

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 1월 13일 (13.01.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/010327 A1

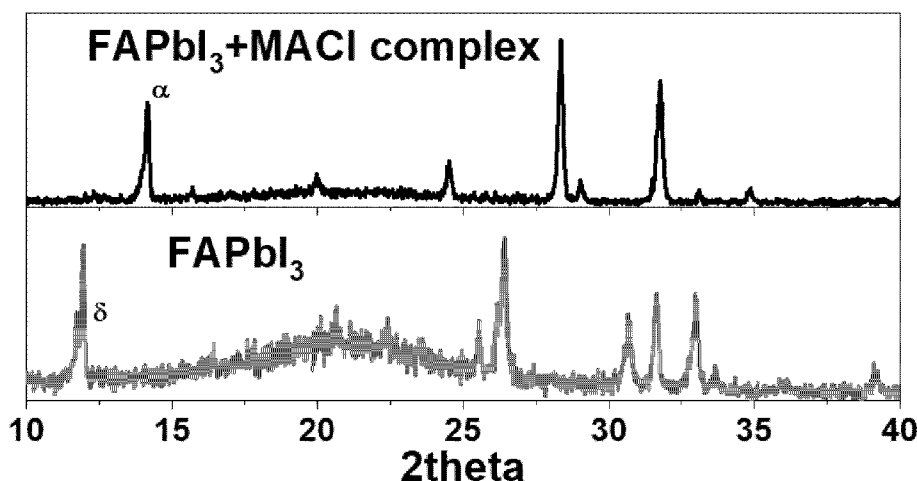
- (51) 국제특허분류:
C07F 7/24 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C07F 13/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/008849
- (22) 국제출원일: 2021년 7월 9일 (09.07.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2020-0084531 2020년 7월 9일 (09.07.2020) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 전남중 (JEON, Nam Joong); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 서장원 (SEO, Jang Won); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 신성식 (SHIN, Seong Sik); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박혜진 (PARK, Helen Hejin); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 송슬기 (SONG, Seulki); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 안제성 등 (AHN, Je Sung et al.); 06253 서울시 강남구 도곡로 117, 옥신타워 14층, AnK 특허법률사무소, 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, 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, IT, 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, 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 역내 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: PEROVSKITE COMPOSITE

(54) 발명의 명칭: 페로브스카이트 복합체



(57) Abstract: A perovskite composite according to one example of the present disclosure comprises a perovskite and methylammonium chloride (MACl, CH₃NH₃Cl), wherein the perovskite contains an organic cation (A), a metal cation (M), and a halogen anion (X), and the perovskite composite further comprises a guest molecule (GM) corresponding to a solvent comprising one or more elements from among oxygen, nitrogen, chlorine, bromine, and iodine.

(57) 요약서: 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는, 페로브스카이트, 및 MACl(메틸암모늄염화물, CH₃NH₃Cl)를 포함하고, 페로브스카이트는 유기 양이온(A), 금속 양이온(M), 및 할로겐 음이온(X)을 함유하고, 페로브스카이트 복합체는 산소, 질소, 염소, 브롬 및 요오드 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 용매에 해당하는 게스트 분자(GM)를 더 포함한다.

WO 2022/010327 A1

명세서

발명의 명칭: 페로브스카이트 복합체

기술분야

- [1] 본 개시는 페로브스카이트 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 MACl(메틸암모늄염화물, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)을 포함하는 페로브스카이트 복합체에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 기후변화에 대응할 수 있는 환경 친화적이고 지속 가능한 에너지 기술 개발의 필요성이 증가하고 있다. 광소자는 광전변환소자 및 전광변환소자를 모두 포괄하는데, 광전변환소자 중 하나인 태양전지는 지속 가능한 에너지 기술로서 미래의 에너지 수요에 능동적으로 대응할 수 있는 해결책으로 각광받고 있다. 태양전지는 태양광발전의 가장 기본단위이자 태양광에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 반도체 소자로서, 광기전력효과(Photovoltaic Effect)를 이용한다.
- [4] 하지만 오늘날 태양전지 기술은 미래의 에너지 수요를 대체할 정도의 효율을 보이지 못하기 때문에, 현재의 기술 수준을 뛰어넘는 기술 혁신이 필요한 상황이다. 이에 차세대 태양전지로서 염료감응 태양전지, 유기물 태양전지, 양자점 태양전지, 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell, PSC)와 같은 혁신적 소재를 바탕으로 한 기술들이 개발되어 왔다.
- [5] 그 중에서도 페로브스카이트 태양전지는 종래 실리콘 태양전지를 대체할 박막 태양전지의 한 축으로 도약하였다. 정공 수송물질, 광흡수물질, 및 전자 수송물질을 포함하는 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 물질을 광흡수물질로 이용하여 현저히 높은 광기전 효과를 나타낸다.
- [6] 페로브스카이트 물질은 페로브스카이트 상과 비페로브스카이트 상이 공존하는 다형체에 해당할 수 있다. 예컨대, 포름아미디늄 기반의 납 할라이드 페로브스카이트(FAPbI₃)는 검정색 페로브스카이트(α -FAPbI₃)으로부터 노란색 비페로브스카이트(δ -FAPbI₃)으로의 구조적 상전이가 발생할 수 있어 상 안정성이 낮은 문제가 있다. α -FAPbI₃가 광전 변환 효율이 상대적으로 높기 때문에, 상 안정성이 높고 순수한 검정색 페로브스카이트(α -FAPbI₃)를 수득하기 위한 접근법이 필요하다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 개시는 MACl을 이용하여, 높은 상 안정성의 페로브스카이트 복합체(PEROVSKITE COMPLEX) 파우더를 수득하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 본 개시는 MACl을 이용하여, 높은 상 안정성의 α -FAPbI₃ 결정질 고체 파우더를

높은 수득률로 수득하는 것을 목적으로 한다.

[10]

기술적 해결방법

[11] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는, 페로브스카이트, 및 MACl(메틸암모늄염화물, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)를 포함한다.

[12] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트는 유기 양이온(A), 금속 양이온(M), 및 할로젠 음이온(X)을 함유한다.

[13] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트는 FAPbI_3 에 해당한다.

[14] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 복합체는, 산소, 질소, 염소, 브롬 및 요오드 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 용매에 해당하는 게스트 분자(GM)를 더 포함한다.

[15] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식을 만족한다.

[16]

[17] [화학식]

[18] $\text{AM}(\text{GM})_m(\text{MACl})_n\text{X}_3$

[19] (A는 유기 양이온, M은 금속 양이온, X는 할로젠 이온, MA는 메틸암모늄 이온이고, m은 $0 < m < 3$ 을 만족하는 실수에 해당하고, n은 $0 < n < 1$ 을 만족하는 실수에 해당)

[20]

[21] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 복합체는 결정질의 고체 파우더에 해당한다.

[22] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 유기 양이온(A)은 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온, 또는 유기 암모늄 이온 및 아미디니움계 이온에 해당하고, 금속 양이온(M)은 2가의 금속 양이온에 해당한다.

[23] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 태양전지의 광흡수층에 해당한다.

[24] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체를 제조하는 방법은, 페로브스카이트의 전구체와 MACl을 용매에 용해시키는 단계, 상기 용매에 비용매를 혼합하는 단계, 및 침전된 페로브스카이트 복합체 고체 파우더를 수득하는 단계를 포함한다.

[25] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 복합체 고체 파우더는, 검정색 파우더로 침전되는 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 에 해당한다.

[26]

발명의 효과

[27] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, 높은 수득률의 순수한 페로브스카이트 복합체 파우더를 제조할 수 있다.

[28] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, 페로브스카이트 복합체 파우더의 상

안정성을 향상시킬 수 있다.

[29] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, 높은 상 안정성의 페로브스카이트 복합체 파우더의 수득률이 90% 이상에 해당할 수 있다.

[30] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, FAPbI_3 파우더의 상 안정성을 향상시킬 수 있다.

[31] 본 개시의 다양한 실시예를 이용하여, $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 파우더의 수득률이 90% 이상에 해당할 수 있다.

[32] 본 개시의 효과는 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 실시예와 비교예에 따라 각각 제조된 페로브스카이트 복합체 파우더의 X-선 회절 결과를 도시한 도면이다.

[35]

발명의 실시를 위한 형태

[36] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.

[37] 본 개시에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 개시된 실시예에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 개시에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서, 본 개시에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 개시의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

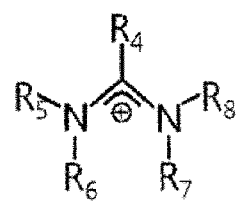
[38] 본 개시에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.

[39] 본 개시에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[40] 본 명세서에서 "A 및/또는 B"의 기재는 A, 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

[41] 본 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.

- [42] 본 명세서 전체에서, 마쿠쉬 형식의 표현에 포함된 "적어도 어느 하나"의 용어는 마쿠쉬 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [43] 본 명세서 전체에서, "페로브스카이트" 또는 "PE" 또는 "페로브스카이트 화합물"은 페로브스카이트 결정구조를 가지는 물질을 의미하며, ABX_3 의 결정구조 외에도 다양한 페로브스카이트 결정구조를 가질 수 있다.
- [44] 본 명세서 전체에서, "광소자"는 광전변환 소자와 전광변환 소자를 모두 포함하는 의미로 사용된다. 예컨대, 광소자는 LED(Light Emitting Diode), 태양광 전지(Solar Cell), 광검출기(Photodetector), X-선 검출기(X-ray detector), 레이저(Laser)를 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [45] 본 명세서 전체에서, 용어 "할라이드", "할로젠", "할로젠화물" 또는 "할로"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원자가 작용기의 형태로 포함되어 있는 재질 또는 조성물을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드 화합물을 포함할 수 있다.
- [46] 본 명세서 전체에서, "전구물질"은, 페로브스카이트를 제조하는데 사용되는 프리커서(precursor) 또는 반응체를 의미할 수 있으며, 특정 물질로 제한되지 않는다.
- [47] 본 명세서 전체에서, 용어 "층"은 두께를 가지는 레이어(layer) 형태를 의미한다. 층은 다공성에 해당하거나 비-다공성에 해당할 수 있다. 다공성은 공극률을 가지는 것을 의미한다. 층은 벌크(bulk) 형태를 가지거나 또는 단결정 박막(single crystal thin film)에 해당할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [48] 본 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우 뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [49] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 개시는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 개시가 완전하도록 하고, 본 개시가 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이다.
- [50]
- [51] 페로브스카이트
- [52] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 또는 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.
- [53]
- [54] [화학식 1]
- [55] AMX_3
- [56]

- [57] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로젠 이온이다. 이때, 할로젠 이온은 I, Br, F 및 Cl에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [58] 화학식 1에서, 유기 암모늄 이온은 하기 화학식 1-1 내지 1-2를 만족할 수 있다.
- [59]
- [60] [화학식 1-1]
- [61] $R_1-NH_3^+$
- [62]
- [63] 화학식 1-1에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.
- [64]
- [65] [화학식 1-2]
- [66] $R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$
- [67]
- [68] 화학식 1-2에서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.
- [69] 화학식 1에서, 아미디니움계 이온은 하기 화학식 1-3을 만족할 수 있다.
- [70]
- [71] [화학식 1-3]
- [72]
- 
- [73]
- [74] 화학식 1-3에서, R_4 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.
- [75] 화학식 1에서, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온일 수 있다. 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 페로브스카이트의 전하 이동도를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [76] A가 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 1가 유기 양이온의 총 몰수를 1로 하여, 0.7 내지 0.95의 아미디니움계 이온 및 0.3 내지 0.05의 유기 암모늄 이온을 함유할 수 있다. 즉, 화학식 1에서, A는 $A^a_{(1-x)}A^b_x$ 이며, A^a 는 아미디니움계 이온이고, A^b 는 유기 암모늄 이온이며, x는 0.3 내지 0.05의 실수일 수 있다.
- [77] 아미디니움계 이온과 유기암모늄 이온간의 몰비 즉, 0.7 내지 0.95몰의

아미디니움계 이온 : 0.3 내지 0.05몰의 유기암모늄 이온의 몰비는 매우 넓은 파장 대역의 광을 흡수할 수 있으면서도 보다 빠른 엑시톤(exciton)의 이동 및 분리, 보다 빠른 광전자 및 광정공의 이동이 이루어질 수 있는 범위이다.

- [78] 화학식 1-1의 R_1 , 화학식 1-2의 $R_2 \sim R_3$ 및/또는 화학식 1-3의 $R_4 \sim R_8$ 은 페로브스카이트의 용도, 즉, 광소자의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [79] 예컨대, 페로브스카이트의 단위셀의 크기가 밴드갭과 연관되어 있고 작은 단위셀 크기에서 태양전지로 활용하기에 적절한 1.5~1.1 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 이에 따라, 태양전지로 활용하기에 적절한 1.5~1.1 eV의 밴드갭 에너지를 고려하는 경우, 화학식 1-1에서, R_1 은 C1-C24의 알킬, 구체적으로 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 메틸일 수 있다. 또한, 화학식 1-2에서 R_2 는 C1-C24의 알킬일 수 있고 R_3 는 수소 또는 C1-C24의 알킬일 수 있으며, 구체적으로 R_2 는 C1-C7 알킬일 수 있고 R_3 는 수소 또는 C1-C7 알킬일 수 있으며, 보다 구체적으로 R_2 는 메틸일 수 있고 R_3 는 수소일 수 있다. 또한, 화학식 1-3에서 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 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디니움계 이온은 포름아미디니움(formamidinium, $NH_2CH=NH_2^+$) 이온, 아세트아미디니움(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 이온 또는 구아미디니움(Guamidinium, $NH_2C(NH_2)=NH_2^+$) 이온 등을 들 수 있다.
- [80] 상술한 바와 같이, 유기 양이온(A)의 구체적인 예들은, 페로브스카이트 막의 용도, 즉, 태양광의 광흡수층으로의 용도를 고려한 일 예이며, 흡수하고자 하는 광의 파장 대역의 설계, 발광소자의 발광층으로 사용하는 경우 발광 파장 대역의 설계, 트랜지스터의 반도체 소자로 사용하는 경우 에너지 밴드갭과 문턱 전압(threshold voltage)등을 고려하여 화학식 1-1의 R_1 , 화학식 1-2의 $R_2 \sim R_3$ 및/또는 화학식 1-3의 $R_4 \sim R_8$ 이 적절히 선택될 수 있다.
- [81] 화학식 1에서, M은 2가의 금속 이온일 수 있다. 구체적인 일 예로, 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+} 에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온일 수 있다.
- [82] 화학식 1에서, X는 할로젠 음이온이다. 할로젠 음이온은 I, Br, F 및 Cl에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 구체적으로, 할로젠 음이온은 요오드 이온(I), 클로린 이온(Cl-) 및 브롬 이온(Br-)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 이온을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 할로젠 음이온은 요오드 이온 및 브롬 이온을 함유할 수 있다. 할로젠 음이온이 요오드 이온 및 브롬 이온을 모두 함유하는 경우, 페로브스카이트의 결정성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.
- [83] 구체적인 일 예로, 화학식 1에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 일 수 있고, X^a 및 X^b 는 서로 상이한 할로젠 이온(요오드 이온(I), 클로린 이온(Cl-) 및 브롬 이온(Br-)에서 선택되는 서로 상이한 할로젠 이온)이고, y는 $0 < y < 1$ 인 실수일 수 있다. 보다

구체적으로, 화학식 1에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 일 수 있고, X^a 는 요오드 이온이고, X^b 는 브롬 이온이며, y 는 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수, 구체적으로 $0.1 \leq y \leq 0.15$ 인 실수일 수 있다. 이에 의해, 수분에 의한 열화가 현저히 방지되고 페로브스카이트의 결정성이 향상될 수 있다.

- [84] 상술한 바를 기반으로, M을 Pb^{2+} 로 한, 구체적이며 비 한정적인 페로브스카이트의 일 예를 들면, 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_xCl_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbI_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbCl_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $CH_3NH_3PbI_xF_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2CH=NH_2PbI_xCl_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2CH=NH_2PbI_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2CH=NH_2PbCl_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2CH=NH_2PbI_xF_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2CH=NH_{2(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (x 는 $0 < x < 1$ 인 실수이며, y 는 $0 < y < 1$ 인 실수), $NH_2CH=NH_{2(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y 는 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수), $NH_2CH=CH_{2(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-x)}Br_x)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbI_xCl_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbI_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbCl_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(CH_3)=NH_2PbI_xF_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(CH_3)=NH_{2(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (x 는 $0 < x < 1$ 인 실수이며, y 는 $0 < y < 1$ 인 실수), $NH_2C(CH_3)=NH_{2(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y 는 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수), $NH_2C(CH_3)=(CH_2)_{(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-x)}Br_x)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbI_xCl_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbI_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbCl_xBr_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(NH_2)=NH_2PbI_xF_y$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수, y 는 $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및 $x+y=3$), $NH_2C(NH_2)=(NH_2)_{(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (x 는 $0 < x < 1$ 인 실수이며, y 는 $0 < y < 1$ 인 실수), $NH_2C(NH_2)=(NH_2)_{(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y 는 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수) 또는 $NH_2C(NH_2)=(CH_2)_{(1-x)}(CH_3NH_3)_xPb(I_{(1-x)}Br_x)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수)를 들 수 있다.

[85]

[86] 페로브스카이트 복합체

[87] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 하기 화학식 2를 만족할 수 있다.

[88]

[89] [화학식 2]

[90] $AM(MACl)_nX_3$

[91]

- [92] 화학식 2에서, A는 유기 양이온일 수 있다. A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온에 해당할 수 있다.
- [93] M은 금속 양이온일 수 있고, 2개의 금속 양이온일 수 있다.
- [94] GM은 게스트 분자(guest molecule)에 해당한다.
- [95] X는 할로젠 이온일 수 있다.
- [96] MA는 메틸암모늄(methylammonium) 이온에 해당한다.
- [97] n은 $0 < n < 1$ 을 만족하는 실수일 수 있다.
- [98] 화학식 2에서 AMX_3 는 화학식 1과 관련해서 상술한 물질과 대응될 수 있다.
- [99] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 페로브스카이트의 전구물질에 해당할 수 있다.
- [100] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 유기 양이온(A), 금속 양이온(M), 할로젠 음이온(X) 및 MACl을 함유한다. 페로브스카이트 복합체에 함유되는 유기 양이온, 금속 이온 및 할로젠 음이온은 앞서 페로브스카이트와 관련해서 상술한 1개의 유기 양이온(A), 2개의 금속 이온(M) 및 할로젠 음이온(X)과 동일할 수 있음에 따라, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [101] 결정구조에 있어, 전구물질은 비정질, 결정질 또는 비정질과 결정질이 혼재하는 물질일 수 있다. 구체적으로, 본 개시의 일 실시예에 따른 전구물질은 결정질에 해당할 수 있고, 페로브스카이트 상을 가질 수 있다.
- [102] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체에 함유된 MACl은 MA(Methylammonium, $CH_3NH_3^+$)와 Cl을 함유한 화합물에 해당한다.
- [103] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 AMX_3 와 MA가 공존하여 형성된 콤플렉스(Complex) 형태일 수 있다. 즉, 페로브스카이트 복합체는 MA가 A 유기 양이온, M 금속 양이온 및 X 할로젠 음이온을 함유하는 페로브스카이트(AMX_3)와 결합하여 형성된 콤플렉스(Complex) 형태일 수 있다.
- [104] 구체적으로, 페로브스카이트와 MACl 간의 결합은 비공유결합일 수 있고, MACl은 1개의 유기 양이온(MA)과 Cl 간의 비공유 결합된 상태일 수 있다.
- [105] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 화학식 2에서 n은 0보다 크고 1보다 작을 수 있다.
- [106]
- [107] FA 함유 페로브스카이트 복합체
- [108] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 하기 화학식 3을 만족할 수 있다.
- [109]
- [110] [화학식 3]
- [111] $FAM(MACl)_nX_3$
- [112]
- [113] 상기 화학식에서 FA는 포름아미디니움(formamidinium, $NH_2CH=NH_2^+$)에

해당한다. M 및 X은 화학식 1을 기반으로 상술한 것과 동일하다.

[114] 태양전지의 고효율화를 위해 높은 광전류 밀도를 얻기 위해서는 밴드갭이 작은 물질이 요구되므로 포름아미디니움염이 사용될 수 있으며, 예컨대, 1.47 eV의 밴드갭을 갖는 FAPbI_3 가 사용될 수 있다. FAPbI_3 는 페로브스카이트 상과 비페로브스카이트 상이 공존하는 다형체 물질에 해당한다. 비페로브스카이트 상은 넓은 밴드갭으로 인해 페로브스카이트 태양전지에서 효율 저하의 원인이 되므로, 고효율 태양전지를 제조하기 위해서는 비페로브스카이트 상의 제거가 필수적이다.

[115] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 $\text{FAPb}(\text{MACl})_n\text{I}_3$ 에 해당할 수 있다. MACl 을 함유함으로써 FAPbI_3 가 가질 수 있는 비페로브스카이트 상을 현저히 제거할 수 있다. 예컨대, MACl 을 이용할 경우, 검정색 파우더로 침전되는 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ (페로브스카이트 상)를 제조할 수 있다. MACl 을 이용하여 비페로브스카이트 상을 제거하는 원리는 화학식 2에서도 적용될 수 있다.

[116]

[117] GM 함유 페로브스카이트 복합체

[118] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 하기 화학식 4를 만족할 수 있다.

[119]

[120] [화학식 4]

[121] $\text{AM}(\text{GM})_m(\text{MACl})_n\text{X}_3$

[122]

[123] 상기 화학식에서 GM은 게스트 분자(Guest Molecule)에 해당한다. 게스트 분자는 급격한 페로브스카이트 상으로의 전환을 막을 수 있을 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로젠 이온이며, $0 < m < 3$ 인 실수이다. A, M, X, MACl , 및 n은 화학식 3을 기반으로 상술한 것과 동일하다.

[124] GM은 A 유기 양이온, M 금속 양이온, X 할로젠 음이온과 공존하여 형성된 콤플렉스(Complex) 형태를 가질 수 있다. 즉, 페로브스카이트 복합체는 GM이 A 유기 양이온, M 금속 양이온 및 X 할로젠 음이온을 함유하는 페로브스카이트(AMX_3)와 결합하여 형성된 콤플렉스(Complex) 형태일 수 있다.

[125] 화학식 4는 화학식 2와 비교할 때 GM이 추가로 함유되었다는 점에서 차이가 있으며, 화학식 4에서 GM 이외의 나머지 구성에 대해서는 화학식 2와 관련해서 상술한 설명이 적용될 수 있다.

[126] 구체적으로, 페로브스카이트와 GM의 결합은 비공유결합일 수 있고, GM은 1가의 유기 양이온(A) 및 2가의 금속 양이온(M)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 양이온과 비공유 결합된 상태일 수 있다.

- [127] 게스트 분자는 페로브스카이트를 용해하는 용매일 수 있다. 이에 따라, 페로브스카이트 복합체는 페로브스카이트와 이를 용해하는 용매와의 용매화합물(solvate)일 수 있다.
- [128] 용매화합물은 용질(페로브스카이트)의 분자 또는 이온과, 용매의 분자 또는 이온 사이에 형성되는 고차의 화합물을 의미할 수 있다.
- [129] 페로브스카이트를 용해하는 용매는 극성 유기 용매를 의미할 수 있으며, 20°C 1기압 하, 페로브스카이트의 용해도가 0.5M 이상, 구체적으로 0.8M 이상인 유기용매를 의미할 수 있다.
- [130] 페로브스카이트 복합체가 페로브스카이트와 이를 용해하는 용매와의 용매화합물인 경우, 낮은 온도에서 균질하고 빠르게 GM이 제거되며 페로브스카이트로 변환될 수 있다. 상세하게, 페로브스카이트 복합체는 페로브스카이트와 용매인 GM이 비공유 결합한 용매화합물일 수 있으며, GM은 비공유 전자쌍을 포함하는 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 하나 이상 선택되는 원소를 함유하는 용매일 수 있다.
- [131] 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 하나 이상 선택되는 원소를 함유하며, 페로브스카이트를 용해하는 용매의 일 예로, N,N-다이메틸아세트아미드(Dimethylacetamid), 1,4-다이옥산(dioxane), 다이에틸아민(diethylamine), 에틸 아세테이트(ethylacetate), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 피리딘(pyridine), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 글리세린(glycerin) 및 디메틸설폭시드(DMSO, dimethyl sulfoxide), N,N-다이메틸포름아미드(DMF, dimethylformamide) 또는 이들이 혼합물을 들 수 있다. 즉, 게스트 분자는 N,N-다이메틸아세트아미드(Dimethylacetamid), 1,4-다이옥산(dioxane), 다이에틸아민(diethylamine), 에틸 아세테이트(ethylacetate), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 피리딘(pyridine), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 글리세린(glycerin), 디메틸설폭시드(DMSO, dimethyl sulfoxide) 및 N,N-다이메틸포름아미드(DMF, dimethylformamide)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [132] 외부 에너지에 의해 GM이 제거될 수 있다. 본 개시의 일 실시예에 따르면, 외부 에너지에 의해 게스트 분자가 제거되며 결정질의 페로브스카이트로 변화될 수 있다.
- [133] 즉, 페로브스카이트 복합체가 페로브스카이트와 GM과의 콤플렉스 화합물임에 따라, 에너지 인가에 의해 GM이 제거됨으로서 순수한 페로브스카이트로 전환될 수 있다.
- [134] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는 태양전지 광흡수체용일 수 있다.
- [135] 본 개시의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 복합체는, 페로브스카이트 복합체를 함유하는 분산액 또는 상술한 페로브스카이트 복합체를 함유하는

잉크를 포함한다. 분산액 또는 잉크는 상술한 페로브스카이트 복합체 및 분산매와 함께, 도포나 인쇄 방법에 적합한 특성을 가질 수 있도록, 알려진 첨가제들을 더 함유할 수 있음은 물론이다.

- [136] 페로브스카이트 복합체는 페로브스카이트의 화학양론비에 따른 유기 양이온, 금속 양이온, 할로젠 이온 및 게스트 분자를 함유하는 제1 용액을 비용매에 점적하는 단계, 및 점적에 의해 수득되는 고상을 회수하여 건조하는 단계를 통해 제조될 수 있다. 페로브스카이트 복합체가 페로브스카이트와 GM의 콤플렉스임에 따라, 페로브스카이트 복합체는 유기 용매에 대해, 페로브스카이트와 유사 내지 동일한 특성(용해도 등)을 가질 수 있다. 이에 따라, 통상의 페로브스카이트를 용해하는 용매가 제1 용액의 용매로 사용될 수 있다. 페로브스카이트 복합체를 용해하는 용매는 페로브스카이트를 용해하며 용이하게 휘발 제거 가능한 용매이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 감마-부티로락톤(Gamma-butyrolactone, GBL), 1-메틸-2-피롤리돈(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [137] 페로브스카이트 복합체가 용매화합물인 경우, 제1 용액의 용매가 게스트 분자일 수 있다. 즉, 제1 용액은 유기 양이온, 금속 양이온 및 할로젠 이온을 게스트 분자인 용매에 용해하여 제조될 수 있다.
- [138] 이때, 페로브스카이트 복합체는 유기 용매에 대해, 페로브스카이트와 유사 내지 동일한 특성(용해도 등)을 가질 수 있음에 따라, 비용매는 페로브스카이트를 용해하지 않는 유기 용매를 의미할 수 있다. 이때, 페로브스카이트를 용해하지 않는다는 의미는 20°C 1기압 하, 페로브스카이트의 용해도가 0.1M 미만, 구체적으로 0.01M 미만, 더욱 구체적으로 0.001M 미만인 유기용매를 의미할 수 있다.
- [139] 제1 용액이 점적되는 비용매의 일 예로, 비극성 유기 용매를 들 수 있으며, 비극성 유기 용매는 펜타인, 헥센, 사이크로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 클로로폼, 에틸아세테이트, 아세틱엑시드, 1,2-다이클로로벤젠, tert-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로파놀 및 메틸에틸케톤에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 유기 용매를 들 수 있으나, 본 발명이 비용매에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 제1 용액 내 용질의 농도를 높여 생산성을 향상시킬 수 있으나, 제1 용액의 농도는 각 용질의 용해도 범위 내에서 화학양론비를 만족하는 한 어떠한 농도여도 무방하다.
- [140] 고상의 회수는 통상의 고액 분리 시 사용되는 방법을 이용하면 족하다. 일 예로, 필터링, 원심분리 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 건조는 페로브스카이트 복합체가 열적으로 안전하게 손상되지 않는 범위이면 족하다. 일 예로, 건조는 상온 내지 50°C에서 수행될 수 있다.
- [141] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 복합체를 이용한 태양전지 광흡수체의 제조방법을 포함한다.

- [142] 본 개시의 일 실시예에 따른 광흡수체의 제조방법은 기재 상 상기 페로브스카이트 복합체를 도포 또는 증착하여 페로브스카이트 복합체층을 형성하는 단계, 및 상기 페로브스카이트 복합체층에 에너지를 인가하여, 게스트 분자를 휘발 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [143] 일 예로, 페로브스카이트 복합체가 용해된 용액 또는 페로브스카이트 복합체가 분산된 분산액이나 잉크를 기재상에 도포한 후 건조하여 전구층을 형성한 후, 전구층에서 GM을 제거함으로써, 전구층을 페로브스카이트층으로 전환시킬 수 있다.
- [144] 다른 일 예로, 페로브스카이트 복합체가 용매화합물인 경우, 페로브스카이트의 화학양론비에 따른 유기 양이온, 금속 양이온 및 할로젠 이온을 게스트 분자(GM)인 용매에 용해하여 용액을 제조한 후, 제조된 용액을 기재 상에 도포하고, 도포막에 비용매를 재도포함으로써, 페로브스카이트 복합체를 함유하는 전구층을 제조할 수 있다.
- [145] 이때, 용액, 분산액 또는 잉크의 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)에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있으나, 단시간에 대면적을 처리하는 우수한 상업성을 고려할 때, 스핀코팅으로 수행되는 것이 좋다.
- [146] 전구층에 인가되는 에너지는 열 에너지, 광 에너지, 진동 에너지 등을 들 수 있다. 인가되는 에너지의 크기는 페로브스카이트와 GM간의 결합이 깨어지며 GM이 휘발 제거될 수 있는 정도면 족하다. 일 예로, 페로브스카이트 복합체를 100°C 이상으로 가열함으로써, GM을 제거하여 결정질의 페로브스카이트를 수득할 수 있으며, 나아가, 130°C 이상으로 전구층을 가열하는 경우, 매우 단시간 내에 결정질의 페로브스카이트를 수득할 수 있다. 이때, 페로브스카이트 복합체를 페로브스카이트로 변환시키기 위한 열처리의 상한은 페로브스카이트를 형성하고자 하는 기재가 열적으로 손상되지 않는 범위이면 족하다. 일 예로, 열처리는 100 내지 200°C 에서 수행될 수 있다. 열처리 시간은 열처리 온도를 고려하여, 페로브스카이트 복합체가 페로브스카이트로 충분히 전환될 수 있는 시간이면 족하다. 비한정적인 일 예로, 열처리 시간은 1분 내지 30분일 수 있으나, 본 발명이 열처리 시간에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [147]
- [148] 실시예: $\text{AMX}_3\text{-(MACl)}_n$ 합성 방법 (FAPbI₃-MACl Complex 고체 파우더)
- [149] 1. 70mL 바이알에 FAI 3.44g(0.02mol)을 극성 용매, 예를 들어 2ME(2-methoxyethanol) 10mL에 완전히 용해시킨다.
- [150] 2. 같은 당량의 PbI₂ 9.22g(0.02mol)와 MACl 0.6g(0.009mol)을 FAI가 용해된 70mL 바이알에 첨가하여 PbI₂와 MACl이 완전히 녹을 때까지 30분 동안 스테어링한다.
- [151] 3. 200mL 비이커에 비용매(CHCl₃)를 50mL 채운 후, 70mL 바이알을 담가

주변이 비용매 조건이 되도록 한다.

[152] 4. 검정색 파우더로 침전되는 α -FAPbI₃(페로브스카이트 상)를 90% 이상으로 수득한다.

[153]

[154] 비교예: AMX₃ 합성 방법 (FAPbI₃ 고체 파우더)

[155] 1. 70mL 바이알에 FAI 3.44g(0.02mol)을 극성 용매, 예를 들어 2ME(2-methoxyethanol) 10mL에 완전히 용해시킨다.

[156] 2. 같은 당량의 PbI₂ 9.22g(0.02mol)을 FAI가 용해된 70mL 바이알에 첨가하여 PbI₂가 완전히 녹을 때까지 30분 동안 스테어링한다.

[157] 3. 200mL 비이커에 비용매(CHCl₃)를 50mL 채운 후, 70mL 바이알을 담가 주변이 비용매 조건이 되도록 한다.

[158] 4. 노란색 파우더로 침전되는 δ -FAPbI₃(비페로브스카이트 상)를 90% 이상으로 수득한다.

[159]

[160] XRD 패턴 평가

[161] 도 1은 실시예 및 비교예 1에서 얻어진 파우더를 Cu-K α 선을 이용한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[162] 도 1에 도시된 바와 같이, 실시예로부터 제조된 파우더(FAPbI₃-MACl Complex 고체 분말)에서는 페로브스카이트 상(α -phase)에 대응하는 회절 피크(2 θ)가 14°, 28°, 33° 등의 위치에서 관찰됨을 확인할 수 있다. 또한, 비페로브스카이트 상(δ -phase)을 포함한 다른 이차상들에 대응하는 피크들은 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

[163] 한편, 비교예로부터 제조된 파우더(FAPbI₃ 고체 분말)에서는 비페로브스카이트 상(δ -phase)을 포함한 다른 이차상들에 대응하는 회절 피크들이 관찰됨을 확인할 수 있다.

[164] 도 1의 결과로부터, MACl을 포함하는 페로브스카이트 복합체를 이용할 경우, 결정질의 순수한 페로브스카이트 상(α -phase)으로 구성된 고체 파우더가 형성됨을 알 수 있다.

[165] 상기한 본 발명의 바람직한 실시예는 예시의 목적으로 개시된 것이고, 본 발명에 대해 통상의 지식을 가진 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경 및 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 특허청구 범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

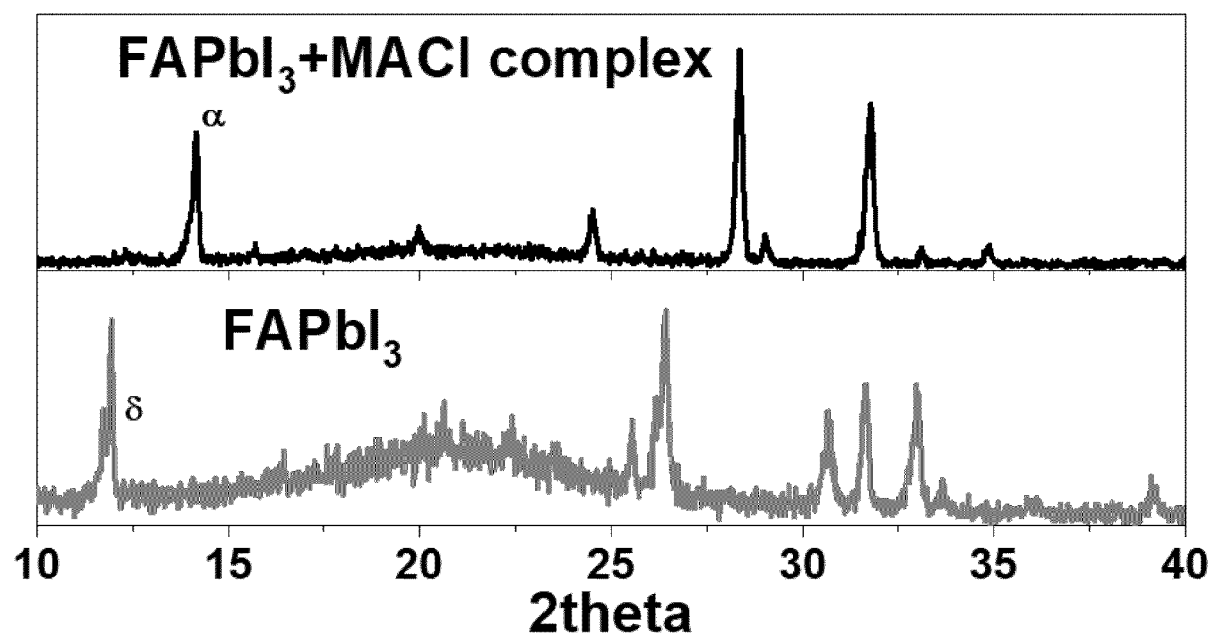
[166] 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서, 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로, 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니다.

청구범위

- [청구항 1] 페로브스카이트 복합체로서,
페로브스카이트; 및
MACl(메틸암모늄염화물, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)를 포함하는,
페로브스카이트 복합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트는 유기 양이온(A), 금속 양이온(M), 및 할로젠
음이온(X)을 함유하는, 페로브스카이트 복합체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 페로브스카이트는 FAPbI_3 에 해당하는, 페로브스카이트 복합체.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
산소, 질소, 염소, 브롬 및 요오드 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는
용매에 해당하는 게스트 분자(GM)를 더 포함하는, 페로브스카이트
복합체.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 페로브스카이트 복합체는 하기 화학식을 만족하는, 페로브스카이트
복합체.
[화학식]
 $\text{AM}(\text{GM})_m(\text{MACl})_n\text{X}_3$
(A는 유기 양이온, M은 금속 양이온, X는 할로젠 이온, MA는 메틸암모늄
이온이고, m은 $0 < m < 3$ 을 만족하는 실수에 해당하고, n은 $0 < n < 1$ 을
만족하는 실수에 해당)
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 복합체는 결정질의 고체 파우더에 해당하는,
페로브스카이트 복합체.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 유기 양이온(A)은 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group)
이온, 또는 유기 암모늄 이온 및 아미디니움계 이온에 해당하고,
상기 금속 양이온(M)은 2가의 금속 양이온에 해당하는,
페로브스카이트 복합체.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 페로브스카이트 복합체는
태양전지의 광흡수체용인, 페로브스카이트 복합체.
- [청구항 9] 페로브스카이트 복합체를 제조하는 방법으로서,
페로브스카이트의 전구체와 MACl을 용매에 용해시키는 단계;
상기 용매에 비용매를 혼합하는 단계; 및
침전된 페로브스카이트 복합체 고체 파우더를 수득하는 단계
를 포함하는, 페로브스카이트 복합체 제조 방법.

- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 페로브스카이트 복합체 고체 파우더는, 검정색 파우더로 침전되는 α -FAPbI₃에 해당하는, 페로브스카이트 복합체 제조 방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F 7/24(2006.01)i; C07F 13/00(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) C07F 7/24(2006.01) 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), Google & keywords: 페로브스카이트(perovskite), 메틸암모늄염화물(methyl ammonium chloride, MACl), 복합체(complex), 비용매(non-solvent, anti-solvent), 침전(precipitation)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	KIM, M. et al. Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells. Joule. 2019, vol. 3, no. 9, pp. 2179-2192(inner pp. 1-39). See inner pages 1, 3, 10, 11 and 34; and figure 4.	1-10		
A	FEL, C. et al. Controlled growth of textured perovskite films towards high performance solar cells. Nano Energy. 2016, vol. 27, pp. 17-26. See abstract; and page 18.	1-10		
A	LI, B. et al. Colloidal engineering for monolayer CH ₃ NH ₃ PbI ₃ films toward high performance perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A. 2017, vol. 5, no. 46, pp. 24168-24177(inner pp. 1-10). See abstract; and inner page 2.	1-10		
A	WANG, Z. et al. Additive-modulated evolution of HC(NH ₂) ₂ PbI ₃ black polymorph for mesoscopic perovskite solar cells. Chemistry of Materials. 2015, vol. 27, no. 20, pp. 7149-7155. See abstract; and page 7151.	1-10		
A	ODYSSEAS KOSMATOS, K. et al. Methylammonium Chloride: A Key Additive for Highly Efficient, Stable, and Up-Scalable Perovskite Solar Cells. Energy & Environmental Materials. 2019, vol. 2, no. 2, pp. 79-92. See entire document.	1-10		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 18 October 2021		Date of mailing of the international search report 18 October 2021		
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.		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/24(2006.01)i; C07F 13/00(2006.01)i; H01L 51/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/24(2006.01) 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), 구글 & 키워드: 페로브스카이트(perovskite), 메틸암모늄염화물(methyl ammonium chloride, MACl), 복합체(complex), 비용매(non-solvent, anti-solvent), 침전(precipitation)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KIM, M. 등, "Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells", Joule, 2019, 3권, 9호, 페이지 2179-2192(내부페이지 1-39) 내부페이지 1, 3, 10, 11, 34; 도면 4	1-10
A	FEI, C. 등, "Controlled growth of textured perovskite films towards high performance solar cells", Nano Energy, 2016, 27권, 페이지 17-26 초록; 페이지 18	1-10
A	LI, B. 등, "Colloidal engineering for monolayer CH ₃ NH ₃ PbI ₃ films toward high performance perovskite solar cells", Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5권, 46호, 페이지 24168-24177(내부페이지 1-10) 초록; 내부페이지 2	1-10
A	WANG, Z. 등, "Additive-modulated evolution of HC(NH ₂) ₂ PbI ₃ black polymorph for mesoscopic perovskite solar cells", Chemistry of Materials, 2015, 27권, 20호, 페이지 7149-7155 초록; 페이지 7151	1-10
A	ODYSSEAS KOSMATOS, K. 등, "Methylammonium Chloride: A Key Additive for Highly Efficient, Stable, and Up-Scalable Perovskite Solar Cells", Energy & Environmental Materials, 2019, 2권, 2호, 페이지 79-92 전문	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 "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		
국제조사의 실제 완료일 2021년10월18일(18.10.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년10월18일(18.10.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373