(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0114578
(43) 공개일자 2017년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 4/00 (2013.01)
C09D 7/1233 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0041763
(22) 출원일자 2016년04월05일
심사청구일자 2016년04월05일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
서장원
서울특별시 성동구 마장로 271 (마장동, 삼성아파트) 102-1401
노준홍
대전광역시 유성구 상대남로 26 (상대동, 도안신도시9블록 트리풀시티아파트) 905-501
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

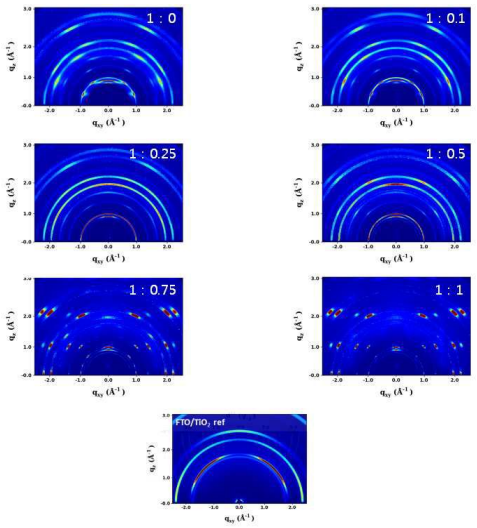
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막에 관한 것으로, 본 발명에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 ???Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼 상, 불연속적인 (100)면의 산란 강도를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

전남중

광주광역시 북구 서강로 54번길 11 (운암동,롯데캐슬아파트) 108-1301

석상일

대전광역시 유성구 가정로 65 (신성동, 대림두레아파트) 103-407

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KB16-02
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 (공동연구원)Photoferroic hyper-crystal 소재 디스커버리
기 여 율 10/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.03.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015056542
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 광에너지 변환 소재/소자 기술 개발
기 여 율 45/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 KK1602-A01
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국화학연구원
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 (Sub) 광에너지 융합소재 원천기술 개발
기 여 율 45/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼 상, 불연속적인 (100)면의 산란 강도를 갖는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (100)면의 산란 벡터(q, $Å^{-1}$)에서, 3 내지 15개의 피크(peak)가 존재하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 산란 스펙트럼은 산란 벡터 성분 q_z를 y축으로, 산란 벡터 성분 q_{xy} 를 x축으로 한 강도 분포이며, (100)면의 피크(peak) 중 q_{xy}=0에 상대적으로 가장 강도가 큰 피크가 위치하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 산란 스펙트럼은 하기 관계식 1을 만족하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

(관계식 1)

$2.0 \leq I_f/I_s$

(관계식 1에서, I_f는 (100) 면의 피크(peak) 중 상대적으로 가장 큰 피크의 강도이며, I_s는 (100)면의 피크 중 상대적으로 두 번째 큰 피크의 강도이다)

청구항 5

다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼에서, 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서 연속적인 산란 강도를 가지며, 하기 관계식 2로 규정되는 배향성이 하기 관계식 3을 만족하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

(관계식 2)

$PO(100) = I_{90}/I_{ave}$

(PO(100)은 (100)면이 막에 평행하게 배향된 배향성을 의미하며, I_{90}은 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 90° 방위각에서의 강도이며, I_{ave}는 동일한 방위각에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위의 평균 산란 강도이다)

(관계식 3)

$1.0 \leq PO(100) \leq 25$

청구항 6

제 5항에 있어서,

하기 관계식 4로 규정되는 균일도가 하기 관계식 5를 만족하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막.

(관계식 4)

$UF = \sigma / I_{ave}$

(UF는 균일도로, I_{ave}는 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위의 평균 산란 강도이며, σ는 10 내지 170° 의 방위각 범위의 산란 강도 표준 편차이다)

(관계식 5)

$0.1 \leq UF \leq 0.4$

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3을 만족하는 제조방법.

(화학식 1)

AMX_3

(화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다)

(화학식 2)

$A(M_{1-a}N_a)X_3$

(화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0<a\leq0.1$인 실수이며, X는 할로겐 이온이다)

(화학식 3)

$A(N^1_{1-b}N^2_b)X_3$

(화학식 3에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, N^1은 1가의 금속 이온이고, N^2는 3가의 금속 이온이며, b는 $0.4\leq b\leq0.6$인 실수이며, X는 할로겐 이온이다)

청구항 8

기재 상 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 및 유기할로겐화물인 첨가제를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하는 단계, 및

기재 상 도포된 페로브스카이트 화합물 용액과 페로브스카이트 화합물의 비용매를 접촉시킨 후 어닐링하는 단계;를 포함하며,

상기 페로브스카이트 화합물 용액 내의 첨가제 함량을 조절하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 결정 배향성을 제어하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 첨가제는 메틸암모늄할로겐화물인 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.2 내지 0.7몰의 첨가제를 함유하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.75 내지 1.5몰의 첨가제를 함유하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액의 도포 및 비용매와의 접촉은 스핀 코팅을 이용한 페로브스카이트 용액 및 비용매의 순차적 도포에 의해 수행되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 소자는 전자 소자, 발광 소자, 메모리 소자, 광발전 소자, 광 센서 또는 열전 소자에서 선택되는 어는 하나인 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 결정성과 배향성이 우수하여 단결정 유사 특성을 보이는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막 및 용액 도포법에 기반한 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물(Organometal halide perovskite compound)로도 지칭되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 물질이다. 이러한 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 소재 가격이 매우 낮고, 자기-조립(self-assembling)하여 결정화되는 특성에 의해 저가의 용액 공정 및 저온 공정이 가능하며, 저가의 원료로 제조 가능함에 따라 상업성이 우수하여, 발광소자, 메모리소자, 센서, 광발전소자 등 다양한 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 페로브스카이트 태양전지는 광흡수 물질이 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(이하, 페로브스카이트 화합물)에 기반 한 고체상 태양전지를 의미한다. 본 출원인은 대한민국 공개특허 제2014-0035284호를 통해, 현저하게 높은 발전효율을 갖는 신규한 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제안한 바 있으며, 발전 효율이 21%에 이르는 페로브스카이트 태양전지를 개발한 바 있다. 새로운 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제안함으로써, 종래 10% 안팎에 머물고 있던 페로브스카이트 태양전지의 효율을 21%에 이르도록 향상시켰으나, 결정질 실리콘 기반 태양전지의 효율과 버금가는 20% 중반대의 효율을 갖기 위해서는, 이러한 구조 변경과 함께 페로브스카이트 화합물 자체의 물성을 향상시켜야할 필요가 있다.

[0004] 페로브스카이트 태양전지의 발전 효율을 보다 더 향상시키기 위해서는, 광전하의 비-방사 재결합(non-radiative recombination) 및 스캐터링에 의한 감소를 최소화하여야 한다. 이러한 비-방사 재결합 및 스캐터링은 페로브스

카이트 화합물 막 자체에 존재하는 입계(grain boundary)의 트랩 장소(trap site)와 페로브스카이트 화합물 결정(crystal) 내의 결함(defect)에 의해 주로 발생한다. 이에 따라, 광전하의 소멸을 방지하기 위해서는 단결정과 유사한 결정성이 요구된다.

[0005] 잘 알려진 바와 같이, 대표적인 물질인 $CH_3NH_3PbI_3$를 포함하여 페로브스카이트 화합물이 단결정인 경우, 높은 전하 이동도와 긴 엑시톤 라이프 타임 및 낮은 트랩 농도에 의해 175㎛에 이르는 정공 확산 길이(diffusion length)를 가짐이 보고(H. Jinsong et. al., Science 2015, 347, 967-970)된 바 있으며, 단결정체의 페로브스카이트 화합물의 트랩(trap) 농도는 고순도 실리콘과 트랩 농도와 유사하다고 보고(O. M. Bakr et al. Science 2015, 347, 519)된 바 있다. 그러나, 단결정체의 페로브스카이트 화합물 자체를 이용하여 다양한 구조의 소자를 제조하는 것은 실질적으로 구현되기 어려우며, 상업성이 매우 떨어진다.

[0006] 이에 따라, 페로브스카이트 화합물의 가장 큰 장점인 용액 공정을 이용하여, 고결정성을 갖고, 그 배향성이 조절되어 단결정과 유사한 그레인(grain) 구조를 가지며, 극히 조대한 결정립(grain)들로 이루어진 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 기술은, 저가의 단순 공정 및 대량생산이라는 상업성을 유지하면서도 태양전지를 비롯한 페로브스카이트 화합물 기반 소자들의 성능을 비약적으로 향상시킬 수 있는 핵심 기술이라 할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2014-0035284호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) H. Jinsong et. al., Science 2015, 347, 967-970

(비특허문헌 0002) O. M. Bakr et al. Science 2015, 347, 519

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막을 제공하는 것이며, 상세하게, 우수한 결정성을 갖고 극히 조대한 그레인(grain)들로 이루어지며, 그 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은, 저가의 단순 공정인 용액 도포법을 이용하여 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공하는 것이며, 상세하게, 우수한 결정성을 갖고 극히 조대한 그레인(grain)들로 이루어지며, 그 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 제1양태에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼상, 불연속적인 (100)면의 산란 강도를 갖는다.

[0013] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 (100)면의 산란 벡터(q, $Å^{-1}$)에서, 3 내지 15개의 피크(peak)가 존재할 수 있다.

[0014] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 산란 스펙트럼은 산란 벡터 성분 q_z를 y축으로, 산란 벡터 성분 q_{xy}를 x축으로 한 강도 분포이며, (100) 면의 피크(peak) 중 q_{xy}=0에 상대적으로 가장 강도가 큰 피크가 위치할 수 있다.

[0015] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 산란 스펙트럼은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.

[0016] (관계식 1)

[0017] $2.0 \leq I_f/I_s$

[0018] 관계식 1에서, I_f는 (100) 면의 피크(peak) 중 상대적으로 가장 큰 피크의 강도이며, I_s는 (100)면의 피크 중 상대적으로 두 번째 큰 피크의 강도이다.

[0019] 본 발명의 제2양태에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼에서, 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서 연속적인 산란 강도를 가지며, 하기 관계식 2로 규정되는 배향성이 하기 관계식 3을 만족한다.

[0020] (관계식 2)

[0021] $PO(100) = I_{90}/I_{ave}$

[0022] PO(100)은 (100)면이 막에 평행하게 배향된 배향성을 의미하며, I_{90}은 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 90° 방위각에서의 강도이며, I_{ave}는 동일한 방위각에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위의 평균 산란 강도이다.

[0023] (관계식 3)

[0024] $1.0 \leq PO(100) \leq 25$

[0025] 본 발명의 제2양태에 따른 일 실시예에 있어, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 하기 관계식 4로 규정되는 균일도가 하기 관계식 5를 만족할 수 있다.

[0026] (관계식 4)

[0027] $UF = \sigma/I_{ave}$

[0028] UF는 균일도로, I_{ave}는 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위의 평균 산란 강도이며, σ는 10 내지 170° 의 방위각 범위의 산란 강도 표준 편차이다.

[0029] (관계식 5)

[0030] $0.1 \leq UF \leq 0.4$

[0031] 본 발명의 제1양태 또는 제2양태에 따른 일 실시예에 있어, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3을 만족할 수 있다.

[0032] (화학식 1)

[0033] AMX_3

[0034] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다.

[0035] (화학식 2)

[0036] $A(M_{1-a}N_a)X_3$

[0037] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0<a\leq0.1$인 실수이며, X는 할로겐 이온이다.

[0038] (화학식 3)

[0039] $A(N^1_{1-b}N^2_b)X_3$

[0040] 화학식 3에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, N^1은 1가의 금속 이온이고, N^2는 3가의 금속 이온이며, b는 $0.4 \leq b \leq 0.6$인 실수이며, X는 할로겐 이온이다.

[0041] 본 발명에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은 기재 상 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 및 유기할로겐화물인 첨가제를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하고, 도포된 페로브스카이트 화합물 용액과 페로브스카이트 화합물의 비용매를 접촉시킨 후 어닐링하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 단계;를 포함하며, 페로브스카이트 화합물 용액 내의 첨가제 함량, 즉, 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 : 첨가제의 몰비를 조절하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 결정 배향성을 제어한다. 즉, 본 발명에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은, 기재 상 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 및 유기할로겐화물인 첨가제를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하는 단계, 및 기재 상 도포된 페로브스카이트 화합물 용액과 페로브스카이트 화합물의 비용매를 접촉시킨 후 어닐링하는 단계;를 포함하며, 페로브스카이트 화합물 용액 내의 첨가제 함량을 조절하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 결정 배향성을 제어한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 첨가제는 메틸암모늄할로겐화물일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.2 내지 0.7몰의 첨가제를 함유할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.75 내지 1.5몰의 첨가제를 함유할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 페로브스카이트 용액의 도포 및 비용매와의 접촉은 스핀 코팅을 이용한 페로브스카이트 용액 및 비용매의 순차적 도포에 의해 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명은 상술한 제1양태 또는 제2양태에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자를 포함한다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 소자는 전자 소자, 발광 소자, 메모리 소자, 광발전 소자, 광 센서 또는 열전 소자일 수 있다.

발명의 효과

[0048] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 극히 우수한 배향성을 가지며, 수 μm 오더(order)의 조대한 그레인(grain)들로 이루어진 고 결정성 막인 장점이 있다.

[0049] 본 발명에 따른 제조방법은 단순한 용액 도포를 이용하여, 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있으며, 제어된 배향성을 가지면서도, 우수한 결정성을 갖는 조대한 그레인(grain)들로 이루어진 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 첨가제 함량에 따른 GIWAXS 스펙트럼을 도시한 도면이며,

도 2는 도 1에서, 1 : 1 샘플의 GIWAXS 스펙트럼을 도시한 도면이며,

도 3은 도 1에서, 1 : 0.25 샘플의 (100) 면 회절 강도를 방위각에 따라 도시한 도면이며,

도 4는 도 1에서, 1 : 0 샘플의 (100) 면 회절 강도를 방위각에 따라 도시한 도면이며,

도 5는 도 1에서, 1 : 1 샘플의 (100) 면 회절 강도를 방위각에 따라 도시한 도면이며,

도 6은 도 1에서 1:0.5 샘플의 페로브스카이트 화합물 막의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 7은 도 1에서 1:1 샘플의 페로브스카이트 화합물 막의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 8은 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0052] 본 발명은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막, 이의 제조방법 및 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자에 관한 것이다.

[0053] 본 발명에서, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은, 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물(Organometal halide perovskite compound)로도 통칭된다. 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(이하, 페로브스카이트 화합물)은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물이다. 상세하게, 페로브스카이트 화합물은 MX_6 옥타헤드론(octahedron)이 코너-쉐어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에 A 유기 양이온이 중간에 위치한 형태이다.

[0054] 본 발명은 제1양태로, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 페로브스카이트 화합물 결정립(grain)들이 특정한 방향으로 고도하게 배향된 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다.

[0055] 본 발명의 제1양태에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막(이하, 페로브스카이트 화합물 막)은 다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼 상, 불연속적인 (100)면의 산란 강도를 갖는다.

[0056] (100)면의 산란 강도가 불연속적이다 함은, GIWAXS 스펙트럼 상 (100)면의 회절이 전방위적으로 발생하지 않아, 특정 방위각(azimuth)에서만 회절 피크가 나타남을 의미하는 것이다. 즉, GIWAXS 스펙트럼 상 (100)면의 스팟 형태의 회절 패턴이 나타남을 의미하는 것이다.

[0057] 구체적으로, (100)면의 산란 강도가 불연속적이다 함은, GIWAXS 스펙트럼 상 0 내지 180° 의 방위각 범위에서 (100) 면의 회절에 의한 회절 강도가 0인 영역이 존재함을 의미하는 것이다. 이때 회절 강도가 0인 경우는 노이즈(noise) 레벨의 강도가 검출되는 경우를 포함함은 물론이다.

[0058] 보다 구체적으로 (100)면의 산란 강도가 불연속적이다 함은, GIWAXS 스펙트럼 상 60 내지 120° 의 방위각 범위에서 85 내지 95° 의 방위각에서만 (100)면의 회절 피크가 존재((100)면에 의한 회절이 검출됨)함을 의미하는 것이며, 보다 구체적으로 60 내지 120° 의 방위각 범위에서 85 내지 95° 의 방위각에 (100)면의 회절 피크의 중심이 위치하는 단일한 회절 피크가 존재((100)면에 의한 회절이 검출됨)함을 의미하는 것이다.

[0059] 이러한 불연속적 산란 패턴은 페로브스카이트 화합물 막이 우수한 결정 배향성을 가짐을 의미하며, 막을 이루는 페로브스카이트 화합물 결정(grain)들이 회절 피크가 존재하는 몇몇 특정 방향으로만 배향되어 있음을 의미한다.

[0060] 나아가, GIWAXS 스펙트럼 상 60 내지 120° 의 방위각 범위에서 85 내지 95° 의 방위각에만 회절 피크가 존재(피크의 중심이 존재)한다는 것은, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정들에서, (100) 결정면이 임의로 틸트(tilt)되어 있지 않고 많은 결정들의 (100) 결정면이 막에 평행하게 배향되어 있는 것을 의미한다.

[0061] 구체적으로, 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, GIWAXS 스펙트럼 상 (100)면의 산란 벡터(q, $Å^{-1}$)상, 3 내지 15개의 피크(peak)가 존재할 수 있다. 즉, 0 내지 180° 의 방위각 범위에서 (100)면의 회절에 의한 회절 피크가 3 내지 15개 존재할 수 있다. 실질적으로, (100)면의 산란 벡터 상 상대적으로 가장 큰 피크의 강도를 기준으로, 10%이상의 강도를 갖는 피크의 수는 3 내지 5개일 수 있다.

[0062] 이러한 회절 피크의 수는 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정들에서, (100) 결정면이 배향된 방향의 수에 대응할 수 있다. 즉, (100)면의 회절에 의한 회절 피크가 3 내지 15개 존재하는 것은, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정들에서, (100) 결정면이 3 내지 15개의 특정 방향으로만 배향되어 존재하는 것을 의미한다.

[0063] 또한, 가장 큰 피크의 강도를 기준으로 10% 이상의 강도를 갖는 피크의 수가 3 내지 5개인 것은, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정들에서, 거의 대부분의 결정들이 (100) 결정면이 3 내지 5개의 방향으로 배향되어

존재함을 의미한다.

[0064] 원호 형상이 아닌 스팟 형상의 불연속적인 GIWAXS 스펙트럼 및 3 내지 15개, 실질적으로 3 내지 5개의 피크는, 본 발명의 제1양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 극히 우수한 배향성을 나타내는 지표이다.

[0065] 구체적이며 비한정적인 일 예로, 0 내지 180° 의 방위각 범위에서 (100)면의 회절에 의한 회절 피크는 3 내지 8° , 40 내지 45° , 85 내지 95° 및 170 내지 178° 의 방위각에 위치할 수 있다. 보다 구체적이며 비한정적인 일 예로, 가장 큰 피크의 강도를 기준으로, 10%이상의 강도를 갖는 피크는 4개일 수 있으며, 4개의 피크는 3 내지 8° , 40 내지 45° , 85 내지 95° 및 170 내지 178° 의 방위각에 위치할 수 있다.

[0066] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 페로브스카이트 화합물 막의 산란 스펙트럼은 산란 벡터 성분 q_z를 y축으로, 산란 벡터 성분 q_{xy} 를 x축으로 한 강도 분포일 수 있으며, (100) 면의 피크(peak) 중 q_{xy}=0에 상대적으로 가장 강도가 큰 피크가 위치할 수 있다. 달리 상술하면, 0 내지 180° 방위각(azimuth) 영역에서, 90° 방위각(azimuth)에 상대적으로 가장 강도가 큰 (100) 면의 피크가 위치할 수 있다.

[0067] 이는 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정들이 몇몇 특정 방향으로 (100) 결정면이 위치하도록 배향되되, 대부분의 결정들이 (100) 결정면이 막과 평행하게 배열되어 있음을 의미한다.

[0068] (100) 결정면의 특정 방향으로의 우선적 배향(preferred orientation)의 정도는 GIWAXS 스펙트럼 상의 회절 강도로 규정될 수 있다. 상세하게, 0 내지 180° 방위각(azimuth) 영역에서, (100) 면의 회절 피크는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.

[0069] (관계식 1)

[0070] $2.0 \leq I_f/I_s$

[0071] 관계식 1에서, I_f는 (100) 면의 회절 피크(peak) 중 상대적으로 가장 큰 피크의 강도이며, I_s는 (100)면의 회절 피크 중 상대적으로 두 번째 큰 피크의 강도이다.

[0072] 보다 특징적으로, 본 발명의 제1양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 I_f/I_s가 2.5 이상일 수 있으며, I_f/I_s는 실질적으로 10 이하일 수 있다.

[0073] I_f/I_s가 2.0, 보다 특징적으로는 2.5 이상은, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정립들 중 극히 많은 결정립들이 (100) 면이 막과 평행한 방향으로 배향되어 있음을 의미한다.

[0074] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 페로브스카이트 화합물 막은, 0 내지 180° 의 방위각에 따른 (100)면의 회절 강도 기준, 방위각 85 내지 95° , 보다 구체적으로는 88 내지 92° , 실질적으로는 90° 에 위치하는 회절 피크의 방위각의 반치폭(FWHM)이 5.5° 이하, 보다 특징적으로는 4.5° 이하일 수 있다. 이러한 좁은 반치폭은, 많은 결정립들이 매우 엄밀하게 (100) 면이 막과 평행한 방향으로 배향되어 있음을 의미하며, 잘 규정된 우선적 배향성을 가짐을 의미한다.

[0075] (100)면은 페로브스카이트 구조에서 치밀면에 해당하며, 이러한 치밀면들이 막과 평행한 방향으로 배향된 고배향성을 갖는 페로브스카이트 화합물 막은, 우수한 전하 이동도를 가질 수 있으며, 현저하게 낮은 트랩 농도를 가질 수 있고, 전하의 스캐터링을 현저하게 감소시킬 수 있다.

[0076] 본 발명의 제1양태에 따른 일 실시예에 있어, 페로브스카이트 화합물 막은 평균 결정립의 크기가 1 내지 5㎛인 극히 조대한 결정립들로 이루어질 수 있다. 상술한 배향성을 가지면서 극히 조대한 결정립을 갖는 페로브스카이트 화합물 막은 단결정과 매우 유사한 특성을 나타낼 수 있다.

[0077] 본 발명은 제2양태로, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 페로브스카이트 화합물 결정립(grain)들이 랜덤하게 배향된 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다.

[0078] 다결정체의 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 경우, 페로브스카이트 화합물 결정과 대기(분위기 기체)간의 에너지인 표면 에너지(surface energy), 결정과 결정간의 입계 에너지, 페로브스카이트 화합물 막 하부에 위치하는 이종 물질과 페로브스카이트 화합물 결정 간의 계면 에너지등을 최소화시키려는 구동력이 존재한다. 이러한 구동력에 의해, 다결정체의 페로브스카이트 화합물 막은 결정립의 랜덤한 배열과 함께 특정 방향으로 보다 많이 배향되어 있는 우선적 배향(preferred orientation)성을 동시에 나타내게 된다. 즉, 산란 벡터 성분 q_z를

y축으로, 산란 벡터 성분 q_{xy}를 x축으로 한 강도 분포인 GIWAXS 스펙트럼에서, 특정 면(일 예로, (100)면)에 해당하는 산란 벡터상 방위와 무관하게 연속적으로 강도가 검출되어 산란 패턴이 원호를 이루나, 그 원호 중 일부분들의 산란 강도가 다른 부분들보다 상대적으로 강한 패턴을 나타내게 된다. 그러나, 이러한 상대적으로 강한 패턴은 제1양태에서 상술한 바람직한 (100)의 배향성, 즉, (100)면이 막(또는 기재) 표면과 평행하게 위치하는 배향성을 갖지 못해, 전기적 특성이 저하되는 문제점이 있다.

[0079] 본 발명은 제2양태로, 이러한 랜덤한 배향성(random orientation)과 함께 나타나는 우선적 배향성(preferred orientation)이 억제되어, 실질적으로 거의 완벽하게 결정립들이 랜덤하게 배열된 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다. 또한, 본 발명은 제2양태로, 랜덤한 배향성과 함께, (100)면이 막의 표면에 평행하게 배열된 우선적 배향성을 갖는 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다. 상술한 바와 같이, 치밀막인 (100)면이 막에 평행하게 배열된 경우, 다른 우선적 배향보다도 우수한 전하 이동도를 가질 수 있으며, 현저하게 낮은 트랩 농도도를 가질 수 있다.

[0080] 본 발명의 제2양태에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼에서, 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서 연속적인 산란 강도를 가지며, 하기 관계식 2로 규정되는 배향성이 하기 관계식 3을 만족한다.

[0081] (관계식 2)

[0082] $PO(100) = I_{90}/I_{ave}$

[0083] PO(100)은 (100)면이 막에 평행하게 배향된 배향성을 의미하며, I_{90}은 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 90° 방위각에서의 강도이며, I_{ave}는 동일한 방위각에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위의 평균 산란 강도이다.

[0084] (관계식 3)

[0085] $1.0 \leq PO(100) \leq 25$

[0086] 상술한 관계식 2에서 PO(100)은 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 결정립들의 배향에서, (100) 결정립이 페로브스카이트 화합물 막과 평행하게 배향된 정도를 의미한다. 관계식 3에서 PO(100)가 1.0 이상임은, 랜덤한 배향성이 주를 이루되, (100)면이 막에 평행하게 배향된 우선적 배향성이 실질적으로 나타나지 않거나, 매우 미약하게 나타남을 의미하며, 5 이상의 PO(100)은 랜덤한 배향성과 함께 (100)면이 막에 평행하게 배향된 우선적 배향성이 뚜렷이 나타남을 의미한다. 나아가, 15 내지 25의 PO(100)은 다량의 결정립이 (100)면이 막에 평행하게 배향된 우선적 배향성을 가짐을 의미할 수 있다.

[0087] 본 발명은 제2양태에 따른 일 실시예로, 극히 랜덤한 배향을 갖는 페로브스카이트 화합물 막을 제공하며, 랜덤한 배향을 갖는 페로브스카이트 화합물 막은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 다결정체이며, 1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼에서, 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서 연속적인 산란 강도를 가지며, 하기 관계식 4로 규정되는 균일도가 하기 관계식 5를 만족할 수 있다.

[0088] (관계식 4)

[0089] $UF = \sigma/I_{ave}$

[0090] UF는 균일도로, I_{ave}는 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위의 평균 산란 강도이며, σ는 10 내지 170° 의 방위각 범위의 산란 강도 표준 편차이다.

[0091] (관계식 5)

[0092] $0.1 \leq UF \leq 0.4$

[0093] 관계식 4로 규정되는 균일도가 0.1 내지 0.4, 보다 구체적으로는 균일도가 0.1 내지 0.3이라 함은, 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 페로브스카이트 화합물 결정립(grain)들이 극히 랜덤하게 배열된 다결정체 막임을 의미한다. 페로브스카이트 화합물 막이 관계식 4 및 관계식 5를 만족할 때, 상술한 관계식 2에 따른 PO(100)은 1.0 내지 2.0일 수 있다. 0.1 내지 0.4의 균일도는 용액 도포법을 포함하여 종래 기재 상 다결정체의 페로브스

카이트 화합물 막을 형성하는 방법에서는 구현되지 못했던 균일도이다.

[0094] 본 발명은 제2양태에 따른 일 실시예로, 랜덤한 배향을 갖되, (100)면이 막에 평행한 우선적 배향성을 동시에 갖는 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다. 이에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막은 다결정체이며,1.0688Å의 X-선 파장을 이용한 스침각 입사 광각 X-선 산란(GIWAXS; Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) 스펙트럼에서, 방위각(azimuth)에 따른 (100)면의 산란 강도 기준, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서 연속적인 산란 강도를 가지며, 관계식 3으로 규정되는 PO(100)이 5 내지 25, 실질적으로 5 내지 15, 보다 실질적으로 5 내지 10을 만족할 수 있다. PO(100)가 5 내지 25, 실질적으로 5 내지 15, 보다 실질적으로 5 내지 10을 만족하는 페로브스카이트 화합물 막은 전방위적 회절이 발생하는 랜덤한 배향성을 가짐과 동시에, (100)면이 막과 평행하게 배향된 우선적 배향성 또한 발달한 구조를 가질 수 있다.

[0095] 본 발명의 제2양태에 따른 일 실시예에 있어, 페로브스카이트 화합물 막은 평균 결정립의 크기가 500nm 내지 3㎛인 조대한 결정립들로 이루어질 수 있다.

[0096] 이하, 제1양태 및 제2양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 세부 구성을 상술하며, 이하 특정 양태를 명시하며 한정하지 않는 한, 상술하는 내용은 제1양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막 및 제2양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막 모두에 해당한다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막에 있어, 페로브스카이트 화합물 막의 GIWAXS 스펙트럼은 λ = 1.0688Å (11.6keV), 빔 크기 150㎛(h)x120㎛(v) (FWHM:반가폭)을 갖는 X-선을 이용하여 입사각=0.3° 조건에서 측정된 것일 수 있으며, 2차원 영역 검출기를 이용하여 회절 패턴을 캡춰한 것일 수 있고, 검출기는 GIWAXS 측정을 위한 샘플로부터 246.4118mm에 위치된 것일 수 있으며, 샘플의 측정 면적은 0.1mm^2 내지 20mm^2일 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막에 있어, 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3을 만족할 수 있다.

[0099] (화학식 1)

[0100] AMX_3

[0101] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로겐 이온이다. 이때, 할로겐 이온은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0102] (화학식 2)

[0103] $A(M_{1-a}N_a)X_3$

[0104] 화학식 2에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는 $0<a\leq0.1$인 실수이며, X는 할로겐 이온이다. 이때, 할로겐 이온은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0105] 화학식 2에서, 도핑 금속 이온인 1가의 금속 이온은 금속 이온은 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, In^{1+}, Cu^{1+} 및 Ag^{1+} 이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0106] 화학식 2에서, 도핑 금속 이온인 3가의 금속 이온은 Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} 및 As^{3+} 이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0107] 화학식 2와 같이, 1가의 금속 이온 및/또는 3가의 금속 이온이 도핑된 경우, 페로브스카이트 화합물의 전기적 특성이 n형 또는 p형으로 조절될 수 있다. 상세하게, 1가의 금속 이온으로 도핑되어 페로브스카이트 화합물이 p형을 가질 수 있다. 또한, 3가의 금속 이온으로 도핑되어 페로브스카이트 화합물이 n형을 가질 수 있다. 즉, 1가의 금속 이온은 통상의 실리콘 반도체에서 어셉터가 도핑된 것과 유사하며, 3가의 금속 이온은 통상의 실리콘 반도체에서 도너가 도핑된 것과 유사하다. 이때, 1가의 금속 이온과 3가의 금속 이온 모두가 도핑될 수 있으며, 보다 다량으로 함유된 종류의 금속 이온에 의해 전체적인 페로브스카이트 화합물의 전기적 특성이 조절될 수 있

음은 물론이다.

[0108] 화학식 1 또는 화학식 2에서 , M은 2가의 금속 이온일 수 있다. 구체적인 일 예로, M은 M은 Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} 및 Yb^{2+}에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온일 수 있다.

[0109] (화학식 3)

[0110] $A(N^{1}_{1-b}N^{2}_{b})X_3$

[0111] 화학식 3에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, N^1은 1가의 금속 이온이고, N^2는 3가의 금속 이온이며, b는 $0.4 \leq b \leq 0.6$인 실수이며, X는 할로겐 이온이다.

[0112] 화학식 3에서, 1가의 금속 이온은 태양광 흡수에 적합한 밴드갭, 작은 정공 유효질량 측면에서, In^{1+}, Cu^{1+} 및 Ag^{1+}에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0113] 화학식 3에서, 3가의 금속 이온은 Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} 및 As^{3+}에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으며, 태양광 흡수에 적합한 밴드갭, 작은 전자 유효질량 측면에서 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Ga^{3+}, 및 In^{3+}에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0114] 보다 좋게는, 1가의 금속 이온-3가의 금속 이온 쌍은, 직접 천이형 밴드갭 구조를 가지고, 태양광 흡수에 적합한 밴드갭 에너지를 가지며, 10^{-2} 오더의 현저하게 작은 정공 유효질량과 전자 유효질량을 갖는 하기의 하기 i) 내지 v)일 수 있다.

[0115] i)In^{1+}-Sb^{3+}

[0116] ii)In^{1+}-Bi^{3+}

[0117] iii)Cu^{1+}-In^{3+}

[0118] iv)Ag^{1+}-In^{3+}

[0119] v)Ag^{1+}-Ga^{3+}

[0120] 이때, b=0.5일 수 있으며, 이러한 경우, 페로브스카이트 화합물은 단순 페로브스카이트 구조가 아닌, 이중 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 이중 페로브스카이트 구조는 단일 페로브스카이트 구조의 M-자리(site)에 1가의 금속 이온(N^1)과 3가의 금속 이온(N^2)이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $A_2N^1N^2X_6$의 화학식을 가질 수 있다. 알려진 바와 같이, 이중 페로브스카이트 구조(double-layered perovskite structure)는 N^1X_3 옥타헤드론과 N^2X_3 옥타헤드론이 서로 규칙적으로 교번되며 코너-쉐어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에 유기 양이온이 중간에 위치한 형태이다. 이러한 이중 페로브스카이트 구조는 큐빅 결정계(crystal system)의 $Fm\bar{3}m$ 공간군(space group)에 속할 수 있다.

[0121] 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서, 유기 암모늄 이온은 하기 화학식 4 내지 5를 만족할 수 있다.

[0122] (화학식 4)

[0123] R_1-NH_3^+

[0124] 화학식 4에서 R_1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

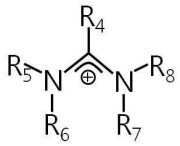
[0125] (화학식 5)

[0126] $R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$

[0127] 화학식 5에서 R_2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.

[0128] 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서, 아미디니움계 이온은 하기 화학식 6을 만족할 수 있다.

[0129] (화학식 6)

[0130] 

[0131] 화학식 6에서, R_4 내지 R_8은 서로 독립적으로, 수소, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

[0132] 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온일 수 있다. 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 페로브스카이트 화합물의 전하 이동도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0133] A가 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 1가 유기 양이온의 총 몰수를 1로 하여, 0.7 내지 0.95의 아미디니움계 이온 및 0.3 내지 0.05의 유기암모늄 이온을 함유할 수 있다. 즉, 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서, A는 $A^a_{(1-x)}A^b_x$일 수 있으며, 이때, A^a는 아미디니움계 이온이고, A^b는 유기 암모늄 이온이며, x는 0.3 내지 0.05의 실수일 수 있다. 아미디니움계 이온과 유기암모늄 이온간의 몰비 즉, 0.7 내지 0.95몰의 아미디니움계 이온 : 0.3 내지 0.05몰의 유기암모늄 이온의 몰비는 매우 넓은 파장 대역의 광을 흡수할 수 있으면서도 보다 빠른 엑시톤(exciton)의 이동 및 분리, 보다 빠른 광전자 및 광정공의 이동이 이루어질 수 있는 범위이다.

[0134] 화학식 4의 R_1, 화학식 5의 R_2~R_3 및/또는 화학식 6의 R_4~R_8은 페로브스카이트 화합물의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0135] 상세하게, 페로브스카이트 화합물의 단위셀의 크기는 페로브스카이트 화합물의 밴드갭에 영향을 미친다. 이에 따라, 반도체 채널층, 발광층, 반도체층, 광흡수층, 전하저장층과 같은 페로브스카이트 화합물 막의 용도를 고려하여, 해당 용도가 적합한 밴드갭을 가질 수 있도록 화학식 4의 R_1, 화학식 5의 R_2~R_3 및/또는 화학식 6의 R_4~R_8이 적절히 조절될 수 있으며, 이는 반도체 소자나 광 소자 관련 종사자에게는 주지의 사실이다.

[0136] 구체 예로, 작은 단위셀 크기에서 태양광을 흡수하는 태양전지로 활용하기에 적절한 1.5~1.1 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 이에 따라, 태양전지로 활용하기에 적절한 1.5~1.1 eV의 밴드갭 에너지를 고려하는 경우, 화학식 4에서, R_1은 C1-C24의 알킬, 구체적으로 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 메틸일 수 있다. 또한, 화학식 5에서 R_2는 C1-C24의 알킬일 수 있고 R_3는 수소 또는 C1-C24의 알킬일 수 있으며, 구체적으로 R_2는 C1-C7 알킬일 수 있고 R_3는 수소 또는 C1-C7 알킬일 수 있으며, 보다 구체적으로 R_2는 메틸일 수 있고 R_3는 수소일 수 있다. 또한, 화학식 6에서 R_4 내지 R_8은 서로 독립적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C24의 알킬, 구체적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 수소, 아미노 또는 메틸일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 R_4가 수소, 아미노 또는 메틸이고 R_5 내지 R_8가 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디니움계 이온은 포름아미디니움(formamidinium, $NH_2CH=NH_2^+$) 이온, 아세트아미디니움(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디니움(Guamidinium, $NH_2C(NH_2)=NH_2^+$)등을 들 수 있다.

[0137] 상술한 바와 같이, 유기 양이온(A)의 구체적인 예들은, 페로브스카이트 화합물 막의 용도, 즉, 태양광의 광흡수층으로의 용도를 고려한 일 예이며, 흡수하고자 하는 광의 파장 대역의 설계, 발광소자의 발광층으로 사용하는 경우 발광 파장 대역의 설계, 트랜지스터의 반도체 소자로 사용하는 경우 에너지 밴드갭과 문턱 전압(threshold

voltage)등을 해당 용도에 요구되는 특성을 고려하여 화학식 4의 R_1, 화학식 5의 R_2~R_3 및/또는 화학식 6의 R_4~R_8이 적절히 선택될 수 있다.

[0138] 화학식 1 또는 화학식 2에서 , M은 2가의 금속 이온일 수 있다. 구체적인 일 예로, M은 M은 Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} 및 Yb^{2+}에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온일 수 있다.

[0139] 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서, X는 할로겐 음이온이다. 할로겐 음이온은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 구체적으로, 할로겐 음이온은 요오드 이온(I^-), 클로린 이온(Cl^-) 및 브롬 이온(Br^-)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 이온을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 할로겐 음이온은 요오드 이온 및 브롬 이온을 함유할 수 있다. 할로겐 음이온이 요오드 이온 및 브롬 이온을 모두 함유하는 경우, 페로브스카이트 화합물의 결정성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.

[0140] 구체 예로, 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 일 수 있고, X^a 및 X^b는 서로 상이한 할로겐 이온(요오드 이온(I^-), 클로린 이온(Cl^-) 및 브롬 이온(Br^-)에서 선택되는 서로 상이한 할로겐 이온)이고, y는 0<y<1인 실수일 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식 1에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 일 수 있고, X^a 요오드 이온이고, X^b는 브롬 이온이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수, 구체적으로 0.1≤y≤0.15인 실수일 수 있다. 즉, 수분에 의한 열화가 현저히 방지되고 100℃ 이하의 저온 공정에서도 우수한 결정성을 갖기 위해, 할로겐 음이온이 요오드 이온 및 브롬 이온을 모두 함유하는 경우, 음이온의 총 몰수를 1로 하여, 0.7 내지 0.95의 요오드 이온 및 0.3 내지 0.05의 브롬 이온을 함유할 수 있다.

[0141] 상술한 바를 기반으로, M을 Pb^{2+}로 한, 구체적이며 비 한정적인 페로브스카이트 화합물의 일 예를 들면, 페로브스카이트 화합물은 $CH_3NH_3PbI_xCl_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $CH_3NH_3PbI_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $CH_3NH_3PbCl_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $CH_3NH_3PbI_xF_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2CH=NH_2PbI_xCl_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3),$NH_2CH=NH_2PbI_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2CH=NH_2PbCl_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2CH=NH_2PbI_xF_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2CH=NH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$(x는 0<x<1인 실수이며, y는 0<y<1인 실수), $NH_2CH=NH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$(x는 0.05≤x≤0.3인 실수이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수), $NH_2CH=CH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-x)}Br_x)_3$(x는 0.05≤x≤0.3인 실수), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbI_xCl_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3),$NH_2C(CH_3)=NH_2PbI_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbCl_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbI_xF_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2C(CH_3)=NH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$(x는 0<x<1인 실수이며, y는 0<y<1인 실수), $NH_2C(CH_3)=NH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$(x는 0.05≤x≤0.3인 실수이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수), $NH_2C(CH_3)=CH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-x)}Br_x)_3$(x는 0.05≤x≤0.3인 실수), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbI_xCl_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3),$NH_2C(NH_2)=NH_2PbI_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbCl_xBr_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbI_xF_y$(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), $NH_2C(NH_2)=NH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$(x는 0<x<1인 실수이며, y는 0<y<1인 실수), $NH_2C(NH_2)=NH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$(x는 0.05≤x≤0.3인 실수이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수) 또는 $NH_2C(NH_2)=CH_{2(1-x)}CH_3NH_{3x}Pb(I_{(1-x)}Br_x)_3$(x는 0.05≤x≤0.3인 실수)를 들 수 있다.

[0142] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 막에 있어, 페로브스카이트 화합물 막의 두께는 그 용도를 고려하여 적절히 조절될 수 있으나, 구체적인 일 예로, 10nm 내지 1㎛일 수 있다. 태양전지의 용도를 고려하는 경우, 페로브스카이트 화합물 막의 두께는 100 내지 800nm일 수 있다.

[0143] 본 발명은 결정 배향성이 제어된 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공한다.

[0144] 본 출원인은 대한민국 공개특허 제2014-0091489호를 통해, 페로브스카이트 화합물 형성시, 광흡수체 용액 내 유

기할로겐화물과 금속할로겐화물의 몰 비를 달리함으로써, 광흡수 구조체의 돌출 구조를 제어하는 기술을 제공한 바 있다. 또한, 본 출원인의 공개특허 제2014-0035285호, 공개특허 제2014-0035284호 또는 공개특허 제2014-0035286호를 통해, 표면 거칠기가 낮으며 치밀한 막 형상으로 페로브스카이트 화합물의 광흡수 구조체를 제조하는 기술을 제공한 바 있다. 이러한 연구와 연장되어, 전지 효율을 보다 증가시키기 위해 페로브스카이트 화합물 자체의 물성을 개선하고자 각고의 노력을 기울인 결과, 놀랍게도 페로브스카이트 화합물이 용매에 용해된 용액에 유기할로겐화물을 첨가제로 첨가한 후, 용액을 도포하고 도포된 용액에 비용매를 접촉시키는 경우, 유기할로겐화물인 첨가제의 함량에 의해, 페로브스카이트 화합물 막의 배향성이 제어될 수 있음을 발견하였다.

[0145] 또한, 다양한 유기할로겐화물을 첨가제로 하여, 막의 배향성에 미치는 영향을 검토한 결과, 어떤 유기할로겐화물보다도, 메틸암모늄할로겐화물을 첨가제로 사용하는 경우, 단지 첨가제의 양을 조절하는 것만으로, 극히 랜덤한 배열에서 고도로 특정된 배향성까지 막의 배향성이 놀랍도록 제어되며, 그 제어가 안정적이고 재현성있게 이루어지는 것을 발견하였다.

[0146] 이러한 발견에 기반한 본 발명에 따른 제조방법은 기재 상 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 및 유기할로겐화물인 첨가제를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하고, 도포된 페로브스카이트 화합물 용액과 페로브스카이트 화합물의 비용매를 접촉시킨 후 어닐링하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 단계;를 포함하며, 페로브스카이트 화합물 용액 내의 첨가제 함량을 조절하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 결정 배향성을 제어하는 특징이 있다.

[0147] 이때, 첨가제는 메틸암모늄할로겐화물인 것이 좋다. 어떤 유기할로겐화물보다도, 메틸암모늄할로겐화물을 첨가제로 사용하는 경우, 단지 첨가제의 양, 즉, 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 대비 첨가제의 몰비를 조절하는 것만으로, 극히 랜덤한 배열에서 고도로 특정된 배향성까지 막의 배향성이 놀랍도록 제어되며, 그 제어가 안정적이고 재현성 있게 이루어질 수 있다. 메틸암모늄할로겐화물은 메틸암모늄클로라이드, 메틸암모늄브로마이드, 메틸암모늄아요다이드, 메틸암모늄플루오라이드 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 보다 좋게는 메틸암모늄클로라이드일 수 있다.

[0148] 기재는 페로브스카이트 화합물 막의 용도를 고려하여 적절히 설계될 수 있다. 구체적으로, 기재는 리지드 기재 또는 플렉서블 기재일 수 있으며, 이와 독립적으로, 투명 또는 불투명 기재일 수 있다. 결정학적으로, 기재는 단결정체, 다결정체 또는 비정질체이거나, 결정상과 비정질상이 혼재된 혼합상일 수 있다. 일 예로, 기재는 반도체, 세라믹, 금속, 고분자 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체일 수 있다. 반도체 기재의 비 한정적인 일 예로, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)을 포함하는 4족 반도체 갈륨비소(GaAs), 인듐인(InP) 또는 갈륨인(GaP)을 포함하는 3-5족 반도체 황화카드뮴(CdS) 또는 텔루르화아연(ZnTe)을 포함하는 2-6족 반도체 황화납(PbS)을 포함하는 4-6족 반도체 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체를 들 수 있다. 세라믹 기재의 비한정적인 일 예로, 반도체 산화물, 반도체 질화물, 반도체 탄화물, 금속산화물, 금속탄화물, 금속질화물 또는 이들에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층체를 들 수 있다. 이때, 반도체 산화물, 반도체 질화물 또는 반도체 탄화물의 반도체는 4족 반도체, 3-5족 반도체, 2-6족 반도체, 4-6족 반도체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 금속 기재의 비 한정적인 일 예로, 귀금속을 포함하는 전이금속, 금속 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 고분자 기재의 일 예로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0149] 태양전지로의 용도를 고려한 기재의 구체 예로, 기재는 유리와 같은 비정질 산화물 기판 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC),폴리에테르술폰(PES) 또는 폴리디메틸실록산(PDMS)과 같은 플렉시블 고분자 기판등일 수 있다.

[0150] 이때, 트랜지스터와 같은 전자 소자, 발광 다이오드나 레이저와 같이 광을 발생하는 발광 소자, 메모리 소자, 열전소자, 광발전용 소자(태양전지), 광 센서 등, 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막이 구비되는 소자의 기본 구조에 따라, 페로브스카이트 화합물 막 하부의 하부 구성요소가 적절히 설계 변경될 수 있다. 즉, 기재는, 기 알려진 소자 구조를 기반으로, 제조하고자 하는 소자의 페로브스카이트 화합물 막 하부에 위치하는 구성요소가 기 형성된 것일 수 있다.

[0151] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 페로브스카이트 화합물 용액은 상술한 화학식 1 내지 3을 만족하도록 1가의 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X)을 함유할 수 있으며, 이와 독립적으로 첨가제

와 함께 페로브스카이트 화합물 자체가 용매에 용해된 것일 수 있다. 유기 양이온(A), 2가의 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X)을 용해하는 용매를 함유할 수 있다.

[0152] 페로브스카이트 화합물 용액 내 페로브스카이트 화합물의 몰농도는 0.4M 내지 1.8M, 구체적으로 0.8M 내지 1.1M 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0153] 페로브스카이트 화합물 용액의 용매는 페로브스카이트 화합물 및 첨가제를 용해하는 극성 유기 용매이면 사용 가능하다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 다이에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α-터피네올, β-터피네올, 다이하이드로 터피네올, 2-메톡시에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤등에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0154] 페로브스카이트 화합물 용액은 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.2 내지 0.7몰, 실질적으로 0.2 내지 0.55몰의 첨가제를 함유할 수 있다. 좋게는, 페로브스카이트 화합물 용액은 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.2 내지 0.7몰, 좋게는 0.2 내지 0.55몰의 메틸암모늄할로겐화물을 함유할 수 있다. 이러한 함량을 갖는 페로브스카이트 화합물 용액을 기재에 도포한 후, 비용매를 접촉시키는 경우, 상술한 제2양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다.

[0155] 나아가, 페로브스카이트 화합물 용액이 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.2 내지 0.3몰의 메틸암모늄할로겐화물, 좋게는 메틸암모늄할로겐화물을 함유하는 경우, 우선적 배향성이 현저하게 억제되어 극히 랜덤한 배향을 갖는 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다. 또한, 페로브스카이트 화합물 용액이 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.35 내지 0.55몰, 구체적으로 0.45 내지 0.55몰의 메틸암모늄할로겐화물, 좋게는 메틸암모늄할로겐화물을 함유하는 경우, 랜덤한 배향을 가지면서도 (100) 결정면이 막의 표면과 평행한 바람직한 우선 배향성을 갖는 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다.

[0156] 페로브스카이트 화합물 용액은 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.75 내지 1.5몰, 좋게는 0.9 내지 1.5몰의 첨가제를 함유할 수 있다. 좋게는, 페로브스카이트 화합물 용액은 용액에 함유된 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.75 내지 1.5몰, 좋게는 0.9 내지 1.5몰의 메틸암모늄할로겐화물을 함유할 수 있다. 이러한 함량을 갖는 페로브스카이트 화합물 용액을 기재에 도포한 후, 비용매를 접촉시키는 경우, 상술한 제1양태에 따른 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다.

[0157] 페로브스카이트 화합물 용액의 도포는 액상을 도포하여 막을 형성하는데 통상적으로 사용하는 도포 방법이면 족하다. 다만, 다양한 도포 방법 중, 균일한 액의 도포, 대면적 처리 및 빠른 공정 시간 측면에서 스핀 코팅을 이용하는 것이 보다 유리하다.

[0158] 상술한 바와 같이, 첨가제를 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하되, 도포된 페로브스카이트 화합물 용액을 비용매(페로브스카이트 화합물의 비용매)와 접촉시킴으로써, 비로소 페로브스카이트 화합물 막의 배향성이 제어될 수 있다.

[0159] 비용매는 페로브스카이트 화합물을 용해하지 않는 유기 용매일 수 있으며, 비극성 유기 용매일 수 있다. 구체적으로 비용매는 유전율(ε ; 상대유전율)이 20 이하, 실질적으로 유전율이 1 내지 20인 비극성 용매일 수 있다. 구체적인 일 예로, 비용매는 펜타인, 헥센, 사이크로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 클로로폼, 에틸아세테이트, 아세틱엑시드, 1,2-다이클로로벤젠, tert-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로파놀 및 메틸에틸케톤에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0160] 페로브스카이트 화합물 용액의 도포 후, 기재에 도포된 페로브스카이트 화합물 용액 용액의 용매가 모두 휘발 제거되기 전, 즉, 건조되기 기재에 비용매를 도포함으로써, 도포된 광흡수체 용액과 비용매간의 접촉이 이루어질 수 있다. 이때, 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 용매의 휘발성을 고려하여, 페로브스카이트 화합물 용액의 도포와 비용매의 도포는 서로 독립되어 순차적으로 수행되거나, 페로브스카이트 화합물 용액의 도포 도중 비용매의 도포가 이루어질 수 있다. 비용매의 도포 또한, 균일한 액의 도포, 대면적 처리 및 빠른 공정 시간 측면에서 스핀 코팅이 좋다. 실질적인 일 예로, 광흡수체 용액의 도포 및 비용매의 도포는 모두 스핀 코팅으로 수행될 수 있다. 이러한 경우, 스핀 코팅을 이용한 페로브스카이트 화합물 용액의 도포가 완료된 후 스핀 코팅의 회전 중심에 비용매를 주입하여 비용매를 도포하거나, 페로브스카이트 화합물 용액을 회전 중심에 주입한 후, 주입된 광흡수체 용액을 고르게 분산시키기 위해 기재를 회전시키는 도중 회전 중심에 비용매를 주입하여 수행

될 수 있다. 제조하고자 하는 소자의 크기 및 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 용매의 휘발성을 고려하여 스핀 코팅의 회전 중심에 표면층 제조 용액이 투입 완료된 시점과 비용매가 투입되는 시점간의 시간 간격이 적절히 조절될 수 있으나, 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 페로브스카이트 화합물 용액의 투입이 완료된 직후 1 내지 100초 후 비용매의 투입이 이루어질 수 있다. 보다 상세한 페로브스카이트 화합물 용액의 도포 및 비용매의 접촉이라는 2-스텝 도포 공정은 본 출원인의 공개특허 제2014-0035285호, 공개특허 제2014-0035284호 또는 공개특허 제2014-0035286호를 참고할 수 있으며, 본 발명은 본 출원인의 공개특허 제2014-0035285호, 공개특허 제2014-0035284호 또는 공개특허 제2014-0035286호에 기재된 내용을 포함한다.

[0161] 어닐링은 잔류하는 페로브스카이트 화합물 용액의 용매나 비용매를 휘발 제거함과 동시에, 첨가제를 제거하기 위해 수행될 수 있다. 어닐링은 100 내지 150℃, 좋게는 130 내지 150℃의 온도로 수행될 수 있다. 어닐링 시간은 안정적으로 첨가제가 제거되는 정도면 무방하며, 구체적인 일 예로, 1분 내지 10분 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0162] 본 발명은 상술한 페로브스카이트계 화합물 막(제1양태 또는 제2양태)을 포함하는 전자 소자, 광 소자, 메모리 소자, 열전 소자 또는 센서를 포함한다.

[0163] 전자소자는 트랜지스터를 포함하며, 광 소자는 발광 다이오드나 레이저를 포함하는 발광 소자, 광 검출 소자(광센서) 또는 광발전 소자(태양전지)를 포함하며, 메모리 소자는 휘발성 또는 비휘발성 메모리 소자를 포함하며, 센서는 유기화합물 또는 생화학물질을 검출하는 검출 센서를 포함한다.

[0164] 일 예로, 본 발명은 발광 다이오드의 기본 구조인 제1전극- n형 반도체(전자전달체)-발광층-p형 반도체(정공전달체)-제2전극의 구조를 기반하되, 상술한 페로브스카이트계 화합물 막을 함유하는 발광층을 갖는 발광 다이오드를 포함한다.

[0165] 일 예로, 본 발명은 저항변화형 메모리의 기본 구조인 제1전극-반도체-제2전극의 구조를 기반하되, 상술한 페로브스카이트계 화합물 막을 함유하는 반도체를 갖는 저항변화형 메모리를 포함한다. 이때, 잘 알려진 바와 같이, 제1전극은 일 방향으로 서로 이격 배열된 금속 스트립들일 수 있고, 제2전극은 제1전극의 금속 스트립들과 직교하도록 다른 일 방향으로 서로 이격 배열된 금속 스트립들일 수 있다.

[0166] 일 예로, 본 발명은 트랜지스터의 기본 구조인 서로 이격 대향하는 소스와 드레인 및 소스와 드레인 사이에 위치하는 반도체 채널 및 절연막(게이트 절연막)을 사이에 두고 반도체 채널의 상부 또는 하부에 위치하는 게이트의 구조를 기반하되, 상술한 페로브스카이트계 화합물 막을 함유하는 반도체 채널을 갖는 트랜지스터를 포함한다.

[0167] 상술한 바와 같이, 트랜지스터와 같은 전자 소자, 광을 발생하는 발광 소자, 메모리 소자, 광발전용 소자(태양전지)등, 관련 분야의 종사자라면, 목적하는 소자의 알려진 구조를 기반으로, 상술한 페로브스카이트계 화합물 막을 포함하는 구성 요소를 해당 소자에 적합하게 설계변경함으로써, 해당 소자를 구현할 수 있음은 자명하다.

[0168] 페로브스카이트 화합물의 다양한 응용 중, 상업적으로 중요한 태양전지에의 응용을 보다 구체적으로 상술한다.

[0169] 본 발명은 상술한 페로브스카이트계 화합물 막을 광흡수층으로 함유하는 태양전지를 포함한다.

[0170] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 제1 전극, 제1 전극 상 위치하는 제1 전하전달체, 제1 전하전달체 상 위치하는 페로브스카이트계 화합물 막을 포함하는 광흡수체, 광흡수체 상 위치하는 제2 전하전달체, 제2전하전달체 상 위치하는 제2 전극을 포함할 수 있다.

[0171] 제1전극은 기판 상 위치할 수 있으며, 기판은 딱딱한(rigid) 기판 또는 플렉시블(flexible) 기판일 수 있다. 구체적인 일 예로, 기판은 유리 기판을 포함하는 딱딱한(rigid) 기판 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN): 폴리이미드(PI); 폴리카보네이트(PC); 폴리프로필렌(PP); 트리아세틸셀룰로오스(TAC); 폴리에테르술폰(PES) 등을 포함하는 유연한(flexible) 기판일 수 있다. 그러나, 본 발명이 기판의 종류에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0172] 제1전극은 제1 전하전달체와 오믹 접합되는 전도성 전극이면 무방하며, 태양전지에서 전면전극 또는 후면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하다. 비 한정적인 일 예로, 제1전극이 후면전극의 전극물질인 경우, 제1전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 제1전극이 투명전극일 경우, 제1전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fouorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide),

ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene)등과 같은 무기계 전도성 전극일 수 있으며, PEDOT:PSS와 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다. 투명 태양전지를 제공하고자 하는 경우, 전극(제1전극 및 제2전극)과 기판이 모두 투명전극 및 투명 기판인 것이 좋다. 또한, 전극(제1전극 또는 제2전극)이 유기계 전도성 전극인 경우, 플렉시블 태양전지나 투명 태양전지를 제공하고자 할 때 보다 좋다.

[0173] 제1전극 상부에 위치하는 제1 전하전달체는 제1전극과 광흡수체간의 직접적인 접촉을 방지하며 광흡수체에서 생성되는 광전자나 광정공의 전하가 이동하는 이동 경로를 제공하는 역할을 수행할 수 있다. 이때, 제1 전하전달체와 제2 전하전달체는 서로 상보적인 전하를 이동시킬 수 있다. 일 예로, 제1 전하전달체가 전자전달체인 경우 제2 전하전달체는 정공전달체일 수 있고, 제1 전하전달체가 정공전달체인 경우 제2 전하전달체는 전자전달체일 수 있다.

[0174] 이하, 제1 전하전달체가 전자전달체인 경우를 기준으로 본 발명의 일 예에 따른 태양전지를 상술하나, 제1 전하전달체가 정공전달체인 경우 제1 전하전달체는 후술하는 제2 전하전달체 관련 상술한 내용과 동일 내지 유사한 구성을 가질 수 있음은 물론이다.

[0175] 전자전달체는 전자 전도성 유기물 층 또는 무기물 층일 수 있다. 전자 전도성 유기물은 통상의 유기 태양전지에서, n형 반도체로 사용되는 유기물일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 전자 전도성 유기물은 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester)) 및 C71-PCBM, C84-PCBM, $PC_{70}BM$([6,6]-phenyl C_{70}-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fulleren-derivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetra uorotetracyanoquinodimethane) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0176] 전자전도성 무기물은 통상의 양자점 기반 태양전지 또는 염료 감응형 태양전지에서, 전자 전달을 위해 사용되는 전자전도성 금속산화물일 수 있다. 구체적인 일 예로, 전자전도성 금속산화물은 n-형 금속산화물 반도체일 수 있다. n-형 금속산화물 반도체의 비한정적인 일 예로, Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba 산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(composite)를 들 수 있다.

[0177] 그 구조에 있어, 전자전달체는 다공성 층(다공막)이거나 치밀층(치밀막)일 수 있다. 치밀한 전자전달체는 상술한 전자 전도성 유기물의 막 또는 전자 전도성 무기물의 치밀막(film)을 들 수 있다.

[0178] 다공성 전자전달체는 상술한 전자 전도성 무기물의 입자들로 이루어진 다공막을 들 수 있다. 전자전달체의 두께는 50nm 내지 10㎛, 구체적으로는 50nm 내지 1000nm일 수 있다. 전자전달체가 다공성인 경우 그 비표면적은 10 내지 100 m^2/g일 수 있으며, 전자전달체를 이루는 전자 전도성 무기물 입자의 평균 입경(diameter)은 5 내지 500 nm일 수 있다. 다공성 전자전달체의 기공률(겉보기 기공률)은 30% 내지 65%, 구체적으로 40% 내지 60%일 수 있다.

[0179] 전자전달체가 다공성 구조인 경우, 제1전극과 전자전달체 사이에는 전자전달막이 더 구비될 수 있다. 전자전달막은 광흡수체와 제1전극이 직접 접촉하는 것을 미연에 방지하는 역할을 함과 동시에 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다. 전자전달막은 에너지 밴드 다이어그램상, 다공성 금속산화물에서 전자전달막을 통해 제1전극으로 전자가 자발적으로 이동 가능한 물질이면 무방하다. 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 전자전달막은 금속산화물 박막일 수 있으며, 금속산화물 박막의 금속산화물은 다공성 금속산화물의 금속산화물과 동일 내지 상이한 물질일 수 있다. 상세하게, 금속산화물 박막의 물질은 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, SrTi산화물, ZnSn산화물, 이들의 혼합물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 전자전달막의 두께는 실질적으로 10nm 이상, 보다 실질적으로 10nm 내지 100nm, 보다 더 실질적으로 50nm 내지 100nm일 수 있다.

[0180] 전자전달체가 다공성 층(다공막)인 경우, 기재 상 제1전극 및 전자전달체를 형성한 후, 전자전달체 상부에 상술한 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 따라, 페로브스카이트 화합물 막을 제조함으로써, 전자전달체의 기공을 채우며, 전자전달체의 상부를 덮는 막 형태로 페로브스카이트 화합물의 광흡수체가 제조될 수 있다.

[0181] 전자전달체가 치밀한 층인 경우, 기재 상 제1전극 및 전자전달체를 형성한 후, 전자전달체 상부에 상술한 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에 따라, 페로브스카이트 화합물 막을 제조함으로써, 박막형의 광흡수체를 제

조할 수 있다.

[0182] 제2 전하전달체는 정공전달체일 수 있으며, 정공전달체는 유기 정공전달체, 무기 정공전달체 또는 이들의 적층체일 수 있다.

[0183] 정공전달체가 무기 정공전달체를 포함하는 경우, 무기 정공전달체는 정공 전도도를 갖는, 즉, p형 반도체인, 산화물 반도체, 황화물 반도체, 할로겐화물 반도체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0184] 산화물 반도체의 예로는 NiO, CuO, $CuAlO_2$, $CuGaO_2$ 등을 들 수 있으며, 황화물 반도체의 예로는 PbS, 할로겐화물 반도체의 예로는 PbI_2 등을 들 수 있으나, 본 발명이 무기 정공전달체 물질에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0185] 정공전달체는 치밀층(치밀막)일 수 있다. 치밀한 정공전달체는 상술한 p형 반도체의 치밀막(film)을 들 수 있다. 무기 정공전달체의 두께는 50nm 내지 10㎛, 구체적으로는 10nm 내지 1000nm, 보다 구체적으로 50nm 내지 1000nm일 수 있다.

[0186] 정공전달체가 유기 정공전달체를 포함하는 경우, 유기 정공전달체는 유기 정공전달물질, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공전달물질(정공전도성 유기물)을 포함할 수 있다. 유기 정공전달물질은 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 유기 정공전달물질이면 사용 가능하며, 안정성 측면에서 고분자 유기 정공전달물질이 좋다.

[0187] 단분자 내지 저분자 유기 정공전달물질의 비 한정적인 일 예로, 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), F16CuPC(copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine), SubPc(boron subphthalocyanine chloride) 및 N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II))중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0188] 유기 정공전달물질은 안정성 측면에서 고분자(정공전도성 고분자)인 것이 좋은데, 정공전도성 고분자로, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 에너지 매칭을 고려하여, 티오펜계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것이 좋고, 보다 좋게는 트리페닐아민계일 수 있다. 고분자 유기 정공전달물질의 비 한정적인 일 예로, P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'- dimethyloctyloxyl)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22′ ,7,77′ -tetrkis (N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9′ -spirobi fluorine]), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole- 4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H- cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]], Si-PCPDTBT(poly[(4,4′ -bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2′ ,3′ -d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxyl) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7, -di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-.thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5′ -diyl]), PSBTBT(poly[(4,4′ -bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2′ ,3′ -d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9′ -dioctylfluorene-co-bis(N,N′ -(4,butylphenyl))bis(N,N′ -phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9′ -dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있다. 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 정공전달체는 유기 정공전달물질의 박막일 수 있으며, 박막의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다.

[0189] 유기 정공전달체는 통상의 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 무기 반도체 기반 태양전지에서 유기물 기반

홀 전도층의 전도도 향상과 같은 특성 향상을 위해 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있음은 물론이다. 비 한정적인 일 예로, 정공전달체는 TBP(tertiary butyl pyridine), LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide) 및 Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있으며, 유기 정공전달물질 1g 당 0.05mg 내지 100mg 첨가제를 함유할 수 있다. 그러나, 본 발명이 정공전달체의 첨가제 유/무, 첨가제의 종류 및 첨가제의 함유량에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0190] 제2전극은 정공전달체와 오믹 접합되는 전도성 전극이면 무방하며, 태양전지에서 전면전극 또는 후면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하다. 비 한정적인 일 예로, 제2전극이 후면전극의 전극물질인 경우, 제2전극은 제2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 제2전극이 투명전극일 경우, 제2전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fouorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene)과 같은 무기계 전도성 전극일 수 있으며, PEDOT:PSS와 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다. 투명 태양전지를 제공하고자 하는 경우, 제2전극이 투명전극인 것이 좋고, 제2전극이 유기계 전도성 전극인 경우, 플렉시블 태양전지나 투명 태양전지를 제공하고자 할 때 보다 좋다.

[0191] (제조예 1)

[0192] 다공성 전자전달층 및 투명 전극이 형성된 기재의 제조

[0193] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 8 ohms/cm^2, Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극))을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거 하였다.

[0194] 절단 및 부분 에칭된 FTO 기판 위에 금속산화물 박막으로서 50 nm 두께의 TiO_2 치밀막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 분무 열분해는 TAA (Titanium acetylacetonate):EtOH(1:9 v/v%) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450 ℃로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이하는 방법으로 두께를 조절하였다.

[0195] 평균 입자크기(직경) 50 nm의 TiO_2 분말 (TiO_2 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxocomplex 수용액을 250℃에서 12시간 수열처리하여 제조)에, 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량 %로 에틸알콜에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을, TiO_2 분말 1g당 5 ml 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO_2 분말 1 g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO_2 페이스트를 제조하였다.

[0196] 제조된 TiO_2 분말 페이스트에 에탄올을 첨가(1(TiO_2 분말 페이스트):5(에탄올) 중량비)하여 스핀 코팅용 TiO_2 슬러리를 제조하였다. FTO 기판의 TiO_2 박막 위에, 스핀 코팅용 TiO_2 슬러리를 이용하여 스핀 코팅 방법으로 코팅(3000rpm)하고 500 ℃에서 60 분 동안 열처리한 후, 60 ℃의 30 mM $TiCl_4$ 수용액에 열처리된 기판을 담그고, 30 분 동안 방치한 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 ℃에서 30분 동안 열처리하여 다공성 TiO_2 박막(다공성 전자전달체)을 제조하였다. 이때, 다공성 TiO_2 박막(다공성 전자전달체)의 두께는 100nm이었고, 제조된 다공성 전자전달체의 비표면적은 33m^2/g이며, 기공률(겉보기 기공률)은 50%이었다.

[0197] (실시예 1) :

[0198] 페로브스카이트 화합물 용액 제조

[0199] $(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$의 조성을 만족하도록, 다이메틸포름아마이드(DMF; dimethylformamide)와 다이메틸설폭사이드(DMSO; dimethyl sulfoxide) 혼합 용액(4:1 vol/vol)에 메틸암모늄 아요다이드(methylammonium iodide, CH_3NH_3I, 메틸암모늄=MA로 표기함), 포름아미디니움 아요다이드(formamidinium iodide, $CH(NH_2)_2I$, 포름아미디니움=FA로 표기함), 메틸암모늄 브로마이드(methylammonium brimide, CH_3NH_3Br, MABr), 포름아미디니움 브로마이드(formamidinium bromide, $CH(NH_2)_2Br$, FABr), PbI_2 및 $PbBr_2$를 혼합 용해시키고, 첨가제로 $(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$(=$(FA_{0.85}MA_{0.15})Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$)1몰 기준 0.1몰, 0.25몰, 0.5몰, 0.75몰 또는 1몰의 몰비가 되도록 메틸암모늄클로라이드를 투입하여, 페로브스카이트 화합물 용액을 제조하였다.

[0200] 제조예에서 제조된 다공성 전자전달체 상에, 제조된 페로브스카이트 화합물 용액을 회전 중심에 일괄

도포(주입)하고, 1500 rpm으로 60 초 후, 스핀 속도를 5000 rpm으로 하여 스핀 코팅을 진행하였다. 스핀 코팅 시간이 50초가 된 시점에 스핀 중인 다공성 전자전달체의 회전 중심에 다시 비용매인 톨루엔 (toluene) 1mL를 일괄 도포(주입)한 후, 60초간 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀코팅이 수행된 후 150℃의 온도 및 상압 조건에서 10분 동안 어닐링을 수행하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조하였다. 이때, 페로브스카이트 화합물이 다공성 전자전달체의 기공을 채우며 다공성 전자전달체를 덮는 치밀막(두께 약 250nm) 형태로 제조됨을 확인하였다. 페로브스카이트 화합물 막 제조시, 주변 환경은 25 ℃의 온도 및 25%의 상대습도를 유지하였다.

[0201] GIWAXS 분석은 λ = 1.0688Å (11.6keV), 빔 크기 150㎛(h)x120㎛(v) (FWHM:반가폭)을 갖는 X-선을 이용하여 입사각=0.3° 조건에서 수행되었으며, 포항가속기 연구소의 휨자석(Bending magnet) 광원 6D UNIST-PAL 빔라인을 사용하여 측정하였다. 산란 이미지는 2차원 영역 검출기(제조사: Rayonix, 모델명: MX225-HS)를 이용하여 수집하였으며, 검출기는 샘플로부터 246.4118mm에 위치하였다. 샘플의 측정 면적은 0.15mm x 1mm (빔 진행방향의 수직방향길이 x 빔 방향길이)이었다.

[0202] 도 1은 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 첨가제 함량에 따른 GIWAXS 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도면에서 붉은색에 가까울수록 큰 회절 강도가 검출된 것이며, 푸른색에 가까울수록 작은 회절 강도가 검출된 것이다. 도 1에서 1:0은 첨가제가 첨가되지 않고, 실시예 1과 동일하게 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 결과를 의미하며, FTO/TiO_2 ref는 페로브스카이트 화합물 막이 형성되기 전, 다공성 전자전달체가 형성된 기판의 GIWAXS 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 1의 도면에 도시된 1:0.1, 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1은 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.1몰, 0.25몰, 0.5몰, 0.75몰 또는 1몰의 첨가제가 첨가된 샘플의 결과를 의미한다. 도 1의 GIWAXS 스펙트럼에서 q=0.99는 페로브스카이트 화합물 (100) 결정면의 회절 패턴에 해당하며, q=1.97은 (200) 결정면의 회절 패턴에 해당한다.

[0203] 도 1에서 1:0의 샘플 결과를 통해 알 수 있듯이, 순수하게 페로브스카이트 화합물만이 용해된 액을 도포한 경우, 랜덤한 배향에 의해 원호 형상의 회절 패턴이 나타나나, q_{xy}=0(방위각=90°)에서의 우선적 배향성은 나타나지 않으며, 방위각 25° , 50° , 125° 및 155° 등 몇몇 특정 방향에서 강한 회절이 발생함을 알 수 있다.

[0204] 그러나, 도 1의 1: 0.25 내지 1:0.5 샘플의 경우, q=0.99에서 매우 균일한 강도를 갖는 원호 형태로 회절 패턴이 발생함을 알 수 있으며, 페로브스카이트 화합물 : 첨가제의 비가 1:0.75 이상인 경우, 스팟(spot) 형태의 불연속적인 회절 패턴이 발생함을 할 수 있다.

[0205] 즉, 첨가제가 첨가되지 않은 경우 랜덤한 배향과 우선적인 배향이 공존하는 페로브스카이트 화합물 막이 제조되나, 바람직한 배향인 (100)면이 막(기판)과 평행하게 위치하는 배향은 나타나지 않으며, 페로브스카이트 화합물 : 첨가제의 비가 1:0.25인 경우, 첨가제가 첨가되지 않았을 때 나타나던 우선적 배향성이 완전히 사라지며 특정 배향성을 나타내지 않는 극히 랜덤한 배향을 갖는 페로브스카이트 화합물 막이 제조됨을 알 수 있다. 또한, 페로브스카이트 화합물 : 첨가제의 비가 내지 0.5인 경우, 랜덤한 배향성과 함께 새로운 우선적 배향성, 즉, (100)면이 막(기판)의 표면과 평행하게 위치하는 배향성이 나타남을 알 수 있다.

[0206] 또한, 첨가제의 함량이 1: 0.75 이상으로 증가함에 따라, 랜덤한 배향에서 특정한 방향들로만 (100) 면이 위치하는 고도의 배향성을 나타내며, 불연속적인 스팟 형태의 패턴이 나타남을 알 수 있다.

[0207] 또한, 실시예 1에서 톨루엔 주입 후, 어닐링 시간에 따른 GIWAXS 스펙트럼의 변화를 살핀 결과, 톨루엔 주입 시점에서 도 1과 같은 배향성이 나타남을 확인하였다.

[0208] 도 2는 1:1 샘플의 GIWAXS 스펙트럼을 도시한 도면으로, 도 2에서 알 수 있듯이 qxy=0에서 매우 강한 회절 스팟이 나타남을 알 수 있다. 이는 페로브스카이트 화합물 막을 이루는 대부분의 결정립들이 (100) 결정면이 막(또는 막 표면과 유리 기판이 평행함에 따라 기판 면)과 평행하도록 배향되어 있음을 알 수 있다.

[0209] 도 3은 도 1에서, 1 : 0.25 샘플의 (100) 면 회절 강도를 방위각에 따라 도시한 것이며, 도 4는 도 1에서, 1 : 0 샘플의 (100) 면 회절 강도를 방위각에 따라 도시한 것이다.

[0210] 도 3에서 알 수 있듯이, 1:0.25 샘플의 경우 전방위적인 회절이 발생함과 동시에, 모든 방향에서 거의 동일한 회절 강도를 가짐을 알 수 있다. 방위각=90° 에서의 강도를 10 내지 170° 의 방위각 범위에서의 평균 강도로 나눈 값인 PO(100)이 1.618로, 매우 약하게 (100)면이 막의 표면과 평행한 배향성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서의 평균 강도는 1231.162이었으며, 이때 강도의 표준 편차는 295.673로, 그 균일도(UF)가 0.240로, 전방위적으로 거의 균일한 회절이 발생한 것을 알 수 있다.

[0211] 도 1에서 알 수 있듯이, 1:0.5의 샘플의 경우에도 랜덤한 배향성에 의해 전방위적인 회절이 발생하여 원호 형상

의 연속적인 회절이 발생함을 알 수 있다. 1:0.5 샘플의 경우, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서의 평균 강도는 1231.162이며, 방위각=90° 에서의 강도는 1992.099로 PO(100)이 6.888로 (100)면이 막의 표면과 평행한 우선적 배향성이 매우 뚜렷하게 증가함을 알 수 있다.

[0212] 반면, 1:0 샘플의 경우, 도 4에서 알 수 있듯이, 전방위적인 회절과 함께 방위각 25° , 50° , 125° 및 155° 등의 특정 방향으로 보다 강한 회절이 발생하여, 우선적 배향을 갖는 결정립들이 존재함을 알 수 있다. 그러나, 바람직한 배향성인 q_{xy}=0(방위각=90°)에서의 우선적 배향성을 살피면, 10 내지 170° 의 방위각 범위에서의 평균 강도는 539.028이며, 방위각=90° 에서의 강도는 374.801로 PO(100)이 0.695로, 우선적 배향성이 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다. 또한, 25° , 50° , 125° 및 155° 등의 배향성에 의해, 그 균일도(UF)가 0.527에 이르러, 1:0.25 샘플 대비 균일도가 현저하게 떨어짐을 확인할 수 있다.

[0213] 도 5는 도 1에서, 1 : 1 샘플의 (100) 면(q=0.99)의 회절 강도를 방위각에 따라 도시한 것이다. 도 5에서 알 수 있듯이, 불연속적인 피크의 형태를 가짐을 알 수 있으며, 방위각=90° 에서 극히 강한 회절 피크가 존재함을 알 수 있다. 도 5에서 알 수 있듯이, 1 : 1 샘플의 경우, 90° 방위각에 위치하는 피크의 강도를 기준으로 10% 이상의 강도를 갖는 피크의 수는 단지 4개 뿐이며, 이를 통해, 페로브스카이트 화합물을 이루는 결정립들 중 많은 결정들이 (100) 결정면이 막과 평행하게 배향되어 존재하되, 미량의 결정들이 (100) 결정면이 막과 평행하지 않은 세 방향으로 배향되어 존재함을 알 수 있다.

[0214] 90° 방위각에 위치하는 피크의 강도(I_f)를 두 번째로 큰 피크(방위각 170 내지 178° 에 위치하는 피크)의 강도(I_s)로 나눈 강도비(I_f/I_s)는 2.67로, 페로브스카이트 화합물을 이루는 대부분의 결정립들이 (100) 결정면이 막과 평행하도록 배향되어 있음을 알 수 있다. 1:1 샘플의 경우 90° 방위각에 위치하는 피크의 반치폭(FWHM)이 4.1° 로 샤프한 피크가 나타나며, 1:0.75 샘플 또한, 90° 방위각에 위치하는 피크의 반치폭(FWHM)이 5.2° 로 1:1 샘플 대비 약간의 피크 브로드닝이 존재하나, 1 : 1 샘플과 유사한 GIWAXS 스펙트럼을 가짐을 확인하였다.

[0215] 도 6은 1:0.5 샘플의 페로브스카이트 화합물 막의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이며, 도 7은 1:1 샘플의 페로브스카이트 화합물 막의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

[0216] 도 6 및 도 7에서 알 수 있듯이, 첨가제 함량에 의해 페로브스카이트 화합물 막의 배향성이 제어됨과 동시에, 페로브스카이트 화합물 결정립의 현저한 조대화가 발생함을 알 수 있다. 특히 1:1 샘플의 경우 평균 그레인 크기가 3~5 ㎛로, 고도의 배향성을 가지면서도 극히 조대한 결정립들로 이루어진 페로브스카이트 화합물 막이 제조됨을 알 수 있다.

[0217] 도 8은 실시예에서 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 패턴(Cu-Kα선을 이용)을 도시한 도면이다. 도 8에 도시된 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1은 페로브스카이트 화합물 1몰 기준 0.25몰, 0.5몰, 0.75몰 또는 1몰의 첨가제가 첨가된 샘플의 X-선 회절 결과를 의미한다.

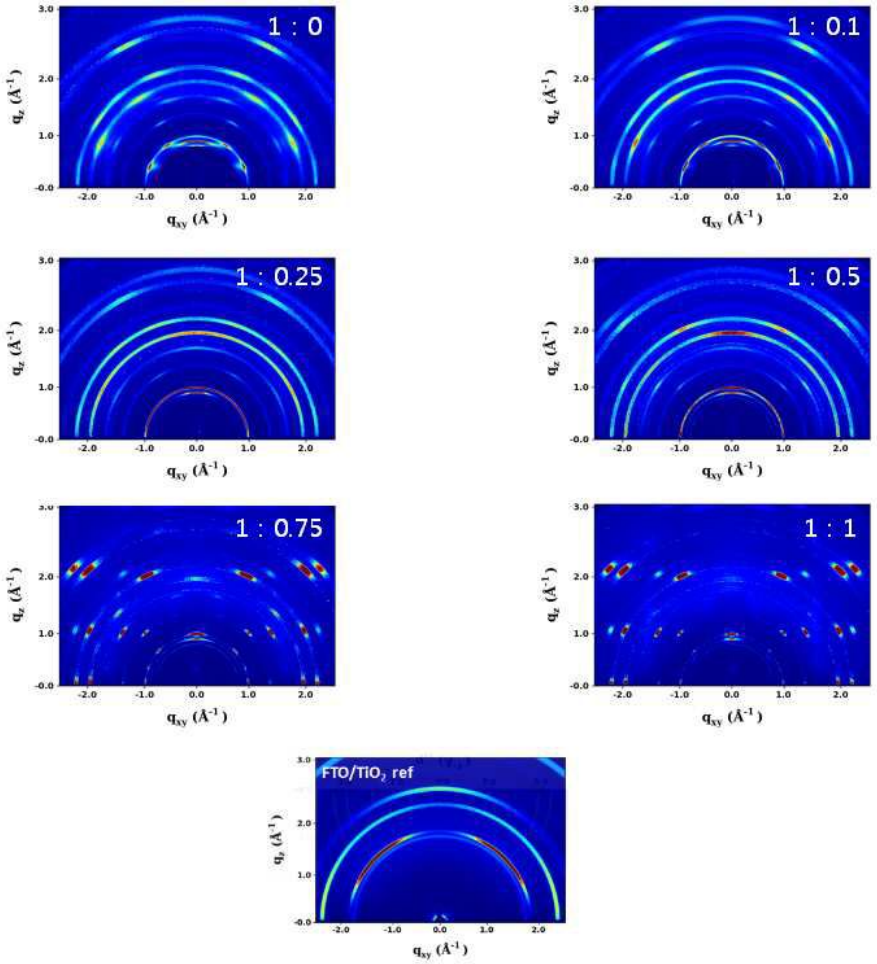
[0218] 도 8에서 알 수 있듯이, 첨가제의 함량이 증가함에 따라, 페로브스카이트 화합물의 결정상을 나타내는 피크 (2Θ=14° 및 28° , GIWAXS q=0.99 및 q=1.97에 해당)의 강도가 현저하게 증가함과 동시에, 피크의 반치폭(FWHM) 또한 점점 좁아짐을 알 수 있다. 이를 통해, 1:0.75 내지 1:1의 샘플의 경우 매우 강한 배향성을 나타내는 막이 제조됨을 알 수 있으며, 또한, 결정성이 우수한 페로브스카이트 화합물 막이 제조됨을 알 수 있다.

[0219] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

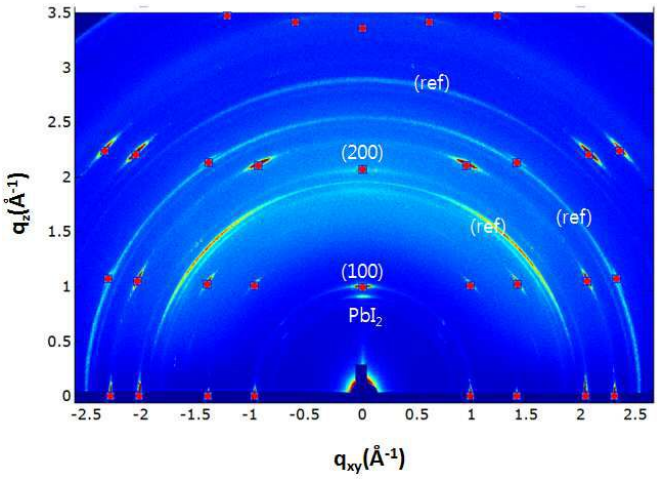
[0220] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

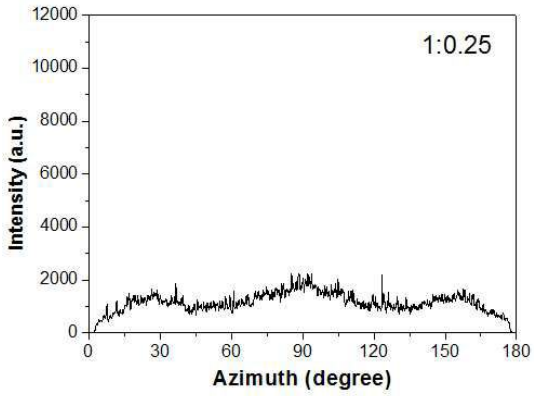
도면1


1 : 0
1 : 0.1
1 : 0.25
1 : 0.5
1 : 0.75
1 : 1
FTO/TiO2 ref
qz (Å-1)
qxy (Å-1)

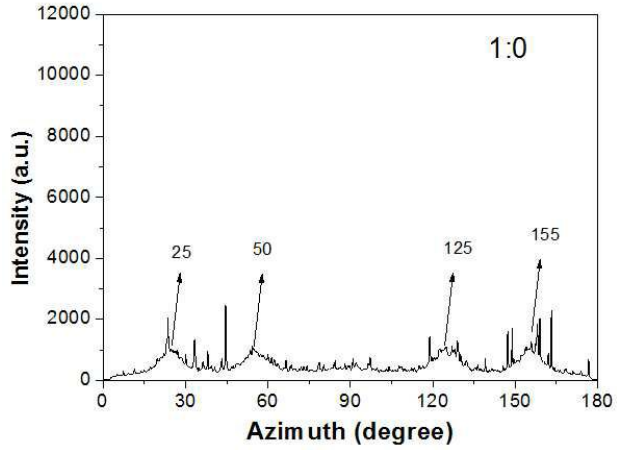
도면2


(ref)
(200)
(ref)
(ref)
(100)
PbI2
qz(Å-1)
qxy(Å-1)

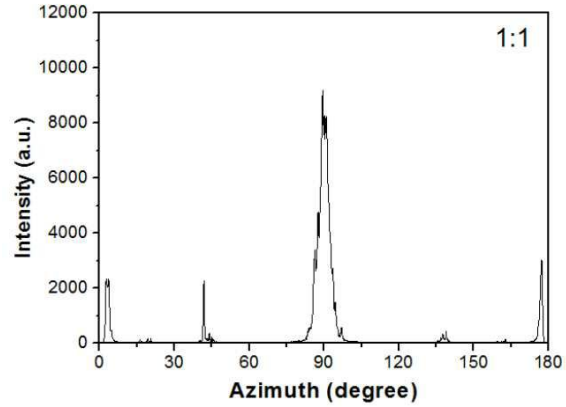
도면3


1:0.25
Intensity (a.u.)
Azimuth (degree)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
0
30
60
90
120
150
180

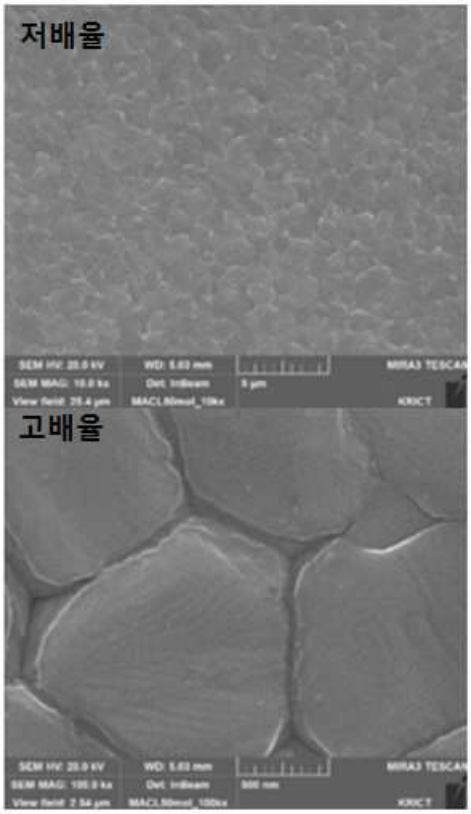
도면4


1:0
Intensity (a.u.)
Azimuth (degree)
25
50
125
155
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
0
30
60
90
120
150
180

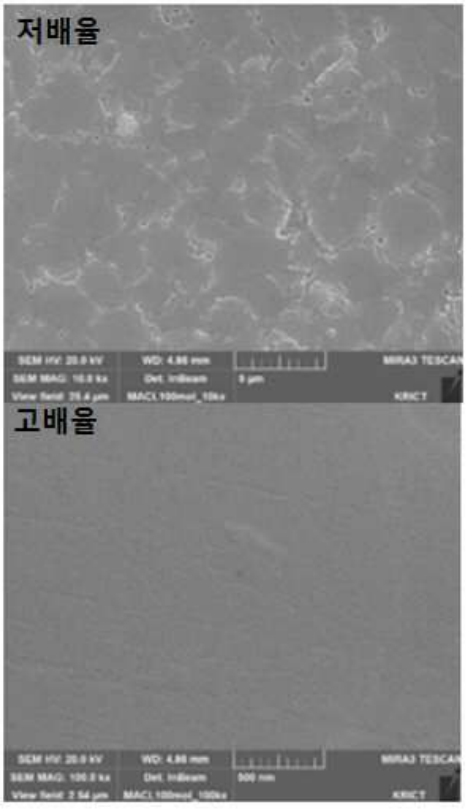
도면5


1:1
Intensity (a.u.)
Azimuth (degree)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
0
30
60
90
120
150
180

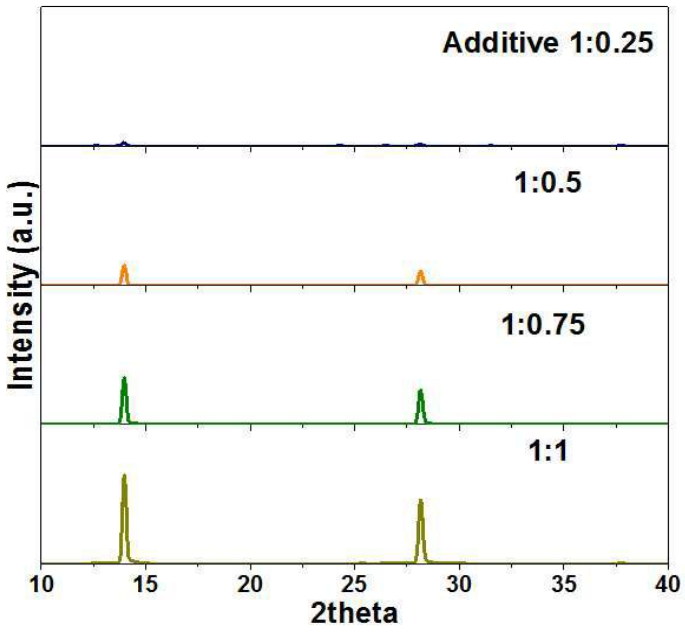
도면6



도면7



도면8


Additive 1:0.25
1:0.5
1:0.75
1:1
Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
2theta