(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0104671
(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 19/04 (2006.01) *C09K 11/66* (2006.01)
H10K 30/15 (2023.01) *H10K 30/40* (2023.01)
H10K 30/50 (2023.01) *H10K 30/81* (2023.01)
H10K 30/85 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 30/88 (2023.01) *H10K 71/12* (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C01G 19/04 (2013.01)
C09K 11/664 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2023-0197313
(22) 출원일자 2023년12월29일
심사청구일자 2023년12월29일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
노준홍
서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호(반포동, 반포자이아파트)
우문영
경기도 구리시 건원대로34번길 51, 504동 1704호 (인창동, 인창5단지삼환신일아파트)
임정민
경기도 부천시 소향로 11, A동 2602호 (상동)
(74) 대리인
김연권

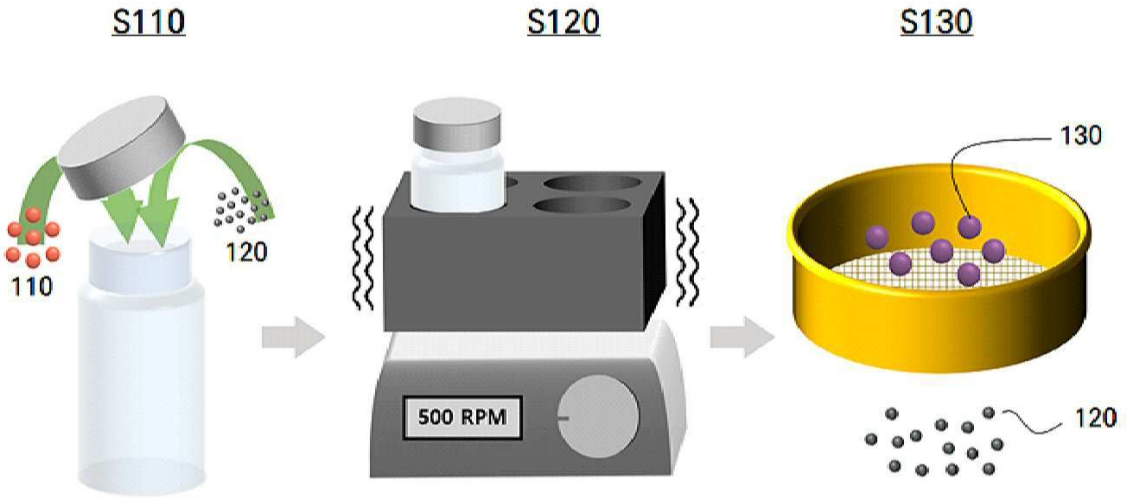
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자**

(57) 요 약

본 발명은 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자를 개시한다. 본 발명은 금속 할라이드(metal halide) 비즈와 금속 환원제 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 이용하여 반응시켜 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체를 분리하는 단계;를 포함하고, 상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계에서 금속 할라이드 비즈의 표면에 산화된 금속 이온이 환원되는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 30/88 (2023.02)
H10K 71/12 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055001269
과제번호 2022M3J1A1085279
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (원천)단계도약형 탄소중립기술개발
연구과제명 초고효율 탠덤(다중접합)용 페로브스카이트 태양전지 요소기술 개발(공동1)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2022.05.24 ~ 2025.01.23
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186428
과제번호 G032603323
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성사업
연구과제명 유무기복합형 태양전지 에너지혁신연구센터
기 여 율 30/100
과제수행기관명 고려대학교산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2024.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711194443
과제번호 RS-2023-00208467
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (이공)중견후속연구
연구과제명 할로겐화물 태양전지의 초고효율화를 위한 광자 리사이클링 핵심 소자 기술 연구
기 여 율 20/100
과제수행기관명 고려대학교산학협력단
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 할라이드(metal halide) 비즈와 금속 환원제 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 이용하여 반응시켜 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체를 분리하는 단계;

를 포함하고,

상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계에서 금속 할라이드 비즈의 표면에 산화된 금속 이온이 환원되는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 할라이드 비즈는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

[화학식 1]

MX_2

(상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 환원제는 주석(Sn), 크로뮴(Cr), 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계는,

상기 금속 할라이드 비즈와 상기 금속 환원제 입자의 질량비는 1:1 내지 1:2 인 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계는,

볼텍스 믹서(vortex mixer), 롤러 믹서 (Roller Mixer) 및 교반기(Stirrer) 중 어느 하나를 이용하여 진행되는

것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계는,

회전속도가 500 rpm 내지 2000 rpm 인 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계는,

공정 시간이 5시간 내지 24시간인 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법에 따라 제조되고,

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 할라이드 전구체.

[화학식 1]

MX_2

(상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

청구항 9

기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계;

제1 전극 상에 정공 전달층을 형성하는 단계;

상기 정공 전달층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 광활성층 상에 전자 전달층을 형성하는 단계; 및

상기 전자 전달층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 광활성층을 형성하는 단계는,

제7항에 따라 제조된 금속 할라이드 전구체를 포함하는 제1 페로브스카이트 전구체 및 제2 페로브스카이트 전구체를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 정공 전달층 상에 코팅하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

[화학식 1]

MX_2

(상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제2 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

[화학식 2]

AX

(상기 화학식 2에서, 상기 A는 1가 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 광활성층을 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트 광활성층의 결함 부위(defect site)를 부동태화 시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법에 따라 제조되고,

페로브스카이트 광활성층이 하기 화학식 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

[화학식 3]

AMX_2

(상기 화학식 3에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 페로브스카이트 전구체 용액에 사용되는 금속 할라이드 전구체를 금속 환원제를 이용하여 정제하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 페로브스카이트 태양전지는 $CaTiO_3$(Calcium Titanium Oxide)의 ABX_3 결정 구조를 가지는 유-무기 할로겐화물 복합 물질을 광흡수층으로 사용하여 제작된 태양전지로 높은 광흡수 계수를 가지고, 저온 용액공정이 가능하여 저가 제조 및 유연 소자 제작이 가능하며 밴드갭 조절이 용이하여 다양한 대역폭의 밴드갭을 갖는 광흡수층 제작이 가능하다.

[0004] ABX_3 결정 구조는 A 사이트(site)에 유기 양이온, B 사이트(site)에 금속 이온, X 사이트(site)에 할로겐 음이온으로 구성되며 주로 유기 양이온에는 MA^+ (methyl ammonium), FA^+(formamidinium), 금속 이온에는 납(Pb), 주석(Sn), 할로겐 음이온에는 아이오딘(I^-), 브로민(Br^-), 염소(Cl^-)이 사용된다.

[0005] 페로브스카이트 태양전지는 주로 n-i-p 및 p-i-n 구조로 제작되며 여기서 n은 전자 전달층, p는 정공 전달층, i는 페로브스카이트 광흡수층을 의미한다. 빛이 페로브스카이트 태양전지에 조사되면 페로브스카이트 광흡수층에서 생성된 전자-정공 쌍인 엑시톤이 형성되고, 전자는 전자 전달층으로 정공은 정공수송층으로 이동하며 외부 회로로 이동한 전자는 전기를 생성한다.

[0006] 페로브스카이트 태양전지의 발전은 여러 태양전지 중 가장 빠르게 이뤄졌으며 약 10년간의 단기간에도 급격한 광전변환효율(Power Conversion Efficiency, PCE)의 증가로 인해 많은 연구 및 관심이 집중되고 있다. 현재 단일접합 페로브스카이트 태양전지는 26.1%의 높은 광전변환효율로 보고되고 있으며 이는 단결정 실리콘 태양전지의 가장 높은 광전변환효율인 26.1%와 동일한 값이다.

[0007] 최근 페로브스카이트 태양전지 개발과 맞물려 Shockley-Queisser Limit에 의한 단일접합 페로브스카이트 태양전지의 이론 광전변환효율보다 이론상 더 높은 광전변환효율을 가질 수 있는 다중접합 페로브스카이트 태양전지의 개발이 활발하게 이뤄지고 있다.

[0008] 페로브스카이트/페로브스카이트 다중접합 태양전지는 밴드갭이 서로 다른 두 개 이상의 페로브스카이트 광흡수층을 사용하는 태양전지 소자로 단일접합 페로브스카이트 태양전지에서 발생하는 열에너지 손실(thermalization loss) 및 투과 손실(transmission loss)을 감소시킬 수 있어 이론적으로 40% 이상의 높은 광전변환효율 달성이 가능하다.

[0009] 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 태양전지는 밴드갭 1.2~1.3 eV의 저밴드갭 페로브스카이트 광흡수층과 밴드갭 1.7~1.9 eV의 고밴드갭 페로브스카이트 광흡수층을 이용하는 탠덤 소자로 현재 29.1%의 높은 광전변환효율이 보고되고 있다.

[0010] 페로브스카이트 광흡수층의 밴드갭을 낮추기 위해 주로 주석이 사용되며 bowing effect를 보이는 주석과 납의 혼합을 통해 최대 1.17 eV까지 밴드갭을 낮출 수 있지만, 자연상태에서 쉽게 산화되는 주석의 특성으로 인해 페로브스카이트 박막의 결함을 생성하고 이러한 결함은 비방사성 재결합 손실(Nonradiative Recombination Loss)을 유도하여 태양전지 소자 성능 저하 문제를 야기한다.

[0011] 따라서, 앞선 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 태양전지의 높은 광전변환효율은 주로 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 태양전지 소자 성능 개선에 많은 연구 및 개발에 의해 이뤄졌으며 특히, 주석의 산화 문제를 해결하는 연구가 활발하게 진행되었으며 중요하게 여겨졌다.

[0012] 주로 주석의 산화 문제를 해결하기 위해 첨가제 도입, 표면 페시베이션등과 같은 방법이 사용되어왔지만, 주석의 원료로 사용되는 아이오딘화주석(SnI_2) 시약의 순도는 고성능 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 태양전지 제작에 매우 중요한 요소 중 하나다.

[0013] 아이오딘화주석 시약의 순도는 제조회사별, 배치별, 보관방법 및 보관환경에 따라 달라질 수 있으며 원재료 자체의 순도를 최상태로 유지하여 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 것이 앞선 방법들과 시너지를 이뤄 고성능 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 태양전지 제작이 가능할 것으로 사료된다.

[0014] 아이오딘화 주석 시약의 순도를 향상시키기 위한 연구가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2023-0110978호, "금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 전구체 용액에 사용되는 금속 할라이드 전구체의 순도를 향상시키기 위해 금속 환원제를 이용하여 정제를 통해 금속 이온의 산화를 억제하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

[0018] 본 발명의 실시예는 비즈(bead) 형태의 금속 할라이드와 금속 환원제와의 고체 상태의 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 통해 금속 할라이드의 표면에 산화된 금속 이온을 효과적으로 환원시키고, 이를 통해 저밴드갭 페로브스카이트 광전소자의 성능을 향상시킬 수 있는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 금속 할라이드(metal halide) 비즈와 금속 환원제 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 이용하여 반응시켜 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체를 분리하는 단계;를 포함하고, 상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계에서 금속 할라이드 비즈의 표면에 산화된 금속 이온이 환원된다.

[0021] 상기 금속 할라이드 비즈는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0022] [화학식 1]

[0023] MX_2

[0024] (상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0025] 상기 금속 환원제는 주석(Sn), 크로뮴(Cr), 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 금속 할라이드 비즈와 상기 금속 환원제 입자의 질량비는 1:1 내지 1:2 일 수 있다.

[0027] 상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계는, 볼텍스 믹서(vortex mixer), 롤러 믹서 (Roller Mixer) 및 교반기(Stirrer) 중 어느 하나를 이용하여 진행될 수 있다.

[0028] 상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계는, 회전속도가 500 rpm 내지 2000 rpm 일 수 있다.

[0029] 상기 금속 할라이드 전구체를 제조하는 단계는, 공정 시간이 5시간 내지 24시간일 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체는 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법에 따라 제조되고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0031] [화학식 1]

[0032] MX_2

[0033] (상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0034] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 제1 전극 상에 정공 전달층을 형성하는 단계; 상기 정공 전달층 상에 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계; 상기

페로브스카이트 광활성층 상에 전자 전달층을 형성하는 단계; 및 상기 전자 전달층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 광활성층을 형성하는 단계는, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체를 포함하는 제1 페로브스카이트 전구체 및 제2 페로브스카이트 전구체를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 정공 전달층 상에 코팅하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0035] 상기 제1 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0036] [화학식 1]

[0037] MX_2

[0038] (상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0039] 상기 제2 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하할 수 있다.

[0040] [화학식 2]

[0041] AX

[0042] (상기 화학식 2에서, 상기 A는 1가 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0043] 상기 광활성층을 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트 광활성층의 결함 부위(defect site)를 부동태화 시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법에 따라 제조되고, 페로브스카이트 광활성층이 하기 화학식 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함한다.

[0045] [화학식 3]

[0046] AMX_2

[0047] (상기 화학식 3에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

발명의 효과

[0049] 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 전구체 용액에 사용되는 금속 할라이드 전구체의 순도를 향상시키기 위해 금속 환원제를 이용하여 정제를 통해 금속 이온의 산화를 억제하는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

[0050] 본 발명의 실시예에 따르면, 비즈(bead) 형태의 금속 할라이드와 금속 환원제와의 고체 상태의 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 통해 금속 할라이드의 표면에 산화된 금속 이온을 효과적으로 환원시키고, 이를 통해 저밴드갭 페로브스카이트 광전소자의 성능을 향상시킬 수 있는 금속 할라이드 전구체의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법을 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 개략도이다.

도 3은 실시예 1에 따른 금속 할라이드 전구체의 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행하기 전의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이고, 도 4는 실시예 1에 따른 금속 할라이드 전구체의 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행한 후의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이다.

도 5는 실시예 1에 따른 금속 할라이드 전구체의 물리적인 환원(SSR) 반응 이전의 금속 할라이드 비즈를 도시한

이미지이고, 도 6은 물리적인 환원(SSR) 반응 이후의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이다.

도 7은 물리적인 환원(SSR) 반응 이전의 금속 할라이드 비즈의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이고, 도 8은 물리적인 환원(SSR) 반응 이후의 금속 할라이드 비즈 의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 9는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 물리적인 환원(SSR) 반응 전후 Sn 3d(a), 반응 전 Sn 3d(b; 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막), 반응 5시간 후 Sn 3d(c), 반응 10시간 후 Sn 3d(d), 반응 15시간 후 Sn 3d(e) 및 반응 20시간 후 Sn 3d(f)의 X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 10은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 11은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이고, 도 12는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 13은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis Spectrometer)를 통해 tauc plot을 이용한 광학적 밴드갭을 도시한 그래프이고, 도 14는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis Spectrometer)을 통해 tauc plot을 이용한 광학적 밴드갭을 도시한 그래프이다.

도 15는 비교예 3에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 3에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 정상상태 광발광(steady state Photoluminescence) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 16은 비교예 3에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 3에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 TCSPC(Time-correlated Single Photon Counting) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 17은 비교예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 SCLC(Space Charge Limited Current) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 18은 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 모트-쇼트키(Mott-Schottky) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 19는 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 이상 계수 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 20은 비교예 5에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 다크 전류 밀도-전압 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 21는 물리적인 환원(SSR) 반응 시간에 따른 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 성능 인자 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 22는 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 전류 밀도-전압 곡선(a) 및 외부 양자 효율(b) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 23은 15시간의 물리적인 환원(SSR) 반응 시간에 따른 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 효율 분포를 도시한 그래프이다.

도 24는 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control), 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Sn), 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Ni), 실시예 7에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Cr) 및 실시예 8에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Co)의 전류 밀도-전압 곡선(a) 및 외부 양자 효율(b) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 25는 실시예 9에 따른 페로브스카이트 광전소자의 개략도 및 단면 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 26은 실시예 9에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압 곡선(a) 및 외부 양자 효율(b) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 27은 공기중의 노출시킨 손상된 SnI2 시약을 도시한 이미지이고, 도 28은 N2에서 보관한 SnI2 시약을 도시한 이미지이며, 도 29는 공기중에 노출시킨 SnI2 시약을 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI2 시약을 도시한 이미지

이다.

도 30은 공기중의 노출시킨 손상된 SnI2 시약(Air)을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자 및 공기중에 노출시킨 SnI2 시약을 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI2 시약(Air/SSR)을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자의 전류 밀도-전압 곡선을 도시한 그래프이고, 도 31은 외부 양자 효율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0054] 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, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0055] 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.

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0063] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법을 도시한 개략도이다.

[0064] 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 금속 할라이드(metal halide) 비즈(110)와 금속 환원제 입자(120)를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S110), 혼합물을 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 이용하여 반응시켜 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120) 및 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체(130)를 분리하는 단계(S130)를 포함한다.

[0065] 예를 들어, 기존의 아이오딘화 주석 시약 정제에 사용되는 방법은 유독성의 용매를 사용하거나 열처리 과정이 필요하며 복합 물질을 합성하는 등의 과정이 필요하다. 이는 아이오딘화 주석 시약 정제에 필요한 비용이 많이 소요되며 여러 단계의 과정으로 인한 복잡한 과정이 필요하다. 특히, 여러번의 정제 과정에서 발생하는 수득률

에 의한 원재료의 손실은 아이오딘화주석 시약의 비싼 가격을 고려했을 때 경제적인 측면에서 문제가 될 수 있다.

[0066] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 금속 환원제 입자(120)를 이용한 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 이용함으로써, 간단하면서도 원재료 손실 없이 아이오딘화 주석 전구체를 제조할 수 있다.

[0067] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 금속 할라이드 비즈(110)와 금속 환원제 입자(120)를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S110)를 진행한다.

[0068] 금속 할라이드 비즈(110)와 금속 환원제 입자(120)의 질량비는 1:1 내지 1:2 일 수 있고, 금속 할라이드 비즈(110)와 금속 환원제 입자(120)의 질량비가 1:1 미만이면 금속 할라이드 비즈(110) 표면에서 충분한 환원 반응이 일어나지 못하는 문제가 발생할 수 있으며, 1:2를 초과하면 SSR 반응 후 금속 할라이드 비즈(110)에서 금속 환원제 입자(120) 분리 시 충분히 제거되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0069] 금속 할라이드 비즈(110)는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0070] [화학식 1]

[0071] MX_2

[0072] (상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0073] 예를 들어, 금속 할라이드 비즈는 SnI_2 (Tin Iodide), $SnBr_2$ (Tin Bromide), $SnCl_2$ (Tin Chloride), SnF_2(Tin Fluoride), PbI_2 (Lead Iodide), $PbBr_2$ (Lead Bromide), $PbCl_2$ (Lead Chloride), GeI_2 (Germanium Iodide), $GeBr_2$ (Germanium Bromide), $GeCl_2$ (Germanium Chloride), GeF_2(Germanium Fluoride), CuI_2 (Copper Iodide), $CuBr_2$ (Copper Bromide), $CuCl_2$ (Copper Chloride), CuF_2 (Copper Fluoride), CoI_2 (Cobalt Iodide), $CoBr_2$ (Cobalt Bromide), $CoCl_2$ (Cobalt Chloride), NiI_2 (Nickel Iodide), $NiBr_2$ (Nickel Bromide), $NiCl_2$ (Nickel Chloride), NiF_2(Nickel Fluoride), TiI_2 (Titanium Iodide), $TiBr_2$ (Titanium Bromide) 및 $TiCl_2$(Titanium Chloride) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0074] 2가 금속 양이온은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+} 및 Rf^{2+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0075] X는 F^-, Cl^-, Br^- 및 I^- 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 바람직하게는, 금속 할라이드 비즈(110)는 아이오딘화 주석일 수 있다.

[0077] 금속 할라이드 비즈(110)의 크기는 500 μm 내지 2000 μm일 수 있고, 금속 할라이드 비즈(110)의 크기가 500 μm 미만이면 시험용 망체(Test Sieve, 500 μm; 다공성 필터)의 크기보다 작아서 아래로 걸러지는 문제가 발생할 수 있다.

[0078] 금속 환원제(120)는 주석(Sn), 크로뮴(Cr), 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 철(Fe), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0079] 금속 환원제(120)의 크기는 150 μm 내지 500 μm일 수 있고, 금속 환원제(120)의 크기가 500 μm를 초과하면 시험용 망체(Test Sieve, 500 μm; 다공성 필터)의 크기보다 커서 아래로 걸러지지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0080] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 혼합물을 물리적인 환원(Solid State Reduction, SSR) 반응을 이용하여 반응시켜 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)를 진행한다.

[0081] 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)에서 금속 할라이드 비즈의 표면에 산화된 금속 이온이 환원된다.

[0082] 예를 들어, 금속 할라이드 비즈(110)가 아이오딘화 주석을 포함하는 경우, 비즈 형태의 아이오딘화 주석과 금속 환원제와의 고체 상태의 물리적인 환원 (Solid State Reduction, SSR) 반응을 통해 아이오딘화 주석 표면에 산

화된 Sn^{4+}를 효과적으로 Sn^{2+}로 환원시키며 이를 통해 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 태양전지 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0083] 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)는 볼텍스 믹서(vortex mixer), 롤러 믹서 (Roller Mixer) 및 교반기(Stirrer) 중 어느 하나를 이용하여 진행될 수 있다

[0084] 바람직하게는, 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)는 볼텍스 믹서를 이용하여 진행될 수 있다.

[0085] 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)는 일반적으로 동일하거나 다른 크기의 볼과 재료 간의 분쇄 작용으로 새로운 물질을 합성하는 방식의 볼밀(ball milling) 반응과는 다르게 금속 할라이드 비즈(110)과 금속 환원제 입자(120)의 고체 상태의 물리적인 환원(SSR) 반응은 분쇄 과정을 동반하지 않기에 원재료의 크기 및 양을 유지할 수 있다. 따라서, 최종적으로 정제된 금속 할라이드 비즈(110)를 포함하는 금속 할라이드 전구체(130)를 수득할 수 있다.

[0086] 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)는 회전속도가 500 rpm 내지 2000 rpm일 수 있고, 회전속도가 500 rpm 미만이면 금속 할라이드 비즈(110) 표면에서 충분한 환원 반응이 일어나지 못하는 문제가 발생할 수 있으며, 2000 rpm을 초과하면 금속 할라이드 비즈(110)가 부서질 수 있는 문제가 있다.

[0087] 금속 할라이드 전구체(130)를 제조하는 단계(S120)는 공정 시간이 5시간 내지 24시간일 수 있고, 공정 시간이 5시간 미만이면 금속 할라이드 비즈(110) 표면에서 충분한 환원 반응이 일어나지 못하는 문제가 발생할 수 있으며, 24시간을 초과하면 역으로 산화 반응이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.

[0088] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체(130)를 분리하는 단계(S130)를 진행한다.

[0089] 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체(130)를 분리하는 단계(S130)는 금속 환원제 입자(120)를 제거하고 금속 할라이드 전구체(130)를 수득하기 위해 진행될 수 있다.

[0090] 혼합물 내에서 금속 할라이드 전구체(130)를 분리하는 단계(S130)는 다공성 필터를 이용하여 진행될 수 있다.

[0091] 구체적으로, 다공성 필터는 제1 크기를 갖는 기공을 포함하고, 제1 크기는 금속 환원제 입자(120) 보다는 크고, 금속 할라이드 전구체(130) 보다는 작을 수 있다. 따라서, 금속 할라이드 전구체(130)는 필터에 남게되고, 금속 환원제 입자(120)는 필터의 기공을 통과하여 금속 할라이드 전구체(130)만 수득할 수 있다.

[0092] 기공의 제1 크기는 300 μm 내지 1000 μm일 수 있고, 기공의 제1 크기가 300 μm 미만이면 금속 환원제 입자(120)가 제거되지 않고, 1000 μm를 초과하면 금속 할라이드 전구체(130)가 분리되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0093] 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 기계화학적 반응을 도입하여 열이나 용매의 이용 없이 순도 높은 금속 할라이드 전구체(130)을 제조할 수 있다.

[0094] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 열과 용매가 필요 없으며 공간적 제한이 적고 공기중에 노출되어 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약도 회복시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러므로 제작 및 운송, 보관 과정 중에 수분과 산소에 취약한 SnI_2 시약과 같은 금속 할라이드 전구체(130)의 손상 문제를 해결할 수 있고, 이는 주석이 포함된 페로브스카이트 태양전지 및 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 태양전지 상용화를 위한 소자 제작의 효과적인 방법으로 활용될 수 있다.

[0096] 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체는 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법에 따라 제조되고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0097] [화학식 1]

[0098] MX_2

[0099] (상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0100] 예를 들어, 금속 할라이드 전구체는 SnI_2 (Tin Iodide), $SnBr_2$ (Tin Bromide), $SnCl_2$ (Tin Chloride), SnF_2(Tin

Fluoride), PbI_2 (Lead Iodide), $PbBr_2$ (Lead Bromide), $PbCl_2$ (Lead Chloride), GeI_2 (Germanium Iodide), $GeBr_2$ (Germanium Bromide), $GeCl_2$ (Germanium Chloride), GeF_2(Germanium Fluoride), CuI_2 (Copper Iodide), $CuBr_2$ (Copper Bromide), $CuCl_2$ (Copper Chloride), CuF_2 (Copper Fluoride), CoI_2 (Cobalt Iodide), $CoBr_2$ (Cobalt Bromide), $CoCl_2$ (Cobalt Chloride), NiI_2 (Nickel Iodide), $NiBr_2$ (Nickel Bromide), $NiCl_2$ (Nickel Chloride), NiF_2(Nickel Fluoride), TiI_2 (Titanium Iodide), $TiBr_2$ (Titanium Bromide) 및 $TiCl_2$(Titanium Chloride) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0102] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 개략도이다.

[0103] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 기판 상에 제1 전극(210)을 형성하는 단계(S210), 제1 전극(210) 상에 정공 전달층(220)을 형성하는 단계(S220), 정공 전달층(220) 상에 페로브스카이트 광활성층(230)을 형성하는 단계(S230), 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 전자 전달층(250)을 형성하는 단계(S250) 및 전자 전달층(250) 상에 제2 전극(270)을 형성하는 단계(S270)를 포함한다.

[0104] 특히, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 페로브스카이트 광활성층(S230)을 형성하는 단계(S230)가 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체를 포함하는 제1 페로브스카이트 전구체 및 제2 페로브스카이트 전구체를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계(S131) 및 페로브스카이트 전구체 용액을 상기 정공 전달층 상에 코팅하여 페로브스카이트 광활성층을 형성하는 단계(S132)를 포함한다.

[0105] 따라서, 정제된 금속 할라이드 비즈를 포함하는 금속 할라이드 전구체를 이용하여 고성능의 저밴드갭 페로브스카이트 광전소자를 제조할 수 있다.

[0106] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 기판 상에 제1 전극(210)을 형성하는 단계(S210)를 진행한다.

[0107] 기판은 유기물 기판 또는 무기물 기판일 수 있다.

[0108] 무기물 기판은 유리, 석영(Quartz), Al_2O_3, SiC, Si, GaAs, InP, 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0109] 유기물 기판은 켑톤 호일, 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP)로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0110] 무기물 기판 및 유기물 기판은 광이 투과되는 투명한 소재로 이루어지는 것이 더욱 바람직하고, 통상적으로 기판은 전면 전극 상에 위치할 수 있는 기판(이면 사용 가능하다. 유기물 기판을 도입하는 경우, 전극의 유연성을 높일 수 있다.

[0111] 제1 전극(210)은 광이 수광되는 측에 구비되는 전극인 전면전극에 해당할 수 있다.

[0112] 실시예에 따라서, 제1 전극(210)은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0113] 제1 전극(210)이 기판의 역할을 수행할 수 있다면 기판 없이 제1 전극(210)이 기판 및 전극을 역할을 모두 수행할 수 있다.

[0114] 제1 전극(210)은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0115] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있

다.

[0116] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0117] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 제1 전극(210) 상에 정공 전달층(220)을 형성하는 단계(S220)를 진행한다.

[0118] 정공 전달층(220)은 페로브스카이트 광활성층(230)에서 생성된 정공이 제1 전극(210)으로 원활하게 이동되도록 하고, 암전류를 감소시킬 수 있다.

[0119] 정공 전달층(220)은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxyl)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT (poly(3-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT (poly(3-decyl thiophene)), P3DDT (poly(3-dodecyl thiophene), PPV (poly(p-phenylene vinylene)), TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22′ ,7,77′ -tetrkis(N,N-dipmethoxyphenylamine)-9,9,9′ -spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoOx, VOx, NiOx, CuOx, PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H- cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]], Si-PCPDTBT (poly[(4,4′ '-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2′ ',3′ '-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD (poly((4,8-diethylhexyloxyl) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT (poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7,-di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT (poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-.thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT (poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5′ '-diyl]), PSBTBT (poly[(4,4′ '-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2′ ',3′ '-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (poly(9,9′ -dioctylfluorene-co-bis(N,N′ -(4,butylphenyl))bis(N,N′ -phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT (poly(9,9′ -dioctylfluorene-cobenzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenyl-amine), 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), PFI(perfluorinated ionomer)와 혼합된 PEDOT:PSS비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α-NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 정공 전달층(220)은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0121] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0122] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0123] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 정공 전달층(220) 상에 페로브스카이트 광활성층(S230)을 형성하는 단계(S230)를 진행한다.

[0124] 페로브스카이트 광활성층(230)을 형성하는 단계(S230)는 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체를 포함하는 제1 페로브스카이트 전구체 및 제2 페로브스카이트 전구체를 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계(S131)를 포함한다.

[0125] 제1 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0126] [화학식 1]

[0127] MX_2

[0128] (상기 화학식 1에서, 상기 M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0129] 예를 들어, 제 1 페로브스카이트 전구체는 SnI_2 (Tin Iodide), $SnBr_2$ (Tin Bromide), $SnCl_2$ (Tin Chloride), SnF_2(Tin Fluoride), PbI_2 (Lead Iodide), $PbBr_2$ (Lead Bromide), $PbCl_2$ (Lead Chloride), GeI_2 (Germanium Iodide), $GeBr_2$ (Germanium Bromide), $GeCl_2$ (Germanium Chloride), GeF_2(Germanium Fluoride), CuI_2 (Copper Iodide), $CuBr_2$ (Copper Bromide), $CuCl_2$ (Copper Chloride), CuF_2 (Copper Fluoride), CoI_2 (Cobalt Iodide), $CoBr_2$ (Cobalt Bromide), $CoCl_2$ (Cobalt Chloride), NiI_2 (Nickel Iodide), $NiBr_2$ (Nickel Bromide), $NiCl_2$ (Nickel Chloride), NiF_2(Nickel Fluoride), TiI_2 (Titanium Iodide), $TiBr_2$ (Titanium Bromide) 및 $TiCl_2$(Titanium Chloride) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0130] 제2 페로브스카이트 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0131] [화학식 2]

[0132] AX

[0133] (상기 화학식 2에서, 상기 A는 1가 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0134] 예를 들어, 제2 페로브스카이트 전구체는 MAI(Methylammonium iodide), FAI(Formamidinium iodide), CsI (Cesium iodide), MABr (Methylammonium bromide), FABr (Formamidinium bromide), CsBr (Cesium Bromide), MACl (Methylammonium Chloride), FACl (Formamidinium Chloride) 및 CsCl (Cesium Chloride) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0135] 1가 양이온은 1가의 유기 리간드, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0136] 예를 들어, 1가 양이온이 유기 리간드일 경우 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH_3), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH_3) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0137] 또는, 1가 양이온이 무기 양이온일 경우 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0138] 2가 금속 양이온은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+} 및 Rf^{2+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0139] X는 F^-, Cl^-, Br^- 및 I^- 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.

[0140] 또한, 페로브스카이트 광활성층(230)을 형성하는 단계(S230)는 페로브스카이트 전구체 용액을 정공 전달층(220) 상에 코팅하여 페로브스카이트 광활성층(230)을 형성하는 단계(S132)를 포함한다.

[0141] 광활성층(230)은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 이용하여 코팅될 수 있다.

[0142] 광활성층(230)의 두께는 800 nm 내지 1500 nm 일 수 있고, 광활성층(230)의 두께가 800 nm 미만이면 주석-납 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자에서 충분한 단락전류밀도를 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0143] 페로브스카이트 광활성층(230)을 형성하는 단계(S130)는, 페로브스카이트 광활성층(230)의 결함 부위(defect site)를 부동태화 시키는 단계(S240)를 더 포함할 수 있다.

[0144] 페로브스카이트 광활성층(230)의 결함 부위(defect site)를 부동태화 시키는 단계(S240)는 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 부동태화 용액을 코팅하여 부동태화층을 형성할 수 있다.

[0145] 부동태화 용액은 에틸렌디아민(EDA), 에틸렌디아민 다이아이오다이드 ($EDAI_2$) 및 프로펜 다이암모니움 아이오다

이드 ($PDAI_2$) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0146] 예를 들어, 한 분자 안에 2개의 아민기를 가진 작은 분자인 에틸렌디아민(EDA)은 페로브스카이트 화합물의 표면 및 결정 내부까지 깊게 침투하여 페로브스카이트 화합물의 결함 부위를 효과적으로 부동태화시킴으로써, 페로브스카이트 화합물의 이온 이동을 차단시켜 장치 안정성을 개선할 수 있다.

[0147] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 전자 전달층(250)을 형성하는 단계(S250)를 진행한다.

[0148] 전자 전달층(250)은 페로브스카이트 광활성층(230)에서 생성된 전자가 제2 전극(270)으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.

[0149] 전자 전달층(250)은 CPTA, C60, C70, C71, C76, C78, C80, C82, C84, C92 PC60BM, PC61BM, PC71BM, ICBA, BCP, PC70BM, IC70BA, PC84BM, 인덴 C60, 인덴 C70, 엔도히드럴 풀러렌, 페릴렌, PTCDA, PTCBI, BCP(bathocuproine), Bphen(4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TpPyPB 및 DPPS 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0150] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 전자 전달층(250)과 제2 전극(270) 사이에 차단층(block layer; 260)을 형성하는 단계(S260)를 더 포함할 수 있다.

[0151] 차단층(260)은 정공의 이동을 저지하는 역할을 수행하는 동시에 전기적인 단락(short)을 막기 위한 보호막 역할을 수행할 수 있다.

[0152] 차단층(260)은 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소쿠프로인(BCP), LiF, Alq_3, Gaq_3, Inq_3, Znq_2, $Zn(BTZ)_2$ 및 $BeBq_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0153] 차단층(260)은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0154] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0155] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0156] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 전자 전달층(250) 상에 제2 전극(270)을 형성하는 단계(S270)를 진행한다.

[0157] 제2 전극(270)은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0158] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0159] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0161] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법에 따라 제조된다.

[0162] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극(210), 제1 전극(210) 상에 형성되는 정공 전달층(220), 정공 전달층 상에 형성되는 페로브스카이트 광활성층(230), 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 형성되는 전자 전달층(250) 및 전자 전달층(250) 상에 형성되는 제2 전극(270)을 포함할 수 있다.

[0163] 페로브스카이트 광활성층(230)은 하기 화학식 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 포함한다.

[0164] [화학식 3]

[0165] AMX_2

[0166] (상기 화학식 3에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 금속 양이온이고, 상기 X는 할로겐 원소임)

[0167] 구체적으로, A는 1가의 유기 리간드, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0168] 페로브스카이트 화합물은 화학식 3 중 A의 종류에 따라, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.

[0169] 보다 구체적으로, 화학식 3에서 A가 1가의 유기 리간드일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 B 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0170] 반면, 화학식 3에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, B 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기 금속 할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0171] 예를 들어, A가 유기 리간드일 경우 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0172] 또는, A가 무기 양이온일 경우 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0173] B는 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+} 및 Rf^{2+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0174] X는 F^-, Cl^-, Br^- 및 I^- 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.

[0175] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스덴-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.

[0176] 단일 구조의 페로브스카이트 화합물은 화학식 3의 페로브스카이트 화합물은 3차원의 단일상을 가지는 것이며, 이중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(B2)_b(X2)_c$ 가 교대로 쌓여서 광흡수층을 형성한 것을 말한다.

[0177] 이때, $(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(B2)_b(X2)_c$에서의 A1 및 A2는 동일하거나 서로 다른 1가 양이온이며, B1 및 B2는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온이고, X1 및 X2는 동일하거나 서로 다른 1가 음이온을 의미한다. 여기서, A1, B1, X1은 A2, B2, X2 와 적어도 1 가지 이상이 다를 수 있다.

[0178] 삼중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(B2)_b(X2)_c$ 와 $(A3)_a(B3)_b(X3)_c$ 가 교대로 쌓여서 광흡수층(130)을 형성한 것이며, 이때 A1, A2, A3는 동일하거나 서로 다른 1가 양이온이며, B1, B2, B3는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1, X2, X3는 동일하거나 서로 다른 1가 음이온을 의미한다. 여기서 A1, B1, X1 와 A2, B2, X2 및 A3, B3, X3는 적어도 서로 1 가지 이상이 다를 수 있다.

[0179] 루들스덴-포퍼 구조는 $(A1)_a(B1)_b(X1)_c\{(A2)_a(B2)_b(X2)_c\}_n(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 인 구조이며, 이때 n은 자연수이다.

[0180] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 광활성층(230) 상에 형성되는 부동태화층(240)을 더 포함할 수 있다.

[0181] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 전자 전달층(250) 상에 형성되는 차단층(260)을 더 포함할 수 있다.

[0182] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 광전소자 구조를 포함할 수 있다.

[0183] 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 적어도 1개 이상 적층된 구조를 가질 수 있다.

[0184] 예를 들어, 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전

소자를 포함하는 저밴드갭(Narrow-gap) 하부 소자 및 고밴드갭(Wide-gap) 페로브스카이트 광전소자를 포함하는 상부 소자 포함할 수 있다.

[0185] 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 광전소자는 상부 소자 (Front cell)/재결합층 (Recombination Layer)/하부 소자 (Rear Cell)의 구조를 가지며 상부 소자에는 고밴드갭 (Wide-gap) 페로브스카이트 광전소자, 하부 소자에는 저밴드갭 (Narrow-gap) 페로브스카이트 광전소자를 포함할 수 있다.

[0186] 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 광전소자는 페로브스카이트 단일접합 광전소자에 비해 열에너지 손실 (Thermalization Loss) 및 투과 손실 (Transmission Loss)을 감소시킬 수 있어 상대적으로 더 높은 광전변환효율 달성이 가능하다.

[0187] 하부 소자에 포함되는 페로브스카이트 광활성층의 두께는 800 nm 내지 1500 nm일 수 있고, 하부 소자에 포함되는 페로브스카이트 광활성층의 두께가 800 nm 미만이면 저밴드갭 단일접합 광전소자에서 충분한 단락전류밀도를 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0188] 상부 소자에 포함되는 페로브스카이트 광활성층의 두께는 300 nm 내지 500 nm일 수 있고, 상부 소자에 포함되는 페로브스카이트 광활성층의 두께가 500 nm를 초과하면 고밴드갭 단일접합 광전소자에서 많은 양의 빛을 흡수하여 저밴드갭 단일접합 광전소자로 여과되어 들어가는 빛의 양이 감소하여 충분한 단락전류밀도를 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0190] **비교예 1: 금속 할라이드 전구체**

[0191] SnI_2 비즈 (AnhydroBeads, -10mesh, 99.99% trace metals basis) 시약은 시그마알드리치 (Sigma-Aldrich) 시약 제조 회사에서 구매하였다.

[0193] **실시예 1: 금속 할라이드 전구체**

[0194] 글로브박스(Glove Box) 안에서 20 mL 바이알에 SnI_2 비즈 0.5 g, 주석 파우더를 0.5 g을 넣고 볼텍스 믹서 (vortex mixer)를 이용하여 교반시킨다. 5, 10, 15, 24 시간 반응 후 시험용 망체(Test Sieve, 500 μm)를 이용하여 SnI_2 비즈와 주석 파우더를 분리시킨다. 시험용 망체의 메쉬(mesh) 크기보다 큰 크기의 SnI_2 비즈는 남고, 크기가 작은 주석 파우더는 아래로 걸러지게 된다.

[0196] **비교예 2: 페로브스카이트 박막**

[0197] 2.5 cm x 2.5 cm 크기의 불소 도핑 주석 산화물(Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO) 투명전극 기판을 증류수 (H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다. 정공 전달층 박막을 제작하기 위해 스핀코터(Spin Coater) 장비에서 불소 도핑 주석 산화물 투명전극 기판 위에 PEDOT:PSS(Clevios Al 4083) 용액 50 μL를 뿌리고 6000 rpm 30초 조건에서 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트(Hot Plate)에 올려두고 120℃에서 20분간 열처리한다.

[0198] 다음으로, 비교예 1에 따른 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0199] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 PEDOT:PSS 정공 전달층이 코팅 된 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0201] **실시예 2: 페로브스카이트 박막**

[0202] 2.5 cm x 2.5 cm 크기의 불소 도핑 주석 산화물(Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO) 투명전극 기판을 증류수

(H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다. 정공 전달층 박막을 제작하기 위해 스핀코터(Spin Coater) 장비에서 불소 도핑 주석 산화물 투명전극 기판 위에 PEDOT:PSS(Clevios Al 4083) 용액 50 μL를 뿌리고 6000 rpm 30초 조건에서 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트(Hot Plate)에 올려두고 120℃에서 20분간 열처리한다.

[0203] 다음으로, 실시예 1에 따른 SSR 반응을 통해 얻어진 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0204] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 PEDOT:PSS 정공 전달층이 코팅 된 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0206] **비교예 3: 페로브스카이트 박막**

[0207] 쿼츠 글라스(Quartz glass)를 증류수(H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다.

[0208] 다음으로, 비교예 1에 따른 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0209] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 쿼츠 글라스 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0211] **실시예 3: 페로브스카이트 박막**

[0212] 쿼츠 글라스(Quartz glass)를 증류수(H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다.

[0213] 다음으로, 실시예 1에 따른 SSR 반응을 통해 얻어진 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0214] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 쿼츠 글라스 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0216] **비교예 4: 페로브스카이트 SCLC 소자**

[0217] 정공 관련 소자는 2.5 cm x 2.5 cm 크기의 불소 도핑 주석 산화물(Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO) 투명전극 기판을 증류수(H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다. 정공 전달층 박막을 제작하기 위해 스핀코터(Spin Coater) 장비에서 불소 도핑 주석 산화물 투명전극 기판 위에 PEDOT:PSS(Clevios Al 4083) 용액 50 μL를 뿌리고 6000 rpm 30초 조건에서 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트(Hot Plate)에 올려두고 120℃에서 20분간 열처리한다.

[0218] 다음으로, 비교예 1에 따른 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0219] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 PEDOT:PSS 이 코팅 된 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0220] 이어서 클로로벤젠 (Chlorobenzene)에 20 mg/mL 농도로 희석시킨 PTAA 용액 50 μL를 뿌리고 스핀코터 2000 rpm 30초 조건에서 코팅한다. 마지막으로 고진공(진공도 6 x 10^{-6} torr) 열증착기(Thermal Evaporation)를 이용하여 100 nm 두께의 은 전극을 후면전극으로 증착하여 정공 관련 주석-납 페로브스카이트 SCLC 소자를 제작한다.

[0221] 전자 관련소자는 2.5 cm x 2.5 cm 크기의 불소 도핑 주석 산화물(Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO) 투명전극 기판을 증류수(H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다. 전자 전달층 박막을 제작하기 위해 불소 도핑 주석 산화물 투명전극 기판 위에 고진공(진공도 6 x 10^{-6} torr) 열증착기(Thermal Evaporation)를 이용하여 C_{60} 20 nm를 증착한다.

[0222] 다음으로, 비교예 1에 따른 SSR 반응을 통해 얻어진 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0223] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 C_{60} 전자 전달층이 증착 된 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0224] 이어서 고진공(진공도 6 x 10^{-6} torr) 열증착기(Thermal Evaporation)를 이용하여 C_{60} 20 nm를 증착하였다. 마지막으로 고진공 열증착기를 이용하여 100 nm 두께의 은 전극을 후면전극으로 증착하여 전자 관련 주석-납 페로브스카이트 SCLC 소자를 제작한다.

[0226] **실시예 4: 페로브스카이트 SCLC 소자**

[0227] 다음으로, 실시예 1에 따른 SSR 반응을 통해 얻어진 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조하였다.

[0228] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하여 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막을 제조하는 것을 제외하면 비교예 4와 동일하게 제조되었다.

[0230] **비교예 5: 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자**

[0231] 2.5 cm x 2.5 cm 크기의 불소 도핑 주석 산화물(Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO) 투명전극 기판을 증류수(H_2O), 아세톤(Acetone), 아이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 용매에 초음파 세정기를 이용하여 각각 15분씩 세척한 후, 자외선 오존 세정기(UV Ozone Cleaner)를 이용하여 30분 처리한다. 정공 전달층 박막을 제작하기 위해 스핀코터(Spin Coater) 장비에서 불소 도핑 주석 산화물 투명전극 기판 위에 PEDOT:PSS(Clevios Al 4083) 용액 50 μL를 뿌리고 6000 rpm 30초 조건에서 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트(Hot Plate)에 올려두고 120℃에서 20분간 열처리한다.

[0232] 다음으로, 비교예 1에 따른 SnI_2 비즈 시약을 이용하여 $[(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}]$ (FA = $CH(NH_2)_2$, MA = CH_3NH_3) 조

성의 페로브스카이트 전구체 용액을 다이메틸포름이미드(N,N-Dimethylformamide) 용매와 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide) 용매의 혼합용액(부피비 4 : 1)에 2.0 M 농도로 제조한다.

[0233] 제조된 페로브스카이트 전구체 용액 50 μL를 PEDOT:PSS 정공 전달층이 코팅 된 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 코팅이 끝나면 기판을 바로 핫플레이트에 올려두고 100℃에서 10분간 열처리하면 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막이 만들어진다.

[0234] 이 후 톨루엔(Toluene)에 희석한 0.1mM EDA를 5000 RPM 50초 동안 스핀 코팅한 후 70℃에서 5분간 열처리한다.

[0235] 이어서 고진공(진공도 6 x 10^{-6} torr) 열증착기(Thermal Evaporation)를 이용하여 C_{60} 20 nm, BCP 5 nm를 연속적으로 증착하여 전자 전달층을 제작한다. 마지막으로 고진공 열증착기를 이용하여 100 nm 두께의 은 전극을 후면 전극으로 증착하여 p-i-n 구조 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자를 제작한다.

[0236] 제작된 p-i-n 구조 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자의 개방전압(Voc, V), 단락전류밀도(Jsc, mA/cm^2), 충진률(FF, %), 광전변환효율(PCE, %)을 측정하기 위해 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A), 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였다. 측정 조건은 태양전지 표준시험조건(standard test condition, STC)인 온도 25℃, 태양광 조사량 1000 W/㎡에서 측정하였다.

[0238] **실시예 5: 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자(SSR, SSR-Sn)**

[0239] SnI_2 비즈 시약으로 실시예 1에 따른 SSR 반응을 통해 얻어진 SnI_2 비즈 시약을 사용하는 것을 제외하면 비교예 5와 동일하게 제조되었다.

[0241] **실시예 6: 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자(SSR-Ni)**

[0242] 금속 환원제로 주석 파우더 대신 니켈 파우더를 사용한 것을 제외하면 실시예 5와 동일하게 제조되었다.

[0244] **실시예 7: 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자(SSR-Cr)**

[0245] 금속 환원제로 주석 파우더 대신 크롬 파우더를 사용한 것을 제외하면 실시예 5와 동일하게 제조되었다.

[0247] **실시예 8: 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자(SSR-Co)**

[0248] 금속 환원제로 주석 파우더 대신 코발트 파우더를 사용한 것을 제외하면 실시예 5와 동일하게 제조되었다.

[0250] **실시예 9: 페로브스카이트 다중접합 태양전지 소자**

[0251] 전자 전달층까지 적층한 p-i-n 구조 와이드 밴드갭(wide bandgap) 페로브스카이트 단일접합 태양전지 위에 ALD(Atomic Layer Deposition)를 이용하여 재결합층(Recombination Layer)인 SnO_2 35nm 적층 한다. 열증착기(Thermal Evaporator)를 이용하여 Au를 1nm 증착한 후 PEDOT:PSS를 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 코팅해주었다.

[0252] 120℃에서 20분간 열처리한 후 글로브 박스(Glove Box)로 이동시켰다. $(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}$ 페로브스카이트 전구체 용액을 50 μL를 PEDOT:PSS 정공 전달층이 코팅 된 기판 위에 뿌리고, 스핀코터 4000 rpm 30초 조건에서 비용매 적하 방법을 이용하여 코팅한다. 100℃에서 10분간 열처리한 후 상온으로 식혀 준다.

[0253] 이 후 톨루엔(Toluene)에 희석한 0.1 mM EDA를 5000 rpm 50초 동안 스핀 코팅한 후 70 ℃에서 5분간 열처리한다. 이어서 열증착기(Thermal Evaporator)를 이용하여 C_{60}, BCP를 0.2-0.3 Å/s 속도로 각각 20 nm, 5 nm 증착해준다. 마지막으로 은 전극을 3 Å/s 속도로 100 nm 증착한 후에 소자를 봉지화(Encapsulation) 한다.

[0255] 도 3은 실시예 1에 따른 금속 할라이드 전구체의 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행하기 전의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이고, 도 4는 실시예 1에 따른 금속 할라이드 전구체의 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행한 후의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이다.

[0256] 도 3 및 4를 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응을 통해 수득된 정제된 SnI_2 의 경우 반응 전과 후의 질량의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다.

[0257] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법은 일반적으로 동일하거나 다른 크기의 볼과 재료 간의 분쇄 작용으로 새로운 물질을 합성하는 방식의 볼 밀(ball milling) 반응과는 다르게 비즈 형태의 아이오딘화 주석 시약과 금속 환원제가 물리적인 환원(SSR) 반응을 통해 분쇄 과정을 동반하지 않기에 원재료의 크기 및 양을 유지할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0259] 도 5는 실시예 1에 따른 금속 할라이드 전구체의 물리적인 환원(SSR) 반응 이전의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이고, 도 6은 물리적인 환원(SSR) 반응 이후의 금속 할라이드 비즈를 도시한 이미지이다.

[0260] 도 5 및 도 6을 참조하면, 실제로 반응 전후 SnI_2 시약 색깔과 Sn 금속 입자의 색이 변한 것을 확인할 수 있다. SnI_2은 환원에 따라 색이 변하기 때문에 SnI_2 시약의 상태가 변한 것을 알 수 있다.

[0262] 도 7은 물리적인 환원(SSR) 반응 이전의 금속 할라이드 비즈의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이고, 도 8은 물리적인 환원(SSR) 반응 이후의 금속 할라이드 비즈 의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

[0263] 도 7 및 도 8을 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응으로 인해 SnI_2 표면에 변화가 있는 것을 알 수 있다.

[0265] 도 9는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 물리적인 환원(SSR) 반응 전후 Sn 3d(a), 반응 전 Sn 3d(b; 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막), 반응 5시간 후 Sn 3d(c), 반응 10시간 후 Sn 3d(d), 반응 15시간 후 Sn 3d(e) 및 반응 20시간 후 Sn 3d(f)의 X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0266] 도 9를 참조하면, 페로브스카이트 박막 표면의 Sn 3d 코어 레벨(core levels)에 대한 XPS 분석 결과는 SnI_2 시약 표면을 측정했을 때와 마찬가지로 반응 후 결합 에너지(Binding Energy)가 낮은 쪽으로 이동하는 것을 통해 환원되었다는 것을 알 수 있다.

[0267] 피크(Peak)를 분리하여 피팅(fitting)한 결과, Sn^{2+}, Sn^{4+} 피크가 각각 486.4 eV, 487.15 eV에 위치하였으며, 반응 후 Sn^{4+} 피크는 줄어들고 Sn^{2+} 피크는 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 15시간까지 Sn^{2+} 비율이 증가하였고 24시간에 다시 감소하였다.

[0269] 도 10은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0270] 도 10 내지 도 14는 물리적인 환원(SSR) 반응을 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체를 이용하여 제조된 페로브스카이트 박막의 XPS 분석 결과 15시간 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행하여 제조된 금속 할라이드 전구체를 이용하여 페로브스카이트 박막을 제작하였을 때 Sn^{4+}가 가장 적었으며 후에 성능 평가에서도 가장 높은 효율을 보이기 때문에 15시간 물리적인 환원(SSR) 반응한 SnI_2과 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행하지 않은 기존 시약을 이용하여 비교를 진행하였다.

[0271] 도 10을 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응 전(비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막)과 15시간 물리적인 환원

(SSR) 반응 후 SnI_2를 이용하여 제조된 페로브스카이트 박막은 모두 5 ~ 5 0° 범위에서 같은 위치에서 피크를 나타낸다.

[0272] 따라서, 물리적인 환원(SSR) 반응이 페로브스카이트 박막 형성시에 결정학적 특성에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

[0274] 도 11은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이고, 도 12는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

[0275] 도 11 및 도 12를 참조하면, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막은 표면에 큰 변화나 결정 크기의 변화가 없다는 것을 알 수 있었다.

[0277] 도 13은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis Spectrometer)를 통해 tauc plot을 이용한 광학적 밴드갭을 도시한 그래프이고, 도 14는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막의 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis Spectrometer)을 통해 tauc plot을 이용한 광학적 밴드갭을 도시한 그래프이다.

[0278] 도 13 및 도 14를 참조하면, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막과 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막 간의 흡수 특성이 크게 변하지 않는 것을 알 수 있다.

[0279] 또한, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 박막과 실시예 2에 따른 페로브스카이트 박막은 모두 1.25 eV의 같은 밴드갭을 가지는 것을 알 수 있다. 따라서, 물리적인 환원(SSR) 반응이 페로브스카이트 박막의 광 특성과 밴드갭에 영향을 끼치지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0281] 도 15는 비교예 3에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 3에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 정상상태 광발광(steady state Photoluminescence) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0282] 도 15를 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응 후 피크(Peak)의 세기가 2배 정도 높아진 것을 확인할 수 있다. 이는, PL 강도(intensity)의 증가는 결함에 의해 발생하는 비방사성 재결합의 감소로 인해 방사성 재결합이 증가한 것을 의미한다.

[0284] 도 16은 비교예 3에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 3에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 TCSPC(Time-correlated Single Photon Counting) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0285] 표 1은 도 16 내지 도 19의 분석 결과를 도시한 표이다.

[0286] [표 1]

[0287]

	$N_{trap\ hole}$ [$x10^{15}/cm^3$]	$N_{trap\ electron}$ [$x10^{15}/cm^3$]	N_{hole} [$x10^{15}/cm^3$]	수명 (Lifetime) [μs]	이상지수 (Ideality Factor)
Control	2.26	1.39	8.25	3.042	1.459
SSR	1.36	1.04	2.26	7.000	1.244

[0288] 도 16을 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응 두 곡 선 모두 Chi square 값이 환원 전 후 각각 1.12, 1.11로 1.2보다 작은 값으로 보정할 수 있었다. 캐리어 수명은 표 1에 나타낸 것과 같이 각각 3 μs, 7 μs 로 캐리어 수명이 물리적인 환원(SSR) 반응 후 2배 이상 증가한 것을 알 수 있다.

[0289] 또한, 도 15 및 도 16을 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응 전보다 반응 후의 PL 강도(intensity)가 증가하고, 캐리어 수명(carrier lifetime)이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0290] 이러한 결과는 물리적인 환원(SSR) 반응 후 아이오딘화 주석 시약을 사용한 주석-납 페로브스카이트 저밴드갭

페로브스카이트 박막에서 비방사성 재결합 손실이 크게 감소한 것을 확인할 수 있으며, 증가된 캐리어 수명(carrier lifetime)으로 인해 두꺼운 박막에서도 전하 캐리어(charge carrier) 들이 충분히 전하 전달층으로 이동이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0292] 도 17은 비교예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 SCLC(Space Charge Limited Current) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0293] 도 17에서 정공 관련 소자는 FTO/PEDOT:PSS/perovskite/PTAA/Ag 구조로 전자 관련 소자는 FTO/C_{60}/perovskite/C_{60}/Ag 구조로 제조되었다.

[0294] 도 17을 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응 후 V_{TFL}(Trap Filled Limit Voltage)가 감소한 것을 확인하였으며 결함 농도 또한 줄어든 것을 알 수 있다(표 1 참조).

[0296] 도 18은 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 모트-쇼트키(Mott-Schottky) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0297] 도 18을 참조하면, M-S 직선의 기울기가 0 보다 작은 것은 주석-납 페로브스카이트의 P-type 특성을 나타낸다. 물리적인 환원(SSR) 후 기울기가 감소한 것을 통해 정공 전하 밀도(hole carrier density)가 감소한 것을 알 수 있다.

[0298] 특히, 물리적인 환원(SSR) 반응 후 $8.25x10^{15}$개에서 $2.26x10^{15}$개로 3배 이상 감소한 것을 알 수 있다(표 1 참조)

[0300] 도 19는 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 이상 계수 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0301] 캐리어 불균형 및 계면 장벽으로 인해 공간 전하가 제한된 태양전지는 α값이 0.75를 보이지만 공간 전하 효과가 없는 태양전지의 경우 α값을 1로 가진다.

[0302] 도 19를 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응 전 후 모두 이중 로그 스케일(double-logarithmic scale)에서 기울기 1에 가까운 수치를 보여주므로 공간 전화 효과가 거의 없다는 것을 알 수 있다(a 참조).

[0303] 또한, 물리적인 환원(SSR) 반응 후 더 1에 가까운 이상계수 값을 가지는 것을 통해 환원 후 더 작은 기울기를 가지는 것을 알 수 있다(b 및 표 1 참조).

[0305] 도 20은 비교예 5에 따른 페로브스카이트 박막(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 박막(SSR)의 다크 전류 밀도-전압 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0306] 도 20을 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응을 이용하여 제조된 금속 할라이드 전구체를 사용한 페로브스카이트 광전소자가 전반적으로 더 낮은 다크 전류 밀도를 가지고 있는 것을 확인할 수 있으며 이는 전하 수송이 개선되고 비방사성 재결함의 감소를 보여준다.

[0307] 표 1에서와 같이 물리적인 환원(SSR) 반응 후 트랩(trap)의 개수가 감소하고 수명이 증가하였으며 이상계수의 값이 1에 가까워졌다.

[0308] 따라서, 물리적인 환원(SSR) 반응이 페로브스카이트 박막 상태뿐만 아니라 페로브스카이트 광전소자 상태에서도 결함을 제어하고 이상적인 태양전지에 가까워지게 하는 것을 알 수 있다.

[0310] 도 21는 물리적인 환원(SSR) 반응 시간에 따른 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 성능 인자 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 22는 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 및 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)의 전류 밀도-전압 곡선(a) 및 외부 양자 효율(b) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0311] 표 2는 도 21 내지 도 23에 따른 분석 결과를 도시한 표이다.

[0312] [표 2]

	스캔 방향 (Scan Direction)	개방전압 (Voc, V)	단락전류밀도 (Jsc, mA/cm²)	충진률 (FF, %)	광전변환 효율 (PCE, %)	평균 PCE [%]
Control	Forward	0.851	31.58	74.58	20.04	20.15
	Reverse	0.853	31.00	76.62	20.26	
SSR	Forward	0.854	32.58	76.61	21.32	21.83
	Reverse	0.859	32.39	80.32	22.34	

[0313]

[0314] 도 21을 참조하면, 5시간, 10시간, 15시간 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행했을 때 개방전압과 충진률, 효율이 향상되었으며 24시간 반응 시 성능이 다시 약간 감소하였다.

[0315] 도 21 및 도 22를 참조하면, 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control)는 역방향을 기준으로 개방 전압 0.853 V, 단락 전류 밀도 31.58 mA/cm^2, 충진률 76.62%로 광전 변환 효율 20.26%를 보여준다.

[0316] 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)는 역방향을 기준으로 개방 전압 0.859 V, 단락 전류 밀도 32.39 mA/cm^2, 충진률 80.32%로 광전 변환 효율 22.34%를 보여준다.

[0317] 따라서, 평균 광전 변환 효율은 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행한 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR)가 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control) 20.15%보다 1.68% 높은 21.83%를 보여준다.

[0318] 성능 인자를 살펴보면 개방 전압, 단락 전류, 충진률 모두 상승한 것을 알 수 있다.

[0320] 도 23은 15시간의 물리적인 환원(SSR) 반응 시간에 따른 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자의 효율 분포를 도시한 그래프이다.

[0321] 도 23은 도 22에서 가장 효율 상승이 큰 15시간의 물리적인 환원(SSR) 반응 한 조건으로 제작한 소자의 효율 분포를 나타내었고, 20% ~ 21%에서 분포가 가장 많았다. 이를 통해 물리적인 환원(SSR) 반응 이 결함 제어를 통해 소자 성능까지 향상시켰음을 알 수 있다.

[0323] 도 24는 비교예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(control), 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Sn), 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Ni), 실시예 7에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Cr) 및 실시예 8에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Co)의 전류 밀도-전압 곡선(a) 및 외부 양자 효율(b) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0324] 도 24는 가장 효율 상승이 큰 15시간의 물리적인 환원(SSR) 반응 한 조건으로 제작한 소자의 효율 분포를 나타내었다.

[0325] 표 3은 도 24의 분석 결과를 도시한 표이다.

[0326] [표 3]

종류	개방전압 (Voc, V)	단락전류밀도 (Jsc, mA/cm²)	충진률 (FF, %)	광전변환효율 (PCE, %)
Control	0.682	30.34	66.53	13.77
SSR-Sn	0.763	32.14	77.47	19.00
SSR-Ni	0.764	32.17	76.95	18.91
SSR-Cr	0.737	32.13	76.68	18.15
SSR-Co	0.695	31.31	74.32	16.17

[0327]

[0328] 도 24를 참조하면, 실시예 5에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Sn), 실시예 6에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Ni), 실시예 7에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Cr) 및 실시예 8에 따른 페로브스카이트 광전소자(SSR-Co) 모두 물리적인 환원(SSR) 반응 후 태양전지 소자 성능이 향상된 것을 알 수 있다.

[0329] 이는, 앞선 분석 결과를 통해, 고품질 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 박막을 아이오딘화 주석 시약과 금속 환원제의 물리적인 환원(SSR) 반응을 통해 제작이 가능하며 이를 이용한 페로브스카이트 단일접합 태양전지 소자 제작 시 향상된 성능을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0330] 따라서, 다양한 금속 환원제를 이용하여 아이오딘화 주석 시약과 금속 환원제의 물리적인 환원(SSR) 반응이 고순도의 아이오딘화 주석 시약 정제를 가능케 하며, 이는 주석-납 저밴드갭 페로브스카이트 태양전지 소자의 성능 확보 및 소자 제작 비용 절감에 도움이 될 수 있다.

[0331] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드 전구체의 제조 방법을 이용하여 고성능 페로브스카이트/페로브스카이트 이중접합 태양전지 소자 제작에 기여할 수 있다.

[0333] 도 25는 실시예 9에 따른 페로브스카이트 광전소자의 개략도 및 단면 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

[0334] 도 25를 참조하면, 물리적인 환원(SSR) 반응으로 향상된 효율을 가지는 저밴드갭 주석-납 페로브스카이트 태양전지를 하부 소자(Rear Cell)로 사용하여 페로브스카이트/페로브스카이트 이중 접합 태양전지 소자를 제조할 수 있다.

[0335] 페로브스카이트/페로브스카이트 이중 접합 태양전지 소자는 FTO / NiOx / Me-2PACz / 고밴드갭 페로브스카이트(wide-bandgap perovskite) / LiF / C_{60} / SnO_2 / Au / PEDOT:PSS / 저밴드갭 페로브스카이트(narrow-bandgap perovskite) / EDA / C_{60} / BCP / Ag로 구성될 수 있다.

[0336] 도 25를 참조하면, 실시예 9에 따른 페로브스카이트 광전소자는 단면 SEM를 통해 두 태양전지가 문제없이 적층된 것을 확인할 수 있으며 저밴드갭 페로브스카이트 두께는 약 900 nm이며 고밴드갭 페로브스카이트 두께는 약 400 nm인 것을 알 수 있다.

[0338] 도 26은 실시예 9에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전압 곡선(a) 및 외부 양자 효율(b) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0339] 표 4는 도 26에 따른 분석 결과를 도시한 표이다.

[0340] [표 4]

스캔 방향 (Scan Direction)	개방전압 (Voc, V)	단락전류밀도 (Jsc, mA/cm^2)	충진률 (FF, %)	광전변환효율 (PCE, %)	평균 PCE [%]
Forward	1.941	16.15	76.85	24.10	24.34
Reverse	1.966	16.03	78.02	24.58	

[0341]

[0342] 도 26을 참조하면, 실시예 9에 따른 페로브스카이트 광전소자는 역방향(Reverse)을 기준으로 개방 전압 1.966 V, 단락 전류 밀도 16.03 mA/cm^2, 충진률 78.02%로 광전변환효율 24.58%를 보여준다.

[0343] 정방향(Forward)과 역방향(Reverse)의 평균 광전변환효율은 24.34%로 앞장에서 언급된 저밴드갭 단일 접합 최고 평균 효율 21.83%보다 높은 것을 확인할 수 있다.

[0344] 또한, 도 26(b)의 EQE에서 저밴드갭과 고밴드갭이 단락 전류 16 mA/cm^2 부근으로 적절하게 전류 매칭 된 것을 확인할 수 있다.

[0346] 도 27은 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약을 도시한 이미지이고, 도 28은 N_2에서 보관한 SnI_2 시약을 도시한 이미지이며, 도 29는 공기중에 노출시킨 SnI_2 시약을 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI_2 시약을 도시한 이미지이다.

[0347] 도 29에서 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI_2 시약은 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약을 사용한 것을 제외하면 실시예 1에 도시된 물리적인 환원(SSR) 반응과 동일하게 진행되었다.

[0348] 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약은 N_2에서 보관되고 있던 SnI_2 시약을 24시간 동안 공기에 노출시켰다. 일정한 습도와 온도에 노출시키기 위해 온도 19.6 ℃, 습도 15 %인 제습실에서 실험을 진행하였다. 공기에 노출시킨 후 다시 글로브박스로 옮겨서 보관을 하였으며 물리적인 환원(SSR) 반응의 효과를 살펴보기 위해 일부는 다시 물리적인 환원(SSR) 반응을 진행하였다.

[0349] 도 27 내지 도 29를 참조하면, 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약은 N_2에서 보관한 SnI_2 시약보다 밝은 빛을 띄고, 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약을 물리적인 환원(SSR) 반응시키면 색이 더 진해지는 것을 알 수 있다.

[0351] 도 30은 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약(Air)을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자 및 공기중에 노출시킨 SnI_2 시약을 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI_2 시약(Air/SSR)을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자의 전류 밀도-전압 곡선을 도시한 그래프이고, 도 31은 외부 양자 효율을 도시한 그래프이다.

[0352] 도 31에서 소자 구조는 FTO/PEDOT:PSS/perovskite/EDA/C_{60}/BCP/Ag이다.

[0353] 표 5은 도 30 및 도 31에 따른 분석 결과를 도시한 표이다.

[0354] [표 5]

	스캔 방향 (Scan Direction)	개방전압 (Voc, V)	단락전류밀도 (Jsc, mA/cm^2)	충진률 (FF, %)	광전변환효율 (PCE, %)	평균 PCE [%]
24H Air SnI_2	Forward	0.776	28.64	69.73	15.50	14.33
	Reverse	0.751	27.96	62.57	13.15	
24H Air SnI_2 SSR	Forward	0.854	29.53	69.43	17.50	18.04
	Reverse	0.858	29.75	72.80	18.57	

[0355]

[0356] 도 30 및 도 31을 참조하면, 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약을 이용한 소자는 역방향을 기준으로 개방 전압 0.751 V, 단락 전류 밀도 27.96 mA/cm^2, 충진률 62.57%로 광전변환효율 13.15%를 나타낸다.

[0357] 이는 18% ~ 20%의 효율을 나타내는 페로브스카이트 광전소자에 비해 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약을 사용하면 페로브스카이트 광전소자의 성능이 저하된다는 것을 알 수 있다.

[0358] 반면, 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI_2 시약을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자는 역방향을 기준으로 개방 전압 0.858 V, 단락 전류 밀도 29.75 mA/cm^2, 충진률 72.80%로 광전 변환 효율 18.57%를 보여준다.

[0359] 또한, 정방향/역방향 평균 광전 변환 효율은 물리적인 환원(SSR) 반응 후의 SnI_2 시약을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자가 공기중의 노출시킨 손상된 SnI_2 시약(Air)을 이용하여 제조된 페로브스카이트 광전소자의 14.33 %보다 3.71 % 높은 18.04 %를 나타낸다.

[0360] 결과적으로 공기중에 노출로 인해 SnI_2 시약이 손상되고 이로 인해 소자의 성능이 나빠진다는 것을 알 수 있으며, 물리적인 환원(SSR) 반응을 통해 다시 이를 회복시켜 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0361] SnI_2 시약의 경우, 공기중에 산소 및 수분에 매우 취약하여 SnI_2 시약 제조 및 운반 과정에서의 손상 혹은 보관 방법에 따른 손상에 대한 문제가 항상 존재한다. SnI_2 시약의 상태가 주석-납 페로브스카이트 태양전지의 성능에 가장 중요한 요소로 작용한다는 점을 고려해봤을 때, 위와 같은 문제들은 소자 성능을 저하하는 가장 큰 문제가 될 수 있다.

[0362] 이러한 문제를 해결하기 위해 주로 사용되는 SnI_2 시약 정제 과정에는 용매 혹은 열처리 과정이 필요하기 때문에 비용적인 측면에서 경제적인 방법이 될 수 없다. 하지만, 기계화학적 SnI_2 물리적인 환원(SSR) 반응은 저비용으로 간단하게 SnI_2 손상에 대한 문제를 해결할 수 있어 경제적인 측면에서의 이점을 가지며 공간의 제약을 크게 받지 않는다.

[0363] 따라서, 주석-납 페로브스카이트 태양전지를 이용한 페로브스카이트 다중 접합 태양전지 소자를 상용화하는 관점에서 볼 때, SnI_2 환원 방법은 고효율 주석-납 페로브스카이트 태양전지를 제작하는데 있어 유용한 하나의 방법이 될 수 있다.

[0365] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0367] 110: 금속 할라이드 비즈 120: 금속 환원제 입자

130: 금속 할라이드 전구체 210: 제1 전극

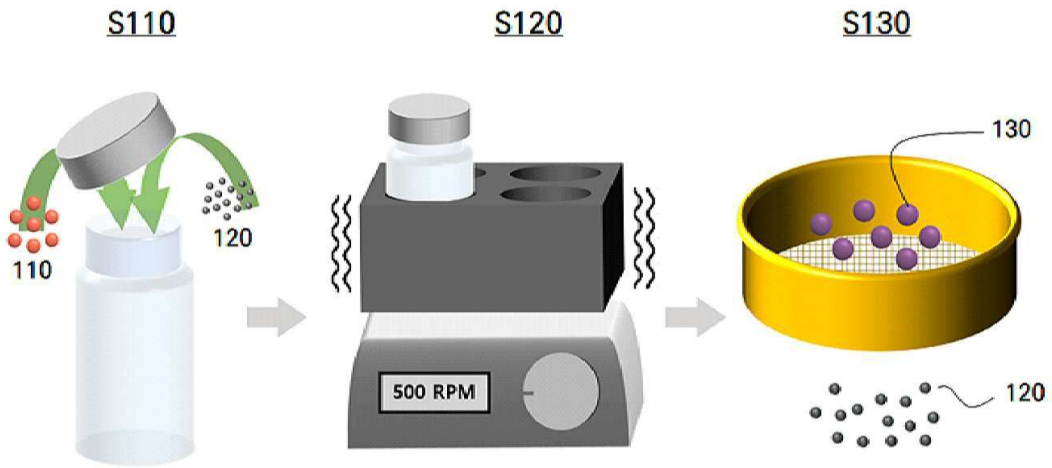
220: 정공 전달층 230: 페로브스카이트 광활성층

240: 부동태화층 250: 전자 전달층

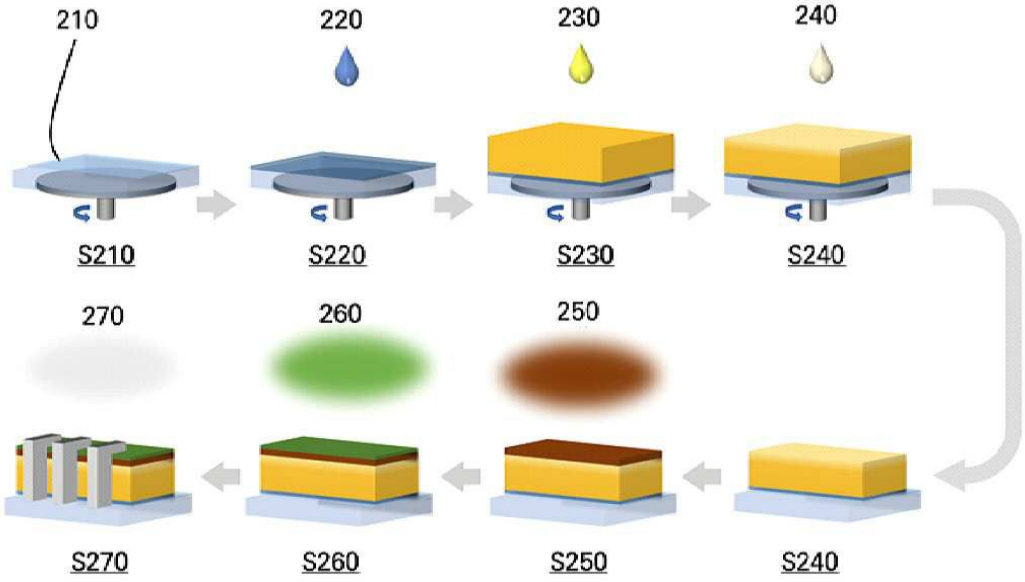
260: 제2 전극

도면

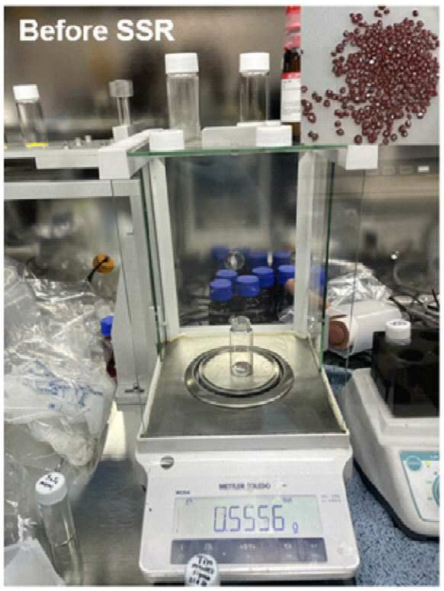
도면1



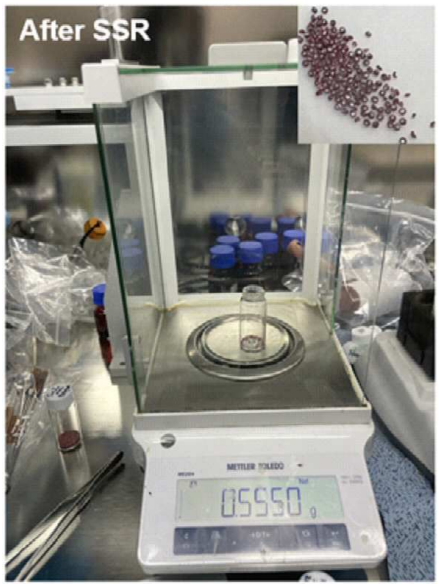
도면2



도면3



도면4



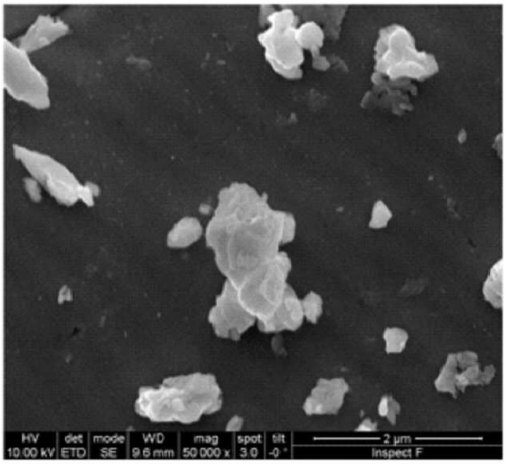
도면5



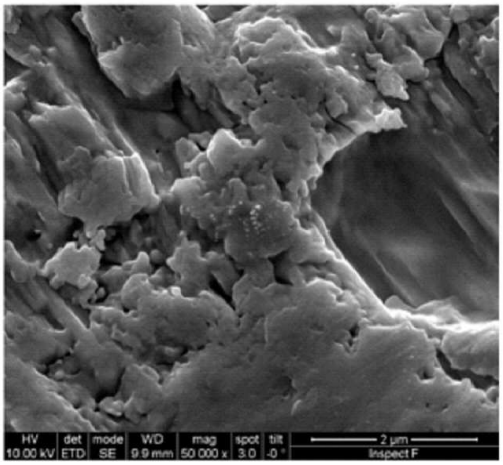
도면6



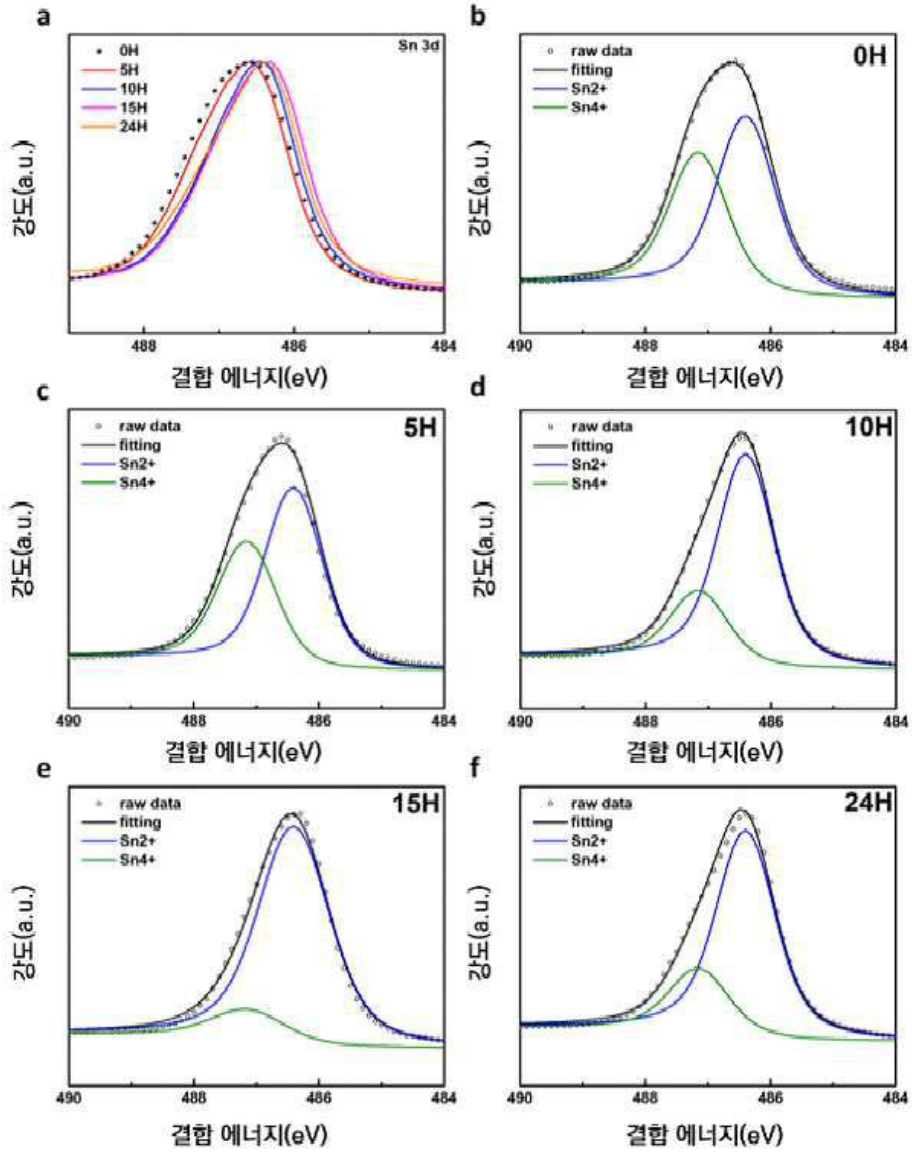
도면7


HV
10.00 kV
det
ETD
mode
SE
WD
9.6 mm
mag
50 000 x
spot
3.0
tilt
-0 °
2 µm
Inspect F

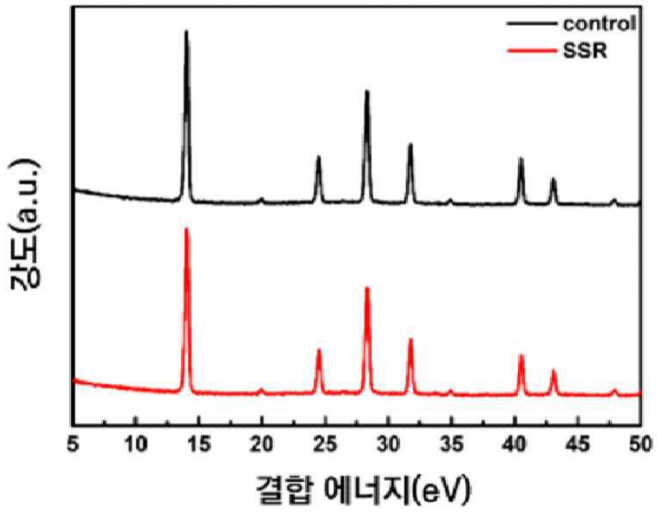
도면8


HV
10.00 kV
det
ETD
mode
SE
WD
9.9 mm
mag
50 000 x
spot
3.0
tilt
-0 °
2 µm
Inspect F

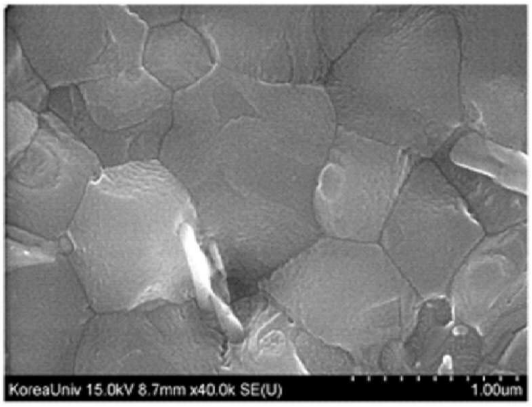
도면9


a
Sn 3d
0H
5H
10H
15H
24H
강도(a.u.)
488
486
484
결합 에너지(eV)
b
raw data
fitting
Sn2+
Sn4+
0H
490
488
486
484
c
5H
d
10H
e
15H
f
24H

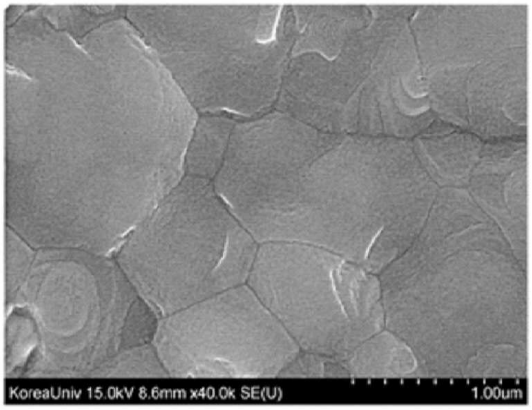
도면10



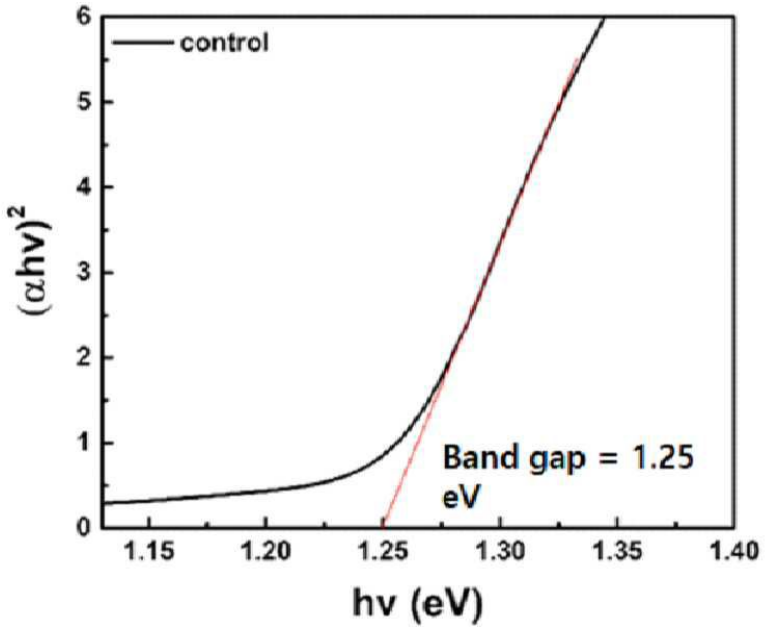
도면11



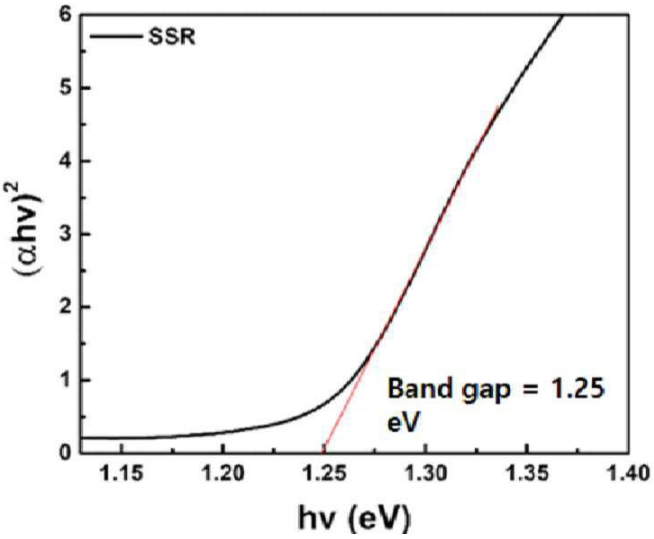
도면12



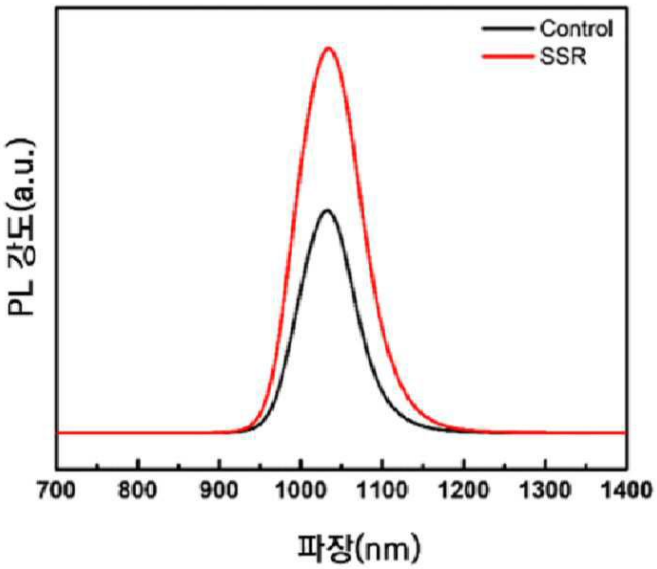
도면13


control
Band gap = 1.25 eV
(αhv)²
hv (eV)
0
1
2
3
4
5
6
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35
1.40

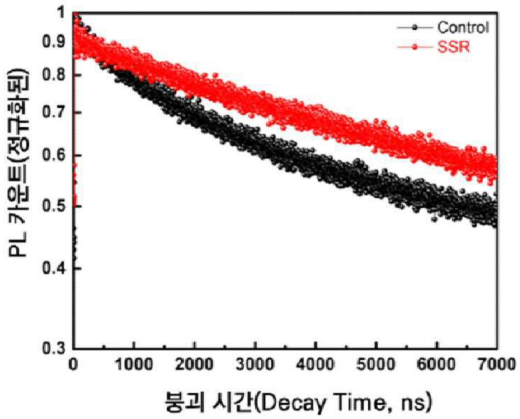
도면14


SSR
Band gap = 1.25 eV
(αhv)²
hv (eV)
0
1
2
3
4
5
6
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35
1.40

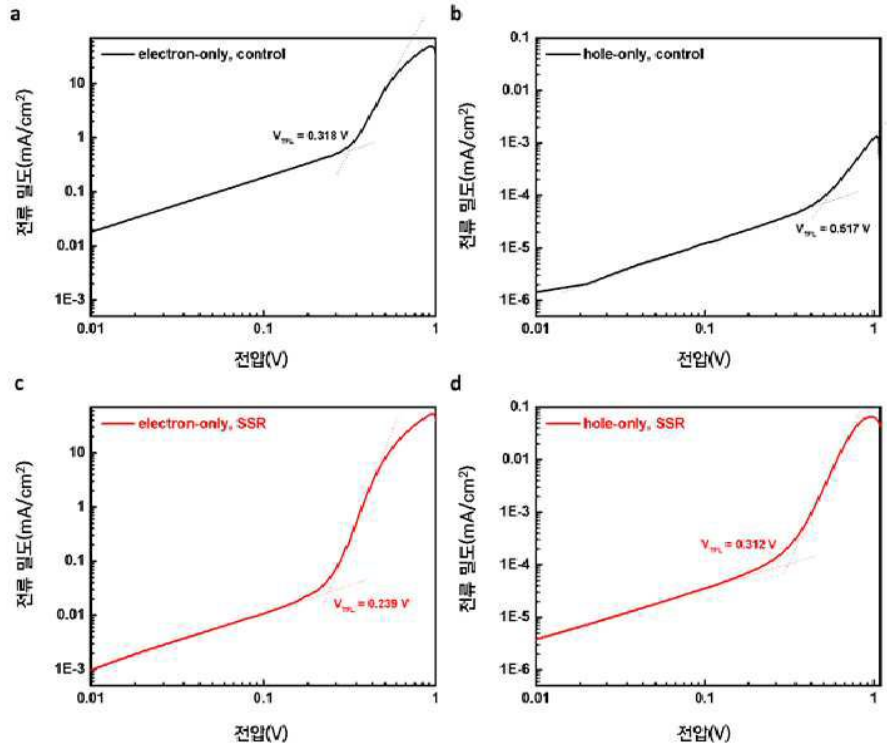
도면15


Control
SSR
PL 강도(a.u.)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
파장(nm)

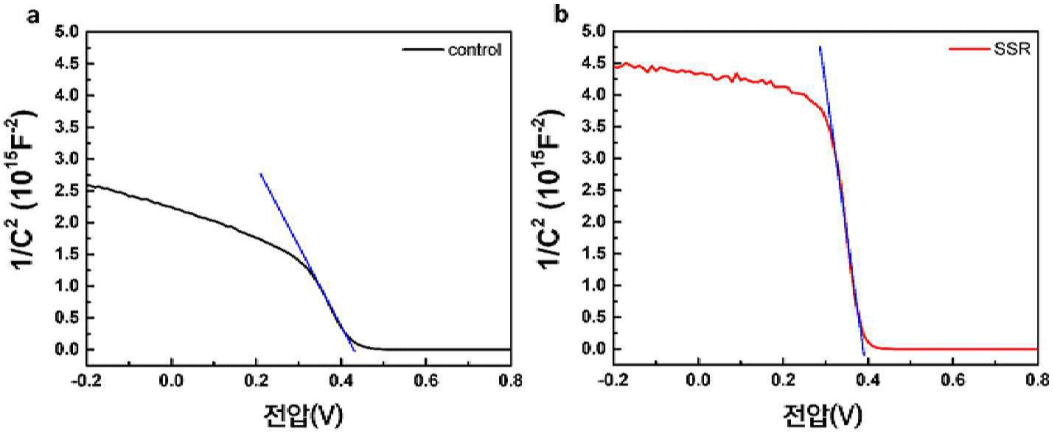
도면16


Control
SSR
PL 카운트(정규화됨)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
붕괴 시간(Decay Time, ns)

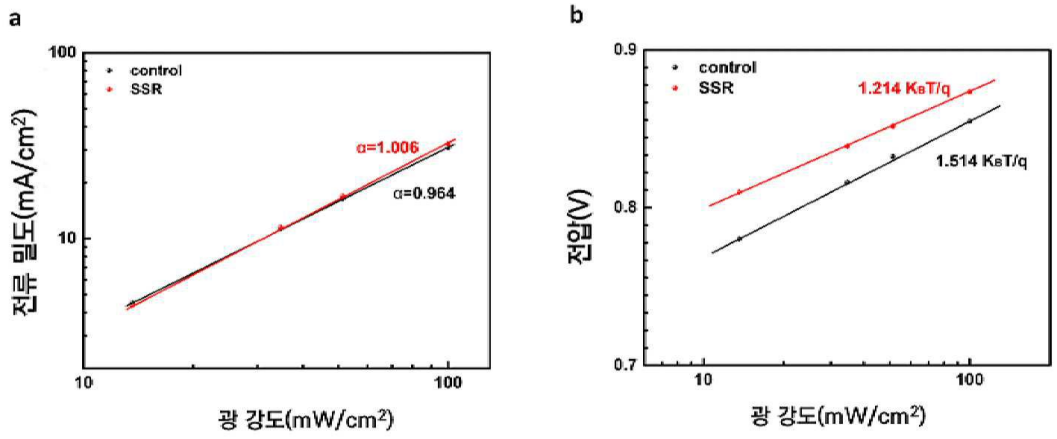
도면17


a
electron-only, control
V_{TFL} = 0.318 V
전류 밀도(mA/cm²)
전압(V)
b
hole-only, control
V_{TFL} = 0.517 V
전류 밀도(mA/cm²)
전압(V)
c
electron-only, SSR
V_{TFL} = 0.239 V
전류 밀도(mA/cm²)
전압(V)
d
hole-only, SSR
V_{TFL} = 0.312 V
전류 밀도(mA/cm²)
전압(V)

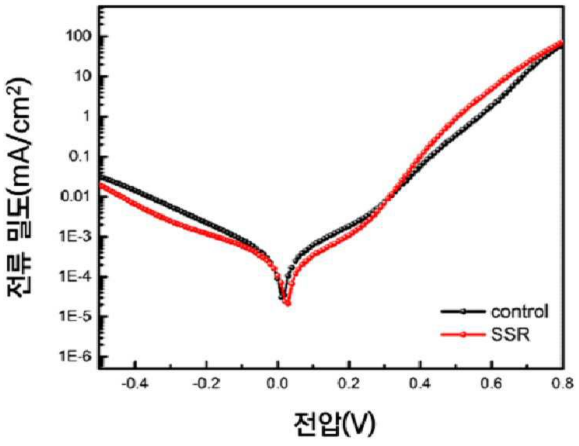
도면18


a
control
$1/C^2$ ($10^{15}F^{-2}$)
전압(V)
b
SSR
$1/C^2$ ($10^{15}F^{-2}$)
전압(V)

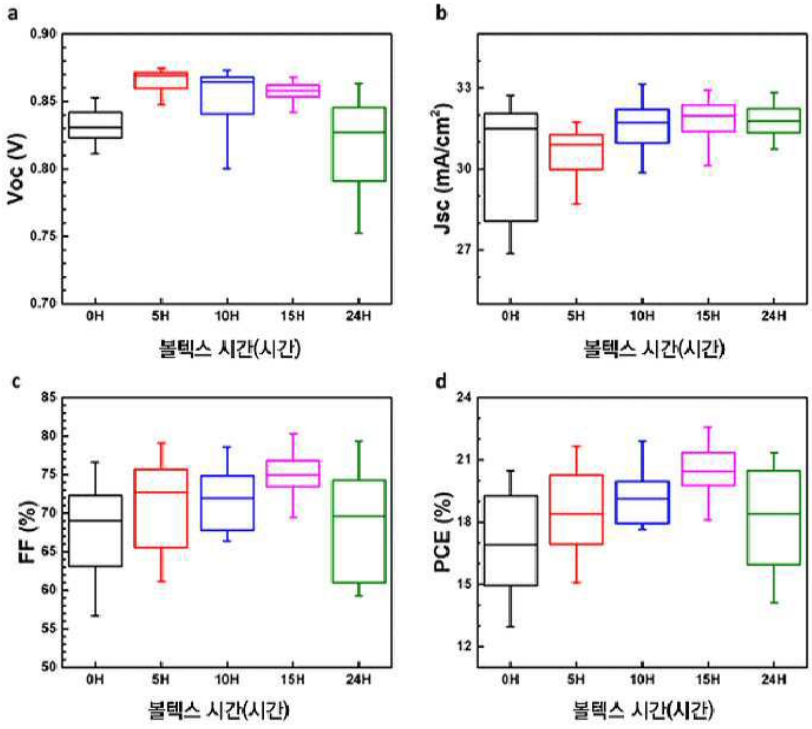
도면19



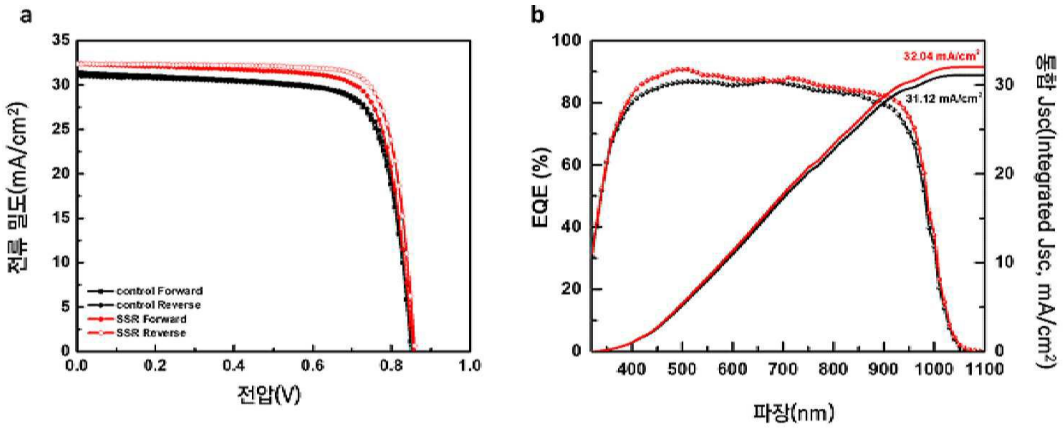
도면20



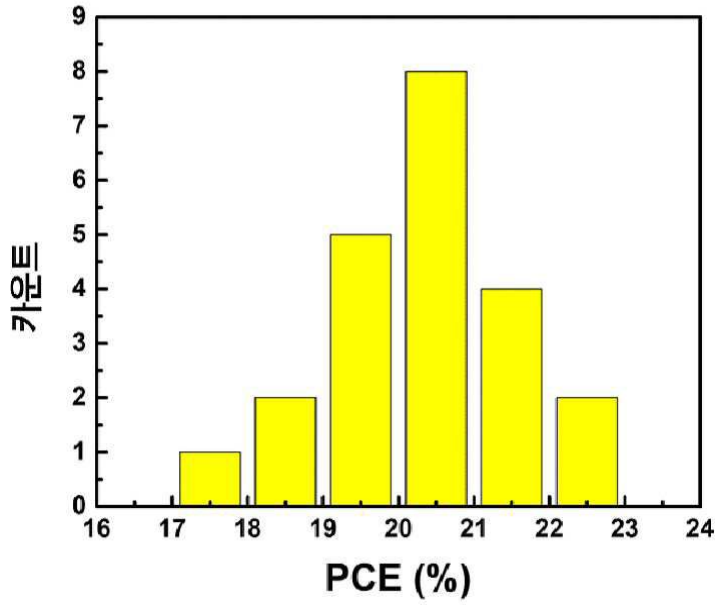
도면21



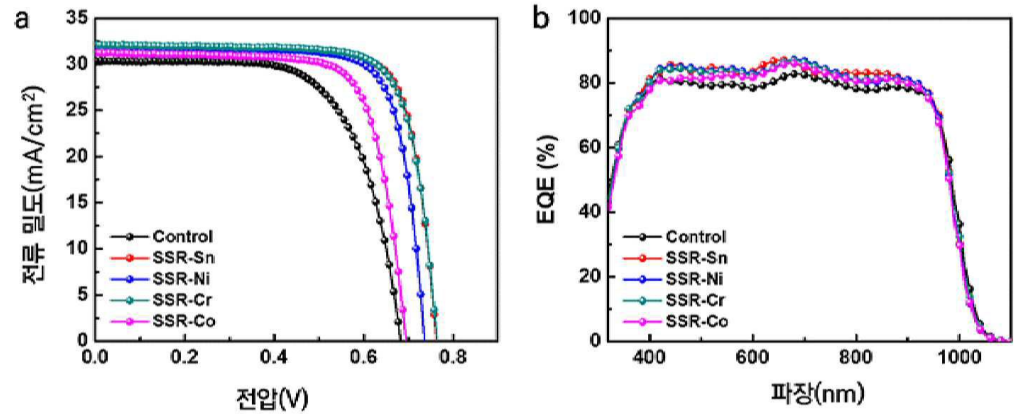
도면22



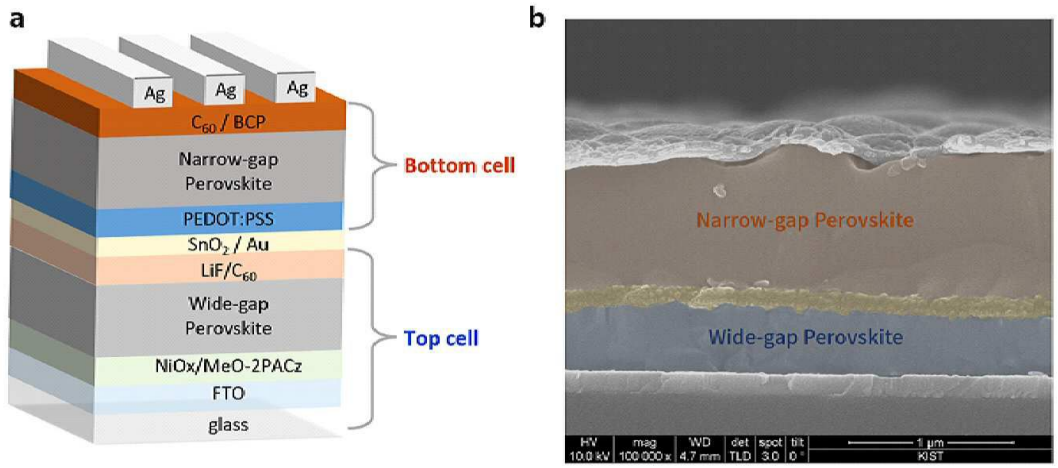
도면23



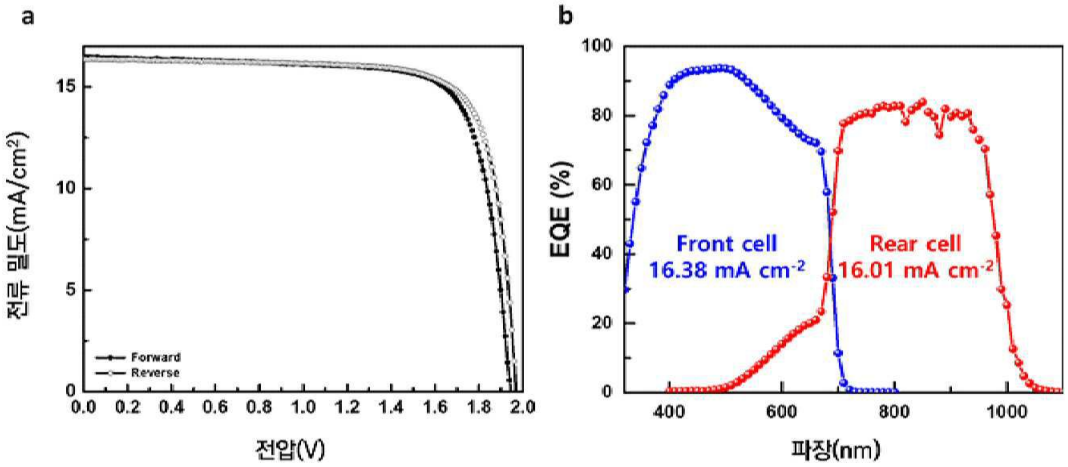
도면24



도면25



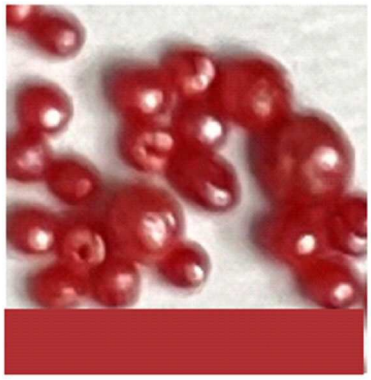
도면26



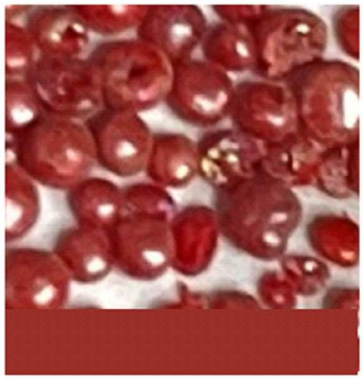
도면27



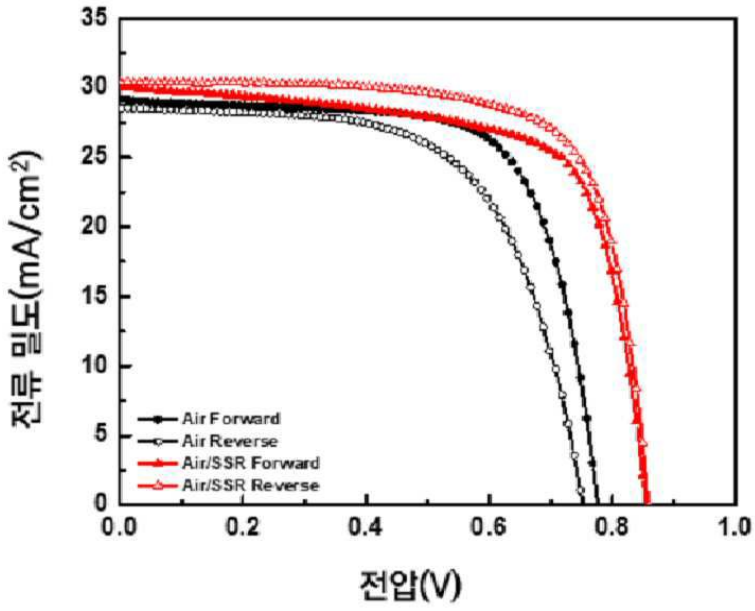
도면28



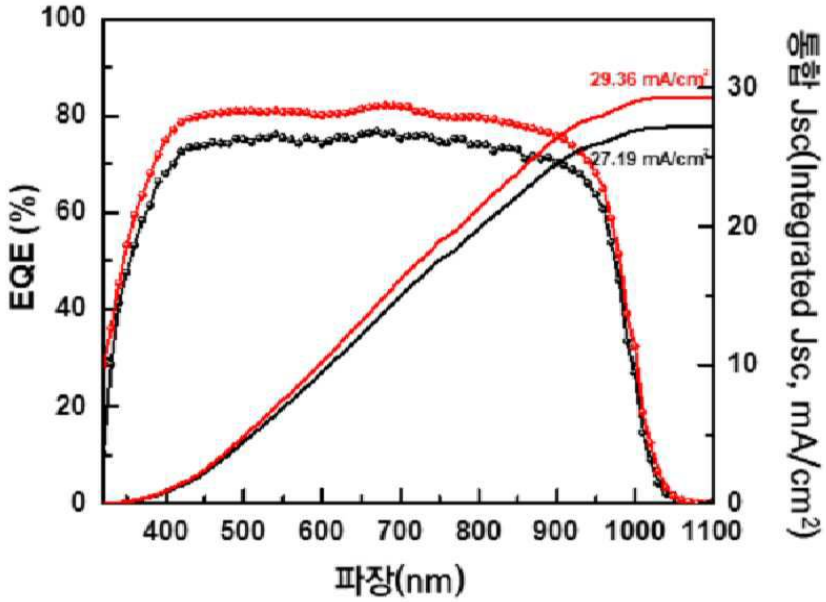
도면29



도면30



도면31


EQE (%)
통합 Jsc(Integrated Jsc, mA/cm2)
파장(nm)
29.36 mA/cm2
27.19 mA/cm2
100
80
60
40
20
0
30
20
10
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100