

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0063015
(43) 공개일자 2020년06월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 7/24 (2006.01) C01G 29/00 (2006.01)
 C07F 9/94 (2006.01) H01L 31/0256 (2006.01)
 H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
 C07F 7/24 (2013.01)
 C01G 29/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0028944
 (22) 출원일자 2019년03월13일
 심사청구일자 2019년03월13일
 (30) 우선권주장
 1020180149037 2018년11월27일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
 임상혁
 경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호(청계동, 롯데캐슬 알바트로스)
 허진혁
 경기도 수원시 영통구 영일로 8, 301호(영통동, 메가플러스)
- (74) 대리인
 김연권

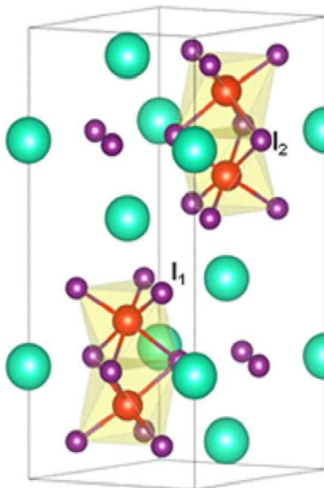
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 용액, 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 용액 및 이를 포함하는 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막, 페로브스카이트 광전 소자를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따르면 3가 금속 양이온을 포함하여 내구성을 향상시키고 1가 음이온 첨가제를 첨가하여 제조된 페로브스카이트 용액을 이용하여 트랩 밀도가 감소된 고효율의 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07F 9/94 (2013.01)
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/04 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20183010013820
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지기술개발사업
 연구과제명 비납계 페로브스카이트 소재 및 친환경 인쇄공정을 통한 모듈 개발
 기 여 율 1/5
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2018.06.01 ~ 2022.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 선도연구센터
 연구과제명 결정기능화공정기술개발
 기 여 율 1/5
 주관기관 경희대학교 산학협력단
 연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2055631
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기술개발
 연구과제명 고효율 무연페로브스카이트 태양전지 기술 개발
 기 여 율 1/5
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2018.08.19 ~ 2019.08.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20163010012470
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지기술개발사업
 연구과제명 고효율(16% 이상) 대면적 (15 cm x 15 cm) 인쇄공정 기반 페로브스카이트 태양전지 모듈
 기 여 율 1/5
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2018.08.19 ~ 2019.08.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M3A7B4041696
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 원천기술개발사업
 연구과제명 용액 공정용 고효율, 고내구성 페로브스카이트 발광 소재 개발
 기 여 율 1/5
 주관기관 고려대학교 산학협력단
 연구기간 2017.06.01 ~ 2022.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하고,

상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 A는 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_2$), 수산화기($-OH$), 시아노기($-CN$), 할로젠기, 니트로기($-NO$), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 으로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 M은 Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+} , In^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , $TFSI^-$, SCN^- 및 BF_4^- 으로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 화합물의 X의 1가 음이온 공공을 감소시키는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 1가 음이온 첨가제는 염산(HCl), 브롬산(HBr), 요오드산(HI), 불화붕산(HBF₄), 육불화인산(HPF₆), 티오시아산(HSCN), 트리플루오로메탄술폰이미드(Trifluoromethanesulfonimide, HTFSI,) 및 RX(상기 R은 메틸암모늄(Methylammonium, MA)이고, 상기 X는 1가 음이온)로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 용액 총 중량 대비 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 용액.

청구항 8

페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 입자로서,

상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며,

[화학식 1]



(A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)

상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 화합물의 X의 1가 음이온 공공을 감소시키는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 입자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 페로브스카이트 입자는 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 입자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 페로브스카이트 입자는 직경이 1 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 입자.

청구항 11

페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 막으로서,

상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며,

[화학식 1]



(A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
 상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 화합물의 X의 1가 음이온 공공을 감소시키는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 페로브스카이트 막은 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 막.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 페로브스카이트 막은 두께가 10 nm 내지 500,000 nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 막.

청구항 14

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 형성된 정공 전달층;

상기 정공 전달층 상에 형성되고, 제11항에 따른 페로브스카이트 막으로 형성된 활성층;

상기 활성층 상에 형성된 전자 전달층; 및

상기 전자 전달층 상에 형성된 제2 전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트 광전소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 활성층은 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 인 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트 광전소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 페로브스카이트 용액, 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막, 페로브스카이트 광전소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3가 금속 양이온을 포함하여 내구성을 향상시키고 1가 음이온 첨가제를 첨가하여 제조된 페로브스카이트 용액을 이용하여 트랩 밀도가 감소된 고효율의 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막, 페로브스카이트 광전소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

Kojima., et al이 2가의 납계 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 보고한 이후, 현재까지 고효율 고체형 다공성, 평판형, 이중층형, 및 메조구조의 페로브스카이트 태양전지가 개발되었고 현재 최고효율은 22.1%까지 도달하였다. 하지만, 2가의 납계 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지를 일상생활에 사용하

는 태양전지로 사용하기 위해서는 독성이 있는 납을 반드시 비납계 소재로 바꾸어야 하며, 알킬암모늄계의 납계 할라이드 페로브스카이트 화합물은 수분이 있는 조건에서 쉽게 분해가 일어나므로, 공기, 빛, 수분 및 열에 대한 안정성도 반드시 확보되어야 한다.

[0004] 종래에는 2가 금속을 이용한 페로브스카이트 화합물(2가 납계 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 및 알킬암모늄계의 납계 할라이드 페로브스카이트)이 태양전지 분야에서 많이 사용되었는데 공기, 수분, 열에 대한 안정성이 취약한 단점을 해결하기 위해 페로브스카이트 화합물은 3가 금속 양이온(예를 들어, 비스무트(Bismuth, Bi) 또는 안티모니(Antimony, Sb))을 포함하는 연구가 시도되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 코지마 A 등 논문, "광 전지 셀의 가시광선 감광제로서의 유기 금속 할라이드 페로브스카이트" (Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. J. Am. Chem. Soc. 131, 6050-6051 (2009))

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 페로브스카이트 용액, 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막, 페로브스카이트 광전소자를 제공하며, 보다 상세하게는 3가 금속 양이온을 포함하여 내구성을 향상시키고 1가 음이온 첨가제를 첨가하여 제조된 페로브스카이트 용액을 이용하여 트랩 밀도가 감소된 고효율의 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막, 페로브스카이트 광전소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액은 페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하고, 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $A_aM_bX_c$

[0012] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액에서, 상기 A는 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_2$), 수산화기($-OH$), 시아노기($-CN$), 할로젠기, 니트로기($-NO$), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및 $Au(I)^+$ 으로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액에서, 상기 M은 Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+} , In^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액에서, 상기 X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , $TFSI^-$, SCN^- 및 BF_4^- 으로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액에서, 상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 화합물

의X의 1가 음이온 공공을 감소시키는 것을 특징으로 한다.

- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액에서, 상기 1가 음이온 첨가제는 염산(HCl), 브롬산(HBr), 요오드산(HI), 불화붕산(HBF₄), 육불화인산(HPF₆), 티오시아산(HSCN), 트리플루오로메탄술폰이미드(Trifluoromethanesulfonimide, HTFSI,) 및 RX(상기 R은 메틸암모늄(Methylammonium, MA)이고, 상기 X는 1가 음이온)로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액에서, 상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 용액 총 중량 대비 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 입자는 페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 입자로서, 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며,
- [0020] [화학식 1]
- [0021] $A_aM_bX_c$
- [0022] (A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
- [0023] 상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 화합물의X의 1가 음이온 공공을 감소시키는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 페로브스카이트 입자는 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 페로브스카이트 입자는 직경이 1 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 용액을 포함하는 페로브스카이트 막은 페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하는 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 막으로서, 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며,
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $A_aM_bX_c$
- [0029] (A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수임.)
- [0030] 상기 1가 음이온 첨가제는 상기 페로브스카이트 화합물의X의 1가 음이온 공공을 감소시키는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 페로브스카이트 막은 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 상기 페로브스카이트 막은 두께가 10 nm 내지 500,000 nm인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성된 정공 전달층; 상기 정공 전달층 상에 형성되고, 제11항에 따른 페로브스카이트 막으로 형성된 활성층; 상기 활성층 상에 형성된 전자 전달층; 및 상기 전자 전달층 상에 형성된 제2 전극;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 활성층은 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 실시예는 3가 금속 양이온을 이용하고, $a+3b=c$ 를 만족하는 $A_aM_bX_c$ 구조의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 용액을 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 페로브스카이트 화합물이 포함된 페로브스카이트 용액을 통해 내구성이 향상된 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 페로브스카이트 용액에서 1가 음이온 첨가제를 더 포함시켜 페로브스카이트 화합물 내 1가 음이온 공

공의 생성을 억제할 수 있다.

[0039]

본 발명의 다른 실시예는 상기 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자에 1가 음이온 첨가제가 도입되어 1가 음이온 공공의 생성을 억제할 수 있으며, 이로 인해 트랩 밀도를 약 100배 이상 줄이고, 이를 통해 고효율의 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041]

도 1은 육각 층상의 3가 금속 할라이드계 페로브스카이트(hexagonal layered trivalent metal halide perovskites, $A_3M_2X_9$)의 격자 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트(organic-inorganic hybrid perovskites)의 형성 엔탈피(formation enthalpies)를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 $Cs_3Bi_2I_9$ 과 $MAPbI_3$ 의 내재적인 결함(intrinsic defect)의 형성 엔탈피(formation enthalpies)를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $Cs_3Bi_2I_9$ 에서 1가 음이온 공공의 상태 밀도(density of state)를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 모습을 나타낸 단면도이다

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $Cs_3Bi_2I_9$, $MA_3Bi_2I_9$ 및 $MAPbI_3$ 의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MAPbI_3$, $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 의 시간 및 온도 변화에 따른 내열 특성을 실험한 이미지이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자의 외부양자효율(External quantum efficiency, EQE) 스펙트럼과 단락전류를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자의 광침투 시간에 따른 효율 및 단락전류를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자의 열처리 시간에 따른 효율을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MAPbI_3$, $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자를 물 속에 넣은 모습을 위에서 촬영한 이미지이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MAPbI_3$, $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자를 물 속에 넣기 전의 모습을 나타낸 이미지이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 $MAPbI_3$, $MA_3Bi_2I_9$ 및 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자를 물 속에 넣은 후의 모습을 나타낸 이미지이다.

도 15는 물 속에 넣기 전과 넣은 후 $MAPbI_3$ 광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타낸 그래프이다.

도 16은 물 속에 넣기 전과 넣은 후 $MA_3Bi_2I_9$ 광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타내는 그래프이다.

도 17은 물 속에 넣기 전과 넣은 후 $Cs_3Bi_2I_9$ 광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타내는 그래프이다.

도 18a는 요오드산(HI)을 처리하지 않은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 아레니우스 플롯(Arrhenius plot)을 나타낸 그래프이다.

도 18b는 요오드산(HI)을 처리한 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 아레니우스 플롯(Arrhenius plot)을 나타낸 그래프이다.

도 19a는 요오드산(HI)을 처리하지 않은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도 프로파일(trap density profile)을 나타낸 그래프이다.

도 19b는 요오드산(HI)을 처리한 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도 프로파일(trap density profile)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0045] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0046] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0047] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0048] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0049] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0050] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0051] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0052] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 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.

- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액은 페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 포함하는 것으로서, 이때 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.
- [0055] [화학식 1]
- [0056] $A_aM_bX_c$
- [0057] 상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온이고, M은 3가의 금속 양이온이며, X는 1가의 음이온이고, $a+3b=c$ 이며, a, b, c는 자연수이다.
- [0058] 상기 페로브스카이트 화합물은 구체적으로 상기 화학식 1 중 A의 종류에 따라 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기 금속 할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [0059] 보다 구체적으로 설명하면, 상기 화학식 1에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A, 와 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다. 또는, 상기 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0060] 이때 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 경우 유기물의 장점과 무기물의 장점을 모두 가져 내구성(durability) 및 안정성(stability)을 향상시킬 수 있다.
- [0061] 한편, 페로브스카이트 화합물이 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 경우 유기물을 사용하지 않기 때문에 유기 하이브리드 페로브스카이트에 비해 내구성 및 안정성이 더 높다는 특성을 지닌다.
- [0062] 종래에는 2가 금속을 이용한 페로브스카이트 화합물(2가 납계 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 및 알킬암모늄계의 납계 할라이드 페로브스카이트)이 태양전지 분야에서 많이 사용되었는데 공기, 수분, 열에 대한 안정성이 취약한 단점을 해결하기 위해 페로브스카이트 화합물은 3가 금속 양이온(예를 들어, 비스무트(Bismuth, Bi) 또는 안티모니(Antimony, Sb))을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ 과 $Cs_3Bi_2I_9$ 이 3가 금속을 포함하는 페로브스카이트 화합물이 될 수 있다.
- [0064] 납(Pb) 및 주석(Sn)과 같은 2가 금속으로 구성된 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 큐빅(cubic)과 같은 구조를 가지는 반면, 도 1에서와 같이 비스무트(Bi)나 안티몬(Sb)과 같은 3가 금속으로 이루어진 페로브스카이트 화합물은 육각형의 층상(hexagonal layered) 구조를 가지며, 보다 상세하게는 다이머(dimer) 구조 및 층상(layer) 구조를 가질 수 있다.
- [0065] 이때 세슘(Cs), 메틸암모늄(Methylammonium, MA), 포름아미디늄(Formamidinium, FA)과 같은 다양한 양이온이 3가 금속으로 구성된 층상 구조의 페로브스카이트 화합물이 상기 화학식 1에서의 A가 될 수 있다.
- [0066] 또한, $A_3M_2X_9$ 구조를 가지는 3가 금속 양이온의 페로브스카이트 화합물은 비납계 2가 금속인 주석(Sn)계 페로브스카이트 화합물보다 매우 뛰어난 내구성(내열성, 내습성, 내광성을 포함한다.)을 가진다.
- [0067] 또한, 도 2를 참조하면 3가 금속을 이용한 $A_3M_2X_9$ 구조의 페로브스카이트 화합물인 $MA_3Bi_2I_9$, $Cs_3Bi_2I_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ 의 형성 엔탈피는 각각 -10.45eV, -18.41eV, -15.42eV로 AMX_3 구조의 페로브스카이트 화합물인 $MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $CsPbI_3$ 의 형성 엔탈피보다 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이를 통해 상기 화학식 1에서 $a+3b=c$ 를 만족하는 $A_3M_2X_9$ 구조의 페로브스카이트 화합물이 우수한 내구성을 가진다는 것을 알 수 있다.
- [0069] 상기 페로브스카이트 화합물은 $A_3M_2X_9$, $A_4M_1X_7$, AMX_4 , A_2MX_5 , A_3MX_6 와 같은 화학식으로 표현될 수 있다. 이때 A는 1가 양이온으로서 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_2$), 수산화기($-OH$), 시아노기($-CN$), 할로젠기, 니트로기($-NO_2$), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 메틸암모늄(Methylammonium, MA), 포름아미디늄(Formamidinium, FA), Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$ 및

Au(I)^+ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0070] 다음으로, 상기 화학식 1 중 M은 3가의 금속 양이온으로서 In^{3+} , Bi^{3+} , Co^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0071] 또한, 상기 화학식 1 중 X는 1가 음이온으로서 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , TFSI^- , SCN^- 및 BF_4^- 로 이루어진 군 중 적어도 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[0073] 이러한 3가 금속 양이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물은 상기 화학식 1에 따른 분자 구조의 특성 상 상기 X에 의해 빈 공간(공공, vacancy)가 형성되는데 이러한 공공을 1가 음이온 공공이라고 한다.

[0074] 기존의 2가 양이온의 페로브스카이트 화합물에 비해 3가 금속 양이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물에서 1가 음이온 공공이 더 잘 발생한다. 이는 2가 금속 양이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물의 2가 금속 양이온-1가 음이온 간의 결합보다 3가 금속 양이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물의 3가 금속 양이온-1가 음이온 간의 결합이 더 약하기 때문이다. 상기 화학식 1에 따른 3가 금속 양이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물에서 상기 X에 해당하는 1가 음이온은 내재적인 결함(intrinsic defect)의 형성 엔탈피가 작아 상기 M에 해당하는 3가 금속 양이온과의 결합이 약하다. 이로 인해 3가 금속 양이온과 1가 음이온 간의 결합이 쉽게 끊어지면서 1가 음이온 공공이 발생하게 된다.

[0075] 도 3을 참조하여 MAPbI_3 와 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 을 예로 들어 설명하면, V_I (요오드 원자(I)에 의해 생성된 1가 음이온 공공)에 해당하는 내재적 결함의 형성 엔탈피는 MAPbI_3 가 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 보다 큰 것을 알 수 있다. 이를 통해 3가 금속을 이용한 페로브스카이트 화합물인 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 에서 1가 음이온 공공이 더 잘 발생한다는 것을 알 수 있다.

[0077] 이러한 1가 음이온 공공은 원활한 전자 이동을 방해하여 이로부터 제조되는 다양한 페로브스카이트 소재의 효율을 저하시키는 문제점을 가진다.

[0078] 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 용액은 상기 페로브스카이트 화합물과 함께 1가 음이온을 제공할 수 있는 물질인 1가 음이온 첨가제를 혼합하여 제조됨으로써 페로브스카이트 화합물의 1가 음이온 공공의 생성을 억제시킬 수 있다.

[0080] 이하 페로브스카이트 소재의 효율을 상승시키는 역할을 수행하는 1가 음이온 첨가제의 구체적인 설명과 1가 음이온 공공의 생성 억제 매커니즘을 다루도록 한다.

[0081] 1가 음이온 첨가제는 페로브스카이트 화합물의 상기 X의 분리에 의해 생성되는 1가 음이온 공공의 생성을 억제하는 것으로서, 염산(HCl), 브롬산(HBr), 요오드산(HI), 불화붕산(HBF₄), 육불화인산(HPF₆), 티오시안산(HSCN), 트리플루오로메탄술폰이미드(Trifluoromethanesulfonimide, HTFSL) 및 RX(상기 R은 메틸암모늄(Methylammonium, MA)이고, 상기 X는 1가 음이온)로 이루어진 그룹 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0082] 이러한 1가 음이온 첨가제와 상기 페로브스카이트 화합물이 혼합되면서 1가 음이온 공공에 1가 음이온 첨가제가 채워지게 되고, 3가 금속 양이온과 1가 음이온이 이온결합함으로써 1가 음이온 공공의 생성을 억제하게 된다.

[0083] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 에서 1가 음이온 공공의 상태 밀도(Density of state, DOS)를 나타낸 그래프이다.

[0084] 도 4에서 1가 음이온 첨가제가 없는 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (도 4에서 DOS그래프)의 상태 밀도 그래프와 1가 음이온 첨가제를 첨가한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (도 4에서 Filled DOS 그래프)의 상태 밀도 그래프를 비교해보면 1가 음이온 첨가제를 첨가한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 는 낮은 에너지 상태에서도 높은 상태 밀도를 가지는 것을 알 수 있다. 이는 1가 음이온 첨가제에 의해 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 의 1가 음이온 공공의 생성이 억제되어 효율이 향상되었음을 의미한다.

- [0086] 페로브스카이트 용액 제조 시 상기 1가 음이온 첨가제는 페로브스카이트 용액 총 중량 대비 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 1가 음이온 첨가제가 0.1 중량% 미만일 경우 생성되는 1가 음이온 공공을 제거하는 효과가 미비하며, 10 중량% 초과일 경우 상기 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 막에 상기 1가 음이온 첨가제가 잔류하게 되어 페로브스카이트 막을 포함하는 광전소자의 효율이 저하되는 단점이 있다. (이때 페로브스카이트 막 및 이를 포함하는 광전소자에 대한 상세한 설명은 후술하도록 한다.)
- [0087] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 용액 1 mL에 1가 음이온 첨가제로 30중량%의 HI 수용액 0.1 mL을 넣어 페로브스카이트 용액을 제조할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 용액 제조 시 30중량%의 HI수용액(1가 음이온 첨가제)이 페로브스카이트 용액 총 중량 대비 3 중량 %로 포함될 수 있다.(이때 구체적인 제조예는 실시예 및 특성평가 설명에서 후술하기로 한다.)
- [0089] 상기 페로브스카이트 용액 제조 시 혼합되는 용매는 단일 용매 혹은 2종 이상의 물질이 혼합된 혼합 용매일 수 있다.
- [0090] 구체적으로, 페로브스카이트 용액의 용매가 혼합 용매일 경우 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF), 감마부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO), 엔메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 이소프로필알코올(Isopropylalcohol, IPA), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMA), 에탄올아민(Ethanolamine), 요오드산(HI), 브롬산(HBr), 염산(HCl)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 2종 이상의 물질이 혼합된 것일 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따른 페로브스카이트 용액은 3가 금속 양이온을 이용하고 상기 화학식 1과 같은 구조를 가짐으로써 내구성이 향상되고, 1가 음이온 첨가제의 도입으로 인해 1가 음이온 공공의 생성이 억제되어 페로브스카이트 용액을 이용한 소재의 성능을 향상시키는 효과를 제공할 수 있다.
- [0094] 이와 같은 특성을 가지는 페로브스카이트 화합물, 1가 음이온 첨가제 및 용매를 혼합하여 페로브스카이트 용액을 이용하여 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자를 포함하는 소재를 제조할 수 있는데, 이에 대한 설명을 하면 다음과 같다.
- [0095] 먼저, 상기 페로브스카이트 입자는 상기 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 것으로서, 나노결정입자의 형태로 제조될 수 있다. 이러한 경우 페로브스카이트 입자의 직경은 1 nm 내지 500 nm의 범위를 가질 수 있다. 상기 페로브스카이트 입자의 직경이 1 nm 미만일 경우, 표면 디펙트(defect)가 많아서 발광효율(luminescence efficiency)이 저하되고 표면에너지가 높아 입자의 뭉침을 방지하기 위해 표면 패시베이션 리간드(surface passivation ligand)의 양이 많아지는 문제점이 있다. 또한, 페로브스카이트 입자의 직경이 500 nm 초과일 경우, 페로브스카이트 화합물 내부에서 생성된 엑시톤(exciton)이 열이온화(thermal ionization)에 의해 분리가 일어나 페로브스카이트 입자의 발광효율이 저하되는 문제점이 있다.
- [0096] 이러한 페로브스카이트 입자는 엑스선 내지 근적외선 영역의 빛 또는 전기와 같은 외부 자극에 의해서 엑시톤 또는 전하가 생성되고, 생성된 엑시톤 또는 전하는 재결합(recombination)을 통해 발광을 할 수 있어, 광전소자에 적용이 가능하다. 따라서, 보다 바람직하게는 광전소자용 페로브스카이트 입자의 직경은 5 nm 내지 50 nm 인 것이 발광 효율 및 필름화 측면에서 유리하다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 페로브스카이트 입자는 인버스 에멀전(inverse emulsion) 및 고온 주입법(hot injection)법을 통해서 제조될 수 있다.
- [0098] 인버스 에멀전의 경우, 0.8mmol의 페로브스카이트 화합물 CsBi_2I_9 , 2.5 mL의 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF), 계면활성제인 50 μL 헥실아민(Hexylamine)을 혼합한 후 가열 교반기와 마그네틱 바를 이용해 40℃에서 5 분 동안 교반 하여 전구체 용액을 제조한다. 250 μL 의 전구체 용액, 100 μL 의 계면활성제 올레산(Oleic acid), 1가 음이온 첨가제인 HI 70 μL 를 비극성 용매인 톨루엔 혼합물 11.75 mL에 첨가하여 상온에서 10분 동안 교반 하여 페로브스카이트 입자가 포함된 용액을 제조한다.
- [0099] 고온 주입법의 경우, 양이온 전구체 용액을 제조하기 위해 1mmol의 아이오딘세슘(CsI)-카보네이트 시약, 3 mL의 계면활성제 올레산(Oleic acid), 7 mL의 옥타데센(Octadecene)을 혼합한 후 가열 교반기와 마그네틱 바를 이용

하여 80℃에서 30분 동안 교반 한다. 메탈 할라이드 전구체 용액을 제조하기 위해 메탈 할라이드 시약으로 0.2 mmol의 BiI₃, 0.8 mL의 계면활성제 올레일아민(Oleylamine), 0.8 mL의 올레산, 30 mL의 옥타데센을 혼합한 후 120℃에서 30 분 동안 교반 한다. 1 mL의 양이온 전구체 용액과 1가 음이온 첨가제 100 μL을 메탈 할라이드 전구체 용액을 주사기를 이용해 빠르게 주입한 후 가열 교반기와 마그네틱 바를 이용하여 140℃ 에서 10분 동안 교반 한 후, 얼음물을 이용하여 빠르게 냉각하여 반응을 종결 시켜 페로브스카이트 입자가 포함된 용액을 제조 한다.

[0100] 또한, 상기 페로브스카이트 입자는 코어-셸(core-shell) 구조를 가질 수 있는데, 이를 위해 공지된 기술인 대한 민국 등록특허 제 10-1902165호에 제시된 방법을 통해 제조될 수 있다. 그러나 상기 페로브스카이트 입자는 코어-셸 이외의 구조를 가질 수 있으며, 이에 따라 종래 기술 및 공지 기술에 국한되지 않고 다른 방법으로 페로브스카이트 입자를 제조할 수 있음은 물론이다.

[0101] 나아가, 상기 페로브스카이트 입자는 트랩 밀도(Trap density)가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 일 수 있고, 트랩 밀도의 조절을 통해 페로브스카이트 입자의 내구성 및 효율을 증진시킬 수 있다. 상기 페로브스카이트 입자의 트랩 밀도가 낮을수록 고순도의 페로브스카이트 입자를 제조할 수 있어 성능 측면에서 유리하지만, 통상적인 반도체 물질의 경우 내재적으로 형성되는 트랩 밀도가 10^8 cm^{-3} 수준이므로 고순도 단결정 형태의 입자를 만들 경우에도 10^8 cm^{-3} 미만의 트랩 밀도를 구현하기 어렵다. 또한, 상기 페로브스카이트 입자의 트랩 밀도가 10^{15} cm^{-3} 를 초과할 경우, 외부 자극에 의해 생성된 엑시톤 및 전하가 트랩에 의해 소멸될 확률이 높아 성능이 저하되는 문제점이 있다.

[0103] 페로브스카이트 막은 상기 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 것으로서, 일반적인 필름(film)과 같은 형상을 지닌 것으로 이해할 수 있다. 이때 상기 페로브스카이트 막은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되므로 중복 설명은 생략하도록 한다.

[0104] 상기 페로브스카이트 막은 상기 페로브스카이트 용액을 작업대상면 상에 코팅(coating)한 후 증착시키는 방법을 통해 형성할 수 있다. 이때 작업대상면은 기관의 상면이 될 수 있으며, 이하 설명에서는 작업대상면의 일 실시예인 기관 상면으로 설명하도록 한다.

[0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 막은 페로브스카이트 용액을 기관 상에 스프레이 코팅(spray coating)하여 형성될 수 있는데, 이때 기관은 무기물 기관 또는 유기물 기관을 사용할 수 있다.

[0106] 상기 페로브스카이트 용액을 기관 상에 스프레이 코팅을 하기 전, 기관을 열처리(heating)할 수 있다. 구체적으로, 기관을 미리 설정된 온도로 예열처리하여 가열시킨 후 기관 상에 페로브스카이트 용액을 스프레이 코팅하면, 페로브스카이트 용액에 포함된 용매가 증발하면서 고체 상의 페로브스카이트가 생성, 즉 얇은 필름형상의 페로브스카이트 막이 형성될 수 있는 것이다.

[0107] 상기 페로브스카이트 용액을 기관 상에 스프레이 코팅함으로써 균일하고 미세한 페로브스카이트 방울로 인한 결정 입자의 틀이 형성되고, 그 상면에 지속적으로 페로브스카이트 용액을 스프레이 코팅되면서 결정 입자를 성장시켜 균일한 두께를 가지는 페로브스카이트 막을 형성할 수 있다.

[0108] 상술한 실시예는 스프레이 코팅 방법을 통한 페로브스카이트 용액을 코팅하는 방법을 설명한 것이나, 이외에 스핀 코팅(spin coating), 울트라 스프레이 코팅(ultra-spray coating), 전기 방사 코팅, 슬롯 다이 코팅(slot die coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 바 코팅(bar coating), 롤 코팅(roll coating), 딥 코팅(dip coating), 쉬어 코팅(shear coating), 스크린 프린팅(screen printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 또는 노즐 프린팅(nozzle printing) 등을 통해 페로브스카이트 용액을 코팅하여 페로브스카이트 막을 형성할 수 있다.

[0109] 기관 상에 페로브스카이트 용액을 코팅한 후 증착시키는 방법은 감압, 상압, 또는 가압 조건에서 스퍼터링(sputtering), 원자층증착(Atomic layer deposition, ALD), 화학기상증착(Chemical vapor deposition, CVD), 열증착(thermal evaporation), 동시증발법(co-evaporation) 또는 플라즈마 강화 화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 등이 있다.

[0110] 이러한 과정을 통해 형성된 페로브스카이트 막은 기관과 같은 기관 상에 박막 또는 후막으로 형성되어 전자의 흐름을 용이하게 함으로써 트랩 밀도를 감소시키는 역할을 수행할 수 있다.

- [0111] 구체적으로, 상기 페로브스카이트 막의 트랩 밀도는 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 일 수 있으며, 이는 페로브스카이트 입자의 트랩 밀도의 설명과 동일하므로 중복 설명은 생략하기로 한다.
- [0112] 또한, 상기 페로브스카이트 막은 그 두께가 10 nm 내지 500,000 nm 일 수 있다. 페로브스카이트 막의 최적 두께는 광전소자의 종류에 따라 달라질 수 있는데, 예를 들어 상기 페로브스카이트 막을 포함하는 페로브스카이트 발광 광전소자의 경우 페로브스카이트 막의 두께는 10 nm 내지 500 nm 정도가 바람직하고, 페로브스카이트 태양 전지 광전소자의 경우 페로브스카이트 막의 두께는 200 nm 내지 1000 nm 정도가 바람직하며, 페로브스카이트 엑스선 검출기 광전소자의 경우 페로브스카이트 막의 두께는 10,000 nm 내지 500,000 nm 정도가 바람직하다. 통상적으로 페로브스카이트 막의 두께가 10 nm 미만일 경우, 핀 홀이 없이 균일한 박막을 형성하기 어려워 광전소자의 성능이 저하되는 단점이 있으며, 막의 두께가 500,000 nm 초과일 경우, 공정시간이 길어지고 치밀한 후막의 경우 결정 내 잔류 응력으로 인해 막의 변형이나 크랙이 발생할 수 있다. 다공성 후막이나 페로브스카이트 입자가 매트릭스에 분산된 형태의 후막과 같이 치밀한 막을 형성하지 않을 경우, 상기에서 제시한 두께의 제한 없이 필름 형태로 제작하여 사용할 수 있다.
- [0114] 이때 상기 페로브스카이트 막을 이용하여 페로브스카이트 광전소자를 제조할 수 있다 하였는데, 이에 대한 설명을 하면 다음과 같다.
- [0116] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 모습을 나타낸 단면도이다.
- [0117] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 페로브스카이트 광전소자는 상기 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 광전소자로서, 예를 들어 태양전지, LED, 광 검출기, 메모리, 엑스선 이미징 등이 될 수 있다. 이때 상기 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 막을 포함하므로 중복 설명은 생략하기로 한다.
- [0118] 도 5를 참조하면 이러한 페로브스카이트 광전소자는 구체적으로 제1 전극(110), 정공 전달층(120), 활성층(130), 전자 전달층(140), 제2 전극(150)을 포함한다.
- [0119] 제1 전극(110)은 기판(미도시) 상에 형성되는 것으로서, 상기 페로브스카이트 광전소자의 일 실시예인 태양전지 분야에서 흔히 사용되는 후면 전극이 될 수 있다.
- [0120] 일 실시예에 따르면, 제1 전극(110)은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0121] 이러한 제1 전극(110)은 기판 상에 열기상증착(thermal evaporation), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 진공증착(vacuum deposition) 또는 화학적증착(chemical vapor deposition) 등의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0122] 정공 전달층(120)은 제1 전극(110) 상에 형성되는 것으로서, P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-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)), Polyaniline, 티오시안산 구리(Copper(I) thiocyanate, CuSCN), 요오드화 제1 구리(Copper(I) iodide, CuI), 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), 폴리트리아릴아민 (Poly(triarylamine), PTAA), poly(4-butylphenyldiphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.
- [0123] 활성층(130)은 상기 정공 전달층(120) 상에 형성되는 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 막으로 형성된다. 이러한 활성층(130)은 상기 페로브스카이트 막에 의해 형성되므로 중복 설명은 생략하도록 한다. 활성층(130)은 빛이 조사될 때 전자와 홀이 생성되는 곳이기도 한데, 빛을 흡수하여 전자와 정공을 분리시켜 전류를 만들어내는 역할을 수행할 수 있다.

- [0124] 상기 활성층(130)은 페로브스카이트 막에 의해 형성되는 것으로서, 트랩 밀도가 10^8 cm^{-3} 내지 10^{15} cm^{-3} 일 수 있다.
- [0125] 전자 전달층(140)은 활성층(130) 상에 형성되는 것으로서, 활성층(130)에서 생성된 전자가 후술할 제2 전극(150)으로 용이하게 전달되도록 한다.
- [0126] 전자 전달층(140)은 플러렌 (fullerene, C_{60}), 플러렌 유도체, 페릴렌 (perylene), PBI (Polybenzimidazole) 및 PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 상기 플러렌 유도체는 PCBM ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 또는 PCBCR ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid cholesteryl ester)일 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] 이때, 인버티드(inverted) 구조에서는 전자 전달층(140)으로 이산화티탄(TiO_2) 계열이나 산화알루미늄(Al_2O_3) 계열의 다공성 물질이 주로 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0128] 제2 전극(150)은 상기 전자 전달층 상에 형성되는 것으로서, 상기 페로브스카이트 광전소자가 태양전지로 사용되는 경우 광의 투과를 향상시키기 위해 투명 전도성 전극인 것이 바람직하다. 제2 전극(150)은 태양전지에서 광이 수광되는 측에 구비되는 전극인 전면 전극에 해당할 수 있으며, 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 전면 전극 물질이면 사용 가능하다.
- [0129] 예를 들어, 제2 전극은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped tin oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped tin oxide, ITO), 인듐주석산화물(Indium zinc oxide, IZO), 알루미늄아연산화물(Aluminium zinc oxide, AZO) 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 제2 전극(150) 또한 제1 전극(110)에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 형성될 수 있으므로 중복 설명은 생략한다.
- [0131] 이와 같이 트랩 밀도가 감소됨에 따라 전자의 이동이 용이해져 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 효율을 상승시켜 고효율의 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.
- [0133] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물, 페로브스카이트 용액, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자의 특성 및 효과를 증명하는 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 효과를 실험적으로 입증하기 위해 제시된 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0135] **[실시예 1]**
- [0136] 페로브스카이트 화합물인 $MA_3Bi_2I_9$ 분말 1.264 g, 1가 음이온 첨가제인 요오드산(HI) 0.1 mL, 용매인 디메틸포름아미드(DMF) 2 mL를 혼합한 후 질소 분위기 하에 가열 교반기와 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 12시간 동안 교반하여 $MA_3Bi_2I_9$ 페로브스카이트 용액을 제조했다.
- [0138] **[실시예 2]**
- [0139] 페로브스카이트 화합물로 $Cs_3Bi_2I_9$ 분말 1.264 g을 이용하는 것을 제외하면, [실시예 1]과 동일한 방법으로 $Cs_3Bi_2I_9$ 페로브스카이트 용액을 제조했다.
- [0141] **[비교예 1]**
- [0142] 페로브스카이트 화합물로 $MAPbI_3$ 분말 1.264 g을 이용한 것을 제외하면, [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0144] **[실시예 3]**

- [0145] [실시예 1]에서 제조한 40 중량%의 페로브스카이트 용액 200 μ L를 FTO 기판 상면에 3000rpm에서 200초 동안 스핀 코팅한 후, 100℃에서 120초 동안 건조시켜 페로브스카이트 막을 제조하였다.
- [0147] **[실시예 4]**
- [0148] [실시예 2]의 페로브스카이트 용액을 이용하는 것을 제외하면, [실시예 5]와 동일한 방법으로 페로브스카이트 막을 제조하였다.
- [0150] **[비교예 2]**
- [0151] [비교예 1]의 페로브스카이트 용액을 이용하는 것을 제외하면, [실시예 5]와 동일한 방법으로 페로브스카이트 막을 제조하였다.
- [0153] **[실시예 5]**
- [0154] 세척된 FTO 기판 상에 50nm의 두께로 이산화티탄 박막을 스프레이 열 분해법(Spray pyrolysis deposition method)으로 증착하여 제1 전극을 형성한 후, 550nm 두께의 다공성 이산화티탄 층을 스핀 코팅을 통해 형성한 다음 450℃로 열처리하여 정공 전달층을 형성하였다.
- [0155] 다음으로 정공 전달층의 상면에 [실시예 3]의 페로브스카이트 막을 이용하여 활성층을 형성한 후, 활성층 상면에 200 μ L PTAA 용액을 스핀 코팅하여 전자 전달층을 형성하였다.
- [0156] 이후 전자 전달층의 상면에 열 증착 방법을 통해 금(Au)을 증착하여 제2 전극을 형성함으로써 페로브스카이트 광전소자를 제작하였다.
- [0158] **[실시예 6]**
- [0159] [실시예 4]의 페로브스카이트 막을 이용해 활성층을 형성하는 것을 제외하면, [실시예5]와 동일한 방법으로 페로브스카이트 광전소자를 제조하였다.
- [0161] **[비교예 3]**
- [0162] [비교예 2]의 페로브스카이트 막을 이용해 활성층을 형성하는 것을 제외하면, [실시예 5]와 동일한 방법으로 페로브스카이트 광전소자를 제조하였다.
- [0164] **[비교예 4]**
- [0165] [실시예 2]에서 요오드산을 첨가하지 않는다는 점을 제외하면, [실시예 2]와 동일한 방법으로 페로브스카이트 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 페로브스카이트 용액을 이용하여 [실시예 4]와 동일한 방법으로 페로브스카이트 막을 제조하였으며, 이러한 페로브스카이트 막을 이용하여 [실시예 6]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 광전소자를 제작하였다.
- [0167] 하기 표 1은 상기 실시예 1 내지 6 과 비교예 1 내지3의 금속 양이온의 종류에 따라 페로브스카이트 용액 및 이를 이용한 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전 소자의 제조 조건을 요약 및 분류한 것이며, 하기 표 2는 상기 실시예 6 과 비교예 4의 1가 음이온 첨가제인 요오드산(HI)의 첨가 여부에 따라 페로브스카이트 광전 소자의 제조 조건을 요약 및 분류한 것이다.

[0169] [표 1]

분류	페로브스카이트 화합물	금속 양이온 종류	요오드산(HI) 첨가 여부	종류
실시예 1	$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 용액
실시예 2	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 용액
실시예 3	$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 막
실시예 4	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 막
실시예 5	$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 광전 소자
실시예 6	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 광전 소자
비교예 1	MAPbI_3	2가 금속 양이온	O	페로브스카이트 용액
비교예 2	MAPbI_3	2가 금속 양이온	O	페로브스카이트 막
비교예 3	MAPbI_3	2가 금속 양이온	O	페로브스카이트 광전 소자

[0170]

[0171] [표 2]

분류	페로브스카이트 화합물	금속 양이온 종류	요오드산(HI) 첨가 여부	종류
실시예 6	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	O	페로브스카이트 광전 소자
비교예 4	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	3가 금속 양이온	X	페로브스카이트 광전 소자

[0172]

[0174] 특성 평가

[0175] 1. 페로브스카이트 화합물 및 페로브스카이트 막의 내열성 평가

[0176] 도 6은 실시예 1 및 2와 비교예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 MAPbI_3 의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 나타낸 그래프이다.

[0177] 도 6을 참조하면, 3가 금속을 이용한 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 은 2가 금속을 이용하는 MAPbI_3 보다 온도 변화에 따른 중량 변화가 적은 것으로 보인다.

[0178] 구체적으로, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 는 175℃까지 매우 안정적이며 175℃를 초과하면 미비한 분해가 일어나 중량이 감소하는 것으로 나타났으며, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 는 200℃까지 매우 안정적이며 200℃를 초과하면 미비한 분해가 일어나 중량이 감소하는 것을 알 수 있다. 반면, MAPbI_3 는 100℃ 미만의 온도에서부터 서서히 분해가 일어나 중량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이로 보아 3가 금속을 이용한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 가 2가 금속을 이용한 MAPbI_3 보다 우수한 내열 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0180] 도 7은 실시예 3 및 4와 비교예 2에 따른 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 MAPbI_3 의 시간 및 온도 변화에 따른 내열 특성을 실험한 이미지이다.

- [0181] 도 7을 참조하면, MAPbI_3 , $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 의 순서대로 시간 및 온도 변화에 따른 페로브스카이트 막의 색상 변화를 관찰한 것으로서, MAPbI_3 , $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 를 공기 중에서 열처리하여 육안으로 색상 변화를 관찰하는 방법을 통해 페로브스카이트 막의 내열 특성을 평가하였다.
- [0182] 도 7에 따르면, 외견상 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 는 200℃까지 색상 변화가 없었으며, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 는 150℃까지 색상의 변화가 없는 것으로 확인됐다. 반면, MAPbI_3 는 100℃에서 90분 이후 색상의 변화가 있었으며, 150℃에서는 20분 후, 200℃에서는 10분 전에 색상이 변한 것을 알 수 있다. 따라서 2가 금속을 이용한 페로브스카이트 막보다 3가 금속을 이용한 페로브스카이트 막의 내열성이 더욱 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0184] **2. 페로브스카이트 광전소자의 효율성 평가**
- [0185] 도 8은 실시예 5 및 6에 따른 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 페로브스카이트 광전소자의 외부양자효율(External quantum efficiency, EQE) 스펙트럼과 단락전류를 나타낸 그래프이다.
- [0186] 도 8을 참조하면 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 외부양자효율은 각각 80% 및 85%로 높은 외부양자효율을 가지는 것을 알 수 있으며, 이에 따라 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자를 이용하여 제조된 태양전지 역시 그 효율이 높음을 알 수 있다.
- [0187] 또한, 도 8에서 EQE 스펙트럼으로부터 적분하여 계산된 단락전류 밀도 값은 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자가 9.6 mA/cm^2 , $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자가 11.2 mA/cm^2 임을 알 수 있어, 실시예 5 및 6에 따른 페로브스카이트 광전소자를 이용해 제조된 태양전지의 효율이 높다는 것을 알 수 있다.
- [0189] 도 9는 실시예 5 및 6에 따른 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 및 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0190] 도 9에 따르면, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자는 정방향 스캔 조건(Forward scan direction)에서 1.24V의 개방전압(V_{oc}), 9.8 mA/cm^2 의 단락전류(J_{sc}), 73.2%의 충전인자(Fill factor, FF), 8.9%의 에너지 전환 효율(Power conversion efficiency, PCE 혹은 η))를 가지며, 역방향 스캔 조건(Reverse scan direction)에서는 1.24V의 개방전압(V_{oc}), 9.8 mA/cm^2 의 단락전류(J_{sc}), 76.1%의 충전인자(Fill factor, FF), 9.2%의 에너지 전환 효율(Power conversion efficiency, PCE)을 가진다. 이때 정방향 및 역방향 스캔 조건에서 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자는 동일한 전류밀도를 가짐을 알 수 있다.
- [0191] $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자는 정방향(Forward) 조건에서 1.21V의 개방전압(V_{oc}), 11.3 mA/cm^2 의 단락전류(J_{sc}), 77.1%의 충전인자(Fill factor, FF), 10.5%의 에너지 전환 효율(Power conversion efficiency, PCE)를 가지며, 역방향 조건에서는 1.22V의 개방전압(V_{oc}), 11.3 mA/cm^2 의 단락전류(J_{sc}), 78.9%의 충전인자(Fill factor, FF), 10.9%의 에너지 전환 효율(Power conversion efficiency, PCE)을 가진다. 이때 정방향 및 역방향 스캔 조건에서 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자는 동일한 전류밀도를 가짐을 알 수 있다.
- [0192] 즉, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자보다 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 전류밀도 크기가 더 큰 것으로 보아, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자가 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자보다 효율이 더 높음을 알 수 있다.
- [0193] 이하 표 3에 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 와 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 효율 특성을 정리하여 나타내었다.

[0195] [표 3]

실시예	Scan direction	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
MA ₃ Bi ₂ I ₉ (실시예 5)	Forward	1.24	9.8	73.2	8.9
	Reverse	1.24	9.8	76.1	9.2
Cs ₃ Bi ₂ I ₉ (실시예 6)	Forward	1.21	11.3	77.1	10.5
	Reverse	1.22	11.3	78.9	10.9

[0196]

[0198] 1. 페로브스카이트 광전소자의 내광성 평가

[0199] 도 10은 실시예 5 및 6에 따른 MA₃Bi₂I₉와 Cs₃Bi₂I₉ 광전소자의 광침투 시간에 따른 효율 및 단락전류를 나타낸 그래프이다.

[0200] 도 10은 상대습도 70%, 최대 바이어스 전압(V_{opt}) 1.04V에서 인공태양광(100mA/cm²)을 조사하여 MA₃Bi₂I₉와 Cs₃Bi₂I₉ 광전소자의 광침투 시간에 따른 효율 및 단락전류를 측정하였다. MA₃Bi₂I₉와 Cs₃Bi₂I₉ 광전소자 모두 광침투 시간이 길어짐에 따라 효율 및 단락전류의 값이 거의 변하지 않고 일정한 것으로 보아 광에 대한 내구성(내광성)이 우수함을 알 수 있다.

[0202] 2. 페로브스카이트 광전소자의 내열성 평가

[0203] 도 11은 실시예 5 및 6과 비교예 3에 따른 MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 및 MAPbI₃ 광전소자의 100℃에서 열처리 시간에 따른 효율을 나타낸 그래프이다.

[0204] 도 11을 참조하면, MA₃Bi₂I₉ 및Cs₃Bi₂I₉ 광전소자는 열처리 시간이 흘러감에 따라 효율이 거의 일정한 반면, MAPbI₃ 광전소자는 효율이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 2가 금속을 이용한 MAPbI₃ 광전소자에 비해 3가 금속을 이용한 MA₃Bi₂I₉ 및Cs₃Bi₂I₉ 광전소자가 내열성이 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

[0206] 3. 페로브스카이트 광전소자의 내습성 평가

[0207] 도 12는 실시예 5 및 6과 비교예 3에 따른 MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 및 MAPbI₃ 광전소자를 물 속에 넣은 모습을 위에서 촬영한 이미지이고, 도 13은 실시예 5 및 6과 비교예 3에 따른 MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 및 MAPbI₃ 광전소자를 물 속에 넣기 전(before dipping)의 모습을 나타낸 이미지이며, 도 14는 실시예 5 및 6과 비교예 3에 따른 MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 및 MAPbI₃ 광전소자를 물 속에 넣은 후(after dipping)의 모습을 나타낸 이미지이다.

[0208] 도 12 내지 14은 물이 담긴 비커에 MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 및 MAPbI₃ 광전소자를 10초 동안 물 속에 넣어 MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 및 MAPbI₃ 광전소자의 내습성을 평가하는 모습을 나타낸 것이다.

[0209] 도 13과 도 14를 보면 좌측에서 우측 방향으로 MAPbI₃, MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 광전소자를 나타낸 것이다. 물에 넣기 전 MAPbI₃, MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 광전소자와 물에 넣은 후 MAPbI₃, MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 광전소자의 모습을 비교하면, MAPbI₃ 광전소자가 가장 많이 부식된 모습을 육안으로 확인할 수 있다.

[0210] 도 15는 물 속에 넣기 전과 넣은 후MAPbI₃광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타낸 그래프이고, 도 16은 물 속에 넣기 전과 넣은 후 MA₃Bi₂I₉ 광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타내는 그래프이며, 도 17은 물 속에 넣기 전과 넣은 후 Cs₃Bi₂I₉광전소자의 전압 대비 전류밀도를 나타내는 그래프이다.

[0211] 도 15를 참조하면, 물 속에 넣기 전 MAPbI₃ 광전소자의 정방향 및 역방향 전류밀도에 비해 물 속에 넣은 후 MAPbI₃광전소자의 정방향 및 역방향 전류밀도가 모두 감소한 것으로 나타났다. 이로 보아, MAPbI₃ 광전소자는 물 속에 넣으면 분해되어 전류가 흐르지 않는다는 것을 알 수 있다. 반면, 도 16 및 17에 따르면 MA₃Bi₂I₉ 및 Cs₃Bi₂I₉ 광전소자는 물 속에 넣기 전과 넣은 후 모두 전류밀도가 변하지 않는 것으로 나타났다.

[0212] 하기 표 4는 물 속에 넣기 전과 넣은 후의 MAPbI₃, MA₃Bi₂I₉, Cs₃Bi₂I₉ 광전소자의 개방전압, 단락전류, 충전인자, 효율을 정리하여 나타낸 것이다.

[0214] [표 4]

	실시예	Scan direction	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA·cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
Before dipping	MAPbI ₃ (비교예 3)	Forward	1.09	20.4	75.3	16.7
		Reverse	1.10	20.4	77.76	17.4
After dipping		Forward	0.39	9.3	34.3	1.2
		Reverse	0.40	12.2	35.01	1.7
Before dipping	MA ₃ Bi ₂ I ₉ (실시예 5)	Forward	1.24	9.8	73.2	8.9
		Reverse	1.24	9.8	76.1	9.2
After dipping		Forward	1.21	9.7	71.6	8.4
		Reverse	1.21	9.8	74.91	8.9
Before dipping	Cs ₃ Bi ₂ I ₉ (실시예 6)	Forward	1.21	11.3	77.1	10.5
		Reverse	1.22	11.3	78.9	10.9
After dipping		Forward	1.19	11.2	72.5	9.7
		Reverse	1.2	11.2	76.19	10.2

[0215]

[0217] 표 4에 따르면 정방향 조건에서 MAPbI₃ 광전소자의 효율은 물에 넣기 전에 16.7%인 반면 물에 넣은 후에는 1.2%로 감소된 것을 볼 수 있다. 이로 보아 MAPbI₃ 광전소자는 물 속에 넣으면 바로 분해되어 효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 역방향 조건에서도 마찬가지로 MAPbI₃ 광전소자의 효율은 감소되는 것을 알 수 있다.

[0218] 반면에 정방향 조건에서 MA₃Bi₂I₉ 과 Cs₃Bi₂I₉광전소자의 효율은 물에 넣기 전 각각 8.9%, 10.5%이고, 물에 넣은 후 각각 8.4%, 9.7%인 것으로 나타났다. 이로 보아 MA₃Bi₂I₉ 과 Cs₃Bi₂I₉광전소자는 물에 넣어도 효율이 그대로 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 역방향 조건에서도 같은 동향을 보이는 것으로 확인된다.

[0219] 따라서 MA₃Bi₂I₉ 및 Cs₃Bi₂I₉ 광전소자는 MAPbI₃ 광전소자에 비해 수분에 의한 부식이 일어나지 않아 내습성이 우수함을 알 수 있으며, 나아가 수분에 의해 소자의 효율이 감소되지 않아 이를 이용한 태양전지의 효율 역시 수분의 영향을 받지 않고 그대로 유지될 수 있음을 알 수 있다.

[0221] 1. 페로브스카이트 광전소자의 트랩 밀도 측정

[0222] 상술한 바에 따르면 3가 금속을 이용한 페로브스카이트 광전소자는 1가 음이온 공공에 의해 소자 효율이 감소한다는 문제점이 있어, 1가 음이온 첨가제를 첨가하여 1가 음이온 공공의 생성을 억제함에 따라 페로브스카이트 광전소자의 효율을 상승시킬 수 있다.

[0223] 이를 입증하기 위해 1가 음이온 첨가제인 요오드산(HI) 처리 여부에 따라 페로브스카이트 광전소자의 성능을 평가하였다.

[0225] 도 18a는 비교예 4에 따른 요오드산(HI)을 처리하지 않은 Cs₃Bi₂I₉광전소자의 아레니우스 플롯(Arrhenius plot)을 나타낸 그래프이며, 도 18b는 실시예 6에 따른 요오드산을 처리한 Cs₃Bi₂I₉ 광전소자의 아레니우스 플롯을 나

타낸 그래프이다.

[0226] 도 18a 및 도 18b의 그래프 기울기를 통해 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 결함에너지레벨을 알 수 있다. 요오드산을 처리하지 않은 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 결함에너지레벨(defect energy level)은 0.35eV이고, 요오드산을 처리한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 결함에너지레벨은 0.34eV이다. 이는 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 의 1가 음이온 공공의 생성을 1가 음이온 첨가제인 요오드산이 억제하여 요오드산을 처리한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 결함에너지가 더 작게 나온 것으로 알 수 있다.

[0228] 도 18a 및 도 18b에 따른 결함에너지레벨을 기반으로 요오드산 처리 여부에 따른 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도를 측정하면 다음과 같다.

[0229] 도 19a는 비예에 4에 따른 요오드산(HI)을 처리하지 않은 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도 프로파일(trap density profile)을 나타낸 그래프이며, 도 19b는 실시예 6에 따른 요오드산을 처리한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[0230] 도 19a 및 도 19b를 참조하면, 요오드산을 처리한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도는 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 요오드산을 처리하지 않은 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도는 $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 이로 보아, 요오드산을 처리한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도가 요오드산을 처리하지 않은 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자의 트랩 밀도보다 약 100배 가량 감소된 것을 확인할 수 있다. 이는 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자에 존재하는 1가 음이온 공공을 요오드산이 채워주었기 때문이다. 따라서 요오드산을 처리한 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자가 요오드산을 처리하지 않은 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 광전소자보다 효율이 더 높음을 알 수 있다.

[0232] 본 발명의 실시예를 통해 3가 금속 양이온을 이용하고, $a+3b=c$ 를 만족하는 $\text{A}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 구조의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 용액을 제공할 수 있고, 이를 통해 내구성(내열성, 내습성, 내광성)이 향상된 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

[0233] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자에 1가 음이온 첨가제가 도입되어 1가 음이온 공공의 생성을 억제할 수 있으며, 이로 인해 트랩 밀도를 약 100배 이상 줄이고, 이를 통해 고효율의 페로브스카이트 입자, 페로브스카이트 막 및 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

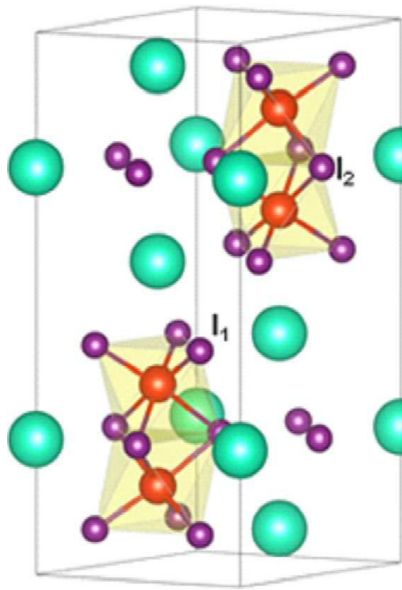
[0235] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

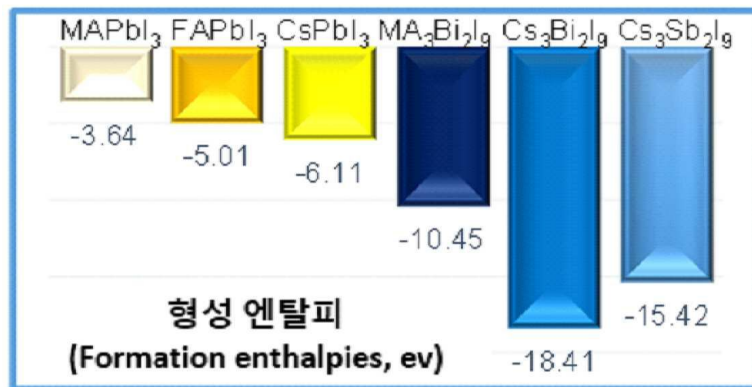
[0237] 110: 제1 전극
120: 정공 전달층
130: 활성층
140: 전자 전달층
150: 제2 전극

도면

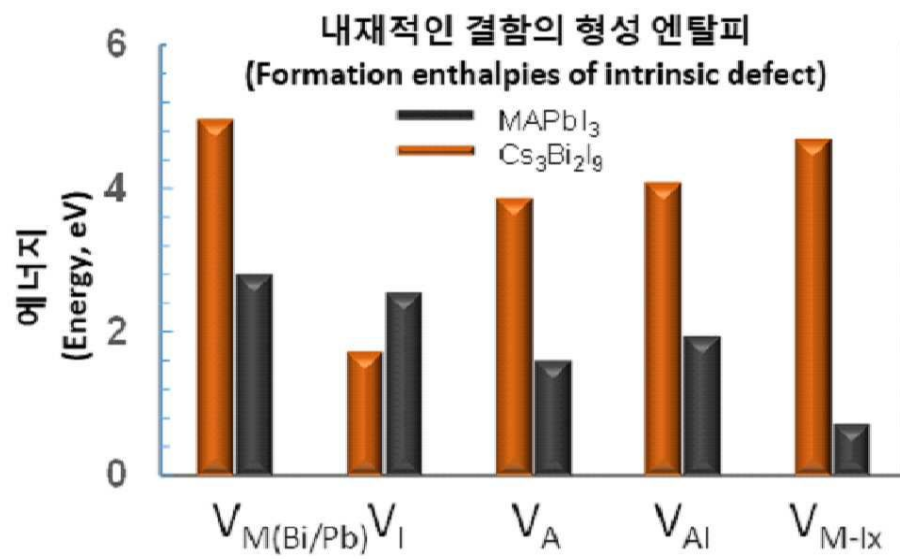
도면1



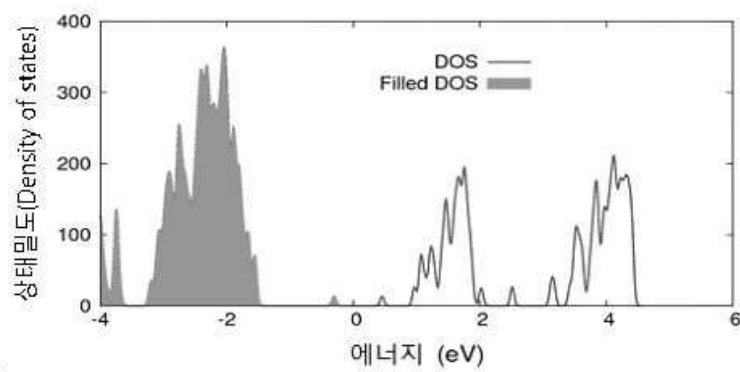
도면2



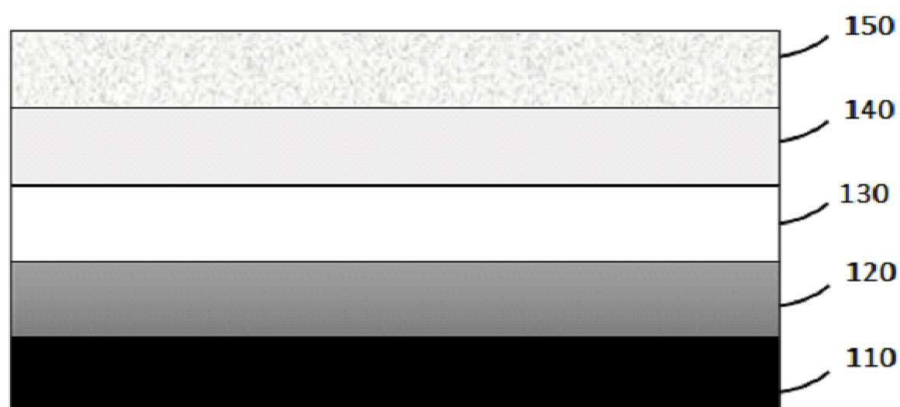
도면3



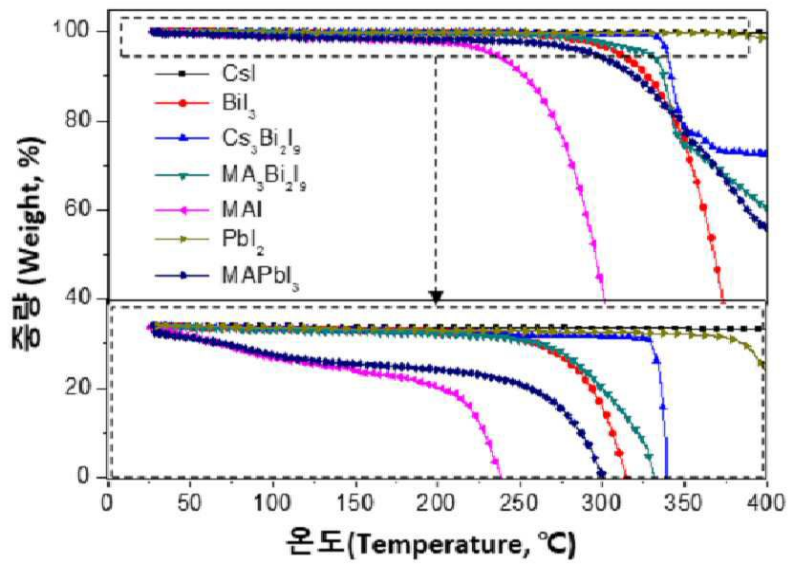
도면4



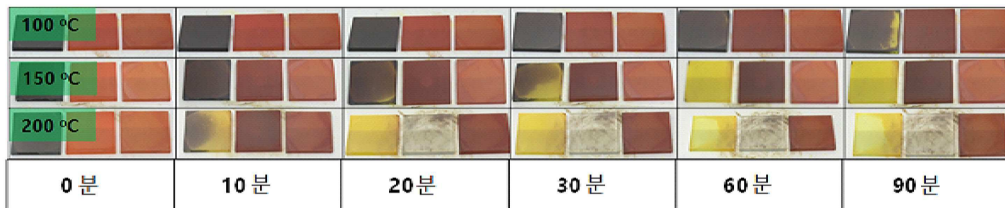
도면5



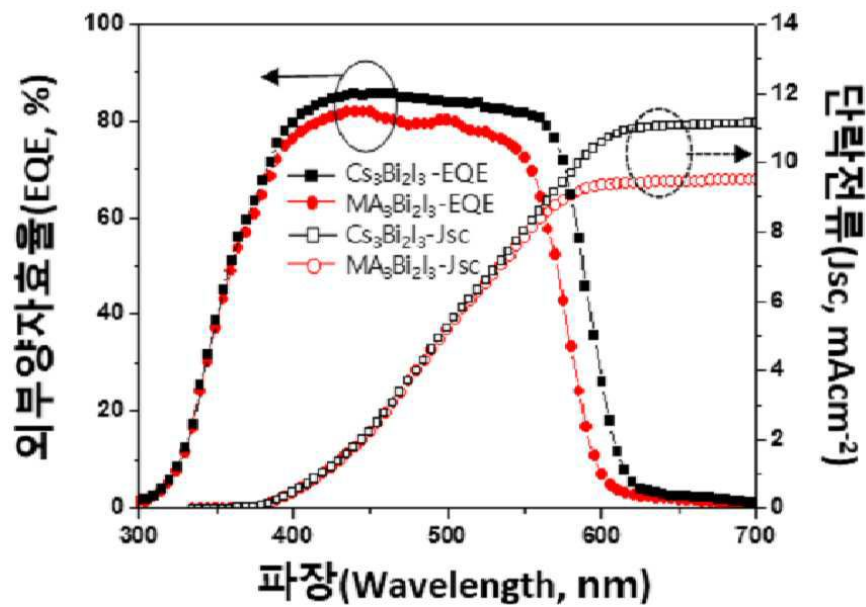
도면6



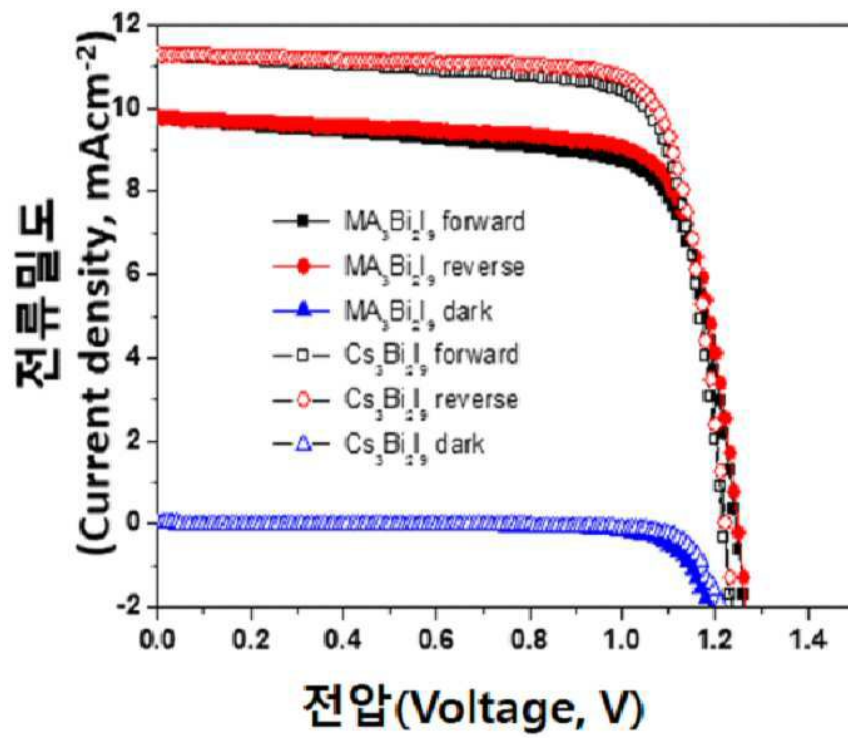
도면7



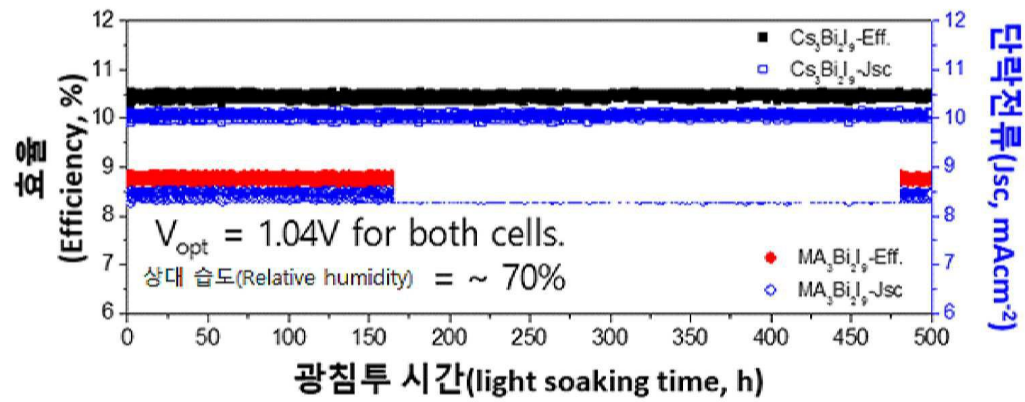
도면8



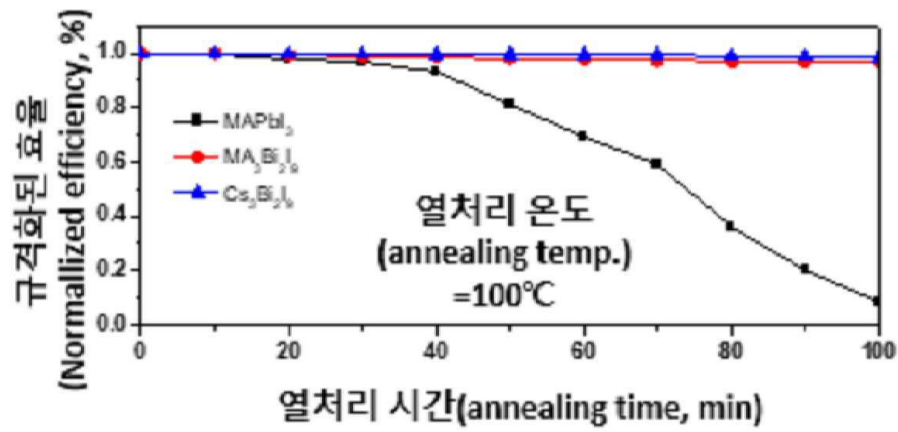
도면9



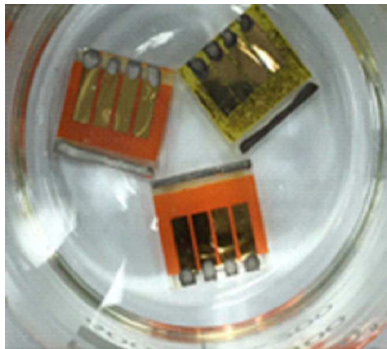
도면10



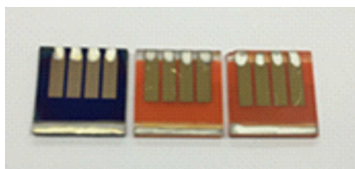
도면11



도면12



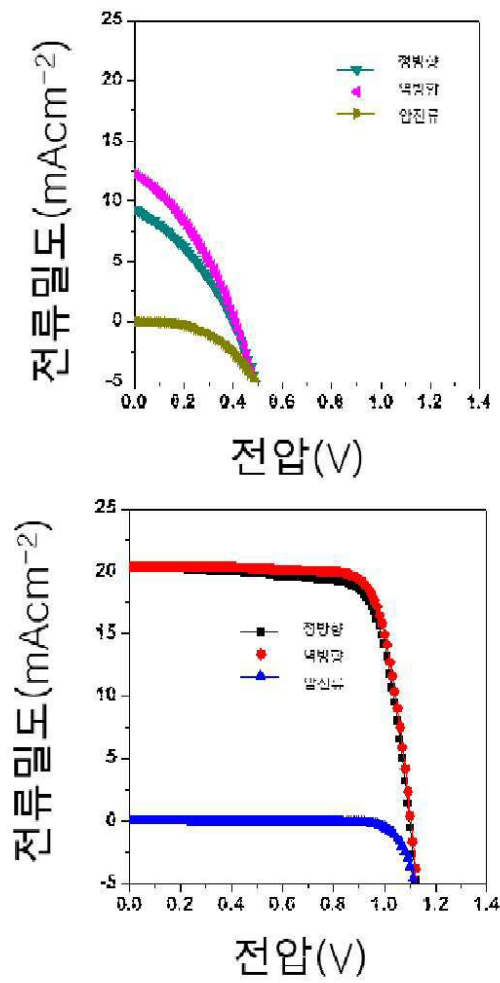
도면13



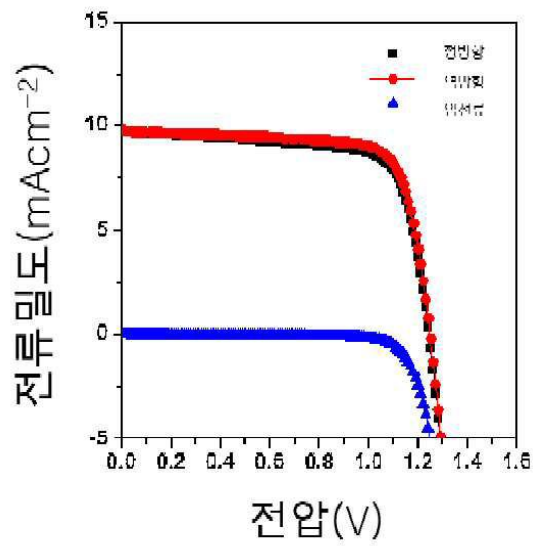
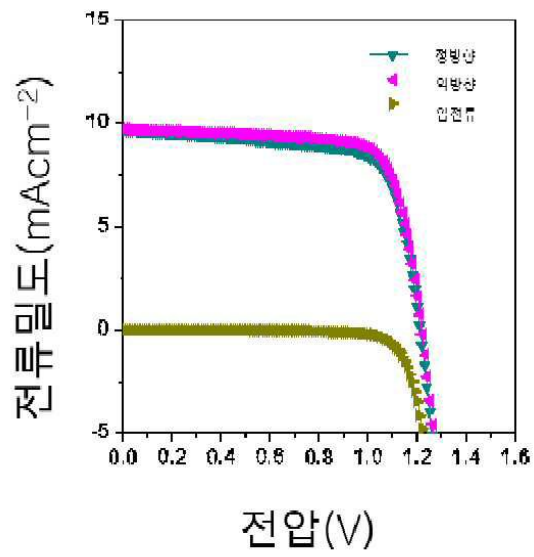
도면14



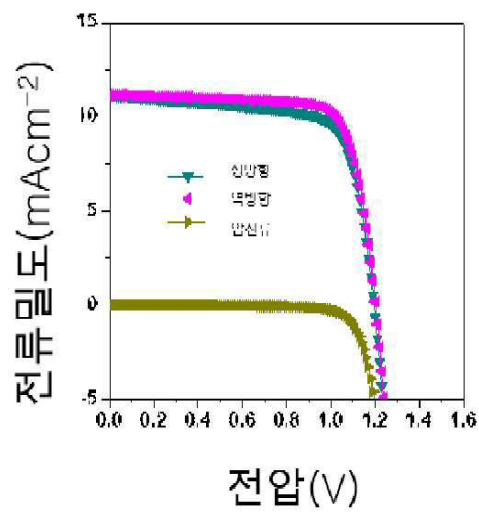
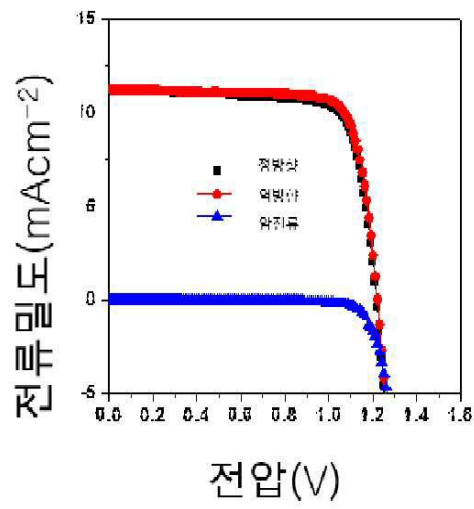
도면15



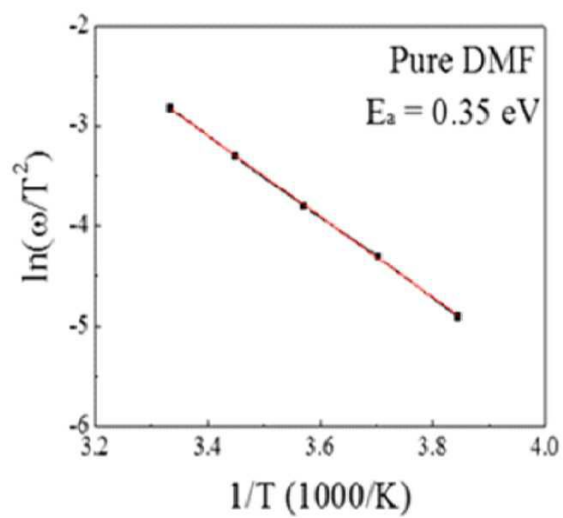
도면16



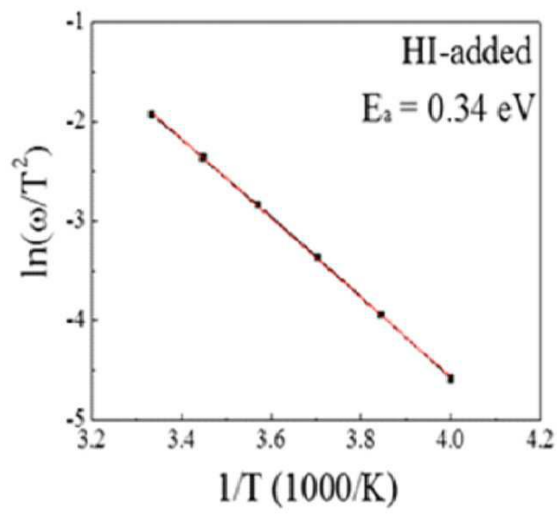
도면17



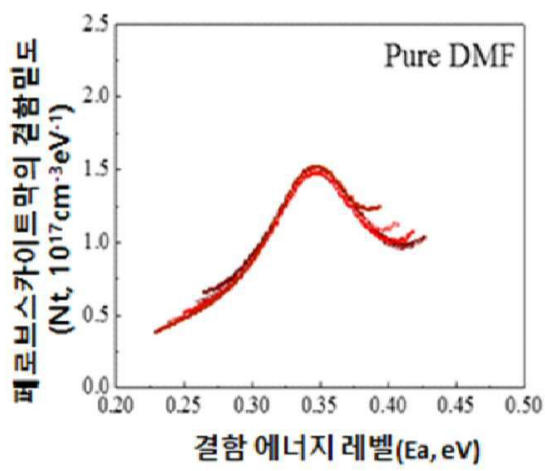
도면18a



도면18b



도면19a



도면19b

