

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0088102 (43) 공개일자 2018년08월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 7/24 (2006.01) C07F 7/22 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50	
(52) CPC특허분류 C07F 7/24 (2013.01) C07F 7/22 (2013.01)	(72) 발명자 석상일 울산광역시 동구 화진길 100, 109동 2303호 (화정동, 엠코타운 이스턴베이)	
(21) 출원번호 10-2017-0012744	(74) 대리인 특허법인 플러스	
(22) 출원일자 2017년01월26일 심사청구일자 없음		

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 a) A성분으로, 1가 유기 양이온의 할로젠 화물; B성분으로, 4가 금속의 할로젠화물, 3가 금속의 할로젠화물 및 2가 금속의 할로젠화물에서 1종 이상 선택되는 금속할로젠화물; C성분으로, 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자; 및 A 성분과 B 성분을 용해하는 용매;를 포함하는 전구체 용액을 도포하여, 전구물질을 형성하는 단계; 및b) 상기 전구물질을 열처리하여 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 상기 B성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온과 상기 C성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, 상기 A 성분과 상기 B 성분으로부터 유래한 할로젠 음이온 및 상기 C 성분으로부터 유래한 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01L 31/022425 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) A성분으로, 1가 유기 양이온의 할로겐화물; B성분으로, 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 이상 선택되는 금속할로겐화물; C성분으로, 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자; 및 A 성분과 B 성분을 용해하는 용매;를 포함하는 전구체 용액을 도포하여, 전구물질들을 형성하는 단계; 및
- b) 상기 전구물질들을 열처리하여 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 상기 B성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온과 상기 C성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, 상기 A 성분과 상기 B 성분으로부터 유래한 할로겐 음이온 및 상기 C 성분으로부터 유래한 칼코겐 음이온을 함유하는 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

- a) 단계의 전구체 용액은 B성분-C성분으로, 하기 I) 내지 X)의 물질 세트 중 어느 하나 이상을 함유하는 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

I) 2가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

II) 2가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

III) 2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

IV) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

V) 2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

VI) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

VII) 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

VIII) 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자

IX) 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물

X) 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코겐화물

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 A 성분으로부터 유래한 1가 유기 양이온 : B성분으로부터 유래한 금속할로겐화물의 금속 및 C성분으로부터 유래한 금속의 칼코겐화물의 금속의 몰비가 1 : 1인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 C성분으로 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 4가 금속의 할로겐화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 4가 금속의 할로겐화물과 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하며, 상기 전구체 용액에서 상기 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 4가 금속 : 상기 C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자로부터 유래하는 칼코겐의 몰비가 1 : 2인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 C성분으로 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 3가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 3가 금속의 할로겐화물과 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하며, 상기 전구체 용액에서 상기 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 3가 금속 : 상기 C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자로부터 유래하는 칼코겐의 몰비가 1 : 1인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 전구체 용액은 칼코젠 소스(source); 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매;를 더 함유하는 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 칼코젠 소스는 S, Se 및 Te에서 하나 이상 선택되는 칼코젠 또는 칼코젠간의 화합물인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매는 하이드라진계 용매인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 하이드라진계 용매는, 무수 하이드라진, 하이드라진 수화물, 하이드라진 유도체, 하이드라진 유도체 수화물 또는 이들의 조합인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 하이드라진 유도체 또는 수화물 상태의 하이드라진 유도체는, 메틸 하이드라진(methyl hydrazine), 디메틸 하이드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 페닐렌디아민(phenylenediamine), 에틸아민(ethylamine), 프로필아민(propylamine), 디에틸아민(diethylamine), 또는 이들의 조합인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 전구체 용액은 C성분으로 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 4가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 4가 금속의 할로겐화물과 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하며, 상기 전구체 용액에서 상기 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 4가 금속 : 상기 C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자 및 칼코젠 소스로부터 유래하는 칼코겐의 몰비가 1 : 2인 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 전구체 용액은 C성분으로 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 3가 금속의 할로젠화

물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 3가 금속의 할로겐화물과 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하며, 상기 전구체 용액에서 상기 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 3가 금속 : 상기 C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자 및 칼코젠 소스로부터 유래하는 칼코젠의 몰비가 1 : 1인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 B성분에서, 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물의 금속은 서로 상이한 금속이며, 상기 4가 금속의 할로겐화물은 티타늄(Ti), 주석(Sn), 세륨(Ce), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이고, 상기 3가 금속의 할로겐화물은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테튬(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이며, 상기 B 성분에서, 상기 2가 금속의 할로겐화물은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 크로뮴(Cr), 팔라듐(Pd), 카드뮴(Cd), 저마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb) 및 이터븀(Yb)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 C 성분에서, 2가 금속의 칼코겐화물, 3가 금속의 칼코겐화물 및 4가 금속의 칼코겐화물은 서로 상이한 금속의 칼코겐화물이며, 2가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 1을 만족하고, 3가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 2를 만족하며, 4가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 3을 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

(화학식 1)

MaChal

(화학식 1에서, Ma는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 2가 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠 음이온이다)

(화학식 2)

Mb₂Chal₃

(화학식 2에서, Mb는 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 3가의 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠 음이온이다)

(화학식 3)

McChal₂

(화학식 3에서, Mc는 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 4가의 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠 음이온이다)

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 C성분인 나노입자의 평균 직경은 0.5nm 내지 20nm인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리는 100 내지 250℃에서 수행되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리 는 불활성 분위기 또는 수소 분위기에서 수행되는 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 강한 이온결합에 의해 물질 안정성이 현저하게 향상된 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물(Organometal halide perovskite compound)로도 지칭되는 유무기 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로젠 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 AMX_3 의 화학식으로 대표되는 물질이다. 상세하게, AMX_3 의 화학식으로 대표되는 유무기 페로브스카이트 화합물은 MX_6 옥타헤드론(octahedron)이 코너-셰어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에 A 유기 양이온이 중간에 위치한 형태이다.

[0003] 이러한 유무기 페로브스카이트 화합물은 소재 가격이 매우 낮고, 저온 공정이나 저가의 용액 공정이 가능하여 상업성이 우수하며, 발광소자, 메모리소자, 센서, 광발전소자등 다양한 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있으며, 유무기 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 사용한 페로브스카이트계 태양전지에서 20%에 이르는 효율이 보고(대한민국 공개특허 제2014-0035284호)되며, 더욱더 유무기 페로브스카이트 화합물에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 그러나, 유무기 페로브스카이트 화합물 소재는 쉽게 분해되거나 열화되는 등, 그 안정성이 떨어져 실 사용에 어려움이 있다. 이러한 낮은 안정성은 1가의 할로젠 음이온이 1가의 유기 양이온과 2가의 금속 양이온과 결합하는 유무기 페로브스카이트 화합물의 약한 이온결합 강도에 기인한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2014-0035284호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 유무기 페로브스카이트 화합물의 강점인 용액 도포법 및 고상 확산법을 이용하여, 강한 이온 결합에 의해 물질의 안정성이 현저하게 향상된 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 a) A성분으로, 1가 유기 양이온의 할로겐 화물; B성분으로, 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 이상 선택되는 금속할로겐화물; C성분으로, 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자; 및 적어도 A 성분과 B 성분을 용해하는 용매;를 포함하는 전구체 용액을 도포하여, 전구물질을 형성하는 단계; 및 b) 전구물질을 열처리하여 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 B성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온과 C성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, A 성분과 B 성분으로부터 유래한 할로겐 음이온 및 C 성분으로부터 유래한 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, a) 단계의 전구체 용액은 B성분-C성분으로, 하기 I) 내지 X)의 물질 세트 중 어느 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0009] I) 2가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0010] II) 2가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0011] III) 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0012] IV) 2가 금속의 할로젠화물 및 3가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0013] V) 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0014] VI) 2가 금속의 할로젠화물 및 3가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0015] VII) 2가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0016] VIII) 2가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0017] IX) 3가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물
- [0018] X) 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 A 성분으로부터 유래한 1가 유기 양이온 : B성분으로부터 유래한 금속할로젠화물의 금속 및 C성분으로부터 유래한 금속의 칼코젠화물의 금속의 몰비가 1 : 1일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 C성분으로 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 4가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 4가 금속의 할로젠화물과 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 4가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자로부터 유래하는 칼코젠의 몰비가 1 : 2일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 C성분으로 3가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 3가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 3가 금속의 할로젠화물과 3가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 3가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자로부터 유래하는 칼코젠의 몰비가 1 : 1일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 칼코젠 소스(source); 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매;를 더 함유할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 칼코젠 소스는 S, Se 및 Te에서 하나 이상 선택되는 칼코젠 또는 칼코젠간의 화합물일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매는 하이드라진계 용매일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 하이드라진계 용매는, 무수 하이드라진, 하이드라진 수화물, 하이드라진 유도체, 하이드라진 유도체 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 하이드라진 유도체 또는 수화물 상태의 하이드라진 유도체는, 메틸 하이드라진(methyl hydrazine), 디메틸 하이드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 페닐렌디아민(phenylenediamine), 에틸아민(ethylamine), 프로필아민(propylamine), 디에틸아민(diethylamine), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 C성분으로 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 4가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및

C성분으로 4가 금속의 할로겐화물과 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 4가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자 및 칼코겐 소스로부터 유래하는 칼코겐의 물비가 1 : 2를 만족할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 C성분으로 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 3가 금속의 할로겐화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 3가 금속의 할로겐화물과 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 3가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자 및 칼코겐 소스로부터 유래하는 칼코겐의 물비가 1 : 1을 만족할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, B성분에서, 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물의 금속은 서로 상이한 금속이며, 4가 금속의 할로겐화물은 티타늄(Ti), 주석(Sn), 세륨(Ce), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이고, 3가 금속의 할로겐화물은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테튬(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이며, B 성분에서, 2가 금속의 할로겐화물은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 크로뮴(Cr), 팔라듐(Pd), 카드뮴(Cd), 저마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb) 및 이터븀(Yb)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, C 성분에서, 2가 금속의 칼코겐화물, 3가 금속의 칼코겐화물 및 4가 금속의 칼코겐화물은 서로 상이한 금속의 칼코겐화물이며, 2가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 1을 만족하고, 3가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 2를 만족하며, 4가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 3을 만족할 수 있다.

[0031] (화학식 1)

[0032] MaChal

[0033] 화학식 1에서, Ma는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 2가 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코겐 음이온이다.

[0034] (화학식 2)

[0035] Mb_2Chal_3

[0036] 화학식 2에서, Mb는 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 3가의 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코겐 음이온이다.

[0037] (화학식 3)

[0038] McChal_2

[0039] 화학식 3에서, Mc는 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 4가의 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코겐 음이온이다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, C성분인 나노입자의 평균 직경은 0.5nm 내지 20nm일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, b) 단계의 열처리온도는 100 내지 250℃에서 수행될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, b) 단계의 열처리온도는 불활성 분위기 또는 수소 분위기에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 상업성이 우수한 용액 공정에 기반하여 250℃ 이하의 저온 열처리를 통한 고상 반응에 의해 할로젠 음이온 대비 강한 결합력을 갖는 칼코젠 음이온을 함유하여, 물질의 열적, 화학적, 광학적 안정성이 현저하게 향상된 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하 본 발명의 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0045] 본 발명에 있어, 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물(이하, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물)은 음이온으로 2가의 칼코젠 음이온을 함유하는 유무기 페로브스카이트 화합물을 의미한다. 구체적으로, 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 AMX_3 의 화학식을 만족하는 화합물 기준, MX_6 옥타헤드론의 X(음이온)의 자리에 칼코젠 음이온과 할로젠 음이온이 위치하는 화합물을 의미할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 a) A성분으로, 1가 유기 양이온의 할로겐화물; B 성분으로, 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 이상 선택되는 금속할로겐화물; C성분으로, 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자; 및 A 성분과 B 성분을 용해하는 용매(이하, 할로겐화물용 용매);를 포함하는 전구체 용액을 도포하여, 전구물질을 형성하는 단계; 및 b) 전구물질을 열처리하여 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 B성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온과 C성분으로부터 유래한 2 내지 4가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, A 성분과 B 성분으로부터 유래한 할로젠 음이온 및 C 성분으로부터 유래한 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0047] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은 전구체 용액의 도포 및 열처리에 의한 고상 확산에 의해, 양이온으로 1가 유기 양이온과 함께, 4가의 금속 이온 및/또는 3가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로 할로젠 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화물을 제조할 수 있다. b) 단계에서 제조되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 2가의 음이온인 칼코젠 음이온을 함유에 따라, 음이온과 양이온간의 이온 결합력이 크게 증가하여, 음이온으로 할로젠 음이온만을 함유하는 종래 페로브스카이트 구조의 오가노메탈 할라이드 대비 물질의 안정성이 크게 향상된 장점이 있다. 나아가, 2가의 칼코젠 음이온과 함께 3가 내지 4가의 금속 이온 또한 함유함에 따라, 그 안정성이 더욱 더 향상될 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 칼코젠화물 제조방법에 있어, A 성분은 페로브스카이트 구조를 이루는 1가의 유기 양이온의 공급원일 수 있다. 또한, A성분이 1가 유기 양이온의 할로겐화물임에 따라, A 성분은 페로브스카이트 구조를 이루는 할로젠 음이온의 공급원을 겸할 수 있다.

[0049] B 성분은 페로브스카이트 구조를 이루는 금속 이온의 공급원일 수 있다. 구체적으로, B 성분은 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 이상 선택되는 금속할로겐화물임에 따라, B 성분은 2 내지 4가 금속 이온(2가 금속 이온, 3가 금속 이온 및 4가 금속 이온에서 선택되는 1종 이상의 금속 이온)의 공급원일 수 있다. 또한, B 성분이 2 내지 4가 금속의 할로겐화물(4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 이상 선택되는 금속할로겐화물)임에 따라, B 성분은 페로브스카이트 구조를 이루는 할로젠 음이온이 다른 공급원을 겸할 수 있다.

[0050] C 성분은 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자로, 페로브스카이트 구조에서 MX_6 (M=금속 이온, X=음이온) 옥타헤드론의 X(음이온)의 자리에 위치하는 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다. 구체적으로, a) 단계의 전구물질을 b) 단계의 열처리 시 고상 확산 반응을 통해 칼코젠 음이온을 공급하는 공급원일 수 있다. 이러한 고상 확산 반응에 의해, MX_6 (M=금속 이온, X=음이온) 옥타헤드론의 X(음이온)의 자리에 칼코젠 음이온이 공급되어, 칼코젠화물이 제조될 수 있다. 또한, 나노입자인 C 성분은 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물임에 따라, C 성분은 페로브스카이트 구조를 이루는 2 내지 4가 금속 이온(2가 금속 이온, 3가 금속 이온 및 4가 금속 이온에서 선택되는 1종 이상의 금속 이온)의 다른 공급원을 겸할 수 있다.

[0051] 상술한 바와 같이, A 성분은 1가 유기 양이온 및 할로젠 음이온의 공급원일 수 있고, B 성분은 2 내지 4가 금속

이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원일 수 있으며, C 성분은 칼코젠 음이온의 공급원 및 2 내지 4가 금속 이온의 다른 공급원일 수 있다.

- [0052] 구체적일 일 예로, a) 단계의 전구체 용액은 B성분-C성분의 물질 짝으로, 하기 I) 내지 X)의 물질 세트 중 어느 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0053] I) 2가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0054] II) 2가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0055] III) 2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0056] IV) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0057] V) 2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0058] VI) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0059] VII) 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0060] VIII) 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자
- [0061] IX) 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물
- [0062] X) 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코젠화물
- [0063] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 I)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 4가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0064] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 II)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 3가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0065] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 III)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온과 4가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 4가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0066] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 IV)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온과 3가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 3가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0067] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 V)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온과 4가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 2가 금속 이온과 4가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0068] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 VI)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온과 3가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 2가 금속 이온과 3가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0069] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 VII)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 2가 금속 이온과 4가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.
- [0070] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 VIII)의 물질 세트(2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자)를 함유하는 경우, B성분은 2가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 2가 금속 이온과 3가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.

수 있다.

[0071] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 IX)의 물질 세트(3가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물)를 함유하는 경우, B성분은 3가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 3가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.

[0072] 전구체 용액이 B성분-C성분의 물질 짝으로 X)의 물질 세트(4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물)를 함유하는 경우, B성분은 4가 금속 이온의 공급원 및 할로젠 음이온의 다른 공급원이며, C 성분은 4가 금속 이온의 공급원 및 칼코젠 음이온의 공급원일 수 있다.

[0073] 이때, B성분-C성분의 물질 짝을 기반으로 상술한 바와 같이, 전구체 용액은 B성분으로 3 내지 4가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, 및/또는 C성분으로 3 내지 4가 금속의 칼코젠화물을 함유할 수 있다. 이는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 2가의 칼코젠 음이온을 함유함에 따라, 전하 중성화를 안정적으로 확보하기 위한 것이다.

[0074] 이하, 전구체 용액에 함유되는 각 성분을 보다 상세히 설명한다.

[0075] A 성분인 1가 유기 양이온의 할로젠화물(이하, 유기할로젠화물)은 1가의 유기 양이온(A)과 할로젠 음이온(X)의 화합물을 의미할 수 있다.

[0076] 구체적으로, 유기할로젠화물은 하기 화학식 4일 수 있다.

[0077] (화학식 4)

[0078] AHal

[0079] 화학식 4에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, Hal은 할로젠 이온이다. 화학식 4에서, Hal은 Cl^- , Br^- , F^- 및 I^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 할로젠 음이온일 수 있다.

[0080] 화학식 4에서, A는 하기 화학식 5 내지 7에 속하는 1종의 유기 양이온 또는 화학식 5 내지 7에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온일 수 있다. 화학식 5 내지 6은 1가의 양이온이 1가의 유기 암모늄 이온인 경우에 해당하며, 화학식 7은 1가의 양이온이 아미디니움계(amidinium group) 이온인 경우에 해당한다.

[0081] (화학식 5)

[0082] $\text{R}_1\text{-NH}_3^+$

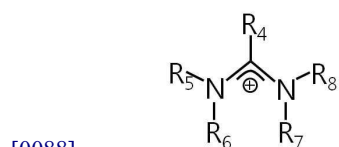
[0083] 화학식 5에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

[0084] (화학식 6)

[0085] $\text{R}_2\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+\text{-R}_3$

[0086] 화학식 6에서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.

[0087] (화학식 7)



[0089] 화학식 7에서, R_4 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, 아미노, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다. 화학식 7에서 R_4 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C24의 알킬, 구체적으로, 수소, 아미노 또는 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 수소, 아미노 또는 메틸일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 R_4 가 수소, 아미노 또는 메틸이고 R_5 내지 R_8 가 각각 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디니

움계 이온은 포름아미디늄(formamidinium, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) 이온, 아세트아미디늄(acetamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2^+$) 등을 들 수 있다.

[0090] 이때, 화학식 5 내지 7에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온이라 함은, 화학식 5 내지 7에서 서로 상이한 화학식에 속하는 유기 양이온만으로 한정되어 해석될 수 없으며, 동일한 화학식(화학식 5, 화학식 6 또는 화학식 7)에 속하되, 서로 상이한 유기 리간드(화학식 5의 경우 R_1 , 화학식 6의 경우 R_2 및/또는 R_3 , 화학식 7의 경우 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및/또는 R_8)를 갖는 유기 양이온 또한 포함하는 의미로 해석되어야 한다.

[0091] 서로 상이한 2종의 유기 양이온을 함유하는 경우, 화학식 4에서, A는 $A_{(1-k)}^1 A_k^2$ ($0 < k < 1$ 인 실수, A^1 및 A^2 는 화학식 5 내지 7에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온)일 수 있다.

[0092] 이때, 화학식 5 내지 6에 속하는 유기 양이온인 유기 암모늄 이온과 화학식 7에 속하는 아미디늄계 이온을 모두 함유하는 경우, 전하 이동에 보다 유리하다. 유기 양이온이 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온을 모두 함유하는 경우, 1가 유기 양이온의 총 몰수를 1로 하여, 0.7 내지 0.95의 아미디늄계 이온 및 0.3 내지 0.05의 유기암모늄 이온을 함유할 수 있다. 즉, 화학식 4에서, A는 $A_{(1-k)}^1 A_k^2$ 일 수 있으며, 이때, A^1 는 아미디늄계 이온이고, A^2 는 유기 암모늄 이온이며, k는 0.3 내지 0.05의 실수일 수 있다.

[0093] 유무기 페로브스카이트 화합물의 용도를 고려하여, 1가 유기 양이온이 적절히 변경될 수 있으나, 반도체 소자나 광소자의 용도를 고려할 때, 화학식 4에서, A가 유기 암모늄 이온을 함유하는 경우, 유기 암모늄 이온은 $\text{R}_1\text{-NH}_3^+$ 일 수 있고, R_1 은 C1-C24의 알킬, 종계는 C1-C7 알킬, 보다 종계는 메틸일 수 있다.

[0094] B성분은 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 이상 선택되는 금속 할로겐화물일 수 있다. 이때, 4가 금속의 할로겐화물에서 4가 금속, 3가 금속의 할로겐화물에서 3가 금속 또는 2가 금속의 할로겐화물에서 2가 금속이, 단지 4가의 산화수(oxidation state)만을 갖는 금속, 단지 3가의 산화수만을 갖는 금속 또는 단지 2가의 산화수만을 갖는 금속으로 한정되어 해석될 수 없음은 물론이다. 4가 금속은 3가 내지 4가의 산화수, 2가 내지 4가의 산화수, 2가 내지 5가의 산화수, 3가 내지 5가의 산화수등과 같이 둘 이상의 산화수를 갖되, 적어도 4가의 산화수를 갖는 전이금속, 전이후금속 또는 준금속의 할로겐화물을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 유사하게, 3가 금속은 3가 내지 4가의 산화수, 2가 내지 3가의 산화수, 2가 내지 4가의 산화수, 3가 내지 5가의 산화수등과 같이 둘 이상의 산화수를 갖되, 적어도 3가의 산화수를 갖는 전이금속, 전이후금속 또는 준금속의 할로겐화물을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 유사하게, 2가 금속은 2가 내지 4가의 산화수, 2가 내지 3가의 산화수, 2가 내지 5가의 산화수등과 같이 둘 이상의 산화수를 갖되, 적어도 2가의 산화수를 갖는 전이금속, 전이후금속 또는 준금속의 할로겐화물을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0095] 이에 따라, B성분이 2가 금속의 할로겐화물을 함유하는 경우, 2가 금속의 할로겐화물이 다이할로겐화물로 한정되어 해석되어서는 안 되며, 3가 금속의 할로겐화물이 트라이할로겐화물로 한정되어 해석되어서는 안 되고, 4가 금속의 할로겐화물이 테트라할로겐화물로 한정되어 해석되어서는 안 된다. 구체적으로, B 성분인 2 내지 4가 금속의 할로겐화물은, 해당 금속의 알려진 산화수에 상응하는 수의 할로겐화 결합한 할로겐화물일 수 있다. 실질적인 일 예로, B 성분이 4가 금속의 할로겐화물을 포함하는 경우, 4가 금속의 할로겐화물은 테트라할로겐화물(MHal_4 , M은 4가 금속, Hal은 할로젠) 뿐만 아니라, 4가 금속의 알려진 산화수에 따라 다이할로겐화물(MHal_2 , M은 4가 금속, Hal은 할로젠) 또한 포함할 수 있다.

[0096] 상술한 바와 같이, B 성분은 4가 금속의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 2가 금속의 할로겐화물에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 금속할로겐화물일 수 있다.

[0097] 4가 금속의 할로겐화물은 티타늄(Ti), 주석(Sn), 세륨(Ce), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물일 수 있다. 3가 금속의 할로겐화물은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테튬(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물일 수 있다. 2가 금속의 할로겐화물은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn), 크로뮴(Cr), 팔라듐(Pd), 카드뮴(Cd), 저마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb) 및 이터븀(Yb)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물일 수 있다.

- [0098] 이에 따라, B 성분은 티타늄할로겐화물, 주석할로겐화물, 세륨할로겐화물, 지르코늄할로겐화물, 몰리브덴할로겐화물, 텅스텐할로겐화물, 안티모니할로겐화물, 비스무트할로겐화물, 알루미늄할로겐화물, 갈륨할로겐화물, 인듐할로겐화물, 탈륨할로겐화물, 스칸듐할로겐화물, 이트륨할로겐화물, 란타넘할로겐화물, 철할로겐화물, 루테튬할로겐화물, 크로뮴할로겐화물, 바나듐할로겐화물, 타이타늄할로겐화물, 구리할로겐화물, 니켈할로겐화물, 코발트할로겐화물, 망간할로겐화물, 크로뮴할로겐화물, 팔라듐할로겐화물, 카드뮴할로겐화물, 저마늄할로겐화물, 납할로겐화물 및 이터븀할로겐화물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 할로겐화물일 수 있다. 이때, 할로겐화물의 할로겐은 I, Br, F 및 Cl에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 다만, 상술한 바와 같이, B 성분이 2가 금속의 할로겐화물만을 함유하는 경우, C 성분은 3가 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하는 것이 유리하다.
- [0099] C 성분은 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자를 포함할 수 있다. 상세하게, 2가 금속의 칼코겐화물, 3가 금속의 칼코겐화물 및 4가 금속의 칼코겐화물은 서로 상이한 금속의 칼코겐화물이며, 2가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 1을 만족하고, 3가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 2를 만족하며, 4가 금속의 칼코겐화물은 하기 화학식 3을 만족할 수 있다.
- [0100] (화학식 1)
- [0101] MaChal
- [0102] 화학식 1에서, Ma는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 2가 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠 음이온이다. 구체적으로 화학식 1에서 칼코젠 음이온인 Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0103] (화학식 2)
- [0104] Mb_2Chal_3
- [0105] 화학식 2에서, Mb는 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 3가의 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠 음이온이다. 구체적으로 화학식 2에서 칼코젠 음이온인 Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0106] (화학식 3)
- [0107] McChal_2
- [0108] 화학식 3에서, Mc는 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 4가의 금속 이온이며, Chal은 S^- , Se^- 및 Te^- 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠 음이온이다. 구체적으로 화학식 3에서 칼코젠 음이온인 Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0109] C 성분은 화학식 1 내지 3을 만족하는 1종 또는 2종 이상의 칼코겐화물 나노입자를 포함할 수 있는데, 이때, C 성분이 2종 이상의 칼코겐화물 나노입자를 함유하는 경우, 2종 이상의 칼코겐화물은 화학식 1 내지 3에서 서로 상이한 화학식에 속하는 칼코겐화물만으로 한정되어 해석될 수 없으며, 동일한 화학식(화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3)에 속하되, 서로 상이한 2종 이상의 금속의 할로겐화물 또한 포함하는 의미로 해석되어야 한다.
- [0110] 전구체 용액에 C성분으로 함유되는 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자는 그 평균 직경이 0.5nm 내지 20nm 일 수 있으며, 유리하게는 0.5 내지 10nm일 수 있다. 이러한 미세한 크기의 나노입자는 b) 단계의 열처리시 낮은 온도에서도 고상 확산을 통해 보다 빠르고 용이하게 칼코젠 및/또는 금속의 물질 공급원으로 작용할 수 있으며, 또한, 전구물질 내에 칼코젠 및/또는 금속의 물질 공급원인 나노입자를 보다 균질하게 분포시킬 수 있어 유리하다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코겐화물 제조방법에 있어, 전구체 용액은 A 성분으로부터 유래한 1가 유기 양이온 : B성분으로부터 유래한 금속할로겐화물의 금속 및 C성분으로부터 유래한 금속의 칼코겐화물의 금속의 몰비가 1 : 1일 수 있다. 즉, 전구체 용액은, 전구체 용액에 함유된 A성분의 유기할로겐화물 몰수 : 전구체 용액에

함유된 B성분의 모든 금속할로젠화물로부터 기인한 금속의 몰수와 전구체 용액에 함유된 C성분의 모든 금속칼코젠화물로부터 기인한 금속의 몰수의 합이 1 : 1의 비를 만족할 수 있다. 이러한 A성분 : B성분의 금속과 C성분의 금속간의 몰비에 의해 보다 안정적으로 페로브스카이트 구조를 갖는 칼코젠화물이 제조될 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화물 제조방법에 있어, 전구체 용액은 C성분으로 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 4가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 4가 금속의 할로젠화물과 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유할 수 있으며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 4가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자로부터 유래하는 칼코젠(원소 기준)의 몰비가 1 : 2일 수 있다.

[0113] 상술한 바와 같이, 전구체 용액은 B성분, C 성분 또는 B성분과 C성분으로부터 기인한 4가의 금속(금속 이온)을 포함할 수 있으며, 이때, 전구체 용액에 함유된 4가의 금속의 총 몰수 : C성분의 나노입자에 함유된 칼코젠(원소 기준)의 몰수 간의 몰비는 1 : 2를 만족할 수 있다. 이러한 4가의 금속 이온과 칼코젠 음이온간의 몰비는 2가의 금속 이온 함유 여부, 및 2가의 금속 이온 함유량과 무관할 수 있으며, b) 단계에서 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 전하 중성화에 의한 몰비일 수 있다.

[0114] 전구체 용액이 4가의 금속을 포함하는 B성분-C성분의 물질적으로, 앞서 상술한, I) 2가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, III) 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, V) 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, VII) 2가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 및 X) 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물에서 하나 이상 선택되는 물질 세트를 들 수 있다.

[0115] A성분 : B성분의 금속과 C성분의 금속간의 몰비가 1 : 1을 만족하고, 즉, 전구체 용액에 함유된 유기할로젠화물의 몰수 : 전구체 용액에 함유된 총 금속(B성분으로부터 유래한 금속 이온 및 C 성분에 함유된 금속)의 몰수의 비가 1 : 1을 만족하고, 전구체 용액에 함유된 4가의 금속의 총 몰수 : C성분의 나노입자에 함유된 칼코젠(원소 기준)의 몰수 간의 몰비가 1 : 2를 만족하는 경우, b) 단계의 열처리에 의한 고상 확산 반응에 의해, 하기 화학식 8(하기 화학식 8') 또는 하기 화학식 9를 만족하는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0116] (화학식 8)

[0117] $AM^{IV}HalChal_2$

[0118] 화학식 1에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{IV} 는 4가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로젠 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다. 구체적으로, 화학식 8에서, Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, M^{IV} 는 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0119] 화학식 8의 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있는 B성분-C성분의 물질적으로, 앞서 상술한, X) 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물의 물질 세트를 들 수 있다.

[0120] 화학식 8에서, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 4가의 금속 이온을 함유하되, 서로 상이한 2종 이상의 4가 금속 이온을 함유하는 경우, 화학식 8은 하기 화학식 8''로 표현될 수 있다.

[0121] (화학식 8'')

[0122] $(1-k)(AMa^{IV}HalChal_2)/k(AMb^{IV}HalChal_2)$

[0123] 화학식 8''에서, A는 1가의 유기 양이온이며, Ma^{IV} 및 Mb^{IV} 는 서로 상이한 4가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로젠 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, k는 $0 < k < 1$ 인 실수, 구체적으로 $0.3 \leq k \leq 0.7$ 인 실수이다. 보다 구체적으로, 화학식 8''에서, Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, Ma^{IV} 는 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 선택되는 1종이며, Mb^{IV} 는 Ma^{IV} 과 상이하되, Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 선택되는 1종일 수 있다. 화

화학식 8'는 $AMa^{IV}HalChal_2$ 와 $AMb^{IV}HalChal_2$ 가 단일한 페로브스카이트 구조 내에서 서로 균질하게 고용된 고용상(solid solution)의 의미뿐만 아니라, $AMa^{IV}HalChal_2$ 와 $AMb^{IV}HalChal_2$ 의 두 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 있는 복합상(소위, 이중 페로브스카이트 구조로도 통칭됨)의 의미 또한 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 화학식 8'는 $AMa^{IV}_kMb^{IV}_{(1-k)}HalChal_2$ 로도 표기될 수 있는데, 이러한 표기 또한 앞서 상술한 바와 같이, 고용상만으로 한정되어 해석되어서는 안 된다.

[0124] (화학식 9)

[0125] $(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{IV}HalChal_2)$

[0126] 화학식 9에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II} 는 2가의 금속 이온이며, M^{IV} 는 4가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로젠 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, $0 < x < 1$ 의 실수이다. 구체적으로, 화학식 9에서, Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, M^{IV} 는 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} 및 W^{4+} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, M^{II} 는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0127] 화학식 9는 $AM^{II}Hal_3$ 와 $AM^{IV}HalChal_2$ 가 단일한 페로브스카이트 구조 내에서 서로 균질하게 고용된 고용상(solid solution)의 의미뿐만 아니라, $AM^{II}Hal_3$ 와 $AM^{IV}HalChal_2$ 의 두 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 있는 복합상의 의미 또한 포함하는 것으로 해석되어야 하며, 이러한 복합상은 이중층 페로브스카이트 구조를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 화학식 9는 $AM^{II}_{(1-x)}M^{IV}_xHal_{(3-2x)}Chal_{2x}$ 로도 표기될 수 있는데, 이러한 표기 또한 앞서 상술한 바와 같이, 고용상만으로 한정되어 해석되어서는 안 된다.

[0128] 화학식 9의 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있는 B성분-C성분의 물질적으로, 앞서 상술한, I) 2가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, III) 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, V) 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 및 VII) 2가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자에서 하나 이상 선택되는 물질 세트를 들 수 있다.

[0129] 전구체 용액이 2가의 금속과 4가의 금속을 모두 함유하는 경우, 4가의 금속 이온 함량에 의해 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에서 칼코젠 음이온의 함량이 결정될 수 있다. 이에 따라, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 물질 안정성을 유의미하게 향상시키는 측면에서, 전구체 용액은 x가 0.3 이상이 되도록 C 성분을 함유하는 것이 유리하며, 구체적인 일 예로 전구체 용액은 x가 $0.3 \leq x < 1$ 의 실수, 보다 더 구체적인 일 예로, x가 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 의 실수가 되도록 C 성분을 함유하는 것이 유리하다. 나아가, 페로브스카이트 구조의 화합물이 보다 안정적으로 형성되는 측면에서, 더욱 더 구체적인 일 예로, 전구체 용액은 x가 0.5가 되도록 C 성분을 함유하는 것이 좋다.

[0130] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화물 제조방법에 있어, 전구체 용액은 C성분으로 3가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 3가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 3가 금속의 할로젠화물과 3가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유할 수 있으며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 3가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자로부터 유래하는 칼코젠(원소 기준)의 몰비가 1 : 1일 수 있다.

[0131] 상술한 바와 같이, 전구체 용액은 B성분, C 성분 또는 B성분과 C성분으로부터 기인한 3가의 금속(금속 이온)을 포함할 수 있으며, 이때, 전구체 용액에 함유된 3가의 금속의 총 몰수 : C성분의 나노입자에 함유된 칼코젠(원소 기준)의 몰수 간의 몰비는 1 : 1을 만족할 수 있다. 이러한 3가의 금속 이온과 칼코젠 음이온간의 몰비는 2가의 금속 이온 함유 여부, 및 2가의 금속 이온 함유량과 무관할 수 있으며, b) 단계에서 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 전하 중성화에 의한 몰비일 수 있다.

[0132] 전구체 용액이 3가의 금속을 포함하는 B성분-C성분의 물질적으로, 앞서 상술한, II) 2가 금속의 할로젠화물 - 3

가 금속의 칼코겐화물인 나노입자, IV) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자, VI) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자, VIII) 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 및 IX) 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물에서 하나 이상 선택되는 물질 세트를 들 수 있다.

[0133] 전구체 용액에 함유된 유기할로겐화물의 몰수 : 전구체 용액에 함유된 총 금속(B성분으로부터 유래한 금속 이온 및 C 성분에 함유된 금속)의 몰수의 비가 1 : 1을 만족하고, 전구체 용액에 함유된 3가의 금속의 총 몰수 : C성분의 나노입자에 함유된 칼코젠(원소 기준)의 몰수 간의 몰비가 1 : 1을 만족하는 경우, b) 단계의 열처리에 의한 고상 확산 반응에 의해, 하기 화학식 10(또는 하기 화학식 10'') 또는 하기 화학식 11을 만족하는 칼코겐화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0134] (화학식 10)

[0135] $AM^{III}Hal_2Chal$

[0136] 화학식 10에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{III} 은 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로젠 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다. 구체적으로, 화학식 10에서, Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, M^{III} 은 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 칼코겐화 페로브스카이트 화합물이 3가의 금속 이온을 함유하되, 서로 상이한 2종 이상의 3가 금속 이온을 함유하는 경우, 화학식 10에서 M^{III} 은 $Ma^{III}Mb^{III}_{(1-k)}$ ($0 < k < 1$ 인 실수, 구체적으로 $0.3 \leq k \leq 0.7$)로 대체될 수 있다. 이때, Ma^{III} 과 Mb^{III} 는 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 선택되는 2종 이상의 3가 금속 이온일 수 있다.

[0137] 화학식 10의 칼코겐화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있는 B성분-C성분의 물질짝으로, 앞서 상술한, IX) 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물들을 들 수 있다.

[0138] 칼코겐화 페로브스카이트 화합물이 3가의 금속 이온을 함유하되, 서로 상이한 2종 이상의 3가 금속 이온을 함유하는 경우, 화학식 10은 하기 화학식 10''로 표현될 수 있다.

[0139] (화학식 10'')

[0140] $(1-k)(AMa^{III}Hal_2Chal)/k(AMb^{III}Hal_2Chal)$

[0141] 화학식 10''에서, A는 1가의 유기 양이온이며, Ma^{III} 및 Mb^{III} 는 서로 상이한 4가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로젠 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, k는 $0 < k < 1$ 인 실수, 구체적으로 $0.3 \leq k \leq 0.7$ 인 실수이다. 보다 구체적으로, 화학식 10''에서, Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, Ma^{III} 는 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 선택되는 1종이며, Mb^{III} 는 Ma^{III} 과 상이하되 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 선택되는 1종일 수 있다. 화학식 10''는 $AMa^{III}Hal_2Chal$ 와 $AMb^{III}Hal_2Chal$ 가 단일한 페로브스카이트 구조 내에서 서로 균질하게 고용된 고용상(solid solution)의 의미뿐만 아니라, $AMa^{III}Hal_2Chal$ 와 $AMb^{III}Hal_2Chal$ 의 두 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 있는 복합상(소위, 이중 페로브스카이트 구조로도 통칭됨)의 의미 또한 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 화학식 10''는 $AMa^{III}Mb^{III}_{(1-k)}Hal_2Chal$ 로도 표기될 수 있는데, 이러한 표기 또한 앞서 상술한 바와 같이, 고용상만으로 한정되어 해석되어서는 안 된다.

[0142] (화학식 11)

- [0143] $(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal)$
- [0144] 화학식 11에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II} 는 2가의 금속 이온이며, M^{III} 는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로젠 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, $0 < x < 1$ 의 실수이다. 구체적으로, 화학식 11에서, Chal은 S^{2-} , Se^{2-} 및 Te^{2-} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^- , Br^- , F^- 및 Cl^- 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, M^{III} 은 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 및 Ti^{3+} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, M^{II} 는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0145] 화학식 11은 $AM^{II}Hal_3$ 와 $AM^{III}Hal_2Chal$ 가 단일한 페로브스카이트 구조 내에서 서로 균질하게 고용된 고용상(solid solution)의 의미뿐만 아니라, $AM^{II}Hal_3$ 와 $AM^{III}Hal_2Chal$ 의 두 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 있는 복합상의 의미 또한 포함하는 것으로 해석되어야 하며, 이러한 복합상은 이중층 페로브스카이트 구조를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 화학식 11은 $AM^{II}_{(1-x)}M^{III}_xHal_{(3-x)}Chal_x$ 로도 표기될 수 있는데, 이러한 표기 또한 앞서 상술한 바와 같이, 고용상만으로 한정되어 해석되어서는 안 된다.
- [0146] 화학식 9와 유사하게, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 3가의 금속 이온과 함께, 2가의 금속 이온을 함유하는 경우, 3가의 금속 이온 함량에 의해 칼코젠 음이온의 함량이 결정될 수 있다. 이에 따라, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 물질 안정성을 유의미하게 향상시키는 측면에서, 이에 따라, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 물질 안정성을 유의미하게 향상시키는 측면에서, 전구체 용액은 x가 0.3 이상이 되도록 C 성분을 함유하는 것이 유리하며, 구체적인 일 예로 전구체 용액은 x가 $0.3 \leq x < 1$ 의 실수, 보다 더 구체적인 일 예로, x가 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 의 실수가 되도록 C 성분을 함유하는 것이 유리하다. 나아가, 페로브스카이트 구조의 화합물이 보다 안정적으로 형성되는 측면에서, 더욱 더 구체적인 일 예로, 전구체 용액은 x가 0.5가 되도록 C 성분을 함유하는 것이 좋다.
- [0147] 화학식 11의 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있는 B성분-C성분의 물질적으로, 앞서 상술한, II) 2가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, IV) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자, VI) 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 및 VIII) 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자에서 하나 이상 선택되는 물질 세트를 들 수 있다.
- [0148] 전구체 용액에 함유되는 할로겐화물용 용매는 상술한 유기할로겐화물과 2 내지 4가 금속의 할로겐화물을 용해하는 용매이면 무방하다. 구체적으로, 할로겐화물용 용매는 극성 유기 용매일 수 있으며, 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 극성 유기 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세트나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 다이에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α-터피네올, β-터피네올, 다이하이드로 터피네올, 2-메톡시 에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤등에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0149] 할로겐화물용 용매는 유기할로겐화물(A 성분)과 2 내지 4가 금속의 할로겐화물(B 성분)이 완전히 용해될 수 있는 정도의 함량이면 족하다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 전구체 용액은 유기할로겐화물인 A 성분 1 중량부를 기준으로, 0.1 내지 100중량부, 구체적으로는 1 내지 50중량부의 극성 유기 용매를 함유할 수 있다.
- [0150] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은, 상술한 A 성분, B 성분, C 성분 및 용매와 함께, 칼코젠 소스 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매(이하, 칼코젠용 용매로 칭함)를 더 함유할 수 있다. 칼코젠 소스는, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조시, C 성분과 독립된 또 다른 칼코젠 원소의 공급원으로 작용할 수 있다.
- [0151] 고상 반응에 의해 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조되나, 기본적으로 전구체 용액을 도포하는 용액 도포법에 기반함에 따라, 칼코젠 소스가 칼코젠이 다른 이종의 유/무기 리간드(단원자 내지 분자)와 결합된 화합물인 경우 단순 용액 도포 및 저온 열처리에 의해 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조되지 않거나, 원치 않는 다량의 불순물에 의해 고품질의 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조되지 않을 위험이 매우 크다.

- [0152] 이에 따라, 칼코젠 소스는 S, Se 및 Te에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 칼코젠(칼코젠 금속) 또는 칼코젠간의 화합물인 것이 유리하다. 이때, 칼코젠간의 화합물은 S, Se 및 Te에서 선택되는 1종의 칼코젠간의 화합물, S, Se 및 Te에서 선택되는 2종 이상의 칼코젠간의 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적이며 바람직한 일 예로, 칼코젠 소스는 S, Se, Te 및 S₂(disulfur)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0153] 전구체 용액은 칼코젠 소스와 함께 칼코젠용 용매를 함유함에 따라, 칼코젠용 용매에 용해된 상태의 칼코젠 소스, 구체적으로 칼코젠용 용매에 용해된 상태의 칼코젠(칼코젠 금속) 및/또는 칼코젠간의 화합물을 함유할 수 있다.
- [0154] 칼코젠용 용매는 적어도 칼코젠(칼코젠 금속) 내지 칼코젠간의 화합물을 용해하는 용매일 수 있다. 구체적으로, 칼코젠용 용매는 하이드라진계 용매일 수 있다. 하이드라진계 용매는 무수 하이드라진(anhydrous hydrazine), 하이드라진 수화물(hydrous hydrazine, N₂H₄ · xH₂O(1≤x≤5)), 하이드라진 유도체, 하이드라진 유도체 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0155] 하이드라진 유도체 또는 수화물 상태의 하이드라진 유도체는 메틸 하이드라진(methyl hydrazine), 디메틸 하이드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 페닐렌디아민(phenylenediamine), 에틸아민(ethylamine), 프로필아민(propylamine), 디에틸아민(diethylamine), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0156] 칼코젠용 용매는 칼코젠 소스가 완전히 용해될 수 있는 정도의 함량이면 족하다. 구체적인 일 예로, 전구체 용액은 칼코젠 소스, 총게는 칼코젠(금속 칼코젠) 1 중량부를 기준으로, 10 내지 10⁵중량부의 칼코젠용 용매, 구체적으로 하이드라진계 용매를 함유할 수 있다. 보다 구체적으로는 전구체 용액은 칼코젠 소스, 총게는 칼코젠(금속 칼코젠) 1 중량부를 기준으로, 50 내지 10⁵중량부의 하이드라진계 용매를 함유할 수 있다.
- [0157] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유하는 경우, 전구체 용액은 A성분, 할로젠화물용 용매 및 칼코젠용 용매와 함께, 하기 I') 내지 X')의 물질 세트 중 어느 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0158] I') 2가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0159] II') 2가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0160] III') 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0161] IV') 2가 금속의 할로젠화물 및 3가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0162] V') 2가 금속의 할로젠화물 및 4가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0163] VI') 2가 금속의 할로젠화물 및 3가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0164] VII') 2가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0165] VIII') 2가 금속의 할로젠화물 - 2가 금속의 칼코젠화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코젠화물인 나노입자 - 칼코젠 소스
- [0166] IX') 3가 금속의 할로젠화물 - 3가 금속의 칼코젠화물 - 칼코젠 소스
- [0167] X') 4가 금속의 할로젠화물 - 4가 금속의 칼코젠화물 - 칼코젠 소스
- [0168] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유하는 경우에도, 전구체 용액은 A 성분으로부터 유래한 1가 유기 양이온 : B성분으로부터 유래한 금속할로젠화물의 금속 및 C성분으로부터 유래한 금속의 칼코젠화물의 금속의 몰비가 1 : 1을 만족할 수 있다. 즉, 전구체 용액에 함유된 1가 유기 양이온 : 전구체 용액에 함유된 총 함유된 금속의 몰비는 1 : 1을 만족할 수 있다.
- [0169] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유할 때, 전구체 용액은 C성분으로 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 4가 금속의 할로젠화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 4가 금속의 할로젠화물과 4가 금속의 칼코젠화물 나노입자를 함유할 수 있으며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C

성분으로부터 유래한 4가 금속 : C성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자 및 칼코젠 소스로부터 유래하는 칼코젠(원소 기준)의 물비가 1 : 2일 수 있다.

[0170] 즉, 전구체 용액은 B성분, C 성분 또는 B성분과 C성분으로부터 기인한 4가의 금속(금속 이온)을 포함할 수 있으며, C 성분 및 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠을 포함할 수 있고, 이때, 전구체 용액에 함유된 4가의 금속의 총 몰수 : C성분 및 칼코젠 소스에 함유된 칼코젠(원소 기준)간의 물비는 1 : 2를 만족할 수 있다. 이러한 4가의 금속 이온과 칼코젠 음이온간의 물비는 2가의 금속 이온 함유 여부, 및 2가의 금속 이온 함유량과 무관할 수 있다.

[0171] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유할 때, 전구체 용액이 4가의 금속을 포함하는 물질쌍으로, 앞서 상술한, I') 2가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, III') 2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, V') 2가 금속의 할로겐화물 및 4가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, VII') 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 4가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, 및 X') 4가 금속의 할로겐화물 - 4가 금속의 칼코겐화물 - 칼코젠 소스에서 하나 이상 선택되는 물질 세트를 들 수 있다.

[0172] A성분 : B성분의 금속과 C성분의 금속간의 물비가 1 : 1을 만족하고, 즉, 전구체 용액에 함유된 유기할로겐화물의 몰수 : 전구체 용액에 함유된 총 금속(B성분으로부터 유래한 금속 이온 및 C 성분에 함유된 금속)의 몰수의 비가 1 : 1을 만족하고, 전구체 용액에 함유된 4가의 금속의 총 몰수 : C성분 및 칼코젠 소스에 함유된 칼코젠(원소 기준)간의 물비가 1 : 2를 만족하는 경우, b) 단계의 열처리에 의한 고상 확산 반응에 의해, 상술한 화학식 8(하기 화학식 8'를 포함함) 또는 하기 화학식 9를 만족하는 칼코겐화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0173] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유할 때, 전구체 용액은 C성분으로 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유하거나, B성분으로 3가 금속의 할로겐화물을 함유하거나, B성분 및 C성분으로 3가 금속의 할로겐화물과 3가 금속의 칼코겐화물 나노입자를 함유할 수 있으며, 전구체 용액에서 B성분, C성분 또는 B성분과 C성분으로부터 유래한 3가 금속 : C 성분의 2 내지 4가 금속의 칼코겐화물 나노입자 및 칼코젠 소스로부터 유래하는 칼코젠(원소 기준)의 물비가 1 : 1일 수 있다.

[0174] 즉, 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유할 때, 전구체 용액은 B성분, C 성분 또는 B성분과 C성분으로부터 기인한 3가의 금속(금속 이온)을 포함할 수 있으며, 이때, 전구체 용액에 함유된 3가의 금속의 총 몰수 : C성분 및 칼코젠 소스에 함유된 칼코젠(원소 기준)간의 물비는 1 : 1을 만족할 수 있다. 이러한 3가의 금속과 칼코젠간의 물비는 2가의 금속 함유 여부, 및 2가의 금속 함유량과 무관할 수 있다.

[0175] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유할 때, 전구체 용액이 3가의 금속을 포함하는 물질쌍으로, 앞서 상술한, II') 2가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, IV') 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, VI') 2가 금속의 할로겐화물 및 3가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, VIII') 2가 금속의 할로겐화물 - 2가 금속의 칼코겐화물인 나노입자와 3가 금속의 칼코겐화물인 나노입자 - 칼코젠 소스, 및 IX') 3가 금속의 할로겐화물 - 3가 금속의 칼코겐화물 - 칼코젠 소스에서 하나 이상 선택되는 물질 세트를 들 수 있다.

[0176] 전구체 용액에 함유된 유기할로겐화물의 몰수 : 전구체 용액에 함유된 총 금속(B성분으로부터 유래한 금속 이온 및 C 성분에 함유된 금속)의 몰수의 비가 1 : 1을 만족하고, 전구체 용액에 함유된 3가의 금속의 총 몰수 : C성분 및 칼코젠 소스에 함유된 칼코젠(원소 기준)의 몰수 간의 물비가 1 : 1을 만족하는 경우, b) 단계의 열처리에 의한 고상 확산 반응에 의해, 상술한 화학식 10(하기 화학식 10''을 포함함) 또는 하기 화학식 11을 만족하는 칼코겐화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0177] 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 함유하는 경우, 각 성분이 용매에 안정적으로 용해되기 위해, A 성분 및 B 성분을 할로겐화물용 용매에 용해시키고, 칼코젠 소스를 칼코젠용 용매에 용해시킨 후, 두 용액을 혼합하는 것이 유리함은 물론이다. 이때, C 성분은 A 성분 및 B 성분이 용해된 액, 칼코젠 소스가 용해된 액 또는 이들 두 액의 혼합액에 투입될 수 있음은 물론이다.

[0178] a) 단계에서 전구체 용액의 도포는 액상이나 분산상의 도포에 통상적으로 사용되는 방법이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 전구체 용액의 도포는 딥코팅, 스핀 코팅, 캐스팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 정전수력학

프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스옵셋 프린팅 또는 그라비옵셋 프린팅등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0179] a) 단계에서, 전구체 용액은 지지체 상 도포될 수 있으며, 지지체는 광학적으로 투명 또는 불투명한 지지체일 수 있으며, 물성적으로, 플렉시블 또는 리지드한 지지체일 수 있다. 플렉시블 투명 지지체의 일 예로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리디메틸실록산(PDMS)등의 고분자 기판을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 리지드 투명 지지체의 일 예로, 유리 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 나아가, 전구체 용액이 도포되는 지지체는 도포되는 용액을 물리적으로 지지하는 역할 뿐만 아니라, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 일 구성요소로 포함하는 소자에서, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 하부 구성요소가 기 형성된 지지체일 수 있다. 구체적인 일 예로, 소자가 광발전소자(태양전지)인 경우, 지지체는 전극; 또는 전하전달체와 전극;이 기 구비된 투명 기판일 수 있다. 전구체 용액의 도포 전, 지지체에 기 구비된 구성요소들은 종래 유무기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 소자의 알려진 구조에 따라 적절히 변경될 수 있음은 물론이다.
- [0180] a) 단계에서, 전구체 용액의 도포 후 자연 건조, 감압 건조, 100 °C 이하의 저온 건조 및 이들의 조합에 의한 건조가 이루어질 수 있으나, b) 단계의 열처리 중 건조가 동시에 이루어질 수 있음에 따라, 이러한 건조는 필요시 선택적으로 수행될 수 있다.
- [0181] a) 단계에 의해, C성분인 나노입자가 균질하게 분산 분포하는 전구물질이 제조될 수 있다. 이때, 전구물질은 자발적 결정화에 의해 생성된 유기금속할라이드(organometal halide)를 포함할 수 있으며, 나노입자(C 성분)는 유기금속할라이드(organometal halide)에 인클루전(inclusion)의 형태로 균질하게 분산 분포할 수 있다. 또한, 전구체 용액이 칼코젠 소스 및 칼코젠용 용매를 더 포함하는 경우, 전구 물질은 단위자 내지 클러스터 단위의 칼코젠을 더 함유할 수 있다.
- [0182] b) 단계는 a) 단계에서 수득되는 전구물질을 열처리하여 칼코젠화물을 제조하는 단계로, b) 단계의 열처리시, 고상 확산 반응에 의해 칼코젠화물이 제조될 수 있다. 상세하게, 열처리시 고상 확산에 의해, 나노입자, 선택적으로 나노입자 및 칼코젠 소스로부터 제공되는 칼코젠 원소와 2 내지 4가의 금속이 유기금속할라이드에 공급되며, 칼코젠화물이 제조될 수 있다. 이러한 고상 반응을 위한 열처리 중, 전구물질에 함유된 과량(화학식 8 내지 11에 준하는 함량을 초과하는)의 할로젠이 할로젠(Hal₂ gas) 가스로 제거될 수 있음은 물론이다.
- [0183] 고상 반응을 위한 b) 단계의 열처리는 100 내지 250°C, 구체적으로 100 내지 200°C에서 수행될 수 있다. 열처리는 불활성 분위기 또는 수소 분위기에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 불활성 분위기는 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이들의 혼합 가스 분위기일 수 있으며, 수소 분위기는 수소 가스 자체 또는 수소를 함유하는 불활성 가스 분위기 일 수 있다. 수소를 함유하는 불활성 가스는 1 내지 80 부피%의 수소를 함유할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0184] (실시예 1)
- [0185] 다이메틸포름아마이드를 극성 유기 용매로, CH₃NH₃I 1몰에 대하여 PbI₂ 0.5몰(I 기준 1몰) 및 SnS₂ 나노입자(평균 크기 7nm) 0.5몰(S 기준 1몰)이 되도록 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판에 코팅한 후, 불활성 분위기 200°C로 열처리하여 CH₃NH₃Pb^{II}_{0.5}Sn^{IV}_{0.5}I₂S[0.5(CH₃NH₃Pb^{II}I₃)/0.5(CH₃NH₃Sn^{IV}IS₂)]인 (double) 페로브스카이트 화합물을 제조하였다. X선 회절 분석 결과, 페로브스카이트 결정상이 잘 형성된 것을 확인하였다.
- [0186] (실시예 2)
- [0187] 다이메틸포름아마이드를 극성 유기 용매로, CH₃NH₃I 1몰에 대하여 SnI₂ 0.5몰(I 기준 1몰), PbS 나노입자(평균 크기 4nm) 0.5몰(S 기준 0.5몰) 및 무수 하이드라진(anhydrous hydrazine)에 녹인 S₂ 0.25몰(S 기준 0.5몰)이 되도록 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판에 코팅한 후, 불활성 분위기 200°C로 열처리하여 CH₃NH₃Pb^{II}_{0.5}Sn^{IV}_{0.5}I₂S[0.5(CH₃NH₃Pb^{II}I₃)/0.5(CH₃NH₃Sn^{IV}IS₂)]인 (double) 페로브스카이트 화합물을 제조하였다. X선 회절 분석 결과, 페로브스카이트 결정상이 잘 형성된 것을 확인하였다.
- [0188] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속

하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0189]

따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.