



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0102484
(43) 공개일자 2024년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/15 (2023.01) H10K 30/30 (2023.01)
H10K 30/50 (2023.01) H10K 30/82 (2023.01)
H10K 30/85 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)
H10K 71/13 (2023.01) H10K 85/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/151 (2023.02)
H10K 30/30 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0184554

(22) 출원일자 2022년12월26일

심사청구일자 2022년12월26일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

박성흠

부산광역시 남구 수영로 135, 118동 2703호(대연동, 대연롯데캐슬레전드)

이부창

부산광역시 남구 유엔로157번나길 77, 302호(대연동, 솔파크)

김단비

부산광역시 남구 수영로298번길 39-17, 1202호(대연동, 대박갤러리)

(74) 대리인

김정수

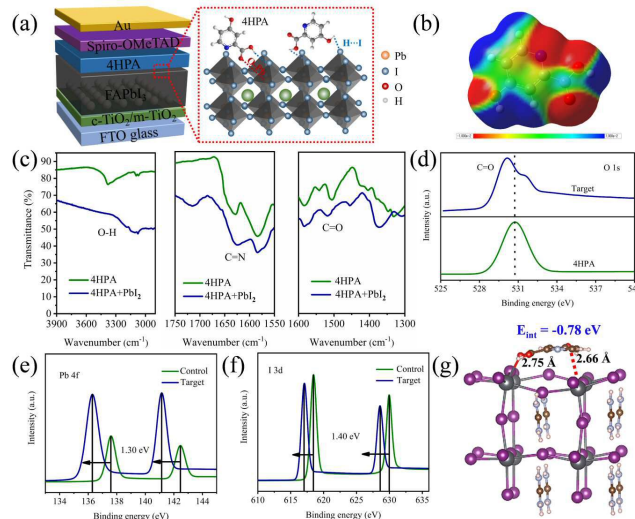
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 표면 결합이 부동태화된 페로브스카이트 박막 및 이를 포함하는 광전자 소자

(57) 요약

본 발명은 표면의 전부 또는 일부에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)이 리간드로서 결합되어 박막 표면의 결합이 부동태화된 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 페로브스카이트 박막, 상기 박막의 제조방법, 상기 박막을 포함하는 소자 및 상기 소자의 제조방법에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/82 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 71/13 (2023.02)
H10K 85/626 (2023.02)
H10K 85/633 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711160363
과제번호	2022H1D3A3A01077343
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	해외 연구인력교류
연구과제명	페로브스카이트 기반의 차세대 반도체 · 디스플레이 연구 및 우수인력 양성
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.04.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711158057
과제번호	2021M3H4A1A02057007
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	고색재현성 페로브스카이트 나노결정 기반의 발광 소자 개발 및 특성 분석 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

표면의 전부 또는 일부에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)이 결합된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 1 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 페로브스카이트 박막:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



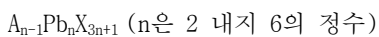
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 1 내지 6에서,

A는 유기 암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 이들의 유도체를 포함하며,

B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄, 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하며,

X는 할로젠 이온 또는 서로 다른 할로젠 이온의 조합을 포함함).

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 할라이드 페로브스카이트는 포름아미디늄 요오드화납(formamidinium lead iodide, FAPbI₃)이며,

4-히드록시피콜린산의 카보닐기(C=O)는 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 납 이온(Pb²⁺)과 배위 결합을 형성

하고, 4-히드록시피콜린산의 하이드록실기(-OH)는 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 요오드 이온(I^-)과 수소 결합을 형성함으로써 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 결합을 부동태화(passivation)하는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 페로브스카이트 박막.

청구항 4

(a) 기재 상에 금속 할라이드 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 및
(b) 상기 금속 할라이드 페로브스카이트층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅하는 단계;를 포함하는,
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 단계 (b)는,
스핀 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 따라 수행하는 것을 특징으로 하는,
금속 할라이드 페로브스카이트 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 활성층으로 포함하는 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,
기관;
상기 기관 상에 배치되는 제1 전극;
상기 제1 전극 상에 배치되는 제1 전하 수송층;
상기 제1 전하 수송층 상에 배치되며, 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막으로 이루어진 활성층;
상기 활성층 상에 배치되는 제2 전하 수송층; 및
상기 제2 전하 수송층 상에 배치되는 제2 전극;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,
기관;
상기 기관 상에 배치되는 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치되는 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 배치되며, 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막으로 이루어진 광활성층;

상기 광활성층 상에 배치되는 정공 수송층; 및

상기 정공 수송층 상에 배치되는 제2 전극;

을 포함하는 페로브스카이트 태양전지인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기판은 유리 또는 플라스틱으로 이루어진 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 전극은, ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), GZO(gallium zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZTO(zinc tin oxide), IZTO (indium zinc tin oxide) 및 IGZO(indium gallium zinc oxide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 전자 수송층은,

티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 아연(Zn) 산화물, 인듐(In) 산화물, 티타늄(Ti) 산화물, 텅스텐(W) 산화물, 니오븀(Nb) 산화물, 몰리브덴(Mo) 산화물, 마그네슘(Mg) 산화물, 지르코늄(Zr) 산화물, 바나듐(V) 산화물, 갈륨(Ga) 산화물, 알루미늄(Al) 산화물, 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체, Bathocuproine(BCP), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen), 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole(TAZ), 4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole(NTAZ), Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium(Bebq₂), polybenzimidazole(PBI), 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole(PTCBI), B3PYMPM, TPBI, 3TPYMB, BmPyPB, TmPyPB, BSFM, PO-T2T 및 PO15로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 정공 수송층은,

2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD), poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulphonate(PEDOT:PSS), poly[(9, 9-dioctyl-fluorenyl-2, 7-diyl)-co-(4, 4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)](TFB), poly(9-vinylcarbazole)(PVK), N, N, N, N', N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine(TPD), poly-TPD, 4, 4', 4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine(TCTA), N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'bis(phenyl)-9, 9-spiro-bifluorene(spiro-NPB), dipyrazino[2, 3-f:2', 3'-h]quinoxaline-2, 3, 6, 7, 10, 11-hexacarbonitrile(HATCN), 1, 1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane(TAPC), VNPB(N4,N4'-Di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine) 및 p-형 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하

는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 제2 전극은, Ag, Au, Al, Mg, Ca, Na, K, In, Y, Li, Pb 및 Cs으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 제1 전극 및 전자 수송층 사이에 배치되는 전자 주입층 및 상기 제2 전극 및 정공 수송층 사이에 배치되는 정공 주입층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 15

제8항에 있어서,

유리 기판;

상기 유리 기판 상에 배치되는 ITO 전극;

상기 ITO 전극 상에 배치되며 이산화티탄(TiO_2)을 포함하는 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 배치되며 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 포름아미디늄 요오드화납(formamidinium lead iodide, FAPbI₃) 박막을 포함하는 광활성층;

상기 광활성층 상에 배치되며 Spiro-OMeTAD를 포함하는 정공 수송층; 및

상기 정공 수송층 상에 배치되는 금(Au) 전극층;이 순차적으로 적층된 구조의 페로브스카이트 태양전지인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 16

(A) 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계;

(B) 상기 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

(C) 상기 전자 수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계;

(D) 상기 광활성층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅하는 단계;

(E) 상기 4-히드록시피콜린산이 코팅된 광활성층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

(F) 상기 정공 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하는 제8항에 기재된 소자의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 단계 (D)는,

스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 따라 수행하는 것을 특징으로 하는 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 소자, 수광 소자, 태양전지 등 각종 광전자 소자에 활성층으로 포함되는 페로브스카이트 박막 및 이를 포함하는 광전자 소자에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석 연료 에너지 고갈로 인해 깨끗하고 재생 가능한 태양광 발전 장치에 대해 관심이 높아지고 있다. 급증하는 전력변환효율로 인해 차세대 태양전지가 신재생 에너지 자원에 대한 수요를 충족시키는 대안으로 떠오르고 있다. 이러한 차세대 태양전지는 용액 기반 공정이 가능하여 대면적, 경제성, 경량성, 유연한 소자로서의 제작이 가능한 장점을 가지고 있다.

[0003] 유-무기 하이브리드 페로브스카이트는 차세대 태양전지 중에서도 단기간 내에 가장 큰 폭의 효율 향상을 보여주며 최근 10년동안 큰 주목을 받았다. 그러나, 효율을 향상시킨 엄청난 성과에도 불구하고 페로브스카이트의 불안정한 구조와 계면의 결함은 안정성 저하 및 제한된 대면적 제조공정을 야기시켜 상업화 발전을 제한시킨다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 중국 공개특허 제112071982호 (공개일 : 2020.12.11)
(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2017-0121669호 (공개일 : 2017.11.02)
(특허문헌 0003) 한국 공개특허 제10-2011-0034924호 (공개일 : 2011.04.06)

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, Nature 2013, 501, 395
(비특허문헌 0002) M. Lee Michael, J. Teuscher, T. Miyasaka, N. Murakami Takurou, J. Snaith Henry, Science 2012, 338, 643
(비특허문헌 0003) J. Chen, N.-G. Park, Advanced Materials 2019, 31, 1803019
(비특허문헌 0004) R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z.-K. Wang, J. Xue, Y. Yang, Advanced Functional Materials 2019, 29, 1808843
(비특허문헌 0005) M. Du, X. Zhu, L. Wang, H. Wang, J. Feng, X. Jiang, Y. Cao, Y. Sun, L. Duan, Y. Jiao, K. Wang, X. Ren, Z. Yan, S. Pang, S. Liu, Advanced Materials 2020, 32, 2004979

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 신규한 박막 표면 부동태화제로 표면이 개질된 페로브스카이트 박막 및 이를 포함하는 향상된 효율과 안정성을 가지는 광전자 소자의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 신규한 부동태화제(passivating agent)로 표면이 개질된 금속 할

라이드 페로브스카이트 박막으로서 박막 표면의 적어도 일부에 부동태화제로서 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)이 결합된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 제공한다.

- [0008] 이때, 상기 박막을 구성하는 금속 할라이드 페로브스카이트는 하기 화학식 1 내지 6 중 어느 하나로 표시될 수 있다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010] ABX_3
- [0011] [화학식 2]
- [0012] A_2BX_4
- [0013] [화학식 3]
- [0014] A_3BX_5
- [0015] [화학식 4]
- [0016] A_4BX_6
- [0017] [화학식 5]
- [0018] ABX_4
- [0019] [화학식 6]
- [0020] $A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6의 정수)
- [0021] (상기 화학식 1 내지 6에서,
- [0022] A는 유기 암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 이들의 유도체를 포함하며,
- [0023] B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄, 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하며,
- [0024] X는 할로겐 이온 또는 서로 다른 할로겐 이온의 조합을 포함함)
- [0025] 상기 표면 결합이 부동태화된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막의 일례로서, 금속 할라이드 페로브스카이트 박막이 포름아미디늄 요오드화납(formamidinium lead iodide, FAPbI₃)으로 이루어지며, 4-히드록시피콜린산의 카보닐기(C=O)는 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 납 이온(Pb²⁺)과 배위 결합을 형성하고, 4-히드록시피콜린산의 하이드록실기(-OH)는 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 요오드 이온(I⁻)과 수소 결합을 형성함으로써 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 결합을 부동태화(passivation)하는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 제공한다.
- [0026] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 금속 할라이드 페로브스카이트 박막의 제조방법으로서, (a) 기재 상에 금속 할라이드 페로브스카이트층을 형성하는 단계 및 (b) 상기 금속 할라이드 페로브스카이트층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅하는 단계를 포함하는, 표면 결합이 부동태화된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 이때, 상기 단계 (b)는, 스핀 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 따라 실시할 수 있다.
- [0028] 그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 활성층으로 포함하는 층을 구비한 소자를 제공한다.
- [0029] 일례로, 상기 소자는 기관, 상기 기관 상에 배치되는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 배치되는 제1 전하 수송층, 상기 제1 전하 수송층 상에 배치되며, 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금

속 할라이트 페로브스카이트 박막으로 이루어진 활성층, 상기 활성층 상에 배치되는 제2 전하 수송층, 및 상기 제2 전하 수송층 상에 배치되는 제2 전극을 포함할 수 있다.

[0030] 보다 구체적으로, 상기 소자는, 기관, 상기 기관 상에 배치되는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 배치되는 전자 수송층, 상기 전자 수송층 상에 배치되며, 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금속 할라이트 페로브스카이트 박막으로 이루어진 광활성층, 상기 광활성층 상에 배치되는 정공 수송층, 및 상기 정공 수송층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하는 페로브스카이트 태양전지일 수 있다.

[0031] 이때, 상기 기관은 유리 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있다.

[0032] 또한, 상기 제1 전극은, ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), GZO(gallium zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZTO(zinc tin oxide), IZTO (indium zinc tin oxide) 및 IGZO(indium gallium zinc oxide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 전자 수송층은, 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 아연(Zn) 산화물, 인듐(In) 산화물, 티타늄(Ti) 산화물, 텅스텐(W) 산화물, 니오븀(Nb) 산화물, 몰리브덴(Mo) 산화물, 마그네슘(Mg) 산화물, 지르코늄(Zr) 산화물, 바나듐(V) 산화물, 갈륨(Ga) 산화물, 알루미늄(Al) 산화물, 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체, Bathocuproine(BCP), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen), 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole(TAZ), 4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole(NTAZ), Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium(Bebq₂), polybenzimidazole(PBI), 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole(PTCBI), B3PYMPM, TPBI, 3TPYMB, BmPyPB, TmPyPB, BSFM, PO-T2T 및 PO15로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 정공 수송층은, 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD), poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulphonate(PEDOT:PSS), poly[(9, 9-dioctyl-fluorenyl)-2, 7-diyl)-co-(4, 4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)](TFB), poly(9-vinylcarbazole)(PVK), N, N, N, N', N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine(TPD), poly-TPD, 4, 4', 4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine(TCTA), N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-9, 9'-spiro-bifluorene(spiro-NPB), dipyrzino[2, 3-f:2', 3'-h]quinoxaline-2, 3, 6, 7, 10, 11-hexacarbonitrile(HATCN), 1, 1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane(TAPC), VNPB(N4,N4'-Di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine) 및 p-형 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 제2 전극은, Ag, Au, Al, Mg, Ca, Na, K, In, Y, Li, Pb 및 Cs으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0036] 나아가, 상기 소자는 상기 제1 전극 및 정공 수송층 사이에 배치되는 정공 주입층 및 상기 제2 전극 및 전자 수송층 사이에 배치되는 전자 주입층을 더 포함할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은 상기 페로브스카이트 태양전지의 일례로서, 유리 기관, 상기 유리 기관 상에 배치되는 ITO 전극, 상기 ITO 전극 상에 배치되며 이산화티탄(TiO₂)을 포함하는 전자 수송층, 상기 전자 수송층 상에 배치되며 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 포름아미디늄 요오드화납(formamidinium lead iodide, FAPbI₃) 박막을 포함하는 광활성층, 상기 광활성층 상에 배치되며 Spiro-OMeTAD를 포함하는 정공 수송층, 및 상기 정공 수송층 상에 배치되는 금(Au) 전극층이 순차적으로 적층된 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

[0038] 한편, 상기 소자의 제조방법은, (A) 기관 상에 제1 전극을 형성하는 단계, (B) 상기 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계, (C) 상기 전자 수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계, (D) 상기 광활성층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅하는 단계, (E) 상기 4-히드록시피콜린산이 코팅된 광활성층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계, 및 (F) 상기 정공 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함해 구성될 수 있다.

[0039] 이때, 상기 단계 (D)는, 스핀 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 따라 실시할 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 따른 4-히드록시피콜린산을 포함한 페로브스카이트 박막은 4-히드록시피콜린산의 π -공액 방향족 백본의 강한 입체 장애로 박막 표면이 강하게 부동태화되고 리간드의 강성 특성으로 특히 열적 안정성이 우수해 고온에서도 장시간 소자 특성을 유지시킬 수 있는 장점을 가진다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 4-히드록시피콜린산을 포함한 페로브스카이트 박막은 4-히드록시피콜린산의 공액 π 시스템에 의한 전자 비편재화 특성을 나타내어 소자의 안정성 향상과 동시에 소자의 효율을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1(a)는 카보닐과 Pb의 배위, 수소 원소와 요오드(I) 사이의 수소 결합 등 4HPA와 FAPbI_3 페로브스카이트 필름 사이의 상호 작용을 보여주는 모식도이고, 도 1(b) 4HPA의 EPS이며, 도 1(c)는 4HPA 분말 및 4HPA: PbI_2 블렌드의 핑거프린트 영역에서 FTIR 스펙트럼이고, 도 1(d) 내지 도 1(f) 각각은 순수한 4HPA와 4HPA 처리된 페로브스카이트 필름에 대한 O 1s, Pb 4f 및 I 3d의 XPS 스펙트럼이고, 도 1(g)는 4HPA 분자와 상호 작용하는 FAPbI_3 의 최적화된 표면 구조를 보여주는 모식도이다(FAPbI_3 와 4HPA 분자 사이의 결합 에너지 계산값 기재).

도 2는 순수 4HPA 용액과 4HPA:PbI₂ 혼합 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 3(a)는 비교예(Control) 및 실시예(Target) 각각에 따른 페로브스카이트 필름의 XRD 패턴이고, 도 3(b) 및 도 3(c)는 각각 비교예 및 실시예에 따른 페로브스카이트 필름의 SEM 이미지이고 도 3(d) 내지 도 3(e) 각각은 유리 기판에 코팅된 페로브스카이트 필름에 대한 UV-vis 흡광도, PL 및 TRPL 스펙트럼이다.

도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 비교예(Control)에 따른 페로브스카이트 필름 및 실시예(Target)에 따른 페로브스카이트 필름의 원자력 현미경(AFM) 이미지이다.

도 5(a)는 비교예(Control) 및 실시예(Target) 각각에 따른 페로브스카이트 필름의 UV 광전자 분광법(UPS) 스펙트럼이고, 도 5(b)는 비교예 및 실시예 각각에 따른 페로브스카이트 필름의 개략적인 에너지 레벨 다이어그램이며, 도 5(c)는 비교예 및 실시예 각각에 따른 PeSC에 대한 Mott-Schottky 측정 결과이며, 도 5(d)는 비교예 및 실시예 각각에 따른 디바이스의 암 상태에서의 J-V 특성을 보여주는 그래프이다(삽입도는 디바이스 구조를 나타냄).

도 6(a)는 실시예에 따른 PeSC의 단면 SEM 이미지이고, 도 6(b)는 서로 다른 스캔 방향에서 비교예 및 실시예 각각에 따른 최고 성능 디바이스(champion device)의 J-V 곡선이고, 도 6(c)는 최대 전력점(maximum power point, MPP)에서 바이어스된 비교예 및 실시예 각각에 따른 디바이스의 정상 상태 전력 출력 곡선이고, 도 6(d)는 비교예 및 실시예 각각에 따른 디바이스의 입사 광자-전자 변환 효율(IPCE) 스펙트럼 및 통합 광전류 밀도 곡선이며, 도 6(e)는 레이저 에칭한 6.0×6.0 cm 페로브스카이트 태양광 모듈의 사진이며, 도 6(f)는 상기 페로브스카이트 모듈의 J-V 곡선이다.

도 7(a) 및 도 7(b) 각각은 비교예 및 실시예의 PeSC에 대한 J_{sc} 대 광도 곡선 및 I_{0c} 대 광도 곡선이고, 도 7(c)는 비교예 및 실시예의 PeSC의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯이고(삽입도는 등가 회로도를 나타냄), 도 7(d) 내지 도 7(f)는 4HPA와 상호 작용하는 페로브스카이트의 최적화된 표면 구조의 차등 전하 밀도 분포를 보여준다(녹색과 노란색은 각각 전하 축적과 전하 고갈을 나타냄).

도 8(a)는 상온의 어두운 곳에서 습도 35%의 주변 환경 하에서 PeSC의 PCE 시간에 따른 변화를 측정한 결과이고, 도 8(b)는 열 응력(85℃) 및 N₂ 분위기 하에서 PeSC의 PCE 시간에 따른 변화를 측정한 결과이고, 도 8(c) 및 도 8(d)는 비교예 및 실시예 각각에 따른 페로브스카이트 필름 위에 있는 물과의 정적 접촉각 측정 결과이고, 도 8(e), 도 8(g), 도 8(i) 및 도 8(k) 각각은 에이징되기 전의(fresh) 실시예에 따른 페로브스카이트, 에이징되기 전의 비교예에 따른 페로브스카이트, 5분 동안 에이징된(aged) 실시예에 따른 페로브스카이트 및 5분간 에이징된 비교예에 따른 페로브스카이트의 고해상도 투과 전자 분광법(high-resolution transmission electron spectroscopy, HRTEM) 이미지이고, 도 8(f), 도 8(h), 도 8(j) 및 도 8(l)은 상기 도 8(e), 도 8(g), 도 8(i) 및 도 8(k)에 따른 페로브스카이트의 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform, FFT)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게

호릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

- [0044] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0045] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0046] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0047] 본 발명에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 박막은 표면의 전부 또는 일부에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)이 리간드로서 결합되어 박막 표면의 결합이 부동태화된 것을 특징으로 한다.
- [0048] 이때, 상기 박막은 하기 화학식 1 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 금속 할라이드 페로브스카이트로 이루어질 수 있다.
- [0049] [화학식 1]
- [0050] ABX_3
- [0051] [화학식 2]
- [0052] A_2BX_4
- [0053] [화학식 3]
- [0054] A_3BX_5
- [0055] [화학식 4]
- [0056] A_4BX_6
- [0057] [화학식 5]
- [0058] ABX_4
- [0059] [화학식 6]
- [0060] $A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6의 정수)
- [0061] 상기 화학식 1 내지 6에서, A는 유기 암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 이들의 유도체일 수 있다.
- [0062] 이때, 상기 유기 암모늄에는 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 등이 있으며(상기 n 및 x는 1 이상의 정수), 상기 유기 아미디늄은 포름아미디늄($NH_2CH=NH^+$), 아세트아미디늄($NH_2C(CH_3)=NH^{2+}$) 또는 구아미디늄($NHC(NH_2)=NH^+$)일 수 있다.
- [0063] 또한, B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 유기물, 무기물, 암모늄, 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하며,
- [0064] 또한, X는 Cl, Br, I 등의 할로젠 원소 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0065] 그리고, 상기 박막은 벌크 다결정 박막 또는 나노결정 입자로 이루어진 박막일 수 있다.
- [0066] 페로브스카이트 벌크 다결정 박막은 투명한 이온 형태의 페로브스카이트 전구체를 포함한 용액을 스핀 코팅할

때 용매가 증발되면서 결정화와 박막 코팅이 동시에 이루어지는 과정에서 형성된다.

- [0067] 반면, 페로브스카이트 나노 결정입자 박막은 콜로이드 용액 안에서 먼저 나노 스케일의 입자로 결정화시킨 후에 리간드를 사용하여 용액 속에 안정적으로 분산시킴으로써 얻어진다. 이때, 상기 페로브스카이트 나노 결정입자는 그 표면을 둘러싸는 복수의 유기 리간드를 더 포함할 수 있으며, 상기 유기 리간드는 알킬 할라이드 또는 카르복실산으로 이루어질 수 있다.
- [0068] 한편, 상기 본 발명에 따른 표면 결합이 부동태화된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막은 (a) 기재 상에 금속 할라이드 페로브스카이트층을 형성하는 단계 및 (b) 상기 금속 할라이드 페로브스카이트층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅하는 단계를 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있으며, 이때, 상기 단계 (b)는, 스핀 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 따라 이루어질 수 있다.
- [0069] 상기 본 발명에 따른 표면 결합이 부동태화된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막은, 페로브스카이트 태양전지(PSC), 페로브스카이트 발광 소자(PeLED) 등의 페로브스카이트 광전자 소자(optoelectronic device) 등 각종 소자에 활성층(active layer)으로 포함될 수 있다.
- [0070] 일례로, 상기 본 발명에 따른 표면 결합이 부동태화된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 포함하는 소자는, 기판, 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 배치되는 제1 전하 수송층, 상기 제1 전하 수송층 상에 배치되며, 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막으로 이루어진 활성층, 상기 활성층 상에 배치되는 제2 전하 수송층, 및 상기 제2 전하 수송층 상에 배치되는 제2 전극을 포함할 수 있다.
- [0071] 보다 구체적으로, 상기 소자는, 기판, 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 배치되는 전자 수송층, 상기 전자 수송층 상에 배치되며, 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막으로 이루어진 광활성층, 상기 광활성층 상에 배치되는 정공 수송층, 및 상기 정공 수송층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하는 페로브스카이트 태양전지일 수 있다.
- [0072] 이때, 상기 기판은 소자의 지지체가 되는 것으로서 투명한 소재로 구성되며, 유연성 소재 또는 경질의 소재일 수 있으며, 이러한 소재로는 광투과성인 유리 또는 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등의 고분자 소재를 들 수 있다.
- [0073] 상기 구조의 소자에서 상기 제1 전극은 전자가 드나드는 전극으로서 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금 또는 탄소계 소재로 이루어질 수 있다. 상기 전도성 금속 산화물은 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine tin oxide), AZO(aluminum zinc oxide), GZO(gallium zinc oxide), IZO(indium zinc oxide), ZTO(zinc tin oxide), IZTO (indium zinc tin oxide), IGZO(indium gallium zinc oxide) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0074] 상기 제1 전극 상에 위치하는 상기 전자 수송층은, 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 아연(Zn) 산화물, 인듐(In) 산화물, 티타늄(Ti) 산화물, 텅스텐(W) 산화물, 니오븀(Nb) 산화물, 몰리브덴(Mo) 산화물, 마그네슘(Mg) 산화물, 지르코늄(Zr) 산화물, 바나듐(V) 산화물, 갈륨(Ga) 산화물, 알루미늄(Al) 산화물, 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체, Bathocuproine(BCP), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen), 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole(TAZ), 4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole(NTAZ), Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium(Bebq₂), polybenzimidazole(PBI), 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole(PTCBI), B3PYMPM, TPBI, 3TPYMB, BmPyPB, TmPyPB, BSFM, PO-T2T 및 PO15로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 광활성층은 본 발명에 따른 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)으로 표면 개질된 금속 할라이드 페로브스카이트 박막으로 이루어진다.
- [0076] 금속 할라이드 페로브스카이트 박막이 포름아미디늄 요오드화납(formamidinium lead iodide, FAPbI₃)으로 이루어질 경우를 예로 들면, 4-히드록시피콜린산의 카보닐기(C=O)는 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 납 이온(Pb²⁺)과 배위 결합을 형성하고, 4-히드록시피콜린산의 하이드록실기(-OH)는 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 요오드 이온(I⁻)과 수소 결합을 형성해 포름아미디늄 요오드화납 박막 표면의 결합을 부동태화함으로써 소자의 효율 및 장기 안정성 개선에 기여할 수 있다.

- [0077] 상기 광활성층 상에 배치되는 정공 수송층은, 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD), poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulphonate(PEDOT:PSS), poly[(9, 9-dioctyl-fluorenyl-2, 7-diyl)-co-(4, 4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)](TFB), poly(9-vinylcarbazole)(PVK), N, N, N, N', N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine(TPD), poly-TPD, 4, 4', 4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine(TCTA), N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-9, 9'-spirobifluorene(spiro-NPB), dipyrazino[2, 3-f:2', 3'-h]quinoxaline-2, 3, 6, 7, 10, 11-hexacarbonitrile(HATCN), 1, 1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane(TAPC), VNPB(N4,N4'-Di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine) 및 p-형 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 정공 수송층 상에 형성되는 제2 전극은 정공이 드나드는 전극으로서 Ag, Au, Al, Mg, Ca, Na, K, In, Y, Li, Pb, Cs 등의 금속 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0079] 한편, 전술한 상기 소자는 상기 제1 전극과 상기 전자 수송층 사이에는 전자의 주입을 용이하게 하기 위한 전자 주입층을 더 구비할 수 있으며, 상기 제2 전극과 정공 수송층 사이에는 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 정공 주입층을 더 구비할 수 있다.
- [0080] 상기 정공 주입층은 통상적으로 사용되는 공지의 정공 수송 물질을 포함할 수 있으며, 서로 다른 정공 수송 물질을 포함하는 2개층 이상으로 이루어질 수도 있다. 또한, 상기 전자 주입층은 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, BaF₂ 등을 포함할 수 있다.
- [0081] 나아가, 상기 전자 수송층이 정공 블로킹층의 역할을 수행할 수 있고, 상기 정공 수송층이 전자 블로킹층의 역할을 수행할 수도 있으며, 필요에 따라서는 상기 페로브스카이트 활성층과 상기 전자 수송층 사이에 정공 블로킹층이 추가로 배치될 수 있으며, 상기 페로브스카이트 활성층과 상기 정공 수송층 사이에는 전자 블로킹층이 추가로 배치될 수 있다.
- [0082] 상기 정공 블로킹층은 삼중항 엑시톤 또는 정공이 제1 전극 방향으로 확산되는 것을 방지하는 역할을 하는 것으로서 공지된 정공 저지 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트라이아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, TSP01(다이페닐포스핀 옥사이드-4-(트리페닐실릴)페닐) 등을 사용할 수 있다.
- [0083] 이어서, 앞서 상세히 설명한 소자의 제조방법으로서, (A) 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계, (B) 상기 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계, (C) 상기 전자 수송층 상에 광활성층을 형성하는 단계, (D) 상기 광활성층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅하는 단계, (E) 상기 4-히드록시피콜린산이 코팅된 광활성층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계, 및 (F) 상기 정공 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 소자의 제조방법의 각 단계에 대해 설명한다.
- [0084] 먼저, 단계 (A)에서는 유리 또는 플라스틱 등으로 이루어진 기판을 준비하고, 상기 기판 상에 스퍼터링, 열 증착법, 전자빔 증착법 등의 물리적 기상 증착(PVD) 또는 화학적 기상 증착(CVD)을 통해 ITO, FTO, AZO, GZO, IZO, ZTO, IZTO 및 IGZO 등의 전도성 금속 산화물을 포함하는 제1 전극을 형성한다.
- [0085] 다음으로, 상기 단계 (B)에서는 상기 제1 전극 상에 전자 수송 특성을 가지는 물질을 포함하는 용액을 준비하고 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법을 통해 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성할 수 있다.
- [0086] 이때, 상기 전자 수송 특성을 가지는 물질은, 티타늄(Ti) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 아연(Zn) 산화물, 인듐(In) 산화물, 티타늄(Ti) 산화물, 텅스텐(W) 산화물, 니오븀(Nb) 산화물, 몰리브덴(Mo) 산화물, 마그네슘(Mg) 산화물, 지르코늄(Zr) 산화물, 바나듐(V) 산화물, 갈륨(Ga) 산화물, 알루미늄(Al) 산화물, 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체, Bathocuproine(BCP), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen), 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole(TAZ), 4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole(NTAZ), Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium(Bebq₂), polybenzimidazole(PBI), 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole(PTCBI), B3PYMPM, TPBI, 3TPYMB, BmPyPB, TmPyPB, BSFM, PO-T2T 및 PO15로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0087] 이어서, 상기 단계 (C) 및 (D)에서는 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되

는 어느 하나의 방법을 통해 상기 정공 수송층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하고, 상기 광활성층 상에 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA)를 포함하는 용액을 코팅한다. 이때, 상기 페로브스카이트는 전술한 바와 같이 ABX_3 , A_2BX_4 , A_3BX_5 , A_4BX_6 , ABX_4 , $A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6의 정수) 등의 구조를 가질 수 있다.

[0088] 다음으로, 상기 단계 (E)에서는 상기 제1 전극 상에 정공 수송 특성을 가지는 물질을 포함하는 용액을 준비하고 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 코팅, 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 전기방사로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법을 통해 제1 전극 상에 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0089] 이때, 상기 정공 수송 특성을 가지는 물질은, 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD), poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulphonate(PEDOT:PSS), poly[(9, 9-dioctyl-fluorenyl-2, 7-diyl)-co-(4, 4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)](TFB), poly(9-vinylcarbazole)(PVK), N, N, N, N', N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine(TPD), poly-TPD, 4, 4', 4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine(TCTA), N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-9, 9'-spiro-bifluorene(spiro-NPB), dipyrazino[2, 3-f:2', 3'-h]quinoxaline-2, 3, 6, 7, 10, 11-hexacarbonitrile(HATCN), 1, 1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane(TAPC), VNPB(N4,N4'-Di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl4,4'-diamine) 및 p-형 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0090] 마지막으로, 상기 단계 (F)에서 상기 전자 수송층 상에 스퍼터링, 열 증착법, 전자빔 증착법 등의 물리적 기상 증착(PVD) 또는 화학적 기상 증착(CVD)을 통해 Ag, Au, Al, Mg, Ca, Na, K, In, Y, Li, Pb, Cs 등의 금속 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 전극을 형성한다.

[0091] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 목적으로 제공되는 것이 아니다.

[0092] <실시예>

[0093] 4-히드록시피콜린산(4-Hydroxypicolinic acid, 4HPA) 리간드가 페로브스카이트의 안정성을 향상시키는 역할과 잠재력을 테스트하기 위해 이소프로필 알코올 중 4HPA 용액을 어닐링한 $FAPbI_3$ 페로브스카이트 필름 상에 스핀 코팅하여 표면 결함이 부동태화된 페로브스카이트 박막을 제조하였다.

[0094] 이하, 4HPA로 코팅하지 않은 $FAPbI_3$ 필름을 비교예(Control film)로 지칭하고, 4HPA로 코팅된 페로브스카이트 필름($FAPbI_3/4HPA$)을 실시예(target film)로 지칭한다. 다양한 농도에서 4HPA로 처리된 PeSC 효율의 통계 분석에 기초해 4HPA의 농도는 1.0 mg mL^{-1} 로 최적화되었다. 먼저, 4HPA의 프론티어 오비탈(frontier orbital)을 시각화하기 위해 밀도 함수 이론(DFT)을 기반으로 양자 화학 계산을 수행한 결과, 루이스 염기 카보닐($C=O$)의 균형 잡힌 전자 수용(electron-withdrawing) 특성으로 인해 4HPA의 HOMO와 LUMO는 전체 분자에 걸쳐 비편재화된 것으로 확인되었다. 도 1(b)에 도시한 4HPA의 정전기 전위 표면(electrostatic potential surface, EPS) 시뮬레이션 이미지는 3D 방식으로 분자의 전하 분포를 보여준다. 네거티브 ESP가 피리딘 고리에서 관찰되는 한편, 더 강한 네거티브 ESP가 카보닐기 및 2개의 하이드록실 말단기에서 발견되었고, 그에 따라 피리딘 및 카보닐기는 루이스 산과 루이스 염기 사이의 배위를 통해 $FAPbI_3$ 의 비배위 Pb^{2+} 를 패시베이션할 것으로 예상된다.

[0095] Pb와 O 또는 N의 루이스 부가 생성물(Lewis adduct)의 형성을 확인하기 위해 먼저 순수 4HPA 용액과 4HPA:PbI₂ 혼합 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정했다(도 2). 일반적으로 금속 이온과 유기 리간드 사이의 배위 결합 형성은 발색단의 공액 구조에 영향을 미쳐 흡수 피크의 이동을 일으킨다. N, N'-디메틸 포름아미드(DMF) 중 4HPA 용액은 250~400nm 영역에서 282 및 360nm에서의 두 개의 피크와 함께 광범위한 흡수를 나타낸다. DMF 중 4HPA:PbI₂ 혼합 용액은 순수 4HPA 용액에 비해 더 강력하며 청색 영역으로 천이된 흡수(471 및 353nm 각각에서 두 개의 피크)를 명백히 보여준다. 이는 PbI₂와 4HPA 사이의 수소 결합(Pb^{2+} 와 $N/C=O$, I^- 와 $-OH$)과 루이스 염기-산 상호작용 및 4HPA의 약화된 푸시-풀 효과(push-pull effect) 때문일 수 있다. 상호 작용 메커니즘을 추가로 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광(FTIR) 측정을 수행하여 4HPA 분말과 4HPA:PbI₂ 블렌드를 분석했다(도 1(c)). 순수한 4HPA 분말의 경우 $C=O$ 및 $-OH$ 결합의 대칭 신축 진동(symmetric stretching vibration)이 1506

및 3380 cm^{-1} 에서 관찰된다. 4HPA가 PbI_2 와 혼합될 때, $-\text{OH}$ 결합의 대칭 신축 진동으로부터의 밴드는 넓어지고 약해지며(271 cm^{-1} 이동), C=O 기의 진동 신호는 더 높은 파수로 13 cm^{-1} 이동하여 고체 상태에서 4HPA와 PbI_2 사이의 상호 작용(배위 공유 결합 및 수소 결합)을 뚜렷하게 보여준다. 실질적으로 변화된 $-\text{OH}$ 진동 신호는 루이스 염기-산 상호작용을 형성하는데 있어서 $-\text{OH}$ 기의 두드러진 역할을 시사한다. 4HPA: PbI_2 의 C=O 기의 진동 밴드의 현저한 이동은 4HPA의 푸시-풀 구조($-\text{OH} \rightarrow \text{C=O}$)가 C=O 와 Pb^{2+} 의 배위를 촉진한다는 것을 의미한다. 4HPA가 도입된 페로브스카이트 필름에서는 $-\text{OH}$ 기가 요오드화물 음이온과 수소 결합을 형성해 C=O 기가 안티 사이트 Pb^{2+} 결합과 결합하는 것을 돕는 것으로 추정할 수 있다. 이에 비해 4HPA를 PbI_2 와 혼합한 후 C=N 기의 진동 신호는 미미하게 이동하여 C=N 과 PbI_2 사이의 약한 상호 작용을 확인시켜준다.

[0096] X선 광전자 분광법(XPS) 측정을 통해 4HPA와 페로브스카이트의 전자적 상호작용을 추가로 확인했다. 4HPA 분자에 있어서 0 1s 의 특성 피크는 530.75 eV 의 결합 에너지에서 나타난다(도 1(d)). 4HPA가 페로브스카이트 필름에 코팅되면 피크가 530.16 eV 로 이동하는데, 이는 루이스 염기인 C=O 가 배위되지 않은 Pb^{2+} 이온과 강하게 결합하여 루이스 부가 생성물을 형성하고 이온의 활성화 에너지를 증가시켜 이온 이동을 감소시킨다는 것을 의미한다. 이는 -0.78 eV 의 상호작용 에너지를 갖는 안정한 흡착 구조를 확인하는 DFT 계산에 의해서도 확인되었다(도 1(g)). 여기서 리간드의 카보닐기로부터의 산소는 표면에서 비배위 Pb^{2+} 에 결합하고, 인접한 표면 요오드화물과 수산기에 의해 수소 결합이 형성된다. $-\text{OH}$ 는 I^- 와 분자 간 수소결합을 형성하여 결정화 속도를 늦추고 I^- 이온을 고정시키며 금속 이온의 확산을 억제하여 소자의 안정성을 더욱 향상시킨다. 또한, 0.40 eV 이상에서 N 1s 피크가 낮은 결합 에너지 쪽으로 현저히 이동하는 것이 관찰되었다. 4HPA 분자는 전자가 풍부해 고립 전자쌍 배위하는 N 원자를 포함한다. 정전기 인력으로 인해 이러한 고립 전자쌍은 금속의 양전하와 배위 공유 결합을 형성하고 피리딘 분자에서 상기 양전하를 비편재화한다. 페로브스카이트와 루이스 염기 사이의 전하 이동은 결합 에너지의 이동을 유도할 것으로 예상된다. 도 1(e)와 도 1(f)에서 볼 수 있듯이 실시예에 따른 필름은 Pb ($\text{Pb 4f}_{7/2}$, $\text{Pb 4f}_{5/2}$)와 I ($\text{I 3d}_{5/2}$, $\text{I 3d}_{3/2}$)의 결합 에너지가 비교예에 따른 필름(Pb 4f 및 I 3d 각각에 대해 1.30 및 1.40 eV)보다 낮은 위치로 이동한 것으로 나타났다. Pb 와 I 의 결합 에너지가 작아지는 것은 Pb 와 I 와 결합하는 4HPA에 의한 것일 수 있으며, 이는 Pb 와 I 사이의 상호작용도 약화시킨다. 한편, 핵생성 활성화 에너지가 증가하고, 비배위 납 및 할로젠 결합이 패시베이션되어 페로브스카이트 필름의 결정 품질이 향상된다.

[0097] FAPbI_3 결정화에 대한 4HPA의 효과를 조사하기 위해 X선 회절(XRD) 분석을 실시했다. XRD 패턴에서 약 14° 와 28° 에서의 두 개의 주요 피크가 α 상 FAPbI_3 의 (100) 및 (200) 결정면에 대응한다. 비교예에 따른 페로브스카이트 필름(control film)에서는 α 상 페로브스카이트에 해당하는 피크가 우세하지만 11.4° 에서 δ 상 FAPbI_3 피크와 수많은 미지의 회절 피크가 존재한다(도 3(a)). 실시예에 따른 페로브스카이트 필름(target film)의 경우, δ 상 FAPbI_3 (비페로브스카이트 상)에 해당하는 특성 피크가 4HPA 처리에 의해 크게 감소했으며, (100) 및 (200)에 대응하는 피크의 회절 강도가 증가했다. 이러한 결과는 4HPA와 PbI_2 의 상호작용이 페로브스카이트 층의 재구성을 촉진하고 δ 상 FAPbI_3 의 형성을 효과적으로 억제함을 확인시켜준다. 또한, 낮은 각도 영역에서 피크가 발견되지 않아 표면 개질이 2D 페로브스카이트 형성과 관련이 없음을 나타낸다. 페로브스카이트 필름의 형태에 대한 4HPA의 영향은 도 3(b) 및 도 3(c)에 도시한 바와 같이 평면도(top-view) 주사 전자 현미경(SEM) 분석을 통해 살펴보았다. 4HPA에만 존재하는 0 를 포함한 모든 관련 원소가 균일하게 분포되어 있는 것으로 확인되었으며, 이는 4HPA: PbI_2 착물(complex)이 페로브스카이트 박막에 균일하게 덮여 있음을 시사한다. 4HPA 처리를 하지 않은 비교예에 따른 필름의 경우 FAPbI_3 필름 표면에 뚜렷한 입계가 존재한다. 필름을 4HPA로 처리한 경우에는 필름 표면에 적층 층(stacking layer)과 함께 조밀한 형태가 관찰된다. 한편, 표면 페로브스카이트의 입계는 표면에 고정된 4HPA에 의해 흐릿해진다. 도 4에 도시한 원자력 현미경(AFM)으로 페로브스카이트 필름의 표면 거칠기를 비교한 결과에 따르면, 실시예에 따른 페로브스카이트 필름의 제곱평균제곱근(RMS)은 59.1 nm 으로서 76.1 nm 인 제어 필름과 비교하여 더 작은 조도를 나타냈다. 페로브스카이트 필름의 표면이 매끄러우면 필름 위에 보다 균일한 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있어 캐리어 추출이 용이하고 계면에서 전하 재결합을 억제할 수 있다.

[0098] 페로브스카이트 필름의 전하 추출 촉진 및 전하 재결합 억제를 확인하기 위해 페로브스카이트 필름의 광학적 특성을 조사하였다. 도 3(d)에 도시된 바와 같이 4HPA 처리로 페로브스카이트 필름의 흡수 계수(absorption

coefficient)가 증가했다. 또한, 유리 기판에 코팅된 페로브스카이트 필름의 정상 상태 광발광(PL) 스펙트럼을 조사했다. 도 5(e)에서 볼 수 있듯이 비교예에 따른 FAPbI₃ 필름에 비해 실시예에 따른 필름의 PL 강도가 명백히 증가했으며, 이는 표면 전하 트랩이 효과적으로 감소되어 비방사 재결합이 억제되었음을 나타낸다. 또한, 향상된 PL 수명의 원인을 밝히기 위해 시분해 광발광(time-resolved photoluminescence, TRPL) 측정을 실시했다. 도 3(f)에서 볼 수 있듯이 실시예에 따른 페로브스카이트의 연장된 TRPL 수명은 4HPA 처리에 의해 페로브스카이트 필름의 결함을 효과적으로 패시베이션할 수 있으며, 그에 따라 비방사 재결합 손실이 감소하고 전하 캐리어 수송을 촉진시켜 개방 회로 전압(V_{oc})과 충전 계수(FF)를 모두 증가시킨다.

[0099]

4HPA가 페로브스카이트의 전자적 특성에 미치는 영향을 밝히기 위해 UV 광전자 분광법(UV photoelectron spectroscopy, UPS)을 실시했다. 도 5(a)에서와 같이 비교예에 따른 필름 및 실시예에 따른 필름의 일함수는 2차 전자 컷오프(secondary electron cut-off)로부터 4.36 eV 및 4.21 eV로 각각 결정되었으며, 이들의 가전자대 최대값은 각각 5.56 및 5.46 eV에서 결정되었다. UPS 및 T_{auc} 플롯을 기반으로 한 필름의 에너지 준위 다이어그램은 도 5(b)에 도시했다. 4HPA를 이용한 후처리에 의해 페로브스카이트의 가전자대와 전도대 엇지가 위쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이와 같이 최적화된 에너지 준위 정렬은 페로브스카이트 층에서 HTL로 광 생성된 정공을 보다 적은 에너지 손실로 추출할 수 있을 뿐만 아니라 계면에서 전자를 되돌릴 수 있다. 따라서, 4HPA 처리된 필름으로 만든 PeSC는 더 높은 V_{oc} 를 가질 것으로 예상된다. 이러한 아이디어를 테스트하기 위해 도 5(c)에서와 같이 커패시턴스-전압 측정을 통해 해당 디바이스의 C^{-2} 대 V 특성을 얻었다. 빌트인 전압(V_{bi})은 비교예에 따른 디바이스에 대해서는 0.94 V, 실시예에 따른 디바이스에 대해서는 1.02V로 추정된다. 4HPA로 처리된 디바이스에서 가장 큰 V_{bi} 는 일반적으로 가장 높은 V_{oc} 와 관련이 있다. 다음으로, 비교예에 따른 디바이스와 4HPA 처리 디바이스에 대해 암 상태에서 공간 전하 제한 전류(SCLC)를 측정했다. 결함 밀도는 식 $N_0 = (2 \epsilon \epsilon_0 V_{TFL}) / (eL^2)$ 에 따라 계산했는데, 상기 식에서 e 는 기본 전하(elementary charge), L 은 페로브스카이트 필름의 두께(500nm), ϵ_0 은 진공에서의 유전율($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), ϵ 는 FAPbI₃의 비유전율(46.9)이다. 도 5(d)에 도시된 바와 같이 실시예에 따른 디바이스에 대해 결정된 V_{TFL} 값은 비교예에 따른 디바이스의 0.24V에서 0.13V로 감소하여 실시예에 따른 디바이스의 전자 결함 밀도 N_0 는 $2.70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 로 계산되었으며, 비교예에 따른 디바이스의 전자 결함 밀도는 $4.98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 로 계산되었다. 비교예에 따른 필름에 비해 4HPA 처리 필름의 결함 상태 밀도가 감소한 것은, 4HPA 패시베이션에 의해 배위되지 않은 이온(Pb^{2+} 및 I^-)의 고정 및 그로 인한 이온 이동의 방해에 따른 것으로 볼 수 있다. 낮은 결함 밀도는 안정적인 장치 출력과 히스테리시스 억제에 유리하다. 또한, 필름의 결함은 주로 결정립계에 위치하므로 4HPA 처리 중에 리간드가 표면을 효과적으로 덮고 결정립계에 침지되므로 디바이스의 V_{oc} 가 증가한다.

[0100]

PeSC의 광전지 특성에 대한 4HPA의 영향을 추가로 평가하기 위해 FTO/TiO₂/perovskite/4HPA/Spiro-OMeTDA/Au의 적층 구조를 가진 디바이스를 준비했다(도 6(a)). 다양한 농도의 4HPA로 처리된 디바이스의 성능에 대한 통계 분석에 기초해 최적의 장치 성능은 1.0 mg mL⁻¹의 4HPA로 처리한 디바이스에서 얻어졌다. 비교예에 따른 디바이스의 평균 단락 전류 밀도(J_{sc}) $23.69 \pm 0.43 \text{ mA/cm}^2$, 평균 개방 회로 전압(V_{oc}) $1.04 \pm 0.04 \text{ V}$, 평균 충전 계수(FF) $74.84 \pm 1.83\%$, 평균 PCE는 $18.44 \pm 0.77\%$ 이었다. 이와 대비해 1.0 mg mL⁻¹의 4HPA로 개질된 디바이스는 평균 J_{sc} $24.41 \pm 0.22 \text{ mA/cm}^2$, 평균 V_{oc} $1.16 \pm 0.02 \text{ V}$, 평균 FF $79.18 \pm 1.42\%$ 및 평균 PCE $22.42 \pm 0.43\%$ 를 나타내어 J_{sc} 가 약간 개선되면서 V_{oc} 및 FF는 크게 증가한 것으로 나타났다. 이는 페로브스카이트 필름의 표면 및 결정립계에서의 결함에 대한 4HPA 분자의 효과적인 패시베이션 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0101]

4HPA로 개질된 실시예에 따른 PeSC와 비교예에 따른 PeSC 각각에서 최고 성능을 보여주는 $J-V$ 곡선은 도 6(b)에 도시했으며, 관련 광전지 파라미터는 아래 표 1에 요약했다. 비교예에 따른 디바이스는 역방향 스캔에서 PCE 19.23% (J_{sc} 24.05 mA/cm^2 , V_{oc} 1.06 V, FF 75.21%), 순방향 스캔에서 PCE 18.26% (J_{sc} 23.79 mA/cm^2 , V_{oc} 1.06 V, FF 72.24%)의 합리적인 챔피언 PCE를 제공했다. 실시예에 따른 디바이스는 역방향 스캔에서 22.77%의 상당히 향상된 PCE (J_{sc} 24.52 mA/cm^2 , V_{oc} 1.16V, FF 80.31%), 순방향 스캔에서 22.64%의 PCE (J_{sc} 24.47 mA/cm^2 , V_{oc} 1.16 V, FF 79.74%)를 나타냈다. 또한, 비교예에 따른 디바이스의 히스테리시스 지수(hysteresis

index HI)는 5.04%인 반면 실시예에 따른 디바이스의 HI는 0.57%이었으며, 이는 실시예에 따른 디바이스에서 보다 효율적인 완화된 트랩 상태 및 이온 이동이 일어남을 의미한다.

[표 1] 실시예 및 비교예 각각에 따른 최고 성능 장치(champion device)의 $J-V$ 곡선에서 얻은 광전지 파라미터

Device	Scan direction	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	HI [a] (%)
비교예 (Control)	Reverse	24.05	1.06	75.21	19.23	5.04
	Forward	23.79	1.06	72.24	18.26	
실시예 (Target)	Reverse	24.52	1.16	80.31	22.77	0.57
	Forward	24.47	1.16	79.74	22.64	

[a] Hysteresis index (HI) = $(PCE_{reverse} - PCE_{forward}) / PCE_{reverse}$.

도 6(c)는 최대 전력점(maximum power point, MPP)에서 비교예에 따른 PeSC(0.95V) 및 실시예에 따른 PeSC(1.01V)에 대한 200초 동안의 정상 상태 전력 출력을 보여준다. 비교예 및 실시예에 따른 PeSC 모두 신속하게 응답했으며 전류 밀도는 각각 23.4 및 24.3 mA/cm²로 유지되어 $J-V$ 성능의 정확성을 확인할 수 있었다. 특히 주목해야 할 점은 MPP에서 비교예에 따른 디바이스의 전류 밀도는 시간이 증가함에 따라 23.4에서 21.8 mA/cm²로 감소하는 반면 실시예에 따른 디바이스는 23.5 mA/cm² 전류 밀도를 유지하고 21.6%의 고정된 값으로 안정적인 출력을 유지해 개질된 디바이스의 뛰어난 작동 안정성을 보여줬다. 한편, 대응하는 입사 광자-전자 변환 효율(incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) 스펙트럼은 통합 J_{sc} 값이 스캔 J_{sc} 값과 일치함을 보여준다(도 6(d)).

총 면적이 36.00 cm²인 페로브스카이트 태양광 모듈을 제작하여 4HPA에 의한 표면 패시베이션의 확장성을 추가로 평가했다(도 6(e)). 4HPA 패시베이션 기반의 페로브스카이트 태양광 모듈은 8.55V의 V_{oc} , 2.99 mA/cm²의 J_{sc} , 75.05%의 FF 및 19.26%의 PCE를 나타낸 반면, 비교예에 따른 모듈의 PCE는 V_{oc} 8.52V, J_{sc} 2.99 mA/cm² 및 FF 70.21%에서 17.89%에 불과했다(도 6(f)). 4HPA 패시베이션 모듈은 높은 성능은 페로브스카이트 층의 우수한 균일성, 트랩 밀도 감소 및 계면 재결합 억제에서 비롯된다.

트랩 보조 비방사 재결합(trap-assisted non-radiative recombination) 및 2분자 방사 재결합(bimolecular radiative recombination)을 추정하기 위해, 규정된(regulated) 광 강도(I) 하에서 비교예 및 실시예 각각에 따른 PeSC의 J_{sc} 및 V_{oc} 를 측정하였다. J_{sc} 와 I 사이의 관계는 멱법칙(power law) $J_{sc} \propto I^{\alpha}$ 를 따르며, 여기서 α 는 이분자 재결합 정도에 따라 달라지는 인자이다. 도 7(a)에서 볼 수 있듯이 디바이스들은 1에 대단히 가까운 유사한 α 값을 나타내며 이는 고품질 페로브스카이트를 포함함에 따라 2분자 재결합이 그다지 중요하지 않음을 의미한다. 또한, V_{oc} 는 다음 식에 따라 광 강도의 대수와 선형 상관관계를 가져야 한다.

$$V_{oc} \propto n \left(\frac{k_B T}{e} \right) \log_{10} I + \text{constant}$$

상기 식에서, k_B 는 볼츠만 상수, n 은 이상 계수(ideality factor), T 는 열역학적 온도, e 는 기본 전하(elementary charge)이다. $k_B T/e$ 에서 기울기의 편차는 트랩 보조 재결합(trap-assisted recombination)에 할당된다. 도 7b에 도시된 것처럼 실시예에 따른 디바이스의 기울기는 1.28 $k_B T/e$ 로서 비교예에 따른 디바이스의 기울기 1.46 $k_B T/e$ 에 비해 더 작은 기울기를 가져 4HPA가 트랩 보조 재결합을 효과적으로 억제할 수 있음을 추가적으로 입증한다. 억제된 트랩 보조 재결합과 2분자 재결합 모두 4HPA가 표면 결함을 패시베이션하고 계면 전하 이동을 가속화시킴으로써 에너지 손실을 줄이고 PeSC의 광전지 성능을 향상시킨다는 것을 입증한다.

도 7(c)는 암 조건(dark condition)에서 실시한 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 보여준다. 실시예에 따른 디바이스는 결합된 4HPA에 의해 향상된 계면 전하 이동으로 인해 비교예에 따른 장치에 비해 전하 이동 저항(R_{ct})이 더 작아 FF가 개선되고, 감소된 결함 밀도에 의해 반영되는 바와 같이 전하 재결합이 상당히 억제되어 4HPA 처리 후에 재결합 저항(R_{rc})은 상당히 증가해 V_{oc} 가 더 커진다. 원자 스케일에서 계면 전하 이동에 대한 4HPA의 영향에 대한 깊은 통찰력

을 얻기 위해 이론적 계산을 추가로 실시했다. 전하 밀도 차이는 도 7(d) 내지 도 7(f)에 도시되어 있다. 나와 있습니다. O-Pb 배위 결합이 형성되면 Pb 원자는 4HPA로부터 0.126 e를 얻고, 이들 전자는 불포화 Pb^{2+} 의 양전하를 중화하여 전하 재결합을 효과적으로 억제한다.

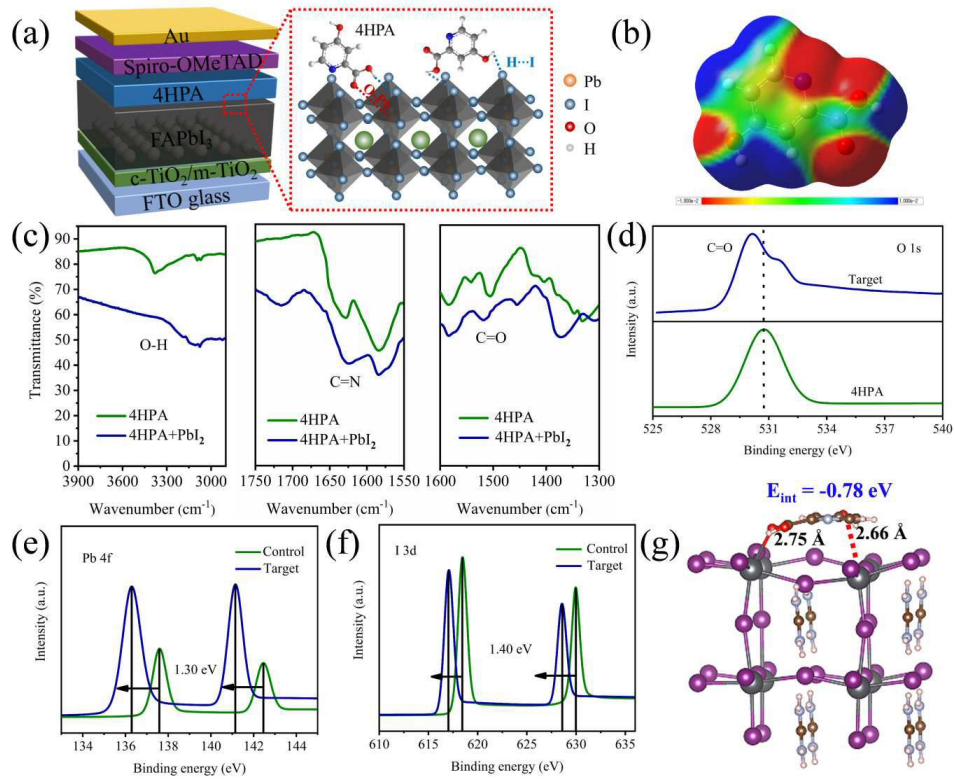
[0110] FAPbI₃ 페로브스카이트가 주변 조건(ambient condition) 하에서 α-FAPbI₃에서 δ-FAPbI₃로 자발적 상전이할 수 있다는 점을 고려해 4HPA 처리에 따른 다양한 FAPbI₃ 디바이스의 안정성을 평가했다. 4HPA로 페로브스카이트를 후처리하면 FAPbI₃ 페로브스카이트 분해 부위의 패시베이션과 4HPA의 소수성 방향족 고리의 내습성으로 인해 α 상을 매우 안정화시킨다. 도 8(a)에서 볼 수 있듯이 봉지하지 않은(unencapsulated) FAPbI₃ 디바이스의 수분 안정성은 4HPA 패시베이션 후에 극적으로 향상되어 RH 25 ± 5% 조건에서 2,000시간 이상 초기효율의 90% 이상 유지하는 반면, 비교예에 따른 디바이스의 효율은 동일한 조건 하에서 초기효율의 70% 미만으로 감소한다. FAPbI₃ 페로브스카이트 필름을 4HPA로 후처리하면 소수성 벤젠 고리로 인해 접촉각이 70.6° (도 8(c))에서 82.0° (도 8(d))로 상승하여 4HPA가 수분 침투에 대한 저항성을 향상시키고 더 나은 안정성을 가져올 수 있다.

[0111] 나아가, 질소 분위기 및 85℃에서 봉지화하지 않은 PeSC의 열 안정성을 조사했다. 실시예에 따른 디바이스는 1,000시간 후 원래 PCE의 85%를 보존하는 우수한 열 안정성을 보여준 반면, 비교예에 따른 디바이스는 600시간 후 원래 PCE의 49%만 유지했는데, 이는 고온에서 4HPA로 처리하지 않은 FAPbI₃의 이온 이동 및 상 불안정성 때문일 수 있다. 결정립계는 원자와 이온의 빠른 확산을 위한 경로를 제공할 수 있으며 열 응력에 민감하다. 따라서, 페로브스카이트 열화는 대부분 결정립계를 따라 발생한다. 4HPA에 의한 결정립계의 결합 패시베이션은 확산을 억제하고 열 안정성을 향상시킬 수 있다. 페로브스카이트의 상전이에 대한 4HPA의 영향을 살펴보기 위해 고해상도 투과 전자 분광법(high-resolution transmission electron spectroscopy, HRTEM)을 수행했다. HRTEM 기기의 전자빔(E-beam)을 열 에너지원으로 활용했다. 도 8(e) 내지 도 8(h)는 HRTEM 이미지와 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트 회절 패턴에 대응하는 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform, FFT)을 보여준다. 다양한 결정학적 배향을 가진 FAPbI₃ 층들이 두 샘플 모두에서 관찰되었다. FAPbI₃의 (110) 회절과 잘 일치하는 면간 간격이 6.3Å인 대표적인 스폿 회절(노란색 원)이 도 8(f) 및 도 8(h)에 도시되어 있다. 5분 동안 E-빔에 노출된 후 샘플의 환경 온도는 약 130℃로 상승했다. 도 8(i) 내지 도 8(l)은 에이징한(aged) 실시예 및 비교예에 따른 페로브스카이트의 HRTEM 이미지와 이에 해당하는 회절 패턴의 FFT를 나타낸다. 실시예에 따른 페로브스카이트의 (100) 회절 반점의 강도가 약해졌지만 새로운 회절 피크는 나타나지 않았다. 그러나, 비교예에 따른 페로브스카이트 샘플에서는 3.89 nm⁻¹ (2.9 Å)에서 FFT에 나타나는 새로운 회절 반점이 있는 FAPbI₃ 층이 관찰되었다. 이러한 형태학적 특성은 이 영역에서 일부 결정화된 페로브스카이트 상이 석출된 육방정 PbI₂ 입자와 함께 비정질상으로 전이되었음을 시사하며, 이는 페로브스카이트의 열에 의한 열화가 종종 페로브스카이트 필름 성장의 역과정(reverse process)으로 여겨진다는 이전 연구와 일치한다. 따라서, 4HPA가 페로브스카이트와 상호 작용하여 페로브스카이트의 분해 활성화 에너지를 증가시키는 분자 잠금 장치(molecular lock)로서 역할을 수행해 페로브스카이트의 비정질화된 상을 고정시켜 고온에 노출될 때 페로브스카이트의 열화를 방지할 것으로 기대된다.

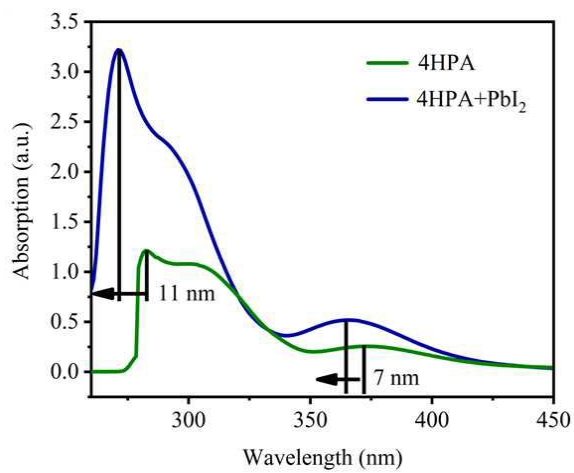
[0112] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

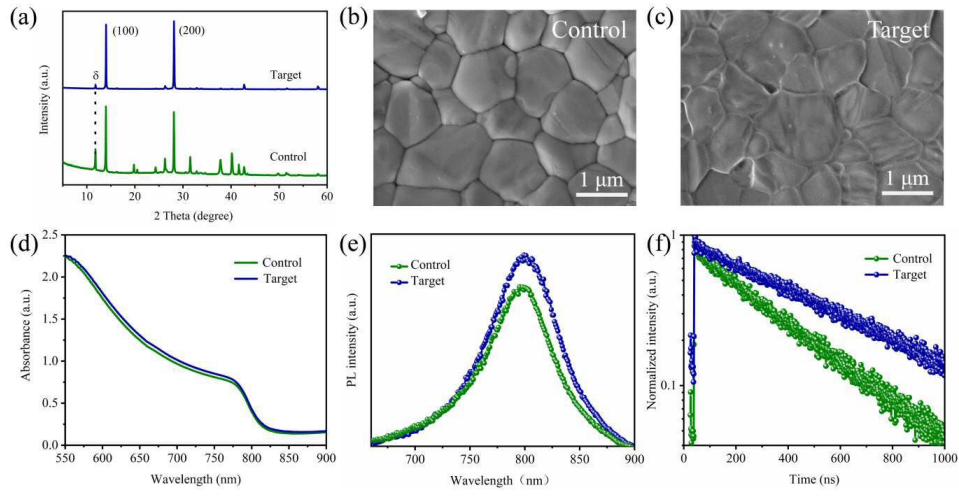
도면1



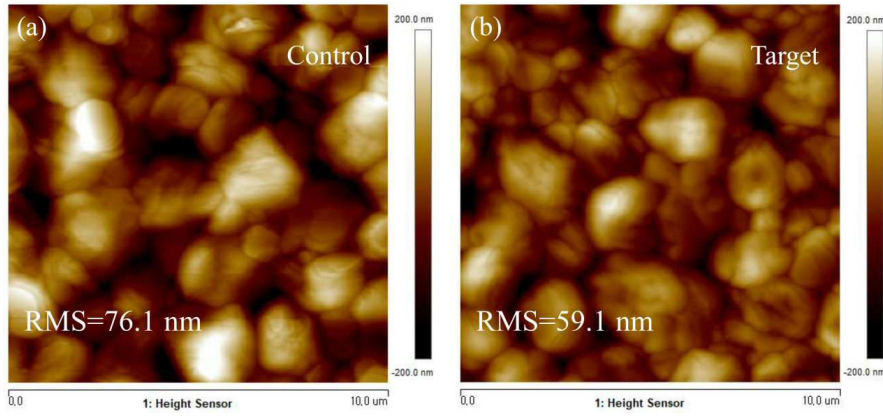
도면2



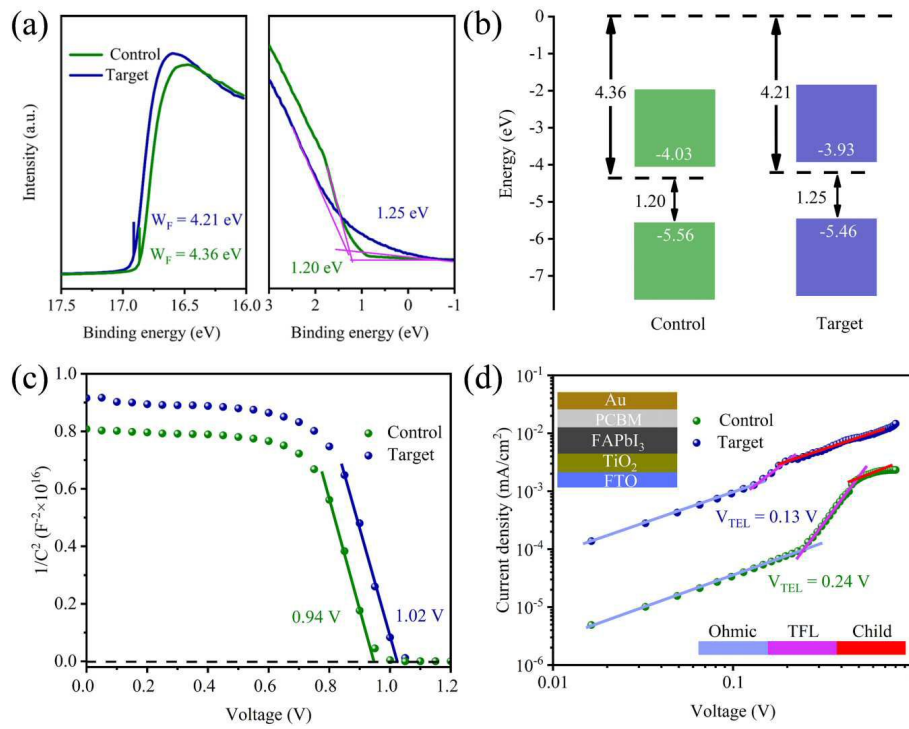
도면3



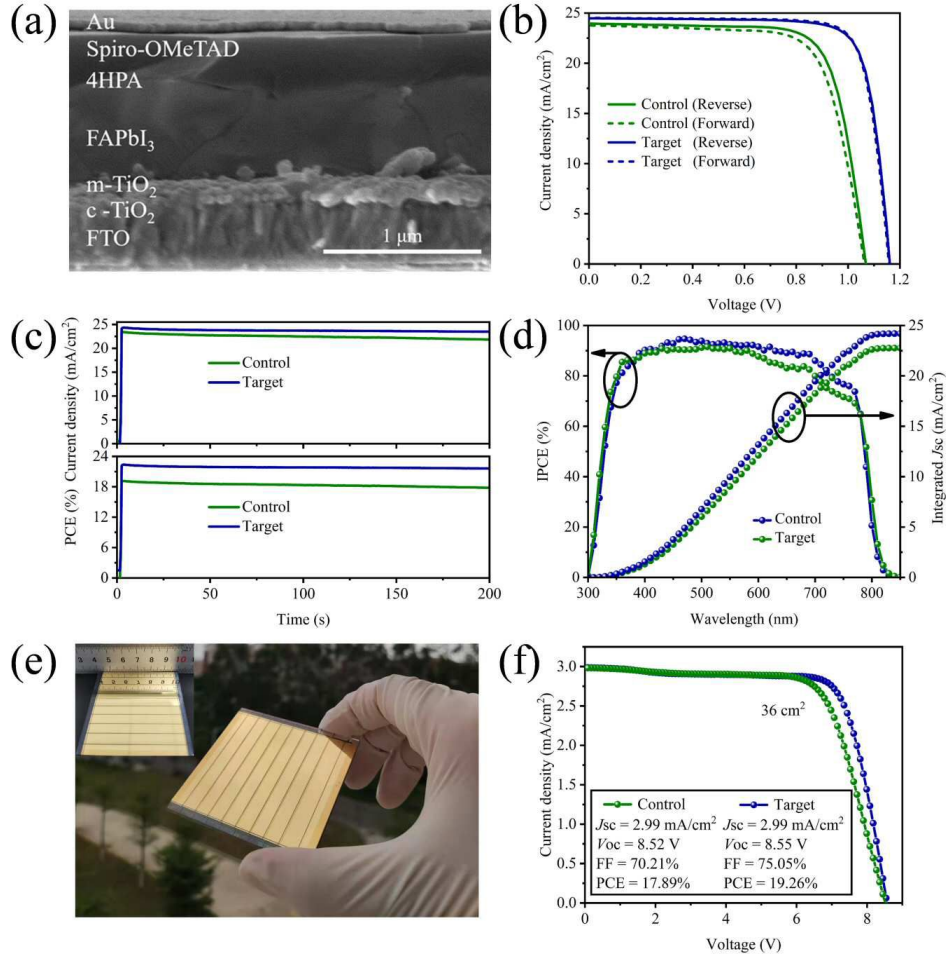
도면4



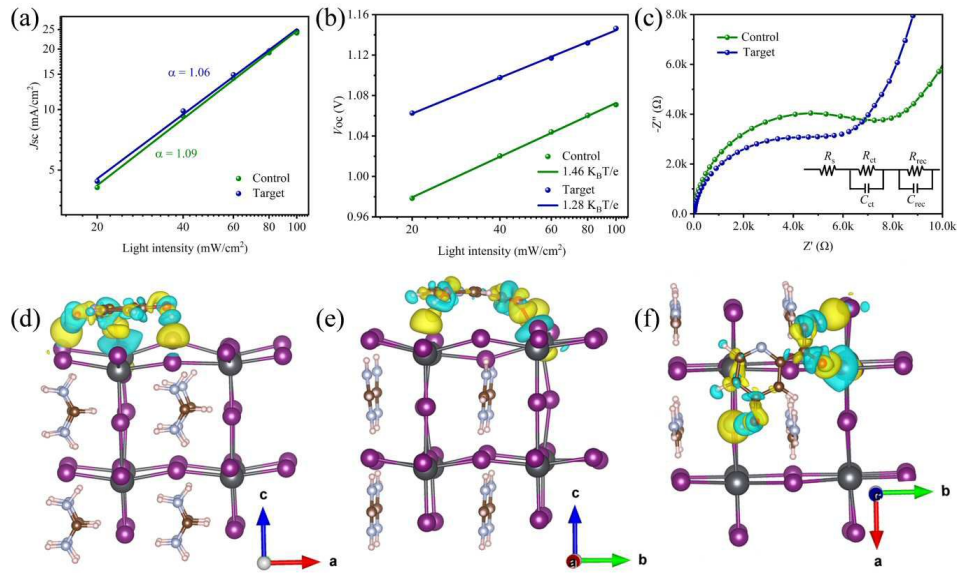
도면5



도면6



도면7



도면8

