

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 9월 7일 (07.09.2023)



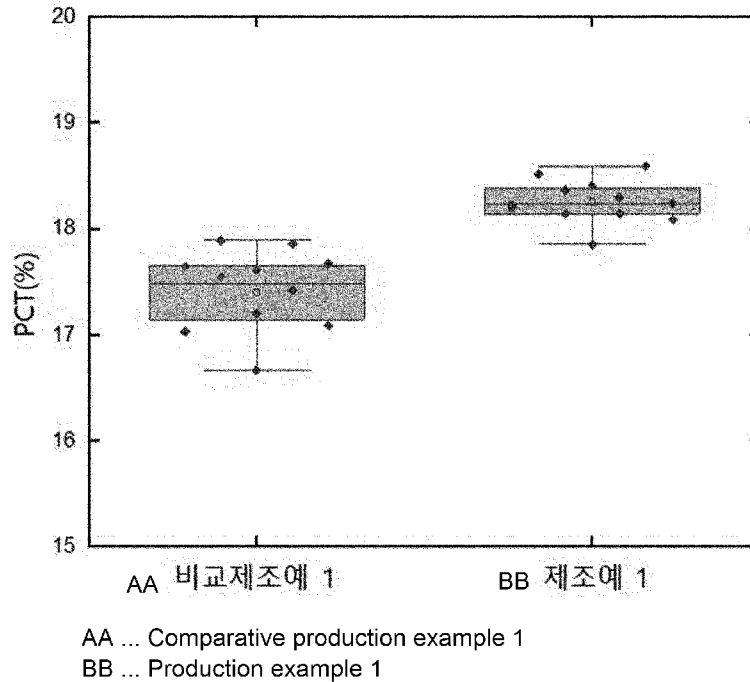
(10) 국제공개번호
WO 2023/167441 A1

- (51) 국제특허분류:
C01D 17/00 (2006.01) *C01G 21/16* (2006.01)
C01B 7/09 (2006.01) *H01L 31/0328* (2006.01)
C01G 21/00 (2006.01) *C07F 1/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/001609
- (22) 국제출원일: 2023년 2월 3일 (03.02.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0026844 2022년 3월 2일 (02.03.2022) KR
- (71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 마경연 (MA, Kyung Yeon); 02133 서울특별시 중랑구 중랑천로 20, 2동 804호, Seoul (KR). 김송희 (KIM, Song Hee); 16944 경기도 용인시 수지구 광교중앙로295번길 9, 605호, Gyeonggi-do (KR). 신광수 (SHIN, Gwang Su); 15301 경기도 안산시 상록구 정재로10안길 14-12, 302호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 이룸리온 (ERUUM & LEEON INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06575 서울특별시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동), Seoul (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY CESIUM HALIDE, AND PEROVSKITE COMPOSITE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 고순도 세슘할라이드 제조방법 및 페로브스카이트 복합체



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing cesium halide, and more particularly, to: a novel method for producing cesium halide at high purity; and perovskite produced using same.

(57) 요약서: 본 발명은 세슘할라이드 제조방법에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 세슘할라이드를 고순도로 제조하는 새로운 제조방법, 이를 이용하여 제조한 페로브스카이트에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

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))

명세서

발명의 명칭: 고순도 세슘할라이드 제조방법 및 페로브스카이트 복합재

기술분야

- [1] 본 발명은 용해도 차를 이용하여 고순도로 정제된 세슘할라이드를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 제조한 페로브스카이트 복합재에 관한 것이다.

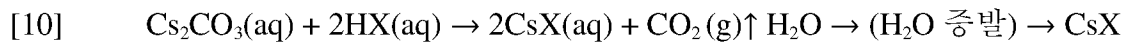
배경기술

- [2] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제를 해결하기 위해 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며, 청정한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [3] 이 중에서 태양 빛으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 여기서 태양전지란 태양 빛으로부터 광 에너지를 흡수하여 전자와 정공을 발생하는 광기전 효과를 이용하여 전류-전압을 생성하는 전지를 의미한다.
- [4] 현재 광에너지 변환효율이 20%가 넘는 n-p 다이오드형 실리콘(Si) 단결정 기반 태양전지의 제조가 가능하여 실제 태양광 발전에 사용되고 있으며, 이보다 더 변환효율이 우수한 갈륨아세나이드(GaAs)와 같은 화합물 반도체를 이용한 태양전지도 있다. 그러나 이러한 무기 반도체 기반의 태양전지는 고효율화를 위하여 매우 고순도로 정제한 소재가 필요하므로 원소재의 정제에 많은 에너지가 소비되고, 또한 원소재를 이용하여 단결정 혹은 박막화 하는 과정에 고가의 공정 장비가 요구되어 태양전지의 제조비용을 낮게 하는 데에는 한계가 있어 대규모적인 활용에 걸림돌이 되어왔다.
- [5] 이에 따라 태양전지를 저가로 제조하기 위해서는 태양전지에 핵심으로 사용되는 소재 혹은 제조 공정의 비용을 대폭 감소시킬 필요가 있으며, 무기 반도체 기반 태양전지의 대안으로 저가의 소재와 공정으로 제조가 가능한 페로브스카이트 태양전지에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [6] 페로브스카이트 구조의 일반적인 구조식은 ABX_3 구조이며 X 자리에는 음이온이 위치하며, A 자리에는 크기가 큰 양이온이 위치하고 B 자리에는 크기가 작은 양이온이 위치하는 구조를 지닌다.
- [7] 무기금속 할로젠화물계 소재로서, $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br$ 또는 I) 구조를 가지는 페로브스카이트는 스펙트럼이 대략 410 ~ 700nm로 넓고, 구성원소의 조절을 통해 모든 가시영역을 흡수하며 다양한 형광색을 나타낼 수 있는 장점을 갖는다. 그리고 무엇보다도 좁은 반치폭(대략 10~40nm)과 균일한 입자크기 분포(대략 4~15nm)를 통해 고순도의 형광색을 나타낼 수 있고, 형광효율(QY: Quantum Yield)이 최소 50%에서 최대 90%로 높으며, 특히 청색(B)과 녹색(G)의 스펙트럼 영역에서 우수한 형광특성을 보인다. 따라서, 레이저, 디스플레이, 태양전지,

광센서 등 다양한 광전자 소자로서 매우 유망하다.

- [8] CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 또는 I) 구조의 페로브스카이트 제조에 사용되는 Cs 및 X 전구체로서, CsX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 또는 I)가 사용되는데, 상기 CsX 는 하기 반응식 1과 같이 Cs_2CO_3 와 HX (할로젠화 수소, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)의 반응생성물인 세슘 할라이드(CsX)을 합성한 후, 반응용매 및 또 다른 반응생성물인 물(H_2O)를 제거하기 위해 고온 가열 공정을 수행하였는데, 이러한 고온 가열 공정은 CsX 대량 생산시 단가를 증가시키고, 수율을 감소시키는 문제가 있으며, 물을 끓여 증발 시 정제되지 않은 잔여 반응물(Cs_2CO_3 및 HX)이 남아있을 수 있고, 고온 가열 공정 조건에 따라 불순물이 섞여서 만족할만한 고순도의 CsX 를 수득하지 못하는 문제가 있었다.

- [9] [반응식 1]



- [11] 반응식 1의 X 는 Cl, Br 또는 I 이다.

- [12] 최근 태양전지, 디스플레이, 레이저, 센서 등 다양한 기술 분야에 페로브스카이트를 이용한 새로운 기술이 개발되고 있고, CsPbX_3 수요가 지속적으로 증가할 것으로 예상되며, CsPbX_3 제조에 사용되는 전구체인 CsX 의 제조단가를 낮추면서 고수율, 고순도로 CsX 를 합성하는 새로운 방안이 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 세슘할라이드(CsX) 제조시 고온 가열 공정을 수행하던 기존 공정을 수행하지 않으면서도, CsX 정제시 수율 감소가 없으면서 높은 순도로 CsX 를 정제하는 공정을 도입한 CsX 합성법, 이 방법으로 합성한 CsX 를 이용하여 제조한 페로브스카이트를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [14] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 세슘할라이드 합성방법에 관한 것으로서, Cs_2CO_3 수용액을 준비하는 1단계; 교반 하에서 상기 Cs_2CO_3 수용액에 할로젠화수소(HX) 수용액을 적가하여 반응을 수행하는 2단계; 세척용매에 2단계를 수행한 반응용액을 투입 및 세척하여 혼합액을 제조하는 3단계; 및 3단계의 혼합액을 필터링한 후, 건조하여 세슘할라이드 분말을 수득하는 4단계;를 포함하는 공정을 수행한다.
- [15] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 1단계의 Cs_2CO_3 수용액은 Cs_2CO_3 40 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계의 할로젠화수소(HX) 수용액 할로젠화수소 46 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있다.
- [17] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계의 적가는 Cs_2CO_3 수용액 및

- 할로젠화수소(HX) 수용액을 1 : 0.87 ~ 1 부피비가 되도록 수행할 수 있다.
- [18] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계의 반응은 온도 20 ~ 40°C에서 수행하여, 상기 교반은 500 ~ 1500 rpm 조건으로 수행할 수 있다.
- [19] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 3단계의 세척용매는 극성도 4 ~ 6, 쌍극자 모멘트(dipole moment) 1.60 ~ 4.00 (debye, D) 및 유전상수 13 ~ 37 일 수 있다.
- [20] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 3단계의 세척용매는 아세톤, 메탄올, 에틸 알코올(Ethyl alcohol), 아세토나이트릴(Acetonitrile), 테트라하이드로퓨란(THF), 피리딘(Pyridine), MEK(methyl ethyl ketone) 및 MIBK(methyl isobutyl ketone) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 3단계는 4 ~ 10°C 하에서 수행할 수 있다.
- [22] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 3단계의 상기 혼합액은 반응용액 및 세척용액을 1 : 5 부피비 이상, 바람직하게는 반응용액 및 세척용액을 1 : 5 ~ 20 부피비로 포함할 수 있다.
- [23] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 4단계에서 수득한 세슘할라이드 분말은 수율 83 ~ 99% 및 순도 97 ~ 99.9% 일 수 있다.
- [24]
- [25] 본 발명의 다른 목적은 앞서 설명한 방법으로 제조한 세슘할라이드를 이용한 페로브스카이트 복합재로서, 상기 페로브스카이트 복합재는 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 복합재일 수 있다.
- [26] [화학식 1]
- [27] $\text{Cs}_a\text{A}_{(3-a)}\text{MX}_b\text{X}'_{(3-b)}$
- [28] 화학식 1에서, A는 1가 양이온으로서, 아민, 암모늄, 1족 금속, 2족 금속, 및/또는 다른 양이온 또는 양이온-유사 화합물이며, 상기 M은 2가 양이온으로서, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Bi, Ge, Ti, Eu 및 Zr 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하고, X 및 X'독립적으로 Cl, Br 또는 I이며(단, X와 X'는 서로 상이한 할로젠 원소이다), a는 $0 < a \leq 1$ 의 정수이고, b는 $0 < a \leq 3$ 의 정수이다.
- [29]
- [30] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 상기 페로브스카이트 복합재를 광흡수층(또는 광활성층)으로 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 제공하는데 있다.
- [31] 본 발명은 국가연구개발사업의 지원을 받은 연구물이다.
- [32] [이 발명을 지원한 국가연구개발사업]
- [33] [과제고유번호]1415180454
- [34] [과제번호]20203040010320
- [35] [부처명]산업통상자원부
- [36] [과제관리(전문)기관명]한국에너지기술평가원
- [37] [연구사업명]신재생에너지핵심기술개발(R&D)
- [38] [연구과제명]발전량 증대를 위한 효율 26%급, 6인치 페로브스카이트/결정질

실리콘 탠덤 태양전지 셀 제작기술 개발

- [39] [기여율]1/1
 [40] [과제수행기관명]한화솔루션 주식회사
 [41] [연구기간]2020.10.01 ~ 2023.09.30

발명의 효과

- [42] 본 발명은 세습할라이드를 경제적인 방법으로 높은 수율과 고순도로 제조할 수 있으며, 이러한 본 발명의 세습할라이드를 이용하여 페로브스카이트 제조를 제조하고, 이를 광흡수층으로 적용함으로써, 성능이 향상된 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [43] 도 1은 제조에 1 및 비교제조에 1에서 제조한 페로브스카이트(CsPbBr_3) 태양전지의 에너지 변환효율(PCE, %)측정 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [45] 본 발명은 페로브스카이트 복합재 제조에 사용되는 세습할라이드(CsX , 여기서, X는 Cl, Br 또는 I이다)를 고수율 및 고순도로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [46] 상기 페로브스카이트 복합재는 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 복합재이다.
- [47] [화학식 1]
- [48] $\text{Cs}_a\text{A}_{(3-a)}\text{MX}_b\text{X}'_{(3-b)}$
- [49] 화학식 1에서, A는 1가 양이온으로서, 아민, 암모늄, 1족 금속, 2족 금속, 및/또는 다른 양이온 또는 양이온-유사 화합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 포름아미디늄(FA, formamidinium), 메틸암모늄(MA, methylammonium), FAMA, 또는 N(R)_4^+ (여기서, R은 동일하거나 또는 상이한 기일 수 있고, R은 탄소수 1 ~ 5의 직쇄형 알킬기, 탄소수 3 ~ 5의 분쇄형 알킬기, 페닐기, 알킬페닐기, 알콕시페닐기 또는 알킬할라이드)이다.
- [50] 그리고, 화학식 1의 상기 M은 2가 양이온으로서, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Bi, Ge, Ti, Eu 및 Zr 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하고, 바람직하게는 Cu, Sn 및 Pb 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하며, 더욱 바람직하게는 Pb일 수 있다.
- [51] 또한, 화학식 1의 X 및 X'독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, 단, X와 X'는 서로 상이한 할로젠 원소이다. 그리고, a는 $0 < a \leq 1$ 의 정수이고, b는 $0 < a \leq 3$ 의 정수이다.
- [52] 본 발명의 세습할라이드(CsX , 여기서, X는 Cl, Br 또는 I이다)는 Cs_2CO_3 수용액을 준비하는 1단계; 교반 하에서 상기 Cs_2CO_3 수용액에 할로젠화수소(HX) 수용액을 적가하여 반응을 수행하는 2단계; 세척용매에 2단계를 수행한 반응용액을 투입 및 세척하여 혼합액을 제조하는 3단계; 및 3단계의 혼합액을 필터링한 후, 건조하여 세습할라이드(CsX) 분말을 수득하는 4단계;를 포함하는

공정을 수행하여 세슘할라이드를 합성할 수 있다.

- [53] 1단계의 Cs_2CO_3 수용액은 Cs_2CO_3 40 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함하며, 바람직하게는 Cs_2CO_3 45 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을, 더욱 바람직하게는 Cs_2CO_3 48 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있다. 이때, Cs_2CO_3 수용액 내 Cs_2CO_3 의 함량이 40 중량% 미만이면 반응생성물인 CsX 양이 너무 적은 문제가 있을 수 있고, Cs_2CO_3 의 함량이 50 중량%를 초과하면 미반응 Cs_2CO_3 에 의해 수득되는 CsX 의 순도가 낮아지는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위로 포함하는 것이 좋다.
- [54] 다음으로, 2단계의 상기 HX 수용액(여기서, X 는 Cl , Br 또는 I 이다)은 HX (여기서, X 는 Cl , Br 또는 I 이다) 46 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 HX 46.5 ~ 49.0 중량% 및 잔량의 물을 바람직하게는 HX 47.0 ~ 48.0 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있다. 이때, HX 수용액 내 HX 의 함량이 46 중량% 미만이면 반응생성물인 CsX 양이 너무 적은 문제가 있을 수 있고, HX 의 함량이 50 중량%를 초과하면 미반응 HX 에 의해 수득되는 CsX 의 순도가 낮아지는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위로 포함하는 것이 좋다.
- [55] 그리고, 2단계의 적가 및 반응은 온도 20 ~ 40°C에서 수행하여, 온도 30 ~ 40°C에서 더욱 바람직하게는 온도 35 ~ 37°C에서 수행하는 것이 좋으며, 이때, 온도가 20°C 미만에서 수행하면, Cs_2CO_3 와 HX 간 반응 속도가 너무 느려서 2단계 공정이 너무 길어져서 CsX 양산성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 온도가 40°C를 초과하는 조건에서 수행하더라도 더 이상의 CsX 수율 증대가 없으므로 비경제적이므로, 상기 온도 조건에서 적가 및 반응을 수행하는 것이 좋다.
- [56] 또한, 2단계의 적가 및 반응은 500 ~ 1500 rpm의 교반 조건에서, 바람직하게는 700 ~ 1,000 rpm, 더욱 바람직하게는 700 ~ 800 rpm의 교반 조건에서 수행하는 것이 좋으며, 이때 교반 속도가 500 rpm 미만이면 Cs_2CO_3 와 HX 간 반응 속도가 너무 느려서 2단계 공정이 너무 길어져서 CsX 양산성이 떨어지는 문제가 있고, 반응 속도가 1500rpm을 초과하면 오히려 균일한 교반에 어려움이 있는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위 조건에서 교반을 수행하는 것이 좋다.
- [57] 그리고, 2단계의 반응은 상기 온도 및 교반 조건 하에서 40분 ~ 120분, 바람직하게는 40 ~ 90분 정도 수행하는 것이 적절하다.
- [58] 그리고, 2단계의 HX 수용액의 적가는 Cs_2CO_3 수용액 및 HX 수용액을 1 : 0.87 ~ 1.00 부피비로, 바람직하게는 1 : 0.87 ~ 0.95 부피비로, 더욱 바람직하게는 1 : 0.87 ~ 0.88 부피비로 혼합 및 반응되도록 수행하는 것이 좋으며, 상기 부피비를 벗어나는 경우, CsX 수율이 떨어질 수 있고, 잔류 미반응물에 의해 CsX 순도가 떨어질 수 있으므로 상기 부피비를 만족하는 범위로 이들을 혼합 및 반응시키는 것이 좋다.
- [59] 2단계 공정이 완료되면 Cs_2CO_3 와 HX 의 반응에 의해, CsX(aqueous) , CO_2 및 H_2O 의 반응생성물이 생성되며, CO_2 는 반응용액으로부터 기화되어 제거되며, 반응용액에는 CsX(aqueous) , H_2O 및 미반응 잔류물이 남게 된다.

- [60] 다음으로, 3단계는 반응용액 내 용해되어 있는 CsX를 고형화시켜 석출시키고, CsX로부터 미반응 잔류물을 분리, 제거하는 정제 공정으로서, 2단계를 수행한 반응용액을 4 ~ 10°C의, 바람직하게는 4 ~ 8°C의 세척용액에 투입한 후, 고형화된 CsX가 석출된다.
- [61] 또한, 3단계의 세척반응은 반응용액을 세척용액에 투입한 후, 800 ~ 1,500 rpm의 교반 조건에서, 바람직하게는 800 ~ 1,300 rpm, 더욱 바람직하게는 800 ~ 1,000 rpm의 교반 조건에서 수행하는 것이 좋으며, 이때 교반 속도가 800 rpm 미만이면 미반응 물질이 세척되는 속도가 너무 느려서 순도가 떨어지는 문제가 있고, 반응 속도가 1500rpm을 초과하면 오히려 균일한 교반에 어려움이 있는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위 조건에서 교반을 수행하는 것이 좋다.
- [62] 그리고, 3단계의 반응은 상기 온도 및 교반 조건 하에서 40분 ~ 120분, 바람직하게는 40 ~ 90분 정도 수행하는 것이 적절하다.
- [63] 3단계는 반응용액 내 반응생성물 및 미반응물과 세척용매의 극성도 차이에 의한 용해도를 이용하여 CsX를 석출시키는 공정으로서, 세척용매 내 낮은 용해도로 인해, CsX는 석출되고, 미반응 잔여물(Cs_2CO_3 , HX 등)은 용해도가 낮아서 세척용매에 용해된다.
- [64] 상기 세척용매는 물과 잘 섞이는 극성용매로서, 극성도 4 ~ 6, 쌍극자 모멘트(dipole moment) 1.6 ~ 4(debye, D) 및 유전상수 13 ~ 37를 만족하는 것이 좋으며, 바람직하게는 극성도 4.2 ~ 5.7, 쌍극자 모멘트 1.6 ~ 3.5(debye, D) 및 유전상수 13 ~ 28를, 더욱 바람직하게는 극성도 4.5 ~ 5.5, 쌍극자 모멘트 2.5 ~ 3(debye, D) 및 유전상수 18.0 ~ 22.0를 만족하는 것이 좋다. 상기 극성도, 쌍극자 모멘트 및/또는 유전상수를 만족하지 못하는 경우, CsX의 수율 및/또는 순도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [65] 상기 극성도, 쌍극자 모멘트 및 유전상수를 만족하는 세척용매를 제조하기 위한 용매의 바람직한 일례를 들면, 상기 세척용매는 아세톤, 메탄올, 에틸 알코올(Ethyl alcohol), 아세토나이트릴(Acetonitrile), 테트라하이드로퓨란(THF), 피리딘(Pyridine), MEK(methyl ethyl ketone) 및 MIBK(methyl isobutyl ketone) 중에서 선택된 용매를 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 아세톤, 메탄올 및 에틸 알코올 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [66] 그리고, 3단계의 세척용액과 반응용액의 혼합비는 반응용액 및 세척용액을 1 : 5 부피비 이상, 바람직하게는 반응용액 및 세척용액을 1 : 5 ~ 20 부피비로, 더욱 바람직하게는 1 : 8 ~ 15 부피비로, 더 더욱 바람직하게는 1 : 8 ~ 12 부피비 정도로 혼합할 수 있다.
- [67] 다음으로, 4단계는 3단계 공정에서 석출된 CsX를 혼합액으로부터 분리 및 수득하는 공정으로서, 당업계에서 사용하는 일반적인 방법으로 3단계의 혼합액을 필터링한 후, 필터링 잔여물을 건조하여 세슘할라이드(CsX) 분말을 수득할 수 있다.

- [68] 이렇게 제조된 CsX(여기서, X는 Cl, Br 또는 I이다)는 수율 83 ~ 99% 및 순도 97.0 ~ 99.9% 일 수 있으며, 바람직하게는 수율 85.0 ~ 99.0% 및 순도 98.0 ~ 99.9%, 더욱 바람직하게는 수율 86.0 ~ 99.0% 및 순도 99.0 ~ 99.9%, 더 더욱 바람직하게는 수율 90.0 ~ 99.0% 및 순도 99.0 ~ 99.9%일 수 있다.
- [69] 상기 방법으로 제조한 CsX를 이용하여, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 복합재를 합성함으로써, 기존 페로브스카이트 복합재 보다 경제성이 우수한 페로브스카이트 복합재를 제공할 수 있다.
- [70] 그리고, 상기 페로브스카이트 복합재는 태양전지, 디스플레이, 레이저, 센서 등 다양한 기술 분야에 사용할 수 있다.
- [71] 바람직한 일례를 들면, 상기 페로브스카이트 복합재는 태양전지의 광흡수층(또는 광활성층) 소재로 적용할 수 있으며, 이러한 페로브스카이트 태양전지는 편구조형 페로브스카이트 태양전지, 역구조형 페로브스카이트 태양전지, 텐덤형 페로브스카이트 태양전지 또는 텐덤형 실리콘/페로브스카이트 이중접합 태양전지일 수 있다.
- [72] 페로브스카이트 태양전지의 바람직한 일 구현예를 들면, 정공전달층(Hole transport layer, HTL, 또는 정공수송층), 페로브스카이트 광흡수층, 전자전달층(Electron transporting layer, ETL), 전도성 장벽층(Passivation layer) 및 소스 전극(Source electrode)이 차례대로 적층된 구조의 적층체를 포함하는 태양전지이다.
- [73] 또한, 본 발명의 태양전지가 역구조형 페로브스카이트 태양전지인 경우, 드레인 전극(drain electrode) 상부에 상기 적층체가 적층된 형태일 수 있다.
- [74] 또한, 상기 역구조 페로브스카이트 태양전지는 전도성 기판, 드레인 전극, 정공수송층, 광흡수층, 전자전달층 및 소스전극이 차례대로 적층된 형태가 1개의 세트를 구성하고, 상기 세트가 단층 또는 다수층으로 적층되어 형성될 수도 있다.
- [75] 또 다른 바람직한 일구현예를 들면, 본 발명의 태양전지가 텐덤형 실리콘/페로브스카이트 이중접합 태양전지인 경우, 드레인 전극(drain electrode), 실리콘 태양전지, 재결합층 및 상기 적층체가 차례대로 적층된 형태일 수 있다.
- [76] 본 발명의 페로브스카이트 태양전지를 구성하는 상기 적층체를 제조하는 방법을 통해 본 발명을 자세하게 설명하면, 상기 적층체는 정공수송층, 페로브스카이트 광흡수층을 포함하는 적층체의 페로브스카이트 광흡수층 상부에 전자전달층 형성용 코팅제를 코팅시켜 전자전달층을 형성시키는 1단계; 상기 전자전달층 상부에 증착 공정을 통해 패시베이션(passivation)층을 형성시키는 2단계; 및 상기 패시베이션층 상부에 소스 전극을 형성시키는 3단계;를 포함하는 공정을 수행하여 제조할 수 있다.
- [77] 상기 정공수송층(HTL)은 무기 및/또는 유기 정공전달물질을 포함할 수 있다. 상기 무기 정공전달물질은 니켈산화물(NiO_x), CuSCN , CuCrO_2 및 CuI 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [78] 상기 유기 정공전달물질은 카르바졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오렌 유도체, 하이드라존 유도체, 스티벤유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제 3 급 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리딘계 화합물, 포르피린계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 폴리티오펜 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체, 펜타센(pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6, 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin), ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), F16CuPC(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 N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II), 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-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), 폴리아닐린(Polyaniline), Spiro-MeOTAD([2,22',7,77'-tetakis (N,N-di-pmethoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, 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]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy), 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-benzot hiadiazole)-5,5'-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-pheny lene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole), PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), 2-PACz, 및/또는 MeO-2PACz을 포함할 수 있다.

- [79] 그리고, 상기 정공수송층의 형성 방법으로는 도포법, 및 진공 증착법 등을 들 수 있으며, 도포법으로는 그라비아 도포법, 바 도포법, 인쇄법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 딥법 및 다이 코팅법 등을 들 수 있다.
- [80] 다음으로, 상기 광흡수층은 앞서 설명한 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 복합재를 포함할 수 있다.
- [81] 다음으로, 상기 전자전달층 형성용 코팅제는 LiF 나노입자가 유기용매에 분산된 분산액으로서, 전체 중량 중 상기 LiF 나노입자 0.50 ~ 3.00 중량% 및 잔량의 유기용매를, 바람직하게는 상기 LiF 나노입자 0.58 ~ 2.88 중량% 및 잔량의 유기용매를, 더욱 바람직하게는 중 상기 LiF 나노입자 0.65 ~ 1.91 중량% 및 잔량의 유기용매를 포함한다.
- [82] 그리고, 상기 유기용매는 유전상수(dielectric constant)이 20 이하, 바람직하게는 유전상수 5 ~ 15인 용매를 사용할 수 있다. 이러한, 유기용매의 구체적인 예로는 이소프로필 알코올, 부틸 알코올, 에틸 알코올 및 에틸 아세테이트 등이 있으며, 이를 본 발명의 유기용매로 단독, 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 만일, 유전율이 20을 초과하는 용매를 사용하는 경우, LiF 나노입자와 극성용매간 인력이 증가하여 LiF 나노입자가 응집되는 문제(분산성 및 분산안정성 저하)가 있을 수 있으며, LiF 박막을 형성 과정에서 극성 용매에 광흡수층인 페로브스카이트 물질이 분해되는 문제가 있을 수 있다.
- [83] 상기 전자전달층 형성용 코팅제는 스핀 코팅(spin coating), 블레이드 코팅(blade coating), 바 코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray coating), 그라비아 코팅, 다이 코팅 등 일반적인 용액 코팅 방법으로 코팅을 수행할 수 있으며, 일구현예를 들면, 코팅 후 200°C 이하로 열처리 가공하여 두께 100 nm 이하, 바람직하게는 두께 1 ~ 40 nm, 더욱 바람직하게는 1 ~ 20 nm 두께의 초박막을 형성시킬 수도 있다.
- [84] 본 발명의 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 있어서, 상기 1단계의 적층체는 전도성 기판 상에 드레인 전극을 형성시킨 후, 상기 드레인 전극 상에 앞서 설명한 정공수송층, 페로브스카이트 광흡수층 및 전자전달층을 차례대로 형성시킬 수도 있다.
- [85] 이때, 상기 전도성 기판은 당업계에서 사용하는 일반적인 전도성 기판을 사용할 수 있으며, 일례를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르술폰, 방향족 폴리에스테르, 또는 폴리이미드 등의 소재로 제조된 투명 플라스틱 기판, 유리 기판, 석영 기판, 실리콘 기판 등을 사용할 수 있다.
- [86] 상기 드레인 전극은 전도성 금속, 전도성 금속의 합금, 금속산화물 및 전도성 고분자 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 소재로 제조할 수 있으며, 바람직한 일례를 들면, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide), ATO(Sb₂O₃ doped Tin Oxide), GTO(Gallium doped Tin Oxide), ZTO(tin doped zinc oxide), ZTO:Ga(gallium doped ZTO), IGZO(Indium gallium zinc oxide, IZO(Indium doped

- zinc oxide) 및/또는 AZO(Aluminum doped zinc oxide) 등을 포함할 수 있다.
- [87] 1단계에서 형성된 전자전달층은 두께가 100 nm 이하, 바람직하게는 1 ~ 40 nm, 더욱 바람직하게는 1 ~ 20 nm로 형성시키는 것이 좋으며, 이때, 전자전달층 두께가 100 nm를 초과하면 태양전지의 단락전류(Jsc) 및 개방전압(Voc)가 감소하는 문제가 있을 수 있으므로, 상기 범위 내의 두께로 형성시키는 것이 좋다.
- [88] 이렇게 형성된 코팅층, 즉 전자전달층의 표면은 거칠기가 매우 낮게 형성될 수 있으며, RMS(root mean square) 거칠기(roughness)가 25 nm 이하, 바람직하게는 17.0 ~ 25.0 nm, 더욱 바람직하게는 17.5 ~ 24.0 nm를 만족할 수 있다.
- [89] 다음으로, 본 발명의 페로브스카이트 태양전지 제조방법에 있어서, 상기 2단계는 전자전달층 상부에 증착 공정을 통해 패시베이션층(또는 전도성 장벽층)을 형성시키는 공정으로서, 상기 패시베이션층은 풀러렌(C₆₀), LiF, BCP(Bathocuproine), ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine doped Tin Oxide), ATO(Sb₂O₃ doped Tin Oxide), GTO(Gallium doped Tin Oxide), ZTO(tin doped zinc oxide), ZTO:Ga(gallium doped ZTO), IGZO(Indium gallium zinc oxide, IZO(Indium doped zinc oxide) 또는 AZO(Aluminum doped zinc oxide)가 증착된 투명 박막일 수 있다.
- [90] 이때, 상기 증착은 당업계에서 사용하는 일반적인 증착 공정으로 수행할 수 있으며, 바람직하게는 스퍼터링 공법을 사용하여 공정온도 100°C 이하에서 RF 전력(power) 100~300W, 공정 압력 1~3 mTorr, 아르곤(Ar) 유량(flow) 10~40 sccm 조건을 통해 증착 공정을 수행할 수 있다.
- [91] 그리고, 상기 패시베이션층의 표면은 RMS 거칠기가 30 nm 이하, 바람직하게는 17.5 ~ 27.0 nm, 더욱 바람직하게는 18.0 ~ 25.0 nm를 만족할 수 있다.
- [92] 그리고, 상기 패시베이션층은 면 저항 80 W/sq 이하, 바람직하게는 76 W/sq 이하, 더욱 바람직하게는 30.0 ~ 70W/sq 로 낮은 면 저항을 가질 수 있다.
- [93] 2단계에서 형성된 패시베이션층은 평균두께 50 ~ 110 nm, 바람직하게는 평균두께 55 ~ 105 nm, 더욱 바람직하게는 평균두께 60 ~ 100 nm일 수 있다. 이때, 전도성 장벽층의 평균두께가 50 nm 미만이면 두께가 너무 얇아서 전도성 장벽층 도입으로 인한 전극의 침투 및 이온이주(ion migration)를 방지 효과가 미비하거나 없을 수 있고, 면 저항이 증가하여 소자 성능이 감소하는 문제를 야기시킨다. 또한, 패시베이션층의 평균두께가 110 nm 를 초과하면 면 저항이 감소함으로 전하 이동이 원활해짐으로 소자 구동에 유리한 장점이 있으나, 공정 시간이 증가함에 따라 광흡수층 손상이 발생할 수 있고, 생산성이 감소하는 문제가 있을 수 있으며, 탠덤 소자의 경우, 빛의 수광 방향이 패시베이션층을 거쳐 페로브스카이트 광활성층에 도달하기 때문에 두꺼운 패시베이션층에 의해 불필요한 광전류 손실이 발생할 수 있으므로, 상기 범위의 평균두께를 가지도록 증착 공정을 수행하여 패시베이션층을 형성시키는 것이 좋다.
- [94] 에너지밴드갭이 크고 HOMO 에너지 준위가 매우 낮은 BCP (Bathocuproine)는

여기자가 전극과 재결합하여 소멸되는 현상을 억제하기 위하여 C60 전자수용체층과 전극사이에 삽입되는 화합물이다. 그리고, 상기 BCP 패시베이션층의 형성 방법으로는 도포법, 및 진공 증착법 등을 들 수 있으며, 도포법으로는 스핀 코팅법 등을 들 수 있다.

[95] 다음으로, 상기 3단계는 2단계에서 형성시킨 전도성 장벽층 상부에 소스 전극을 형성시키는 공정이며, 상기 소스 전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C 및 전도성 고분자 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 코팅 또는 증착시켜서 형성시킬 수 있다.

[96] 그리고, 태양전지 구성 중 상기 소스 전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C 및 전도성 고분자 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 코팅 또는 증착시켜서 형성시킬 수 있다.

[97] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[98] [실시예]

[99] 실시예 1 : CsBr의 합성

[100] Cs_2CO_3 50 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 Cs_2CO_3 수용액을 준비하였다. 이와는 별도로, 브롬화수소(HBr) 48 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 HBr 수용액을 준비하였다.

[101] 반응기에 Cs_2CO_3 수용액을 투입한 후, 35°C 하에서 800rpm으로 교반하면서, HBr 수용액을 적가시킨 후, 적가 완료 후 교반을 유지하면서 1시간 동안 반응을 수행하여, 반응생성물인 CsBr(aq)를 포함하는 반응용액을 제조하였다.

[102] 이때, HBr 수용액의 적가량은 Cs_2CO_3 수용액 및 HX 수용액을 1 : 0.87 부피비로 적가하였다.

[103] 다음으로, 반응 종료 후, 상기 반응용액의 10배 부피비의 세척용액인 아세톤(5 ~ 6°C)에 투입하였으며, 5 ~ 6°C가 유지되는 조건에서 세척용액에 반응 용액이 적하되면 반응용액이 세척용액과 섞이는 순간 용해도 상수의 급격한 변화로 인하여 CsBr이 석출되도록 하였다. 이때, 상기 아세톤은 극성도 5.1, 쌍극자 모멘트 2.72, 유전상수 20.7 였다.

[104] 다음으로, CsBr이 석출된 용액을 거름종이 및 깔데기 등과 같은 여과장치를 이용하여 필터링을 수행한 후, 필터링 잔여물을 40°C, 진공오븐 조건에서 24시간 동안 건조시켜서 CsBr 분말을 수득하였다.

[105] 수득한 CsBr 분말의 수율은 98.4%이고, 순도는 99.9% 였다.

[106]

[107] 실시예 2 ~ 6 및 비교예 1 ~ 4

[108] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 CsBr분말을 제조하되, 하기 표 1에 나타난 바와 같이 세척용액으로서, 아세톤 대신 메탄올, 에틸알코올, MEK(methyl ethyl ketone), MIBK(methyl isobutyl ketone), 아세토나이트릴(acetonitrile), 헥센(hexane),

에테르(ether), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene)을 각각 사용하여, 실시예 2 ~ 6 및 비교예 1 ~ 4를 각각 실시하였으며, 수득한 CsBr 분말의 수율 및 순도를 하기 표 2에 나타내었다.

[109] [표1]

구분	세척용매	극성도	쌍극자 모멘트	유전상수
실시예 1	아세톤	5.1	2.72	20.7
실시예 2	메탄올	5.1	1.69	24
실시예 3	에틸 알코올	5.2	1.66	25.3
실시예 4	MEK	4.7	2.76	18.9
실시예 5	MIBK	4.2	2.80	13.1
실시예 6	아세토나이트릴	5.8	3.92	37
비교예 1	Hexane	0.1	0.08	1.9
비교예 2	Ether	0.1	1.15	4.3
비교예 3	Toluene	2.4	0.36	2.3
비교예 4	Benzene	2.7	0.00	2.4

[110] [표2]

구분	세척용매	수율(%) / 순도(%)
실시예 1	아세톤	98.4 / 99.9
실시예 2	메탄올	87.2 / 99.2
실시예 3	에틸 알코올	86.5 / 99.2
실시예 4	MEK	85.1 / 99.0
실시예 5	MIBK	84.2 / 98.6
실시예 6	아세토나이트릴	83.0 / 98.0
비교예 1	헥센	71.4 / 83.2
비교예 2	에테르	68.5 / 83.0
비교예 3	톨루엔	70.2 / 81.3
비교예 4	벤젠	62.1 / 78.4

[111]

[112] 제조예 1 : 페로브스카이트 복합재의 제조

[113] 실시예 1에서 제조한 CsBr과 PbBr₂를 DMSO(dimethyl sulfoxide)에 용해시켜

전구체 용액을 제조하였다.

[114] 다음으로, 상기 전구체 용액에 브롬화 수소산(Hydrobromic acid)을 적하하였으며, 주황색 침전물이 형성되었다.

[115] 원심분리기(Centrifuge)를 통해 여액을 제거, 분리하고, 침전물(CsPbBr_3)을 에탄올로 세척하여 정제하였다.

[116] 다음으로, 정제한 CsPbBr_3 을 진공 오븐기에서 24시간 동안 건조시켜서 CsPbBr_3 페로브스카이트 복합재를 제조하였다.

[117]

[118] **비교제조예 1**

[119] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 CsPbBr_3 페로브스카이트 복합재를 제조하되, 실시예 1에서 제조한 CsBr 대신 상업적으로 판매되고 있는 CsBr (TCI사 제품)을 사용하여 CsPbBr_3 페로브스카이트 복합재를 제조하였다. 이때, 상기 CsBr (TCI사 제품)은 고온 가열 공정을 통해 불순물을 제거하는 종래 방법으로 제조한 것이다.

[120]

[121] **제조예 2 ~ 6 및 비교제조예 2 ~ 5**

[122] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 CsPbBr_3 페로브스카이트 복합재를 제조하되, 실시예 1에서 제조한 CsBr 대신 실시예 2 ~ 6 및 비교예 1 ~ 4에서 제조한 CsBr 을 각각 사용하여 CsPbBr_3 페로브스카이트 복합재를 각각 제조하였다(표 3 참조).

[123] [표3]

구분	CsBr 전구체
제조예 1	실시예 1
제조예 2	실시예 2
제조예 3	실시예 3
제조예 4	실시예 4
제조예 5	실시예 5
제조예 6	실시예 6
비교제조예 1	CsBr(TCI사 제품)
비교제조예 2	비교예 1
비교제조예 3	비교예 2
비교제조예 4	비교예 3
비교제조예 5	비교예 4

[124]

[125] **제조예 7: 페로브스카이트(Perovskite) 태양전지의 제조**

- [126] 드레인 전극(source electrode)으로서, 산화주석인듐(indium tin oxide, ITO)이 약 110 nm 두께로 코팅된 유기 기판(두께 1.1 mm, 15.0Ω/sq)을 아세톤 및 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol, IPA)로 순차적으로 초음파 세정기를 이용하여 1시간씩 세척하였다.
- [127] 다음으로, 상기 ITO 기판 상에 E-beam 진공증착 방법 조건을 통해 30 nm 두께의 정공수송층(NiO_x)을 형성시켰다.
- [128] 다음으로, 상기 정공수송층(NiO_x) 상부에 2PACz를 에탄올에 2mM 농도로 용해시켜 형성한 용액을 스핀 코팅을 통해 형성하고, 100°C에서 10분간 열처리함으로써 15~20nm 두께의 2PACz 정공수송층을 형성하였다.
- [129] 다음으로, 상기 정공수송층 상부에 제조예 1의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 및 상용 FAI, 상용 PbI₂를 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 다이메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide, DMSO)에 용해시켜 형성한 황색 광흡수층 용액을 스핀 코팅을 통해 형성하고, 100°C에서 20분간 열처리함으로써 NiO_x 정공수송층과 450 ~ 500 nm 두께의 페로브스카이트 결정구조를 가지는 광흡수층((FAPbI₃)_{0.8}(CsPbBr₃)_{0.2})을 형성시켰다.
- [130] 다음으로, 상기 페로브스카이트 광흡수층 상부에 열증착(thermal evaporation) 방법 조건을 통해 0.8nm 두께의 전자전달층(LiF)을 형성하였다.
- [131] 다음으로, 전자전달층 상부에 열증착(thermal evaporation) 방법 조건을 통해 13 nm 두께의 패시베이션층(C₆₀ 풀러렌)을 형성시켰다.
- [132] 다음으로, 상기 패시베이션층 상부에 BCP를 에탄올에 용해시켜 형성한 용액을 스핀 코팅하여 5~10nm 두께의 BCP 전자수송층을 형성시켰다.
- [133] 다음으로, BCP층 상부에 은(Ag)을 1×10⁻⁸ torr의 압력에서 150nm의 두께로 증착하여 소스전극(source electrode)을 형성함으로써 역 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.
- [134]
- [135] **제조예 8 ~ 12 및 비교제조예 6 ~ 10**
- [136] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 역 구조의 페로브스카이트 태양전지를 제조하되, 제조예 1의 페로브스카이트 대신 제조예 2 ~ 6 및 비교제조예 1 ~ 5의 페로브스카이트를 사용하여 태양전지를 각각 제조하였다(표 4 참조).
- [137] [표4]

태양전지	페로브스카이트	CsBr 전구체
제조예 7	제조예 1	실시예 1
제조예 8	제조예 2	실시예 2
제조예 9	제조예 3	실시예 3
제조예 10	제조예 4	실시예 4
제조예 11	제조예 5	실시예 5

제조예 12	제조예 6	실시예 6
비교제조예 6	비교제조예 1	CsBr(TCI사 제품)
비교제조예 7	비교제조예 2	비교예 1
비교제조예 8	비교제조예 3	비교예 2
비교제조예 9	비교제조예 4	비교예 3
비교제조예 10	비교제조예 5	비교예 4

[138]

[139] 실험예 1: 태양전지의 성능 측정

[140] 상기 제조예 1에서 제조한 태양전지의 전류-전압 특성 및 효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 그리고, 제조예 7 및 비교제조예 6에 대한 PCE(광전 변환효율, %) 측정 결과를 도 1에 나타내었다.

[141] [표5]

구분	개방전압 (V_{oc} , V)	단락 전류밀도 (J_{sc} , mA/cm ²)	필 팩터 (FF)	광전 변환효율 (%)
제조예 7	1.148	21.31	75.96	18.59
제조예 8	1.145	21.24	75.87	18.50
제조예 9	1.144	21.21	75.84	18.49
제조예 10	1.140	21.13	75.53	18.22
제조예 11	1.139	21.04	75.47	18.11
제조예 12	1.138	20.93	75.39	17.97
비교제조예 6	1.137	20.87	75.36	17.89
비교제조예 7	1.089	19.25	74.43	17.35
비교제조예 8	1.072	19.07	74.04	17.32
비교제조예 9	1.024	18.82	73.18	16.24
비교제조예 10	0.989	17.79	71.27	15.76

[142] 상기 표 5 및 도 1의 광전 변환효율을 보면, 본 발명의 제조방법으로 제조한 CsBr을 이용하여 제조한 페로브스카이트(제조예 7 ~ 12)가 광흡수층 소재로 상용 CsBr로 제조한 페로브스카이트(비교제조예 6)를 적용한 태양전지 보다 상대적으로 더 높은 광전환효율을 가짐을 확인할 수 있었다. 이에 반해, 비교제조예 7 ~ 10의 태양전지는, 비교제조예 6 보다 오히려 낮은 태양전지 성능을 보였다.

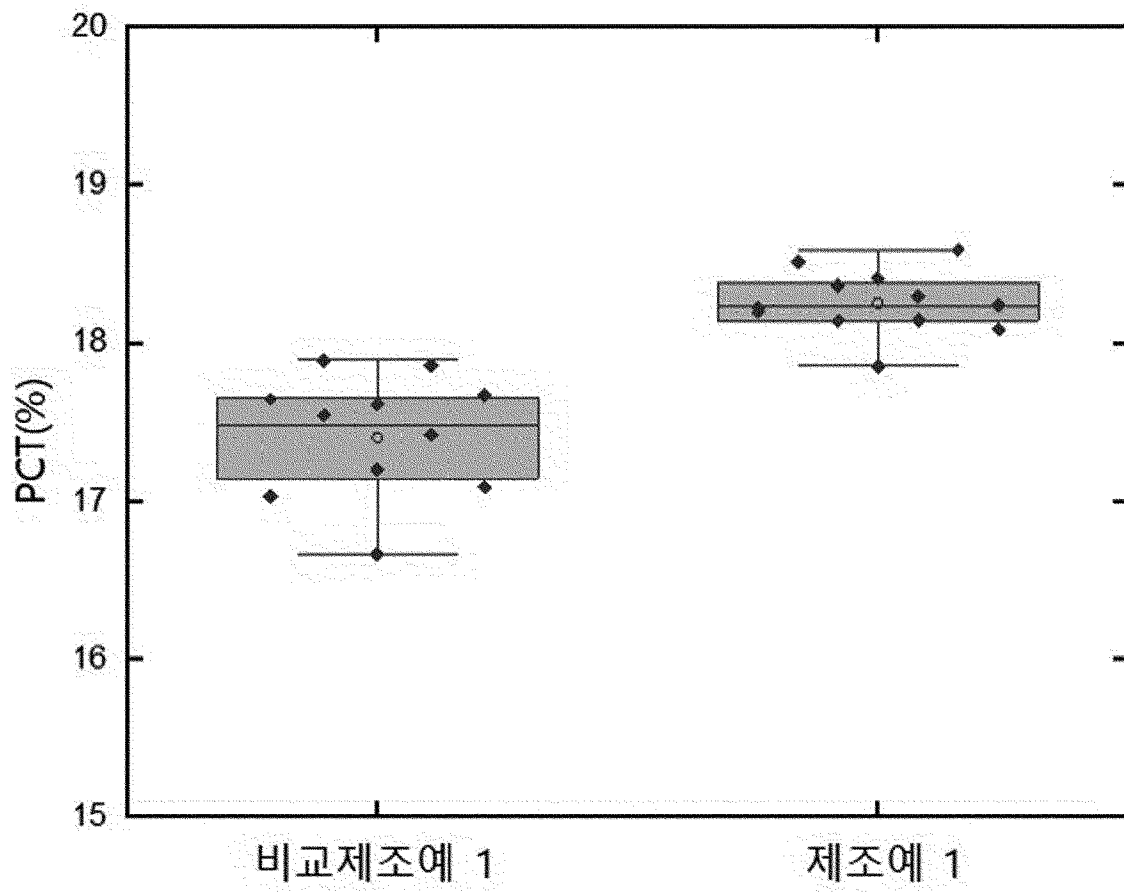
[143]

- [144] 상기 실시예 및 실험예를 통하여, 본 발명의 세슘할라이드 제조방법이 고수율 및 고순도로 세슘할라이드를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었으며, 또한, 페로브스카이트(광활성층) 형성시 사용되는 소자의 순도가 태양전지의 성능에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] Cs_2CO_3 수용액을 준비하는 1단계;
교반 하에서 상기 Cs_2CO_3 수용액에 할로젠화수소(HX) 수용액을 적가하여 반응을 수행하는 2단계;
세척용매에 2단계를 수행한 반응용액을 투입 및 세척하여 혼합액을 제조하는 3단계; 및
3단계의 혼합액을 필터링한 후, 건조하여 세슘할라이드 분말을 수득하는 4단계;를 포함하는 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 세슘할라이드 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 1단계의 Cs_2CO_3 수용액은 Cs_2CO_3 40 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 세슘할라이드 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 2단계의 할로젠화수소(HX) 수용액 할로젠화수소 46 ~ 50 중량% 및 잔량의 물을 포함하며,
2단계의 적가는 Cs_2CO_3 수용액 및 할로젠화수소(HX) 수용액을 1 : 0.87 ~ 1 부피비가 되도록 수행하는 것을 특징으로 하는 세슘할라이드 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 3단계의 세척용매는 극성도 4 ~ 6, 쌍극자 모멘트(dipole moment) 1.60 ~ 4.00 (debye, D) 및 유전상수 13 ~ 37인 것을 특징으로 하는 세슘할라이드 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 3단계의 상기 혼합액은 반응용액 및 세척용액을 1 : 5 부피비 이상으로 포함하는 것을 특징으로 하는 세슘할라이드 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 4단계에서 수득한 세슘할라이드 분말은 수율 83 ~ 99% 및 순도 97 ~ 99.9%인 것을 특징으로 하는 세슘할라이드 제조방법.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항의 세슘할라이드를 이용한 페로브스카이트 복합재로서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 복합재;
[화학식 1]
 $\text{Cs}_a\text{A}_{(3-a)}\text{MX}_b\text{X}'_{(3-b)}$
화학식 1에서, A는 1가 양이온으로서, 아민, 암모늄, 1족 금속, 2족 금속, 및/또는 다른 양이온 또는 양이온-유사 화합물이며, 상기 M은 2가 양이온으로서, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Bi, Ge, Ti, Eu 및 Zr 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하고, X 및 X'독립적으로 Cl, Br 또는 I이며(단, X와 X'는 서로 상이한 할로젠 원소이다), a는 $0 < a \leq 1$ 의 정수이고, b는 $0 < a \leq 3$ 의 정수이다.
- [청구항 8] 제7항의 페로브스카이트 복합재를 광흡수층으로 포함하는 페로브스카이트 태양전지.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/001609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 17/00(2006.01)i; **C01B 7/09**(2006.01)i; **C01G 21/00**(2006.01)i; **C01G 21/16**(2006.01)i; **H01L 31/0328**(2006.01)i; **C07F 1/00**(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)

C01D 17/00(2006.01); C01G 21/00(2006.01); C09K 11/66(2006.01); C30B 29/12(2006.01); C30B 7/08(2006.01); H01L 31/0256(2006.01); H01L 31/12(2006.01); H01L 33/00(2010.01)

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: 세슘 할라이드(cesium halide), Cs₂CO₃ 수용액(aqueous Cs₂CO₃ solution), 할로젠 화수소(hydrogen halide), 필터링(filtering), 페로브스카이트(perovskite), 태양전지(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	US 2020-0248070 A1 (LEXTAR ELECTRONICS CORPORATION) 06 August 2020 (2020-08-06) See paragraphs [0007], [0048]-[0054] and [0059]; and table 1.	1-8
Y	US 2020-0144438 A1 (HUBEI UNIVERSITY) 07 May 2020 (2020-05-07) See paragraphs [0005], [0027], [0038], [0070]-[0071] and [0079].	1-8
Y	CN 110616461 A (NANJING UNIVERSITY OF INFORMATION SCIENCE & TECHNOLOGY) 27 December 2019 (2019-12-27) See paragraphs [0001]-[0003] and [0017]; claim 2; and figure 1.	1-8
A	JP 2016-152296 A (OSAKA GAS CO., LTD. et al.) 22 August 2016 (2016-08-22) See entire document.	1-8
A	NG, Chun Kiu et al. Synthetic evolution of colloidal metal halide perovskite nanocrystals. Langmuir. 2019, vol. 35, pp. 11609-11628. See entire document.	1-8

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

09 May 2023

Date of mailing of the international search report

09 May 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/001609

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2020-0248070	A1	06 August 2020	CN	111500288	A	07 August 2020
				TW	202030310	A	16 August 2020
				TW	I699426	B	21 July 2020
				US	10808172	B2	20 October 2020
US	2020-0144438	A1	07 May 2020	CN	108511564	A	07 September 2018
				CN	109524515	A	26 March 2019
				CN	109524515	B	31 January 2020
				US	10749065	B2	18 August 2020
				WO	2019-165909	A1	06 September 2019
CN	110616461	A	27 December 2019	None			
JP	2016-152296	A	22 August 2016	JP	6742693	B2	19 August 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 17/00(2006.01)i; C01B 7/09(2006.01)i; C01G 21/00(2006.01)i; C01G 21/16(2006.01)i; H01L 31/0328(2006.01)i; C07F 1/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01D 17/00(2006.01); C01G 21/00(2006.01); C09K 11/66(2006.01); C30B 29/12(2006.01); C30B 7/08(2006.01); H01L 31/0256(2006.01); H01L 31/12(2006.01); H01L 33/00(2010.01) 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: 세슘할라이드(cesium halide), Cs2CO3 수용액(aqueous Cs2CO3 solution), 할로젠화수소(hydrogen halide), 필터링(filtering), 페로브스카이트(perovskite), 태양전지(solar cell)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2020-0248070 A1 (LEXTAR ELECTRONICS CORPORATION) 2020.08.06 단락 [0007], [0048]-[0054], [0059]; 및 표 1 참조.	1-8
Y	US 2020-0144438 A1 (HUBEI UNIVERSITY) 2020.05.07 단락 [0005], [0027], [0038], [0070]-[0071], [0079] 참조.	1-8
Y	CN 110616461 A (NANJING UNIVERSITY OF INFORMATION SCIENCE & TECHNOLOGY) 2019.12.27 단락 [0001]-[0003], [0017]; 청구항 2; 및 도면 1 참조.	1-8
A	JP 2016-152296 A (OSAKA GAS CO., LTD. 등) 2016.08.22 전체 문헌 참조.	1-8
A	NG, CHUN KIU 등, 'Synthetic evolution of colloidal metal halide perovskite nanocrystals', Langmuir, 2019, 35권, 페이지 11609-11628 전체 문헌 참조	1-8
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년05월09일(09.05.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년05월09일(09.05.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2020-0248070 A1	2020/08/06	CN 111500288 A	2020/08/07
		TW 202030310 A	2020/08/16
		TW I699426 B	2020/07/21
		US 10808172 B2	2020/10/20
US 2020-0144438 A1	2020/05/07	CN 108511564 A	2018/09/07
		CN 109524515 A	2019/03/26
		CN 109524515 B	2020/01/31
		US 10749065 B2	2020/08/18
		WO 2019-165909 A1	2019/09/06
CN 110616461 A	2019/12/27	없음	
JP 2016-152296 A	2016/08/22	JP 6742693 B2	2020/08/19