

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 2월 1일 (01.02.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/021794 A1

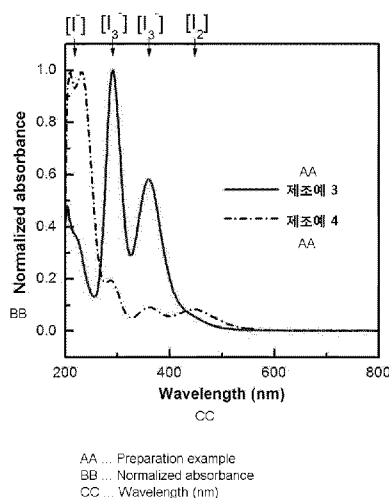
- (51) 국제특허분류:
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007989
- (22) 국제출원일: 2017년 7월 25일 (25.07.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0097290 2016년 7월 29일 (29.07.2016) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 노준홍 (NOH, Jun Hong); 34200 대전시 유성구 상대남로 26, 905-501, Daejeon (KR). 전남중 (JEON, Nam Joong); 61257 광주시 북구 서강로 54번길 11, 108-1301, Gwangju (KR). 서장원 (SEO, Jang Won); 04755 서울시 성동구 마장로 271, 102동 1401호, Seoul (KR). 석상일 (SEOK, Sang Il); 44082 울산시 동구 화진길 100, 109동 2303호, Ulsan (KR). 양운석 (YANG, Woon Suk); 63090 제주도 제주시 과원북2길 12, 505-504, Jeju-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGHLY EFFICIENT PEROVSKITE COMPOUND FILM AND SOLAR CELL COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고효율 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a highly efficient perovskite compound film and a solar cell comprising same. The preparation method enables preparation of a high-quality perovskite compound film having a low defect density by means of a simple and stable method characterized by reacting a film of a metal halide-containing precursor with a solution having halogen ions or halogen molecules and organic halide dissolved therein. Moreover, since the properties of a film do not sensitively change on the basis of process variables, the preparation method enables preparation of the perovskite compound film of which the quality can be easily maintained and which has a wide area.

(57) 요약서: 본 발명은 고효율 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것으로서, 상기 제조방법은 금속할로겐화물-함유 전구물질의 막을 할로젠 이온 또는 할로젠 분자, 및 유기할로겐화물이 용해된 용액과 반응시키는 간단하고 안정적인 방법에 의해 결함 농도가 적은 고품질의 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다. 또한, 상기 제조방법은 공정 변수의 변화에 따라 민감하게 막의 성질이 변화하지 않으므로, 품질 유지가 매우 용이하고 큰 면적의 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다.

WO 2018/021794 A1

명세서

발명의 명칭: 고효율 페로브스카이트 화합물계 막의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지

기술분야

- [1] 본 발명은 고효율 페로브스카이트 화합물의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물(organometal halide perovskite compound)로도 지칭되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로젠 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 AMX_3 의 화학식으로 대표되는 물질이다. 구체적으로, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 하나의 금속 양이온(M)을 중심으로 6 개의 할로젠 음이온(X)이 코너를 이루도록 배열된 8 면체(octahedron)의 단위 셀(MX_6)이 코너-쉐어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에서 유기 양이온(A)이 중간에 위치한 결정 구조를 갖는다. 이러한 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 자기-조립(self-assembling)하여 결정화되는 특징을 가지며, 이로 인해 저온 용액 공정이 가능한 장점이 있다. 그러나, 빠른 결정화 및 자기-조립 특성을 제어하는 것이 어려워, 치밀하고 편평한 표면을 갖는 박막을 제조하는데 큰 어려움이 있었다.
- [3] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 금속할로겐화물(MX_2) 용액을 도포하여 금속할로겐화물 막을 형성하고, 그 위에 유기할로겐화물(AX) 용액을 도포하여 MX_2 와 AX 각각이 적층된 막을 형성한 후, 이 두 막을 반응시켜 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물계 막을 형성하는 순차적 적층 방법(sequential deposition method)이 제안된 바 있다(*Chem. Mater.* 13, 3283 (2001), *Nature* 499, 316 (2013) 및 유럽 공개특허 제2,804,232호 참조). 그러나, 이러한 순차적 적층방법은 첫째, PbI_2 로 대표되는 MX_2 의 용해도가 충분히 높지 못해 두꺼운 금속할로겐화물 막을 제조하기 어려웠다. 둘째, 고온으로 MX_2 용액을 도포하여 200 nm 이상의 두꺼운 금속할로겐화물 막을 얻었다 하더라도, AX와의 반응에서 두꺼운 두께로 인해 충분한 반응이 진행되지 않는 문제가 있었다. 셋째로, 기존의 순차적 적층 방법으로 제작된 막의 경우, 두 막의 반응시 큰 부피 변화가 야기되어, 최종적으로 수득되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물계 막의 표면 거칠기가 매우 크다는 문제점이 있었다. 페로브스카이트 화합물계 막의 표면 거칠기는, 이를 이용하여 제조된 태양전지의 성능의 결정적 요인으로 작용할 수 있다. 또한, AMX_3 페로브스카이트 구조에서 할로젠 음이온(X)(iodide, bromide, chloride 등)의 일부는 공기 중 산소에 의하여 산화되어 할로젠 분자 (iodine, bromine 등)들로 변환되어 X 자리에 결함이 쉽게 형성되는

문제가 있다. 이러한 결함은 태양광에 의하여 생성되는 전자 혹은 홀이 여기에 트랩(trap)되어 전자-홀 재결합이 일어나 효율 저하의 요인이 되는 문제점이 있다.

[4]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 따라서, 본 발명의 목적은 두께가 두껍고 평균 결정립 입경이 크며 표면이 치밀하고 매끄러운 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법, 및 할로젠 음이온 자리의 결함 농도를 줄인 페로브스카이트 화합물 막을 제공하는 것이다.

[6] 본 발명의 다른 목적은 상기 페로브스카이트 화합물 막을 포함하여 매우 높은 효율을 가지는 태양전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하는 단계, 또는

[8] 기재층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하고, 유기할로젠화물이 용해된 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 제1 막의 표면을 유기할로젠화물이 용해된 용액에 함침시키는 단계를 포함하고,

[9] 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액 및 유기할로젠화물이 용해된 용액이 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액인, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공한다.

[10] 또한, 본 발명은 상술한 바와 같은 제조방법으로 제조되고,

[11] 5 내지 800 nm의 두께 및 1 내지 10 μm 의 평균 결정립 입경을 갖는, 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다.

[12] 나아가, 본 발명은 (1) 제1 전극층 상에 전자전달층을 형성하는 단계;

[13] (2-1) 상기 전자전달층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하여 페로브스카이트 화합물 막을 얻는 단계, 또는 (2-2) 상기 전자전달층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하고, 유기할로젠화물이 용해된 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 제1 막의 표면을 유기할로젠화물이 용해된 용액에 함침시켜 페로브스카이트 화합물 막을 얻는 단계;

[14] (3) 상기 페로브스카이트 화합물 막 상에 정공전달층을 형성하는 단계; 및

[15] (4) 상기 정공전달층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하고,

[16] 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액 및 유기할로젠화물이 용해된 용액이 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액인, 태양전지의 제조방법을 제공한다.

[17] 더불어, 본 발명은 제1 전극층, 전자전달층, 상술한 바와 같은 페로브스카이트

화합물 막, 정공전달층, 및 제2 전극층이 순차로 적층된 구조를 포함하는, 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은 간단하면서도 안정적인 방법으로 결함 농도가 적은 고품질의 페로브스카이트 막을 제조할 수 있다. 또한, 공정 변수의 변화에 따라 민감하게 막의 성질이 변화하지 않으므로 품질 유지가 매우 용이하고, 큰 면적의 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명의 페로브스카이트 화합물 막은 두께가 두껍고 평균 결정립 입경이 크며, 막의 표면 거칠기가 낮아 편평한 장점이 있다.
- [20] 나아가, 본 발명의 태양전지는 상술한 바와 같은 페로브스카이트 화합물 막을 포함함으로써 20 % 이상 향상된 발전 효율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 제조예 3 및 4에서 제조한 요오드화물 용액의 UV-VIS 흡수 스펙트럼이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [22] 본 발명의 발명자는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 제조방법의 가장 큰 장점인 용액 도포 공정을 그대로 유지하면서도, 두꺼운 두께로 제조할 수 있으며, 매우 조대한 결정립들로 이루어지고, 치밀한 막을 제조할 수 있는 방법을 개발하기 위해 장기간 각고의 노력을 기울였다. 그 결과, 8 면체의 코너-쉐어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크를 형성하는 결정 구조를 갖는 금속할로젠화물 막 대신, 이종분자(guest molecule)가 도입된 금속할로젠화물-함유 전구물질의 막을 형성하고, 금속할로젠화물-함유 전구물질의 이종분자와 할로젠 이온 또는 할로젠 분자가 첨가된 유기할로젠화물을 반응시켜 페로브스카이트 화합물 막을 형성함으로써 본 발명을 완성하였다. 상기 페로브스카이트 화합물 막은 화합물 막 내에 할로젠 음이온의 결함 농도가 낮아져 태양전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[23]

[24] 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법

- [25] 본 발명은 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하는 단계, 또는

- [26] 기재층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하고, 유기할로젠화물이 용해된 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 제1 막의 표면을 유기할로젠화물이 용해된 용액에 함침시키는 단계를 포함하고,

- [27] 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액 및 유기할로젠화물이 용해된 용액이 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액인, 페로브스카이트

화합물 막의 제조방법을 제공한다.

[28]

[29] 일 실시예에 따르면, 본 발명은

[30] (a) 기재층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하는 단계; 및

[31] (b) 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액에 상기 제1 막의 표면을 함침시키는 단계를 포함하는 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공한다.

[32]

[33] 단계 (a)

[34] 본 단계에서는 기재층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성한다.

[35] 상기 기재층은 페로브스카이트 화합물 막을 지지할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 제조하고자 하는 소자(발광소자, 태양전지, 트랜지스터 등)의 페로브스카이트 화합물 막 하부에 위치하는 구성요소들을 포함하는 지지체일 수 있다.

[36] 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질은 금속할로젠화물; 및 비공유 전자쌍을 포함하는 산소, 질소 또는 이들의 혼합물을 포함하는 이종분자(guest molecule)가 비공유 결합된 화합물일 수 있다. 금속할로젠화물-함유 전구물질이 이종분자를 포함하는 경우, 금속할로젠화물-함유 전구물질과 유기할로젠화물과의 반응시 이종분자의 제거와 유기할로젠화물의 유입이 동시에 이루어지며 유기할로젠화물의 빠르고 용이한 유입(확산)이 이루어져, 페로브스카이트 화합물 막의 결정립 입경이 1 μm 내지 10 μm 로 크고 막의 치밀도가 증가하는 효과를 수득할 수 있다. 또한 이와 같은 유기할로젠화물의 빠르고 용이한 유입은 두꺼운 페로브스카이트 화합물 막의 제조를 가능하게 한다. 또한, 금속할로젠화물-함유 전구물질이 이종분자를 포함할 경우, 금속할로젠화물과 이종분자의 비공유 결합보다 금속할로젠화물과 유기할로젠화물의 결합이 보다 강하고 안정하기 때문에, 금속할로젠화물-함유 전구물질 대비 열역학적으로 보다 안정한 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다. 즉, 유기할로젠화물과의 반응시, 준안정(meta-stable) 상태의 금속할로젠화물-함유 전구물질이 안정한 페로브스카이트 화합물로 전환될 수 있는데, 이때 이종분자가 제거되며 유기할로젠화물과의 자리교환에 필요한 에너지 장벽을 원활히 넘을 수 있도록 적절한 에너지가 인가될 수 있다. 상기 인가 에너지는, 예를 들어, 열처리 등을 들 수 있으며, 열처리 온도는 금속할로젠화물과 결합된 이종분자에 따라 에너지 장벽의 크기가 달라지므로, 이종분자의 종류에 따라 적절히 조절될 수 있다.

[37] 구체적으로, 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질은 층상 구조를 갖는

금속할로젠화물; 및 상기 금속할로젠화물의 층 간에 이종분자가 삽입된 구조의 화합물일 수 있다. 종래와 같이 금속할로젠화물 막과 유기할로젠화물 막을 적층한 후 두 막을 반응시켜 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 경우, 반응 전 후의 단위 셀 부피 차가 매우 커서 페로브스카이트 화합물 막의 결정립들이 불규칙적으로 돌출 및/또는 함몰되어 제조된 막의 표면이 매우 거칠어지는 문제가 있었다. 그러나, 상술한 바와 같이 금속할로젠화물의 층 간에 이종분자가 삽입된 구조의 금속할로젠화물-함유 전구물질을 사용할 경우, 금속할로젠화물의 층 간에 삽입된 이종분자와 유기할로젠화물의 자리 교환으로 페로브스카이트 화합물 막이 제조되므로, 반응 전 후의 부피 차가 거의 없어 제조된 막의 표면 거칠기 증가가 방지되고 표면이 편평한 막을 제조할 수 있다.

[38] 더 구체적으로, 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[39] [화학식 1]

[40] $MX_2(GM)_n$

[41] 상기 화학식 1에서, M은 2가 금속 양이온이고, X는 할로젠 음이온이며, GM은 비공유 전자쌍을 갖는 산소 및 질소 중 적어도 하나를 포함하는 이종분자이고, n은 0.5 내지 50의 실수이다.

[42] 구체적으로, 상기 M은 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+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 양이온일 수 있다.

[43] 상기 X는 I, Br, F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로젠 음이온일 수 있다. 구체적으로, 상기 X는 I, Br, F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 할로젠 음이온일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 X는 I 및 Br를 포함할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 X는 I 및 Br를 0.7~0.95 : 0.05~0.3의 몰비로 포함할 수 있다.

[44] 상기 GM은 페로브스카이트 화합물 막이 형성될 때 용이하게 제거되어, 8 면체의 단위 셀(MX_6)이 코너-쉐어링된 3차원 네트워크에서 유기 양이온(A)이 중간에 위치하는 페로브스카이트 구조 형성을 방해하지 않고, 페로브스카이트 화합물로의 변환시 페로브스카이트 화합물의 핵 생성 및 성장시 발생하는 부피 변화(금속할로젠화물-함유 전구물질과 페로브스카이트 화합물과의 부피 차이)를 억제할 수 있으며, 유기할로젠화물의 이동(확산)을 향상시키는 역할을 한다.

[45] 예를 들면, 상기 GM은 금속할로젠화물과 비공유 결합하여 화합물을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 단분자 또는 고분자일 수 있다.

구체적으로, 상기 GM은 디메틸설폭시드(dimethylsulfoxide, DMSO),

N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF),

N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP),

2,2'-바이피리딘(2,2'-bipyridine),

4,4'-바이피리딘-N,N'-디옥시드(4,4'-bipyridine-N,N'-dioxide), 피라진(pyrazine),

1,10-페난트롤린 (1,10-phenanthroline), 2-메틸피리딘(2-methylpyridine) 및 폴리(에틸렌 옥사이드)(poly(ethylene oxide))로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 GM은 디메틸술폭시드, N,N-디메틸포름아마이드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 GM은 디메틸술폭시드일 수 있다.

[46] 상기 n은 0.5 내지 4의 실수일 수 있다. 구체적으로, 상기 n은 0.5 내지 2의 실수일 수 있다.

[47]

[48] 상기 제1 막은 기재층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 용액을 코팅 및 건조하여 형성될 수 있다.

[49] 상기 제1 용액은 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질, 및 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질을 용해할 수 있는 제1 용매를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 용액은 1.0 내지 2.2 M의 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함할 수 있다. 종래와 같이 금속할로젠화물의 용액을 도포하여 막을 제조하는 경우, 금속할로젠화물의 용해도 한계에 의해 두꺼운 금속할로젠화물 막을 제조하기 힘든 문제가 있었다. 그러나, 코팅 용액에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 사용하는 경우, 금속할로젠화물을 사용하는 경우보다 용해도를 현저히 높일 수 있어서, 단일 도포 공정만으로도 두꺼운 막을 제조할 수 있다.

[50] 상기 제1 용매는 금속할로젠화물-함유 전구물질을 용해하며 용이하게 휘발 제거 가능한 용매이면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 제1 용매는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone, GBL), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone) 및 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[51]

[52] 상기 제1 용액은 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질, 및 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질을 용해할 수 있는 제1 용매를 포함하는 용액에, 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 전구물질 용액일 수 있다.

[53] 상기 전구물질 용액은 금속할로젠화물-함유 전구물질 1 mol에 대하여 0.01 내지 1.0 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속할로젠화물-함유 전구물질 1 mol에 대하여 0.05 내지 0.5 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함할 수 있다.

[54] 상기 할로젠 이온 또는 할로젠 분자의 추가는 할로젠 이온 또는 할로젠 분자가 용해된 할로젠화 용액의 첨가일 수 있다. 구체적으로, 상기 할로젠화 용액은 할로젠 분자를 제2 용매에 첨가하고 교반하여 제조된 것일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 할로젠화 용액은 할로젠 분자를 제2 용매에 1 ~ 5 mmol의 농도로 첨가하고 1 내지 24 시간 동안 교반하여 제조된 것일 수 있다. 할로젠

이온 또는 할로젠 분자가 용해된 할로젠화 용액 제조시 교반 온도를 제어할 수 있다.

[55] 상기 제2 용매는 t-부틸-알코올(t-butyl alcohol), 2-부탄올(2-butanol), 이소부틸 알코올(isobutyl alcohol), 1-부탄올(1-butanol), 이소프로판올(isopropanol), 1-프로판올(1-propanol), 에탄올(ethanol) 및 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[56] 상기 할로젠 분자는 요오드(iodine, I_2) 및 브롬(bromine, Br_2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[57] 상기 할로젠 이온은 요오드 음이온(iodide ion, I^-), 삼중 요오드 음이온(triiodide ion, I_3^-), 브롬 음이온(bromide ion, Br^-) 및 삼중 브롬 음이온(tribromide ion, Br_3^-)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[58]

[59] 상기 코팅은 막을 형성하는데 사용할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 스핀 코팅할 수 있다.

[60] 상기 건조는 상기 제1 용액을 휘발시키면서 막을 손상시키지 않는 온도에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 50 내지 90 °C에서 수행될 수 있다. 그러나, 제1 용매의 휘발성이 높은 경우, 코팅과 동시에 건조될 수도 있다.

[61] 상기 제1 막의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 5 내지 800 nm일 수 있다. 또한, 제1 막의 두께를 통해 페로브스카이트 화합물 막의 두께를 조절할 수 있으므로, 페로브스카이트 화합물 막의 용도에 따라 적절한 두께로 제조할 수 있다. 구체적으로, 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 유기 발광소자의 발광층에 포함시키고자 할 경우, 제1 막은 5 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있다. 또한, 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 태양전지의 광흡수층에 포함시키고자 할 경우, 제1 막은 300 내지 800 nm, 또는 300 내지 600 nm의 두께를 가질 수 있다.

[62]

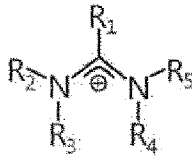
[63] 단계 (b)

[64] 본 단계는 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액에 상기 제1 막의 표면을 함침시킨다. 구체적으로, 상기 단계 (b)에서는 금속할로젠화물-함유 전구물질에 포함된 이중분자와 유기할로젠화물의 교환 반응이 일어나 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있다. 또한, 상기 혼합 용액은 유기할로젠화물이 용해된 유기할로젠화물의 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자가 용해된 할로젠화 용액을 혼합하여 제조될 수 있다.

[65] 상기 혼합 용액은 유기할로젠화물 1 mol에 대하여 0.01 내지 1.0 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기할로젠화물 1 mol에 대하여 0.05 내지 0.5 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함할 수 있다.

- [66] 상기 할로젠 이온 또는 할로젠 분자의 추가는 할로젠 이온 또는 할로젠 분자가 용해된 할로젠화 용액의 첨가일 수 있다. 구체적으로, 상기 할로젠화 용액은 할로젠 분자를 제2 용매에 첨가하고 교반하여 제조된 것일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 할로젠화 용액은 할로젠 분자를 제2 용매에 1 ~ 5 mmol의 농도로 첨가하고 1 내지 24 시간 동안 교반하여 제조된 것일 수 있다. 할로젠 이온 또는 할로젠 분자가 용해된 할로젠화 용액 제조시 교반 온도를 제어할 수 있다.
- [67] 상기 제2 용매는 t-부틸-알코올(t-butyl alcohol), 2-부탄올(2-butanol), 이소부틸 알코올(isobutyl alcohol), 1-부탄올(1-butanol), 이소프로판올(isopropanol), 1-프로판올(1-propanol), 에탄올(ethanol) 및 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [68] 상기 할로젠 분자는 요오드(iodine, I_2) 및 브롬(bromine, Br_2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [69] 상기 할로젠 이온은 요오드 음이온(iodide ion, I^-), 삼중 요오드 음이온(triiodide ion, I_3^-), 브롬 음이온(bromide ion, Br^-) 및 삼중 브롬 음이온(tribromide ion, Br_3^-)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [70]
- [71] 상기 유기할로젠화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [72] [화학식 2]
- [73] AX'
- [74] 상기 화학식 2에서, A는 1가 유기 양이온이고, X'는 할로젠 음이온이다.
- [75] 구체적으로, 상기 A는 아미디니움계(amidinium group) 이온 및 유기 암모늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [76] 보다 구체적으로, 상기 유기할로젠화물은 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다. 하기 화학식 2-1과 같은 유기할로젠화물을 사용할 경우, 아미디니움계 이온과 유기 암모늄 이온을 모두 포함하는 페로브스카이트 화합물이 제조되는데, 이러한 페로브스카이트 화합물은 매우 넓은 파장 대역의 광을 흡수할 수 있고, 보다 빠른 엑시톤(exciton)의 이동 및 분리, 즉, 보다 빠른 광전자 및 광정공의 이동이 가능한 장점이 있다.
- [77] [화학식 2-1]
- [78] $A^1_{1-m}A^2_mX'$
- [79] 상기 식에서, A^1 는 아미디니움계(amidinium group) 이온이고, A^2 는 유기 암모늄 이온이며, X'은 할로젠 음이온이고, m은 0 초과 내지 1 미만의 실수이다. 상기 아미디니움계 이온 및 유기 암모늄 이온은 상기에서 정의한 바와 같다.
- [80]
- [81] 상기 아미디니움계 이온은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[82] [화학식 3]



[83] 상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 아미노($-NH_2$), C_1 내지 C_{24} 의 알킬, C_3 내지 C_{20} 의 시클로알킬 또는 C_6 내지 C_{20} 의 아릴이다.

[84] 구체적으로, R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 아미노 또는 C_1 내지 C_{24} 의 알킬, 보다 구체적으로, 수소, 아미노 또는 C_1 내지 C_7 의 알킬, 보다 더 구체적으로, 수소, 아미노 또는 메틸일 수 있다. 바람직한 일례로서, R_1 은 수소, 아미노 또는 메틸이고, R_2 내지 R_5 는 수소일 수 있다.

[85] 구체적인 예로서, 상기 아미디늄계 이온은 포름아미디늄(formamidinium, $NH_2CH=NH_2^+$) 이온, 아세트아미디늄(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 이온 또는 구아미디늄(guamidinium, $NH_2C(NH_2)=NH_2^+$) 이온일 수 있다.

[86] 또한, 상기 유기 암모늄 이온은 하기 화학식 4-1 또는 화학식 4-2로 표시될 수 있다.

[87] [화학식 4-1]

[88] $R_6-NH_3^+$

[89] [화학식 4-2]

[90] $R_7-C_3H_3N_2^+-R_8$

[91] 상기 식에서, R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{24} 의 알킬, C_3 내지 C_{20} 의 시클로알킬 또는 C_6 내지 C_{20} 의 아릴이며, R_8 은 수소 또는 C_1 내지 C_{24} 의 알킬이다. 구체적으로, 상기 R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{24} 의 알킬이고, R_8 은 수소 또는 C_1 내지 C_{24} 의 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 C_1 내지 C_7 의 알킬이며, R_8 은 수소 또는 C_1 내지 C_7 의 알킬일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 R_6 및 R_7 은 메틸이고, R_8 은 수소일 수 있다.

[92] 상기 화학식 2 및 2-1에서, X' 는 할로젠 음이온이다. 구체적으로, X' 는 I, Br, F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 X' 는 I, Br, F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 할로젠 음이온일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 X' 는 I 및 Br를 포함할 수 있다. 바람직한 일례로서, 상기 X' 는 I 및 Br를 0.7~0.95 : 0.05~0.3의 몰비로 포함할 수 있다.

[93]

[94] 구체적인 예로서, 상기 유기할로젠화물은 CH_3NH_3I , CH_3NH_3Cl , CH_3NH_3Br 등을 들 수 있다. 그러나, 유기할로젠화물의 구체적인 조성은 페로브스카이트 화합물 막의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들어 태양전지의 광흡수층으로 사용하는 경우 흡수하고자 하는 광의 파장대역, 발광소자의 발광층으로 사용하는 경우 발광 파장 대역, 또는 트랜지스터의 반도체 소자로 사용하는 경우

에너지 밴드 갭과 문턱 전압(threshold voltage) 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있다.

[95]

[96] 상기 유기할로젠화물의 용액은 유기할로젠화물, 및 유기할로젠화물을 용해시키며 금속할로젠화물-함유 전구물질은 용해하지 않는 제3 용매를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기할로젠화물의 용액은 10 내지 200 mmol의 유기할로젠화물을 포함할 수 있다.

[97]

구체적으로, 상기 제3 용매는 t-부틸-알코올(t-butyl alcohol), 2-부탄올(2-butanol), 이소부틸 알코올(isobutyl alcohol), 1-부탄올(1-butanol), 이소프로판올(isopropanol), 1-프로판올(1-propanol), 에탄올(ethanol) 및 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[98]

[99] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 혼합 용액은 유기할로젠화물이 용해된 용액에, 상기 유기할로젠화물에 포함된 할로젠과 상이한 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합 용액은 유기요오드화물(iodide)이 용해된 용액에 브로마이드(bromide) 이온 또는 브롬 분자를 첨가하고 교반하여 제조된 것일 수 있다.

[100]

[101] 본 발명에 따른 제조방법의 일 구체예에 따르면, 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질이 상기 화학식 1로 표시되고, 상기 혼합 용액이 유기할로젠화물이 용해된 유기할로젠화물의 용액에 할로젠 분자 또는 할로젠 이온이 용해된 할로젠화 용액을 혼합하여 제조되며, 이때 상기 유기할로젠화물이 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[102]

[103] 상기 제1 막의 금속할로젠화물-함유 전구물질과 유기할로젠화물은 1: 0.8~1.2의 몰비로 반응할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 막의 금속할로젠화물-함유 전구물질과 유기할로젠화물은 1: 0.95~1.05의 몰비로 반응할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 제1 막의 금속할로젠화물-함유 전구물질과 유기할로젠화물은 1: 1의 몰비로 반응할 수 있다.

[104]

[105] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 (b)는

[106] (I) 상기 제1 막의 표면에, 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 코팅 및 건조하여 제2 막을 형성함으로써 적층막을 제조하는 단계; 및

[107] (II) 상기 적층막을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[108] 상기 혼합 용액은 할로젠 이온 또는 할로젠 분자가 용해된 할로젠화 용액과 유기할로젠화물이 용해된 유기할로젠화물의 용액을 혼합하여 제조될 수 있으며, 상기 할로젠 분자, 유기할로젠화물, 유기할로젠화물의 용액 및 할로젠

이온 각각은 상기에서 정의한 바와 같다.

- [109] 상기 코팅은 막을 형성하는데 사용할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 스핀 코팅할 수 있다.
- [110] 상기 건조는 상기 유기할로젠화물의 용액의 용매를 휘발시키면서 막을 손상시키지 않는 온도에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 50 내지 90 °C에서 수행될 수 있다. 그러나, 상기 유기할로젠화물의 용액의 용매의 휘발성이 높은 경우, 코팅과 동시에 건조될 수도 있다.
- [111] 상기 제2 막은 제1 막의 금속할로젠화물-함유 전구물질을 페로브스카이트 화합물로 변환시키는데 필요한 유기할로젠화물을 포함하는 한에서 라면 그 두께가 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 제2 막은 2 내지 500 nm의 두께를 가질 수 있다. 또한, 제2 막은 제1 막의 두께에 따라 적절한 두께로 제조될 수 있다.
- [112] 상기 열처리는 50 내지 180 °C에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리는 80 내지 120 °C에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 상기 열처리는 95 내지 105 °C에서 수행될 수 있다. 상술한 바와 같이 비교적 저온에서 열처리하는 경우, 페로브스카이트 화합물 막의 하부 구조물이 열에 취약한 유기물을 포함할 경우에도 이를 손상시키지 않고 페로브스카이트 화합물 막의 제조가 가능하다. 이로 인해, 본 발명의 페로브스카이트 화합물 막은 플렉서블 태양전지나 플렉서블 트랜지스터와 같이 플렉서블 소자로의 활용에 매우 적합하다.
- [113] 상기 열처리는 1 내지 50 분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리는 10 내지 40 분 동안 수행될 수 있다.
- [114]
- [115] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 단계 (b)는 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 첨가한 혼합 용액에, 상기 제1 막의 표면을 함침하여 수행될 수 있다.
- [116] 상기 혼합 용액은 할로젠 분자 또는 할로젠 이온이 용해된 할로젠화 용액 및 유기할로젠화물이 용해된 유기할로젠화물의 용액을 혼합하여 제조될 수 있으며, 상기 할로젠 분자, 유기할로젠화물, 유기할로젠화물의 용액 및 할로젠 이온 각각은 상기에서 정의한 바와 같다.
- [117] 상기 함침은, 고상인 제1 막의 표면과 액상인 혼합 용액이 접촉되어 반응될 수 있다면 그 수행 방식은 특별히 제한되지 않는다. 상기 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막은 매우 높은 반응성을 가져 상온에서 상기 혼합 용액에 함침하는 단계만으로도 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 수 있다. 그러나, 보다 빠른 반응 및 평균 결정립 입径의 증가를 위해, 상기 접촉은 20 °C 내지 $0.9 \times T_b$ (°C)의 온도 범위(여기서 T_b 는 상기 유기할로젠화물의 용액의 용매의 상압 끓는점)로 유지되는 환경에서 수행될 수 있다.
- [118]
- [119] 본 발명은 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하는

단계를 포함하는 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 제공한다.

[120] 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액은 통상적인 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들어, 용매에 1종 이상의 금속할로젠화물과 1종 이상의 유기할로젠화물을 적정 비율로 가하여 제조할 수 있다. 이때 사용되는 금속할로젠화물과 유기할로젠화물의 구체적인 종류는 앞서 예시한 바와 같다.

[121] 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법은 (i) 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 코팅하여 코팅막을 형성하는 단계; 및

[122] (ii) 상기 코팅막을 비용매와 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.

[123]

[124] 단계 (i)

[125] 본 단계에서는 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 코팅하여 코팅막을 형성한다.

[126] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[127] [화학식 5]

[128] $AM(X_pX'_{1-p})_3$

[129] 상기 화학식 5에서, A는 1가 유기 양이온이고, M은 2가 금속 양이온이며, X 및 X'는 각각 할로젠 음이온이고, p는 0 초과 내지 1 미만의 실수이다.

[130] 구체적으로, 상기 M은 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+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 2가 금속 양이온일 수 있다.

[131] 상기 X 및 X'는 동일하거나 서로 상이한 할로젠 음이온일 수 있으며, 각각은 I, Br, F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 X는 I 이고, X'는 Br일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 X 및 X'는 각각 I 및 Br 이고, p는 0.05 내지 0.3의 실수일 수 있다.

[132] 상기 A는 아마디니움계(amidinium group) 이온 및 유기 암모늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 A는 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[133] [화학식 6]

[134] $A^1_{1-m}A^2_m$

[135] 상기 화학식 6에서, A¹은 아마디니움계 이온이고, A²는 유기 암모늄 이온이며, m은 0 초과 내지 1 미만의 실수이다. 상기 아마디니움계 이온 및 유기 암모늄 이온은 상기 제조방법에서 정의한 바와 같다. 구체적으로, 상기 m은 0.05 내지 0.3의 실수일 수 있다.

[136]

[137] 구체적으로, 상기 페로브스카이트 화합물은 $CH_3NH_3Pb(I_{1-p}Cl_p)_3$, $CH_3NH_3Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-p}Br_p)_3$, $CH_3NH_3Pb(I_{1-p}F_p)_3$, $NH_2CH=NH_2Pb(I_{1-p}Cl_p)_3$, $NH_2CH=NH_2Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2CH=NH_2Pb(Cl_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2CH=NH_2Pb(I_{1-p}F_p)_3$, $(NH_2CH=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2C(CH_3)=NH_2Pb(I_{1-p}Cl_p)_3$, $NH_2C(CH_3)=NH_2Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, NH_2

$C(CH_3)=NH_2Pb(Cl_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2C(CH_3)=NH_2Pb(I_{1-p}F_p)_3$, $(NH_2C(CH_3)=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2C(NH_2)=NH_2Pb(I_{1-p}Cl_p)_3$, $NH_2C(NH_2)=NH_2Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2C(NH_2)=NH_2Pb(Cl_{1-p}Br_p)_3$, $NH_2C(NH_2)=NH_2Pb(I_{1-p}F_p)_3$, 또는 $(NH_2C(NH_2)=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$ 일 수 있으며, 이때, 상기 m 및 p 는 각각 독립적으로 0 초과 내지 1 미만의 실수이다.

[138] 또한, 상기 페로브스카이트 화합물은 $(NH_2CH=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $(NH_2C(CH_3)=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, 또는 $(NH_2C(NH_2)=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$ 일 수 있으며, 이때 상기 m 및 p 는 각각 독립적으로 0.05 내지 0.3의 실수이다.

[139] 나아가, 상기 페로브스카이트 화합물은 $(NH_2CH=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, $(NH_2C(CH_3)=CH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$, 또는 $(NH_2C(NH_2)=NH_2)_m(CH_3NH_3)_{1-m}Pb(I_{1-p}Br_p)_3$ 일 수 있고, 이때 상기 m 및 p 는 서로 동일하며 0.05 내지 0.3의 실수이다.

[140]

[141] 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액의 용매는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤(Gamma-butyrolactone, GBL), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N,N-디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 또는 이들의 혼합 용매를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[142] 상기 혼합 용액은 페로브스카이트 화합물 1 mol에 대하여 0.01 내지 1.0 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 페로브스카이트 화합물 1 mol에 대하여 0.05 내지 0.5 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함할 수 있다.

[143] 상기 코팅은 막을 형성하는데 사용할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 스핀 코팅할 수 있다.

[144]

[145] 단계 (ii)

[146] 본 단계에서는 상기 코팅막을 비용매와 접촉시켜 페로브스카이트 화합물 막을 제조한다.

[147] 상기 비용매는 페로브스카이트 화합물이 용해되지 않은 용매를 의미하며, 페로브스카이트 화합물을 포함하는 코팅막이 비용매와의 접촉을 통해 치밀한 페로브스카이트 화합물 전구체 중간상 막 또는 페로브스카이트 화합물 막을 형성시킬 수 있다.

[148] 구체적으로, 상기 비용매는 비극성 유기 용매일 수 있다. 보다 구체적으로, 유전율(ϵ ; 상대유전율)이 20 이하, 또는 1 내지 20인 비극성 용매일 수 있으며, 예를 들어, 상기 비용매는 펜타인(pentyne), 헥센(hexene), 사이클로헥센(cyclohexene), 1,4-다이옥센(1,4-dioxene), 벤젠, 톨루엔, 트리에틸

아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 클로로폼, 에틸아세테이트, 아세트산, 1,2-다이클로로벤젠, t-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로판올 및 메틸에틸케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 더 구체적으로, 상기 비용매는 유전율이 5 이하, 또는 1 내지 5인 비극성 유기 용매일 수 있으며, 예를 들어, 상기 비용매는 펜타인, 헥센, 사이크로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르 및 클로로폼으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[149] 상기 비용매와의 접촉은 코팅막 상에 비용매를 스핀코팅하여 수행될 수 있다.

[150]

[151] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명은 상기 비용매와 접촉시킨 코팅막을 30 내지 200 °C에서 1 내지 120 분 동안 어닐링하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[152]

[153] 페로브스카이트 화합물 막

[154] 본 발명은 또한, 상술한 바와 같은 제조방법으로 제조되고, 5 내지 800 nm의 두께 및 1 내지 10 μm 의 평균 결정립 입경을 갖는, 페로브스카이트 화합물 막을 제공한다.

[155] 상기 페로브스카이트 화합물 막은 RMS(root mean square) 표면 거칠기가 4.0 nm 이하일 수 있다. 상기 RMS 표면 거칠기는 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하여 측정된 RMS 표면 거칠기일 수 있으며, 3 μm × 3 μm (가로×세로)의 면적에 대한 RMS 표면 거칠기일 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 화합물 막은 표면 거칠기의 최대 피크 높이(Rp)가 6.0 nm 이하일 수 있으며, 이러한 최대 피크 높이(Rp)는 3 μm × 3 μm 의 면적에 대해 AFM을 이용하여 측정된 것일 수 있다. 이때, 표면 거칠기 및 최대 피크 높이 측정을 위해 페로브스카이트 화합물 막의 표면을 관찰함에 있어, 주사전자 현미경 등을 통해 막의 표면에서 가장 거칠기가 큰 영역을 그 관찰 대상으로 할 수 있다.

[156] 상술한 바와 같이 평균 결정립 입경이 크고, 표면 거칠기가 낮아 편평한 페로브스카이트 화합물 막은, 상술한 제조방법과 같이 금속할로젠화물-함유 전구물질에 포함된 이종분자와 유기할로젠화물의 자리교환(site exchange)을 이용한 제조방법에 의해 수득할 수 있다.

[157]

[158] 상기 페로브스카이트 화합물 막은 상기 페로브스카이트 화합물에서 정의한바와 같다.

[159] 이와 같은 페로브스카이트 화합물 막은 태양전지에서 광흡수층으로 사용되어 발전 효율을 향상시킬 수 있다.

[160]

[161] 태양전지의 제조방법

- [162] 또한, 본 발명은 (1) 제1 전극층 상에 전자전달층을 형성하는 단계;
- [163] (2-1) 상기 전자전달층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하여 페로브스카이트 화합물 막을 얻는 단계, 또는 (2-2) 상기 전자전달층 상에 금속할로겐화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하고, 유기할로겐화물이 용해된 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 제1 막의 표면을 유기할로겐화물이 용해된 용액에 함침시켜 페로브스카이트 화합물 막을 얻는 단계;
- [164] (3) 상기 페로브스카이트 화합물 막 상에 정공전달층을 형성하는 단계; 및
- [165] (4) 상기 정공전달층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하고,
- [166] 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액 및 유기할로겐화물이 용해된 용액은 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액인, 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [167]
- [168] 상기 단계 (1)에서는 제1 전극층 상에 전자전달층을 형성한다.
- [169] 상기 제1 전극층은 반도체 공정에서 사용되는 통상의 금속 증착 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 딱딱한(rigid) 기판 또는 유연성(flexible) 기판인 투명 기판에 물리적 기상 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 또는 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다.
- [170] 상기 전자전달층은 제1 전극 상에 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하고 열처리하여 제조될 수 있다. 구체적으로, 제1 전극 상에 금속산화물 입자를 함유한 슬러리를 도포하고, 도포된 슬러리층을 건조 및 열처리하여 제조될 수 있다. 상기 슬러리의 도포는 스크린 프린팅(screen printing), 스핀코팅(spin coating), 바-코팅(bar coating), 그라비아-코팅(gravure coating), 블레이드 코팅(blade coating) 및 롤-코팅(roll coating)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속산화물 입자는 Ti 산화물, Zn 산화물, In 산화물, Sn 산화물, W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물, Ga 산화물, In 산화물, SrTi 산화물, 이들의 혼합물 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속산화물을 포함할 수 있다.
- [171]
- [172] 상기 단계 (2-1) 및 (2-2)에서는, 상기 전자전달층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하여 페로브스카이트 화합물 막을 얻거나, 상기 전자전달층 상에 금속할로겐화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성한 후, 유기할로겐화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 유기할로겐화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액에 상기 제1 막의 표면을 함침시켜 페로브스카이트 화합물 막을 얻으며,

이들 단계의 구체적인 공정 조건 등은 앞서 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법에서 설명한 바와 같다.

[173]

[174] 상기 단계 (3)에서는 상기 페로브스카이트 화합물계 막 상에 정공전달층을 형성한다.

[175] 상기 정공전달층은 페로브스카이트 화합물 막 상에 유기 정공전달 물질을 함유하는 용액(이하, "유기 정공전달 용액")을 도포 및 건조하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 도포는 스핀 코팅에 의해 수행될 수 있다.

[176] 상기 유기 정공전달 용액에 포함되는 용매는 유기 정공전달 물질이 용해되며, 페로브스카이트 화합물 막 및 전자전달층의 물질과 화학적으로 반응하지 않는 용매이면 특별히 제한되지 않는다.

[177]

[178] 상기 단계 (4)는 상기 정공전달층 상에 제2 전극층을 형성한다.

[179] 상기 제2 전극층은 반도체 공정에서 사용되는 통상의 금속 증착 방법을 통해 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 전극은 물리적 기상 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 또는 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다.

[180]

[181] 태양전지

[182] 본 발명은 제1 전극층, 전자전달층, 상술한 바와 같은 페로브스카이트 화합물 막, 정공전달층, 및 제2 전극층이 순차로 적층된 구조를 포함하는, 태양전지를 제공한다.

[183] 상기 태양전지는 전자전달층이 무기물을 포함하며, 정공전달층이 유기물을 포함하는 무/유기 기반 태양전지이거나, 전자전달층 및 정공전달층이 모두 유기물을 포함하는 유기 기반 태양전지일 수 있다.

[184]

[185] 무/유기 기반 태양전지

[186] 구체적으로, 상기 태양전지가 무/유기 기반 태양전지인 경우, 상기 태양전지는 제1 전극층; 다공성 전자전달층; 상기 다공성 전자전달층의 기공을 채우며 이의 일면을 덮는 상술한 바와 같은 페로브스카이트 화합물 막; 정공전달층; 및 제2 전극층이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.

[187] 상기 다공성 전자전달층은 태양전지 분야에서 광전자의 전도에 사용되는 통상의 금속산화물 막이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전자전달층은 Ti 산화물, Zn 산화물, In 산화물, Sn 산화물, W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Ba 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물, Ga 산화물, In 산화물, SrTi 산화물, 이들의 혼합물 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속산화물을 포함할 수 있다.

- [188] 상술한 바와 같이, 페로브스카이트 화합물 막이 광흡수체로서 다공성 전자전달층의 기공을 채우며 이의 일면을 덮는 형태를 가짐으로써, 태양전지의 발전 효율 향상 측면에서, 광전류의 이동거리 증가에 따른 소멸 및 전자전달체와 광흡수체 간의 접촉면적 증가라는 두 인자에 의해 다공성 전자전달층의 두께가 제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 전자전달층은 1,000 nm 이하, 800 nm 이하, 또는 600 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 다공성 전자전달층은 50 내지 1,000 nm, 50 내지 800 nm, 50 내지 600 nm, 100 내지 600 nm, 또는 200 내지 600 nm의 두께를 가질 수 있다. 다공성 전자전달층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 금속산화물을 통한 전자의 전달시 재결합에 의한 소멸을 효과적으로 방지하면서도, 광흡수체(페로브스카이트 화합물 막 및 다공성 전자전달층 내의 광흡수체를 모두 포함함)와 금속산화물(다공성 전자전달층의 금속산화물) 간 전자의 분리 및 전달이 원활히 이루어져, 태양전지의 발전 효율을 향상시킬 수 있다.
- [189] 상기 다공성 전자전달층을 구성하는 금속산화물의 입경은, 통상의 염료 감응형 태양전지 또는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 염료(무기 반도체 양자점)가 담지되는 지지체나 전자전달체가 갖는 통상의 비표면적을 구현할 수 있는 입자 크기이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 금속산화물의 평균 입경은 5 내지 500 nm일 수 있다.
- [190]
- [191] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전극층과 상기 다공성 전자전달층 사이에 전자전달막을 더 포함할 수 있다. 상기 전자전달막은 다공성 전자전달층의 기공을 채우는 페로브스카이트 화합물 막과 제1 전극층이 직접 접촉하는 것을 방지하는 역할을 함과 동시에 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다. 상기 전자전달막은 에너지 밴드 다이어그램 상, 다공성 전자전달층에서 전자전달막을 통해 제1 전극층으로 전자가 자발적으로 이동 가능한 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전자전달막은 금속산화물 박막일 수 있으며, 상기 금속산화물 박막의 금속산화물은 다공성 전자전달층의 금속산화물과 동일하거나 상이한 물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속산화물 박막은 Ti 산화물, Zn 산화물, In 산화물, Sn 산화물, W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Ba 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물, Ga 산화물, In 산화물, SrTi 산화물, 이들의 혼합물 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속산화물을 포함할 수 있다. 상기 전자전달막은 10 nm 이상의 두께를 가질 수 있고, 구체적으로 10 내지 100 nm, 또는 50 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [192]
- [193] 상술한 바와 같이, 페로브스카이트 화합물 막은 광흡수층으로서 다공성 전자전달층의 기공을 채우며 다공성 전자전달층의 표면을 덮는 형태를 가짐으로써, 정공전달층의 정공전달 물질은 다공성 전자전달층과 직접적으로

접하지 않고, 페로브스카이트 화합물 막을 통해 다공성 전자전달층의 전자전달체와 접하게 되는 구조를 가질 수 있다.

- [194] 상기 정공전달층은 정공전달 물질로 유기 정공전달 물질, 구체적으로 단분자 또는 고분자 유기 정공전달 물질(정공전도성 유기물)을 포함할 수 있다. 상기 유기 정공전달 물질은 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 유기 정공전달 물질이면 특별히 제한되지 않는다.
- [195] 예를 들어, 상기 유기 정공전달 물질은 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), 아연 프탈로시아닌(ZnPC, zinc phthalocyanine), 구리 프탈로시아닌(CuPC, copper phthalocyanine), 산화티타늄 프탈로시아닌(TiOPC, titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), $F_{16}CuPC$ (copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine), SubPc(boron subphthalocyanine chloride) 및 Ru 535(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [196] 광흡수체인 페로브스카이트 화합물과 에너지 매칭 측면에서, 상기 정공전달층은 정공전달 물질로서 고분자 유기 정공전달 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 태양전지의 안정적인 구동 뿐만 아니라, 태양전지의 발전 효율도 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 유기 정공전달 물질은 폴리티오펜계, 폴리파라페닐렌비닐렌계, 폴리카바졸계 및 폴리트리페닐아민계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고분자 유기 정공전달 물질은 폴리티오펜계 및 폴리트리페닐아민계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 고분자 유기 정공전달 물질은 폴리트리페닐아민계일 수 있다.
- [197] 예를 들어, 고분자 유기 정공전달 물질은 P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2"-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octylthiophene)), POT(poly(octylthiophene)), P3DT(poly(3-decylthiophene)), P3DDT(poly(3-dodecylthiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)), 폴리아닐린(polyaniline), Spiro-MeOTAD([2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene]), PCPDTBT(poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[

2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]],
 Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)),
 PFDTBT(poly[2,7-(9-(2'-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]),
 PFO-DBT(poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]),
 PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]),
 PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]),
 PCDTBT(poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]),
 PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine)), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)),
 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT-PSS
 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)), PTAA(poly(triarylamine)), 폴리(4-부틸페닐-디페닐-아민)(poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine)) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자를 들 수 있다.

- [198] 상기 정공전달층의 두께는 페로브스카이트 화합물 막이 제2 전극층과 직접 닿지 않으며 페로브스카이트 화합물 막을 모두 덮을 수 있는 두께라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 정공전달층은 5 내지 500 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [199] 상기 정공전달층은 통상의 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 무기 반도체 기반 태양전지에서 유기물 기반 홀 전도층의 전도도 향상과 같은 특성 향상을 위해 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 정공전달층은 3차 부틸 피리딘(TBP, tertiary butyl pyridine), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 및 트리스(2-(1H-피라졸-1-일)피리딘)코발트(III)(tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 또한, 상기 첨가제는 유기 정공전달 물질 1g 당 0.05 내지 100 mg의 양으로 첨가될 수 있다.

[200]

[201] 유기 기반 태양전지

[202] 또한, 상기 태양전지가 유기 기반 태양전지인 경우, 상기 태양전지는 제1

전극층; 전자전달형 유기물을 포함하는 전자전달층; 상술한 바와 같은 페로브스카이트 화합물 막; 정공전달형인 유기물을 포함하는 정공전달층; 및 제2 전극층을 포함할 수 있다.

[203] 상기 정공전달층은 상기 무/유기 기반 태양전지의 정공전달층에서 설명한 바와 동일한 조성을 가질 수 있다.

[204] 상기 정공전달층은 페로브스카이트 화합물 막이 제2 전극층과 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있는 두께라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 정공전달층은 1 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있다.

[205]

[206] 상기 전자전달형 유기물을 포함하는 전자전달층은 단분자 또는 고분자 유기 전자전달 물질(전자전도성 유기물)을 포함할 수 있다. 유기 전자전달 물질은 유기물로 p-n 접합을 형성하여 광을 흡수하는 유기 태양전지에 통상적으로 사용되는 전자전도성 유기물이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 유기 전자전달 물질은 풀러렌(C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{82} 또는 C_{95}), PCBM([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester), C_{71} -PCBM, C_{84} -PCBM 및 PC₇₀BM([6,6]-phenyl- C_{70} -butyric acid methyl ester) 등 풀러렌(fullerene) 유도체; PBI(polybenzimidazole); PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole); F4-TCNQ(tetrafluorotetracyanoquinodimethane); 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[207] 상기 전자전달층은 제1 전극층과 페로브스카이트 화합물 막 간의 접촉을 방지할 수 있고, 안정적인 전자의 전달이 가능한 두께라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 전자전달층은 1 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있다.

[208]

[209] 상기 제1 전극층은 다공성 전자전달층 또는 전자전달형 유기물을 포함하는 전자전달층과 오믹(ohmic) 접합되는 전도성 전극일 수 있으며, 광투과 측면에서는 투명 전도성 전극일 수도 있다.

[210] 상기 제1 전극층은 태양전지에서 광이 수광되는 측에 구비되는 전극인 전면 전극에 해당할 수 있으며, 통상의 유기 태양전지, 염료 감응형 태양전지 또는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지 분야에서 사용되는 전면 전극 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 제1 전극층은 불소 함유 산화주석(FTO; fluorine doped tin oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; indium doped tin oxide), ZnO, 카본나노튜브(CNT), 그래핀(graphene)과 같은 무기계 전도성 전극일 수 있으며, PEDOT-PSS와 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다. 상기 제1 전극층이 유기계 전도성 전극일 경우, 플렉서블 태양전지나 투명 태양전지의 용도로 활용하기에 적합하다.

[211] 상기 제2 전극층은 제1 전극층의 대전극으로, 태양전지 분야에서 통상적으로 사용되는 후면 전극이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 제2 전극층은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함할 수

있다.

[212] 상기 제1 전극층 및 제2 전극층의 두께는 통상의 유기 태양전지, 염료 감응형 태양전지 또는 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 전면 전극 및 후면 전극에 사용할 수 있는 통상적인 두께라면 특별히 제한되지 않는다.

[213]

[214] 상기 태양전지는 제1 전극층의 하부에 기판을 더 포함할 수 있다. 상기 기판은 제1 전극층 내지 제2 전극층을 지지하는 지지체의 역할을 수행할 수 있으며, 통상의 태양전지에서 전면 전극 상에 위치할 수 있는 기판이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 기판은 광이 투과되는 투명 기판일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기판은 유리 기판을 포함하는 딱딱한(rigid) 기판; 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르술폰(PES) 등을 포함하는 유연한(flexible) 기판일 수 있다.

[215]

[216] 또한 본 발명은, 상술한 바와 같은 태양전지를 단위 셀로 하여, 둘 이상의 셀이 배열되고 서로 전기적으로 연결된 태양전지 모듈을 포함한다. 상기 태양전지 모듈은 태양전지 분야에서 통상적으로 사용하는 셀의 배열 및 구조를 가질 수 있으며, 태양광을 집광하는 통상의 집광수단, 태양광의 경로를 가이드 하는 통상의 광블록을 더 포함할 수 있다.

[217] 본 발명은 상술한 바와 같은 태양전지에 의해 전력이 공급되는 장치를 제공한다.

[218] 본 발명은 상술한 바와 같은 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 발광 소자를 제공한다. 상기 발광 소자는 통상의 알려진 구조를 가질 수 있으며, 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 발광층 또는 발광층의 구성요소로 포함할 수 있다.

[219] 본 발명은 상술한 바와 같은 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 트랜지스터 소자를 제공한다. 상기 트랜지스터 소자는 통상의 알려진 구조를 가질 수 있으며, 상술한 페로브스카이트 화합물 막을 반도체층 또는 반도체층의 구성요소로 포함할 수 있다.

[220]

[221] 이하, 하기 실시예에 의하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[222]

[223] [실시예]

[224] 제조예 1. 금속할로겐화물-함유 전구물질의 제조

- [225] 시그마 알드리치사(SIGMA-ALDRICH Co.)에서 구입한 PbI_2 분말(lead iodide, 99 %) 0.5993 g과 PbBr_2 분말 0.0119275 g(PbI_2 대비 2.5 mol%)을, 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 0.8 ml과 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 0.2 ml를 혼합한 용액에 녹여 금속할로젠화물 전구물질 용액을 제조하였다. 이후 상기 금속할로젠화물 전구물질 용액을 90 °C에서 2 시간 동안 교반하여 약 1.3 M의 ($\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2$)-DMSO 콤플렉스 용액을 제조하였다.
- [226]
- [227] **제조예 2. 유기할로젠화물의 용액의 제조**
- [228] 포름아미디늄 아이오다이드(formamidinium iodide, FAI) 80 mg, 메틸암모늄브로마이드(MABr) 10 mg, 및 메틸암모늄클로라이드(MACl) 10 mg을 2-프로판올 1 ml에 녹여 상온에서 10 분 동안 교반하여 유기할로젠화물의 용액을 제조하였다.
- [229]
- [230] **제조예 3. 요오드 이온이 첨가된 혼합 용액의 제조**
- [231] 요오드(I_2)를 2-프로판올에 1 mM로 녹여 80 °C에서 30 시간 동안 교반하여 I^- 및 I_3^- 로 이온화된 요오드화물(iodide) 용액을 제조하였다. 이후 상기 제조예 2의 유기할로젠화물 용액 1 ml에 이온화된 요오드화물 용액 50 μl 를 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다.
- [232]
- [233] **제조예 4. 요오드 이온이 첨가된 혼합 용액의 제조**
- [234] 요오드(I_2)를 2-프로판올에 1 mM로 상온에서 녹여 10분 교반하여 요오드화물(iodide) 용액을 제조하였다. 이후 상기 제조예 2의 유기할로젠화물 용액 1 ml에 이온화된 요오드화물 용액 50 μl 를 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다.
- [235]
- [236] **실험예 1.**
- [237] 제조예 3 및 4에서 제조한 요오드화물 용액의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과는 도 1에 나타냈다.
- [238]
- [239] 도 1에서 보는 바와 같이, 제조예 4의 요오드화물 용액은 교반 온도가 10분으로 짧고 상온에서 교반하여 대다수의 요오드 이온이 I^- 상태로 존재하였다. 그러나, 제조예 3의 요오드화물 용액은 고온에서 장시간 반응시켜 제조한 결과, 대다수의 요오드 이온이 삼중 요오드 이온인 I_3^- 형태로 존재하였다.
- [240]
- [241] **제조예 5. 브롬 이온이 첨가된 혼합 용액의 제조**
- [242] 요오드(I_2) 대신 브롬(Br_2)을 사용하여 브롬화물(bromide) 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 혼합 용액을 제조하였다.

[243]

[244] 실시예 1. 태양전지의 제조

[245] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO, F-doped SnO_2 , $8 \Omega/\text{cm}^2$, Pilkington사 제품)을 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 크기로 절단한 후, 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거함으로써 제1 전극층을 제조하였다. 상기 제1 전극층 위에 50 nm 두께의 TiO_2 박막을 분무 열분해법으로 형성하였다.

[246] 구체적으로, 상기 분무 열분해는 TAA(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate))와 에탄올(EtOH)의 혼합 용액(1:10 부피비)을 이용하였으며, 450°C 로 유지된 핫플레이트 위에 올려진 제1 전극층 위에 140 mL 의 TAA와 에탄올의 혼합 용액을 분무하여 사용하였다.

[247] 평균 입자 50 nm 의 TiO_2 분말(TiO_2 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxo complex 수용액을 250°C 에서 12 시간 동안 수열처리하여 제조)에 TiO_2 분말 1 g 당 5 mL 의 에틸 셀룰로오스 용액을 첨가하였다. 상기 에틸 셀룰로오스 용액은 에틸 알콜에 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량%의 농도로 용해된 용액을 사용하였다. 이후 테르피놀(terpinol)을 TiO_2 1 g 당 5 g 의 양으로 첨가하고 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO_2 분말 페이스트를 제조하였다.

[248] 상기 TiO_2 분말 페이스트를 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol, 2-ME)에 1:5 중량비로 분산시킨 TiO_2 분말 분산액을 제조하였다. 제1 전극층의 TiO_2 박막 위에 상기 TiO_2 분말 분산액을 $1,500 \text{ rpm}$ 으로 50 초 동안 스핀 코팅하고, 500°C 에서 60 분 동안 열처리하여 두께가 200 nm 인 다공성 전자전달층을 형성하였다.

[249] 상기 다공성 전달전달층 상에 제조예 1의 $(\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2)$ -DMSO 콤플렉스 용액을 500 rpm 으로 5 초, 및 $3,000 \text{ rpm}$ 으로 30 초 동안 스핀 코팅하여 제1 막을 형성하고, 상기 제1 막 상에 제조예 3의 혼합 용액을 $5,000 \text{ rpm}$ 으로 30 초 동안 스핀코팅 하였다. 이후 150°C 핫플레이트에서 30 분 동안 열처리하고 100°C 핫플레이트에서 30분 동안 열처리하였다. 상기 기판을 상온에서 냉각한 후 2-프로판올 용액을 이용하여 씻고, 다시 100°C 핫플레이트에서 30 분 동안 열처리하여 500 nm 두께의 $(\text{HC}(\text{NH}_2)_2)_m(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-m}\text{PbI}_{3-p}\text{Br}_p$ ($m=0\sim 0.2$, $p=0.05$)의 페로브스카이트 화합물 막을 형성하였다. 페로브스카이트 화합물 막 제조시 주변 환경은 25°C 의 온도 및 20 %의 상대습도를 유지하였다.

[250] 상기 페로브스카이트 화합물 막 상에 PTAA(poly(triarylamine), EM index, $M_w = 17,500 \text{ g/mol}$)가 용해된 톨루엔 용액($10 \text{ mg}(\text{PTAA}) / 1 \text{ mL}(\text{톨루엔})$)을 $3,000 \text{ rpm}$ 으로 30 초 동안 스핀코팅하여 정공전달층을 형성하였다.

[251] 이후, 정공전달층 상에 고진공($5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 금(Au)을 진공 증착하여 두께가 70 nm 의 Au 전극(제2 전극층)을 형성하여 태양전지를 제조하였다.

[252] 상기 페로브스카이트 화합물 막의 평균 결정립 입경 및 RMS 표면 거칠기를

하기와 같은 방법으로 측정하였다. 상기 페로브스카이트 화합물 막의 평균 결정립 입경은 약 $2\ \mu\text{m}$, 상기 막의 RMS 표면 거칠기는 약 $4\ \text{nm}$ 로 나타났다.

[253]

[254] 평균 결정립 입경

[255] 평균 결정립의 입경은 주사전자현미경(SEM)으로 페로브스카이트 화합물 막의 표면을 관찰하여 평균 입경 값을 구하였다.

[256]

[257] RMS 표면 거칠기

[258] 상기 RMS 표면 거칠기는 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하여 측정된 RMS 표면 거칠기이며, $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ (가로×세로)의 면적에 대한 RMS 표면 거칠기이다.

[259]

[260] 실시예 2

[261] 제조예 3의 혼합 용액 대신 제조예 5의 혼합 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트 화합물 막을 제조하였다.

[262] 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 평균 결정립 입경은 약 $2\ \mu\text{m}$, 상기 막의 RMS 표면 거칠기는 약 $4\ \text{nm}$ 로 나타났다.

[263]

[264] 비교예 1

[265] 페로브스카이트 화합물 막의 형성 단계에서 제조예 3의 혼합 용액이 아닌 제조예 2의 유기할로겐화물의 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 태양전지를 제조하였다. 이때, 페로브스카이트 화합물 막의 두께는 $500\ \text{nm}$, 상기 막의 평균 결정립 입경은 약 $2\ \mu\text{m}$, 상기 막의 RMS 표면 거칠기는 $4\ \text{nm}$ 로 나타났다.

[266]

[267] 비교예 2

[268] 페로브스카이트 화합물 막의 형성 단계에서 제조예 3의 혼합 용액이 아닌 제조예 4의 유기할로겐화물의 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 태양전지를 제조하였다. 이때, 페로브스카이트 화합물 막의 두께는 $500\ \text{nm}$, 상기 막의 평균 결정립 입경은 약 $2\ \mu\text{m}$, 상기 막의 RMS 표면 거칠기는 $4\ \text{nm}$ 로 나타났다.

[269]

[270] 실험예 2. 태양전지의 발전 효율 측정

[271] 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2의 태양전지를 대상으로 전류밀도(current density), 전압(Voc), 충전율(fill factor, FF) 및 발전 효율을 측정하였으며, 측정 결과는 표 1에 기재하였다.

[272] 구체적으로, 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와

소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였다. 또한, 발전 효율 측정은 100 mW/cm^2 , AM1.5광 조건 하에서 0.096 cm^2 의 활성 면적을 갖는 광학 마스크를 씌워 측정하였다.

[273]

[274] [표1]

	전류밀도(mA/cm^2)	전압(V)	FF (%)	발전 효율 (%)
실시예 1	25.0	1.11	81.0	22.5
실시예 2	24.8	1.13	81.8	22.9
비교예 1	23.8	1.06	79.5	20.2
비교예 2	24.0	1.04	78.1	19.5

[275]

[276] 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 및 2의 태양전지는 22 % 이상의 현재까지 높은 발전 효율을 가졌다. 이는 고온에서 장시간 이온화하여 제조된 삼중 할로젠 이온을 추가로 첨가한 유기 할로젠화물의 혼합 용액을 사용한 태양전지가, 그렇지 않은 경우에 비해 음이온 결합 농도가 감소하여 높은 전압과 FF값을 보여 22% 이상의 고효율 페로브스카이트 태양전지 제조가 가능함을 의미한다.

[277]

[278] 제조예 6. 페로브스카이트 화합물의 용액 제조

[279] $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3)_{0.95}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)_{0.05}$ 의 조성을 만족하도록, 디메틸포름아마이드(DMF; dimethylformamide)와 디메틸설폭사이드(DMSO; dimethyl sulfoxide) 혼합 용액(부피비 = 4:1)에 메틸암모늄 아요다이드(methylammonium iodide; MAI, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), 포름아미디니움 아요다이드(formamidinium iodide; FAI, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$), 메틸암모늄 브로마이드(methylammonium bromide; MABr, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$), 포름아미디니움 브로마이드(formamidinium bromide, FABr, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Br}$), PbI_2 및 PbBr_2 를 혼합 용해시켜 페로브스카이트 화합물의 용액을 제조하였다.

[280]

[281] 제조예 7. 할로젠화 이온이 첨가된 페로브스카이트 화합물의 용액 제조

[282] 요오드(I_2)를 DMF에 1 mM로 녹여 80 °C에서 30 시간 동안 교반하여 I^- 및 I_3^- 로 이온화된 요오드화물(iodide) 용액을 제조하였다. 이후 상기 제조예 6의 페로브스카이트 화합물 용액 1 mL에 이온화된 요오드화물 용액 50 μL 를 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다.

[283]

[284] 제조예 8. 할로젠화 이온이 첨가된 페로브스카이트 화합물의 용액 제조

[285] 브롬(Br_2)를 DMF에 1 mM로 녹여 80 °C에서 30 시간 동안 교반하여 Br^- 및 Br_3^- 로 이온화된 브롬화물(bromide) 용액을 제조하였다. 이후 상기 제조예 6의

페로브스카이트 화합물 용액 1 ml에 이온화된 요오드화물 용액 50 μ l를 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다.

[286]

[287] 실시예 3

[288] 다공성 전달전달층 상에 제조예 7의 혼합 용액을 회전 중심에 주입하고, 1500 rpm으로 60 초 및 5000 rpm으로 50 초 동안 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 시간이 50초가 된 시점에 스핀 중인 다공성 전자전달층의 회전 중심에 톨루엔 1 ml를 주입한 후, 60초 동안 스핀 코팅을 추가 진행하였다. 150 °C 및 상압 조건에서 10분 동안 어닐링을 수행하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다. 페로브스카이트 화합물 막 및 태양전지 제조시, 주변 환경은 25 °C 및 25 %의 상대습도를 유지하였다.

[289]

[290] 실시예 4

[291] 제조예 8의 혼합 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[292]

[293] 비교예 3

[294] 제조예 6의 페로브스카이트 화합물의 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[295]

[296] 실험예 3

[297] 실시예 3 및 4, 비교예 3의 태양전지를 대상으로, 실험예 2와 동일한 방법으로 전류밀도(current density), 전압(Voc), 충전율(fill factor, FF) 및 발전 효율을 측정하였으며, 측정 결과는 표 2에 기재하였다.

[298] [표2]

	전류밀도(mA/cm ²)	전압(V)	FF (%)	발전 효율 (%)
실시예 3	24.8	1.10	81.2	22.1
실시예 4	24.7	1.12	81.5	22.5
비교예 3	24.2	1.05	78.2	19.9

[299]

[300] 표 2에서 보는 바와 같이, 단일 용매 코팅 방법에서도, 실시예 3 및 4의 이온화된 할로젠 용액을 첨가하여 제조한 태양전지가 이온화된 할로젠 용액을 첨가하지 않음 제조한 비교예 2의 태양전지에 비해 현저히 우수한 효율 향상을 보였다.

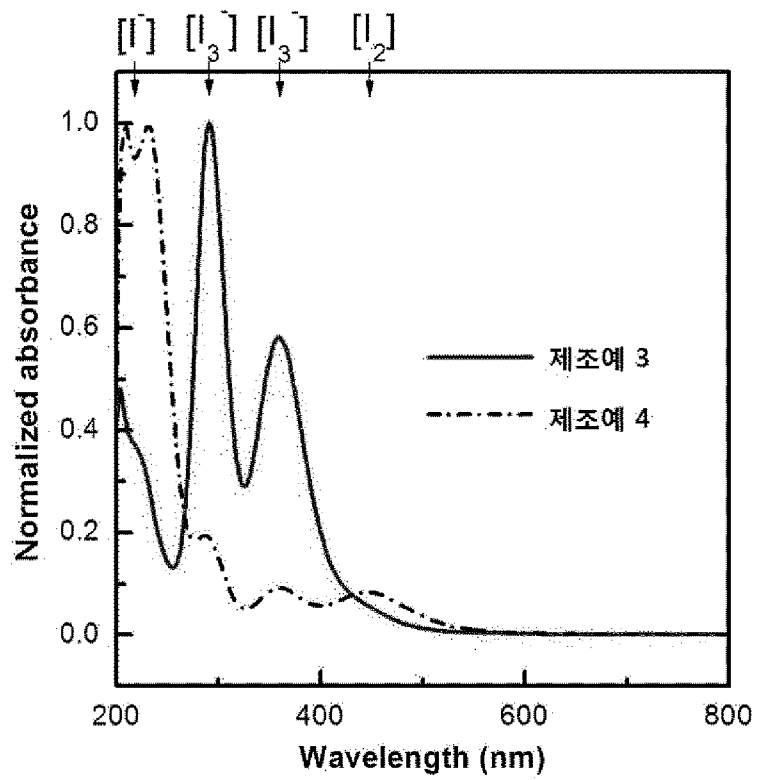
[301]

청구범위

- [청구항 1] 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하는 단계, 또는
기재층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하고, 유기할로젠화물이 용해된 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 제1 막의 표면을 유기할로젠화물이 용해된 용액에 함침시키는 단계를 포함하고,
상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액 및 유기할로젠화물이 용해된 용액이 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액인, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 막 표면에의 코팅, 건조 및 열처리가
(I) 상기 제1 막의 표면에, 유기할로젠화물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 코팅 및 건조하여 제2 막을 형성함으로써 적층막을 제조하는 단계; 및
(II) 상기 적층막을 열처리하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속할로젠화물-함유 전구물질이
금속할로젠화물; 및
비공유 전자쌍을 포함하는 산소, 질소 또는 이들의 혼합물을 포함하는 이종분자(guest molecule)가 비공유 결합된 화합물인, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제조방법이
(i) 기재층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액에 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액을 코팅하여 코팅막을 형성하는 단계; 및
(ii) 상기 코팅막을 비용매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 혼합 용액이 유기할로젠화물 또는 페로브스카이트 화합물 1 mol에 대하여 0.01 내지 1.0 mmol의 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 포함하는, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 할로젠 이온이 요오드 음이온(iodide ion, I⁻), 삼중 요오드 음이온(triiodide ion, I₃⁻), 브롬 음이온(bromide ion, Br⁻) 및 삼중 브롬 음이온

- (tribromide ion, Br_3^-)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상기 할로젠 분자가 브롬(Br_2) 및 요오드(I_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되고, 5 내지 800 nm의 두께 및 1 내지 10 μm 의 평균 결정립 입경을 갖는, 페로브스카이트 화합물 막.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 페로브스카이트 화합물 막은 RMS(root mean square) 표면 거칠기가 4.0 nm 이하인, 페로브스카이트 화합물 막.
- [청구항 9] (1) 제1 전극층 상에 전자전달층을 형성하는 단계;
 (2-1) 상기 전자전달층 상에 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 코팅하여 페로브스카이트 화합물 막을 얻는 단계, 또는 (2-2) 상기 전자전달층 상에 금속할로젠화물-함유 전구물질을 포함하는 제1 막을 형성하고, 유기할로젠화물이 용해된 용액을 상기 제1 막의 표면에 코팅하고 건조한 후 열처리하거나, 제1 막의 표면을 유기할로젠화물이 용해된 용액에 함침시켜 페로브스카이트 화합물 막을 얻는 단계;
 (3) 상기 페로브스카이트 화합물 막 상에 정공전달층을 형성하는 단계; 및
 (4) 상기 정공전달층 상에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액 및 유기할로젠화물이 용해된 용액이 할로젠 이온 또는 할로젠 분자를 추가한 혼합 용액인, 태양전지의 제조방법.
- [청구항 10] 제1 전극층, 전자전달층, 제7항의 페로브스카이트 화합물 막, 정공전달층, 및 제2 전극층이 순차로 적층된 구조를 포함하는, 태양전지.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/42; H01L 31/0216; H01L 51/46; H01L 31/04; H01L 51/44; H01L 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: perovskite compound, metal halide containing precursor, organic halide, halide ion, halide molecule, solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0085720 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 18 July 2016 See paragraphs [0207], [0264]; claims 1, 7-8, 10, 14, 20-21, 24, 32, 38.	1-10
Y	KR 10-2014-0091489 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 21 July 2014 See paragraphs [0082], [0145]; claims 1, 3.	1-10
Y	JP 2015-517736 A (ISIS INNOVATION LIMITED) 22 June 2015 See claim 28.	1-10
A	KR 10-1544317 B1 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 13 August 2015 See claims 1, 3-4.	1-10
A	JP 2016-119468 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 30 June 2016 See abstract; claim 1.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 NOVEMBER 2017 (02.11.2017)

Date of mailing of the international search report

03 NOVEMBER 2017 (03.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0085720 A	18/07/2016	KR 10-1755333 B1	10/07/2017
KR 10-2014-0091489 A	21/07/2014	KR 10-1461634 B1	21/11/2014
		US 2015-0349282 A1	03/12/2015
		US 9252374 B2	02/02/2016
		WO 2014-109610 A1	17/07/2014
JP 2015-517736 A	22/06/2015	AU 2013-261254 A1	27/11/2014
		AU 2013-261254 B2	21/04/2016
		AU 2016-201773 A1	14/04/2016
		CN 104662625 A	27/05/2015
		DK 2850626 T3	09/05/2016
		EP 2850626 A1	25/03/2015
		EP 2850626 B1	24/02/2016
		EP 3024005 A1	25/05/2016
		ES 2565673 T3	06/04/2016
		JP 6182597 B2	16/08/2017
		KR 10-2015-0011002 A	29/01/2015
		KR 10-2017-0060184 A	31/05/2017
		US 2015-0136232 A1	21/05/2015
		WO 2013-171517 A1	21/11/2013
KR 10-1544317 B1	13/08/2015	NONE	
JP 2016-119468 A	30/06/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/42(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/42; H01L 31/0216; H01L 51/46; H01L 31/04; H01L 51/44; H01L 51/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트 화합물, 금속할로겐화물-함유 전구 물질, 유기할로겐화물, 할로겐 이온, 할로겐 분자, 태양전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0085720 A (한국화학연구원) 2016.07.18 단락 [0207], [0264]; 청구항 1, 7-8, 10, 14, 20-21, 24, 32, 38 참조.	1-10
Y	KR 10-2014-0091489 A (한국화학연구원) 2014.07.21 단락 [0082], [0145]; 청구항 1, 3 참조.	1-10
Y	JP 2015-517736 A (ISIS INNOVATION LIMITED) 2015.06.22 청구항 28 참조.	1-10
A	KR 10-1544317 B1 (서울대학교산학협력단) 2015.08.13 청구항 1, 3-4 참조.	1-10
A	JP 2016-119468 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 2016.06.30 요약; 청구항 1 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 11월 02일 (02.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 03일 (03.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



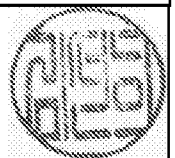
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0085720 A	2016/07/18	KR 10-1755333 B1	2017/07/10
KR 10-2014-0091489 A	2014/07/21	KR 10-1461634 B1	2014/11/21
		US 2015-0349282 A1	2015/12/03
		US 9252374 B2	2016/02/02
		WO 2014-109610 A1	2014/07/17
JP 2015-517736 A	2015/06/22	AU 2013-261254 A1	2014/11/27
		AU 2013-261254 B2	2016/04/21
		AU 2016-201773 A1	2016/04/14
		CN 104662625 A	2015/05/27
		DK 2850626 T3	2016/05/09
		EP 2850626 A1	2015/03/25
		EP 2850626 B1	2016/02/24
		EP 3024005 A1	2016/05/25
		ES 2565673 T3	2016/04/06
		JP 6182597 B2	2017/08/16
		KR 10-2015-0011002 A	2015/01/29
		KR 10-2017-0060184 A	2017/05/31
		US 2015-0136232 A1	2015/05/21
		WO 2013-171517 A1	2013/11/21
KR 10-1544317 B1	2015/08/13	없음	
JP 2016-119468 A	2016/06/30	없음	