



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월06일
(11) 등록번호 10-1835233
(24) 등록일자 2018년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0216 (2014.01) C07F 7/24 (2006.01)
H01L 31/0392 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/02167 (2013.01)
C07F 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0168555
(22) 출원일자 2016년12월12일
심사청구일자 2016년12월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150106858 A*
KR1020140091489 A*
KR101616557 B1
KR101674830 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
재단법인 하이브리드 인터페이스기반 미래소재 연구단
부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동)
(부산대학교효원산학협동관6층)
(72) 발명자
박성훈
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스 B15관 5114호
류연량
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스 B15관 5126b
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 17 항

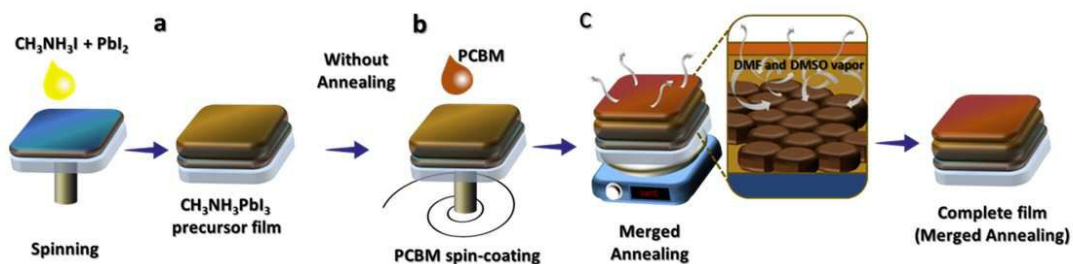
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 박막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 페로브스카이트 박막의 제조 방법 및 태양 전지에서, 본 발명의 페로브스카이트 박막의 제조 방법은 페로브스카이트 전구체 및 제1 유기 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 기판에 코팅하여, 페로브스카이트 전구체 용액 층을 형성하는 단계, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층을 커버하는 코팅 층을 형성하는 단계, 및 상기 코팅 층이 형성된 기판을 열처리하는 단계를 포함하고, 페로브스카이트 그레인(grain)의 크기를 제어할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/0392 (2013.01)

H01L 31/186 (2013.01)

(72) 발명자

신인수

부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스
B15관 5126b호

김광호

부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 효원산학협
동관 6층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711040932

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어지원

연구과제명 하이브리드 인터페이스 원천기반공정 및 신기능 소재·부품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (재) 하이브리드 인터페이스 기반미래소재연구단

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 전구체 및 제1 유기 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 기판에 코팅하여, 페로브스카이트 전구체 용액 층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 전구체 용액 층을 커버하고, 열처리 시 페로브스카이트 전구체 용액 층의 용매 증발을 지연시키는 코팅 층을 형성하는 단계; 및

페로브스카이트 전구체 용액 층 및 이를 커버하는 코팅 층이 형성된 기판을 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 열처리하는 단계에서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 내에서 페로브스카이트 그레인(grain)이 형성되는 것을 특징으로 하며,

상기 코팅층이 페로브스카이트 전구체 용액 층의 용매 증발을 지연시키는 정도에 따라, 페로브스카이트 그레인의 크기를 1 nm 내지 4 μm 의 범위에서 제어할 수 있는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체는 메틸암모늄 아이오딘화물(methylammonium iodide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 및 아이오딘화납(lead iodide, PbI_2)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는 감마부티로락톤(γ -Butyrolactone, GBL), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅 층은 단분자, 고분자, 및 시트재(sheet material) 중 적어도 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코팅층을 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성하는 경우,

상기 코팅 층은,

상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 코팅하여 형성하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제2 유기 용매는 톨루엔(toluene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 및 클로로포름(chloroform) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 코팅 층을 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와 시트재로 형성하는 경우,

상기 코팅 층은,

상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 코팅하여, 혼합 용액 코팅 층을 형성하고,

혼합 용액 코팅 층 상에 시트재를 배치시켜 형성하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단분자는 [6,6]-페닐-C61-뷰티르산 메틸 에스테르([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM), P-DTS(FBTTh₂)₂, 및 Spiro-MeOTAD 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 고분자는 폴리(3-헥실티오펜) (Poly(3-hexylthiophene), P₃HT)를 포함하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 시트재는 유리 시트(glass sheet) 또는 플라스틱 테이프(plastic tape)인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 11

제4항에 있어서,
상기 코팅 층을 단분자로 형성하는 경우,
상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 300 nm 내지 3 μ m인 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 12

제4항에 있어서,
상기 코팅 층을 고분자로 형성하는 경우,
상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 1 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 13

제4항에 있어서,
상기 코팅 층을 단분자 및 고분자로 형성하는 경우,
상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 10 nm 내지 2 μ m인 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 14

제4항에 있어서,
상기 코팅 층을 시트재로 형성하는 경우,
상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 200 nm 내지 1 μ m인 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 코팅 층을 형성하는 단계 이전에,
상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 박막의 제조 방법.

청구항 16

제1 전극;

상기 제1 전극과 접촉하는 기관;

상기 기관 상에 배치되고, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 페로브스카이트 박막; 및

상기 페로브스카이트 박막에 배치된 제2 전극을 포함하는,

태양 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 1 μm 내지 4 μm 인 것을 특징으로 하는,

태양 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 박막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양 전지는 태양에너지를 전기에너지로 바꾸기 위해 제작된 광전지로, 그 중 페로브스카이트 태양 전지는 차세대 태양 전지 중 하나로 주목받고 있다. 페로브스카이트 태양 전지는 용액 기반 공정이 가능하여 대면적, 경제성, 경량성, 반투명, 유연한 소자로서의 제작이 가능한 장점이 있다. 특히, 차세대 태양 전지 중에서도 단기간 내에 가장 큰 폭의 효율 향상을 보여주고 있어, 이에 대한 많은 연구가 집중되고 있다. 페로브스카이트 태양전지의 효율에 있어서 가장 결정적인 요인은 페로브스카이트 박막의 결정크기와 박막의 연속성과 같은 박막의 형태로, 때문에, 페로브스카이트 태양 전지의 형태를 최적화 하는 것이 중요한 문제이다.

[0003] 현재 가장 널리 사용되는 페로브스카이트 태양 전지의 제조공정은 스핀 코팅을 통해 도입한 페로브스카이트 박막에 열처리를 가한 후, 다음 층을 적층하는 '선열처리 후적층'방식의 공정이 많이 이용되고 있다.

[0004] 그러나, 기존의 방법은 열처리 과정에서 페로브스카이트 용액의 용매가 빠른 속도로 증발하여 단시간 내에 결정이 형성되기 때문에, 작고 불균일한 결정들로 구성된 다결정 박막이 형성되는 단점이 있고, 때문에 박막 형태의 조절이 어렵고 제조된 박막들 사이의 품질 편차가 큰 문제점이 있다. 또한, 열처리 후 다시 적층을 하기 때문에, 공정이 복잡하고 비용이 많이 소모되는 단점이 있다.

[0005] 때문에, 태양 전지에 적용할 수 있는 고성능의 페로브스카이트 박막을 용이하고 경제적으로 제조할 수 있는 새로운 공정에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 페로브스카이트 박막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 페로브스카이트 박막을 포함하는 태양 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 목적을 위한 페로브스카이트 박막의 제조 방법은 페로브스카이트 전구체 및 제1 유기 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 기관에 코팅하여, 페로브스카이트 전구체 용액 층을 형성하는 단계, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층을 커버하는 코팅 층을 형성하는 단계, 및 상기 코팅 층이 형성된 기관을 열처리하는 단계를 포함하고, 페로브스카이트 그래인(grain)의 크기를 제어할 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 페로브스카이트 전구체는 메틸암모늄 아이오딘화물(methylammonium iodide, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 및 아이오딘화납(lead iodide, PbI_2)을 포함할 수 있다.

- [0010] 일 실시예에서, 상기 제1 유기 용매는 감마부티로락톤(γ -Butyrolactone, GBL), 디메틸설폭시드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 코팅 층은 단분자, 고분자, 및 시트재(sheet material) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 이때, 상기 코팅층을 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성하는 경우, 상기 코팅층은, 상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 코팅하여 형성할 수 있다.
- [0013] 이때, 상기 제2 유기 용매는 톨루엔(toluene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 및 클로로포름(chloroform) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0014] 이때, 상기 코팅 층을 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와 시트재로 형성하는 경우, 상기 코팅 층은, 상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 코팅하여, 혼합 용액 코팅 층을 형성하고, 혼합 용액 코팅 층 상에 시트재를 배치시켜 형성할 수 있다.
- [0015] 이때, 상기 단분자는 [6,6]-페닐-C61-뷰티르산 메틸 에스테르([6,6]-phenyl-C 61 -butyric acid methyl ester, PCBM), P-DTS(FBTTh₂)₂, 및 Spiro-MeOTAD 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 이때, 상기 고분자는 폴리(3-헥실티오펜) (Poly(3-hexylthiophene), P₃HT)를 포함할 수 있다.
- [0017] 이때, 상기 시트재는 유리 시트 또는 플라스틱 테이프일 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 코팅 층을 단분자로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 300 nm 내지 3 μ m일 수 있다.
- [0019] 이때, 상기 코팅 층을 고분자로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [0020] 이때, 상기 코팅 층을 단분자 및 고분자로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 10 nm 내지 2 μ m일 수 있다.
- [0021] 이때, 상기 코팅 층을 시트재로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 200 nm 내지 1 μ m일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에서, 상기 코팅 층을 형성하는 단계 이전에, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 목적을 위한 태양 전지는 제1 전극, 상기 제1 전극과 접촉하는 기관, 상기 기관 상에 배치되고, 상기 본 발명의 페로브스카이트의 제조 방법 중 어느 하나에 따라 제조된 페로브스카이트 박막, 및 상기 페로브스카이트 박막에 배치된 제2 전극을 포함한다.
- [0024] 일 실시예에서, 상기 페로브스카이트 그래인의 크기는 1 μ m 내지 4 μ m일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 페로브스카이트 박막의 제조 방법에 따르면, 크기를 제어 가능한 균일한 페로브스카이트 결정을 포함하는 고품질의 페로브스카이트 박막을 제공할 수 있다. 또한, 기존의 별도의 공정으로 수행하던 적층 공정은 단일 공정으로 수행할 수 있으므로, 용이하고 경제적으로 페로브스카이트 박막을 제조할 수 있고, 페로브스카이트 박막 사이의 품질 편차를 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 그래인의 크기를 제어 가능하며, 이에 따라, 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막을 태양 전지, LED 등에 적용할 수 있다. 본 발명의 페로브스카이트 박막을 포함하는 고성능의 페로브스카이트 태양 전지는 높은 광변화 효율을 갖고, 추가적인 텍스처링 공정 없이도, 자체적인 굴곡을 통해 광경로가 향상되므로, 광흡수를 증대시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 페로브스카이트 박막 및 태양 전지는 열적 안정성이 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 박막의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM 및 AFM 이미지들을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 페로브스카이트 박막들의 SEM 이미지들을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 형광 현미경 이미지들을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 PL 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 열적 안정성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 전지의 SEM 및 AFM 이미지들을 나타낸 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 전지의 전류-밀도-전압($J-V$) 특성들을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 전지의 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 박막의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0031] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막을 제조하기 위해, 먼저, 페로브스카이트 전구체 및 제1 유기 용매를 포함하는 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 기판에 코팅하여, 페로브스카이트 전구체 용액 층을 형성한다(도 1의 a).
- [0032] 페로브스카이트(perovskite)는 ABX_3 화학식을 갖는 결정구조로 부도체, 반도체, 도체의 성질은 물론 초전도 현상까지 보이는 특별한 구조의 금속 산화물이다. 본 발명에서 페로브스카이트 전구체는 메틸암모늄 아이오딘화물(methylammonium iodide, CH_3NH_3I) 및 아이오딘화납(lead iodide, PbI_2)을 포함할 수 있다. 제1 유기 용매는 감마부티로락톤(γ -Butyrolactone, GBL), 디메틸설폭시드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일례로, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 CH_3NH_3I , PbI_2 , DMSO, 및 DMF의 혼합 용액일 수 있다. 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 스핀 코팅과 같은 코팅 방법에 의해 상기 기판에 코팅될 수 있다. 본 발명에서 페로브스카이트 전구체 용액 층은 기판에 코팅된 페로브스카이트 전구체 용액의 코팅층을 의미할 수 있다. 상기 기판은 ITO-코팅된 유리 기판일 수 있고, 상기 ITO-코팅된 유리 기판은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) (PEDOT:PSS) 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0033] 이어서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층을 커버하는, 코팅 층을 형성한다(도 1의 b).

- [0034] 코팅 층은 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 형성되어 상기 전구체 용액 층을 커버하고, 이를 열처리 시, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층의 페로브스카이트 결정 성장 시간을 지연시킬 수 있다. 이에 대한 보다 상세한 설명은 하기에서 후술하도록 한다.
- [0035] 코팅 층은 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층과 상기 페로브스카이트 전구체를 보호할 수 있는 물질로 형성될 수 있다. 도 1에서는 단분자인 [6,6]-페닐-C61-뷰티르산 메틸 에스테르([6,6]-phenyl-C 61 -butyric acid methyl ester, PCBM)로 형성된 코팅 층을 예시적으로 도시하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 코팅 층은 단분자, 고분자, 및 시트재(sheet material) 중 적어도 어느 하나로 형성될 수 있다.
- [0036] 상기 코팅 층을 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성하는 경우, 상기 코팅 층은 상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와, 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 코팅하여 형성할 수 있다.
- [0037] 상기 제2 유기 용매는 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 제1 유기 용매와 같은 유기 용매이고, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 내의 페로브스카이트 전구체와는 불용성일 수 있다. 즉, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 내의 페로브스카이트 전구체는 상기 제2 유기 용매에 용해되지 않을 수 있다. 때문에, 상기 제2 유기 용매를 포함하는 용액으로 형성된 코팅 층은 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층과 혼합되지 않을 수 있다. 또한, 상기 제2 유기 용매를 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층에 처리하는 경우, 상기 전구체 용액 층의 내에서 상기 페로브스카이트 전구체 사이의 결속이 발생할 수 있고, 이에 따라, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층이 밀도가 높아질 수 있다. 때문에, 상기 코팅 층을 형성함에 따른, 전구체 용액 층과 코팅 층 사이의 혼합이나, 전구체 용액 층의 손상이 발생하지 않을 수 있다. 따라서, 용액 층인 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에 상기 코팅 층을 안정적으로 형성할 수 있다. 이때, 상기 제2 유기 용매는 톨루엔(toluene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 및 클로로포름(chloroform) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0038] 이와 달리, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층에 상기 페로브스카이트 전구체 불용성인 제2 유기 용매를 처리한 후, 상기 코팅 층을 형성할 수도 있다.
- [0039] 또한, 상기 코팅 층을 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와 시트재로 형성하는 경우, 상기 코팅 층은 상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와 제2 유기 용매의 혼합 용액으로부터 형성된 혼합 용액 코팅 층 상에 시트재를 배치시켜 형성할 수 있다.
- [0040] 상기 단분자는 PCBM, P-DTS(FBTTh₂)₂, 및 Spiro-MeOTAD 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 상기 고분자는 폴리(3-헥실티오펜) (Poly(3-hexylthiophene), P₃HT)를 포함할 수 있다. 상기에서 본 발명의 단분자와 고분자를 예를 들어 설명하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니고, 본 발명의 단분자 및 고분자는 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 상에, 상기 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 용액으로 형성된 코팅 층을 형성할 수 있고, 열처리 시, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층의 용매 증발을 지연시킬 수 있는 물질이면 가능할 수 있다.
- [0041] 상기 시트재는 유리 시트(glass sheet) 또는 플라스틱 테이프(plastic tape)와 같은 시트 형태의 물질일 수 있다. 상기에서는 예시적으로 본 발명의 시트재를 설명하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니고, 본 발명에서 시트재는 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 또는 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성된 혼합 용액 코팅 층 상에 배치되어 코팅 층을 형성할 수 있고, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층의 용매 증발을 지연시킬 수 있는 시트 형태의 물질이면 가능할 수 있다.
- [0042] 그 다음, 코팅 층이 형성된 기판을 열처리한다(도 1의 c).
- [0043] 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 및 코팅 층이 형성된 기판을 열처리함으로써, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층의 용매는 증발하여 제거되고 페로브스카이트 그래인이 형성될 수 있다. 이때, 상기 코팅 층이 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 커버하고 있어, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 내의 용매의 증발이 지연될 수 있다. 때문에, 상기 기판을 열처리 시, 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층에서 용매가 더디게 증발함에 따라, 페로브스카이트의 결정 성장을 지연시킬 수 있고, 이를 통해, 보다 균일하고 다양한 크기를 갖는 페로브스카이트 그래인들이 형성될 수 있다. 페로브스카이트 결정 성장의 지연은 상기 페로브스카이트 결정이 형성되는 시간의 지연을 의미한다. 즉, 상기 페로브스카이트 결정이 성장하는 시간을 증가시킬 수 있음을 의미한다.
- [0044] 이때, 상기 페로브스카이트 결정의 크기는 제어 가능할 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅 층을 형성함으로써 본

발명은 코팅 층이 존재하지 않는 종래의 페로브스카이트 그레이의 일반적인 크기인 100 nm 내지 200 nm 보다 크거나 작을 수 있다. 일례로, 상기 코팅 층을 단분자로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그레이의 크기는 종래의 페로브스카이트 그레이 보다 큰 300 nm 내지 3 μm 일 수 있다. 한편, 상기 코팅 층을 고분자로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그레이의 크기는 종래의 페로브스카이트 그레이 보다 작은 1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 또한, 상기 코팅 층을 단분자 및 고분자로 형성하는 경우, 상기 페로브스카이트 그레이의 크기는 상기 단분자 및 고분자의 혼합비에 따라 조절될 수 있고, 페로브스카이트 그레이의 크기는 10 nm(0.01 μm) 내지 2 μm 일 수 있다. 상기 코팅 층이 시트재 단독으로 형성되는 경우, 상기 페로브스카이트 그레이의 크기는 200 nm 내지 1 μm 일 수 있다. 일례로, 상기 시트재가 플라스틱 테이프인 경우, 상기 페로브스카이트 결정의 크기는 200 nm 내지 500 nm의 크기를 가질 수 있고, 상기 시트재가 유리 시트인 경우, 상기 페로브스카이트 결정의 크기는 500 nm 내지 1 μm 일 수 있다. 한편, 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나와 시트재가 함께 상기 코팅 층을 형성하는 경우, 시트재를 포함하는 코팅 층으로부터 형성된 페로브스카이트 그레이의 크기는 시트재를 포함하지 않는 코팅 층으로부터의 페로브스카이트 그레이의 크기 보다 더 클 수 있다. 즉, 시트재를 포함하지 않고, 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성된 코팅 층으로부터의 페로브스카이트 그레이의 크기 보다 시트재를 함께 포함하는 코팅 층으로부터 형성된 페로브스카이트 그레이의 크기가 더 클 수 있다. 일례로, 상기 코팅 층이 유리 시트 및 PCBM으로 형성된 경우, 상기 페로브스카이트 그레이의 크기는 PCBM 단독으로 형성된 코팅 층으로부터의 페로브스카이트 그레이 크기 보다 큰 2 μm 내지 4 μm 의 크기를 가질 수 있다.

[0045] 또한, 일례로, 상기 코팅 층이 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성되는 경우, 상기 코팅 층은 열처리하여 형성된 상기 페로브스카이트 그레이들 사이에 충전될 수 있다. 다시 말하면, 페로브스카이트 전구체 용액으로 형성된 용액 층 상에 상기 용액 층을 커버하는 또 다른 용액 층인 코팅 층을 형성함으로써, 열처리 시 상기 페로브스카이트 전구체 용액 층 내의 용매 증발을 지연시켜 균일한 크기의 페로브스카이트 그레이들을 형성할 수 있음과 함께 상기 코팅 층이 성장한 페로브스카이트 그레이들의 표면을 커버하면서 상기 그레이들 사이로 충전될 수 있다. 즉, 상기 코팅 층은 페로브스카이트 그레이들 사이의 경계를 채우고, 상기 페로브스카이트 그레이들을 둘러쌀 수 있다. 이때, 열처리 후의 코팅 층은 용매가 증발된 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성된 층일 수 있다.

[0046] 본 발명의 코팅 층은 열처리 후, 형성된 페로브스카이트 그레이들의 표면을 커버할 수 있고, 상기 페로브스카이트 그레이들을 보호하는 코팅 층과 같은 역할을 할 수 있다. 즉, 본 발명에 따라, 기판 상에 형성된 페로브스카이트 그레이들을 포함하는 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있고, 이때, 상기 페로브스카이트 박막은 상기 페로브스카이트 박막 표면을 커버하는 코팅 층을 포함하며, 상기 코팅 층이 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성되는 경우, 상기 코팅 층은 상기 페로브스카이트 그레이들 사이에 충전될 수 있다.

[0047] 본 발명의 페로브스카이트의 제조 방법에 따르면, 기존의 열처리-건조-후적층 공정과 비교하여, 열처리 없이 바로 코팅 층을 적층한 후 함께 페로브스카이트 전구체 용액 층과 코팅 층을 함께 열처리함으로써 공정을 단순화할 수 있고, 페로브스카이트 박막 위에 형성된 코팅 층이 페로브스카이트 용매의 증발을 지연시킴을 통해, 보다 균일한 결정이 형성과 더불어 높은 수율로 박막을 제조할 수 있으며 박막 간의 품질 편차를 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 그레이의 크기를 제어 가능하며, 이에 따라, 우수한 양자효율을 위해 큰 결정이 요구되는 태양 전지에서부터 높은 양자효율을 위해 작은 결정이 요구되는 LED 등 다양한 제품에 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막을 적용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 태양 전지는 제1 전극, 상기 제1 전극과 접촉하는 기판, 상기 기판 상에 배치되고, 상기에서 설명한 본 발명의 페로브스카이트 박막의 제조 방법들 중 어느 하나로 제조된 페로브스카이트 박막, 및 상기 페로브스카이트 박막에 배치된 제2 전극을 포함한다.

[0049] 기판, 페로브스카이트 그레이, 페로브스카이트 박막은 상기에서 설명한 것과 실질적으로 동일하므로, 이에 중복되는 상세한 설명은 생략하고 차이점을 위주로 후술하기로 한다.

[0050] 상기 전극은 일반적으로 태양 전지에서 사용되는 전극일 수 있다. 일례로, 상기 전극은 알루미늄을 상기 페로브스카이트 박막에 증착하여 형성된 것일 수 있다. 이때, 상기 페로브스카이트 박막 상에 증착된 전극은 상기 페로브스카이트 박막과 같은 표면 형태(페로브스카이트 그레이들 표면을 둘러싸는 코팅 층의 표면 형태)를 가지므로, 태양 전지 내의 광 경로를 확장하여, 보다 효율적으로 더욱 많은 빛을 흡수 할 수 있게 하며, 이에 기인하여, 태양전지에서 생성되는 광전류를 증대시킬 수 있다. 본 발명의 태양 전지에서 생성된 자유 정공들(holes)이 제1 전극을 통해 수집되고, 생성된 전자들은 상기 페로브스카이트 박막을 통해 제2 전극에 수집된다. 이때, 상기 본 발명의 태양 전지에서 상기 페로브스카이트 박막은 태양 전지의 전자 수송 층인 페로브스카이트 박막으로

구성될 수 있다.

- [0051] 또한, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트의 경우, 박막의 결정크기가 페로브스카이트의 특성을 결정짓는 중요한 요인으로, 결정 크기가 커질수록 이동성(mobility) 등의 물리적 특성이 향상될 수 있다. 본 발명의 페로브스카이트 그래인은 크기가 크고 전반적으로 균일한 결정이며 이를 코팅 층이 커버하고 있어, 상기 페로브스카이트 그래인을 포함하는 본 발명의 페로브스카이트 박막은 전자 이동 경로 상의 방해가 되는 결함을 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 코팅 층이 단분자 및 고분자 중 적어도 어느 하나로 형성된 코팅 층이 열처리되어 형성되는 경우, 상기 코팅 층은 상기 페로브스카이트 그래인이 형성하는 공간 사이에 충전되고 페로브스카이트 그래인들 표면을 커버함으로써, 이와 밀접하게 접촉하고 있어 페로브스카이트를 보호할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 페로브스카이트 박막이 아래로는 기판과 위로는 코팅 층과 밀접하게 접촉하고 있어, 이를 포함하는 태양 전지가 전극들 사이와 박막과의 종 방향으로 그래인들의 경계들을 갖지 않아, 페로브스카이트 결정이 간단한 수송 채널들을 통해, 효율적으로 전하 추출을 유도할 수 있다. 뿐만 아니라, 횡 방향의 페로브스카이트 그래인들의 경계들은 넓고 깊어, 그 사이를 코팅 층이 용이하게 침투하여 충전될 수 있고, 페로브스카이트 그래인들의 사이의 경계들(공간들)로의 코팅 층을 형성하는 물질들의 침투는 고품질의 페로브스카이트 박막을 의미할 수 있으며, 이에 따라, 전자 수송을 강화할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 페로브스카이트 박막은 열에 안정할 수 있다. 페로브스카이트 박막 용액 제조 공정에서, 열 어닐링 처리는 잔여 유기 용매의 제거를 통한 완전한 페로브스카이트 상을 형성하기 위한 필수적인 공정이다. 그러나, 종래의 페로브스카이트 박막은 열에 불안정하고, 특히, 표면 및 그래인 경계들이 열에 불안정한 반면, 본 발명은 상기 페로브스카이트 그래인들을 코팅 층이 둘러싸고 있어, 열에 안정할 수 있다.
- [0054] 따라서, 본 발명의 태양 전지는 본 발명에 따르면, 우수한 성능 및 열적 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0055] 이하에서는, 구체적인 실시예들을 들어, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0056] 본 발명에 따라 페로브스카이트 박막을 형성하기 위해, 먼저, 페로브스카이트 전구체 용액은 DMSO, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (또는 MAI) 및 PbI_2 를 몰랄비(molar ratio) 1:1:1로 DMF에 용해하여 준비하였다. 이어서, 45 중량%의 페로브스카이트 전구체 용액을 EDT:PSS 층을 포함하는 ITO-코팅된 기판에 5000 rpm의 속도로 50초 동안 스핀 코팅하였다. 이때, PEDOT:PSS 층을 포함하는 ITO-코팅된 기판은 ITO-코팅된 유리 기판을 세제(detergent)로 세척한 뒤 아세톤 및 이소프로필 알코올에서 초음파 처리하고, 그 후 100 °C 오븐에서 하루 밤 동안 건조한 다음, PEDOT:PSS (Baytron PH)를 ITO에 4500 rpm으로 40초 동안 공기 중에서 스핀 코팅하여 제조하였다. 제조된 PEDOT:PSS 층을 포함하는 ITO-코팅된 기판은 (유리/ITO/PEDOT:PSS)의 구조를 가진다. 이어서, 페로브스카이트 전구체 용액이 형성된 페로브스카이트 전구체 코팅층에 클로로벤젠에서 20 mg/mL의 [6,6]-페닐-C61-뷰티르산 메틸 에스테르 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) (PC_{61}BM , PCBM)를 1000 rpm으로 40초 동안 스핀 코팅하였다. 그 다음, 100 °C에서 10분 동안 가열하여, 본 발명의 PCBM 코팅 층을 포함하는 페로브스카이트 박막(이하, MA 페로브스카이트 박막)을 제조하였다.
- [0057] 또한, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막과 비교를 위해, 페로브스카이트 전구체 용액 코팅층을 바로 핫 플레이트에서 100 °C에서 2분 동안 어닐링 한 후 클로로벤젠에서 20 mg/mL의 PCBM을 1000 rpm으로 40초 동안 스핀 코팅하여, 비교 페로브스카이트 박막(이하, CA 페로브스카이트 박막)을 제조 하였다.
- [0058] 상기에서 제조된 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막의 어닐링 시간 변화에 따른 컬러 변화들 및 흡수 스펙트럼을 확인하였다. 그 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0059] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 설명하기 위한 도면이다.
- [0060] 도 2의 a는 다양한 어닐링 시간들(0초(s), 2초, 5초, 10초, 15초, 20초, 2분(min), 10분)에 따른, CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 컬러 진화 사진들을 나타내고, 도 2의 b는 100 °C에서 다양한 어닐링 시간들로 어닐링한 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [0061] 도 2의 a를 참조하면, 어닐링 시간이 길어짐에 따라, CA 페로브스카이트 박막의 컬러는 가열 후 즉시 레디시 브라운(reddish brown)에서 다크 브라운(dark brown)으로 컬러가 변화하였고, MA 페로브스카이트 박막이 컬러는 다크 브라운으로 천천히 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막이 완전한 페로브스카이트 상으로 천천히 변화함을 나타낸다.
- [0062] 도 2의 b를 참조하면, 상기 도 2의 a에서 확인한 바와 동일한 결과를 나타냄을 확인할 수 있다.

- [0063] 따라서, 본 발명에 따라, 페로브스카이트 박막의 결정 성장 시간이 지연됨을 확인할 수 있다.
- [0064] 또한, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막과 CA 페로브스카이트 박막의 어닐링 시간에 따른 XRD 패턴을 확인하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0065] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- [0066] 도 3의 a는 100 °C에서 2분 동안 어닐링한 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 XRD 패턴들을 나타낸 도면을 나타내고, 도 3의 b는 100 °C에서 10분 동안 어닐링한 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 XRD 패턴들을 나타낸 도면을 나타낸다.
- [0067] 도 3의 a를 참조하면, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막은 2분 동안 어닐링한 후에도 약 9°에서 뚜렷한 피크(peak)를 나타냄을 확인할 수 있다. 반면, CA 페로브스카이트 박막은 피크를 나타내지 않는 것을 확인할 수 있다. 이 피크는 MAI-PbI₂-DMSO에 배치되는 것으로, 자연적으로 페로브스카이트 전구체에서 관찰된다.
- [0068] 따라서, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막을 형성함에 있어, 페로브스카이트 전구체 용액 코팅층 상에 형성된 PCBM에 의해 잔여 용매들의 증발이 지연됨을 확인할 수 있다. 이것은 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 결정 성장 및 더 큰 페로브스카이트 그레인들을 생성할 수 있음을 의미한다.
- [0069] 또한, 도 3의 b를 참조하면, 10분 동안 어닐링한 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들은 모두 약 9°에서 피크를 나타내지 않고, 두 개의 우세 피크들(dominant peaks)이 14.2° 및 28.5°에서 나타남을 확인할 수 있다. 이것은 각각 메틸암모늄 납 아이오딘화물(CH₃NH₃PbI₃)의 (110) 및 (120) 판들(planes)에 해당한다. 즉, 10분 동안 100 °C에서 어닐링함에 의해, CH₃NH₃PbI₃ 페로브스카이트 결정을 포함하는 박막이 형성되었음을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막은 피크 강도가 CA 페로브스카이트 박막 보다 더 높음을 확인할 수 있고, 이것은 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막이 CA 페로브스카이트 박막 보다 더 높은 결정성을 갖는 것을 나타낸다.
- [0070] 따라서, 종합적으로, 상기 도 2와 도 3을 함께 참조하면, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 전구체 용액 코팅층 상에 형성된 PCBM을 포함하는 코팅 층에 의해 잔여 용매들의 증발이 지연되어, 페로브스카이트 박막이 완전한 페로브스카이트 상으로 천천히 변화함을 확인할 수 있다. 또한, 단분자인 PCBM을 이용하여 페로브스카이트 박막의 결정 성장이 촉진되고 더 큰 페로브스카이트 그레인들(grains)을 생성할 수 있음을 확인할 수 있으며, MA 페로브스카이트 박막이 CA 페로브스카이트 박막 보다 더 높은 결정성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0071] 이어서, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막의 형태를 주사전자현미경(SEM) 및 원자력현미경(AFM)을 이용하여 확인하였다. 또한, 상기 CA 페로브스카이트 박막의 SEM 및 AFM을 확인하여, MA 페로브스카이트 박막과 비교하였다. 그 결과를 도 4에 나타낸다.
- [0072] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM 및 AFM 이미지들을 나타낸 도면이다.
- [0073] 도 4의 a 및 b는 각각 CA 및 MA 페로브스카이트들 박막들의 SEM 및 AFM(압도) 이미지들을 나타내고, c 및 d는 각각 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 횡단 SEM 이미지들을 나타낸다.
- [0074] 도 4의 a 및 b를 참조하면, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막의 CH₃NH₃PbI₃ 페로브스카이트 그레인들은 1 μm 내지 2.5 μm의 크기이고, CA 페로브스카이트 박막의 그레인들은 100 nm 내지 200 nm의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, MA 페로브스카이트 박막은 CA 페로브스카이트 박막 보다 더 큰 그레인들 및 향상된 결정성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0075] 또한, 도 4의 c 및 d를 참조하면, CA 페로브스카이트 박막은 불분명하고 다른 크기의 작은 그레인들을 갖는 것을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막의 횡단 SEM 이미지에서 현저하게 단결정과 유사한 페로브스카이트 그레인들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, MA 페로브스카이트 박막의 단결정-유사 페로브스카이트 그레인들은 균일하고, 각각 페로브스카이트 그레인의 바텀(bottom)층인 ITO 코팅 기판 상의 PEDOT:PSS층과 탑(top)층인 PCBM 층에 접촉하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 본 발명의 페로브스카이트 박막과 전극들에서 중 방향으로 그레인 경계들을 갖지 않는 페로브스카이트 결정의 간단한 수송 채널들을 통해 효율적인 전하 추출을 유도할 수 있음을 의미한다.
- [0076] 즉, 본 발명에서, 페로브스카이트 박막 내의 DMF 용매가 증발하기 위해 PCBM 탑 층을 통과해야만하기 때문에,

증착된 PCBM이 페로브스카이트 전구체 용액 층에서 페로브스카이트 그레인들이 자기조립되기 충분히 긴 시간 동안 DMF 용매가 남아있도록 하는 코팅 층 물질로서 제공되고, 이를 통해, 단결정-유사 페로브스카이트 그레인을 유도함을 확인할 수 있다.

- [0077] 또한, 도 4의 d를 계속 참조하면, MA 페로브스카이트 박막의 종방향 그레인 경계들은 CA 페로브스카이트 박막보다 상당히 넓고 깊은 것을 확인할 수 있다. 이것은 PCBM 분자들이 그레인 경계들을 통해 페로브스카이트 박막을 침투할 수 있고, 이를 통해, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 PCBM 박막들 사이의 표면 접촉을 향상시킬 수 있고 전자 수송을 강화할 수 있음을 의미한다.
- [0078] 즉, 페로브스카이트 경계로 PCBM의 침투는 보다 고품질의 페로브스카이트 박막을 야기할 수 있음을 확인할 수 있고, 이를 포함하는 태양 전지는 히스테리시스(hysteresis)가 억제될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0079] 또한, 페로브스카이트 박막을 유리 시트, 플라스틱 테이프, Spiro-MeOTAD, P-DTS(FBTTh₂)₂, 및 P₃HT 폴리머와 같은 다양한 물질을 사용하여 제조하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.
- [0080] 도 5는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 페로브스카이트 박막들의 SEM 이미지들을 나타낸 도면이다.
- [0081] 도 5의 a는 유리 시트, b는 플라스틱 테이프, c는 P-DTS(FBTTh₂)₂, d는 Spiro-MeOTAD, e는 PCBM/유리, f는 PCBM, g P₃HT/유리를 이용한 코팅 층으로부터 제조된 본 발명의 페로브스카이트 박막들의 표면 형태 SEM 이미지들을 나타내고, i, j, k, 및 l은 각각 혼합비 9:1, 8:2, 7:3, 및 1:1의 PCBM/P₃HT의 혼합물들을 사용하여 제조된 페로브스카이트 박막들의 표면 형태 SEM 이미지들을 나타낸다.
- [0082] 도 5의 a 내지 d를 참조하면, 유리 시트를 이용한 경우, 페로브스카이트 그레인은 500 nm 내지 1 μm 의 크기인 것을 확인할 수 있고, 플라스틱 테이프의 경우, 200 nm 내지 500 nm의 페로브스카이트 그레인 크기를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 단분자인 P-DTS(FBTTh₂)₂ 및 Spiro-MeOTAD로 각각 형성된 코팅 층으로부터의 페로브스카이트 그레인의 크기는 300 nm 내지 1 μm 의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, 각각 유리 시트, 플라스틱 테이프, P-DTS(FBTTh₂)₂, 및 Spiro-MeOTAD를 코팅 층을 구성하는 물질로서 사용하여 제조된 페로브스카이트 박막의 표면 형태는 CA 페로브스카이트 그레인 보다 더 큰 크기의 고 결정체(crystalline) 페로브스카이트 그레인들이 분명하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0083] 도 5의 e 및 f를 참조하면, PCBM로 코팅 층을 형성한 경우, 1 μm 내지 3 μm 크기의 높은 결정성 및 증가된 페로브스카이트 그레인들 크기를 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, PCBM과 유리 시트를 함께 이용한 경우, 즉, PCBM으로 코팅 층을 형성하고 상기 코팅 층 상에 유리 시트를 더 배치시켜 어닐링한 경우, PCBM만으로 형성된 코팅 층으로부터의 페로브스카이트 그레인 보다 더 커진, 2 μm 내지 4 μm 크기의 결정성 그레인들을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 단분자인 PCBM으로 형성된 코팅 층으로부터 크기가 큰 페로브스카이트 그레인이 형성됨을 확인할 수 있고, PCBM과 시트재를 함께 포함하는 코팅층으로부터의 페로브스카이트 그레인은 그 크기가 더 커지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라, 단분자와 시트재로 형성된 코팅 층의 존재 하에서, 고도 결정체 페로브스카이트 그레인들을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0084] 도 5의 g 및 h를 참조하면, P₃HT 폴리머를 사용하여 코팅 층을 형성한 경우, 30 nm 내지 50 nm의 작은 크기의 페로브스카이트 그레인들이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, P₃HT 폴리머 위에 유리 시트를 사용한 경우, 더 커진 그레인들을 유도하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 고분자인 P₃HT를 사용하는 경우, 작은 크기의 페로브스카이트 그레인들을 형성할 수 있음을 확인할 수 있고, 고분자와 시트재(유리 시트)를 함께 사용하여 페로브스카이트 그레인의 크기를 조절 가능함을 확인할 수 있다.
- [0085] 도 5의 i 내지 l을 참조하면, 페로브스카이트 박막의 그레인 크기는 점진적으로 P₃HT:PC₆₁BM 혼합의 P₃HT 폴리머의 양에 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 코팅 층의 PCBM 대 P₃HT 폴리머의 비를 단순히 변화 시킴으로서 효과적으로 그레인 크기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명에 따라, 매우 작은 크기에서부터 큰 크기까지 페로브스카이트 그레인의 크기를 조절 가능하며, 이를 통해 다양한 크기의 페로브스카이트 그레인을 포함하는 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0087] 이어서, 적정한 광발광(photoluminescence) (PL) 측정 실험을 수행하였다. 먼저, 클로로포름(CB)을 이용하여 페

로브스카이트/PCBM를 세척한 다음, 이를 AFM으로 확인하였다. 또한, 세척된 페로브스카이트/PCBM 위에 광발광 폴리머를 증착한 후, 이를 형광 현미경으로 확인하였다. 그 결과들 도 6에 나타낸다.

- [0088] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 형광 현미경 이미지들을 설명하기 위한 도면이다.
- [0089] 도 6의 a는 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막을 CB 세척한 후의 AFM 이미지를 나타내고, b는 세척된 페로브스카이트 박막에 광발광 폴리머를 도포한 후의 형광 현미경 이미지를 나타낸다.
- [0090] 도 6의 a를 참조하면, MA 페로브스카이트 박막을 CB로 세척한 후 PCBM의 페로브스카이트의 수직적 용해도(orthogonal solubility) 때문에, MA 페로브스카이트 박막의 페로브스카이트/PCBM로부터 PCBM이 유기 용매로 세척함에 의해 선택적으로 제거되었고, 이에 따라, 크고 깊으며 뚜렷한 그레인 경계가 나타남을 확인할 수 있다.
- [0091] 또한, 도 6의 b를 참조하면, 페로브스카이트/광발광 폴리머의 형광 이미지에서 페로브스카이트 그레인들을 둘러싸는 뚜렷한 녹색의 광발광(PL)이 나타남을 확인할 수 있고, 반면, 그레인들에서는 PL이 나타나지 않음을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 그레인들의 형태가 상기에서 확인한 본 발명의 페로브스카이트 박막의 SEM 및 AFM 이미지들과 일관된 것을 확인할 수 있다. 이때, 광발광 폴리머의 두께가 그레인 경계에서 폴리머의 것 보다 더 얇기 때문에, 대부분의 그레인으로부터의 PL이 페로브스카이트 박막으로 전하 수송에 의해 소광되고, 이에 따라, PL 신호들은 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막의 페로브스카이트 그레인의 형태를 나타낸다. 따라서, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 그레인들이 형성하는 경계들이 있고, 이 그레인 경계들에 PCBM 분자들과 같은 코팅 층 형성 물질이 용이하게 침투할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0092] 보다 구체적으로, 침투의 효과를 설명하기 위해, 세척 전 및 후의 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 정상-상태(steady-state) PL 및 시간-분해(time-resolved) PL 스펙트럼을 확인하였다. 그 결과를 도 7에 나타낸다.
- [0093] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 PL 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.
- [0094] 도 7의 a는 세척 전 및 후의 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 정상-상태 PL 스펙트럼을 나타내고, b는 시간-분해 PL 스펙트럼을 나타낸다.
- [0095] 도 7의 a를 참조하면, PCBM을 세척하지 않은 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들은 모두 PCBM이 세척된 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들 보다 더 낮은 PL 강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이것은 페로브스카이트 박막들로부터 PCBM으로의 전하 이동에 의한 PL 소광에 기인한다. 또한, PCBM 세척 및 세척하지 않은 MA 페로브스카이트 박막들은 모두 PCBM 세척 및 세척하지 않은 CA 페로브스카이트 박막들 보다 낮은 PL 강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 도 7의 b를 참조하면, 시간 분해 PL 스펙트럼에서도 상기 도 7의 a를 참조하여 설명한 바와 동일한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, PCBM 세척 및 세척하지 않은 MA 페로브스카이트 박막들은 CA 페로브스카이트 박막들과 비교하여 더 빠른 붕괴를 나타내는 것을 확인할 수 있다. PL 붕괴는 페로브스카이트/PCBM 표면에서 엑시톤 해리(exciton dissociation)로부터 기인한다. MA 페로브스카이트 박막에 침투된 PCBM은 상당히 표면 영역들을 향상시키고 페로브스카이트 및 PCBM 사이의 거리는 더 빠른 붕괴를 유도한다. 이것은 PCBM이 페로브스카이트에 수직적 용해성을 나타냄에도 불구하고, 페로브스카이트로 깊게 침투하여 세척 후에도 제거하기 어려우며, 그레인 경계에서 남아있는 잔여 PCBM의 결과를 나타냄을 의미한다.
- [0097] 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막의 열적 안정성을 확인하기 위해, 150 °C에서 5분 동안 어닐링한 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들을 각각 제조하였다. 그 다음, CA 및 페로브스카이트 박막들의 XRD 스펙트럼 및 흡수 스펙트럼을 확인하였다. 또한, 200 °C의 온도에서 다양한 어닐링 시간들에 따라 가열한 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 컬러 진화를 확인하였다. 그 결과를 도 8에 나타낸다.
- [0098] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 박막의 열적 안정성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0099] 도 8의 a는 CA 및 MA 페로브스카이트들의 XRD 스펙트럼을 나타내고, b는 CA 및 MA 페로브스카이트들의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. c는 200 °C에서 다양한 어닐링 시간(0분, 3분, 4분, 4분 30초, 5분, 및 6분)에 따른 CA 및 MA 페로브스카이트들의 컬러를 나타낸 사진들이다.
- [0100] 도 8의 a를 참조하면, CA 페로브스카이트 박막은 약 13°에서 작은 피크를 나타내는 반면, MA 페로브스카이트 박막은 약 13°에서 피크를 나타내지 않음을 확인할 수 있다. 13°에서의 피크는 순수 PbI_2 피크를 나타내고, 이것은 $CH_3NH_3PbI_3$ 의 분해를 의미한다. 즉, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막은 CA 페로브스카이트 박막과 달리, $CH_3NH_3PbI_3$ 가 분해되지 않고, 상기 도 3의 b를 참조하여 설명한 바와 같이, 순수한 박막으로부터 변하지

않았음을 확인할 수 있다.

- [0101] 또한, 도 8의 b를 참조하면, CA 및 MA 페로브스카이트 박막들의 흡수 스펙트럼은 어닐링 후, CA 페로브스카이트 박막의 흡광도가 변화한 반면, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막은 변함없는 흡광도를 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0102] 뿐만 아니라, 도 8의 c를 참조하면, 200 °C에서 어닐링 시간이 증가함에 따라, CA 페로브스카이트 박막의 컬러는 점차 옐로우(yellow)가 되는 것을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 물질의 컬러인 다크 브라운을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이것은 CA 페로브스카이트 박막은 200 °C에서 어닐링 시간이 증가함에 따라 페로브스카이트가 점차 분해되어 PbI_2 필름의 컬러인 옐로우를 나타냄을 의미한다.
- [0103] 따라서, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막은 우수한 열적 안정성을 갖고, 이것은 본 발명의 페로브스카이트 박막이 전하 트랩(charge traps)의 발생을 억제할 수 있음을 확인할 수 있음을 의미한다.
- [0104] 또한, 상기에서 제조한 MA 페로브스카이트 박막에 알루미늄을 증착하여, 페로브스카이트 태양 전지를 구성하였다. 상기에서 제조된 MA 페로브스카이트 박막에 알루미늄(Al) 전극을 약 5×10^{-7} Torr의 진공에서 열 증발에 의해 증착하여, Al 전극이 증착된 페로브스카이트 박막을 포함하는 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양 전지(이하, MA 태양 전지)를 제조하였다. 상기 MA 태양 전지는 ITO 코팅된 유리 기판/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 활성층/PC₆₁BM/Al의 구조를 갖는다.
- [0105] 상기에서 제조한 MA 태양 전지의 PCBM 층과 Al 층을 각각 SEM 및 AFM으로 확인하였다. 또한, CA 페로브스카이트 박막을 이용하여 제조한 CA 태양 전지의 PCBM 층과 Al 층을 SEM 및 AFM으로 확인하였다. 그 결과를 도 9에 나타낸다.
- [0106] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 전지의 SEM 및 AFM 이미지들을 나타낸 도면이다.
- [0107] 도 9의 a 및 b는 CA 및 MA 태양 전지들 각각의 PCBM SEM 이미지들이고, c 및 d는 CA 및 MA 태양 전지들 각각의 Al의 AFM 이미지들이다.
- [0108] 도 9를 참조하면, CA 및 MA 태양 전지들의 Al 증착층은 CA 및 MA 태양 전지들 각각의 PCBM의 형태와 같이 증착되었음을 확인할 수 있다. 이러한 구조는 텍스처링 공정을 거친 것과 같이, 태양 전지 내의 광 경로를 확장하여, 보다 효율적으로 더욱 많은 빛을 흡수 할 수 있게 하며, 이에 기인하여, 태양전지에서 생성되는 광전류를 증대시킬 수 있다.
- [0109] 이어서, 본 발명의 MA 태양 전지의 전류-밀도-전압(J - V) 특성들을 1000 Wm^{-2} 의 방사 강도를 갖는 표준 AM 1.5 G을 이용하여 측정하였다. 측정 결과는 도 10에 나타내고, 광전 파라미터들은 표 1에 나타낸다.
- [0110] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 전지의 전류-밀도-전압(J - V) 특성들을 설명하기 위한 도면이다.
- [0111] 도 10의 a는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 태양 전지를 나타내는 모식도이고, b는 CA 및 MA 페로브스카이트 박막들을 각각 포함하는 CA 태양 전지(CA device) 및 MA 태양 전지(MA device)의 전류-밀도-전압 특성을 나타내는 그래프이다. c는 CA 및 MA 태양 전지들의 효율성 분포들을 설명하기 위한 그래프이고, d는 CA 및 MA 태양 전지들의 입사 광자 전자 변환 효율(Incident-photon-to-current efficiency) (IPCE) 스펙트럼을 설명하기 위한 그래프이며, e 및 f는 각각 부(negative)에서 정(positive) 바이어스(bias) 및 정에서 부 바이어스로부터의 스캐닝에 의한 J - V 곡선들에서 CA 태양 전지 및 MA 태양 전지의 히스테리시스를 설명하기 위한 그래프이다.

표 1

샘플	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF [%]	$\text{PCE}_{(\text{max})}$ [%]	$\text{PCE}_{(\text{average})}$ [%]
CA 태양전지	18.07	0.92	71.60	11.93	10.82 $\pm$ 1.11
MA 태양전지	22.41	1.00	81.34	18.27	17.43 $\pm$ 0.84

- [0113] 도 10의 a 내지 d를 표 1과 함께 참조하면, CA 태양 전지는 11.93 %의 효율성, 짧은-서킷 전류(short-circuit current) (J_{sc})=18.07 mA/cm^2 , 충전율(fill factor, FF) 71.60%, 및 오픈-서킷 전류(V_{oc})=0.92 V를 나타내는 것

을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명의 MA 태양 전지는 22.41 mA/cm^2 의 J_{sc} , 1.00 V의 V_{oc} , 및 81.34%의 FF를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막을 포함하는 MA 태양 전지가, CA 페로브스카이트 박막을 포함하는 CA 태양 전지 보다 우수한 전지 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 결과적으로 18.27 %의 우수한 광에너지 전환 효율(power conversion efficiency, $PCE = \eta_e$)을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 입사 광자 전자 변환 효율(IPCE)의 측정에서 유사한 결과를 나타냄을 확인할 수 있다(도 10의 d). MA 태양 전지에서 향상된 IPCE는 전지의 광전류 증가에 해당한다(도 10의 b와 일치).

[0114] 따라서, 본 발명에 따른 MA 페로브스카이트 박막의 품질이 개선되고, 이에 따라 태양 전지의 성능이 향상됨을 확인할 수 있다.

[0115] 또한, CA 및 MA 태양 전지들의 반사 모드에서 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 측정하였고, 이를 도 11에 나타낸다.

[0116] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 전지의 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다.

[0117] 도 11을 참조하면, MA 태양 전지의 최대 흡광도는 400 내지 750 nm 범위에서 최대 ~80 %이고, 전체 파장 범위에서 CA 태양 전지 보다 더 높은 흡수를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이것은 상기 도 9에서 확인한 바와 같이, 페로브스카이트의 형태로 조사된 Al 전극의 형태 때문에, 곡선의 전극 표면에서 입사광의 향상된 회절로 인해 흡광도가 증가함을 나타내고, 이는 페로브스카이트 활성 박막에서 더 긴 광학 경로를 유도하고 페로브스카이트 태양 전지의 광수집 특성들을 향상시킬 수 있음을 의미한다.

[0118] 또한, 도 10을 다시 함께 참조하면, 도 10의 e 및 f에서 도시한 바와 같이, MA 태양 전지의 J-V 곡선은 다른 태양 전지들과 달리 히스테리시스를 나타내지 않았고, 뿐만 아니라 바이어스 전압의 반복된 적용 후에도 히스테리시스를 나타내지 않았다. 또한, CA 태양 전지는 -0.1 V에서 +1.1 V로 증가된 바이어스 또는 +1.1 V에서 -0.1 V로 감소된 바이어스를 적용할 때, MA 태양 전지의 J-V 특성들과 다른 차이를 나타내지 않았다. 이것은 광전류 히스테리시스가 존재하지 않음을 의미한다.

[0119] 종합적으로, 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막을 포함하는 페로브스카이트 태양 전지는 동일한 구조의 CA 페로브스카이트 태양 전지와 비교하여, 향상된 광흡수로 인한 광전류의 향상, 보다 큰 그레인 크기에 기인한 효율적인 전하 수송으로 충정율의 향상, 내부 결합감소를 통한 전하 재결합 감소로 개방 단자 전압이 향상되었음을 확인할 수 있다.

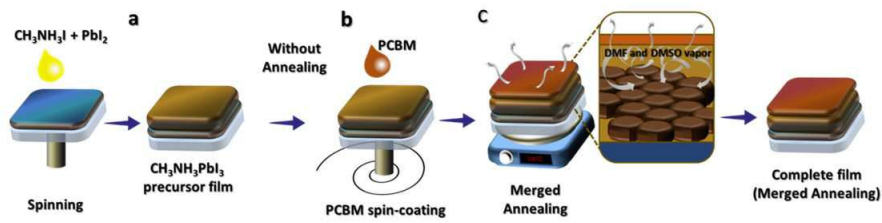
[0120] 따라서, 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막은 단결정과 같은 페로브스카이트 그레인을 가지고, 페로브스카이트 그레인의 크기를 제어 가능, 즉, 큰 결정 크기를 갖는 페로브스카이트 그레인에서부터 작은 결정 크기를 갖는 페로브스카이트 그레인을 형성할 수 있음을 확인할 수 있으며, 크기가 큰 페로브스카이트 그레인을 포함하는 본 발명의 페로브스카이트 박막은 우수한 전하 이동 특성을 가질 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 MA 페로브스카이트 박막은 그레인의 경계들 사이로 PCBM을 포함하고 있고 PCBM이 그레인을 둘러싸고 있으므로, 페로브스카이트 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 는 우수한 열 안정성을 가지고, 코팅 층(PCBM)과 그레인의 접착력 향상에 의해 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 및 PCBM 사이의 전자 이동이 증가할 수 있음을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 페로브스카이트 박막을 포함하는 태양 전지는 기존의 페로브스카이트 태양 전지(CA 태양 전지)와 비교하여 거의 55% 더 높은 18.27%의 우수한 PCE를 나타냄을 확인할 수 있고, 어떤 히스테리시스도 나타내지 않음을 확인할 수 있다.

[0121] 즉, 본 발명에 따라 단일 용액 공정으로 용이하고 저렴하게 열적 안정성이 우수하고 고성능의 페로브스카이트 박막 및 이를 포함하는 태양 전지를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

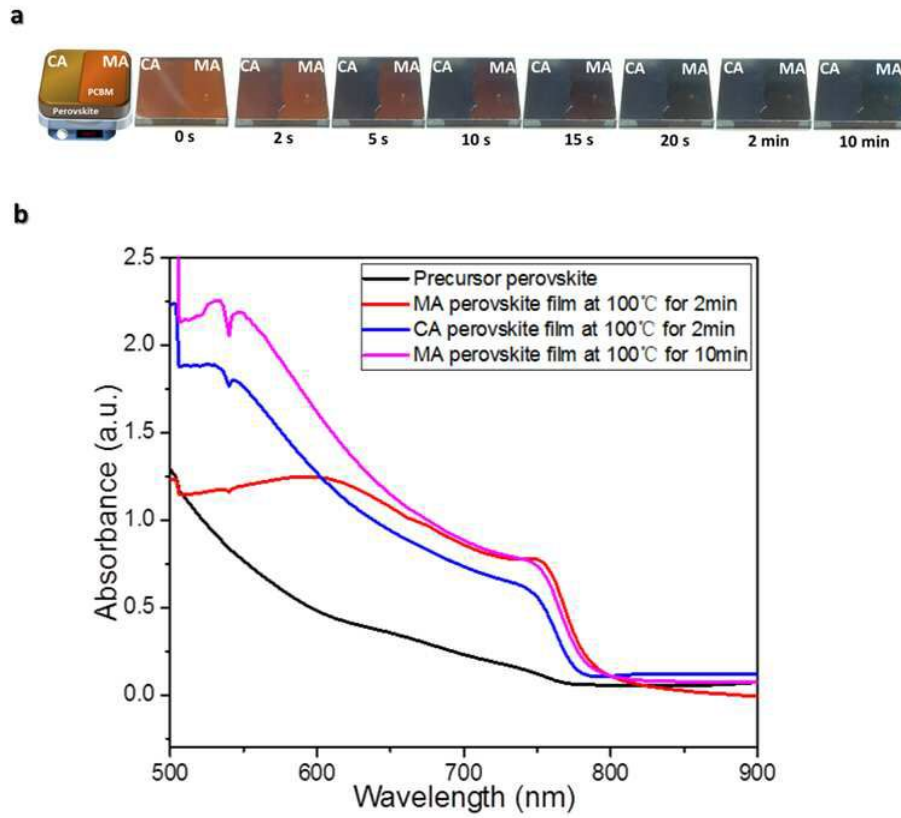
[0122] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

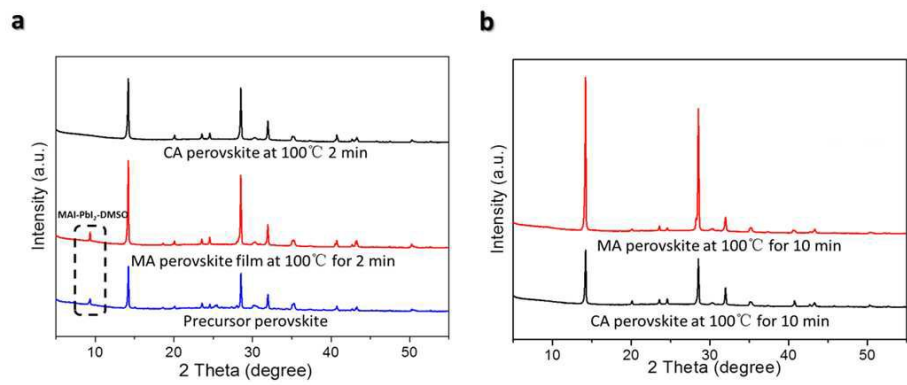
도면1



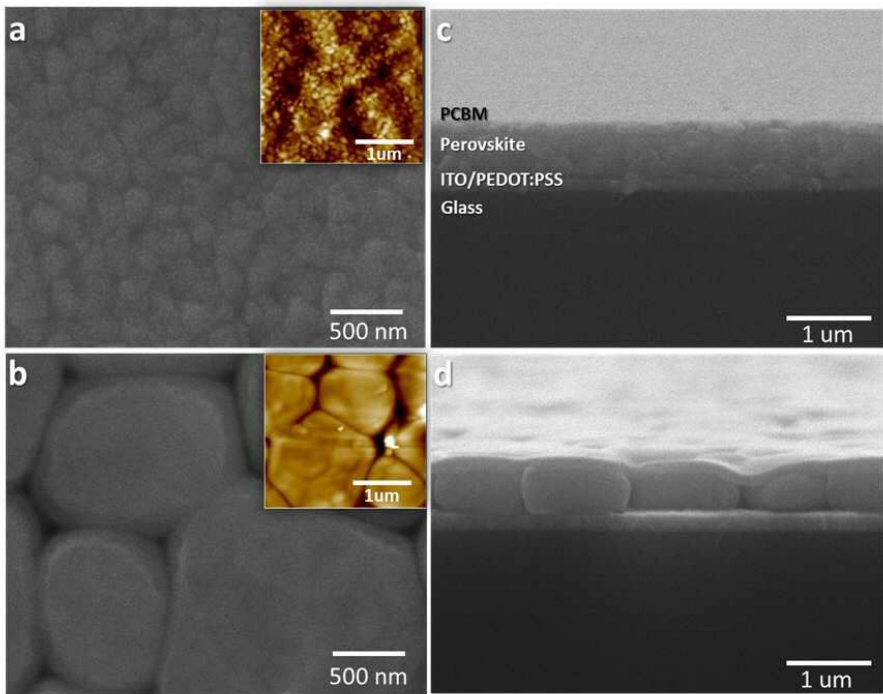
도면2



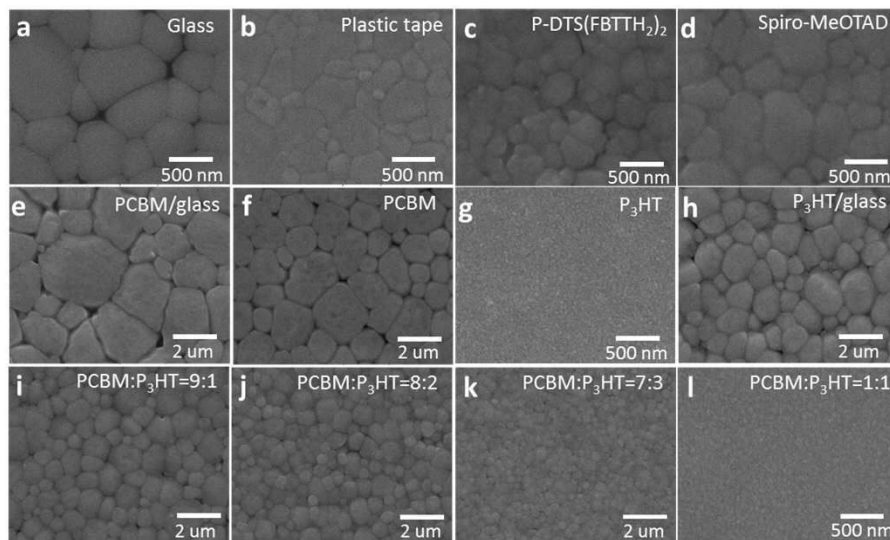
도면3



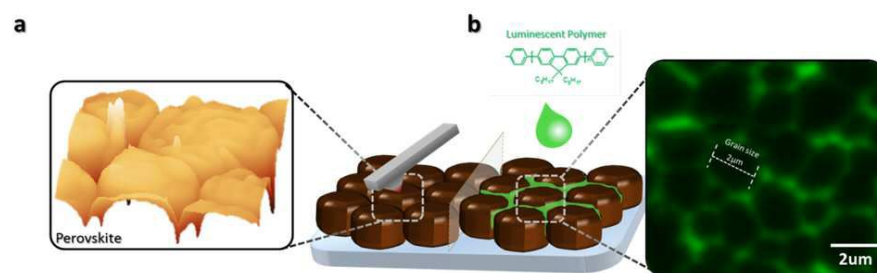
도면4



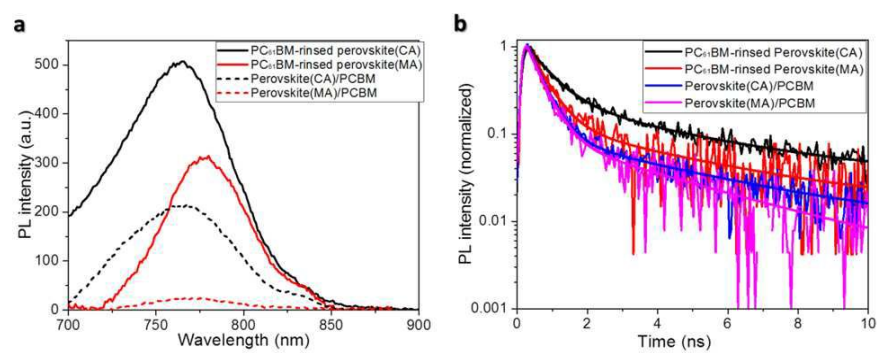
도면5



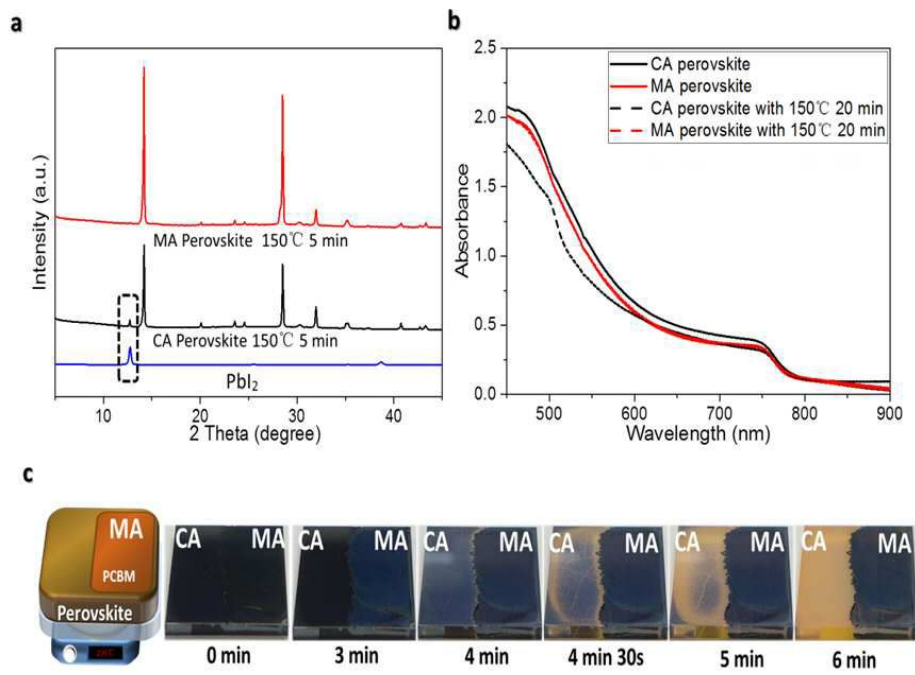
도면6



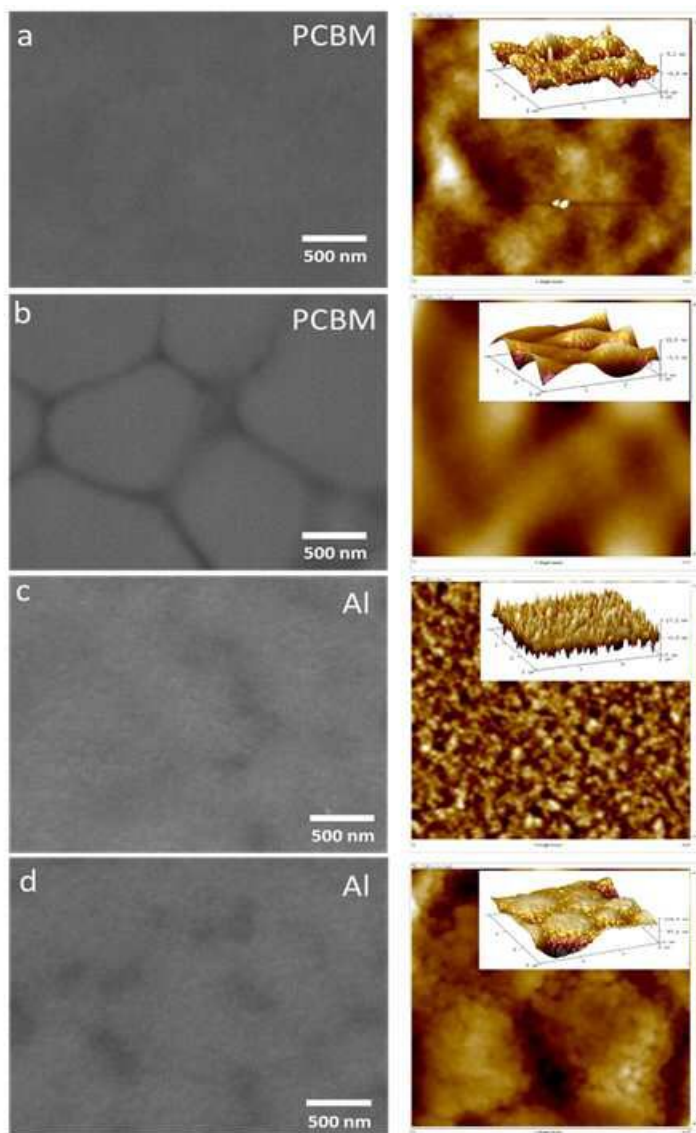
도면7



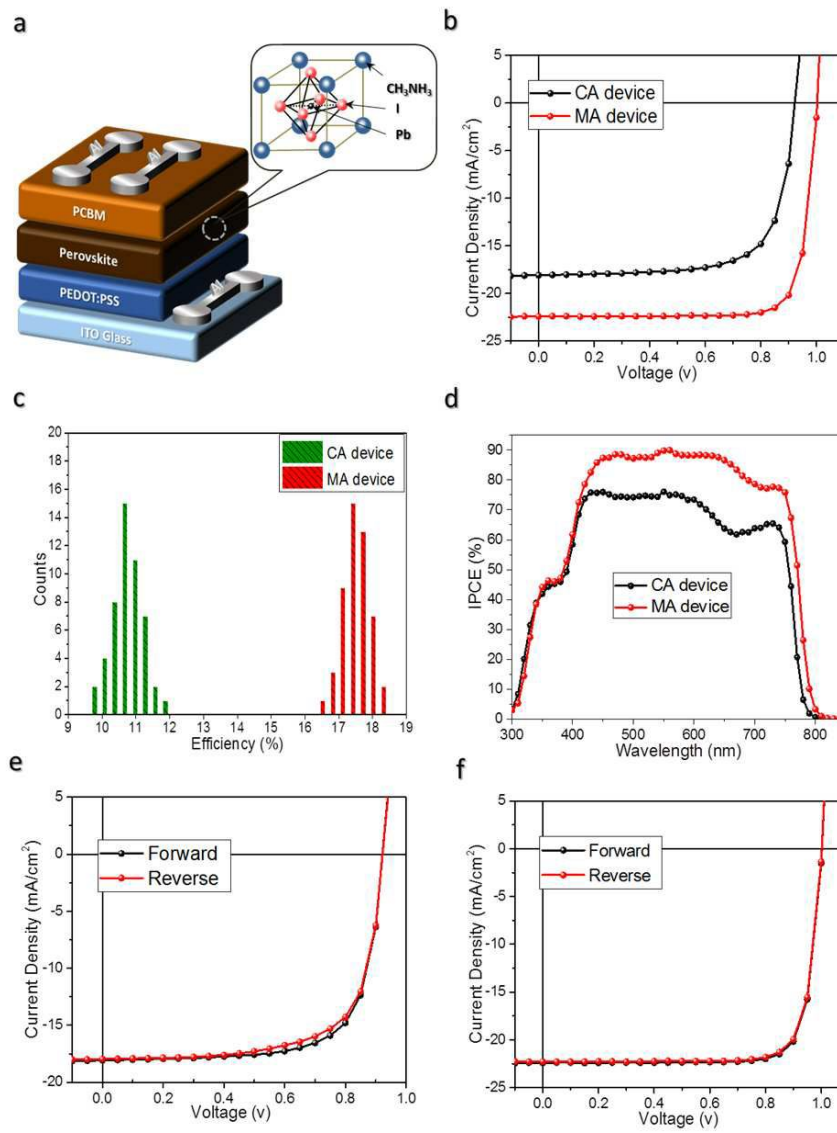
도면8



도면9



도면10



도면11

