

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0163700
(43) 공개일자 2023년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/10 (2023.02)

H10K 30/30 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0063311

(22) 출원일자 2022년05월24일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

경북대학교 산학협력단

대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)

(72) 발명자

김동희

서울시 서초구 새정길 25

노준홍

서울특별시 서초구 신반포로 270

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 9 항

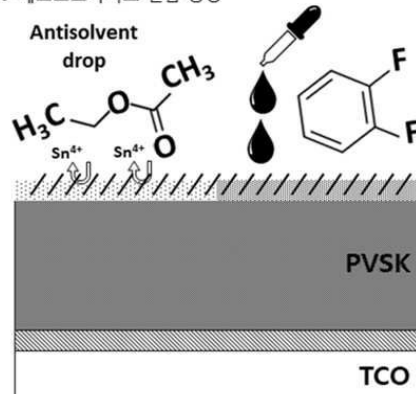
(54) 발명의 명칭 페로브스카이트층을 제조하는 방법, 광전 변환 소자 및 태양 전지

(57) 요약

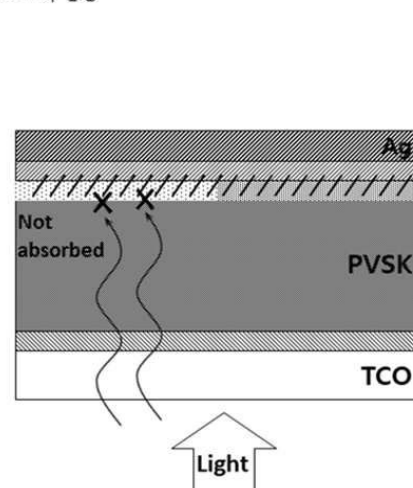
기관 상에 ABX_3 (이 때 A는 1개 이상의 유기 양이온 또는 무기 양이온, B는 Sn을 적어도 포함하고, X는 할로젠이다)를 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 방법으로서, 상기 기관 상에 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하고, 상기 페로브스카이트 전구체 함유 막에 불소계 반응매 단독; 또는 상기 불소계 반응매와 비 불소계 반응매의 혼합물을 적하하고 어닐링하는 단계를 포함하는 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법, 광전 변환 소자 및 태양 전지가 제공된다.

대표도 - 도2

● 페로브스카이트 필름 형성



● 소자 형성



(72) 발명자

이상욱

대구광역시 북구 복현로 50, 205동 702호

이혜민

서울시 성동구 무학봉길 49

강석범

서울시 광진구 능동로 28길 23-3

김지동

경기도 안성시 공도읍 벚꽃길 36(태산아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 ABX_3 (이 때 A는 1개 이상의 유기 양이온 또는 무기 양이온, B는 Sn을 적어도 포함하고, X는 할로젠이다)를 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 방법으로서,

상기 기관 상에 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하고,

상기 페로브스카이트 전구체 함유 막에 불소계 반 용매 단독; 또는 상기 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물을 적하하고 어닐링하는 단계를 포함하는 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불소계 반 용매는 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,3,5-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠 중 1종 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비 불소계 반 용매는 에스테르류, 에테르류, 비할로겐화 방향족 탄화수소류, 할로겐화 방향족 탄화수소류(이 때, 할로젠은 불소를 제외함) 중 1종 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 비 불소계 반 용매는 에틸 아세테이트, 디에틸 에테르, 클로로벤젠, 톨루엔 중 1종 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합물 중 상기 불소계 반 용매 : 상기 비 불소계 반 용매의 중량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1인 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 ABX_3 은 $APb_ySn_{1-y}X_3$ ($0 < y < 1$, y는 실수)인 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 ABX_3 은 $APb_ySn_{1-y}I_xF_{3-x}$ ($0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수), $APb_ySn_{1-y}I_xCl_{3-x}$ ($0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수) 또는 $APb_ySn_{1-y}I_xBr_{3-x}$ ($0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수)인 것인, 페로브스카이트층을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항의 방법으로 제조된 페로브스카이트층을 포함하는 광전 변환 소자.

청구항 9

제1항 내지 제7항의 방법으로 제조된 페로브스카이트층을 포함하는 태양 전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 페로브스카이트층을 제조하는 방법, 광전 변환 소자 및 태양 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] ABX_3 구조의 페로브스카이트는 저가의 용액 공정과 전 파장대에서 우수한 흡광 계수, 긴 확산 거리 특성을 지니고 있어 태양 전지, LED, 광 검출기 등 광 소자로 다방면에서 연구되고 있다. 또한 ABX_3 의 조성의 변화로 간단하게 밴드 갭 조절이 가능하여 다양한 밴드 갭의 페로브스카이트가 연구되고 있다. 이 중에서 저 밴드 갭은 태양 전지에서 이론적으로 가장 높은 효율을 가지며, 이미지 센서 분야에서 사물 인식, 거리 정보 인식 기능이 연구되면서 근적외선 센서의 필요성이 증가하여 이에 해당하는 저 밴드 갭 소재 연구가 진행 중이다. 또한 용액 공정이 가능하며 밴드 갭 조절이 용이한 페로브스카이트 특성을 극대화할 수 있는 탠덤 소자 제작에 대한 연구가 진행 중이며 이때 적외선 영역 흡광 계수가 낮은 실리콘이 아닌 저 밴드 갭 페로브스카이트를 소자에 적용한 all-페로브스카이트 소자 연구가 새롭게 연구되고 있다.

[0004] 기존 저 밴드 갭 페로브스카이트 소자 제작에 있어서, 저 밴드 갭 페로브스카이트 전구체는 B site에 추가 되는 Pb 대신 Sn을 첨가하여 밴드 갭을 낮춘다. 하지만 Sn^{2+} 이온이 포함된 페로브스카이트 소재는 Sn^{2+} 이온이 Sn^{4+} 이온으로 쉽게 산화되는 특징이 있어 전구체 상태에서부터 산화로 인한 결함이 형성되어 페로브스카이트 필름 및 소자의 주된 성능을 저하시킨다. Sn^{2+} 이온 산화 문제를 해결하기 위해 현재 전구체에 Sn metal powder, SnF_2 와 같은 환원제를 첨가하여 Sn^{2+} 이온의 산화를 억제하는 연구가 진행되고 있다. 하지만 전구체 단계에서 환원제를 첨가하는 방법은 페로브스카이트 필름 내 결함을 제어하기에 완전하지 않다는 문제가 있다.

[0005] 그러므로 전구체뿐만 아니라 필름 형성 시 Sn^{2+} 이온 산화를 억제할 수 있는 공정 개발이 필요하며 이러한 산화 문제를 해결할 경우 페로브스카이트의 결함을 감소시키며 흡광 특성을 향상시켜, 소자로 제작하는 경우 성능이 향상되는 결과를 얻을 수 있다.

[0006] 본 발명과 관련한 배경 기술은 일본공개특허공보 JPWO2019-139153호 등에 개시되어 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 ABX_3 구조의 페로브스카이트층 형성 과정에서 Sn^{2+} 이온의 산화를 억제하여 고 흡광 특성의 페로브스카이트층을 제조하는 방법, 이로부터 제조된 페로브스카이트층을 포함하는 광전 변환 소자 및 태양 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 관점은 페로브스카이트층을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0011] 1. 페로브스카이트층을 제조하는 방법은 기판 상에 ABX_3 (이 때 A는 1개 이상의 유기 양이온 또는 무기 양이온, B는 Sn을 적어도 포함하고, X는 할로젠이다)를 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 방법으로서, 상기 기판 상에 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하고, 상기 페로브스카이트 전구체 함유 막에 불소계 반 용매(antisolvent) 단독; 또는 상기 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물을 적하하고 어닐링하는 단계를 포함한다.
- [0012] 2.1에서, 상기 불소계 반 용매는 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,3,5-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0013] 3.1-2에서, 상기 비 불소계 반 용매는 에스테르류, 에테르류, 비할로젠화 방향족 탄화수소류, 할로젠화 방향족 탄화수소류(이 때, 할로젠은 불소를 제외함) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 4.1-3에서, 상기 비 불소계 반 용매는 에틸 아세테이트, 디에틸 에테르, 클로로벤젠, 톨루엔 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 5.1-4에서, 상기 혼합물 중 상기 불소계 반 용매 : 상기 비 불소계 반 용매의 중량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1일 수 있다.
- [0016] 6.1-5에서, 상기 ABX_3 은 $APb_ySn_{1-y}X_3$ ($0 < y < 1$, y는 실수)일 수 있다.
- [0017] 7.1-6에서, 상기 ABX_3 은 $APb_ySn_{1-y}I_xF_{3-x}$ ($0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수), $APb_ySn_{1-y}I_xCl_{3-x}$ ($0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수) 또는 $APb_ySn_{1-y}I_xBr_{3-x}$ ($0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수)일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 관점은 광전 변환 소자에 관한 것이다.
- [0019] 광전 변환 소자는 본 발명의 페로브스카이트층을 제조하는 방법에 의해 형성된 페로브스카이트층을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 관점은 태양 전지에 관한 것이다.
- [0021] 태양 전지는 본 발명의 광전 변환 소자를 구비한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 ABX_3 구조의 페로브스카이트층 형성 과정에서 Sn^{2+} 이온의 산화를 억제하여 고 흡광 특성의 페로브스카이트층을 제조하는 방법, 이로부터 제조된 페로브스카이트층을 포함하는 광전 변환 소자 및 태양 전지를 제공하였다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 Sn이 포함된 페로브스카이트층의 Sn^{2+} 이온의 산화를 보여주는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 방법에 따라 제조된 페로브스카이트층을 소자로 만들었을 때의 효과를 보여주는 모식도이다.
- 도 3은 실시예와 비교예에서 반 용매를 달리하였을 때, 전압에 따른 전류 밀도를 보여주는 결과이다.
- 도 4는 실시예와 비교예에서 반 용매를 달리하였을 때, 파장에 따른 외부 양자 효율(EQE) 및 외부 양자 효율의 integrated J_{sc} 를 보여주는 결과이다.
- 도 5는 실시예와 비교예에서 반 용매를 달리하였을 때, 제조된 페로브스카이트층의 X-레이 회절 패턴(a) 및 파장에 따른 흡광도(b)를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예와 비교예에서 반 용매를 달리하였을 때, 전압에 따른 전류 밀도를 보여주는 결과(a) 및 광 강도에 따른 개 회로 전압(open circuit voltage, V_{oc})(b)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0027] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0028] Sn은 페로브스카이트층 내에 적용시 Pb 등의 다른 원소에 비하여 밴드갭을 낮추는 효과를 제공한다. 이에 저 밴드갭을 목적으로 페로브스카이트층에 Sn을 포함시키는 것이 고려되고 있다. 그런데, 도 1을 참조하면, Sn 특히 Sn이 Sn^{2+} 이온으로 함유된 페로브스카이트 층은 Sn^{4+} 이온으로 쉽게 산화될 수 있다. Sn^{4+} 이온은 Sn^{2+} 이온에 비하여 페로브스카이트층의 광 흡수 효과를 제대로 구현할 수 없다. 종래, Sn을 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 과정 중에 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하는 과정에서 페로브스카이트 전구체 이외에 Sn 금속 분말 또는 SnF_2 와 같은 환원제를 첨가하여 Sn^{2+} 이온의 산화를 억제하는 방법이 고려되고 있다. 그러나, 이 방법은 페로브스카이트층 내의 Sn^{2+} 이온의 산화를 제어하는 데에 충분하지 않았다.
- [0029] 본 발명은 ABX_3 (이 때 A는 1개 이상의 유기 양이온 또는 무기 양이온, B는 Sn을 적어도 포함하고, X는 할로젠이다)를 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 방법에 있어서, 페로브스카이트층을 제조하는 과정 중 사용되는 반 용매(antisolvent) 중에서도 불소계 반 용매를 필수적으로 사용함으로써 최종 제조된 페로브스카이트층 내에 함유된 Sn의 산화를 억제하여 페로브스카이트층을 광전 변환 소자에 적용시 소자의 성능을 현저하게 개선할 수 있음을 확인하였다.
- [0030] 본 발명은 기판 상에 ABX_3 (이 때 A는 1개 이상의 유기 양이온 또는 무기 양이온, B는 Sn을 적어도 포함하고, X는 할로젠이다)를 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 방법으로서, 상기 기판 상에 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하고, 상기 페로브스카이트 전구체 함유 막에 불소계 반 용매 단독; 또는 상기 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물을 적하하고 어닐링하는 단계를 포함한다.
- [0031] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0032] 본 발명은 ABX_3 (이 때 A는 1개 이상의 유기 양이온 또는 무기 양이온, B는 Sn을 적어도 포함하고, X는 할로젠이다)를 함유하는 페로브스카이트층을 제조하는 방법이다. ABX_3 은 A-B-X_3 으로 나타내었을 때 체심에 금속 B, 각 정점에 양이온 A, 면심에 할로젠 X가 배치되는 입방정계의 구조를 갖는다.
- [0033] ABX_3 에서, A는 유기 양이온, 무기 양이온 또는 유기 양이온과 무기 양이온의 조합이다. 이때, ABX_3 에서, 유기 양이온은 1종 이상, 무기 양이온은 1종 이상이 포함될 수 있다. 예를 들면, A는 알칼리 금속 양이온 또는 유기 아민 양이온(암모늄 양이온)이 될 수 있고, 바람직하게는 유기 아민 양이온이 될 수 있다.
- [0034] 알칼리 금속 양이온은 세슘 양이온이 될 수 있다.
- [0035] 유기 아민 양이온은 예를 들면 1급, 2급, 3급 또는 4급 유기 암모늄 양이온이 될 수 있고, 질소를 함유하는 헤테로 고리 또는 탄소 고리를 가질 수도 있다. 구체적으로, 유기 아민 양이온은 메틸암모늄(MA), 에틸렌디아민, 2-페닐에틸암모늄, 4-플루오로페닐에틸암모늄 등을 포함하는 페닐에틸암모늄, 벤질암모늄, 4-플루오로아닐린, 4-플루오로벤질암모늄 등을 포함하는 암모늄계 양이온, 피리디늄, 포름아미디늄(FA) 등의 아미디늄계 양이온 등이 될 수 있다. 바람직하게는, 흡수 파장 폭이 넓은 점에서 A로는 메틸암모늄(MA) 등의 암모늄계 양이온, 포름아미디늄(FA) 등의 아미디늄계 양이온 중 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0036] ABX_3 에서, B는 Sn, 바람직하게는 Sn^{2+} 를 적어도 함유한다. B는 Sn 이외에 1종 이상의 금속을 더 함유할 수 있다. 바람직하게는 B는 Pb, 예를 들면 Pb^{2+} 를 함유하며, Pb는 본 발명에서의 효과를 제공하는데 타 금속보다 용이할 수 있다.
- [0037] 일 구체예에서, ABX_3 은 $\text{APb}_y\text{Sn}_{1-y}\text{X}_3$ (A는 상기에서 정의된 바와 동일함, $0 \leq y < 1$, 바람직하게는 $0 < y < 1$, y는 실수)으로 표시될 수 있다. 더 바람직하게는 y는 0.2 내지 0.8이 될 수 있다. 가장 바람직하게는 y는 0.4 내지 0.5가

될 수 있다. 이 경우, ABX_3 에서, Sn이 Pb 대비 과량 또는 비슷한 양으로 함유되어 본 발명의 효과 구현이 더 용이할 수 있다.

[0038] ABX_3 에서, X는 할로젠으로서 F, Cl, Br 또는 I가 될 수 있다. 바람직하게는, X는 I가 될 수 있다. 일 구체예에서, ABX_3 은 ABl_xF_{3-x} , ABl_xCl_{3-x} 또는 ABl_xBr_{3-x} (이때, $0 < x \leq 3$, x는 실수 또는 정수)일 수 있다.

[0039] 일 구체예에서, ABX_3 은 $APb_ySn_{1-y}I_xF_{3-x}$ (A는 상기에서 정의한 바와 동일, $0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수 또는 정수), $APb_ySn_{1-y}I_xCl_{3-x}$ (A는 상기에서 정의한 바와 동일, $0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수 또는 정수) 또는 $APb_ySn_{1-y}I_xBr_{3-x}$ (A는 상기에서 정의한 바와 동일, $0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y는 각각 실수 또는 정수)가 될 수 있다. 더 바람직하게는 y는 0.2 내지 0.8이 될 수 있다. 가장 바람직하게는 y는 0.4 내지 0.5가 될 수 있다. 이 경우, Sn이 Pb 대비 과량 또는 비슷한 양으로 함유되어 본 발명의 효과 구현이 더 용이할 수 있다.

[0040] 가장 바람직하게는 ABX_3 은 $A^1_zA^2_{1-z}Pb_ySn_{1-y}I_xF_{3-x}$ (A^1 은 암모늄계 양이온, A^2 는 아미디늄계 양이온, $0 < z < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y, z는 각각 실수 또는 정수), $A^1_zA^2_{1-z}Pb_ySn_{1-y}I_xCl_{3-x}$ (A^1 은 암모늄계 양이온, A^2 는 아미디늄계 양이온, $0 < z < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y, z는 각각 실수 또는 정수) 또는 $A^1_zA^2_{1-z}Pb_ySn_{1-y}I_xBr_{3-x}$ (A^1 은 암모늄계 양이온, A^2 는 아미디늄계 양이온, $0 < z < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x \leq 3$, x, y, z는 각각 실수 또는 정수)가 될 수 있다. 더 바람직하게는 y는 0.2 내지 0.8이 될 수 있다. 가장 바람직하게는 y는 0.4 내지 0.5가 될 수 있다. 바람직하게는 z는 0.2 내지 0.8, 더 바람직하게는 0.4 내지 0.5가 될 수 있다. 이 경우 본 발명의 효과 구현이 용이할 수 있다.

[0041] 본 발명은 기관 상에 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하는 단계를 포함한다.

[0042] 페로브스카이트 전구체 함유 막을 성막하는 단계는 페로브스카이트 전구체를 유기 용매에 용해시킨 다음 기관 상에 소정의 방법으로 도포함으로써 수행될 수 있다.

[0043] 페로브스카이트 전구체 함유 막은 AX 및 BX_2 를 유기 용매에 용해시켜 성막함으로써 제조될 수 있다. $AB^1B^2X_3$ 페로브스카이트 전구체 함유 막을 제조하는 경우에는 예를 들면 AX 및 B^1X 를 유기 용매에 용해시켜 제조된 AB^1X_3 전구체 용액과, AX 및 B^2X_2 를 유기 용매에 용해시켜 제조된 AB^2X_3 전구체 용액을 소정의 비율로 혼합하여 페로브스카이트 전구체 함유 용액을 제조하고, 제조된 전구체 함유 용액으로 성막함으로써 제조될 수 있다. AB^1X_3 전구체 및 AB^2X_3 전구체 입수가 바로 가능하다면, 이들 전구체를 소정 용매에 바로 용해시켜 제조할 수도 있다.

[0044] 유기 용매는 전구체 물질을 용해할 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 유기 용매는 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 감마-부티로락톤, 디메틸아세트아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 아세틸아세톤, 터트-부틸피리딘, 디메틸에틸렌 요소, 디메틸프로필렌 요소, 테트라메틸 요소 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드 중 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0045] 성막 방법은 특별히 제한되지 않으며, 진공 증착 등의 기상 증착을 포함하는 증착, 또는 도포 등이 될 수 있다. 단시간에 용이하게 성막하기 위해서는 도포법이 바람직할 수 있다. 도포법은 딥 코팅, 다이 코팅, 바 코팅, 스펀 코팅, 오프셋, 스프레이 코팅, 인쇄 코팅 등이 사용될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 증착 조건 예를 들면 증착 시간 및 증착시 rpm은 목적으로 하는 페로브스카이트 층의 높이 등을 고려하여 조절될 수 있다.

[0046] 성막하기 전에, 상기 제조된 전구체 함유 용액에 Sn^{2+} 이온의 산화를 억제하는 환원제 예를 들면 SnF_2 가 더 첨가될 수도 있다. 또한, 성막하기 전에, 상기 제조된 전구체 함유 용액이 Pb를 함유하는 경우 결정성을 향상시킬 수 있는 첨가제 예를 들면 $Pb(SCN)_2$ 가 더 첨가될 수도 있다. 상기 환원제, 상기 첨가제 각각의 함량은 적절하게 조정될 수 있다.

[0047] 본 발명은 페로브스카이트 전구체 함유 막에 불소계 반 용매 단독; 또는 상기 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물을 적하하고 어닐링하는 단계를 포함한다. 반 용매는 페로브스카이트 상을 석출시키는 용매를 칭한다.

[0048] 페로브스카이트 전구체 함유 막에 불소계 반 용매 단독; 또는 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매를 포함하는

용매 혼합물이 적하되고 어닐링되어 제조된 페로브스카이트층은 Sn^{2+} 이온의 Sn^{4+} 이온으로의 산화가 억제됨으로써 페로브스카이트층으로의 광 흡수 정도를 높여 광전 변환 소자에 적용되더라도 우수한 성능을 구현할 수 있다. 특히, 저 밴드 갭의 페로브스카이트층은 기존의 반 용매를 적하하여 형성되므로 기존의 반 용매를 적용하면 페로브스카이트층 내의 Sn^{2+} 이온의 Sn^{4+} 이온으로의 산화가 촉진되었다. 반면에, 본 발명은 반 용매 중에서도 불소계 반 용매를 필수적으로 적용함으로써 Sn^{2+} 이온의 Sn^{4+} 이온으로의 산화를 억제하였다.

[0049] 도 2는 본 발명의 방법에 따라 제조된 페로브스카이트층(PVSK)을 소자로 만들었을 때의 효과를 보여주는 모식도이다. 도 2를 참조하면 페로브스카이트층 형성 시 적용되는 반 용매에 따라 Sn이 포함된 페로브스카이트층의 산화 정도가 다르다. 불소계 반 용매를 적용했을 때, 페로브스카이트층의 산화가 억제되어 결과적으로 소자 성능 향상에 기여한다. 반 용매가 페로브스카이트 필름에 영향을 미치는 과정을 보았을 때 필름을 형성하는 데 있어 반 용매는 직접적인 영향을 주며 반 용매를 구성하는 원자에 따라 필름 표면에서 차이가 발생할 수 있음을 예상할 수 있다. 특히 반 용매로서 에틸 아세테이트나 디에틸 에테르와 같이 산소 원자가 포함된 경우 필름 표면의 산화를 가속화시킬 것이라 예상이 가능하다. 빛이 전극을 통해 입사할 때, 빛의 단파장이 먼저 흡수된 후 페로브스카이트 형성 시 표면에 해당하는 영역에서 장파장이 흡수된다. 이때 페로브스카이트 층의 표면에 차이가 발생하여 장파장 영역의 흡광도가 다르게 나타나며 이것은 소자 성능에 영향을 미친다.

[0050] 불소계 반 용매는 불소 함유 무극성(non-polar) 용매로서, 예를 들면 1개 내지 6개의 불소로 치환된 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소로서, 예를 들면 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,3,5-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0051] 페로브스카이트 전구체 함유 막에는 불소계 반 용매 단독으로 적용될 수도 있지만, 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물이 적용될 수 있다. 이때, 비 불소계 반 용매는 산소를 함유하는 에스테르계류(예를 들면 에스테르 부위에 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 갖는, 탄소수 1 내지 5의 알킬 에스테르)로서 에틸 아세테이트 등, 에테르계류(예를 들면 $\text{R}^1\text{-O-R}^2$, R^1 , R^2 는 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬기)로서 예를 들면 디에틸 에테르 등, 톨루엔 등의 비할로젠화 방향족 탄화 수소류(비치환 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된, 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소), 클로로벤젠 등을 포함하는 할로젠화 방향족 탄화 수소류(이 때, 할로젠은 불소를 제외함, 할로젠 치환된 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소)가 될 수 있다. 상기 혼합물 중 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매는 불소계 반 용매 : 비 불소계 반 용매의 중량비가 1 : 0.1 내지 1 : 1, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1 : 1이 되도록 혼합될 수 있다. 상기 범위에서, 불소계 반 용매를 단독으로 적용한 경우 대비 효과가 우수할 수 있다.

[0052] 불소계 반 용매 단독; 또는 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물의 적하는 0℃ 내지 30℃, 바람직하게는 20℃ 내지 30℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위에서, 본 발명의 효과가 잘 나올 수 있다.

[0053] 어닐링은 당업자에게 알려진 통상의 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 어닐링은 불소계 용매 단독; 또는 불소계 반 용매와 비 불소계 반 용매의 혼합물이 적하된 후 80℃ 내지 100℃에서 1분 내지 20분 동안 수행될 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법으로 제조된 페로브스카이트층은 광전 변환 소자 또는 태양 전지에 적용될 수 있다. 광전 변환 소자 또는 태양 전지에서 페로브스카이트층은 두께가 10nm 내지 100μm가 될 수 있다.

[0055] 광전 변환 소자는 당업자에게 알려진 통상의 순서로 제조될 수 있다. 일 구체예에서, 광전 변환 소자는 하부 전극, 하부 전극 상에 형성된 페로브스카이트로 이루어진 광활성층, 광활성층 상에 형성된 상부 전극을 구비하며, 태양 전지는 전자 수송층, 정공 수송층 등을 추가로 포함할 수 있고, 전자 수송층, 정공 수송층 각각의 위치는 광전 변환 소자 내에서 적절하게 조절될 수 있다. 태양 전지는 당업자에게 알려진 통상의 순서로 제조될 수 있다. 일 구체예에서, 태양 전지는 하부 전극, 하부 전극 상에 형성된 페로브스카이트로 이루어진 광활성층, 광활성층 상에 형성된 상부 전극을 구비하며, 태양 전지는 전자 수송층, 정공 수송층 등을 추가로 포함할 수 있고, 전자 수송층, 정공 수송층 각각의 위치는 태양 전지 내에서 적절하게 조절될 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것

이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0059] 실시예 1

[0060] ITO 기판의 일면에 PEDOT:PSS 용액을 2000rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하고 150℃에서 30분 동안 어닐링하여, ITO 기판의 일면에 PEDOT:PSS 층을 형성하였다.

[0061] 디메틸포름아미드(DMF)와 디메틸설폭시드(DMSO)의 혼합 용매(DMF: DMSO의 v/v가 4:1)에 FASnI_3 및 MAPbI_3 를 각각 소정량 용해시켜, 페로브스카이트 전구체 (FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4} 전구체 함유 용액을 제조하였다. 상기 전구체 함유 용액에 Pb(SCN)_2 (PbI_2 에 대해 5 몰%), 및 SnF_2 (SnI_2 에 대하여 10몰%)를 더 첨가하였다. 그런 다음, 얻은 전구체 함유 용액을 상기 PEDOT:PSS 층에 20초 동안 5000rpm으로 증착하여, 전구체 함유 막을 제조하였다.

[0062] 제조한 전구체 함유 막에 플루오로벤젠(FB)을 25℃에서 몇 방울 적하한 다음 핫 플레이트로 이동하고 90℃에서 10분 동안 어닐링하여 페로브스카이트층($\text{MA}_{0.4}\text{FA}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{I}_3$ 을 함유함)(두께: 0.5~1μm)을 제조하였다.

[0063] 제조된 페로브스카이트층 상에 열 증착(thermal evaporation)으로 20nm C_{60} 플루오렌을 증착하여 C_{60} 막을 형성하고 PEIE를 스핀 코팅한 다음 90℃에서 1분 동안 어닐링하여 전자 수송층을 형성하였다.

[0064] 제조한 전자 수송층 상에 100nm 두께로 은(Ag)을 열 증착하여 전극을 형성함으로써 광전 변환 소자 모듈을 제조하였다.

[0066] 실시예 2

[0067] 반 용매로서 플루오로벤젠 대신에 1,2-디플루오로벤젠(DFB2)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 실시하였다.

[0069] 실시예 3

[0070] 반 용매로서 1,2-디플루오로벤젠(DFB2)과 클로로벤젠(CB)의 혼합 용매(1,2-디플루오로벤젠: 클로로벤젠의 중량비는 1:1)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 실시하였다.

[0072] 비교예 1

[0073] 실시예 1에서 플루오로벤젠 대신에 비 불소계 반 용매인 에틸 아세테이트(EA)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 실시하였다.

[0075] 비교예 2

[0076] 실시예 1에서 플루오로벤젠 대신에 비 불소계 반 용매인 클로로벤젠(CB)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 실시하였다.

[0078] 실시예 및 비교예에서 제조된 태양 전지 모듈에 대하여 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2, 도 3 내지 도 6에 나타내었다.

표 1

	EA (비교예 1)	CB (비교예 2)	FB (실시예 1)	DFB2 (실시예 2)	CB+DFB2 (실시예 3)
J_{sc} (mA cm ⁻²)	26.15	27.11	28.22	28.20	28.34

[0080] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이, 반 용매로서 불소계 반 용매를 필수적으로 적용한 경우 전류 밀도가 증가하였음을 확인할 수 있다. 아울러, 도 3에서 보여지는 바와 같이 반 용매로서 불소계 반 용매를 적용한 경우 그렇지 않은 비교예 대비 동일 전압 대에서 전반적으로 전류 밀도가 증가하였음을 알 수 있다.

표 2

	EA (비교예 1)	CB (비교예 2)	FB (실시예 1)	DFB2 (실시예 2)	CB+DFB2 (실시예 3)
Integrated J _{SC} (mA cm ⁻²)	11.10	11.48	11.63	11.57	12.00

[0082] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이, 불소계 함유 용매를 적용한 경우 외부 양자 효율의 integrated J_{SC} 값이 높아졌음을 확인할 수 있다. 아울러, 도 4에서 보여지는 바와 같이, 불소계 반 용매를 적용한 경우 장파장 영역에서의 외부 양자 효율이 증가하였으며, integrated J_{SC} 값이 높아졌음을 확인할 수 있다. 빛의 장파장 영역은 페로브스카이트 형성시 표면에 해당하는 부분에서 흡수된다. 장파장 영역의 외부 양자 효율 증가로 페로브스카이트 표면에서의 산화가 억제되었음을 알 수 있고, 이를 통해 전류 밀도가 증가하여 전반적인 소자 성능을 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

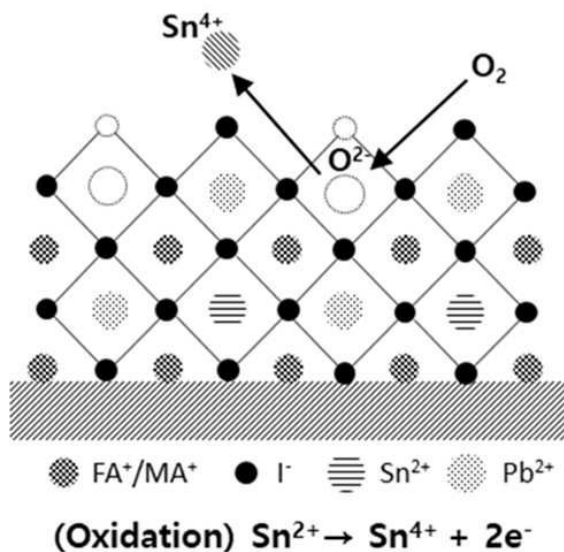
[0083] 도 5를 참조하면, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 페로브스카이트층은 비교예 2에서 제조된 페로브스카이트층 대비 (110) 메인 피크의 강도가 더 높았으며, FWHM(full width of half maximum)도 더 낮았다. 또한, 파장 700 내지 1100nm에서의 흡광도를 보면, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 페로브스카이트층은 비교예 2에서 제조된 페로브스카이트층 대비 더 높았다.

[0084] 도 6을 참조하면, 실시예 3에서 제조된 태양 전지는 비교예 1에서 제조된 태양 전지에 비하여 동일 전압에서 전류 밀도가 현저하게 높았으며, 광 강도에 따른 개 회로 전압(open circuit voltage, V_{OC})도 더 높았음을 확인할 수 있다.

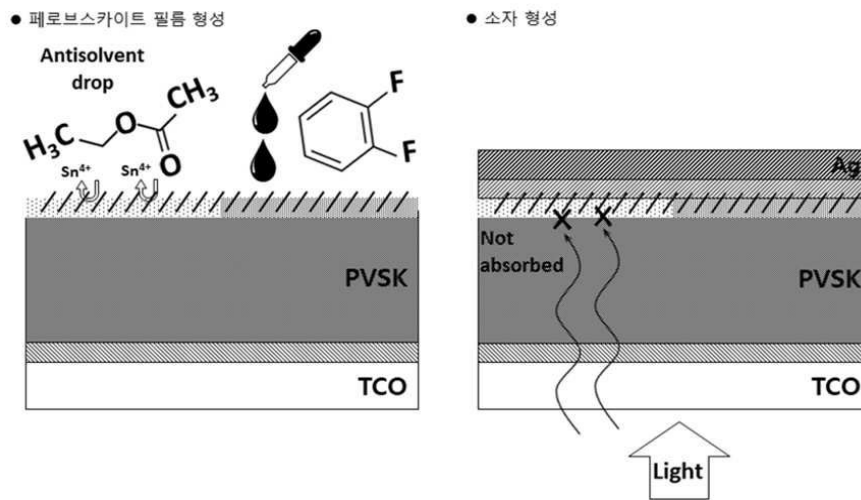
[0086] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

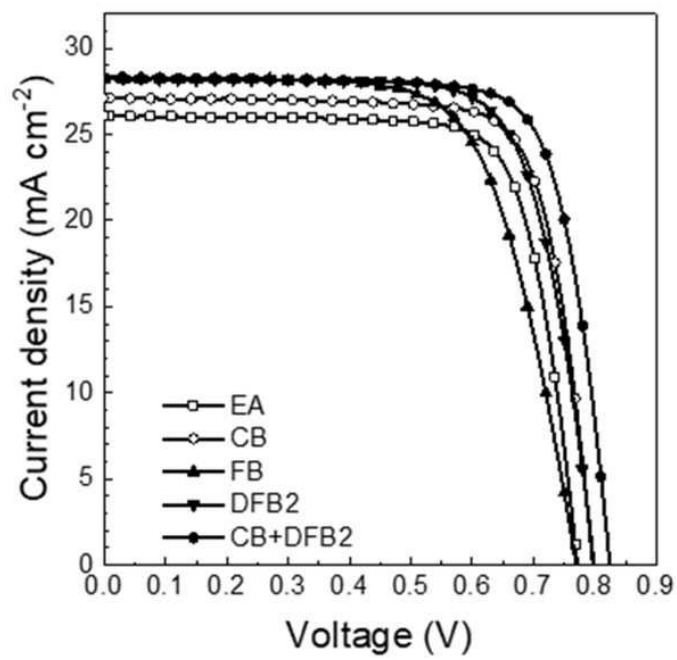
도면1



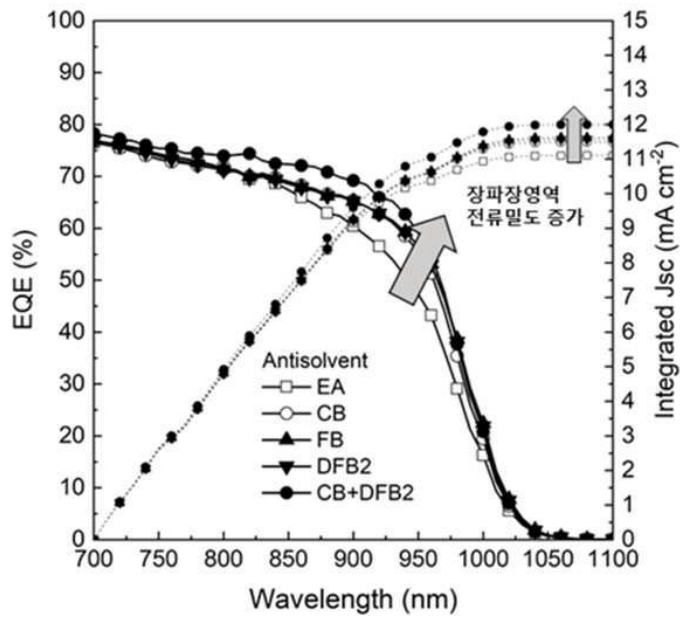
도면2



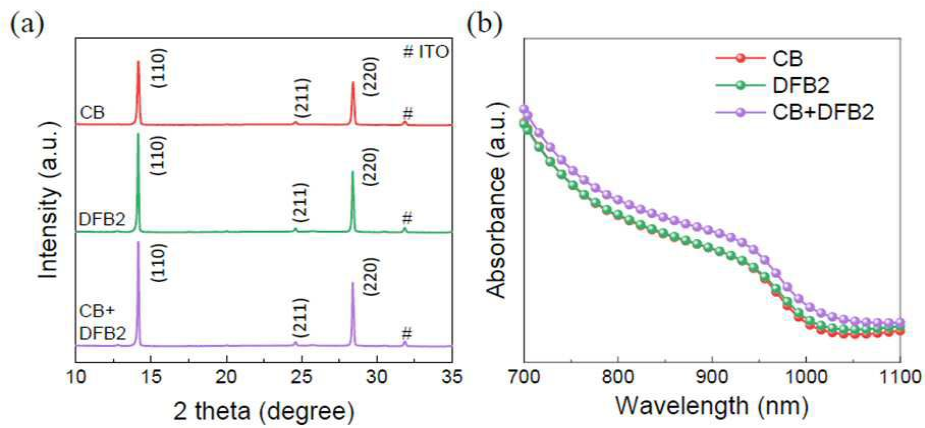
도면3



도면4



도면5



도면6

