

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 2일 (02.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/099412 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 31/0256 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012727

(22) 국제출원일: 2014년 12월 23일 (23.12.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0161916 2013년 12월 23일 (23.12.2013) KR
10-2013-0161911 2013년 12월 23일 (23.12.2013) KR
10-2013-0161888 2013년 12월 23일 (23.12.2013) KR
10-2014-0055845 2014년 5월 9일 (09.05.2014) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 석상일 (SEOK, Sang Il); 305-720 대전광역시 유성구 가정로 65, 103 -407, Daejeon (KR). 노준홍 (NOH, Jun Hong); 305-313 대전광역시 유성구 상대남로 26, 905-501, Daejeon (KR). 전남중 (JEON, Nam

Joong); 500-774 광주광역시 북구 서강로 54 번길 11, 108-1301, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

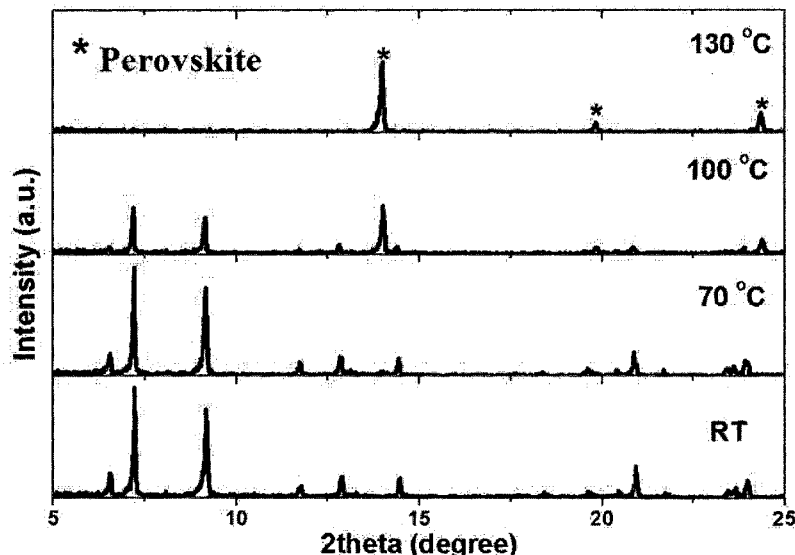
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PRECURSOR OF INORGANIC/ORGANIC HYBRID PEROVSKITE COMPOUND

(54) 발명의 명칭 : 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구물질

[도 3]



(57) Abstract: The present invention relates to a precursor of an inorganic/organic hybrid perovskite compound, and the precursor of the inorganic/organic hybrid perovskite compound according to an embodiment of the present invention contains organic positive ions, metal positive ions, halogen negative ions, and guest molecules (GM).

(57) 요약서: 본 발명은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 전구물질에 관한 것이며, 본 발명의 일 실시예에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구물질은 유기 양이온, 금속양이온, 할로젠 음이온 및 게스트 분자 (guest molecule, GM)를 함유한다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구물질

기술분야

- [1] 본 발명은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 전구물질에 관한 것으로, 상세하게, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 구비하는 태양전지의 광흡수체용 전구물질에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물(Organometal halide perovskite compound)로도 지칭되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로젠 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 AMX_3 의 화학식으로 대표되는 물질이다. 상세하게, AMX_3 의 화학식으로 대표되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 MX_6 옥타헤드론(octahedron)이 코너-쉐어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에 A 유기 양이온이 중간에 위치한 형태이다. 이러한 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 자기-조립(self-assembling)하여 결정화되는 특징을 가져 저온 용액 공정이 가능한 장점이 있다. 그러나, 결정화 속도가 매우 빠르고, 자기-조립 특성을 제어하는 것이 어려워, 실제 편평한 표면을 갖는 치밀한 박막을 제조하기 어려운 문제점이 있다.
- [4] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 금속할로겐화물(MX_2) 용액을 도포하여 금속할로겐화물막을 형성하고, 금속할로겐화물막 상 유기할로겐화물(AX) 용액을 도포하여 MX_2 와 AX 가 적층된 막을 형성한 후, 이 두 막을 반응시켜 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 형성하는 순차적 적층 방법(sequential deposition method)이 제안된 바 있다(Chem. Mater. 13, 3283 (2001)). 그러나, 이러한 순차적 적층방법은 첫째, PbI_2 로 대표되는 MX_2 의 용해도가 충분히 높지 못해 두꺼운 금속할로겐화물 막의 제조에 문제가 있으며, 둘째, 고온으로 MX_2 용액을 유지해 도포하여 200nm 이상의 두꺼운 막을 얻었다 하더라도, AX 와 반응 단계에서 두께에 의해 충분히 반응하지 못하는 문제가 있다. 셋째로, 기존의 순차적 적층 방법으로 제작된 막의 경우, 두 막의 반응시 큰 부피 변화가 야기되어, 최종적으로 수득되는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막 표면의 거칠기가 매우 크다는 문제점이 있다. 특히, 막 표면의 거칠기는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막이 광흡수층으로 구비되는 태양전지에서, 전지의 성능 지수를 떨어뜨리는 결정적 요인들이 될 수 있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 반응에 의해 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구체 및 이의 막을 제공하는 것이다.
- [7] 상세하게, 본 발명의 목적은 두꺼운 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조가 가능하고, 조대한 결정립의 막의 제조가 가능하며, 치밀하고 매끈한 표면을 갖는 막의 제조가 가능한 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구체를 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구체를 이용하여 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 제조하는 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 전구체를 이용하여 제조된 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 광흡수층으로 포함하는 태양전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명에 따른 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 전구물질은 유기 양이온, 금속 양이온, 할로젠 음이온 및 게스트 분자(guest molecule, GM)를 함유한다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 Cu-K α 선을 이용한 X-선 회절 측정에서, 회절각 2θ 가 6.2 내지 6.8°, 7 내지 7.5° 및 8.9 내지 9.5°에서 회절 피크가 검출될 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에 있어, 게스트 분자는 상기 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 용해하는 용매일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물과 용매간의 용매화합물(solvate)일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에 있어, 게스트 분자는 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 하나 이상 선택되는 원소를 함유하는 용매일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에 있어, 상기 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.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.

- [18] (화학식 1)
- [19] $AM(GM)_nX_3$
- [20] A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로젠 이온이며, $0 < n < 3$ 인 실수이다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에 있어, 화학식 1에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 이며, X^a 및 X^b 는 요오드 이온(I⁻), 클로린 이온(Cl⁻) 및 브롬 이온(Br⁻)에서 선택되는 서로 상이한 할로젠 이온이며, y는 $0 < y < 1$ 인 실수일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 태양전지 광흡수체용일 수 있다.
- [23] 본 발명은 상술한 전구물질을 함유하는 분산액 또는 상술한 전구물질을 함유하는 잉크를 포함한다.
- [24] 본 발명은 상술한 전구물질을 이용한 태양전지 광흡수체의 제조방법을 포함한다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따른 광흡수체의 제조방법은 기재 상 상기 전구물질을 도포 또는 증착하여 전구물질층을 형성하는 단계; 및 상기 전구물질층에 에너지를 인가하여, 게스트 분자를 휘발 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[26]

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 전구물질은 단일 전구물질로 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있으며, 게스트 분자의 제거에 의해 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물로 변환될 수 있어 치밀하고 우수한 결정성을 갖는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [28] 또한, 게스트 분자를 제거하는 극히 단순한 공정으로, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 치밀막을 제조할 수 있음에 따라, 저가의 공정으로 고품질의 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 치밀막이 제조될 수 있고, 공정 변수의 변화에 따라 민감하게 막질이 변화되지 않음에 따라 품질 유지가 매우 용이하고, 대면적의 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 치밀막의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [29] 또한, 본 발명에 따른 전구물질을 이용하는 경우, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물인 광흡수체의 완벽한 막을 형성할 수 있음에 따라, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 박막 형성 제어를 용이하게 함으로서 박막 트랜지스터(Thin film transistor), 발광소자(Light Emitting diode), 센서, 태양전지(Solar cells) 등 다양한 적용분야에 활용될 수 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전구물질 분말의 X-선 회절 결과를

도시한 도면이며,

[32] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전구물질 분말의 FTIR 투과 스펙트럼이며,

[33] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전구물질 분말의 온도별 X-선 회절 결과를 도시한 도면이며,

[34] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전구물질 박막의 X-선 회절 결과를 도시한 도면이며,

[35] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전구물질 박막으로부터 제조된 페로브스카이트 화합물 박막을 관찰한 주사전자현미경 사진이다.

[36]

발명의 실시를 위한 형태

[37] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 전구물질을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[38] 본 발명은 대한민국 출원번호 제2013-0110020호 및 대한민국 출원번호 제2013-0110025호의 모든 내용을 포함한다.

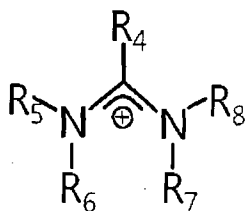
[39] 본 출원인은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 포함하는 페로브스카이트계 태양전지의 효율을 향상시키고자 많은 연구를 수행한 결과, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물이 다공성 전자전달체의 기공을 채우며, 다공성 전자전달체를 덮는 매끈한 표면의 치밀막의 형태를 가질 때, 태양전지의 광전변환효율이 극히 현저하게 향상됨을 발견하였다.

[40] 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 주된 장점 중 하나는, 용액 도포법을 이용할 수 있다는 점이다. 그러나, 용액 도포법을 이용하는 경우, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물로의 결정화 속도가 매우 빠르고, 자기-조립 특성을 제어하는 것이 어려워, 편평한 표면을 갖는 치밀한 막으로 제조하기가 매우 어려운 것이 현실이다.

[41] 상술한 발견을 기반으로, 용액 도포법을 이용한 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막의 막질 향상의 한계를 해결하고자 각고의 연구를 수행한 결과, 종래 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 공정 상의 장점은 그대로 가질 수 있으면서도, 고품질의 치밀막 형태로 무/유기 하이브리드

페로브스카이트 화합물 막의 제조가 가능한 전구체를 발견하여, 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

- [42] 본 발명을 상술함에 있어, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 1가의 유기 양이온(A), 2가의 금속 양이온(M) 및 할로젠 음이온(X)을 함유하며, 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물을 의미할 수 있다.
- [43] 상세하게, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은, M이 페로브스카이트 구조에서 단위셀(unit cell)의 중심에 위치하며, X는 단위셀의 각 면 중심에 위치하여 M을 중심으로 옥타헤드론(octahedron) 구조를 형성하며, A는 단위셀의 각 코너(corner)에 위치할 수 있다. 이를 다시 상술하면, MX_6 옥타헤드론(octahedron)이 코너-셰어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에 A 유기 양이온이 중간에 위치한 형태일 수 있다.
- [44] 이하의 설명에서 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 화합물로 통칭한다. 또한, 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 전구물질은 전구물질로 통칭한다.
- [45] 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.
- [46] (화학식 1)
- [47] AMX_3
- [48] 화학식 1에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로젠 이온이다. 이때, 할로젠 이온은 I, Br, F 및 Cl에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [49] 화학식 1에서, 유기 암모늄 이온은 하기 화학식 1-1 내지 1-2를 만족할 수 있다.
- [50] (화학식 1-1)
- [51] $R_1-NH_3^+$
- [52] 화학식 1-1에서 R_1 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.
- [53] (화학식 1-2)
- [54] $R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$
- [55] 화학식 1-2에서 R_2 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.
- [56] 화학식 1에서, 아미디늄계 이온은 하기 화학식 1-3을 만족할 수 있다.
- [57] (화학식 1-3)
- [58]



- [59] 화학식 1-3에서, R_4 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.
- [60] 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, 페로브스카이트 화합물의 전하 이동도를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [61] 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 유기암모늄 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. 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.
- [62] 화학식 1-1의 R_1 , 화학식 1-2의 $R_2 \sim R_3$ 및/또는 화학식 1-3의 $R_4 \sim R_8$ 은 페로브스카이트 화합물의 용도, 즉, 태양전지의 광흡수층등의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [63] 상세하게, 페로브스카이트 화합물의 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, $NH_2C(NH_2)=NH_2^+$) 이온등을 들 수 있다.
- [64] 상술한 바와 같이, 유기 양이온(A)의 구체적인 예들은, 페로브스카이트 화합물 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.

- [65] 화학식 1에서, M은 2가의 금속 이온일 수 있다. 구체적인 일 예로, M은 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ 및 Yb²⁺에서 하나 또는 둘 이상 선택된 금속 이온일 수 있다.
- [66] 화학식 1에서, X는 할로젠 음이온이다. 할로젠 음이온은 I⁻, Br⁻, F⁻ 및 Cl⁻에서 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, 페로브스카이트 화합물의 결정성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.
- [67] 구체적인 일 예로, 화학식 1에서, X는 X^a_(1-y)X^b_y 일 수 있고, X^a 및 X^b는 서로 상이한 할로젠 이온(요오드 이온(I⁻), 클로린 이온(Cl⁻) 및 브롬 이온(Br⁻)에서 선택되는 서로 상이한 할로젠 이온)이고, y는 0<y<1인 실수일 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식 1에서, X는 X^a_(1-y)X^b_y 일 수 있고, X^a 요오드 이온이고, X^b는 브롬 이온이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수, 구체적으로 0.1≤x≤0.15인 실수일 수 있다. 이에 의해, 수분에 의한 열화가 현저히 방지되고 페로브스카이트 화합물의 결정성이 향상될 수 있다.
- [68] 상술한 바를 기반으로, M을 Pb²⁺로 한, 구체적이며 비 한정적인 페로브스카이트 화합물의 일 예를 들면, 페로브스카이트 화합물은 CH₃NH₃PbI_xCl_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), CH₃NH₃PbI_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), CH₃NH₃PbCl_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), CH₃NH₃PbI_xF_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂CH=NH₂PbI_xCl_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂CH=NH₂PbI_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂CH=NH₂PbCl_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂CH=NH₂PbI_xF_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂CH=NH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-y)Br_y)₃(x는 0<x<1인 실수이며, y는 0<y<1인 실수), NH₂CH=NH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-y)Br_y)₃(x는 0.05≤x≤0.3인 실수이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수), NH₂CH=CH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-x)Br_x)₃(x는 0.05≤x≤0.3인 실수), NH₂C(CH₃)=NH₂PbI_xCl_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(CH₃)=NH₂PbI_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(CH₃)=NH₂PbCl_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(CH₃)=NH₂PbI_xF_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(CH₃)=NH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-y)Br_y)₃(x는 0<x<1인 실수이며, y는 0<y<1인 실수), NH₂C(CH₃)=NH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-y)Br_y)₃(x는 0.05≤x≤0.3인 실수이며, y는 0.05≤y≤0.3인 실수), NH₂C(CH₃)=CH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-x)Br_x)₃(x는 0.05≤x≤0.3인 실수), NH₂C(NH₂)=NH₂PbI_xCl_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(NH₂)=NH₂PbI_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(NH₂)=NH₂PbCl_xBr_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(NH₂)=NH₂PbI_xF_y(0≤x≤3인 실수, 0≤y≤3인 실수 및 x+y=3), NH₂C(NH₂)=NH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-y)Br_y)₃(x는 0<x<1인 실수이며, y는 0<y<1인 실수), NH₂C(NH₂)=NH_{2(1-x)}CH₃NH_{3x}Pb(I_(1-y)Br_y)₃(x는

$0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y 는 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수) 또는 $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$ (x 는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수)를 들 수 있다.

- [69] 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 전구물질은 상술한 페로브스카이트 화합물의 전구물질이며, 유기 양이온, 금속 양이온, 할로젠 음이온(X) 및 게스트 분자(guest molecule, 이하, GM)를 함유한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에서, 전구물질에 함유되는 유기 양이온, 금속 이온 및 할로젠 음이온은 앞서 페로브스카이트 화합물에서 상술한 1가의 유기 양이온(A), 2가의 금속 이온(M) 및 할로젠 음이온(X)과 동일할 수 있음에 따라, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [70] 결정구조에 있어, 전구물질은 비정질, 결정질 또는 비정질과 결정질이 혼재하는 물질일 수 있다. 구체적으로, 전구물질은 결정질일 수 있다.
- [71] 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 Cu-K α 선을 이용한 X-선 회절 측정에서, 회절각 2θ 가 6.2 내지 6.8°, 7 내지 7.5° 및 8.9 내지 9.5°에서 회절 피크가 검출될 수 있다. 이때, 회절각 $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 의 범위에 존재하는 피크 중, 8.9 내지 9.5° 또는 7 내지 7.5°의 피크의 강도가 가장 높을 수 있다.
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 급격한 페로브스카이트 상으로의 전환을 막을 수 있는 GM이 A 유기 양이온, M 금속 양이온, X 할로젠 음이온과 공존하여 형성된 콤플렉스(Complex) 형태일 수 있다. 즉, 전구물질은 GM이 A 유기 양이온, M 금속 양이온 및 X 할로젠 음이온을 함유하는 페로브스카이트 화합물(AMX_3)과 결합하여 형성된 콤플렉스(Complex) 형태일 수 있다.
- [73] 구체적으로, 페로브스카이트 화합물과 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.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에 있어, 게스트 분자는 페로브스카이트 화합물을 용해하는 용매일 수 있다. 이에 따라, 전구물질은 페로브스카이트 화합물과 이를 용해하는 용매와의 용매화합물(solvate)일 수 있다. 용매화합물은 용질(페로브스카이트 화합물)의 분자 또는 이온과, 용매의 분자 또는 이온 사이에 형성되는 고차의 화합물을 의미할 수 있다.
- [75] 이때, 페로브스카이트 화합물을 용해하는 용매는 극성 유기 용매를 의미할 수 있으며, 20°C 1기압 하, 페로브스카이트 화합물의 용해도가 0.5M 이상, 구체적으로 0.8 M 이상인 유기용매를 의미할 수 있다.
- [76] 전구물질이 페로브스카이트 화합물과 이를 용해하는 용매와의 용매화합물인 경우, 낮은 온도에서 균질하고 빠르게 GM이 제거되며 페로브스카이트 화합물로 변환될 수 있다. 상세하게, 전구물질은 페로브스카이트 화합물과 용매인 GM가 비공유 결합한 용매화합물일 수 있으며, GM은 비공유 전자쌍을 포함하는 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 하나 이상 선택되는 원소를 함유하는 용매일 수 있다.
- [77] 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 하나 이상 선택되는 원소를

함유하며, 페로브스카이트 화합물을 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. 이때, GM의 제거에 따른 페로브스카이트 화합물로의 전환시, 부피 변화에 의한 막질 손상을 방지하는 측면에서, 게스트 분자는 디메틸설폭시드(DMSO;dimethyl sulfoxide)인 것이 좋다.

- [78] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 하기 화학식 2를 만족할 수 있다.
- [79] (화학식 2)
- [80] $AM(GM)_nX_3$
- [81] 화학식 2에서, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로젠 이온이며, $0 < n < 3$ 인 실수이다. 이때, 화학식 2에서, A, M 및 X는 화학식 1을 기반으로 상술한 A, M 및 X와 동일하다.
- [82] 즉, 화학식 2에 따른 전구물질은 외부 에너지에 의해 GM이 제거되며, 화학식 1에 따른 페로브스카이트 화합물로 전환될 수 있다.
- [83] 이때, 페로브스카이트 화합물에서 상술한 바와 같이, 화학식 2에서, A는 $A^a_{(1-x)}A^b_x$ 이며, A^a 는 아미디니움계 이온이고, A^b 는 유기 암모늄 이온이며, x는 $0 < x < 1$ 의 실수, 구체적으로, $0.05 \leq x \leq 0.3$ 의 실수일 수 있다.
- [84] 이와 독립적으로, 화학식 2에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 이며, X는 요오드 이온(I⁻), 클로린 이온(Cl⁻) 및 브롬 이온(Br⁻)에서 선택되는 서로 상이한 할로젠 이온이며, y는 $0 < y < 1$ 인 실수일 수 있다. 종게는 화학식 2에서, X는 $X^a_{(1-y)}X^b_y$ 이며, X^a 요오드 이온이고, X^b 는 브롬 이온이며, y는 $0 < y < 1$ 의 실수, 구체적으로, $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 실수, 보다 구체적으로 $0.1 \leq y \leq 0.15$ 인 실수일 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 전구물질에 있어, 페로브스카이트 화합물 전구물질에 인가되는 에너지에 의해, 게스트 분자가 제거되며 결정질의 페로브스카이트 화합물로 변화될 수 있다.
- [86] 즉, 전구물질이 페로브스카이트 화합물과 GM과의 콤플렉스 화합물임에 따라, 에너지 인가에 의해 GM이 제거됨으로서 순수한 페로브스카이트 화합물로

전환될 수 있다.

[87] 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질은 태양전지 광흡수체용일 수 있다.

[88] 본 발명은 상술한 전구물질을 함유하는 분산액 또는 상술한 전구물질을 함유하는 잉크를 포함한다. 분산액 또는 잉크는 상술한 전구물질 및 분산매와 함께, 도포나 인쇄 방법에 적합한 특성을 가질 수 있도록, 알려진 첨가제들을 더 함유할 수 있음은 물론이다.

[89] 전구물질은 페로브스카이트 화합물의 화학양론비에 따른 유기 양이온, 금속 양이온, 할로젠 이온 및 게스트 분자를 함유하는 제1용액을 비용매에 점적하는 단계; 및 점적에 의해 수득되는 고상을 회수하여 건조하는 단계;를 통해 제조될 수 있다. 전구물질이 페로브스카이트 화합물과 GM의 콤플렉스임에 따라, 전구물질은 유기 용매에 대해, 페로브스카이트 화합물과 유사 내지 동일한 특성(용해도등)을 가질 수 있다. 이에 따라, 통상의 페로브스카이트 화합물을 용해하는 용매가 제1용액의 용매로 사용될 수 있다. 전구물질을 용해하는 용매는 페로브스카이트 화합물을 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.

[90] 전구물질이 용매화합물인 경우, 제1용액의 용매가 게스트 분자일 수 있다. 즉, 제1용액은 유기 양이온, 금속 양이온 및 할로젠 이온을 게스트 분자인 용매에 용해하여 제조될 수 있다.

[91] 이때, 전구물질은 유기 용매에 대해, 페로브스카이트 화합물과 유사 내지 동일한 특성(용해도등)을 가질 수 있음에 따라, 비용매는 페로브스카이트 화합물을 용해하지 않는 유기 용매를 의미할 수 있다. 이때, 페로브스카이트 화합물을 용해하지 않는다는 의미는 20°C 1기압 하, 페로브스카이트 화합물의 용해도가 0.1 M 미만, 구체적으로 0.01 M 미만, 더욱 구체적으로 0.001 M 미만인 유기용매를 의미할 수 있다.

[92] 제1용액이 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, 제1용액내 용질의 농도를 높여 생산성을 향상시킬 수 있으나, 제1용액의 농도는 각 용질의 용해도 범위 내에서 화학양론비를 만족하는 한 어떠한 농도여도 무방하다.

[93] 고상의 회수는 통상의 고액 분리시 사용되는 방법을 이용하면 족하다. 일 예로, 필터링, 원심분리등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 건조는 전구물질이 열적으로 안전하게 손상되지 않는 범위이면 족하다. 일 예로, 건조는

상은 내지 50°C에서 수행될 수 있다.

- [94] 본 발명은 상술한 전구물질을 이용한 태양전지 광흡수체의 제조방법을 포함한다.
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따른 광흡수체의 제조방법은 기재 상 상기 전구물질을 도포 또는 증착하여 전구물질층을 형성하는 단계; 및 상기 전구물질층에 에너지를 인가하여, 게스트 분자를 휘발 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [96] 일 예로, 전구물질이 용해된 용액 또는 페로브스카이트 화합물 전구물질이 분산된 분산액이나 잉크를 기재상에 도포한 후 건조하여 전구층을 형성한 후, 전구층에서 GM을 제거함으로써, 전구층을 페로브스카이트 화합물층으로 전환시킬 수 있다.
- [97] 다른 일 예로, 전구물질이 용매화합물인 경우, 페로브스카이트 화합물 또는 페로브스카이트 화합물의 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, 전구물질을 함유하는 전구층을 제조할 수 있다.
- [98] 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.
- [99] 전구층에 인가되는 에너지는 열 에너지, 광 에너지, 진동 에너지등을 들 수 있다. 인가되는 에너지의 크기는 페로브스카이트 화합물과 GM간의 결합이 깨어지며 GM이 휘발 제거될 수 있는 정도면 족하다. 일 예로, 전구물질을 100°C 이상으로 가열함으로써, 페로브스카이트 화합물 전구물질을 페로브스카이트 화합물로 전환시킬 수 있으며, 나아가, 130°C 이상으로 전구층을 가열하는 경우, 매우 단시간 내에 페로브스카이트 화합물로 전환시킬 수 있다. 이때, 전구물질을 페로브스카이트 화합물로 변환시키기 위한 열처리의 상한은 페로브스카이트 화합물을 형성하고자 하는 기재가 열적으로 손상되지 않는 범위이면 족하다. 일 예로, 열처리는 100 내지 200°C에서 수행될 수 있다. 열처리 시간은 열처리 온도를 고려하여, 전구물질이 페로브스카이트 화합물로 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.
- [100] 이를 반응 관계로 상술하면 다음과 같다.
- [101] 반응 관계 : $A+M+3X+n(GM) \rightarrow AM(GM)_nX_3$ ($0 < n < 3$ 인 실수) $\rightarrow AMX_3$,
- [102] 용액상의 A, M, X가 용매의 휘발 제거에 의해, $A+M+3X \rightarrow AMX_3$ 로 결정화되는 경우, 결정 형성의 키네틱스(kinetics)를 제어하기 어려워 치밀한 페로브스카이트 화합물 막을 형성하기 어려운 문제가 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질의 반응 관계에서는 페로브스카이트가 직접 형성되는 것이 아닌

페로브스카이트 전구 물질 ($AM(GM)_nX_3$)이 먼저 생성되고 그 다음 GM의 제거로 페로브스카이트가 형성되기 때문에 페로브스카이트 형성 키네틱스(kinetics)를 제어하기 용이해, 치밀하고 표면 거칠기가 낮은 페로브스카이트 막을 형성시킬 수 있다.

- [103] 전구층이 형성되는 기재는 그 용도에 따라, 전자소자, 광학소자, 태양전지 또는 센서등이 구동하기 위해 필수적으로 갖는 기본 구조에서, 페로브스카이트 화합물 막 이외의 다른 구성(구조)들이 이미 형성된 기재일 수 있다.
- [104] 이하, 태양전지를 일 예로, 상세 구조 및 제조방법을 상술한다.
- [105] 기재는 지지체인 기판; 기판상 위치하는 제1전극; 및 제1전극상 위치하는 전자전달체;를 포함할 수 있다.
- [106] 즉, 전구층이 형성되는 기재는 기판, 제1전극 및 전자전달체가 순차적으로 적층된 적층체를 포함할 수 있다.
- [107] 기판은 딱딱한 기판 또는 플렉시블 기판일 수 있다. 구체적인 일 예로, 기판은 유리 기판을 포함하는 딱딱한(rigid) 기판 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN); 폴리이미드(PI); 폴리카보네이트(PC); 폴리프로필렌(PP); 트리아세틸셀룰로오스(TAC); 폴리에테르술폰(PES) 등을 포함하는 유연한(flexible) 기판일 수 있다. 그러나, 본 발명이 기판의 종류에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [108] 제1전극은 전자전달체와 오믹 접촉되는 전도성 전극이면 무방하며, 태양전지에서 전면전극 또는 후면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하다. 비 한정적인 일 예로, 제1전극이 후면전극의 전극물질인 경우, 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 제1전극이 투명전극일 경우, 불소 함유 산화주석(FTO; Fouorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene)과 같은 무기계 전도성 전극일 수 있으며, PEDOT:PSS와 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다. 투명 태양전지를 제공하고자 하는 경우, 제1전극이 투명전극인 것이 좋고, 제1전극이 유기계 전도성 전극인 경우, 플렉시블 태양전지나 투명 태양전지를 제공하고자 할 때 보다 좋다.
- [109] 제1전극은 기판상 전극물질을 증착 또는 도포하여 형성될 수 있다. 증착은 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다. 도포는 전극 물질의 용해액 또는 전극 물질의 분산액을 기판에 도포한 후 건조하거나, 선택적으로 건조된 막을 열처리함으로써 수행될 수 있다. 그러나, 제1전극이 통상의 태양전지에서 전면전극 또는 후면 전극을 형성하는데 사용하는 방법을 이용하여 형성될 수 있음은 물론이다.
- [110] 제1전극 상부에 위치하는 전자전달체는 전자 전도성 유기물 층 또는 무기물

충일 수 있다. 전자 전도성 유기물은 통상의 유기 태양전지에서, n형 반도체로 사용되는 유기물일 수 있다. 구체적인 일 예로, 전자 전도성 유기물은 풀러렌(C60, C70, C74, C76, C78, C82, C95), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester), C71-PCBM, C84-PCBM, PC₇₀BM([6,6]-phenyl C₇₀-butyric acid methyl ester)을 포함하는 풀러렌-유도체(Fulleren-derivative), PBI(polybenzimidazole), PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetra uorotetracyanoquinodimethane) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 전자전도성 무기물은 통상의 양자점 기반 태양전지 또는 염료 감응형 태양전지에서, 전자 전달을 위해 사용되는 전자전도성 금속산화물일 수 있다. 구체적인 일 예로, 전자전도성 금속산화물은 n-형 금속산화물 반도체일 수 있다. n-형 금속산화물 반도체의 비한정적인 일 예로, Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba 산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(composite)를 들 수 있다.

[111] 그 구조에 있어, 전자전달체는 다공성 층이거나 치밀충일 수 있다. 치밀한 전자전달체는 상술한 전자 전도성 유기물의 막 또는 전자 전도성 무기물의 치밀막(film)을 들 수 있다. 다공성 전자전달체는 상술한 전자 전도성 무기물의 입자들로 이루어진 다공막을 들 수 있다. 전자전달체의 두께는 50nm 내지 10 μ m, 구체적으로는 50nm 내지 1000nm일 수 있다. 전자전달체가 다공성인 경우 그 비표면적은 10 내지 100 m²/g일 수 있으며, 전자전달체를 이루는 금속산화물 입자의 평균 입경(diameter)은 5 내지 500 nm일 수 있다. 다공성 전자전달체의 기공률(겉보기 기공률)은 30% 내지 65%, 구체적으로 40% 내지 60%일 수 있다.

[112] 전자전달체가 다공성 구조인 경우, 제1전극과 전자전달체 사이에는 전자전달막이 더 구비될 수 있다. 전자전달막은 광흡수체와 제1전극이 직접 접촉하는 것을 미연에 방지하는 역할을 함과 동시에 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다. 전자전달막은 에너지 밴드 다이어그램상, 다공성 금속산화물에서 전자전달막을 통해 제1전극으로 전자가 자발적으로 이동 가능한 물질이면 무방하다. 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 전자전달막은 금속산화물 박막일 수 있으며, 금속산화물 박막의 금속산화물은 다공성 금속산화물의 금속산화물과 동일 내지 상이한 물질일 수 있다. 상세하게, 금속산화물 박막의 물질은 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, Al산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물, SrTi산화물, 이들의 혼합물 및 이들의 복합물 중에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 전자전달막의 두께는 실질적으로 10nm 이상, 보다 실질적으로 10nm 내지 100nm, 보다 더 실질적으로 50nm 내지 100nm일 수 있다.

- [113] 전자전달체는 도포 또는 증착에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로, 전자전달체 물질이 용해된 용액 또는 전자전달체 물질이 분산된 분산액(또는 슬러리)을 도포하여 건조하거나, 선택적으로 건조된 수득물을 열처리하여 제조할 수 있다. 증착은 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있다.
- [114] 다공성 전자전달체를 일 예로, 보다 구체적으로 상술하면, 전자전달체는 제1전극 상부에 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하고 열처리하여 제조될 수 있다. 슬러리의 도포는 스크린 프린팅(screen printing); 스핀코팅 (Spin coating); 바-코팅(Bar coating); 그라비아-코팅(Gravure coating); 블레이드 코팅(Blade coating); 및 롤-코팅(Roll coating);에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.
- [115] 그러나, 전자전달체가 통상의 염료감응형 태양전지 또는 유기 태양전지에서 알려진 금속산화물의 다공성 전자전달체 형성 방법을 이용하여 형성될 수 있음은 물론이다.
- [116] 이후, 기재의 다공성 전자전달체 상부로 상술한 바에 따라, 전구층을 형성하고 에너지를 인가하여 전구층을 페로브스카이트 화합물의 광흡수층으로 변환시키는 단계가 수행될 수 있다.
- [117] 다공성 전자전달체의 기공을 채우며, 다공성 전자전달체를 덮는 막의 형태로 전구층을 형성시키고, 이를 페로브스카이트 화합물로 변환시킴으로써, 다공성 전자전달체의 기공을 채우며 다공성 전자전달체의 표면을 모두 덮은 치밀막의 구조를 갖는 광흡수층이 제조될 수 있다. 이때, 치밀막의 두께는 1nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [118] 이후, 광흡수층의 치밀막 상부로, 정공전달층 및 제2전극을 순차적으로 형성하는 단계가 수행될 수 있다.
- [119] 정공전달층은 유기 정공전달물질, 구체적으로 단분자 내지 고분자 유기 정공전달물질(정공전도성 유기물)을 포함할 수 있다. 유기 정공전달물질은 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 통상의 무기 반도체 기반 태양전지에서 사용되는 유기 정공전달물질이면 사용 가능하다. 그러나, 페로브스카이트 화합물인 광흡수체와의 에너지 매칭 및 안정성 측면에서 고분자 유기 정공전달물질이 좋다.
- [120] 단분자 내지 저분자 유기 정공전달물질의 비 한정적인 일 예로, 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))중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [121] 유기 정공전달물질은 고분자(정공전도성 고분자)인 것이 좋은데, 이를 통해 안정적인 태양전지의 구동이 담보될 수 있을 뿐만 아니라, 광흡수체와의 에너지 매칭에 의해 보다 향상된 발전 효율을 가질 수 있다. 구체적으로, 정공전도성 고분자로, 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 티오펜계 및 트리페닐아민계에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것이 좋고, 보다 좋게는 트리페닐아민계일 수 있다. 고분자 유기 정공전달물질의 비 한정적인 일 예로, 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), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,22',7,77'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), PCPDTBT(Poly[2,1,3-benzothiadiazole- 4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]), Si-PCPDTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3 - benzothiadiazole) -4,7-diyl]), PBDTTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7, -di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-.thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzot hiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT(poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-b enzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl] -2,5-thiophenediyl -2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'′-phenyl-1, 4-phenylene)diamine), F8BT(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)), PTAA (poly(triarylamine)), Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있다.

- [122] 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 정공전달층의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다.

- [123] 정공전달층은 통상의 무기 반도체 양자점을 염료로 사용하는 무기 반도체 기반 태양전지 또는 유기 태양전지에서 유기물 기반 홀 전도층의 전도도 향상과 같은 특성 향상을 위해 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있음은 물론이다. 비 한정적인 일 예로, 정공전달체는 TBP(tertiary butyl pyridine), LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide) 및 Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 첨가제를 더 함유할 수 있으며, 유기 정공전달물질 1g 당 0.05mg 내지 100mg 첨가제를 함유할 수 있다. 그러나, 본 발명이 정공전달층의 첨가제 유/무, 첨가제의 종류 및 첨가제의 함유량에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [124] 제2전극은 태양전지에서 전면전극 또는 후면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하다. 비 한정적인 일 예로, 제2전극이 후면전극의 전극물질인 경우, 제2전극은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 제2전극이 투명전극일 경우, 제2전극은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene)과 같은 무기계 전도성 전극일 수 있으며, PEDOT:PSS와 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다. 투명 태양전지를 제공하고자 하는 경우, 제2전극이 투명전극인 것이 좋고, 제2전극이 유기계 전도성 전극인 경우, 플렉시블 태양전지나 투명 태양전지를 제공하고자 할 때 보다 좋다.
- [125] 제2전극은 증착 또는 도포를 이용하여 형성될 수 있다. 증착은 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 형성될 수 있으며, 열 증착(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다. 도포는 전극 물질의 용해액 또는 전극 물질의 분산액을 기판에 도포한 후 건조하거나, 선택적으로 건조된 막을 열처리함으로써 수행될 수 있다. 그러나, 제2전극이 통상의 태양전지에서 전면전극 또는 후면 전극을 형성하는데 사용하는 방법을 이용하여 형성될 수 있음은 물론이다.
- [126] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 태양전지를 포함한다.
- [127] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지는 기판, 기판상 위치하는 제1전극; 제1전극상 위치하는 다공성 전자전달체; 다공성 전자전달체의 기공을 채우며 다공성 전자전달체를 덮는 치밀막인 페로브스카이트 화합물을 포함하는 광흡수층; 광흡수층 상 위치하는 정공전달층; 및 정공전달층 상에 위치하는 제2전극;을 포함하며, 페로브스카이트 화합물은 전구물질의 GM이 제거되며 생성된 것일 수 있다.
- [128] 광흡수층의 페로브스카이트 화합물 치밀막은 1nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [129] 태양전지를 상술함에 있어, 페로브스카이트 화합물, 정공전달체, 전자전달체, 제1전극, 제2전극, 제1기판 및 제2기판등은 앞선 제조방법에서 상술한 바와 유사 내지 동일함에 따라, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[130]

[131] (비교예1)

[132] PbI_2 분말을 메틸설폭시드(DMSO) 용매에 투입하고 60°C 에서 2시간동안 교반하여 0.8 M PbI_2 -DMSO 용액을 제조하였다. 이 용액을 톨루엔에 점적(drop-wise)한 후, 침전 분말을 필터 페이퍼로 분리 수거 하여 상온에서 1시간 동안 건조 하였다.

[133]

[134] (실시예1)

[135] 페로브스카이트 전구 물질 제조

[136] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (이하, MAI)와 PbI_2 분말을 화학양론비 1:1로 디메틸설폭시드(DMSO) 용매에 투입하고, 60°C 에서 2시간동안 교반하여 0.8 M $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ - PbI_2 -DMSO 용액을 제조하였다. 이 용액을 톨루엔에 점적(drop-wise)한 후, 침전 분말을 필터 페이퍼로 분리수거 하여 상온에서 1시간 동안 건조 하였다.

[137] 비교예 1에서 제조된 분말, 전구체인 MAI, PbI_2 및 실시예 1에서 얻어진 분말을 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였으며, 이를 도 1에 도시하였다.

[138] 도 1에서 알 수 있듯이, 실시예 1에서 제조된 분말(도 1에서 PbI_2 (MAI)(DMSO)로 도시)은 전구체인 MAI와 PbI_2 물질의 상이 포함되지 않았음을 알 수 있다. 또한 비교예 1에서 제조한 분말은 $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_2$ 로서 H. Miyamae에 의해 보고된 물질이다(Chemistry Lett., 9, 663, 1980). 이 $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_2$ 상의 XRD 결과와 실시예 1에서 제조된 분말의 XRD 결과를 비교 분석해 보면 실시예 1에서 얻어진 분말은 $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_2$ 상이 아님을 알 수 있다. 즉, 실시예 1에서 얻어진 분말은 회절각 2θ , 6.2 내지 6.8°, 7 내지 7.5° 및 8.9 내지 9.5°에서 강한 회절 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한, 실시예 1에서 얻어진 분말은 2θ 가 5 내지 40°의 영역에서, 7 내지 7.5°에 위치하는 피크가 가장 회절 강도가 큰 것을 알 수 있다. 이러한 XRD 결과는 실시예 1에서 제조된 분말이 MAI, PbI_2 , $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_2$ 상과 전혀 다른 새로운 화합물임을 알 수 있다.

[139] 도 2는 실시예 1에서 제조된 분말의 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy) 결과이다. 도 2에 각 흡수 모드를 표시하였으며 이 IR의 투과 스펙트럼을 살펴보면 S-O 결합과 C-H 결합, 그리고 N-H 결합의 흡수가 있음을 알 수 있다. 이는 실시예 1에서 제조된 분말이 MAI와 DMSO를 모두 포함하고 있다는 증거라 할 수 있다. 또한 도 2에서 C=C 결합에 의한 흡수가 발생하지 않음을 알 수 있고, 이는 톨루엔이 분말에 포함되어 있지 않았음을 말해 준다. XRD와 FTIR 결과를 통해 실시예 1에서 얻어진 분말은 MAI- PbI_2 -DMSO 혼합 결정체임을 알 수 있다.

[140] 정확한 조성 분석을 위해 원소 분석(Elemental analysis)를 실시하였다. 분석결과 각 원소 질량 비율이 H=1.6%, C=4.6%, N=2.0%, O=2.2%, S=3.7%로 측정되었으며 이를 바탕으로 나머지 원소의 질량 비율이 85.9%로 추정되었다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, PbI_2 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ (DMSO)의 혼합 결정을 가정하여 서로 1:1:1로 반응하였다 가정하면 H =

1.7%, C = 5.2%, N = 2.0%, O = 2.3%, S = 4.6%, Pb = 29.7%, I = 54.5%이므로 원소분석 측정 결과와 유사한 값을 보임을 알 수 있다.

- [141] 이를 통해, 실시예 1에서 제조된 분말은 MAI-PbI₂-DMSO가 1:1:1로 반응하여 형성된 결정으로, MAPb(C₂H₆SO)I₃(=C₃H₁₂NSOPbI₃)임을 알 수 있다. 이는 화학식 2에서 제시한 AM(GM)_nX₃에서 A가 MA, M이 Pb, GM이 DMSO, X가 I, n=1인 한 예시라 볼 수 있다.
- [142] 이 MAPb(DMSO)I₃ 페로브스카이트 전구 물질의 순수 페로브스카이트 상으로의 전이를 살펴보기 위해 열처리 온도에 따른 XRD 분석을 실시하고 이를 도 3에 도시하였다. XRD 분석은 실시간(in-situ)으로 수행되었으며, 도시된 온도 구간별로 1분간 유지한 후 분석을 실시하였다. 도 3을 보면 상온(room temperature, RT)에서는 도 1의 결과와 마찬가지로 순수한 MAPb(DMSO)I₃ 페로브스카이트 전구 물질 상을 유지함을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라, 전구 물질이 페로브스카이트 상으로 전환됨을 알 수 있다. 100°C에서의 XRD 스펙트럼을 보면 전구 물질의 특징적 픽인 10° 아래의 픽들의 강도가 약해지면서 동시에 페로브스카이트 특징 픽인 14° 부근의 픽이 나타남을 볼 수 있다. 이는 100°C에 이르는 열 에너지에 의해, GM이 제거되며 페로브스카이트 전구 물질이 순수한 페로브스카이트로 전환되고 있음을 보이는 결과이다. 또한 130°C에서는 순수한 페로브스카이트 회절 픽만이 관찰되며 이는 전구 물질에서 순수한 페로브스카이트가 형성되었음을 말해 준다. 즉 GM으로 존재하던 DMSO가 완전히 빠져나가 순수한 페로브스카이트가 형성되었음을 알 수 있다.
- [143]
- [144] (실시예2)
- [145] 전구 물질 박막 제조
- [146] 실시예1에서 제시된 방법을 이용하되 용매로 감마부틸로락톤(GBL)을 추가 혼합용매로 사용하여 MAI-PbI₂-DMSO 용액을 제조하였다. 즉, GBL:DMSO의 부피 비율을 7:3으로 하고 MAPbI₃를 기준으로 0.8M 농도의 용액을 제조하였다.
- [147] 퓨즈드 실리카(Fused silica) 기판 상에, 제조된 MAI-PbI₂-DMSO 용액(총 1ml)을 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 50초가 된 시점에 스핀 중인 다공성 전극의 회전 중심에 다시 비용매인 톨루엔(toluene) 1mL를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀코팅을 완료한 후, 상온에서 1시간 동안 건조하였다. 이후, 100°C의 온도 및 상압 조건에서 30분 동안 열처리하여 페로브스카이트 화합물 박막인 광흡수체를 형성하였다. 광흡수체 박막의 제조시 주변 환경은 25°C의 온도 및 25%의 상대습도를 유지하였다.
- [148]
- [149] (비교예2)
- [150] 실시예 1과 동일하게 박막을 제조하되 용액 제조시 용매로, DMSO를 제외하고 100% 감마-부티로락톤(이하, GBL)만을 사용하였다(MAI-PbI₂-GBL 용액).

[151]

[152] 도 4는 실시예 2(도 4(a))와 비교예 2(도 4(b))에서 100°C로 열처리되기 전 제조된 박막의 XRD 스펙트럼이다. 이 결과를 보면 실시예 2의 경우, 제조된 박막에서 전구 물질 특징픽이 관찰됨을 알 수 있으나, 순수 GBL을 사용한 경우 이 픽이 관찰되지 않았다. 즉 실시예 2의 경우 MAPb(DMSO)₃ 페로브스카이트 전구 물질의 막이 형성되었음을 알 수 있다.

[153] 도 5는 실시예 2(도 5(a))와 비교예 2(도 5(b))에서 열처리 후의 페로브스카이트 막을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 실시예 2의 경우 상술한 반응 관계에 따라 전구 물질 단계를 거쳐 페로브스카이트 화합물이 형성된 것이고, 비교예 2의 경우 용액에서 직접 페로브스카이트 화합물이 형성된 경우이다. 도 5에서 알 수 있듯이, 전구 물질 박막에서 페로브스카이트 막으로 변화되는 경우, 치밀하고 완벽한 막 형태로 페로브스카이트 화합물이 형성됨을 알 수 있다.

[154]

[155] (실시예 3)

[156] 다공성 TiO₂ 박막 기판 제조

[157] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO₂, 8 ohms/cm², Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극))을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분에 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거 하였다.

[158] 절단 및 부분 에칭된 FTO 기판 위에 금속산화물 박막으로서 50 nm 두께의 TiO₂ 치밀막을 분무 열분해법으로 제조하였다. 분무 열분해는 TAA (Titanium acetylacetonate):EtOH(1:9 v/v%) 용액을 이용하여 수행되었으며, 450 °C로 유지된 열판위에 올려진 FTO 기판위에 3초간 분무하고 10초간 정지하는 방법을 되풀이하는 방법으로 두께를 조절하였다.

[159] 평균 입자크기(직경) 50 nm의 TiO₂ 분말 (TiO₂ 기준으로 1 중량%가 용해된 titanium peroxocomplex 수용액을 250°C에서 12시간 수열처리하여 제조)에, 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)가 10 중량 %로 에틸알콜에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을, TiO₂ 분말 1g당 5 ml 첨가하고, 테르피놀(terpinol)을 TiO₂ 분말 1 g당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에틸 알콜을 감압 증류법으로 제거하여 TiO₂ 페이스트를 제조하였다.

[160] 제조된 TiO₂ 분말 페이스트에 에탄올을 첨가(1(TiO₂ 분말 페이스트):3(에탄올)의 중량비)하여 스핀 코팅용 TiO₂ 슬러리를 제조하였다. FTO 기판의 TiO₂ 박막 위에, 스핀 코팅용 TiO₂ 슬러리를 이용하여 1000rpm으로 스핀 코팅하였다. 이후, 500 °C에서 60 분 동안 열처리한 후, 60 °C의 30 mM TiCl₄ 수용액에 열처리된 기판을 담그고, 30 분 동안 방치한 후, 탈이온수와 에탄올로 세척 및 건조하고 다시 500 °C에서 30분 동안 열처리하여 300nm 두께의 다공성 TiO₂ 박막(다공성 전자전달체)을 제조하였다. 제조된 다공성 전자전달체의 비표면적은 33m²/g이며, 기공률(겉보기 기공률)은 50%이었다.

[161] 실시예 2에서 플루즈드 실리카를 제조된 다공성 전자전달체로 대체하여, 다공성

전자전달체 상에 실시예 2와 동일한 방법으로 페로브스카이트 화합물의 광흡수층을 제조하였다. 이후, 광흡수층이 상에 PTAA(poly(triarylamine), EM index, Mw=17,500 g/mol)가 용해된 톨루엔 용액[15mg(PTAA)/1mL]을 3000 rpm으로 60 초 동안 스핀 코팅하여 정공전달층을 형성하였다. 이때, PTAA 용액에 2.31 mg의 LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide)와 6.28 mg의 TBP(tertiary butyl pyridine)를 첨가하였다. 이후, 정공전달층의 상부에 고진공(5×10^{-6} torr 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 Au를 진공 증착하여, 두께가 70 nm인 Au 전극(제2전극)을 형성하여 태양전지를 제조하였다.

[162]

[163] (비교예3)

[164] 실시예 3과 동일하게 태양전지를 제조하되, 비교예 2에서 퓨즈드 실리카를 제조된 다공성 전자전달체로 대체하여, 다공성 전자전달체 상에 비교예 2와 동일한 방법으로 페로브스카이트 화합물의 광흡수층을 제조하였다.

[165] 실시예 3과 비교예 3에서 제조한 태양전지를 AM 1.5 (100 mA/cm^2)의 조건하에서 광전변환 특성을 측정하고, 그 결과를 표1에 나타내었다. 실시예 3에서 제조한 페로브스카이트 화합물 막은 전자전달체의 상부 표면을 100% 덮는 치밀한 박막의 형태를 보이나, 비교예 3의 경우 전자전달체의 상부 표면을 100%에 이르도록 덮지 못하는 불완전한 형태의 막이었다. 따라서 실시예 3의 경우에서 더 우수한 J_{sc} , V_{oc} , FF 값을 보이며 우수한 광전 변환 효율을 보임을 알 수 있다.

[166] (표 1) 실시예3과 비교예3에서 제조한 태양전지의 성능 지수

[167]	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF	PCE (%)
실시예3	19.8	1.10	0.75	16.3
비교예3	18.7	0.96	0.70	12.6

[168] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

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

[170]

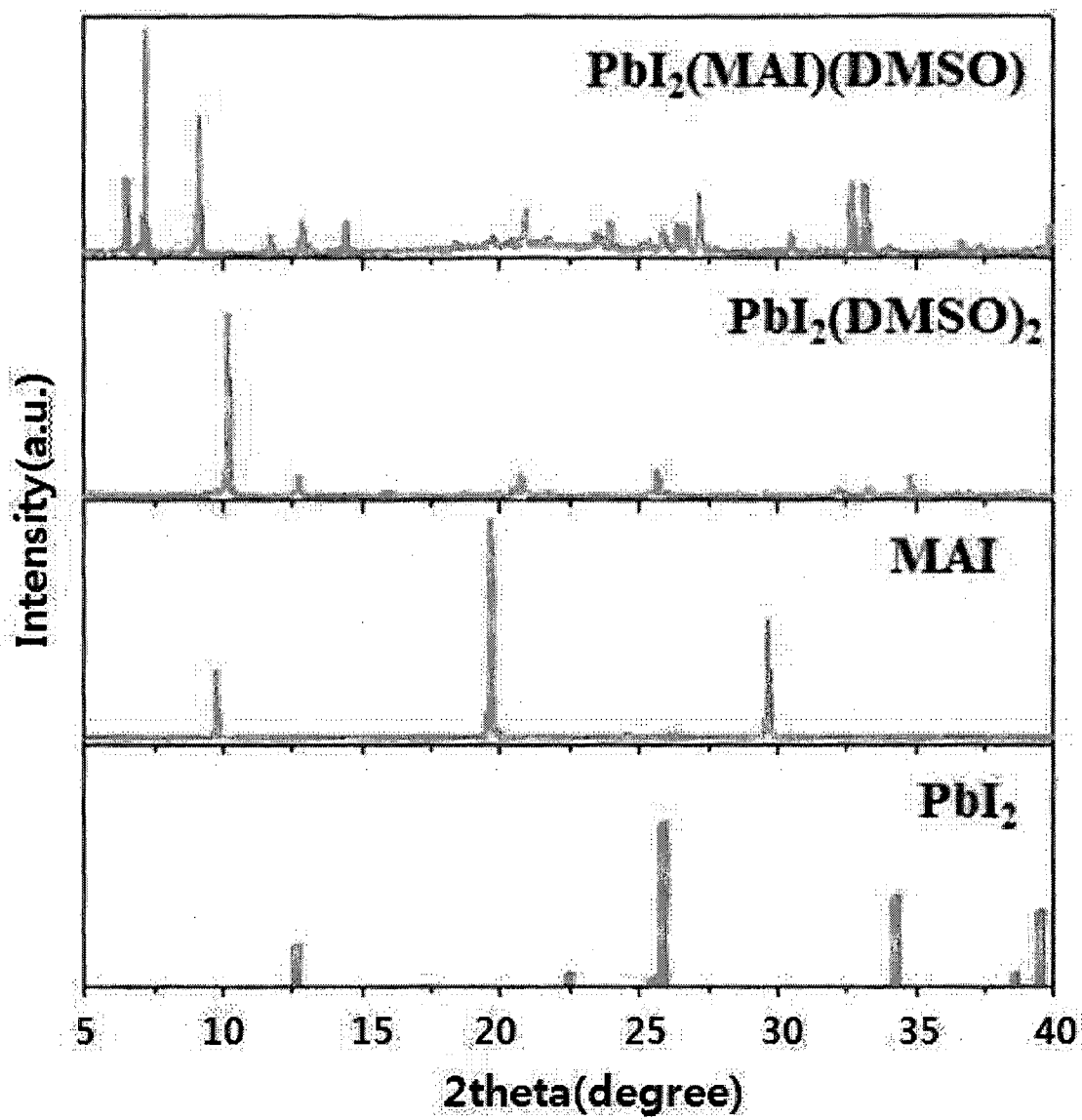
청구범위

- [청구항 1] 유기 양이온, 금속 양이온, 할로젠 음이온 및 게스트 분자(guest molecule, GM)를 함유하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물의 전구물질.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 전구물질은 Cu-K α 선을 이용한 X-선 회절 측정에서, 회절각 2θ 가 6.2 내지 6.8°, 7 내지 7.5° 및 8.9 내지 9.5°에서 회절 피크가 검출되는 전구물질.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 게스트 분자는 상기 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 용해하는 용매인 전구물질.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 전구물질은 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물과 용매간의 용매화합물(solvate)인 전구물질.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서,
상기 게스트 분자는 산소, 질소, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 하나 이상 선택되는 원소를 함유하는 용매인 전구물질.
- [청구항 6] 제 3항에 있어서,
상기 게스트 분자는
N,N-다이메틸아세트아미드(Dimethylacetamid),
1,4-다이옥산(dioxane), 다이에틸아민(diethylamine), 에틸아세테이트(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 선택되는 전구물질.
- [청구항 7] 제 3항에 있어서,
상기 전구물질은 하기 화학식 1을 만족하는 전구물질.
(화학식 1)
 $AM(GM)_nX_3$
(A는 유기 암모늄 이온, 아미디늄계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온이며, M은 2가의 금속 이온이고, X는 할로젠 이온이며, $0 < n < 3$ 인 실수이다)
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 화학식 1에서, X는 $X_a^{(1-y)}X_b^y$ 이며, X는 요오드 이온(I⁻), 클로린 이온(Cl⁻) 및 브롬 이온(Br⁻)에서 선택되는 서로 상이한 할로젠

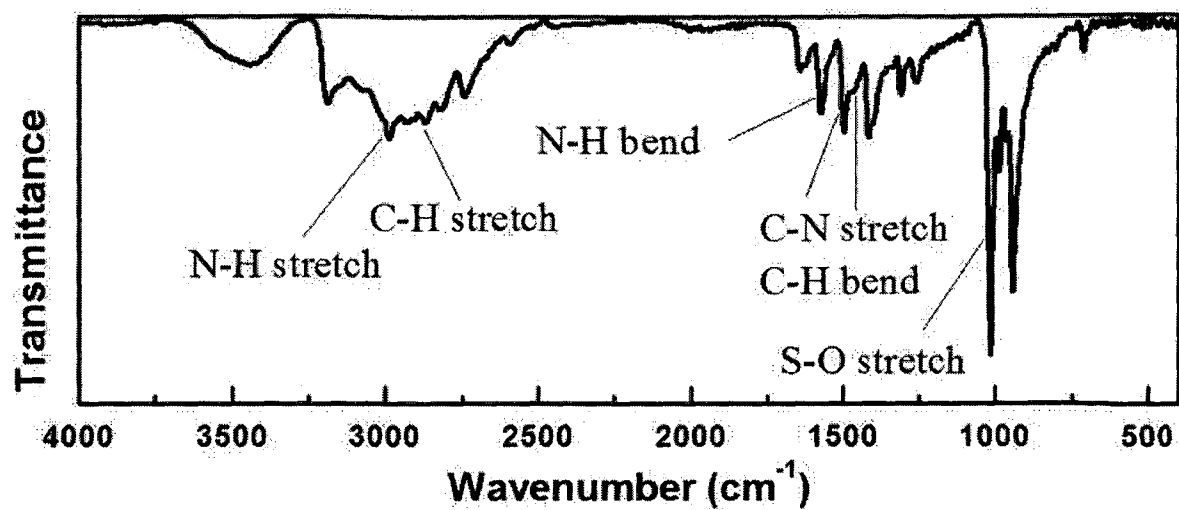
- 이온이며, y 는 $0 < y < 1$ 인 실수인 전구물질.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 전구물질은 태양전지 광흡수체용인 전구물질.
- [청구항 10] 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 전구물질을 함유하는 분산액.
- [청구항 11] 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 전구물질을 이용한 태양전지 광흡수체의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
기재 상 상기 전구물질을 도포 또는 증착하여 전구물질층을 형성하는 단계; 및
상기 전구물질층에 에너지를 인가하여, 게스트 분자를 휘발 제거하는 단계;
를 포함하는 태양전지 광흡수체의 제조방법.

【도면】

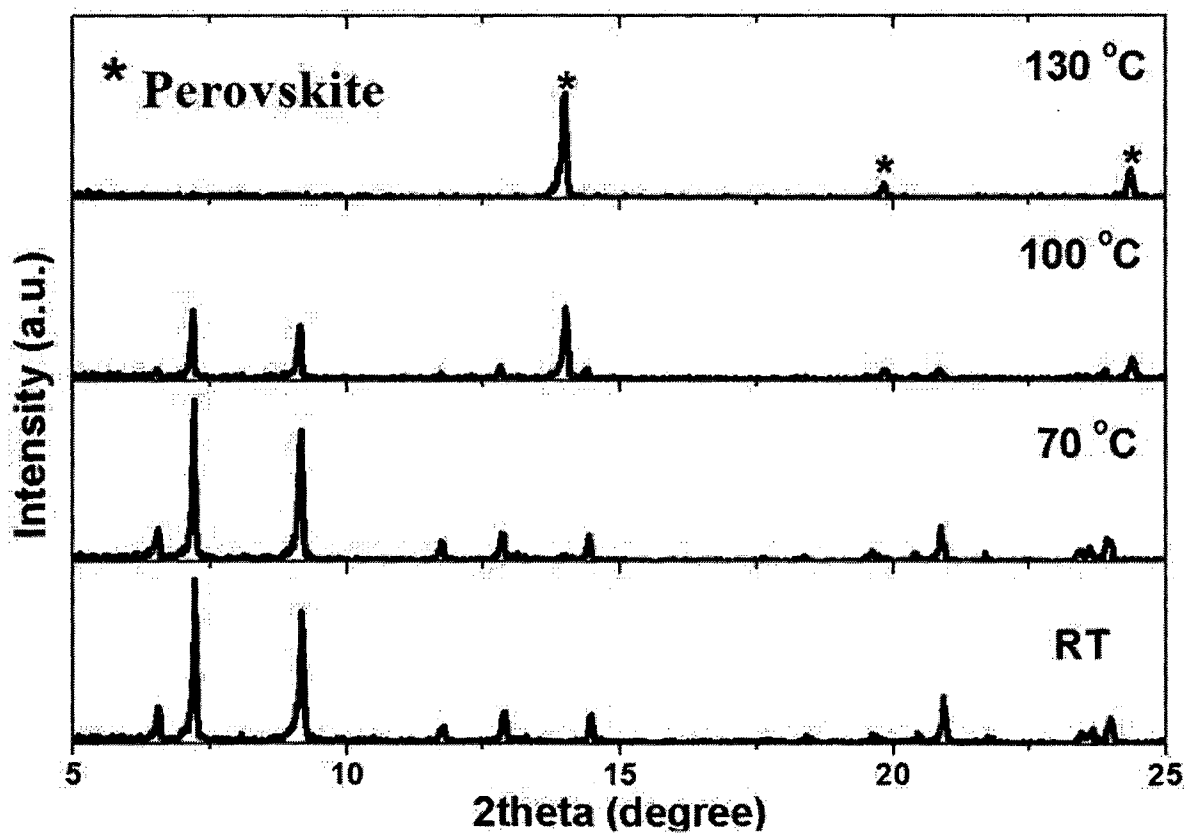
【도 1】



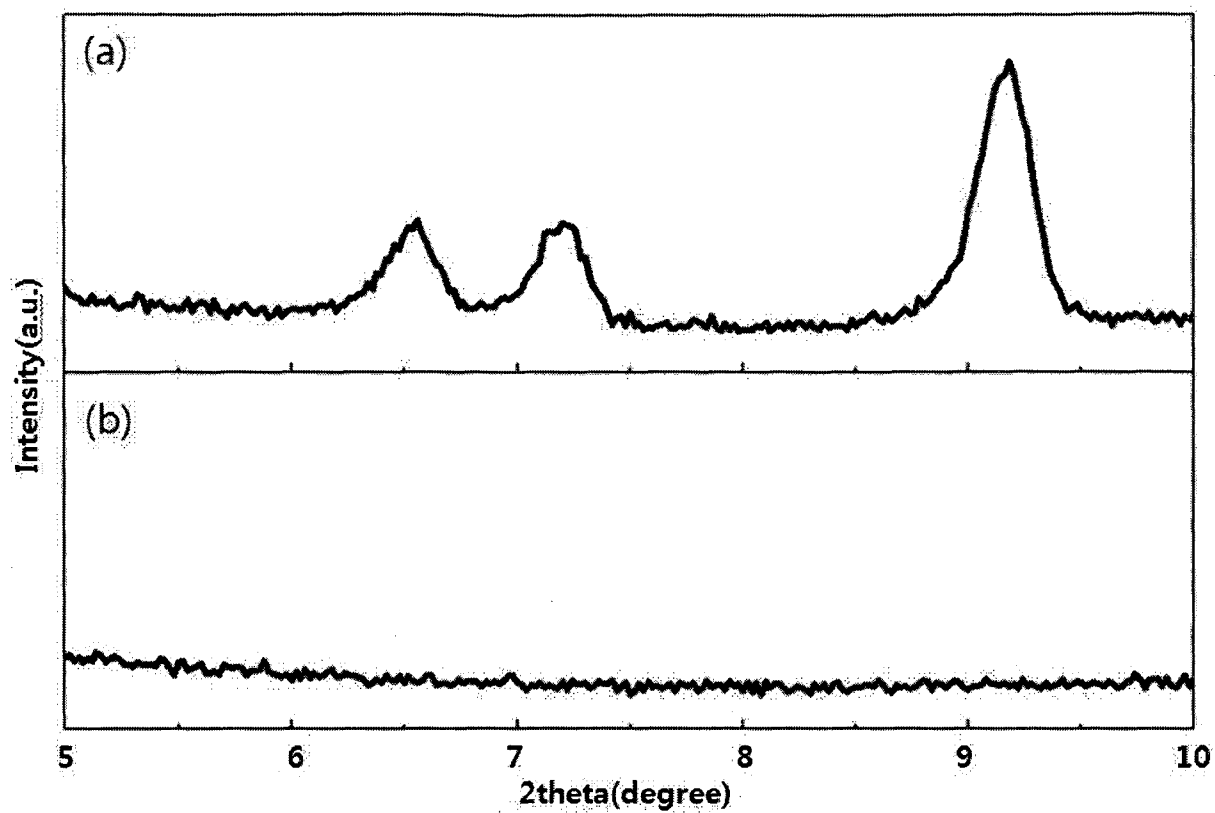
【도 2】



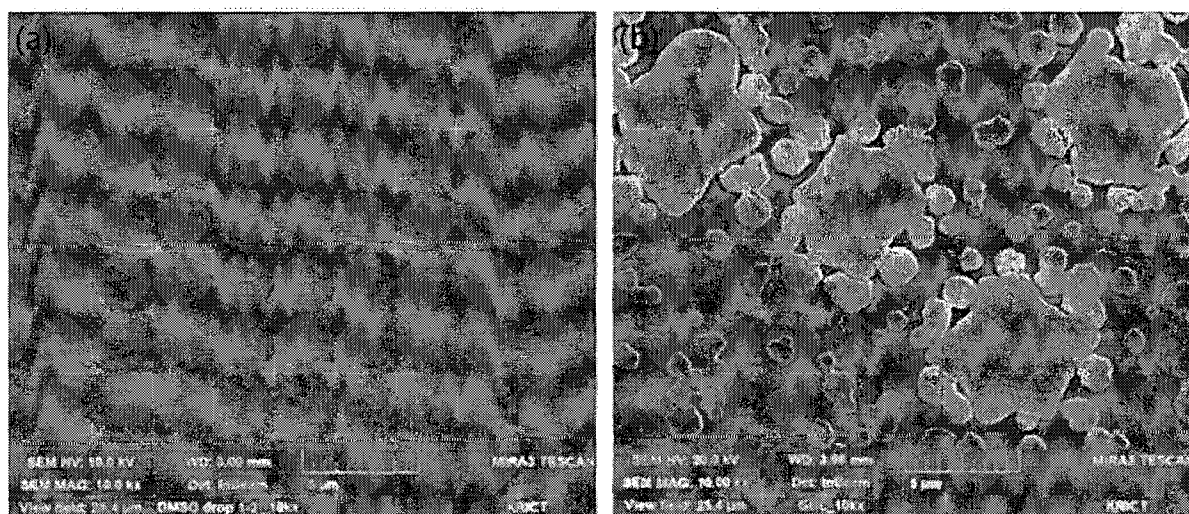
【도 3】



【도 4】



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012727**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01L 31/0256(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/0256; H01L 31/032; H01L 31/048; C30B 7/14; H01L 51/42; H01L 31/18; H01G 9/20; H01L 31/052; C09K 11/06; C07D 333/02

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: solar cell, perovskite (perovskite), guest molecule, inorganic/organic hybrid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013-171520 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 21 November 2013 See pages 58-61; and figures 1a, 1b.	1-12
A	US 2013-0139872 A1 (SHUM, Kai et al.) 06 June 2013 See paragraphs [0055]-[0090]; and figures 1, 2.	1-12
A	US 2009-0095341 A1 (PFENNINGER, William Matthew et al.) 16 April 2009 See paragraphs [0068]-[0074]; and figures 1-5.	1-12
A	US 6429318 B1 (MITZI, David Brian) 06 August 2002 See column 3, line 63 - column 7, line 53; and figures 1a, 1b.	1-12
A	US 05871579 A (KANGNING LIANG et al.) 16 February 1999 See column 3, line 22 - column 6, line 53; and figures 1-4.	1-12



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

"I" 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

30 MARCH 2015 (30.03.2015)

Date of mailing of the international search report

30 MARCH 2015 (30.03.2015)

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/KR2014/012727

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2013-171520 A1	21/11/2013	NONE	
US 2013-0139872 A1	06/06/2013	US 8840809 B2	23/09/2014
US 2009-0095341 A1	16/04/2009	EP 2203943 A2	07/07/2010
		US 8664513 B2	04/03/2014
		WO 2009-049048 A2	16/04/2009
		WO 2009-049048 A3	11/06/2009
US 6429318 B1	06/08/2002	CN 100363369 C	23/01/2008
		CN 1316427 A	10/10/2001
		EP 1122291 A2	08/08/2001
		EP 1122291 A3	30/07/2003
		EP 1122291 B1	12/09/2012
		JP 03579889 B2	20/10/2004
		JP 2001-220143 A	14/08/2001
		KR 10-0416165 B1	24/01/2004
		KR 10-2001-0078173 A	20/08/2001
		SG 94745 A1	18/03/2003
		TW 585896 B	01/05/2004
US 05871579 A	16/02/1999	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**H01L 31/0256(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/0256; H01L 31/032; H01L 31/048; C30B 7/14; H01L 51/42; H01L 31/18; H01G 9/20; H01L 31/052; C09K 11/06; C07D 333/02

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: 태양전지, 페로브스카이트 (perovskite), 게스트 분자, 무/유기 하이브리드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2013-171520 A1 (ISIS INNOVATION LIMITED) 2013.11.21 페이지 58-61; 및 도면 1a, 1b 참조.	1-12
A	US 2013-0139872 A1 (KAI SHUM et al.) 2013.06.06 단락 [0055]-[0090]; 및 도면 1, 2 참조.	1-12
A	US 2009-0095341 A1 (WILLIAM MATTHEW PFENNINGER et al.) 2009.04.16 단락 [0068]-[0074]; 및 도면 1-5 참조.	1-12
A	US 6429318 B1 (DAVID BRIAN MITZI) 2002.08.06 컬럼 3, 라인 63 - 컬럼 7, 라인 53; 및 도면 1a, 1b 참조.	1-12
A	US 05871579 A (KANGNING LIANG et al.) 1999.02.16 컬럼 3, 라인 22 - 컬럼 6, 라인 53; 및 도면 1-4 참조.	1-12

☐ 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

2015년 03월 30일 (30.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 30일 (30.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2013-171520 A1	2013/11/21	없음	
US 2013-0139872 A1	2013/06/06	US 8840809 B2	2014/09/23
US 2009-0095341 A1	2009/04/16	EP 2203943 A2	2010/07/07
		US 8664513 B2	2014/03/04
		WO 2009-049048 A2	2009/04/16
		WO 2009-049048 A3	2009/06/11
US 6429318 B1	2002/08/06	CN 100363369 C	2008/01/23
		CN 1316427 A	2001/10/10
		EP 1122291 A2	2001/08/08
		EP 1122291 A3	2003/07/30
		EP 1122291 B1	2012/09/12
		JP 03579889 B2	2004/10/20
		JP 2001-220143 A	2001/08/14
		KR 10-0416165 B1	2004/01/24
		KR 10-2001-0078173 A	2001/08/20
		SG 94745 A1	2003/03/18
		TW 585896 B	2004/05/01
US 05871579 A	1999/02/16	없음	