(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 6 월 16 일 (16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/124523 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/010756

(22) 국제출원일: 2021 년 8 월 12 일 (12.08.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0170607 2020 년 12 월 8 일 (08.12.2020) KR

(71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (**DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION**) [KR/KR]; 49315 부산시 사하구 낙동대로550번길 37, Busan (KR). 경희대학교 산학협력단 (**UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY**) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 서정화 (**SEO, Jung Hwa**); 07988 서울시 양천구 목동동로 339, A-1203호., Seoul (KR). 강주환 (**KANG, Ju Hwan**); 49304 부산시 사하구 낙동대로549번길 59, 101호, Busan (KR). 아즈맛알리 (**AZMAT, Ali**); 49307 부산시 사하구 낙동대로535번길 39-1, 102호, Busan (KR). 브라이트워커 (**BRIGHT, Walker**); 07988 서울시 양천구 목동동로 339, A-1203호, Seoul (KR). 안요한 (**AHN, Yo Han**); 02449 서울시 동대문구 천장산로7길 58-3, 203호, Seoul (KR).

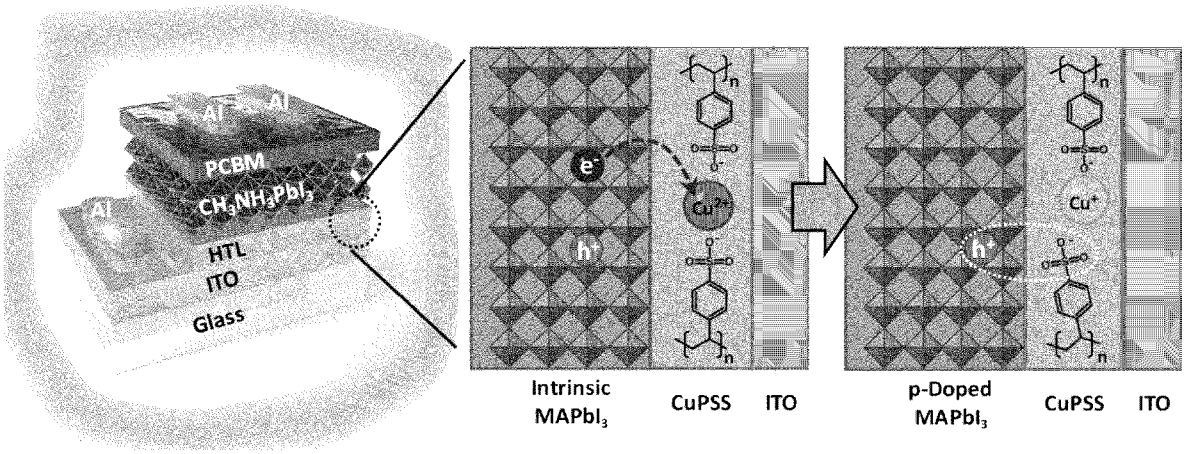
(74) 대리인: 특허법인 무한 (**MUHANN PATENT & LAW FIRM**); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** COMPOSITION COMPRISING POLYSTYRENE SULFONIC ACID METAL SALT, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 폴리스티렌설폰산 금속염을 포함하는 조성물, 반도체 소자 및 이의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a composition comprising a polystyrene sulfonic acid metal salt, a semiconductor device, and a method for manufacturing same, and more specifically, to a composition comprising: a polystyrene sulfonic acid metal salt; and an anionic polyelectrolyte, a semiconductor device comprising the composition, and a method for manufacturing same.

(57) **요약서:** 본 발명은, 폴리스티렌설폰산 금속염을 포함하는 조성물, 반도체 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 폴리스티렌설폰산 금속염; 및 음이온성 고분자 전해질; 을 포함하는, 조성물, 상기 조성물을 포함하는 반도체 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2022/124523 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 폴리스티렌설폰산 금속염을 포함하는 조성물, 반도체 소자 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은, 폴리스티렌설폰산 금속염을 포함하는 조성물, 반도체 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 반도체 재료 중 페로브스카이트는 태양 전지, 발광다이오드(LED), 광검출기 및 레이저와 같은 광범위한 광전자 장치(optoelectronic devices)에 응용 가능한 가장 다재 다능하고 유망한 물질이다.

[3] 페로브스카이트는 일반적으로 화학식 ABX_3인 결정구조를 가지며, A는 유기 양이온(CH_3NH_3), B는 금속 양이온(Pb, Sn) 및 X는 할로겐 음이온(I, Br 및 Cl)이다. $CH_3NH_3PbI_3$($MAPbI_3$)는 가장 널리 사용되는 유기 무기 하이브리드 페로브스카이트이고, 유기금속 할라이드 페로브스카이트는 높은 전하 이동도(charge carrier mobility), 큰 캐리어 확산 길이(carrier diffusion length), 낮은 엑시톤 결합 에너지(low exciton binding energy), 조정 가능한 전기 발광(tunable electroluminescence) 등과 같은 특성으로 인해 태양전지 및 LED에서 우수한 성능을 나타낸다.

[4] 많은 연구자들은 페로브스키트 태양전지(PSC)의 전반적인 성능이 페로브스카이트 활성층 보다는 태양전지의 다른 구성요소 및 전하 추출층(charge extraction layer)에 의해 제한되므로, 더 나은 장치 구조를 개발하기 위해서 지속적으로 노력을 기울이고 있다. PSC 장치에서 정공수송층(hole transport layer, HTL)은, 페로브스키트 층의 전하 수집 효율 및 광전류 생성을 향상시키는 데 중요한 역할을 하며 정공 수집 전극에서의 재결합을 감소시킨다.

[5] 좋은 정공 수송 물질(HTM)을 만들기 위해서는 적절한 HOMO(High Occupied Molecular Orbital) 에너지 수준, 우수한 광화학적 안정성, 정공 이동성 및 유기 용매에서의 적절한 용해도와 같은 특성이 요구된다. PSC에서 HTM는 세 가지로 분류된다: 유기 소분자 HTM, 유기 폴리머 HTM 및 무기 HTM이다.

[6] 무기 HTM의 경우 구리 기반 HTM이 가장 유망한 후보 중 하나이다. spiro-oMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) 및 PEDOT:PSS(poly(3,4-dioxyethylenethiophene):poly(styrene sulfonate))는, 각각 유기 저분자 HTM과 유기 고분자 HTM 중에서 가장 널리 사용되고 효율적인 소재이다.

[7] 화학적 도핑은 HTM의 전자 전도도를 개선하고 반도체 특성과 에너지 밴드 구조를 변경하여 효과적인 접합을 만드는 가장 강력한 방법 중 하나이다. 유기 아민과 알킬 암모늄 양이온이 유기 및 하이브리드 반도체 내에서 n-도핑을

생성할 수 있고, 다양한 n-형 도펀트 계면 물질이 보고되었다. 예를 들어, TBAX (tetrabutylammonium halides)는 $PC_{61}BM$과 TBAX를 혼합하여 풀러렌의 n-형 도펀트에 사용된다. 이들 사이의 전자 이동은 효과적인 도핑을 유도하기 때문이다. TBAX 염은 유기 태양 전지에서와 같이 페로브스카이트 소자에서 음극의 일함수 Φ를 감소시키는 것과 동일한 특성 효과를 나타내며 페로브스카이트 소자용 내습성 n-형 도펀트로 사용된다. 저분자 TBAX, 아민 및 암모늄 작용기를 가진 중합체는 유사한 도핑 효과를 생성할 수 있다. 폴리에틸렌이민(PEI) 및 에톡실화 폴리에틸렌 이민 (PEIE)과 같은 비공액 고분자 전해질(NPE)은 효율적인 전자 주입 및 정공 차단을 위해 전자 수송층(ETL)과 인듐 주석 산화물(ITO) 사이의 중간층으로 사용된다.

[8] $SnCl_4$, $(p\text{-}BrC_6H_4)_3NSbCl_6$, tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl) pyridine) cobalt(iii)와 같은 몇 가지 p-도펀트가 spiro-MeOTAD의 전자적 특성을 개선하기 위해 조사되었다. 또한, 이온성 액체, 금속 기반염, TCNQ(tetra cyanoquino dimethane) 유도체, 산화 라디칼 양이온염 등을 포함하는 다른 p-도펀트의 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, Wei Shi 와 동료들은 음이온 폴리머가 우수한 정공 수송 및 전자 차단 특성은 물론 극성 용매에 대한 우수한 용해도를 가지고 있어 폴리머 발광 다이오드(PLED)에서 효과적인 다층 용액 처리가 가능함을 보고하였다.

[9] 할로겐화 납 페로브스카이트의 경이적인 반도체 특성에도 불구하고 페로브스카이트 태양 전지(PSC)의 가장 취약한 면 중 하나는 일반적으로 값 비싼 트리아릴 아민 기반 유기 반도체(triarylamine-based organic semiconductors) 또는 산성 PEDOT:PSS(acidic poly (3,4-ethtyleynedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate))를 포함하는 정공수송층(HTL)이다. 따라서 PSC의 성능과 확장성을 개선하기 위해 확인된 가장 효과적인 전략 중 하나는 새로운 HTL 소재를 개발하는 것이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 폴리스티렌설폰산 금속염(Metal salts of polystyrene sulfonic acid, Polystyrene sulfonate salt)과 음이온성 전해질의 혼합물을 적용하여, 전해질 백본의 음전하 균형을 조절하고, 반도체 물질에 전자적 특성을 개선시킬 수 있고, 정공수송층의 재료로 활용할 수 있는 조성물을 제공하는 것이다.

[11] 본 발명은, 본 발명에 의한 조성물을 포함하고, 반도체층에 p-도핑을 지원하고, 애노드에서 p-형 캐리어의 효율적인 추출이 가능한, 정공수송층을 포함하는, 반도체 소자를 제공하는 것이다.

[12] 본 발명은, 본 발명에 의한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의

기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 실시예에 따라, 폴리스티렌설폰산 금속염; 및 음이온성 고분자 전해질; 을 포함하는, 조성물에 관한 것이다.

[15] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리스티렌설폰산 금속염의 금속은, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 납(Pb), 은(Ag), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 아연(Zn), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[16] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리스티렌설폰산 금속염 대 상기 음이온성 고분자 전해질의 질량비는 10 : 1 내지 1 : 10인 것일 수 있다.

[17] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 음이온성 고분자 전해질은, PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), 폴리아크릴산(PAA, polyacrylic acid), 폴리메틸아크릴산(PMA, polymethyl acrylic acid), 폴리비닐설폰산(polyvinylsulfonic acid), 폴리-알파-메틸설폰산(poly-Alpha-Methyl sulfonic acid), 폴리-에틸리덴설폰산(poly-ethylidene sulfonic acid), 폴리글루탐산(polyglutamic acid), 폴리아스파르틱산(poly aspartic acid), 트리폴리인산(Tri polyphosphoric acid), 폴리(4-비닐피리디니움 클로라이드)(poly(4-vinyl pyridinium chloride)), 폴리(2-비닐피리디니움 클로라이드)(poly(2-vinyl pyridinium chloride)), 폴리(4-비닐-2-하이드록시에틸피리디늄)클로라이드(poly(4-vinyl-2-hydroxyethyl pyridinium) chloride)) 및 폴리[2-비닐-3-(2-설포에틸 이미다졸리늄 베테인)](poly[1-vinyl-3-(2-sulfoethyl imidazolium betaine)])으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 폴리페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페릴렌(perylene), 폴리(3-알킬-티오펜), 폴리플러렌(fullerene), 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리피렌(polypyrene), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리나프탈렌(polynaphthalene), 폴리아세틸렌(polyacetylene, PAC), 폴리-p-페닐렌비닐렌(poly(p-phenylene vinylene, PPV), 폴리피롤(polypyrrole, PPY), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리인돌(polyindole), 폴리아제핀(polyzepine), 폴리티에닐렌비닐렌(poly(thienylene vinylene), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리티오펜(poly(thiophene)), 폴리(p-페닐렌설파이드(poly(p-phenylene sulfide, PPS), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxy thiophene, PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-테트라메타크릴레이트(PEDOT-TMA), 폴리퓨란(polyfuran), PCBM((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-methylester), PBI(polybenzimidazole), PCBCR((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-cholesteryl ester) 및

PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 전도성 고분자를 더 포함하는 것일 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 반도체 물질에 p-형 도펀트를 제공하는 것일 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 수용성 용매를 더 포함하고, 상기 수용성 용매는, 물을 포함하는 것일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 반도체 소자의 정공수송층 제조에 사용되는 것일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 90 % 이상의 광투과도를 갖는 막을 제공하는 것일 수 있다.

[23] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 전극층; 제2 전극층; 상기 제1 전극층 및 제2 전극층 사이에 제1항의 조성물을 포함하는 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 반도체층; 을 포함하는, 반도체 소자에 관한 것이다.

[24] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층은, 1 nm 내지 50 nm 두께를 포함하는 것일 수 있다.

[25] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층은, 90 % 이상의 광투과도를 갖는 것일 수 있다.

[26] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체층 중 적어도 일부분은 상기 정공수송층과 계면을 형성하고, 상기 계면 또는 상기 계면에 인접한 상기 반도체 영역 이 둘에 p-형 도핑 영역을 포함하는 것일 수 있다.

[27] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체층의 표면 거칠기는, 1.00 RMS 내지 1.5 RMS인 것일 수 있다.

[28] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체층은, 페로브스카이트를 포함하고, 상기 페로브스카이트는, ABX_3, A_2BX_4, ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$(n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로겐 원소인 것일 수 있다.

[29] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 소자는, 광전자 소자이며, 상기 반도체층은, 광활성층 또는 광발광층이며, 상기 광전자 소자는, 발광소자 또는 태양전지인 것일 수 있다.

[30] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 조성물을 용액 공정으로 코팅하여 정공수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공수송층 상에 반도체층을 형성하는 단계; 를 포함하는, 반도체 소자의 제조방법에 관한 것이다.

[31] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층을 형성하는 단계는, 상기 조성물을 코팅한 이후에 0 ℃내지 130 ℃온도에서 어닐링하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

[32] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 정공수송층 상에 반도체층을 형성하는 단계는, 상기 정공수송층 상에 반도체 물질의 증착막을 형성하는 단계; 상기

증착막을 0 ℃내지 130 ℃온도에서 어닐링하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[33] 본 발명은, 반도체 소자 내에서 p-형 접점(p-Type Contact)을 효과적으로 형성하고, 전극의 일함수를 증가시킬 수 있는, 새로운 정공수송층용 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 편리하고 저렴한 고분자 전해질을 기반으로 p-형 계면 재료로 활용할 수 있는 조성물을 제공하고, 상기 조성물은, 태양전지뿐만 아니라 박막 트랜지스터 및 LED와 같은 다른 유기 및 하이브리드 반도체 소자에도 적용하여 p-형 접점을 개선시키고, 장치의 효율 등 성능 개선을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, Cu:PSS를 HTL로 사용하는 PSC(Perovskite Solar Cell) 소자를 나타낸 것으로, 소자 구조 및 Cu:PSS의 p-형 도핑 효과의 개략도를 나타낸 것이다.

[35] 도 2a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 층간 및 에너지 레벨 다이어그램에서 Fermi-level pinning(빨간색 선 : HOMO 및 파란색 선 : LUMO)를 나타낸 것이다.

[36] 도 2b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, Cu:PSS의 상이한 두께의 일함수((IP: Ionization potential, Ψ : work function, Φ_e : electron injection barrier, Φ_h : hole injection barrier, E_{vac} : vacuum level 및 $\triangle$: interfacial dipole))를 나타낸 것이다.

[37] 도 3a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, S 2p XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[38] 도 3b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 3a에 상응하는 HTL의 UPS 스펙트럼의 cut-off region 에서 계산된 일함수(Cu:PSS A : 소량의 PEDOT:PSS와 Cu:PSS 및 PEDOT:PSS와 Cu:PSS M : PEDOT:PSS와 Cu:PSS 혼합물)을 나타낸 것이다.

[39] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 4 개의 다른 HTL, 즉 Cu:PSS, Cu:PSS A, Cu:PSS M 및 PEDOT:PSS 상에 형성된 $MAPbI_3$의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[40] 도 5a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 4 개의 다른 HTL, 즉 Cu:PSS, Cu:PSS A, Cu:PSS M 및 PEDOT:PSS 상에 형성된 $MAPbI_3$의 특성을 나타낸 것으로, *J-V* 곡선을 나타낸 것이다.

[41] 도 5b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 4 개의 다른 HTL, 즉 Cu:PSS, Cu:PSS A, Cu:PSS M 및 PEDOT:PSS 상에 형성된 $MAPbI_3$의 특성을 나타낸 것으로, EQE 곡선을 나타낸 것이다.

[42] 도 5c는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따라, 4 개의 다른 HTL, 즉 Cu:PSS, Cu:PSS A, Cu:PSS M 및 PEDOT:PSS 상에 형성된 $MAPbI_3$의 특성을 나타낸 것으로, 전송 매트릭스 방법(transfer matrix method)으로 계산된 PEDOT:PSS HTL을 사용하는 장치 내의 광학장 강도(Optical field intensity)를 나타낸 것이다.

[43] 도 5d는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따라, 4 개의 다른 HTL, 즉 Cu:PSS, Cu:PSS A, Cu:PSS M 및 PEDOT:PSS 상에 형성된 $MAPbI_3$의

특성을 나타낸 것으로, 완전히 투명한 ($_K = 0$) HTL를 사용한 장치 내에서 광학장 강도 변화를 나타낸 것이다.

[44] 도 6a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 광도 의존성 J_{SC}를나타낸 것이다..

[45] 도 6b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 광도 의존성 V_{OC}를 나타낸 것이다.

[46] 도 6c는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 광도 의존성 관련 1 $mWcm^{-2}$의 낮은 광도에서 FF를 나타낸 것이고, 오른쪽 y 축은 $MAPbI_3$에서 90 %의 이상적인 FF와의 차이를 나타낸 것이다.

[47] 도 6d는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 광도 의존 FF을 나타낸 것이며, 오른쪽 y 축은 $MAPbI_3$에서 90 %의 이상적인 FF와의 차이를 나타낸 것이다.

[48] 도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 유리 기판 상에 다양한 HTL의 광투과도를 나타낸 것으로, 90 ~ 100% 광투과도 범위를 확인할 수 있다.

[49]

[50]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[51] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[52] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[53] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[54] 이하, 본 발명의 폴리스티렌설폰산 금속염을 포함하는 조성물, 반도체 소자 및 이의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[55] 본 발명은, 폴리스티렌설폰산 금속염을 포함하는 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 폴리스티렌설폰산 금속염; 및 음이온성 고분자 전해질;을 포함할 수 있다.

[56] 본 발명은, 폴리스티렌설폰산 금속염 및 음이온성 고분자 전해질의 혼합물을 적용하여 반도체 소자에서 정공수송층(HTL)의 소재로 적용될 수 있으며,

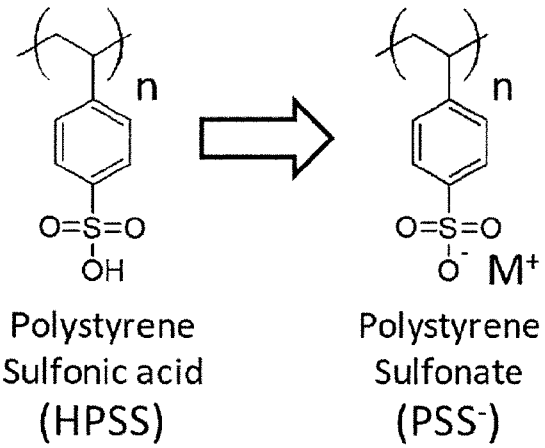
정공수송층에 적용하여 p-형 접점(p-type contact)을 생성하고, 반도체 장치의 성능 향상에 도움을 주고, 예를 들어, PSC에서 페로브스키트 층의 전하 수집 효율 및 광전류 생성 향상시킬 수 있다. 도 1을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.

[57] 도 1에서 본 발명에 의한 조성물은, 효과적인 p-형 고분자 전해질 도펀트를 제공할 수 있으며, 즉, 환원된 Cu^{2+} 반대 이온을 가진 음이온성 전하를 갖는 PSS 백본을 적용할 경우에, 이 시스템에서 Cu^{2+} 이온은 반도체 상에서 전자를 쉽게 받아 PSS 백본에 과도한 음전하를 남기고, PSS 고분자 전해질 백본에서 음전하의 균형을 유지할뿐만 아니라, 결과적으로 반도체 상에서 p-형 캐리어를 보상할 수 있다.

[58] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌설폰산 금속염에서 금속은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이금속에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 납(Pb), 은(Ag), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 아연(Zn), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포할 수 있으며, 상기 금속은 금속염 내에서 바람직하게는 1가 내지 2가의 산화수의 금속 이온을 생성하는 것으로, 예를 들어, Li^{+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{2+}, Ni^{2+} 및 Pd^{2+}일 수 있다.

[59] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌설폰산 금속염은, 하기의 화학식 1로 표시될 수 있으며, 화학식 1에서 n은 1 내지 350이며, M^{+}은 상기 언급한 금속 이온일 수 있다.

[60] [화학식 1]



[61]

[62] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌설폰산 금속염 대 상기 음이온성 고분자 전해질의 혼합비(mmol)는 10 : 1 내지 1 : 10; 9 : 1 내지 5 : 5; 또는 9 : 1 내지 6 : 4이며, 상기 범위 내에 포함되면 최적화된 전공수송층을 제공하고, 소자의 성능

및 안정성을 개선시킬 수 있다.

[63] 즉, 폴리스티렌설폰산 금속염 및 음이온성 고분자 전해질과 다양한 비율로 혼합될 때, 정공수송층으로의 개선된 기능을 제공할 수 있으며, 예를 들어, 정공수송층으로 사용할 경우에, p-형 접점(p-type contact)을 생성하고, 음이온성 고분자 전해질 즉, PEDOT:PSS의 산도의 감소시킬뿐 아니라 반도체 소자의 히스테리시스를 감소시키고 다양한 반도체 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

[64] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌설폰산 금속염 및 상기 음이온성 고분자 전해질은, 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 100 중량% 미만; 0.1 중량% 내지 30 중량%; 1 중량% 내지 20 중량%; 또는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되면, 상기 범위 내에 포함되면 소자의 성능 개선과 안정성을 확보할 수 있다.

[65] 본 발명의 일 예로, 상기 금속(폴리스티렌설폰산 금속염의 금속) : 음이온성 고분자 : 폴리스티렌설폰산의 농도비(mmol)는, 1~10 : 1~10 : 1~400; 1~4 : 1~7 : 300~400; 1~4 : 1~7 : 30~100; 2~4 : 1~7 : 5~8; 또는 3~4 : 1~7 : 6~7이다.

[66] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물의 pH는, 3 내지 7.5; 4 내지 7.5; 또는 5 내지 7.5일 수 있다.

[67] 본 발명의 일 예로, 상기 음이온성 고분자 전해질은, PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), 폴리아크릴산(PAA, polyacrylic acid), 폴리메틸아크릴산(PMA, polymethyl acrylic acid), 폴리비닐설폰산(polyvinylsulfonic acid), 폴리-알파-메틸설폰산(poly-Alpha-Methyl sulfonic acid), 폴리-에틸리덴설폰산(poly-ethylidene sulfonic acid), 폴리글루탐산(polyglutamic acid), 폴리아스파르틱산(poly aspartic acid), 트리폴리인산(Tri polyphosphoric acid), 폴리(4-비닐피리디니움 클로라이드)(poly(4-vinyl pyridinium chloride)), 폴리(2-비닐피리디니움 클로라이드)(poly(2-vinyl pyridinium chloride)), 폴리(4-비닐-2-하이드록시에틸피리디늄)클로라이드(poly(4-vinyl-2-hydroxyethyl pyridinium) chloride)) 및 폴리[2-비닐-3-(2-설포에틸 이미다졸리늄 베테인)](poly[1-vinyl-3-(2-sulfoethyl imidazolium betaine)])으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[68] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 폴리페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페릴렌(perylene), 폴리(3-알킬-티오펜), 폴리플러렌(fullerene), 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리피렌(polypyrene), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리나프탈렌(polynaphthalene), 폴리아세틸렌(polyacetylene, PAC), 폴리-p-페닐렌비닐렌(poly(p-phenylene vinylene, PPV), 폴리피롤(polypyrrole, PPY), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리인돌(polyindole), 폴리아제핀(polyzepine), 폴리티에닐렌비닐렌(poly(thienylene vinylene), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리티오펜(poly(thiophene)), 폴리(p-페닐렌설파이드(poly(p-phenylene sulfide, PPS), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxy thiophene, PEDOT),

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-테트라메타크릴레이트(PEDOT-TMA) 및 폴리퓨란(polyfuran)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다.

[69] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 잔량 또는 적절한 함량으로 수용성 용매를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 물; 및 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 수용성 알코올, 아세톤 및 케톤 등의 친수성 용매를 포함할 수 있다. DMF(dimethylformamide), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), 1,4-다이옥세인(1,4-dioxane), DMSO(dimethyl sulfoxide), 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 더 포함할 수 있다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 조성물을 포함하거나 또는 상기 조성물로 제조된 막을 제공할 수 있으며, 막은 필름, 시트, 박막 등이며, 상기 막은, 80 % 이상; 90 % 이상 또는 95 % 이상의 광투과도를 나타낼 수 있다. 상기 광투과도는, 자외선 이상의 광파장, 예를 들어, 300 nm 내지 900 nm에 관련된 것이다. 상기 막은, 용액 공정, 증착 또는 이 둘을 이용하여 형성되고, 상기 막의 두께는, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 또는 100 nm 이상이며, 바람직하게는 1 nm 내지 30 nm; 1 nm 내지 20 nm, 또는 1 nm 내지 5 nm일 수 있다.

[71] 본 발명은, 본 발명에 의한 조성물을 포함하는 반도체 소자에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반도체 소자는, 제1 전극층; 제2 전극층; 상기 제1 전극층 및 제2 전극층 사이에 본 발명에 의한 조성물을 포함하는 정공수송층; 및 상기 정공수송층 상에 형성된 반도체층; 을 포함할 수 있다.

[72] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 반도체 소자는, 본 발명에 의한 조성물에 의한 p 형 계면 재료를 적용함으로써, 소자 내 p-형 접점을 개선시켜 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

[73] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극은, 투명 또는 반투명 전극이며, Ti, Zn, Sr, In, Ba, K, Nb, Fe, Ta, W, Sa, Bi, Ni, Cu, Mo, Ce, Pt, Ag, Rh, Ru, V 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 산화물이며, 예를 들어, 인듐 주석 산화물(ITO; indium-tin oxide), 불소함유 산화주석(FTO; Fluorine-doped tin oxide), 인듐 아연 산화물(IZO), 알루미늄이 도핑된 산화아연(AZO; Aluminium-zinc oxide; ZnO:Al), 산화알루미늄주석(ATO; Aluminium-tin oxide; SnO_2:Al) 및 주석계 산화물, 산화아연(ZnO)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[74] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극에서 기판 상에 형성되고, 상기 기판은 유연성을 갖는 플라스틱 등의 유기물, 무기물 또는 금속을 포함할 수 있으며, 예를 들어, Si, SiO_2, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al_2O_3, $LiAlO_3$, MgO, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 유기물로서는 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌 공중합체, 폴리프로필렌(PP),

프로필렌 공중합체, 폴리(4-메틸-1-펜텐)(TPX), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리아세탈(POM), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리설폰(PSF), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리염화비닐리덴(PVDC), 폴리초산비닐(PVAC), 폴리비닐알콜(PVAL), 폴리비닐아세탈, 폴리스티렌(PS), AS수지, ABS수지, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 불소수지, 페놀수지(PF), 멜라민수지(MF), 우레아수지(UF), 불포화폴리에스테르(UP), 에폭시수지(EP), 디알릴프탈레이트수지(DAP), 폴리우레탄(PUR), 폴리아미드(PA) 및 실리콘수지(SI)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[75] 본 발명의 일 예로, 제2 전극은 제1 전극과 동일하거나 또는 상이하고, 예를 들어, Al, Ag, Au, W, Cu, Ti, Zn, Sr, In, Ba, K, Nb, Fe, Ta, Sa, Bi, Ni, Mo, Ce, Pt, Rh, Ru, V 및 전도성 고분자으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[76] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공주입층, 전자차단층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 반도체층, 즉 광활성층과 제2 전극 사이에 전자수송층, 전자주입층, 전자차단층 등을 포함할 수 있으며, 이들의 적층 순서는 적절하게 선택될 수 있다.

[77] 본 발명의 일 예로, 상기 정공주입층, 전자차단층, 전자수송층 및 전자주입층에 적용되는 재료는 본 발명의 기술분야에서 알려진 재료를 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 전자수송층(ETL)은, 플러렌(fullerene: C60), 플러렌 유도체, 페릴렌(perylene), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole) PCBM((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-methylester), PCBCR((6,6)-phenyl-C61-butyric acid cholesteryl ester), PCBM((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-methylester), PBI(polybenzimidazole), PCBCR((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-cholesteryl ester) 및 PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[78] 본 발명의 일 예로, 상기 정공수송층은, 상기 반도체층과 p-형 접점을 형성하고, 상기 정공수송층은, 80 % 이상; 90 % 이상 또는 95 % 이상의 광투과도를 나타낼 수 있다. 상기 광투과도는, 자외선 이상의 광파장, 예를 들어, 300 nm 내지 900 nm에 관련된 것이다. 상기 정공수송층의 두께는, 1 nm 이상; 10 nm 이상; 100 nm 이상이며, 바람직하게는 1 nm 내지 30 nm; 1 nm 내지 20 nm 또는 1 nm 내지 5 nm일 수 있다. 상기 두께 및 상기 광투과도를 적용하여 반도체 소자 즉, 광전자 소자의 성능을 개선시킬 수 있다.

[79] 본 발명의 일 예로, 상기 반도체층은, 광전소자이며, 상기 광전자소자(ptoelectronic device)는, 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 하는 것이다.

[80] 본 발명의 일 예로, 광전소자(photoelectronic device)는, 발광소자, 태양전지, 감광체 드럼(organic photo conductor drum), 광센서, 박막 트랜지스터, LED와 같은 유기 및 하이브리드 반도체 장치 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 광전 물질(또는, 반도체 물질), 발광 물질(유기 또는 무기) 등을 필요로 한다. 광전자소자(optoelectronic device)라 함은 정공 또는 전자를 이용한 전극과 유기물 또는 무기물 사이에서의 전하 교류를 필요로 하는 소자를 의미할 수 있다. 즉, 상기 광전소자는, 광활성층(또는, 반도체층) 또는 광발광층을 포함할 수 있으며, 상기 광전자 소자는, 발광소자, 태양전지(예를 들어, 인버티드 태양전지, 페로브스카이트 태양전지)일 수 있다.

[81] 본 발명의 일 예로, 상기 광활성층은, 페로브스카이트를 포함하고, ABX_3, A_2BX_4, ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$(n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로겐 원소인 것일 수 있다. 상기 유기암모늄은 아미디늄계 유기이온이며, 예를 들어, $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, (CF_3NH_3), $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$)이고(n은 1 이상인 정수, x는 1이상인 정수)이며, 상기 알칼리 금속물질은 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고, 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 및 Po으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 X는 Cl, Br 및 I으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[82] 본 발명의 일 예로, 상기 페로브스카이트 나노결정입자는 구형, 원기둥, 타원기둥 또는 다각기둥 형태일 수 있다.

[83] 본 발명의 일 예로, 상기 광발광층은, 발광소자에 적용 가능한 유기 또는 무기 발광재료 또는 반도체 물질을 포함할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[84] 본 발명의 일 예로, 상기 반도체층 중 적어도 일부분은 상기 정공수송층과 계면을 형성하고, 상기 계면 또는 상기 계면에 인접한 상기 반도체 영역 이 둘에 p-형 도핑 영역을 포함할 수 있다.

[85] 본 발명의 일 예로, 상기 반도체층의 표면 거칠기는, 1.00 내지 1.5 RMS이고, 두께는 1.5 내지 20 nm일 수 있다. 예를 들어, 약 1.8 nm 두께에서 RMS 1.29 nm 내지 1.30 nm이고, 약 3.1 nm 두께에서 RMS 1.35 nm 내지 1.38 nm이고, 4.5 nm 두께에서 RMS 1.15 nm 내지 1.18 nm이고, 18.4 nm 두께에서 RMS: 1.37 nm 내지 1.40 nm일 수 있다.

[86] 본 발명은 본 발명에 의한 반도체 소자의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 정공수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공수송층 상에 반도체층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[87] 본 발명의 일 예로, 상기 정공수송층을 형성하는 단계는, 본 발명에 의한 조성물을 용액 공정으로 코팅하여 정공수송층을 형성하는 것으로, 폴리스티렌

설폰산 금속염을 준비하는 단계; 음이온성 고분자 전해질을 준비하는 단계; 상기 폴리스티렌 설폰산 금속염 및 상기 음이온성 고분자 전해질을 혼합하는 조성물을 형성하는 단계; 상기 조성물을 용액공정으로 코팅하여 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 코팅층을 어닐링하는 단계;를 포함할 수 있다.

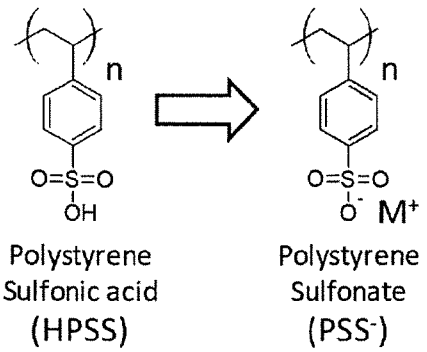
[88] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 제조방법은, 단순한 용액 공정(solution-processed)을 적용하여 폴리스티렌 설폰산 금속염 및 음이온성 고분자로 구성된 매우 투명하고 비용 효율적인 고분자 전해질 정공수송층(HTL)을 반도체 소자에 도입할 수 있으며, 이는 반도체 소자의 성능 향상 효과를 제공할 수 있다. 예를 들어, PSC 장치 즉 인버티드 페로브스카이트 태양전지(inverted perovskite solar cells)로 적용될 수 있으며, Cu:PSS와 PEDOT:PSS를 포함하는 조성물에서 쉽게 환원된 Cu^{2+} 반대 이온은 PSS 고분자 전해질 백본의 음전하를 균형 있게 조정하여 페로브스카이트 및 Cu:PSS와의 인터페이스에서 p-도핑을 지원하고 애노드에서 p-형 캐리어의 효율적인 추출을 허용할 수 있다. 더욱이, PSC 장치의 HTL로 Cu:PSS와 PEDOT:PSS의 혼합을 통해서 PCE(변환효율, power conversion efficiency)를 최대 15 % 이상; 19 % 이상; 또는 19.44 %으로 향상시킬 수 있다.

[89] 본 발명의 일 예로, 상기 음이온성 고분자 전해질은 상기 언급한 성분을 준비한다.

[90] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설폰산 금속염을 준비하는 단계는, 금속 전구체 용액을 준비하는 단계; 폴리스티렌 설폰산 용액을 준비하는 단계; 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설폰산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계; 생성물을 분리하는 단계; 및 분리된 생성물을 세척하고 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[91] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설폰산 금속염을 준비하는 단계는, 하기의 반응식 1에 따라 제조될 수 있다. 상기 반응식 1에서 n은 1 내지 350이며, M^+은 상기 언급한 1가 내지 2가의 금속 이온일 수 있다.

[92] [반응식 1]



[93]

[94] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 전구체 용액을 준비하는 단계에서 금속 전구체는, 금속, 금속 산화물 및 규화물, 산화물, 탄산염, 중탄산염, 아세트산염, 질화물, 산질화물, 염화물, 불화물, 산불화물, 수산화물, 옥살산염, 황산염 및 질산염의 금속염;으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체 용액은, 금속 전구체를 분산 및/또는 용해시킬 수 있는 용매와 혼합된 것으로, 예를 들어, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함할 수 있고, 상기 유기용매는, 수용성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 수용성 용매는 물; 유기용매 또는 이둘을 포함하고, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 수용성 알코올, 아세톤 및 케톤 등의 친수성 용매를 포함할 수 있다. DMF(dimethylformamide), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), 1,4-다이옥세인(1,4-dioxane), DMSO(dimethyl sulfoxide), 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 더 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체의 농도는, 0.005 wt%(0.05mg/ml) 내지 0.1 wt%(1mg/ml)일 수 있다.

[95] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설폰산 용액을 준비하는 단계는, 폴리스티렌 설폰산 및 용매를 혼합하여 pH 3 이하; 2.5 이하; 2 이하; 또는 1 내지 1.5의 용액을 준비하는 단계이다. 상기 폴리스티렌 설폰산의 농도는, 0.01 mol/L 내지 1.02 mol/L일 수 있다. 상기 용매는 상기 폴리스티렌 설폰산을 분산 및/용매 가능한 용매이며, 예를 들어, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 수용성 용매일 수 있다.

[96] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설폰산의 분자량은, 100 g/mol 이상; 200 g/mol 이상; 5,000 g/mol 이상; 10,000 g/mol 이상; 50,000 g/mol, 또는 200 내지 75,000 g/mol이고, 중량평균 또는 수평균 분자량일 수 있다.

[97] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 전구체 용액과 폴리스티렌 설폰산 용액을 혼합하면서 반응시키는 단계는, 0 ℃내지 60 ℃; 5 ℃ 내지 40 ℃; 10 ℃ 내지 30 ℃; 또는 실온(rt)에서 교반하면서 상기 금속 전구체 용액을 상기 폴리스티렌 설폰산 용액에 적하하여 반응을 진행할 수 있다.

[98] 본 발명의 일 예로, 생성물을 분리하는 단계; 및 분리된 생성물을 세척하고 건조하는 단계는, 반응 진행 이후에 반응물 혼합물에서 원하는 생성물을 분리하기 위한 것으로, 상기 원하는 생성물이 액체 및/또는 고체(또는, 침전물)인지에 따라 추출, 원심분리, 필터(여과), 감압 등을 적절하게 선택할 수 있다. 여과 이후에 재용해, 침전 또는 이 둘을 적절하게 선택하여 원하는 생성물을 획득하고, 분리, 침전 및/또는 세정 공정으로 통해 불순물, 부산물 등을 제거하고, 건조할 수 있다. 상기 단계는 여러 번 반복적으로 진행될 수 있다.

[99] 본 발명의 일 예로, 획득한 생성물은 2 mM 농도 이하에서 pH는 7 이하; 6 이하; 4 이하; 또는 2 이하를 갖는 용액을 제공할 수 있다.

[100] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리스티렌 설폰산 금속염 및 상기 음이온성 고분자 전해질을 혼합하는 조성물을 형성하는 단계는, 본 발명에 의한 조성물 즉 코팅용액을 제조하는 것으로, 상기 언급한 용매, 상기 폴리스티렌 설폰산 금속염 및 음이온성 고분자 전해질을 혼합할 수 있다.

[101] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물을 용액공정으로 코팅하여 코팅층을 형성하는 단계에서 상기 용액 공정은, 페인트브러싱(Paint Brushing), 스프레이 코팅 (Spray Coating), 닥터블레이드(Doctor Blade), 침지-인상법(Dip-Drawing), 스핀코팅 (Spin Coating), 잉크젯프린팅(inkjet printing), 슬롯다이코팅(slot die coating) 등일 수 있다.

[102] 본 발명의 일 예로, 상기 코팅층을 어닐링하는 단계는, 선택적으로 적용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 증착막을 0℃내지 130℃온도, 0분 내지 10분 시간 및 비활성 기체, 에어 및/또는 공기 분위기, 진공 분위기에서 어닐링할 수 있다.

[103] 본 발명의 일 예로, 상기 정공수송층 상에 반도체층을 형성하는 단계는, 상기 정공수송층 상에 반도체 물질의 증착막을 형성하는 단계; 및 상기 증착막을 어닐링하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[104] 본 발명의 일 예로, 상기 증착막을 어닐링하는 단계는, 상기 증착막을 상기 증착막을 0℃내지 130℃온도, 0분 내지 10분 시간 및 비활성 기체, 에어 및/또는 공기 분위기, 진공 분위기에서 어닐링할 수 있다.

[105] 본 발명의 일 예로, 상기 정공수송층 상에 반도체 물질의 증착막을 형성하는 단계는, 반도체 물질 전구체, 반도체 물질 및/또는 반도체 물질 소스 등을 이용하여 스핀코팅법, 증착법 또는 인쇄법을 이용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 언급한 용액 공정, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드, 바 코팅, 그라비아 코팅, 브러쉬 페인팅, 슬롯-다이 코팅, 열증착법(thermal evaporation), 전자빔증발법(e-beam evaporation), 스퍼터링법(sputtering), CVD(Chmical vapor deposition), PVD(Physical vapora deposion), ALD(atomic layer deposition), 등의 물리적, 화학적 증착을 이용할 수 있다.

[106] 이하, 본 발명에 대해 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[107] **MAI의 합성**

[108] 33 wt% 메틸아민(MA, methylamine) 용액 (2 몰) 250 mL를 1000 mL 플라스크에 붓고 아이스 배스에서 0 ℃까지 냉각하였다. 57 중량% 아이오딘화수소산(hydroiodic acid) 240 mL를 차아인산으로 맑아질 때까지 적정하고 Ar 분위기 하에서 천천히 MA 용액에 첨가하였다. 다음으로 반응 혼합물을 0 ℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 다음으로, 플라스크를 실온으로 가온하고 용매를 진공 하에 제거하여 crude MAI를 얻었다. 뜨거운 수조에서 자기 교반과 Ar 흐름 하에서 고체를 완전히 용해시키기에 충분한 메탄올을 첨가하엿다. 이 부피의 두배의 이소프로판올(IPA)을 첨가하고, 용매의 1/2을 진공 하에 제거하였다. 반응 플라스크를 아이스 배스 내에서 2 시간 동안 냉각시켜 MAI를 결정화하였다. 이후, 캐뉼라 여과에 의해 여분의 용매를 제거하였다. 고체 결정을 디에틸에테르(diethyl ether)로 2 회 세척하여 최종 생성물을 획득하였다.

[109] **Cu:PSS의 합성**

[110] $Cu(OAc)_2$를 0.13M 농도의 물 : MeOH 용매 (1 : 1, 부피 기준)에 용해시켰다. 1 몰 당량의 폴리(4-스티렌설폰산) 용액(용액의 pH (1.8 mg /5 mL H_2O)는 1.1이다)을 첨가하였다. 혼합물을 10배 부피의 IPA로 침전시키고, 여기에 에틸아세테이트와 몇 방울의 헥산을 순차적으로 첨가하여 생성물의 완전한 침전을 유도하였다. 혼합물을 3000 rpm에서 10 분 동안 원심 분리하여 용액으로부터 생성물을 분리하였다. 원심 분리 후 고밀도의 청록색 겔을 얻었으며 H_2O 내에서 다시 용해시켰다. 용액을 IPA, 에틸아세테이트 및 헥산에 다시 침전시켰다. 점성 겔을 잔류 물을 추출하기 위해서 dry IPA 하에 주걱으로 모아서 고체 물질을 얻었으며 추가 IPA 및 헥산으로 세척하고 진공 하에서 건조시켰다. 묽은 용액 (4.8 mg/5 mL H_2O)의 pH는 5.9이다.

[111] **장치의 제작**

[112] Inverted PSC는 ITO/HTL/MAPbI3/Al의 구조로 제작하였다. ITO 코팅 유리 기판을 세제로 세척한 다음 탈이온수, 아세톤에서 10 분 동안 초음파 처리하였다. 장치를 제작하는데 상이한 HTL이 사용되었습니다. 즉, Cu:PSS, PEDOT:PSS, Cu:PSS와 PEDOT:PSS의 혼합물 및 첨가제로 PEDOT:PSS를 갖는 Cu:PSS를 포함하여 4 가지 다른 유형의 HTL을 사용하였다.

[113] Cu:PSS HTL은 0.005, 0.015, 0.025 및 0.035 wt%의 농도의 수용액으로부터 증착되었다. 0.015 wt %의 Cu:PSS는 PEDOT:PSS와의 혼합물 제조에 사용되었다.

[114] Cu:PSS 및 PEDOT:PSS 혼합물 HTL은 Cu:PSS 및 PEDOT:PSS를 5 가지 혼합 비율(wt/wt)로 제조하였다: (Cu:PSS) : (PEDOT:PSS), (0.9 : 0.1), (0.8 : 0.2), (0.7 : 0.3), (0.6 : 0.4), (0.5 : 0.5).

[115] 첨가제로서 PEDOT:PSS를 포함하는 Cu:PSS 용액의 경우, PEDOT:PSS의 부피 (10, 20, 30, 40 및 50 μL)를 1 mL의 Cu:PSS 용액에 첨가하였다. 모든 HTL은 공기 중에서 2000rpm으로 스핀 캐스팅된 후 120 ℃에서 어닐링하였다. 단, PEDOT:PSS는 140 ℃에서 10 분 동안 공기 중에서 어닐링하였다.

[116] 어닐링 후, 필름을 공기 중에서 10 분 동안 냉각시킨 다음 추가 처리를 위해 글로브 박스 내로 옮겨졌다. $MAPbI_3$ 필름은 이전에 보고된 절차를 사용하여 준비되었습니다(A. Ali, J. H. Kang, J. H. Seo, B. Walker, Adv. Eng. Mater. **2020**, *22*, 1900976.). 간략하게, 페로브스카이트 필름은 30 초 동안 3,500rpm 및 5 초 동안 6,500 rpm의 두 단계로 전구체 용액을 스핀 코팅하여 용매 공학 방법을 통해 증착되었다. 두 번째 단계에서는 무수 클로로벤젠(45μL)을 기판 중앙에 떨어뜨렸다.

[117] 준비된 필름을 N_2 분위기 하에서 10 분 동안 90 ℃의 핫 플레이트 상에 두었다. 페로브스카이트 층을 증착한 후 $PC_{61}BM$을 2,000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하고 60 ℃에서 10 분 동안 어닐링하였다. 장치를 완성하기 위해 $1 X 10^{-6}$ Torr의 진공하에 100 nm의 Al을 증착하였다.

[118] **특성 분석**

[119] *J-V* 곡선은 100 mW · cm^{-2}의 조사 강도로 A.M 1.5G 조명 하에서 Keithley 2635 source measure unit을 사용하여 측정되었으며, 테스트 전에 표준 실리콘 기준 태양 전지를 사용하여 보정되었습니다. 재조합 현상을 연구하기 위해 Thorlabs에서 얻은 중성 밀도 필터를 사용하여 다양한 광도 데이터를 수집하였다. 또한, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy), 표면 이미지 및 광투과도를 측정하였다. 그 결과는 표 1 및 도 2a 내지 도 2b, 도 3 a 내지 도 3b, 도 4, 도 5a 내지 도 5d, 도 6a 내지 도 6d 내지 및 7에 나타내었다.

[120] 【표 1】

HTL	Thickness [nm]	J_{SC}[a] [mAcm^{-2}]	Spectral J_{SC}[b] [mAcm^{-2}]	Voc [V]	FF [%]	PCE [%]	Hysteresis Index [%]
Cu:PSS	3	20.28 ± 0.66 (20.55)	17.46	1.02 ± 0.02 (1.03)	58 ± 3.20 (63)	12.12 ± 1.02 (13.76)	3.01
Cu:PSS A	34	22.15 ± 0.60 (21.87)	17.99	1.01 ± 0.02 (1.03)	77 ± 0.78 (76)	16.64 ± 0.45 (17.24)	9.86
Cu:PSS M	43	22.01 ± 0.82 (23.57)	19.34	0.96 ± 0.02 (1.00)	80 ± 2.52 (81)	18.60 ± 0.32 (19.44)	4.67
PEDOT:PSS	43	19.76 ± 0.84 (20.56)	17.06	0.89 ± 0.01 (0.89)	79 ± 1.05 (78)	13.96 ± 0.83 (14.35)	19.54

[a]Average device parameters are shown with an error range of one standard deviation. Champion device values are shown in parentheses.
[b]Spectral J_{SC} values were obtained by integrating EQE spectra.

[121]

[122] 도 2a는, PSC 장치에서 HTL로 사용되는 ITO/Cu:PSS 인터페이스의 Cu:PSS의 에너지 레벨 다이어그램을 나타낸 것으로, P형 도핑을 제공하는 것 외에도, Cu 양이온 및 PSS 음이온은 ITO 표면에서 계면 쌍극자(interfacial dipole, △을 생성할 수 있어 ITO의 효과적인 Φ를 증가시킨다. 또한, Cu:PSS가 HTL로 ITO 상에 증착될 때, +0.24 eV 증가된 계면 쌍극자를 형성하고, 오믹 6 p-형 컨택을 생성하고, 정공추출을 용이하게 할 수 있다.

[123] 도 2b는, 다양한 두께로 Cu:PSS 필름의 증착 시 ITO 기판의 Φ를 나타낸 것으로, Cu:PSS 필름 두께가 1.8 nm일 때 ITO Φ 값이 4.70 eV에서 4.87 eV로 증가한 것을 확인할 수 있다. 두께가 3.1 nm로 증가함에 따라 Φ는 최대 값이 5.12 eV로 증가하고, 두께가 더욱 증가하면 Φ는 4.5 및 18.4 nm 두께의 필름에 대해 5.05 및 4.97 eV로 약간 감소한다. 즉, 최적의 정공 추출(optimal hole extraction)를 위해서, 에너지 레벨은 ITO의 에너지 레벨과 페로브스카이트 밸런스 밴드 사이에 있고, 최적 Cu:PSS 두께가 3.1 nm일 수 있다.

[124] 도 3a 내지 도 3b에서 PEDOT:PSS를 최적화된 Cu:PSS 용액에 첨가제로서 소량으로 첨가되었다. PEDOT:PSS는 10μL~50μL의 가변 양으로 추가되었고, 이러한 솔루션에서 각 성분 (Cu^{2+}, PEDOT 및 PSS)의 농도(mmol 기준)를 계산하였고, Cu:PSS 용액에 대한 상대농도 (0.35 : 0: 0.70), 및 PEDOT:PSS 첨가제의 각각 10, 20, 30, 40 및 50 μL와 혼합된 Cu:PSS에 대한 상대 농도 (0.35 :

0.13 :1.31), (0.35 : 0.26 : 1.93), (0.35 : 0.40 : 2.55), (0.35 : 0.53 : 3.16) 및 (0.35 : 0.66 : 3.78)이다.

[125] 도 3a에서 모든 샘플에서 168 eV 바인딩 에너지인 강한 S 2p 피크가 나타내며, 이는 PSS 설포네이트 모이어티의 황(sulfur)에 관련된다. organic EDOT moiety 내에서 sulfur에 관련된 164.95 및 163.70 eV의 이중 피크를 갖는다.

[126] 도 3b에서 UPS 스펙트럼에서 Cu:PSS 및 Cu:PSS A의 Φ 값은 각각 5.12 및 5.14 eV이다. Cu:PSS M에서 Φ 는 5.06 eV 감소하고, V_{OC}는 1.00 V 정로 약간 감소하였다. Cu 없는 PEDOT:PSS 는 5.00 eV 와 같은 낮은 Φ가 관찰되며, 0.89 V의 V_{OC}가 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[127] 도 4는 Cu:PSS, Cu:PSS 상에 증착된 $MAPbI_3$ 막, Cu:PSS/PEDOT:PSS 혼합된 막 상에 증착된 MAPbI3 막의 형태를 SEM(scanning electron microscopy)으로 확인하였다.

[128] Cu:PSS 및 Cu:PSS와 PEDOT:PSS의 혼합물을 제조하였고, UPS와 XPS으로 특성을 정의하였고, 애노드에서 전자 밴드 구조에 바람직한 영향을 미치는 것을 확인하였다. 즉, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 및 UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy)에서 Cu:PSS를 통합할 때 애노드의 일함수와 상향 밴드 벤딩 효과(upward band bending effect)의 증가 효과를 확인할 수 있다.

[129] 도 5a 내지 도 5d 및 도 6a 내지 도 6d에서 단독으로, Cu:PSS는 PSC에서 HTL로 효과적으로 작동하는 것으로 관찰되었으며, PEDOT:PSS와 유사한 장치 매개 변수를 사용했지만 필 팩터 (FF) 값은 더 낮지만, Cu:PSS와 PEDOT:PSS의 혼합물은 PEDOT:PSS 단독에 비해 훨씬 향상된 성능을 보여준다.

[130] 즉, Cu:PSS 단독으로 HTL로 사용하면 PEDOT:PSS에 필적하는 PCE 값을 나타낸다. 애노드의 Φ 값을 증가시키는 능력으로 인해 상대적으로 높은 V_{OC}가 달성되었지만 Cu:PSS 단독으로 낮은 FF 값은 Cu:PSS의 낮은 전도도, 전하 재결합 및 얇은 Cu:PSS 층을 통해 ITO 전극으로 전자의 역확산에 기인할 수 있습니다. 서로 다른 비율로 Cu:PSS와 PEDOT:PSS의 혼합물을 사용하면 성능이 크게 향상되었으며, 최적의 조성 (Cu:PSS M)은 1.00 V의 V_{OC}를 생성하며, 이는 PEDOT:PSS (0.89V)를 사용하는 V_{OC}보다 훨씬 높은 것을 확인하였다.

[131] Cu:PSS/PEDOT:PSS 혼합물로 구성된 최적화된 처리 조건의 경우, 이러한 장치에 대해 이미 보고된 최고 전력 변환 효율(PCE) 중 하나인 inverted(P-I-N) 형태에서 간단한 $MAPbI_3$ 활성층을 사용하여 효율을 14.35 %에서 19.44 %로 향상시켰다.

[132] Cu:PSS와 PEDOT:PSS의 조합은 높은 FF 값을 유지하고 최대 19.44 %까지 PCE를 나타내고, 도 7의 투과율 데이터에 따르면, Cu:PSS 및 Cu:PSS/PEDOT:PSS 혼합물은 PEDOT:PSS(95.9 %)보다 상당히 높은 98.8 ~ 99.3 % 범위의 평균 투과율(300 nm 내지 900 nm)을 보였으며, 이는 기생 흡수(parasitic absorption)를 줄이고 J_{SC} 값을 개선시킬 수 있다.

[133] 마지막으로, 다양한 광 세기 하에서 소자를 분석한 결과 전하 캐리어 재결합

속도에 대한 Cu:PSS의 영향을 확인하였고, 이는 Cu:PSS/PEDOT:PSS 혼합물에서는 크게 감소한 것을 확인할 수 있다.

[134] 본 발명은, 매우 투명하고, 간단한 방법으로 용액 공정으로 제조된 HTM(Cu:PSS)이 적용된 inverted PSC를 제공하고, 이는 쉽게 환원되는 양이온(Cu^{2+})을 음이온성 고분자 전해질과 통합하여 인접한 반도체 층에서 p-도핑을 지원할 수 있는 계면재료를 제공할 수 있다. 즉, 이러한 재료가 진성 반도체(intrinsic semiconductor)로부터 전자를 제거하고, 계면층에서 인접한 고분자 전해질층 내에서 과잉의 음전하에 의해 보상된 반도체에 과잉의 p-형 캐리어를 남기며, 정공 추출을 용이하게 할 수 있다.

[135] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

청구범위

[청구항 1] 폴리스티렌설폰산 금속염; 및
음이온성 고분자 전해질;
을 포함하는,
조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리스티렌설폰산 금속염의 금속은, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 납(Pb), 은(Ag), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 아연(Zn), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리스티렌설폰산 금속염 대 상기 음이온성 고분자 전해질의 질량비는 10 : 1 내지 1 : 10인 것인,
조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 음이온성 고분자 전해질은, PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), 폴리아크릴산(PAA, polyacrylic acid), 폴리메틸아크릴산(PMA, polymethyl acrylic acid), 폴리비닐설폰산(polyvinylsulfonic acid), 폴리-알파-메틸설폰산(poly-Alpha-Methyl sulfonic acid), 폴리-에틸리덴설폰산(poly-ethylidene sulfonic acid), 폴리글루탐산(polyglutamic acid), 폴리아스파르틱산(poly aspartic acid), 트리폴리인산(Tri polyphosphoric acid), 폴리(4-비닐피리디니움 클로라이드)(poly(4-vinyl pyridinium chloride)), 폴리(2-비닐피리디니움 클로라이드)(poly(2-vinyl pyridinium chloride)), 폴리(4-비닐-2-하이드록시에틸피리디늄)클로라이드(poly(4-vinyl-2-hydroxyethyl pyridinium) chloride)) 및 폴리[2-비닐-3-(2-설포에틸 이미다졸리늄 베테인)] poly[1-vinyl-3-(2-sulfoethyl imidazolium betaine)])으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 조성물은, 폴리페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페릴렌(perylene), 폴리(3-알킬-티오펜), 폴리플러렌(fullerene), 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리피렌(polypyrene), 폴리아줄렌(polyazulene),

폴리나프탈렌(polynaphthalene), 폴리아세틸렌(polyacetylene, PAC), 폴리-p-페닐렌비닐렌(poly(p-phenylene vinylene, PPV), 폴리피롤(polypyrrole, PPY), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리인돌(polyindole), 폴리아제핀(polyzepine), 폴리티에닐렌비닐렌(poly(thienylene vinylene), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리티오펜(poly(thiophene)), 폴리(p-페닐렌설파이드(poly(p-phenylene sulfide, PPS), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxy thiophene, PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-테트라메타크릴레이트(PEDOT-TMA), 폴리퓨란(polyfuran), PCBM((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-methylester), PBI(polybenzimidazole), PCBCR((6,6)-phenyl-C_{61}-butyric acid-cholesteryl ester) 및 PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 전도성 고분자를 더 포함하는 것인,
조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 조성물은, 반도체 물질에 p-형 도펀트를 제공하는 것인,
조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 조성물은, 수용성 용매를 더 포함하고,
상기 수용성 용매는, 물을 포함하는 것인,
조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 조성물은, 반도체 소자의 정공수송층 제조에 사용되는 것인,
조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 조성물은, 90 % 이상의 광투과도를 갖는 막을 제공하는 것인,
조성물.

[청구항 10] 제1 전극층;
제2 전극층;
상기 제1 전극층 및 제2 전극층 사이에 제1항의 조성물을 포함하는 정공수송층; 및
상기 정공수송층 상에 형성된 반도체층;
을 포함하는,
반도체 소자.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 정공수송층은, 1 nm 내지 50 nm 두께를 포함하는 것인,
반도체 소자.

[청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 정공수송층은, 90 % 이상의 광투과도를 갖는 것인,
반도체 소자.

[청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 반도체층 중 적어도 일부분은 상기 정공수송층과 계면을 형성하고,
상기 계면 또는 상기 계면에 인접한 상기 반도체 영역 이 둘에 p-형 도핑 영역을 포함하는 것인,
반도체 소자.

[청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 반도체층의 표면 거칠기는, 1.00 RMS 내지 1.5 RMS인 것인,
반도체 소자.

[청구항 15] 제10항에 있어서,
상기 반도체층은, 페로브스카이트를 포함하고,
상기 페로브스카이트는, ABX_3, A_2BX_4, ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$(n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고,
상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로겐 원소인 것인,
반도체 소자.

[청구항 16] 제10항에 있어서,
상기 반도체 소자는, 광전자 소자이며,
상기 반도체층은, 광활성층 또는 광발광층이며,
상기 광전자 소자는, 발광소자 또는 태양전지인 것인,
반도체 소자.

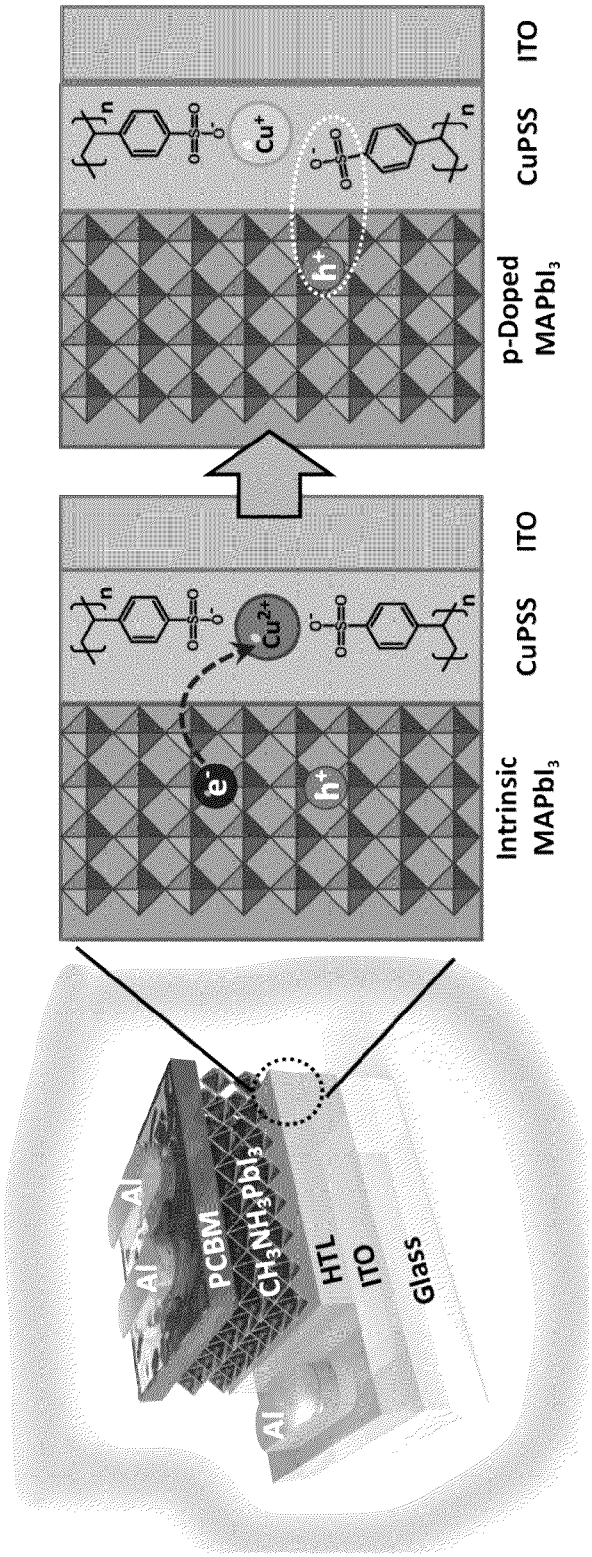
[청구항 17] 제1항의 조성물을 용액 공정으로 코팅하여 정공수송층을 형성하는 단계; 및
상기 정공수송층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
를 포함하는,
반도체 소자의 제조방법.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 정공수송층을 형성하는 단계는, 상기 조성물을 코팅한 이후에 0 ℃내지 130 ℃온도에서 어닐링하는 단계;
를 포함하는 것인,
반도체 소자의 제조방법.

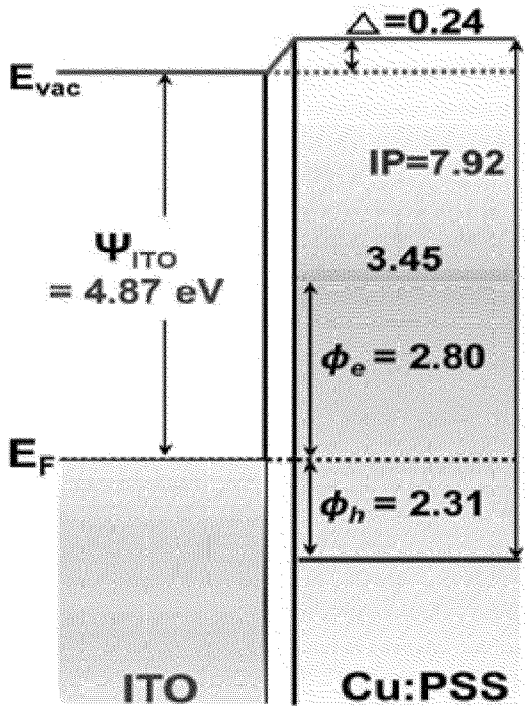
[청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 정공수송층 상에 반도체층을 형성하는 단계는,
상기 정공수송층 상에 반도체 물질의 증착막을 형성하는 단계;
상기 증착막을 0 ℃내지 130 ℃온도에서 어닐링하는 단계;
를 포함하는 것인,

반도체 소자의 제조방법.

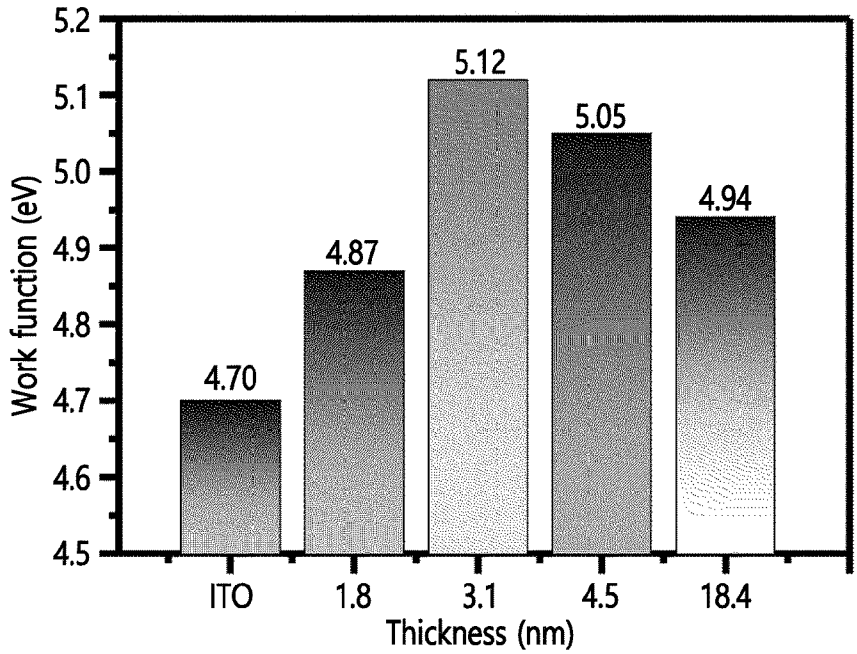
[도1]


ITO
CuPSS
p-Doped MAPbI3
ITO
CuPSS
Intrinsic MAPbI3
Al
Al
PCBM
CH3NH3PbI3
HTL
ITO
Glass
Al

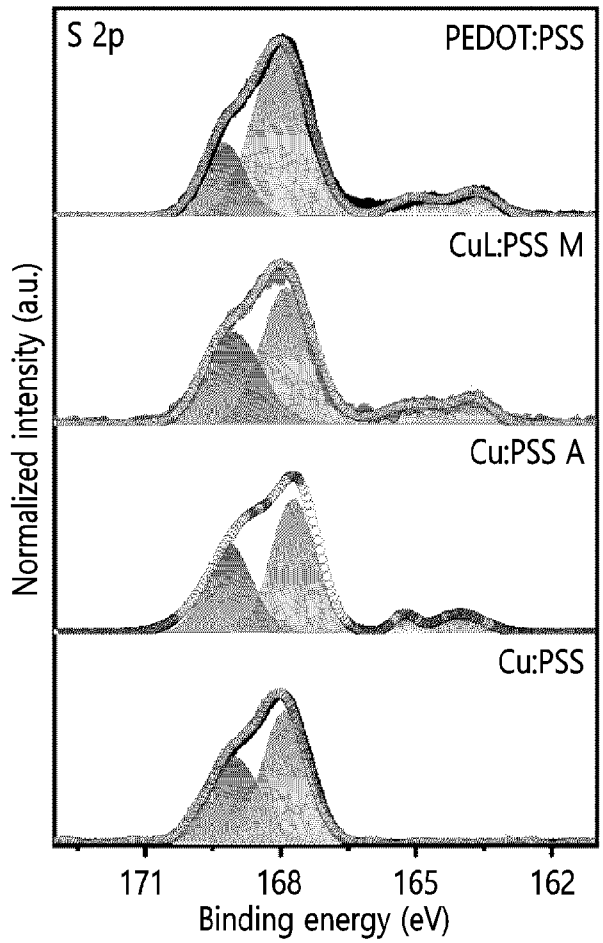
[도2a]


△=0.24
E_{vac}
IP=7.92
Ψ_{ITO}
= 4.87 eV
3.45
ϕ_e = 2.80
E_F
ϕ_h = 2.31
ITO
Cu:PSS

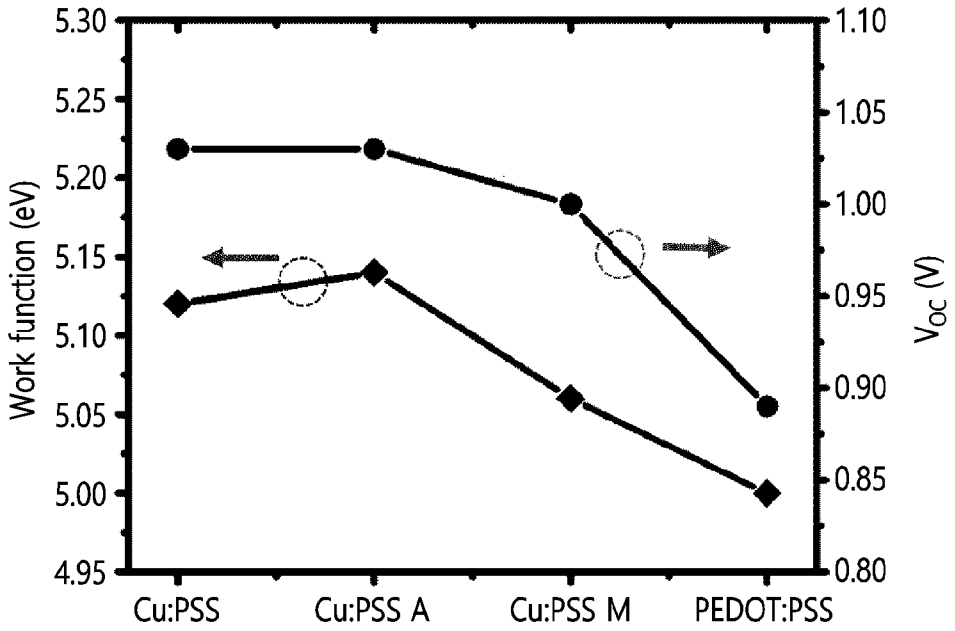
[도2b]


Work function (eV)
5.2
5.1
5.0
4.9
4.8
4.7
4.6
4.5
4.70
4.87
5.12
5.05
4.94
ITO
1.8
3.1
4.5
18.4
Thickness (nm)

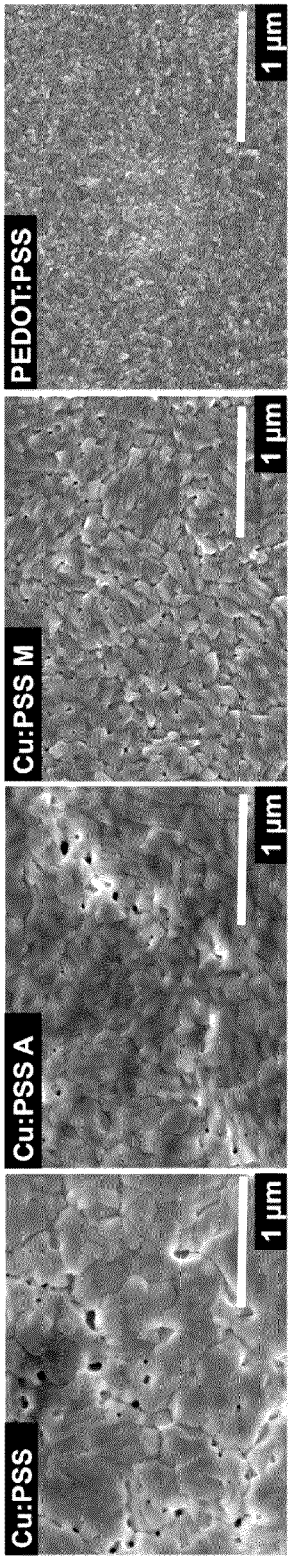
[도3a]


S 2p
PEDOT:PSS
CuL:PSS M
Cu:PSS A
Cu:PSS
Normalized intensity (a.u.)
171
168
165
162
Binding energy (eV)

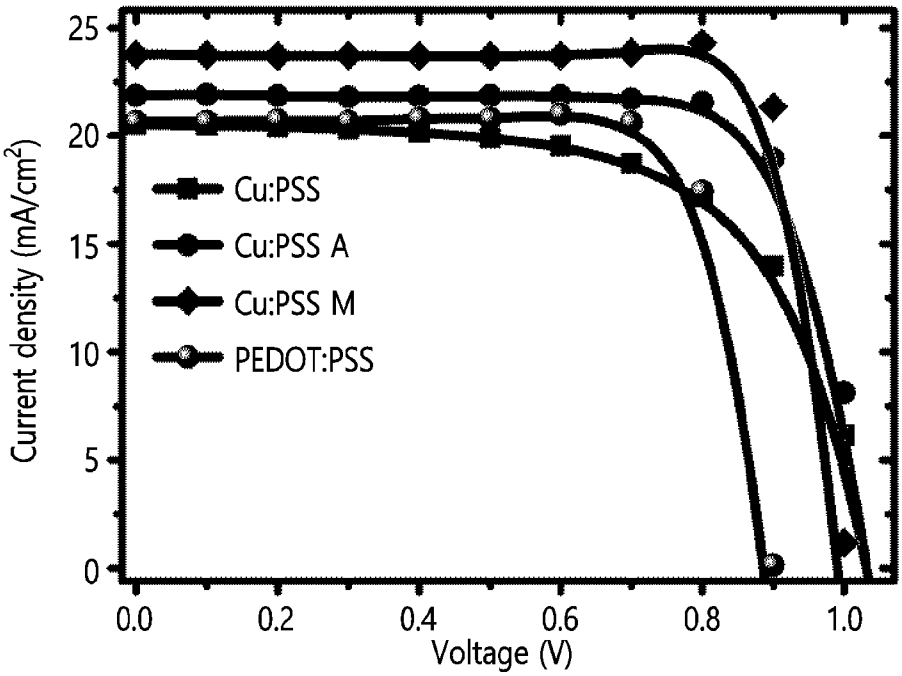
[도3b]


5.30
5.25
5.20
5.15
5.10
5.05
5.00
4.95
Work function (eV)
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
V_{OC} (V)
Cu:PSS
Cu:PSS A
Cu:PSS M
PEDOT:PSS

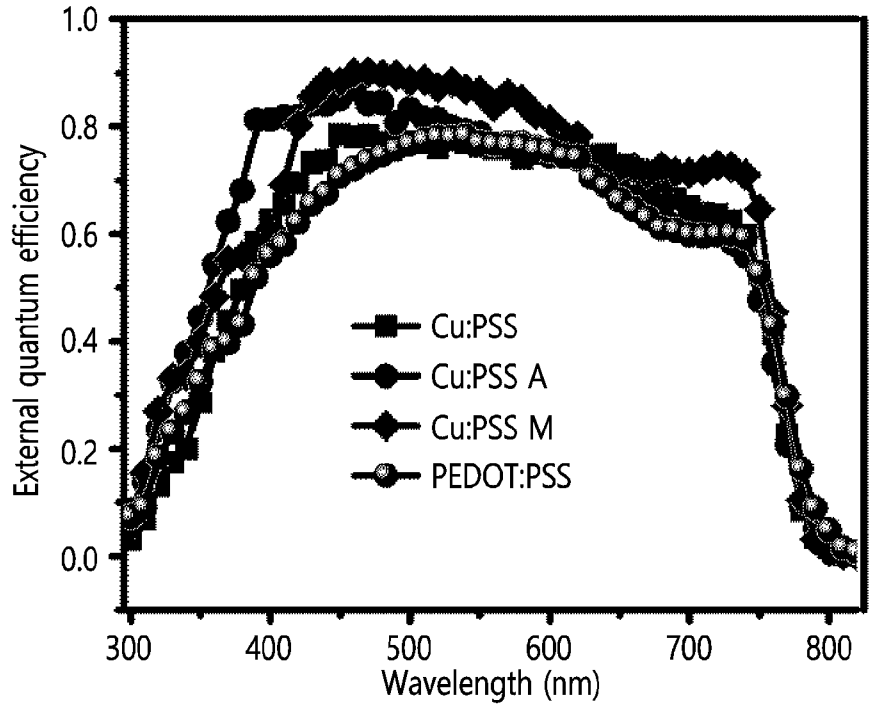
[도4]



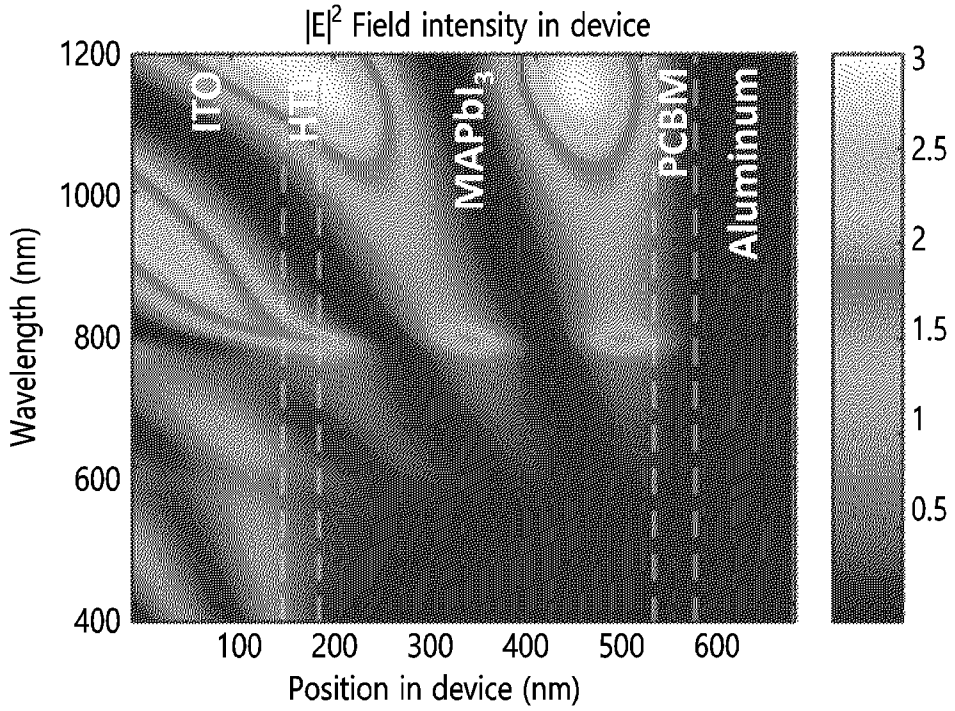
[도5a]


Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Cu:PSS
Cu:PSS A
Cu:PSS M
PEDOT:PSS
0
5
10
15
20
25
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

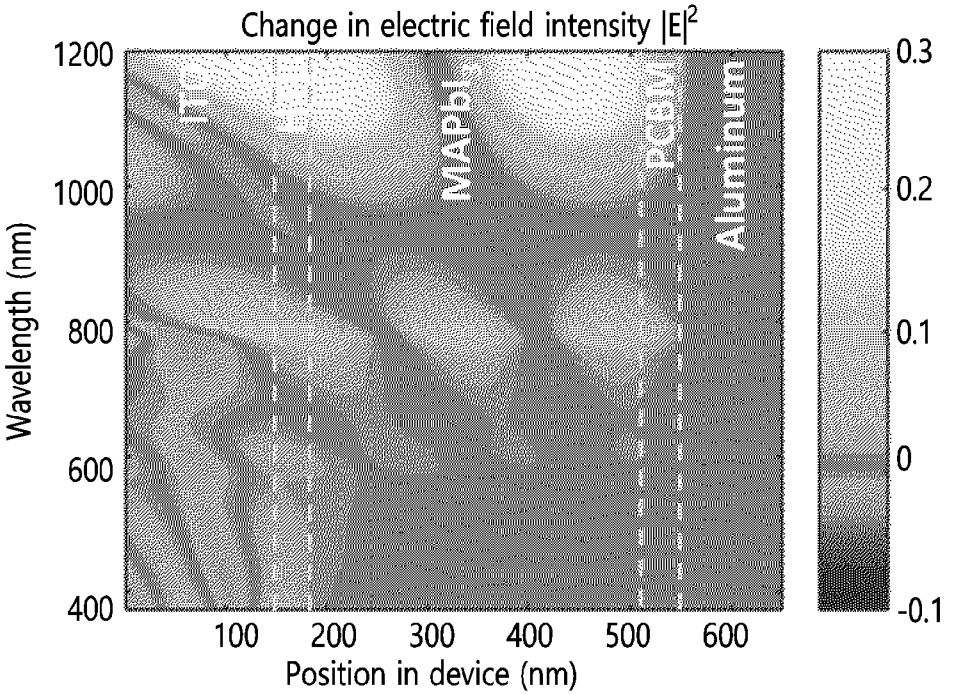
[도5b]


External quantum efficiency
Wavelength (nm)
Cu:PSS
Cu:PSS A
Cu:PSS M
PEDOT:PSS
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700
800

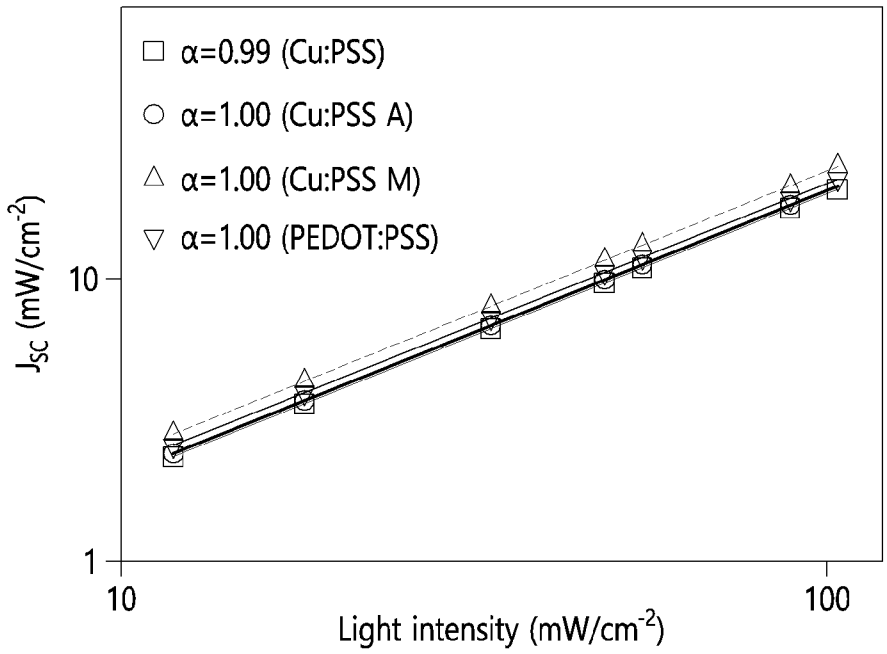
[도5c]


|E|2 Field intensity in device
ITO
HTL
MAPbI3
PCBM
Aluminum
Wavelength (nm)
1200
1000
800
600
400
100
200
300
400
500
600
Position in device (nm)
3
2.5
2
1.5
1
0.5

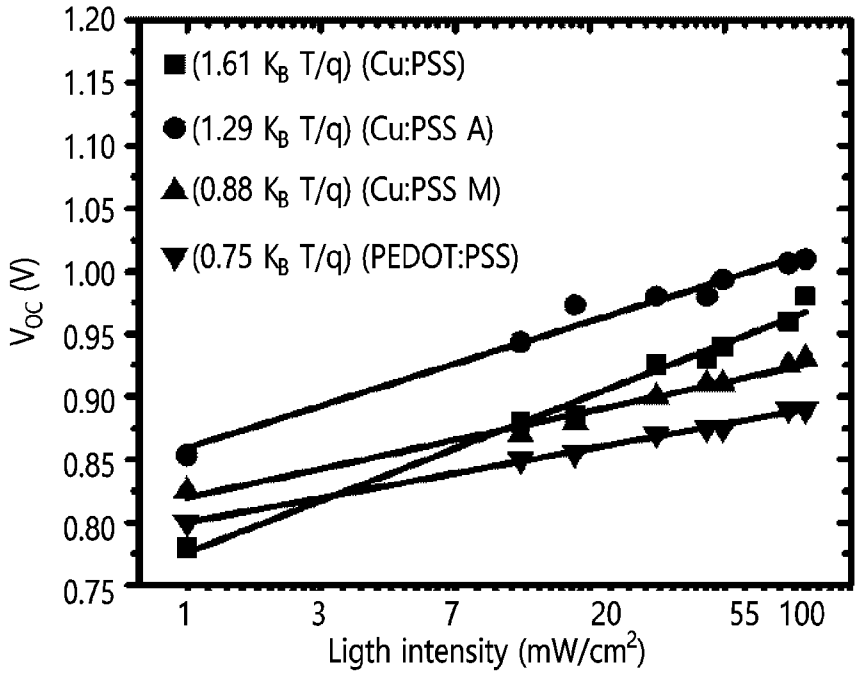
[도5d]


Change in electric field intensity |E|2
ITO
HTL
MAPbI3
PCBM
Aluminum
Wavelength (nm)
1200
1000
800
600
400
100
200
300
400
500
600
Position in device (nm)
0.3
0.2
0.1
0
-0.1

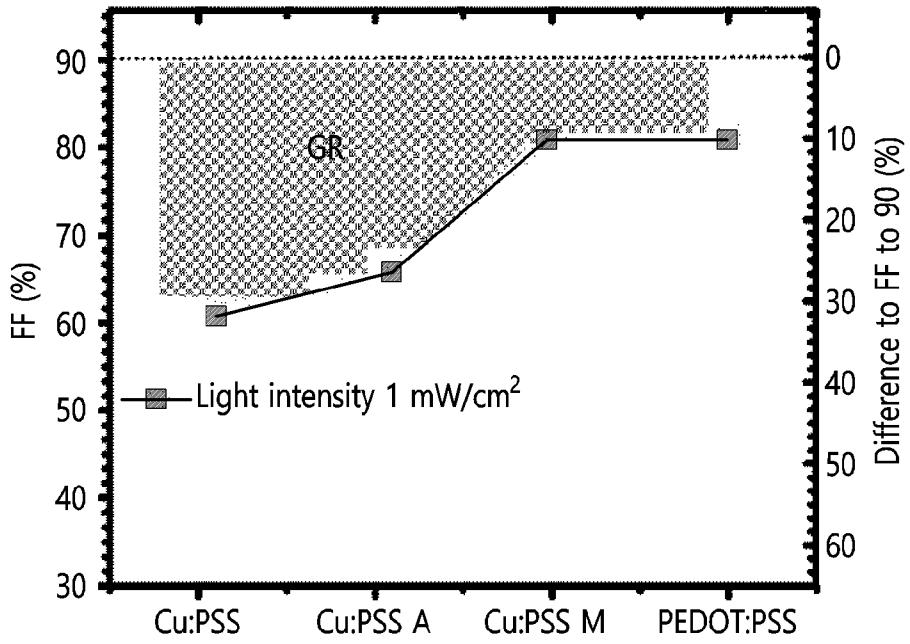
[도6a]


□ α=0.99 (Cu:PSS)
○ α=1.00 (Cu:PSS A)
△ α=1.00 (Cu:PSS M)
▽ α=1.00 (PEDOT:PSS)
J_{SC} (mW/cm^{-2})
10
1
10
100
Light intensity (mW/cm^{-2})

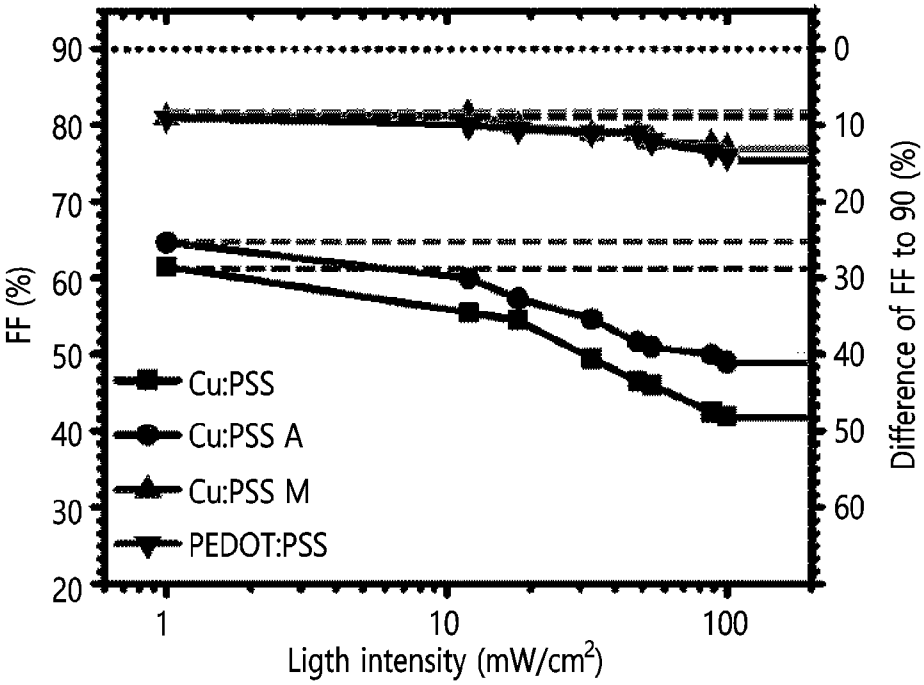
[도6b]


■ (1.61 K_B T/q) (Cu:PSS)
● (1.29 K_B T/q) (Cu:PSS A)
▲ (0.88 K_B T/q) (Cu:PSS M)
▼ (0.75 K_B T/q) (PEDOT:PSS)
V_{OC} (V)
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
1
3
7
20
55
100
Ligth intensity (mW/cm^2)

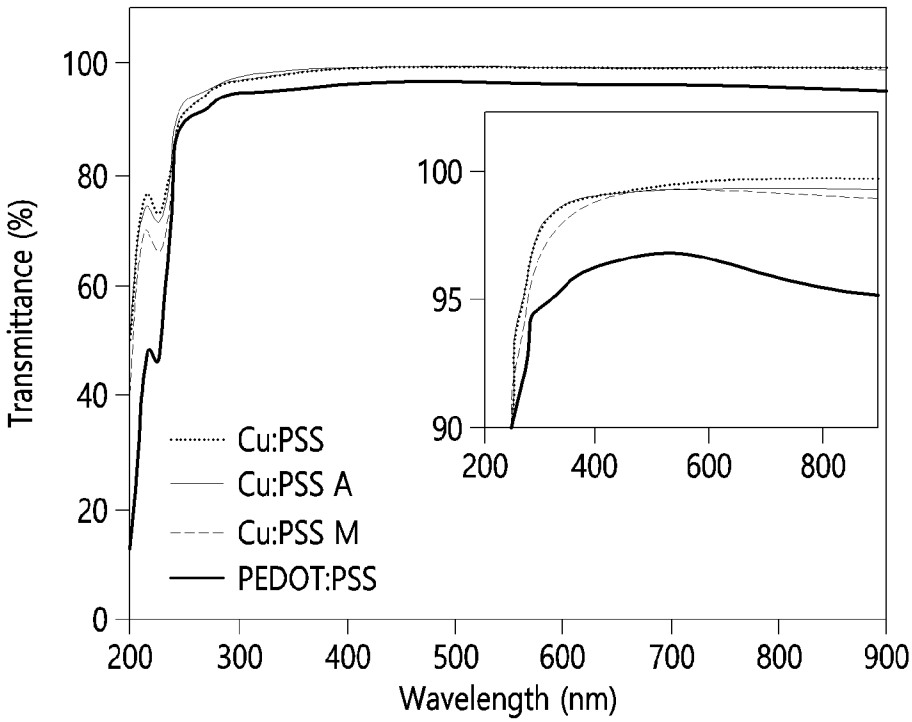
[도6c]


90
80
70
60
50
40
30
FF (%)
0
10
20
30
40
50
60
Difference to FF to 90 (%)
GR
Light intensity 1 mW/cm2
Cu:PSS
Cu:PSS A
Cu:PSS M
PEDOT:PSS

[도6d]


90
80
70
60
50
40
30
20
FF (%)
0
10
20
30
40
50
60
Difference of FF to 90 (%)
Cu:PSS
Cu:PSS A
Cu:PSS M
PEDOT:PSS
1
10
100
Ligth intensity (mW/cm2)

[도7]


Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Cu:PSS
Cu:PSS A
Cu:PSS M
PEDOT:PSS
100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
900
95
90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/010756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00(2006.01)i; **H01L 51/42**(2006.01)i; **H01L 51/50**(2006.01)i; **H01L 51/56**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00(2006.01); C08G 75/06(2006.01); C09D 7/62(2018.01); H01J 11/24(2012.01); H01J 9/02(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 정공수송층(hole transport layer), 폴리스티렌설폰산 금속염(polystyrene sulfonic acid metal salt), 음이온 고분자 전해질(anionic polyelectrolyte), 페로브스카이트(perovskite), 반도체소자(semiconductor device), 태양전지(solar cell)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI, W. et al. Sodium Benzenesulfonate Modified Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene): Polystyrene Sulfonate with Improved Wettability and Work Function for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. Solar RRL. 2021 (electronic publication 16 November 2020), vol. 5, no. 1, 2000573 (inner pp. 1-10). See abstract; section 4; pages 2, 4 and 5-8; and figures 3(c) and 4(a).	1-19
X	ZUO, C. et al. Modified PEDOT layer makes a 1.52 V Voc for perovskite/PCBM solar cells. Advanced Energy Materials. 2017, vol. 7, no. 2, 1601193 (inner pp. 1-6). See abstract; sections 2 and 4; figures 1, 2 and 7; and table 1.	1-19
A	KR 10-2018978 B1 (CHUNG ANG UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 04 September 2019 (2019-09-04) See entire document.	1-19
A	KR 10-1184781 B1 (H.C. STARCK GMBH) 20 September 2012 (2012-09-20) See entire document.	1-19

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 March 2022	**14 March 2022**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2006-0019907 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 06 March 2006 (2006-03-06) See entire document.	1-19
PX	ALI, A. et al. A Simple Cu (II) Polyelectrolyte as a Method to Increase the Work Function of Electrodes and Form Effective p-Type Contacts in Perovskite Solar Cells. Advanced Functional Materials. 2021 (electronic publication 04 March 2021), vol. 31, no. 26, 2009246 (inner pp. 1-10). See entire document.	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/010756

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018978 B1	04 September 2019	None	
KR 10-1184781 B1	20 September 2012	AT 398153 T	15 July 2008
		AT 465216 T	15 May 2010
		CA 2496173 A1	10 August 2005
		CA 2496286 A1	10 August 2005
		CN 1654506 A	17 August 2005
		CN 1654506 B	26 January 2011
		CN 1654542 A	17 August 2005
		DE 102004006583 A1	01 September 2005
		DE 102004010811 A1	22 September 2005
		DE 102004010811 B4	29 June 2006
		EP 1564250 A1	17 August 2005
		EP 1564250 B1	21 April 2010
		EP 1564251 A1	17 August 2005
		EP 1564251 B1	11 June 2008
		IL 166738 A	29 December 2008
		IL 166739 A	22 September 2009
		JP 2005-226072 A	25 August 2005
		JP 2005-232452 A	02 September 2005
		JP 4860933 B2	25 January 2012
		KR 10-1359205 B1	06 February 2014
		KR 10-2006-0041802 A	12 May 2006
		KR 10-2012-0093119 A	22 August 2012
		MX PA05001553 A	12 August 2005
		MX PA05001554 A	12 August 2005
		RU 2005103299 A	20 July 2006
		RU 2005103300 A	20 July 2006
		RU 2382809 C2	27 February 2010
		RU 2386667 C2	20 April 2010
		TW 200606209 A	16 February 2006
		TW 200606210 A	16 February 2006
		TW I365897 B	11 June 2012
		TW I379866 B	21 December 2012
		US 2005-0175861 A1	11 August 2005
		US 2005-0202274 A1	15 September 2005
		US 2011-0257277 A1	20 October 2011
		US 8334331 B2	18 December 2012
KR 10-2006-0019907 A	06 March 2006	KR 10-0620121 B1	19 September 2006

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/010756

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/00(2006.01)i; **H01L 51/42**(2006.01)i; **H01L 51/50**(2006.01)i; **H01L 51/56**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/00(2006.01); C08G 75/06(2006.01); C09D 7/62(2018.01); H01J 11/24(2012.01); H01J 9/02(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 정공수송층(hole transport layer), 폴리스티렌설폰산 금속염(polystyrene sulfonic acid metal salt), 음이온 고분자 전해질(anionic polyelectrolyte), 페로브스카이트 (perovskite), 반도체소자 (semiconductor device), 태양전지 (solar cell)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LI, W. 등, "Sodium Benzenesulfonate Modified Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene): Polystyrene Sulfonate with Improved Wettability and Work Function for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells". Solar RRL, 2021(전자공개 2020.11.16), 5권, 1호: 2000573(내부 페이지 1-10) 초록; 섹션 4; 페이지 2, 4, 5-8; 도면 3(c), 4(a)	1-19
X	ZUO, C. 등, "Modified PEDOT layer makes a 1.52 V Voc for perovskite/PCBM solar cells", Advanced Energy Materials, 2017, 7권, 2호, 1601193(내부페이지 1-6) 초록; 섹션 2, 4; 도면 1, 2, 7; 표 1	1-19
A	KR 10-2018978 B1 (중앙대학교 산학협력단) 2019.09.04 전문	1-19
A	KR 10-1184781 B1 (하.체. 스타르크 게엠베하) 2012.09.20 전문	1-19
A	KR 10-2006-0019907 A (한국화학연구원) 2006.03.06 전문	1-19

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년03월14일(14.03.2022)	**2022년03월14일(14.03.2022)**

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

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	ALI, A. 등, "A Simple Cu (II) Polyelectrolyte as a Method to Increase the Work Function of Electrodes and Form Effective p-Type Contacts in Perovskite Solar Cells", Advanced Functional Materials, 2021(전자공개 2021.03.04), 31권, 26호, 2009246(내부페이지 1-10) 전문	1-19

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/010756

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018978 B1	2019/09/04	없음	
KR 10-1184781 B1	2012/09/20	AT 398153 T	2008/07/15
		AT 465216 T	2010/05/15
		CA 2496173 A1	2005/08/10
		CA 2496286 A1	2005/08/10
		CN 1654506 A	2005/08/17
		CN 1654506 B	2011/01/26
		CN 1654542 A	2005/08/17
		DE 102004006583 A1	2005/09/01
		DE 102004010811 A1	2005/09/22
		DE 102004010811 B4	2006/06/29
		EP 1564250 A1	2005/08/17
		EP 1564250 B1	2010/04/21
		EP 1564251 A1	2005/08/17
		EP 1564251 B1	2008/06/11
		IL 166738 A	2008/12/29
		IL 166739 A	2009/09/22
		JP 2005-226072 A	2005/08/25
		JP 2005-232452 A	2005/09/02
		JP 4860933 B2	2012/01/25
		KR 10-1359205 B1	2014/02/06
		KR 10-2006-0041802 A	2006/05/12
		KR 10-2012-0093119 A	2012/08/22
		MX PA05001553 A	2005/08/12
		MX PA05001554 A	2005/08/12
		RU 2005103299 A	2006/07/20
		RU 2005103300 A	2006/07/20
		RU 2382809 C2	2010/02/27
		RU 2386667 C2	2010/04/20
		TW 200606209 A	2006/02/16
		TW 200606210 A	2006/02/16
		TW I365897 B	2012/06/11
		TW I379866 B	2012/12/21
		US 2005-0175861 A1	2005/08/11
		US 2005-0202274 A1	2005/09/15
		US 2011-0257277 A1	2011/10/20
		US 8334331 B2	2012/12/18
KR 10-2006-0019907 A	2006/03/06	KR 10-0620121 B1	2006/09/19