



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0053157
(43) 공개일자 2020년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/032 (2006.01) C03C 17/22 (2006.01)
C07F 7/24 (2006.01) H01L 31/0445 (2014.01)
H01L 31/0725 (2012.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/032 (2013.01)
C03C 17/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0136397

(22) 출원일자 2018년11월08일

심사청구일자 2018년11월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학교)

(72) 발명자

노준홍

서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호 (반포자이아파트)

염경문

경기도 부천시 원미구 도약로 106, 126동 1102호 (한라마을아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 12 항

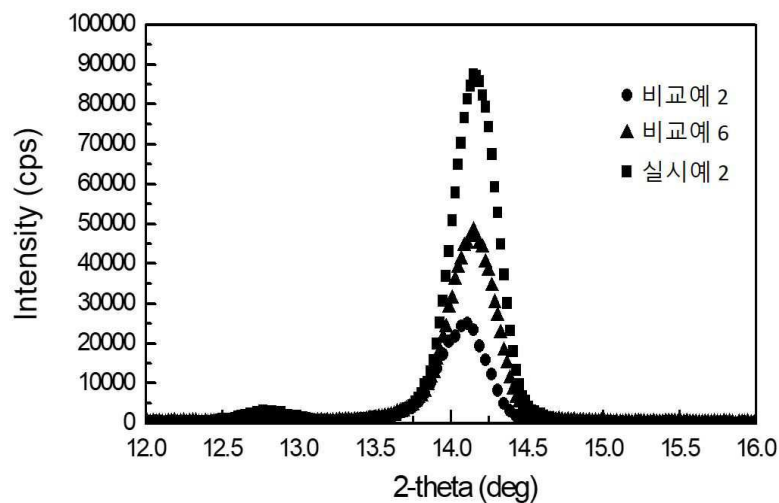
(54) 발명의 명칭 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 박막을 형성함에 있어서, 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트에 결정화 촉진제가 첨가됨으로써 결정화가 짧은 시간내에 이루어지되, 상기 결정화 촉진제는 화학식 2를 만족하는 물질인 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막 및 이의 제조방법을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



[화학식 1]



(여기서 A^1 은 1가 양이온, M^1 은 2가 금속이온 및 X^1 은 Br, I의 할로겐원소임)

[화학식 2]



(여기서 A^2 는 1가 양이온, M^2 는 2가 금속이온 및 X^2 는 F, Cl의 할로겐원소임)

(52) CPC특허분류

C07F 7/24 (2013.01)

H01L 31/0445 (2015.01)

H01L 31/0725 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

H01L 33/005 (2013.01)

(72) 발명자

문찬수

경기도 용인시 수지구 동천로 18, 201동 208호 (풍림아파트)

정민주

경기도 성남시 분당구 미금로 63, 311동 1501호(구미동, 무지개마을신한.건영아파트)

이승민

충청남도 천안시 동남구 용곡2길 43-11, 110동 1101호 (용곡한라비발디아파트)

최광

경기도 용인시 기흥구 서천동로 22, 507동 202호(서천동, 힐스테이트서천)

전남중

광주광역시 북구 서강로54번길 11, 108동 1301호 (운암롯데캐슬아파트)

서장원

서울특별시 성동구 마장로 271, 102동 1401호 (마장동, 삼성아파트)

신성식

서울특별시 은평구 녹번로 7-9

- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2018012586
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 (원천)글로벌프론티어
 연구과제명 할로겐화물 페로브스카이트 결정 막 고속 생성 공정 연구
 기여율 3/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2018044070
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기초·원천기술개발사업
 연구과제명 상업용 실리콘 기반 wide bandgap 페로브스카이트 다중 접합 태양전지 요소 기술 개발
 기여율 1/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2018.03.20 ~ 2019.01.19
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2018022325
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 (이중)중견연구자지원(3억초과~5억이하)
 연구과제명 할로겐화물-동종접합 태양전지 기술 개발
 기여율 2/10
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KN18-24
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 (원천)글로벌프론티어
 연구과제명 페로브스카이트 태양전지 대면적화 고속 공정 기술 개발
 기여율 3/10
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31
- 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KK1802-A01
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 국가과학기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 광에너지 융합소재 원천기술 개발
 기여율 1/10
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31
-

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 박막을 형성함에 있어서,

화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트에 결정화 촉진제가 첨가됨으로써 결정화가 짧은 시간내에 이루어지되,

상기 결정화 촉진제는 화학식 2를 만족하는 물질인 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막.

[화학식 1]



(여기서 A^1 은 1가 양이온, M^1 은 2가 금속이온 및 X^1 은 Br, I의 할로겐원소임)

[화학식 2]



(여기서 A^2 는 1가 양이온, M^2 는 2가 금속이온 및 X^2 는 F, Cl의 할로겐원소임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 A^1 및 A^2 는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ (n은 1 내지 9의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+ , $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , NF_4^+ , NCI_4^+ , PF_4^+ , PCl_4^+ , $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, PH_4^+ , AsH_4^+ 및 SbH_4^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 1가 양이온이고, M^1 및 M^2 는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 및 Ge^{2+} 로 이루어진 적어도 하나의 2가 양이온인 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 결정화 촉진제는 0.1~10mol%가 포함되는 것을 특징으로 하는

고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막.

청구항 4

제1항에 있어서,

100~200℃로 열처리를 0.1 ~ 5분의 고속으로 결정화 시키는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막.

청구항 5

화학식 1을 만족하는 할로젠화물 페로브스카이트에 화학식 2를 만족하는 결정화 촉진제를 첨가하여 0.1 ~ 5분 동안 100~200℃의 열처리로 높은 결정성을 갖는 박막으로 제조하는 고속 결정화가 가능한 할로젠화물 페로브스카이트 박막 제조방법.

[화학식 1]



(여기서 A^1 은 1가 양이온, M^1 은 2가 금속이온 및 X^1 은 Br, I의 할로젠원소임)

[화학식 2]



(여기서 A^2 는 1가 양이온, M^2 는 2가 금속이온 및 X^2 는 F, Cl의 할로젠원소임)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 A^1 및 A^2 는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ (n은 1 내지 9의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+ , $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , NF_4^+ , NCI_4^+ , PF_4^+ , PCl_4^+ , $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, PH_4^+ , AsH_4^+ 및 SbH_4^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 1가 양이온이고, M^1 및 M^2 는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 및 Ge^{2+} 로 이루어진 적어도 하나의 2가 양이온인 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로젠화물 페로브스카이트 박막 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 결정화 촉진제는 0.1~10mol%가 포함되는 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로젠화물 페로브스카이트 박막 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한항의 박막 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한항의 박막 제조방법을 이용하여 제조된 태양전지.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한항의 박막 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한항의 박막 제조방법을 이용하여 제조된 텅텅 태양전지.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한항의 박막 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한항의 박막 제조방법을 이용하여 제조된 광센서 소자.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한항의 박막 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한항의 박막 제조방법을 이용하여 제조된 발광 다이오드(LED) 소자.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한항의 박막 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한항의 박막 제조방법을 이용하여 제조된 광전 변환소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전변환소자에 적용되는 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 할로겐화물의 박막을 고속으로 형성하는 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트를 결정화 촉진제로 이용하여 페로브스카이트 태양전지의 광흡수체로 사용되는 밴드갭이 2.3eV 이하의 할로겐화물 페로브스카이트 결정 박막을 고속으로 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 할로겐화물 페로브스카이트 결정구조를 갖는 물질은 AMX_3 화학식을 만족하며 A는 1가의 양이온, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다.
- [0004] A, M, X 각 사이트에 한 개 이상의 이온이 위치할 수 있으며 A는 주기율표에 제시된 1가 금속 양이온 이외에도 유기 암모늄계 이온과 아미디니움계 이온 등과 같은 1가 양이온을 포함한다.
- [0005] 무기물, 유기물, 할로겐화물이 혼성된 페로브스카이트 결정구조를 갖는 하이브리드 물질, $CH_3NH_3PbI_3$ (methylammonium lead iodide, MAPbI₃), $HC(NH_2)_2PbI_3$ (formamidinium lead iodide, FAPbI₃) 등은 태양전지의 광흡수 물질로 활용되어 최근 큰 주목을 받고 있다.
- [0006] 소위 페로브스카이트 태양전지라 불리는 이 기술은 저온 용액공정을 통해서도 22.7 %의 높은 광전 효율을 보여 차세대 태양전지 기술로 받아들여진다.
- [0007] 20 % 이상의 높은 광전 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제작하기 위해서는 페로브스카이트 박막이 pin hole 없이 치밀하게 형성되어야 하며 동시에 결정성이 높고 non-radiation recombination center로 작용하는 trap site의 밀도가 적어야 한다. 또한 이차상 및 잔류한 미반응 상을 최소화하여 효율 저하요소를 제거해야 한다. 이러한 요인들의 상태는 열처리 시간에 따라 결정된다.
- [0008] 현재 주로 연구되고 있는 할로겐화물 페로브스카이트 조성은 크게 $CH_3NH_3PbI_3$ 기반과 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 를 기반으로 나뉘볼 수 있으며, 현재 공인된 22.7 %의 최고효율을 갖는 태양전지의 경우 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 조성을 기반으로 하여 제작되었다. 또한 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 조성이 $CH_3NH_3PbI_3$ 조성에 비해 외부환경요인에 의한 열화현상이 적은 것으로 알려져 있다.
- [0009] 그러나, $HC(NH_2)_2PbI_3$ 조성의 경우 $CH_3NH_3PbI_3$ 에 비해 열역학적으로 페로브스카이트 상을 형성하기 위해 더 많은 에너지를 필요로 한다. 즉, 결정화시키는 것이 더 어렵다. 그러다 보니 종래의 기술에서는 높은 결정화를 구현하기 위해 열처리 시간을 증가시키고 있다. 따라서 일반적으로 고속 공정은 높은 결정화를 구현하기 어려운 것으로 받아들여지고 있다.
- [0010] 다시 말해, 열역학적으로 페로브스카이트 상을 형성하려는 경향이 우세한 조성일 경우 고속 결정화가 가능하데, 이러한 조성의 경우 기관 상에 코팅을 하였을 경우 빠르게 결정을 형성하기 때문에 치밀한 박막을 형성하면서 결정이 성장하지 못하기 때문에 고속 결정화가 가능하다는 장점에도 불구하고 광전변환소자에 적용하기에는

적합하지 않다.

- [0011] 종래의 기술은 상기 기술된 사항을 고려하여 열처리 시간을 증가시켜 결정성을 높이는 방식으로 개발되었다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 기반의 조성의 경우 100°C 에서 약 10분간 열처리를 통해 결정 박막을 형성하고 있으며 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 를 기반의 조성의 경우 100°C 에서 약 60분간 열처리를 통해 박막을 형성하고 있다.
- [0012] 할로겐화물 페로브스카이트 결정화 반응은 전구체 상태에서 페로브스카이트 상으로 상전이가 되는 단계와 페로브스카이트 상이 분해가 되어 할로겐화납 상으로 분해되는 단계로 구분된다. 따라서 열처리 시간에 따라 각 상들이 공존하거나 순수한 상이 존재하는 단계로 될 수 있다. 이는 순수한 페로브스카이트 상을 만들고 높은 결정성을 갖기 위해서는 충분한 열처리 시간이 필요함과 동시에 긴 열처리 시간은 PbI_2 분해 문제가 발생하기 때문에 고속으로도 고 결정성을 갖는 소재 개발이 필요할 것으로 보인다.
- [0013] 하지만 단위 소자 연구개발을 넘어 상용화를 위한 대면적화, 대량생산을 위한 기술을 위해서는 긴 열처리 시간은 롤투롤 생산 시스템에 부적합하다는 문제점이 있다.
- [0014] 예를 들어, 롤투롤 코팅 시스템 적용 시 코팅 속도가 초당 1m일 경우 (1 m/sec), 10분 열처리 시간을 갖는 박막은 600m 길이의 furnace가 필요하다. 이는 코팅 설비의 고가화 문제를 야기한다.
- [0015] 대면적화, 대량생산을 위해서는 기존의 스핀코팅 공정이 아닌 바코팅, 슬롯다이코팅 등 대면적화와 대량생산에 적합한 기술들이 적용되어야 할 것으로 보인다.
- [0016] 연구개발을 넘어 상용화 단계에 진입하여 대면적화, 대량생산에 적합한 기술을 적용하여 태양전지를 생산할 때 고속으로 고결정성을 갖는 소재는 롤투롤(R2R) 공정 측면에서 저가 대량생산 가능하게 해줄 뿐만 아니라 고효율 소자 제작을 가능하게 해줄 것으로 기대된다.
- [0017] 이에 따라 종래의 기술보다 고속으로 결정 고용체 박막을 형성할 수 있는 기술 개발이 요청되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은 고속 공정이 어려운 할로겐화물 페로브스카이트 조성을 이용하여 빠른 시간에 치밀한 고결정성의 박막을 형성하면서 결정화되는 박막을 제공하는 데 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 목적은 저가의 인쇄공정을 적용하기 위해 롤투롤 공정에 가능하도록 수분내에 결정화 이루어질 수 있는 박막 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 페로브스카이트 박막을 형성함에 있어서, 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트에 결정화 촉진제가 첨가됨으로써 결정화가 짧은 시간내에 이루어지되, 상기 결정화 촉진제는 화학식 2를 만족하는 물질인 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막을 제공한다.
- [0023] [화학식 1]
- [0024] $A^1M^1X_3^1$
- [0025] (여기서 A^1 은 1가 양이온, M^1 은 2가 금속이온 및 X^1 은 Br, I의 할로겐원소임)
- [0026] [화학식 2]
- [0027] $A^2M^2X_3^2$
- [0028] (여기서 A^2 는 1가 양이온, M^2 는 2가 금속이온 및 X^2 는 F, Cl의 할로겐원소임)

- [0029] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 A^1 및 A^2 는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ (n 은 1 내지 9의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+ , $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , NF_4^+ , NCI_4^+ , PF_4^+ , PCl_4^+ , $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, PH_4^+ , AsH_4^+ 및 SbH_4^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 1가 양이온이고, M^1 및 M^2 는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 및 Ge^{2+} 로 이루어진 적어도 하나의 2가 양이온인 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막을 제공한다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 결정화 촉진제는 0.1~10mol%가 포함되는 것을 특징으로 하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막을 제공한다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따르면, 100~200℃로 열처리를 0.1 ~ 5분의 고속으로 결정화 시키는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막을 제공한다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따르면, 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트에 화학식 2를 만족하는 결정화 촉진제를 첨가하여 0.1 ~ 5분 동안 100~200℃의 열처리로 높은 결정성을 갖는 박막으로 제조하는 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막 제조방법을 제공한다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 제조된 박막을 이용하여, 태양전지, 탠덤 태양전지, 광센서 소자, 발광 다이오드(LED) 소자, 광전 변환소자 등을 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따른 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막 및 이의 제조방법은 할로겐화물 페로브스카이트 박막의 제조시 기존 조성의 열처리 시간 대비 약 1/10 수준의 열처리 시간으로도 오히려 더 높은 결정성을 갖는 할로겐화물 페로브스카이트 박막을 제조할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막 및 이의 제조방법은 열처리 시간을 기존에 비해 1/10 수준으로 짧아져서 향후 물투물 연속 공정시에 대량 고속 생산이 가능하며, 생산 설비 단가를 낮출 수 있는 효과가 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 고속 결정화가 가능한 할로겐화물 페로브스카이트 박막 및 이의 제조방법은 태양전지의 광흡수체로 사용되는 밴드갭이 2.3eV 이하의 할로겐화물 페로브스카이트 결정 박막을 고속으로 형성할 수 있으며, 이를 포함한 광변환소자로 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 비교예 1, 2, 3, 4에 의해 제작된 막의 X-선 회절 분석 결과
 도 2는 비교예 5, 6, 7, 8에 의해 제작된 막의 X-선 회절 분석 결과
 도 3은 실시예 1, 2, 3, 4에 의해 제작된 막의 X-선 회절 분석 결과
 도 4는 비교예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8과 실시예 1, 2, 3, 4에 의해 제작된 막의 $HC(NH_2)_2PbI_3$ trigonal 결정 구조의 반가폭 분석 결과
 도 5는 비교예 2, 비교예 6, 실시예 2에서 제작한 막의 $HC(NH_2)_2PbI_3$ trigonal 결정구조의 (111) 픽 강도 분석 결과
 도 6은 비교예 2, 비교예 6, 실시예 2에서 제작한 막을 주사전자현미경으로 관찰한 결과
 도 7은 실시예 1, 실시예 5, 실시예 9에서 제작한 막을 주사전자현미경으로 관찰한 결과

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따

라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0041] 본 발명은 짧은 시간의 열처리로 높은 결정성을 갖는 할로겐화물 페로브스카이트 결정 박막을 제조하는 것으로, 광전변환소자의 광흡수층으로 적합한 물질로 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트 물질에 결정화 촉진제가 첨가됨으로써 고속 결정화가 이루어지는 것이 특징이다.

[0042] [화학식 1]



[0044] (여기서 A^1 은 1가 양이온, M^1 은 2가 금속이온 및 X^1 은 Br, I의 할로겐원소임)

[0045] 구체적으로는 상기 화학식 1에서 A^1 은 $C_n H_{2n+1} NH_3^+$ (n은 1 내지 9의 정수임), $NH_2 CHNH_2^+$, NH_4^+ , $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , NF_4^+ , NCI_4^+ , PF_4^+ , PCl_4^+ , $CH_3 PH_3^+$, $CH_3 AsH_3^+$, $CH_3 SbH_3^+$, PH_4^+ , AsH_4^+ 및 SbH_4^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 1가 양이온이고, M^1 은 Pb^{2+} , Sn^{2+} 및 Ge^{2+} 로 이루어진 적어도 하나의 2가 양이온일 수 있다.

[0046] 상기 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트 물질은 할로겐 원소중에 이온반지름이 큰 Br 또는 I가 자리를 차지하게 되면 격자(lattice)가 커지고 결정화속도는 느려지며, 대신 밴드갭이 작아서 태양전지용 광흡수층에 적합하게 이용될 수 있다. 그러나 결정화속도가 느리기 때문에 열처리시간이 오래 걸리는 문제점이 있다.

[0047] 예로써, $HC(NH_2)_2 PbI_3$ 는 상온에서 페로브스카이트 상을 갖기에 열역학적으로 불안정하며 그로 인해 비교적 오랜 시간 동안 열처리를 해주어야 안정한 페로브스카이트 상을 형성할 수 있는 대표적인 할로겐화물 페로브스카이트 물질이다. 이에 따라 $HC(NH_2)_2 PbI_3$ 는 페로브스카이트 일반적인 방법으로는 고속 결정화가 이루어지기 어려운 물질이다.

[0048] 본 발명에서는 고속 결정화가 어려운 $HC(NH_2)_2 PbI_3$ 를 포함한 할로겐화물 페로브스카이트 물질에 결정화 촉진제를 첨가함으로써 짧은 시간에 높은 결정성을 갖도록 하였다.

[0049] 상기 결정화 촉진제는 열역학적으로 짧은 시간에 치밀한 박막을 형성하면서 결정화되기 어려운 페로브스카이트 물질을 고속으로 치밀한 박막을 형성하면서 결정화가 되도록 한다.

[0050] 상기 결정화 촉진제로는 화학식 2를 만족하는 물질일 수 있다.

[0051] [화학식 2]



[0053] (여기서 A^2 는 1가 양이온, M^2 는 2가 금속이온 및 X^2 는 F, Cl의 할로겐원소임)

[0054] 상기 결정화 촉진제의 구체적인 예로, 화학식 2에서 A^2 는 $C_n H_{2n+1} NH_3^+$ (n은 1 내지 9의 정수임), $NH_2 CHNH_2^+$, NH_4^+ , $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , NF_4^+ , NCI_4^+ , PF_4^+ , PCl_4^+ , $CH_3 PH_3^+$, $CH_3 AsH_3^+$, $CH_3 SbH_3^+$, PH_4^+ , AsH_4^+ 및 SbH_4^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 1가 양이온이고, M^2 는 Pb^{2+} , Sn^{2+} 및 Ge^{2+} 로 이루어진 적어도 하나의 2가 양이온일 수 있다.

[0055] 할로겐화물 페로브스카이트를 구성하는 할로겐족 이온의 경우, 이온 반지름이 I(2.19Å), Br(1.96Å), Cl(1.81Å), F(1.33Å) 순서로 작아진다. $CH_3 NH_3 PbX_3$ (X= I, Br, Cl) 페로브스카이트 할로겐화물의 경우 할로겐 이온 반지름이 작아질수록 페로브스카이트 결정상 형성 엔탈피는 작아지는 경향을 보이며 엔트로피를 고려한 깁스자유에너지가 커지는 경향이 보고되었다. (J. Chem. Thermodynamics 116 (2018) 253-258) 이는 작은 할로겐원소가 페로브스카이트 결정 형성에 참여할수록 열역학적으로 결정이 형성이 용이한 경향이 있다는 것을 의미한다. 이를 상기 화학식으로 설명하자면 상기 화학식 2를 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트가 상기 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트 보다 자발적으로 결정 형성 반응이 빠르게 일어나는 경향이 있다는 것을 의미한다. 따라서 상기 화학식 2를 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트는 상대적으로 고속 결정화가 가능하다. 그러나 상기 화학식 2를 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트는 격자(lattice)가 작고 밴드갭이 크다. 따라서 일

반적으로 태양전지의 광흡수층에 적용하기는 어려운 물질이다.

- [0056] 고속 결정화가 어려운 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 과 같은 페로브스카이트 물질에 결정화 촉진제를 첨가할 경우 해당 할로겐화물 페로브스카이트 물질이 종래의 할로겐화물 페로브스카이트 물질의 결정 형성 반응에서 seed역할을 하면서 이를 중심으로 결정이 빠르게 형성될 수 있게 만들어 고속의 결정화 박막형성이 가능하게 한다.
- [0057] 즉, 고속 결정화가 어려운 광전변환소자의 광흡수층 적합한 Br 또는 I이 포함된 할로겐화물 페로브스카이트 물질에, 결정화가 빠른 특징을 갖는 F 또는 Cl이 포함된 할로겐화물 페로브스카이트 물질을 결정화 촉진제로 첨가하여 광전변환소자의 광흡수층에 적합하면서 동시에 고속공정이 가능한 조성을 설계하여 태양전지용으로 적합한 박막을 제조할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 있어서, 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트 물질에 첨가되는 결정화 촉진제 0.1 ~ 10mol%가 포함되도록 하여 제조할 수 있다.
- [0059] 상기 결정화 촉진제는 0.1 ~ 10mol%인가 포함되는 것이 바람직한 데, 결정화 촉진제가 0.1mol% 미만이면 결정화 촉진 효과가 일어나지 않으며, 결정화 촉진제가 10mol%를 초과하면 고용체를 이루지 못하고 분리되어 존재할 수 있다.
- [0060] 이를 통해 기존에 할로겐화물 페로브스카이트 물질의 결정 고용체 박막을 형성하기 위해 필요한 열처리 조건인 약 60분 정도 소요되었지만, 본 발명에서는 결정화 촉진제가 첨가됨으로써 0.1 ~ 5분 정도의 열처리로 기존 보다 높은 결정화도를 갖는 고품질의 결정 고용체 박막 제조가 가능하다. 열처리 온도로는 100~200℃에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0061] 0.1 ~ 5분 정도의 빠른 공정으로 박막형성이 가능하므로 롤투를 공정을 통한 박막 제조도 가능하다.
- [0062] 이를 통해 제조된 박막은 종래의 태양전지보다 높은 개방전압을 갖고 이로 인해 높은 광전변환효율을 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로 상기 제조된 박막을 이용하여, 태양전지, 텅덤 태양전지, 광센서 소자, 발광 다이오드(LED) 소자, 광전 변환소자 등을 제조할 수 있다.
- [0065] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 자세히 설명하기로 한다.
- [0066] (제조예 1)
- [0067] $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 할로겐화물 페로브스카이트 용액 제조
- [0068] 1.4 M 농도의 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.
- [0069] (제조예 2)
- [0070] $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 용액 제조
- [0071] 1.4 M 농도의 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 와 PbBr_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.
- [0072] (제조예 3)
- [0073] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 용액 제조
- [0074] 1.4 M 농도의 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 CsCl 과 PbCl_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.
- [0075] (비교예 1)

- [0076] HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0077] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO₂, 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조예 1에서 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0078] (비교예 2)
- [0079] HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0080] 비교예 1과 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 비교예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 3분 동안 처리하여 HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0081] (비교예 3)
- [0082] HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0083] 비교예 1과 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 비교예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 5분 동안 처리하여 HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0084] (비교예 4)
- [0085] HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0086] 비교예 1과 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 비교예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 HC(NH₂)₂PbI₃ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0087] (비교예 5)
- [0088] [CH₃NH₃PbBr₃]_{0.05}-[HC(NH₂)₂PbI₃]_{0.95} 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0089] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO₂, 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조예 2에서 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 [CH₃NH₃PbBr₃]_{0.05}-[HC(NH₂)₂PbI₃]_{0.95} 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0090] (비교예 6)
- [0091] [CH₃NH₃PbBr₃]_{0.05}-[HC(NH₂)₂PbI₃]_{0.95} 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0092] 비교예 5와 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 비교예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 3분 동안 처리하여 [CH₃NH₃PbBr₃]_{0.05}-[HC(NH₂)₂PbI₃]_{0.95} 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0093] (비교예 7)
- [0094] [CH₃NH₃PbBr₃]_{0.05}-[HC(NH₂)₂PbI₃]_{0.95} 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성
- [0095] 비교예 5와 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 비교예에서는 150 °C의 온도

및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 5분 동안 처리하여 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0096] (비교예 8)

[0097] $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성

[0098] 비교예 5와 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 비교예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0099] (실시예 1)

[0100] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성

[0101] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/ cm^2 , Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조예 3에서 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0102] (실시예 2)

[0103] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성

[0104] 실시예 1과 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 3분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0105] (실시예 3)

[0106] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성

[0107] 실시예 1과 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 5분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0108] (실시예 4)

[0109] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막 형성

[0110] 실시예 1과 동일한 방법으로 할로젠화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0111] 도 1은 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3, 비교예 4에서 제작한 페로브스카이트 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다.

[0112] 도 2는 비교예 5, 비교예 6, 비교예 7, 비교예 8에서 제작한 페로브스카이트 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다.

[0113] 도 3은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에서 제작한 페로브스카이트 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다.

[0114] 본 분석에서는 분석하고자 하는 할로젠화물 페로브스카이트 층만을 분석하고자 X선 회절 분석기에서 입사되는 X선이 100nm 이하의 깊이로 입사되도록 설정하여 분석을 진행하였다. (측정은 Rigaku 사의 SmartLab 모델(Cu target)을 이용하여 45kV 상태로 측정) 도 1, 도 2, 도 3의 2θ 값이 14.1 도일 때 나타나는 픽은 페로브스카이

트 결정구조를 trigonal 구조로 인덱싱 하였을 경우 (111) 면에서 나타나는 피크를 나타낸 것이다. 2θ 값이 11.9 도일 때 나타나는 피크는 non-perovskite 상의 (010) 면을 나타내는 피크이며, 2θ 값이 12.5 도일 때 나타나는 피크는 PbI_2 의 (001) 면을 나타내는 피크이다.

- [0115] 도 4는 도 1, 도 2, 도 3의 결과를 바탕으로 페로브스카이트 결정 구조를 trigonal 결정 구조로 인덱싱 하였을 경우 (111) 면에서 나타나는 피크를 이용하여 구한 반가폭을 비교한 결과이다. 반가폭은 단일의 피크를 가진 분포 곡선에 있어서 피크 높이의 세로 좌표값의 2분의 1인 점을 통과하는 가로 좌표에 평행한 직선을 그었을 때 곡선과 두 점에서 교차하는 경우, 이 두 점 사이의 거리를 말한다. 결정성이 높을수록 X-선 회절 분석 결과를 통해 얻을 수 있는 피크의 폭이 좁고 높이가 높게 나타나게 된다. 따라서 결정성이 높을수록 낮은 반가폭을 갖게 된다.
- [0116] 도 5은 비교예 2, 비교예 6, 실시예 2에서 제작한 막을 페로브스카이트 결정 구조를 trigonal 결정 구조로 인덱싱 하였을 경우 (111) 면에서 나타나는 피크의 강도를 비교한 결과이다.
- [0117] 도 6는 비교예 2, 비교예 6, 실시예 2에서 제작한 막을 주사전자현미경을 이용해 관찰한 결과이다. 또한 관찰한 결과를 토대로 Average Grain Intercept (AGI) method에 기반하여 평균 결정립 크기를 구하였다.
- [0118] 도 1을 보면 순수한 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막의 경우 열처리 시간이 짧으면 non-perovskite 상의 피크가 크게 나타나며 열처리 시간이 증가하면서 non-perovskite 상의 피크가 줄어든다는 것을 알 수 있다. 이는 열처리 초기에 non-perovskite 상이 먼저 형성된 이후 열처리가 진행되면서 perovskite 상으로 상전이가 됨을 의미한다. 그리고 10분 열처리를 한 결과 PbI_2 의 피크가 관찰되었다. 이는 perovskite 상의 분해가 10분 이전에 일어났다는 것을 의미한다.
- [0119] 도 2를 보면 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 의 경우 non-perovskite 상의 피크가 1분 열처리 후에도 발견되지 않음을 알 수 있다. 이는 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 박막의 경우 순수한 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막과는 다르게 1분 열처리만으로도 perovskite 상이 형성된다는 것을 의미한다.
- [0120] 도 3을 보면 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 경우 non-perovskite 상의 피크가 1분 열처리 후에도 발견되지 않음을 알 수 있다. 이는 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 경우 순수한 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막과는 다르게 1분 열처리만으로도 perovskite 상이 형성된다는 것을 의미한다.
- [0121] 도 4를 보면 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막, $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 박막, $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막 모두 열처리시간이 증가하면서 반가폭이 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리 시간이 증가할수록 결정성이 높아짐을 의미한다. 또한 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막, $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 박막, $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막 순서로 반가폭이 작다는 것을 관찰할 수 있다. 이는 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 결정성이 가장 좋다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라 열처리 시간에 따른 반가폭의 변화량을 보면 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막이 가장 작음을 볼 수 있다. 이는 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 경우 짧은 열처리 시간 이후에도 이미 고결정의 박막을 형성했기 때문에 열처리 시간이 길어지더라도 결정성의 증가가 크게 나타나지 않는다는 것을 의미한다고 할 수 있다.
- [0122] 도 5를 보면 3분간 열처리를 진행했을 때, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막, $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 박막, $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막 순서로 (111) 피크 강도가 크게 나타남을 알 수 있다. 본 분석에서는 박막의 표면 100nm이하 깊이에 X선을 입사시켜서 박막의 표면을 분석하였다. 이는 본 분석에서는 동일한 두께의 박막을 분석하였음을 의미하며, 동일한 두께의 박막을 분석하였을 때 피크의 강도가 크다는 것은 결정성이 좋다는 것을 의미한다. 따라서 본 분석을 통해 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 결정성이 가장 좋다는 것을 알 수 있다.
- [0123] 도 6을 보면 동일하게 3분간 열처리를 진행했을 때, $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막이 짧은 시간의 열처리에도 크기가 큰 결정립을 갖는 고품질의 박막을 형성했음을 알 수 있다.
- [0124] 할로젠화물 페로브스카이트의 결정화 반응은 전구체 상태에서 페로브스카이트 상으로 상전이가 되는 단계와 페로브스카이트 상이 분해가 되어 할로젠화납 상으로 분해되는 단계로 구분된다. 도 1, 도 2, 도 3, 도 4의 결과를 종합해보면 순수한 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막의 경우 5분 이상의 열처리를 통해서야 전구체 상태에서 페로브스카이트

상으로 상전이가 완료되며 더 나아가 10분까지 열처리를 진행할 경우 페로브스카이트 상이 할로겐화납으로 분해됨을 알 수 있다. $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 박막의 경우 1분 이상의 열처리로도 전구체 상태에서 페로브스카이트 상으로의 상전이가 완료되며 5분까지 열처리를 진행할 경우 페로브스카이트 상이 할로겐화납으로 분해됨을 알 수 있다. $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 경우 1분 이상의 열처리로도 전구체 상태에서 페로브스카이트 상으로의 상전이가 완료되며 5분까지 열처리를 진행할 경우 페로브스카이트 상이 할로겐화납으로 분해됨을 알 수 있다. 또한 도 4에 나타난 반가폭 데이터를 보 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 박막, $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 박막의 경우 3분 이내의 짧은 열처리 시간으로는 0.340 이하의 반가폭 값을 갖는 고결정성의 박막을 제조할 수가 없다. 따라서 고결정성의 박막을 얻고자 열처리 시간을 늘리게 되는데 그렇게 될 경우 오히려 기존에 생성된 페로브스카이트 상이 할로겐화납으로 분해되는 결과를 보이면서 순수한 고결정성의 페로브스카이트 박막을 만들 수가 없다. 반면 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 경우 3분 이내의 짧은 열처리 시간에도 페로브스카이트 상이 할로겐화납으로 분해되지 않는 순수한 0.340 이하의 반가폭 값을 갖는 고결정성의 페로브스카이트 박막을 만들 수 있다. 또한 도 4에 나타난 반가폭 데이터를 보면 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 반가폭 변화량이 가장 작다. 이는 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 경우 짧은 열처리 시간에도 이미 높은 결정성을 갖는 박막이 형성된 이후라서 열처리 시간 증가에 따른 결정성 변화가 적다는 것을 의미한다.

[0125] (제조예 4)

[0126] $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 용액 제조

[0127] 1.4 M 농도의 $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 CsCl 을 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.

[0128] (제조예 5)

[0129] $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 용액 제조

[0130] 1.4 M 농도의 $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 PbCl_2 를 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.

[0131] (실시예 5)

[0132] $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성

[0133] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조예 4에서 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0134] (실시예 6)

[0135] $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성

[0136] 실시예 5와 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 3분 동안 처리하여 $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0137] (실시예 7)

[0138] $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성

- [0139] 실시예 5와 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 5분 동안 처리하여 $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0140] (실시예 8)
- [0141] $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성
- [0142] 실시예 5와 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0143] (실시예 9)
- [0144] $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성
- [0145] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조예 5에서 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0146] (실시예 10)
- [0147] $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성
- [0148] 실시예 9와 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 3분 동안 처리하여 $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0149] (실시예 11)
- [0150] $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성
- [0151] 실시예 9와 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 5분 동안 처리하여 $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0152] (실시예 12)
- [0153] $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성
- [0154] 실시예 9와 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.
- [0155] 표 1은 실시예 1-4, 5-8, 9-12에서 제조한 박막들을 X선 회절분석기로 분석한 뒤 이를 토대로 페로브스카이트 결정구조를 trigonal 구조로 인덱싱 하였을 경우 (111)면에서 나타나는 피크를 이용하여 반가폭을 구하여 비교한 결과이다. 결정성이 높을수록 낮은 반가폭을 갖게 된다. 본 분석에서는 분석하고자 하는 할로겐화물 페로브스카이트 층만을 분석하고자 X선 회절 분석기에서 입사되는 X선이 100nm 이하의 깊이로 입사되도록 설정하여 분석을 진행하였다. (측정은 Rigaku 사의 SmartLab 모델(Cu target)을 이용하여 45kV 상태로 측정)

표 1

	열처리시간 1분	열처리시간 3분	열처리시간 5분	열처리시간 10분
실시예 1-4	0.338	0.338	0.335	0.327

실시예 5-8	0.350	0.345	0.343	0.341
실시예 9-12	0.351	0.342	0.341	0.330

- [0158] 도 7은 실시예 1, 실시예 5, 실시예 9에서 제조한 박막들을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 또한 관찰한 결과를 토대로 Average Grain Intercept(AGI) method에 기반하여 평균 결정립 크기를 구하였다.
- [0159] 표 1을 보면 전체적으로 $[\text{CsCl}]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막과 $[\text{PbCl}_2]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막보다 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 반가폭이 더 작음을 알 수 있다. 즉, $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 결정성이 더 높다는 것을 의미하며 이는 페로브스카이트 박막의 결정성을 높이는 요인이 CsCl이나 PbCl_2 단독이 아니라 두 물질이 결합한 CsPbCl_3 임을 의미한다. 이러한 사실은 도 7을 통해서도 입증할 수 있다. 도 7을 보면 동일하게 1분 열처리를 진행하였을 경우 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.03}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.97}$ 박막의 결정립이 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이 역시 CsPbCl_3 가 짧은 시간의 열처리에도 고결정성의 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있도록 만드는 역할을 한다는 것을 뒷받침한다.
- [0160] (제조예 6)
- [0161] 다공성 TiO_2 박막 기판 제조
- [0162] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판)의 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거하였다. 에칭한 기판을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다.
- [0163] 부분 에칭된 FTO 기판 위에 금속산화물 박막으로서 50 nm 두께의 TiO_2 치밀막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 분무 열분해는 TAA (Titanium acetylacetonate):EtOH(1:9 v/v%) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450 °C로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이하는 방법으로 두께를 조절하였다.
- [0164] (주) 웨어켄에서 구입한 TiO_2 분말 페이스트(SC-HT040)에 에탄올을 첨가(1(TiO_2 분말 페이스트):5(에탄올) 중량비)하여 스핀 코팅용 TiO_2 슬러리를 제조하였다. FTO 기판의 TiO_2 박막 위에, 스핀 코팅용 TiO_2 슬러리를 이용하여 스핀 코팅 방법으로 코팅(3000rpm)하고 500 °C에서 60 분 동안 열처리하여 다공성 TiO_2 박막(다공성 전자전달체)을 제조하였다. 이때, 다공성 TiO_2 박막(다공성 전자전달체)의 두께는 100nm이었다.
- [0165] (제조예 7)
- [0166] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 용액 제조
- [0167] 1.4 M 농도의 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 와 PbBr_2 , CsCl과 PbCl_2 를 각각 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.
- [0168] (실시예 13)
- [0169] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 형성
- [0170] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조예 7에서 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 3 분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을

형성하였다.

[0171] (실시예 14)

[0172] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 를 이용한 태양전지 제작

[0173] 제조예 6에서 제작한 다공성 TiO_2 막 위에 실시예 13의 방법과 동일하게 페로브스카이트 박막을 형성하였다. 제작한 막의 회전 중심에 90 g/L 농도의 Spiro-MeOTAD 용액(클로로벤젠에 농도에 맞게 Spiro-MeOTAD를 용해시켜서 제작한다.)을 일괄 도포(주입)하고, 2000 rpm으로 34초간 스핀 코팅을 진행하였다. 제작한 막에 마스킹을 한 뒤 진공증착기(진공도가 5×10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[0174] (실시예 15)

[0175] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 를 이용한 태양전지 제작

[0176] 제조예 6에서 제작한 다공성 TiO_2 막 위에 실시예 13의 방법과 동일하게 페로브스카이트 박막을 형성하였다. 단, 본 실시예에서는 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다. 이렇게 제조한 페로브스카이트 박막을 광흡수 층으로 이용하여 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제작하였다.

[0177] (실시예 16)

[0178] $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 를 이용한 태양전지 제작

[0179] 제조예 6에서 제작한 다공성 TiO_2 막 위에 실시예 13의 방법과 동일하게 페로브스카이트 박막을 형성하였다. 단, 본 실시예에서는 170 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 $[\text{CsPbCl}_3]_{0.025}-[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.025}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다. 이렇게 제조한 페로브스카이트 박막을 광흡수 층으로 이용하여 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제작하였다.

[0180] (실시예 17)

[0181] $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 을 이용한 태양전지 제작

[0182] 비교예 6과 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 이렇게 제조한 페로브스카이트 박막을 광흡수 층으로 이용하여 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제작하였다.

[0183] (실시예 18)

[0184] $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 을 이용한 태양전지 제작

[0185] 비교예 8과 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 이렇게 제조한 페로브스카이트 박막을 광흡수 층으로 이용하여 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제작하였다.

[0186] (실시예 19)

[0187] $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 을 이용한 태양전지 제작

[0188] 비교예 6과 동일한 방법으로 할로겐화물 페로브스카이트 막을 제작하였다. 단, 본 실시예에서는 170 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1분 동안 처리하여 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다. 이렇게 제조한 페로브스카이트 박막을 광흡수 층으로 이용하여 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제작하였다.

[0189] 고속으로 결정화가 되면서도 높은 효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제작하고자 기존에 알려져 있는 세계 최고수준의 페로브스카이트 태양전지 구성에 고속 결정을 위한 $[\text{CsPbCl}_3]$ 를 첨가하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다. 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였으며, 표준시험조건인 1,000 W/m²의 일조 강도 및 25°C의 항온 조건으로 측정하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

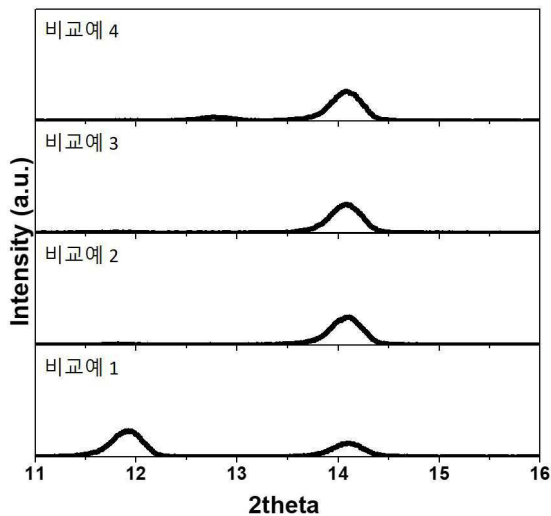
표 2

	단락전류 밀도 (J_{sc} , mA/cm ²)	개방 전압 (V_{oc} , V)	성능지수 (FF, %)	변환 효율 (η , %)
실시예 14	24.1	1.19	80.6	23.1
실시예 15	24.2	1.18	80.3	23
실시예 16	24.1	1.19	80.7	23.2
실시예 17	24.4	1.02	81.2	20.1
실시예 18	24.5	1.11	81.7	22.3
실시예 19	24.4	1.01	79.8	19.7

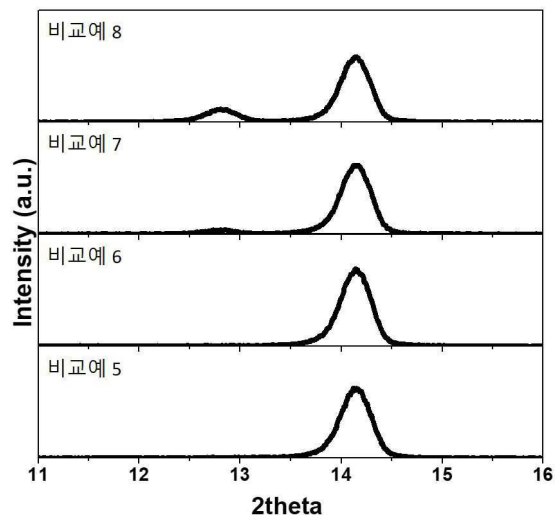
[0192] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

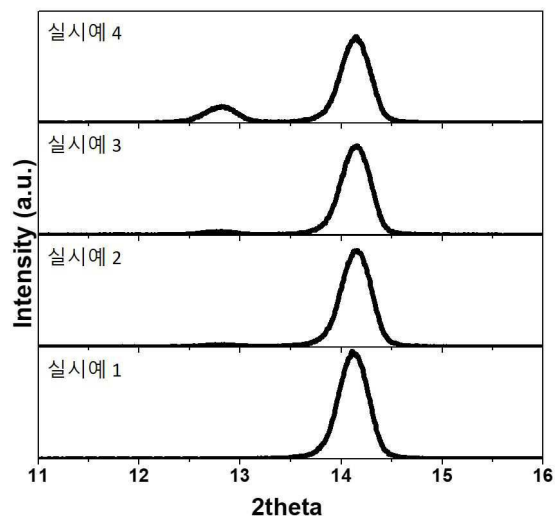
도면1



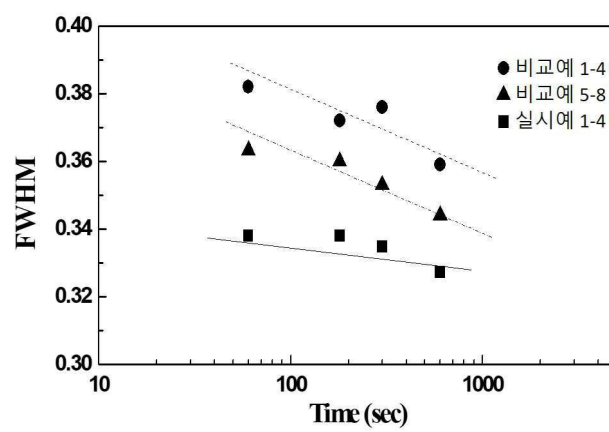
도면2



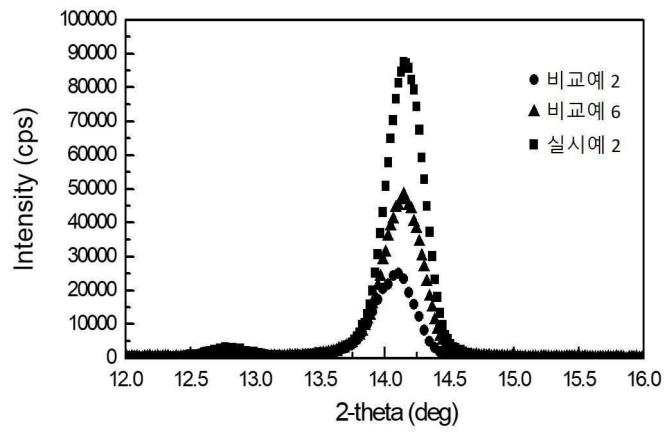
도면3



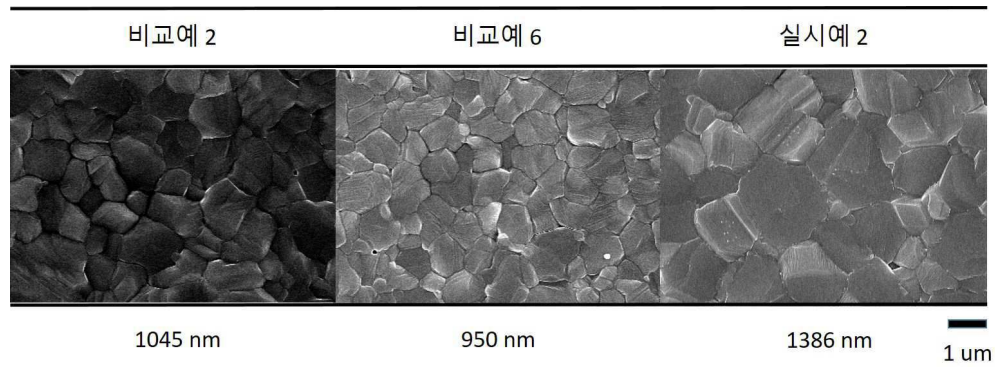
도면4



도면5



도면6



도면7

