(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0075419
(43) 공개일자 2025년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/66 (2006.01) *C30B 23/00* (2006.01)
C30B 29/12 (2006.01) *C30B 33/02* (2006.01)
H10K 30/15 (2023.01) *H10K 30/50* (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/664 (2021.01)
C30B 23/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0032706
(22) 출원일자 2024년03월07일
심사청구일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
1020230162378 2023년11월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김경곤
서울특별시 성북구 월곡로14길 26, 107동 104호 (하월곡동, 월곡래미안루나밸리)
김원석
서울특별시 성북구 길음로 118, 415동 1403호 (길음동, 길음뉴타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

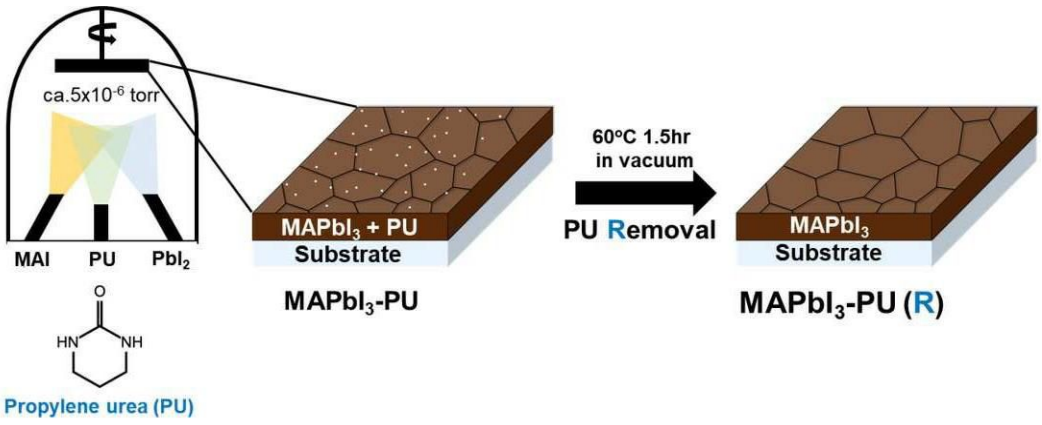
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 필름 제조용 첨가제 및 이를 이용하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 페로브스카이트 필름 제조용 씨클릭유레아 계열 첨가제에 관한 것이다. 본원에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제는 페로브스카이트 필름을 분해하지 않고 선택적으로 제거될 수 있다. 또한, 본원에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제를 사용함으로써, 결정성이 향상되고 결함 밀도가 감소된 페로브스카이트 필름을 수득할 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C30B 29/12 (2013.01)
C30B 33/02 (2013.01)
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

(72) 발명자
김예림
경기도 용인시 수지구 수지로 75, 212동 1104호 (상현동, 심곡마을 광교 힐스테이트)

이경민
경기도 부천시 장말로 136, 1906동 904호 (상동, 꿈동산)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055001269
과제번호 2022M3J1A1063226
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 단계도약형탄소중립기술개발
연구과제명 초고효율 탠덤(다중접합)용 페로브스카이트 태양전지 요소기술 개발
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.01.24 ~ 2024.01.23
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711182668
과제번호 2020R1A2C1101905
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 순차코팅법을 이용한 고순도 고안정 공액고분자/비풀러렌단분자 헤테로접합 형성 연구
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2340003764
과제번호 2021R1A6A1A10039823
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 기초과학연구소
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2024.03.01 ~ 2025.02.28

명 세 서

청구범위

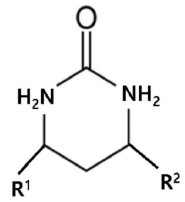
청구항 1

씨클릭유레아 중심고리를 포함하는 하기 화학식 1, 화학식 2, 또는 화학식 3으로서 표시되며,

페로브스카이트 필름 제조용인,

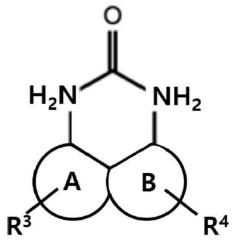
씨클릭유레아 계열 첨가제:

[화학식 1]



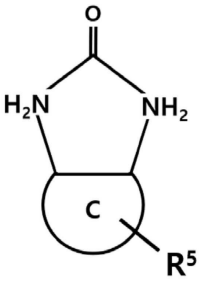
;

[화학식 2]



;

[화학식 3]



;

상기 화학식 1 내지 3에서,

R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기, 또는 카보닐산소(=O)이고,

R^3 내지 R^5는, 각각 독립적으로, H, F, Cl, Br, I, CF_3, CCl_3, CBr_3, CI_3, 또는 C_{1-4} 알콕시기이고,

A, B, 및 C는, 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 또는 C_{5-10} 아릴기인 것으로서, 상기 C_{5-10} 아릴기는 상기 씨클릭유레아 중심고리와 서로 접합되는 것임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

염기성인, 씨클릭유레아 계열 첨가제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상온에서 고체인, 씨클릭유레아 계열 첨가제.

청구항 4

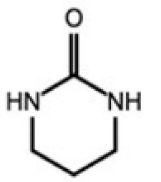
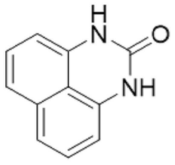
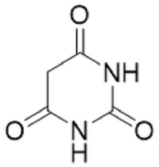
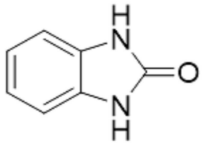
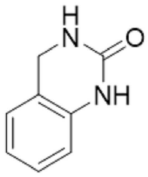
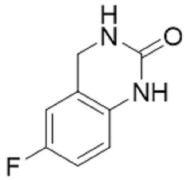
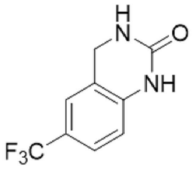
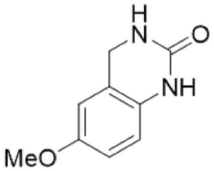
제 1 항에 있어서,

상기 씨클릭유레아 계열 첨가제의 녹는점은 200℃ 내지 350℃인 것인, 씨클릭유레아 계열 첨가제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

하기에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 씨클릭유레아 계열 첨가제:


,

,

,

,

,

,

, 및

.

청구항 6

제 1 항에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제, 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 기판 상에 증착시켜 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 포함하는 페로브스카이트 필름을 수득하는 것; 및

상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 포함하는 페로브스카이트 필름으로부터 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제거하는 것

을 포함하는,

페로브스카이트 필름의 제조 방법:

[화학식 4]

MX;

[화학식 5]

NX_2;

상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

M은 $CH_3NH_3^+$, $NH_2CHNH_2^+$, Rb^+, 또는 Cs^+이며,

N은 Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+} 또는 Yb^{2+}이며,

X는 F^-, Cl^-, Br^-, 또는 I^-임.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 증착은 무용매 조건에서 수행되는 것인, 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 증착은 진공에서 수행되는 것인, 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제거하는 것은 어닐링 공정을 포함하는 것인, 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 어닐링 공정은 100℃ 이하에서 수행되는 것인, 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 어닐링 공정은 30 분 내지 2 시간 동안 수행되는 것인, 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 12

제 6 항에 따른 페로브스카이트 필름의 제조 방법으로 수득되는 페로브스카이트 필름을 포함하는, 태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 페로브스카이트 필름 제조용 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제공하고자 한다.

배 경 기 술

[0002] 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cells; PSCs)는 실리콘 태양전지에 비해 25% 이상 근접하는 인상적

인 전력변환효율(power conversion efficiency; PCE)로 유망한 차세대 태양전지로 상당한 주목을 받고 있다. PSC는 주로 용액 기반 공정과 열 어닐링 공정 중 용매 제거를 통한 각 전구체 간의 반응을 통해 페로브스카이트 층이 제조되는 것으로 연구되어 왔다. 그러나, 용액 공정은 기화 과정에서 의도하지 않은 편차와 습도 및 온도와 같은 코팅 조건의 영향을 많이 받는다. 독성 용매를 사용하는 경우 재현성 문제로 인해 대면적의 확장 가능한 제조가 상용화되기 어렵다. 이러한 한계를 극복하기 위하여, 상용화를 위한 대체적인 PSC 제조 방법이 필요하다.

[0003] 전구체 물질의 공증착, 순차 증착 또는 단일 소스 증착을 통한 진공 처리된 PSC 제조 방법은 기판 및 제조 조건에 관계없이 막 두께를 더 잘 제어하여 대면적에서 균일하고 균질한 막을 제조할 수 있다. 또한 무용매 공정으로 더 나은 재현성은 진공 기반 방법을 업스케일 및 상용화에 적합하게 만든다. 그러나 진공 처리된 PSC가 충분히 연구되지 않은 상황에서 용액 처리된 PSC에 도달하기 위해 진공 처리된 PSC의 PCE를 개선할 필요가 있다.

[0004] 진공 처리된 PSC의 PCE를 증가시키기 위해서는 응축 및 결정화 과정에서 흡착, 표면 확산, 핵 생성 및 결정 성장을 포함한 다양한 메커니즘에 의해 제어되는 페로브스카이트 필름의 도메인 크기 및 결정성을 제어할 필요가 있다. 진공처리된 페로브스카이트 필름의 특성은 페로브스카이트 증착 시 기판 온도와 증발 속도 등의 조건에 의해 제어될 수 있다. 증착 시 기판 온도를 낮추면 전구체의 기판 흡착이 용이해져 페로브스카이트 필름의 결정립 크기가 더 커진다. 또한, 증발 속도의 제어는 각 전구체의 접착과 반응에 영향을 미치는 전구체의 운동 에너지에 영향을 미친다.

[0005] 페로브스카이트 결정의 성장 속도에 영향을 미치는 첨가제를 사용하는 것은 결정성 및 모폴로지를 개선하거나 결함 밀도를 줄이기 위하여 용액 공정 PSC에 널리 사용되는 방법이다. 특히 루이스 염기형 첨가제는 페로브스카이트 전구체와 중간 상태를 형성하여 페로브스카이트 필름의 제어된 성장을 가능하게 한다. 그러나, 진공 처리된 PSC의 무용매 제조 조건에서는 전구체와 첨가제 간의 분자 상호 작용을 촉진하고 효율적인 전하 수송을 동시에 방해하는 잔류 첨가제를 제거하기 어려워 아직까지 페로브스카이트 전구체와의 첨가제 도입이 이루어지지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허공보 제10-2180019호.

발명의 내용

해결하려는 과제

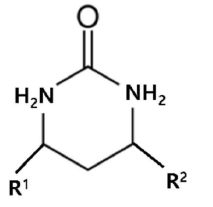
[0007] 본원은 페로브스카이트 필름 제조용 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

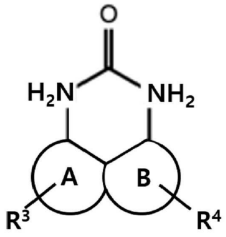
[0009] 본원의 제 1 측면은, 씨클릭유레아 중심고리를 포함하는 하기 화학식 1, 화학식 2, 또는 화학식 3으로서 표시되며, 페로브스카이트 필름 제조용인, 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제공한다:

[0010] [화학식 1]

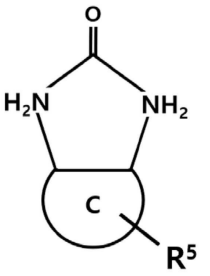
[0011] 

;

[0012] [화학식 2]

[0013]  ;

[0014] [화학식 3]

[0015]  ;

[0016] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0017] R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기, 또는 카보닐산소(=O)이고,

[0018] R^3 내지 R^5는, 각각 독립적으로, H, F, Cl, Br, I, CF_3, CCl_3, CBr_3, CI_3, 또는 C_{1-4} 알콕시기이고,

[0019] A, B, 및 C는, 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 또는 C_{5-10} 아릴기인 것으로서, 상기 C_{5-10} 아릴기는 상기 씨클릭유레아 중심고리와 서로 접합되는 것임.

[0020] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제, 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 기판 상에 증착시켜 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 포함하는 페로브스카이트 필름을 수득하는 것; 및 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 포함하는 페로브스카이트 필름으로부터 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제거하는 것을 포함하는, 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공한다:

[0021] [화학식 4]

[0022] MX;

[0023] [화학식 5]

[0024] NX_2;

[0025] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

[0026] M은 $CH_3NH_3^+$, $NH_2CHNH_2^+$, Rb^+, 또는 Cs^+이며,

[0027] N은 Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+} 또는 Yb^{2+}이며,

[0028] X는 F^-, Cl^-, Br^-, 또는 I^-임.

[0029] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 페로브스카이트 필름의 제조 방법으로 수득되는 페로브스카이트 필름을 포함하는, 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본원의 구현예들에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제는 페로브스카이트 필름을 분해하지 않고 선택적으로 제거될 수 있다.

[0031] 본원의 구현예들에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제는 페로브스카이트 전구체 간의 반응을 지연시켜 결정립의 크

기를 증가시킬 수 있다.

[0032] 본원의 구현예들에 따른 페로브스카이트 필름의 제조 방법은 무용매 및/또는 진공 공정이 가능한 것일 수 있다.

[0033] 본원의 구현예들에 따른 페로브스카이트 필름의 제조 방법은 결정성이 향상되고 결함 밀도가 감소된 페로브스카이트 필름을 수득할 수 있다.

[0034] 본원의 구현예들에 따른 태양전지는 종래의 태양전지와 비교하여 개방회로 전압(V_{OC}) 및 전력 변환 효율(PCE)이 향상된 것일 수 있다.

[0035] 본원의 구현예들에 따른 태양전지는 종래의 태양전지와 비교하여 수명 특성이 향상된 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 진공처리가 가능한 프로필렌 유레아(propylene urea, PU) 첨가제를 사용한 진공 처리된 페로브스카이트 필름의 제조 공정과 잔류 PU 첨가제에 대한 후속 제거 공정의 개략도이다.

도 2의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PU 첨가제가 사용되지 않은 $MAPbI_3$ 필름; PU 첨가제가 사용된 $MAPbI_3$ 필름($MAPbI_3$-PU); PU 첨가제가 사용되지 않은 어닐링 공정 이후의 $MAPbI_3$ 필름($MAPbI_3$ (R)); 및 PU 첨가제가 사용된 어닐링 공정 이후의 $MAPbI_3$ 필름($MAPbI_3$-PU(R))의 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지이다.

도 3의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$, $MAPbI_3$-PU, 및 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 그래프; C 1s 및 N 1s의 에너지 범위의 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼이다.

도 4의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$ 및 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 및 정상 상태 광발광(PL) 스펙트럼이다.

도 5의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$ 및 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 개방회로 전압(open-circuit voltage; V_{oc}), 단락 전류(short-circuit current; J_{SC}), 충진률(fill factor; FF), 및 전력 변환효율(power conversion efficiency; PCE)이며, 도 5의 e 및 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$ 및 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 전류 밀도-전압(J-V) 곡선 및 최상 성능 장치의 상관 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE)이다.

도 6의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$ 및 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 페로브스카이트 태양전지(PSC) 암실에서 측정된 전류 밀도-전압(J-V) 곡선; 및 시간 분해 마이크로파 전도도(time-resolved microwave conductivity; TRMC) 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0038] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0039] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0040] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0041] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가

제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0042] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

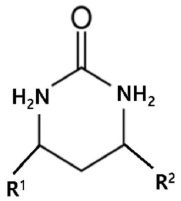
[0043] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0046] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

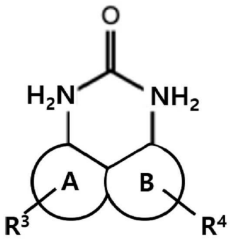
[0048] 본원의 제 1 측면은, 씨클릭유레아 중심고리를 포함하는 하기 화학식 1, 화학식 2, 또는 화학식 3으로서 표시되며, 페로브스카이트 필름 제조용인, 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제공한다:

[0049] [화학식 1]

[0050] 

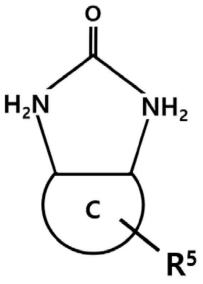
;

[0051] [화학식 2]

[0052] 

;

[0053] [화학식 3]

[0054] 

;

[0055] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0056] R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기, 또는 카보닐산소(=O)이고,

[0057] R^3 내지 R^5는, 각각 독립적으로, H, F, Cl, Br, I, CF_3, CCl_3, CBr_3, CI_3, 또는 C_{1-4} 알콕시기이고,

[0058] A, B, 및 C는, 각각 독립적으로, 존재하지 않거나 또는 C_{5-10} 아릴기인 것으로서, 상기 C_{5-10} 아릴기는 상기 씨클

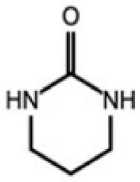
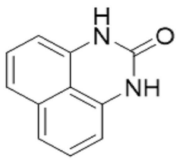
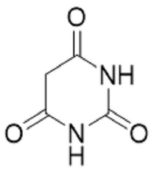
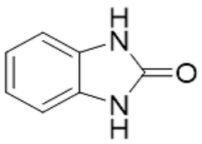
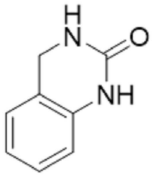
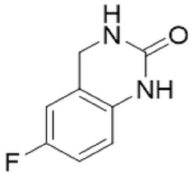
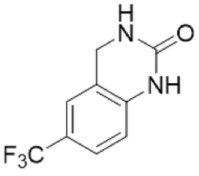
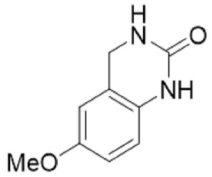
릭유레아 중심고리와 서로 접합되는 것임.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제는 염기성일 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제는 상온에서 고체일 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제의 녹는점은 약 200℃ 내지 약 350℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제의 녹는점은 약 200℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 330℃, 약 200℃ 내지 약 310℃, 약 200℃ 내지 약 290℃, 약 200℃ 내지 약 270℃, 약 200℃ 내지 약 250℃, 약 200℃ 내지 약 230℃, 약 220℃ 내지 약 350℃, 약 220℃ 내지 약 330℃, 약 220℃ 내지 약 310℃, 약 220℃ 내지 약 290℃, 약 220℃ 내지 약 270℃, 약 220℃ 내지 약 250℃, 약 220℃ 내지 약 230℃, 약 250℃ 내지 약 350℃, 약 250℃ 내지 약 330℃, 약 250℃ 내지 약 310℃, 약 250℃ 내지 약 290℃, 약 250℃ 내지 약 270℃, 약 270℃ 내지 약 350℃, 약 270℃ 내지 약 330℃, 약 270℃ 내지 약 310℃, 약 270℃ 내지 약 290℃, 약 290℃ 내지 약 350℃, 약 290℃ 내지 약 330℃, 약 290℃ 내지 약 310℃, 약 310℃ 내지 약 350℃, 약 310℃ 내지 약 330℃, 또는 약 330℃ 내지 약 350℃인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제는 하기에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다:

[0063] , , , , ,
, , 및 .

[0065] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 씨클릭유레아 계열 첨가제, 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 기판 상에 증착시켜 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 포함하는 페로브스카이트 필름을 수득하는 것; 및 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 포함하는 페로브스카이트 필름으로부터 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제거하는 것을 포함하는, 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공한다:

[0066] [화학식 4]

[0067] MX;

[0068] [화학식 5]

[0069] NX_2;

[0070] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

[0071] M은 $CH_3NH_3^+$, $NH_2CHNH_2^+$, Rb^+, 또는 Cs^+이며,

[0072] N은 Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+} 또는 Yb^{2+}이며,

[0073] X는 F^-, Cl^-, Br^-, 또는 I^-임.

[0074] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 MX는 요오드화 메틸암모늄(CH_3NH_3I) 또는 요오드화 포름아미디늄($CH(NH_2)_2I$)일 수 있다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 NX는 요오드화납(PbI_2), 염화납($PbCl_2$), 또는 브롬화납($PbBr_2$)일 수 있다.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 증착은 무용매 조건에서 수행되는 것일 수 있다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 증착은 진공에서 수행되는 것일 수 있다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 씨클릭유레아 계열 첨가제를 제거하는 것은 어닐링 공정을 포함하는 것일 수 있다.

[0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 약 100℃ 이하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 약 100℃ 이하, 약 90℃ 이하, 약 80℃ 이하, 또는 약 70℃ 이하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 약 60℃에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0081] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 약 30 분 내지 약 2 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 약 30 분 내지 약 2 시간 또는 약 1 시간 내지 약 2 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 약 1 시간 30 분 동안 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0083] 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 페로브스카이트 필름의 제조 방법으로 수득되는 페로브스카이트 필름을 포함하는, 태양전지를 제공한다.

[0084] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0086] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] **[실시예]**

[0089] **실시예 1. 진공 처리된 페로브스카이트 층의 제조**

[0090] 2,2',7,7'-테트라키스(N,N'-디-p-메틸페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 (2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-methylphenylamino)-9,9'-spirobifluorene; Lumtec Corp.), 요오드화 메틸암모늄(methylammonium iodide; CH_3NH_3I, Greatcell Solar Materials), 요오드화 납(PbI_2, 99%, 시그마-알드리치), 프로필렌 유레아(tetrahydro-2-pyrimidinone; PU, >97.0%, TCI), C_{60}(>99.5%, Nano-C), 및 바소큐프로인(bathocuproine; 99.99%, 시그마-알드리치)은 상기 각각의 공급처에서 구입하여 사용하였다.

[0091] 모든 공정은 열 증발을 위해 6.0×10^{-6} torr보다 작은 압력으로 진공 챔버에서 제조되었다. MAI 및 PbI_2를 각각 175℃ 및 350℃에서, 각각 1.4 Å s^{-1} 및 2.5 Å s^{-1} 속도로 전체 350 nm의 두께로 기판 상에 공증착(co-deposited)하여 $MAPbI_3$ 필름을 제조하였다. 5.0×10^{-6} torr의 압력 하에서 MAI, PbI_2 및 PU를 각각 345℃, 160℃, 및 72℃에서, 각각 1.6 Å s^{-1}, 1.0 Å s^{-1} 및 0.2 Å s^{-1} 속도로 전체 330 nm의 두께로 기판 상에 공증착하여 $MAPbI_3$-PU 필름을 제조하였다 (도 1 참조). $MAPbI_3$ 및 $MAPbI_3$-PU 필름을 진공에서 1.5 시간 동안 60℃에서 열 어닐링하여 $MAPbI_3$(R) 및 $MAPbI_3$-PU(R)를 각각 제조하였다. 각 물질의 증착 속도 및 두께는 각각 사전 보정된 석영 결정 마이크로밸런스(quartz crystal microbalance; QCM) 센서로 모니터링되었다.

[0092] **실시예 2. 진공 처리된 페로브스카이트 태양전지 제조**

[0093] 프리 패턴(pre-patterned) 인듐 주석 산화물(indium tin oxide; ITO) 기판을 초음파 처리조(sonication bath)에서 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol; IPA), 아세톤, 및 IPA의 순서로 각각 10 분 동안 순차적으로 세척한 후, 컨벡션 오븐에서 3 시간 이상 건조시켰다. 모든 공정은 열 증발을 위해 6.0×10^{-6} torr보다 작은 압력으로 진공 챔버에서 진행되었다. 정공 수송 재료인 스피로-TTB를 0.2 Å s^{-1} 속도로 8 nm의 두께로 기판 상으로 승화시켰다. 각 페로브스카이트 층($MAPbI_3$(R) 및 $MAPbI_3$-PU(R)) 이후, C_{60} 및 바소큐프로인(bathocuproine)을 전자 수송층에 대해 각각 0.3 Å s^{-1} 및 0.2 Å s^{-1} 속도로, 20 nm 및 30 nm의 두께로 기판 상으로 순차적으로 승화시켰다. Ag 전극은 0.1 Å s^{-1} 내지 1.0 Å s^{-1} 속도로 100 nm의 두께로 증착되었다. 각 물질의 증착 속도 및 두께는 각각 사전 보정된 석영 결정 마이크로밸런스(QCM) 센서로 모니터링되었다.

[0094] **[실험예]**

[0095] **<페로브스카이트 필름의 분석 장치 및 방법>**

[0096] 페로브스카이트 필름의 표면 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM) JSM-7610F(JEOL, Japan)를 사용하여 측정하였다. 페로브스카이트 필름의 결정 정보는 Ni-필터 Cu $K\alpha_1$ 방사선(λ= 1.5418 Å)을 사용하여 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction; XRD)을 사용하여 스캔하였다. X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 데이터는 K-알파(Thermo Scientific Inc., U.K.)를 사용하여 수득하였다. 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼은 석영 기판 상의 박막 샘플의 흡광도(F_A, % 흡광도)를 계산하기 위해 60 mm $BaSO_4$ 코팅된 통합 구형이 장착된 HITACH U-3900 분광계를 사용하여 수득하였다. 정상 상태 광발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼은 호리바 모델 플루오로그(Horiba Model Fluorolog)을 사용하여 측정되었다. PL 분석을 위한 모든 필름은 유리 기판 상에 제조되었다.

[0097] 비교예로서 $MAPbI_3$(비교예 1), $MAPbI_3$(R)(비교예 2), 및/또는 $MAPbI_3$-PU(비교예 3)이 함께 분석되었다.

[0098] **<페로브스카이트 태양전지의 분석 장치 및 방법>**

[0099] 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cells; PSC)의 전류 밀도-전압(J-V) 곡선은 150 W 제논 램프 기반 태양광 시뮬레이터(McScience, Korea)로 100 mW/cm^2의 AM 1.5G 조사 하에서 키슬리(Keithley) 2400 소스 미터를 사용하여 실온에서 측정되었다. PSC의 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE) 스펙트럼은 300 W 제논 램프가 있는 K3100 EQX 기기(McScience, Korea)를 사용하여 300 nm 내지 850 nm 범위에서 측정되었다. 시간 분해 마이크로파 전도도(time-resolved microwave conductivity; TRMC)는 가정용 자외선/가시광선/근적외선 펌프-마이크로파(microwave) 프로브 시스템을 사용하여 수득하였으며, 주요 구성은 국립 재생 에너지 연구소(NREL, Golden, CO, USA)의 FP-TRMC 기기를 기반으로 한다. 550 nm에서의 광 여기의 경우, 20 Hz의 반복 속도, 광대역(355 nm, 410 nm 내지 2,600 nm) Nd: YAG 기반 나노초 레이저 시스템(EKSPLA, NT340, 리투아니아)이 사용되었다. FP-TRMC 측정은 충분히 낮은 여기 유창성(excitation fluence) 하에서 수행되었다 (실험 조건: 흡수된 광자 수/면적 ($I_0 \cdot F_A$) = 3×10^{10} 광자/cm^2/펄스).

[0100] **실험예 1. 페로브스카이트 필름의 분석**

[0101] **실험예 1-1. 주사전자현미경(SEM) 분석**

[0102] PU 첨가제가 첨가된 진공 처리된 필름과 첨가제가 첨가되지 않은 필름의 표면 모폴로지를 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)으로 비교한 결과, 도 2의 b를 참조하면, $MAPbI_3$-PU 필름의 평균 결정립 크기는 최대 450 nm로서, 도 2의 a의 $MAPbI_3$ 필름의 평균 결정립 크기가 최대 150 nm인 것과 비교하면, PU 첨가제 도입에 의해 페로브스카이트 필름의 결정립 크기가 증가하였다.

[0103] 또한, 후속 어닐링 단계 후의 $MAPbI_3$(R)(도 2의 c)와 $MAPbI_3$-PU(R)(도 2의 d)가 모두 어닐링 단계 이전과 유사한 형태를 나타내었다. 결과적으로, 잔류 첨가제를 제거하기 위한 열 어닐링 단계에 의한 페로브스카이트 필름의 모폴로지 변화는 확인되지 않았다.

[0104] **실험예 1-2. X-선 회절(XRD) 분석**

[0105] 도 3의 a를 참조하면, X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 이용하여, $MAPbI_3$-PU(R), $MAPbI_3$, 및 $MAPbI_3$-

PU 필름에 상응하는 밀러 지수를 갖는 XRD 패턴을 분석하였다. 각 페로브스카이트 필름의 결정 도메인 크기는 하기 식 1의 쉐러 방정식(Scherrer equation)을 이용하여 추정하였다:

[0106] [식 1]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

[0107] ;

[0108] 상기 식 1에서, D는 결정 도메인의 크기이고, K는 일반적으로 0.89로 취한 무차원 형상 인자이고, λ는 사용된 X-선 방사선의 파장(Cu $K\alpha_1$ = 0.15418 nm) 이고, β는 라디안 단위 피크의 반치폭(full width at half maximum; FWHM) 값이고, è는 각 피크와 관련된 브래그 각도임.

[0109] $MAPbI_3$, $MAPbI_3$-PU, 및 $MAPbI_3$-PU(R)의 (110) 피크와 관련된 계산된 결정 크기는 각각 35.909 nm, 50.908 nm, 및 53.908 nm로서, 도 2의 SEM 데이터와 일치하였으며, PU 첨가제 도입에 의하여 향상된 결정성을 나타내었다. 페로브스카이트 결정 성장과 관련하여 $MAPbI_3$, $MAPbI_3$-PU, 및 $MAPbI_3$-PU(R)의 계산된 강도(110)/강도(310)는, 각각, 3.419, 7.062, 및 10.718로서, PU 첨가제 도입이 결정 방향을 변경하지 않고 균일하게 결정 성장을 유도함을 확인할 수 있다. 페로브스카이트를 분해하지 않고 잔여 PU 첨가제를 제거하기 위한 후속 열 어닐링이 결정성을 향상시킨다는 추가적인 확인과 함께, 페로브스카이트 제조를 위한 PU 첨가제와의 공증발은 주로 결정성의 향상과 바람직한 배향의 유도에 기여하였다.

[0110] **실험예 1-3. X-선 광전자 분광(XPS) 분석**

[0111] X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석을 이용하여 후속 열 어닐링에 의한 잔류 PU 첨가제의 제거를 확인하였다. 도 3의 b를 참조하면, C 1s의 에너지 범위에서 ~286 eV에서 $MAPbI_3$의 C-N 결합과 관련된 탄소 피크는 $MAPbI_3$ 필름에서 수득된 스펙트럼에 나타났다. $MAPbI_3$-PU와 관련된 스펙트럼은 ~285 eV에서 $MAPbI_3$의 C-N 결합과 관련된 탄소 피크를 나타내며, 이는 더 나아가 $MAPbI_3$ 필름과 일치하며, $MAPbI_3$-PU 필름에 PU 첨가제의 도입을 나타내는 PU의 C=O 결합과 관련된 ~288 eV에서 탄소 피크가 나타났다. $MAPbI_3$-PU 필름과 달리 ~285 eV에서 $MAPbI_3$의 탄소 피크를 나타내는 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 스펙트럼에서 PU에 해당하는 탄소 피크가 사라진다. 이는 열 어닐링 단계에서 $MAPbI_3$-PU 필름의 잔류 PU 첨가제가 제거되었음을 의미한다.

[0112] 도 3의 c를 참조하면, N 1s의 에너지 범위에서 ~399 eV에서 PU의 아미드 작용기와 관련된 질소 피크는 ~401 eV에서 $MAPbI_3$와 관련된 질소 피크의 증가된 강도로 열 어닐링 단계 후에 사라지는 것이 일치하였다. 이에 따라, $MAPbI_3$-PU 필름의 후속 열 어닐링 단계가 $MAPbI_3$ 필름에 대한 편차 없이 PU 첨가제를 제거한다는 것을 확인하였다.

[0113] **실험예 1-4. 자외선-가시광선 분광 분석**

[0114] 도 4의 a를 참조하면, $MAPbI_3$ 및 $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼 분석 결과, 각 필름 모두에서 주요 피크는 ~753 nm에서 변하지 않으며, 이는 PU 첨가제 도입이 페로브스카이트 필름의 흡수 또는 밴드갭에 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. $MAPbI_3$ 필름의 흡수는 400 nm 내지 650 nm 범위에서 약간 더 높은 반면, $MAPbI_3$-PU(R) 필름의 흡수는 650 nm 내지 750 nm 범위에서 증가하였으며, 이는 동일한 파장 영역에서 향상된 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE)와 상관관계가 있을 수 있다.

[0115] **실험예 1-5. 광발광(PL) 분석**

[0116] 도 4의 b를 참조하면, 정상 상태 광발광(steady-state photoluminescence) 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, $MAPbI_3$-PU(R)의 피크 강도는 청색 편이(7 nm)와 FWHM(~34 nm)의 감소 모두에서 $MAPbI_3$의 피크 강도보다 약 3 배 높은 것으로 관찰되었으며, 이를 통하여 PU 첨가제의 도입이 페로브스카이트의 결정 성장을 향상시킨다는 것을 재확인하였다.

[0117] **실험예 2. 페로브스카이트 필름을 포함하는 태양전지의 분석**

[0118] **실험예 2-1. 태양광 성능 분석**

표 1

[0119]

소자	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA cm^{-2}]	FF	PCE_{Best} [%]	PCE_{AVG} [%]	$J_{SC\ from\ EQE}$ [mA cm^{-2}]
실시예 1($MAPbI_3$-PU(R))	1.15	20.36	0.78	18.31	17.52±0.5	20.36
비교예 1($MAPbI_3$)	1.05	20.66	0.79	17.17	16.53±0.3	20.61

[0120] PU 첨가제 도입의 효과를 조사하기 위하여, ITO/스피로-TTB/페로브스카이트/C_{60}/BCP/Ag의 p-i-n 평면 구조로 각 조건의 진공 처리된 페로브스카이트 태양전지(PSC)를 제작하였다. 도 5 및 상기 표 1을 참조하면, PU 첨가제의 도입 및 제거로 인하여, PCE_{Best}는 17.17%($MAPbI_3$)에서 18.31%($MAPbI_3$-PU(R))로 증가되었으며, J_{SC} 및 FF에 비해 V_{OC}가 1.05 V($MAPbI_3$)에서 1.15 V($MAPbI_3$-PU(R))로 향상된 것이 주로 PCE 향상에 기여하고 있다. 도 5의 c의 EQE 스펙트럼은 PU 첨가제 도입으로 700 nm 부근의 흡광도가 약간 증가하는 UV-vis 흡광도(도 4의 a)와 유사한 경향을 보인다. SEM, XRD, 및 PL 데이터(도 2, 도 3의 a, 및 도 4의 b)에서 확인한 바와 같이, PU 첨가제 도입에 의해 결함 밀도가 감소되고 결정성이 향상된 도메인 크기가 확대된 것은 전하 재결합 감소에 기인하며, 결과적으로 PSC의 V_{OC} 및 PCE를 향상시켰다.

[0121] **실험예 2-2. 암 J-V 측정 및 시간 분해 마이크로파 전도도(TRMC) 분석**

[0122] PU 첨가제 도입에 의한 전하 재결합의 감소를 재확인하기 위하여, 암(dark) J-V 측정 및 시간 분해 마이크로파 전도도(time-resolved microwave conductivity; TRMC) 분석을 수행하였다.

[0123] 도 6의 a를 참조하면, 실시예 1($MAPbI_3$-PU(R))을 포함하는 태양전지의 전류 값은 비교예 1($MAPbI_3$)을 포함하는 태양전지의 전류 값보다 약 10 배 정도 낮다. PU 첨가제 도입에 의한 개선된 결정성과 감소된 결함 밀도가 효과적으로 도 5의 V_{OC} 향상에 기여하는 전하 재결합을 감소시켰음을 입증한다. 또한, 550 nm에서 실시예 1 및 비교예 1의 흡광도(F_A)가 각각 0.9754 및 0.9738로서, 거의 모든 광자가 흡수되었음을 확인할 수 있다.

표 2

[0124]

	실시예 1 ($MAPbI_3$-PU(R))	비교예 1 ($MAPbI_3$)
이동도 ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	0.53	1.14
τ_{avg}	320 ns	165 ns

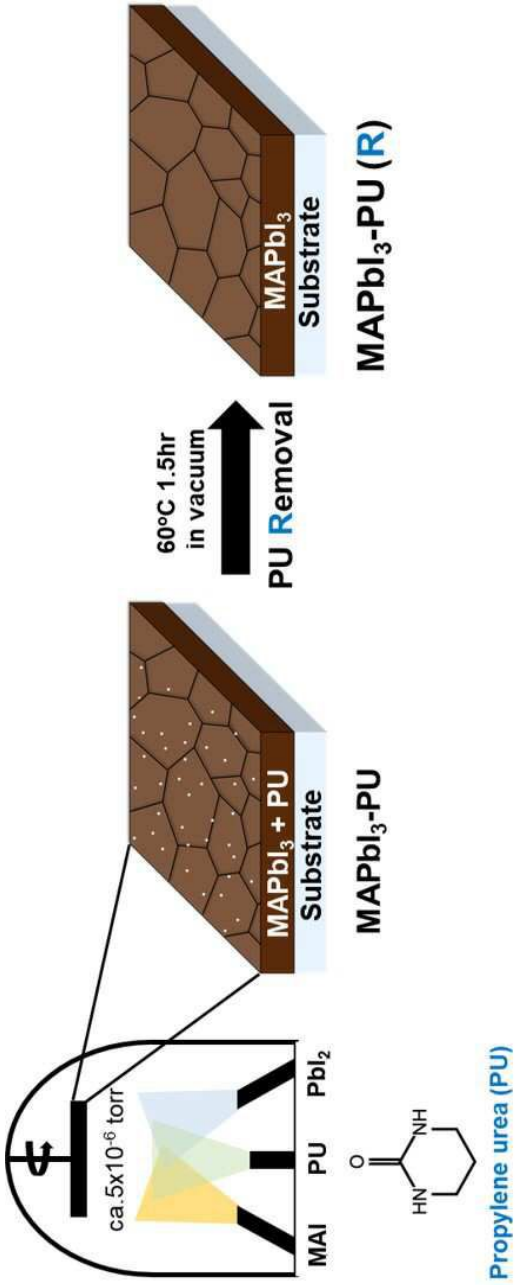
[0125] 페로브스카이트 내에서 광 여기된 전하 캐리어의 재결합 거동을 조사하기 위해 TRMC 측정값을 기록하였다. 전하 캐리어 이동도 및 수명은 광 여기 시 전도도의 시간 의존적 변화로부터 수득되었으며, TRMC 분석은 광 여기를 위해 550 nm에서 측정되었다.

[0126] 상기 표 2 및 도 6의 b를 참조하면, 실시예 1을 포함하는 태양전지는 비교예 1을 포함하는 태양전지 보다 훨씬 긴 수명을 나타내었다. τ_{avg}의 값은 각각 320 ns 및 165 ns로서, 실시예 1을 포함하는 태양전지가 더 긴 전하 재결합 수명을 가짐을 확인할 수 있다.

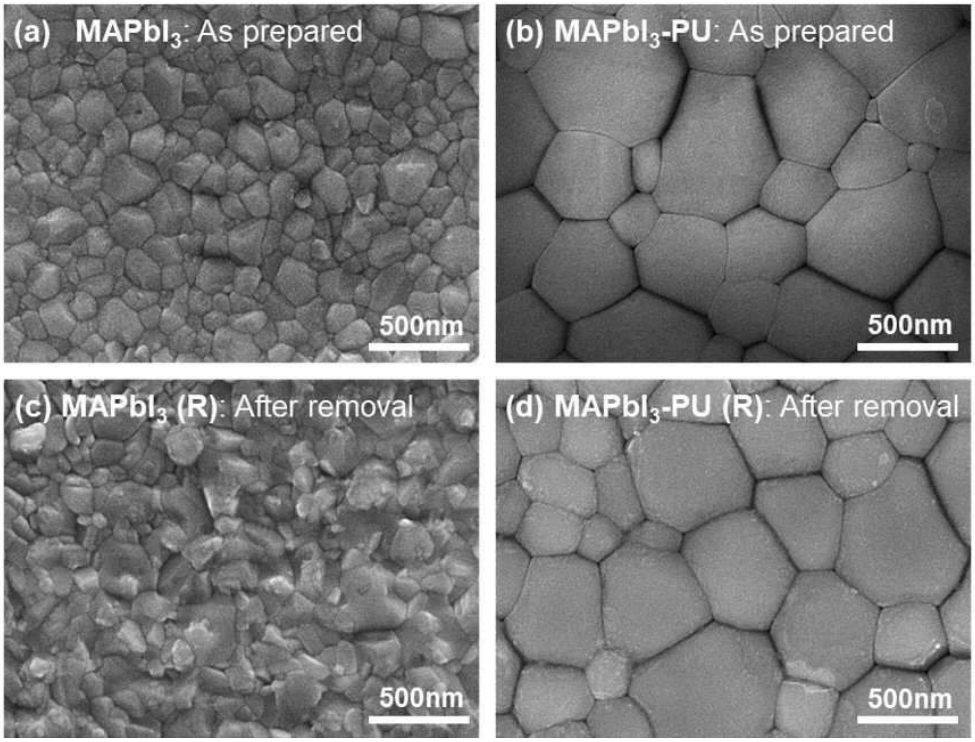
[0129] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

도면

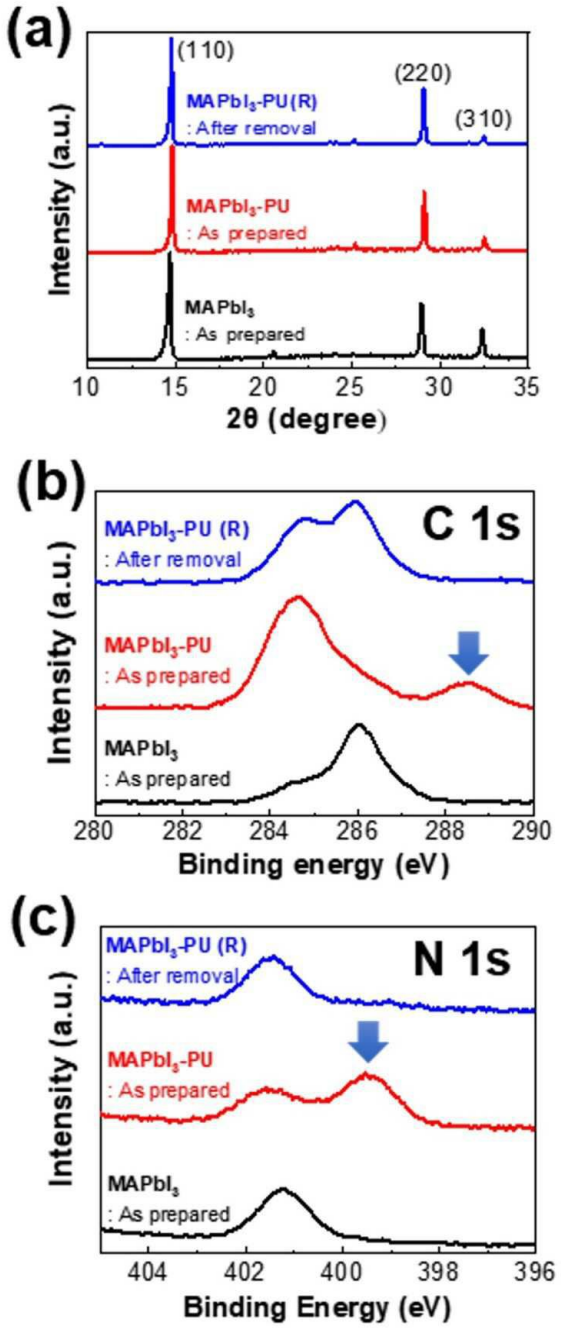
도면1


MAPbI3-PU (R)
MAPbI3
Substrate
60°C 1.5hr
in vacuum
PU Removal
MAPbI3-PU
MAPbI3 + PU
Substrate
ca.5x10-6 torr
MAI
PU
PbI2
Propylene urea (PU)

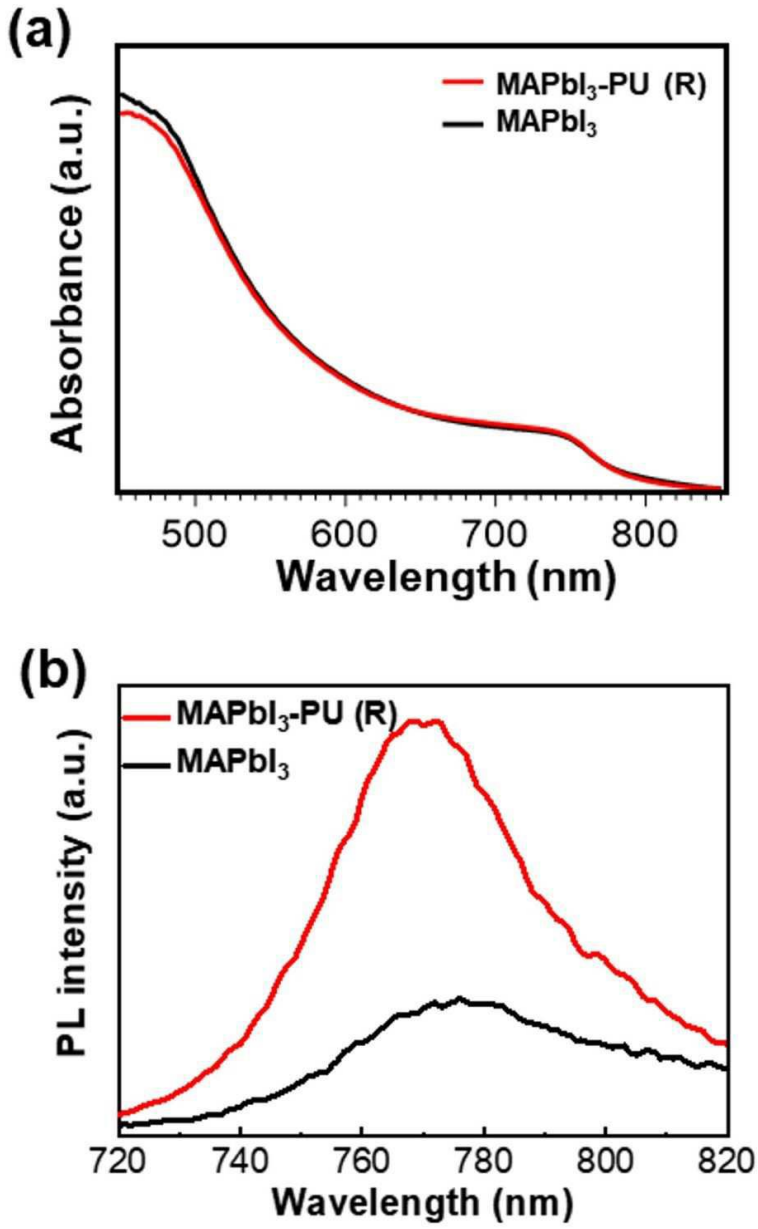
도면2


(a) MAPbI3: As prepared
500nm
(b) MAPbI3-PU: As prepared
500nm
(c) MAPbI3 (R): After removal
500nm
(d) MAPbI3-PU (R): After removal
500nm

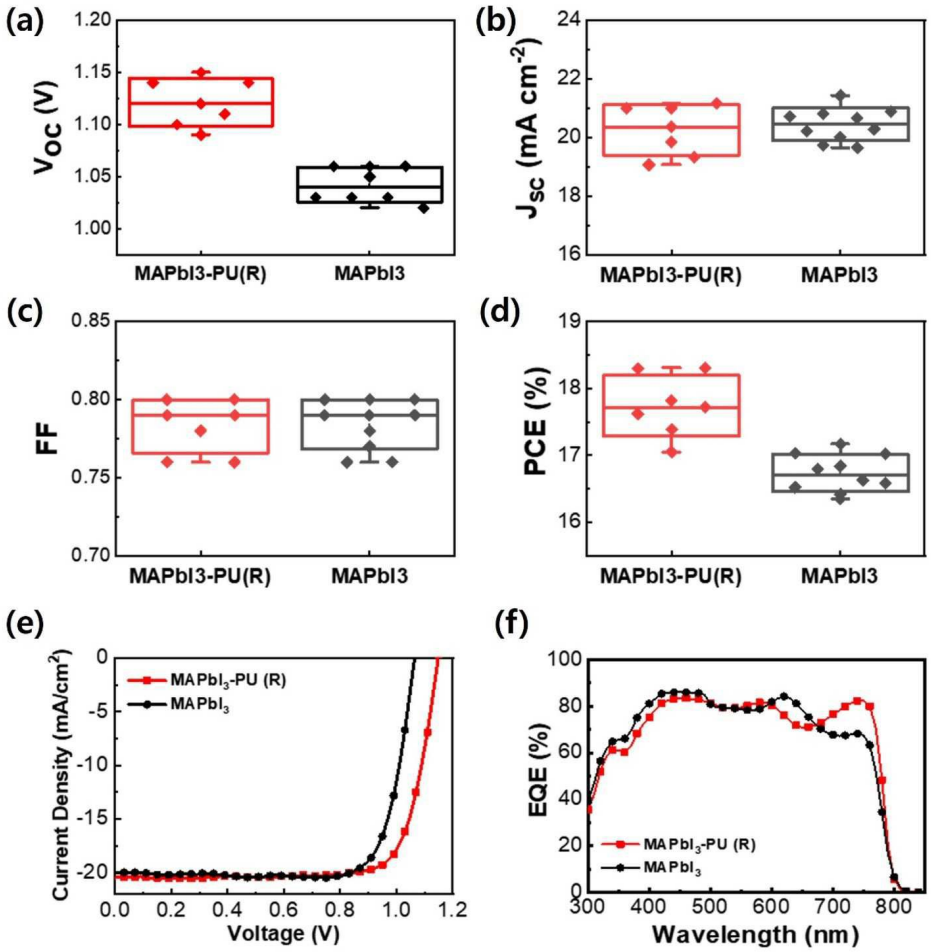
도면3


(a)
(110)
(220)
(310)
MAPbI3-PU(R)
: After removal
MAPbI3-PU
: As prepared
MAPbI3
: As prepared
Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
2θ (degree)
(b)
C 1s
MAPbI3-PU (R)
: After removal
MAPbI3-PU
: As prepared
MAPbI3
: As prepared
Intensity (a.u.)
280
282
284
286
288
290
Binding energy (eV)
(c)
N 1s
MAPbI3-PU (R)
: After removal
MAPbI3-PU
: As prepared
MAPbI3
: As prepared
Intensity (a.u.)
404
402
400
398
396
Binding Energy (eV)

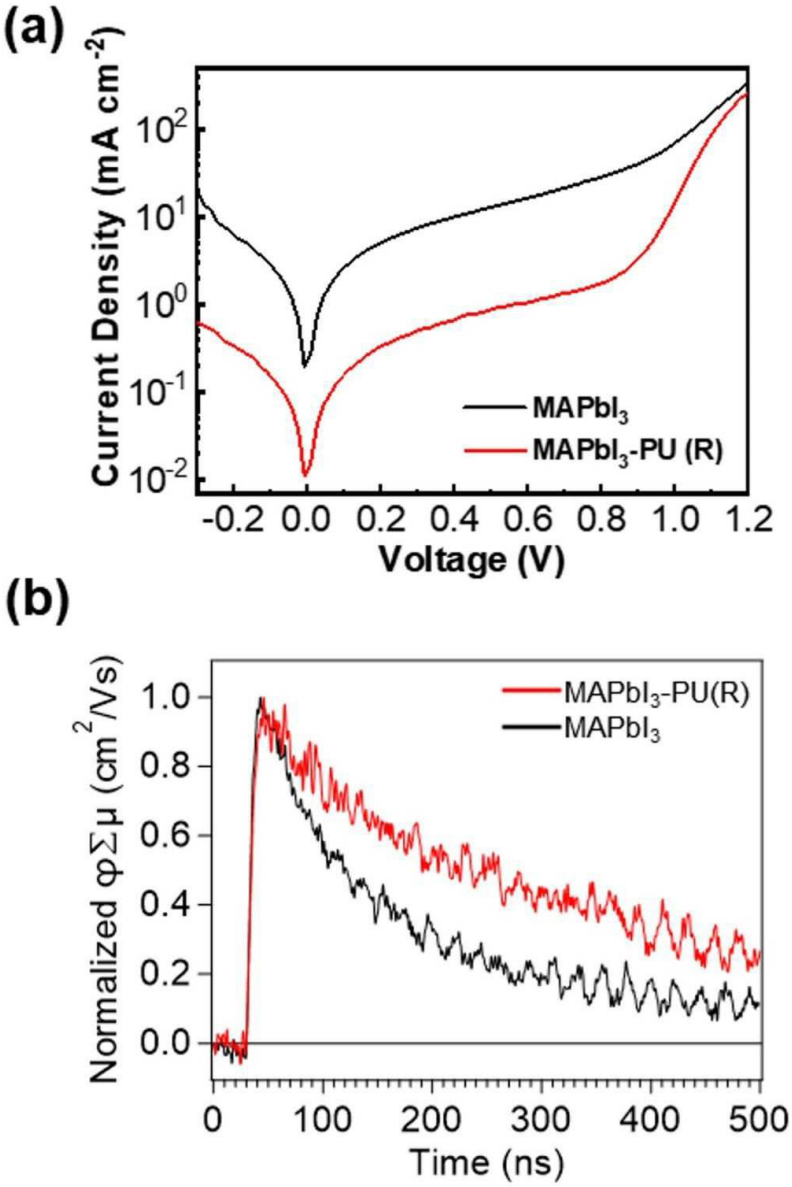
도면4


(a)
MAPbI3-PU (R)
MAPbI3
Absorbance (a.u.)
500
600
700
800
Wavelength (nm)
(b)
MAPbI3-PU (R)
MAPbI3
PL intensity (a.u.)
720
740
760
780
800
820
Wavelength (nm)

도면5


(a)
V_{OC} (V)
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
MAPbI3-PU(R)
MAPbI3
(b)
J_{SC} (mA cm^{-2})
24
22
20
18
16
MAPbI3-PU(R)
MAPbI3
(c)
FF
0.85
0.80
0.75
0.70
MAPbI3-PU(R)
MAPbI3
(d)
PCE (%)
19
18
17
16
MAPbI3-PU(R)
MAPbI3
(e)
Current Density (mA/cm^2)
0
-5
-10
-15
-20
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Voltage (V)
MAPbI$_3$-PU (R)
MAPbI$_3$
(f)
EQE (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
MAPbI$_3$-PU (R)
MAPbI$_3$

도면6


(a)
Current Density (mA cm-2)
10^2
10^1
10^0
10^-1
10^-2
-0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2
Voltage (V)
MAPbI3
MAPbI3-PU (R)
(b)
Normalized φΣμ (cm2/Vs)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0 100 200 300 400 500
Time (ns)
MAPbI3-PU(R)
MAPbI3