(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0091822
(43) 공개일자 2019년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0248 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)
H01L 31/0256 (2006.01) *H01L 33/02* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/0248 (2013.01)
B01J 19/122 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0010870
(22) 출원일자 2018년01월29일
심사청구일자 2018년01월29일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
노준홍
서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호 (반포동, 반포자이아파트)
염경문
경기도 부천시 원미구 도약로 106, 126동 1101호 (중동, 한라마을 주공3차아파트)
문찬수
경기도 용인시 수지구 동천로 18, 201동 208호 (동천동 용인수지2차풍림아파트)
(74) 대리인
백두진, 김정연, 강일신

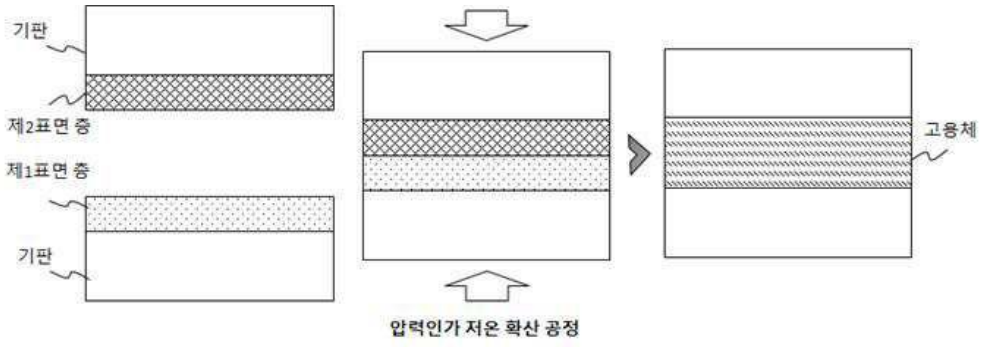
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 및 이를 포함한 소자**

(57) 요 약

본 발명은 압력 인가 저온 확산으로 형성된 고용체 및 이를 포함한 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페로브스카이트가 포함된 1 표면층 및 제2 표면층을 접촉시킴으로써 형성된 압력인가 저온확산법을 이용하여 형성한 고용체 박막 및 이를 포함한 소자를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 33/02 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711050897
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(미래부)
연구과제명 할로겐 화물-동종접합 태양전지 기술 개발
기 여 율 3/5
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711062088
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 상업용 실리콘 기반 wide bandgap 페로브스카이트 다중 접합 태양전지 요소 기술 개발
기 여 율 1/5
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.12.20 ~ 2022.01.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711055756
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 초고감도 광센서용 할로겐화물 기초연구실
기 여 율 1/5
주관기관 경북대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2020.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 다른 할로겐화물이 포함된 제1표면층 및 제2표면층을 접촉시켜,

신규의 격자상수를 갖는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

압력 및 온도 조절을 통해 신규의 물질의 결정성을 증가시키는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 3

제1항에 있어서,

광조사에 따른 상분리가 일어나지 않는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 4

제1항에 있어서,

압력 및 온도 조절을 통해 접촉시킨 부위로 확산을 유도하여 단일 또는 2 개 이상의 격자상수를 갖는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 압력은 101MPa ~ 200MPa 이며, 온도는 80 ~ 400℃인 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 6

제1항에 있어서,

제1표면층과 제2표면층에 형성된 할로겐화물간 확산 유도를 통해 박막의 위치별로 조성의 기울기(gradient)가 형성되는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 7

제1항에 있어서,

제1표면층과 제2표면층에 형성된 할로겐화물간 확산 유도를 통해 상기 고용체의 밴드갭을 1.0 ~ 3.0 eV 범위로

조절하는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 밴드갭이 1.9~2.0 eV 또는 1.7~1.8 eV로 조절하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 할로겐화물은 하기 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트인 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

(화학식 1)

AMX_3

(화학식 1에서, A는 1가의 양이온, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다. A, M, X 각 사이트에 한 개 이상의 이온이 위치할 수 있으며 A는 주기율표에 제시된 1가 양이온 이외에 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 포함한다.)

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ 또는 $(FAPbI_3)_{1-x}(FAPbBr_3)_x$ (여기서, $FAPbI_3$는 formamidinium lead iodide, $MAPbBr_3$는 methylammonium lead bromide, $FAPbBr_3$는 formamidinium lead bromide 임)인 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한항의 고용체 박막을 이용하여 제조된 태양전지.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한항의 고용체 박막을 이용하여 제조된 텐덤 태양전지.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한항의 고용체 박막을 이용하여 제조된 광센서 소자.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한항의 고용체 박막을 이용하여 제조된 LED 소자.

청구항 15

제1항 내지 제10항 중 어느 한항의 고용체 박막을 이용하여 제조된 광전 변환소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 및 이를 포함한 소자에 관한 것으로 페로브스카이트 태양전지의 광흡수층으로 사용되는 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 할로겐화물의 고용체 형성에 관한 것이다. 보다 상세하게는 밴드갭을 제어하기 위해 두 개 이상의 페로브스카이트 상을 혼합한 고용체(solid solution)를 제조하는 방법 및 두 개 이상의 페로브스카이트 상을 혼합하여 제조한 고용체 조성의 결정상이 광에 의해 원래 두 개의 상으로 분리되는 문제점이 야기 되지 않는 상 안정화 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 할로겐화물, 특히 무기물과 유기물이 혼성된 하이브리드 물질, $CH_3NH_3PbI_3$(methylammonium lead iodide, MAPbBr$_3$), $HC(NH_2)_2PbI_3$(formammidinium lead iodide, FAPbI$_3$) 등은 태양전지의 광흡수 물질로 활용되어 최근 큰 주목을 받고 있다.

[0004] 소위 페로브스카이트 태양전지라 불리는 이 기술은 저온 용액공정을 통해서도 22.7 %의 높은 광전 효율을 보여 차세대 태양전지 기술로 받아들여진다.

[0005] 최근에는 이러한 페로브스카이트 할로겐화물을 단일로 사용하는 단일 접합 태양전지 연구뿐만 아니라 기존의 상용화가 된 결정질 실리콘 태양전지나 박막형 태양전지와 접목하여 텐덤 형태의 태양전지를 제작하여 더 높은 효율을 얻고자하는 기술이 개발되고 있다.

[0006] 이때 중요한 기술은 페로브스카이트 할로겐화물의 밴드갭을 제어하는 것으로 실리콘과의 이중 접합의 경우 1.74 eV의 밴드갭이 필요하며, 삼중 접합의 경우 2.0 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 페로브스카이트 할로겐화물의 개발이 필요하다.

[0007] 일반적으로 사용되는 페로브스카이트 할로겐화물의 경우 $CH_3NH_3PbI_3$은 1.55 eV, $HC(NH_2)_2PbI_3$ 은 1.47 eV의 밴드갭을 갖는다. 이는 상기 언급한 텐덤 형태의 태양전지 구조를 제조하기 위한 밴드갭으로 적절하지 않다.

[0008] 따라서 넓은 밴드갭을 갖는 할로겐화물은 보통 2 종이상의 페로브스카이트 조성을 혼합하여 고용체 (solid solution)형태로 만드는 방법이 많이 알려져 있다.

[0009] 예를 들어, 1.55 eV 밴드갭의 $CH_3NH_3PbI_3$과 2.3 eV 밴드갭을 갖는 $CH_3NH_3PbBr_3$의 고용체를 제조할 경우 $(CH_3NH_3PbI_3)_{1-x}(CH_3NH_3PbBr_3)_x$로 표현 될 수 있으며 x 값에 따라 밴드갭이 1.55 eV에서 2.3 eV까지 제어가 가능하다.

[0010] 종래의 기술은 이러한 고용체를 형성하기 위하여 각 전구 물질들, 예를 들어 CH_3NH_3I, PbI_2, CH_3NH_3Br, $PbBr_2$를 설계한 x 값에 맞게 용매에 용해시킨 페로브스카이트 용액을 제조한 후 기판 상에 스핀 코팅, 바 코팅 등 다양한 방법으로 코팅한 후 열처리를 통하여 고용체 막을 제조하였다.

[0011] 또한, 페로브스카이트 할로겐화물은 넓은 밴드갭을 갖는 물질과 좁은 밴드갭을 갖은 물질을 혼합하여 결정상을 제작할 경우 그 조성비에 따라 아주 쉽게 고용체가 제작되고 밴드갭도 조절 가능하다.

[0012] 하지만 큰 문제점은 종래의 용액 공정을 통해 제작한 고용체 박막의 경우 인공태양광 1 SUN 조건하에 노출되었을 때 이 고용체가 다시 원래의 두 상으로 상분리되는 것이다. 이 상분리의 원인은 정확히 알려지지 않았으나 태양전지로 이용함에 있어 치명적인 문제점이라 볼 수 있다. 상이 분리가 되면 설계된 고용체가 갖는 밴드갭을 유지하지 못하기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 태양전지로 이용되는 고용체를 이용할 경우 높은 결정성을 갖는 고용체 박막을 제공하는 데 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 고용체 박막을 태양전지로 이용함에 있어 치명적인 문제점인 상분리를 억제할 수 있는 고용체 박막을 제공하는 데 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 태양전지 이용시 광안정성이 우수한 고용체 박막을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 서로 다른 할로겐화물이 포함된 제1표면층 및 제2표면층을 접촉시켜, 신규의 격자상수를 갖는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0019] 또한, 압력 및 온도 조절을 통해 신규의 물질의 결정성을 증가시키는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0020] 또한, 광조사에 따른 상분리가 일어나지 않는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0021] 또한, 압력 및 온도 조절을 통해 접촉시킨 부위로 확산을 유도하여 단일 또는 2 개 이상의 격자상수를 갖는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0022] 또한, 상기 압력은 101MPa ~ 200MPa 이며, 온도는 80 ~ 400℃인 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0023] 또한, 제1표면층과 제2표면층에 형성된 할로겐화물간 확산 유도를 통해 박막의 위치별로 조성의 기울기(gradient)가 형성되는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0024] 또한, 제1표면층과 제2표면층에 형성된 할로겐화물간 확산 유도를 통해 상기 고용체의 밴드갭을 1.0 ~ 3.0 eV 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0025] 또한, 상기 밴드갭이 1.9~2.0 eV 또는 1.7~1.8 eV로 조절하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0026] 또한, 상기 할로겐화물은 하기 화학식 1을 만족하는 할로겐화물 페로브스카이트인 것을 특징으로 하는 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0027] (화학식 1)

[0028] AMX_3

[0029] (화학식 1에서, A는 1가의 양이온, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다. A, M, X 각 사이트에 한 개 이상의 이온이 위치할 수 있으며 A는 주기율표에 제시된 1가 양이온 이외에 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 포함한다.)

[0030] 또한, 상기 페로브스카이트는 $(FAPbI3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ 또는 $(FAPbI_3)_{1-x}(FAPbBr_3)_x$ (여기서, $FAPbI_3$는 formamidinium lead iodide, $MAPbBr_3$는 methylammonium lead bromide, $FAPbBr_3$는 formamidinium lead bromide 임)인 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체 박막을 제공한다.

[0031] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 고용체 박막을 이용하여 태양전지, 텐덤 태양전지, 광센서 소자, LED 소자 및 광전 변환소자 등을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 일 실시 예에 의하면, 종래의 용액공정 고용체 박막 제조 방법이 아닌 고체상의 두 페로브스카이트 막을 서로 밀착한 후 400도 이하의 저온에서 압력을 인가하여 두 페로브스카이트 사이의 상호 확산(diffusion)을 유도하여 고용체박막을 형성할 수 있다.

[0034] 종래의 방법은 고용체 조성을 갖는 단일 용액을 제조 후 기판 상에 코팅하여 후 열처리를 통하여 고용체 박막을 제조하는 것인 데, 이러한 방법은 어느 특정 온도 이상에서 페로브스카이트 상이 PbI_2로 분해되는 반응 때문에 (보통 150~200℃) 결정성을 높이기 위한 열처리를 충분히 할 수 없는 단점이 있으나, 본 발명의 압력 인가 저온 확산 방법은 두 박막을 서로 밀착시킨 후 압력을 인가하여 확산을 유도하는 방식으로 페로브스카이트 박막이 공기중에 노출되지 않는 특징으로 PbI_2로의 분해를 종래 방법에 비해 현격히 억제할 수 있어 200도 이상의 온도에서도 확산 공정이 가능하고 압력을 동시에 인가하기 때문에 높은 결정성을 갖는 고용체 형성이 가능하다.

[0035] 본 발명에 따른 압력 인가 저온 확산으로 형성된 할로겐화물 고용체는 상기 고용체가 빛의 인가 시 원래의 두 상으로 분리되는 원인은 아직 명확하지 않지만 낮은 결정성이 그 원인일 가능성이 높다. 격자 상수가 차이가 큰 원래 두 상이 고용체로부터 분리가 된다면 큰 응력을 유발하게 되고 이렇게 유발되는 응력을 해소 할 수 없다면 상 분리가 일어나지 않을 것으로 예측된다. 따라서 극단적으로 고용체가 다결정이 아닌 단결정으로 이루어져 있다면 grain boundary와 같은 상 분리에 의한 응력 해소 사이트가 존재하지 않아 상분리가 일어나지 않을 것이다. 즉, 높은 결정성을 갖는 고용체 박막의 경우 광 조사시 일어나는 상분리가 억제될 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에서는 압력인가 저온 확산법을 적용하여 고용체를 제작할 경우 종래의 방법에 비해 높은 결정성을 갖는 고용체 박막을 제조할 수 있으며 이에 따라 상분리가 현격히 억제된 고용체 박막 제조가 가능하다.

[0037] 또한, 상분리가 억제된 고용체 박막은 텐덤 태양전지 제작을 위한 밴드갭이 제어 된 페로브스카이트 할로겐화물을 적용한 태양전지의 제조 시 높은 광안정성을 갖는 소자 제조가 가능한다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 압력인가 저온확산으로 할로겐화물 고용체 박막을 제조하는 모식도이다.

도 2는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제작한 페로브스카이트 고용체 막을 자외선-가시광선 분광기를 이용하여 흡수도를 측정한 결과이다.

도 3은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제작한 페로브스카이트 고용체 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다.

도 4는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 5, 실시예 6에서 제작한 페로브스카이트 막을 촬영한 사진이다.

도 5는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 5, 실시예 6에서 제작한 페로브스카이트 막을 자외선-가시광선 분광기를 이용하여 흡수도를 측정한 결과이다.

도 6은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 5, 실시예 6에서 제작한 페로브스카이트 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다.

도 7은 비교예 3과 실시예 5에서 제조한 막의 인공태양 스펙트럼 AM1.5 G 조건 하에서 광조사 전 후 사진이다.

도 8은 비교예 3에 의해 제작된 막의 광조사 전후 광흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 9는 실시예 5에 의해 제작된 막의 광조사 전후광흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0041] 본 발명은 압력인가 저온확산법을 이용하여 형성한 할로겐화물 고용체 박막으로, 서로 다른 할로겐화물이 포함된 제1표면층 및 제2표면층을 접촉시켜, 신규의 단일 격자상수를 갖는 물질을 포함하는 것을 특징이다.

[0042] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 압력인가 저온확산으로 할로겐화물 고용체 박막을 제조하는 모식도이다.

[0043] 도 1을 참조하면, 2개의 기판을 준비하여 각 기판상에 서로 다른 할로겐화물을 표면에 코팅하여 제1표면층 및 제2표면층을 형성한다.

[0044] 상기 제1표면층 및 제2표면층을 접촉시킨 후 압력 및 온도를 가하여 줌으로써 신규의 고용체 박막을 형성할 수 있다.

[0045] 본 발명에 이용되는 상기 할로겐화물은 할로겐화물 페로브스카이트일 수 있다.

[0046] 본 발명은 압력 및 온도 조절을 통해 접촉시킨 부위로 확산(diffusion)을 유도함으로써 확산된 부위에 신규의 격자상수를 갖는 고용체 물질을 생성한다.

[0047] 제1표면층 및 제2표면층의 접촉면을 통해 반대편 층으로 확산되는 데, 제1표면층 물질은 제2표면층으로, 제2표면층 물질은 제1표면층으로 확산이 이루어진다. 이 경우 압력 및 온도 조절함으로써 확산 정도를 조절할 수 있다. 확산 정도를 조절하게 되면 최종으로 제1표면층의 물질 및 제2표면층의 물질과는 다른 신규의 격자상수를 갖는 고용체 박막의 조성을 조절할 수 있다.

[0048] 본 발명은 제1표면층 및 제2표면층의 두 박막을 서로 밀착시킨 후 압력을 인가하여 확산을 유도하는 방식으로 페로브스카이트 박막이 공기 중에 노출되지 않는 특징으로 PbI_2로의 분해를 종래 방법에 비해 현격히 억제할 수 있으며, 압력 및 온도를 동시에 인가하기 때문에 높은 결정성을 갖게 된다.

[0049] 상기 압력은 101MPa ~ 200MPa 이며, 온도는 80 ~ 400℃인 것이 바람직하다.

[0050] 이렇게 제조된 고용체 박막은 할로겐화물을 단순히 혼합하여 제조한 것과는 확연히 다른 고용체이다. 기존의 할로겐화물(예로서 할로겐화물 페로브스카이트)을 단순히 혼합하여 제조한 고용체 박막은 낮은 결정성으로 인해 광조사시 상분리가 일어나는 데 반해, 본 발명의 고용체 박막은 높은 결정성을 가지고 있어 광조사시에 상분리 현상이 일어나지 않는 것이 특징이다.

[0051] 본 발명은 압력, 온도 및 시간 조절을 통해 제1표면층 및 제2표면층이 접촉된 부위에서 확산을 유도됨으로써 단일 또는 2 개 이상의 격자상수를 갖게 된다.

[0052] 단일 격자상수를 갖게 되는 경우는 압력 101MPa ~ 200MPa, 온도 80 ~ 400℃ 범위에서 비교적 높은 압력, 높은 온도를 가함으로써 많은 확산을 유도하게 되면 박막의 모든 영역에서 조성이 같은 단일 격자상수를 가질 수 있게 된다.

[0053] 특히 압력은 101MPa ~ 200MPa로 가하는 것이 바람직한데, 상기 고용체 박막 제조시 제1표면층 및 제2표면층은 고체상으로 이루어져 있고 이를 접촉하여 확산이 일어나도록 하려면 높은 압력이 필요하다. 본 발명에서는 101MPa ~ 200MPa로 압력을 가함으로써 고체상으로 이루어진 제1표면층과 제2표면층의 접촉시 확산이 잘 이루어지도록 한다. 즉, 상기 범위의 압력을 가함으로써 접촉면 근처에서만 확산이 이루어지지 않고, 접촉면과 떨어져 있는 위치까지 확산을 유도시킬 수가 있다.

[0054] 압력을 101MPa 미만으로 가하게 되면 접촉이 되어 있더라도 서로 다른 조성의 고체 막 형태인 제1표면층 및 제2표면층 사이에서 확산 유도가 잘 이루어지지 않으며, 200MPa를 초과하게 되면 압착되는 압력이 너무 커져서 기판의 변형이 일어나, 제조하고자 하는 고품질의 단일 격자 또는 2개 이상의 격자를 갖는 고용체를 제작하기가 힘들다. 고체 막 형태의 제1표면층과 제2표면층의 확산을 통한 온전한 고용체를 형성하기 위해서는 두 층의 접촉면 부근에서의 확산뿐만 아니라 접촉면에서 멀리 떨어진 각 층의 안쪽 영역에서까지 물질의 확산이 유도되어야만 하기 때문에 101 MPa이상의 높은 압력 인가가 고용체 형성에서 중요하다.

[0055] 고용체 박막의 형성은 상기와 같이 압력 및 온도범위에서 확산 유도가 잘 일어나며, 위치별로 조성을 제어할 수 있는 제어가 가능하다. 즉, 고용체 박막의 형성은 압력 101MPa ~ 200MPa, 온도 80 ~ 400℃ 범위에서 압력, 온도를 조절함으로써 확산을 제어할 수 있으며 이 경우 접촉면을 중심으로 박막의 위치별로 조성이 달라지는 조성의 기울기(gradient)가 형성될 수 있다.

[0056] 또한, 시간을 조절함으로써 확산을 제어할 수 있는 데, 확산 반응시간에 따라 고용체 형성 정도가 달라지게 된다. 확산 반응 시간이 길어지면 충분한 확산으로 인해 단일 격자 상수를 갖는 고용체의 제조가 가능하게 할 수 있으며, 반대로 확산의 충분한 시간을 가하지 않는 경우 2개 이상의 격자상수를 갖는 고용체를 형성할 수 있다. 이는 제1표면층과 제2표면층의 조성이 완벽히 하나로 혼합된 고용체가 형성되지 않고 상부와 하부의 조성 차이(조성의 기울기(gradient))가 존재하는 특수한 형태의 고용체 막의 제조가 가능함을 의미한다.

[0057] 또한, 본 발명은 반응 시간 뿐만 아니라 온도와 압력에 의해서도 이러한 고용체 형태를 제어할 수 있다. 일예로, 낮은 온도 또는 낮은 압력에서의 확산 반응은 충분한 확산이 이루어지지 않아 조성의 기울기를 갖는, 격자상수가 2개 이상인 특수한 고용체 박막을 제조할 수 있다. 본 발명에서는 압력 101MPa ~ 200MPa, 온도 80 ~ 400℃ 범위에서 압력, 온도를 조절하는 것이 바람직하다.

[0058] 단일 격자의 고용체 막은 단일 밴드갭을 갖기 때문에 태양전지나 광센서의 소자제작 시 소자의 적용 목적에 따라 요구되는 할로겐화물 막의 물성으로 중요하다.

[0059] 또한 다양한 밴드갭을 동시에 갖는 할로겐화물 고용체 막은 일반적인 용액공정으로 제조가 불가능한 특수한 막으로 본 발명의 방법으로 구현할 수 있으며 특수한 형태의 소자 제작시 요구되는 물성이 될 수 있다. 예를 들어, 특수한 형태의 태양전지 구조로서 밴드갭이 순차적으로 작아지는 형태의 막을 제작 할 경우 반도체의 전기적 밴드 구조로 생기는 내부 전기장이 전하의 수집을 용이하게 할 수 있도록 배치되기 때문에 소자의 고효율화가 가능할 수 있는 장점이 있다.

[0060] 이렇게 조성의 기울기가 형성되면 2개 이상의 격자상수를 갖게 된다.

[0061] 즉, 고용체 박막의 위치별로 접촉면을 중심으로부터 멀어질수록 서로 다른 조성물이 형성되며 이에 따라 여러 종류의 격자상수는 갖게 된다.

[0062] 접촉면에서 제1표면층과 제2표면층의 조성이 50:50 으로 혼합된 고용체가 형성될 가능성이 가장 높고 중심으로 멀어질수록 원래의 각 표면층의 조성의 비율이 높아지는 방향으로 고용체가 형성될 것이다.

[0063] 이렇게 다양한 격자상수를 갖게 됨에 따라 고용체 박막의 밴드갭을 제어 또는 조절할 수 있다.

[0064] 상기 고용체는 밴드갭을 1.0 ~ 3.0 eV 범위로 조절할 수 있다.

[0065] 반도체 결정의 밴드갭은 결정을 이루는 원소와 원소간의 간격, 주기적 배열에의 결정이 된다. 즉, 규칙적 배열(격자)을 갖는 결정 구조에 의해 결정된다고 할 수 있다. 결정은 가장 낮은 단위인 단위포(unit cell)이 규칙적으로 배열된 형태이므로 단위포(unit cell)의 크기를 말하는 격자 상수와 밴드갭은 밀접합 관계가 있다.

[0066] 격자 상수는 결정을 이루는 원자의 종류에 따라 또한 달라지기 때문에 엄밀히 말하면, 밴드갭은 결정을 구성하는 원소의 종류와 관계가 깊다.

[0067] 따라서 밴드갭을 제어하기 위한 방법으로 같은 결정 구조를 갖고 있으나 구성하는 원소가 달라 다른 격자상수를 갖는 두 물질을 혼합하여 고용체를 형성하는 방법이 있다. 예를 들어, $CH_3NH_3PbBr_3$ (methylammonium lead bromide, $MAPbBr_3$)와 $CH_3NH_3PbI_3$ (methylammonium lead iodide, $MAPbI_3$)는 모두 페로브스카이트 결정 구조를 갖는다. 하지만 $MAPbBr_3$는 $MAPbI_3$에 비해 원자 크기가 I보다 훨씬 작은 Br이 결정에 참여하고 있기 때문에 작은 격자상수를 갖게 된다. 이로 인해 밴드갭의 경우 $MAPbBr_3$의 경우 2.3 eV의 밴드갭을 갖는 반면 $MAPbI_3$의 경우 1.57 eV의 밴드갭을 갖게된다.

[0068] 하지만 할로겐화물을 단순히 혼합한 고용체의 경우 혼합 비에 따라 2.3 eV와 1.57 eV 사이의 밴드갭을 갖게할 수 있으나, 이때 형성한 고용체는 단일 격자상수만을 갖고 단일 밴드갭을 갖게 된다. 또한, 이렇게 제조된 고용체는 광조사시 쉽게 상분리가 일어난다.

[0069] 이에 반해 본 발명의 압력, 온도 및 시간 조절로 확산 유도를 통해 제조된 고용체 박막은 2 이상의 격자상수를 갖게 되고, 2.3 eV와 1.57 eV 사이의 다양한 밴드갭을 가질 수 있게 됨으로써, 다양한 밴드갭을 동시에 갖는 할로겐화물 고용체 박막의 제조가 가능하며, 광조사시에 상분리가 일어나지 않는다.

[0070] 이러한 방법으로 태양전지에 주로 사용될 수 있는 밴드갭인 1.9~2.0 eV 또는 1.7~1.8 eV로의 조절도 가능하다.

[0072] 한편, 본 발명에 이용되는 할로겐화물은 할로겐화물 페로브스카이트일 수 있는 데, 할로겐화물 페로브스카이트는 하기의 (화학식 1) 일 수 있다.

[0073] (화학식 1)

[0074] AMX_3

[0075] (화학식 1에서, A는 1가의 양이온, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다. A, M, X 각 사이트에 한 개

이상의 이온이 위치할 수 있으며 A는 주기율표에 제시된 1가 양이온 이외에 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 포함한다.)

[0076] 이러한, 예로서 할로겐화물 페로브스카이트는 $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ 또는 $(FAPbI_3)_{1-x}(FAPbBr_3)_x$ 일 수 있다. 여기에서 $FAPbI_3$는 $HC(NH_2)_2PbI_3$, formamidinium lead iodide를 말한다.

[0077] 상기 화학식 1과 같은 할로겐화물 페로브스카이트 구조는 태양전지와 같은 전자소자를 제조하기에 적합한 구조로, 실제 소자로 작동시 전하이동이 용이한 구조를 가지고 있으며, 고용체 박막 제조시 압력과 온도를 동시에 가하여도 잘 견딜 수 있는 구조이다.

[0078] 또한, 본 발명의 고용체 박막을 이용하여 태양전지, 텐덤 태양전지, 광센서 소자, LED 소자 및 광전 변환소자 등에 이용될 수 있다.

[0080] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 자세히 설명하기로 한다.

[0081] (제조예 1)

[0082] $CH_3NH_3PbBr_3$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 제작

[0083] 1.3 M 농도의 $CH_3NH_3PbBr_3$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 CH_3NH_3Br과 $PbBr_2$를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다. 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 8 ohms/cm2, Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트에서 10분 동안 처리하여 $CH_3NH_3PbBr_3$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0084] (제조예 2)

[0085] $HC(NH_2)_2PbI_3$ 할로겐화물 페로브스카이트 막 제작

[0086] 1.1 M 농도의 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $HC(NH_2)_2I$와 PbI_2를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다. 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 8 ohms/cm^2, Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0088] (실시예 1)

[0089] 압력인가 저온확산법을 이용한 $[CH_3NH_3PbBr_3]$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0090] 제조예 1의 방법으로 제작한 제1표면층과 제조예 2의 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 실시예에서 사용한 압력인가 저온확산법을 위한 장비는 2 개의 핫플레이트가 위, 아래에 위치해있으며, 아래에 위치한 plate에 적층체를 올려놓은 뒤 plate를 위로 올려서 plate 사이에 위치한 적층체에 압력을 인가하는 형태로 구성되어 있다. 또한 각 plate는 별도로 온도조절이 가능하게 되어 있다. 압력인가 저온 확산법은 도 1에 간략히 제시하였다.

[0091] 기판상에 제1표면층과 제2표면층을 제작한 후 두 면을 적층한 후 온도와 압력을 동시에 인가하여 두 표면층 사

이의 확산을 유도하여 고용체를 제작하는 방법이다.

[0092] 기존의 세라믹 소결체를 제조하기 위한 핫 프레스 방법의 경우 500도 이상의 고온에서 압력과 열을 인가하여 확산을 통해 소결을 실시하였다.

[0093] 하지만 본 발명에서는 할로겐화물의 고용체를 제조하는 방법으로 500도 이하의 저온에서 확산을 유도하여 고용체를 제조하고자 한다. 본 실시예에서는 2 개의 plate를 모두 120℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다. 이렇게 적층체에 압력과 온도를 동시에 외부요인으로 가할 경우 할로겐화물 페로브스카이트 막이 적층체를 구성하고 있는 기판의 한 쪽 면으로 전사되면서 하나의 페로브스카이트 막이 형성된다.

[0095] (실시예 2)

[0096] 압력인가 저온확산법을 이용한 $[CH_3NH_3PbBr_3]$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0097] 제조예 1의 방법으로 제작한 제1표면층과 제조예 2의 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 실시예에서는 2 개의 plate를 모두 150 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0099] (실시예 3)

[0100] 압력인가 저온확산법을 이용한 $[CH_3NH_3PbBr_3]$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0101] 제조예 1의 방법으로 제작한 제1표면층과 제조예 2의 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 실시예에서는 2 개의 plate를 모두 180 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0103] (실시예 4)

[0104] 압력인가 저온확산법을 이용한 $[CH_3NH_3PbBr_3]$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0105] 제조예 1의 방법으로 제작한 제1표면층과 제조예 2의 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 실시예에서는 2 개의 plate를 모두 210 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0107] 도 2는 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에서 제작한 페로브스카이트 고용체 막을 자외선-가시광선 분광기를 이용하여 흡수도를 측정한 결과이다.

[0108] 도 3은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에서 제작한 페로브스카이트 고용체 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다. 도 3의 결과는 페로브스카이트 결정구조를 pseudo-cubic 구조로 인덱싱 하였을 경우 (001) 면을 나타내는 픽을 나타낸 것이다.

[0109] 도 2, 도 3의 결과는 압력인가 저온확산법이 온도에 따라 확산의 정도가 제어되어 최종적으로 얻어지는 고용체의 형태가 달라짐을 보여준다.

[0110] 실시예 1의 경우 120 ℃에서 $CH_3NH_3PbBr_3$ 제1표면층과 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 제2표면층을 적층하여 압력인가 저온 확산 공정을 실시한 경우이다. 도 2에서 실시예 1의 흡수 스펙트럼을 보면 800nm 파장영역에서부터 단파장 영역으로 완만하게 흡수가 증가하는 거동을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 단일 밴드갭을 갖는 페로브스카이트 할로겐화물에서 볼 수 있는 밴드간 광 흡수에 해당하는 파장영역에서의 가파른 흡수도 증가 거동과는 큰 차이를 보인다. 이는 단일 격자상수를 갖는 고용체가 형성되지 않고 다양한 격자상수를 갖는 고용체의 집합체가 형성되었을 가능성을 의미한다. 이는 도 3의 실시예 1로 얻은 페로브스카이트 막의 (001)면에 해당하는 X선 회절 픽을 보면 더 정확히 알 수 있다. 압력인가 저온 확산법을 적용하기 전의 제조예 1의 $CH_3NH_3PbBr_3$ 제1표면층과 제조예 2의 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 제2표면층의 X선 회절 결과를 가장 아래에 나타내었다. 격자상수가 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 제2표면층보다 작은

$CH_3NH_3PbBr_3$ 제1표면층의 경우 더 큰 2Θ 값에서 (001)면에 해당하는 픽이 나타남을 알 수 있다. 또한 각 픽들은 단일 픽으로 나타남을 볼 수 있고 이는 단일 격자상수를 갖는 페로브스카이트 결정상으로 구성되어 있음을 의미한다. 반면에 실시예 1의 경우 단일 (001)면에 해당하는 픽이 나타나지 않고 2개 이상의 픽으로 구성된 형태로 나타남을 알 수 있다. 이는 120도에서 제1표면층과 제2표면층의 압력인가 저온 확산 공정 시 완벽한 단일 고용체가 형성되지 않고 다중 고용체가 형성되었음을 의미한다.

[0111] 또한 제1표면층과 제2표면층의 조성의 차이로 인해 실시예 1에서 제조된 고용체 막의 경우 조성의 기울기(gradient)가 형성된 것이라고 볼 수 있다. 페로브스카이트 할로겐화물의 경우 조성의 기울기를 갖는 박막의 제조가 아주 어렵다고 알려져 있다. 따라서 본 발명에서의 실시예 1과 같은 압력인가 저온확산법과 같은 방법으로 조성 기울기를 갖는 페로브스카이트 할로겐화물을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0112] 도 2를 보면, 실시예2, 실시예3, 실시예4에서 제조한 할로겐화물 페로브스카이트 고용체 막의 흡광 스펙트럼 또한 제시되어있다. 이는 압력인가 저온 확산 공정 적용시 온도를 150도, 180도, 210도로 증가시킨 결과이다. 이를 보면 온도가 증가할수록 흡광 스펙트럼의 경사가 급격히 커짐을 알 수 있다. 이는 온도가 제1표면층과 제2표면층의 확산에 영향을 주고 단일 격자상수를 갖는 단일 고용체 형성에 영향을 주는 것을 의미한다. 이는 도 3의 (001)면에 해당하는 X-선 회절 픽의 거동에서도 알 수 있다. 이를 보면 온도가 낮은 영역에서는 다중 픽으로 인해 넓은 픽 형태를 보이나 온도가 증가할수록 단일 픽의 형태가 나타남을 알 수 있다. 180도 이상의 온도에서는 단일 픽으로 (001)면의 X-선 회절 픽이 관찰되었다. 다시 말해, 본 발명의 압력인가 저온확산 방법을 적용하여 다중 고용체를 갖는 페로브스카이트 할로겐화물의 제작뿐만 아니라 단일 고용체를 갖는 페로브스카이트 할로겐화물 막의 제조도 가능함을 알 수 있다. 압력인가 저온확산 방법에서의 실험 변수는 온도뿐만 아니라 압력 및 시간이 있으며 이들 변수의 제어를 통하여 다양한 고용체 형태를 제조 할 수 있음은 물론이다.

[0114] (비교예 1)

[0115] 압력인가 저온확산법을 이용한 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0116] 제조예 1의 방법으로 제작한 제1표면층과 제조예 1의 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 비교예에서는 2 개의 plate를 모두 210 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0118] (비교예 2)

[0119] 압력인가 저온확산법을 이용한 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0120] 제조예 2의 방법으로 제작한 제1표면층과 제조예 2의 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 비교예에서는 2 개의 plate를 모두 210 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0122] (실시예 5)

[0123] 압력인가 저온확산법을 이용한 $[CH_3NH_3PbBr_3]$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0124] 제조예 1의 방법으로 제작한 제1표면층과 1.0 M 농도의 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 용액을 이용하여 제조예 2와 동일한 방법으로 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 실시예에서는 2 개의 plate를 모두 210 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0126] (실시예 6)

[0127] 압력인가 저온확산법을 이용한 $[CH_3NH_3PbBr_3]$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]$ 페로브스카이트 고용체 막 형성

[0128] 제조예 1과 동일한 방법으로 0.8 M 농도의 $CH_3NH_3PbBr_3$ 용액을 제조하고 이를 동일한 유리 기판에 동일한 방법으로 도포하여 제작한 제1표면층과 제조예 2와 동일한 방법으로 1.4 M 농도의 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 용액을 제조하고 이를 동일한 유리 기판에 동일한 방법으로 도포하여 제작한 제2표면층을 서로 접하도록 적층하고 실시예 1에서 적용한 방법과 동일한 방법으로 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 본 실시예에서는 2 개의 plate를 모두 210 ℃로 가열시키고 동시에 110 Mpa의 압력을 10분간 가하였다.

[0129] 도 4는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 5, 실시예 6에서 제작한 페로브스카이트 막을 촬영한 사진이다.

[0130] 도 5는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 5, 실시예 6에서 제작한 페로브스카이트 막을 자외선-가시광선 분광기를 이용하여 흡수도를 측정한 결과이다.

[0131] 도 6은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 5, 실시예 6에서 제작한 페로브스카이트 막을 X선 회절 분석기로 분석한 결과이다.

[0132] 비교예 1의 경우 $CH_3NH_3PbBr_3$ 동일 막을 제1표면층과 제2표면층으로 적층하여 압력인가 저온확산법을 적용하였다. 도 4에서 볼 수 있듯이, 2.3 eV의 밴드갭을 갖는 이 조성의 경우 노란색의 색상을 보임을 알 수 있었으며 압력인가 저온확산 공정후 색의 변화가 없음을 알 수 있다.

[0133] 비교예 2의 경우도 마찬가지로 $HC(NH_2)_2PbI_3$ 동일 막을 제1표면층과 제2표면층으로 적층하여 압력인가 저온확산법을 적용한 경우로 밴드갭이 1.47 eV로 가시광영역의 빛을 모두 흡수하므로 검은색의 막이 형성되며 압력인가 저온확산법을 적용한 후에도 검은색을 유지함을 알 수 있다. 이는 도 5의 흡광 스펙트럼에서도 해당 밴드갭의 파장에서 흡수가 일어남을 볼 수 있고, 도 6의 X-선 회절 결과에서도 압력인가 저온확산공정 실시 후에도 도 3에서 나타내었던 제조예 1, 제조예 2의 박막과 동일한 2Θ값을 갖고 있음을 알 수 있다.

[0134] 그러나, 실시예 5와 실시예 6의 경우, 비교예 1과 비교예 2와는 달리 압력인가 저온확산법을 적용시에 제1표면층과 제2표면층의 조성을 달리 할 경우 격자상수가 제1표면층과 제2표면층과 상이한 신규 고용체 형태가 나타나며, 각 층의 두께를 달리할 경우 고용체의 격자상수 및 밴드갭이 제어됨을 도 4, 5, 6에서 알 수 있다.

[0135] 즉, 제1표면층과 제2표면층의 물질을 다른 물질로 하여 접촉하는 경우, 확산이 이루어져 제1표면층과 제2표면층의 물질과는 다른 신규한 고용체가 제조됨을 알 수 있다.

[0136] 또한, 제1표면층의 할로겐화물 양과 제2표면층의 할로겐화물의 양에 따라 고용체 조성이 결정되고 이에 따라 격자상수 및 밴드갭이 결정됨을 의미한다.

[0137] 따라서 본 발명의 압력인가 저온확산 공정을 통하여 제1표면층과 제2표면층의 조성 및 두께를 제어하여 원하는 밴드갭을 갖는 고용체를 설계 제작할 수 있으며 1차 저온확산 공정 적용 후 전사된 막에 2차 저온 확산 공정을 실시하여 또한 새로운 고용체를 제작할 수 있으며 최종 고용체의 두께를 제어할 수 있음은 물론이다.

[0138] (비교예 3)

[0139] $[HC(NH_2)_2PbI_3]_{0.3}$-$[CH_3NH_3PbBr_3]_{0.7}$ 할로겐화물 페로브스카이트 고용체 막 제작

[0140] 1.4 M 농도의 $[HC(NH_2)_2PbI_3]_{0.3}$-$[CH_3NH_3PbBr_3]_{0.7}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $HC(NH_2)_2I$와 PbI_2를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 CH_3NH_3Br와 $PbBr_2$를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다. 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 8 ohms/cm^2, Pilkington, 이하 FTO 기판)을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판에 제조한 용액을 기판 상의 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트에서 10분 동안 처리하여 $[HC(NH_2)_2PbI_3]_{0.3}$-$[CH_3NH_3PbBr_3]_{0.7}$ 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0142] (실시예 7)

[0143] 압력인가 저온확산법을 이용한 페로브스카이트 고용체 막의 광안정성 평가

[0144] 본 실시예에서는 기존의 용액도포법을 이용해 제작한 페로브스카이트 막과 압력인가 저온확산법을 이용하여 제작한 페로브스카이트 고용체 막의 광안정성 평가를 진행하였다. 제작한 막을 인공태양 스펙트럼 AM 1.5G 광 조사 조건에 10분간 노출시킨 전후의 색상 변화 및 흡광스펙트럼을 측정하여 광안정성 평가를 실시하였다. 페로브스카이트 할로겐화물 고용체의 경우 광에 노출 되었을 경우 흡광 스펙트럼이 변하는 현상이 보고되고 있다. 이는 두 개 이상의 페로브스카이트로부터 단일 고용체가 형성될 수 있으나 광 조사 시 다시 원래의 두 페로브스카이트 상으로 분리되는 상분리 현상에 의한 것으로 알려져 있다. 따라서 광 조사 전후의 색상 변화 및 광흡수 스펙트럼의 변화 여부로 상 분리 현상의 발생 유무를 관찰하였다.

[0145] 도 7은 비교예 3에서 제작한 용액도포법을 이용한 페로브스카이트 막과 실시예 5에서 제작한 압력인가 저온확산법을 이용한 페로브스카이트 고용체 막이 AM 1.5G 광 조사 조건에 10분간 노출되기 전과 후의 상태를 관찰한 사진이다.

[0146] 도 8은 비교예 3에서 제작한 용액도포법을 이용한 페로브스카이트 막의 AM 1.5G 광 조사 조건에 10분간 노출되기 전과 후의 상태를 자외선-가시광선 분광기의 흡수도를 측정한 결과이다.

[0147] 도 9는 실시예 5에서 제작한 압력인가 저온확산법을 이용한 페로브스카이트 막의 AM 1.5G 광 조사 조건에 10분간 노출되기 전과 후의 상태를 자외선-가시광선 분광기의 흡수도를 측정한 결과이다.

[0148] 도 7의 결과를 보면 일반적인 용액도포법을 이용하여 고용체를 제작한 경우 광이 조사된 부분의 색이 변하는 현상이 관찰되나 실시예 5에서 제조한 고용체 막의 경우 광이 조사된 부분과 마스크로 가려진 부분의 색의 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 광조사 전후의 광흡수 스펙트럼 결과를 나타낸 도 8과 도9의 결과에서도 알 수 있다. 비교예 3에서 제조한 고용체의 경우 광 조사후 광흡수 스펙트럼이 확연히 변화함을 알 수있다. 특히 광흡수 스펙트럼의 기울기가 완만하게 바뀌는 현상은 단일 고용체를 형성하지 못하고 상이 분리되고 있다는 것을 의미한다. 하지만 실시예 5에서 제조한 고용체 막의 경우 도 9에서 나타내었듯 광 조사 전후의 광흡수 스펙트럼의 변화가 거의 나타나지 않음을 볼 수 있고, 이는 광 조사에 따른 상분리 현상이 일어나지 않았음을 의미한다.

[0149] 페로브스카이트 할로겐화물 고용체의 상분리 현상은 심각한 문제로 특히 밴드갭이 2.0 eV나 1.74 eV의 고용체의 경우 기존의 결정질 실리콘 태양전지나 박막형 태양전지와 접목한 텐덤 형태의 태양전지를 제작되기 위한 최적의 밴드갭 조성으로 받아들여지고 있으나 태양광에 의한 상분리는 이들의 활용을 제한하고 있다. 따라서 본 발명의 압력인가 저온확산 방법을 적용한 상이 안정화된 고용체는 이들의 활용이 가능할 수 있도록 하는 소재로 기대된다. 또한 색상을 갖는 고용체의 경우 건물일체형 태양전지로의 활용이 가능할 것으로 기대된다.

[0151] (제조예 3)

[0152] 다공성 TiO_2 박막 기판 제조

[0153] 1 x 1 inch 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 8 ohms/cm^2, Pilkington, 이하 FTO 기판)의 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거하였다. 에칭한 기판을 계면활성제, 에탄올을 이용하여 세척하였다.

[0154] 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.

[0155] ㈜ 쉐어켐에서 구입한 TiO_2 분말 페이스트(SC-HT040)에 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 열처리하여 다공성 TiO_2 박막(다공성 전자전달체)을 제조하였다. 이때, 다공성 TiO_2 박막(다공성 전자전달체)의 두께는 100nm이었다.

[0157] (실시예 8)

[0158] 압력인가 저온확산법을 이용한 태양전지 제작

[0159] 제조예 3에서 제작한 다공성 TiO_2 막 위에 실시예 5의 방법과 동일하게 고용체 막을 형성하였다. 제작한 막의 회전 중심에 90 g/L 농도의 Spiro-MeOTAD 용액(클로로벤젠에 농도에 맞게 Spiro-MeOTAD를 용해시켜서 제작한다.)을 일괄 도포(주입)하고, 2000 rpm으로 34초간 스핀 코팅을 진행하였다. 제작한 막에 마스킹을 한 뒤 진공증착기(진공도가 5 $\times 10^{-6}$ torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[0161] (실시예 9)

[0162] 압력인가 저온확산법을 이용한 태양전지 제작

[0163] 실시예 6의 방법으로 제조한 고용체 막을 광흡수 층으로 이용하여 실시예 8과 동일한 방법으로 태양전지를 제작하였다.

[0164] 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였으며, 표준시험조건인 1,000 W/㎡의 일조 강도 및 25℃의 항온 조건으로 측정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

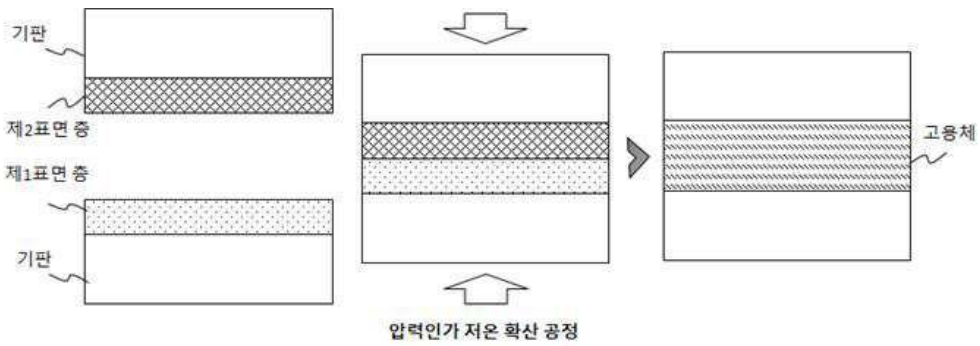
[0165]

	단락전류 밀도 (J_{sc}, mA/㎠)	개방 전압 (V_{oc}, V)	성능지수 (FF, %)	변환 효율 (η, %)
실시예 8	11.2	1.28	72	10.3
실시예 9	17.8	1.20	75	16.0

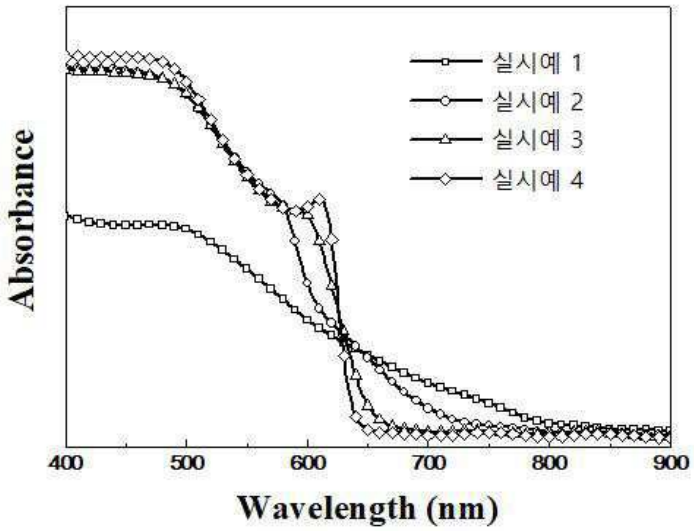
[0167] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

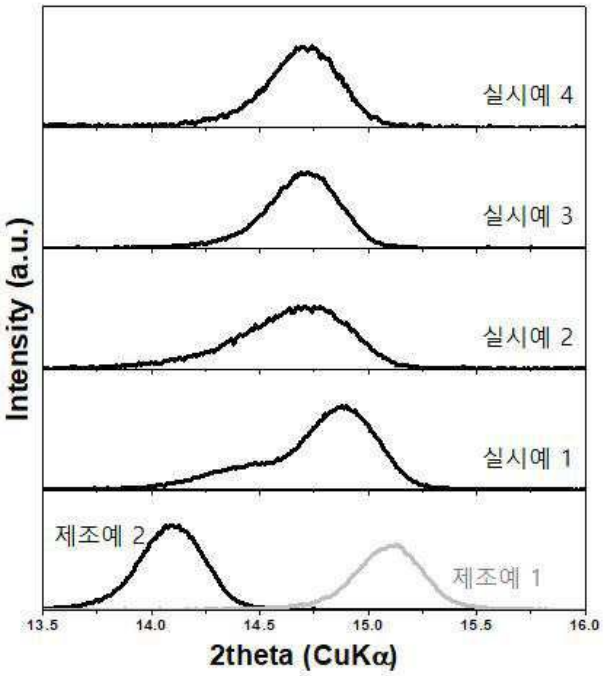
도면1



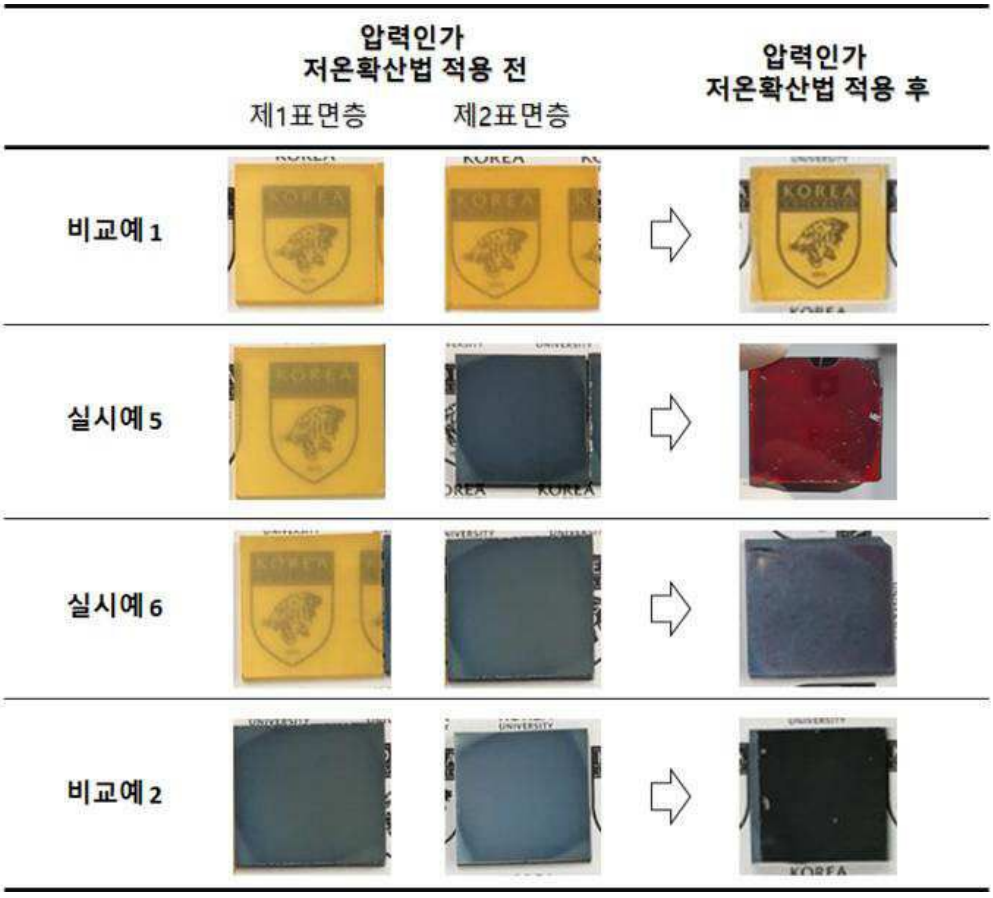
도면2


실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
Absorbance
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)

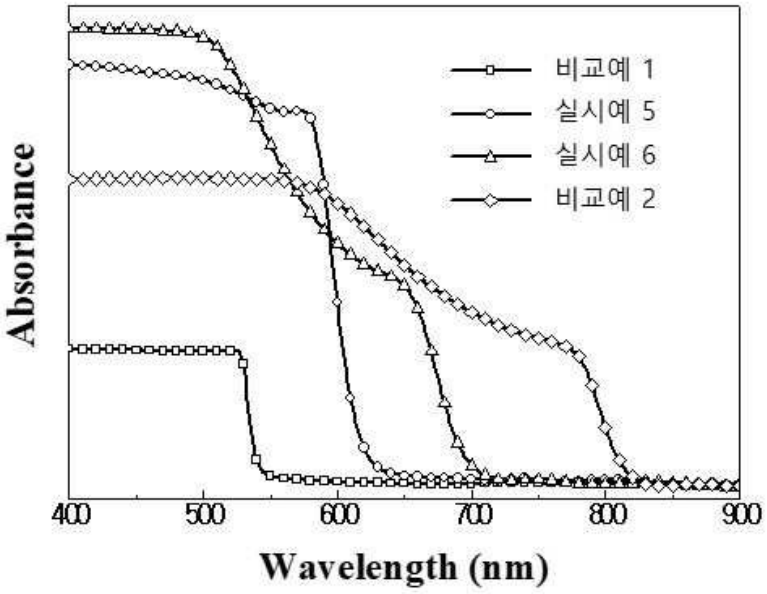
도면3


실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
제조예 2
제조예 1
Intensity (a.u.)
13.5
14.0
14.5
15.0
15.5
16.0
2theta (CuKα)

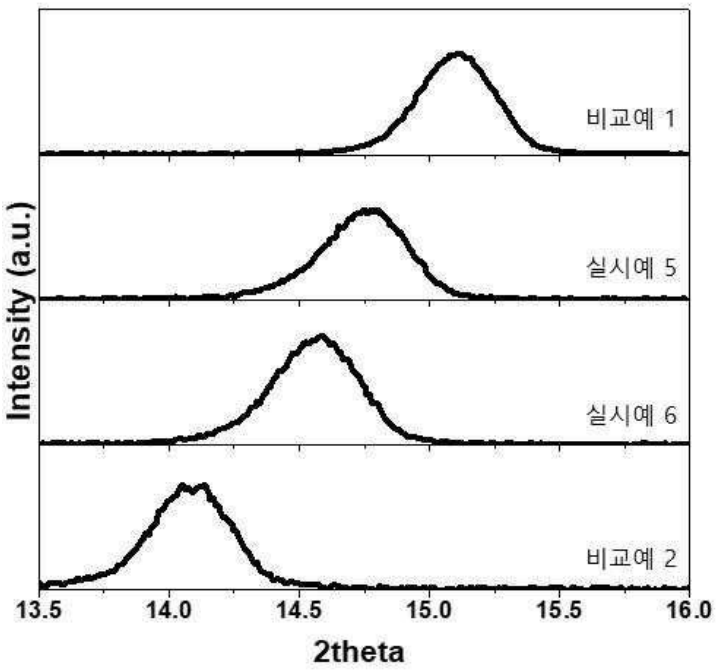
도면4


압력인가
저온확산법 적용 전
제1표면층
제2표면층
압력인가
저온확산법 적용 후
비교예 1
실시예 5
실시예 6
비교예 2

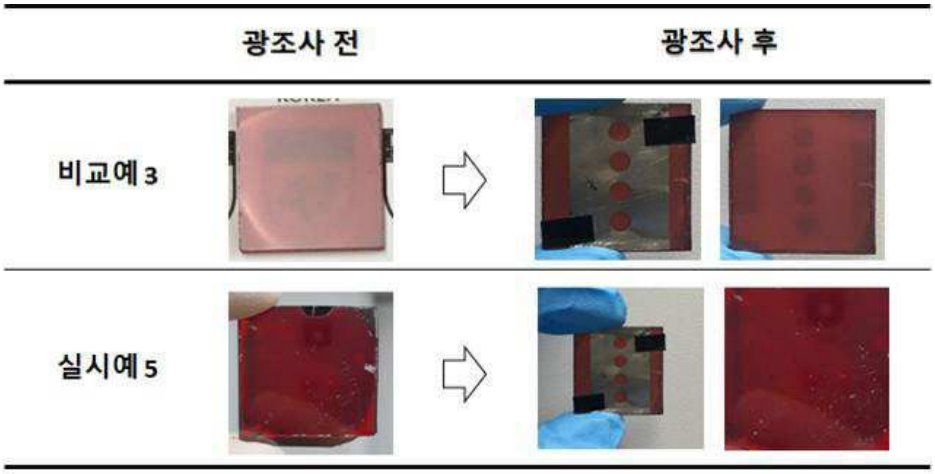
도면5


비교예 1
실시예 5
실시예 6
비교예 2
Absorbance
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)

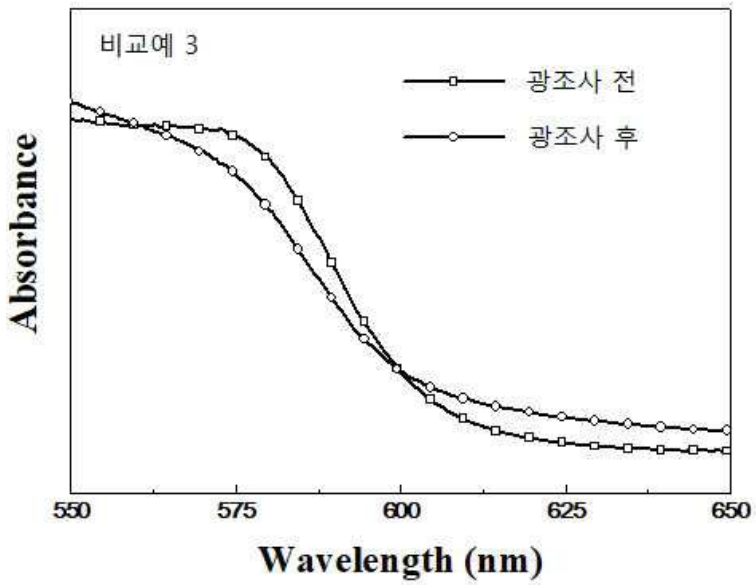
도면6


비교예 1
실시예 5
실시예 6
비교예 2
Intensity (a.u.)
13.5
14.0
14.5
15.0
15.5
16.0
2theta

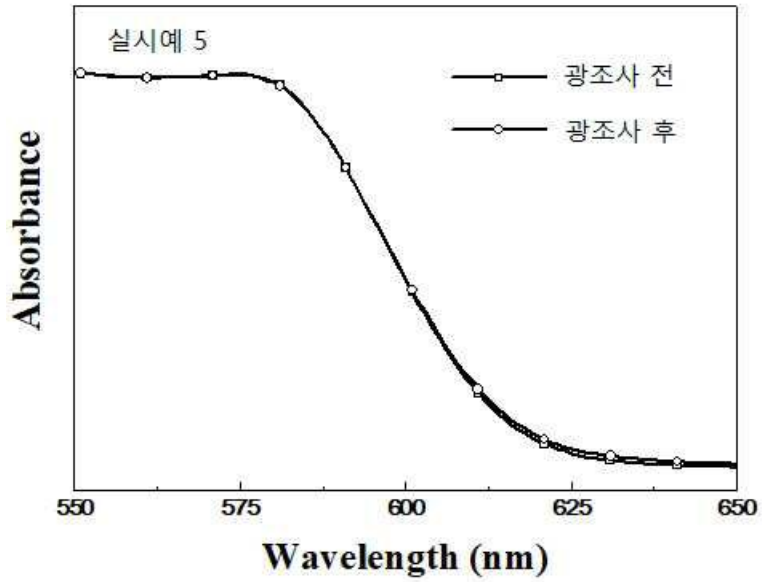
도면7


광조사 전
광조사 후
비교예 3
실시예 5

도면8


비교예 3
광조사 전
광조사 후
Absorbance
550
575
600
625
650
Wavelength (nm)

도면9


실시예 5
광조사 전
광조사 후
Absorbance
550
575
600
625
650
Wavelength (nm)