(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0168564
(43) 공개일자 2023년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 25/18 (2006.01) *C30B 29/12* (2006.01)
C30B 33/00 (2006.01) *H10K 30/00* (2023.01)
H10K 30/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C30B 25/18 (2013.01)
C30B 25/186 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0096507
(22) 출원일자 2022년08월03일
심사청구일자 2022년08월03일
(30) 우선권주장
1020220068963 2022년06월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김희선
서울특별시 영등포구 선유로 207, 608동 2504호(양평동, 6차현대아파트)
주소연
인천광역시 미추홀구 경인남길 36, 202호(원진주택)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

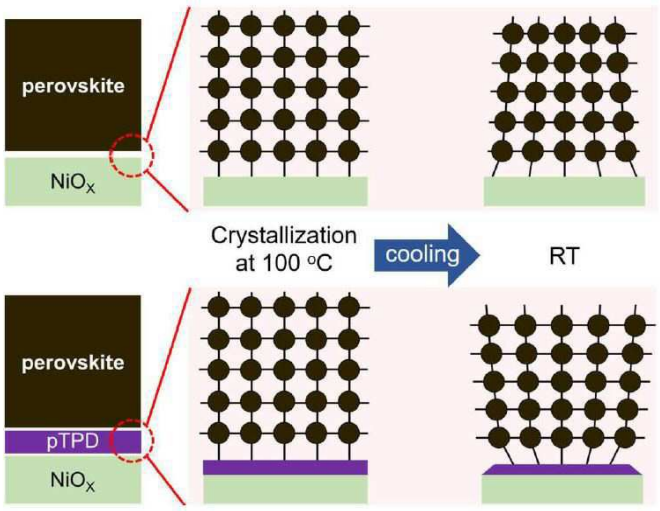
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **상 안정성이 향상된 페로브스카이트층의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층의 제조방법에 관한 것으로, 잔류 응력 제어를 통해 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층과 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/12 (2013.01)
C30B 33/00 (2022.01)
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711130208
과제번호 2021R1C1C1009686
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 할라이드 페로브스카이트 결정의 격자 스트레인 제어를 통한 광전기적 특성 및 상안정성 향상 연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 기판을 준비하는 단계;

(2) 상기 (1) 단계의 기판 위에 열팽창계수가 페로브스카이트보다 큰 소재를 증착하는 단계; 및

(3) 상기 (2) 단계 이후 페로브스카이트층을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 열팽창계수가 페로브스카이트보다 큰 소재는, 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine;pTPD), 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl;P3HT), 폴리[5,5-비스(2-부틸옥틸)-(2,2-비티오펜)4,4'-디카복실산-알트-5,5'-2,2'-비티오펜](poly[5,5-bis(2-butyloctyl)-(2,2-bithiophene)-4,4′-dicarboxylate-alt-5,5′-2,2′-bithiophene];PDCBT), 폴리(3-옥틸티오펜)poly(3-octylthiophene;P3OT) 및 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene];MEH-PPV)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표현되는 것인 페로브스카이트:

[화학식 1]

$APbX_3$

상기 식에 있어서,

A는 FA^+(formamidinium cation), MA^+(methylammonium cation), Cs^+, Rb^+, MDA^{2+}(methylenediammonium cation)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고,

X는 이중 할로겐화물 음이온으로서, Cl^-, Br^- 및 I^-로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 혹은 혼합 할로겐화물 음이온 조성인 것을 특징으로 하는 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계 이후에 접착층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층을 포함하는 적층체의 제조방법.

청구항 5

제1항의 페로브스카이트층;

전자 수송층;

정공 수송층; 및

전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 상 안정성이 향상된 페로브스카이트 태양전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전극은, 0.1 내지 1.0 Å/s 속도로 20 내지 100 nm 두께로 열 증착(thermal evaporation) 방법으로 증착하는 것을 특징으로 하는 상 안정성이 향상된 페로브스카이트 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층의 제조방법에 관한 것으로, 잔류 응력 제어를 통해 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층과 이를 포함하는 페로브스카이트 태양전지 및 전자 소자(electronic device)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체 상태의 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell, PSC)가 개발된 이후 할로겐 페로브스카이트의 우수한 광전자 특성을 이용하여 많은 연구들이 진행되고 있다. 최근에는 PSC의 인증된 전력변환효율(power conversion efficiency, PCE)이 25.7%에 달하여, 26.1%의 인증 PCE를 보이는 결정질 실리콘 태양전지와 경쟁할 정도로 근접해졌다.

[0003] PSC의 개발 초기에 메틸암모늄 양이온(methylammonium cation, MA^+)은 상대적으로 안정적인 $MAPbI_3$의 위상(phase)으로 인해 $APbX_3$ (X=Br^-, I^-, 또는 Br^-와 I^-의 혼합)의 페로브스카이트 구조에서 A-부위(A-site)에 위치하고 있다. 반면, 포름아미디늄 삼요오드화납의 α-상(α-phase of formamidinium lead triiodide, α-$FAPbI_3$)은 상온에서 열역학적으로 비-페로브스카이트 δ-상인 δ-$FAPbI_3$으로 변하는 경향이 있음에도 α-$FAPbI_3$에 대한 관심은 지속적으로 유지되어 왔는데, 이는 $MAPbI_3$에 비해 밴드갭이 좁고, 전하의 수명이 길며, 열과 광 안정성이 높기 때문이다.

[0004] α-$FAPbI_3$ 기반 PSC는 이상적인 값(~1.34 eV)에 가까운 좁은 밴드갭(~1.43 eV)으로 인해 Shockley-Queisser 이론적 한계가 더 높을 뿐 아니라, $MAPbI_3$에 비해 억제된 고유(intrinsic) 비-방사성 재결합(non-radiative recombination) 때문에 상대적으로 더 높은 PCE를 나타낸다.

[0005] 따라서, α-FAPbI3의 상 안정성을 개선하기 위하여 A-site에 혼합 조성을 도입함으로써 엔트로피 증가를 통한 깁스 자유 에너지 저하를 유도하였다. 2015년부터 PSCs의 공인된 PCE는 α-$FAPbI_3$가 지배적인 혼합 조성을 적용하여 상안정성을 개선하면서도 FA^+ 비율을 최대한 끌어올려 현재 최첨단(state-of-the-art) PSC에서 A-site의 FA^+ 비율은 95% 이상에 달한다. 그럼에도 외부 이온(예를 들어, MA^+, Cs^+, Br^-, 등)을 사용하는 페로브스카이트층의 혼합 조성은 장기적인 관점에서 여전히 상 안정성에 있어 불안정한 문제가 있다. 외부 이온을 포함할 경우, 이온 크기 불일치로 인해 엔탈피가 증가하고, 이는 깁스 자유 에너지를 증가시켜 상 안정성을 악화시킬 수 있다. 또한, 열적으로 불안정한 MA^+는 높은 온도에서 결정 격자에서 이탈할 가능성이 있고, 할로겐화물 빈공간(vacancies)은 낮은 활성화 에너지(E_a)를 기반으로 쉽게 이동할 수 있다.

[0006] 따라서, 열역학적으로 안정적인 α-상을 확립하는 것이 매우 중요하다. 엔트로피-기반(entropy-driven) 안정성에 대한 노력과는 별도로, 엔탈피 감소는 깁스 자유 에너지를 낮추는 것으로 간주될 수 있다. 단위 셀 압축은 화학적 또는 물리적 압축에 의해 수행될 수 있는 엔탈피 항을 줄이는 데에 있어 효과적이다. 화학적 압축은 더 작은 이온을 사용하는 혼합 조성 전략과 일치하지만, 여기에는 전자 밴드 구조가 바람직한 구조인 $FAPbI_3$에서 벗어나, 상대적으로 더 큰 밴드갭과 같이 선호되지 않는 특성을 초래한다는 한계가 있다. 반면, 물리적 압축은 $FAPbI_3$의 열역학적으로 안정적인 상을 유도하는 효과적인 접근 방법이 될 수 있다.

[0007] 최근에는 상 안정성을 제어하기 위해 페로브스카이트 결정 격자의 응력을 제어하는 방법이 제안되었다. 여러 결정 도메인(long-ranged crystal domain)에 걸쳐 집단으로 적용된 격자 응력(lattice strain)은 광전자 특성뿐

만 아니라, 결정의 상 안정성을 제어할 수 있는데, 특히, 할로겐화 이온 이동을 위한 E_a는 격자에 압축 응력 변형이 있을 때 증가하여 이온 이동에 의한 α-상에서 δ-상으로의 상전이를 방지한다. 그러나, 소자의 구동 상태에서의 격자 응력 제어 기술이 적용된 바가 거의 없다.

[0008] 전하 수송층으로 사용할 수 없는 격자 불일치-에피층(lattice mismatched-epilayer)에서 페로브스카이트층을 성장시키거나, 페로브스카이트층을 물리적으로 구부림(bending)으로서 광전지 성능의 향상과 상 안정성을 입증하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2021-0156593호

(특허문헌 0002) 등록특허공보 제10-2208425호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 페로브스카이트층과 기판 사이의 열팽창 및 수축 차이를 이용하여 격자 응력 제어를 통해 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따른 상 안정성이 향상된 페로브스카이트층을 포함하는 적층체의 제조방법은, (1) 기판을 준비하는 단계; (2) 상기 (1) 단계의 기판 위에 열팽창계수가 페로브스카이트보다 큰 소재를 증착하는 단계; 및 (3) 상기 (2) 단계 이후 페로브스카이트층을 증착하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 기판은 유연성을 갖는 플라스틱 등의 유기물, 무기물 또는 금속을 포함할 수 있으며, 예를 들어, Tin-doped indium oxide(ITO), FTO, Si, SiO_2, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al_2O_3, $LiAlO_3$, MgO, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 탄소나노튜브, 유기물로서는 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌 공중합체, 폴리프로필렌(PP), 프로필렌 공중합체, 폴리(4-메틸-1-펜텐)(TPX), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리아세탈(POM), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리설폰(PSF), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리염화비닐리덴(PVDC), 폴리초산비닐(PVAC), 폴리비닐알콜(PVAL), 폴리비닐아세탈, 폴리스티렌(PS), AS수지, ABS수지, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 불소수지, 페놀수지(PF), 멜라민수지(MF), 우레아수지(UF), 불포화폴리에스테르(UP), 에폭시수지(EP), 디알릴프탈레이트수지(DAP), 폴리우레탄(PUR), 폴리아미드(PA) 및 실리콘수지(SI)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 (2) 단계의 열팽창계수가 페로브스카이트보다 큰 소재는, 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)(poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine);pTPD), 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl);P3HT), 폴리([5,5-비스(2-부틸옥틸)-(2,2-비시오핀)-4,4'-디카복실레이트-알트-5,5'-2,2'-비티오펜](poly[5,5-bis(2-butyloctyl)-(2,2-bithiophene)-4,4′ -dicarboxylate-alt-5,5′ -2,2′ -bithiophene];PDCBT), 폴리(3-옥틸티오펜)poly(3-octylthiophene;P3OT) 및 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene];MEH-PPV) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0014] 상기 (2) 단계의 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0015] [화학식 1]

[0016] $APbX_3$

[0017] 상기 식에 있어서, A는 FA^+(formamidinium cation), MA^+(methylammonium cation), Cs^+, Rb^+, MDA^{2+}(methylenediammonium cation)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상이다. 보다 구체적으로, A는

FA^+(formamidinium cation) 또는 소량의 기타 양이온(MA^+(methylammonium cation), Cs^+, Rb^+, MDA^{2+}(methylenediammonium cation) 등)을 포함하는, FA^+가 지배적인 혼합 조성이다, 상기 X는 이중 할로겐화물 음이온으로서, Cl^-, Br^- 및 I^-로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 혹은 혼합 할로겐화물 음이온 조성일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 페로브스카이트층; 전자 수송층; 정공 수송층; 및 전극;을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 전자 수송층은, 유기 전자전달체, 무기 전자전달체 또는 이들의 적층체일 수 있다. 전자전달체는 전자 전도성 유기물 층, 무기물 층 또는 이들의 적층체일 수 있다. 전자 전도성 유기물은 통상 유기 태양전지에서, n형 반도체로 사용되는 유기물일 수 있다. 구체적 예로, 전자전도성 유기물은 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), [6,6]-페닐-C61부틸산 메틸 에스터)([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester);PCBM) 및 C71-PCBM, C84-PCBM, [6,6]-페닐 C70-부틸산 메틸 에스터)([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester;PC70BM)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fulleren-derivative), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole;PBI), 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실 비스벤즈이미다졸(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole;PTCBI), 테트라 유로테트라시아노퀴노디메탄(tetra uorotetracyanoquinodimethane;F4-TCNQ) 또는 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 전자전도성 무기물은 통상의 양자점 기반 태양전지, 염료 감응형 태양전지, LED(Light Emitting Diode) 등 전자 소자에서, 전자 전달을 위해 사용되는 전자전도성 금속산화물일 수 있다. 구체적인 일 예로, 전자전도성 금속산화물은 n-형 금속산화물 반도체일 수 있다. n-형 금속산화물 반도체의 일 예로, Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물등에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 상기 정공 수송층은, 유기 정공전달체, 무기 정공전달체 또는 이들의 적층체일 수 있다. 무기 정공전달체는 정공 전도도를 갖는, 즉, p형 반도체인, 산화물 반도체, 황화물 반도체, 할로겐화물 반도체 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 구체예로, 산화물 반도체의 예로는 NiO, CuO, $CuAlO_2$, $CuGaO_2$ 등을 들 수 있으며, 황화물 반도체의 예로는 PbS, 할로겐화물 반도체의 예로는 PbI_2 등을 들 수 있으나, 본 발명이 무기 정공전달체 물질에 의해 한정되는 것은 아니다. 정공전달체가 유기 정공전달체를 포함하는 경우, 유기 정공전달체는 유기 정공전달물질, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공전달물질(정공전도성 유기물)을 포함할 수 있다. 유기 정공전달물질은 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지 및 LED 등 전자 소자에서 사용되는 유기 정공전달물질이면 사용 가능하다. 단분자 내지 저분자 유기 정공전달물질의 비 한정적인 일 예로, 펜타센(pentacene), 쿠마린 6, 3-(2-벤조티아조일)-7-(디에틸아미노)쿠마린)(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), 아연 프탈로시아닌(zinc phthalocyanine;ZnPC), 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine;CuPC), 티타늄 옥사이드 프탈로시아닌(titanium oxide phthalocyanine;iOPC), 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-p-디메톡시페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene; Spiro-MeOTAD), 구리(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-헥사디카플루오로-29H,31H-프탈로시아닌(copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine;F16CuPC), 염화 붕소 서브프탈로시아닌(boron subphthalocyanine chloride;SubPc) 및 N3(시스-디(티오시아나토)-비스(2,2'-비피리딜-4,4'-디카복실산)-루테늄(II)(N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)) 중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 유기 정공전달물질은 고분자인 경우, 정공전도성 고분자로, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 고분자 유기 정공전달물질의 비 한정적인 일 예로, pTPD, 폴리[3-헥실티오펜](poly[3-hexylthiophene];P3HT), 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-디메틸옥틸옥실)]-1,4-페닐렌 비닐렌(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxyl)]-1,4-phenylene vinylene;MDMO-PPV), 폴리[2-메톡시-5-(2''-에틸헥실옥시)-p-페닐렌 비닐렌](poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene];MEH-PPV), 폴리(3-옥틸티오펜)(poly(3-octyl thiophene);P3OT), 폴리(옥틸 티오펜)(poly(octyl thiophene);POT), 폴리(3-데실 티오펜)(poly(3-decyl thiophene);P3DT), 폴리(3-도

데실 티오펜)(poly(3-dodecyl thiophene;P3DDT), 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene);PPV), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)디페닐아민닐(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine;TFB), 폴리아닐린(Polyaniline), 2,22',7,77'-테트라키스(N,N-디-p-메톡시페닐아민)-9,9,9'-스피로비 플루오린([2,22′ ,7,77′ -tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9,9′ -spirobifluorine];Spiro-MeOTAD), 폴리[2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일][4,4-비스(2-에틸헥실-4H-시클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일)](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];PCPDTBT), 폴리[(4,4'-비스(2-에틸헥실)디티에노[3,2-b:2',3'-d]실롤)-2,6-디일-알트-(2,1,3-벤조티아다이졸)-4,7-디일](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];Si-PCPDTBT), 폴리((4,8-디에틸헥실옥실) 벤조([1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일)알트((5-옥틸티에노[3,4-c]피롤-4,6-디온)1,3-디일)(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);PBDTTPD), 폴리[2,7-(9-(2-에틸헥실)-9-헥실-플루오렌)-알트-5,5-(4',7,-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아졸)](poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7, -di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)];PFDTBT), 폴리[2,7-9,9-(디옥틸-플루오렌_알트-5,5-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아다이졸))](poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)];PFO-DBT), 폴리[(2,7-디옥틸실라플루오렌)-2,7-디일-알트-(4,7-비스(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아다이졸)-5,5'-디일](poly[(2,7-dioctylsilafluorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5′ -diyl];PSiFDTBT), 폴리[(4,4`-비스(2-에틸헥실)디티에노[3,2,-b:2`,3`-d]실롤)-2,6-디일-알트-(2,1,3-벤조티아디아졸)-4,7-디일](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];PSBTBT), 폴리[9-(1-옥틸노닐)-9H-카바졸-2,7-디일]-2,5-티오펜디일-2,1,3-벤조티아다이졸-4,7-디일-2,5-티오페닐디일(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7- diyl-2,5-thiophenediyl];PCDTBT), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-코-비스(N,N'-(4,부틸페닐))비스(N,N'-페닐-1,4-페닐렌)디아민(poly(9,9′ -dioctylfluorene-co-bis(N,N′ -(4,butylphenyl))bis(N,N′ - phenyl-1,4-phenylene)diamine;PFB), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-코-벤조티아다이졸(poly(9,9′ -dioctylfluorene-co-benzothiadiazole;F8BT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene);PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate);PEDOT:PSS), 폴리(트리아릴아민)(poly(triarylamine);PTAA), 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 정공전달층은 3차 부틸 피리딘(tertiary butyl pyridine;TBP),

[0023] 리튬 비스(트리플루오로 메탄설포닐)아마이드(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide;LiTFSI), 비스(트리플루오로메탄)설폰아마이드 (bis(trifluoromethane) sulfonimide;HTFSI), 2,6-루티딘(2,6-lutidine) 및 트리스(2-(1H-피라졸-1-일)피리딘)코발트(III)(Tris(2-(1H -pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)) 등과 같은 알려진 첨가제를 더 함유할 수 있다.

[0024] 상기 전극은, 0.1 내지 1.0 Å/s 속도로 20 내지 100 nm 두께로 열 증착(thermal evaporation) 방법으로 증착하는 것일 수 있고, Au, Ag, Al 및 Cu의 금속층 또는 투명전도성 고분자 층 중에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 제조방법에 따르면, 잔류 응력 제어를 통해 상 안정성이 월등히 향상된 페로브스카이트층 및 페로브스카이트층이 포함된 태양전지 및 LED를 포함한 전자 소자를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 페로브스카이트 결정을 100 ℃ 이상에서 결정화하고 상온으로 식혀준 후 결정 격자이다.

도 2는 어닐링된 페로브스카이트층의 정규화된(normalized) 스침 입사(grazing incidence) X-선 회절(X-ray diffraction, GIXRD)패턴으로, 도 2(a)는 NiOx, 도 2(b)는 pTPD에서 측정한 결과 그래프이고, 도 2(c)는 페로브스카이트층의 증착 기판에 따른 $\sin^2\psi$의 함수로서, 피크 위치(2θ)의 이동을 나타낸 그래프이다.

도 3은 장시간 광전지(long-term photovoltaic) 통계 박스 차트(statistical box charts)를 나타낸 것으로, 검

은색은 NiO_x 기반 PSCs, 빨간색은 pTPD 기반 PSCs 결과 그래프이며, 도 3(a)는 J_{SC} (photocurrent density), 도 3(b)는 V_{OC} (open-circuit voltage), 도 3(c)는 FF (fill factor) 및 도 3(d)는 PCE (power conversion efficiency)를 측정한 결과 그래프이다.

도 4는 시간의 함수로서, Ag 전극이 없을 때, 도 4(a)는 NiO_x 기반, 도 4(b)는 pTPD 기판 기반으로 하는 전체 장치의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5(a)는 XRD 패턴, 도 5(b)는 NiOx, 도 5(c)는 pTPD 기판 사진이다.

도 6은 시간-의존적(time-dependent) 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 및 곡선 접합(fitting curve)을 나타낸 그래프로, 도 6(a)는 NiOx 장치 (검은색에서 파란색), 도 6(b)는 pTPD 장치 (검은색에서 빨간색), 도 6(c)는 시간에 따른 정규화된 R_{rec} (recombination resistance)를 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 실시예에서 제시되는 특정한 구조 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있다. 또한, 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니되며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경물, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 본 명세서에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백히 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 설명을 생략하였다.

[0030] 본 발명에서는 삼중 양이온(FA^+, MA^+ 및 Cs^+)과 이중 할로겐화물 음이온 (I^- 및 Br^-)을 기반으로 하는 가장 많이 사용되는 페로브스카이트의 구성을 선택하였다. FA^+ 및 I^-는 $APbX_3$ 구조에서 각각 A-자리(A-site) 및 X-자리(X-site)이다.

[0031] $FAPbI_3$의 열팽창계수(thermal expansion coefficient, α)는, $0.986 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ ~ $1.00 \times 10^{-4}\ K^{-1}$, $MAPbI_3$의 열팽창계수는, $1.57 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ 인 것을 고려하면, 페로브스카이트 격자의 인장 변형률(tensile strain)은 일반적으로 페로브스카이트에 비해 α가 더 낮을 가능성이 높은 무기 기판(inorganic substrate)에 대한 증착 공정에서 예상된다. 본 발명에서 사용된 페로브스카이트층의 증착 기판과 함께 정공수송재료(hole transport material, HTM)로 사용되는 NiOx의 경우, $1.4 \times 10^{-5}\ K^{-1}$의 열팽창계수는 약 10 배 낮다.

[0032] 도 1은 페로브스카이트를 100 ℃에서 결정화시킨 뒤, 상온으로 식혀준 후의 결정 격자를 나타낸 개략도이다.

[0033] NiO_x 위에 결정화된 페로브스카이트를 100 ℃ 이상의 온도로 가열한 후, 상온에서 식혀주었다. 온도가 감소하면서, 열팽창계수 α에 따라 격자 수축 정도가 다르게 나타난다.

[0034] 결과적으로, 페로브스카이트 결정은 계면에서 우세한 인장 변형(tensile strain)이 일어나고(도 1(a)), 상 불안정성과 결함 형성이 잘 일어나며, 낮은 정공 이동도와 같은 우호적이지 않은 캐리어 역학(carrier dynamic)으로 인하여 이로운 점이 거의 없다.

[0035] 따라서, 페로브스카이트와 NiOx 사이의 중간층으로 더 높은 α를 갖는 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)(poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine);pTPD)의 사용은, 기존 인장 응력을 완화시킬 뿐만 아니라 계면에서 역으로 압축 응력을 유도하는 것을 목표로 한다(도 1 (b) 참조). pTPD는 60 ℃ 미만에서 α값이 $1.2 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ 인 것과 비교하여 60 ℃ 이상일 때, α값이 $1.0 \times 10^{-3}\ K^{-1}$을 갖기 때문에(페로브스카이트보다 10 배 높은 값), 본 발명에서 적합한 HTM으로서의 역할을 할 수 있다.

[0036] 페로브스카이트층의 잔류 격자 응력 제어에 대한 α의 영향을 확인하기 위해, 폴리(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸)-N-에틸암모늄-프로필-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌))디브로마이드 (poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-N-ethylammonium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide;PFN-Br)을 사용

하였다. 페로브스카이트층의 pTPD에 대한 접착력을 향상시키기 위해, PFN-Br을 포함하는 접착층을 형성할 수 있으며, PFN-Br은 pTPD에 대한 페로브스카이트 전구체 용액의 습윤성을 향상시키므로 페로브스카이트층의 pTPD에 대한 접착력을 강화시킨다.

[0037] FTO/NiOx (NiOx로 표기) 및 FTO/NiOx/pTPD/PFN-Br (pTPD로 표시)에 증착된 페로브스카이트층의 GIXRD를 측정하여 페로브스카이트의 잔류 응력을 확인하였다. GIXRD는 고정된 2θ에 대해 작은 입사각(ψ)을 변경하여 수행되고, 이로 격자내 잔류 응력 변형을 확인한다.

[0038] 도 2는 어닐링된 페로브스카이트층의 정규화된(normalized) GIXRD 패턴으로, 도 2(a)는 NiOx, 도 2(b)는 pTPD에서 측정한 결과이고, 도 2(c)는 페로브스카이트층의 증착 기판에 따른 $\sin^2\psi$의 함수로서 피크 위치 (2θ)의 이동을 나타낸 그래프이다.

[0039] pTPD와 페로브스카이트 계면 사이에 적용된 압축 응력은 페로브스카이트의 상 안정성 유지에 효과적이다.

[0040] ψ=0 일 경우, X-선 빔 경로는 평면 내 격자 정보를 무시하고, 평면 외 격자 거리에 의해 결정되어진다. ψ가 증가할수록, 면내 격자 거리가 빔 경로에 점점 더 기여하여 면내 방향을 따라 인장 응력에 대해 더 낮은 2θ로, 압축 응력에 대해 더 높은 2θ 쪽으로 점진적인 피크 이동을 유도한다.

[0041] 상대적으로 높은 2θ에서의 (002) 피크는 변형 연구를 위해 선택되었고, 도 2를 참조하면, 페로브스카이트 결정의 (002) 평면에 해당하는 GIXRD 패턴은 ψ를 0° 에서 25° 및 50° 로 증가시켰다. 도 2(a)를 보면, NiOx에서 성장된 페로브스카이트층은 ψ가 증가함에 따라 더 낮은 2θ 쪽으로 점진적인 피크 이동을 보였으며, 이는 인장 응력이 페로브스카이트 결정에 적용되었음을 나타낸다.

[0042] 인장 응력은 냉각(cooling) 동안 이웃하는 NiOx 층에 비하여 페로브스카이트층의 더 큰 면내 격자 수축에 기인한다. 반면, 도 2(b)를 참조하면, ψ가 증가함에 따라, 더 높은 2θ 쪽으로 약간의 피크 이동을 나타내는 pTPD에서 결정화된 페로브스카이트층에서 면내 압축 응력이 입증된다.

[0043] 페로브스카이트의 잔류 응력(residual strain, σ)은 하기 수학식 1에 의해 평가된다.

수학식 1

[0044]
$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)}\frac{\pi}{180}cot\theta_0\frac{\partial(2\theta)}{\partial sin^2\psi}$$

[0045] E : 영률(Young's modulus)

[0046] ν : 페로브스카이트층에 대한 푸아송비(Poisson's ratio)

[0047] ψ : 정방향(normal direction)에 대한 회절 산란 벡터(diffraction scattering vector)의 입사각

[0048] θ_0 : 응력-자유(strain-free) 페로브스카이트 결정의 회절 피크 위치(diffraction peak position)

[0049] 2θ : 주어진 ψ에서 측정된 회절 피크 위치

[0051] 도 2(c)를 참조하면, 2θ와 $\sin^2\psi$의 관계는 일반적으로 선형(linearity)을 나타내고, 기울기 $\partial(2\theta)/\partial\sin^2\psi$에 해당하는 기울기는 각각, NiOx의 경우, -0.352 ± 0.202, pTPD의 경우, 0.184 ± 0.0501로 추정된다.

[0052] E 및 ν는 문헌에서 가져온 상수 값이고, θ_0는 페로브스카이트층의 파우더로부터 XRD를 측정하여 얻어진다.

[0053] 계산된 σ는 NiOx의 경우, 0.0201, pTPD의 경우, -0.0105이며, 여기서 양수 및 음수 값은 각각 인장 및 압축 응력을 나타낸다.

[0054] 따라서, σ를 양수(인장 응력)에서 음수(압축 응력)로 변환함으로써, 페로브스카이트층에서 잔류 응력 제어 방법이 페로브스카이트와 pTPD 간의 σ 차이를 활용하여 의도된 방법대로 성공적으로 작동되었음을 확인하였다.

[0055] 또한, GIXRD는 주로 상부 표면 근처의 격자 신호를 수집하는데, 이는 페로브스카이트층 하부에 고유한 강화된 잔류 응력을 가정한다.

[0056] 역구조(inverted structure)를 갖는 완전한 PSC 소자는, 전자 수송 물질로서, (6,6)-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르((6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) (PCBM), 정공 차단층(hole blocking layer)으로서, 바소쿠프로인(bathocuproine) (BCP) 및 증착된 페로브스카이트층의 상부 전극으로서, 은을 사용하여 준비하였다.

[0057] 도 3은 장시간 광전지(long-term photovoltaic) 통계 박스 차트(statistical box charts)를 나타낸 것으로, 검은색은 NiO_x 기반 PSCs, 빨간색은 pTPD 기반 PSCs 결과 그래프이며, 도 3(a)는 J_{SC}, 도 3(b)는 V_{OC}, 도 3(c)는 FF 및 도 3(d)는 PCE를 측정한 결과 그래프이다.

[0058] 도 3 (a)를 참조하면, 건조한 공기에서 NiOx 또는 pTPD 기질에 관계없이 J_{SC}의 안정적인 경향을 보이고 있다. NiOx 기반 J_{SC}는 습도에 노출되면 급격히 감소하는 반면, pTPD 기반 PSCs는 상당히 안정적인 경향을 나타내어 상대습도 35~45%에서 166 시간 동안 NiOx의 경우, 41.0%, pTPD의 경우, 6.6%까지 J_{SC}가 감소한다. NiOx 기질에서 J_{SC}의 급격한 감소는 특히 습한 조건에서 페로브스카이트 결정의 낮은 위상 안정성과 관련이 있고, 이는 잔류 격자 응력을 인장에서 압축으로 변환함으로써 상당히 억제된다.

[0059] 도 3(b)를 참조하면, V_{OC}의 경우, 포화점에 도달하기 전에 점진적으로 감소하는 것이 일반적으로 두 경우 모두에서 관찰된다. pTPD를 기반으로 한 장치의 V_{OC} 감소는 고유한(intrinsic) 비습윤(nonwetting) 특성을 갖는 pTPD 재료로부터 유도되어 계면 재결합 손실을 초래하는 반면, NiOx와 페로브스카이트 사이의 약한 계면은 NiOx 장치의 V_{OC} 강하 원인이 된다.

[0060] 도 3(c)를 보면, pTPD 기반 장치의 FF는 건조 및 주변 조건 모두에서 뛰어난 장기 안정성으로 911 시간 동안 16% 증가는 격자 왜곡의 복원에 대한 압축 응력의 영향과 밀접한 관련이 있다. 반면, NiOx 장치의 FF는 값이 과대평가되고, 신뢰할 수 없는 값을 포함한다(도 3(c)에서 S-shape 곡선).

[0061] 도 3(d)를 보면, 장기 성능에 대한 잔류 격자 응력의 포괄적인 효과를 PCE를 통해 확인할 수 있다. pTPD 기반 장치의 경우, 초기 감소 이후 V_{OC}와 FF 사이의 절충으로 인하여 비교적 안정적인 PCE가 나타난다. 반대로, NiOx 기판을 기반으로 한 PCE 값은 성능이 크게 악화된 것으로 가정한다. 따라서, 단일 I-V 스캔에서 PCE 결과의 신뢰성을 검증하기 위해 두 장치에서 장기적 성능(long-term performance) 추적을 마친 후, 최대 전력점(maximum power point, mpp)에서 안정화된 전력(PCE)을 측정하였다.

[0062] pTPD 장치의 전력 출력은, I-V 측정으로부터 PCE와 비슷한 값을 나타내고, mpp에서 잘 유지되는데, 이는 pTPD에 기반한 장치의 장기적인 안정성이 페로브스카이트 격자의 잔류 압축 응력에서 비롯된 것을 나타낸다.

[0063] 도 4는 시간의 함수로서, Ag 전극이 없을 때, NiO_x 기반(도 4(a)), pTPD 기판 기반(도 4(b))으로 하는 전체 장치의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0064] 샘플은 건조한 환경에서 141 시간 동안 보관한 후, 나머지 측정 과정에서는 R.H 35% ~ 54%의 주변 공기로 옮겼다. J_{SC} 경향에서 예상되는 바와 같이, 페로브스카이트층의 흡광도는, pTPD 기질에 대해 무시할만한 감소를 보여주어 건조상태(0~141 시간)에서 비교적 잘 유지된다. 도 4(a)를 보면, 750 nm 부근의 흡수 밴드는 NiOx 기질의 경우 습한 공기에서 감소하기 시작하는 반면, 도 4(b)를 보면, pTPD에서 페로브스카이트층의 흡광도는 비교적 잘 유지되고 있다. 페로브스카이트층 안정성에 대한 인장 응력의 안 좋은 영향은 습한 환경에서 더욱 악화된다.

[0065] 도 5(a)는 XRD 분석 결과, 도 5(b)는 NiOx, 도 5(c)는 pTPD 기판 사진이다. XRD 분석은 911 시간 동안 장기적인 성능 추적을 끝낸 후 전체 장치에 대해 수행하였다. α상 페로브스카이트 피크의 (001) 평면은 14.09° 에서 우세하게 나타난다. NiOx 장치와 비교하여 pTPD 장치에 대한 α상 피크의 더 높은 강도는, 잘 유지된 흡수 스펙트럼과 안정적인 J_{SC} 압축 응력이, 위상 안정성에 유리함을 나타낸다.

[0066] 도 5(b) 및 도 5(c)를 보면, 페로브스카이트층의 위상 안정성에 대한 변형 효과를 확인할 수 있다. 이는 강한 응력 (전압)이 인가된 상(phase)의 불안정성이 제한된 활성 영역에서 우세하게 확인되지만, XRD 패턴이 전체 필름에 걸쳐 회절된 빔을 반사하기 때문이다. 따라서, 잔류 압축 격자의 응력이 있는 상태에서 페로브스카이트층의 위상 안정성이 현저하게 향상된 것을 확인하였다.

[0067] 도 5(c)에서 pTPD 장치의 경우, 외부 요소에 의해 열화(degradation)가 시작되어, 상단 전극의 윤곽을 따라 부분적으로 열화가 관찰된다. 반대로, NiOx 장치의 경우, 중앙에서 검은색에서 노란색으로의 명확한 상 변환이 관찰되며, 이는 윤곽을 따라 열화가 진행되는 것 외에 인장 응력에 의한 격자 무질서 증가로 인해 나타나게 된다.

[0068] 도 6은 시간-의존적(time-dependent) 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 및 곡선 접합(fitting curve) 그래프로, 도 6(a)는 NiOx 장치 (검은색에서 파란색), 도 6(b)는 pTPD 장치 (검은색에서 빨간색), 도 6(c)는 시간에 따른 정규화된 R_{rec}를 측정한 것이다. 인장 응력 하에서 NiOx 장치는 73% 만큼 감소하였고, pTPD 장치에서 압축 격자 응력은 12%로 비교적 작게 감소하였다. NiOx 기판에 의한 잔류 인장 응력은 페로브스카이트 격자의 결함 형성을 일으키고, 이는 저주파(low frequency)에 반영되어 페로브스카이트/NiOx 계면에서 가장 극대화된다.

[0069] 따라서, 인장 응력 하에서 결함 형성과 결함 이동의 용이성은, 감소하는 R_{rec}와 악화된(aggravated) FF를 나타내는 NiOx 장치에서 비효율적인 전하 추출(extraction)에 기여한다. 반면, 전하 재결합(carrier recombination)의 관점에서도 압축 응력이 선호된다. 압축 응력은 결함 형성을 억제할 뿐만 아니라 원자가띠(valence band) 가장자리(edge)를 이동시킴으로써 결함 밀도를 본질적으로 감소시킨다. 원자가띠 가장자리는 Pb-s와 I-p 오비탈 사이의 반결합(antibonding)에 의해 결정되고, 이는 압축 응력에 의해 더욱 강화되며, 결과적으로 위쪽으로 이동하게 된다. 원자가띠 가장자리에서 위쪽으로의 이동은, 하위 밴드갭 트랩 상태의 에너지 준위를 원자가띠 가장자리에 가깝게 재정렬하고, 이는 깊은 트랩(deep traps)을 통한 비복사 재결합을 감소시킨다.

[0071] **실시예 1. FAI 합성**

[0072] 둥근플라스크 안에 있는 15 g의 포름아미딘 아세테이트 염(formamidine acetate salt, 99% Aldrich)에 퓨넬(funnel)을 이용하여 아이오딘화 수소산(hydroiodic acid, 99.99%, Sigma-Aldrich) 30 mL를 아이스배스(ice bath)에서 천천히 첨가하고, 2시간 동안 교반시켰다. 용액을 증발시켜 반응 잔류물을 제거한 후 침전물이 생성되었다. 침전물은 에틸 알코올(absolute, 99.9%, Daejung)에 녹이고, 에틸 에테르(99.0%, Samchun)에 떨어뜨려 교반시키는 재결정 과정을 진행하였고, 일련의 과정을 3번 반복하여 수득한 흰색 생성물을 50 ℃ 진공오븐에서 하루 동안 건조시켰다.

[0074] **실시예 2. MABr 합성**

[0075] 둥근플라스크 안에 있는 43.28 mL 메틸아민 용액(methylamine solution, 40 wt% in H_2O, Sigma-Aldrich)에 브롬화 수소산(hydrobromic acid, ACS reagent, 48%, Sigma-Aldrich) 56.56 mL를 떨어뜨렸다. 재결정과 건조 과정은 FAI 합성과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0077] **실시예 3. 페로브스카이트 전구체 용액 준비과정**

[0078] N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide)(anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich) 및 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide)(DMSO, anhydrous, 99.9% Sigma-Aldrich)의 혼합 용액(4:1=v/v)을 준비하고, 이 혼합 용매를 이용하여 1.5 M PbI_2 (ultra-dry, 99.999%, Sigma-Aldrich) 및 1.5 M $PbBr_2$ (99.999%, Sigma-Aldrich) 용액을 만들었다.

[0079] 1.5 M CsI (ultra-dry 99.998%, Alfa Aesar) 용액은 DMSO를 사용하여 준비하였다.

[0080] $FAPbI_3$ 및 $MAPbBr_3$ 용액은 FAI 및 MABr에 각각 1.5 M PbI_2 및 1.5 M $PbBr_2$을 첨가하여 준비하였으며, 각 용액은 Pb가 9% 과량이 되게 제조하였다. 이후, 페로브스카이트 전구체를 $(FAPbI_3)_{0.83}(MAPbBr_3)_{0.12}(CsI)_{0.05}$로 제조하였다.

[0082] **실시예 4. 소자 제조**

[0083] 플루오린(fluorine)이 도핑된 산화 주석(FTO, ≤8 ohm/sq, Pilkington)을 세정제, 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 초음파처리를 통해 세척하였다.

[0084] 0.0625 g의 니켈(Ⅱ) 아세트산 사수화물(98%, Aldrich)과 30 μL의 에탄올아민(98%, Sigma-Aldrich)을 2.5 mL 에탄올(absolute, 99.9%, Daejung)에 녹여 NiOx 전구체 용액을 만들었다. 이 전구체 용액 60 μL을 FTO 기판에 떨어뜨린 후, 4,000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅(spin coating)하였다.

[0085] 이후, 100 ℃에서 10 분 동안 열처리하고, 400 ℃에서 30 분 동안 열처리하였다.

[0086] pTPD 용액의 경우, 4 mg의 pTPD를 1 mL 클로로벤젠(chlorobenzene, anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich)에 용해하여, 60 μL의 pTPD 용액을 NiOx 기판 위에 떨어뜨려 6,000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하였다.

[0087] 스핀 코팅 이후, 120 ℃에서 10 분간 열처리하였다.

[0088] PFN-Br 용액의 경우, 메탄올 용액(anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich) 1 mL에 0.3 mg PFN-Br을 용해하여 60 μL를 추출한 뒤, 이 용액을 pTPD 기판 위에 떨어뜨려 5 초 동안 1,000 rpm까지 증가시킨 후, 연속적으로 6,000 rpm에서 25 초 동안 스핀 코팅하였다.

[0089] 페로브스카이트층을 반-용매법(anti-solvent method)으로 FTO/NiO_x 또는 FTO/NiO_x/pTPD/PFN-Br 기판 위에 증착시켰다. 60 μL의 페로브스카이트 전구체 용액을 스핀 코팅하였으며, 속도는 1,000 rpm까지 10 초 동안 증가시키고 5 초 동안 5,000 rpm으로 증가시켰다. 5000 rpm에서 25 초 동안 코팅하고 클로로벤젠(99.5%, Daejung)은 반-용매(anti-solvent)로써, 스핀 코팅이 끝나기 5 초 전에 떨어뜨렸다. 반-용매(anti-solvent) 처리된 페로브스카이트 전구체가 증착된 기판은 100 ℃에서 50 분 동안 어닐링(annealing)하였다.

[0090] PCBM 용액의 경우, 1 mL 클로로벤젠(anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich)에 PCBM 20 mg을 용해하여 20 μL의 PCBM 용액을 추출한 뒤, 4,000 rpm으로 회전하는 페로브스카이트층 위에 떨어뜨리고 20 초 동안 스핀 코팅하였으며, 100 ℃에서 10분 동안 어닐링했다.

[0091] 마찬가지로, BCP 용액의 경우, 2-Propanol(anhydrous, 99.5%, Sigma-Aldrich) 1 mL에 0.5 mg BCP(96%, Sigma-Aldrich)을 용해하여 15 μL의 BCP 용액을 추출한 뒤, PCBM 기판이 5,000 rpm에 도달한 후 5초 후에 용액을 기판 위에 떨어뜨렸다.

[0092] 마지막으로, Ag 전극은 열 증발(thermal evaporation)에 의해 증착시켰으며, 20 nm 두께까지는 0.1 Å/s, 40 nm 두께까지는 0.2 Å/s, 100 nm 두께까지는 1.0 Å/s 속도로 증착시켰다.

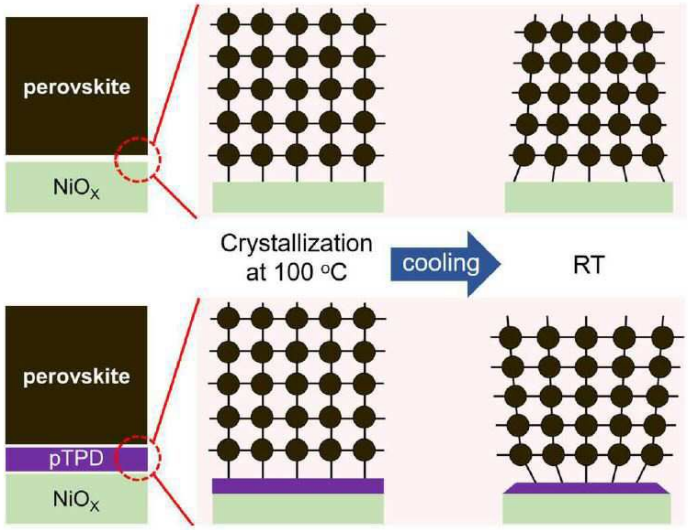
[0094] **측정방법**

[0095] 광전류 밀도-전압(density-voltage)(I-V) 측정은, AM 1.5G 강도(intensity) 태양광 시뮬레이터(Model K730, McScience)와 0.16 cm^2 조리개(aperture) 마스크를 사용하여 측정하였다. UV-가시광선 흡광도 스펙트럼은 UV-2600 (Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하고, XRD 분석은 XPERT-PRO 회절계 시스템을 사용하여 측정하였으며, GIXRD 측정은 45 kV에서 수행되었고 200 mA X-ray 발생기를 사용하였다. 임피던스 분광분석은 5000 K LED를 이용하여 0.5 sun 아래에서 측정되었으며 SP-300 (SN 1271, BioLogic)을 사용하였다.

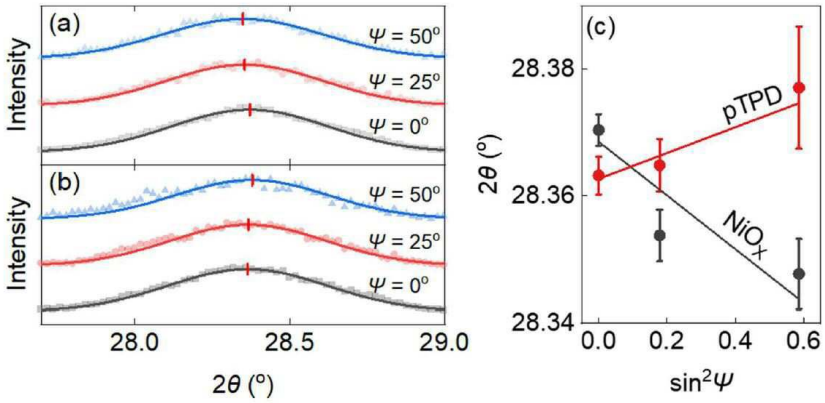
[0097] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리 범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

도면

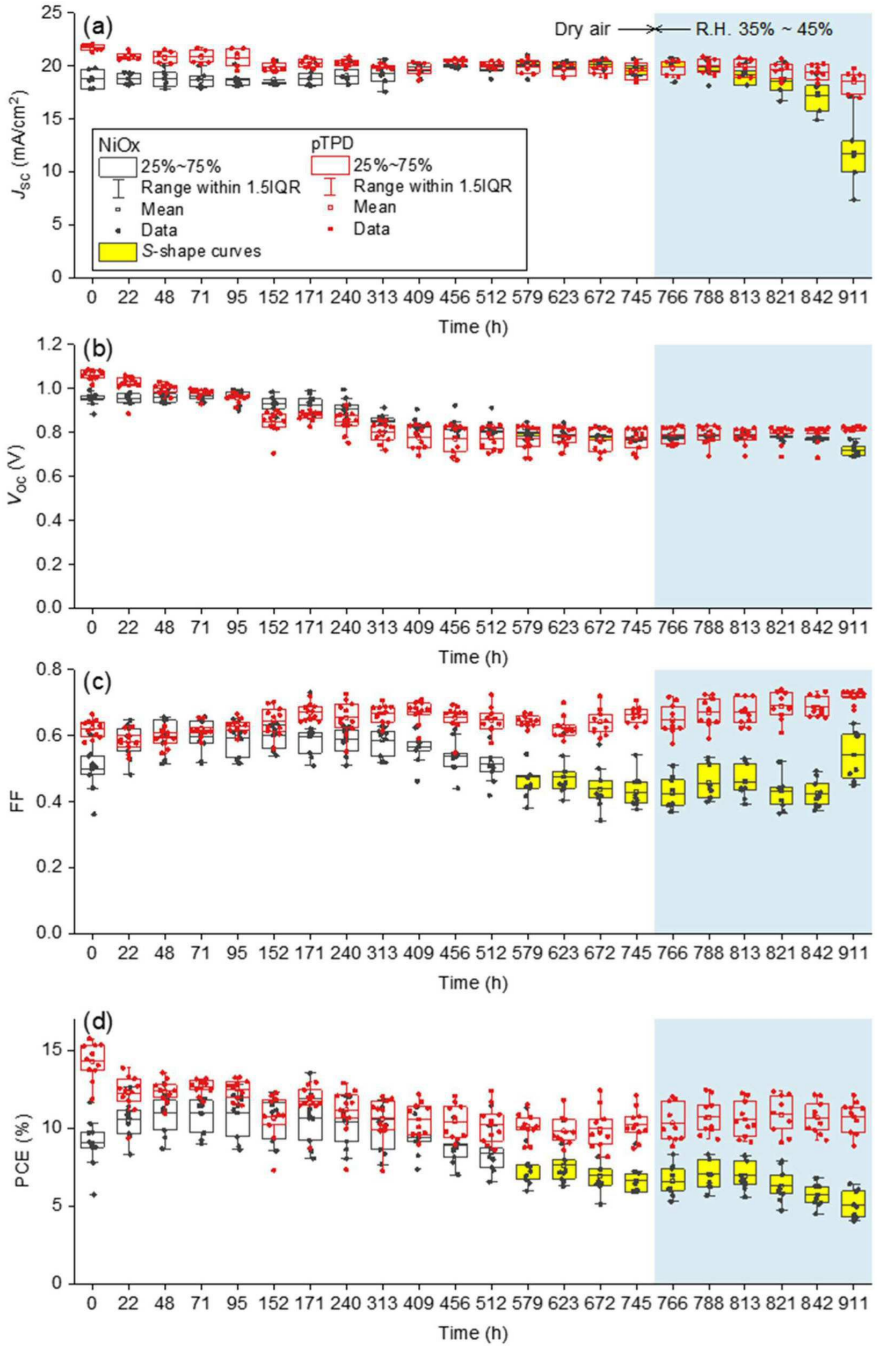
도면1


perovskite
NiOx
Crystallization
at 100 °C
cooling
RT
perovskite
pTPD
NiOx

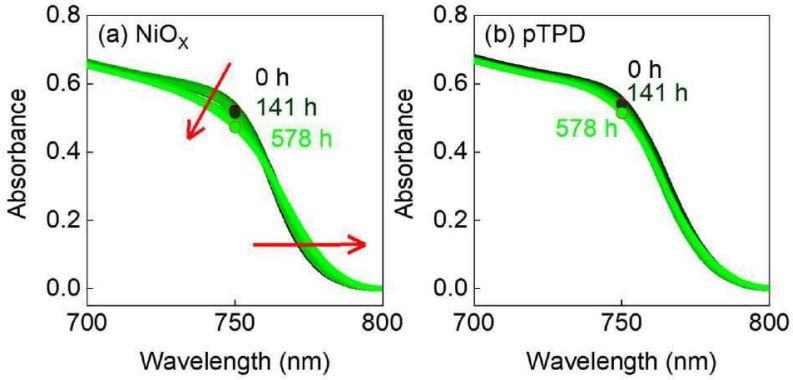
도면2


(a)
Intensity
Ψ = 50°
Ψ = 25°
Ψ = 0°
(b)
Intensity
Ψ = 50°
Ψ = 25°
Ψ = 0°
28.0
28.5
29.0
2θ (°)
(c)
28.38
28.36
28.34
2θ (°)
pTPD
NiOx
0.0
0.2
0.4
0.6
sin²Ψ

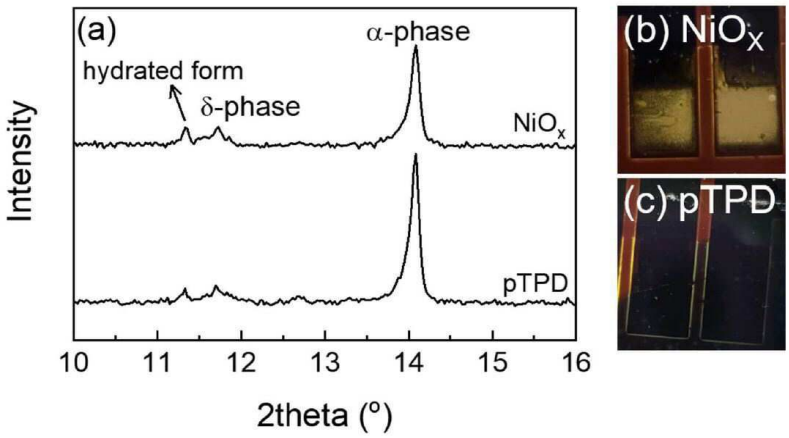
도면3


(a)
Dry air
R.H. 35% ~ 45%
NiOx
25%~75%
Range within 1.5IQR
Mean
Data
S-shape curves
pTPD
25%~75%
Range within 1.5IQR
Mean
Data
J_{SC} (mA/cm^2)
(b)
V_{OC} (V)
(c)
FF
(d)
PCE (%)
0 22 48 71 95 152 171 240 313 409 456 512 579 623 672 745 766 788 813 821 842 911
Time (h)

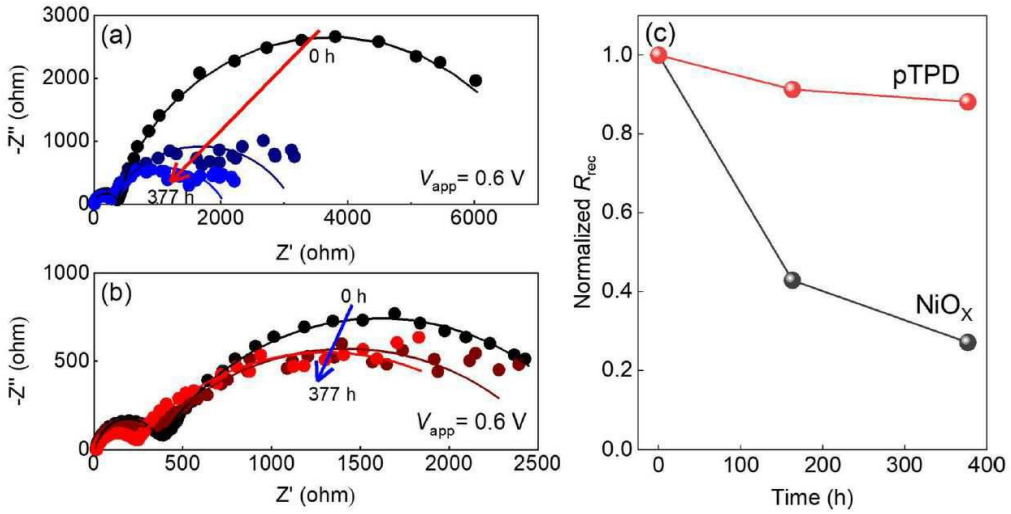
도면4


(a) NiOX
0 h
141 h
578 h
Absorbance
Wavelength (nm)
(b) pTPD
0 h
141 h
578 h
Absorbance
Wavelength (nm)

도면5


(a)
α-phase
hydrated form
δ-phase
NiOx
pTPD
Intensity
2theta (°)
(b) NiOX
(c) pTPD

도면6


(a)
0 h
377 h
Vapp= 0.6 V
-Z'' (ohm)
Z' (ohm)
(b)
0 h
377 h
Vapp= 0.6 V
-Z'' (ohm)
Z' (ohm)
(c)
pTPD
NiOX
Normalized Rrec
Time (h)