(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 2 월 17 일 (17.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/035239 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/010692

(22) 국제출원일: 2021 년 8 월 11 일 (11.08.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0100792 2020 년 8 월 11 일 (11.08.2020) 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 Hyeok**); 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).

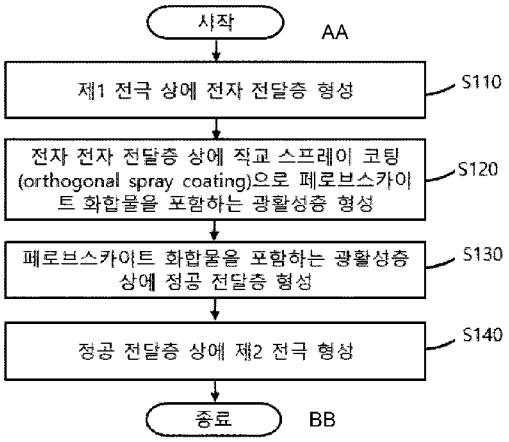
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, 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 역내 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PEROVSKITE OPTOELECTRONIC DEVICE AND PEROVSKITE OPTOELECTRONIC DEVICE PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 광전 소자



S110 ... Form electron transfer layer on first electrode
S120 ... Form photoactive layer comprising perovskite compound on electron transfer layer by means of orthogonal spray coating
S130 ... Form hole transfer layer on photoactive layer comprising perovskite compound
S140 ... Form second electrode on hole transfer layer
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: Disclosed are a perovskite optoelectronic device and porous polymer particles prepared by means of same. The present invention comprises the steps of: forming an electron transport layer on a first electrode; forming a photoactive layer comprising a perovskite compound on the electron transport layer by means of orthogonal spray coating; forming a hole transport layer on the photoactive layer comprising the perovskite compound; and forming a second electrode on the hole transport layer, wherein the photoactive layer comprising the perovskite compound has a composition gradient in the depth direction from the hole transport layer to the electron transport layer.

(57) 요약서: 본 발명은 페로브스카이트 광전 소자 및 이를 통하여 제조된 다공성 고분자 입자를 개시한다. 본 발명은 제1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은, 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖는 것을 특징으로 한다.

WO 2022/035239 A1

명세서

발명의 명칭: 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 광전 소자

기술분야

[1] 본 발명은 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 광전 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 스프레이 코팅을 사용하여 광활성층을 깊이 방향으로 조성 경사를 갖도록 형성함으로써, 흡수 파장 범위 및 캐리어 수명을 향상시킬 수 있는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 광전 소자에 관한 것이다.

배경기술

[2] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위하여 태양 에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며 청정한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[3] 이중, 태양광으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 여기서, 태양전지란 태양광으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공을 발생시키는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.

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

[5] 이에 따라, 태양전지를 저가로 제조하기 위해서 태양전지의 핵심 소재 또는 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있으며, 무기 반도체 기반 태양전지의 대안으로 저가의 소재와 공정으로 제조 가능한 염료감응태양전지와 유기태양전지가 활발히 연구되고 있다.

[6] 염료감응태양전지(DSSC; dye-sensitized solar cell)는 1991년 스위스 로잔공대(EPFL)의 미카엘 그라첼(Michael Gratzel) 교수가 처음 개발에 성공하여 네이처지(Vol. 353, p. 737)에 소개되었다. 초기의 염료감응태양전지 구조는 빛과

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

[7] 현재까지 보고된 액체형 염료감응태양전지의 최고 효율은 약 20년 동안 11-12%에 머물고 있다. 액체형 염료감응태양전지의 효율은 상대적으로 높아 상용화 가능성이 있으나, 휘발성 액체 전해질에 의한 시간에 따른 안정성 문제와 고가의 루테늄(Ru)계 염료 사용에 의한 저가화에도 문제가 있다.

[8] 한편, 1990년 중반부터 본격적으로 연구되기 시작한 유기태양전지(OPV; organic photovoltaic)는 전자 도너(electron donor, D 또는 종종 hole acceptor로 불림) 특성과 전자 받개(electron acceptor, A) 특성을 갖는 유기물들로 구성된다. 유기 분자로 이루어진 태양전지가 빛을 흡수하면 전자와 홀이 형성되는데 이것을 엑시톤(exiton)이라 한다. 엑시톤은 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고 전자는 전자 억셉터(electron acceptor)로, 홀은 전자 도너(electron donor)로 이동하여 광전류가 발생한다.

[9] 전자 도너에서 발생한 엑시톤이 통상 이동할 수 있는 거리는 10 nm 안팎으로 매우 짧기 때문에 광할성 유기물질을 두껍게 쌓을 수 없어 광흡수도가 낮아 효율이 낮았다. 그러나, 최근에는 계면에서의 표면적을 증가시키는 소위 BHJ(bulk heterojuction) 개념의 도입과 넓은 범위의 태양광 흡수에 용이한 밴드갭이 작은 전자 도너 유기물의 개발과 함께 효율이 크게 증가하여, 8%가 넘는 효율을 가진 유기 태양전지가 보고 되고 있다(Advanced Materials, 23 (2011) 4636).

[10] 유기태양전지는 유기 재료의 손쉬운 가공성과 다양성, 낮은 단가로 인해 기존 태양전지와 비교하여 소자의 제작 과정이 간단하고, 따라서 기존의 태양전지에 비하여 저가 제조 단가의 실현이 가능하다. 그러나 유기태양전지는 BHJ의 구조가 공기 중의 수분이나 산소에 의해 열화되어 그 효율이 빠르게 저하되는, 즉 태양전지의 안정성에 큰 문제가 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 완전한 실링 기술을 도입하여 안정성을 증가시킬 수 있으나, 가격이 올라가는 문제가 있다.

[11] 이외에 순수한 무기물로 된 양자점이 아닌, 유무기 하이브리드 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가진 물질을 염료감응태양전지의 염료 대신 사용하여 약 9%의 효율이 보고된 바 있다(Scientific Reports 2, 591).

[12] 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 광학적 및 전기적 특성이 우수하고 가격이 저렴하며 공정에서의 이용이 용이한 장점을 지닌 차세대 광흡수 물질이다. 특히, 최근 유무기 하이브리드 페로브스카이트 반도체는 기본적으로 화학 조성이 ABX_3이므로, 다양한 종류의 물질과의 합성이 용이하고, 저가의 재료비로 태양전지의 제작이 가능하여 궁극적인 차세대 태양전지 물질로 많은 관심을 받고 있다.

[13] 또한, 페로브스카이트 태양전지는 유기태양전지와 같이 용액 공정이 가능하기

때문에 대면적 및 플렉서블 소자로의 다양한 활용이 가능하여 레이저나 발광전자소자와 같은 다양한 분야로의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[14] 한편, 페로브스카이트 태양전지에서 고효율을 달성하기 위한 핵심 기술은 균일한 페로브스카이트막의 형성에 크게 의존하기 때문에, 페로브스카이트 태양전지에 대한 상업적 응용을 위해서는 균일한 페로브스카이트막의 형성을 위한 기술을 개발하는 것이 중요하다.

[15] 페로브스카이트막을 제조하는 방법에는 페로브스카이트 용액의 용해도를 조절하여 결정화 속도를 늦춰 균일한 페로브스카이트막을 형성하는 방법, 논솔벤트 드리핑(nonsolvent dripping)을 통해 페로브스카이트막을 강제로 결정화시키는 방법, PbI_2 등을 먼저 코팅하고 여기에 MAI 용액 등을 드리핑(two step 공정)하여 페로브스카이트막을 형성하는 방법 등이 있다.

[16] 그러나 이러한 방법들의 경우, 외부 환경(온도, 습도)의 영향을 많이 받기 때문에 균일한 페로브스카이트막을 형성하기가 어렵고, 페로브스카이트 결정 입자의 크기를 제어하기가 어려우며, 빠른 결정화와 고르지 않은 성장으로 인해 표면거칠기가 증가하여 페로브스카이트 막의 품질이 감소하고, 비압축 막은 불균일한 입자 크기 및 핀 홀에 의해 외부 침식을 야기하는 등의 수많은 결함을 형성하는 단점이 있다.

[17] 또한, 페로브스카이트 막의 거친 표면은 페로브스카이트 막과 전하 수송층 사이의 접촉이 불량하여 재조합(surface recombination)이 야기되는 문제가 있고, 이러한 방법들은 스핀 코팅 공정을 이용하기 때문에 일정 크기 이상의 페로브스카이트 태양전지를 제조하기 어렵다는 단점이 있다.

[18] 고효율의 페로브스카이트 태양전지를 제조하기 위해서는 균일하며 큰 결정 입자(grain)를 갖는 페로브스카이트막을 기판의 크기에 관계없이 대면적으로 형성 가능한 기술 개발이 필요하고, 장시간 동작 안정성을 확보해야 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[19] 본 발명의 실시예는 스프레이 코팅 방법으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 태양광 흡수(1-sun light soaking) 하에서 1000시간 동안 연속적으로 동작하여도 10% 미만의 열화를 갖도록 장기간 동작 안정성을 향상시킬 수 있는 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[20] 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 흡수 파장(absorption wavelength)을 750nm까지 확대하여 집광성(light harvesting)을 향상시킬 수 있는 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[21] 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 스프레이 코팅 방법으로 형성하여 비교적 간단한 공정을 통해 페로브스카이트막을 기판의 크기에 관계없이 대면적으로 제조할 수 있는 페로브스카이트 광전 소자 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[22] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은, 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖는다.

[23] 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 연속적으로 밴드 구조 경사가 형성될 수 있다.

[24] 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 내부에 적어도 하나 이상의 전기장이 형성될 수 있다.

[25] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[26] [화학식 1]

[27] AaMmXc

[28] (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=c이며, a, b, c는 자연수이다.)

[29] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[30] [화학식 2]

[31] $AM'X'_{(3-m)}X''_{m}$

[32] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M'는 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"은 1가의 음이온이고, m은 $0 \leq m \leq 1$이다.)

[33] 상기 페로브스카이트 화합물은 적어도 둘 이상의 1가 음이온을 포함하고, 상기 깊이 방향으로 상기 적어도 둘 이상의 1가 음이온의 조성비가 변화될 수 있다.

[34] 상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계는, 상기 전자수송층 상에 제1 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 제1 페로브스카이트 화합물 상에 제2 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.

[35] 상기 전자수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물의 농도가 제2 페로브스카이트 화합물의

농도보다 높고, 상기 정공수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물보다 높을 수 있다.

[36] 상기 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간은 0.5초 내지 200초일 수 있다.

[37] 상기 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간에 따라 상기 페로브스카이트 화합물의 평균 직경이 조절되는 것을 포함할 수 있다.

[38] 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 3로 표현되고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[39] [화학식 3]

[40] $AM'X'_2X''$

[41] [화학식 4]

[42] $AM'X'_3$

[43] (상기 화학식 3 및 4에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이다.)

[44] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되는 전자수송층; 상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층; 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 형성되는 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성되는 제2 전극을 포함하고, 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖는다.

[45] 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 연속적으로 밴드 구조 경사가 형성될 수 있다.

[46] 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 내부에 적어도 하나 이상의 전기장이 형성될 수 있다.

[47] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[48] [화학식 1]

[49] $AaMmXc$

[50] (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 자연수이다.)

[51] 상기 광활성층은 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[52] [화학식 2]

[53] $AM'X'_{(3-m)}X''_m$

[54] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이고, m은 $0 \leq m \leq 1$이다.)

[55] 상기 페로브스카이트 화합물은 적어도 둘 이상의 1가 음이온을 포함하고, 상기

깊이 방향으로 상기 적어도 둘 이상의 1가 음이온의 조성비가 변화될 수 입다.

[56] 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물 및 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 전자수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물의 농도가 제2 페로브스카이트 화합물의 농도보다 높으며, 상기 정공수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물보다 높을 수 있다.

발명의 효과

[57] 본 발명의 실시예에 따르면, 스프레이 코팅 방법으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 태양광 흡수(1-sun light soaking) 하에서 1000시간 동안 연속적으로 동작하여도 10% 미만의 열화를 갖도록 장기간 동작 안정성을 향상시킬 수 있다.

[58] 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 흡수 파장(absorption wavelength)을 750nm까지 확대하여 집광성(light harvesting)을 향상시킬 수 있다.

[59] 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 스프레이 코팅 방법으로 형성하여 비교적 간단한 공정을 통해 페로브스카이트막을 기판의 크기에 관계없이 대면적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[60] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[61] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자를 도시한 단면도입다.

[62] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 밴드 다이어그램(band diagram)을 도시한 이미지이다.

[63] 도 4 내지 도 11은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 모폴로지 변화(Morphology variations) 변화 특성을 도시한 것이다.

[64] 도 4는 5초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 이미지이고, 도 5는 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[65] 도 6은 10초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경 이미지이고, 도 7은 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[66] 도 8은 15초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층의 단면

주사전자현미경 이미지이고, 도 9는 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[67] 도 10은 20초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경 이미지이고, 도 11은 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[68] 도 12는 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 관통 깊이의 스침 입사 X선 회절(Grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD) 그래프를 도시한 것이다.

[69] 도 13은 5초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층의 스침 입사 X선 회절 그래프를 도시한 것이고, 도 14는 10초 동한 스프레이 코팅을 진행한 그래프이고, 도 15는 15초 동안 스프레이 코팅을 진행한 그래프이고, 도 16은 20초 동안 스프레이 코팅을 진행한 그래프이다.

[70] 도 17은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 (200) 피크 위치의 깊이 프로파일을 도시한 그래프이다.

[71] 도 18은 Br/Pb 조성비(y)와 (200) 피크 위치(x) 사이의 상관관계를 도시한 그래프이다.

[72] 도 19는 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 조성 깊이 프로파일(Compositional depth profiles)을 도시한 그래프이다.

[73] 도 20은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 전자 밴드 갭(electronic bandgap, Eg)의 깊이 프로파일을 도시한 그래프이다.

[74] 도 21은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 최소 전도대(conduction band minimum, CBM) 및 최대 가전자대(valence band maximum, VBM)의 깊이 프로파일을 도시한 그래프이다.

[75] 도 22는 15초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[76] 도 23은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 흡수 스펙트럼(Absorption spectra)을 도시한 그래프이고, 도 24는 외부 양자 효율 스펙트럼(EQE spectra)을 도시한 그래프이며, 도 25는 개방전압(Voc)을 도시한 그래프이고, 도 26은 단락전류(Jsc)를 도시한 그래프이며, 도 27은 충전인자(FF)를 도시한 그래프이고, 도 28은 에너지 전환 효율(PCE)을 도시한 그래프이다.

[77] 도 29는 5초 동안 스프레이 코팅을 진행하여 제조된 광활성층을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 전류밀도-전압 곡선(J-V curves)을 도시한 그래프이고, 도 30은 10초 동안 스프레이 코팅을 진행한 그래프이고, 도 31은 15초동안 스프레이 코팅을 진행한 그래프이며, 도 32는 20초 동안 스프레이 코팅을 진행한 그래프이다.

[78] 도 33은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 서브 모듈을 도시한 이미지이고, 도 34는 서브 모듈의 광전류-전압(I-V) 곡선을 도시한

그래피이며, 도 35는 초기 단계(early stage)에서의 서브 모듈의 안정화된 전력 출력(Stabilized power output)을 도시한 그래프이고, 도 36은 캡슐화되지 않은 서브 모듈의 실온 및 질소(N2) 분위기의 1-태양 조명(1-sun illumination) 하에서 장기간 태양광 흡수 안정성 시험(Long-term light-soaking stability test) 결과를 도시한 그래프이며, 도 37은 1000시간의 안정성 시험 동안의 광전류-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[79] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[80] 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.

[81] 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.

[82] 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.

[83] 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.

[84] 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.

[85] 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.

[86] 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.

[87] 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.

[88]

[89] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[90] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계(S110), 전자수송층 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계(S120), 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계(S130) 및 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S140)를 포함한다.

[91] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제1 전극 상에 전자수송층을 형성하는 단계(S110)를 진행한다.

[92] 기판은 무기물 기판 또는 유기물 기판이 사용될 수 있다.

[93] 무기물 기판은 유리, 석영(Quartz), Al_2O_3, SiC, Si, GaAs 및 InP 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[94] 유기물 기판은 켑톤 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) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[95] 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.

[96] 제1 전극은 기판 상에 위치하며 전도성 전극, 특히 광의 투과를 향상시키기 위해 투명 전도성 전극이 바람직하다. 제1 전극은 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극 물질이면 사용 가능하다.

[97] 제1 전극은 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) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[98] 전자수송층은 제1 전극과 광활성층 사이에 위치할 수 있다. 전자수송층은 광활성층에서 생성된 전자가 제1 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.

[99] 전자수송층은 플러렌 (fullerene, C60), 플러렌 유도체, 페릴렌 (perylene), PBI (polybenzimidazole) 및 PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 플러렌 유도체는 PCBM ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 및 PCBCR ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid cholesteryl ester) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[100] 다만, 인버티드 구조에서 전자수송층으로 TiO_2 계열이나 Al_2O_3 계열의 다공성 물질이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[101] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 전자수송층 상에 스프레이 코팅으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계(S120)를 진행한다.

[102] 광활성층은 전자(e)와 정공(h)을 분리시켜 전류를 만들어내는 광전변환층으로의 역할을 수행할 수 있다.

[103] 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 스프레이 코팅을 진행하여 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖는다.

[104] 바람직하게는, 직교 스프레이 코팅(Orthogonal processable spray coating)을 진행하여 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층을 형성할 수 있다.

[105] 일반적인 용액 공정(일반적인 스핀 코팅의 경우)경우, 첫번째 페로브스카이트 막을 형성한 다음, 두번째 페로브스카이트 막을 형성할 때, 두번째 페로브스카이트 막을 형성하기 위한 페로브스카이트 용액에 포함된 용매에 첫번째 페로브스카이트 막이 용해되기 때문에 용액 공정으로 페로브스카이트 다층박막을 수직한 방향으로 형성할 수 없다.

[106] 또한, 용매를 이용하지 않는 진공 증착의 경우, 첫번째 페로브스카이트 막과 두번째 페로브스카이트 막 간의 용매에 의한 내부 혼합(inter mixing)이 없기 때문에 페로브스카이트 다층박막을 수직한 방향으로 형성할 수 있으나, 공정이 복잡하고 대면적으로 형성하기에 어려움이 있다.

[107] 반면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 수직한 방향으로 페로브스카이트 다층박막을 코팅할 수 있는 직교 스프레이 코팅을 사용하기 때문에, 용액을 이용하지만, 스프레이 코팅된 마이크로 드랍이 떨어질 경우, 순간적으로 용매가 증발됨으로 진공 증착과 같이 수직한 방향으로 다층 박막을 형성할 수 있으며, 소량의 용매가 남아 있어, 아래층에 형성된 첫번째 페로브스카이트 박막과 새로 형성되는 박막 간의 내부 혼합(inter mixing)이 일어나서 연속적인 조성 변화를 가지는 페로브스카이트 막을 제조할

수 있다.

[108] 스프레이 코팅에 사용되는 스프레이 코터(spray coater)는 에어 브러쉬 (air brush), 초음파 스프레이, 메가소닉 스프레이 (mega sonic spray) 또는 전기 방사 (electrospray)등 다양한 스프레이 코터가 사용될 수 있다.

[109] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 스프레이 코터에 제한이 없으나, 초음파 스프레이 코팅(ultrasonic spray coating)를 사용하는 경우, 분사되는 페로브스카이트 용액의 마이크로 드랍 (micro drop)의 크기가 작아 공정적인 측면에서 정밀 제어가 용이하다.

[110] 스프레이 코팅은 0.001m/분 내지 20m/분의 속도로 스프레이 노즐을 이동시키면서 수행할 수 있고, 스프레이 노즐을 0.001m/분 미만의 속도로 이동시킬 경우 공정 속도가 너무 느린 단점이 있고, 20m/분을 초과할 경우 이동 속도가 과도하게 빨라 핀 홀이 없는 균일한 경사 벽을 얻기 힘든 단점이 있다.

[111] 스프레이 노즐에 토출되는 토출량은 0.001ml/분 내지 1000ml/분일 수 있고, 토출량이 0.001ml/분 미만일 경우 스프레이 노즐에서 분무되는 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.

[112] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 스프레이 코팅 방법으로 형성하여 비교적 간단한 공정을 통해 페로브스카이트막을 기판의 크기에 관계없이 대면적으로 제조할 수 있다.

[113] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 전자수송층 상에 스프레이 코팅으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계(S120)를 진행하여, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은, 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 가질 수 있다.

[114] 페로브스카이트 화합물은 금속 할라이드를 포함할 수 있다.

[115] 구체적으로, 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층의 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[116] [화학식 1]

[117] AaMmXc

[118] (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=c이며, a, b, c는 자연수이다.)

[119] A는 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH_3), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH_3) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 중

적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[120] M'는 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+}, Rf^{2+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Co^{3+}, Sb^{3+}, Ni^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[121] X는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, PF_6^-, 및 BF_4^- 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[122] 예를 들어, 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층의 화학식 1의 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[123] [화학식 2]

[124] $AM'X'_{(3-m)}X''_m$

[125] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M'는 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"은 1가의 음이온이고, m은 $0 \le m \le 1$이다.)

[126] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 전자수송층 상에 스프레이 코팅으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계(S120)는 전자수송층 상에 제1 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계(S121) 및 코팅된 제1 페로브스카이트 화합물 상에 제2 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계(S122)를 포함할 수 있다.

[127] 먼저, 전자수송층 상에 제1 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계(S121)를 진행할 수 있다.

[128] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제1 페로브스카이트 화합물 및 용매를 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 전자수송층 상에 스프레이 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물 막을 형성할 수 있다.

[129] 제1 페로브스카이트 화합물의 코팅시간은 코팅하고자 하는 면적에 비례하고, $1cm^2$의 페로브스카이트 면적 기준으로 0.1 초 내지 600 초(1cm/(20 m/분) = 분/2000 = 0.03초 내지 1cm / (0.001m/분) = 분/0.1 = 10 분 = 600 초)일 수 있다.

[130] 제1 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간이 0.1초 미만이면 코팅되는 제1 페로브스카이트 화합물의 양이 너무 작아 소자의 효율이 낮은 단점이 있고, 600초를 초과하면 코팅되는 제1 페로브스카이트 화합물의 양이 너무 많아 소자의 효율이 저하되거나 공정 시간이 너무 긴 단점이 있다.

[131] 제1 페로브스카이트 화합물의 스프레이 코팅은 0.001m/분 내지 20m/분의 속도로 스프레이 노즐을 이동시키면서 수행할 수 있고, 스프레이 노즐을 0.001m/분 미만의 속도로 이동시킬 경우 공정 속도가 너무 느린 단점이 있고, 20m/분을 초과할 경우 이동 속도가 과도하게 빨라 핀 홀이 없는 균일한 경사 벽을 얻기 힘든 단점이 있다.

[132] 제1 페로브스카이트 화합물 스프레이 코팅 시, 스프레이 노즐에 토출되는 토출량은 0.001ml/분 내지 1000ml/분일 수 있고, 토출량이 0.001ml/분 미만일 경우 스프레이 노즐에서 분무되는 제1 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.

[133] 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 3로 표현될 수 있다.

[134] [화학식 3]

[135] $AM'X'_2X''$

[136] (상기 화학식 3에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이다.)

[137] 바람직하게는, 제1 페로브스카이트 화합물은 $CsPbI_2Br$ 일 수 있다.

[138] 이 후, 코팅된 제1 페로브스카이트 화합물 상에 제2 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계(S122)를 진행할 수 있다.

[139] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제2 페로브스카이트 화합물 및 용매를 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 제1 페로브스카이트 화합물막 상에 스프레이 코팅하여 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층을 형성할 수 있다.

[140] 제2 페로브스카이트 화합물의 스프레이 코팅은 0.001m/분 내지 20m/분의 속도로 스프레이 노즐을 이동시키면서 수행할 수 있고, 스프레이 노즐을 0.001m/분 미만의 속도로 이동시킬 경우 공정 속도가 너무 느린 단점이 있고, 20m/분을 초과할 경우 이동 속도가 과도하게 빨라 핀 홀이 없는 균일한 경사 벽을 얻기 힘든 단점이 있다.

[141] 제2 페로브스카이트 화합물 스프레이 코팅 시, 스프레이 노즐에 토출되는 토출량은 0.001ml/분 내지 1000ml/분일 수 있고, 토출량이 0.001ml/분 미만일 경우 스프레이 노즐에서 분무되는 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.

[142] 예를 들어, 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[143] [화학식 4]

[144] $AM'X'_3$

[145] (상기 화학식 4에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이다.)

[146] 바람직하게는, 제2 페로브스카이트 화합물은 $CsPbI_3$ 일 수 있다.

[147] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간이 증가함에 따라, 제2 페로브스카이트 화합물 유래 1가 음이온(예; 제2 할라이드 이온)이 증가되어, 페로브스카이트 화합물의 적어도 둘 이상의 1가 음이온(예; 제1 할라이드 이온 및 제2 할라이드 이온)의 조성이 변화될 수 있다.

[148] 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층의 화학식 1의 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현되고, 제1 페로브스카이트 화합물이 화학식 3로 표현되고, 제2 페로브스카이트 화합물이 화학식 4으로 표현되는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간이 증가함에 따라, 깊이 방향으로 X'및 X"의 조성이 변화될 수 있다.

[149] 보다 구체적으로, 제1 페로브스카이트 화합물로 $CsPbI_2Br$를 사용하고, 제2 페로브스카이트 화합물로 $CsPbI_3$를 사용하는 경우, $CsPbI_3$ 전구체 용액의 코팅 시간이 길어짐에 따라, X'인 I가 증가되고, X"인 Br은 감소되어, 광활성층이 $CsPbI_{3.00}$, $CsPbI_{2.75}Br_{0.25}$, $CsPbI_{2.50}Br_{0.05}$, $CsPbI_{2.25}Br_{0.75}$ 및 $CsPbI_{2.00}Br_1$ 를 갖도록 조성이 변화되어, 깊이 방향으로 조성 경사를 가질 수 있다.

[150] 따라서, 페로브스카이트 화합물은 적어도 둘 이상의 1가 음이온을 포함하고, 깊이 방향으로 적어도 둘 이상의 1가 음이온의 조성비가 변화되어, 광활성층의 밴드갭 및 페르미 레벨이 연속적으로 변화되는 밴드 구조 경사가 형성될 수 있다.

[151] 더 나아가, 페로브스카이트 화합물은 깊이 방향으로 X"/M'의 조성비가 변화될 수 있다.

[152] 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 페로브스카이트 화합물의 X"/M' 조성비가 변화되면, 광활성층의 밴드갭 및 페르미 레벨이 변화되어 연속적으로 밴드 구조 경사가 형성될 수 있다.

[153] 따라서, 태양전지의 경우, 페로브스카이트 화합물이 깊이 방향으로 X"/M' 조성비가 연속적으로 변화되면 밴드갭 및 페르미 레벨이 연속적으로 변화되어, 생성된 전하가 재결합 없이 더 효과적으로 분리 및 이동될 수 있다.

[154] 또한, 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물로 $CsPbI_2Br$를 사용하고, 제2 페로브스카이트 화합물로 $CsPbI_3$를 사용하는 경우, 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간이 증가함에 따라, X"의 조성이 증가되기 때문에, 광활성층의 깊이 방향으로 X"/M' 조성비가 증가될 수 있다.

[155] 또한, 전자수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물의 농도가 제2 페로브스카이트 화합물의 농도보다 높고, 정공수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물보다 높을 수 있다.

[156] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 전자수송층 상에 제1 페로브스카이트 화합물을 코팅한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물을 코팅하여 광활성층을 형성한 후, 정공수송층을 형성하기 때문에, 제2 페로브스카이트 화합물이 코팅되는 광활성층의 상단 표면 부분인 정공수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물은 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물의 농도보다 높을 수 있다.

[157] 실시예에 따라, 전자수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물만 포함할 수도 있고, 정공수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 제2 페로브스카이트 화합물만 포함할 수도 있다.

[158] 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하고, 생성된 전자는 전자수송층을 통하여 제1 전극으로 이동하고 동시에 정공은 정공수송층을 통하여 제2 전극으로 이동한다. 이 때, 두 전극을 연결하면 전자가 외부 회로를 통해서 상대전극으로 이동하면서 연속적으로 전기의 흐름이 발생할 수 있다.

[159] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법으로 제조된 페로브스카이트 광전소자은 전자수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 및 정공수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층에서 전자-정공 쌍을 생성할 수 있어, 전자 및 정공이 광활성층을 가로질러 전자수송층 및 정공수송층까지 전자 및 정공이 반대 방향으로 이동하도록 안내하여 전하 수집 능력이 향상될 수 있다.

[160] 또한, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 깊이 방향으로 조성 경사를 가짐으로써, 내부에 적어도 하나 이상의 전기장이 형성될 수 있다.

[161] 일반적으로 페로브스카이트 광전 소자의 경우, 전자수송층과 광활성이 맞닿는 계면 및 광활성층과 정공전달층이 맞닿는 계면에서 전기장이 형성되나, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제2 페로브스카이트 화합물이 코팅됨에 따라 제1 페로브스카이트 화합물 및 제2 페로브스카이트 화합물의 계면에서 페르미 레벨의 매칭이 일어나게 되고, 이를 통해서 광활성층 내부에 추가적인 전기장이 발생하게 되어 광활성층 내부에서 생성된 전자-정공 쌍이 훨씬 더 효과적으로 분리 및 이동이 일어나게 되어 광전소자의 효율이 증가될 수 있다.

[162] 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간은 0.5초 내지 200초일 수 있고, 제2 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 시간이 5초 미만이면 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 양이 너무 적어, 조성 경사를 가지는 광활성층을 제조하기 어렵고, 200초를 초과하면 표면 거칠기가 너무 커져 균일한 정공수송층을 형성하기 어려워 소자 효율이 저하되는 단점이 있다.

[163] 또한, 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간에 따라 페로브스카이트 화합물의 평균 직경이 조절될 수 있다.

[164] 일반적으로, 페로브스카이트 화합물 입자의 평균 직경은 용해 및 재성장에 따라, 스프레이 코팅이 진행되는 동안 연속적으로 증가될 수 있다.

[165] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 제1 페로브스카이트 화합물보다 제2 페로브스카이트 화합물이 용매에 대한 용해도가 낮기 때문에, 제2 페로브스카이트 화합물을 제1 페로브스카이트 화합물 상에 스프레이 코팅하게 되면, 제2 페로브스카이트 화합물이 제1

페로브스카이트 화합물 보다 높은 핵밀도(nuclei density)로 빠르게 핵화되어 평균 페로브스카이트 화합물 입자의 직경이 감소될 수 있다.

[166] 또한, 제2 페로브스카이트 화합물의 스프레이 코팅 시간이 증가됨에 따라 트랩 또는 엑시톤 결합 에너지가 조절될 수 있다.

[167] 제2 페로브스카이트 화합물의 스프레이 코팅 시간이 증가되면 페로브스카이트 화합물 입자의 직경이 감소되어 계면 트랩이 증가되고, 엑시톤 결합 에너지가 증가될 수 있다.

[168] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계(S130)를 진행한다.

[169] 정공수송층은 광활성층 과 제2 전극 사이에 위치할 수 있다. 정공수송층은 광활성층에서 생성된 정공이 제2 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.

[170] 정공수송층은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxyl)]-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′-tetrkis (N,N-dipmethoxyphenylamine)-9,9,9′-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, 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-diethylhexyloxyl) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT (poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7,-di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT (poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-.thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT (poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5′-diyl]), PSBTBT (poly[(4,4′-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2′,3′-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothia diazole)-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)) 및 poly(4-butylphenyldiphenyl-amine) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[171] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S140)를 포함한다.

[172] 제2 전극은 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전극이면 무방하다. 보다 구체적으로, 제2 전극은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS) 및 산화니켈(NiO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 제2 전극 또한 제1 전극에서 설명한 방법으로 형성될 수 있으므로 중복 설명은 생략한다.

[173] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 스프레이 코팅 방법으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 태양광 흡수(1-sun light soaking) 하에서 1000시간 동안 연속적으로 동작하여도 10% 미만의 열화를 갖도록 장기간 동작 안정성을 향상시킬 수 있다.

[174] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 흡수 파장(absorption wavelength)을 750nm까지 확대하여 집광성(light harvesting)을 향상시킬 수 있다.

[175] 이하에서는, 본 발명의 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자에 대해 설명하기로 한다.

[176]

[177] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자를 도시한 단면도입니다.

[178] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법을 통해 제조되어, 동일한 구성 요소에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[179] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 제1 전극(110), 제1 전극(110) 상에 형성되는 전자수송층(120), 전자수송층(120) 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(130), 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성(130)층 상에 형성되는 정공수송층(140) 및 정공수송층(140) 상에 형성되는 제2 전극(150)을 포함한다.

[180] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 기판 상에 애노드 전극이 배치되는 평면 이종접합(plannar-heterojunction) 구조 또는 기판 상에 캐소드 전극이 배치되는 인버티드(inverted) 구조의 페로브스카이트 태양전지로 구현될 수 있다.

[181] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 제1 전극(110)을 포함하고, 제1 전극(110)은 기판 상에 위치하며 전도성 전극, 특히 광의 투과를 향상시키기 위해 투명 전도성 전극이 바람직하다.

[182] 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) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[183] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 제1 전극(110) 상에 형성되는 전자수송층(120)을 포함하고, 전자수송층(120)은 제1 전극(110)과 광활성층(130) 사이에 위치할 수 있다. 전자수송층(120)은 광활성층에서 생성된 전자가 제1 전극(110)으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.

[184] 전자수송층(120)은 TiO_2 계열의 물질이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[185] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 전자수송층(120) 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(130)을 포함한다.

[186] 페로브스카이트 화합물을 광활성층(130)에 도입한 경우, 정공수송층(140)의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위와 전자수송층(120)의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위는 각각 페로브스카이트의 가전자대 띠(valence band) 및 전도대 띠(conduction band)와 잘 매칭되어, 전자는 전자수송층(120) 쪽으로, 정공은 정공수송층(140) 쪽으로 잘 전달될 수 있다.

[187] 이와 같은 메커니즘을 통하여 전자-정공 쌍들이 효과적으로 전자와 정공으로 분리될 수 있으며, 분리된 전자 및 정공은 제1 전극(110)과 제2 전극(150)의 일함수 차이로 형성된 내부 전기장과 축적된 전하의 농도차에 의해 각각의 전극으로 이동하여 수집되며 최종적으로 외부회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 된다.

[188] 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광 활성층(130)은 정공수송층(140)에서 전자수송층(120)으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 가질 수 있고, 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층(130)의 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[189] [화학식 2]

[190] $AM'X'_{(3-m)}X''_m$

[191] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M'는 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"은 1가의 음이온이고, m은 $0 \leq m \leq 1$이다.)

[192] A는 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[193] M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+} 및 Rf^{2+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[194] X' 및 X"는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- 및 BF_4^- 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[195] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 제1 페로브스카이트 화합물을 코팅한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물을 코팅하여 형성된 광활성층(130)을 포함하므로, 페로브스카이트 화합물은 정공수송층(140)에서 전자수송층(120)으로의 깊이 방향으로 X"/M' 조성비가 변화될 수 있다.

[196] 또한, 전자수송층(120)과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(131)은 제1 페로브스카이트 화합물의 농도가 제2 페로브스카이트 화합물의 농도보다 높고, 정공수송층(140)과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(132)은 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물보다 높을 수 있다.

[197] 실시예에 따라, 전자수송층(120)과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(131)은 제1 페로브스카이트 화합물만 포함할 수도 있고, 정공수송층(140)과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(132)은 제2 페로브스카이트 화합물만 포함할 수도 있다,

[198] 따라서, 전자수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 및 정공수송층과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층에서 전자-정공 쌍을 생성할 수 있어, 전자 및 정공이 광활성층을 가로질러 전자수송층 및 정공수송층까지 전자 및 정공이 반대 방향으로 이동하도록 안내하여 전하 수집 능력이 향상될 수 있다.

[199] 광활성층(130)이 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 경우, 조성 경사에 따라 밴드갭의 경사가 발생되어 광활성층(130)에서 생성된 전자(electrin)와 홀(hole)이 작은 개방전압의 손실을 보이면서 훨씬 더 효과적으로 분리 및 이동이 일어날 수 있다.

[200] 또한, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(130)은 내부에 적어도 하나 이상의 전기장이 형성될 수 있다.

[201] 제2 페로브스카이트 화합물이 코팅됨에 따라 제1 페로브스카이트 화합물 및 제2 페로브스카이트 화합물의 계면에서 페르미 레벨의 매칭이 일어나게 되고, 이를 통해서 광활성층(130) 내부에 추가적인 전기장이 발생하게 되어 광활성층 내부에서 생성된 전자-정공 쌍이 훨씬 더 효과적으로 분리 및 이동이 일어나게 되어 광전소자의 효율이 증가될 수 있다.

[202] 제1 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 3로 표현될 수 있다.

[203] [화학식 3]

[204] $AM'X'_2X''$

[205] (상기 화학식 3에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이다.)

[206] 바람직하게는, 제1 페로브스카이트 화합물은 $CsPbI_2Br$ 일 수 있다.

[207] 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[208] [화학식 4]

[209] $AM'X'_3$

[210] (상기 화학식 4에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이다.)

[211] 바람직하게는, 제2 페로브스카이트 화합물은 $CsPbI_3$일 수 있다.

[212] 정공수송층(140)은 PTAA (poly(triarylamine))가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[213] 제2 전극(150)은 금(Au)이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[214] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 스프레이 코팅 방법으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 태양광 흡수(1-sun light soaking) 하에서 1000시간 동안 연속적으로 동작하여도 10% 미만의 열화를 갖도록 장기간 동작 안정성을 향상시킬 수 있다.

[215] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층이 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖도록 형성하여 흡수 파장(absorption wavelength)을 750nm까지 확대하여 집광성(light harvesting)을 향상시킬 수 있다.

[216]

[217] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 밴드 다이어그램(band diagram)을 도시한 이미지이다.

[218] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 전자수송층(120)으로의 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층(130)을 포함하여 태양광 조명 시, 전자수송층(120)과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(131) 및 정공수송층(140)과 접촉하는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층(132)에서 전자-정공 쌍을 생성할 수 있다.

[219] 따라서, 도 3을 참조하면, 전자 및 정공이 광활성층(130)을 가로질러 전자수송층(120) 및 정공수송층(140)까지 전자 및 정공이 반대 방향으로 이동하도록 안내하여 전하 수집이 보다 용이해질 수 있다.

[220] 또한, 도 3을 참조하면, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 정공수송층에서 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사를 가짐으로써, 페로브스카이트 화합물의 적어도 둘 이상의 1가 음이온의 조성비가 연속적으로 변화되어, 광활성층의 밴드갭 및 페르미 레벨이 연속적으로 변화되는 밴드 구조 경사가 형성된 것을 알 수 있다.

[221]

[222] [실시예 1] : 5초(5s)

[223] 플루로린이 도핑된 틴 옥사이드(patterned fluorine-doped tin oxide, FTO) 패턴이 도핑된 유기 기판을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로판올이 사용히여 광범위하게

세정하고, 에어 브러쉬(DH-125, Spamax)를 사용하여 450℃에서 20mM의 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세테이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetate), TAA) 용액 스프레이 열분해 침적(spray-pyrolysis deposition)을 이용하여 50nm의 컴팩트한 TiO_2(c-TiO_2) 층을 형성하였다.

[224] 1.06g의 CsBr 및 2.31g의 PbI_2와 0.52g의 CsI 및 0.92g of PbI_2을 각각 60℃에서 100mL의 DMSO에 완전히 용해시켜, CsPbI2Br 전구체 용액 및 CsPbI3 전구체 용액을 제조하였다.

[225] 이 후, 3D 프린터와 결합된 초음파 스트레이 코터(S80, CERA-TORQ, 80 kHz)를 사용하여 0.5M CsPbI2Br 전구체 용액 280초 동안 0.8mL/분의 유속으로 분무한 다음, 0.25M $CsPbI_3$ 전구체 용액을 5초 동안 0.5mL/분의 유속으로 분무하여 c-TiO_2/FTO 기판 상에 등급화된 $CsPbI_{3-x}Br_x$ 페로브스카이트 박막을 형성하였다.

[226] 이 때, 초음파 스프레이 코팅 공정 조건은 5cm 의 노즐과 기판 사이의 거리(nozzle-to-substrate distance), 10 mm/s의 노즐 스캔 속도(nozzle scan rate), 0.8 mL/min의 $CsPbI_2Br$ 전구체 용액 흐름 속도(solution flow rate), 0.5 mL/min의 $CsPbI_3$ 전구체 용액 흐름 속도(유도 가스(flow gas): N_2, 압력: 7 psi), 150℃의 퇴적 온도(deposition temperature)를 가진다.

[227] 등급화된 $CsPbI_{3-x}Br_x$ 페로브스카이트 박막을 형성한 후, 폴리-트릴아민(PTAA, EM index) 정공 수송 물질(HTMs)을 스핀 코팅한 다음, Au 카운터 전극을 열증착(thermal evaporation) 방법으로 증착하였다.

[228] 페로브스카이트 광전 소자는 ~20%의 제어된 상대 습도 하에서 대기 분위기에서 제조되었다.

[229]

[230] [실시예 2] : 10초(10s)

[231] 0.25M $CsPbI_3$ 전구체 용액을 10초 동안 분무한 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다.

[232]

[233] [실시예 3] : 15초(15s)

[234] 0.25M $CsPbI_3$ 전구체 용액을 15초 동안 분무한 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다.

[235]

[236] [실시예 4] : 20초(20s)

[237] 0.25M $CsPbI_3$ 전구체 용액을 20초 동안 분무한 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다.

[238]

[239] 도 4 내지 도 11은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 모폴로지 변화(Morphology variations) 변화 특성을 도시한 것이다.

[240] 도 4는 5초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 1)하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 이미지이고, 도 5는 표면

주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[241] 도 6은 10초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 2)하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경 이미지이고, 도 7은 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[242] 도 8은 15초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 3)하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경 이미지이고, 도 9는 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[243] 도 10은 20초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 4)하여 제조된 광활성층의 단면 주사전자현미경 이미지이고, 도 11은 표면 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[244] 도 4, 도 6, 도 8 및 도 10을 참조하면, 스프레이 코팅 시간이 증가함에 따라, 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 광활성층의 두께가 ~490nm에서 ~500nm로 증가되는 것을 알 수 있다.

[245] 도 4, 도 7, 도 9 및 도 11을 참조하면, 스프레이 코팅 시간이 길어짐에 따라 평균 페로브스카이트 입자의 크기가 점차 감소되는 것을 알 수 있다.

[246]

[247] 도 12 내지 도 21은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 깊이 프로파일(Depth profiles)을 특성을 도시한 것이다.

[248] 도 12는 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 관통 깊이의 스침 입사 X선 회절(Grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD) 그래프를 도시한 것이다.

[249] 도 12를 참조하면, 침투 깊이에 따라, 광활성층이 $CsPbI_{3.00}$, $CsPbI_{2.75}Br_{0.25}$, $CsPbI_{2.50}Br_{0.05}$, $CsPbI_{2.25}Br_{0.75}$ 및 $CsPbI_{2.00}Br_1$ 로, I 및 Br의 조성이 변화되어, 깊이 방향으로 조성 경사를 갖는 것을 알 수 있다.

[250]

[251] 도 13은 5초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 1)하여 제조된 광활성층의 스침 입사 X선 회절 그래프를 도시한 것이고, 도 14는 10초 동한 스프레이 코팅을 진행(실시예 2)한 그래프이고, 도 15는 15초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 3)한 그래프이고, 도 16은 20초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 4)한 그래프이다.

[252] 도 13 내지 도 16을 참조하면, (200) $CsPbI_3$의 (200) 피크 위치는 28.69°이고, $CsPbI_2Br$의 (200) 피크 위치는 29.55°이나, 스침 입사각이 증가함에 따라 (200) 피크 위치가 점진적으로 증가되는 것을 알 수 있다.

[253] 즉, 스침 입사각에 의한 단일 (200) 피크 위치가 점진적으로 이동(gradual shift)되는 것으로 보아, $CsPbI_3$ 전구체 용액을 $CsPbI_2Br$ 막 상에 스프레이 코팅을 함에 따라, $CsPbI_{3-x}Br_x$이 형성되는 것을 알 수 있다.

[254] 또한, 스프레이 코팅 시간이 증가함에 따라 0.1° 스침 입사각을 갖는 (200) 피크 위치가 매우 이동되었고, 이를 통해, $CsPbI_{3-x}Br_x$의 I 함량이 $CsPbI_{3-x}Br_x$의 상단 표면 근처에서 점차 증가되는 것을 알 수 있다.

[255]

[256] 도 17은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 (200) 피크 위치의 깊이 프로파일을 도시한 그래프이고, 도 18은 Br/Pb 조성비(y)와 (200) 피크 위치(x) 사이의 상관관계를 도시한 그래프이며, 도 19는 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 조성 깊이 프로파일(Compositional depth profiles)을 도시한 그래프이다.

[257] Br/Pb 조성비(y)와 (200) 피크 위치(x) 사이의 상관 관계는 하기 식 1로 표시될 수 있다.

[258] [식 1]

[259] $y=0.83x+28.071$

[260] 도 17 내지 도 19를 참조하면, 스프레이 코팅 시간이 증가됨에 따라 $CsPbI_3$의 유입이 증가되어, 광활성층은 상부 표면에 I이 풍부한 $CsPbI_{3-x}Br_x$이 형성되는 것을 알 수 있다.

[261] 이 때, 15초 동안 스프레이 진행(실시예 3)되면, $CsPbI_{3-x}Br_x$의 상부 표면은 $CsPbI_3$층이 형성되는 것을 알 수 있다.

[262]

[263] 도 20은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 전자 밴드 갭(electronic bandgap, Eg)의 깊이 프로파일을 도시한 그래프이고, 도 21은 스프레이 코팅 시간에 따른 광활성층의 최소 전도대(conduction band minimum, CBM) 및 최대 가전자대(valence band maximum, VBM)의 깊이 프로파일을 도시한 그래프이다.

[264] 도 20 및 도 21을 참조하면, 스프레이 코팅 시간이 5초에서 20초로 증가됨에 따라 평균 캐리어 수명이 증가되는 것을 알 수 있다.

[265] 보다 구체적으로, 금속할라이드 페로브스카이트 화합물은 I의 함량이 많아질수록 밴드갭이 줄어들게 되고, 엑시톤 바인딩 에너지가 줄어들게 되어, 발광 수명이 증가하게 될 수 있다.

[266] 마찬가지로, 스프레이 코팅 시간이 증가함에 따라, I의 함량이 많아져서 엑시톤 바인딩 에너지의 감소로 인해 발광 수명이 줄어듦과 함께, I의 함량이 많아짐에 따라 페로브스카이트 광활성층에서 생성된 전자-정공 쌍이 더 쉽게 분리가 일어나므로 발광 수명이 짧아질 수 있다.

[267]

[268] 도 22 내지 도 32는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 장치 성능(Device performance) 특성을 도시한 그래프이다.

[269] 도 22는 15초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 3)하여 제조된 광활성층을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 주사전자현미경 이미지를 도시한 것이다.

[270] 도 22를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자(FTO/bl-TiO_2/graded $CsPbI_{3-x}Br_x$/PTAA/Au)가 잘 형성된 것을 알 수 있다.

[271]

[272] 도 23은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 흡수 스펙트럼(Absorption spectra)을 도시한 그래프이고, 도 24는 외부 양자 효율 스펙트럼(EQE spectra)을 도시한 그래프이며, 도 25는 개방전압(Voc)을 도시한 그래프이고, 도 26은 단락전류밀도(Jsc)를 도시한 그래프이며, 도 27은 충전인자(FF)를 도시한 그래프이고, 도 28은 에너지 전환 효율(PCE)을 도시한 그래프이다.

[273] 표 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 전기적 및 광학적 특성을 도시한 표이다.

[274] [표 1]

[275]

스핀 코팅 시간	Onset EQE /E_g (nm/eV)	E_g-V_{oc} (V)		스캔 방향 (Scan Direction)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
실시예 1 5 s	706/1.756	0.556	Best	정방향 (Forward)	1.20	15.55	78.39	14.63
				역방향 (Reverse)	1.20	15.62	79.06	14.82
			30 샘플 (30 samples)		1.17±0.02	14.96±0.77	74.75±3.28	13.15±1.15
실시예 2 10 s	725/1.720	0.550	Best	정방향 (Forward)	1.17	17.32	78.88	15.98
				역방향 (Reverse)	1.17	17.39	79.95	16.27
			30 샘플 (30 samples)		1.14±0.02	16.51±0.71	75.84±2.71	14.33±1.13
실시예 3 15 s	742/1.671	0.521	Best	정방향 (Forward)	1.15	18.03	79.32	16.45
				역방향 (Reverse)	1.15	18.08	80.85	16.81
			30 샘플 (30 samples)		1.11±0.03	17.24±0.56	76.58±2.67	14.63±1.07
실시예 4 20 s	747/1.660	0.560	Best	정방향 (Forward)	1.10	18.42	76.10	15.42
				역방향 (Reverse)	1.10	18.57	77.87	15.91
			30 샘플 (30 samples)		1.05±0.03	17.62±0.58	73.63±2.73	13.71±1.12

[276] 도 23을 참조하면, $CsPbI_3$ 전구체 용액의 스프레이 코팅 시간이 증가함에 따라 I가 풍부한 $CsPbI_{3-x}Br_x$ 가 형성되어 흡수 파장이 적색 이동(red-shifted)되는 것을 알 수 있다.

[277] 보다 구체적으로, 금속 할라이드 페로브스카이트에서 X가 Cl → Br → I 로 감에 따라서 격자 크기가 커지게 되기 때문에, 흡수 파장이 점점 장파장인 적색으로 이동하게 될 수 있다.

[278] 도 24 내지 도 27 및 표 1을 참조하면, 스프레이 코팅 시간이 길어짐에 따라, 개방 전압은 감소되는 반면 단락전류밀도는 향상되어 장파장에 대한 광 흡수가 증가되는 것을 알 수 있다.

[279] 보다 구체적으로, 스프레이 코팅 시간이 길어질수록, I의 함량이 늘어나므로 흡수 파장이 점점 장파장으로 늘어나게 되어 광 흡수량이 늘어나게 되어 생성되는 전류밀도의 양이 증가하게 될 수 있다.

[280] 또한, 충전 인자는 15초 동안 스프레이 코팅을 진행하였을 때 최대 값을 갖고, 결과적으로 1-태양 조건에서 14.63±1.07%의 에너지 전환 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

[281]

[282] 도 29는 5초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 1)하여 제조된 광활성층을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 전류밀도-전압 곡선(J-V curves)을 도시한 그래프이고, 도 30은 10초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 2)한 그래프이고, 도 31은 15초동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 3)한 그래프이며, 도 32는 20초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 4)한 그래프이다.

[283] 도 29 내지 도 32 및 표 1을 참조하면, 15초 동안 스프레이 코팅을 진행(실시예 3)하여 제조된 광활성층을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 순방향 스캔의 경우 16.45%, 역방향 스캔의 경우 16.81%의 높은 에너지 전환 효율 및 충전 입자를 나타내는 것을 알 수 있다.

[284]

[285] 도 33 내지 도 36은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 서브 모듈 및 장기 안정성 특성을 도시한 그래프이다.

[286] 도 33은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 서브 모듈을 도시한 이미지이고, 도 34는 서브 모듈의 광전류-전압(I-V) 곡선을 도시한 그래피이며, 도 35는 초기 단계(early stage; 0초 내지 60초)에서의 서브 모듈의 안정화된 전력 출력(Stabilized power output)을 도시한 그래프이고, 도 36은 캡슐화되지 않은 서브 모듈의 실온 및 질소(N2) 분위기의 1-태양 조명(1-sun illumination) 하에서 장기간 태양광 흡수 안정성 시험(Long-term light-soaking stability test) 결과를 도시한 그래프이며, 도 37은 1000시간의 안정성 시험 동안의 광전류-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

[287] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 장기 안정성을 확인하기 위하여 도 33과 같이 8X14cm^{2}의 대면적 페로브스카이트 광전 소자를 제조하였다,

[288] 도 33의 서부 모듈은 직렬 연결된 7개의 서브 셀로 구성되어 있다.

[289] 도 34를 참조하면, 개방전압은 7.64V를 나타내고, 전류밀도는 281.12mA를 나타내며, 충전인자는 13.82%를 나타내는 것을 알 수 있다.

[290] 도 35 내지 도 37을 참조하면, 1-태양 조명 하에서 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 서브 모듈은 안정화된 전력 출력을 나타내고, 연속적인 광 흡수 하에서 장기 안정성을 갖는 것을 알 수 있다.

[291] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 서브 모듈의 에너지 전환 효율은 12.54%로 초기 단계의 페로브스카이트 광전 소자와 비교하여 ~09.3%만 저하되는 것을 알 수 있다.

[292]

[293] 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 상에 전자수송층을 형성하는 단계;
상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계;
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 및
상기 정공수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;
를 포함하고,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은, 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 연속적으로 밴드 구조 경사가 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 내부에 적어도 하나 이상의 전기장이 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.
[화학식 1]
AaMmXc
(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=c이며, a, b, c는 자연수이다.)

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.
[화학식 2]
$AM'X'_{(3-m)}X''_{m}$
(상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M'는 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"은 1가의 음이온이고, m은 $0 \leq m \leq 1$이다.)

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 적어도 둘 이상의 1가 음이온을 포함하고, 상기 깊이 방향으로 상기 적어도 둘 이상의 1가 음이온의 조성비가 변화되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층을 형성하는 단계는,
상기 전자수송층 상에 제1 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계; 및
상기 코팅된 제1 페로브스카이트 화합물 상에 제2 페로브스카이트 화합물을 코팅하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 전자수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물의 농도가 제2 페로브스카이트 화합물의 농도보다 높고,
상기 정공수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물보다 높은 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간은 0.5초 내지 200초인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 제2 페로브스카이트 화합물의 코팅 시간에 따라 상기 페로브스카이트 화합물의 평균 직경이 조절되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 제1 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 3로 표현되고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 4로 표현되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법의 제조 방법.

[화학식 3]

$AM'X'_2X''$

[화학식 4]

$AM'X'_3$

(상기 화학식 3 및 4에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이다.)

[청구항 12] 제1 전극;
상기 제1 전극 상에 형성되는 전자수송층;
상기 전자수송층 상에 스프레이 코팅(orthogonal spray coating)으로

형성되고, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층;
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 형성되는 정공수송층; 및
상기 정공수송층 상에 형성되는 제2 전극을 포함하고,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 조성 경사(Graded)를 갖는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 상기 정공수송층에서 상기 전자수송층으로의 깊이 방향으로 연속적으로 밴드 구조 경사가 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 내부에 적어도 하나 이상의 전기장이 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

[청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 광활성층은 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.
[화학식 1]
AaMmXc
(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=c이며, a, b, c는 자연수이다.)

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 광활성층은 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.
[화학식 2]
$AM'X'_{(3-m)}X''_{m}$
(상기 화학식 2에서, A는 1가의 양이온이고, M'은 2가의 금속 양이온이며, X' 및 X"는 1가의 음이온이고, m은 $0 \leq m \leq 1$이다.)

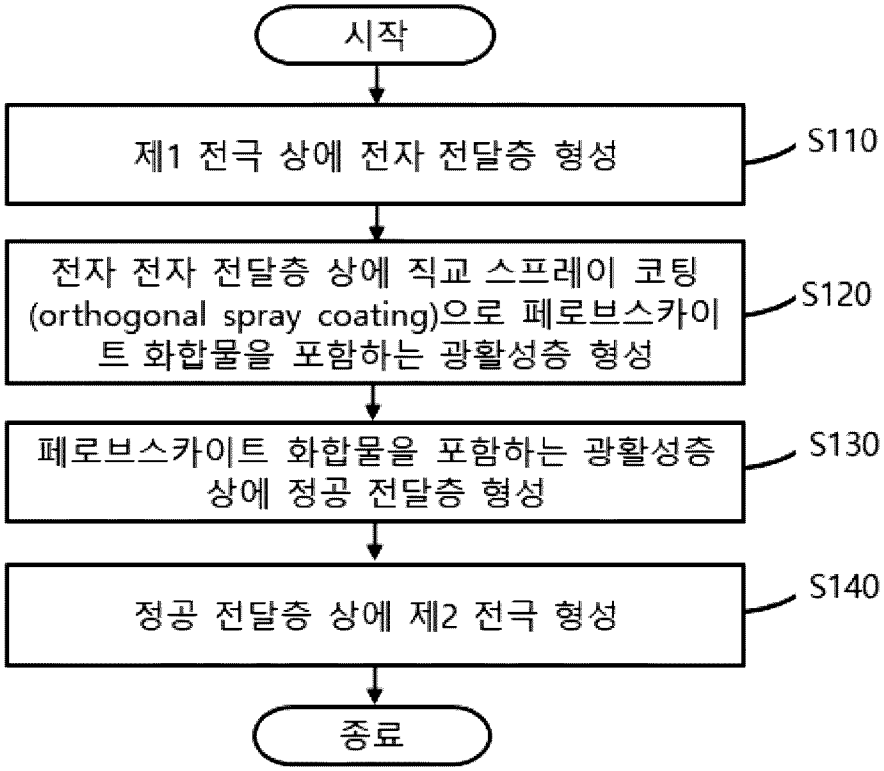
[청구항 17] 제12항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물은 적어도 둘 이상의 1가 음이온을 포함하고, 상기 깊이 방향으로 상기 적어도 둘 이상의 1가 음이온의 조성비가 변화되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

[청구항 18] 제12항에 있어서,
상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물 및 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하고,
상기 전자수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는

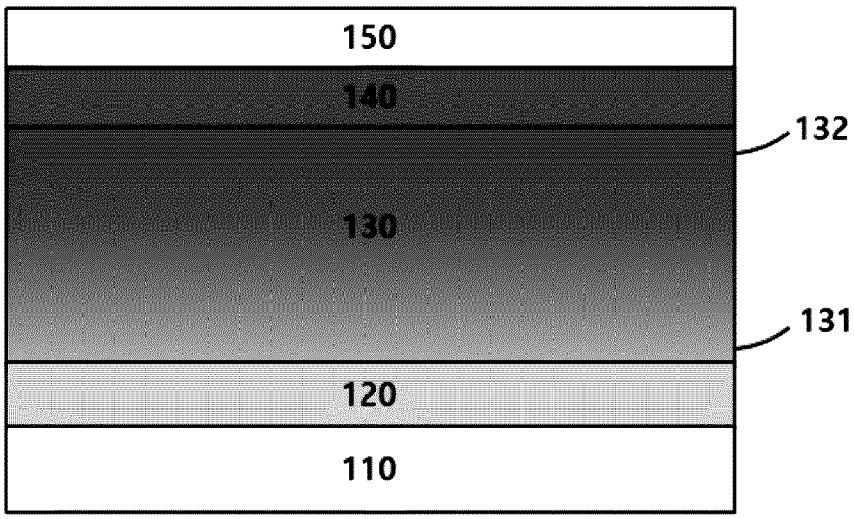
광활성층은 제1 페로브스카이트 화합물의 농도가 제2 페로브스카이트 화합물의 농도보다 높으며,

상기 정공수송층과 접촉하는 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층은 제2 페로브스카이트 화합물의 농도가 제1 페로브스카이트 화합물보다 높은 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

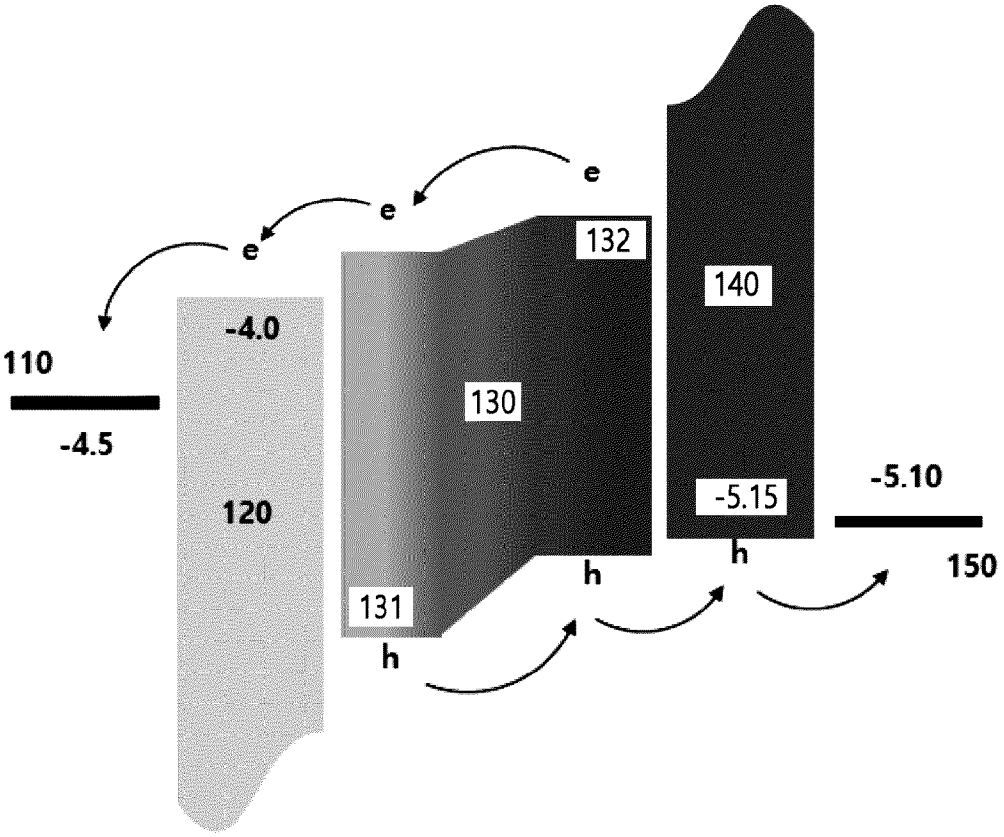
[도1]


시작
제1 전극 상에 전자 전달층 형성
S110
전자 전자 전달층 상에 직교 스프레이 코팅 (orthogonal spray coating)으로 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 형성
S120
페로브스카이트 화합물을 포함하는 광활성층 상에 정공 전달층 형성
S130
정공 전달층 상에 제2 전극 형성
S140
종료

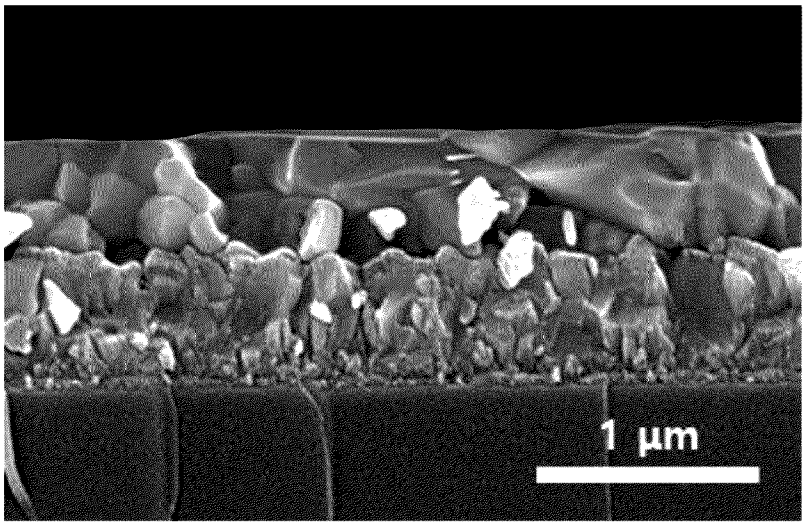
[도2]


150
140
132
130
131
120
110

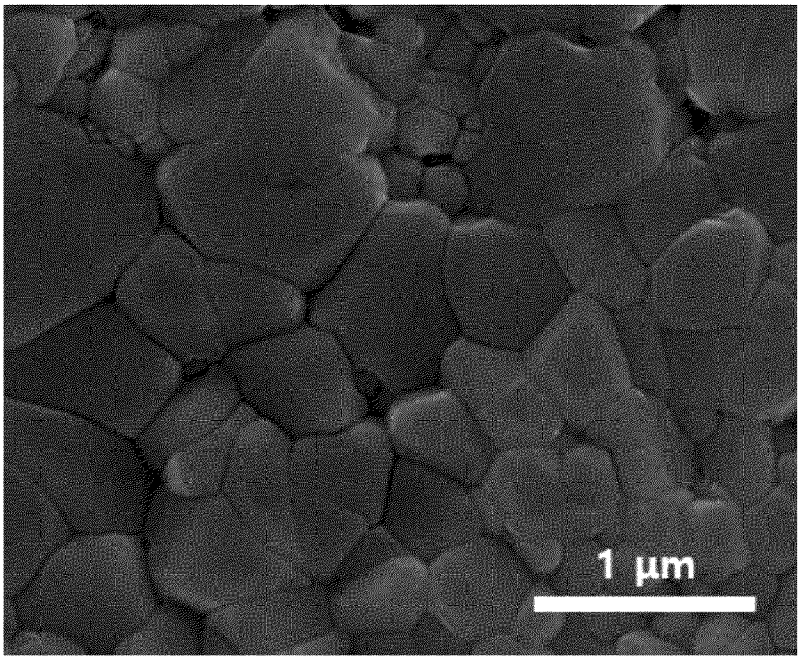
[도3]



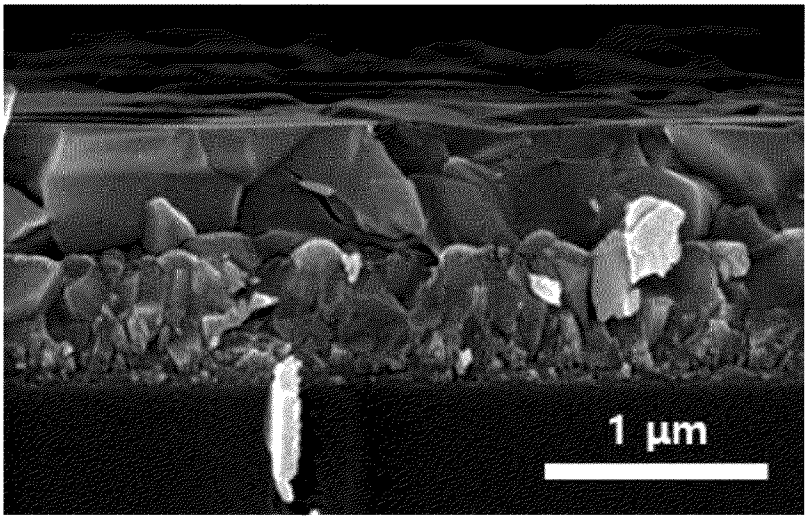
[도4]



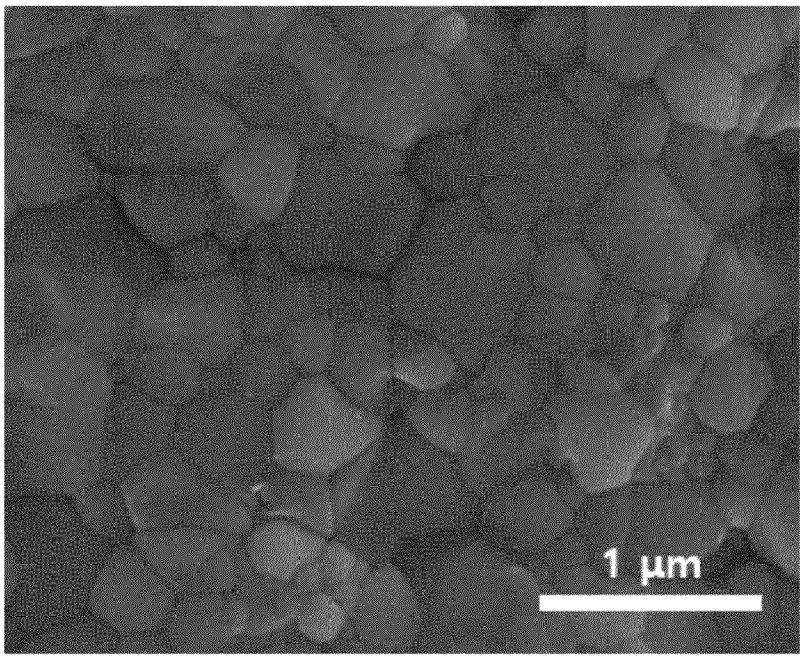
[도5]



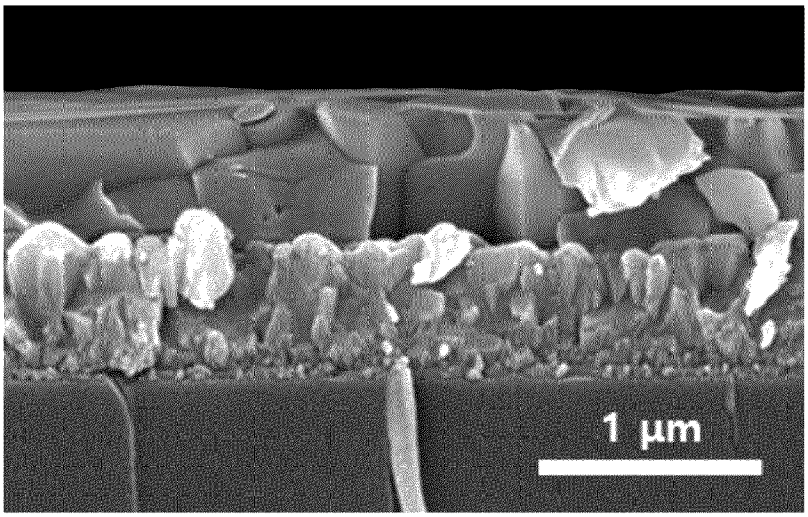
[도6]



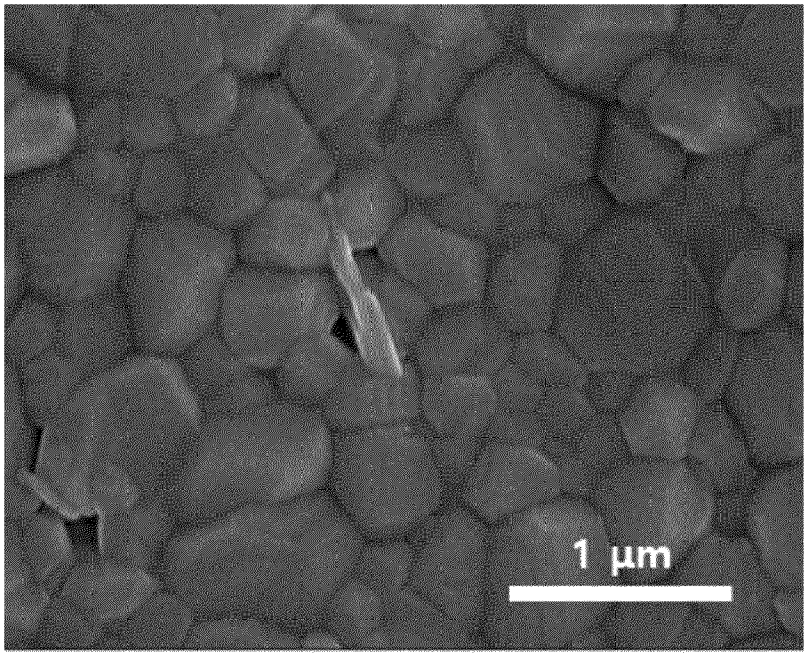
[도7]



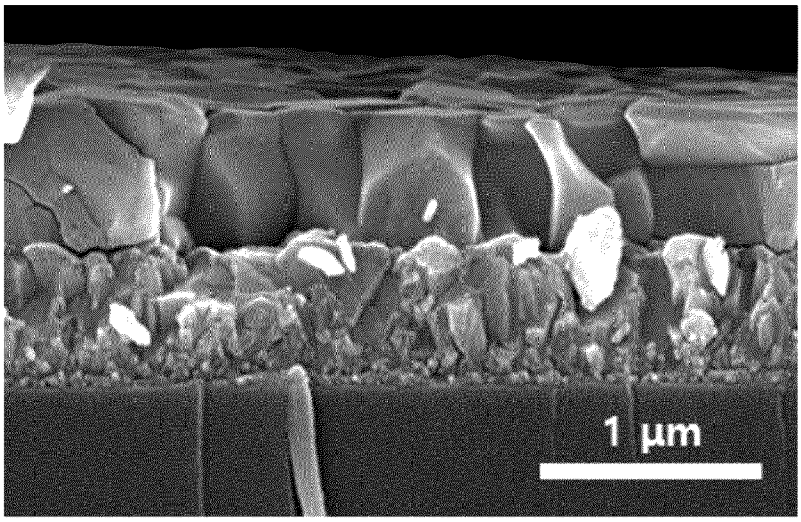
[도8]



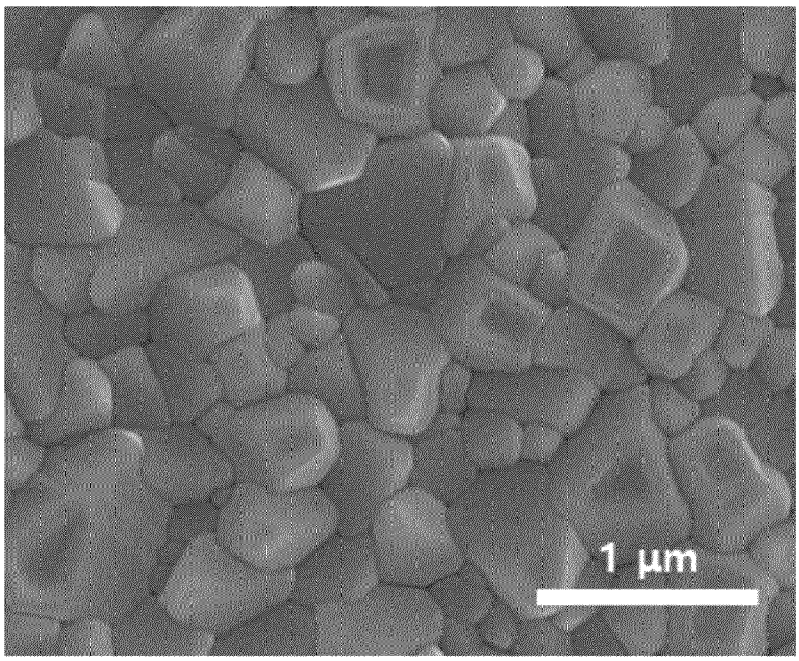
[도9]



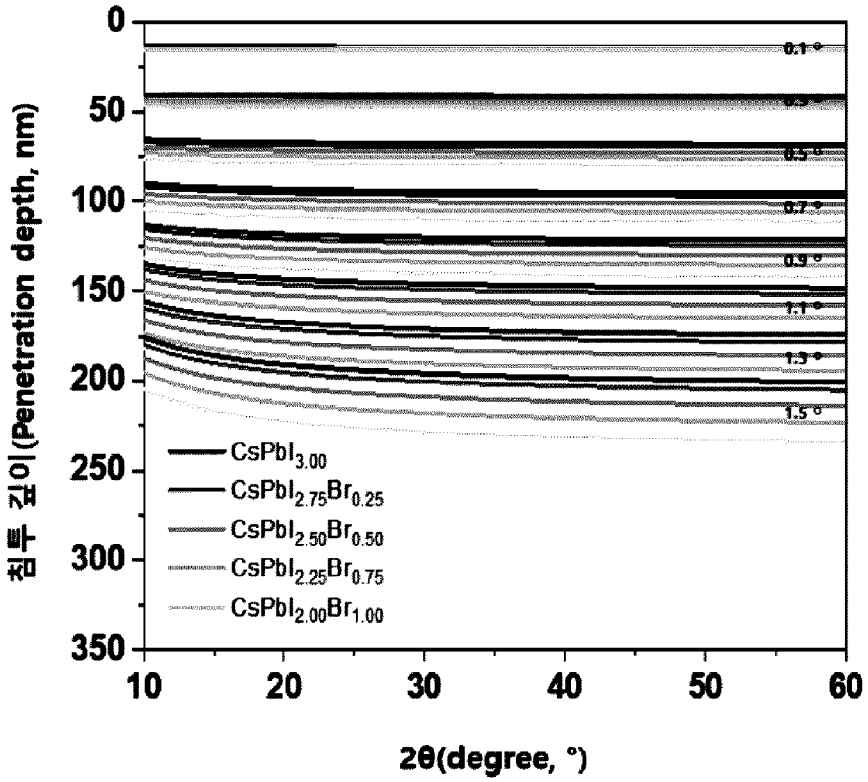
[도10]



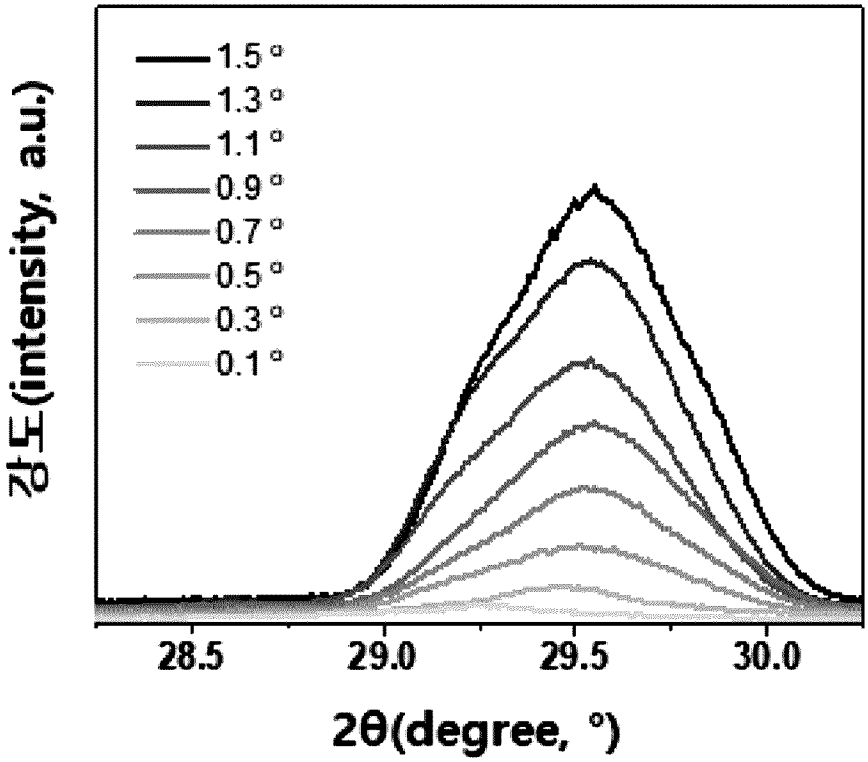
[도11]



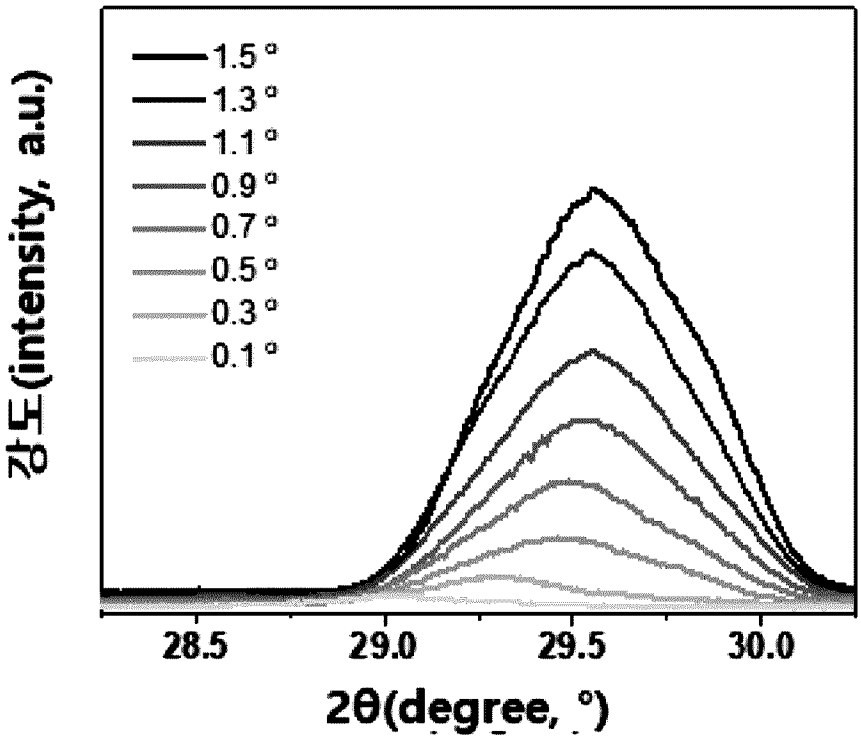
[도12]


침투 깊이(Penetration depth, nm)
2θ(degree, °)
0.1 °
0.3 °
0.5 °
0.7 °
0.9 °
1.1 °
1.3 °
1.5 °
CsPbI3.00
CsPbI2.75Br0.25
CsPbI2.50Br0.50
CsPbI2.25Br0.75
CsPbI2.00Br1.00

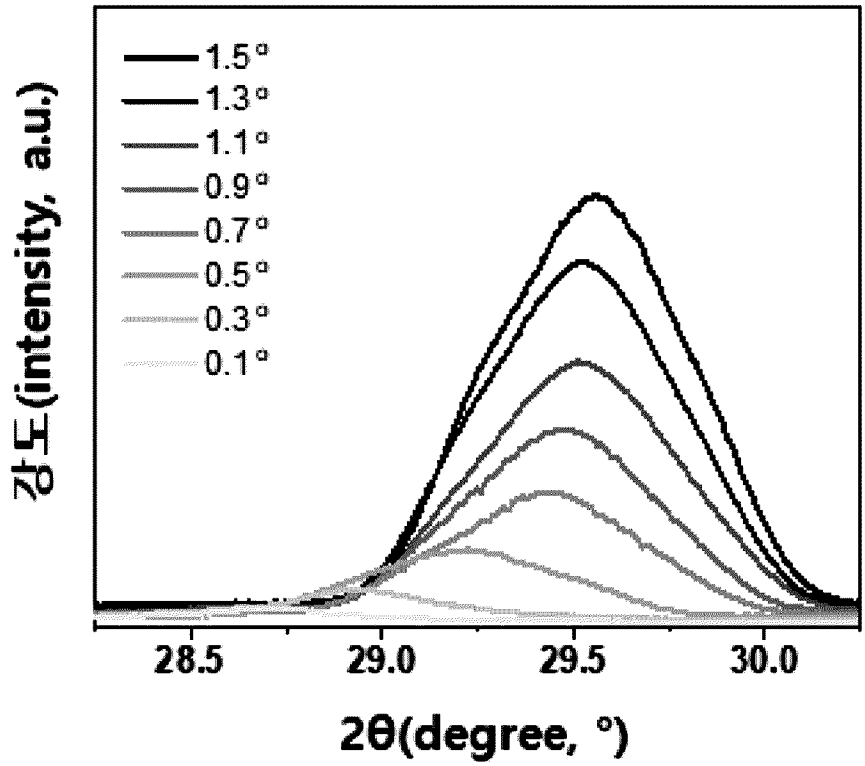
[도13]


강도(intensity, a.u.)
2θ(degree, °)
1.5 °
1.3 °
1.1 °
0.9 °
0.7 °
0.5 °
0.3 °
0.1 °

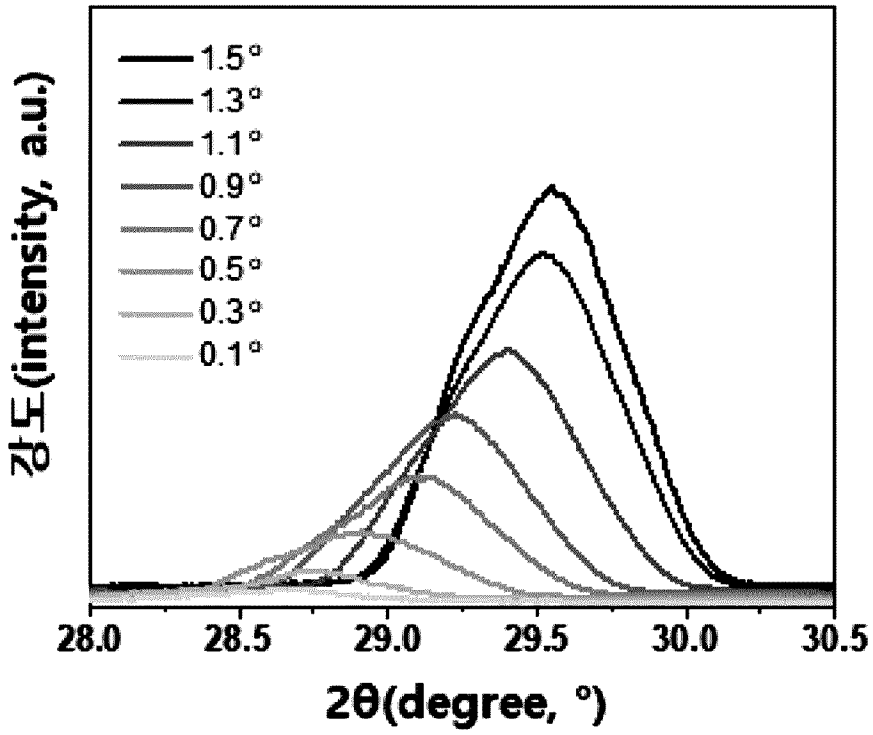
[도14]


1.5°
1.3°
1.1°
0.9°
0.7°
0.5°
0.3°
0.1°
강도(intensity, a.u.)
28.5
29.0
29.5
30.0
2θ(degree, °)

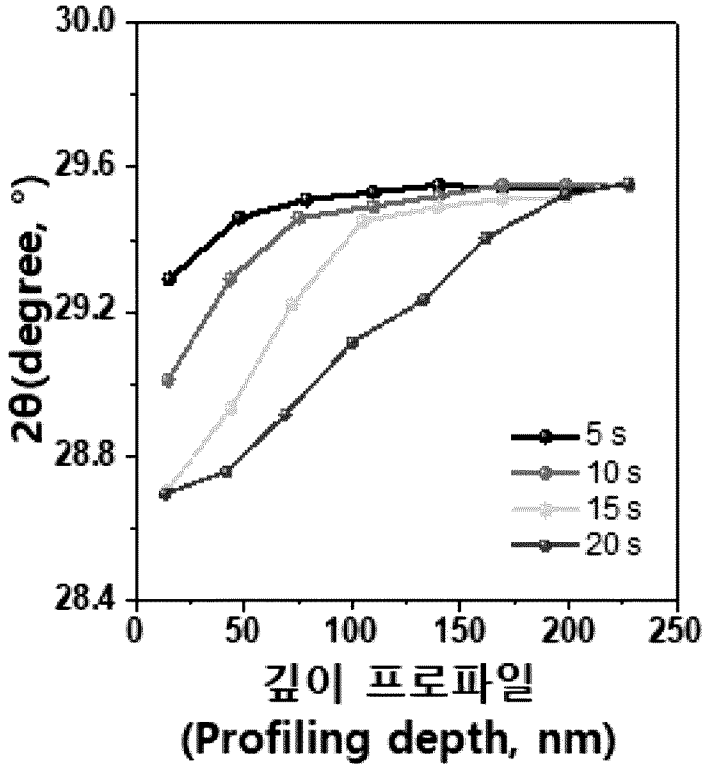
[도15]


1.5°
1.3°
1.1°
0.9°
0.7°
0.5°
0.3°
0.1°
강도(intensity, a.u.)
28.5
29.0
29.5
30.0
2θ(degree, °)

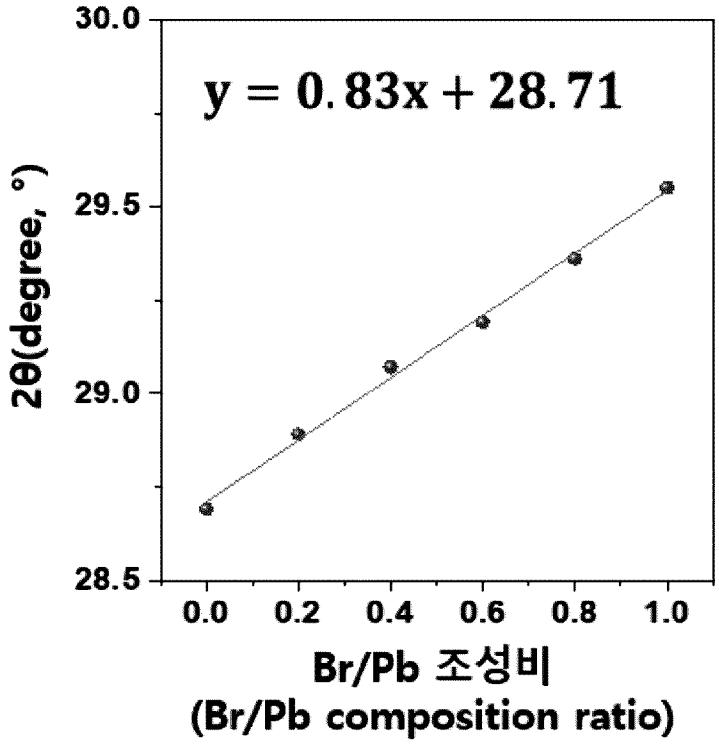
[도16]


1.5°
1.3°
1.1°
0.9°
0.7°
0.5°
0.3°
0.1°
강도(intensity, a.u.)
28.0
28.5
29.0
29.5
30.0
30.5
2θ(degree, °)

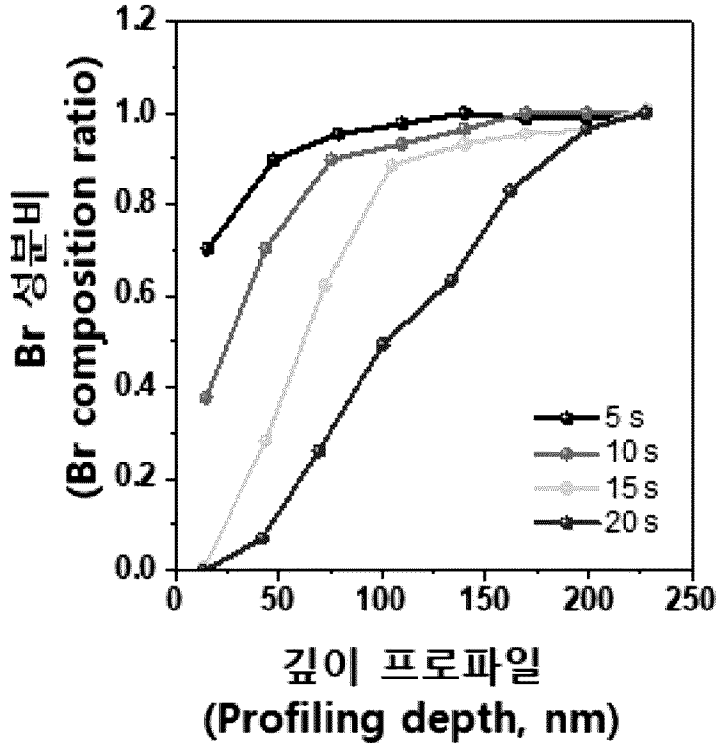
[도17]


30.0
29.6
29.2
28.8
28.4
2θ(degree, °)
5 s
10 s
15 s
20 s
0
50
100
150
200
250
깊이 프로파일
(Profiling depth, nm)

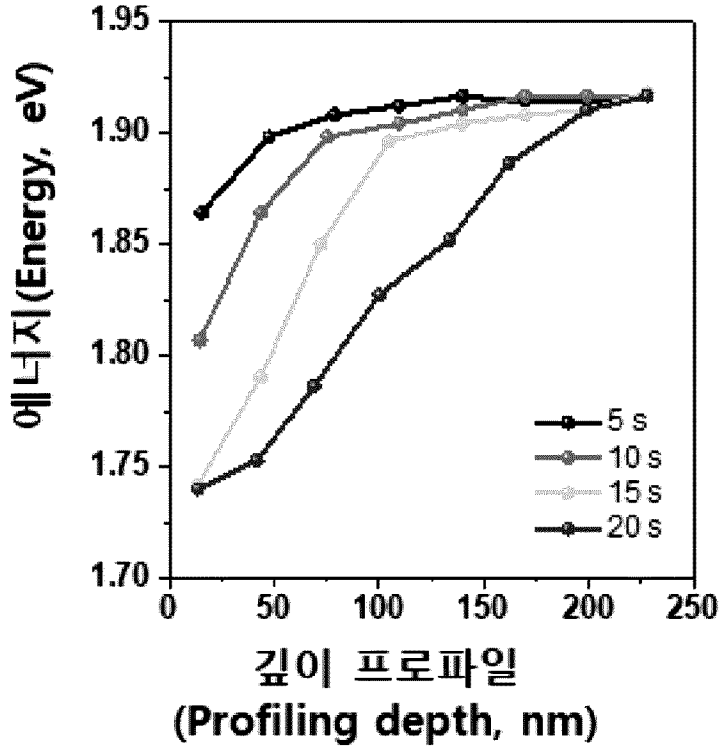
[도18]


y = 0.83x + 28.71
2θ(degree, °)
30.0
29.5
29.0
28.5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Br/Pb 조성비
(Br/Pb composition ratio)

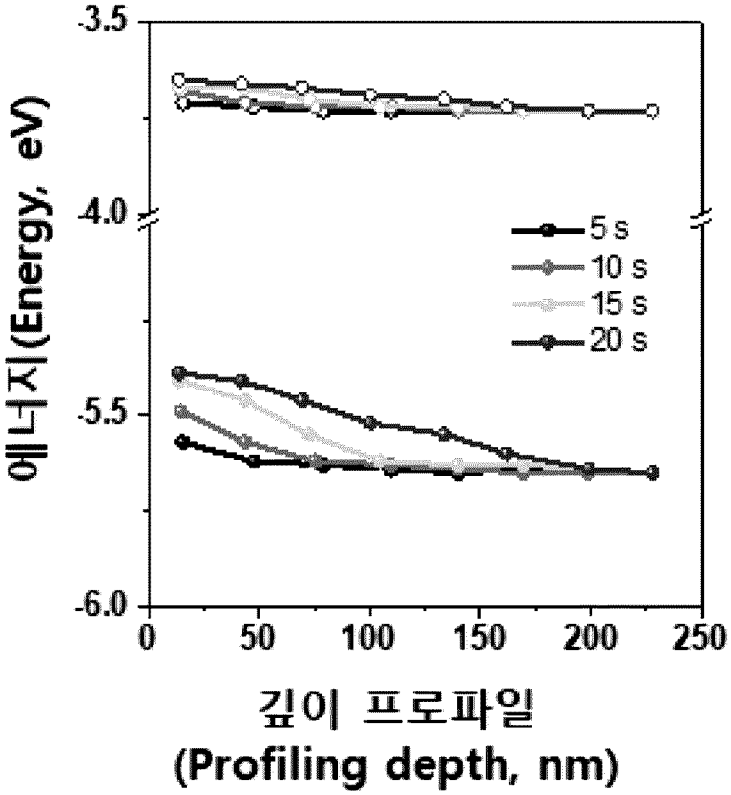
[도19]


Br 성분비
(Br composition ratio)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
50
100
150
200
250
5 s
10 s
15 s
20 s
깊이 프로파일
(Profiling depth, nm)

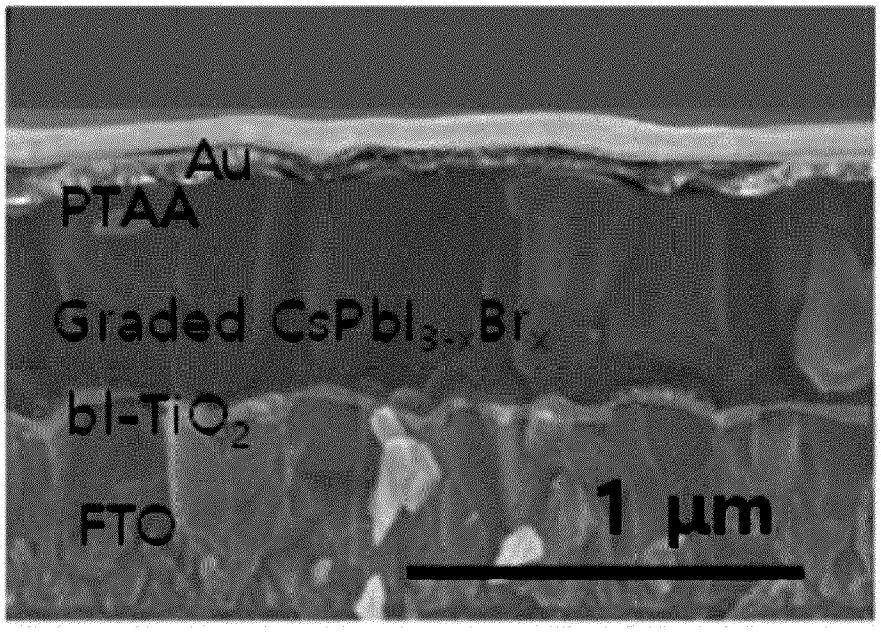
[도20]


1.95
1.90
1.85
1.80
1.75
1.70
에너지(Energy, eV)
0
50
100
150
200
250
깊이 프로파일
(Profiling depth, nm)
5 s
10 s
15 s
20 s

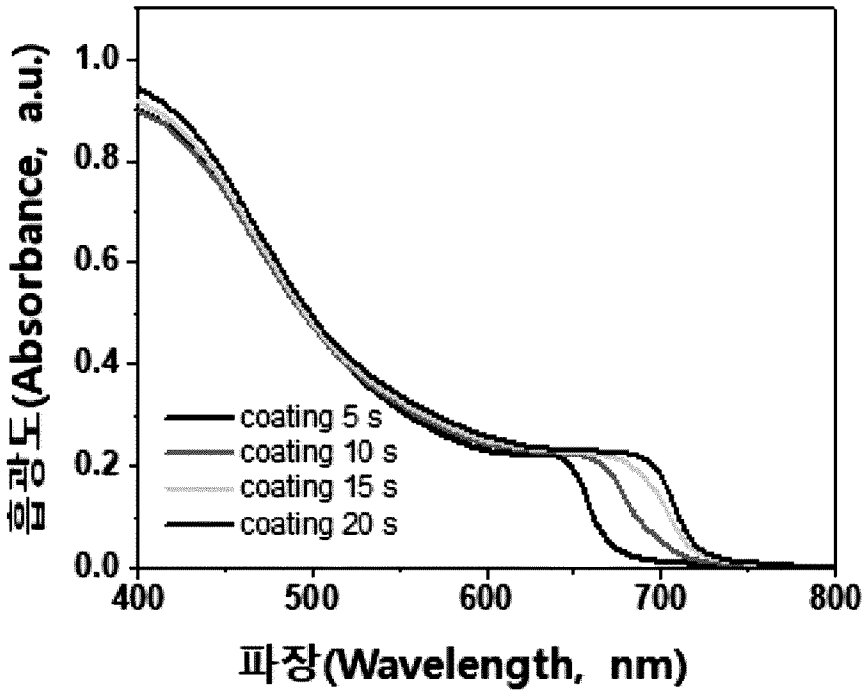
[도21]


-3.5
-4.0
-5.5
-6.0
에너지(Energy, eV)
0
50
100
150
200
250
깊이 프로파일
(Profiling depth, nm)
5 s
10 s
15 s
20 s

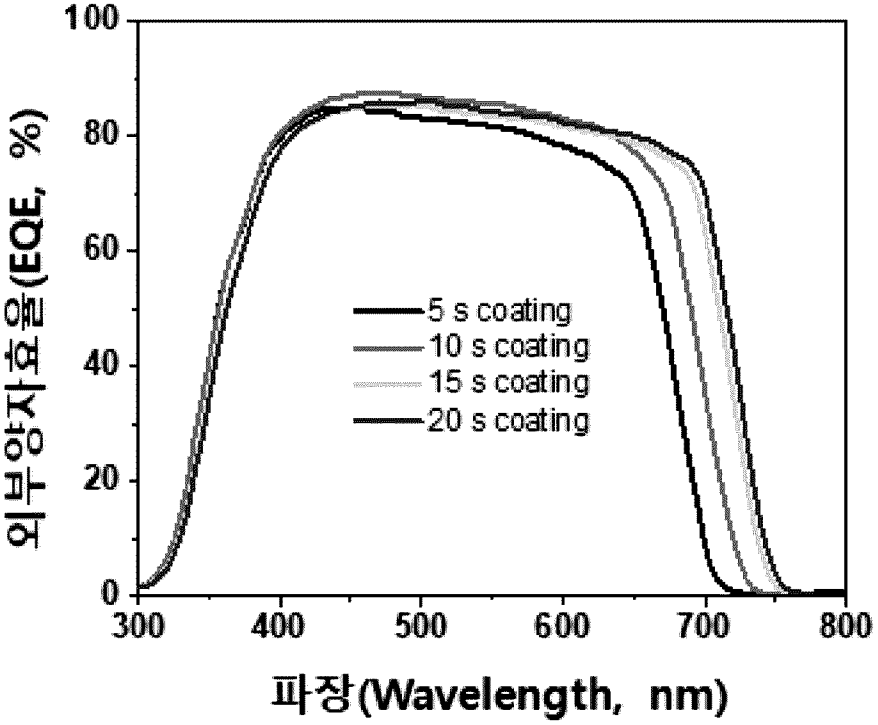
[도22]


Au
PTAA
Graded $CsPbI_{3-x}Br_x$
bl-TiO_2
FTO
1 μm

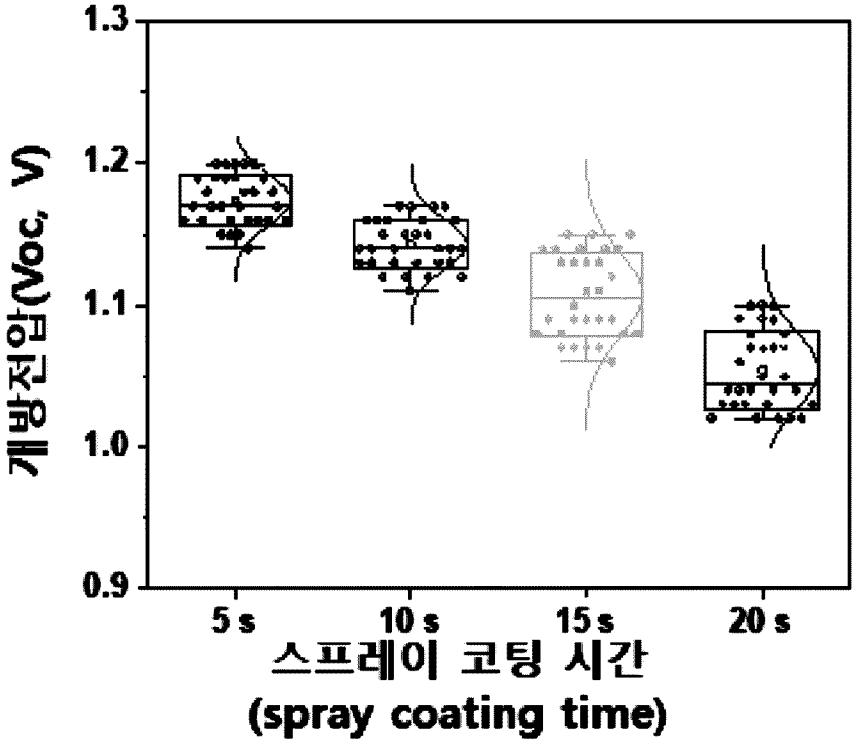
[도23]


흡광도(Absorbance, a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
800
파장(Wavelength, nm)
coating 5 s
coating 10 s
coating 15 s
coating 20 s

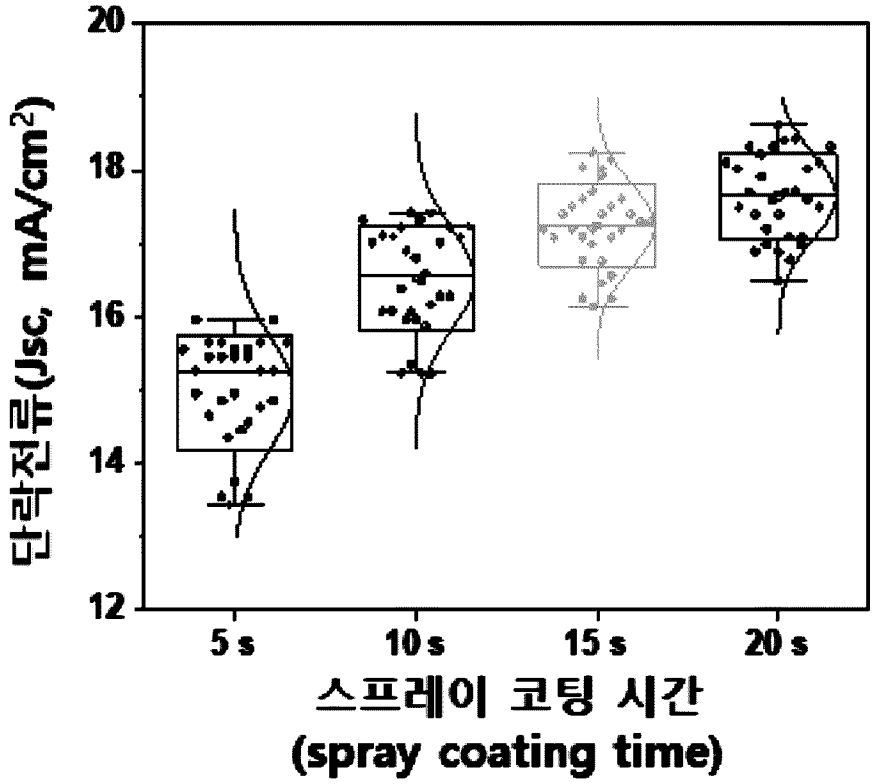
[도24]


100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
외부양자효율(EQE, %)
파장(Wavelength, nm)
5 s coating
10 s coating
15 s coating
20 s coating

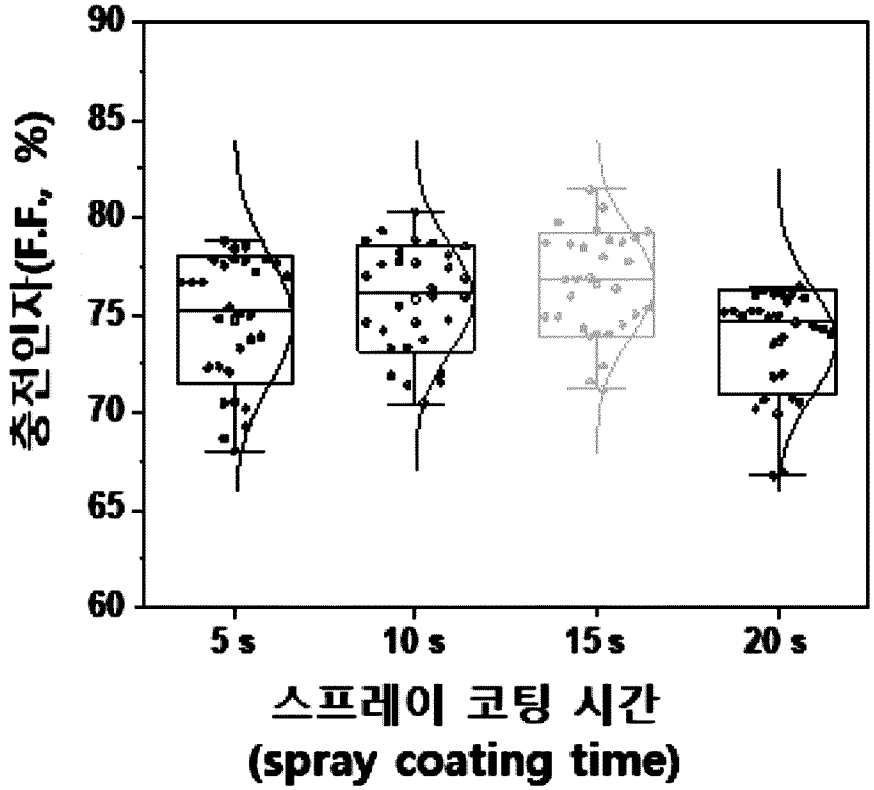
[도25]


1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
개방전압(Voc, V)
5 s
10 s
15 s
20 s
스프레이 코팅 시간
(spray coating time)

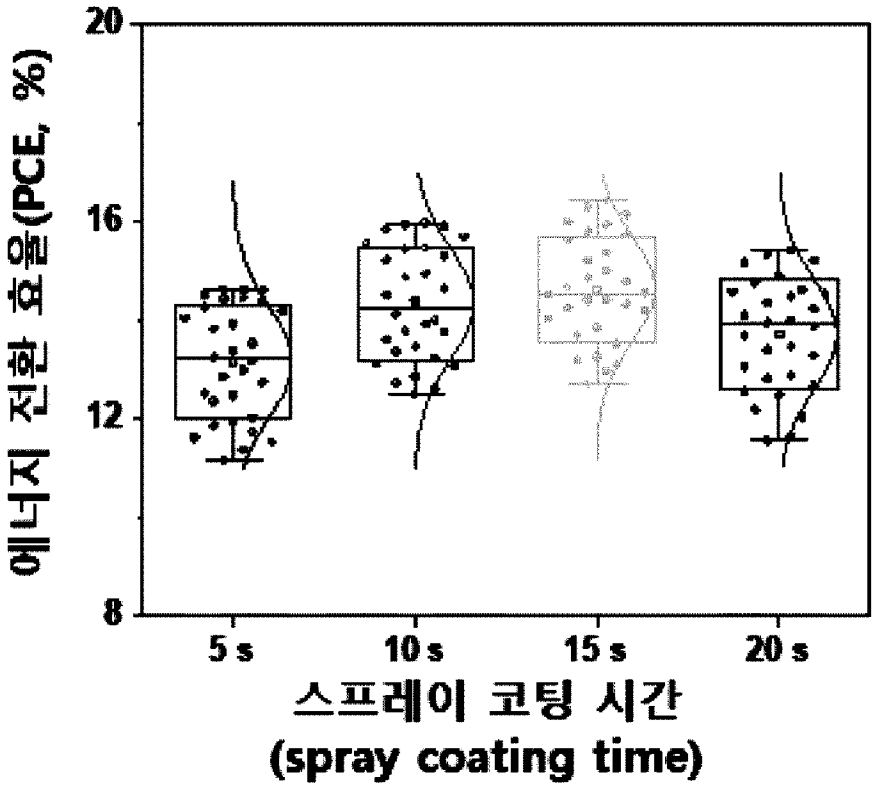
[도26]


20
18
16
14
12
단락전류(Jsc, mA/cm2)
5 s
10 s
15 s
20 s
스프레이 코팅 시간
(spray coating time)

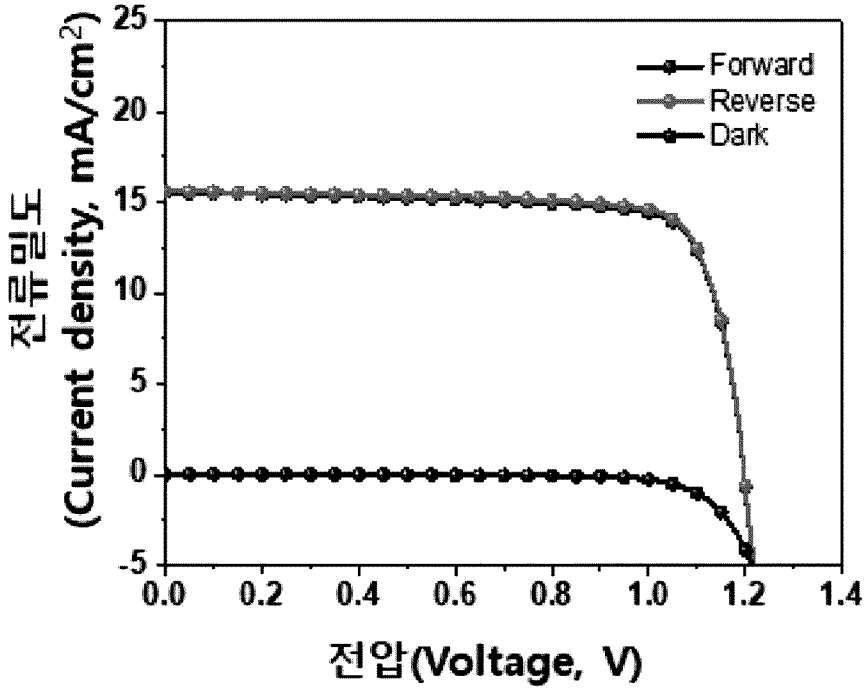
[도27]


90
85
80
75
70
65
60
충전인자(F.F., %)
5 s
10 s
15 s
20 s
스프레이 코팅 시간
(spray coating time)

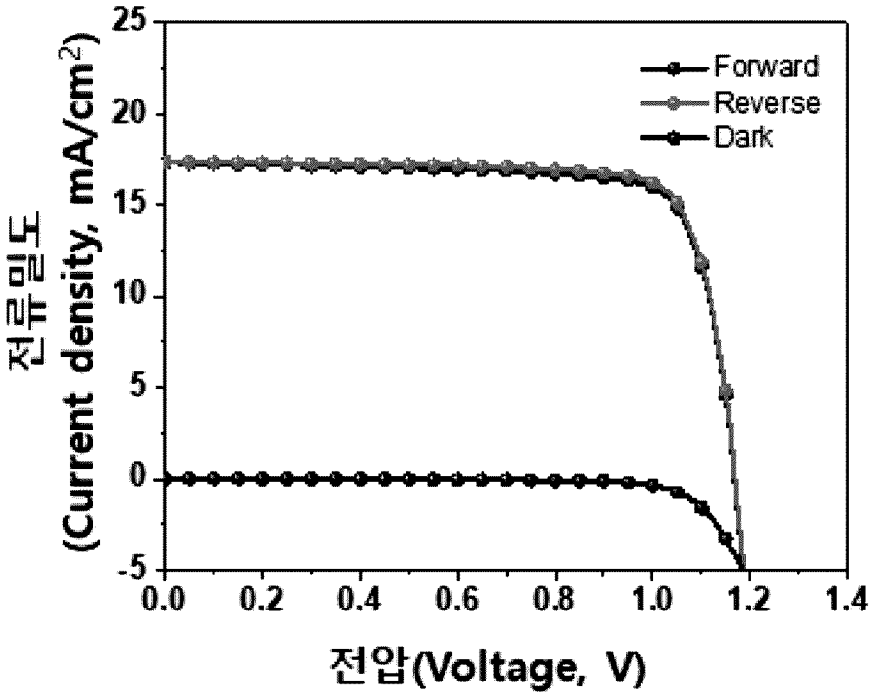
[도28]


20
16
12
8
에너지 전환 효율(PCE, %)
5 s
10 s
15 s
20 s
스프레이 코팅 시간
(spray coating time)

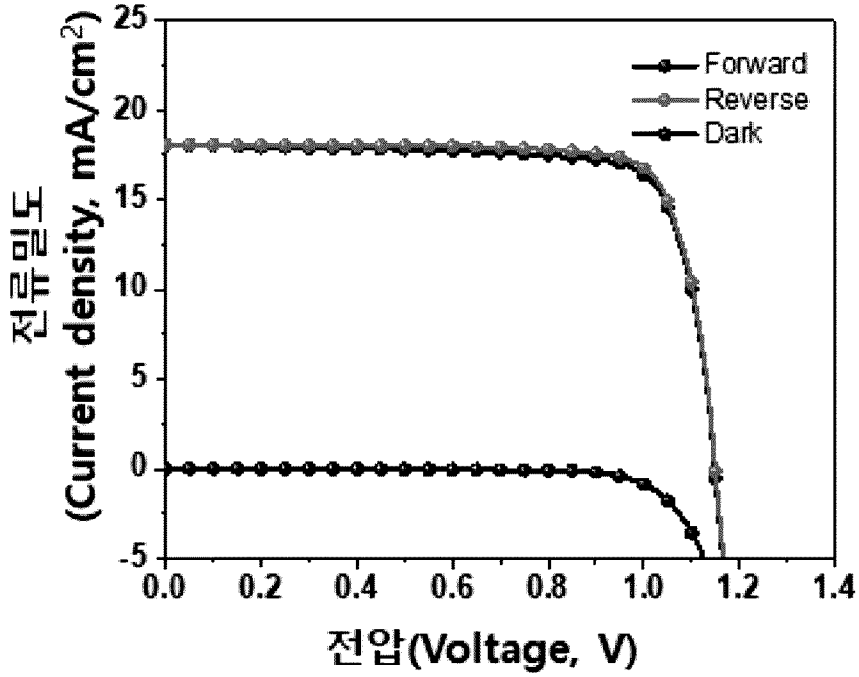
[도29]


25
20
15
10
5
0
-5
전류밀도
(Current density, mA/cm2)
Forward
Reverse
Dark
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
전압(Voltage, V)

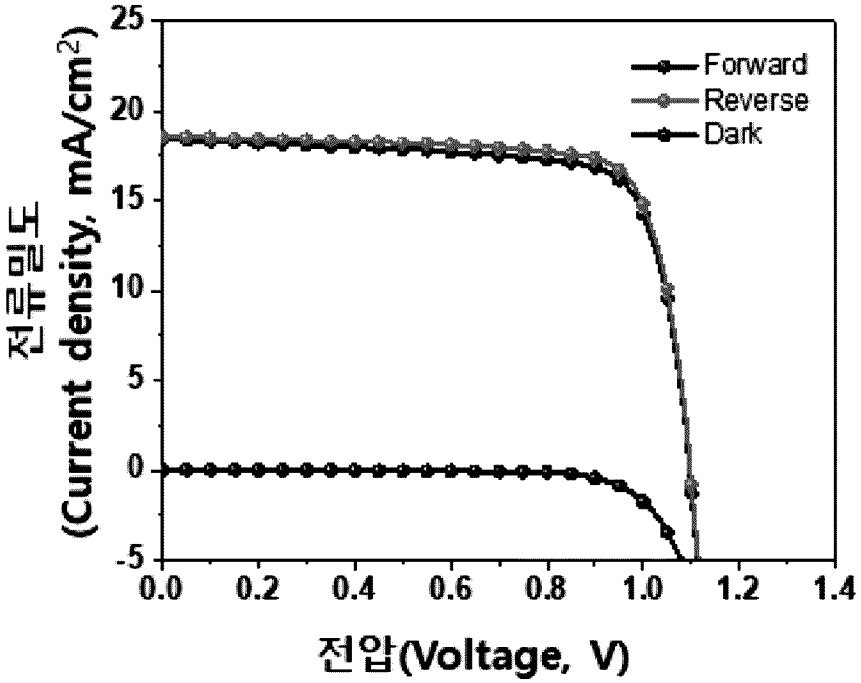
[도30]


Forward
Reverse
Dark
전류밀도
(Current density, mA/cm2)
25
20
15
10
5
0
-5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
전압(Voltage, V)

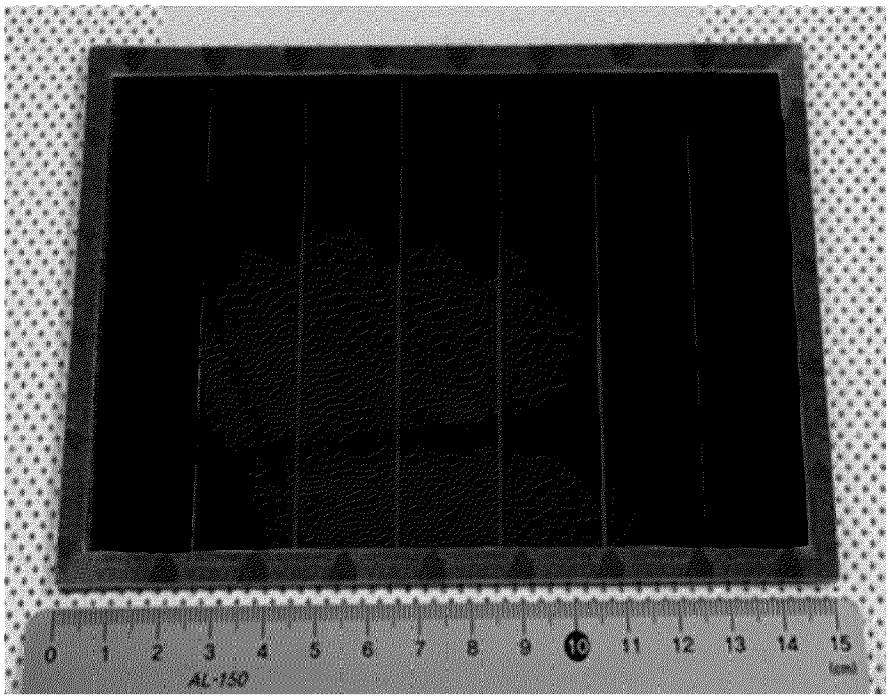
[도31]


Forward
Reverse
Dark
전류밀도
(Current density, mA/cm2)
25
20
15
10
5
0
-5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
전압(Voltage, V)

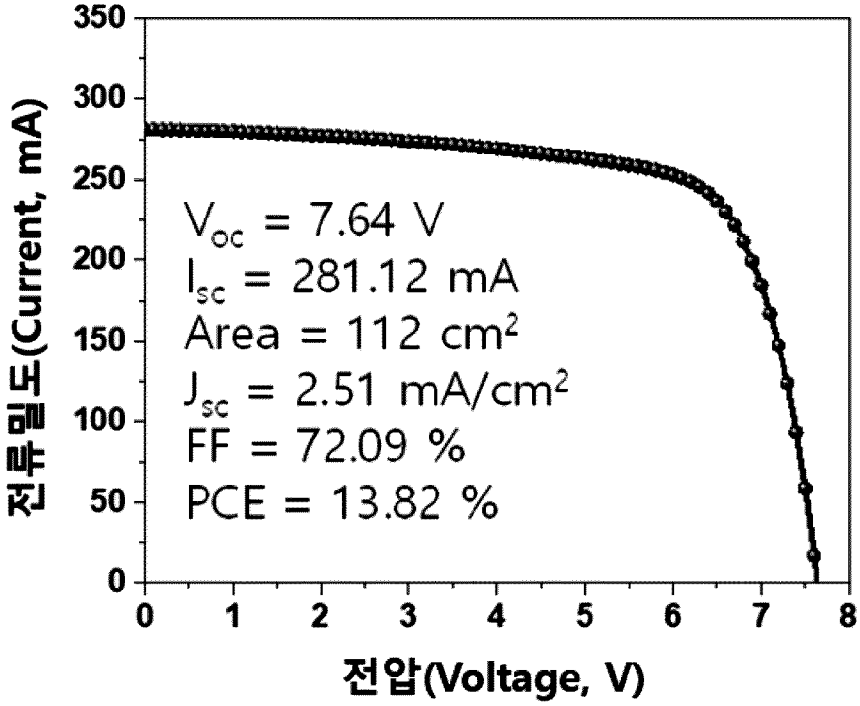
[도32]


Forward
Reverse
Dark
전류밀도
(Current density, mA/cm2)
25
20
15
10
5
0
-5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
전압(Voltage, V)

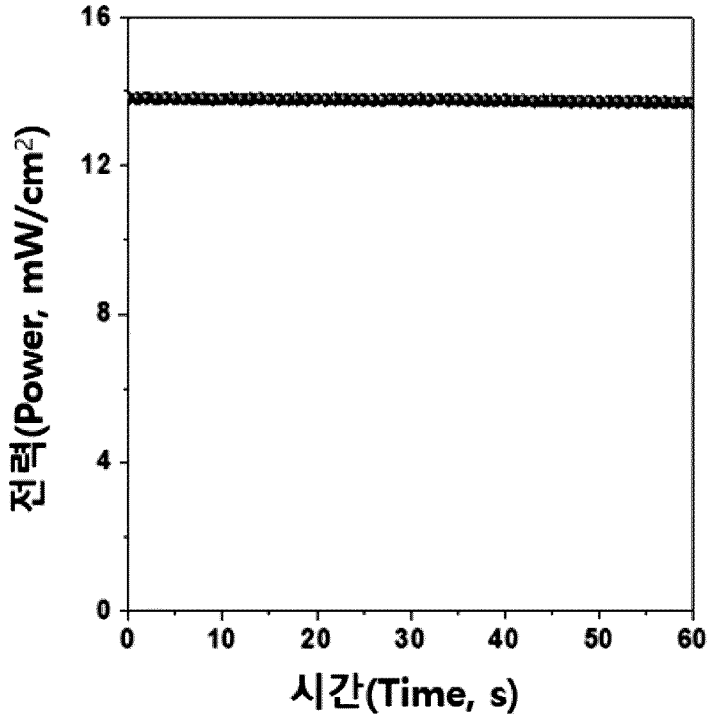
[도33]


0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
AL-150

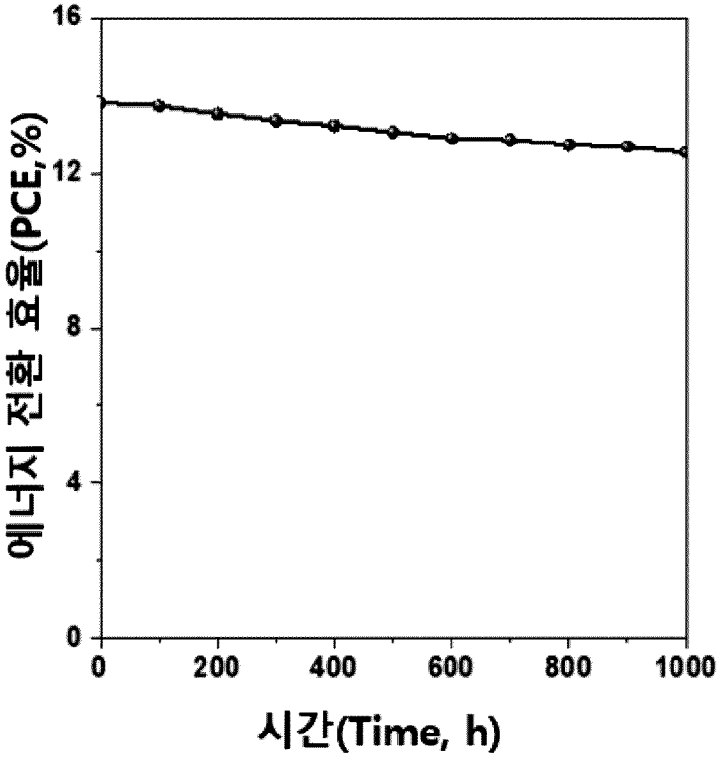
[도34]


350
300
250
200
150
100
50
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
전류밀도(Current, mA)
전압(Voltage, V)
V_{oc} = 7.64 V
I_{sc} = 281.12 mA
Area = 112 cm^2
J_{sc} = 2.51 mA/cm^2
FF = 72.09 %
PCE = 13.82 %

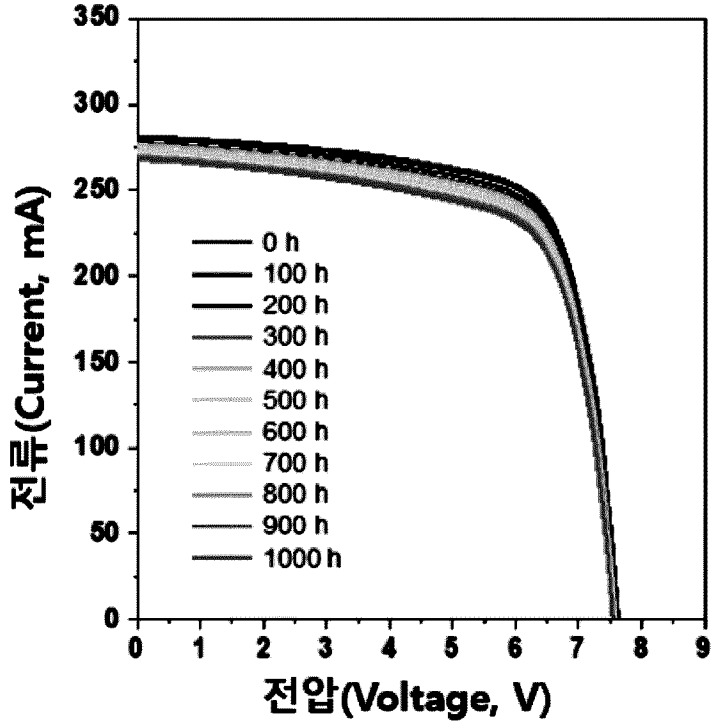
[도35]


16
12
8
4
0
0
10
20
30
40
50
60
전력(Power, mW/cm^2)
시간(Time, s)

[도36]


16
12
8
4
0
0
200
400
600
800
1000
에너지 전환 효율(PCE,%)
시간(Time, h)

[도37]


350
300
250
200
150
100
50
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0 h
100 h
200 h
300 h
400 h
500 h
600 h
700 h
800 h
900 h
1000 h
전류(Current, mA)
전압(Voltage, V)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/010692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i; **H01L 51/44**(2006.01)i; **H01L 51/00**(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 51/42(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/0445(2014.01); H01L 31/18(2006.01); H01L 33/02(2010.01); H01L 33/08(2010.01); H01L 33/26(2010.01); H01L 51/44(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: 광전 소자(photoelectric element), 스프레이 코팅(spray coating), 페로브스카이트 화합물(perovskite compound), 조성 경사(composition graded)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-145621 A (UNIV OF SHIGA PREFECTURE) 29 August 2019 (2019-08-29) See paragraphs [0038]-[0039], [0043], [0047]-[0048] and [0054]; claims 1 and 6; and figure 3.	1-2,4-13,15-18
Y		3,14
Y	KR 10-2019-0091822 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 07 August 2019 (2019-08-07) See paragraph [0059].	3,14
A	KR 10-1998021 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, KUNSAN NATIONAL UNIVERSITY) 08 July 2019 (2019-07-08) See entire document.	1-18
A	KR 10-2129200 B1 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 02 July 2020 (2020-07-02) See entire document.	1-18

✓ 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	Date of mailing of the international search report
29 November 2021	**30 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/KR **Korean Intellectual Property Office** **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208** Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/010692

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0023007 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 08 March 2011 (2011-03-08) See entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/010692

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-145621 A	29 August 2019	None	
KR 10-2019-0091822 A	07 August 2019	KR 10-2019-0092324 A	07 August 2019
KR 10-1998021 B1	08 July 2019	None	
KR 10-2129200 B1	02 July 2020	WO 2020-184825 A1	17 September 2020
KR 10-2011-0023007 A	08 March 2011	US 2011-0048524 A1	03 March 2011

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/010692

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/42(2006.01)i; **H01L 51/44**(2006.01)i; **H01L 51/00**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/42(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/0445(2014.01); H01L 31/18(2006.01); H01L 33/02(2010.01); H01L 33/08(2010.01); H01L 33/26(2010.01); H01L 51/44(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: 광전 소자(photoelectric element), 스프레이 코팅(spray coating), 페로브스카이트 화합물(perovskite compound), 조성 경사(composition graded)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	JP 2019-145621 A (UNIV OF SHIGA PREFECTURE) 2019.08.29 단락 [0038]-[0039], [0043], [0047]-[0048], [0054]; 청구항 1, 6; 도면 3 참조.	1-2,4-13,15-18 3,14
Y	KR 10-2019-0091822 A (고려대학교 산학협력단) 2019.08.07 단락 [0059] 참조.	3,14
A	KR 10-1998021 B1 (군산대학교산학협력단) 2019.07.08 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2129200 B1 (서울대학교산학협력단) 2020.07.02 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2011-0023007 A (삼성전자주식회사 등) 2011.03.08 전체 문헌 참조.	1-18

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2021년11월29일(29.11.2021)	**2021년11월30일(30.11.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	정다원
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/010692

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2019-145621 A	2019/08/29	없음	
KR 10-2019-0091822 A	2019/08/07	KR 10-2019-0092324 A	2019/08/07
KR 10-1998021 B1	2019/07/08	없음	
KR 10-2129200 B1	2020/07/02	WO 2020-184825 A1	2020/09/17
KR 10-2011-0023007 A	2011/03/08	US 2011-0048524 A1	2011/03/03