

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 29일 (29.12.2016)



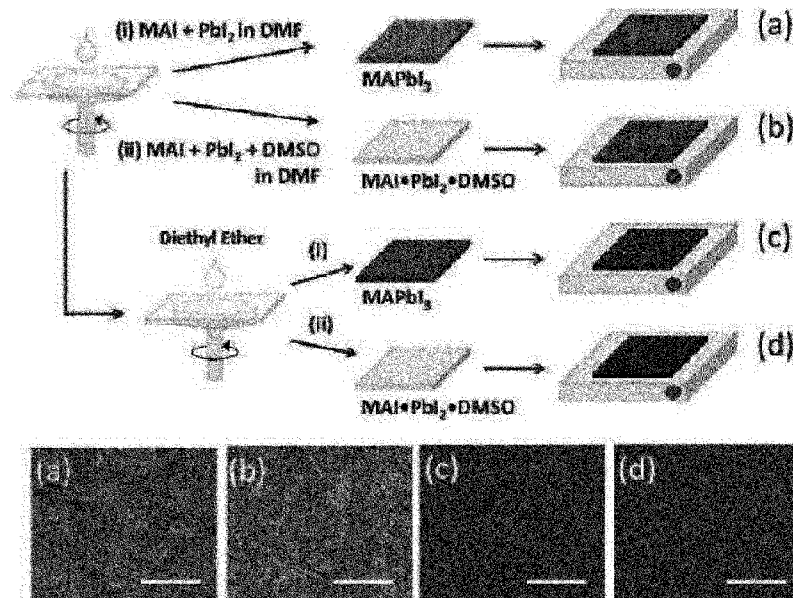
(10) 국제공개번호
WO 2016/208985 A1

- (51) 국제특허분류: *C07F 7/24* (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006675
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 23일 (23.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0090139 2015년 6월 25일 (25.06.2015) KR
10-2015-0129336 2015년 9월 11일 (11.09.2015) KR
- (71) 출원인: 재단법인 멀티스케일 에너지시스템 연구단 (GLOBAL FRONTIER CENTER FOR MULTISCALE ENERGY SYSTEMS) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최만수 (CHOI, Man Soo); 06305 서울시 강남구 언주로 107 205 동 703 호, Seoul (KR). 안남영 (AHN, Namyong); 08799 서울시 관악구 낙성대로 3 길 33-8 101 호, Seoul (KR). 박남규 (PARK, Nam-Gyu); 07979 서울시 양천구 목동서로 2 길 22 111 동 505 호, Seoul (KR). 손대용 (SON, Dae-Yong); 16421 경기도 수원시 장안구 정자천로 13 번길 41-3 404, Gyeonggi-do (KR). 장인혁 (JANG, In-Hyuk); 16421 경기도 수원시 장안구 일월로 82 번길 9-3 201, Gyeonggi-do (KR). 강성민 (KANG, Seong Min); 46240 부산시 금정구 금샘로 17 번길 7 602, Busan (KR).
- (74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 06211 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301 호, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LEAD HALIDE ADDUCT COMPOUND AND PEROVSKITE ELEMENT USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 할로겐화 납 어덕트 화합물 및 이를 이용한 페로브스카이트 소자



(57) Abstract: An adduct compound represented by chemical formula 1 below is provided, and a perovskite solar cell having excellent conversion efficiency can be manufactured by more stably maintaining a Lewis base compound bound to the lead halide adduct compound. In [Chemical formula 1] $A \cdot PbY_2 \cdot Q$, A is an organic halide compound or an inorganic halide compound; Y is a halogen ion of F⁻, Cl⁻, Br⁻ and I⁻; and Q is a Lewis base compound containing a functional group donating electron pairs to nitrogen (N), oxygen (O) or sulfur (S) atoms having unshared electron pairs.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2016/208985 A1



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 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 제 21 조(3))

하기 화학식 1로 표시되는 어덕트 화합물을 제공하며, 상기 할로겐화 납 어덕트 화합물에 결합된 루이스 염기 화합물을 보다 안정하게 유지함으로써, 우수한 변환효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제조할 수 있다. [화학식 1] $A \cdot PbY_2 \cdot Q$ 상기 식에 있어서, A는 유기 할라이드 화합물 또는 무기 할라이드 화합물이며, Y는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠 이온이고, Q는 비공유 전자쌍을 갖는 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개하는 작용기를 포함하는 루이스 염기(Lewis base) 화합물이다.

명세서

발명의 명칭: 할로젠화 납 어덕트 화합물 및 이를 이용한 페로브스카이트 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 할로젠화 납 어덕트 화합물 및 이를 이용한 페로브스카이트(perovskite) 소자에 관한 것으로, 구체적으로 태양전지를 포함한 에너지 기술분야에 적용되며, 태양전지에 사용되는 페로브스카이트 광흡수 물질 합성기술 및 이를 이용한 고성능 태양전지 제작 기술과 관련된다.

배경기술

- [2] 종래기술에서는 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 태양전지의 광흡수층으로 사용하는 페로브스카이트 물질을 액상 스핀코팅 공정을 통해서 박막을 형성하여 15% 이상의 고효율에 도달하였으나, 기존에 알려진 단순한 스핀코팅 공정을 통해 만들어진 페로브스카이트 광흡수층의 경우, 박막의 균일도와 품질이 낮았고 결과적으로 19% 이상의 초고효율의 태양전지 제조에 어려움이 있었다. 19% 이상의 초고효율 태양전지의 제조를 위해서는 페로브스카이트 광흡수층의 균일도와 품질을 개선하여 밀도가 높고 결정성이 우수한 페로브스카이트 광흡수층을 제조할 수 있는 방법이 요구된다.
- [3] MAPbI_3 (여기서, $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$) 및 스피로-MeOTAD를 사용하는 9.7% 고체 페로브스카이트 태양전지가 보고되면서 MAPbI_3 가 액체 전해질에 용해되는 문제점이 극복되었다. 이는 거시적인 구조 및 평면 구조 모두에서 용이한 제조공정 및 뛰어난 광전효율을 나타냄으로써 페로브스카이트 태양전지의 연구에 급격한 성장을 가져왔다. 그 결과 201.1%의 전력 변환 효율(PCE)도 미국 국립 재생 가능 에너지 연구소에 의해 확인되었다.
- [4] 페로브스카이트형 태양 전지를 위한 MAPbI_3 층은 1단계 코팅 또는 순차적으로 2단계 코팅 공정을 사용하여 제조될 수 있으며, 2 단계 코팅방법이 1 단계 코팅 방법보다 우수한 광전효율을 나타내는 것으로 알려져 있다.
- [5] 최근 디메틸설폭사이드(DMSO)에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)와 PbI_2 가 함유된 용액에 감마부티로락톤(GBL) 용액을 보조 용매로서 사용하는 1단계 스핀 코팅이 제안된 바 있다(한국공개특허 10-2015-0073821). 제안된 원-스텝 코팅된 필름은 스핀공정시 용매를 제거 및 $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMSO}$ 구조의 중간상을 형성하기 위해 톨루엔으로 세척된다. 상기 중간상은 약 15%의 평균 전력변환효율 및 16.46%의 최고 전력변환효율을 달성한 바 있다. 그러나, 중간상이 X선 회절에 의해 확인되지는 않았다. 게다가, 톨루엔은 GBL 뿐만 아니라 DMSO도 함께 세척할 수 있기 때문에, MAPbI_3 의 균일한 성장 및 재현성을 위해 잘 정의된 중간상을 유도하는 것이 어려울 수 있다.
- [6] 한편, 납 할라이드 어덕트 화합물의 결합특성에 관한 연구는 비특허문헌

Synthesis and vibrational spectra of some lead(II) halide adducts with O-, S-, and N-donor atom ligands (Wharf, I.; Gramstad, T.; Makihja, R.; Onyszchuk, M. Can. J. Chem. 1976, 54, 3430)에서 수행된 바 있다. 상기 문헌에서는 납 할라이드의 할로젠원소 및 납 할라이드와 결합하여 어덕트를 형성하는 황, 산소 및 질소 공여 리간드의 종류에 따라 그 결합성에 차이가 있을 수 있으며, 하드 및 소프트 산-염기(hard and soft acid-base) 개념으로 결합성을 예측할 수 있으며, 상대적으로 하드한 O-전자쌍 공여체(O-donor) 보다 S-전자쌍 공여체(S-donor)가 납 할라이드와 더 강하게 결합할 수 있고, 이러한 결합의 세기를 라만 등의 진동 측정을 통해 분석할 수 있음을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 할로젠화 납 어덕트 화합물 및 이를 이용하여 제조되어 기존 페로브스카이트 박막보다 품질이 개선된 페로브스카이트 박막 및 이의 제조방법과, 이를 이용한 초고효율 페로브스카이트 태양전지의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 하기 화학식 1로 표시되는 어덕트(adduct) 화합물을 제공한다.
- [9] [화학식 1]
- [10] $A \cdot PbY_2 \cdot Q$
- [11] 상기 식에 있어서,
- [12] A는 유기 또는 무기 할라이드 화합물이며,
- [13] Y는 F, Cl, Br 또는 I의 할로젠 이온이고,
- [14] Q는 비공유 전자쌍을 갖는 질소(N), 산소(O) 또는 황(S)원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 베이스(Lewis base) 화합물이고, 상기 작용기의 FT-IR의 피크가 하기 화학식 2의 화합물보다 화학식 1의 화합물에서 $1\sim 10\text{ cm}^{-1}$ 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나며,
- [15] [화학식 2]
- [16] $PbY_2 \cdot Q$
- [17] 상기 Y 및 Q는 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.
- [18] 또한, 본 발명은 상기 할로젠화 납 어덕트 화합물을 제조하는 제조방법을 제공한다.
- [19] 또한, 본 발명은 상기 할로젠화 납 어덕트 화합물을 사용하여 제조된 페로브스카이트를 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명은, 상기한 할로젠화 납 어덕트 화합물을 사용하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [21] 또한, 본 발명은, 상기한 할로젠화 납 어덕트 화합물을 이용하여 제조된 소자를

제공한다. 상기 소자는 구체적으로, 페로브스카이트 태양전지, 페로브스카이트 광검출기 또는 LED 등과 같은 광학소자일 수 있다.

발명의 효과

- [22] 할로젠화 납 어덕트 화합물로부터 루이스 염기를 제거하여 만들어진 페로브스카이트 박막은 높은 균일도와 품질을 가지기 때문에 광 흡수량이 높고 전자와 정공을 빠르게 이송하여 고효율 태양전지 제조가 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 할로젠화 납 어덕트 화합물 및 이의 제조방법은 페로브스카이트 태양전지뿐만 아니라 페로브스카이트 광검출기나 LED 등에도 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조 공정 및 제조된 필름의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [24] 도 2는 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트가 코팅된 FTO 기판의 이미지이다((a) 어닐링 전 (b) 어닐링 후).
- [25] 도 3 (a)는 DMSO(용액), $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말) 및 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)의 FT-IR 스펙트럼이고, (b) $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)과 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 것이다.
- [26] 도 4는 $\text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ (분말) 및 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{U}$ (분말)의 FT-IR 스펙트럼이다.
- [27] 도 5는 일 실시예에 따라 제조된 (a) $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말) 및 (b) $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (분말)의 XRD 스펙트럼 측정결과를 나타낸 것이다.
- [28] 도 6는 (a) $\text{PbI}_2:\text{MAI}:\text{DMSO}$ (1:1:2 mol%) 및 (b) $\text{PbI}_2:\text{MAI}:\text{DMSO}$ (1:1:1 mol%)로부터 제조된 페로브스카이트 필름의 X선 회절 패턴 및 (c) MAI-PbI_2 페로브스카이트의 표준 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- [29] 도 7은 부가 방법에 의해 제조된 페로브스카이트의 에이징 시간에 따른 UV-visible 흡수 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다.
- [30] 도 8은 DMF 및 DMSO/DMF 용액으로 제조된 MAPbI_3 를 포함하는 태양전지의 광-CELIV 측정을 이용한 전류 과도현상(a) 및 시간에 따른 전류변화량(b)을 나타낸 것이다.
- [31] 도 9는 할로젠화 납 어덕트 화합물로부터 유도된 MAPbI_3 의 SEM 이미지(a) 및 MAPbI_3 를 포함하는 태양전지의 단면의 SEM 이미지(b)를 나타내는 것이다.
- [32] 도 10은 실시예에 따라 제조된 41개 태양전지의 개방전압(V_{oc})(a), 충전계수(FF: fill factor)(b), 전력변환효율(PCE: Power conversion efficiency)(c) 및 단락전류(J_{sc})의 히스토그램을 나타내는 것이다.
- [33] 도 11은 최고 효율을 나타내는 페로브스카이트 태양전지의 J-V 곡선(a) 및 외부양자효율 (EQE: external quantum efficiency) 스펙트럼 및 외부양자효율 데이터를 기반으로 적분된 J_{sc} 의 관계곡선(b)을 나타낸 것이다.
- [34] 도 12는 FTO 유리에서 100 % 내부 양자 효율이 5 %의 광 손실을 가정하여 계산된 파장의 함수로 이론적으로 최대의 단락 전류 밀도 및 측정된 데이터를

나타낸 그래프이다.

- [35] 도 13은 (a) 스캔 방향 및 스캔 속도에 따라 측정된 J-V 곡선 및 (b) 안정화된 광전류 밀도 및 광변환 효율을 측정한 것이다(최고 전위 0.86V, 250초).

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [36] 이하 본 발명에 대한 내용을 보다 구체적으로 설명한다.
- [37] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 어덕트(adduct) 화합물을 제공한다.
- [38] [화학식 1]
- [39] $A \cdot PbY_2 \cdot Q$
- [40] 상기 식에 있어서,
- [41] A는 유기 또는 무기 할라이드 화합물이며,
- [42] Y는 F, Cl, Br 또는 I의 할로젠 이온이고,
- [43] Q는 비공유 전자쌍을 갖는 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 베이스(Lewis base) 화합물이고, 상기 작용기의 FT-IR의 피크가 하기 화학식 2의 화합물보다 화학식 1의 화합물에서 $1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나며,
- [44] [화학식 2]
- [45] $PbY_2 \cdot Q$
- [46] 상기 Y 및 Q의 정의는 화학식 1의 설명과 동일하다.
- [47] 또한, 본 발명은 상기 어덕트 화합물을 제조하는 제조방법을 제공한다.
- [48] 또한, 본 발명은 상기 어덕트 화합물을 사용하여 제조된 페로브스카이트를 제공한다.
- [49] 또한, 본 발명은, 상기 어덕트 화합물을 사용하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.
- [50] 또한, 본 발명은, 상기 어덕트 화합물을 이용하여 제조된 소자를 제공한다. 상기 소자는 구체적으로, 페로브스카이트 태양전지, 페로브스카이트 광검출기 또는 LED 등과 같은 광학소자일 수 있다.
- [51] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 유기양이온 또는 Cs^+ 양이온과 F, Cl, Br 및 I에서 선택되는 할로젠 이온의 결합으로 이루어진 유기 또는 무기 할라이드 화합물 일 수 있다.
- [52] [화학식 3]
- [53] $(R_1R_2N=CH-NR_3R_4)^+$
- [54] 상기 식에 있어서,
- [55] R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 독립적으로 수소 및 비치환 또는 치환된 C1-C6 알킬로부터 선택되는 것이고,
- [56]
- [57] [화학식 4]
- [58] $(R_5R_6R_7R_8N)^+$

- [59] 상기 식에 있어서,
- [60] R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소, 비치환 또는 치환된 C1-C20 알킬 또는 비치환 또는 치환된 아릴이다.
- [61] 보다 구체적으로 상기 A는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI, Methyl Ammonium Iodide, 메틸암모늄요오드), $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ (FAI, Formamidinium Iodide, 포름아미디늄요오드) 또는 CsI에서 선택되는 것 일 수 있다.
- [62] 상기 Q는 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 갖는 루이스 염기(Lewis base) 화합물이다. 보다 구체적으로 Q는 질소, 산소, 황 원자를 전자쌍 주개로 하는 티오아미드기, 티오시아네이트기, 티오에테르기, 티오케톤기, 티올기, 싸이오펜기, 티오우레아기, 티오설페이트기, 티오아세트아미드기, 카보닐기, 알데하이드기, 카복실기, 에테르기, 에스테르기, 설포닐기, 설포기, 설파이닐기, 티오시아네이트기, 피롤리디논기, 페록시기, 아마이드기, 아민기, 아미드기, 이미드기, 이민기, 아지드기, 피리딘기, 피롤기, 니트로기, 니트로소기, 시아노기, 니트록시기 및 이소시아노기로 이루어진 군 선택되는 하나 이상의 작용기를 포함하는 루이스 염기(Lewis base) 화합물일 수 있다. S원자를 전자쌍 주개로 하는 티오아미드기, 티오시아네이트기, 티오에테르기, 티오케톤기, 티올기, 싸이오펜기, 티오우레아기, 티오아세트아미드기 및 티오설페이트기로 이루어진 군에서 선택되는 하나이상을 작용기로서 포함하는 화합물이 납 할라이드와 보다 강한 결합을 이룰 수 있어 본 발명에 보다 바람직할 수 있다.
- [63] 예를 들면, 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide(DMSO)), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide(DMA)), N-메틸-2-피롤리디온(N-Methyl-2-pyrrolidione(MPLD)), N-메틸-2-피리딘(N-Methyl-2-pyridine(MPD)), 2,6-디메틸- γ -피론(2,6-Dimethyl- γ -pyrone(DMP)), 아세트아미드(Acetamide), 우레아(Urea), 티오우레아(Thiourea(TU)), N,N-디메틸티오아세트아미드(N,N-Dimethylthioacetamide(DMTA)), 티오아세트아미드(Thioacetamide(TAM)), 에틸렌디아민(Ethylenediamine(EN)), 테트라에틸렌디아민(Tetramethylethylenediamine(TMEN)), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine(BIPY)), 1,10-피페리딘(1,10-Piperidine), 아닐린(Aniline), 피롤리딘(Pyrrolidine), 디에틸아민(Diethylamine), N-메틸피롤리딘(N-Methylpyrrolidine), n-프로필아민(n-Propylamine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있으며, 바람직하게는, S 전자쌍 주개를 포함하는 티오우레아(Thiourea(TU)), N,N-디메틸티오아세트아미드(N,N-Dimethylthioacetamide(DMTA)), 티오아세트아미드(Thioacetamide(TAM))에서 선택되는 것일 수 있다.
- [64] 본 발명에 따르면, 상기 Q로 표시되는 루이스 베이스(Lewis base) 화합물이 Pb와 결합하는 전자쌍 주개 원자의 작용기에 해당하는 FT-IR 피크가

Q화합물보다 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 10 내지 30 cm^{-1} 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타날 수 있다.

- [65] 상기 루이스 염기 화합물은 액상일 수 있으며, 비휘발성 또는 저휘발성인 것이 바람직하고, 비점이 120°C 이상, 예를 들어 비점이 150°C 이상인 것을 사용할 수 있다.
- [66] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조방법에 있어서,
- [67] 할로젠화 납, 유기할라이드 화합물 또는 무기할라이드 화합물 및 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 포함하는 루이스 염기 화합물을 제1용매에 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [68] 상기 전구체 용액에 제2 용매를 투입하여 생성된 침전물을 여과하는 단계를 포함하는 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [69] 상기 할로젠화 납, 2가의 양이온을 포함하는 할로젠화 화합물 및 리간드를 포함하는 유기물질은 1:1:1 내지 1:1:1.5의 몰비로 혼합될 수 있으며, 1:1:1의 몰비로 혼합되는 것이 가장 바람직하다.
- [70] 일 실시예에 따르면, 상기 제1용매는 상기 할로젠화 납, 유기할라이드 화합물 또는 무기할라이드 화합물 및 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 유기물질을 모두 용해할 수 있는 유기용매이며, 프로판디올-1,2-카보네이트(PDC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 카보네이트(PC), 프로필렌 카보네이트(PC), 헥사메틸인산 트리아미드(HMPA), 에틸 아세테이트, 니트로벤젠, 포름아미드, γ -부티로락톤(GBL), 벤질 알코올, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세트페논, 에틸렌 글리콜, 트리플루오로포스페이트, 벤조니트릴(BN), 발레로니트릴(VN), 아세토니트릴(AN), 3-메톡시 프로피오니트릴(MPN), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸 설페이트, 아닐린, N-메틸포름아미드(NMF), 페놀, 1,2-디클로로벤젠, 트리-n-부틸 포스페이트, o-디클로로벤젠, 셀레늄 옥시클로라이드, 에틸렌 설페이트, 벤젠티올, 디메틸 아세트아미드, 디에틸 아세트아미드, N,N-디메틸에탄아미드(DMEA), 3-메톡시프로피오니트릴(MPN), 디글라임(diglyme), 시클로헥산올, 브로모벤젠, 시클로헥사논, 아니솔(Anisole), 디에틸포름아미드(DEF), 디메틸포름아미드(DMF), 1-헥산티올, 과산화수소, 브로모포름(Bromoform), 에틸 클로로아세테이트, 1-도데칸티올, 디-n-부틸에테르, 디부틸 에테르, 아세트 무수화물(acetic anhydride), m-자일렌, p-자일렌, 클로로벤젠, 모폴린(morpholine), 디이소프로필 에틸아민, 디에틸 카보네이트(DEC), 1-펜탄디올, n-부틸 아세테이트, 1-헥사데칸티올 등이 있으며, 상기 유기 용매는 1종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.
- [71] 상기 제1용매는 과량으로 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 상기 할로젠화 납의 중량에 대해 1:1 내지 1:3 (할로젠화 납: 제1용매)의 중량비로 첨가되는 것일 수 있다.

- [72] 일 실시예에 따르면, 상기 제2용매는 제1용매를 선택적으로 제거할 수 있는 비극성 또는 약한 극성용매일 수 있으며, 예를 들면, 아세톤계, C1-C3 알콜계, 에틸 아세테이트계, 디에틸에테르계, 알킬렌 클로라이드계, 환형 에테르계 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용매일 수 있다.
- [73] 일 실시예에 따르면, 할로젠화 납 어덕트 화합물로부터 제조된 페로브스카이트가 일반적인 휘발성 용매로 사용되는 톨루엔 및 클로로벤젠을 사용하는 경우에는 낮은 재현성을 나타낼 수 있으며, 이는 페로브스카이트의 품질이 상기한 휘발성 용매를 사용하는 경우에는 드립핑되는 양 및/또는 세정액의 스피닝 속도 및 세정액과 전구물질 용액간의 용해도 차이에 의해 크게 좌우될 수 있기 때문이다. 그러나 본 발명에 따른 제2용매, 바람직하게는 디에틸에테르계 용매를 사용하는 경우에는 스펀코팅 조건에 상관없이 완전히 용해시킨 제1용매에 충분한 양의 제2용매를 사용함으로써 높은 재현성을 갖는 페로브스카이트 막을 얻을 수 있다.
- [74] 도 1을 참고하면, 상기 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조에 있어, 제 1용매 및 제2용매를 함께 사용하였을 때, 보다 치밀한 구조의 생성물을 제조할 수 있는 것을 알 수 있다(도 1(c), (d)). 이는 휘발성이 있는 제2용매를 이용하여 빠르게 제1용매를 제거하여 결정화가 신속하고 균일하게 일어날 수 있기 때문이다.
- [75] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 어덕트 화합물이 XRD 회절 피크의 2θ값이 7~8.5 및 9.8~10.5 또는 7.5~8.5 및 10~10.3 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하며, 구체적으로 XRD 회절 피크의 2θ값이 6~7, 7~8.5 및 9.8~10.5인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하거나, XRD 회절 피크의 2θ값이 7~8.5, 9.8~10.5, 11~12.5 및 13~14인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하는 것일 수 있다(도 3 및 도 4 참조). 이러한 피크는 다른 방법으로 제조된 화합물에서는 나타나지 않는 것이며, 어덕트 화합물에서 나타나는 특징적인 피크일 수 있다.
- [76] 일 실시예에 따르면, 상기와 같이 제조된 할로젠화 납 어덕트 화합물 박막은 도 2(a)에 나타난 바와 같이 투명한 박막을 형성할 수 있다.
- [77] 상기 박막으로 형성된 할로젠화 납 어덕트 화합물은 30°C 이상의 온도에서 가열공정을 거칠 수 있으며, 바람직하게는, 40°C 또는 50°C 이상의 온도에서 가열될 수 있고, 예를 들면, 30°C 이상 150°C 이하의 온도 범위에서 가열되어 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 또한, 상기 가열공정은 30 내지 80°C 온도에서 가열된 후 90 내지 150°C에서 추가로 가열되는 식의 단계적인 방법으로 가열될 수 있으며, 추가 가열공정에 의해 보다 치밀한 구조를 갖는 페로브스카이트 결정을 얻을 수 있다. 상기 어닐링 공정에서 상기 화학식 1의 Q로 나타나는 리간드 유기물질이 할로젠화 납 어덕트 화합물의 결정구조에서 제거됨으로써 페로브스카이트가 형성되며, 일 실시예에 따르면, 도 2(b)에서 나타나는 바와 같이 제조된 페로브스카이트 박막은 암갈색과 같이 어두운 색을 띠는 박막을 형성할 수 있다.
- [78] 상기한 방법으로 제조된 페로브스카이트를 포함하는 태양전지는

변환효율(PCE)이 17% 이상, 바람직하게는 19% 이상인 태양전지를 제공할 수 있다.

- [79] 본 발명에 따른 페로브스카이트 박막은 상기한 방법으로 제조된 할로겐화 납 어덕트 화합물로부터 유도됨으로써, 높은 균일도와 품질을 가지기 때문에 광 흡수 양이 늘고 전자와 정공을 빠르게 이송하여 높은 성능의 태양전지를 구현할 수 있으며, 이를 이용하여 고효율 태양전지 제조가 가능하다.
- [80] 본 발명은, 전도성 투명 기재를 포함하는 제 1 전극을 형성하는 단계;
- [81] 상기 제 1 전극상에 금속 산화물을 포함하는 차단층을 형성하는 단계;
- [82] 상기 차단층 상에 다공질의 금속 산화물을 포함하는 다공성층을 형성하는 단계;
- [83] 상기 다공성층 상에 페로브스카이트층을 형성하는 단계;
- [84] 상기 페로브스카이트층 상에 정공전달층을 형성하는 단계; 및,
- [85] 상기 정공전달층 상에 금속을 포함하는 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 태양전지를 제공한다.
- [86] 본 발명에 따른 할로겐화 납 어덕트 화합물을 투명전극을 포함하는 제1전극 상에 박막형태로 형성하는 방법으로 스핀코팅공정을 사용하며, 상기 투명전극으로는 투명 전도성 산화물층의 소재가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 불소가 도핑된 틴 옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크틴옥사이드(IZTO), 알루미늄징크옥사이드(AZO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드(ITO-Ag-ITO), 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드(IZO-Ag-IZO), 인듐징크틴옥사이드-은-인듐징크틴옥사이드(IZTO-Ag-IZTO), 알루미늄징크옥사이드-은-알루미늄징크옥사이드(AZO-Ag-AZO), 알루미늄옥사이드(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO) 등을 사용할 수 있으며, 특히 불소가 도핑된 틴옥사이드(FTO)가 주로 사용될 수 있다.
- [87] 상기 투명 전극(제1전극) 상에 형성되는 차단층은 정공차단층(HBL: hole blocking layer)으로서 깊은 HOMO 준위(deep HOMO level)를 가지므로 홀(hole)의 이동을 저지하여 재결합(recombination)을 방지할 수 있다. 차단층은 TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 TiO_2 를 포함하는 것일 수 있다.
- [88] 상기 차단층 상에 다공질의 금속 산화물로 형성된 다공성층이 형성될 수 있으며, 상기 다공성 층은 상기 차단층과 동일한 성분의 금속 산화물 또는 TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 금속산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [89] 상기 정공전달층은 업계에서 사용되는 물질이면 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들면, 정공전달 단분자 물질 또는 정공전달 고분자 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 정공전달 단분자 물질로는

spiro-MeOTAD[2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene]를 사용할 수 있으며, 상기 정공전달 고분자 물질로서 P₃HT[poly(3-hexylthiophene)]를 사용할 수 있다. 또한, 상기 정공전달층에는 도핑 물질이 포함될 수 있으며, 상기 도핑 물질로는 Li 계열 도펀트, Co 계열 도펀트, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한하지 않는다. 예를 들면, 상기 정공전달층을 구성하는 물질로서 spiro-MeOTAD, 4-tert-butyl pyridine(tBP), 및 Li-TFSI의 혼합물을 이용할 수 있다.

[90] 상기 제2전극은 Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[91] 또한, 본 발명에 따른 할로젠화 납 어덕트 화합물 및 이의 제조방법은 페로브스카이트 태양전지뿐만 아니라 페로브스카이트 광검출기나 LED 등에도 활용이 가능하다.

[92] 이하에서는 실시예 및 실험예로부터 본 발명에 따른 할로젠화 납 어덕트 화합물의 제조방법 및 이로부터 제조된 페로브스카이트를 포함하는 태양전지를 보다 구체적으로 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐이므로 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[93]

[94] <제조예 1 : MAI · PbI₂ · DMSO - (1:1:1 몰비) 용액의 제조>

[95] PbI₂ 461 mg, CH₃NH₃I(MAI) 159 mg, 및 DMSO의 78 mg의 (몰비 1 : 1 : 1)를 DMF 용액 550 mg에 혼합시킴으로써, CH₃NH₃I · PbI₂ · DMSO 화합물 용액을 제조하였다.

[96]

[97] <제조예 2 : MAI · PbI₂(1: 1 몰비) 용액의 제조>

[98] PbI₂ 461 mg 및 CH₃NH₃I(MAI) 159 mg, (몰비 1 : 1)를 DMF 용액 610 mg에 혼합시킴으로써, CH₃NH₃I · PbI₂ 화합물 용액을 제조하였다.

[99]

[100] 제조 용매에 따른 페로브스카이트 박막의 표면 형상 비교

[101] <비교예 1- MAI · PbI₂ (1:1 몰비) 용액>

[102] 제조예 2에서 제조된 용액을 FTO 박막에 스핀코팅하여 MAPbI₃ 박막을 얻었다. 이를 가열하여 페로브스카이트 필름을 얻었다.

[103]

[104] <비교예 2 -MAI · PbI₂ · DMSO (1:1:1 몰비) 용액>

[105] 제조예 1에서 제조된 용액을 FTO 박막에 스핀코팅하여 CH₃NH₃I · PbI₂ · DMSO 박막을 얻었다. 이를 가열하여 페로브스카이트 필름을 얻었다.

[106]

[107] <비교예 3 - MAI · PbI₂ (1:1 몰비) 용액 + DE>

[108] 제조예 2에서 제조된 용액을 FTO 박막에 스핀코팅하여, 회전하는 기관상에 디에틸에테르(DE, Diethyl ether)를 천천히 떨어뜨려 CH₃NH₃PbI₃ 박막을 얻었다.

이를 가열하여 페로브스카이트 필름을 얻었다.

[109]

[110] <실시예 1- MAI · PbI₂ · DMSO (1:1:1 몰비) 용액 + DE>

[111] 제조예 1에서 제조된 용액을 FTO 기판에 스핀코팅하여, 회전하는 기판상에 디에틸에테르(DE, Diethyl ether)를 천천히 떨어뜨려 투명 CH₃NH₃I · PbI₂ · DMSO 어덕트 화합물 막을 얻었으며, 이를 가열하여 페로브스카이트 필름을 얻었다.

[112]

[113] 상기 제조된 페로브스카이트 필름의 표면을 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, Auriga, Carl Zeiss)으로 측정하여 도 1에 나타내었다. ((a) 비교예 1, (b) 비교예 2, (c) 비교예 3, (d) 실시예 1)

[114]

[115] <비교예 4 - PbI₂ · DMSO 어덕트 화합물의 제조>

[116] PbI₂(99.9985%, Alpha Aesar) 461mg을 N,N-디메틸 설펑사이드(DMSO, 99.5%, Sigma-Aldrich) 2ml에 용해시키고, 무수 에탄올을 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 1시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜, PbI₂ · DMSO 분말을 얻었다.

[117]

[118] <비교예 5 - PbI₂ · TU 어덕트 화합물의 제조>

[119] PbI₂(99.9985%, Alpha Aesar) 461mg을 Thiourea(TU, 99%, Alpha Aesar) 76.1mg에 용해시키고, 무수 에탄올을 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 1시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜, PbI₂ · TU 분말을 얻었다.

[120]

[121] <실시예 2 - MAI · PbI₂ · DMSO (1:1:1 몰비) 어덕트 화합물의 제조>

[122] PbI₂ 461m, CH₃NH₃I(MAI) 159 mg 및 DMSO 78 mg을 혼합하여 N,N-디메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide) (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich) 600mg에 혼합하였다. 상기 용액에 디에틸에테르를 첨가하여 완전히 용해시킨 후 생성된 침전물을 여과하고 1시간 동안 진공오븐에서 건조시켜, MAI · PbI₂ · DMSO 어덕트 화합물을 제조하였다.

[123]

[124] <실시예 3 - FAI · PbI₂ · DMSO(1:1:1 몰비) 어덕트 화합물의 제조>

[125] PbI₂ 461m, CH(NH₂)₂I(FAI), 172 mg 및 DMSO 78 mg을 혼합하여 N,N-디메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide) (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich) 600mg에 혼합하였다. 상기 용액에 디에틸에테르(DE)를 첨가하여 완전히 용해시킨 후 생성된 침전물을 여과하고 1시간 동안 진공오븐에서 건조시켜, FAI · PbI₂ · DMSO 어덕트 화합물을 제조하였다.

[126]

[127] <실시예 4 - FAI · PbI₂ · Tu(1:1:1 몰비) 어덕트 화합물의 제조>

[128] PbI₂ 461m, CH(NH₂)₂I(FAI), 172 mg 및 TU(Thiourea) 76.1 mg을 혼합하여

N,N-디메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide) (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich) 600mg에 혼합하였다. 상기 용액에 디에틸에테르를 첨가하여 완전히 용해시킨 후 생성된 침전물을 여과하고 1시간 동안 진공오븐에서 건조시켜, FAI · PbI₂ · TU 어덕트 화합물을 제조하였다.

[129]

[130] 실험예 1 : FT-IR 분석

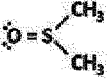
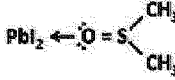
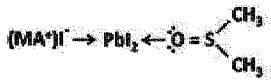
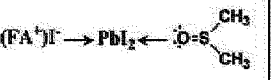
[131] FT-IR은 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Scientific) 용액 상의 DMSO, 분말상의 PbI₂ · DMSO (비교예 4) 및 CH₃NH₃I · PbI₂ · DMSO(실시예 2) 및 CH(NH₂)₂I · PbI₂ · DMSO(실시예 3)으로 측정되었으며, 4000 cm⁻¹ ~ 650 cm⁻¹의 진동수 영역에서 측정되었다. 상기 분말상의 어덕트 화합물은 KBr 펠렛에 샘플링하여 측정되었다.

[132]

[133] <FT-IR : ν(S=O) 피크 분석>

[134] 상기 FT-IR을 측정결과를 도 3 (a)에 나타내었으며, 각각의 ν(S=O) 피크의 위치를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[135] [표1]

				
	DMSO	PbI ₂ ·DMSO	MAI·PbI ₂ ·DMSO	FAI·PbI ₂ ·DMSO
ν(S=O)	1045cm ⁻¹	1020cm ⁻¹	1015cm ⁻¹	1010cm ⁻¹

[136] 제조된 중간체에서 DMSO의 S=O 스트레칭 피크를 확인할 수 있으며, CH₃NH₃I · PbI₂ · DMSO 어덕트 화합물이 형성되어 산소원자와 황원자 사이의 공유 결합의 길이 변화로 인해 피크 값이 적색 이동(red shift)됨을 확인했다.

[137]

[138] <FAI와 MAI결합에 따른 FT-IR ν(S=O) 피크 분석>

[139] 실시예 2 및 실시예 3의 어덕트 화합물의 FT-IR을 측정하여 도 3(b)에 나타내었다.

[140] 도 3(b)는 실시예 2의 MAI · PbI₂ · DMSO 와 실시예 3의 FAI · PbI₂ · DMSO 구조로부터 나타나는 피크의 위치 및 주요 관능기들의 위치가 유사하게 나타나는 것을 알 수 있으나, ν(S=O) 피크가 MAI를 결합하였을 때보다 더 크게 이동한 것을 알 수 있다. 이는 FAI가 결합된 어덕트 화합물이 MAI가 결합된 어덕트 화합물에서 S=O의 공유결합이 더 약해지는 것을 나타낸다.

[141] 상기 MAI · PbI₂ · DMSO와 FAI · PbI₂ · DMSO에서의 ν(S=O) 피크의 위치를 표 1에 나타내었다.

[142]

[143] <FT-IR : ν(C=S) 피크 분석>

[144] 비교예 5 및 실시예 4의 어덕트 화합물의 FT-IR을 측정하여 도 4에 나타내었다.

- [145] 도 4는 비교예 5의 $\text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ 와 실시예 4의 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ 측정 결과로부터 $\nu(\text{C}=\text{S})$ 피크가 FAI를 결합하였을 때 $\text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ 에서 보다 적색 이동한 것을 알 수 있다. Thiourea, $\text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ 및 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$ 의 화합물 각각의 FT-IR 스펙트럼에서 $\nu(\text{C}=\text{S})$ 피크의 위치를 하기 표 2 및 도 4에 나타내었다.

- [146] [표2]

	Thiourea(TU)	$\text{PbI}_2 \cdot \text{Thiourea}$	$\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{Thiourea}$
$\nu(\text{C}=\text{S})$	728cm^{-1}	711cm^{-1}	709cm^{-1}

- [147]

- [148] 상기 표 1 및 표 2에서 나타나는 바와 같이 본 발명에 따른 납 할라이드 어덕트 화합물은 FT-IR 스펙트럼상에서 루이스 염기 화합물의 전자쌍 주개 부분의 적색이동(red shift, 장파장 이동)이 나타날 수 있으며(실시예 2, 3 $\text{S}=\text{O}$, 실시예 4 $\text{C}=\text{S}$), 적색 이동 정도가 루이스 염기 화합물에 전자쌍 주개 원자가 결합된 작용기의 피크 위치를 기준으로 10 내지 40cm^{-1} 크기로 적색이동되어 나타날 수 있다. 또한, 루이스 염기 화합물이 납 할라이드와 결합된 화합물(화학식 2)은 루이스 염기 단독 화합물에서 보다 10 내지 30cm^{-1} 정도 적색이동 되어 나타나며, 화학식 3의 납 할라이드 어덕트 화합물은 상기 화학식 2의 피크 위치보다 1 내지 10cm^{-1} 정도 더 적색 이동되어 나타난다. 이는 Pb 금속 원자와 결합된 루이스 염기 화합물이 어덕트를 형성함으로써, 상기 루이스 염기의 전자쌍 주개가 포함된 작용기의 결합력이 약해지며, 이는 루이스 염기와 Pb와의 결합이 강하게 이루어짐에 따라 전자쌍 주개 부분의 작용기의 결합력에 영향을 줌으로써 나타나는 결과일 수 있다. 이는 본 발명에 따른 납 할라이드가 루이스 산으로서 작용하여 루이스 염기 화합물과 루이스 산-염기 반응에 의한 어덕트 화합물(adduct)을 형성함에 따라, 상기 납 할라이드와 루이스 염기의 결합이 루이스 염기의 비공유 전자를 서로 공유하는 결합을 나타냄으로써, 보다 안정한 상의 납 할라이드 어덕트 화합물(adduct)을 제공할 수 있기 때문이다.

- [149]

- [150] 실험예 2 <어덕트 화합물의 XRD 분석>

- [151] 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 분말형태의 어덕트 화합물에 대해 XRD 회절 분석을 진행하였다. 상기 결과를 도 5a, 도 5b 및 5c에 나타내었다.

- [152] 도 5a, 도 5b 및 도 5c의 결과에 따르면, 실시예 2, 3 및 4의 어덕트 화합물은 각각 하기의 2θ 값에서 주요 피크를 나타낸다.

- [153] $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$: 2θ 6.4 7.1 7.7 9.1 10.1

- [154] $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$: 2θ 6.9 7.8 8.1 9.9

- [155] $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{TU}$: 2θ 8.4 10.1 11.8 13.8

- [156]

- [157] 실험예 3 <페로브스카이트 필름의 XRD 분석>

- [158] <실시예 5 - $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (1:1:1)로부터 제조된 페로브스카이트 필름>

- [159] PbI_2 461 mg, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 159 mg, 및 DMSO의 78 mg의 (몰비 1 : 1 : 1)를 DMF 용액 600 mg에 실온에서 1 시간 동안 교반하여 혼합시킴으로써, $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물을 제조하였다. 상기 완벽히 용해된 용액을 FTO 기판에 스핀 코팅하였으며, 회전하는 기판상에 디에틸에테르를 천천히 떨어뜨려 투명 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 막을 얻었다. 상기 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 구조로부터 DMSO를 휘발시켜 제거하는 방법으로 페로브스카이트 필름을 얻었다.
- [160]
- [161] <비교예 6 - $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (1:1:2)로부터 제조된 페로브스카이트 필름>
- [162] PbI_2 461mg, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) 159 mg 및 DMSO 156 mg을 혼합하여 N,N-디메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide) (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich) 600mg에 혼합하였다. 상기 용액을 FTO 기판상에 스핀코팅하여 용액층을 형성하였다. 상기 용액층에 디에틸에테르를 첨가하여 DMF를 빠르게 제거하여 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (1:1:2) 박막을 제조하였다. 상기 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{MSO}$ 구조로부터 DMSO를 휘발시켜 제거하는 방법으로 페로브스카이트 필름을 얻었다.
- [163] 상기 제조된 페로브스카이트 필름의 X-선 회절분석 결과를 도 6에 나타내었다.
- [164] 상기 도 6으로부터 실시예 5의 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ (1:1:1) 어덕트 화합물로부터 제조된 페로브스카이트 구조는 기존의 페로브스카이트 구조와 동일한 피크를 형성하고 있음을 알 수 있으며, 이는 어덕트를 이루고 있던 DMSO가 납 할라이드로부터 완전히 제거되었음을 나타낸다. 그러나 DMSO를 과량으로 반응시킨 실시예 5의 페로브스카이트 구조는 페로브스카이트 이외의 물질의 피크를 나타내고 있다.
- [165]
- [166] 실험예 4 <UV-vis 측정>
- [167] <실시예 6 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 로부터 제조된 페로브스카이트 필름 (어닐링 후)>
- [168] PbI_2 461 mg, MAI 159 mg, 및 DMSO의 78 mg(몰비 1 : 1 : 1)을 DMF 용액 600 mg에 실온에서 1 시간 동안 교반하여 혼합시킴으로써 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물을 제조하였다. 상기 완벽히 용해된 용액을 mp- TiO_2 층에 4000rpm으로 25초 동안 스핀 코팅하였으며, 회전하는 기판상에 DMF의 증발로 인해 표면이 혼탁하게 변하기 전에 0.5ml의 디에틸에테르를 10초 이내로 천천히 떨어뜨려 투명 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 막을 얻었다. 상기 투명 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물 막을 65 °C에서 1 분 및 100°C에서 2분 동안 가열시켜 암갈색을 띠는 MAPbI_3 의 페로브스카이트막을 얻었다.
- [169] 상기 필름은 캡슐화 및 데시케이터(desiccator)의 사용 없이 대기 조건(상대 습도 >45%)에서 보존하면서 UV-vis의 경시변화를 측정하였다. 상기 결과를 도 7에 나타내었다.

- [170] 도 7의 UV-vis 측정 결과는 어덱트 화합물로부터 얻어진 MAPbI_3 는 대기조건에서 우수한 안정성을 가질 수 있음을 나타낼 수 있다.
- [171]
- [172] <태양전지 셀 특성 평가>
- [173] <실시에 7 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 로부터 제조된 페로브스카이트 태양전지 셀 조립>
- [174] FTO 유리기판 (Pilkington, TEC-8, $8 \Omega/\text{스퀘어}$)을 세정제, 희석액 및 아세톤으로 세척하고 20 분 동안 초음파 배스에서 에탄올로 초음파 처리하였다. UVO는 사용 전에 15 분 동안 처리하였다.
- [175] TiO_2 차단 층 (bl- TiO_2) 및 1-부탄올 (시그마 - 알드리치, 99.8 %) 에 용해된 0.15 M 티탄 디이소디스(아세틸아세토네이트) (시그마 - 알드리치, 이소프로판올 75 중량 %)을 FTO 유리기판상에, 700 rpm으로 8 초, 1000 rpm으로 10 초, 2,000 rpm으로 40 초 동안 스핀 코팅 한 후, 125°C 에서 5분 동안 건조하였다.
- [176] 메조포러스한 TiO_2 (mp- TiO_2)층은 상기 bl- TiO_2 에 TiO_2 콜로이드 용액을 2000rpm으로 20초 동안 스핀코팅함으로써 증착되며, 상기 TiO_2 콜로이드 용액은 무수 에탄올 10ml에 1.2g 의 TiO_2 페이스트(50nm 크기의 나노결정화된 TiO_2 , 테르피네올(terpineol), 에틸 셀룰로오스(ethylcellulose) 및 라우르 산(lauric acid)을 1.25: 6: 0.9 :0.3 중량%의 공칭 비로 포함하고 있음) 희석시켜 제조되는 것이다. 상기 스핀코팅된 메조포러스한 TiO_2 (mp- TiO_2)층을 550°C 에서 1시간 동안 어닐링한 후 15분 동안 UVO처리를 하였다.
- [177] 기판은 10 분 동안 90°C 에서 20mM의 사염화 티탄 (시그마 - 알드리치, > 98 %) 수용액으로 더 처리된 후 상기 탈 이온수로 세척 한 다음 500°C 에서 30분 동안 소결하였다.
- [178] PbI_2 461 mg, MAI 159 mg, 및 DMSO의 78 mg의 (물비 1 : 1 : 1)를 DMF 용액 600 mg에 실온에서 1 시간 동안 교반하여 혼합시킴으로써, $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덱트 화합물을 제조하였다. 상기 완벽히 용해된 용액을 mp- TiO_2 층에 4000rpm으로 25초 동안 스핀 코팅하였으며, 회전하는 기판상에 DMF의 증발로 인해 표면이 혼탁하게 변하기 전에 0.5ml의 디에틸에테르를 10초 이내로 천천히 떨어뜨려 투명 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덱트 화합물 막을 얻었다. 제조된 투명 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 첨가물 막을 65°C 에서 1분 가열시키고, 치밀한 구조를 얻기 위해 100°C 에서 2분 동안 더 가열시켜 암갈색을 띄는 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2$ 막을 얻었다.
- [179] 상기 제조된 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2$ 막 표면의 SEM 화상을 도 9(a)에 나타내었다. 상기 도 9(a)는 상기 제조된 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2$ 막이 200nm 내지 300nm의 크기의 입자를 가지며, 높은 치밀도를 나타내는 것을 보여준다.
- [180] 20 μl 의 spiro-MeOTAD 용액[1ml 의 클로로벤젠(chlorobenzen)에 72.3 mg spiro-MeOTAD (Merck)], 28.8 μl 4-tert-부틸 피리딘(4-tert-butyl pyridine) 및 17.5 μl 리튬-비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI)용액 (520 mg Li-TSFI in 1 ml acetonitrile (Sigma-Aldrich, 99.8 %)으로 구성된 용액을 페로브스카이트층 상에 3000rpm으로

3초 동안 스핀 코팅하였다.

[181] 마지막으로, Ag전극은 일정한 증착 속도로 열 증착으로 증착되었다.

[182]

[183] 상기 제조된 태양전지의 단면을 도 9(b)에 나타내었다. 도 9(b)에서 상기 태양전지에서 평평한 표면을 갖는 높은 밀도를 갖는 MAPbI₃ 막의 두께는 400nm이고, 상기 층은 230nm mp-TiO₂층 상에 형성되었으며 bi-TiO₂층 및 spiro-MeOTAD 층은 약 40nm 및 190 nm로 형성되었음을 나타내고 있다.

[184]

[185] <비교예 7- MAI · PbI₂ (1:1 몰비)로부터 제조된 페로브스카이트 태양전지 셀 조립>

[186] DMSO를 포함하지 않는 중간물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7의 조립방법과 동일하게 제조되었다.

[187]

[188] 실험예 5 <photo-CELIV 측정>

[189] 전하 운반자 이동성 및 전하의 추출 특성을 측정하기 위해 photo-CELIV(Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) 과도전류를 실시예 7 및 비교예 7에서 제조된 소자를 이용하여 대기 환경에서 측정하였다. 오직 정공만을 수집하기 위해 전자 수집 차단층으로 Al₂O₃ 차단층을 사용하였다. Nd:YAG (MINILITE I, Continuum; 532 nm, 12 mJ/pulse, pulse width = 3~5 ns)을 샘플 FTO 측 조명으로 사용했다.

[190] 3 μs 후 함수 발생기(DS345, Stanford Research Systems)에 의해 선형으로 증가하는 전압 펄스가 생성되었다. 상기 함수발생기에는 역 바이어스 시료가 적용되었다(포지티브 프로브가 FTO에 접촉하고, 마이너스 프로브가 Ag 전극에 접촉된 형태).

[191] 내장된 전자 영역에 의해 억제 전하 추출 위한 오프셋 전압(U_{offset})은 -0.72 V이고, 20 μs 동안의 최대 전압은 0.48 V 이었다. 상기 측정 결과를 도 8 (a)에 나타내었다.

[192] 과도전류는 디지털 오실로스코프(TDS3054B, Tektronix, 50 Ω 부하 저항 사용)에 의해 측정된 전압 변환에 의해 모니터 되었다.

[193] 전하 운반자 이동도(μ)는 하기 식 1과 같이 계산된다.

[194] [식 1]

$$[195] \quad \mu = \frac{2d^2}{3At_{\max}^2 \left[1 + 0.36 \frac{\Delta j}{j_0} \right]} \quad \text{if } \Delta j \leq j_0 \quad (1)$$

[196] 상기 식에 있어서,

[197] d는 막의 두께이고, A는 전압 상승률이며, t_{max}는 추출피크의 최대 Δj에서의 시간이고, j₀는 변위 전류의 용량이다. 상기 각각의 값의 데이터를 하기 표 3에 나타내었다.

[198] [표3]

	Film thickness(nm)	$U_{\text{offs}}(\text{V})$	$U_{\text{ma}}(\text{V})$	$T_{\text{pulse}}(\mu\text{s})$	$A(\text{V/s})$	$T_{\text{max}}(\mu\text{s})$	$J_0(\text{mA/cm}^2)$	$J_{\text{max}}(\text{mA/cm}^2)$	$\Delta j(\text{mA/cm}^2)$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
실시예 7	650	-0.72	0.48	20.	60000	3.40	10.90	12.24	1.34	3.89×10^{-3}
비교예 7	500	-0.72	0.48	20	60000	3.14	14.14	15.73	1.59	2.71×10^{-3}

[199]

[200] 추출된 전하의 양을 조사를 위해, Δj 는 $j_0 \Delta j / j_0$ 데이터로 표준화된 피팅 다항식 곡선으로 나타내었다. 상기 결과를 도 8 (b)에 나타내었다.

[201] 어덕트 화합물로부터 제조된 MAPbI_3 의 전하 운반자 이동도의 특성은 실시예 7 및 비교예 7에서 제조된 태양전지 셀에서 선형으로 증가하는 전압에 의해 유도되는 전하 추출법으로 측정될 수 있다. 도 8은 실시예 7 및 비교예 7에서 제조된 셀의 photo-CELIV측정에 의한 과도전류를 비교하고 있다. 전하 운반자 이동도는 도 8(a)의 전류(j)-시간(t) 곡선으로부터 계산될 수 있으며, 전하 추출 CELIV 피크는 삼각 증가 전압 램프를 적용한 후 $3 \mu\text{s}$ 에 나타나고, 전류는 전류용량의 변위전류(j_0)로 포화된다.

[202] $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 어덕트 화합물로 제조된 MAPbI_3 층은 650nm , DMSO 없이 제조된 MAPbI_3 층은 500nm 이며, 이러한 막 두께 차이로부터 전류밀도의 차이가 발생한다. 이는 식 1의 j_0 가 $j_0 = \epsilon \epsilon_0 A / d$ 로 정의되기 때문이다 (ϵ : 유전상수, ϵ_0 : 진공 유전율, A : 전압상승률, d : 막 두께). 상기 막 두께의 차이는 j_0 및 전체 전류 밀도에 영향을 미칠 수 있으며, 이는 DMSO 의 점도 변화로부터 기인하는 것일 수 있다.

[203] 전하 운반자 이동도의 최고 피크에서 측정된 전류밀도 (Δj) 및 전류밀도가 최대일 때의 시간인 t_{max} 를 적용한 식 1에 의해 계산된다.

[204] 상기 식 1의 각각의 값 및 전하 운반자 이동도의 계산결과를 상기 표 2에 나타내었다.

[205] 실시예 7의 전지는 공지된 선행기술 중 MACl 를 이용한 원 스택 용액에서 성장된 페로브스카이트를 포함하는 태양전지보다 현저히 높은 크기의 전하 운반자 이동도를 나타내었다.

[206] 도 8b에서 Δj 는 전하 추출 특성을 비교하기 위해 j_0 에 의해 정규화되었다. 추출된 전하는 곡선의 면적에 비례하며, 이로부터 실시예 7에서 추출된 전하량이 비교예 7의 것보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 추출된 전하의 범위는 전하의 재결합을 설명할 수 있다. 광 여기된 전자와 정공은 전계에 내부 전기장에 의해 추출되거나 또는 외부 전기장의 부재하에 재결합될 수 있다. Photo-CEVIV는 내부 전기장에 의해 추출되지 않도록 설계되어있기 때문에, 도

8b의 결과로부터 추출된 전하는 재결합되지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서, MAI · PbI₂ · DMSO 어덕트 화합물로부터 유도된 MAPbI₃의 더 많은 추출 전하는 느린 재결합을 나타내는 것일 수 있다.

- [207] 도 10은 실시예 7의 방법으로 제조된 41개의 태양전지 샘플의 (a)단락전류 (J_{sc}), (b)개방 회로 전압 (V_{oc}), (c)충전률 (FF) 및 (d)변환효율 (PCE)에 대한 히스토그램을 나타낸 것이다. 상기 제조된 41개 전지의 개방 회로 전압 (V_{oc}), (c)충전률 (FF) 및 (d)변환효율 (PCE) 데이터 값을 하기 표 4에 기재하였다.

[208] [표 4]

Device #	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
1	23.18	1.093	0.721	18.28
2	23.70	1.097	0.730	18.98
3	23.66	1.086	0.735	18.89
4	23.43	1.092	0.727	18.60
5	23.34	1.097	0.735	18.82
6	24.14	1.090	0.728	19.18
7	23.65	1.074	0.723	18.37
8	23.52	1.077	0.732	18.55
9	24.03	1.047	0.679	17.08
10	23.47	1.051	0.717	17.69
11	23.18	1.051	0.724	17.64
12	22.45	1.064	0.718	17.16
13	22.98	1.061	0.714	17.41
14	22.95	1.060	0.713	17.35
15	23.80	1.065	0.723	18.32
16	23.63	1.072	0.745	18.88
17	23.48	1.071	0.726	18.28
18	23.53	1.054	0.732	18.15
19	23.56	1.061	0.732	18.30
20	22.49	1.059	0.744	17.73
21	23.67	1.070	0.683	17.30
22	23.35	1.068	0.700	17.45
23	23.22	1.078	0.755	18.91
24	23.25	1.059	0.745	18.34
25	23.69	1.057	0.723	18.10
26	23.21	1.065	0.724	17.9
27	23.18	1.067	0.727	17.99
28	22.88	1.058	0.718	17.40
29	23.57	1.064	0.730	18.31

30	23.53	1.067	0.716	17.99
31	23.41	1.069	0.727	18.19
32	23.33	1.073	0.743	18.60
33	23.36	1.078	0.758	19.09
34	24.08	1.077	0.744	19.30
35	23.83	1.079	0.750	19.29
36	23.83	1.086	0.762	19.71
37	23.32	1.068	0.763	19.01
38	23.83	1.086	0.762	19.71
39	23.73	1.064	0.747	18.87
40	23.24	1.056	0.704	17.29
41	23.29	1.050	0.727	17.79
표준 편차	0.367	0.013	0.019	0.708

[209]

[210] 도 10a 내지 10d 및 표 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 어덱트 화합물로부터 유도된 MAPbI₃의 각각의 광전지의 파라미터들은 작은 표준 편차를 나타내며, 평균 광전류 밀도 (J_{sc})가 $23.44 \pm 0.37 \text{ mA/cm}^2$, 평균 개방 회로 전압 (V_{oc})가 $1.070 \pm 0.013 \text{ V}$, 평균 충전률 (FF) 0.729 ± 0.019 및 평균 변환효율 (PCE) $18.30 \pm 0.71\%$ 값을 나타낸다.

[211] 도 11은 최적화된 페로브스카이트 태양전지를 위해 (a) J-V 곡선 및 (b) EQE(external quantum efficiency) 스펙트럼과 EQE데이터를 기반으로 적분된 J_{sc} 를 함께 나타낸 것이다. 도 11 (a)의 J-V 데이터는 AM 1.5G one-sun 조건의 조명(100 mW/cm^2)에서 역 스캔 조건에서 얻어진 것이다. 상기 측정에 사용된 천공된 마스크의 영역은 0.125 cm^2 이었다. 상기 데이터 값은 16시간 동안 에이징된 전지를 사용하였다. 이는 일반적으로 Ag전극 기반의 소자에서는 조립 직후에 충전률이 좋지 않은 점을 감안한 것이다.

[212] 도 11 (b)에서 측정된 J_{sc} 값은 IPCE(입사광자의 전류변화 효율, Incident-photon to current conversion efficiency)로부터 추정되어 적분된 J_{sc} 값인 22 mA/cm^2 와 일치한다. 이는 최대 IPCE가 91% 이상에 도달할 수 있음을 나타내며, 이러한 높은 IPCE는 주로 어덱트 화합물로부터 유도된 MAPbI₃의 높은 전하 추출 특성에 기인하는 것일 수 있으며, 일부는 후면 Ag의 빛 반사에 의한 영향일 수 있다.

[213] 도 12는 FTO유리에서 100% 내부 양자효율 및 5%의 광손실이 일어남을 가정하여 계산된 파장의 함수로부터 얻어진 이론 최대 단락 전류밀도와 EQE 및 실제로 측정된 최대 단락 전류밀도 값과 EQE를 나타낸 것이다. 도 12의

결과로부터 실제로 측정된 최대 단락 전류밀도 값은 이론적 최대값을 넘지 못함을 알 수 있다.

- [214] 도 13a는 스캔방향 및 스캔 속도에 따른 J-V 곡선을 나타낸 것이고, 이와 관련된 J_{sc} (mA/cm²), V_{oc} (V), FF, PCE (%) 값은 하기 표 4에 나타내었다. 도 12b에서는 J-V 히스테리시스를 나타내며, 낮은 스캔 속도에서는 작은 히스테리시스를 나타낸다. 이때 역 스캔방향에서 PCE값은 18.62%이고 정 방향의 스캔에서는 18.18%를 나타내어 스캔 방향에 따라 약 2% 정도의 PCE값의 차이를 나타내었다. 상기 안정화된 PCE값은 낮은 주사 속도의 조건에서 최대 전력점의 전압으로 유지함으로써 정의될 수 있다.

- [215] [표5]

스캔 속도	스캔 방향	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
60 mV/s	Reverse	23.83	1.076	0.750	19.21
	Forward	23.98	1.050	0.600	15.06
15 mV/s	Reverse	24.26	1.052	0.730	18.75
	Forward	23.81	1.039	0.640	15.91
6 mV/s	Reverse	22.17	1.085	0.774	18.62
	Forward	22.07	1.087	0.758	18.18

- [216] 이와 같이 본 발명은 높은 재현성을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 PbI_2 의 루이스 염기를 어덕트 화합물로 하는 할로젠화 납 어덕트 화합물로부터 제조할 수 있으며, 제1용액을 선택적으로 제거할 수 있는 제2용액을 사용하는 제조방법으로부터 PbI_2 의 루이스 염기로 적용되는 리간드 화합물을 중간물질의 구조에 안정하게 유지할 수 있음으로써 보다 안정한 상의 할로젠화 납 어덕트 화합물을 제조할 수 있으며, 이로 인해 평균 PCE가 18.3% 이상 이고, 최고 PCE가 19.7% 이상의 값을 갖는 페로브스카이트 태양전지를 제공할 수 있다.

- [217]

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 어덕트(adduct) 화합물:
 [화학식 1]
 $A \cdot PbY_2 \cdot Q$
 상기 식에 있어서,
 A는 유기 할라이드 화합물 또는 무기 할라이드 화합물이며,
 Y는 F, Cl, Br 또는 I의 할로젠 이온이고,
 Q는 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 베이스(Lewis base) 화합물이고, 상기 작용기의 FT-IR의 피크가 하기 화학식 2의 화합물보다 화학식 1의 화합물에서 1~10 cm^{-1} 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나며,
 [화학식 2]
 $PbY_2 \cdot Q$
 상기 Y 및 Q는 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에 있어서, 상기 Q로 표시되는 루이스 염기(Lewis base) 화합물이 Pb와 결합되는 전자쌍 주개 원자가 포함된 작용기에 해당하는 FT-IR 피크가 화학식 2에서 Q 화합물 보다 10 내지 30 cm^{-1} 만큼 적색 이동(red shift)되어 나타나는 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, XRD 회절 피크의 2 θ 값이 7~8.5 및 9.8~10.5인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하는 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, XRD 회절 피크의 2 θ 값이 6~7, 7~8.5 및 9.8~10.5인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하는 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, XRD 회절 피크의 2 θ 값이 7~8.5, 9.8~10.5, 11~12.5 및 13~14인 범위에 각각 위치하는 피크를 포함하는 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 Q는 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide(DMSO)),
 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-Dimethylacetamide(DMA)),
 N-메틸-2-피롤리디온(N-Methyl-2-pyrrolidione(MPLD)),
 N-메틸-2-피리딘(N-Methyl-2-pyridine(MPD)), 2,6-디메틸- γ -피론(2,6-Dimethyl- γ -pyrone(DMP)), 아세트아미드(Acetamide),
 우레아(Urea), 티오우레아(Thiourea(TU)),
 N,N-디메틸티오아세트아미드(N,N-Dimethylthioacetamide(DMTA)),
 티오아세트아미드(Thioacetamide(TAM)),

에틸렌디아민(Ethylenediamine(EN)),
테트라에틸렌디아민(Tetramethylethylenediamine(TMEN)),
2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine(BIPY)), 1,10-피페리딘(1,10-Piperidine),
아닐린(Aniline), 피롤리딘(Pyrrolidine), 디에틸아민(Diethylamine),
N-메틸피롤리딘(N-Methylpyrrolidine), n-프로필아민(n-Propylamine)에서
선택되는 하나 이상의 화합물인 어덕트 화합물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 Q는 티오아미드기, 티오시아네이트기, 티오에테르기, 티오케톤기,
티올기, 싸이오펜기, 티오우레아기, 티오아세트아미드기 및
티오설페이트기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 작용기로서
포함하는 화합물이며, 상기 화합물에 포함된 비공유전자쌍을 갖는
S원자를 전자쌍 주개로 하는 작용기를 포함하는 루이스 염기 화합물인
어덕트 화합물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 Q는 티오아미드기, 티오시아네이트기, 티오에테르기, 티오케톤기,
티올기, 싸이오펜기, 티오우레아기, 티오설페이트기,
티오아세트아미드기, 카보닐기, 알데하이드기, 카복실기, 에테르기,
에스테르기, 설포닐기, 설포기, 설파이닐기, 티오시아네이트기,
피롤리디논기, 페록시기, 아마이드기, 아민기, 아미드기, 이미드기,
이민기, 아지드기, 피리딘기, 피롤기, 니트로기, 니트로소기, 시아노기,
니트록시기 및 이소시아노기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의
작용기를 포함하는 루이스 염기 화합물인 어덕트 화합물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
A는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 유기 양이온 또는 Cs⁺
양이온 과 F, Cl, Br 및 I에서 선택되는 할로젠 이온의 결합으로 이루어진
화합물인 어덕트 화합물:

[화학식 3]



상기 식에 있어서,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소 및 비치환 또는 치환된 C1-C6
알킬로부터 선택되는 것이고,

[화학식 4]



상기 식에 있어서,

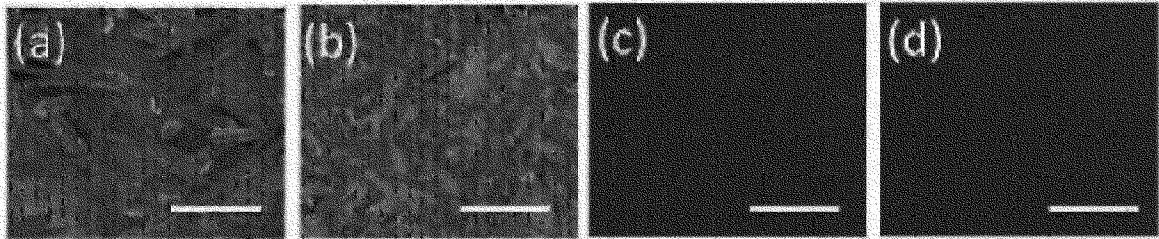
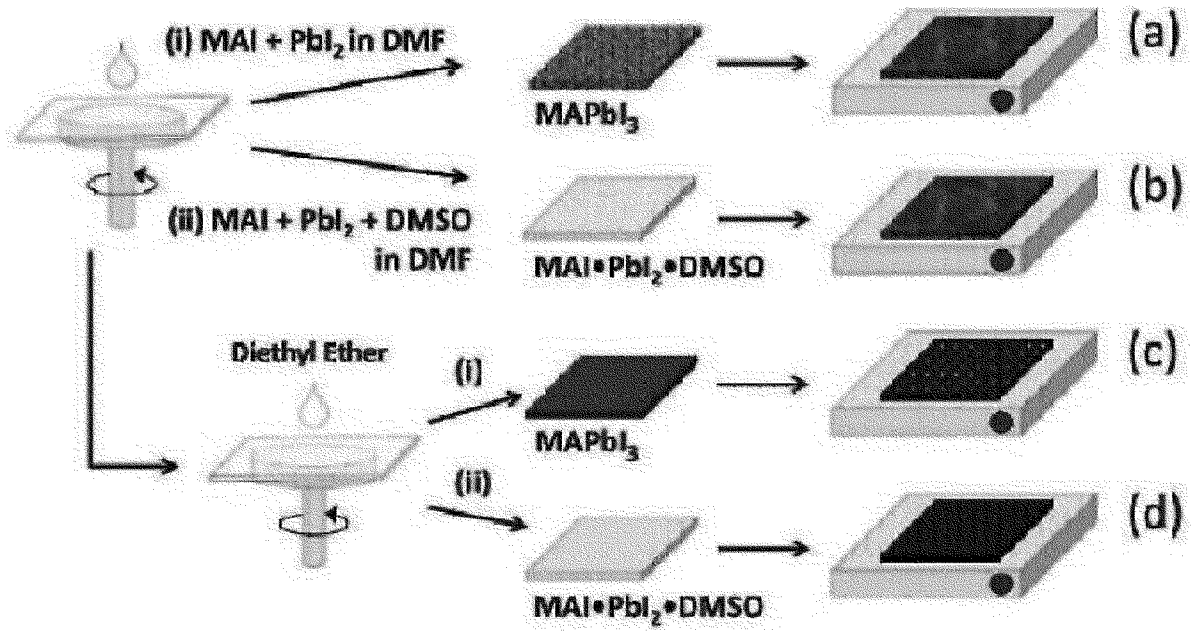
R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 수소, 비치환 또는 치환된 C1-C20 알킬 또는 비치환
또는 치환된 아릴이다.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
A가 CH₃NH₃I, CH(NH₂)₂I 또는 CsI 인 어덕트 화합물.

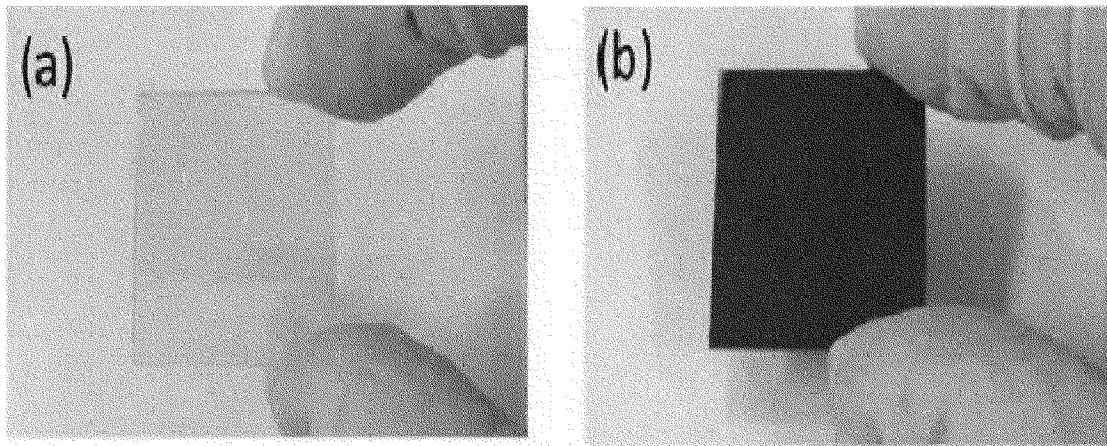
- [청구항 11] 할로젠화 납, 유기 또는 무기할라이드 화합물 및 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 포함하는 작용기를 갖는 루이스 염기 화합물을 제1용매에 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 용액에 제2 용매를 투입하여 생성된 침전물을 여과하는 단계를 포함하는 단계를 포함하는 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 어덕트 화합물의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 할로젠화 납, 2가의 양이온을 포함하는 할로젠화 화합물 및 질소(N), 산소(O) 또는 황(S) 원자를 전자쌍 주개로 포함하는 작용기를 갖는 루이스 염기 화합물을 1:1:1의 몰비로 반응시키는 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 제1용매가 프로판디올-1,2-카보네이트(PDC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 카보네이트(PC), 프로필렌 카보네이트(PC), 헥사메틸인산 트리아미드(HMPA), 에틸 아세테이트, 니트로벤젠, 포름아미드, γ -부티로락톤(GBL), 벤질 알코올, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세트페논, 에틸렌 글리콜, 트리플루오로포스페이트, 벤조니트릴(BN), 발레로니트릴(VN), 아세토니트릴(AN), 3-메톡시 프로피오니트릴(MPN), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸 설페이트, 아닐린, N-메틸포름아미드(NMF), 페놀, 1,2-디클로로벤젠, 트리-n-부틸 포스페이트, o-디클로로벤젠, 셀레늄 옥시클로라이드, 에틸렌 설페이트, 벤젠티올, 디메틸 아세트아미드, 디에틸 아세트아미드, N,N-디메틸에탄아미드(DMEA), 3-메톡시프로피오니트릴(MPN), 디글라임(diglyme), 시클로헥산올, 브로모벤젠, 시클로헥사논, 아니솔(Anisole), 디에틸포름아미드(DEF), 디메틸포름아미드(DMF), 1-헥산티올, 과산화수소, 브로모포름(Bromoform), 에틸 클로로아세테이트, 1-도데칸티올, 디-n-부틸에테르, 디부틸 에테르, 아세트 무수화물(acetic anhydride), m-자일렌, p-자일렌, 클로로벤젠, 모폴린(morpholine), 디이소프로필 에틸아민, 디에틸 카보네이트(DEC), 1-펜탄디올, n-부틸 아세테이트 및 1-헥사데칸티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 어덕트 화합물의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 제2용매는 제1용매를 선택적으로 제거할 수 있는 용매로서, 아세톤계, C1-C3 알콜계, 에틸 아세테이트계, 디에틸에테르계, 알킬렌 클로라이드계, 환형 에테르계 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 것인 어덕트 화합물의 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,

- 상기 제1용매가 디메틸포름아미드(DMF)이고, 상기 제2용매가 디에틸에테르인 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물의 제조방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 제2용매는 상기 전구체 용액으로부터 제1용매를 선택적으로 제거하는 것을 특징으로 하는 어덕트 화합물의 제조방법.
- [청구항 17] 제11항의 방법으로 제조된 어덕트 화합물을 이용하는 페로브스카이트의 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 어덕트 화합물을 가열 및 건조하는 방법으로 어덕트 화합물에 포함된 루이스 염기 화합물을 제거하는 페로브스카이트의 제조방법.
- [청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 할로젠화 납 어덕트 화합물을 30°C 이상의 온도에서 가열하여 루이스 염기 화합물을 상기 어덕트 화합물로부터 제거하는 페로브스카이트의 제조방법.
- [청구항 20] 전도성 투명 기재를 포함하는 제 1 전극을 형성하는 단계;
상기 제 1전극 상에 금속 산화물을 포함하는 차단층을 형성하는 단계;
상기 차단층 상에 다공질의 금속 산화물을 포함하는 다공성층을 형성하는 단계;
상기 다공성층 상에 제17항에 따른 제조방법으로 페로브스카이트층을 형성하는 단계;
상기 페로브스카이트층 상에 정공전달층을 형성하는 단계; 및,
상기 정공전달층 상에 금속을 포함하는 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 태양전지 제조방법.
- [청구항 21] 제20항에 있어서,
상기 방법으로 제조된 태양전지의 J_{sc} 가 $22\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상이고, V_{oc} 가 1.05 이상이며, FF 값이 0.75 이상인 태양전지 제조방법.
- [청구항 22] 제20항에 있어서,
상기 방법으로 제조된 태양전지의 변환효율(PCE)값이 17% 이상인 것인 태양전지 제조방법.
- [청구항 23] 제17항의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트.
- [청구항 24] 제23항의 페로브스카이트를 포함하는 전자소자.

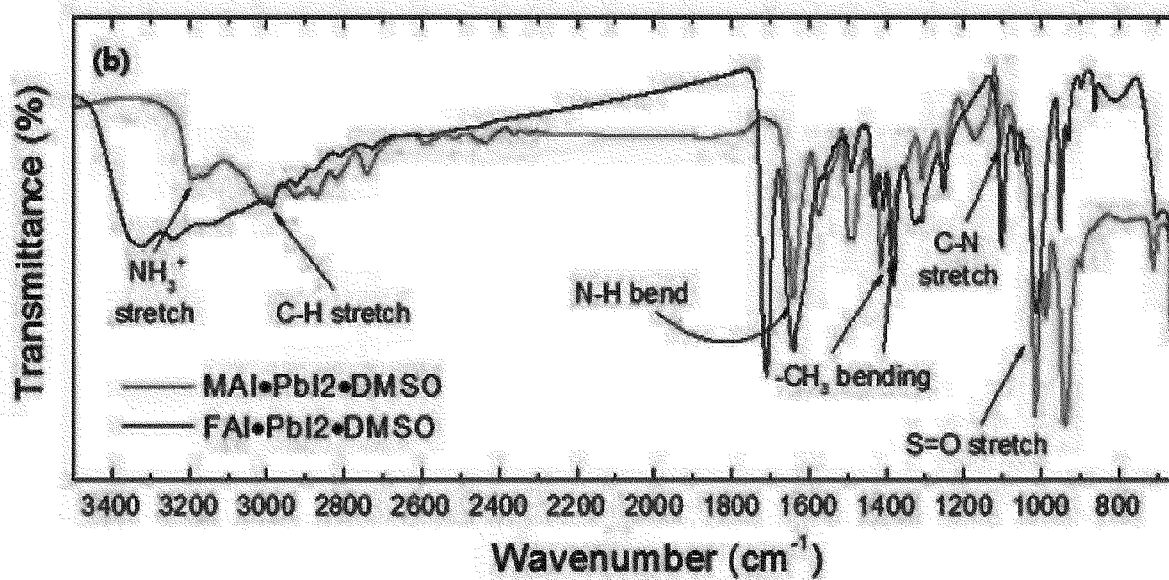
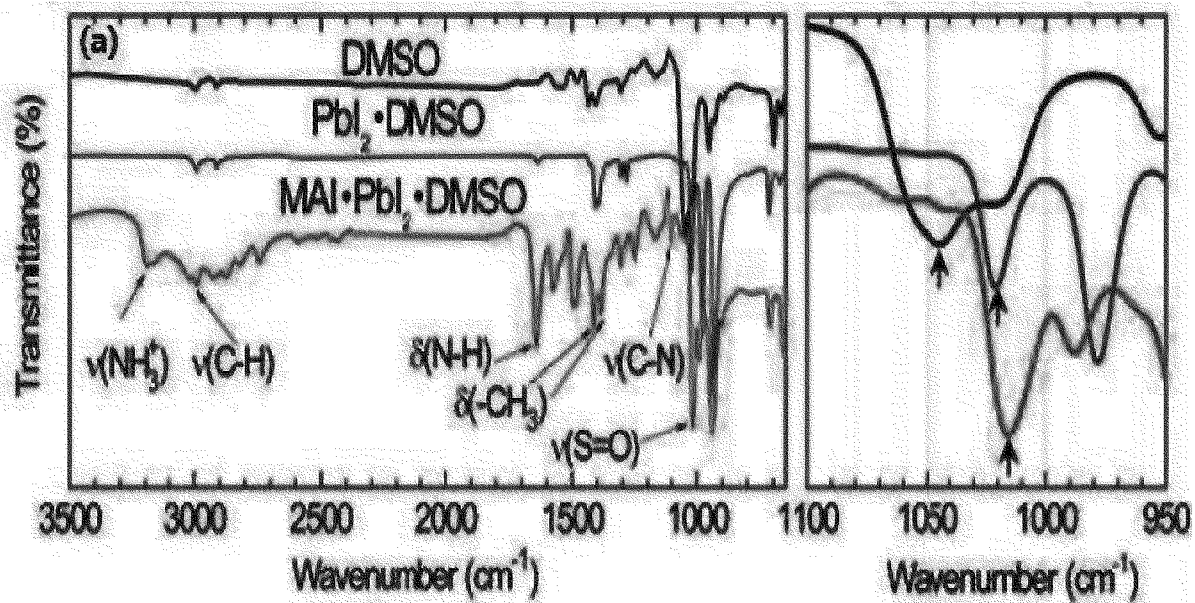
[도1]



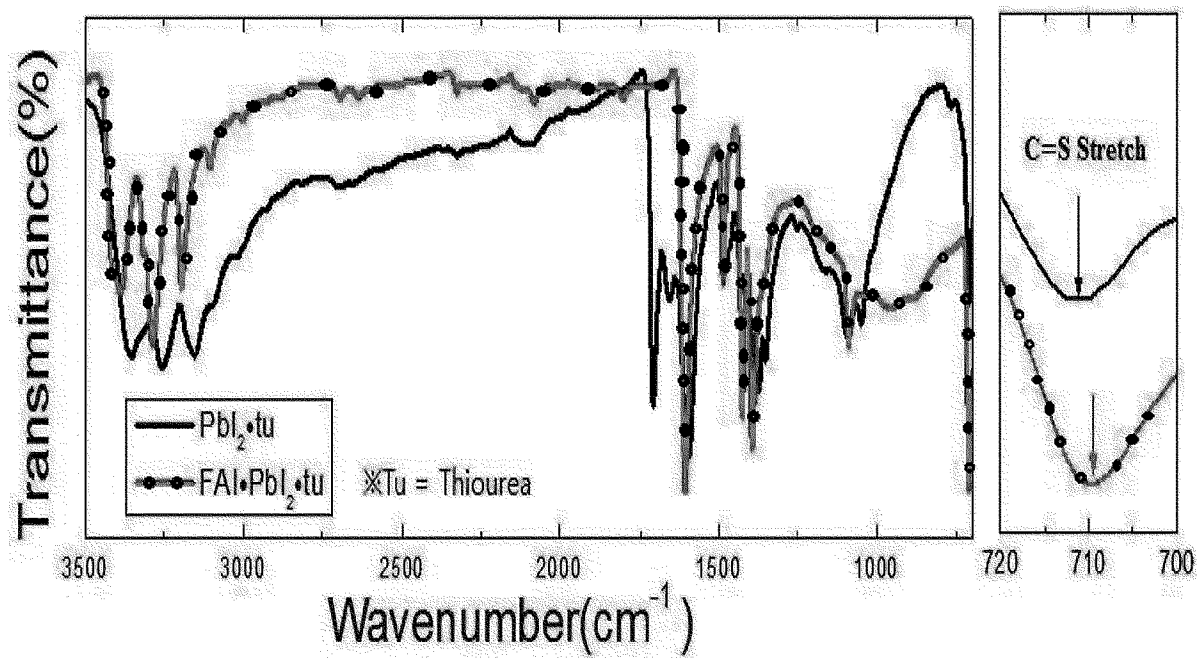
[도2]



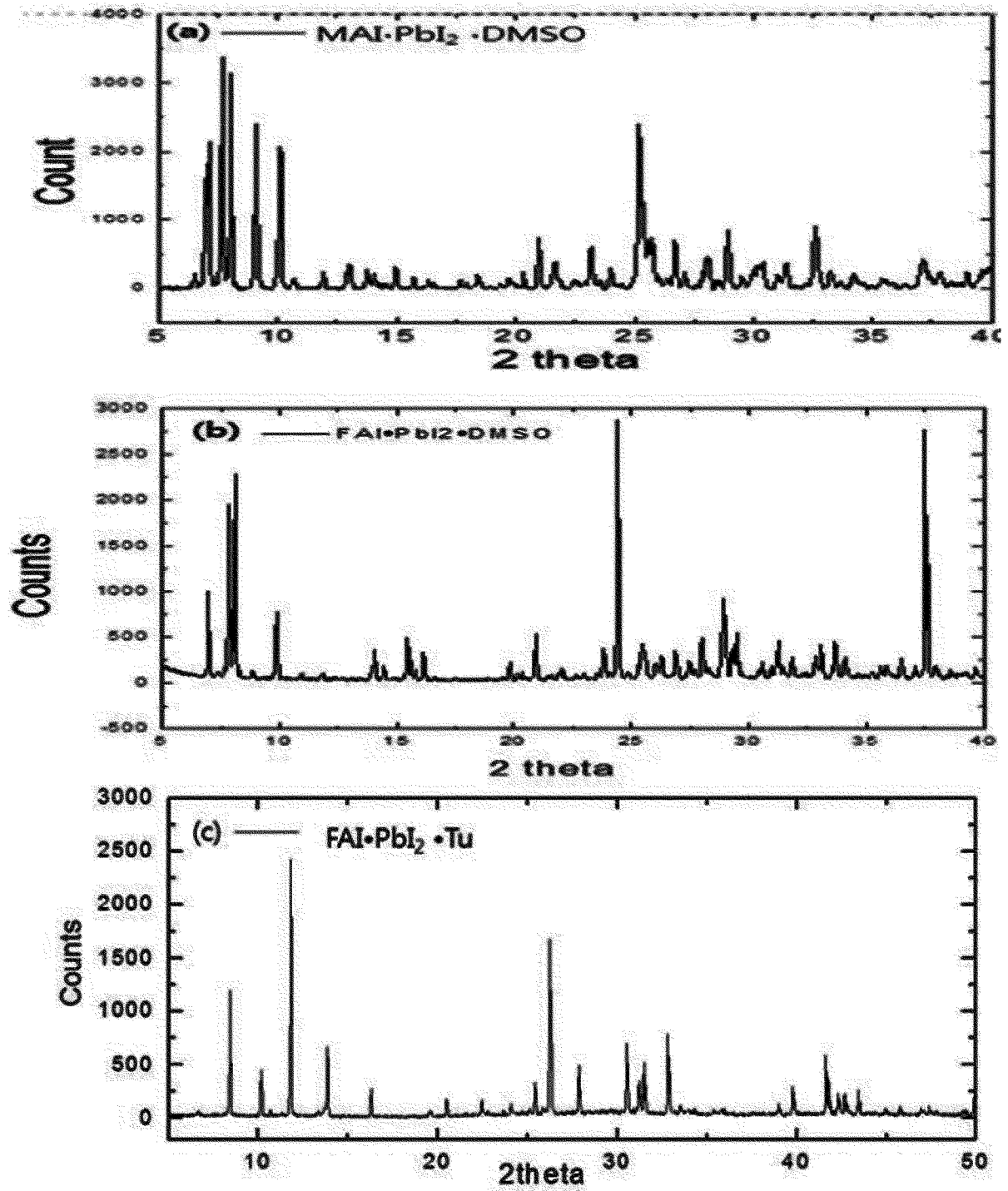
[도3]



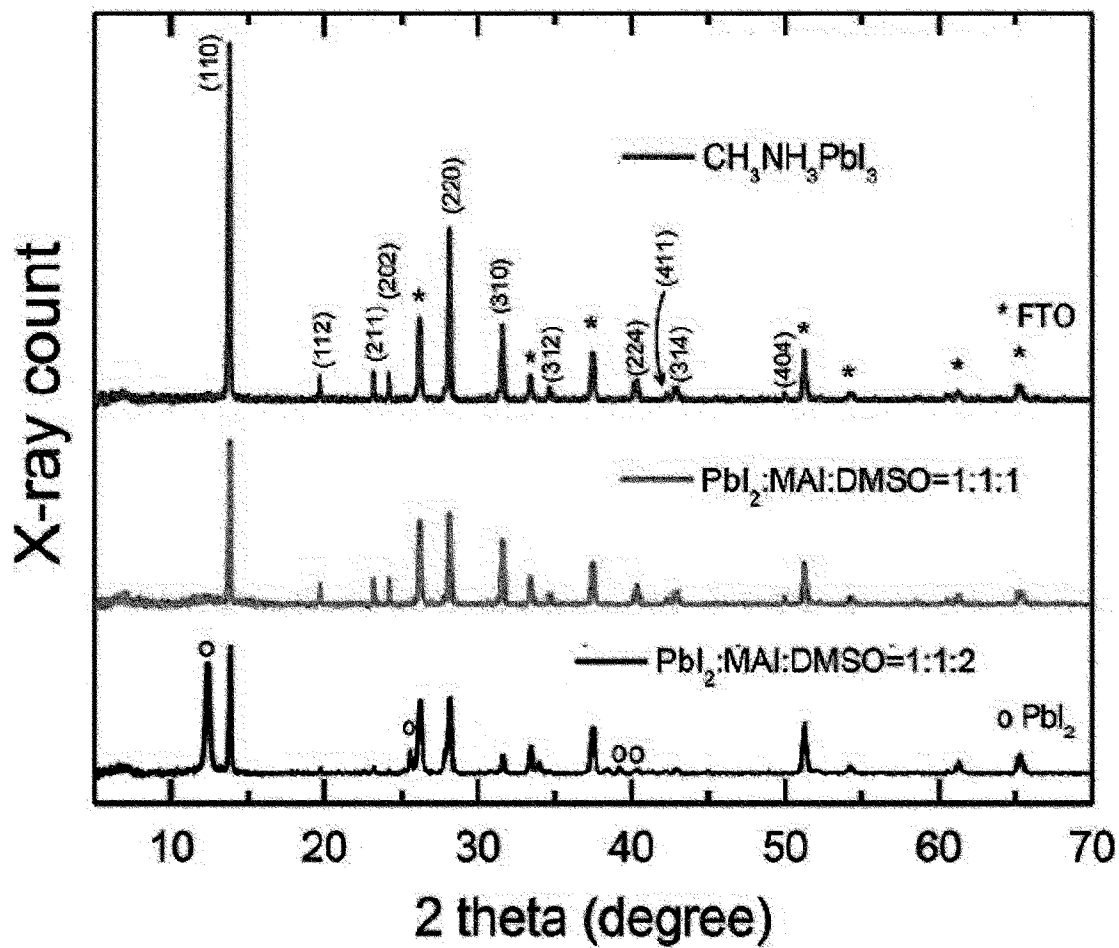
[도4]



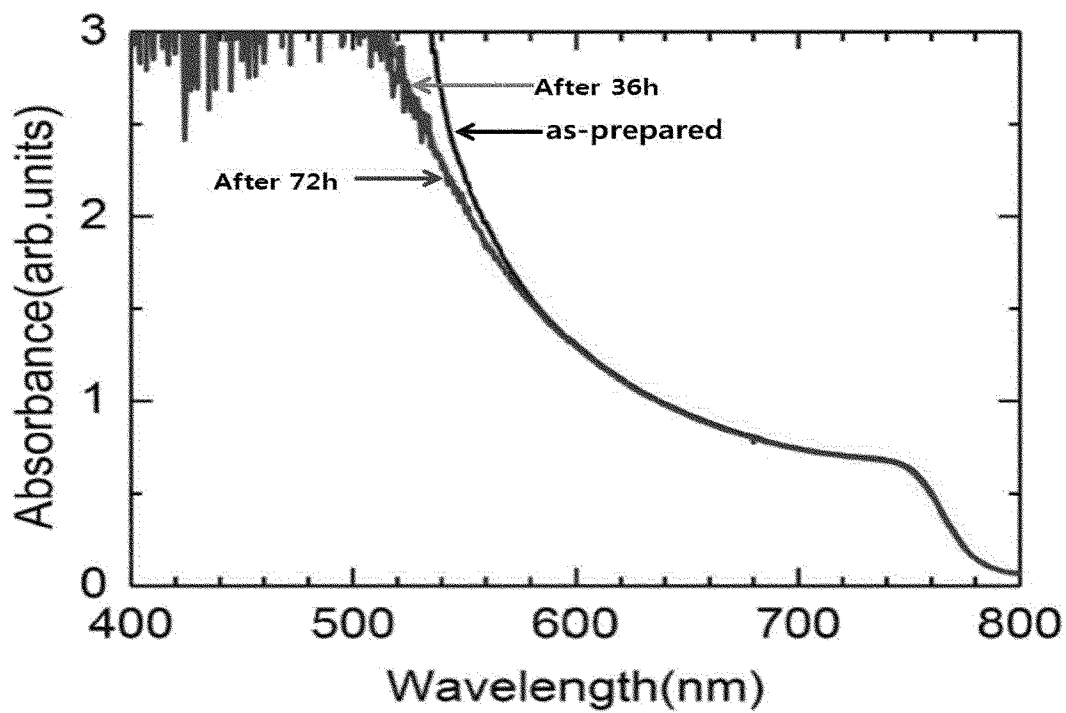
[도5]



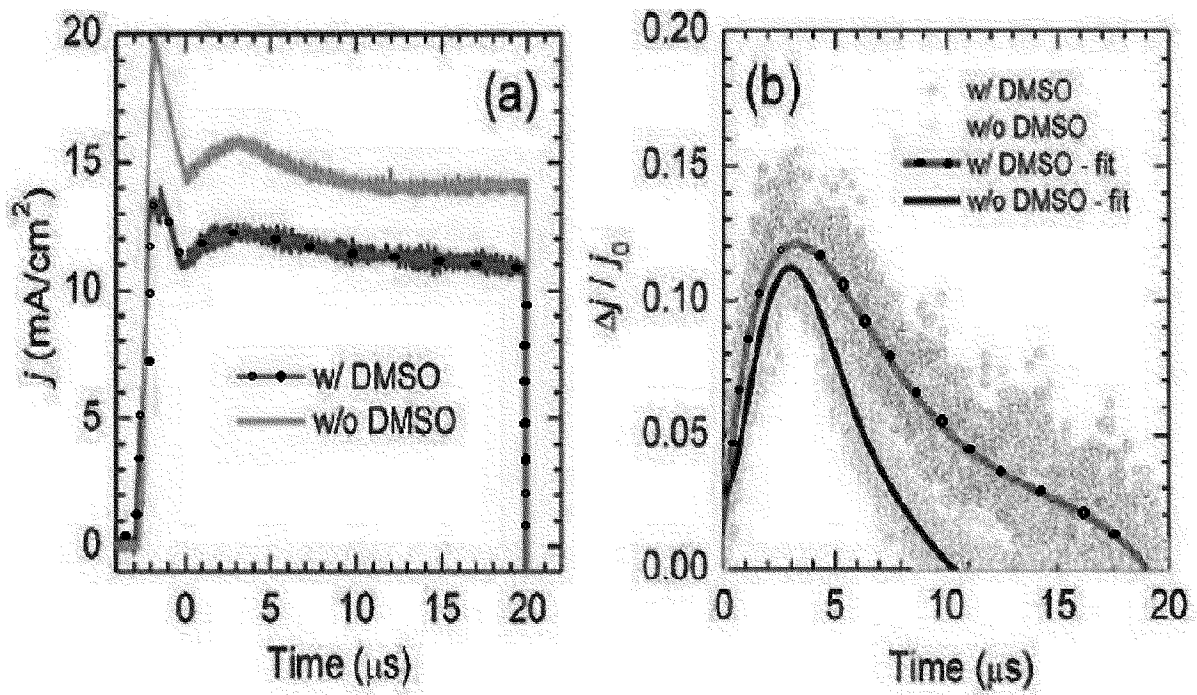
[도6]



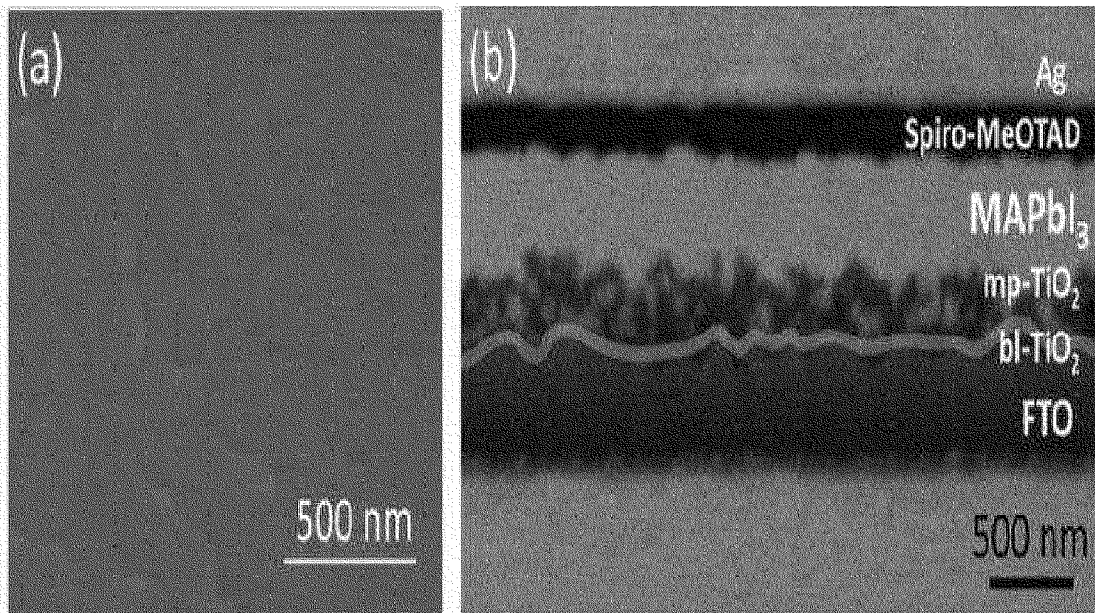
[도7]



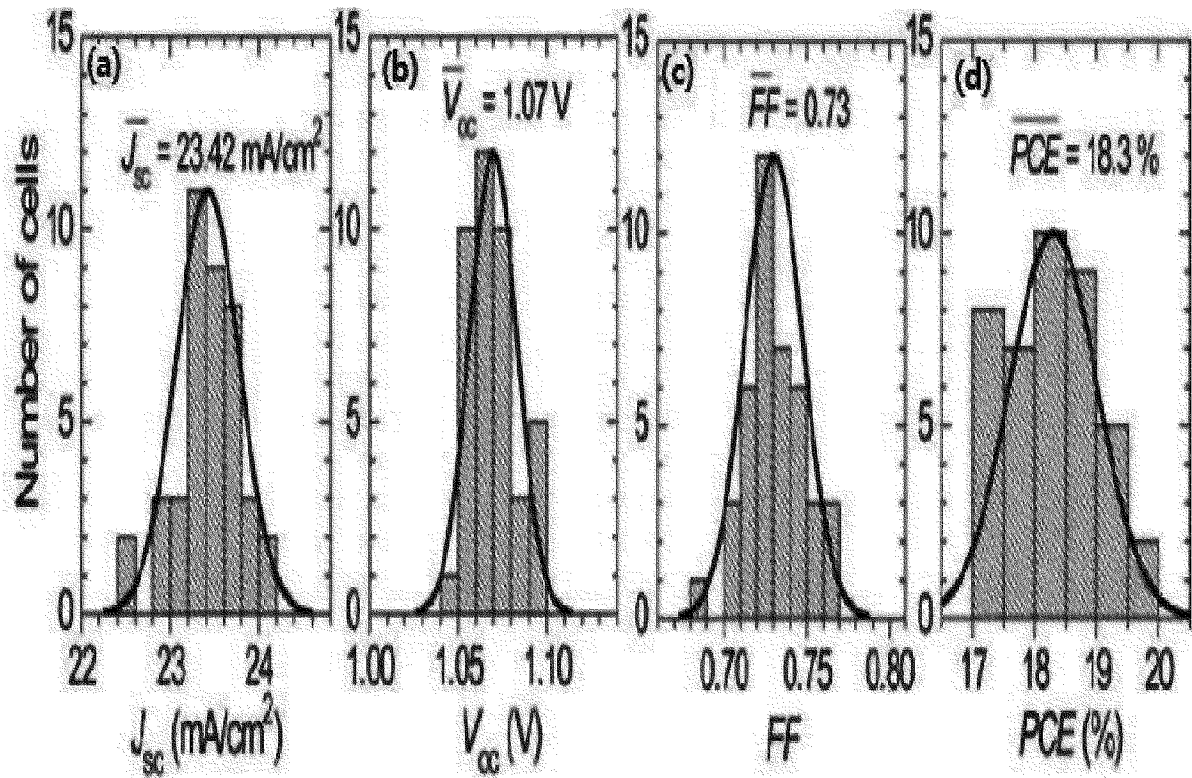
[도8]



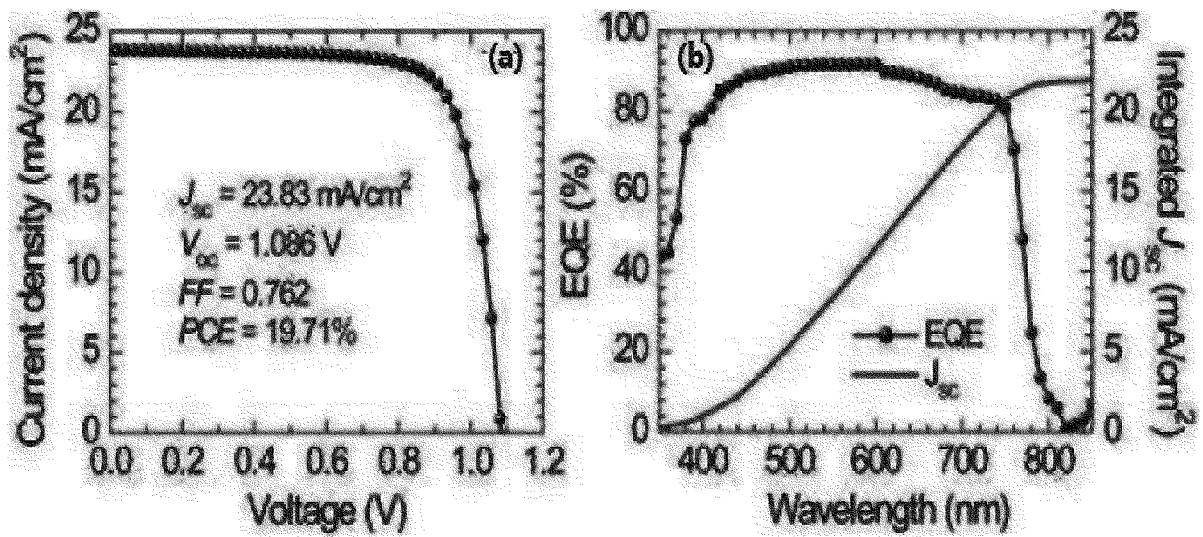
[도9]



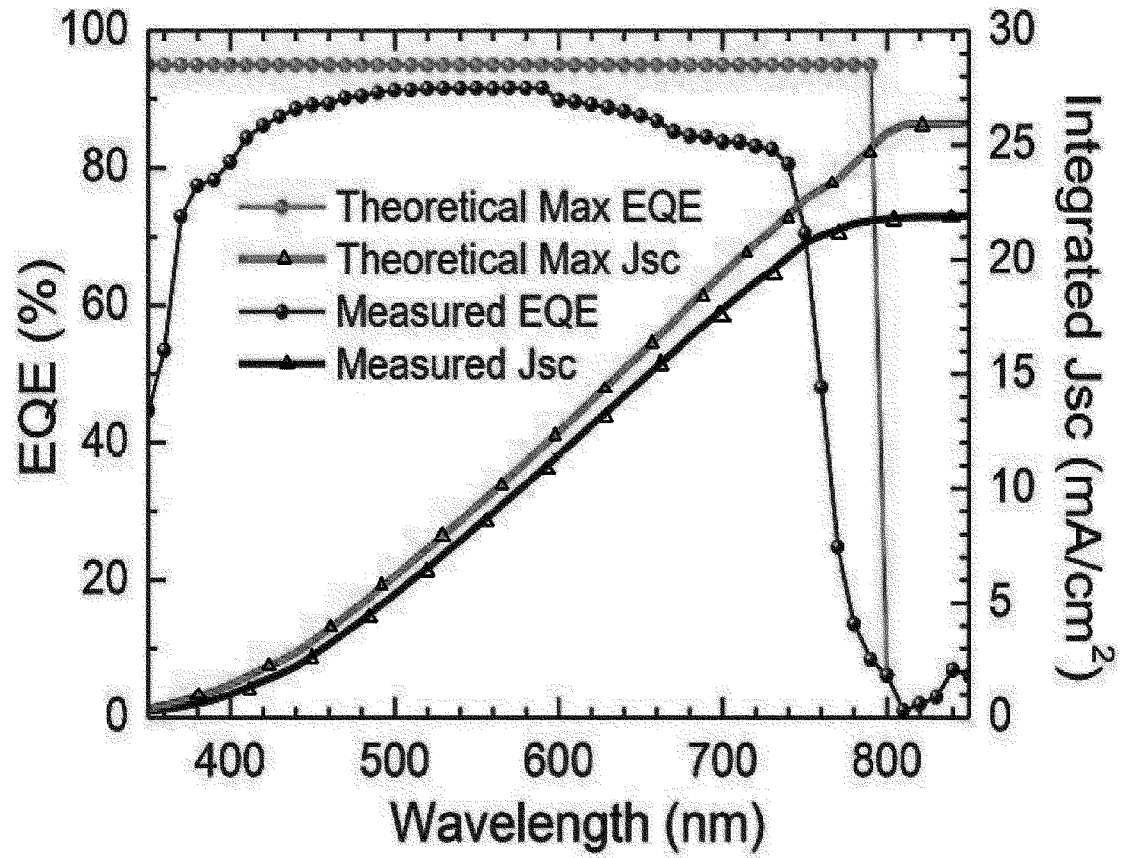
[도10]



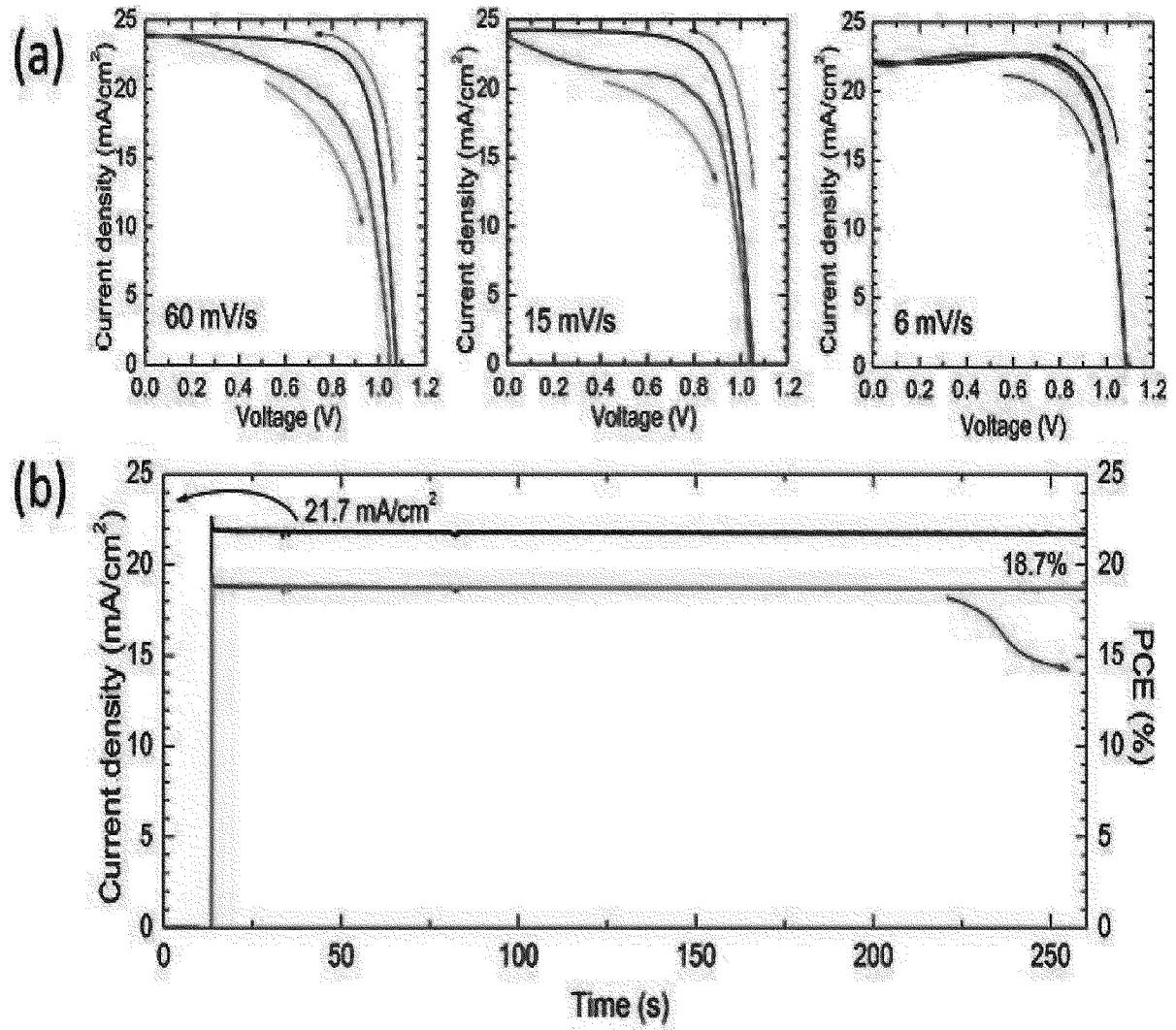
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006675**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07F 7/24(2006.01)i, H01L 31/0216(2006.01)i, H01L 31/18(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; H01L 31/032; H01L 51/42; H01L 31/04; H01L 31/18; H01G 9/20; H01L 31/0216

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: MAI-PbI₂-DMSO, adduct, perovskite**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JEON, Nam Joong et al., Solvent Engineering for High-performance Inorganic-organic Hybrid Perovskite Solar Cells, Nature Materials, Published online: 6 July 2014, DOI: 10.1038/NMAT4014, pages 1-7. 06 July 2014 See pages 1, 2, 3, 6, 7, figures 1, 2.	1-24
A	WO 2013-171520 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 21 November 2013 See pages 58-61.	1-24
A	US 2013-0139872 A1 (SHUM, Kai et al.) 06 June 2013 See paragraphs [0055]-[0090].	1-24
PX	KR 10-2015-0073821 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 01 July 2015 See claim 9, figure 1, examples 1-4.	1-24



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

23 SEPTEMBER 2016 (23.09.2016)

Date of mailing of the international search report

23 SEPTEMBER 2016 (23.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2013-171520 A1	21/11/2013	EP 2850669 A1	25/03/2015
		EP 2850669 B1	24/02/2016
		EP 3010054 A1	20/04/2016
		ES 2566914 T3	18/04/2016
		US 2015-0129034 A1	14/05/2015
US 2013-0139872 A1	06/06/2013	US 8840809 B2	23/09/2014
KR 10-2015-0073821 A	01/07/2015	KR 10-2016-0090845 A	01/08/2016
		WO 2015-099412 A1	02/07/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 7/24(2006.01)I, H01L 31/0216(2006.01)I, H01L 31/18(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07F 7/24; H01L 31/032; H01L 51/42; H01L 31/04; H01L 31/18; H01G 9/20; H01L 31/0216

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: MAI-PbI2-DMSO, adduct, perovskite

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	NAM JOONG JEON et al., Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, Nature Materials, PUBLISHED ONLINE: 6 JULY 2014, DOI:10.1038/NMAT4014, pages 1-7. 2014.07.06. 페이지 1, 2, 3, 6, 7, 도 1, 2 참조.	1-24
A	WO 2013-171520 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 2013.11.21 페이지 58-61 참조.	1-24
A	US 2013-0139872 A1 (KAI SHUM 등) 2013.06.06 단락 [0055]-[0090] 참조.	1-24
PX	KR 10-2015-0073821 A (한국화학연구원) 2015.07.01 청구항 제9항, 도 1, 실시예 1-4 참조.	1-24

☐ 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

2016년 09월 23일 (23.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 23일 (23.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김범직

전화번호 +82-42-481-8132



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2013-171520 A1	2013/11/21	EP 2850669 A1	2015/03/25
		EP 2850669 B1	2016/02/24
		EP 3010054 A1	2016/04/20
		ES 2566914 T3	2016/04/18
		US 2015-0129034 A1	2015/05/14
US 2013-0139872 A1	2013/06/06	US 8840809 B2	2014/09/23
KR 10-2015-0073821 A	2015/07/01	KR 10-2016-0090845 A	2016/08/01
		WO 2015-099412 A1	2015/07/02