

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0052049

(43) 공개일자 2025년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/84 (2023.01) H10K 30/15 (2023.01)

H10K 30/50 (2023.01) H10K 71/12 (2023.01)

H10K 71/40 (2023.01) H10K 85/50 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/84 (2023.02)

H10K 30/15 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0135113

(22) 출원일자 2023년10월11일

심사청구일자 2023년10월11일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

석상일

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

백민재

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 플러스

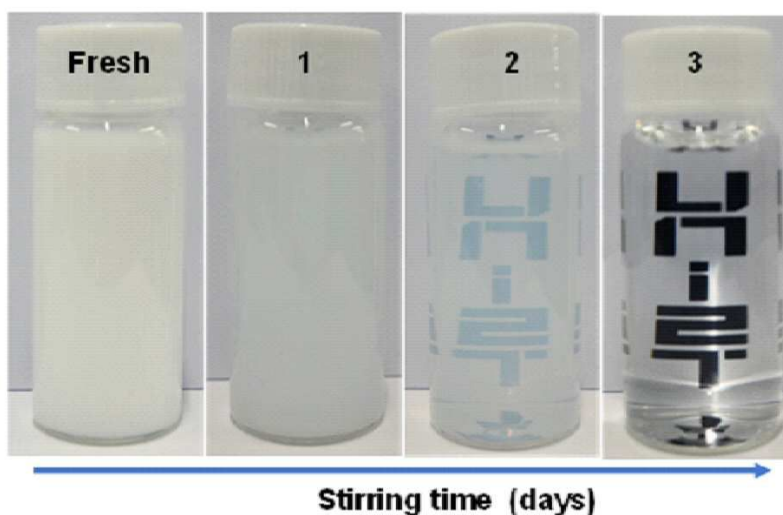
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 정합계면을 포함하는 고효율 페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 입자의 산소결함이 적고 페로브스카이트 박막과의 접촉시 계면 결함이 적은 전하전달층, 전하전달층의 제조방법 및 상기 전하전달층을 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H10K 30/50* (2023.02)

*H10K 71/12* (2023.02)

*H10K 71/40* (2023.02)

*H10K 85/50* (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1711185477              |
| 과제번호        | 2018R1A3B1052820        |
| 부처명         | 과학기술정보통신부               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 리더연구사업                  |
| 연구과제명       | 다기능 하이브리드 결정 반도체 연구단    |
| 기 여 율       | 1/1                     |
| 과제수행기관명     | 울산과학기술원                 |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(S1) 금속산화물 전구체, 산화제 및 물(H<sub>2</sub>O)을 혼합하여 금속산화물 전구체 수용액을 제조하는 단계;

(S2) 상기 금속산화물 전구체 수용액에 침전제를 첨가한 후 교반하는 단계; 및

(S3) 상기 (S2) 단계의 교반 후에 잔여물을 제거하여 금속산화물이 분산된 전하전달층 용액을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 금속산화물 전구체는 하기 화학식 1을 만족하고,

상기 침전제는 하기 화학식 2를 만족하며,

상기 잔여물은 상기 침전제가 포함하는 양이온이 상기 금속산화물 전구체가 포함하는 할로젠족 원소와 중화반응하여 하기 화학식 3을 만족하는 화합물로 생성되는, 전하전달층 용액의 제조방법.

(화학식 1)



(화학식 1에서, 상기 M은 금속 양이온이고, 상기 Z는 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아이오딘(I) 및 아스타틴(At)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 할로젠족 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)

(화학식 2)



(화학식 2에서, 상기 D는 양이온이고, 상기 E는 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)

(화학식 3)



(화학식 3에서, 상기 D는 상기 화학식 2의 화합물이 포함하는 양이온이고, 상기 Z는 상기 화학식 1의 화합물이 포함하는 할로젠족 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화제는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 포함하는, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계 후에, 상기 전하전달층 용액에 pH 조절제를 첨가하여 교반하는 단계를 더 수행하는, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 pH 조절제는 수산화칼륨(KOH)을 포함하는, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 pH 조절제의 투입으로 인한 상기 전하전달층 용액의 pH는 8 내지 12인, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속산화물 전구체는 수화물인, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속산화물 전구체가 포함하는 금속 양이온(M)은 전이금속 및 전이 후 금속을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 침전제는 수산화암모늄( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), 수산화칼륨( $\text{KOH}$ ), 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ ), 수산화리튬( $\text{LiOH}$ ), 수산화루비듐( $\text{RbOH}$ ), 수산화세슘( $\text{CsOH}$ ), 수산화바륨( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) 및 수산화스트론튬( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ )을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는, 전하전달층 용액의 제조방법.

#### 청구항 9

전하전달층 용액에 있어서,

상기 전하전달층 용액은 금속산화물 입자가 분산되어 있고, 상기 전하전달층 용액의 제타 전위( $\zeta$ )는 절대값이 40 내지 100 mV인, 전하전달층 용액.

#### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 전하전달층 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및

상기 기재 상에 도포된 상기 전하전달층 용액에 에너지를 가하여 전하전달층을 제조하는 단계;를 포함하는, 전하전달층의 제조방법.

#### 청구항 11

(S4) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 전하전달층 용액에 초음파를 가하여 상기 전하전달층 용액에 함유된 금속 산화물의 표면을 활성화하는 단계;

(S5) 상기 전하전달층 용액에 하기 화학식 4를 만족하는 할로젠화물을 첨가하여 혼합하는 단계; 및

(S6) 상기 금속 산화물의 표면과 하기 상기 할로젠화물을 반응시켜 정합계면 전하전달층 용액을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 금속 산화물의 표면에는 하기 화학식 4의 A 이온이 하나 이상 결합되는, 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법.

(화학식 4)



(화학식 4에서, 상기 A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $\text{Li}^+$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Rb}^+$ ;  $\text{Cs}^+$ ;  $\text{Fr}^+$ ;  $\text{Cu}(\text{I})^+$ ;  $\text{Ag}(\text{I})^+$  및  $\text{Au}(\text{I})^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, X는  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  또는 이들의 조합인 할로젠 음이온이다.)

## 청구항 12

제11항에 따른 제조방법으로 제조된 정합계면 전하전달층 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및

상기 기재상에 도포된 상기 정합계면 전하전달층 용액에 에너지를 가하여 정합계면 전하전달층을 제조하는 단계; 를 포함하는, 정합계면 전하전달층의 제조방법.

## 청구항 13

(S7) 제12항에 따른 제조방법으로 제조된 정합계면 전하전달층 상에 페로브스카이트 전구체를 도포한 후 상기 페로브스카이트 전구체에 에너지를 가하여 페로브스카이트 박막을 제조하는 단계; 및

(S8) 상기 페로브스카이트 박막 상에 전극을 적층하는 단계; 를 포함하는, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

## 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 5를 만족하는 화합물인, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

(화학식 5)



(상기 화학식 5에서, A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $Fr^+$ ;  $Cu(I)^+$ ;  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, B는 2가 금속양이온이며, X는  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  또는 이들의 조합인 할로젠 음이온이다.)

## 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 화학식 5를 만족하는 페로브스카이트 전구체가 함유하는 A는 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 A와 동종의 화학종인, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

## 청구항 16

제14항에 있어서,

상기 화학식 5를 만족하는 페로브스카이트 전구체가 포함하는 할로젠 음이온은 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 할로젠 음이온 X와 동종의 화학종인, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

## 청구항 17

페로브스카이트 태양전지에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양전지는 하기 (1) 내지 (4)의 조건 중 하나 이상을 만족하는, 페로브스카이트 태양전지.

(1) 광전변환효율(power conversion efficiency; PCE)이 26% 이상인 페로브스카이트 태양전지

(2) 개방전압(open circuit voltage;  $V_{oc}$ )가 1.17 V 이상인 페로브스카이트 태양전지

(3) 단락전류밀도(short circuit current density;  $J_{sc}$ )가  $25.5 \text{ mA/cm}^2$  이상인 페로브스카이트 태양전지

(4) 필 팩터(fill factor; FF)가 85% 이상인 페로브스카이트 태양전지

## 청구항 18

제17항에 있어서,

상기 페로브스카이트 태양전지는 5,000 내지 100,000 초 동안의 AM 1.5의 세기의 광 조사시 광전변환효율의 변화가 초기 효율의 98% 이상인, 페로브스카이트 태양전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 입자내의 산소결함이 적고 페로브스카이트 박막과의 접촉시 계면 결함이 적은 전하전달층, 전하전달층의 제조방법 및 상기 전하전달층을 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 높은 광흡수율, 높은 외부양자효율(external quantum efficiency; EQE), 빠른 전하전달속도 및 용액공정 가능성 등의 장점으로 인해 차세대 광전소자의 핵심 물질로 각광받고 있다. 지난 10년간, 페로브스카이트 물질은 태양전지를 중심으로 많은 연구가 수행되었으며, 상용화가 충분히 가능한 수준까지 달성되었다. 그러나 페로브스카이트 태양전지의 상용화를 위해서는 광, 열 및 수분에 대한 안정성 향상, 전하전달 효율 개선, 독성 물질 저감 및 저비용 대면적 페로브스카이트 박막 제조방법 개발 등과 같이 해결해야 할 과제들이 다수 남아있어 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 최근, 25% 이상의 광전변환효율(power conversion efficiency; PCE)을 가지는 페로브스카이트 태양전지의 제조는 화학 용액 증착법(chemical bath deposition) 또는 상업용 주석산화물 콜로이드 용액을 사용하여 제조되는 주석산화물( $\text{SnO}_2$ ) 전자 수송층을 사용하여 제조되고 있다. 그러나, 상기 화학 용액 증착법은 박막의 증착에 걸리는 시간 및 높은 비용을 요구하여 대량 생산이 어렵고, 상기 상업용 주석산화물 콜로이드 용액은 보다 높은 효율을 위한 물리적 특성을 조절하는 데에 한계가 있다.

[0004] 따라서, 내부 및 외부의 결함을 최소화하고 균일한 분산성을 가지며, 페로브스카이트 박막과의 계면결함을 최소화하는 새로운 주석산화물 콜로이드 용액의 개발이 필요한 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 산소 공공(vacancy)등 내부 결함이 적은 금속산화물이 균일하게 분산된 전하전달층 용액의 제조방법, 전하전달층 용액 및 상기 용액으로 제조되는 전하전달층을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 산소 공공 등 내부 결함이 적은 금속산화물이 균일하게 분산된 전하전달층 용액의 제조방법, 전하전달층 용액 및 상기 용액으로 제조되는 전하전달층에 있어, 상기 전하전달층이 페로브스카이트 박막과 접촉시 상기 전하전달층 및 페로브스카이트 박막의 계면결함이 현저히 적은 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법, 정합계면 전하전달층 용액 및 상기 용액으로 제조되는 정합계면 전하전달층을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 전하전달층 또는 정합계면 전하전달층을 포함하는 고효율 및 고성능을 가지는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 전하전달층 용액의 제조방법을 제공하며, 상기 전하전달층 용액의 제조방법은 (S1) 금속산화물 전구체, 산화제 및 물( $\text{H}_2\text{O}$ )을 혼합하여 금속산화물 전구체 수용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 금속산화물 전구체 수용액에 침전제를 첨가한 후 교반하는 단계; 및 (S3) 상기 (S2) 단계의 교반 후에 잔여물을 제거하여 금속산화물이 분산된 전하전달층 용액을 수득하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속산화물 전구체는 하기 화학식 1을 만족하고, 상기 침전제는 하기 화학식 2를 만족하며, 상기 잔여물은 상기 침전제가 포함하는 양이온이 상기 금속산화물 전구체가 포함하는 할로젠족 원소와 중화반응하여 하기 화학식 3을 만족하는 화합물로 생성된다.

[0009] (화학식 1)

[0010]  $\text{M}_x\text{Z}_y$

[0011] 화학식 1에서, 상기 M은 금속 양이온이고, 상기 Z는 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아이오딘(I) 및 아스타

틴(At)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 할로젠족 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.

- [0012] (화학식 2)
- [0013]  $D_xE_y$
- [0014] 화학식 2에서, 상기 D는 양이온이고, 상기 E는 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)
- [0015] (화학식 3)
- [0016]  $D_xZ_y$
- [0017] 화학식 3에서, 상기 D는 상기 화학식 2의 화합물이 포함하는 양이온이고, 상기 Z는 상기 화학식 1의 화합물이 포함하는 할로젠족 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)
- [0018] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 산화제는 과산화수소( $H_2O_2$ )를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 (S3) 단계 후에, 상기 전하전달층 용액에 pH 조절제를 첨가하여 교반하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 pH 조절제는 수산화칼륨(KOH)을 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 pH 조절제의 투입으로 인한 상기 전하전달층 용액의 pH는 8 내지 12일 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 금속산화물 전구체는 수화물일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 금속산화물 전구체가 포함하는 금속 양이온(M)은 전이금속 및 전이 후 금속을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 전하전달층 용액의 제조방법에 있어, 상기 침전제는 수산화암모늄( $NH_4OH$ ), 수산화칼슘( $Ca(OH)_2$ ), 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH), 수산화루비듐(RbOH), 수산화세슘(CsOH), 수산화바륨( $Ba(OH)_2$ ) 및 수산화스트론튬( $Sr(OH)_2$ )을 포함하는 군에서 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0025] 본 발명은 전하전달층 용액을 제공하며, 상기 전하전달층 용액은 상기 전하전달층 용액은 금속산화물 입자가 분산되어 있고, 상기 전하전달층 용액의 제타 전위( $\zeta$ )는 절대값이 40 내지 100 mV이다.
- [0026] 본 발명은 전하전달층의 제조방법을 제공하며, 상기 전하전달층의 제조방법은 상술한 방법 중 한 방법으로 제조된 전하전달층 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 기재 상에 도포된 상기 전하전달층 용액에 에너지를 가하여 전하전달층을 제조하는 단계; 를 포함한다.
- [0027] 본 발명은 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법을 제공하며, 상기 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법은 (S4) 상술한 전하전달층 용액의 제조방법 중 어느 한 방법에 따른 전하전달층 용액에 초음파를 가하여 상기 전하전달층 용액에 함유된 금속 산화물의 표면을 활성화하는 단계; (S5) 상기 전하전달층 용액에 하기 화학식 4를 만족하는 할로겐화물을 첨가하여 혼합하는 단계; 및 (S6) 상기 금속 산화물의 표면과 상기 하기 할로겐화물을 반응시켜 정합계면 전하전달층 용액을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속 산화물의 표면에는 상기 화학식 4의 A 이온이 하나 이상 결합된다.
- [0028] (화학식 4)
- [0029]  $A_xX_y$
- [0030] (화학식 4에서, 상기 A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $Fr^+$ ;  $Cu(I)^+$ ;  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, X는  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  또는 이들의 조합인 할로젠 음이온이다.)
- [0031] 본 발명은 정합계면 전하전달층의 제조방법을 제공하며, 상기 정합계면 전하전달층의 제조방법은 상술한 제조방법으로 제조된 정합계면 전하전달층 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 기재상에 도포된 상기 정합계면

전하전달층 용액에 에너지를 가하여 정합계면 전하전달층을 제조하는 단계; 를 포함한다.

[0032] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 (S7) 상술한 제조방법으로 제조된 정합계면 전하전달층 상에 페로브스카이트 전구체를 도포한 후 상기 페로브스카이트 전구체에 에너지를 가하여 페로브스카이트 박막을 제조하는 단계; 및 (S8) 상기 페로브스카이트 박막 상에 전극을 적층하는 단계; 를 포함한다.

[0033] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 있어, 상기 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 5를 만족하는 화합물일 수 있다.

[0034] (화학식 5)

[0035]  $ABX_3$

[0036] (상기 화학식 5에서, A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $Fr^+$ ;  $Cu(I)^+$ ;  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, B는 2가 금속양이온이며, X는  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  또는 이들의 조합인 할로젠 음이온이다.)

[0037] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 있어, 상기 화학식 5를 만족하는 페로브스카이트 전구체가 함유하는 A는 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 A와 동종의 화학종일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 있어, 상기 화학식 5를 만족하는 페로브스카이트 전구체가 포함하는 할로젠 음이온은 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 할로젠 음이온 X와 동종의 화학종일 수 있다.

[0039] 본 발명은 페로브스카이트 태양전지를 제공하며, 상기 페로브스카이트 태양전지는 하기 (1) 내지 (4)의 조건 중 하나 이상을 만족한다.

[0040] (1) 광전변환효율(power conversion efficiency; PCE)이 26% 이상인 페로브스카이트 태양전지

[0041] (2) 개방전압(open circuit voltage;  $V_{oc}$ )가 1.17 V 이상인 페로브스카이트 태양전지

[0042] (3) 단락전류밀도(short circuit current density;  $J_{sc}$ )가  $25.5 \text{ mA/cm}^2$  이상인 페로브스카이트 태양전지

[0043] (4) 필 팩터(fill factor; FF)가 85% 이상인 페로브스카이트 태양전지.

[0044] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지에 있어, 상기 페로브스카이트 태양전지는 5,000 내지 100,000 초 동안의 AM 1.5의 세기의 광 조사시 광전변환효율의 변화가 초기 효율의 98% 이상일 수 있다.

### 발명의 효과

[0045] 본 발명에 따른 전하전달층 용액, 전하전달층 용액의 제조방법 및 전하전달층은 포함하는 금속산화물의 내부 및 외부에 산소 공공(vacancy)등의 결함이 극히 적고 상기 금속산화물의 분산도가 높을 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 정합계면 전하전달층 용액, 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법 및 정합계면 전하전달층은 상술한 장점과 더불어 페로브스카이트 박막과의 접합시 계면의 결함이 극히 적을 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 광전소자는 높은 필팩터(fill factor) 및 광전변환효율을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 실시예 2에 따른 전하전달층 용액을 광학카메라로 촬영하여 도시한 도면이다.

도 2는 동적 광 산란법(dynamic light scattering)을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자의 크기분포를 측정하여 도시한 도면이다.

도 3은 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM)을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자를 촬영하여 도시한 도면이다.

도 4는 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자를 X선 회절 분석(X-ray diffraction)하

여 그 결과를 도시한 도면이다.

도 5는 다수의 실시예 4(R-SnO<sub>2</sub>) 및 비교예 2(C-SnO<sub>2</sub>)에 따른 페로브스카이트 광전소자의 개방전압(open circuit voltage; V<sub>oc</sub>)을 측정하여 도시한 도면이다.

도 6은 공간 전하 제한 전류(space charge limited current; SCLC)법을 사용하여 실시예 4(R-SnO<sub>2</sub>) 및 비교예 2(C-SnO<sub>2</sub>)에 따른 페로브스카이트 광전소자의 결함농도를 측정하여 도시한 도면이다.

도 7은 실시예 2(R-SnO<sub>2</sub>) 및 비교예 1에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)로 측정하여 도시한 도면이다.

도 8은 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액을 제조할 때, 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 초음파를 가할 때의 시간대별 pH 변화량 및 제타전위( $\zeta$ ) 변화량을 측정하여 도시한 도면이다.

도 9는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자(R-SnO<sub>2</sub>), 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자를 초음파 처리한 후(ultrasonic R-SnO<sub>2</sub>) 및 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자(SnO<sub>2</sub>-FACl)를 측정하여 0 1s 피크를 도시한 도면이다.

도 10은 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자(R-SnO<sub>2</sub>), 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자를 초음파 처리한 후(ultrasonic R-SnO<sub>2</sub>) 및 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자(SnO<sub>2</sub>-FACl)를 측정하여 Cl 2p 피크를 도시한 도면이다.

도 11은 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FT-IR) 분광법을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물(R-SnO<sub>2</sub>), 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물(SnO<sub>2</sub>-FACl) 및 염화 포름아미디늄(FACl)을 측정하여 도시한 도면이다.

도 12는 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS)을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물(R-SnO<sub>2</sub>); 및 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물(SnO<sub>2</sub>-FACl); 의 에너지 밴드 구조를 비교하여 도시한 도면이다.

도 13은 자외선 가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy; UV-vis, 도 13)을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물(R-SnO<sub>2</sub>); 및 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물(SnO<sub>2</sub>-FACl); 의 에너지 밴드 구조를 비교하여 도시한 도면이다.

도 14는 실시예 2의 전하전달층 용액(1, 좌측); 실시예 3의 방법으로 초음파처리된 실시예 2의 전하전달층 용액(2, 중단); 및 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액(3, 우측); 각각으로 전하전달층을 제조한 후, 각각의 전하전달층 상에 FAPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 박막을 적층하여 2차원 방목 입사 광각 X선 회절 분석(grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction; GI-WAXD)을 사용하여 각 페로브스카이트 박막의 표면을 측정하여 도시한 도면이다.

도 15는 실시예 2의 전하전달층 용액(좌측); 및 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액(우측); 각각으로 전하전달층을 제조하여, 2차원 방목 입사 광각 X선 회절 분석(grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction; GI-WAXD)을 사용하여 각 전하전달층의 표면을 측정하여 도시한 도면이다.

도 16은 실시예 2의 전하전달층 용액(R-SnO<sub>2</sub>); 및 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액(SnO<sub>2</sub>-FACl); 각각으로 전하전달층을 제조한 후, 각각의 전하전달층 상에 FAPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 박막을 적층하여 정상 상태 광발광(photoluminescence; PL)을 측정하여 도시한 도면이다.

도 17은 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 AM 1.5 광 하에서의 전류밀도-전압 그래프를 도시한 도면이다.

도 18은 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 AM 1.5 광 하에서의 광 안정성을 측정하여 도시한 도면이다.

다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0050] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0052] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역 또는 구성요소 등의 부분이 다른 부분 “상에”, “상부에”, “상단에”, “하에”, “하부에”, “하단에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부분이 다른 부분에 접해 있는 경우 뿐만 아니라 두 부분 사이에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다.
- [0053] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위하여 사용된다.
- [0054] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다.
- [0055] 나아가, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0056] 이하, 본 발명의 전하전달층 용액, 정합계면 전하전달층 용액, 전하전달층, 정합계면 전하전달층, 페로브스카이트 태양전지 및 이들의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0057] 본 발명은 전하전달층 용액의 제조방법을 제공하며, 상기 전하전달층 용액의 제조방법은 (S1) 금속산화물 전구체, 산화제 및 물(H<sub>2</sub>O)을 혼합하여 금속산화물 전구체 수용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 금속산화물 전구체 수용액에 침전제를 첨가한 후 교반하는 단계; 및 (S3) 상기 (S2) 단계의 교반 후에 잔여물을 제거하여 금속산화물이 분산된 전하전달층 용액을 수득하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속산화물 전구체는 하기 화학식 1을 만족하고, 상기 침전제는 하기 화학식 2를 만족하며, 상기 잔여물은 상기 침전제가 포함하는 양이온이 상기 금속산화물 전구체가 포함하는 할로젠족 원소와 중화반응하여 하기 화학식 3을 만족하는 화합물로 생성된다.
- [0058] (화학식 1)
- [0059]  $M_xZ_y$
- [0060] (화학식 1에서, 상기 M은 금속 양이온이고, 상기 Z는 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 아이오딘(I) 및 아스타틴(At)을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되는 할로젠족 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)
- [0061] (화학식 2)
- [0062]  $D_xE_y$
- [0063] (화학식 2에서, 상기 D는 양이온이고, 상기 E는 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)

- [0064] (화학식 3)
- [0065]  $D_xZ_y$
- [0066] (화학식 3에서, 상기 D는 상기 화학식 2의 화합물이 포함하는 양이온이고, 상기 Z는 상기 화학식 1의 화합물이 포함하는 할로젠족 음이온이며, 상기 x는 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는 0.1 내지 10의 실수이다.)
- [0067] 일 구현예에 따르면, 상기 금속산화물 전구체는 상기 화학식 1을 만족하는 금속할로겐화물일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 금속산화물 전구체가 포함하는 금속 양이온(M)은 상기 전하전달층 용액이 목적하는 바에 따라 정공전달층 또는 전자전달층으로 제조될 수 있음에 따라, 정공전달층을 제조할 시에는 바나듐(V), 아연(Zn), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 코발트(Co) 및 니켈(Ni)을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온일 수 있고, 또한, 전자전달층을 제조할 시에는 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 크롬(Cr), 코발트(Co), 인듐(In) 및 티타늄(Ti)을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속양이온일 수 있다. 그러나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 목적하는 바에 따라 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이 후 금속 및 준금속을 포함하는 군에서 하나 이상의 원소가 적절하게 선택될 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 금속 양이온(M)은 주석(Sn)일 수 있으며, 상기 할로젠족 음이온(Z)는 염소(Cl)일 수 있다.
- [0068] 일 구현예에 따르면, 상기 금속산화물 전구체는 수화물 등의 수용성 염일 수 있다. 상기 금속산화물 전구체가 수화물 등의 수용성 염일 경우, 용매인 물( $H_2O$ )에의 용해도가 높아 산화반응이 원활히 일어나 유리할 수 있다.
- [0069] 일 구현예에 따르면, 상기 산화제는 상기 금속산화물 전구체를 산화시키는 것일 수 있다. 상기 금속산화물 전구체는 물 용매 내에서 상기 산화제와 반응하여 가수분해 및 응축하여 금속산화물( $MO_x$ ), 예를 들어, 금속산화물 나노입자를 생성할 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 산화제는 과산화수소( $H_2O_2$ )등의 산소가 풍부하고 물에 용해도가 높은 화학종일 수 있다.
- [0070] 일 구현예에 따르면, 상기 침전제는 수산화염( $D_xOH_y$ )일 수 있다. 상기 금속산화물 전구체 수용액이 함유하는 할로젠 음이온이 소량일 경우 상기 금속산화물 전구체가 금속산화물( $MO_x$ ) 나노입자로 제조될 때 상기 금속산화물 나노입자의 표면을 부동태화할 수 있다. 그러나, 상기 금속산화물 전구체 수용액이 함유하는 할로젠 음이온이 다량 존재할 경우 상기 전하전달층 용액으로 전하전달층을 제조할 시 상기 할로젠 음이온의 제거가 어려울 수 있다. 따라서, 상기 침전제를 추가로 투입하여 상기 금속산화물 전구체가 포함하는 할로젠족 원소와 치환반응시켜, 즉, 상기 금속산화물 전구체 용액과 상기 침전제를 중화반응하여, 상기 화학식 3의 할로젠 염을 잔여물( $D_xZ_y$ )로 생성한 후 제거하여 상기 금속산화물 전구체 수용액이 포함하는 할로젠 음이온의 농도를 조절할 수 있다. 상기 침전제가 수산화염일 때, 상기 금속산화물 나노입자의 산소 공백 및 결함이 현저히 적을 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 침전제는 수산화암모늄( $NH_4OH$ ), 수산화칼슘( $Ca(OH)_2$ ), 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH), 수산화루비듐( $RbOH$ ), 수산화슘(CsOH), 수산화바륨( $Ba(OH)_2$ ) 및 수산화스트론튬( $Sr(OH)_2$ ) 등을 포함하는 군에서 하나 이상 선택되어 상기 금속산화물 전구체가 함유하는 금속과 중화반응하여 수산화금속을 수득할 수 있는 화학종일 수 있다. 따라서, 상기 침전제는 염기성 수산화물을 포함하는 군에서 선택될 수 있다.
- [0071] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 3의 잔여물은 상기 금속산화물 전구체 수용액에 용해되고, 생성된 금속산화물 나노입자는 상기 금속산화물 전구체 수용액에 분산되어 고-액 분리를 통해 상기 잔여물을 제거할 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 잔여물의 제거는 원심분리(centrifugation)를 수행하여 제거할 수 있다.
- [0072] 일 구현예에 따르면, 상기 전하전달층 용액의 제조방법은 상기 (S3) 단계를 수행한 후, 상기 전하전달층 용액에 pH 조절제를 첨가하여 교반하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 잔여물을 분리하고 수득한 상기 전하전달층 용액은 상기 전하전달층 용액이 함유하는 금속산화물의 화학종 및 상기 전하전달층 용액 pH에 따라 상기 금속산화물의 분산도가 달라질 수 있다.
- [0073] 비 한정적인 일 예로, 주석산화물( $SnO_2$ )의 분산은 동일 전하를 지닌 인접 입자 사이의 정전기적 반발 정도를 나타내는 제타( $\zeta$ ) 전위의 영향을 받을 수 있으며, 상기 주석산화물의 최대 제타 전위는 일반적으로 약 pH 10에서 최대 제타 전위가 관찰될 수 있다. 이에, pH 조절제를 투입하여 상기 주석산화물을 함유하는 용액에 pH 조절제를 투입하여 상기 주석산화물을 함유하는 용액의 pH를 10으로 조절하여 제타 전위를 최대로 만들고, 분산도를 높일 수 있다. 이와 같이, 상기 pH 조절제는 상기 전하전달층 용액이 포함하는 금속산화물의 화학종, 용매 및

기타 환경에 따라 적절히 투입될 수 있다.

- [0074] 일 구현예에 따르면, 상기 pH 조절제의 투입으로 인한 상기 전하전달층 용액의 pH는 7 이상, 8 이상 또는 9이상 일 수 있으며, 상한으로는 14 이하, 13 이하, 12 이하 또는 11이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 pH 조절제의 투입으로 인한 상기 전하전달층 용액의 pH 7 내지 14, 7 내지 13, 8 내지 12 또는 9 내지 11일 수 있다. 상기 전하전달층 용액은 상술한 범위에서 pH 조절제의 투입으로 인하여 pH가 조절되어 제타 전위가 조절되고, 분산도가 높아질 수 있어 유리하다.
- [0075] 또한, 일 구현예에 따르면, 상기 pH 조절제는 상기 금속산화물 전구체, 산화제, 침전제 및 물 등과 반응하지 않고 pH를 조절할 수 있으면 유리하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 pH 조절제는 수산화칼륨(KOH) 및 수산화나트륨(NaOH) 등이 있으나 본 발명이 상기 pH 조절제의 화학종에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 본 발명은 전하전달층 용액을 제공하며, 상기 전하전달층 용액은 금속산화물 입자가 분산되어 있고, 상기 전하전달층 용액의 제타 전위( $\zeta$ )는 절대값이 40 내지 100 mV이다. 구체적으로, 상기 전하전달층 용액의 제타 전위는 절대값이 30 mV 이상, 40 mV 이상 또는 50 mV 이상일 수 있으며, 상한으로는, 150 mV 이하, 100 mV 이하 또는 80 mV 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 전하전달층 용액의 제타 전위는 30 내지 150 mV, 40 내지 100 mV 또는 50 내지 80 mV 일 수 있다.
- [0077] 상기 전하전달층 용액은 상술한 전하전달층 용액의 제조방법으로 제조될 수 있음에 따라, 본 발명에 따른 전하전달층 용액은 앞서 전하전달층 용액의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0078] 본 발명은 전하전달층을 제공하며, 상기 전하전달층은 상술한 전하전달층 용액의 제조방법 중 하나의 방법으로 제조된 전하전달층 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 기재 상에 도포된 상기 전하전달층 용액에 에너지를 가하여 전하전달층을 제조하는 단계; 를 포함한다.
- [0079] 본 발명의 상기 전하전달층의 제조방법을 서술함에 있어, 본 발명의 전하전달층의 제조방법이 포함하는 전하전달층 용액 등은 앞서 상술한 전하전달층 용액의 제조방법 및 전하전달층 용액과 동일 내지 유사함에 따라 본 발명에 따른 전하전달층의 제조방법은 앞서 전하전달층 용액의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0080] 이하, 본 발명의 전하전달층의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0081] 일 구현예에 따르면, 상기 기재는 상기 전하전달층 용액과 화학적으로 반응하지 않는 어떠한 기재라도 무방하다. 그러나, 상기 기재는 하술할 페로브스카이트 광전소자의 기관 또는 제1전극으로 사용될 수 있으므로, 상기 기재는 상기 전하전달층 용액이 포함하는 금속산화물과 오믹(ohmic)접합되는 전도성 전극일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 상기 기재, 즉, 기관 또는 제1전극은 투명 전도성 전극일 수 있으며, 상기 투명 전도성 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), 산화 아연, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene) 및 이들의 복합물의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 일 구현예에 따르면, 상기 기재 상에 도포된 상기 전하전달층 용액에 가하는 에너지는 열 에너지일 수 있다. 구체적으로, 상기 기재 상에 상기 전하전달층 용액을 도포한 후 상기 기재를 열처리하여 상기 기재 상에 도포된 전하전달층 용액의 용매를 증발시켜, 상기 전하전달층 용액이 함유하는 금속산화물을 석출하여 전하전달층을 제조할 수 있다. 상기 열처리는 상기 전하전달층 용액이 포함하는 용매의 끓는점에 따라 적절히 조절될 수 있다. 상기 전하전달층 용액의 용매는 대부분이 물(H<sub>2</sub>O)일 수 있음에 따라, 상기 열처리의 수행 온도는 50℃ 이상, 60℃ 이상, 70℃ 이상 또는 80℃ 이상일 수 있으며, 상한으로는 200℃ 이하, 150℃ 이하, 120℃ 이하 또는 110℃ 이하일 수 있다. 구체적으로, 50 내지 200℃, 60 내지 150℃, 70 내지 120℃ 또는 80 내지 110℃ 일 수 있다. 상기 전하전달층의 제조방법은 상술한 열처리 온도를 적절히 조절하여 전하전달층의 밀도 등의 물리적 상태를 조절할 수 있다.
- [0083] 본 발명은 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법이 포함하는 전하전달층 용액 등은 앞서 상술한 전하전달층 용액의 제조방법 및 전하전달층 용액에서 상술한 요소와 동일 내지 유사한 요소들이 포함됨에 따라 따라 본 발명에 따른 정합계면 전하전달층용액의 제조방법은 앞서 전하전달층 용액의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.
- [0084] 이하, 본 발명의 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0085] 본 발명은 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법을 제공하며, 상기 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법은

(S4) 상술한 전하전달층 용액의 제조방법 중 어느 한 방법에 따른 전하전달층 용액에 초음파를 가하여 상기 전하전달층 용액에 함유된 금속 산화물의 표면을 활성화 하는 단계; (S5) 상기 전하전달층 용액에 하기 화학식 4를 만족하는 할로겐화물을 첨가하여 혼합하는 단계; 및 (S6) 상기 금속 산화물의 표면과 상기 할로겐화물을 반응시켜 정합계면 전하전달층 용액을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속 산화물의 표면에는 하기 화학식 4의 A 이온이 하나 이상 결합된다.

[0086] (화학식 4)

[0087]  $A_xX_y$

[0088] (화학식 4에서, 상기 A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $Fr^+$ ;  $Cu(I)^+$ ;  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, X는  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  또는 이들의 조합인 할로겐 음이온이다.)

[0089] 일 구현예에 따르면, 상기 (S4) 단계의 초음파는 상기 전하전달층 용액이 담긴 용기를 중탕하여 초음파를 가하는 것일 수 있다. 상기 초음파의 주파수는 20kHz 이상, 30 kHz 이상, 40 kHz 이상일 수 있으며, 상한으로는, 1000 kHz 이하, 500 kHz 이하 또는 100 kHz 이하일 수 있다. 구체적으로, 20 내지 1000 kHz, 30 내지 500 kHz 또는 40 내지 100 kHz 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 초음파는 주파수 범위가 적절히 선택되어 상기 전하전달층 용액에 함유된 금속 산화물의 표면이 활성화될 수 있다.

[0090] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 산화물의 표면을 활성화하는 단계란, 상기 금속 산화물의 표면이 상기 화학식 4를 만족하는 할로겐화물과의 반응이 원활할 수 있도록 상태가 조절되는 것을 의미한다. 비 한정적인 일 예로, 상기 초음파를 가하는 것으로 인하여 상기 금속산화물의 표면의 수산화기(-OH)기 농도가 증가할 수 있고, 상기 수산화기가 상기 화학식 4를 만족하는 할로겐화물로 치환되어 상기 금속산화물의 표면과 상기 할로겐화물이 다수 결합할 수 있다. 따라서, 상기 금속산화물의 표면에는 상기 화학식 4를 만족하는 할로겐화물이 함유하는 1가의 양이온(A)이 하나 이상 결합되어  $A_xX_y$  화합물이 상기 금속산화물 표면에 하나 이상 존재할 수 있다. 따라서, 상기 정합계면 전하전달층 용액이 포함하는 금속산화물은 금속산화물이 코어(core)로, 상기  $A_xX_y$  화합물을 셸(shell)로 이루어진 코어-셸 구조의 금속산화물로 제조될 수 있다. 이는 상기 금속산화물을 패시베이션(passivation)하는 효과를 가져 이를 전하전달층으로 제조할 때 박막의 결함이 적은 중간층의 형성을 촉진할 수 있다.

[0091] 일 구현예에 따르면, 상기 할로겐화물이 함유하는 양이온(A)은 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $Fr^+$ ;  $Cu(I)^+$ ;  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함할 수 있다. 더하여, 페로브스카이트 결정구조를 포함하는 광전소자의 제조에 일반적으로 사용하는 1가 양이온이 적절히 선택될 수 있다.

[0092] 본 발명은 정합계면 전하전달층의 제조방법을 제공하며, 상기 정합계면 전하전달층의 제조방법은 상술한 제조방법으로 제조된 정합계면 전하전달층 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 기재상에 도포된 상기 정합계면 전하전달층 용액에 에너지를 가하여 정합계면 전하전달층을 제조하는 단계; 를 포함한다.

[0093] 본 발명에 따른 정합계면 전하전달층의 제조방법을 서술함에 있어, 기관 및 정합계면 전하전달층 용액 등은 앞서 상술한 전하전달층 용액의 제조방법, 전하전달층 용액, 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법 및 정합계면 전하전달층 용액 등에서 상술한 요소와 동일 내지 유사함에 따라, 본 발명에 따른 정합계면 전하전달층은 앞서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0094] 본 발명은 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 제공하며, 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 (S7) 상술한 제조방법으로 제조된 정합계면 전하전달층 상에 페로브스카이트 전구체를 도포한 후 상기 페로브스카이트 전구체에 에너지를 가하여 페로브스카이트 박막을 제조하는 단계; 및 (S8) 상기 페로브스카이트 박막 상에 전극을 적층하는 단계; 를 포함한다.

[0095] 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 상술한 정합계면 전하전달층의 제조방법으로 제조한 정합계면 전하전달층을 포함함에 따라, 앞서 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법, 정합계면 전하전달층 용액 및 정합계면 전하전달층의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0096] 이하, 본 발명의 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.

- [0097] 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에 있어, 상기 정합계면 전하전달층 하부에 위치하는 기재 또한 전극일 수 있어, 상기 페로브스카이트 박막 상에 적층되는 전극과 구별하기 위해 본 명세서에서는 상기 정합계면 전하전달층 하부에 위치하는 전극을 제1전극, 상기 페로브스카이트 박막 상부에 위치하는 전극을 제2전극으로 후술한다.
- [0098] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 5를 만족하는 화합물일 수 있다.
- [0099] (화학식 5)
- [0100]  $ABX_3$
- [0101] (상기 화학식 5에서, A는 1가의 알킬암모늄계 양이온; 1가의 아미디늄계 양이온;  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $Fr^+$ ;  $Cu(I)^+$ ;  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$ 의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 양이온을 포함하고, B는 2가 금속양이온이며, X는  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  또는 이들의 조합인 할로젠 음이온이다.)
- [0102] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 5를 만족하는 페로브스카이트 전구체가 함유하는 1가의 양이온 A는 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 1가의 양이온 A와 동종의 화학종일 수 있다.
- [0103] 또한, 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 전구체가 함유하는 할로젠 음이온 X는 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 X와 동종의 화학종일 수 있다.
- [0104] 일 구현예에 따르면, 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 화합물  $A_xX_y$ , 가 상기 페로브스카이트 박막에서 전하가 생성되어 상기 정합계면 전달층으로 상기 전하가 전달될 때, 상기 금속산화물 및 페로브스카이트 박막의 계면의 표면 결함을 방지하고 전하의 전달을 원활하게 해줄 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 화합물  $A_xX_y$ 는 페로브스카이트 전구체가 상기 정합계면 전하전달층 상에 도포되고, 에너지가 가해지며 페로브스카이트가 결정화될 때, 상기 페로브스카이트 결정의 시드(seed)로 작용하여, 상기 페로브스카이트 박막의 결정성을 더 높이고 계면 결함의 생성을 저하시킬 수 있다.
- [0106] 일 구현예에 따르면, 상기 제1전극은 상기 정합계면 전하전달층과 오믹(ohmic)접합되는 전도성 전극이면 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 제1전극은 투명 전도성 전극일 수 있으며, 상기 투명 전도성 전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), 산화 아연, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene) 및 이들의 복합물의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 일 구현예에 따르면, 상기 제2전극은 상기 페로브스카이트 박막과 오믹접합되는 전도성 전극일 수 있으며 상기 제1전극과의 일함수(work function)가 상이하여 상기 페로브스카이트 박막에서 광전효과로 발생한 전자 및 정공이 제1전극 및 제2전극 각각에 전달되어 광전류가 발생할 수 있으면 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 상기 제2전극은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 광전소자가 포함하는 정합계면 전하전달층은 전자전달층 또는 정공전달층일 수 있음에 따라, 상기 페로브스카이트 박막 상부 및 상기 제2전극 하부에 정공전달층 또는 전자전달층이 더 적층될 수 있다. 일 예로, 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 금속산화물이 텅스텐 산화물( $WO_3$ ) 등을 포함하여, 상기 정합계면 전하전달층이 정공전달층으로 거동할 때, 상기 페로브스카이트 박막 상부 및 상기 제2전극 하부에는 전자전달층이 더 위치할 수 있다. 또한, 일 예로, 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 금속산화물이 주석산화물( $SnO_2$ ) 등을 포함하여, 상기 정합계면 전하전달층이 전자전달층으로 거동할 때, 상기 페로브스카이트 박막 상부 및 상기 제2전극 하부에는 정공전달층이 더 위치할 수 있다.
- [0109] 비 한정적인 일 예로, 상기 전자전달층은 전자전도성 유기물 또는 무기물일 수 있다. 구체적으로, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)와 같은 전자전도성 유기박막 또는 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 텅스텐 산화물, 나이오븀 산화물, 몰리브덴 산화물, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 갈륨 산화물 또는 이들의 복합물 등과 같은 금속산화물 박막일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 종래 페로브스카이트 광전

소자에서 전자의 전도를 위해 통상적으로 사용되는 물질 중이면 족하나, 상기 전자전달층의 도포 시 상기 페로브스카이트 박막과 화학적 반응을 하지 않는 물질을 선택하는 것이 유리하다.

[0110] 또한, 비 한정적인 일 예로, 상기 정공전달층은 정공전도성 유기물 또는 무기물일 수 있다. 구체적으로, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS) 또는 copper phthalocyanine(CuPc)등과 같은 정공전도성 유기박막 또는 텅스텐 산화물, 몰리브데넘 산화물, 마나툼 산화물, 니켈산화물 또는 이들의 복합물 등과 같은 금속산화물 박막일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 종래 페로브스카이트 광전소자에서 정공의 전도를 위해 통상적으로 사용되는 물질 중이면 족하나, 상기 정공전달층의 도포 시 상기 페로브스카이트 박막과 화학적 반응을 하지 않는 물질을 선택하는 것이 유리하다.

[0111] 본 발명은 페로브스카이트 태양전지를 제공하며, 상기 페로브스카이트 태양전지는 하기 (1) 내지 (3)의 조건 중 하나 이상을 만족한다.

[0112] (1) 광전변환효율(power conversion efficiency; PCE)이 26% 이상인 페로브스카이트 태양전지

[0113] (2) 개방전압(open circuit voltage;  $V_{oc}$ )가 1.17 V 이상인 페로브스카이트 태양전지

[0114] (3) 단락전류밀도(short circuit current density;  $J_{sc}$ )가  $25.8 \text{ mA/cm}^2$  이상인 페로브스카이트 태양전지

[0115] 상기 페로브스카이트 광전소자를 서술함에 있어, 상기 페로브스카이트 광전소자는 상술한 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조될 수 있음에 따라, 앞서 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0116] 이하, 본 발명의 페로브스카이트 광전소자에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0117] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는, 태양전지로 동작할 경우, 광전변환효율이 AM 1.5의 광원 하에서 26% 이상일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 광전변환효율은 AM 1.5의 광원 하에서 24% 이상, 25% 이상 또는 26% 이상일 수 있으며, 상한으로는 30% 이하, 28% 이하 또는 27% 이하일 수 있다. 구체적으로, 24 내지 30%, 25 내지 28% 또는 26 내지 27%일 수 있다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는, 태양전지로 동작할 경우, 페로브스카이트 광활성층과 인접한 박막간의 트랩(trap) 및 결함 등이 극히 적어 상술한 범위 내에서 높은 광전변환효율을 달성할 수 있다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는 상술한 정합계면 전하전달층을 포함하거나, 또는, 상술한 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는, 태양전지로 동작할 경우, 개방전압(open circuit voltage;  $V_{oc}$ )가 1.17 이상일 수 있다. 구체적으로, 1.10 V 이상, 1.12 V 이상, 1.14V 이상, 1.16 V 이상 또는 1.17 V 이상일 수 있으며, 상한으로는, 1.25 V 이하, 1.24 V 이하, 1.22 V 이하 또는 1.20 V 이하일 수 있다. 구체적으로, 1.10 내지 1.25, 1.12 내지 1.24, 1.14 내지 1.22, 1.16 내지 1.20 또는 1.17 내지 1.20 V일 수 있다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 개방전압은 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에서 상술한 상기 제1전극, 상기 제2전극, 상기 페로브스카이트 박막 및 전하전달층이 포함하는 화학종에 따라 상술한 범위 내에서 선택되는 개방전압을 가질 수 있으나, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는 상술한 정합계면 전하전달층을 가질 수 있음에 따라, 상술한 범위 내의 높은 개방전압을 달성할 수 있다.

[0119] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는, 태양전지로 동작할 경우, 단락전류밀도(short circuit current density;  $J_{sc}$ )가  $25.5 \text{ mA/cm}^2$  이상일 수 있다. 구체적으로,  $24 \text{ mA/cm}^2$  이상,  $25.5 \text{ mA/cm}^2$  이상 또는  $26 \text{ mA/cm}^2$  이상일 수 있으며, 상한으로는,  $30 \text{ mA/cm}^2$  이하,  $29 \text{ mA/cm}^2$  이하 또는  $28 \text{ mA/cm}^2$  이하일 수 있다. 구체적으로, 24 내지  $30 \text{ mA/cm}^2$ , 25.5 내지  $29 \text{ mA/cm}^2$  또는 26 내지  $28 \text{ mA/cm}^2$  일 수 있다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자의 단락전류밀도는 상기 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에서 상술한 상기 제1전극, 상기 제2전극, 상기 페로브스카이트 박막 및 전하전달층이 포함하는 화학종에 따라 상술한 범위 내에서 선택되는 단락전류밀도를 가질 수 있으나, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는 상술한 정합계면 전하전달층을 가질 수 있음에 따라, 상술한 범위 내의 높은 단락전류밀도를 달성할 수 있다.

[0120] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는, 태양전지로 동작할 경우, 필 팩터(fill factor; FF)가 85% 이상일 수 있다. 구체적으로, 80% 이상, 82% 이상, 84% 이상 또는 85% 이상일 수 있으며, 상한으로는, 95% 이하, 90% 이하, 88% 이하 또는 86% 이하일 수 있다. 구체적으로, 80 내지 95%, 82 내지 90%, 84 내지 88% 또는 85 내지

86% 일 수 있다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는 상술한 정합계면 전하전달층을 가질 수 있고, 상기 정합계면 전하전달층은 상기 페로브스카이트 박막과 전하전달장벽, 결함(defect) 및 트랩(trap) 등이 극히 적을 수 있어 상술한 범위 내의 높은 필팩터를 가질 수 있다.

[0121] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자는, 태양전지로 동작할 경우, 5,000 내지 100,000 초 동안의 AM 1.5의 세기의 광 조사시 광전변환효율의 변화가 초기 효율의 98% 이상일 수 있다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자, 즉, 태양전지는 상술한 정합계면 전하전달층을 가질 수 있고, 상기 정합계면 전하전달층이 포함하는 금속산화물은 패시베이션(passivation)되어 높은 광 및 물리화학적 안정성을 가질 뿐 아니라 상기 화학식 4를 만족하는 할로겐화물 셸(shell)이 상기 페로브스카이트 박막과 상호작용하여 상기 페로브스카이트의 분해를 막을 수 있다.

[0122] 따라서, 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전소자, 즉, 페로브스카이트 태양전지는 5,000초 이상, 10,000초 이상, 50,000초 이상, 100,000초 이상, 500,000초 이상 또는 1,000,000초 이상 AM 1.5의 광에 노출되었을 때의 광전변환효율의 변화가 초기 효율의 98% 이상일 수 있으며, 상한으로는 10,000시간 이하, 5,000시간 이하, 2,000시간 이하, 1,000시간 이하, 500시간 이하 또는 400시간 이하의 AM 1.5의 광에 노출되었을 때의 광전변환효율의 변화가 초기 효율의 98% 이상일 수 있다.

[0123] 이하, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0125] (실시예 1)

[0126] 35wt% 과산화수소( $H_2O_2$ ) 수용액 100 ml에 염화주석(IV) 수화물( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ) 20 mmol 및 시트르산(citric acid) 5 mmol을 용해하여 염화주석 수용액을 제조하였다. 상기 염화 주석 수용액에 25 wt% 수산화암모늄( $NH_4OH$ ) 수용액 110 ml를 첨가한 후 교반하여 수산화주석 ( $Sn(OH)_4$ ) 침전물을 생성시키고, 그 슬러리 용액을 70 °C에서 12시간 유지하여 자체 축중합 반응을 통하여 산화 주석 ( $SnO_2$ )이 되도록 하였다.

[0127] 상기 슬러리 수용액을 원심분리하여 백색 침전물, 즉, 산화주석( $SnO_2$ )을 수득하고, 상기 백색 침전물을 탈이온수로 4회 세척한 후, 상기 백색 침전물을 탈이온수에 5.6 wt% 농도로 분산시켜 전하전달층 용액을 제조하였다.

[0129] (실시예 2)

[0130] 35wt% 과산화수소( $H_2O_2$ ) 수용액 100 ml에 염화주석(IV) 수화물( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ) 20 mmol 및 시트르산(citric acid) 5 mmol을 용해하여 염화주석 수용액을 제조하였다. 상기 염화주석 수용액에 25 wt% 수산화암모늄( $NH_4OH$ ) 수용액 110 ml를 첨가한 후 교반하고 70 °C에서 12시간동안 방치하였다.

[0131] 상기 슬러리 수용액을 원심분리하여 백색 침전물, 즉, 산화주석( $SnO_2$ )을 수득하고, 상기 백색 침전물을 탈이온수로 4회 세척한 후, 상기 백색 침전물을 탈이온수에 5.6 wt% 농도로 분산시켰다. 상기 백색 침전물이 분산된 탈이온수에 수산화칼륨(KOH)를 투입하여 용액의 pH를 10으로 조정하였다. 이후, 상기 백색 침전물이 분산된 탈이온수를 교반하여 펩타이징(peptization)하였다.

[0132] 상기 펩타이징된 탈이온수에 10 wt% 과산화수소( $H_2O_2$ ) 수용액을 첨가하여 상기 펩타이징된 탈이온수에 분산된 산화주석의 농도를 2.8 wt%로 희석하여 전하전달층 용액을 제조하였다.

[0134] (실시예 3)

[0135] 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 20 kHz 및 30% 진폭의 초음파를 사용하여 2초간 초음파를 가한 후 2초간 정지하는 것을 반복단계로 상기 반복단계를 1시간동안 수행하여 상기 산화주석의 표면을 활성화하였다.

[0136] 상기 표면이 활성화된 산화주석을 함유하는 전하전달층 용액에 염화포름아미디늄(formamidinium chloride; FACl)을 11.6 mg/ml 첨가한 후 혼합하여 정합계면 전하전달층 용액을 제조하였다.

- [0138] (실시예 4)
- [0139] 불소 도핑 산화주석(fluorine-doped tin oxide; FTO, 아사히유리,  $12-13 \Omega/\text{cm}^2$ ) 기판을 탈이온수로 세척하였다.
- [0140] 0.2 M의 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아시텔아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate))용액을 상기 불소 도핑 산화주석 상에 분무 열분해를 수행하여 3 nm의 티타늄산화물( $\text{TiO}_2$ )층을 적층하였다.
- [0141] 실시예 2에 따른 전하전달층 용액을 상기 티타늄산화물층 상에 3000 rpm으로 40초간 스핀코팅(spin-coating)한 후, 대기 조건에서  $150^\circ\text{C}$ 로 1시간동안 열처리하여 전하전달층을 적층하였다.
- [0142] 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)를 8:1의 부피비로 혼합한  $60^\circ\text{C}$ 의 혼합용매 0.9 ml에 810 mg의 염화포름아미니듐납(formamidinium lead chloride; FAPbI<sub>3</sub>), 30 mg의 염화메틸암모늄(methylammonium chloride; MACl) 및 1 mg의 염화아세틸콜린(acetylcholine chloride)을 용해하여 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다.
- [0143] 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 전하전달층 상에 도포하고 1000 rpm 에서 10초 및 5000 rpm 에서 10초 동안 스핀코팅하였다. 상기 스핀코팅이 10초간 진행되었을 때, 상기 회전하고 있는 전하전달층 상에 에틸에테르(ethyl ether) 1 ml를 적하하였다. 스핀코팅이 완료되고, 상기 기판을  $120^\circ\text{C}$ 에서 40분간 열처리하여 페로브스카이트 박막을 적층하였다.
- [0144] 염화 아세틸콜린 0.83 mg을 아이소프로필알코올(isopropyl alcohol; IPA) 1ml에 용해한 용액; 및 요오드화 페네틸암모늄(phenethylammonium iodide; PEAI) 4 mg을 아이소프로필알코올 1 ml에 용해한 용액; 을 상기 페로브스카이트 박막 상에 각각 순차적으로 5000 rpm의 조건에서 30초간 스핀 코팅(spin-coating) 처리하여 상기 페로브스카이트 박막을 부동태화 하였다.
- [0145] Spiro-OMeTAD 94 mg; 트리뷰틸포스페이트(tributyl phosphate; tBP) 39  $\mu\text{l}$ ; 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)-아세토니트릴 용액(520 mg/ml) 23  $\mu\text{l}$ ; 및 코발트 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(cobalt bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)-아세토니트릴 용액(375 mg/ml) 9  $\mu\text{l}$ ; 를 클로로벤젠(chlorobenzene) 1 ml에 용해하여 Spiro-OMeTAD 용액을 제조하였다.
- [0146] 상기 Spiro-OMeTAD 용액을 상기 페로브스카이트 박막 상에 도포하고 3500 rpm 에서 30초간 스핀코팅 하여 Spiro-OMeTAD 정공전달층을 적층하였다.
- [0147] 상기 정공전달층 상에 금(Au)을 물리기상증착법으로 70 nm 적층하여 페로브스카이트 광전소자를 제조하였다.
- [0149] (실시예 5)
- [0150] 실시예 4에서, 상기 실시예 2에 따른 전하전달층 용액 대신 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 페로브스카이트 광전소자를 제조하였다.
- [0152] (비교예 1)
- [0153] 상용 주석산화물 콜로이드 용액(Tin(IV) oxide, 15% in  $\text{H}_2\text{O}$ , colloidal dispersion, Alfa-Aesar)을 전하전달층 용액으로 사용하였다.
- [0155] (비교예 2)
- [0156] 실시예 4에서, 상기 실시예 2에 따른 전하전달층 용액 대신 2.8 wt%의 상용 주석산화물 콜로이드 용액(Tin(IV) oxide, 15% in  $\text{H}_2\text{O}$ , colloidal dispersion, Alfa-Aesar)을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 페로브스카이트 광전소자를 제조하였다.

- [0158] (실험예 1)
- [0159] 실시예 2에 따른 전하전달층 용액을 광학카메라로 촬영하여 도 1에 도시하였다. 실시예 2에 따른 전하전달층 용액은 초기에는 백색의 콜로이드 용액으로, 주석산화물의 분산이 잘 되지 않았으나, 시간이 지나며 펄타이징되어 투명한 용액으로 변하여 상기 주석산화물의 분산이 원활이 된 것을 확인하였다.
- [0161] (실험예 2)
- [0162] 동적 광 산란법(dynamic light scattering)을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자의 크기분포를 측정하여 도 2에 도시하였다. 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자의 크기는 4 내지 6 nm에서 최대 피크를 보였다.
- [0164] (실험예 3)
- [0165] 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM)을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자를 촬영하여 도 3에 도시하였다.
- [0166] 실험예 2에서 측정한 바와 같이, 상기 주석산화물 입자는 약 5 nm인 것을 확인하였다. 또한, 0.33 nm의 d-간격(d-spacing)을 가지는 (110) 격자 평면의 결정화 상이 잘 형성됨을 확인하였다.
- [0168] (실험예 4)
- [0169] 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자를 X선 회절 분석(X-ray diffraction)하여 그 결과를 도 4에 도시하였다.
- [0170] 도 4에 도시된 피크는 상기 주석산화물 입자의 (110), (101) 및 (211)에 해당하는 피크이다. 이는 정방형 루타일(rutile)구조를 가지는 결정상에 해당하며, 본 발명의 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물 입자가 종래의 방법으로 합성된 주석산화물 콜로이드 용액과 동일한 결정구조를 가짐을 확인하였다.
- [0172] (실험예 5)
- [0173] 다수의 실시예 4(R-SnO<sub>2</sub>) 및 비교예 2(C-SnO<sub>2</sub>)에 따른 페로브스카이트 광전소자의 개방전압(open circuit voltage; V<sub>oc</sub>)을 측정하여 도 5에 도시하였다.
- [0174] 실시예 2에 따른 전하전달층 용액을 사용한 실시예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자는 상용 전하전달층 용액을 사용한 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자보다 개방전압이 높음을 확인하였다. 이에 본 발명에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 금속산화물의 결함이 극히 낮다는 것을 간접적으로 확인하였다.
- [0176] (실험예 6)
- [0177] 공간 전하 제한 전류(space charge limited current; SCLC)법을 사용하여 실시예 4(R-SnO<sub>2</sub>) 및 비교예 2(C-SnO<sub>2</sub>)에 따른 페로브스카이트 광전소자의 결함농도를 측정하여 도 6에 도시하였다.
- [0178] 트랩 충전 제한 전압(trap-filled-limit voltage; V<sub>TFL</sub>)으로 알려진 I-V곡선의 꼬임점(kink point)는 전하 트랩 밀도(n<sub>trap</sub>)에 정비례한다.
- [0179] 실시예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 관찰된 낮은 트랩 충전 제한 전압은 비교예 1에 따른 페로브스카이트 광전소자의 트랩 충전 제한 전압보다 보다 낮은 것을 확인하였다.

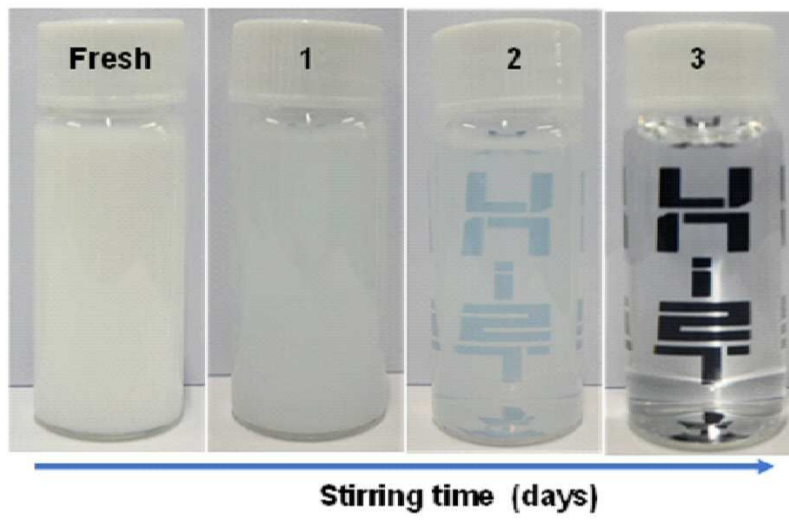
- [0181] (실험예 7)
- [0182] 실시예 2(R-SnO<sub>2</sub>) 및 비교예 1에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)로 측정하여 도 7에 도시하였다.
- [0183] 531 eV 및 532 eV에 위치한 두 개의 개별 피크는 Sn-O, 즉, 표면 격자 산소 및 Sn-OH, 즉, 표면 수산기에 해당하는 피크이다. 상세하게, 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물은 비교예 1에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물과 비교하여 0 1s 피크에서 0.7 eV 더 높은 결합에너지를 가지고 있음을 확인하였다.
- [0184] 또한, 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물의 산소/주석 조성비([O]/[Sn])은 2.4로 비교예 1에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물의 산소/주석 조상비인 1.97보다 높은 것을 확인하였다. 이는 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물의 산소 결합이 비교예 1에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물보다 적다는 의미이다.
- [0185] 또한, 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 포함하는 주석산화물의 Sn 3d<sub>5/2</sub> 피크가 더 높은 결합에너지 쪽으로 이동(shift)하는 것을 확인하였다. 이러한 이동(shift)은 상기 이동(shift) 전보다 더 완벽하게 산화된 주석이온(Sn<sup>4+</sup>)의 산화상태를 나타내는 것으로 상기 주석산화물이 완전히 산화되어 결정을 이루고 있는 결과로 사료된다.
- [0187] (실험예 8)
- [0188] 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액을 제조할 때, 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 초음파를 가할 때의 시간대별 pH 변화량 및 제타전위( $\zeta$ ) 변화량을 측정하여 도 8에 도시하였다.
- [0189] 일반적으로, 콜로이드 용액의 분산도는 제타전위( $\zeta$ )의 절대값이 30 mV 이상일 때 우수하다. 실시예 2에 따른 전하전달층 용액은 초기 제타전위의 절대값이 50 mV로 분산도가 우수한 것을 알 수 있다. 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 초음파를 가한 결과, pH는 일정하게 유지되나 제타전위가 감소하는 것을 확인하였다.
- [0191] (실험예 9)
- [0192] 실험예 8의 제타전위의 변화에 대한 이유를 조사하였다. X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자(R-SnO<sub>2</sub>), 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자를 초음파 처리한 후(ultrasonic R-SnO<sub>2</sub>) 및 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자(SnO<sub>2</sub>-FACl)를 측정하여 도 9(0 1s), 도 10(Cl 2p)에 각각 도시하였다.
- [0193] 도 9를 참조하여, 실시예 2에 따른 전하전달층 용액에 함유된 주석산화물 입자를 초음파 처리한 후(ultrasonic R-SnO<sub>2</sub>)의 0 1s 스펙트럼의 수산화기(-OH) 및 산소기(-O) 비율을 도 7의 R-SnO<sub>2</sub> 피크와 비교한 결과 초음파 처리 후의 수산화기의 비율이 크게 증가한 것을 확인하였다.
- [0194] 또한, 도 9의 SnO<sub>2</sub>-FACl 피크를 통해, 염화 포름아미디늄(FACl)로 처리한 주석산화물 입자는 수산화기(-OH)가 감소하고 산소기(-O)가 증가하는 것을 확인하였다. 이는, 상기 R-SnO<sub>2</sub> 입자가 초음파 처리되며 표면에 다수의 수산화기를 함유하고, 포름아미디늄이 상기 수산화기를 제거하며 상기 R-SnO<sub>2</sub> 입자 표면에 결합된다는 것을 의미하는 것으로 사료된다.
- [0195] 도 10을 참조하여, SnO<sub>2</sub>-FACl은 R-SnO<sub>2</sub>에 비해 낮은 염소(Cl<sub>2</sub>) 피크를 가짐을 확인하였으며, 이는 본 발명의 정합계면 전하전달층 용액의 제조방법이 염소 이온의 농도를 효과적으로 조절할 수 있다는 것임을 확인하였다.
- [0197] (실험예 10)

- [0198] 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FT-IR) 분광법을 사용하여 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물( $\text{R-SnO}_2$ ), 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물( $\text{SnO}_2\text{-FACl}$ ) 및 염화 포름아미디늄( $\text{FACl}$ )을 측정하여 도 11에 도시하였다.
- [0199] 염화 포름아미디늄( $\text{FACl}$ )은  $1700\text{ cm}^{-1}$  및  $1635\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 나타내었으며, 이는 각각  $\text{C=N}(1700\text{ cm}^{-1})$  및  $\text{N-H}(1635\text{ cm}^{-1})$ 의 결합 진동을 나타내는 피크이다.
- [0200] 도 11을 참조하여, 실시예 2의  $\text{R-SnO}_2$ 에 염화 포름아미디늄을 첨가하여 실시예 3의  $\text{SnO}_2\text{-FACl}$ 을 제조할 때,  $\text{C=N}$ 의 피크가 크게 이동하고  $\text{N-H}$ 의 결합이 약화되는 것을 확인하였다. 따라서, 주석산화물 나노입자( $\text{SnO}_2$ )와 염화 포름아미디늄( $\text{FACl}$ )이 강한 상호작용으로 결합한다는 것을 확인하였다.
- [0202] (실험예 11)
- [0203] 실시예 2에 따른 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물( $\text{R-SnO}_2$ ); 및 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액이 함유하는 주석산화물( $\text{SnO}_2\text{-FACl}$ ); 의 에너지 밴드 구조를 비교하기 위하여 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS, 도 12) 및 자외선 가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy; UV-vis, 도 13)을 사용하여 에너지 준위를 측정하였다.
- [0204]  $\text{SnO}_2\text{-FACl}$ 의 전도대(conduction band)의 에너지 준위는  $-5.81\text{ eV}$ 로  $\text{R-SnO}_2$ 의 전도대 에너지 준위인  $-5.86\text{ eV}$ 보다 높았으며, 이는 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액으로 제조한 박막이 페로브스카이트 광전소자의 전자전달층으로 더욱 적합하다는 것을 확인하였다.
- [0206] (실험예 12)
- [0207] 실시예 2의 전하전달층 용액(1, 좌측); 실시예 3의 방법으로 초음파처리된 실시예 2의 전하전달층 용액(2, 중단); 및 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액(3, 우측); 각각으로 전하전달층을 제조한 후, 각각의 전하전달층 상에  $\text{FAPbI}_3$  페로브스카이트 박막을 적층하여 2차원 방목 입사 광각 X선 회절 분석(grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction; GI-WAXD)을 사용하여 각 페로브스카이트 박막의 표면을 측정하여 도 14에 도시하였다. 상기 분석의 입사각은  $0.128^\circ$  였고, 투과 깊이는  $50\text{ nm}$ 였다.
- [0208] 페로브스카이트 박막이 실시예 2의 전하전달층 용액으로 제조된 전하전달층 상에 적층되었을 때, 상기 페로브스카이트 박막은 대부분  $\text{FAPbI}_3$ 의 알파( $\alpha$ )상 결정인 것을 확인하였다(1, 좌측).
- [0209] 그러나, 페로브스카이트 박막이 실시예 3의 방법으로 초음파처리된 실시예 2의 전하전달층 용액으로 제조된 전하전달층 상에 적층되었을 때, 상기 페로브스카이트 박막은 대부분  $\text{PbI}_2$ 로 분해되었으며, 이는 초음파처리된 주석산화물의 표면이 많은 양의 수산화기( $-\text{OH}$ )를 포함하여 나타난 결과로 사료된다. 상기 수산화기는  $\text{FAPbI}_3$  페로브스카이트 결정의  $\text{FA}^+$ 를 탈원자화하여  $\text{PbI}_2$ 로 분해하기 용이하기 때문이다.
- [0210] 반면, 페로브스카이트 박막이 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 용액으로 제조된 전하전달층 상에 적층되었을 때, 상기 페로브스카이트 박막은 대부분  $\text{FAPbI}_3$ 의 알파( $\alpha$ )상 결정상을 유지하였음을 확인하였다. 이는 초음파처리된 주석산화물이 포함하는 수산화기( $-\text{OH}$ )가  $\text{FACl}$ 로 치환되었음을 의미하는 것으로 사료된다.
- [0212] (실험예 13)
- [0213] 실시예 2의 전하전달층 용액(좌측); 및 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액(우측); 각각으로 전하전달층을 제조하여, 2차원 방목 입사 광각 X선 회절 분석(grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction; GI-WAXD)을 사용하여 각 전하전달층의 표면을 측정하여 도 15에 도시하였다. 상기 분석의 입사각은  $0.117^\circ$  이었고, 투과 깊이는  $10\text{ nm}$ 였다.

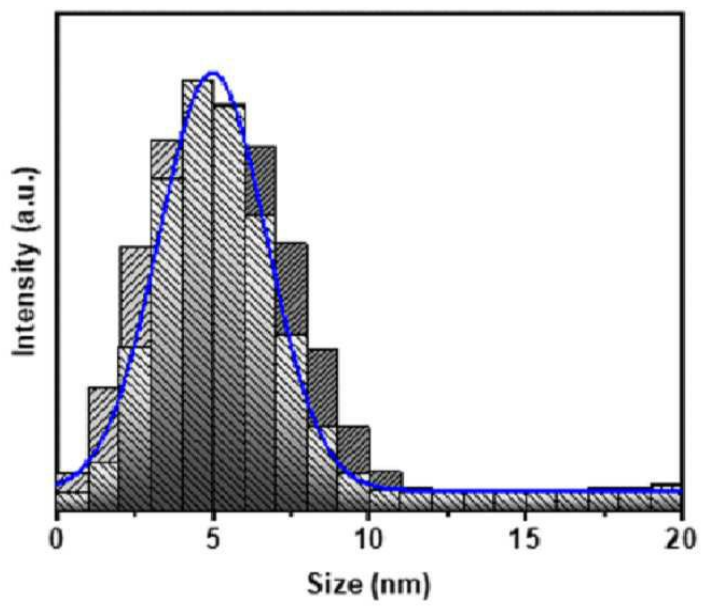
- [0214]  $q=1.9, 2.3$  및  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 동일한 피크를 확인하였으며, 이는  $\text{SnO}_2$ 의 (110), (101) 및 (200) 회절피크에 해당한다.
- [0215] 그러나, 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액으로 제조된 전하전달층은  $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 실시예 3의 초음파 처리가 주석산화물 표면을 활성화하는 것에 효과적이라는 것을 의미하는 것으로 사료된다.
- [0217] (실험예 14)
- [0218] 실시예 2의 전하전달층 용액( $\text{R-SnO}_2$ ); 및 실시예 3의 정합계면 전하전달층 용액( $\text{SnO}_2\text{-FACl}$ ); 각각으로 전하전달층을 제조한 후, 각각의 전하전달층 상에  $\text{FAPbI}_3$  페로브스카이트 박막을 적층하여 정상 상태 광발광 (photoluminescence; PL)을 측정하여 도 16에 도시하였다.
- [0219] 실시예 3에 따른 정합계면 전하전달층 상에 적층된 페로브스카이트 박막은 실시예 2에 따른 전하전달층 상에 적층된 페로브스카이트 박막에 비해 광발광 강도가 현저히 높은 것을 확인하였다. 이는 상기 페로브스카이트 박막에서 상기  $\text{SnO}_2\text{-FACl}$  전하전달층으로 효과적인 전하전달이 일어난 것으로 사료됩니다.
- [0221] (실험예 15)
- [0222] 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 AM 1.5 광 하에서의 전류밀도-전압 그래프를 도 17에 도시하였다. 역방향 스캔(reverse scan) 및 정방향 스캔(forward scan)에서의 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), 필팩터(FF) 및 광전변환효율(PCE)를 도 17 내에 표기하였다.
- [0223] 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명에 따른 정합계면 전자전달층을 포함하여 높은 성능, 특히, 높은 필팩터 및 광전변환효율을 가짐을 확인하였다.
- [0225] (실험예 16)
- [0226] 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 AM 1.5 광 하에서의 광 안정성을 측정하여 도 18에 도시하였다.
- [0227] 붉은색 그래프(광전변환효율; PCE) 및 검은색 그래프(current density; 단락전류밀도;  $J_{sc}$ )를 통하여 AM 1.5의 광을 5000초 이상 연속적으로 조사한 상태에서도 광전변환효율 및 단락전류밀도가 초기 효율의 99% 이상을 유지하는 것을 확인하였다.
- [0229] 이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 명세서에 기재된 사항은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 명세서에 기재된 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

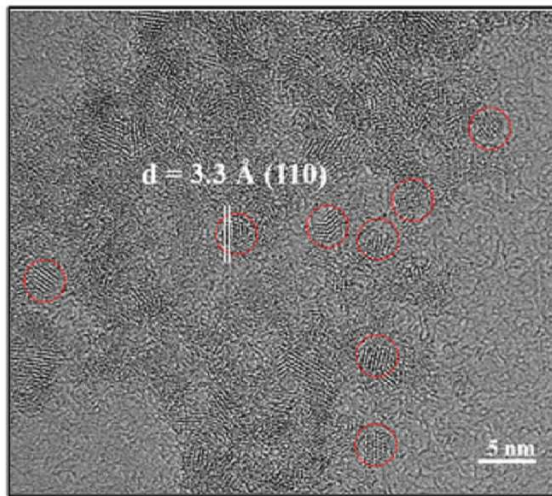
도면1



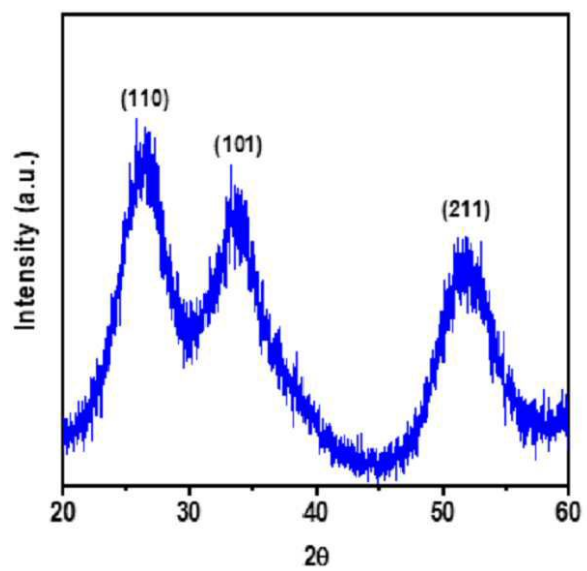
도면2



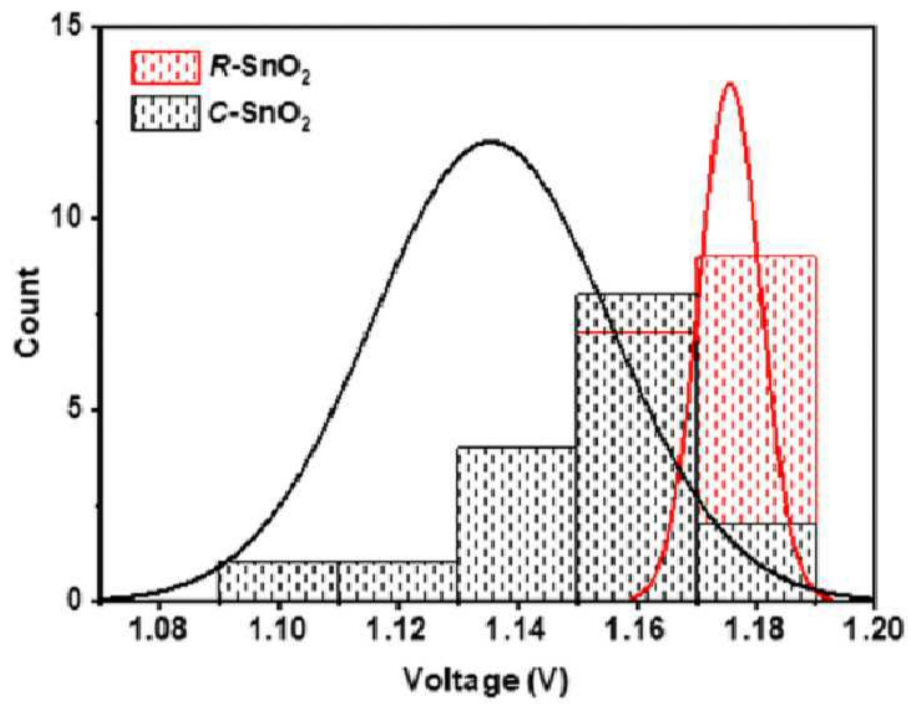
도면3



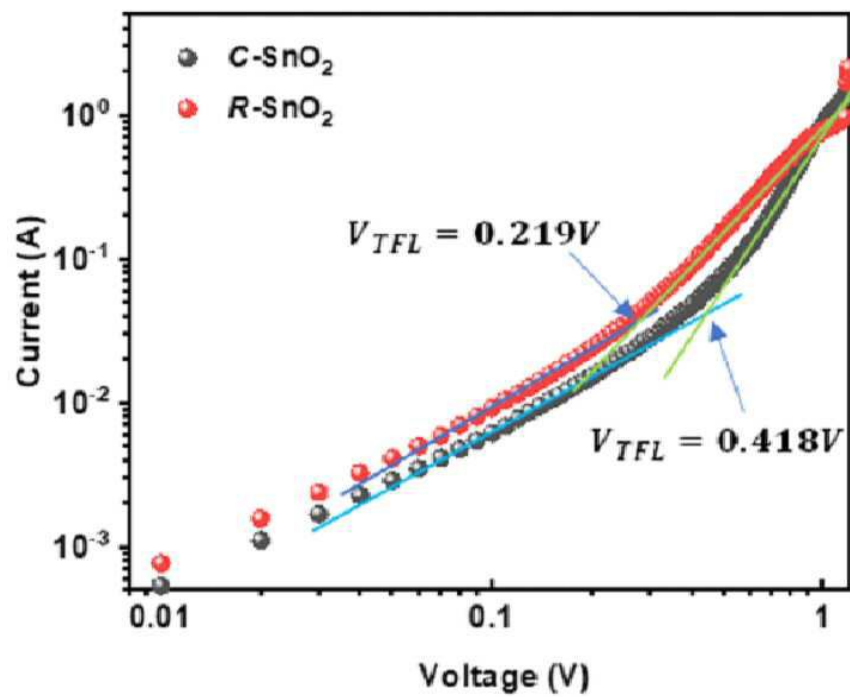
도면4



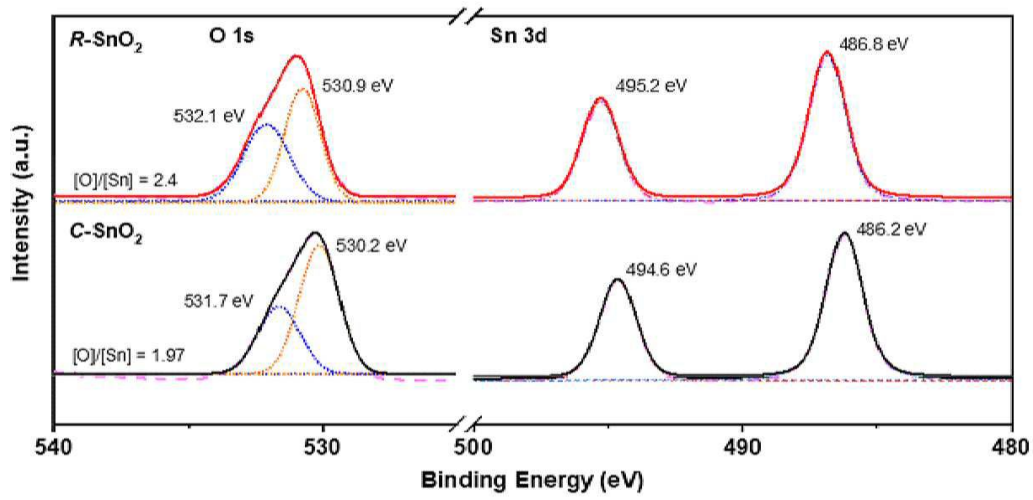
도면5



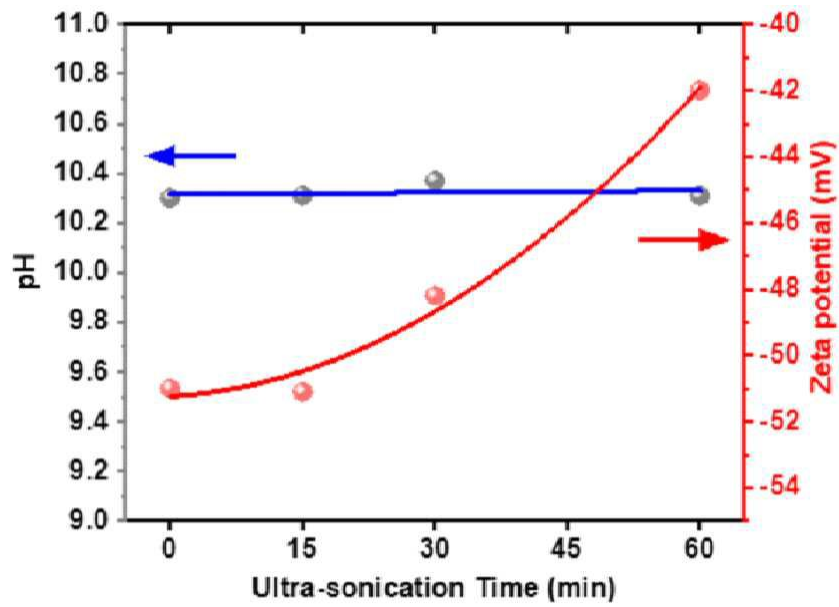
도면6



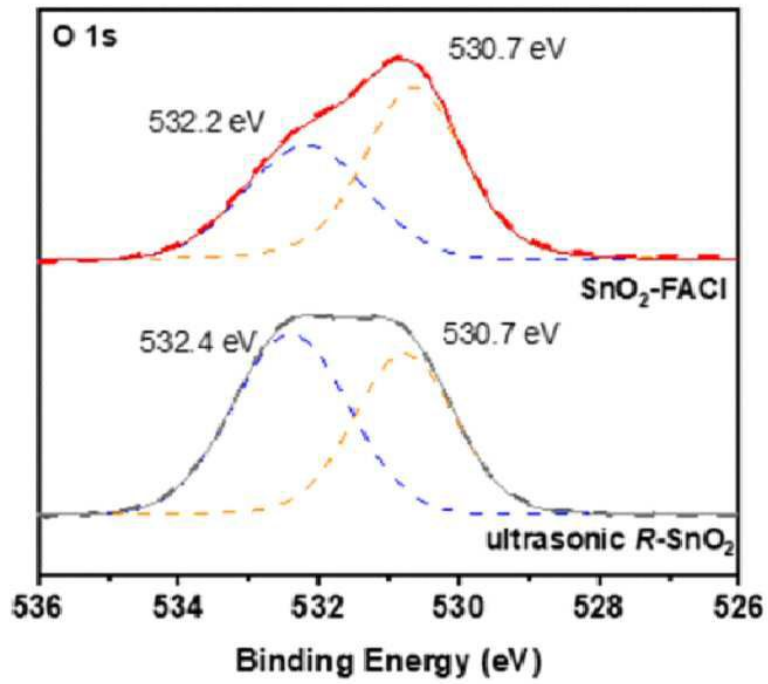
도면7



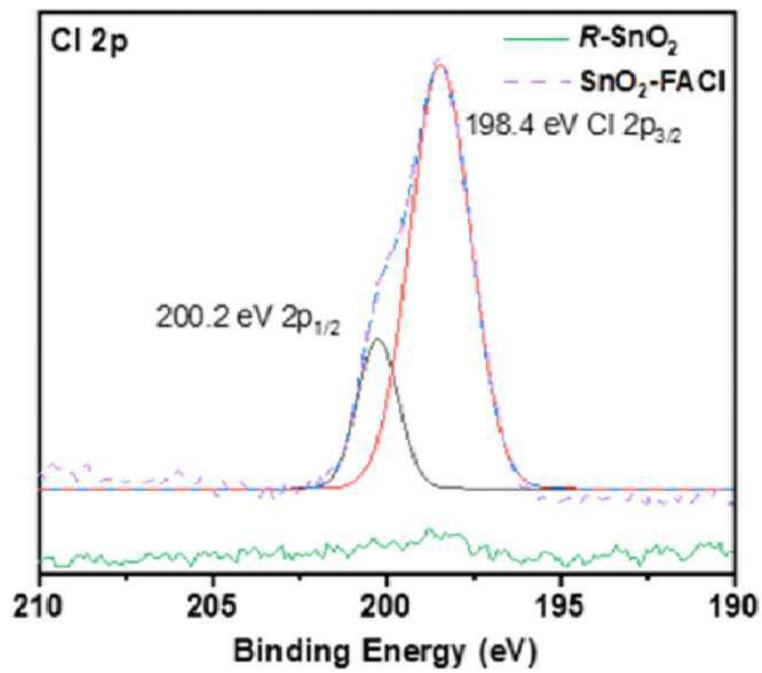
도면8



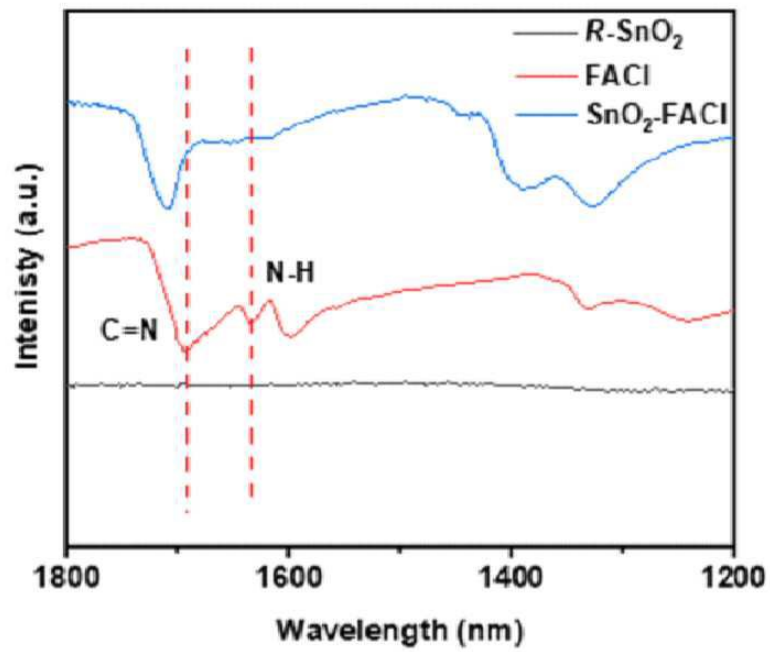
도면9



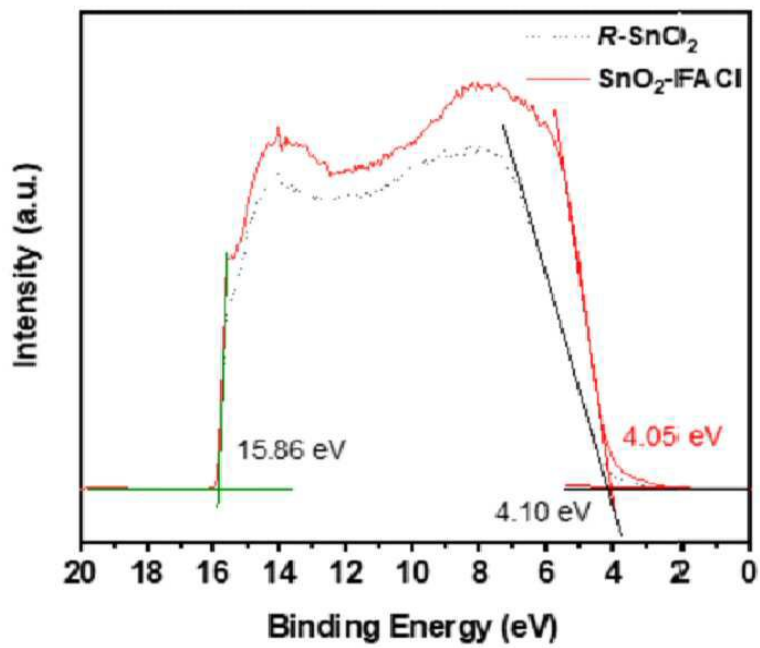
도면10



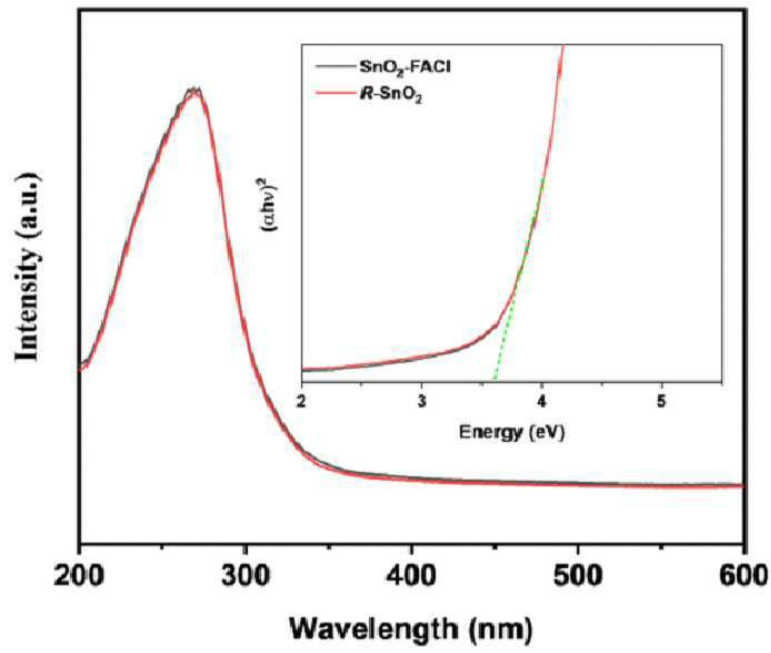
도면11



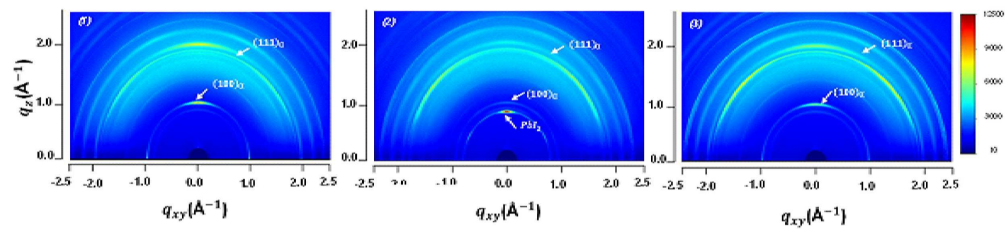
도면12



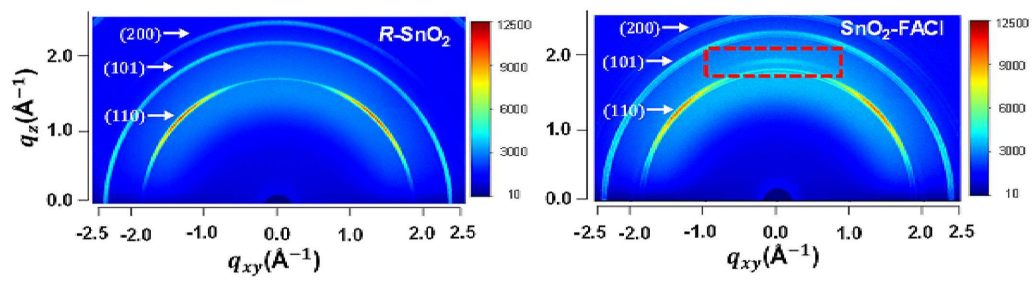
도면13



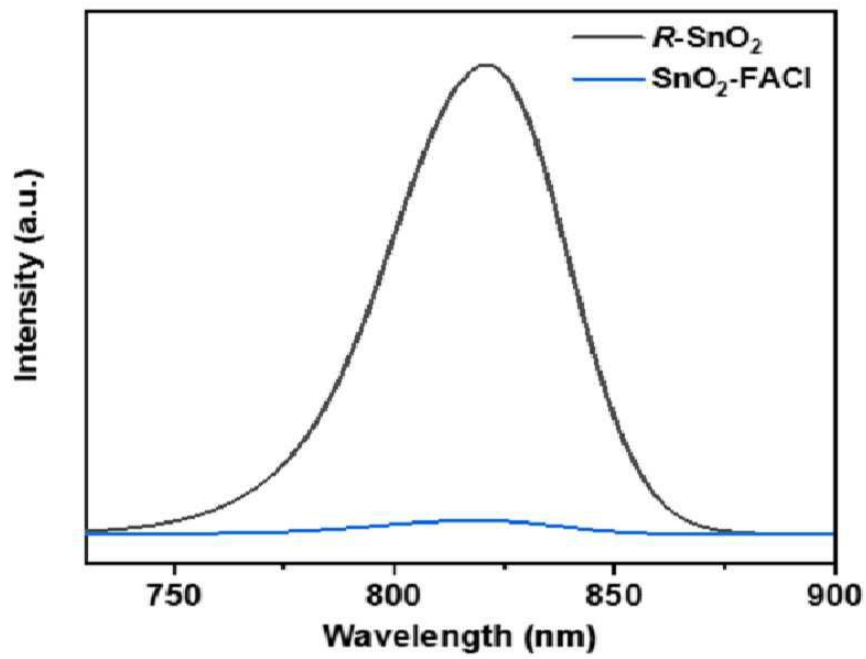
도면14



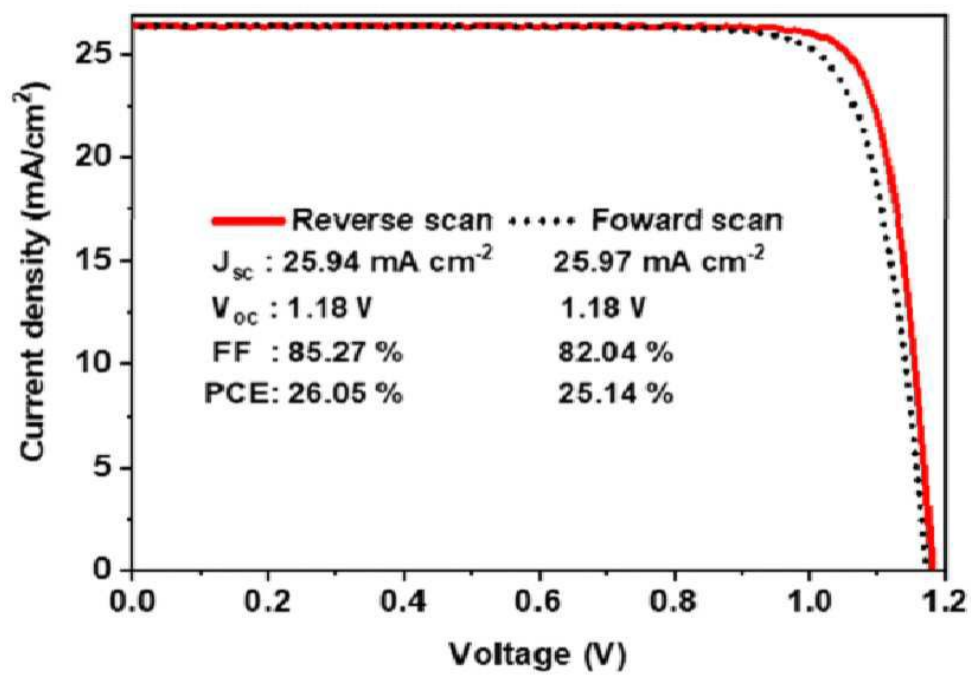
도면15



도면16



도면17



도면18

