

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 2월 11일 (11.02.2021)



WIPO PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/025519 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0216 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/010471

(22) 국제출원일:

2020년 8월 7일 (07.08.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0096837 2019년 8월 8일 (08.08.2019) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 임상혁 (IM, Sang Hyuk); 18482 경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호, Gyeonggi-do (KR).
허진혁 (HEO, Jin Hyuck); 02841 서울시 성북구 안암로 145, 신공학관 732호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울시 송파구 법원로 127 문정대명벨리온 15층 1501호 및 1502호, Seoul (KR).

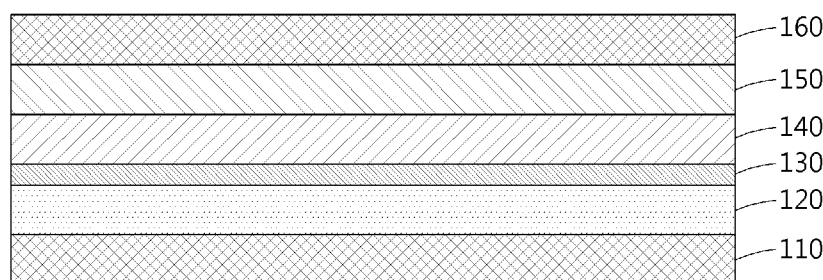
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: PEROVSKITE PHOTOELECTRIC ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법

100



(57) Abstract: Disclosed are a perovskite photoelectric element and a method for manufacturing same. A perovskite photoelectric element according to an embodiment of the present invention comprises: a first electrode; a hole transport layer; a perovskite layer formed on the hole transport layer and formed of a first perovskite compound; an electron transport layer; a second electrode; and a graded-wall formed between the hole transport layer and the perovskite layer and formed of a second perovskite compound, wherein the first perovskite compound and the second perovskite compound are represented by following chemical formula 1, and the graded-wall inhibits the movement of anions contained in the perovskite layer. [Chemical formula 1] $A_aM_bX_c$ (in chemical formula 1, A is a monovalent cation, M is a divalent or trivalent metal cation, X is a monovalent anion, $a + 2b = c$ when M is a divalent metal cation, $a + 3b = c$ when M is a trivalent metal cation, and a, b, and c are natural numbers.)

(57) 요약서: 본 발명은 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극; 정공 전달층; 상기 정공 전달층 상에 형성되고, 제1 페로브스카이트 화합물로 형성된 페로브스카이트 층; 전자 전달층; 제2 전극; 및 상기 정공 전달층 및 상기 페로브스카이트 층 사이에 형성되고, 제2 페로브스카이트 화합물로 형성된 경사 벽(graded-wall)을 포함하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 및 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되고, 상기 경사 벽은 상기 페로브스카이트 층에 포함된 음이온의 이동을 억제하는 것을 특징으로 한다. [화학식 1] $A_aM_bX_c$ (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 $a + 2b = c$, M이 3가의 금속 양이온일 때 $a + 3b = c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)

[다음 쪽 계속]

WO 2021/025519 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수
하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 페로브스카이트 태양전지는 전기적 특성이 좋은 AMX_3 (A는 양이온, M은 금속 양이온, X는 음이온)형 큐빅 구조의 페로브스카이트 물질을 광활성층으로 사용하는 태양전지이다.
- [3] 페로브스카이트 태양전지는 실리콘 태양전지보다 쉽고 저렴하게 제작할 수 있으며, 실리콘 태양전지의 광전환 효율(약 25%)에 근접한 세계 최고 효율(22.7%)의 페로브스카이트 태양전지가 개발되었다.
- [4] 하지만 기존의 페로브스카이트 발광소자는 1000시간 이상 사용하면 전지의 광전환 효율이 급격히 떨어지는 문제점이 있었다.
- [5] 이는 페로브스카이트 발광소자의 광활성층을 구성하는 요오드 이온들이 전극 아래 계면에 쌓이기 때문인 것으로 밝혀졌다.(서울대 전기정보공학부 이창희 교수팀)
- [6] 이러한 내구성 문제를 해결하기 위해 고내구성 PLED에 대한 연구가 진행되고 있으나, 이러한 PLED를 개발하는 것은 매우 어려운 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 실시예는 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 경사 벽을 형성함으로써, 페로브스카이트층 내의 음이온이 다른 층으로 이동하는 것을 방지하여 페로브스카이트 광전소자의 발광수명을 향상시키는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [8] 본 발명의 실시예는 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 페로브스카이트층보다 큰 음이온 농도를 가지는 경사 벽을 형성하여, 페로브스카이트 화합물의 음이온의 이동을 억제함으로써 페로브스카이트 광전소자의 내구성을 향상시키는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [9] 본 발명의 실시예는 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 크기보다 작은 공극을 가지는 경사 벽을 형성하여, 페로브스카이트 화합물의 음이온의 이동을 억제함으로써 페로브스카이트 광전소자의 내구성을 향상시키는 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [10] 본 발명의 실시예는 동일한 휘도에서 기존의 페로브스카이트 광전소자보다 발광수명이 길어 내구성이 향상된 페로브스카이트 광전소자 및 이의

제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성된 정공 전달층; 상기 정공 전달층 상에 제1 페로브스카이트 화합물로 형성된 페로브스카이트층; 상기 페로브스카이트층 상에 형성된 전자 전달층; 상기 전자 전달층 상에 형성된 제2 전극; 및 상기 정공 전달층 및 상기 페로브스카이트층 사이에 제2 페로브스카이트 화합물로 형성된 경사 벽(graded-wall)을 포함하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 및 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며, 상기 경사 벽은 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동을 억제하는 것을 특징으로 한다.
- [12] [화학식 1]
- [13] $A_aM_bX_c$
- [14] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 $a+2b=c$, M이 3가의 금속 양이온일 때 $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
- [15] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 따르면, 상기 경사 벽의 음이온의 농도가 상기 페로브스카이트층의 음이온의 농도보다 커서 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동이 억제될 수 있다.
- [16] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 따르면, 상기 경사 벽의 공극(void)의 크기는 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 크기보다 작아 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동이 억제될 수 있다.
- [17] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 따르면, 상기 경사 벽은 금속 칼코겐 화합물, 금속 산화물, 금속 할라이드 및 금속 박막을 포함하는 무기 박막과, 그래펜 박막, 고분자 박막, 가교 고분자 박막 및 단분자 박막을 더 포함하는 유기 박막 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 따르면, 상기 경사 벽의 두께는 0.5nm 내지 100 μ m 일 수 있다.
- [19] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광전소자의 발광수명(T_{90} , at 100cd/m²)은 2,000시간 내지 200,000,000시간일 수 있다.
- [20] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은, 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 상기 정공 전달층 상에 제2 페로브스카이트 화합물로 경사 벽(graded-wall)을 형성하는 단계; 상기 경사 벽 상에 제1 페로브스카이트 화합물로 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 전자 전달층을 형성하는 단계; 및 상기 전자 전달층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 및 상기 제2 페로브스카이트

화합물은 하기 화학식 1로 표시되며, 상기 경사 벽은 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동을 억제하는 것을 특징으로 한다.

[21] [화학식 1]

[22] $A_aM_bX_c$

[23] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 $a+2b=c$, M이 3가의 금속 양이온일 때 $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)

[24] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 따르면, 상기 경사 벽은 상기 정공 전달층 상에 상기 제2 페로브스카이트 화합물이 스프레이 코팅(spray coating)되어 형성될 수 있다.

[25] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 따르면, 상기 스프레이 코팅은 0.1초 내지 100,000초 동안 수행될 수 있다.

[26] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 따르면, 상기 스프레이 코팅이 수행되는 시간에 따라 상기 경사 벽의 두께가 조절될 수 있다.

[27] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 따르면, 상기 경사 벽의 두께는 0.5nm 내지 100 μ m일 수 있다.

발명의 효과

[28] 본 발명의 실시예에 따르면, 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 경사 벽을 형성함으로써, 페로브스카이트층 내의 음이온이 다른 층으로 이동하는 것을 방지하여 페로브스카이트 광전소자의 발광수명을 향상시킬 수 있다.

[29] 본 발명의 실시예에 따르면, 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 페로브스카이트층보다 큰 음이온 농도를 가지는 경사 벽을 형성하여, 페로브스카이트 화합물의 음이온의 이동을 억제함으로써 페로브스카이트 광전소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[30] 본 발명의 실시예에 따르면, 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 크기보다 작은 공극을 가지는 경사 벽을 형성하여, 페로브스카이트 화합물의 음이온의 이동을 억제함으로써 페로브스카이트 광전소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[31] 본 발명의 실시예에 따르면, 동일한 휘도에서 기존의 페로브스카이트 광전소자보다 발광수명이 길어 페로브스카이트 광전소자의 내구성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 구조를 도시한 단면도이다.

[33] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 도시한 순서도이다.

[34] 도 3a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 평면에서 촬영한

전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지이다.

[35] 도 3b는 본 발명의 실시예 1에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 평면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[36] 도 3c는 본 발명의 실시예 2에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 평면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[37] 도 3d는 본 발명의 실시예 3에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 평면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[38] 도 4a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[39] 도 4b는 본 발명의 실시예 1에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[40] 도 4c는 본 발명의 실시예 2에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[41] 도 4d는 본 발명의 실시예 3에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[42] 도 5a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포(compositional depth profile)를 도시한 TOF-SIMS(time-of-flight secondary ion mass spectroscopy) 그래프이다.

[43] 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

[44] 도 5c는 본 발명의 실시예 2에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

[45] 도 5d는 본 발명의 실시예 3에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

[46] 도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다.

[47] 도 7a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 시간에 따른 휘도 변화를 도시한 그래프이다.

[48] 도 7b는 본 발명의 실시예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자의 시간에 따른 휘도 변화를 도시한 그래프이다.

[49] 도 8a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 초기 상태($t=0h$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

[50] 도 8b는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 최종 상태($t=100h$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

[51] 도 9a는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 초기 상태($t=0h$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS

그래프이다.

- [52] 도 9b는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 최종 상태($t=100h$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [53] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [54] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [55] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [56] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [57] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [58] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [59] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [60] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

- [61] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [62] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 구조를 도시한 단면도이다.
- [63] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)는 기판(미도시), 제1 전극(110), 제1 전극(110) 상에 형성된 정공 전달층(120), 정공 전달층(120) 상에 제1 페로브스카이트 화합물로 형성된 페로브스카이트층(140), 페로브스카이트층(140) 상에 형성된 전자 전달층(150), 전자 전달층(150) 상에 형성된 제2 전극(160), 정공 전달층(120) 및 페로브스카이트층(140) 사이에 제2 페로브스카이트 화합물로 형성된 경사 벽(graded-wall) (130)을 포함한다.
- [64] 상기 기판은 무기물 기판 또는 유기물 기판이 사용될 수 있다.
- [65] 무기물 기판은 유리, 석영(Quartz), Al_2O_3 , SiC, Si, GaAs 또는 InP로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [66] 유기물 기판은 케톤 호일, 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP)로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [67] 무기물 기판 및 유기물 기판은 광이 투과되는 투명한 소재로 이루어지는 것이 더욱 바람직하고, 통상적으로 기판은 전면 전극 상에 위치할 수 있는 기판이면 사용 가능하다. 유기물 기판을 도입하는 경우, 전극의 유연성을 높일 수 있다.
- [68] 제1 전극(110)은 기판 상에 위치하며 전도성 전극, 특히 광의 투과를 향상시키기 위해 투명 전도성 전극이 바람직하다. 예를 들어, 제1 전극(110)은 광이 수광되는 측에 구비되는 전극인 전면전극에 해당할 수 있다.
- [69] 제1 전극(110)은 예를 들어, 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO), 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [70] 바람직하게는, 제1 전극(110)은 페로브스카이트층(140)의 최고준위 점유

분자궤도(HOMO; highest occupied molecular orbital) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 일함수가 크면서 투명한 전극인 ITO를 포함할 수 있다.

- [71] 제1 전극(110)은 기판 상에 열기상증착(thermal evaporation), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 진공증착(vacuum deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition) 등의 방법으로 형성될 수 있다.
- [72] 또한, 제1 전극(110)은 OMO (O = organic (유기물) 또는 metal oxide (금속산화물), M = metal (금속)) 구조의 투명 전도성 전극을 포함할 수 있다.
- [73] 실시예에 따라서, 제1 전극(110)은 면 저항이 $1 \Omega/\text{cm}^2$ 내지 $1000 \Omega/\text{cm}^2$ 이며, 투과율은 80 % 내지 99.9 %일 수 있다.
- [74] 제1 전극(110)의 면 저항이 $1 \Omega/\text{cm}^2$ 미만일 경우, 투과율이 저하되어 투명전극으로 사용이 어렵고, $1000 \Omega/\text{cm}^2$ 초과일 경우, 면 저항이 높아 소자의 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [75] 또한 제1 전극(110)의 투과율이 80% 미만일 경우 광 추출이나 빛의 투과가 낮아 소자의 성능이 저하되는 단점이 있고, 99.9% 초과일 경우, 면 저항이 높아 소자의 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [76] 정공 전달층(120)은 도 1a에 도시된 바와 같이 제1 전극(110)과 페로브스카이트층(140) 사이에 위치할 수 있다.
- [77] 실시예에 따라서, 정공 전달층(120)은 도 1b에 도시된 바와 같이 제1 전극(110)과 경사 벽(130) 사이에 위치할 수 있다.
- [78] 실시예에 따라서, 정공 전달층(120)은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)가 발광소자로 사용되는 경우, 제1 전극(110)으로부터 주입된 정공을 페로브스카이트층(140)으로 이동시키는 역할을 하고, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)가 태양전지로 사용되는 경우, 페로브스카이트층(140)에서 생성된 정공을 제1 전극(110)으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.
- [79] 정공 전달층(120)은 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, Spiro-MeOTAD ([2,22',7,77'-tetrakis (N,N-dipmethoxyphenylamine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoO_x, VO_x, NiO_x, CuO_x, 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-benzothia diazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD (poly((4,8-diethylhexyloxy))

benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT (poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT (poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT (poly[(2,7-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-cobenzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenyl-amine), 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), PFI(perfluorinated ionomer)와 혼합된 PEDOT:PSS비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α -NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.

- [80] 페로브스카이트층(140)은 정공 전달층(120)과 전자 전달층(150) 사이에 형성될 수 있다.
- [81] 페로브스카이트층(140)을 이루는 제1 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [82] [화학식 1]
- [83] $A_aM_bX_c$
- [84] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 $a+2b=c$, M이 3가의 금속 양이온일 때 $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
- [85] 구체적으로, A는 1가의 유기 양이온, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [86] 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [87] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [88] 반면, 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [89] 1가의 양이온 A가 유기 양이온일 경우 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH₃), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로젠기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH₃) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [90] 1가의 양이온 A가 무기 양이온일 경우 Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Fr⁺, Cu(I)⁺, Ag(I)⁺, Au(I)⁺ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [91] 2가 금속 양이온은 Pb²⁺, Sn²⁺, Ge²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Ti²⁺, Zr²⁺, Hf²⁺, Rf²⁺, In³⁺, Bi³⁺, Co³⁺, Sb³⁺ 및 Ni³⁺중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [92] 실시예에 따라서, 상기 화학식 1의 M이 상기 3가의 금속 양이온일 경우 In³⁺, Bi³⁺, Co³⁺, Sb³⁺, Ni³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Tl³⁺, Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Fe³⁺, Ru³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Ti³⁺ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [93] 구체적으로, M이 2가 금속 양이온인 경우, $a+2b=c$ 일 수 있고, M이 3가 양이온인 경우, $a+3b=c$ 일 수 있다.
- [94] 1가 음이온인 X는 F, Cl, Br, I, BF₄⁻, PF₆⁻ 및 SCN⁻을 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [95] 실시예에 따라서, 제1 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스덴-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.
- [96] 단일 구조의 페로브스카이트 화합물은 상기 화학식 1의 페로브스카이트가 3차원의 단일상을 가지는 것을 뜻하며, 이중 구조의 페로브스카이트 화합물은 (A1)_a(M1)_b(X1)_c 와 (A2)_a(M2)_b(X2)_c 가 교대로 쌓여서 페로브스카이트층(140)을 형성한 것을 말한다.
- [97] 이때, 화학식 (A1)_a(M1)_b(X1)_c 와 (A2)_a(M2)_b(X2)_c에서 A1 및 A2는 동일하거나 서로 다른 1가 양이온이며, M1 및 M2는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1 및 X2는 동일하거나 서로 다른 1가 음이온을 의미한다. 여기서, A1, M1, X1은 A2, M2, X2 와 적어도 1 가지 이상이 다르다.
- [98] 삼중 구조의 페로브스카이트 화합물은 (A1)_a(M1)_b(X1)_c 와 (A2)_a(M2)_b(X2)_c 와 (A3)_a(M3)_b(X3)_c 가 교대로 쌓여서 페로브스카이트 막을 형성한 것이며, 이때 A1,

A2, A3는 동일하거나 서로 다른 1가 양이온이며, M1, M2, M3는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1, X2, X3는 동일하거나 서로 다른 1가 음이온을 의미한다. 여기서 A1, M1, X1 와 A2, M2, X2 및 A3, M3, X3는 적어도 서로 1 가지 이상이 다르다.

- [99] 루돌스텐-포퍼 구조는 $(A1)_a(M1)_b(X1)_c\{(A2)_a(M2)_b(X2)_c\}_n(A1)_a(M1)_b(X1)_c$ 인 구조이며, 이때 n 은 자연수이다.
- [100] 전자 전달층(150)은 페로브스카이트층(140)과 제2 전극(160) 사이에 위치할 수 있다.
- [101] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)가 발광소자로 사용되는 경우, 전자 전달층(150)은 제2 전극(160)으로부터 주입된 전자를 페로브스카이트층(140)으로 이동시킬 수 있고, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)가 태양전지로 사용되는 경우, 페로브스카이트층(140)에서 생성된 전자가 제2 전극(160)으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.
- [102] 전자 전달층(150)은 풀러렌 (fullerene, C60), 풀러렌 유도체, 페릴렌 (perylene), PBi (polybenzimidazole) 및 PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), NDI (Naphthalene diimide) 및 이들의 유도체, TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnSnO₃, 2,4,6-Tris(3-(pyrimidin-5-yl)phenyl)-1,3,5-triazine, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl)benzene, 6,6'-Bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB), Rb₂CO₃ (Rubidium carbonate), ReO₃(Rhenium(VI) oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 상기 풀러렌 유도체는 PCBM ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 또는 PCBCR ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid cholesteryl ester)일 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.
- [103] 다만, 인버티드 구조에서는 전자 전달층(150)으로 TiO₂ 계열이나 Al₂O₃ 계열의 다공성 물질이 주로 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [104] 제2 전극(160)은 통상적으로 사용되는 후면 전극이면 무방하다. 구체적으로, 제2 전극(160)은 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 제2 전극(160) 또한 제1 전극(110)에서 설명한 방법으로 형성될 수 있으므로 중복 설명은 생략한다.
- [105] 제2 전극(160)으로는 페로브스카이트층(140)의 최고준위 점유 분자궤도 (HOMO) 준위로 전자의 주입이 용이하도록 낮은 일함수를 가지며, 내부 반사율이 뛰어난 금속류의 전극이 사용될 수 있다.
- [106] 경사 벽(130)은 정공 전달층(120)과 페로브스카이트층(140) 사이에 형성될 수 있다.

- [107] 경사 벽(130)을 이루는 제2 페로브스카이트 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 것으로서, 페로브스카이트층(140)을 이루는 제1 페로브스카이트 화합물에 포함된 음이온의 이동을 억제할 수 있다.
- [108] 종래 페로브스카이트 발광소자에 따르면, 페로브스카이트 화합물로 이루어진 광활성층에 포함된 음이온이 정전기적 성질에 의해 양극을 향해 이동하면서 전극 계면에 음이온이 축적된다.
- [109] 이렇게 음이온이 전극(특히, 양극)을 향해 이동하면서 양극 상에 형성된 정공 전달층으로 이동하는데, 이는 페로브스카이트 발광소자의 수명을 저하시키는 원인이 된다.
- [110] 따라서, 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온이 정공 전달층(120)으로 이동하는 것을 방지하기 위해 정공 전달층(120)과 페로브스카이트층(140) 사이에 경사 벽(130)을 형성할 수 있다.
- [111] 실시예에 따라서, 경사 벽(130)은 페로브스카이트층(140)보다 음이온의 농도가 커서 음이온의 농도 차이에 의해 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온이 정공 전달층(120)으로 이동하는 것을 억제할 수 있다.
- [112] 구체적으로, 제2 페로브스카이트 화합물의 음이온과 제1 페로브스카이트 화합물의 음이온이 동일할 때 제1 페로브스카이트 화합물의 음이온의 개수보다 제2 페로브스카이트 화합물의 음이온의 개수가 더 많은 경우, 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온의 농도가 경사 벽에 포함된 음이온의 농도보다 작다.
- [113] 이러한 음이온의 농도 차이에 따라 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온은 경사 벽(130)에 의해 정공 전달층(120)으로 이동되지 않는다.
- [114] 예를 들면, 제1 페로브스카이트 화합물이 CsPbBr_3 (AX와 MX_2 가 혼합된 AMX_3 구조)일 경우, 제2 페로브스카이트 화합물은 상기 제1 페로브스카이트 화합물에 AX 또는 MX_2 가 더 첨가되어 음이온(X)의 함량이 증가될 수 있다.
- [115] 구체적으로, $\text{CsPbBr}_3 + n\text{CsBr} = \text{Cs}_{(1+n)}\text{PbBr}_{(3+n)}$ 에서 $n=1$ 이면 Cs_2PbBr_4 , $n=3$ 이면 Cs_4PbBr_6 등이 제2 페로브스카이트 화합물이 될 수 있다.
- [116] 또는 $n\text{CsPbBr}_3 + m\text{PbBr}_2 = \text{Cs}_n\text{Pb}_{(n+m)}\text{Br}_{(3n+2m)}$ (이때 $n=0$ 이상의 정수, m 은 1 이상의 정수)를 이용하여 제2 페로브스카이트 화합물의 화학식을 얻을 수 있다.
- [117] 실시예에 따라서, 경사 벽(130)은 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온의 크기보다 작은 공극(void)을 가져, 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온이 정공 전달층(120)으로 이동하는 것을 억제할 수 있다.
- [118] 즉, 경사 벽(130)은 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온의 크기보다 작은 공극을 가져, 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온이 경사 벽(130)의 공극을 통과하지 못해 상기 음이온이 정공 전달층(120)으로 이동하는 것을 억제할 수 있다.
- [119] 경사 벽(130)은 페로브스카이트층(140)에 포함된 음이온의 크기보다 작은 공극(void)을 가지기 위해서 금속 칼코겐 화합물, 금속 산화물, 금속 할라이드 및

- 금속 박막을 포함하는 무기 박막과, 그래펜 박막, 고분자 박막, 가교 고분자 박막 및 단분자 박막을 포함하는 유기 박막 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [120] 실시예에 따라서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 양이온(A)과 금속 양이온(M) 및 음이온(X)가 적어도 하나 이상이 동일하거나 상이할 수 있다.
- [121] 예를 들어, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 CsPbBr_3 이고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 Cs_4PbBr_6 일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [122] 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 상기 제1 페로브스카이트 화합물보다 음이온의 개수가 많은 것을 제외하고는, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과 동일한 특성을 가지므로 중복 설명은 생략한다.
- [123] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)는 정공 전달층(120)과 페로브스카이트층(140) 사이에 경사 벽(130)이 형성되어 있어, 정공 전달층(120)으로 페로브스카이트 화합물의 음이온 이동을 억제하여 페로브스카이트 광전소자(100)의 발광수명을 향상시킬 수 있다.
- [124] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)의 제조방법을 도 2와 함께 설명하면서 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자(100)를 보다 자세히 설명하도록 한다.
- [125] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 도시한 순서도이다.
- [126] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계(S110), 제1 전극 상에 정공 전달층을 형성하는 단계(S120), 정공 전달층 상에 제2 페로브스카이트 화합물로 경사 벽(graded-wall)을 형성하는 단계(S130), 경사 벽 상에 상기 제1 페로브스카이트 화합물로 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S140), 페로브스카이트층 상에 전자 전달층을 형성하는 단계(S150), 전자 전달층(150) 상에 제2 전극(160)을 형성하는 단계(S160)를 포함할 수 있다.
- [127] 단계 S130은 상기 정공 전달층 상에 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 용액을 도포하여 상기 경사 벽을 형성할 수 있다.
- [128] 실시예에 따라서, 단계 S130 및 단계 S140은 동시에 진행될 수 있다.
- [129] 즉, 단계 S120 이후에 경사 벽이 형성된 페로브스카이트층을 정공 전달층 상에 형성하는 단계가 진행될 수 있다.
- [130] 실시예에 따라서, 단계 S130은 상기 정공 전달층 상에 상기 제2 페로브스카이트 화합물이 포함된 용액을 스프레이 코팅(spray coating) 또는 초음파 스프레이 코팅(ultrasonic spray coating)하여 상기 경사 벽을 형성할 수 있다.
- [131] 실시예에 따라서, 단계 S130 및 단계 S140이 동시에 수행될 경우 제1 페로브스카이트 화합물 및 제2 페로브스카이트 화합물이 포함된 용액을 정공 전달층 상에 스프레이 코팅 또는 초음파 스프레이 코팅할 수 있다.

- [132] 실시예에 따라서, 상기 스프레이 코팅은 정공 전달층 상의 어느 한 지점에 0.1초 내지 100,000초 동안 수행될 수 있다.
- [133] 상기 스프레이 코팅 시간이 0.1 초 미만일 경우, 정공 전달층 상에 제2 페로브스카이트 화합물의 양이 부족하여 균일한 박막 형상의 경사 벽을 형성하기 힘든 문제점이 있다.
- [134] 상기 스프레이 코팅 시간이 100,000초를 초과할 경우, 경사 벽이 매우 두꺼운 후막으로 형성되어 박막을 필요로 하는 LED 또는 태양전지에 적용되기 어려운 문제점이 있다.
- [135] 상기 스프레이 코팅을 이용하여 대면적의 경사 벽 형성을 필요로 할 경우, 0.001m/분 내지 20m/분 의 속도로 스프레이 노즐을 이동시키면서 상기 스프레이 코팅 공정을 수행할 수 있다.
- [136] 상기 스프레이 노즐을 0.001m/분 미만의 속도로 이동시킬 경우 공정 속도가 너무 느린 단점이 있고, 20m/분을 초과할 경우 이동 속도가 과도하게 빨라 편홀이 없는 균일한 경사 벽을 얻기 힘든 단점이 있다.
- [137] 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 용액이 스프레이 노즐에 토출되는 토출량은 0.001ml/분 내지 1000ml/분 일 수 있다.
- [138] 상기 토출량이 0.001ml/분 미만일 경우 스프레이 노즐에서 분무되는 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 용액의 양이 적어 기재에 닿기 전에 용매가 모두 날아가거나 도포되는 양이 적아 공정 시간이 길어지는 단점이 있고, 1000 ml/분을 초과하는 경우 과량의 용액이 도포되어 건조가 어려워 균일한 막을 얻기 힘든 단점이 있다.
- [139] 경사 벽은 스프레이 코팅 시간에 따라 그 두께가 달라질 수 있다.
- [140] 구체적으로, 경사 벽은 스프레이 코팅 시간이 짧으면 두께가 얇고, 스프레이 코팅 시간이 길면 두께가 두꺼울 수 있다.
- [141] 실시예에 따라서, 경사 벽의 두께는 0.5nm 내지 100,000nm일 수 있다.
- [142] 상기 두께가 0.5 nm 미만일 경우 전면에 균일한 두께로 경사 벽을 형성하기 어려운 단점이 있고, 100,000nm를 초과할 경우 박막 형태인 LED 및 태양전지에 사용되기 어려운 문제점이 있다.
- [143] 정공 전달층 상에 형성된 경사 벽은 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동을 억제할 수 있다.
- [144] 구체적으로, 경사 벽은 페로브스카이트층보다 음이온의 농도가 커서 음이온의 농도 차이에 의해 페로브스카이트층에 포함된 음이온이 정공 전달층으로 이동하는 것을 억제할 수 있다.
- [145] 다시 말해, 경사 벽에 포함된 제2 페로브스카이트 화합물의 음이온 농도는 페로브스카이트층에 포함된 제1 페로브스카이트 화합물의 음이온 농도보다 커서, 음이온의 농도 차이에 의해 페로브스카이트층에 포함된 음이온이 정공 전달층으로 이동하는 것을 억제할 수 있으며, 이에 대한 상세한 설명은 상술한 도 1의 설명에서 다루었으므로 중복 설명은 생략한다.

- [146] 실시예에 따라서, 경사 벽은 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 크기보다 작은 공극(void)을 가져, 페로브스카이트층에 포함된 음이온이 정공 전달층으로 이동하는 것을 억제할 수 있으며, 이에 대한 상세한 설명은 상술한 도 1의 설명에서 다루었으므로 중복 설명은 생략한다.
- [147] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 의해 형성된 경사 벽은 페로브스카이트층에 포함된 음이온이 정공 전달층으로 이동하는 것을 억제하여 페로브스카이트 광전소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [148] 이에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 광전소자의 발광수명(T_{90} , at 100cd/m^2)은 2,000시간 내지 200,000,000시간일 수 있다.
- [149] 이하, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자를 제조예에 따라 제조한 후, 비교예 및 실시예를 통하여 페로브스카이트 광전소자의 특성 및 효과를 평가하였다.
- [150] **제조예**
- [151] **1. 재료**
- [152] 패터화된 ITO 유리(인듐이 도핑된 산화 주석, 12Ω)는 하나린텍(HANALINTECH)에서 구입하였고, 세정액(Micro-90)은 CnP 사이언스(CnP Science)로부터 구입하였다.
- [153] 브롬화세슘(CsBr , 99.999%), 브롬화납(PbBr_2 , 99.999%), 브롬화수소산(HBr , 48중량 %), DMSO(dimethylsulfoxide, 99.7%), DMF(N, N- dimethylformamide, 99.8%), PFI (tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6dioxo-4-methyl-7-octenesulfonic acid copolymer, 5중량%) 및 플루오르화리튬(LiF , 99.995%)를 시그마-알드리치 사(Sigma-Aldrich)로부터 구입하였다.
- [154] $\text{TPBi}(2,2',2''-(1,3,5\text{-Benzinetriyl})\text{-tris}(1\text{-phenyl-1-H-benzimidazole}), > 98.0 \%)$ 는 TCI 케미칼 사(TCI Chemicals)로부터 구입하였다.
- [155] 또한, PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PH500)는 클레비오스(CLEVIOS™)에서 구입하였다.
- [156] 메탄올, 에탄올 및 아세톤은 삼천 케미칼(SAMCHUN CHEMICALS)에서 구입하였으며 모든 시약은 정제하지 않고 사용하였다.
- [157] **2. 자기조립 전도성 폴리머층(self-organized conducting polymer, SOCP)의 제조**
- [158] SOCP 용액은 PEDOT : PSS와 PFI를 1 : 11.2의 비율로 혼합한 다음, 소량의 DMSO를 첨가하여 제조하였다.
- [159] SOCP 용액을 세정된 ITO 유리 기판 위에 2000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅한 다음, 15°C 에서 30분 동안 핫 플레이트(hot plate) 상에서 열처리하였다.
- [160] **3. 페로브스카이트 전구체 용액의 제조**
- [161] 먼저, PbBr_2/HBr 용액($3.67\text{g}/8\text{mL}$)과 $\text{CsBr}/\text{H}_2\text{O}$ 용액($2.12\text{g}/3\text{mL}$)을 반응시켜

CsPbBr₃ 페로브스카이트 분말을 제조하였다.

- [162] 용액 내 오렌지색의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 분말을 여과에 의해 회수한 다음, DMSO에 용해시키고 에탄올에 의해 재결정화시킨 후 진공 오븐 내에서 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [163] CsPbBr₃ 페로브스카이트 전구체 용액은 CsPbBr₃ 페로브스카이트 분말(2mmol, 1.160g)을 60°C에서 DMSO(8mL)와 DMF(2mL)의 혼합 용액에 완전히 용해시켜 제조하였다.
- [164] Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액은 CsPbBr₃ 페로브스카이트 분말(0.25mmol, 0.145g)과 CsPbBr₃ 페로브스카이트 분말 (0.5mmol, 0.107g)을 60°C에서 DMSO(10mL)에 완전히 녹인 후 메탄올(1mL)을 더 첨가하여 제조하였다.
- [165] **4. 경사 벽이 형성된 페로브스카이트층의 제조**
- [166] 페로브스카이트 전구체 용액은 대기 중에서 초음파 분무 코팅 시스템에 의해 증착되었다.
- [167] 초음파 분사 노즐은 세라토크(CERATORQ) 사에 의해 제조되었으며, 동작 주파수는 80kHz이다.
- [168] 보텍스 에어 디플렉터(vortex air deflector)는 초음파 스프레이 노즐에 장착되어 페로브스카이트층의 균일성과 도포성을 향상시켰다.
- [169] 페로브스카이트 전구체 용액은 시린지 펌프(KDS 100, KD Scientific) (CsPbBr₃ 페로브스카이트 전구체 용액: 0.7mL/분, Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액: 1.0mL/분)에 의해 초음파 분무 노즐에 직접 공급되었다.
- [170] 기관 상에 페로브스카이트 전구체 용액의 액적을 운반하기 위한 캐리어 가스로서 N₂ 가스를 사용하였다.
- [171] N₂ 가스의 압력 및 노즐과 기관의 거리는 각각 7psi 및 50mm로 설정되었고 모든 증착 과정에 대해 일정하게 유지되었으며, 증착 온도는 150°C였다.
- [172] **5. 페로브스카이트 광전소자의 제조**
- [173] 패터화된 ITO 유리 기관(ITO 기관 = 25mm X 25mm, 에칭 면적 = 10mm X 25mm)을 세정 용액, 탈이온수, 아세톤 및 에탄올로 순차적으로 세척한 다음 압축 N₂ 가스로 건조시켰다.
- [174] 세정된 ITO 유리 기관을 1분 동안 아르곤(Ar) 플라즈마 처리하여 유기 잔류물을 제거하고 표면을 친수성으로 만들었다.
- [175] 표면이 친수성화된 ITO 유리 기관 상에 SOCP 용액을 스핀 코팅한 후 어닐링하여 정공 전달층을 형성하였다.
- [176] 정공 전달층 상에 Cs₄PbBr₆ 경사 벽 및 CsPbBr₃ 페로브스카이트층이 초음파 분무 코팅 시스템에 의해 형성되었다.
- [177] 페로브스카이트층 및 경사 벽의 두께는 스프레이 코팅 시간(CsPbBr₃=300초, Cs₄PbBr₆=0, 10, 20 및 30초)에 의해 제어되었다.
- [178] 페로브스카이트층 및 경사 벽을 증착한 후, <10⁻⁶토르에서 고 진공 열 증발기에 의해 TPBi를 70nm, LiF를 1nm, Al을 60nm를 순차적으로 증착하여 전자 전달층

및 제2 전극을 형성하였으며, 증착 속도는 각각 0.5, 0.1 및 2Å/s(초 당 옹스트롬)이다.

[179] 활성 영역은 0.16cm²로 고정되었고, 모든 장치는 N₂ 분위기에서의 측정 전에 캡슐화되었다.

[180] 실시예 및 비교예

[181] [실시예 1]

[182] 정공 전달층 상에 Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 10초 동안 스프레이 코팅하여 경사 벽을 형성한 후 경사 벽 상에 페로브스카이트층이 형성된 페로브스카이트 광전소자.

[183] [실시예 2]

[184] Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 20초 동안 스프레이 코팅한 것을 제외하고는, [실시예 1]과 동일하게 제조된 페로브스카이트 광전소자.

[185] [실시예 3]

[186] Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 30초 동안 스프레이 코팅한 것을 제외하고는, [실시예 1]과 동일하게 제조된 페로브스카이트 광전소자.

[187] [비교예]

[188] 정공 전달층 상에 CsPbBr₃ 페로브스카이트 전구체 용액을 스프레이 코팅하여 페로브스카이트층이 형성된 페로브스카이트 광전소자.

[189] 상기 실시예 및 비교예를 경사 벽의 유무 및 스프레이 코팅 시간에 따라 정리하면 아래의 표 1과 같다.

[190] [표 1]

[191]

구분	경사 벽 유무	경사 벽 갯수	스프레이 코팅 시간
비교예(CsPbBr ₃)	X	0	-
실시예 1(G-wall 10s)	O	1	10초
실시예 2(G-wall 20s)	O	1	20초
실시예 3(G-wall 30s)	O	1	30초

[192] 이때, 실시예 1의 G-wall 10s는 Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 10초(10s) 동안 스프레이 코팅하여 경사 벽(G-wall)이 형성된 것을 의미하고, 실시예 2의 G-wall 20s는 Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 20초(20s) 동안 스프레이 코팅하여 경사 벽(G-wall)이 형성된 것을 의미하며, 실시예3의 G-wall 30s는 Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 30초(30s) 동안 스프레이 코팅하여 경사 벽(G-wall)이 형성된 것을 의미한다.

[193] **특성 평가**

[194] 도 3a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 평면에서 촬영한 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지이고, 도 3b는 본 발명의 실시예 1에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 평면을 촬영한 SEM 이미지이며, 도 3c는 본 발명의 실시예 2에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 평면을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 3d는 본 발명의 실시예 3에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 평면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[195] 도 3a 내지 도 3d를 참조하면, Cs_4PbBr_6 페로브스카이트 전구체 용액의 스프레이 코팅 시간이 증가함에 따라 상부 표면의 결정 입자의 직경이 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[196] Cs_4PbBr_6 페로브스카이트 전구체 용액의 스프레이 코팅 시간에 따라 점진적으로 증가된 결정 입자 크기는 스프레이 코팅 공정 동안 희석된 Cs_4PbBr_6 페로브스카이트 전구체 용액에서 용매의 내부 플럭스 및 외부 플럭스의 균형에 의한 반복된 결정 입자 용해 및 재성장애 의한 것이다.

[197] 도 4a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 4b는 본 발명의 실시예 1에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이며, 도 4c는 본 발명의 실시예 2에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 4d는 본 발명의 실시예 3에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[198] 도 4a 내지 도 4d를 참조하면, 페로브스카이트층 상에 형성된 경사 벽의 두께는 스프레이 코팅 시간에 관계없이 크게 변화하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[199] 이는 농도가 낮은 Cs_4PbBr_6 페로브스카이트 전구체 용액을 이용하여 스프레이 코팅했기 때문이다.

[200] 도 5a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포(compositional depth profile)를 도시한 TOF-SIMS(time-of-flight secondary ion mass spectroscopy) 그래프이고, 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이며, 도 5c는 본 발명의 실시예 2에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이고, 도 5d는 본 발명의 실시예 3에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.

[201] 이때, TOF-SIMS는 산소 이온 스퍼터 빔(1keV)과 Bi + 펄스 1 차 이온 빔(25keV)으로 TOF-SIMS로 분석하였다.

[202] 또한, 도 5a 내지 도 5d에 도시된 Cs, Pb, Br, In은 각각 세슘, 납, 브롬, 주석을 의미한다.

[203] 도 5a 내지 도 5d를 참조하면, Cs_4PbBr_6 페로브스카이트 전구체 용액의

- 스프레이 코팅 시간에 따른 경사 벽이 형성된 페로브스카이트층의 조성 깊이 분포를 측정하기 위해 에칭을 위한 산소-이온 스퍼터링 빔과 Bi⁺ 펄스 1차 이온 빔을 이용하여 TOF-SIMS를 측정하였다.
- [204] 도 5a에 도시된 바와 같이, 경사 벽이 형성된 페로브스카이트층 상면에서 ITO 유리 기판 바닥면까지의 조성 깊이 분포를 검출할 때, 세슘(Cs), 납(Pb) 및 브롬(Br)의 일정한 조성 깊이 분포를 나타냈다.
- [205] 반대로, 도 5b 내지 도 5d에 도시된 바와 같이 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서는 경사 벽이 형성된 페로브스카이트층 상면 주위에서 세슘 및 브롬의 조성 프로파일을 확인할 수 있고, 납은 일정한 조성 프로파일을 나타낸 것을 확인할 수 있다.
- [206] 이때, 상기 실시예 1 내지 실시예 3의 경사 벽의 두께는 각각 ~17nm, ~23nm, ~37nm이었다.
- [207] 페로브스카이트층 상에 경사 벽이 형성되면서 CsPbBr₃ 및 Cs₄PbBr₆의 혼합 영역이 형성되는데, 페로브스카이트 결정 입자의 반복된 용해 및 재성장 공정에 의한 Cs₄PbBr₆의 확산으로 인해 상기 혼합 영역의 두께는 스프레이 코팅 시간이 증가함에 따라 증가된다.
- [208] 즉, 스프레이 코팅 시간이 10초, 20초 및 30초로 증가함에 따라 경사 벽이 형성된 페로브스카이트층이 두껍게 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [209] 도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다.
- [210] 이때, CsPbBr₃는 상기 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 의미하고, 10s, 20s, 30s는 순서대로 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자를 의미한다.
- [211] 도 6을 참조하면, 상기 비교예에 따른 페로브스카이트층의 XRD 패턴은 증착된 CsPbBr₃의 결정 입자가 큐빅 형상을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.
- [212] 구체적으로 도 6의 2θ=24~27°에서 확대 도시된 XRD 패턴을 참조하면, Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 상(phase)은 Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액이 20초 이상 스프레이 코팅됨에 따라 나타난다.
- [213] 이는 기존 문헌에 따른 순수한 Cs₄PbBr₆의 XRD 패턴은 2θ=24~27°에서의 XRD 피크와 동일한 것을 확인할 수 있다.
- [214] 이러한 결과는 Cs₄PbBr₆ 페로브스카이트 전구체 용액을 20초 이상 스프레이 코팅하여 형성된 경사 벽은 순수한 Cs₄PbBr₆ 상에 의해 덮여있는 것을 의미하며, 상기 도 5b 내지 도 5d에 의한 TOF-SIMS의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있다.
- [215] 도 7a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 시간에 따른 휘도 변화를 도시한 그래프이고, 도 7b는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 시간에 따른 휘도 변화를 도시한 그래프이다.
- [216] 초기 휘도(L₀)가 5000cd/m², 4000cd/m², 3000cd/m², 2000cd/m² 및 1000 cd/m²에서

상기 비교예 및 실시예 2의 휘도 변화를 100시간 동안 관찰하였다.

- [217] 또한, 하기의 수학식 1을 통해 비교예 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 발광수명(T_{90} , at 100cd/m^2)을 산출하였다.
- [218] [수학식 1]
- [219] $L_0^n T_{90} = \text{상수}(\text{constant})$
- [220] 이때, L_0 는 초기 휘도, n 은 가속계수(acceleration factor), T_{90} 은 페로브스카이트 광전소자가 100cd/m^2 밝기의 초기 발광(시간=0시간)이 90% 줄어드는데 걸리는 시간인 발광수명을 의미한다.
- [221] 발광 세기에 따른 T시간을 측정하여 가속계수 값을 정할 수 있으며, 이에 따라 상기 비교예 및 실시예 2에 대한 가속 계수는 각각 1.5266 및 1.5400으로 결정되었다.
- [222] 따라서, 상기 비교예 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 발광수명은 상기 수학식 1에 의해 각각 3656시간 및 4132시간으로 산출되었다.
- [223] 즉, 페로브스카이트 광전소자의 경사 벽이 형성될 시 발광수명이 길어지는 것을 확인할 수 있다.
- [224] 이하, 경사 벽의 유무에 따른 페로브스카이트 광전소자의 내구성 향상 이유를 증명하기 위해, 5000cd/m^2 이하의 휘도에서 100시간 동안 페로브스카이트 광전소자의 조성 깊이 분포를 관찰하였다.
- [225] 도 8a는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 초기 상태($t=0\text{h}$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이며, 도 8b는 본 발명의 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 최종 상태($t=100\text{h}$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.
- [226] 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 상기 비교예의 정공 전달층에 바이어스 전압을 인가함에 따라 브롬(Br)이 정공 전달층으로 이동한 것을 확인할 수 있다.
- [227] 도 9a는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 초기 상태($t=0\text{h}$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이며, 도 9b는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 최종 상태($t=100\text{h}$)에 대하여 스퍼터링 시간에 따른 조성 깊이 분포를 도시한 TOF-SIMS 그래프이다.
- [228] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 상기 실시예 2의 정공 전달층에 바이어스 전압을 인가함에 따라 브롬이 정공 전달층으로 이동되나, 상기 비교예보다는 상대적으로 적은 양의 브롬이 상기 실시예 2의 정공 전달층으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.
- [229] 상기 실시예 2에는 페로브스카이트층의 CsPbBr_3 보다 1가 음이온 개수가 많은 Cs_4PbBr_6 으로 이루어진 경사 벽이 형성되어 있기 때문에, 상기 비교예 보다 상기 실시예 2의 브롬 농도가 더 커서 농도 장벽이 발생함에 따라 브롬의 이동이 상대적으로 덜한 것을 알 수 있다.

- [230] 결론적으로, 정공 전달층과 페로브스카이트층 사이에 경사 벽이 형성된 상기 실시예 2는 브롬 이온 이동으로 효율적으로 억제하여 페로브스카이트 광전소자의 발광수명이 향상됨에 따라 장기간 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [231] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 제1 전극;
 상기 제1 전극 상에 형성된 정공 전달층;
 상기 정공 전달층 상에 제1 페로브스카이트 화합물로 형성된 페로브스카이트층;
 상기 페로브스카이트층 상에 형성된 전자 전달층;
 상기 전자 전달층 상에 형성된 제2 전극; 및
 상기 정공 전달층 및 상기 페로브스카이트층 사이에 제2 페로브스카이트 화합물로 형성된 경사 벽(graded-wall)을 포함하고,
 상기 제1 페로브스카이트 화합물 및 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며,
 상기 경사 벽은 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동을 억제하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.
 [화학식 1]

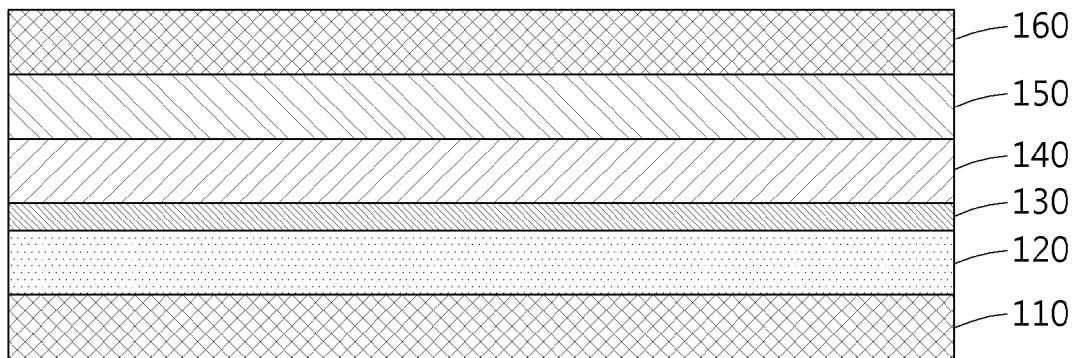
$$A_aM_bX_c$$
 (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 $a+2b=c$, M이 3가의 금속 양이온일 때 $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 경사 벽의 음이온의 농도가 상기 페로브스카이트층의 음이온의 농도보다 커서 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동이 억제되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 경사 벽의 공극(void)의 크기는 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 크기보다 작아 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동이 억제되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 상기 경사 벽은 금속 칼코겐 화합물, 금속 산화물, 금속 할라이드 및 금속 박막을 포함하는 무기 박막과, 그래핀 박막, 고분자 박막, 가교 고분자 박막 및 단분자 박막을 포함하는 유기 박막 중 적어도 어느 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 경사 벽의 두께는 0.5nm 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 페로브스카이트 광전소자의 발광수명(T_{90} , at 100cd/m²)은 2,000시간 내지 200,000,000시간인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

- [청구항 7] 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계;
 상기 제1 전극 상에 정공 전달층을 형성하는 단계;
 상기 정공 전달층 상에 제2 페로브스카이트 화합물로 경사 벽(graded-wall)을 형성하는 단계;
 상기 경사 벽 상에 제1 페로브스카이트 화합물로 페로브스카이트층을 형성하는 단계;
 상기 페로브스카이트층 상에 전자 전달층을 형성하는 단계; 및
 상기 전자 전달층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 제1 페로브스카이트 화합물 및 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며,
 상기 경사 벽은 상기 페로브스카이트층에 포함된 음이온의 이동을 억제하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.
 [화학식 1]

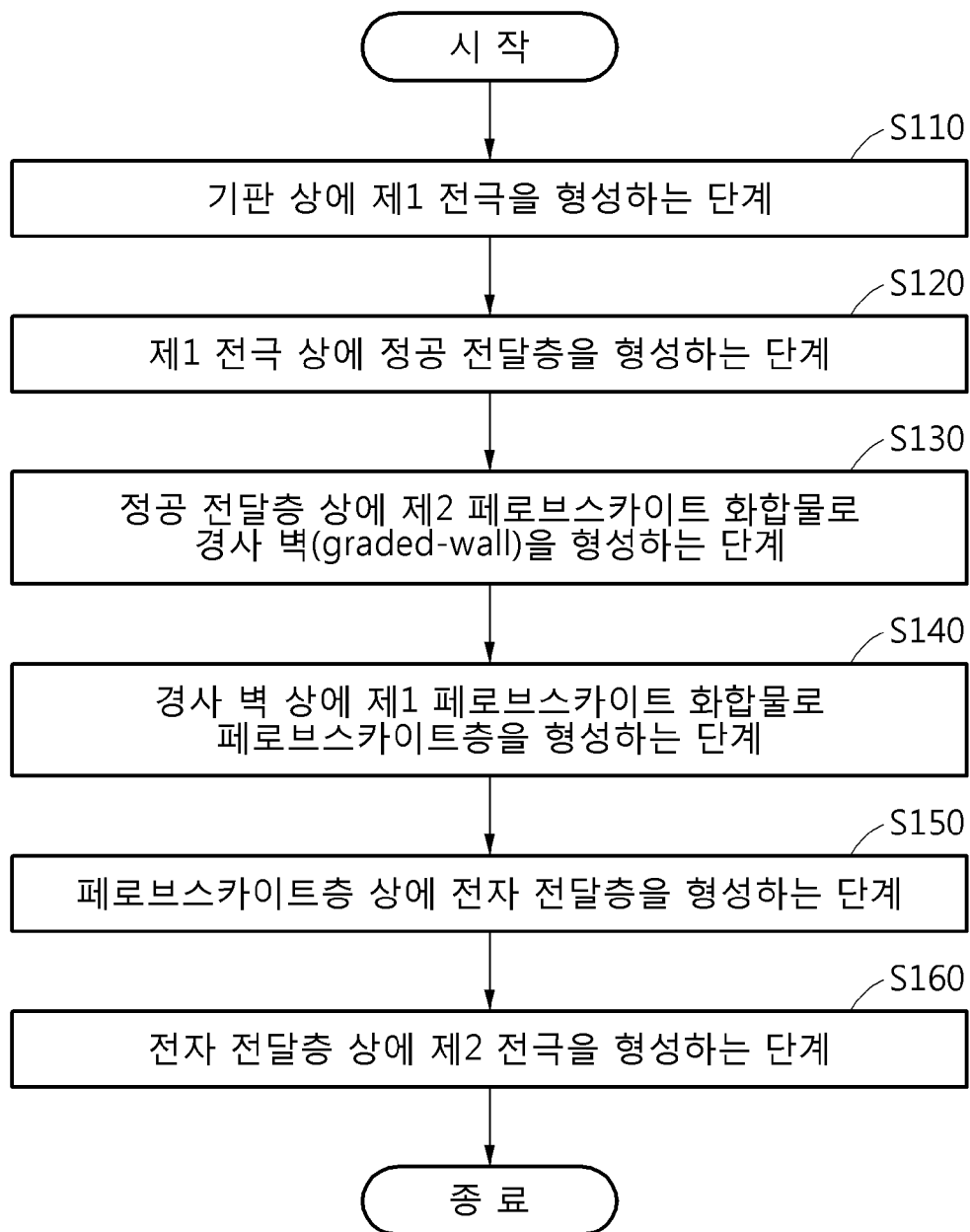
$$A_aM_bX_c$$
 (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가 또는 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, M이 2가의 금속 양이온일 때 $a+2b=c$, M이 3가의 금속 양이온일 때 $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 경사 벽은 상기 정공 전달층 상에 상기 제2 페로브스카이트 화합물이 스프레이 코팅(spray coating)되어 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 스프레이 코팅은 0.1초 내지 100,000초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
 상기 스프레이 코팅이 수행되는 시간에 따라 상기 경사 벽의 두께가 조절되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
 상기 경사 벽의 두께는 0.5nm 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

[도1]

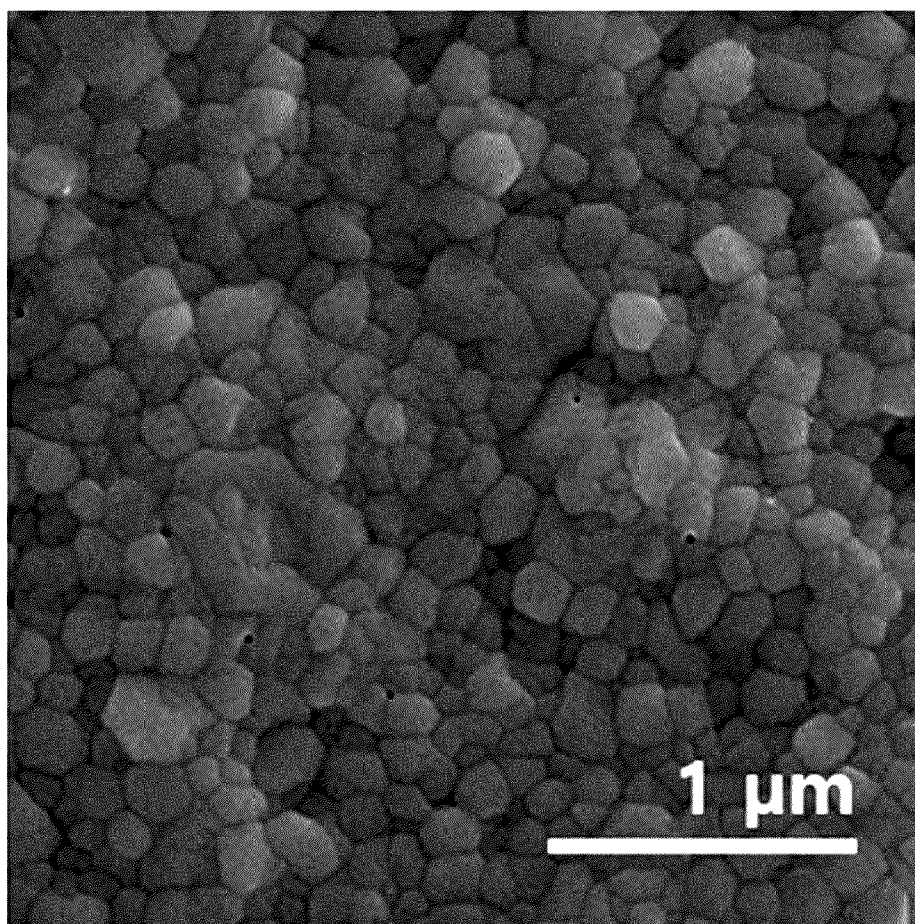
100



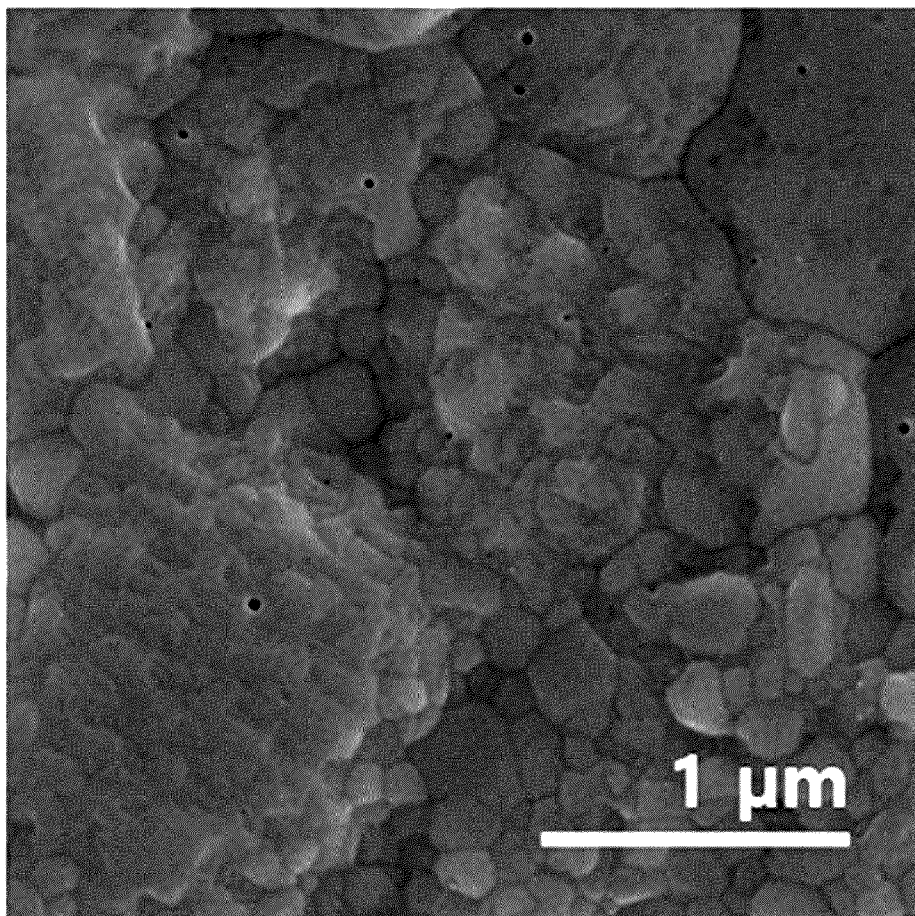
[도2]



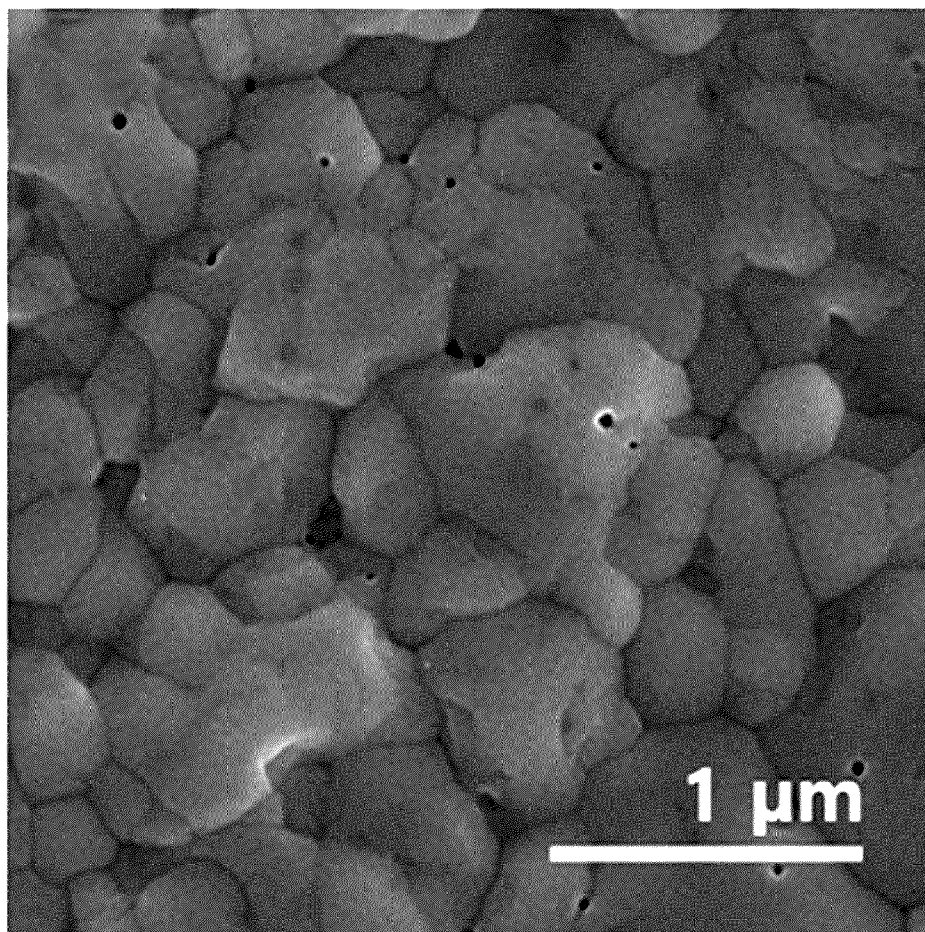
[도3a]



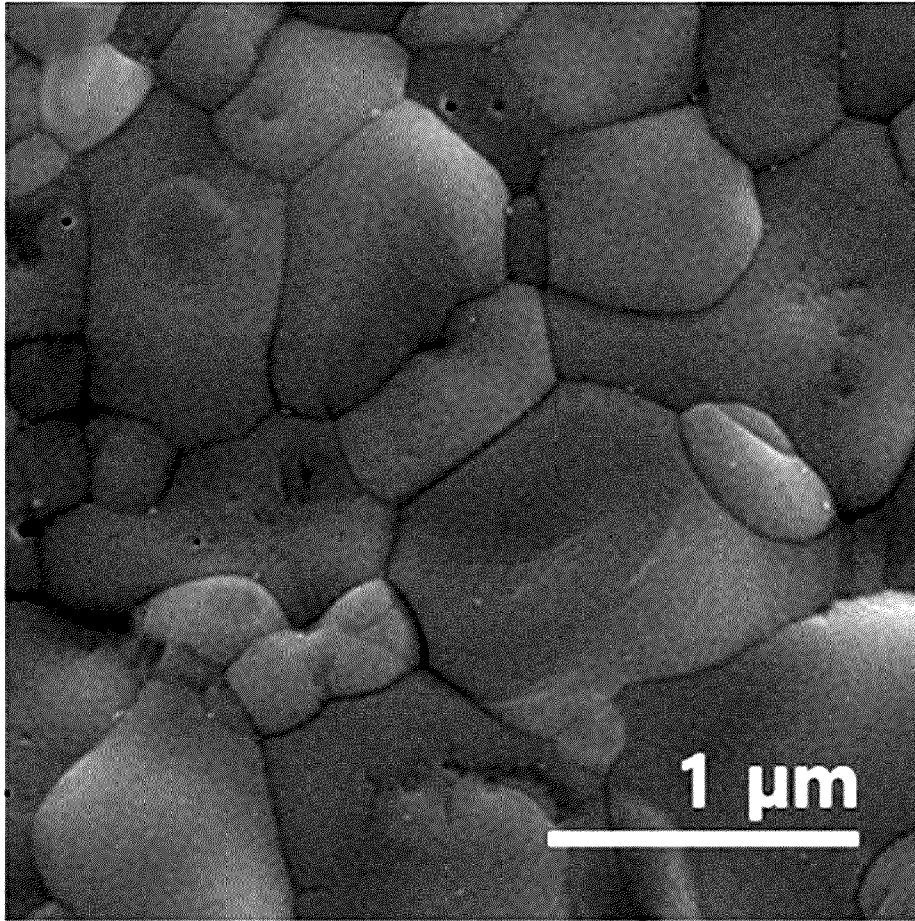
[도3b]



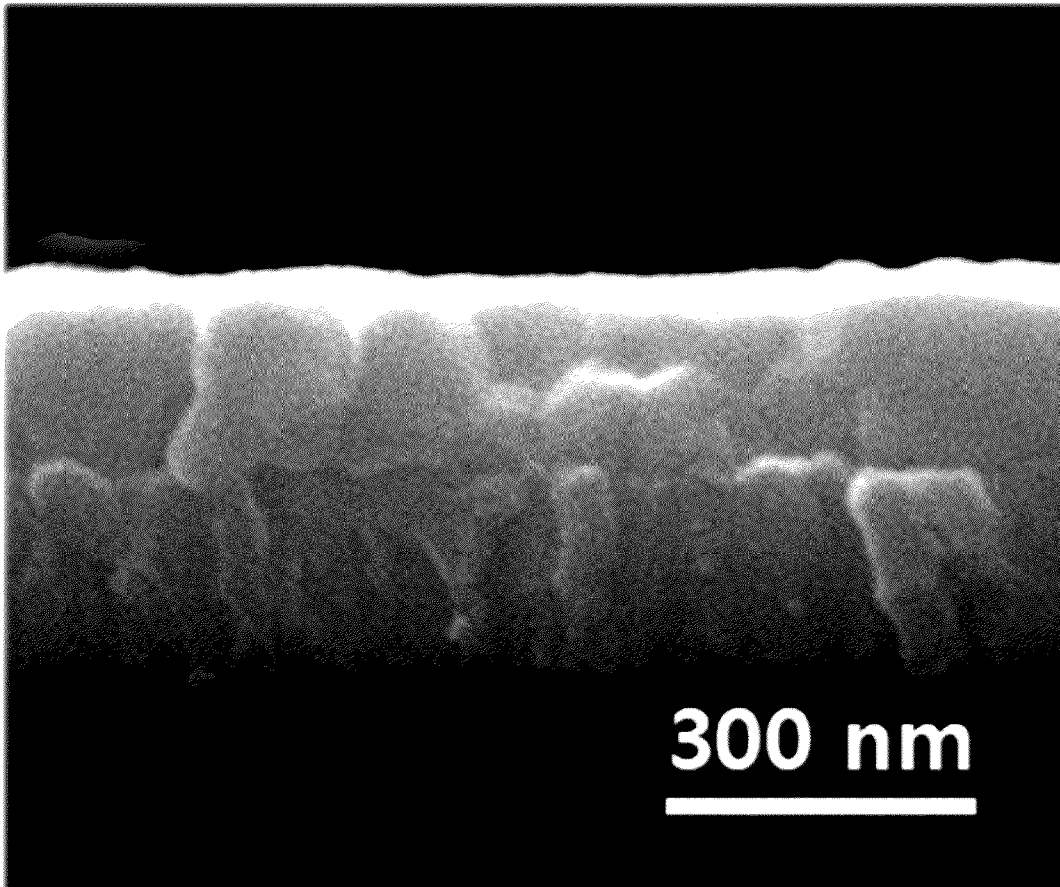
[도3c]



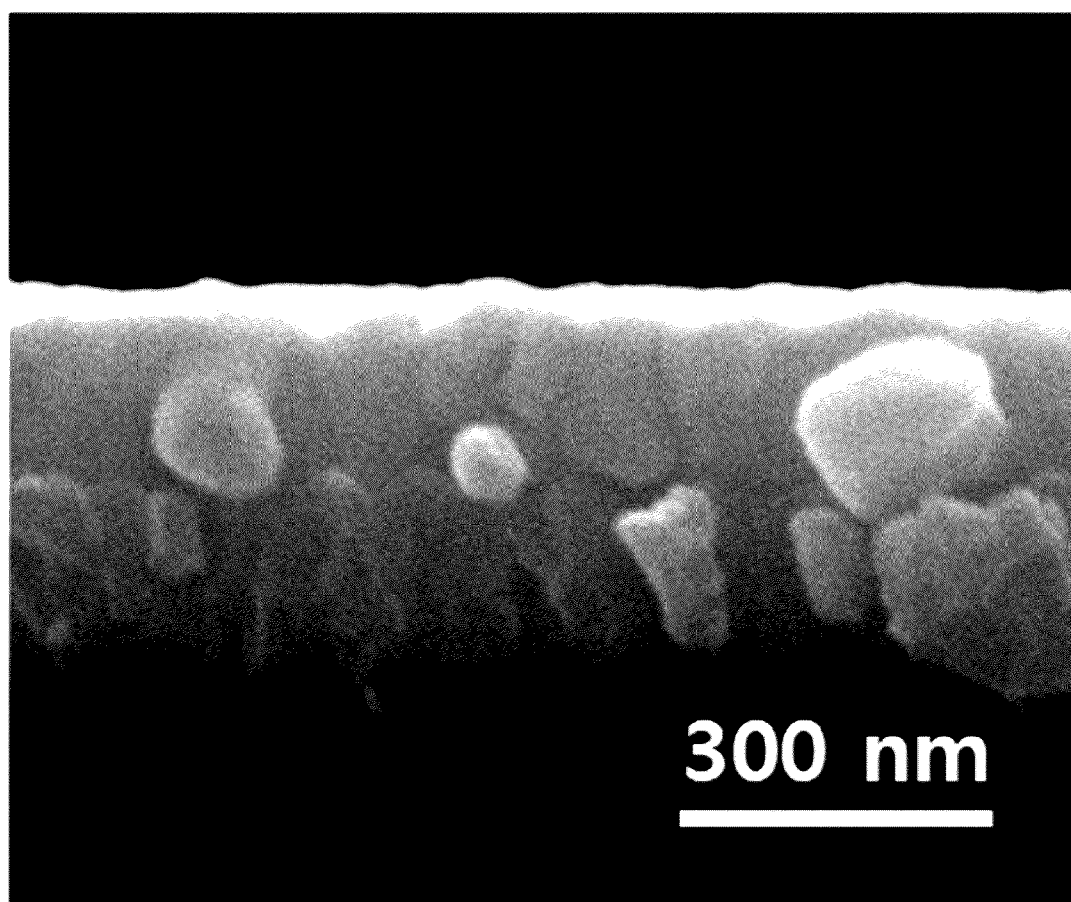
[도3d]



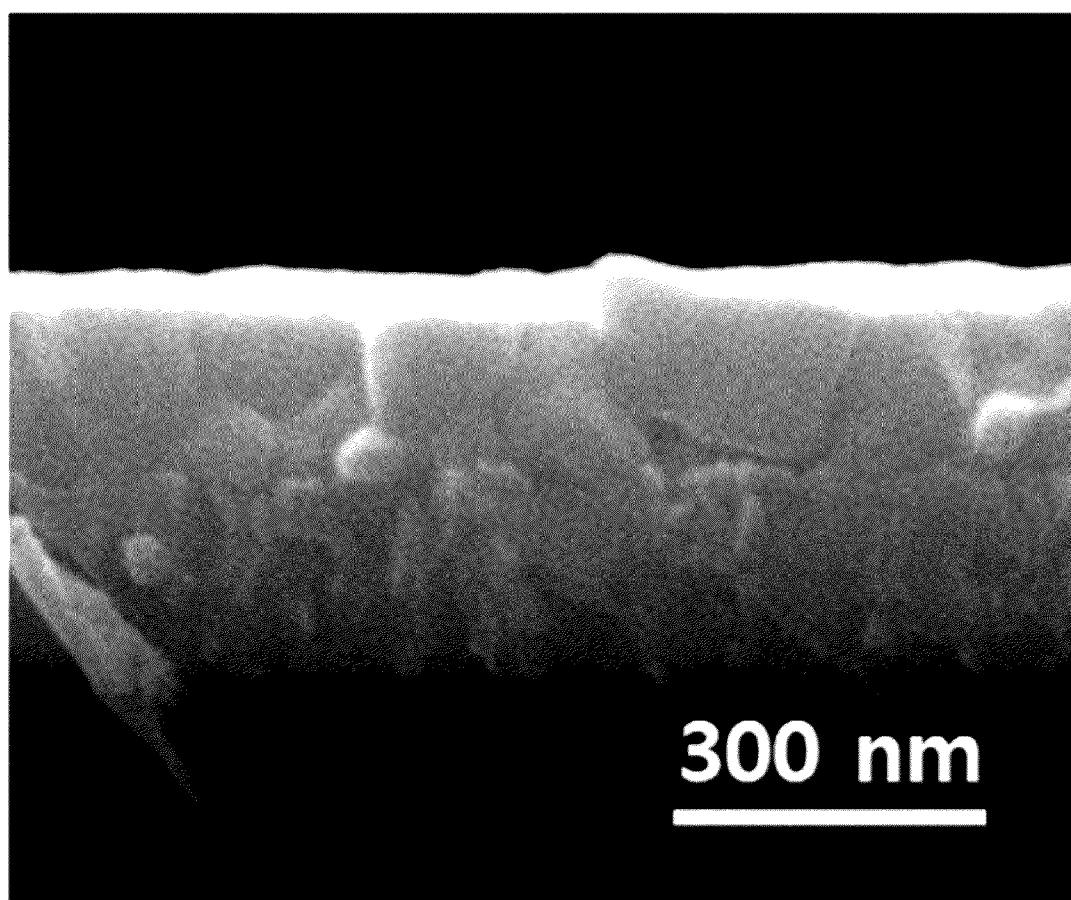
[도4a]



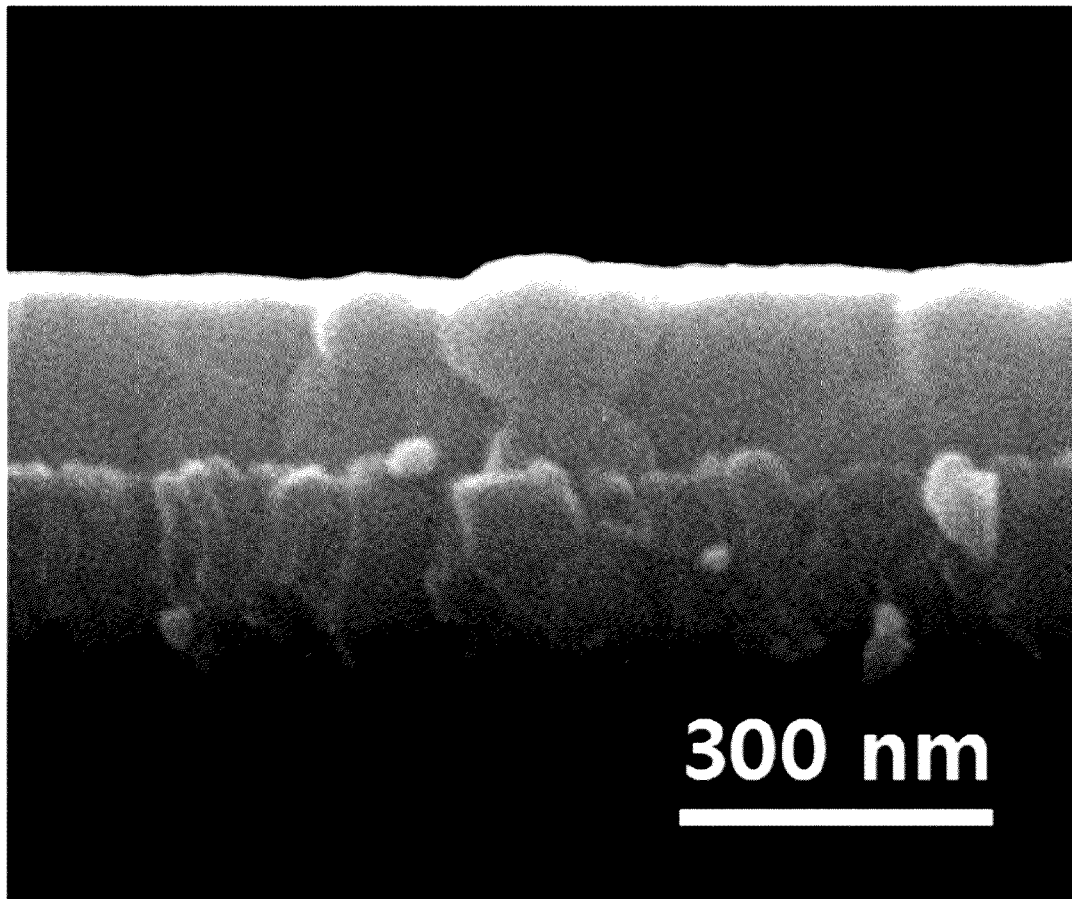
[도4b]



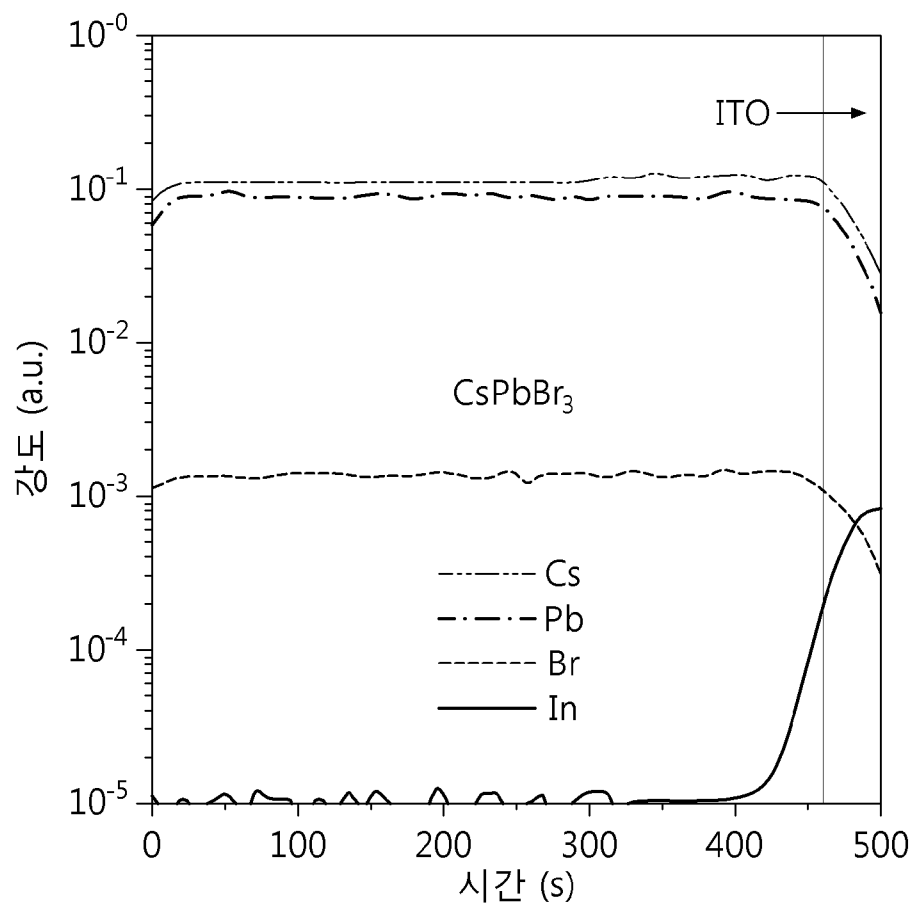
[도4c]



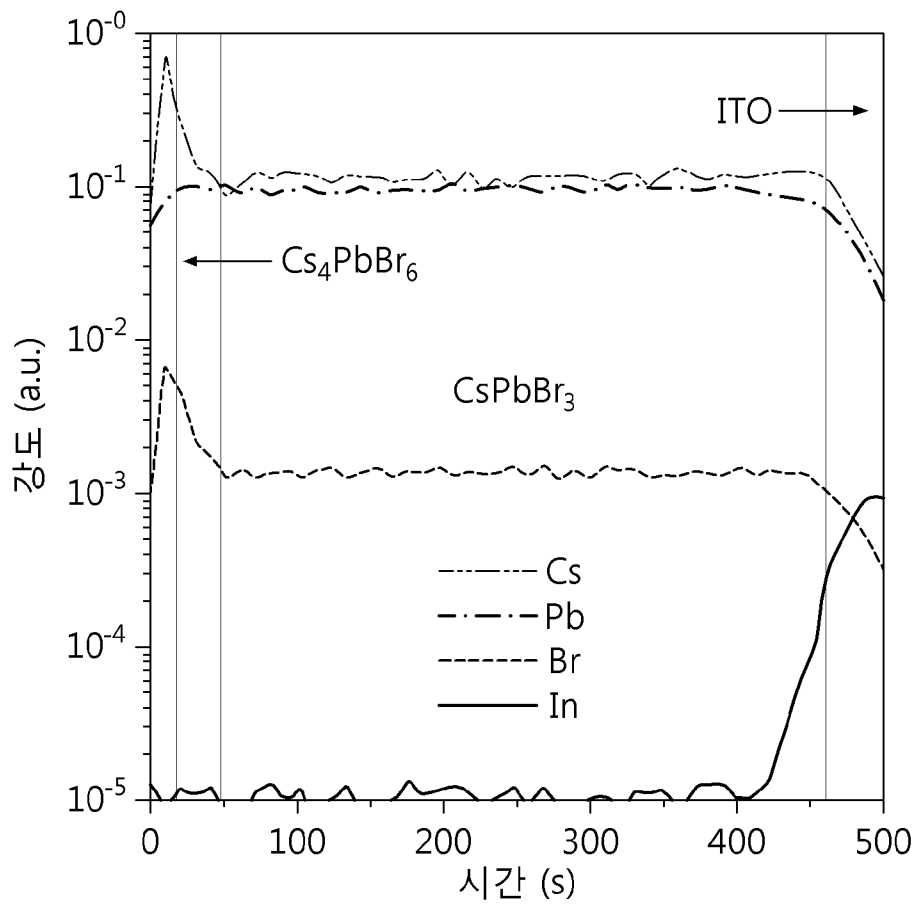
[도4d]



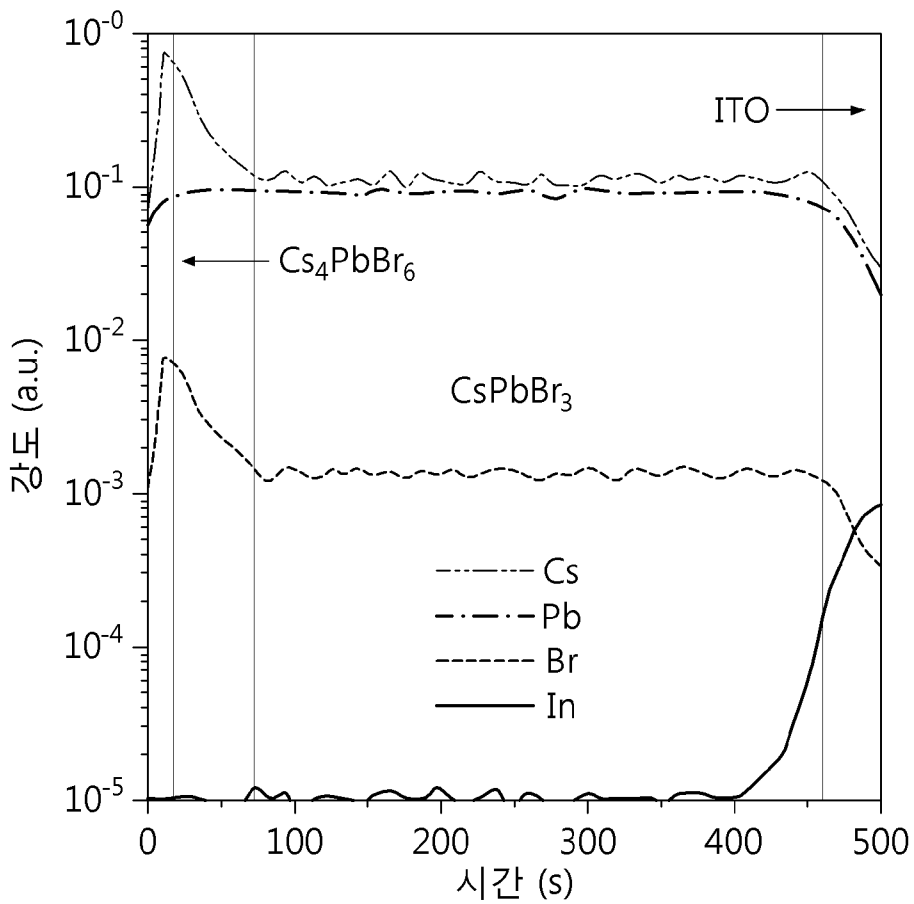
[도5a]



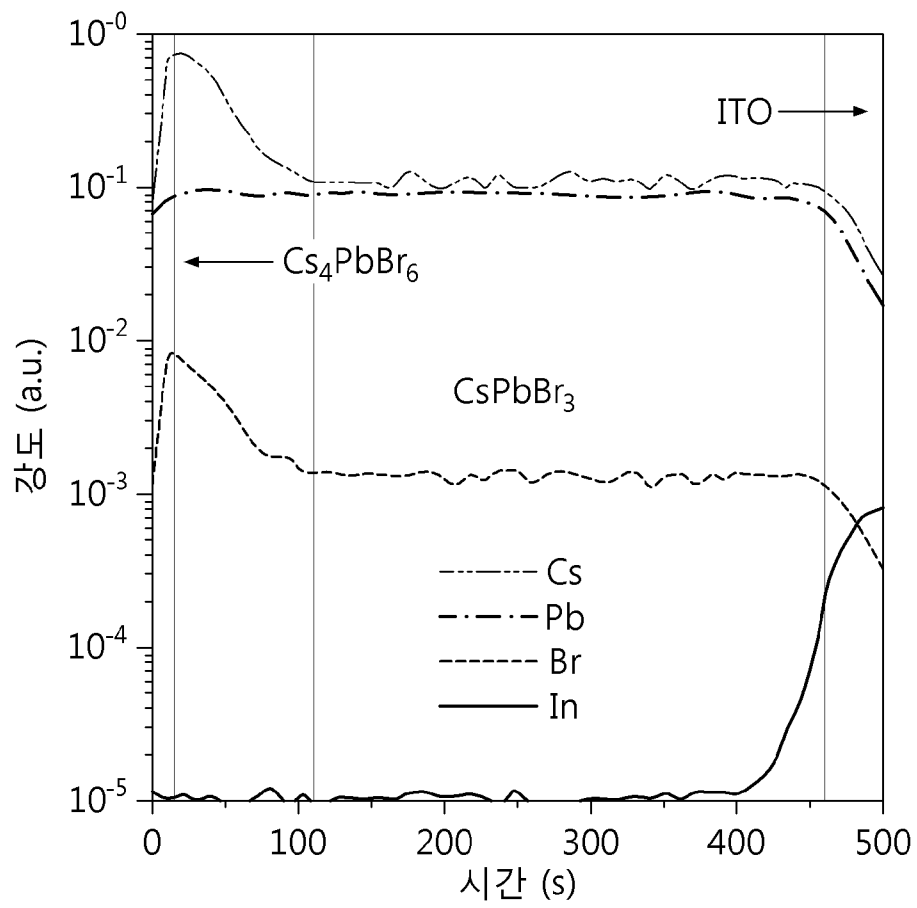
[도5b]



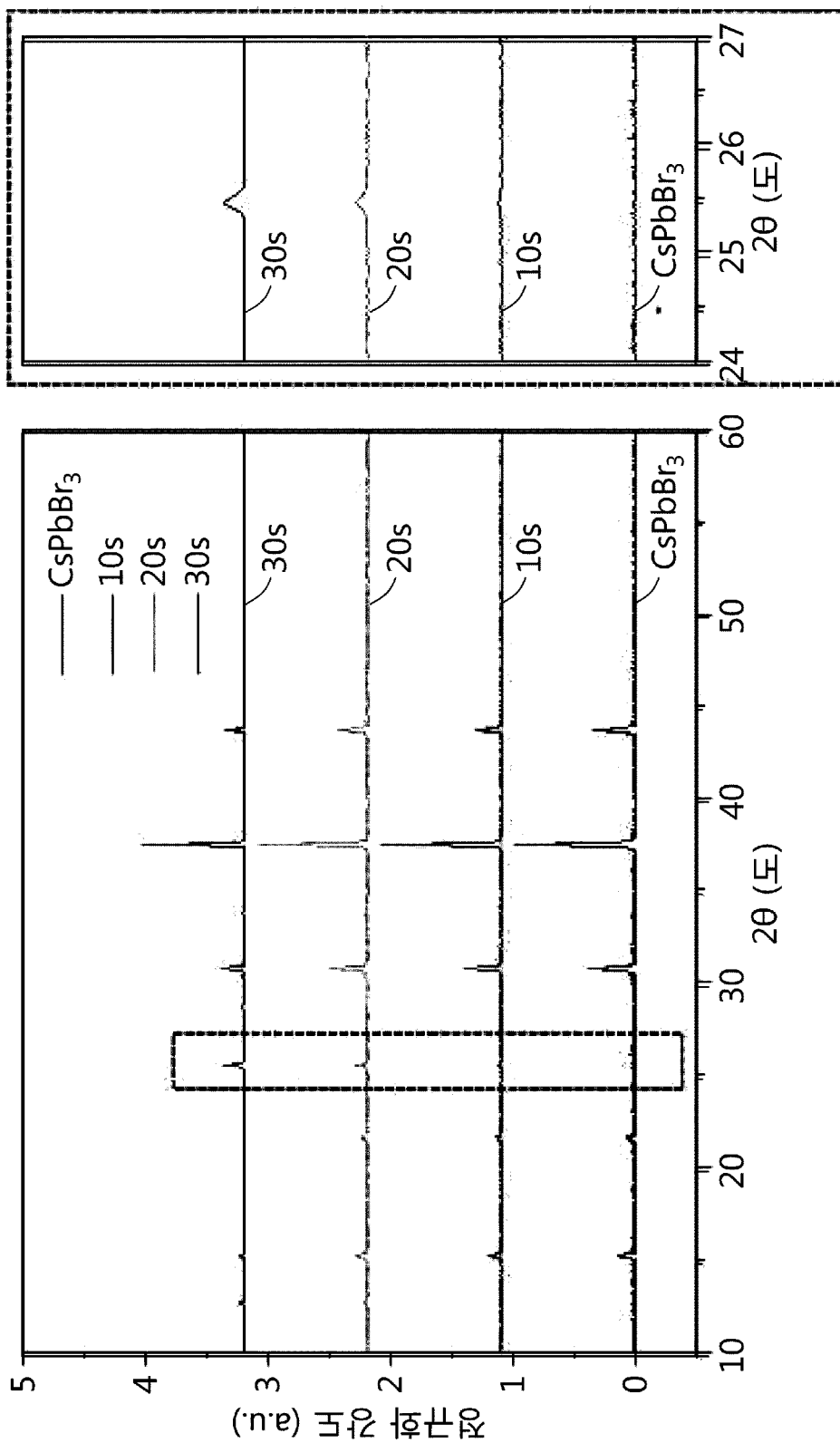
[도5c]



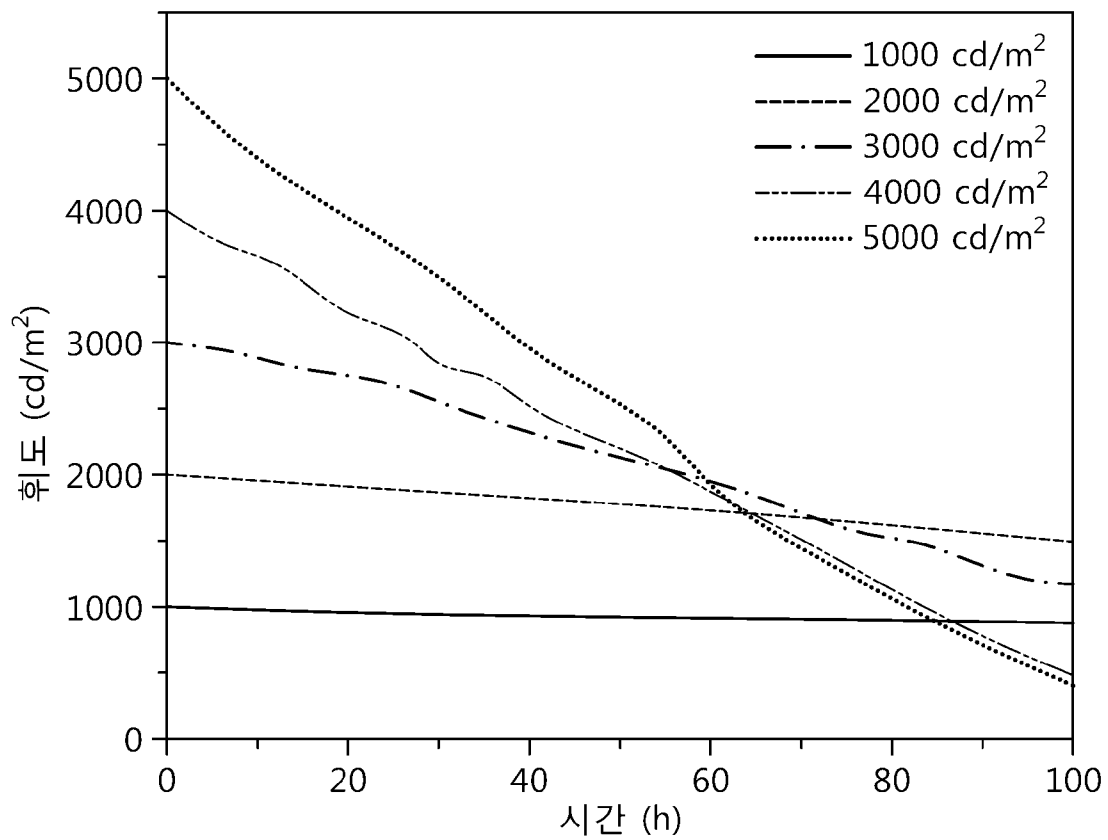
[도5d]



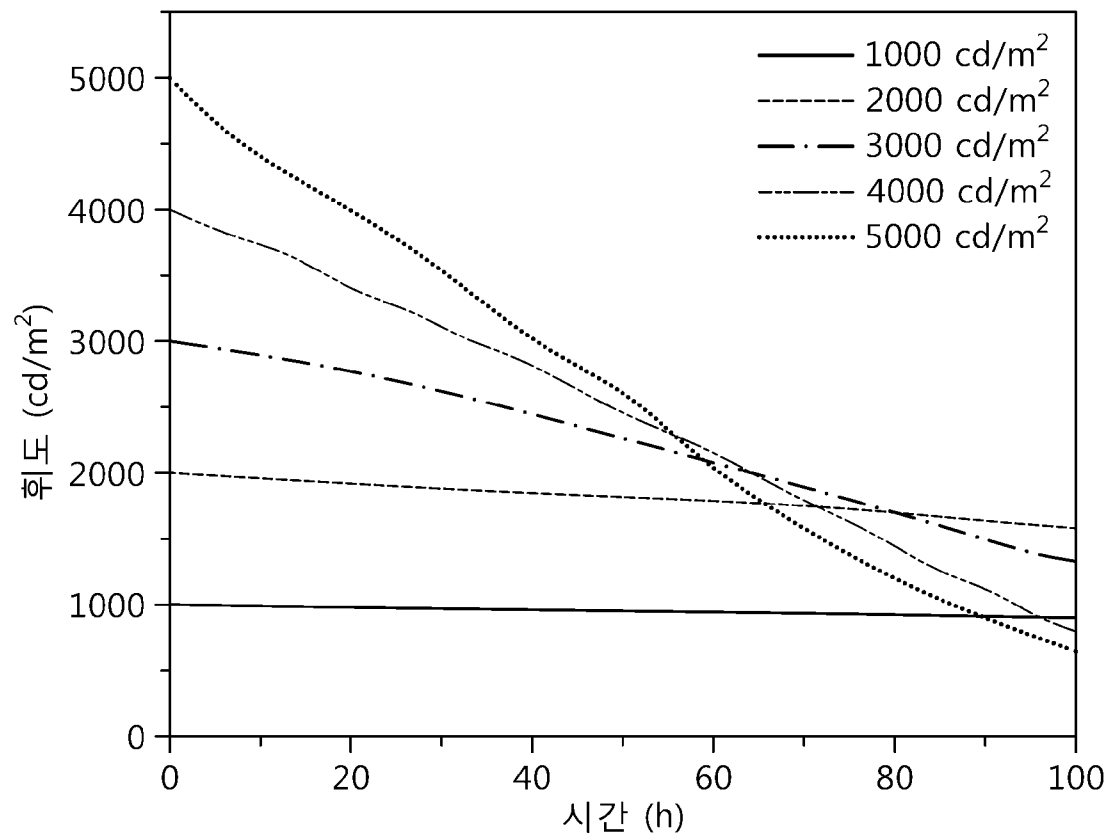
[도6]



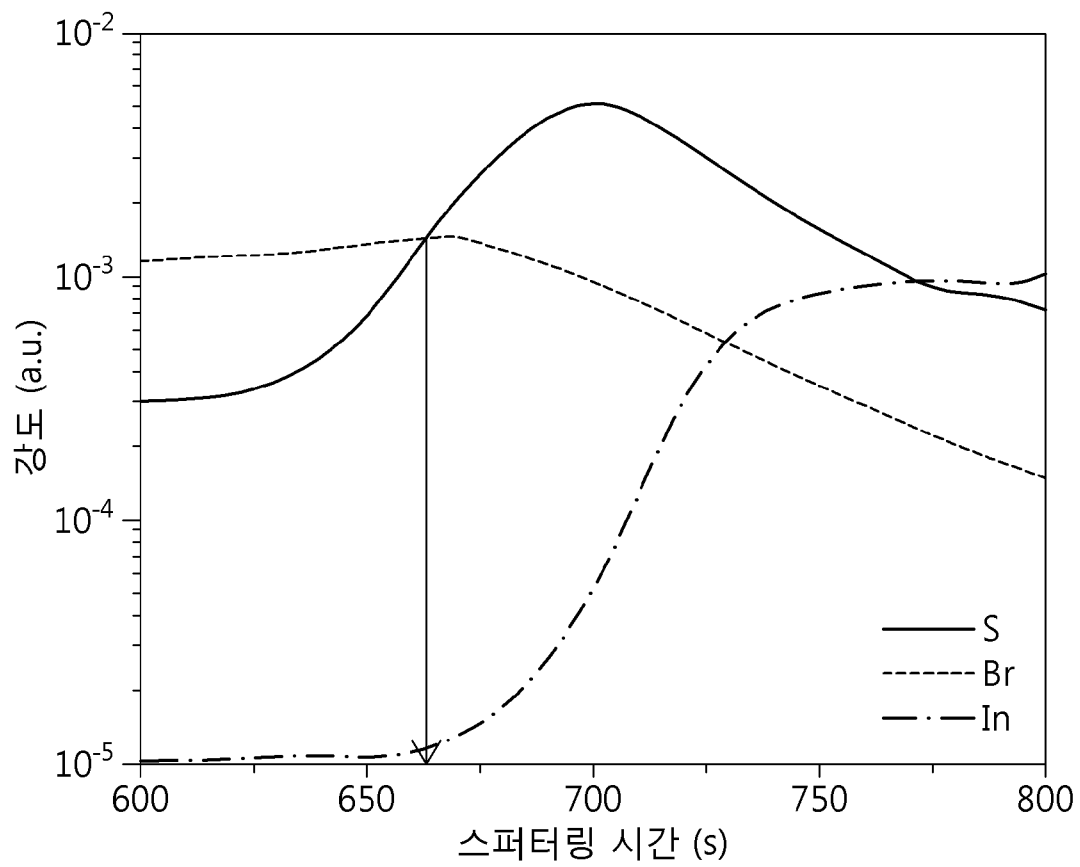
[도7a]



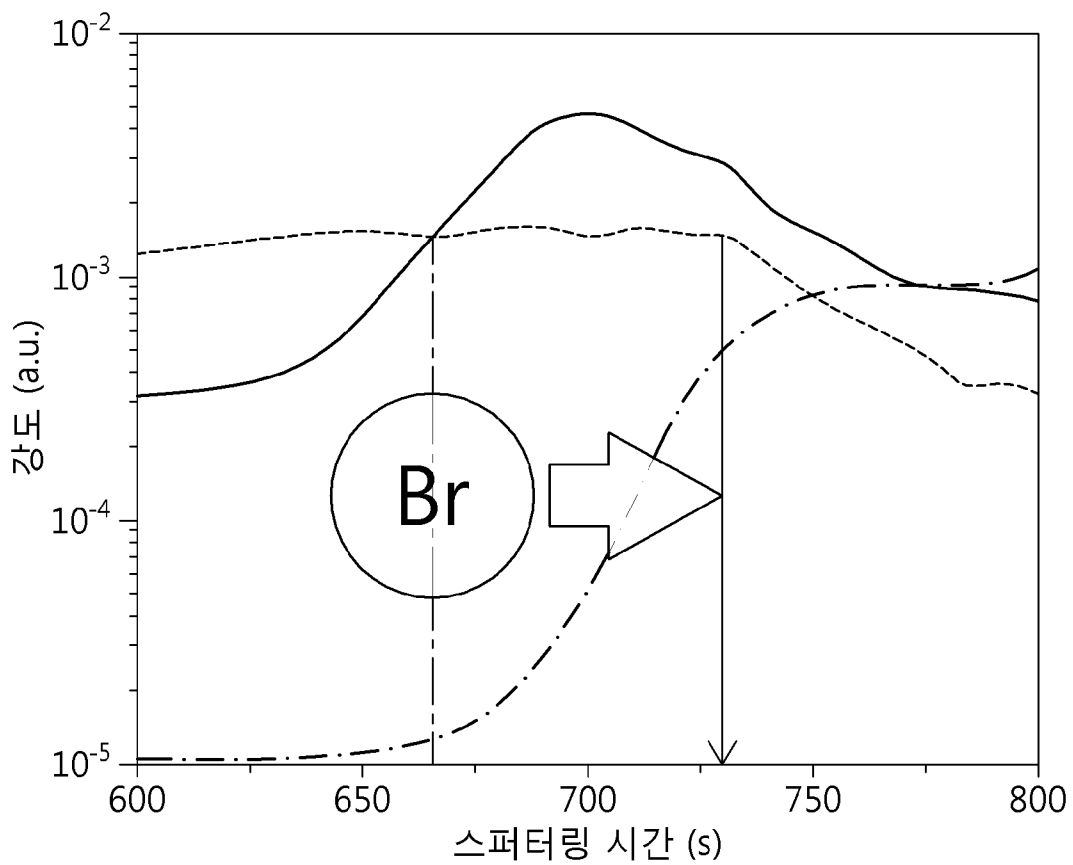
[도7b]



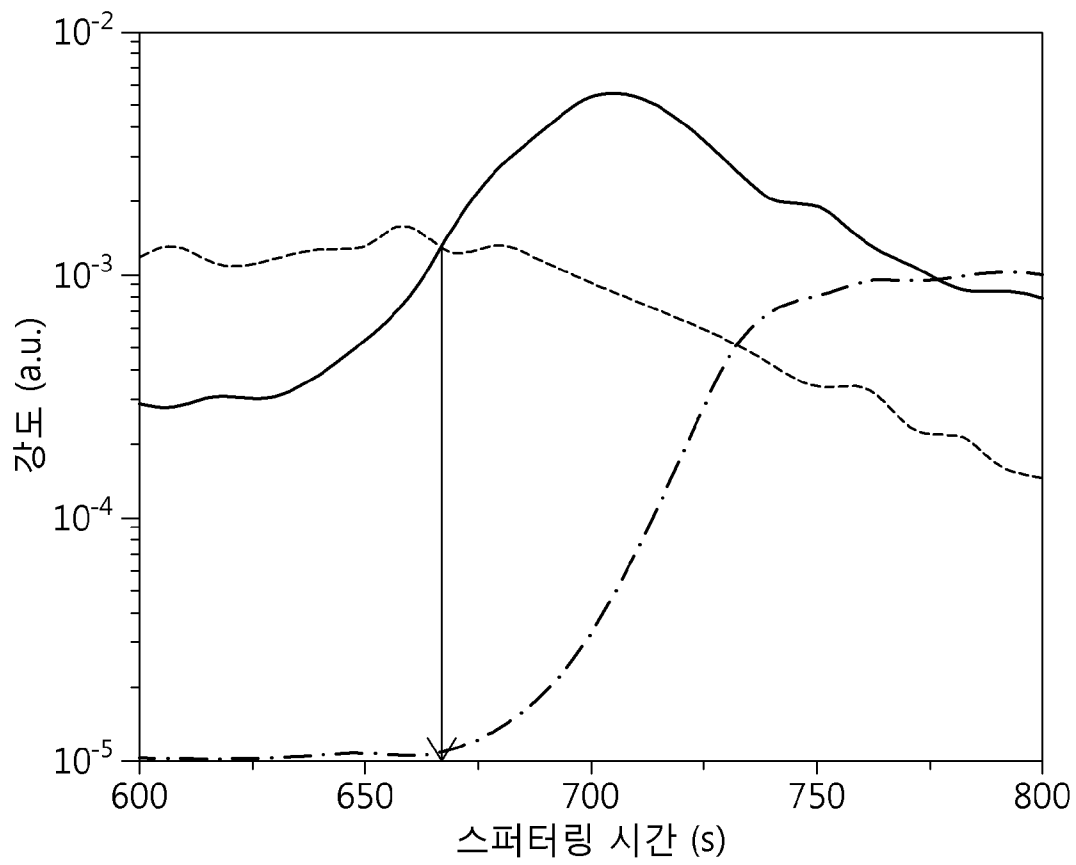
[도8a]



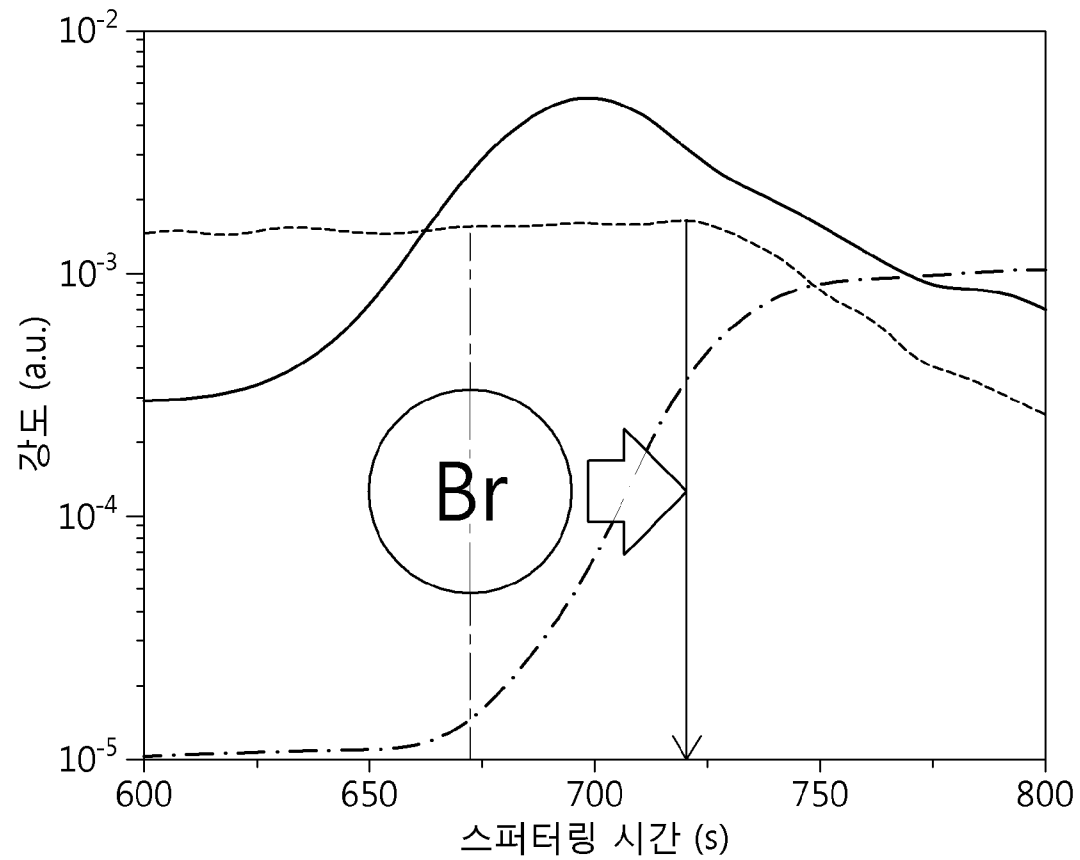
[도8b]



[도9a]



[도9b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 31/032(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i; H01L 31/0216(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/032(2006.01); H01L 21/764(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/0256(2006.01); H01L 51/00(2006.01);
H01L 51/44(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H01L 51/52(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 페로브스카이트 (perovskite), 발광 (light emitting), 화합물 (compound), 경사 벽 (graded wall)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1998021 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, KUNSAN NATIONAL UNIVERSITY) 08 July 2019 (2019-07-08) See paragraphs [0050]-[0058] and [0091]; and figure 1.	1,5-11
A		2-4
A	KR 10-2017-0079877 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 10 July 2017 (2017-07-10) See paragraphs [0049]-[0077]; and figures 2-3.	1-11
A	KR 10-2016-0055091 A (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 17 May 2016 (2016-05-17) See paragraphs [0036]-[0058]; and figure 1.	1-11
A	KR 10-2017-0028054 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 13 March 2017 (2017-03-13) See paragraphs [0028]-[0053]; and figure 1.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 December 2020

Date of mailing of the international search report

08 December 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010471

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2018-0182977 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) See paragraphs [0064]-[0123]; and figures 1A-1C.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/010471

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1998021	B1	08 July 2019	None			
KR	10-2017-0079877	A	10 July 2017	EP	3399567	A1	07 November 2018
				US	2019-0006622	A1	03 January 2019
				WO	2017-116166	A1	06 July 2017
KR	10-2016-0055091	A	17 May 2016	JP	2017-536697	A	07 December 2017
				KR	10-1724210	B1	07 April 2017
				US	10276807	B2	30 April 2019
				US	10818852	B2	27 October 2020
				US	2017-0358759	A1	14 December 2017
				US	2019-0259962	A1	22 August 2019
				WO	2016-072809	A1	12 May 2016
KR	10-2017-0028054	A	13 March 2017	None			
US	2018-0182977	A1	28 June 2018	CN	108242509	A	03 July 2018
				JP	2018-107129	A	05 July 2018
				KR	10-2018-0074577	A	03 July 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/032(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i; H01L 31/0216(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/032(2006.01); H01L 21/764(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/0256(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/44(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H01L 51/52(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트 (perovskite), 발광 (light emitting), 화합물 (compound), 경사 벽 (graded wall)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-1998021 B1 (군산대학교산학협력단) 2019.07.08 단락 [0050]-[0058], [0091]; 및 도면 1 참조.	1,5-11 2-4
A	KR 10-2017-0079877 A (주식회사 동진세미켄) 2017.07.10 단락 [0049]-[0077]; 및 도면 2-3 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0055091 A (포항공과대학교 산학협력단) 2016.05.17 단락 [0036]-[0058]; 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2017-0028054 A (울산과학기술원) 2017.03.13 단락 [0028]-[0053]; 및 도면 1 참조.	1-11
A	US 2018-0182977 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 2018.06.28 단락 [0064]-[0123]; 및 도면 1A-1C 참조.	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년12월07일(07.12.2020)		국제조사보고서 발송일 2020년12월08일(08.12.2020)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 양정록 전화번호 +82-42-481-5709

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1998021 B1	2019/07/08	없음	
KR 10-2017-0079877 A	2017/07/10	EP 3399567 A1	2018/11/07
		US 2019-0006622 A1	2019/01/03
		WO 2017-116166 A1	2017/07/06
KR 10-2016-0055091 A	2016/05/17	JP 2017-536697 A	2017/12/07
		KR 10-1724210 B1	2017/04/07
		US 10276807 B2	2019/04/30
		US 10818852 B2	2020/10/27
		US 2017-0358759 A1	2017/12/14
		US 2019-0259962 A1	2019/08/22
		WO 2016-072809 A1	2016/05/12
KR 10-2017-0028054 A	2017/03/13	없음	
US 2018-0182977 A1	2018/06/28	CN 108242509 A	2018/07/03
		JP 2018-107129 A	2018/07/05
		KR 10-2018-0074577 A	2018/07/03