



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0109321  
(43) 공개일자 2023년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/151 (2023.02)

H10K 30/30 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0005160

(22) 출원일자 2022년01월13일

심사청구일자 2022년01월13일

(71) 출원인

경북대학교 산학협력단

대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이상욱

대구광역시 북구 복현로 50, 205동 702호(복현동, 복현블루밍브라운스톤 명문세గా아파트)

김동희

서울특별시 서초구 새정길 25(신원동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

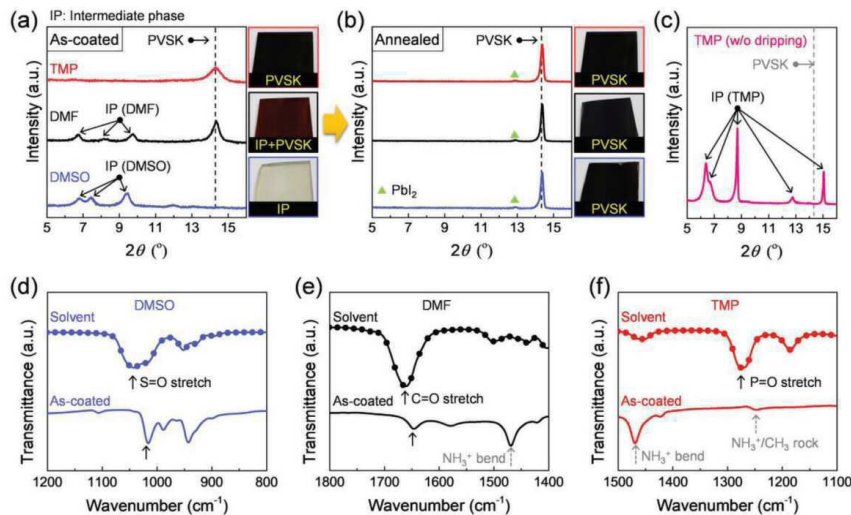
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 유기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법 및 이 박막을 포함하는 페로브스카이트 태양전지

(57) 요약

본 발명은, 극성 용매에 용해된 무기금속할로젠화물과 유기아민할로젠화물염의 용액을 코팅하고, 상기 극성 용매와 혼화성이 있는 비극성 비용매를 적하함을 포함하는, 어닐링 단계가 없는 경우에도, 페로브스카이트 상이 형성되는, 유기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H10K 71/12** (2023.02)

(72) 발명자

**윤영훈**

대구광역시 북구 대현로19길 68-20, 201호(대현동)

**정지나**

대구광역시 달서구 월배로 183, 101동 1102호(상인동, 상인 대성 스카이렉스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                             |
|-------------|---------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711144359                                  |
| 과제번호        | 2019R1A2C1084010                            |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                   |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                      |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)(R&D)                          |
| 연구과제명       | 페로브스카이트형 할로겐화물 반도체 기반의 인공 시각뉴런-시냅스 일체형 소자 연 |

구

|         |                         |
|---------|-------------------------|
| 기 여 율   | 40/100                  |
| 과제수행기관명 | 경북대학교                   |
| 연구기간    | 2021.03.01 ~ 2022.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                   |
|-------------|-----------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711128728                        |
| 과제번호        | 2019M3D1A2104108                  |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                         |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                            |
| 연구사업명       | 미래소재디스커버리지원(R&D)                  |
| 연구과제명       | 고색재현 RGB 수광소자용 할라이트 페로브스카이트 소재 개발 |
| 기 여 율       | 30/100                            |
| 과제수행기관명     | 성균관대학교                            |
| 연구기간        | 2021.01.01 ~ 2021.12.31           |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                               |
|-------------|-----------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711139778                                    |
| 과제번호        | 2020R1A2C1102718                              |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                        |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)(R&D)                            |
| 연구과제명       | 인조광원 기반 IoT센서 전원용 광전변환 원천소재 개발을 위한 멀티스케일 원자/분 |

자 엔지니어링

|         |                         |
|---------|-------------------------|
| 기 여 율   | 30/100                  |
| 과제수행기관명 | 고려대학교                   |
| 연구기간    | 2021.09.01 ~ 2022.02.28 |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

극성 용매에 용해된 무기금속할로겐화물과 +1가 유기이온 또는 무기이온 할로겐화물염의 용액을 코팅하고, 상기 극성 용매와 혼화성이 있는 비극성 비용매를 적하함을 포함하는, 어닐링 단계가 없는 경우에도, 페로브스카이트 상이 형성되는, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 극성 용매는 인산트리메틸(TMP)를 포함하는 용매인, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 비용매는 벤젠, 사염화탄소(Carbon tetrachloride), 클로로포름, 사이클로헥세인(Cyclohexane), 사이클로펜테인(Cyclopentane), 다이클로로에테인(Dichloroethane), 다이클로로메테인(Dichloromethane), 다이옥세인(Dioxane), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라클로로에테인(Tetrachloroethane), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran), 톨루엔, 트리클로로에테인(Trichloroethane), 및 디에틸 에터(diethyl ether) 중 어느 하나 이상인, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트의 연속상 박막인, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 어닐링 단계가 없는 경우에도, 중간상(intermediate phase) 형성 없이 페로브스카이트 상이 형성됨을 특징으로 하는, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 용매는 디메틸포름아마이드(DMF)를 추가로 더 포함하고, 상기 박막은 증가된 PCE(power conversion efficiency) 및 전류-전압 곡선에서 더 작은 히스테리시스(hysteresis)를 제공하는, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 무기금속할로겐화물은, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Mn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd 및 Yb로 선택된 금속의 할로겐화물염인,

유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 +1가 유기이온 또는 무기이온 할로겐화물염의 무기 이온은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 중 어느 하나 일 수 있고, 상기 +1가 유기이온 또는 무기이온 할로겐화물염은 일반식  $RNH_3B$  또는  $RNHNH_2B$ 의 화합물이고, R는 포화 알킬기, 불포화 알킬기, 또는 아릴기이고, B는, Cl, F, Br 또는 I로부터 선택되는,

유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 9

제5항에 있어서,

상기 무기금속할로겐화물은  $PbI_2$ 이고,

상기 유기아민할로겐화물염은 MAI(methylammonium iodide)인,

유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 포함하는, 페로브스카이트 태양전지.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 극성 용매는 인산트리메틸(TMP)를 포함하는 용매이고,

상기 비용매는 디에틸 에터(diethyl ether)이며,

상기 무기금속할로겐화물은  $PbI_2$ 이고,

상기 유기아민할로겐화물염은 MAI(methylammonium iodide)이며,

상기 태양전지는, DMSO, DMF 또는 이의 조합의 용매에 의해 제조된 경우에 비해, 더 높은 평균 전력 변환 효율 및 전류-전압 곡선에서 더 작은 히스테리시스를 제공하는,

페로브스카이트 태양전지.

#### 청구항 12

제1항의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 포함하는, 광센서.

#### 청구항 13

제1항의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 포함하는, LED.

#### 청구항 14

제1항의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 포함하는, 메모리스터 소자.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 유기-하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법을 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 유기-무기 할로젠화물 페로브스카이트 태양전지(Organic-inorganic halide perovskite solar cells, PSC)는 차세대 태양광 발전으로 눈부신 발전을 이뤘다. 지난 10년 동안, 단일 접합(single-junction) PSC의 확인된 전력 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 25.5%로 증가했다.

[0003] PSC의 PCE의 급속한 향상은 주로 용매 엔지니어링 전략과 같은 제조 공정의 발전뿐만 아니라 혼합 할로젠화물 및 혼합 양이온 페로브스카이트와 같은 광 흡수 물질의 바람직한 조성 및 새로운 전하 수송 층을 갖는 장치 구성의 발전을 동반한다.

[0004] 용매 공학은 고품질 페로브스카이트(PVSK) 층을 제조하는 데 가장 일반적으로 사용되는 효율적인 방법이다. 이 방법은 디메틸포름아미드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 극성 비양성자성 용매를 기반으로 하는 PVSK 전구체 용액을 스핀 코팅한 후 스핀 코팅이 종료되기 전에 비극성 비용매(non-polar anti-solvent)를 적하하여 구현된다. 비극성 비용매 적하는 혼화성 용매를 제거하여 PVSK 염의 용해도를 감소시킨다. 따라서 중간상은 PVSK 전구체에서 루이스 산(예:  $PbI_2$ )과 루이스 염기(예: DMSO)의 배위 화합물인 루이스 부가물의 응고 및 결정화에 의해 발생할 수 있다.

[0005] 중간상의 형성은 루이스 염기의 염기도에 크게 의존하므로, 현재 널리 쓰이고 있는 DMSO와 같은 강한 루이스 염기를 사용하는 경우, 루이스 염기의 극성이 높고 비용매와의 혼화성이 낮기 때문에 비용매를 적하한 후 PVSK가 없는 중간상만 생성된다.

[0006] 일반적으로 중간상 박막은 약 100~150°C에서 사후 어닐링을 통해 PVSK 박막으로 변환된다. 어닐링 동안 루이스 염기의 해리 및 기화는 PVSK 결정의 핵 생성 및 이의 동시 입자 성장을 초래한다. 이 전략을 기반으로 하는 많은 연구가 있어 재현성이 향상된 비교적 균일하고 큰 입자로 구성된 고품질 PVSK 박막의 형성이 보고되었다. 강하게 결합된 루이스 부가물에 기초한 중간상은 불규칙한 급속 핵형성 및 비정상적인 결정립 성장을 억제하는 것으로 이해된다.

[0007] 한편, PVSK와 중간상은 루이스 염기의 염기도에 따라 비용매 적하 후 박막에 공존할 수 있다. 약한 루이스 염기를 사용하면 비용매와의 높은 용해도로 인해 비용매 적하 후 중간상이 환원되거나 완전히 제거될 수 있다.

[0008] 사실, 고밀도의 균일한 PVSK 핵에 기초한 균일한 막이 스핀 코팅 공정에 의해 달성될 수 있다면 중간상의 형성은 고품질 PVSK 막에 필수적인 것은 아니다. 본 발명자는, 루이스 염기가 비용매 적하에 의해 제거될 수 있다면 스핀 코팅에 의해 PVSK의 직접 핵 생성이 유도될 수 있으므로 사후 어닐링은 결정립 성장만 유도한다는 것을 발견하였다. 또한 강한 루이스 염기를 사용하는 경우와 다르게, 약한 루이스 염기를 사용하면, 사후 어닐링 시 일어나는 박막 부피 변화를 줄여 단거리 질량 확산만 일어나게 되어, 최종 PVSK 박막의 결함밀도를 감소시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 그러나 낮은 도너 수의 루이스 염기 용매를 사용하는 고효율 PSC에 대한 보고서는 제한적이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점 및 필요성을 인식하고, 용매 공정에 따른 페로브스카이트 층이 낮은 결함 밀도를 가져 우수한 광전지 특성을 제공하는 새로운 용액 공정 방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은, 페로브스카이트 박막 형성 및 페로브스카이트 태양 전지(PSC)의 광전 특성에 대한 낮은 도너 수를 갖는 신규 비양성자성 루이스 염기 용매로서 트리메틸 포스페이트(TMP)의 예기치 않은 효과에 기초한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 일 측면으로서, 본 발명은, 극성 용매에 용해된 무기금속할로젠화물과 +1가 유기이온 또는 무기이온 할로젠화물 염의 용액을 코팅하고, 상기 극성 용매와 혼화성이 있는 비극성 비용매를 적하함을 포함하는, 어닐링 단계가 없는 경우에도, 페로브스카이트 상이 형성되는, 유기-하이브리드 페로브스카이트 박막 제조 방법을 제공한다.

[0012] 상기 극성 용매는 인산트리메틸(TMP)를 포함하는 용매일 수 있다.

- [0013] 상기 비용매는 디에틸 에터(diethyl ether)일 수 있다.
- [0014] 상기 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트의 연속상 박막의 형태를 가진다.
- [0015] 특히, 본 발명의 박막은 어닐링 단계가 없는 경우에도, 중간상(intermediate phase) 형성 없이 페로브스카이트 상이 형성됨을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 용매는 디메틸포름아마이드(DMF)를 추가로 더 포함할 수 있고, 상기 박막은 증가된 PCE(power conversion efficiency) 및 전류-전압 곡선에서 더 작은 히스테리시스(hysteresis)를 제공한다.
- [0017] 상기 무기금속할로젠화물은, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Mn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd 및 Yb로 선택된 금속의 할로젠화물일 수 있고, 바람직하게는  $PbI_2$ 이다.
- [0018] 상기 +1가 유기이온 또는 무기이온 할로젠화물염의 무기 이온은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 중 어느 하나 일 수 있고, 상기 +1가 유기이온 또는 무기이온 할로젠화물염은 일반식  $RNH_3B$  또는  $RNHNH_2B$ 의 화합물이고, R는 포화 알킬기, 불포화 알킬기, 또는 아릴기이고, B는, Cl, F, Br 또는 I로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 상기 유기아민할로젠화물염은 MAI(methylammonium iodide)이다.
- [0019] 다른 측면으로서, 본 발명은 상기의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 포함하는, 페로브스카이트 태양 전지를 제공한다.
- [0020] 특히, 상기 극성 용매는 인산트리메틸(TMP)를 포함하는 용매이고, 상기 비용매는 ??벤젠, 사염화탄소(Carbon tetrachloride), 클로로포름, 사이클로헥세인(Cyclohexane), 사이클로펜테인(Cyclopentane), 다이클로로에테인(Dichloroethane), 다이클로로메테인(Dichloromethane), 다이옥세인(Dioxane), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라클로로에테인(Tetrachloroethane), 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran), 톨루엔, 트리클로로에테인(Trichloroethane), 또는 디에틸 에터(diethyl ether) 바람직하게는, 디에틸에터이다. 상기 무기금속할로젠화물은  $PbI_2$ 이고, 상기 유기아민할로젠화물염은 MAI(methylammonium iodide)이며, 상기 태양전지는, DMSO, DMF 또는 이의 조합의 용매에 의해 제조된 경우에 비해, 더 높은 평균 전력 변환 효율 및 전류-전압 곡선에서 더 작은 히스테리시스를 제공하는, 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0021] 본 발명자는, 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 디메틸포름아미드(DMF)와 비교하여 TMP를 사용하면, 비용매 적하 후에 열처리 없이 페로브스카이트 상이 직접 결정화되면서도 양질의 박막을 형성한다는 예기치 않은 효과를 발견하였다. TMP와 비용매의 높은 혼화성 및 Lewis 부가물의 약한 결합으로 인해 스핀 코팅 직후 중간 상을 무시할 수 있는 정도로 감소시킨다.
- [0022] TMP/DMF 혼합 용매에서 유래된 요오드화메틸암모늄( $MAPbI_3$ )을 기반으로 한 PSC는 DMSO/DMF 혼합(19.14%) 또는 DMF 단독(18.55%) 용매를 사용하여 제조된 PSC에 비해, 19.68%(최고: 20.02%)의 더 높은 평균 전력 변환 효율을 나타내며 전류-전압 곡선에서 더 작은 히스테리시스를 보여줬다. 우수한 광전지 특성은 TMP/DMF 유래 페로브스카이트 박막의 낮은 결합 밀도에 기인하고, 약한 루이스 염기와 잘 정렬된 용매 공정을 결합하여 고성능 PSC를 달성할 수 있음을 보여준다.
- [0023] 즉, 본 발명자는 PVSK 박막 형성을 위한 새로운 약한 루이스 염기로서 TMP의 효과를 확인했다. TMP 유래 PVSK 전구체는 비용매 적하 후 중간상의 형성을 크게 억제하여 페로브스카이트 핵만을 형성하고, 사후 어닐링에 의해서는 페로브스카이트 결정립 성장만을 가능하게 하여, 결정립의 핵생성과 성장을 분리할 수 있었다. 특히, TMP/DMF 유래 PSC는 DMSO/DMF 기반 소자보다 향상된 개방 회로 전압(VOC)과 함께 20.02%의 개선된 PCE를 나타냈다. TMP/DMF에서 유래된 PSC의 VOC가 크게 증가하고 J-V 히스테리시스가 감소한 것은 PVSK 층의 낮은 결합 밀도 때문이다. 본 발명의 결과는 PVSK 박막 형성에서 핵 생성 및 입자 성장 단계를 분리하여 약한 루이스 염기를 사용하여 고성능 PSC를 달성할 수 있음을 보여준다.

### 도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 단일 용매를 기반으로 한 스핀 코팅 박막의 특성을 보여준다. 각 용매(DMSO, DMF 및 TMP)에서 얻은 코팅된 상태(a)) 및 어닐링된 페로브스카이트 박막의 XRD 및 사진 이미지(b))이다. c)는 용매 공정 동안, 비용매적하가 없는 TMP 기반 코팅된 박막의 XRD 패턴이다. 여기서, DMSO, DMF 및 TMP에서 과생된 중간상(IP)을 각각

IP(DMSO), IP(DMF) 및 IP(TMP)로 표시하였다. d)는 DMSO, e)는 DMF 및 f)는 TMP, 각 단일 용매 기반 코팅 박막의 FTIR 스펙트럼이다.. 화살표는 각 용매의 대표 피크를 나타낸다.

도 2는 단일 용매 기반 박막의 형태 진화를 보여준다. a-c)에서 a)는 DMSO, b)는 DMF 및 c)는 TMP를 기반으로 하는 코팅 및 어닐링된 페로브스카이트 박막의 SEM 이미지이다. 스케일 바: 500 nm이다.

도 3은, 다양한 용매(DMF, D/D 및 D/T)를 기반으로 한 페로브스카이트 태양전지의 광전지 성능을 보여준다. a)는 최고 성능 장치의 J-V 곡선이고 삽화는 해당 장치의 안정화된 전력 출력을 나타낸다. b)는 다른 용매를 사용하여 페로브스카이트 태양 전지에서 얻은 PCE, JSC, VOC, FF 및 HF의 정적. HF는 방정식  $HF = (PCE_{forward}/PCE_{reverse}) * 100$ 을 사용하여 계산된다. c)는 다른 용매를 사용하여 제작된 장치의 파장 종속 EQE 및 통합 JSC이다.

도 4는, DMF, D/D 및 D/T 용매에서 얻은 어닐링된 페로브스카이트 박막의 광생성 전하 캐리어 수명, SCLC 및 EIS 분석 결과를 보여준다. a)는 유리/ITO/SnO<sub>2</sub>/PVSK 박막에 대한 정규화된 시간 분해 광발광 감쇠 프로파일이다. b)는 유리/ITO/PVSK/Au 박막에 대한 암전류-전압 곡선이다. 실선과 점선은 각각 기울기가 1 및 >3인 영역을 나타낸다. c)는 DMF, D/D 및 D/T 용매를 사용하여 제작된 페로브스카이트 태양 전지의 나이퀴스트 플롯이다. EIS 측정은 광의 조사 없이 수행되었다.

도 5는 D/D 및 D/T 용매 기반 박막의 특성을 보여준다. a,b)는 코팅 후 a) 어닐링 전과 b) 어닐링 후에 측정된 페로브스카이트 박막의 XRD 패턴이다. D/D 및 D/T 용매를 사용하여 제작되었다. IP(DMSO)는 도 1a에 설명된 DMSO 유래 중간상 단계이다. c)는 D/D 및 D/T 용매로부터 얻은 코팅 및 열처리된 페로브스카이트 박막의 형태 변화를 보여주는 SEM 이미지(축척 막대: 500 nm)이다. 노란색으로 표시된 입자는 입자 경계를 따라 작은 크기(<50 nm) 입자를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0026] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

### 실시예 1

[0028] **페로브스카이트 박막 코팅**

[0029] PVSK 전구체 용액은 MAI(Xi'an Polymer Light Technology Corp., ≥99.5%) 1.65M와 PbI<sub>2</sub>(Tokyo Chemical Industry, 99.99%) 1.65M를 용해하여 준비했다. 단일 용매 시스템(DMSO(Sigma-Aldrich, 무수, ≥99.9%), DMF(Sigma-Aldrich, 무수, 99.8%) 또는 TMP(Sigma-Aldrich, ≥99%)) 또는 혼합 용매 시스템(DMF /DMSO(x/x; v/v 비율) 또는 DMF/TMP(x/x; v/v 비율)).

[0030] 혼합 용매는 모노-DMF 용매를 기준으로 하였으며, MAPbI<sub>3</sub> 농도에 비례하는 DMF의 양을 DMSO 또는 TMP로 대체하였다. 스핀 코팅은 20초 동안 4000rpm으로 설정되었고(3000rpm s<sup>-1</sup>에 대한 램프), 0.5mL의 디에틸 에테르(DEE, Sigma-Aldrich, 무수, ≥ 99.7%)를 9초에 떨어뜨렸다. 스핀 코팅 후 코팅된 PVSK 박막을 각각 65℃ 및 130℃에

서 1분 및 10분 동안 순차적으로 어닐링하였다.

[0031]

# **장치 제작:**

[0032]

모든 소자의 제작 및 특성 분석은 약 30%의 상대습도를 가지는 대기하 상온에서 수행되었다. 주석 도핑된 산화 인듐(ITO, Samsung Corning, on Eagle glass,  $6-7 \Omega \text{ sq}^{-1}$ ) 약  $2\text{cm} \times 2 \text{cm}^2$  기판을 초음파 수조에서 각각 10분 동안 아세톤, 탈이온수 및 이소프로필 알코올로 세척했다. 세척된 기판은  $\text{N}_2$  가스 흐름에서 건조되었고 UV-O3 플라즈마 하에서 20분 동안 처리되었다. 이어서, 탈이온수로 희석된  $\text{SnO}_2$  콜로이드(Alfa Aesar, 15% in  $\text{H}_2\text{O}$  콜로이드 분산) 용액 2.5wt%를 기판에 3000rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하고  $150^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 건조시켰다.

[0033]

앞서 설명한 바와 같이 PVSK 층을 코팅하고, 용액을 3000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하여 PVSK 박막 위에 정공 수송층을 코팅하였다. 정공 수송층은 80 mg의 spiro-OMeTAD(Luminescence Technology Corp., >99.5%), 32  $\mu\text{L}$ 의 4-tert-부틸피리딘(Sigma-Aldrich, 무수, 96%), 18  $\mu\text{L}$ 의 Li-TFSI 용액(1mL의 아세토니트릴 (Sigma-Aldrich, 무수, 99.8%)에 용해된 Li-TFSI(Alfa Aesar, 99%) 566mg 및 클로로벤젠 1mL에 용해된 코발트(III) TFSI(Greatcell Solar) 14.7mg( Sigma-Aldrich, 무수, 99.8%). 마지막으로 열 증발을 통해 100nm 두께의 금 전극을 증착했다.

[0034]

# **특성평가:**

[0035]

코팅되고 어닐링된 PVSK 박막의 결정학적 분석은  $\text{CuK}\alpha$  선을 사용한 X선 회절(XRD, X'Pert, PANalytical)을 통해 수행되었다. 또한, 푸리에 변환 적외선 분광계(FTIR, Frontier, PerkinElmer)를 사용하여 적외선 분광 연구를 수행하였다. 특히, 코팅된 박막의 XRD 패턴 및 FTIR 스펙트럼은 코팅 후 가능한 한 빨리 얻어졌다. 표면 형태 및 단면 이미지는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL)을 통해 관찰되었다. PSC의 광전지 특성에 대한 추가 조사를 위해 표준 Si 기준 셀(91150V, Newport), 활용했다. 장치의 전류 밀도-전압(J-V) 곡선은  $100\text{mV s}^{-1}$ 의 스캔 속도에서 순방향 바이어스에서 역방향 바이어스까지 소스 미터(Keithley 2450, Keithley)를 사용하여 얻었다. 장치의 조명된 활성 영역은  $0.1\text{cm}^2$ 였다. 또한 PSC의 안정화된 전력 출력(SPO) 및 외부 양자 효율(EQE) 스펙트럼은 각각 potentiostat(PGSTAT204, Autolab) 및 QE용 가변 광원(TLS-300XU, Newport)을 사용하여 측정되었다. PVSK 박막의 흡수 스펙트럼은 UV-vis-NIR 분광법(Cary 5000, Agilent Technologies)을 통해 얻었다. 광발광 분광기를 사용하여 시간 분해 광발광(TRPL) 스펙트럼을 측정했다(Quantaaurus, Hamamatsu Photonics); 여기(방출) 파장도 464(770) nm에서 측정되었다. 유리/ITO/PVSK/Au의 SCLC 분석을 위해 어두운 조건에서 기계적 프로브 스테이션 및 소스 미터(Keithley 4200-SCS, Keithley)를 사용하여 전류-전압 곡선을 얻었다. 배경 캐리어의 효과를 평가하기 위해 어두운 조건에서 1V 바이어싱으로 Keithley 2450을 사용하여 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS)을 수행했다. 에너지 분산형 X선 분광법 분석은 Horiba EX-250이 장착된 HITACHI S-4800을 사용하여 수행되었다. PVSK 박막의 표면 화학적 상태는 x-선 광전자 분광법(XPS, Theta Probe AR-XPS System, Thermo Fischer Scientific)을 통해 분석되었다.

[0036]

본 발명에서 본 발명자들은 약한 루이스 염기의 영향을 조사했다. 고품질의 메틸암모늄납요오다이드( $\text{MAPbI}_3$ ) 박막은 트리메틸포스페이트(TMP)를 새롭고 낮은 도너 수 루이스 염기로 사용하여 제작되었다. TMP와 비용매의 높은 용해도 때문에 비용매 적하 후에 무시할 수 있는 양의 중간상이 관찰되었다. DMF에 소량의 TMP를 첨가하면 코팅된 박막에서 소위 중간상 없이 PVSK 박막이 직접 형성된다.

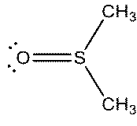
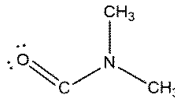
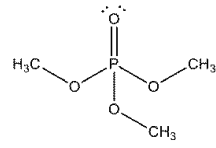
[0037]

흥미롭게도, TMP/DMF 혼합 용매에서 파생된  $\text{MAPbI}_3$  박막을 기반으로 제작된 PSC는 DMSO/DMF 혼합 또는 DMF 전용 용매를 사용하여 제작된 PSC와 비교하여, 전류-전압 곡선에서 더 높은 개방 회로 전압(VOC)과 더 작은 히스테리시스로 우수한 광전 특성(20.02%의 최고의 PCE)을 나타냈다. 높은 VOC와 작은 히스테리시스는 TMP/DMF 유래 PVSK 박막의 낮은 결합 밀도에 기인한다. 보고된  $\text{MAPbI}_3$  기반 PSC의 최고 PCE가 21.90%라는 점을 감안할 때, 본 발명의 약한 루이스 염기와 잘 정립된 용매 공학 프로세스를 결합하여, 대기 하에서 고성능 PSC를 달성하였다.

[0038]

아래 표 1의 분자 구조와 도너 번호는 극성 비양성자성 용매인 DMSO, DMF, TMP의 루이스 염기도를 나타낸다. 세 가지 용매 모두 산소 원자의 고립 전자쌍으로 인해 O-도너 루이스 염기로 묘사될 수 있다. 도너 수는 결합 상대 원소인 황(DMSO), 탄소(DMF) 및 인(TMP)을 변화시키면서 감소한다.

[0039] [표 1]

|                     | DMSO (Dimethyl sulfoxide)                                                         | DMF (Dimethylformamide)                                                           | TMP (Trimethyl phosphate)                                                          |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Molecular structure |  |  |  |
| Donor number        | 29.8                                                                              | 26.6                                                                              | 23.0                                                                               |

[0040]

[0041]

극성이 훨씬 낮은 용매는 고려하지 않았다. 왜냐하면 PVSK 염과 강하게 배위할 수 없고 따라서 PVSK 염의 용해도가 너무 낮아 고품질 PVSK 박막을 생산할 수 없기 때문이다. PVSK 염과 용매 사이의 결합 에너지의 강도는 다결정 PVSK 박막의 성장에 영향을 미치는 안정한 중간상의 형성에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0042]

도 1은 DMF, DMSO 및 TMP 단일 용매를 사용하여 코팅되고 어닐링된 MAPbI<sub>3</sub> PVSK 박막의 재료 특성을 보여준다. 모든 박막은 비용매로서 디에틸 에테르(DEE)를 적하하는 용매 공정을 통해 제작되었다. 코팅된 PVSK 박막의 XRD 패턴과 디지털 사진 이미지는 도 1a에서 전구체 용매마다 다른 음영(색)으로 서로 다른 회절 피크와 외관 색상을 나타낸다. DMSO 기반 코팅된 박막은 투명하고 어닐링 후 불투명한 검은색 박막으로 변경된다(도 1b). DMSO 기반 코팅된 박막은 6.8°, 7.4° 및 9.4°에서 XRD 피크로 입증되는 DMSO가 포함된 중간상만 보여준다. PVSK 관련 XRD 피크는 전혀 관찰되지 않았다. DMF 기반 박막은 어닐링 전에는 갈색으로, 어닐링 후에는 검은색으로 나타낸다.

[0043]

DMF 기반의 코팅된 박막의 XRD 패턴에서 PVSK(14.3°)와 DMF가 포함된 중간상(6.7°, 8.2°, 9.7°)에 해당하는 피크가 관찰된다. 대조적으로, TMP 기반 코팅된 박막은 이미 검은색이며 XRD 패턴은 2차 상에 대한 피크 없이 PVSK 피크만 보여 박막에 TMP가 포함된 중간 단계를 무시할 수 있음을 나타낸다. 중간상의 부재는 TMP와 DEE의 높은 혼화성 및 TMP와 루이스 산 분자 사이의 약한 결합으로 인해 비용매 적하 동안 TMP의 추출로 인해 가장 가능성이 높다. 낮은 2θ 영역에서 비페로브스카이트(nonperovskite) XRD 피크로 입증된, 비용매 적하 없는 TMP는 PVSK 없는 중간상 박막을 형성한다는 것을 보여준다(도 1c). 열 어닐링 후 모든 박막은 도 1b와 같이 PVSK 상으로 변환된다.

[0044]

각 박막의 중간상의 존재는 각 용매와 코팅된 박막의 FTIR 스펙트럼을 비교하여 추가로 분석되었다(도 1d-f). S=O의 신축 진동은 DMSO의 경우 1045cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 DMSO 기반 코팅된 박막의 경우 1016cm<sup>-1</sup>로 이동한다. 유사하게, 1665cm<sup>-1</sup>에서 DMF의 C=O 신장 피크는 DMF 기반 코팅된 박막에 대해 1647cm<sup>-1</sup>로 이동합니다. S=O 및 C=O 스트레칭 피크의 하향 이동은 용매와 염 간의 상호 작용으로 인한 중간상의 형성을 나타낸다. 그러나 TMP 기반 코팅된 박막의 경우 P=O 신축 피크는 약 1276 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되지 않았다. 1252cm<sup>-1</sup>의 작은 피크는 다른 용매를 사용하여 다른 모든 어닐링된 MAPbI<sub>3</sub> 박막에서 관찰되는 바와 같이 P=O 신축이 아니라 MA의 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub> 흔들림 진동 모드에 해당한다. 어닐링 공정 후, 모든 박막은 용매에 관계없이 용매 피크 없이 MAPbI<sub>3</sub> 피크만 나타낸다.

[0045]

각 코팅된 박막의 다른 상태는 어닐링된 PVSK 박막의 형태에 큰 차이를 일으켰다. 도 2a-c는 단일 용매 기반 코팅 및 어닐링된 PVSK 박막의 형태를 비교한 것이다. 세 종류의 용제 기반 코팅된(as-coated) 박막 모두에서 큰 차이가 관찰되지 않았다. 대조적으로, 어닐링 후 DMSO는 불균일한 다결정 입자를 갖는 침상 거대 구조를 나타내는 반면, DMF 및 TMP는 비교적 조밀하고 균일한 입자를 나타낸다. 따라서 XRD 및 SEM 분석에서 도너 수가 페로브스카이트의 결정화 경로에 영향을 미친다는 것을 이해할 수 있다. 도너 수가 많은 경우, 페로브스카이트 전구체는 부가물, 중간상 막을 차례로 형성하고, 동시에 막에서 페로브스카이트 미결정의 핵형성과 성장을 형성한다. 이에 반해 도너 수가 적은 경우에는 페로브스카이트 전구체가 부가물, 페로브스카이트 미결정막을 차례로 형성한 후 막 내에서 페로브스카이트 미결정이 성장한다.

[0046]

DMSO 기반의 어닐링된 박막은 다른 어닐링된 박막에 비해 현저히 다른 응집된 형태를 나타내는 것이 주목할 만하다. 본 발명자는 DMSO 기반 어닐링된 박막의 다른 형태가 코팅된 박막에 남아 있는 다량의 DMSO 때문이라고 생각한다. DMF와 TMP는 DEE와 섞일 수 있지만 DMSO는 DEE에 매우 낮은 용해도를 가지고 있다. 따라서 DEE 적하 공정(스핀코팅 중) 후에 대부분의 DMF 및 TMP 용매가 제거되는 반면 DMSO는 제거되지 않는다.

[0047]

어닐링 과정에서 용매의 증발이 일어나므로 다량의 잔류 DMSO가 용매의 휘발 속도를 지연시켜 덩어리 형성을 유

발할 수 있다. 공정 안정성과 박막 품질을 크게 향상시키는 DMSO의 능력 외에도 DMSO 단일 용매는 염과 용매 사이의 강한 상호 작용으로 인해 결정화 중에 불규칙한 입자와 원치 않는 결함을 생성한다. 이러한 이유로 DMSO는 일반적으로 DMF와 함께 전구체 용액의 혼합 용매 형태로 사용된다.

[0048] 용매의 루이스 염기도가 PVSK 품질 및 광전지 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 순수 DMF(대조군), DMF/1.0M DMSO(이하 D/D로 간략화) 및 DMF/1.0M TMP(D/T)와 같은 다양한 혼합 용매 시스템을 사용하여 PVSK 박막을 제작하였다.

[0049] D/T계 용매를 이용하여 제작한 태양전지 소자는 모노 DMF 및 D/D계 소자에 비해 가장 우수한 광기전력 특성을 나타내었다.

[0050] 도 3a와 삽화는 J-V 곡선과 최고 성능 장치의 안정화된 전력 출력(SPO)을 나타낸다. 각 샘플의 최상의 PCE(및 SPO)는 DMF, D/D 및 D/T 기반 장치에 대해 각각 19.36%(18.82%), 19.47%(19.10) 및 20.02%(19.40)이었다. 도 3b 및 표 2는 세 가지 종류의 용매 시스템에 대한 통계적 태양광 매개변수를 나타낸다.

[0051] [표 2]

|     |         | PCE [%]      | $J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ] | $V_{oc}$ [V]  | FF [%]        | HF [%]        |
|-----|---------|--------------|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| DMF | Best    | 19.36        | 22.28                           | 1.079         | 80.55         | 83.47         |
|     | Average | 18.55 ± 0.42 | 22.18 ± 0.08                    | 1.051 ± 0.017 | 79.57 ± 0.560 | 80.24 ± 3.34  |
| D/D | Best    | 19.47        | 22.28                           | 1.083         | 80.69         | 80.90         |
|     | Average | 19.14 ± 0.15 | 22.19 ± 0.09                    | 1.074 ± 0.006 | 80.31 ± 0.336 | 81.47 ± 2.13  |
| D/T | Best    | 20.02        | 22.07                           | 1.126         | 80.55         | 89.51         |
|     | Average | 19.68 ± 0.35 | 22.10 ± 0.12                    | 1.116 ± 0.004 | 79.79 ± 1.41  | 89.39 ± 0.677 |

[0052]

[0053] 표 2는 DMF, D/D 및 D/T 용매를 사용하여 제작된 페로브스카이트 태양 전지의 최고 및 평균 메트릭스(PCE, JSC, VOC, FF 및 HF)를 보여준다..

[0054] D/T 기반 장치의 평균 PCE는 19.68% ± 0.35%이며, 평균 단락 전류 밀도(JSC), 개방 회로 전압(VOC) 및 충전율(FF)은 각각 22.10 ± 0.12 mA cm<sup>-2</sup>, 1.116 ± 0.004 V 및 79.79% ± 1.41%이다. D/T 기반 장치의 평균 VOC는 DMF 기반 (1.051 ± 0.017 V) 및 D/D 기반(1.074 ± 0.006 V) 장치에 비해 개선된 반면 JSC 및 FF는 모두 비슷하다. 또한, J-V 히스테리시스 계수(HF, 그림 3b에 정의됨)는 D/T 기반 장치에서 크게 개선되었다. D/T의 평균 HF는 89.39% ± 0.677%로이고, 이는 DMF 기반(80.24% ± 3.34%) 및 D/D 기반(81.47% ± 2.13%) 장치보다 약 10% 높다. 일반적으로 PSC에서 히스테리시스의 기원은 이온 이동, 계면 및 입자 경계에서의 전하 트래핑, PVSK의 강유전성 효과로 알려져 있다. 특히, 박막의 결함은 트랩 사이트로 작용할 수 있으며 결과적으로 계면 전하의 축적 및/또는 광생성 전하 캐리어 트래핑과 관련된 커패시턴스를 유도할 수 있으며, 이는 큰 J-V 히스테리시스를 유발한다. 따라서 용매에서 과생된 PVSK의 다른 품질은 HF에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0055] VOC 및 HF와 같은 장치 성능은 입자 크기의 균일성 변화와 유사하게 TMP/페로브스카이트 비율이 1.0에 접근한 다음 포화됨에 따라 향상된다. EQE에서 계산된 통합 JSC는 DMF, D/D 및 D/T 기반 장치에 대해 21.16, 21.23 및 21.11 mA cm<sup>-2</sup>였다(도 3c). 이 값은 용매 유형에 관계없이 J-V 스캔의 JSC와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 첨가된 용매가 두께와 흡광도에 영향을 미치지 않았다는 것은 일관적이다. D/T 기반 PVSK 박막의 VOC 및 HF가 강화된 이유를 밝히기 위해 벌크 PVSK의 결함 밀도와 전하 수송층(CTL)과 PVSK 층 사이의 계면을 조사했다. 유리/ITO/SnO2/PVSK 박막의 TRPL 스펙트럼을 측정하여 광 생성 전하 캐리어의 수명을 평가했다(도 4a). 다른 용매를 사용하는 모든 PVSK 박막은 빠른( $\tau_1$ ) 및 느린( $\tau_2$ ) 특성 시간으로 이지수 감쇠를 나타낸다. 표 3은 피팅된 매개변수를 나타낸다.

[0056] [표 3]

|     | A1 [%] | $\tau_1$ [ns] | A2 [%] | $\tau_2$ [ns] | $\tau_{average}$ [ns] |
|-----|--------|---------------|--------|---------------|-----------------------|
| DMF | 99.99  | 2.041         | 0.010  | 33.74         | 2.04                  |
| D/D | 87.61  | 2.223         | 12.39  | 53.90         | 8.88                  |
| D/T | 94.47  | 1.945         | 5.530  | 103.4         | 7.56                  |

[0057]

- [0058] 표 3은 DMF, D/D 및 D/T 용매를 사용하여 제작된 페로브스카이트 박막의 계산된 전하 캐리어 수명을 보여준다.
- [0059] 일반적으로  $\tau_1$ 은 PVSK 박막에서 CTL로 추출하여 계면에서 전하 캐리어를 ??칭하는 것과 관련이 있는 반면,  $\tau_2$ 는 PVSK의 트랩으로 인해 생성된 자유 전하 캐리어의 복사 재결합과 관련이 있다. D/T 전구체를 기반으로 하는 PVSK 박막의 추출된  $\tau_1$ 은 DMF 및 D/D 전구체 솔루션보다 매우 약간 빠르다( $\approx 10\%$ ). 사실, DMF-, D/D- 및 D/T 기반 박막 간의  $\tau_1$  차이는  $\approx 5.5\%$  차이인  $2.069 \times 10^{-11}$ 만큼 작으며, 이는 샘플 간에 유사한 전하 추출을 나타낸다. 극명하게 대조적으로, DMF-, D/D- 및 D/T 기반 PVSK 박막의  $\tau_2$ 는 서로 크게 다르다. 각각 33.74, 55.90 및 103.4ns이다. D/T 기반 박막의 약간 작은  $\tau_{ave}$ 은 빠른  $\tau_1$ 에 기인한다.  $\tau_{ave}$ 은 진폭 가중 평균 수명에서 계산되기 때문이다. CTL을 사용하는 장치 구조는 일반적으로  $\tau_2$ 보다  $\tau_1$ 의 기여도가 훨씬 높으며,  $\tau_{ave}$ 는  $\tau_1$ 의 영향을 크게 받는다. 전하 캐리어의 연장된 수명은 PVSK 층의 억제된 결함 밀도를 나타내며, 이는 D/T 기반 PSC의 VOC 및 HF 특성을 개선한다. PVSK 박막의 결함 밀도에 대한 추가 직접적인 분석은 도 4b에 표시된 것처럼 어두운 I-V 특성을 사용하여 수행되었다. I-V 곡선은  $I \propto V_n=1$ 의 낮은 바이어스 전압에서의 옴 선형 영역,  $I \propto V_n>3$ 의 비선형 트랩필 한계(TFL) 영역, 공간 전하 제한 전류(SCLC)의 세 영역으로 나눌 수 있다( $I \propto V_n$ 의 영역 = 2). TFL 전압(VTFL)은 옴 영역과 TFL 영역의 교차점에서 추출되며 트랩 밀도  $n_t$ 는 다음 방정식을 사용하여 계산된다.
- $$V_{TFL} = \frac{en_t L^2}{2\epsilon\epsilon_0}$$
- [0060]
- [0061] 여기서  $e$ 는 기본 전하,  $L$ 은 PVSK 박막의 두께(480nm),  $\epsilon$ 는 MAPbI<sub>3</sub>(28.8)의 비유전율,  $\epsilon_0$ 은 진공 유전율( $8.854 \times 10^{-14}$  F cm<sup>-1</sup>)을 나타낸다.
- [0062] PVSK 층의 계산된 트랩 밀도는 DMF-, D/D- 및 D/T 기반 PVSK 박막에 대해 각각  $1.8 \times 10^{15}$ ,  $1.4 \times 10^{15}$  및  $7.6 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>이다. TRPL의 경향과 유사하게 D/T 기반 PVSK 박막의 트랩 밀도는 DMF 및 D/D 기반 박막보다 훨씬 낮다. 이 결과는 D/T 기반 PSC의 향상된 VOC 및 HF가 PVSK의 낮은 결함 밀도에서 파생되어 전하 캐리어의 수명이 연장되었음을 뒷받침한다.
- [0063] CTL과 PVSK 사이의 결함 밀도도 EIS에 의해 조사되었다. 도 4c는 직렬 저항( $R_s$ )과 재결합 저항( $R_{rec}$ )이 화학적 정전용량과 병렬인 장치의 Nyquist 플롯을 나타낸다. ( $C_\mu$ ) 인터페이스에서 추출할 수 있다. 각 용매 유형에 맞는  $R_s$ 에 큰 차이가 관찰되지 않았기 때문에 독립 층의 특성은 유사할 것으로 예상되었다. 그러나 추출된  $R_{rec}$ 는 DMF 기반, D/D 기반 및 D/T 기반 PSC에 대해 각각 162, 187 및 229 $\Omega$ 로 다르다. 일반적으로  $R_{rec}$  값이 높을수록 전하 재결합이 어려워진다. 따라서 D/T 기반 PSC의 가장 높은  $R_{rec}$  값은 페로브스카이트 입자 중에서 전하 재결합이 가장 억제되어 PSC의 VOC를 향상시켰다.
- [0064] D/T 기반 PVSK 박막의 결함 밀도가 낮은 이유를 확인하기 위해 TMP가 전구체 용액에서 PVSK로의 전환에 어떤 영향을 미치는지 자세히 살펴보았다. MAPbI<sub>3</sub> 농도에 대한 TMP의 등가 물비가 추가되면 코팅된 박막은 DMF가 포함된 중간 단계 없이 PVSK 단계로만 구성된다(도 5a). 중간 단계는 TMP 대 PVSK의 비율이 증가함에 따라 점차적으로 감소했다. 따라서 소량의 TMP가 중간상의 형성을 방해함을 알 수 있다. 그러나 D/D 코팅된 박막은 DMSO 단일 용매 기반 박막과 유사한 DMSO가 포함된 중간상을 가지고 있다. 이는 D/T 기반 및 D/D 기반 박막에 각각 P=0 피크가 없고 S=0 피크가 있음은 FTIR 스펙트럼에서도 확인된다. P 종의 부재는 x-선 광전자 분광법으로 이중 확인된다.
- [0065] 위의 조사를 바탕으로 D/T 기반 박막은 i) 스핀 코팅 과정에서 부가물로부터 PVSK의 핵 생성 및 ii) 어닐링 과정에서 결정립 성장을 겪는다는 결론을 내릴 수 있다. 이 경우, 어닐링 과정에서 작은 부피 변화로 인해 원하지 않는 결함의 발생을 억제할 수 있다. DMSO가 포함된 중간상이 코팅된 박막에 존재할 때 중간상( $3.61 \text{ g cm}^{-3}$ )과 MAPbI<sub>3</sub> 사이의 밀도차로 인해 상전이 동안 15% 정도의 큰 부피 변화가 발생한다( $4.16 \text{ g cm}^{-3}$ ).
- [0066] 이러한 부피 변화는 치밀화에 의해 빈 공간을 채우는 동안 원소의 장거리 확산을 유발하여 최종 제품에 결함과 부정적인 영향을 줄 수 있다. 도 5b에 표시된 D/T 기반 PVSK의 우수한 결정성은 설명을 뒷받침한다. 약 14 $\epsilon$ 에서 D/T 기반 PVSK의 (110) XRD 피크 강도는 D/D 기반 PVSK보다 1.6배 더 높다. 또한, D/D 기반 및 D/T 기반 PVSK 박막의 광범위한 XRD 패턴은 D/T 기반 박막에서 입자의 (110) 선호하는 방향을 보여준다. (110) 평면을 따른 우선적인 입자 성장은 패킷 내에서 표면 균질성을 초래하며, 이는 PSC의 광전지 성능을 향상시키는 것으로

잘 알려져 있다. 개별 페로브스카이트 입자의 광전 특성은 트랩 상태의 패킷 종속 밀도 때문에 PVSK의 결정 패킷에 직접 영향을 받는 것으로 보고되었다. 따라서 (110) 우선배향의 특성은 D/T계 박막의 결함밀도가 낮은 중요한 이유 중 하나로 여겨진다.

[0067]

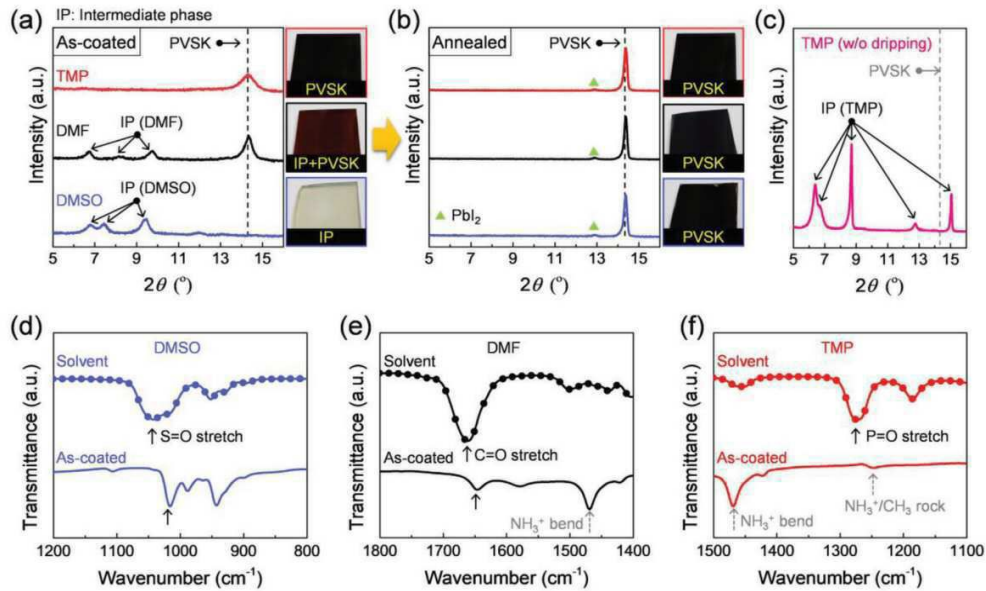
도 5c는 D/D 및 D/T 용매를 사용하여 코팅된 상태와 어닐링된 PVSK 박막 모두의 SEM 평면도를 보여준다. 코팅된 박막의 SEM 이미지가 실제와 약간 다르다는 점에 다시 주목한다. 코팅된 대로의 박막에서 D/T 기반 박막은 D/D 기반 코팅된 대로의 PVSK 박막보다 더 작고 균일한 입자를 나타낸다. D/T 기반의 코팅된 PVSK 박막의 작은 입자는 기공 및 결함의 확산 경로를 담당하는 많은 결정립계로 인해 낮은 결함 밀도로 PVSK의 조밀화를 촉진할 수 있다. 기존의 고체 반응 기반 벌크 소결 공정에서 입자 경계가 물질 수송을 위한 능동 수송 경로이기 때문에 Coble Creep의 개념에 따라, 더 많은 결정립계를 수반하는 더 작은 결정립의 소결이 더 조밀하고 고품질의 다결정 박막을 초래한다는 것은 잘 알려져 있다.

[0068]

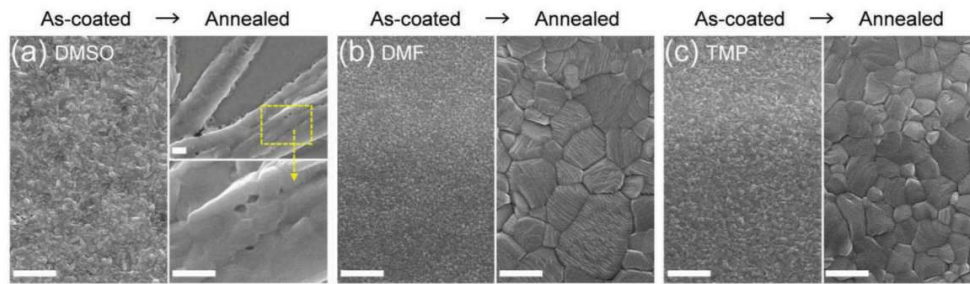
어닐링 후 두 PVSK 박막은 큰 그래인(수백 nm)에 대해 유사한 그래인 크기를 나타내는 반면 D/D 파생 PVSK 박막의 그래인 경계에서 <50 nm의 많은 작은 그래인이 관찰되었고, 이는 또한 제안된 설명을 입증한다. 장치의 대기 견고성은 수분 안정성 및 열 안정성 테스트를 통해 조사되었다. 처음에는 20에서 40-50%의 상대 습도(RH)에서 장치를 보관하여 캡슐화되지 않은 장치에 대한 습도 영향을 추적했다. D/T 기반 장치는 435시간 후에 원래 PCE의 98.4%를 유지한 반면 DMF 기반 장치는 435시간 후에 PCE를 58.7%로 빠르게 떨어트렸다. D/D 기반 장치는 원래 PCE의 96.6%를 유지하여 D/T 기반 장치보다 약간 낮은 안정성을 보였다. 열 안정성 테스트를 위해 장치를 N2 분위기에서 60℃로 계속 가열했다. 습도 효과와 유사하게 D/T 기반 장치는 435시간 후에도 원래 PCE의 96.7%를 유지하여 우수한 열 안정성을 보였다. D/D 및 DMF 기반 장치는 각각 93.2% 및 81.8%를 유지했다. 작고 균일한 PVSK 박막이 안정성과 광전지 성능을 향상시키고 결함 밀도가 높을수록 장치 안정성이 좋지 않으므로, D/T 기반 장치가 더 나은 안정성을 가진다고 해석할 수 있다.

## 도면

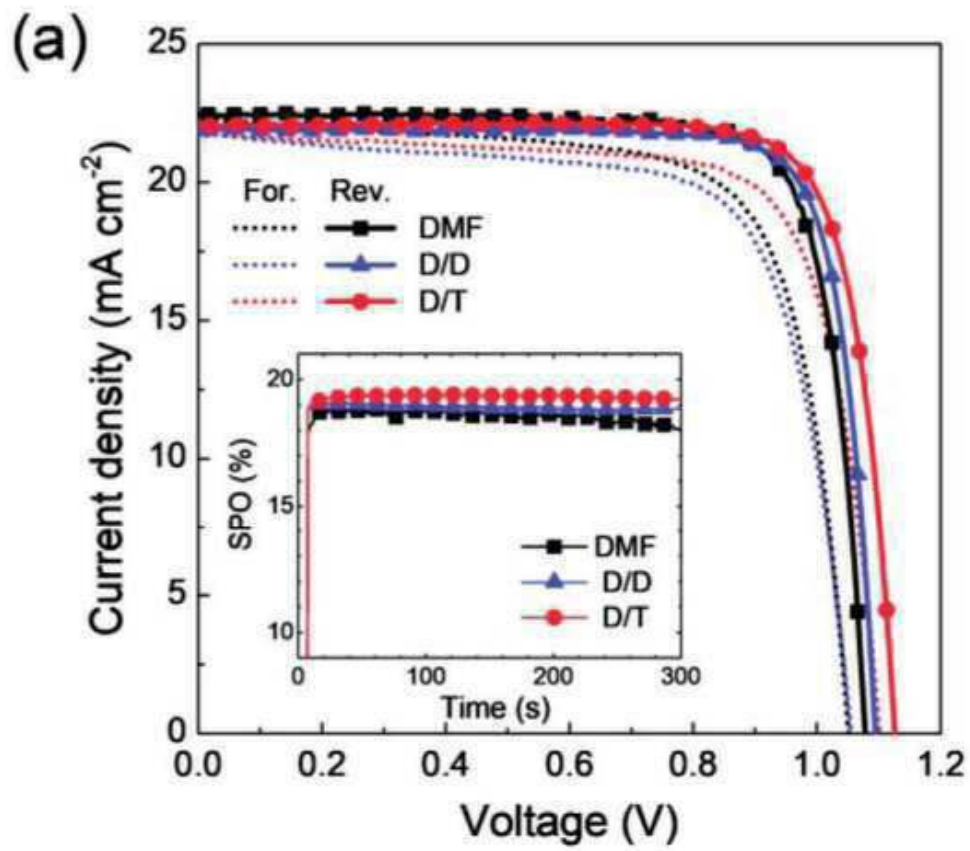
### 도면1



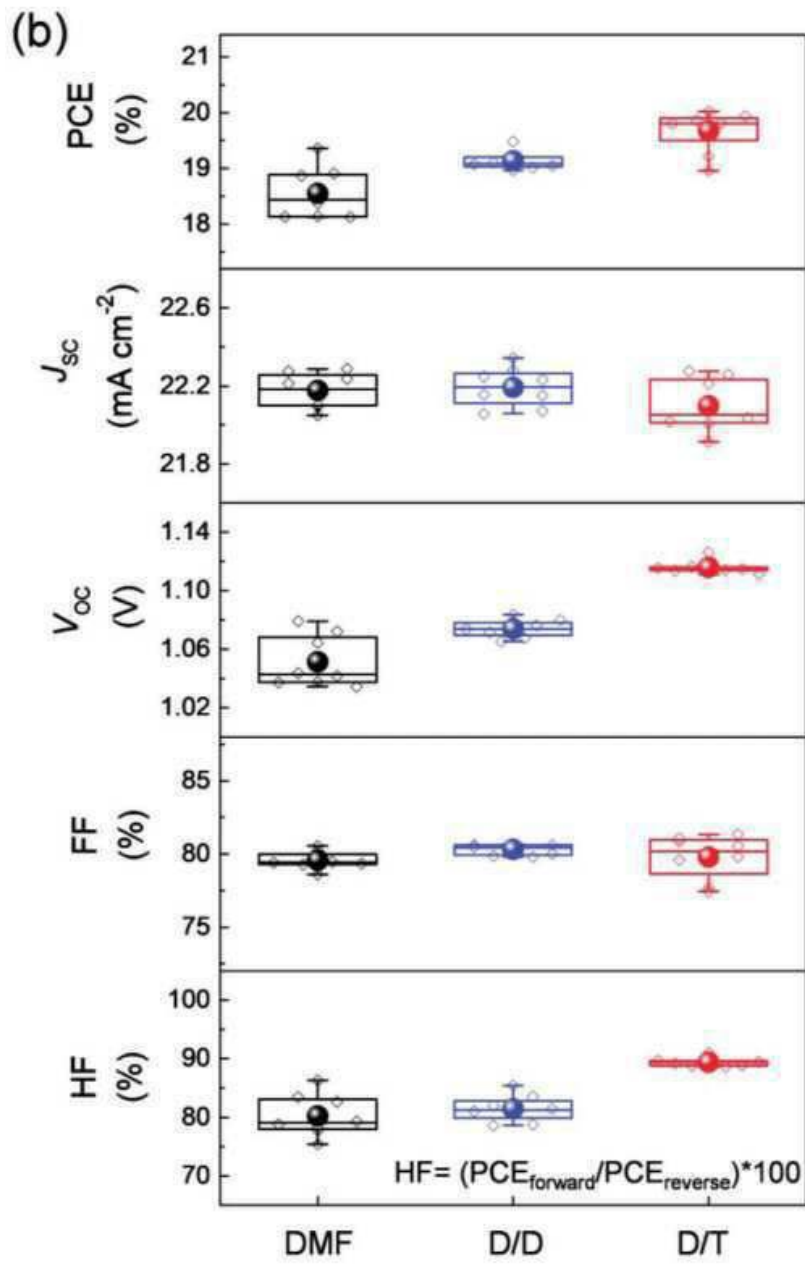
도면2



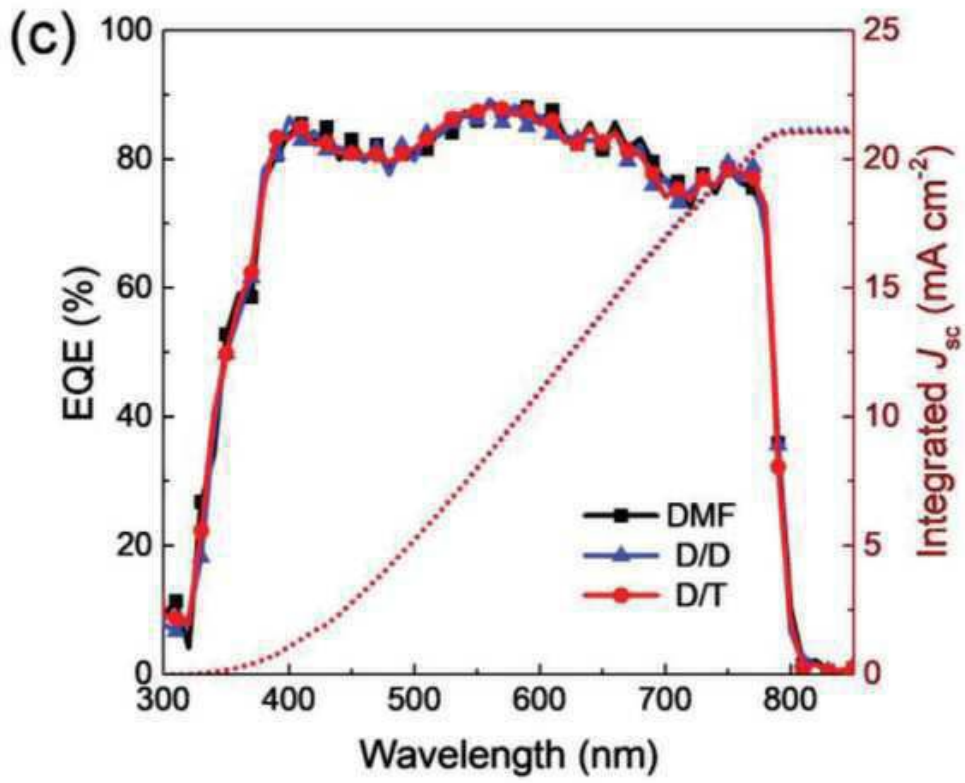
도면3a



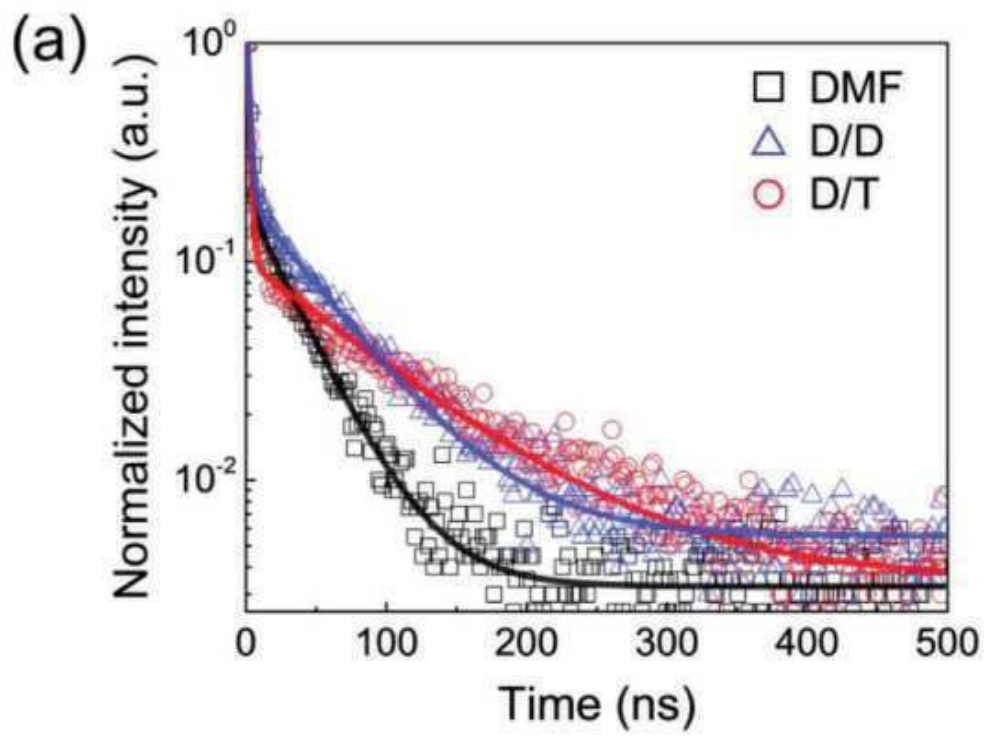
도면3b



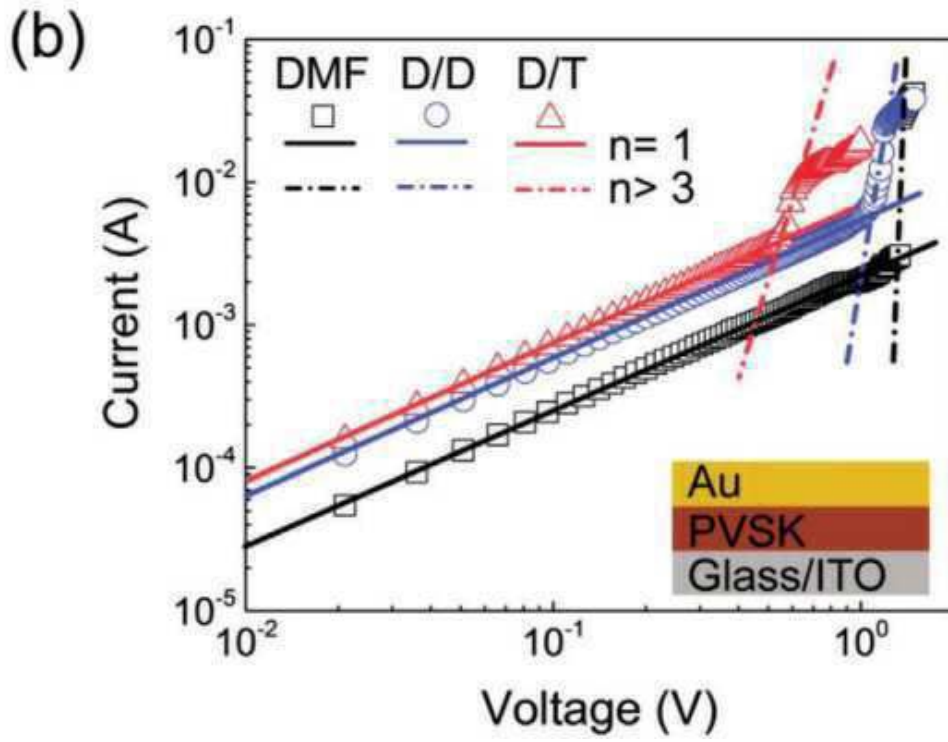
도면3c



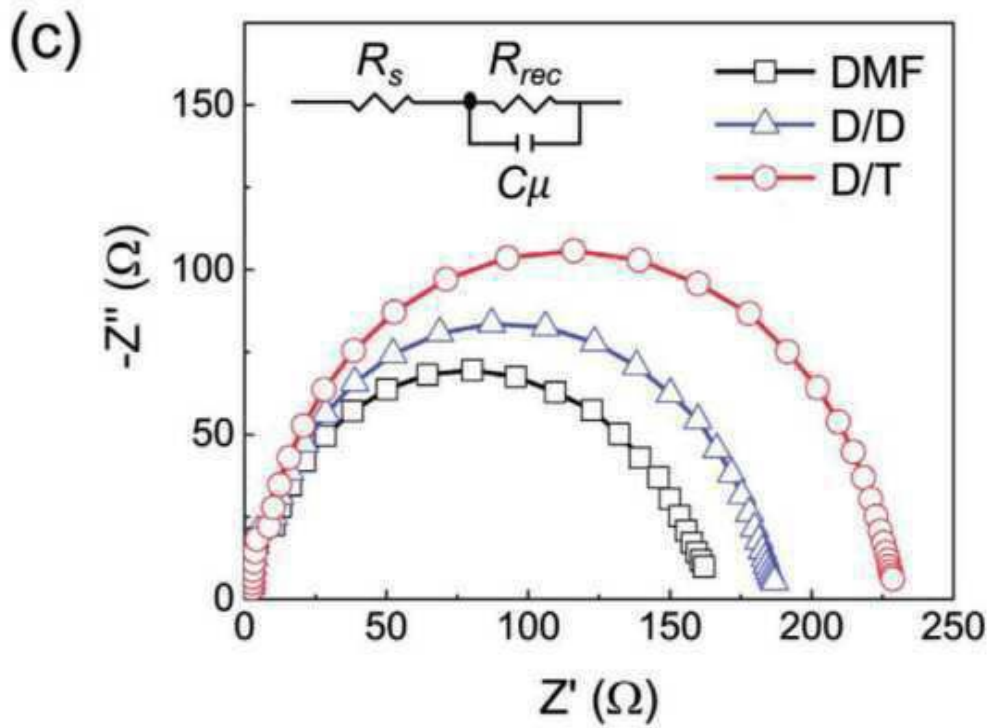
도면4a



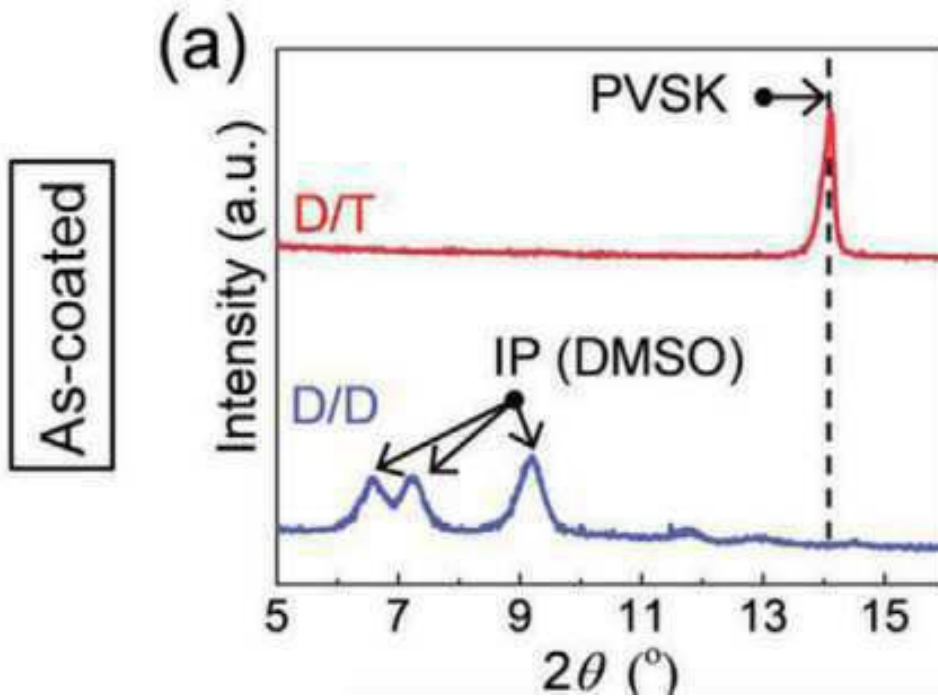
도면4b



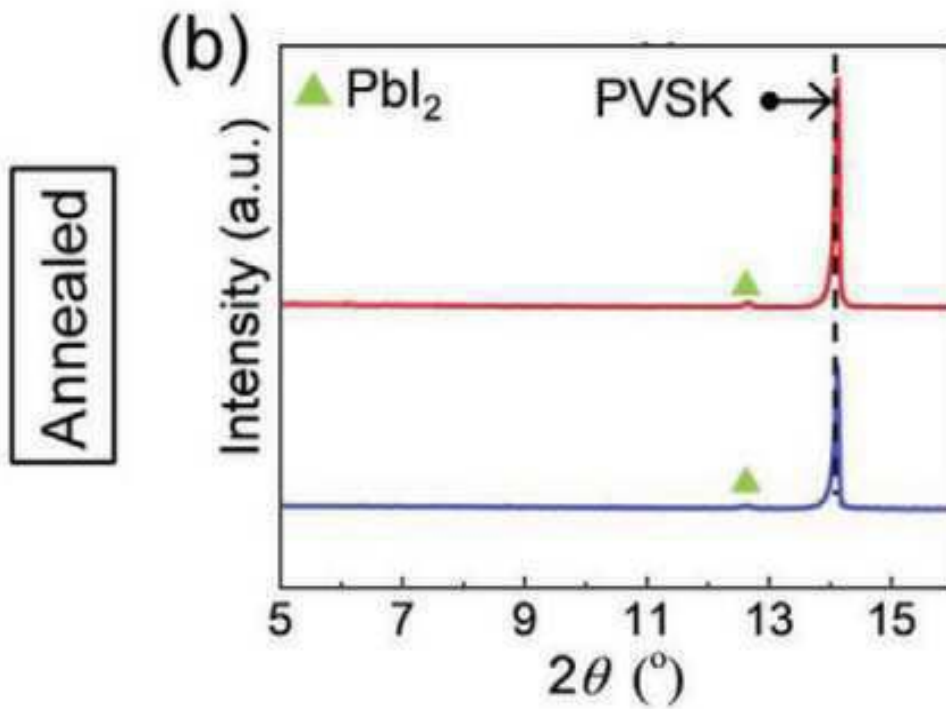
도면4c



도면5a



도면5b



도면5c

