서브셀을 가지도록 마스크링한 것만 배제하면, 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 대면적 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0125] (비교예 1) 페로브스카이트 광흡수층 제조

[0126] 실시예 2에서 0℃의 디에틸 에테르 대신 20℃의 디에틸 에테르를 이용한 것만 배제하면, 실시예2와 동일한 방법을 이용하여 glass/ITO/SnO₂ 기관 상에 페로브스카이트 광흡수층(두께=600nm)을 형성하였다.

[0128] (비교예 2) 페로브스카이트 태양전지 제조

[0129] 실시예 3에서 실시예 1의 페로브스카이트 화합물 막이 아닌, 비교예 1의 페로브스카이트 화합물 막을 이용한 것만 배제하면, 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0131] (비교예 3) 대면적 페로브스카이트 태양전지 제조

[0132] 실시예 4에서 실시예 1의 페로브스카이트 화합물 막이 아닌, 비교예 1의 페로브스카이트 화합물 막을 이용한 것만 배제하면, 실시예 4와 동일한 방법을 이용하여 대면적 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0134] (실험예 1) 광학적, 구조적 및 전기적 특성 분석

[0135] 페로브스카이트 화합물 막의 표면 및 단면 구조는 전계 방사 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope; FE-SEM, JSM-7800F, JEOL Ltd)을 통해 관찰하였다.

[0136] 페로브스카이트 화합물 막의 그레인 크기는 ImageJ 소프트웨어(Wayne Rasband, National Institutes of Health)를 통해 SEM 이미지로부터 분석하였다.

[0137] 페로브스카이트 막의 상변화는 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer; 이하 XRD, Rigaku Miniflex 600, The Woodlands, 방사선원 Cu K α , 스캔속도=5° /min)을 이용하여 분석하였으며, 2D-XRD 패턴은 2차원X-선회절분석기(D8-Discover with GADDS four-circle detector, Bruker)를 이용하여 분석하였다.

[0138] 페로브스카이트 화합물 막의 표면 프로파일은 스타일러스 반경 및 힘이 각각 12.5 μ m 및 5 mg인 알파-스텝(Dektak 150, Bruker)을 이용하여 측정하였다.

- [0140] (실험예 2) 광기전성 특성 분석
- [0141] 전류밀도-전압(J-V) 특성은 AM 1.5(100 mWcm⁻²)의 조사 강도를 갖는 태양 시뮬레이터(Sol3A Class AAA, Oriol Instruments, Stratford, CT) 및 Keithley 2400 SMU를 사용하여 측정되었다. 활성 영역은 0.06 cm²이었다. J-V 스캔은 50 ms의 지연 시간과 0.52 V s⁻¹의 속도 또는 500 ms의 지연 시간과 0.048 V s⁻¹의 속도를 이용하여 -0.1 내지 1.2 V의 범위에서 수행되었다. 이때, 1-sun의 강도 교정을 위하여, 뉴포트 코포레이션(Newport Corporation, (Irvine, CA)에 의해 인증된 표준 Si 기준 셀이 사용되었으며, 측정은 조리개 금속 마스크(aperture metal mask)로 덮인 PSC의 선택영역(0.06 cm²)을 빛에 노출하며 수행되었다.
- [0142] 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE) 스펙트럼은 75W 램프 조사 하에서 양자 효율 측정 시스템(QEX10, PV Measurements)을 이용하여 분석하였다.
- [0143] 광전변환효율(photo-to-current efficiency, PCE)은 AM 1.5G 100mW cm⁻²의 연속 조명과 100 초 동안 주변 조건에서 최대 전력 점에서 일정한 순방향 바이어스 전압을 인가하며 분석되었다.
- [0144] 정상상태의 광발광(PL) 스펙트럼은 마이크로 광발광 측정 시스템(MAPLE-II, 동우 업 트론)을 통해 30 mW에서 325 nm의 파장으로 여기된 모든 페로브스카이트 막에 대하여 분석되었다.
- [0145] 시간-분해 광발광(Time-Resolved Photoluminescence; TRPL) 분석은 60x 대물렌즈를 갖는 역전 주사 공초점 현미경(inverted-type scanning confocal microscope, MicroTime-200, Picoquant)을 이용하여 수행하였다.
- [0146] 여기 소스(excitation source)로는 1 MHz의 반복 속도, ~30 ps의 펄스 폭 및 0.1 μW의 평균 전력을 갖는 단일 모드 펄스 다이오드 레이저(LDH-P-C-470, Picoquant)를 사용하였다.
- [0147] PSC의 방출물은 다이크로익 미러(490 DCXR, AHF), 제1의 롱 패스 필터(HQ500lp, AHF), 75 μm 핀홀, 제2의 롱 패스 필터(FEL700, Thorlabs) 및 단일 광자 애벌랜치 다이오드(PDM 시리즈, MPD)를 이용하여 수집하고 분석하였다.
- [0148] 페로브스카이트 태양전지의 공간 전하 제한된 전류(Space Charge Limited Current, SCLC)분석은 어두운 조건 하에서 Keithley 2400 SMU(Keithley Instruments Inc., Cleveland, OH)를 이용하여 수행하였다.
- [0150] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 미세구조 및의 미세구조 분석 결과이다. 도 1의 (a) 및 (c)는 실시예 1의 표면 및 단면 SEM 사진이고, 도 1의 (b) 및 (d)는 비교예 1의 표면 및 단면 SEM 사진이다. 도시된 바와 같이, 실시예 1(비용매 온도=0°C, NMP:DMF 부피비=6:5, 도면에서 Cold)는 전자전달층(ETL)과 수직인 방향으로 성장된 단일 그레인(grain)이 밀집된 형태로서, 상기 단일 입자는 컬럼 구조를 가지며, 페로브스카이트 화학물 막의 두께와 유사한 약 330 nm의 평균 입도 크기를 가지는 것을 알 수 있다. 반면, 비교예 1(비용매 온도=20°C, NMP:DMF 부피비=6:5, 도면에서 Ambient)은 여러 개의 작은 입자들이 세로로 적층된 형태로서, ETL/페로브스카이트 계면에서 핀홀(pinhole)이 관찰되며, 비교예 1의 입자는 약 180 nm의 평균 입도 크기를 가지는 것을 확인 할 수 있다. 결과를 통해, 저온의 비용매를 사용하는 실시예들의 평균 입도 크기가 미온의 비용매를 사용하는 비교예 보다 큰 것을 알 수 있다. 이를 통해, 낮은 온도의 비용매를 사용함으로써, 페로브스카이트의 핵 생성 반응을 느리게 하여 결정화 동역학을 지연시킨다는 것을 예측할 수 있다.
- [0151] 페로브스카이트 결정도에 대한 비용매 온도의 영향을 XRD 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다.
- [0152] 도 2는 실시예 (a)는 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 분석 결과를 비교한 도면이다. 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 패턴에서 정방정계 I4/mcm상의 MAPbI₃ 피크가 관찰됨에 따라, 실시예 1 및 비교예 1은 페로브스카이트 입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1은 비교예 1 보다 14.4° 및 28.7° 에서 높은 강도의 피크를 나타내었으며, 이는 각각 MAPbI₃의 (110) 및 (220) 면을 의미함에 따라, 실시예 2의 결정 입자는 비교예 1의 결정 입자 보다 (110) 및 (220) 면에 높은 배향성을 가지며 성장된 것을 알 수 있다. 이를 보다 정확하게 비교하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1의 (110) 및 (220) 면의 피크 강도를 (310) 면의 피크 강도로 나눔으로써 계산하였다. 계산 결과, 실시예 1의 I(110)/I(310) 및 I(220)/I(310)의 피크 강도 비는 각각 32.7 및 14.26이며, 비교예 1의 I(110)/I(310) 및 I(220)/I(310)의 피크 강도 비는 각각 3.35 및 1.46으로, 실시예 1의 I(110)/I(310) 및 I(220)/I(310)의 피크 강도 비가 비교예 1의 I(110)/I(310) 및 I(220)/I(310)의 피

크 강도 비 보다 약 10배 가량 높음에 따라 실시예 1은 비교예 1 보다 높은 배향성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0153] 이러한 실시예 1의 높은 배향성은 2D-XRD 분석을 통해 보다 자세하게 확인할 수 있다. 도 2의 (b) 및 (c)는 각각 실시예 1 및 비교예 1의 2D-XRD 분석 결과이다. 도시된 바와 같이, 실시예 1은 14.4° 및 28.7° 에서 두 개의 밝은 점 모양의 스팟 패턴이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 14.4° 및 28.7° 에서 관찰되는 두개의 밝은 점은 MAPbI₃ 페로브스카이트 상의 (110) 및 (220) 면에 각각 상응하는 것으로, 앞선 XRD 결과와 일치하며, 이로부터 실시예 2는 기판과 수직인 (110) 및 (220) 방향을 따라 단결정과 유사한 페로브스카이트 결정으로 성장되었음을 알 수 있다. 반면, 비교예 1은 14.4°, 28.7° 및 31.9° 에서 고리형이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 14.4°, 28.7° 및 31.9° 에서 관찰되는 고리형 패턴은 각각 MAPbI₃ 페로브스카이트 상의 (110), (220) 및 (310) 면에 상응하는 것으로, 이로부터 비교예 1은 불규칙하게 배향된 다결정의 페로브스카이트 결정으로 성장되었음을 알 수 있다.

[0154] 이러한 실시예 1 및 비교예 1의 결정성 및 배향성에 대한 차이는 비용매 온도에 따른 페로브스카이트 결정의 핵 성장 속도의 차이에 의한 것으로 사료되며, 이러한 핵 성장을 보다 정교하게 제어하기 위하여, 전구체 용해를 위한 혼합용매(DMF:NMP)의 조성을 조정하였으며, 그에 따른 결과를 도 3 및 도 4에 도시하였다.

[0155] 도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 미세구조 분석 결과이다. 도 3의 (a) 및 (c)는 실시예 1(비용매 온도=0°C, NMP:DMF 부피비=6:5)의 상면 및 단면 SEM 사진이며, 도 3의 (b) 및 (d)는 실시예 2(비용매 온도=0°C, NMP:DMF 부피비=9:2)의 상면 및 단면 SEM 사진이다. 도시된 바와 같이, 실시예 1의 평균 입자 크기는 약 330 nm이며, 실시예 2의 평균 입자 크기는 약 400 nm임을 알 수 있다. 동일한 온도의 비용매를 이용함에도 불구하고 평균 입자 크기가 상이한 이유는 혼합용매의 조성 차에 기인되는 것으로 사료된다. 상세하게, 20 ° C에서 DMF 및 NMP의 동점도는 각각 0.92 및 1.80 mPa · s으로, 페로브스카이트 용액에 포함되는 혼합용매 중 고비점인 NMP의 부피비가 높을수록 페로브스카이트 용액의 확산계수는 감소함에 따라 비용매에 의해 습윤 막으로부터 용매가 추출되는 속도가 감소되어 페로브스카이트의 결정핵 성장 속도가 지연되는 것으로 사료된다.

[0156] 도 4의 (a)는 실시예 1 및 실시예 2의 XRD 분석 결과를 비교한 도면이며, 도 4의 (b)는 실시예 2의 2D-XRD 분석 결과이다. 도시된 바와 같이, 실시예 2의 I(110)/I(310) 및 I(220)/I(310)의 피크 강도 비는 각각 30.7 및 13.3으로, 실시예 2의 I(110)/I(310)의 피크 강도 비는 실시예 1 보다 약 1.71배 향상된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 실시예 2가 실시예 1 보다 기판과 수직인 (110) 및 (220) 방향에 따른 우선 배향성이 개선된 것을 알 수 있다. 한편, 2D-XRD 분석 결과를 통해 실시예 2는 14.4° 및 28.7° 에서 관찰되는 두개의 밝은 점이 관찰되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 도 2의 (b)의 결과와 일치하는 것으로, 실시예 2 역시 기판과 수직인 (110) 및 (220) 방향으로 배향되어 있으며, 단결정과 유사한 페로브스카이트 결정으로 구성되어 있음을 시사한다.

[0157] 그러나 도시하지는 않았으나, 혼합용매 중 고비점 용매인 NMP의 부피비가 9를 초과할 경우에는, 페로브스카이트 용액의 점도가 극도로 증가하여, 페로브스카이트 결정핵의 성장을 방해함에 따라 페로브스카이트 화합물 막에서 요철이 발생될 위험이 있다. 따라서, 높은 결정성 및 배향성을 가지는 측면에서, 혼합용매의 점도가 1.2 mPa · s 이상 2.0 mPa · s 이하가 되도록 혼합용매의 부피비를 조절하는 것이 바람직하다.

[0158] 도 5는 n-i-p 구조의 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cells, PSC)의 모식도 및 실시예 3의 PSC의 단면 SEM 사진이다. 도시된 바와 같이, 실시예 3은 1.1 mm 두께의 glass 기판, 300 nm 두께의 ITO 투명전극, 20 nm 두께의 전자전달층(도면에서, SnO₂ NPs), 600 nm 두께의 페로브스카이트 화합물 막(도면에서, CH₃NH₃PbI₃), 250 nm 두께의 정공전달층(도면에서, Spiro-OMeTAD+P3HT) 및 80 nm 두께의 Au 전극으로 구성된 페로브스카이트 태양 전지임을 확인할 수 있다.

[0159] 도 6의 (a)는 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 음의 전압 스캔 전류밀도-전압 그래프를 도시한 도면이다. 도시된 바와 같이, 실시예 3의 PSC는 18.50 %의 챔피언 PCE, 21.01 mA cm⁻²의 단락전류밀도(J_{sc}), 1.10 V의 개방 회로 전압(V_{oc}) 및 80.13 %의 충전계수(FF)를 보이며, 비교예 2의 PSC는 16.48%의 챔피언 PCE, 20.68 mA cm⁻²의 J_{sc}, 1.05V의 V_{oc} 및 75.74%의 FF를 보임을 알 수 있다.

[0160] 도 6의 (b)는 실시예 3 및 비교예 2의 외부양자효율(EQE) 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도시된 바와 같이, EQE 그래프로부터 산출된 실시예 3 및 비교예 2의 누적 전류밀도(integrated J_{sc}) 값은 각각 20.50 및 21.20 mA cm⁻²으로, 이는 도 6의 (a)에 도시된 음의 전압 스캔 J-V에서 얻은 결과와 일치함을 알 수 있다.

- [0161] 도 6의 (c)는 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 광전변환효율(PCE)을 도시한 도면으로, PCE는 J-V 곡선에서 대략 최대 전력 점에 해당하는 정전압에서 100초 동안 측정되었다. 도시된 바와 같이, 실시예 3의 PSC는 0.926 V의 정전압에서 18.13%의 안정화된 PCE를 나타낸 반면, 비교예 2의 PSC는 0.832 V의 정전압에서 PCE는 초기 14.20%에서 12.92%로 점차 감소하는 것으로 나타났다.
- [0162] 도시하지는 않았으나, 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 광기전특성 분석(J-V, EWE, PCE)을 23회 추가 반복하여 측정하였으며, 그 결과 도 6의 광기전특성 분석 결과와 거의 일치함을 확인하였다.
- [0163] 결과를 통해 알 수 있듯이, 저온의 비용매를 통해 제조된 실시예 1의 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 실시예 3의 PSC의 챔피언 PCE, Jsc, FF 및 Voc은 비교예 1의 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 비교예 2의 PSC 보다 모두 우수함을 알 수 있다. 이러한 실시예 3 및 비교예 2의 PSC 성능(광기전특성)의 차이는 각각의 광 흡수층으로 포함되어 있는 페로브스카이트 화합물 막의 특성에 기인한 것이다. 상세하게, 실시예 3에 포함되어 있는 페로브스카이트 화합물 막은 강한 우선 배향성을 가져, 보다 높은 Voc 및 FF를 가지며, 이러한 높은 Voc 및 FF으로 인해 향상된 PEC를 가진다.
- [0164] 도 7의 (a) 및 (b)는 비교예 2 및 실시예 3의 PSC의 공간 전하 제한된 전류 (SCLC) 분석 결과이다. 이때, J-V 곡선은 $J \propto V^n$ 의 관계식에서 n의 값에 따라 각각 세 가지의 영역으로 구분된다. 상세하게, n=1(파란색 선)인 전압이 증가할수록 전류밀도가 선형적으로 증가하는 영역(Ohmic), n>3(녹색 선)인 트랩전하에 의해 제한되는 영역(Trap-filled limit) 및 n=2(노란색 선)인 공간전하에 의해 제한되는 영역(child)이다. 결과를 통해, 실시예 3의 PSC의 경우, Ohmic 영역과 Trap-filled limit의 교차점에서의 전압인 트랩-충전 한계 전압(V_{TF})은 0.82 V이며, V_{TF}을 통해 산출된 페로브스카이트 막의 결함 밀도는 $1.16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 임을 확인하였으며, 비교예 2의 PSC의 경우, V_{TF}는 0.29 V이며, 페로브스카이트 막의 결함 밀도는 $4.11 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 임을 확인하였다. 따라서, 저온의 비용매에 의해 성장된 조대한 입자로 구성된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 실시예 3의 PSC는 트랩 밀도(결함 밀도)가 낮아 페로브스카이트 화합물 막 내에 트랩에 의한 전자 트래핑이 거의 존재하지 않아, 보다 향상된 태양전지 성능(Voc 및 FF)을 가지는 것으로 해석될 수 있다.
- [0165] 실시예 3의 FF 값이 향상된 이유를 보다 명확하게 확인하기 위하여, 실시예 3 및 비교예 2의 PSC에 대한 정상상태의 광발광(PL) 및 시간-분해 광발광(TRPL) 분석을 수행하였으며, 각각 도 7의 (c), (d) 및 (e)에 도시하였다.
- [0166] 도 7의 (c)는 실시예 3 및 비교예 2의 PSC의 정공전달층의 존재 유무에 따른 정상상태의 광발광(PL) 분석 결과이다. 이때, 도면에서 정공전달층(HTL)의 존재 유무에 따른 실시예 3 및 비교예 2의 PSC는 각각 Cold-bathed with spiro(비용매 온도=0°C/HTL 포함), Cold-bathed w/o spiro(비용매 온도=0°C/HTL 불포함), Ambient-bathed with spiro(비용매 온도=20°C/HTL 포함) 및 Ambient-bathed w/o spiro(비용매 온도=20°C/HTL 불포함)으로 구분하여 기재하였다. 도시된 바와 같이, 실시예 3 및 비교예 2의 PSC는 HTL의 유무에 관계없이 약 770 nm에서 명확한 PL 방출을 확인할 수 있었다. 특히, HTL를 불포함할 경우, 저온의 비용매를 통해 제조된 실시예 1의 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 실시예 3의 PSC는 비교예 2의 PSC 보다 약 2배 더 강한 발광 피크를 나타내는 것을 알 수 있는데, 이는 저온의 비용매를 이용함에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 낮은 결함 밀도(트랩 밀도)에 기인된 것으로, 이는 트랩이 없이 치밀한 페로브스카이트 화합물 막과 HTL의 계면에서는 여기된 전하들의 수집시 재결합에 의해 소멸되는 전하가 감소됨에 따라 전하수집효율이 개선되기 때문이다. 한편, HTL를 포함하는 실시예 3의 PSC는 현저하게 감소된 가장 낮은 PL 방출을 보이는 것을 확인할 수 있는데, 이는 실시예 3에 포함되는 페로브스카이트 화합물 막의 강한 우선 배향성에 기인한 것으로, 우선 배향된 페로브스카이트 화합물 막과 HTL의 계면에서는 빠른 탈여기(quenching)가 발생하여 발광이 감소되었기 때문이다. 이를 통해, 우선 배향성을 가지는 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 실시예 3은 빠른 탈여기 특성을 가져 전하 캐리어를 효과적으로 추출 할 수 있음에 따라 우수한 전하 수송율을 가질수 있어 향상된 FF를 가질수 있음을 시사한다.
- [0167] 도 7의 (d)는 HTL를 불포함하는 실시예 3 및 비교예의 TRPL 스펙트럼(PL 소멸 곡선)이고, 도 7의 HTL를 포함하는 실시예 3 및 비교예의 TRPL 스펙트럼(PL 소멸 곡선)이다. 도시된 바와 같이, PL 소멸 곡선은 빠르게 감소하는 성분과 느리게 감소하는 성분으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이에, PL 소멸시간은 이중지수함수인 $I(t)=A_1 \exp(-t/\tau_1)+A_2 \exp(-t/\tau_2)$ 을 이용하여 캐리어의 빠른 소멸시간 τ_1 과 느린 소멸시간 τ_2 으로 피팅되었으며, 이를 표 2에 도시하였다. 이때, I(t)는 시간에 따른 방출 강도(emission intensity)이며, A₁ 및 A₂는 상대 진폭이다.

표 2

구분		A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (ns)
w/o HTL	Cold-bathed	83.75	3.79	16.25	46.23
	Ambient-bathed	76.11	3.23	23.89	22.14
With HTL	Cold-bathed	91.36	2.20	8.340	35.16
	Ambient-bathed	83.46	2.63	16.54	19.99

[0168]

[0169]

[0170]

[0172]

[0173]

결과를 통해 알 수 있듯이, 모든 시료의 운반체 수명시간은 빠른 소멸시간 τ_1 의 PL 진폭이 느린 소멸시간 τ_2 보다 우세하게 나타남을 알 수 있다. 또한, HTL을 불포함 하는 경우 보다 HTL을 포함하는 경우에 보다 짧은 PL 소멸시간을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 HTL 층이 존재함에 따라 정공전달층에서 전하 캐리어를 효과적으로 추출할 수 있기 때문이다. 특히, 저온의 비용매를 통해 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 실시예 3의 PSC의 경우에는 주위온도의 비용매를 통해 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 비교예 2 보다 훨씬 짧은 PL 소멸 시간을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 상술한 바와 같이, 실시예 3의 PSC의 결합 밀도가 보다 낮음에 따라 보다 효과적으로 전하 캐리어를 추출할 수 있기 때문이다. 이러한 실시예 3의 짧은 PL 시간은 여기된 전하들의 수집시 재결합에 의해 소멸되는 전하를 감소시킴에 따라, 전하 수집 효율을 향상시킬 수 있어, 보다 향상된 태양전지 성능을 가지는 것으로 사료된다.

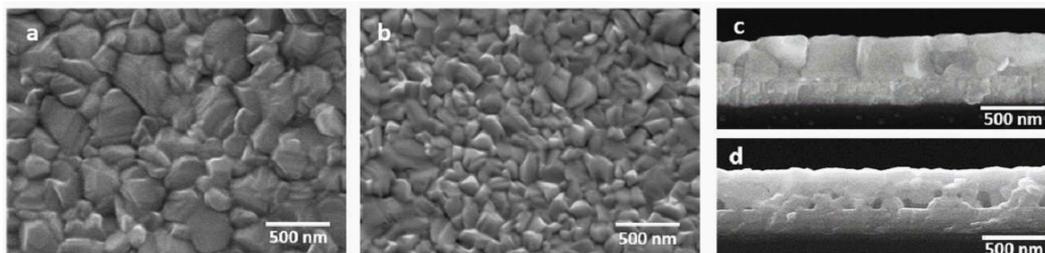
도 8의 (a)는 실시예 4의 대면적($8 \times 10 \text{ cm}^2$) PSC의 디지털 사진이며, 도 8의 (b)는 실시예 4의 단면 SEM 분석 결과이며, 도 8의 (c)는 실시예 4의 표면 프로파일이며, 도 8의 (d)는 실시예 4의 PSC를 소면적($2 \times 2 \text{ cm}^2$)의 서브 셀로 나누어 측정된 실시예 4의 광기전특성 분석 결과이며, 도 8의 (e)는 비교예 3의 대면적($8 \times 10 \text{ cm}^2$)의 PSC를 소면적($2 \times 2 \text{ cm}^2$)의 서브 셀로 나누어 측정된 비교예 3의 광기전특성 분석 결과이다. 도 8의 (b) 및 (c)를 통해 알 수 있듯이, 실시예 4의 페로브스카이트 화합물 막은 약 620 nm의 균일한 두께를 가지며, 핀홀 없이 매우 치밀하게 제조된 것을 확인할 수 있다. 도 8의 (d) 및 (e)를 통해 알 수 있듯이, 실시예 4의 서브 셀에서 평균 PCE는 $16.25 \pm 0.8\%$ 이며, 비교예 3의 $9.27 \pm 3.47\%$ 임을 확인할 수 있다. 이에, 실시예 4의 PSC는 전체 영역에 걸쳐 성능 편차가 거의 없으며, 우수한 태양전지 성능을 가지는 반면, 비교예 4의 PSC는 전체 영역에 걸쳐 성능 편차가 크고, 매우 낮은 태양전지 성능을 가지는 것을 알 수 있다.

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.

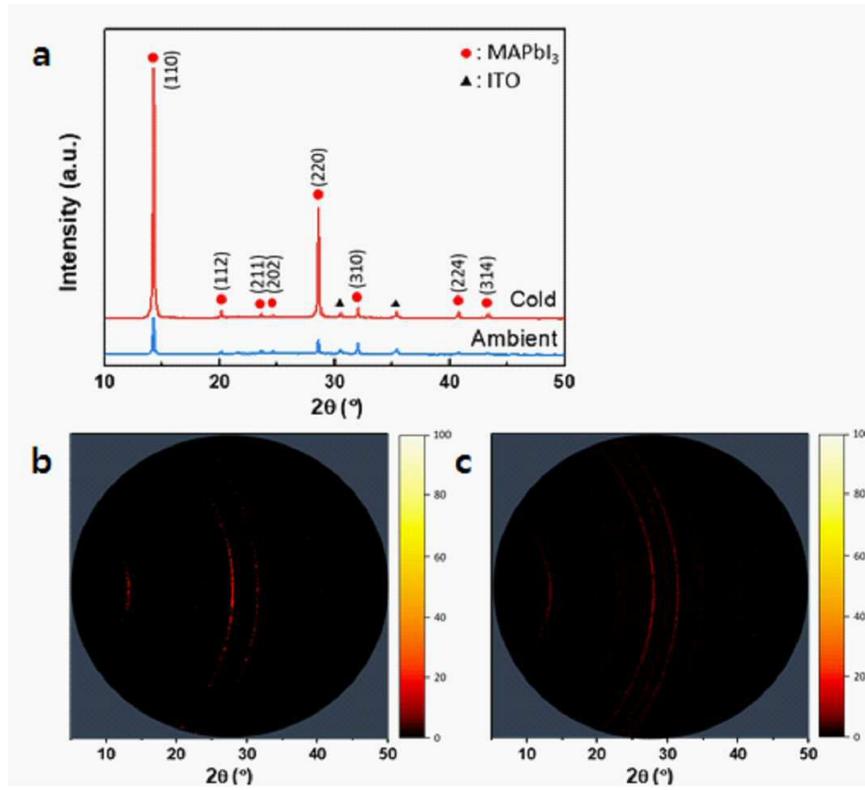
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

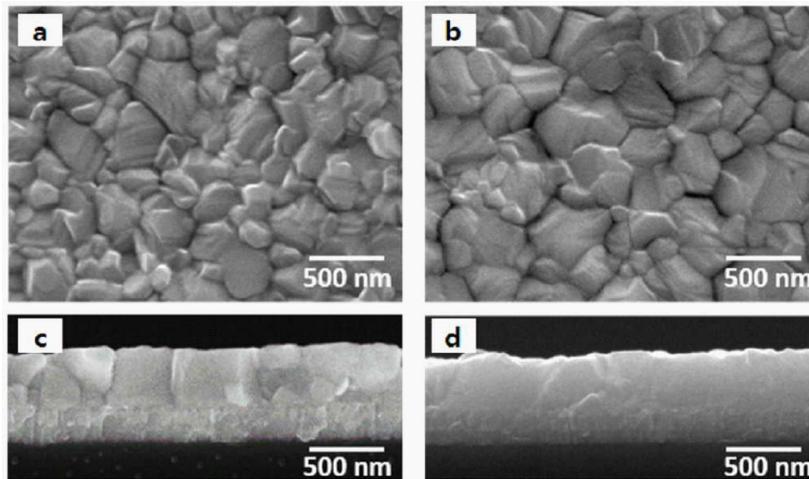
도면1



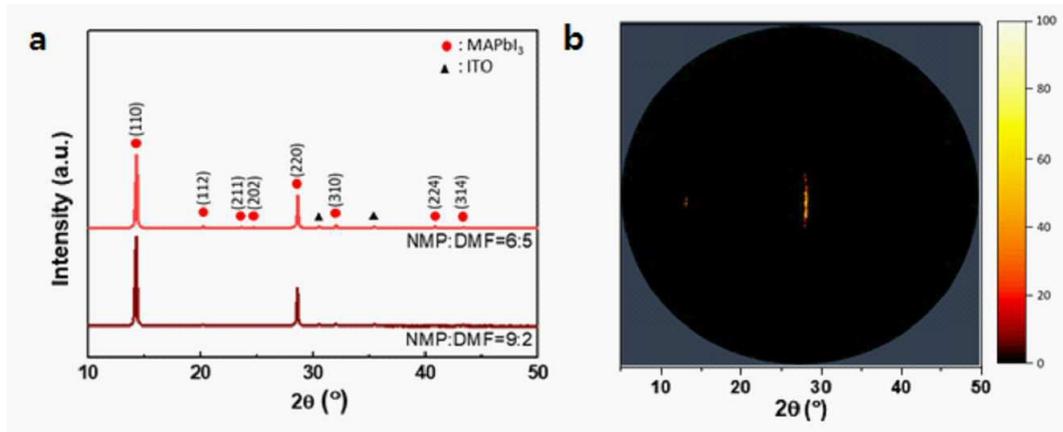
도면2



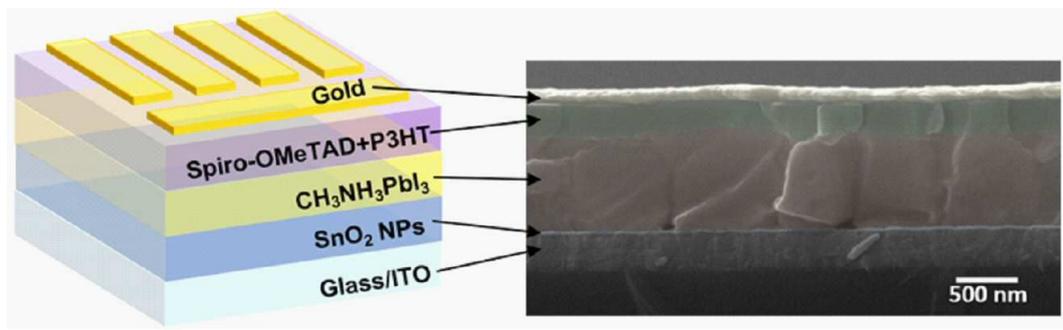
도면3



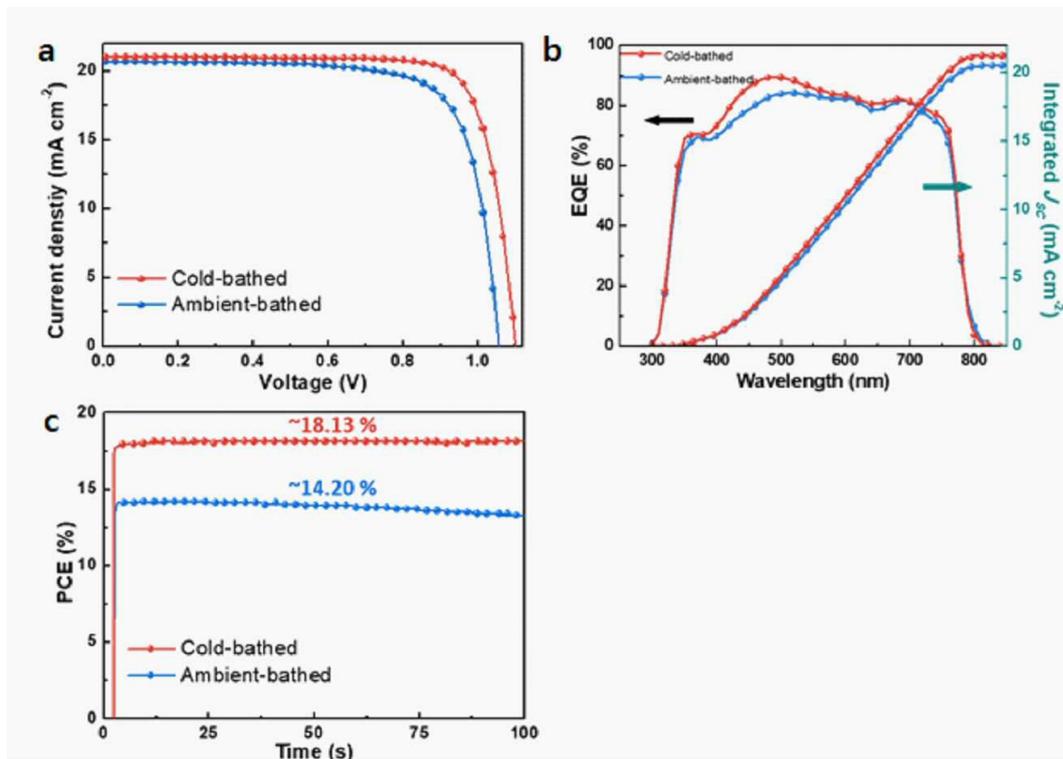
도면4



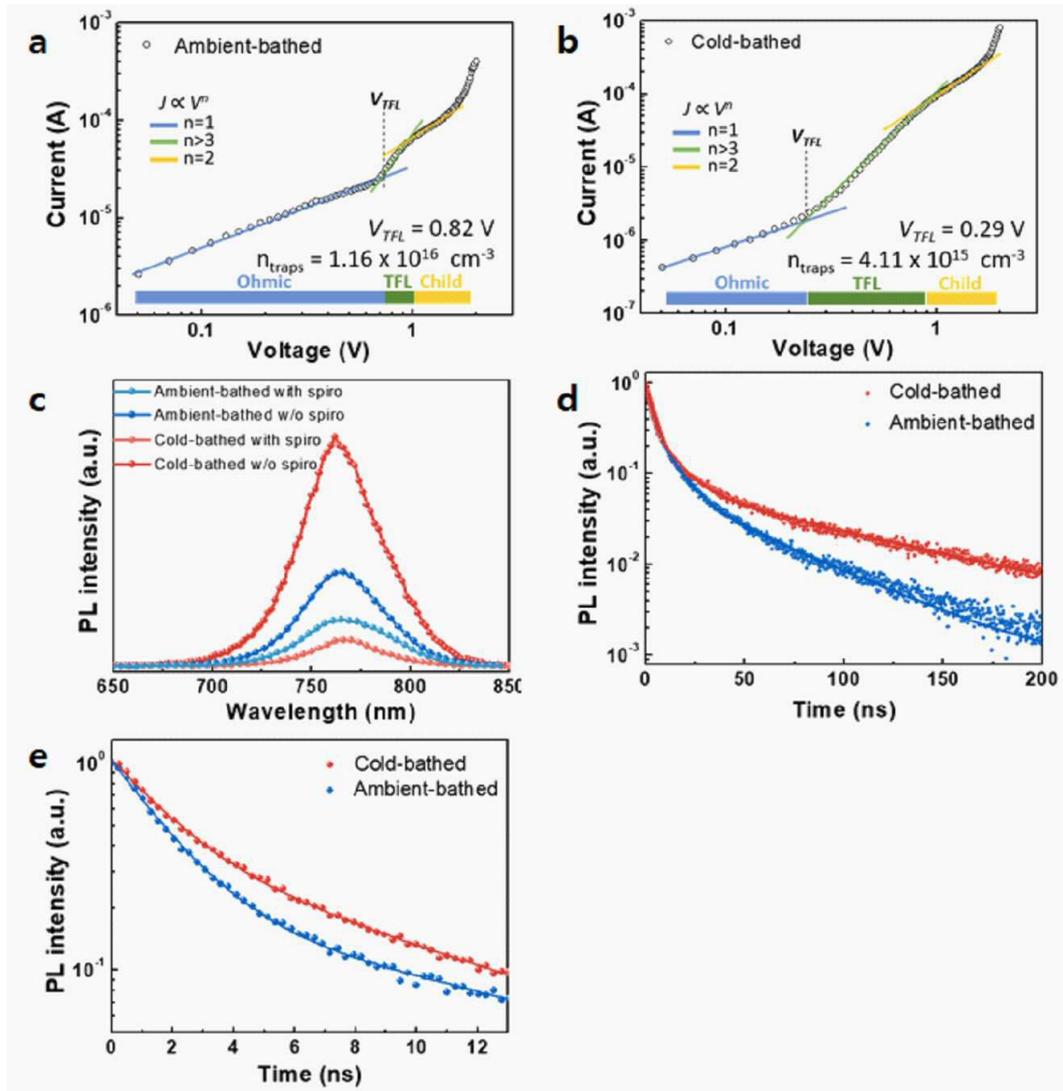
도면5



도면6



도면7



도면8

