(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0088115
(43) 공개일자 2018년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/94 (2006.01) *C07F 7/22* (2006.01)
C07F 7/24 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/94 (2013.01)
C07F 7/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0012772
(22) 출원일자 2017년01월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
석상일
울산광역시 동구 화진길 100, 109동 2303호 (화정동, 엠코타운 이스턴베이)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 **3가 금속 이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 음이온으로 칼코젠 음이온을 함유하는 페로브스카이트 화합물에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지며, 양이온으로 1가 유기 양이온 및 3가 금속 이온을 함유하며, 음이온으로 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유한다.

(52) CPC특허분류
C07F 7/24 (2013.01)
H01L 31/022425 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 구조를 가지며, 양이온으로 1가 유기 양이온 및 3가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

양이온으로, 2가의 금속 이온을 더 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 3

제 1항 또는 2항에 있어서,

1가 유기 양이온 : 함유된 금속 이온 : 할로겐 음이온과 칼코젠 음이온의 몰비는 1 : 1 : 3인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

3가의 금속 이온 : 칼코젠 음이온의 몰비는 1 : 1인 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 화학식 1을 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

(화학식 1)

$AM^{III}Hal_2Chal$

(화학식 1에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다)

청구항 6

제 2항에 있어서,

하기 화학식 2를 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

(화학식 2)

$(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal)$

(화학식 2에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II}는 2가의 금속 이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, $0<x<1$의 실수이다)

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 x는 0.3 이상인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 x는 0.5인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 9

제 5항 또는 제 6항에 있어서,

상기 1가의 유기 양이온은 화학식 3 내지 5에 속하는 1종의 유기 양이온 또는 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

(화학식 3)

$R_1-NH_3^+$

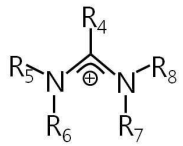
(화학식 3에서 R_1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다)

(화학식 4)

$R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$

(화학식 4에서 R_2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다)

(화학식 5)



(화학식 5에서, R_4 내지 R_8은 서로 독립적으로, 수소, 아미노, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다)

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 할로겐 음이온은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 칼코젠 음이온은 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 3가의 금속 이온은 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 13

제 2항에 있어서,

상기 2가의 금속 이온은 3가의 금속 이온과 상이하며 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 선택되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물.

청구항 14

a) 1가 유기 양이온의 할로겐화물; 3가 금속의 할로겐화물; 칼코젠 소스(source); 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매;를 함유하는 전구체 용액을 도포하여 전구물질을 제조하는 단계; 및

b) 상기 전구물질을 열처리하여, 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 3가 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

a) 단계의 전구체 용액은 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 16

제 14항 또는 제 15항에 있어서,

상기 칼코젠 소스는 S, Se 및 Te에서 하나 이상 선택되는 칼코젠 또는 칼코젠간의 화합물인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매는 하이드라진계 용매인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 하이드라진계 용매는, 무수 하이드라진, 하이드라진 수화물, 하이드라진 유도체, 하이드라진 유도체 수화물 또는 이들의 조합인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 하이드라진 유도체 또는 수화물 상태의 하이드라진 유도체는, 메틸 하이드라진(methyl hydrazine), 디메틸 하이드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 페닐렌디아민(phenylenediamine), 에틸아민(ethylamine), 프로필아민(propylamine), 디에틸아민(diethylamine), 또는 이들의 조합인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 20

제 17항에 있어서,

상기 전구체 용액은 칼코젠 소스 1 중량부를 기준으로, 10 내지 10^5중량부의 하이드라진계 용매를 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 21

제 17항에 있어서,

상기 전구체 용매는 극성 유기 용매를 더 함유하는 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 22

제 14항 또는 제 15항에 있어서,

상기 a) 단계에서, 3가 금속은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테늄(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 23

제 14항에 있어서,

상기 b) 단계에서 전구물질에 함유된 할로겐음이온이 할로겐 가스로 제거되며, 화학식 1을 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물이 제조되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

(화학식 1)

$AM^{III}Hal_2Chal$

(화학식 1에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다)

청구항 24

제 15항에 있어서,

상기 b) 단계에서 전구물질에 함유된 할로겐음이온이 할로겐 가스로 제거되며, 화학식 2를 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물이 제조되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

(화학식 2)

$(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal)$

(화학식 2에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II}는 2가의 금속 이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, $0<x<1$의 실수이다)

청구항 25

제 14항에 있어서,

전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠간의 몰비는 1 : 1 : 1인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 26

제 15항에 있어서,

전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 2가 금속의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠간의 몰비는 1 : (1-x) : x : x이며, x는 $0<x<1$의 실수인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 27

제 26항에 있어서,

상기 x는 0.5인 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

청구항 28

제 14항 또는 제 15항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리는 100 내지 200℃에서 수행되는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3가 금속 이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 물질의 안정성이 현저하게 향상된 유무기 페로브스카이트 화합물 및 용액 공정을 이용한 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물(Organometal halide perovskite compound)로도 지칭되는 유무기 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 할로겐 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 AMX_3의 화학식으로 대표되는 물질이다. 상세하게, AMX_3의 화학식으로 대표되는 유무기 페로브스카이트 화합물은 MX_6 옥타헤드론(octahedron)이 코너-쉐어링(corner-shearing)된 3차원 네트워크에 A 유기 양이온이 중간에 위치한 형태이다.

[0003] 이러한 유무기 페로브스카이트 화합물은 소재 가격이 매우 낮고, 저온 공정이나 저가의 용액 공정이 가능하여 상업성이 우수하며, 발광소자, 메모리소자, 센서, 광발전소자등 다양한 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있으며, 유무기 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 사용한 페로브스카이트계 태양전지에서 20%에 이르는 효율이 보고(대한민국 공개특허 제2014-0035284호)되며, 더욱더 유무기 페로브스카이트 화합물에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 그러나, 유무기 페로브스카이트 화합물 소재는 쉽게 분해되거나 열화되는 등, 그 안정성이 떨어져 실 사용에 어려움이 있다. 이러한 낮은 안정성은 1가의 할로겐 음이온이 1가의 유기 양이온과 2가의 금속 양이온과 결합하는 유무기 페로브스카이트 화합물의 약한 이온결합 강도에 기인한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2014-0035284호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 강한 이온 결합을 가져, 물질의 안정성이 현저하게 향상된 유무기 페로브스카이트 화합물을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 유무기 페로브스카이트 화합물의 강점인 용액 도포법을 이용하여, 물질의 안정성이 현저하게 향상된 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 유무기 페로브스카이트 화합물은 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물이며, 상세하게, 페로브스카이트 구조를 가지고, 양이온으로 1가 유기 양이온 및 3가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은, 양이온으로, 2가의 금속 이온을 더 함유할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 1가 유기 양이온 : 함유된 금속 이온 : 할로겐 음이온과 칼코젠 음이온의 몰비는 1 : 1 : 3일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 3가의 금속 이온 : 칼코젠 음이온

의 몰비는 1 : 1일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.

[0013] (화학식 1)

[0014] $AM^{III}Hal_2Chal$

[0015] 화학식 1에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 2를 만족할 수 있다.

[0017] (화학식 2)

[0018] $(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal)$

[0019] 화학식 2에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II}는 2가의 금속 이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, $0<x<1$의 실수이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 화학식 2에서, x는 0.3 이상일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 화학식 2에서, x는 0.5일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 1가의 유기 양이온은 화학식 3 내지 5에 속하는 1종의 유기 양이온 또는 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온일 수 있다.

[0023] (화학식 3)

[0024] $R_1-NH_3^+$

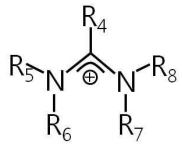
[0025] 화학식 3에서 R_1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

[0026] (화학식 4)

[0027] $R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$

[0028] 화학식 4에서 R_2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.

[0029] (화학식 5)

[0030] 

[0031] 화학식 5에서, R_4 내지 R_8은 서로 독립적으로, 수소, 아미노, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 할로겐 음이온은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 칼코젠 음이온은 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 3가의 금속 이온은 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물에 있어, 2가의 금속 이온은 3가의 금속 이온과 상이하며 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 선택될 수 있다.

[0036] 본 발명은 상술한 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 포함한다.

[0037] 본 발명에 따른 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법이며, 상세하게, a) 1가 유기 양이온의 할로겐화물; 3가 금속의 할로겐화물; 칼코젠 소스(source); 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매;를 함유하는 전구체 용액을 도포하여 전구물질을 제조하는 단계; 및 b) 상기 전구물질을 열처리하여, 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 3가 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, a) 단계의 전구체 용액은 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 칼코젠 소스는 S, Se 및 Te에서 하나 이상 선택되는 칼코젠(칼코젠 금속) 또는 칼코젠간의 화합물일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매는 하이드라진계 용매일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 하이드라진계 용매는, 무수 하이드라진, 하이드라진 수화물, 하이드라진 유도체, 하이드라진 유도체 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 하이드라진 유도체 또는 수화물 상태의 하이드라진 유도체는, 메틸 하이드라진(methyl hydrazine), 디메틸 하이드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 페닐렌디아민(phenylenediamine), 에틸아민(ethylamine), 프로필아민(propylamine), 디에틸아민(diethylamine), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액은 칼코젠 소스 1 중량부를 기준으로, 10 내지 10^5중량부의 하이드라진계 용매를 함유할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용매는 극성 유기 용매를 더 함유할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 상기 a) 단계에서, 3가 금속은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테늄(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, b) 단계에서 전구물질에 함유된 할로겐음이온이 할로겐 가스로 제거되며, 화학식 1을 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0047] (화학식 1)

[0048] $AM^{III}Hal_2Chal$

[0049] 화학식 1에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액이 2가 금속의 할로겐화물을 함유하는 경우, b) 단계에서 전구물질에 함유된 할로겐음이온이 할로겐 가스로 제거되며, 화학식 2를 만족하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0051] (화학식 2)

[0052] $(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal)$

[0053] 화학식 2에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II}는 2가의 금속 이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, $0<x<1$의 실수이다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠간의 몰비는 1 : 1 : 1일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, 전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 2가 금속의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠간의 몰비는 1 : (1-x) : x : x이며, x는 $0<x<1$의 실수이다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, x는 0.3 이상, 구체적으로 0.3 내지 0.7일 수 있으며, 유리하게는 0.5일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 있어, b) 단계의 열처리는 100 내지 200℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0058] 본 발명에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 음이온으로 할로겐 음이온 대비 강한 결합력을 갖는 칼코젠 음이온을 함유하여, 물질의 열적, 화학적, 광학적 안정성이 현저하게 향상된 장점이 있다.

[0059] 본 발명에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 상업성이 우수한 용액 공정을 이용하여, 물질 안정성이 현저하게 향상된 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 이하 본 발명의 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 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.

[0061] 본 발명은 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제공한다.

[0062] 본 발명에 있어, 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 음이온으로 2가의 칼코젠 음이온을 함유하는 유무기 페로브스카이트 화합물을 의미한다. 구체적으로, 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 음이온(X)으로 이루어지며, 페로브스카이트 구조를 갖는 AMX_3의 화학식을 만족하는 화합물 기준, MX_6 옥타헤드론의 X(음이온)의 자리에 칼코젠 음이온과 할로겐 음이온이 위치하는 화합물을 의미할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 2가의 칼코젠 음이온을 함유함에 따라, 페로브스카이트 구조를 안정적으로 형성할 수 있으며 전하 중성화를 안정적으로 확보하기 위해, 3가의 금속 이온을 함유한다. 이때, 3가의 금속 이온은 3가의 전이금속 이온, 3가의 전이후금속 이온 뿐만 아니라, 3가의 준금속 이온 또한 포함한다. 이에 따라, 3가의 금속 또한 3가의 전이금속, 전이후금속 및 준금속을 포함하는 의미로 해석되어야 한다.

[0064] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지며, 양이온으로 1가 유기 양이온 및 3가의 금속 이온을 함유하며, 음이온으로 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유한다. 이때, 할로겐 음이온은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, 칼코젠 음이온은 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0065] 상술한 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물은 2가의 음이온인 칼코젠 음이온을 함유함에 따라, 음이온과 양이온간의 이온 결합력이 크게 증가하여, 음이온으로 할로겐 음이온만을 함유하는 종래 페로브스카이트 구조의 오가노메탈 할라이드 대비 물질의 안정성이 크게 향상된 장점이 있다. 나아가, 2가의 칼코젠 음이온과 함께 3가의 금속 이온 또한 함유함에 따라, 그 안정성이 더욱 더 향상될 수 있다. 이하, 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 칼코젠화 페로브스카이트 화합물로 통칭한다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 금속 이온으로 3가의 금속 이온을 함유할 수 있으며, 3가의 금속 이온과 함께 2가의 금속 이온을 더 함유할 수 있다. 3가의 금속 이온은 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 3가의 금속 이온과 함께 함유되는 2가의 금속 이온은, 3가의 금속 이온과 상이하되, 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 선택될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 종래의 페로브스카이트 구조를 갖는 오가노메탈 할라이드의 화학양론비를 만족하는 몰비로 1가의 유기 양이온, 금속 이온 및 음이온을 함유할 수 있다.

[0068] 구체적으로, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에 함유된 총 1가의 유기 양이온 : 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에 함유된 총 금속 이온 : 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에 함유된 총 할로겐 음이온과 칼코젠 음이온의 합의 몰비는 1 : 1 : 3을 만족할 수 있다. 보다 구체적인 일 예로, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 1가의 유기 양이온 : 3가의 금속 이온 : 할로겐 음이온과 칼코젠 음이온의 몰비가 1 : 1 : 3을 만족할 수 있다. 다른 구체적인 일 예로, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 1가의 유기 양이온 : 2가의 금속 이온과 3가의 금속 이온 : 할로겐 음이온과 칼코젠 음이온의 몰비가 1 : 1 : 3을 만족할 수 있다.

[0069] 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 화학양론비를 만족하는 몰비로 1가의 유기 양이온, 금속 이온 및 음이온을 함유할 때, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에 함유된 3가의 금속 이온 : 칼코젠 음이온의 몰비는 1 : 1을 만족할 수 있다. 이러한 3가의 금속 이온과 칼코젠 음이온간의 몰비는 2가의 금속 이온 함유 여부, 및 2가의 금속 이온 함유량과 무관하며, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 전하 중성화에 의한 몰비이다.

[0070] 상술한 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 화학식으로 나타내면, 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1을 만족할 수 있다.

[0071] (화학식 1)

[0072] $AM^{III}Hal_2Chal$

[0073] 화학식 1에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{III}은 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이다. 구체적으로, 화학식 1에서, Chal은 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, M^{III}은 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상 일 수 있다.

[0074] 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 3가의 금속 이온을 함유하되, 서로 상이한 2종 이상의 3가 금속 이온을 함유하는 경우, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1''를 만족할 수 있다.

[0075] (화학식 1'')

[0076] $(1-k)(AMa^{III}Hal_2Chal)/k(AMb^{III}Hal_2Chal)$

[0077] 화학식 1''에서, A는 1가의 유기 양이온이며, Ma^{III} 및 Mb^{III}는 서로 상이한 4가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, k는 $0<k<1$인 실수, 구체적으로 $0.3\leq k\leq 0.7$인 실수이다. 보다 구체적으로, 화학식 1''에서, Chal은 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, Ma^{III}는 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+},

Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 선택되는 1종이며, Mb^{III}는 Ma^{IV}과 상이하되 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 선택되는 1종일 수 있다. 화학식 1''는 $AMa^{III}Hal_2Chal$와 $AMb^{III}Hal_2Cha$가 단일한 페로브스카이트 구조 내에서 서로 균질하게 고용된 고용상(solid solution)의 의미뿐만 아니라, $AMa^{III}Hal_2Chal$와 $AMb^{III}Hal_2Chal$의 두 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 있는 복합상(소위, 이중 페로브스카이트 구조로도 통칭됨)의 의미 또한 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 화학식 1''는 $AMa^{III}{}_kMb^{III}{}_{(1-k)}Hal_2Chal$로도 표기될 수 있는데, 이러한 표기 또한 앞서 상술한 바와 같이, 고용상만으로 한정되어 해석되어서는 안 된다.

[0078] 상술한 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 화학식으로 나타내면, 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 2가의 금속 이온을 더 함유하며 하기 화학식 2를 만족할 수 있다.

[0079] (화학식 2)

[0080] $(1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal)$

[0081] 화학식 2에서, A는 1가의 유기 양이온이며, M^{II}는 2가의 금속 이온이며, M^{III}는 3가의 금속 이온이며, Hal은 1가의 할로겐 음이온이며, Chal은 2가의 칼코젠 음이온이며, 0<x<1의 실수이다. 구체적으로, 화학식 2에서, Chal은 S^{2-}, Se^{2-} 및 Te^{2-}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, Hal은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, M^{III}은 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, M^{II}는 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 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0082] 화학식 2는 $AM^{II}Hal_3$와 $AM^{III}Hal_2Chal$가 단일한 페로브스카이트 구조 내에서 서로 균질하게 고용된 고용상(solid solution)의 의미뿐만 아니라, $AM^{II}Hal_3$와 $AM^{III}Hal_2Chal$의 두 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 있는 복합상의 의미 또한 포함하는 것으로 해석되어야 하며, 이러한 복합상은 이중층 페로브스카이트 구조를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 화학식 2는 $AM^{II}{}_{(1-x)}M^{III}{}_xHal_{(3-x)}Chal_x$로도 표기될 수 있는데, 이러한 표기 또한 앞서 상술한 바와 같이, 고용상만으로 한정되어 해석되어서는 안 된다.

[0083] 화학식 2와 같이, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 3가의 금속 이온과 함께, 2가의 금속 이온을 함유하는 경우, 3가의 금속 이온 함량에 의해 칼코젠 음이온의 함량이 결정될 수 있다. 이에 따라, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 물질 안정성을 유의미하게 향상시키는 측면에서, x는 0.3 이상인 것이 유리하다. 구체적인 일 예로 x는 $0.3 \leq x < 1$의 실수일 수 있으며, 보다 더 구체적인 일 예로, x는 $0.3 \leq x \leq 0.7$의 실수일 수 있다. 나아가, 페로브스카이트 구조의 화합물이 보다 안정적으로 형성되는 측면에서, 더욱 더 구체적인 일 예로, x는 0.5일 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에 있어, 1가의 유기 양이온은 1가의 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온일 수 있다.

[0085] 구체적으로, 화학식 1 또는 화학식 2에서, 1가의 유기 양이온(A)은 화학식 3 내지 5에 속하는 1종의 유기 양이온 또는 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온일 수 있다.

[0086] (화학식 3)

[0087] $R_1\text{-}NH_3^+$

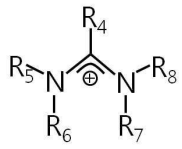
[0088] 화학식 3에서 R_1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

[0089] (화학식 4)

[0090] $R_2\text{-}C_3H_3N_2^+\text{-}R_3$

[0091] 화학식 4에서 R_2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R_3은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.

[0092] (화학식 5)

[0093] 

[0094] 화학식 5에서, R_4 내지 R_8은 서로 독립적으로, 수소, 아미노, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다. 화학식 5에서 R_4 내지 R_8은 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_4가 수소, 아미노 또는 메틸이고 R_5 내지 R_8가 각각 수소일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디니움계 이온은 포름아미디니움(formamidinium, $NH_2CH=NH_2^+$) 이온, 아세트아미디니움(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디니움(Guamidinium, $NH_2C(NH_2)=NH_2^+$)등을 들 수 있다.

[0095] 이때, 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온이라 함은, 화학식 3 내지 5에서 서로 상이한 화학식에 속하는 유기 양이온만으로 한정되어 해석될 수 없으며, 동일한 화학식(화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5)에 속하되, 서로 상이한 유기 리간드(화학식 3의 경우 R_1, 화학식 4의 경우 R_2 및/또는 R_3, 화학식 5의 경우 R_4, R_5, R_6, R_7 및/또는 R_8)를 갖는 유기 양이온 또한 포함하는 의미로 해석되어야 한다.

[0096] 서로 상이한 2종의 유기 양이온을 함유하는 경우, 화학식 1 또는 화학식 2에서, A는 $A^1_{(1-m)}A^2_m$(m은 0<m<1인 실수, A^1 및 A^2는 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온)일 수 있다.

[0097] 이때, 화학식 3 내지 4에 속하는 유기 양이온인 유기 암모늄 이온과 화학식 5에 속하는 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 전하 이동에 보다 유리하다. 유기 양이온이 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 1 또는 화학식 2에서, A는 $A^1_{(1-m)}A^2_m$일 수 있으며, 이때, A^1는 아미디니움계 이온이고, A^2는 유기 암모늄 이온이며, m은 0.3 내지 0.05의 실수일 수 있다.

[0098] 유무기 페로브스카이트 화합물의 용도를 고려하여, 1가 유기 양이온이 적절히 변경될 수 있으나, 반도체 소자나 광소자의 용도를 고려할 때, 화학식 1 또는 화학식 2에서, A가 유기 암모늄 이온을 함유하는 경우, 유기 암모늄 이온은 R_1-NH_3^+일 수 있고, R_1은 C1-C24의 알킬, 좋게는 C1-C7 알킬, 보다 좋게는 메틸일 수 있다.

[0099] 본 발명은 상술한 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0100] 상세하게, 본 발명에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 단순한 용액 도포법에 의해 음이온으로 칼코젠 음이온을 함유하는 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 방법이다.

[0101] 알려진 바와 같이, 유무기 페로브스카이트 화합물은 그 소재 가격이 매우 낮을 뿐만 아니라, 용매에 용해한 후 단순 도포하여 건조하는 저가의 용액 공정에 의해 자발적 결정화 가능하여 상업성이 매우 우수하다. 그러나, 2가의 칼코젠 음이온에 의해 이온 결합력이 강해진 경우, 유무기 페로브스카이트 화합물의 가장 큰 장점인 용매에 대한 용해성이 없어지거나 현저하게 낮아져, 종래와 같이 용매를 이용한 저온 공정을 통해 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 것은 매우 요원하다.

[0102] 본 발명은 유무기 페로브스카이트 화합물의 가장 큰 장점인 용액 도포법을 이용하여 상술한 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있는 제조방법을 제공한다.

[0103] 본 발명에 따른 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 a) 1가 유기 양이온의 할로겐화물; 3가 금속의 할로겐화물; 칼코젠 소스(source); 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매;를 함유하는 전구체 용액을 도포하

여 전구물질을 제조하는 단계; 및 b) 상기 전구물질을 열처리하여, 양이온으로, 1가 유기 양이온 및 3가 금속 이온을 함유하며, 음이온으로, 할로겐 음이온 및 칼코젠 음이온을 함유하는 칼코젠화 유무기 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0104] 즉, 본 발명에 따른 제조방법은, 칼코젠 소스 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매를 함유하는 유무기 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 이용하고 열처리를 통해 할로겐 음이온을 할로겐 가스로 제거함과 동시에 칼코젠을 페로브스카이트 구조 내 칼코젠 음이온으로 삽입(할로겐 음이온과의 치환)함으로써, 종래의 용액 도포법의 장점을 그대로 유지하면서도 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[0105] a) 단계에서, 1가 유기 양이온의 할로겐화물(이하, 유기할로겐화물)은 1가의 유기 양이온(A)과 할로겐 음이온(Hal)의 화합물을 의미할 수 있다.

[0106] 구체적으로, 유기할로겐화물은 하기 화학식 6일 수 있다.

[0107] (화학식 6)

[0108] AHal

[0109] 화학식 6에서, A는 1가의 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 아미디니움계(amidinium group) 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, Hal은 할로겐 이온이다.

[0110] 화학식 6에서, A는 앞서 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에서 화학식 3 내지 5를 기반으로 상술한 1가의 유기 양이온(A)과 동일 내지 유사할 수 있다. 즉, 화학식 6에서, 1가의 유기 양이온(A)은 화학식 3 내지 5에 속하는 1종의 유기 양이온 또는 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온일 수 있다. 화학식 6에서, Hal은 Cl^-, Br^-, F^- 및 I^-에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 할로겐 음이온일 수 있다.

[0111] 유기할로겐화물이 서로 상이한 2종의 유기 양이온을 함유하는 경우, 화학식 6에서, A는 $A^1_{(1-m)}A^2_m$(m은 0<m<1인 실수, A^1 및 A^2는 화학식 3 내지 5에 속하며 서로 상이한 2종의 유기 양이온)일 수 있다. 또한, 유기할로겐화물이 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 화학식 6에서 A는 $A^1_{(1-m)}A^2_m$(A^1는 아미디니움계 이온, A^2는 유기 암모늄 이온, m은 0.3 내지 0.05의 실수)일 수 있다.

[0112] 유기할로겐화물은 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 1가 유기 양이온 소스 및 할로겐 음이온 소스임에 따라, 용도를 고려하여, 1가 유기 양이온이 적절히 변경될 수 있다. 일 예로, 반도체 소자나 광소자의 용도를 고려할 때, 화학식 6에서, A가 유기 암모늄 이온을 함유하는 경우, 유기 암모늄 이온은 R_1-NH_3^+일 수 있고, R_1은 C1-C24의 알킬, 좋게는 C1-C7 알킬, 보다 좋게는 메틸일 수 있다.

[0113] a) 단계에서, 3가 금속의 할로겐화물은 3가의 전이금속, 전이후금속 또는 준금속의 할로겐화물일 수 있다. 3가 금속의 할로겐화물은 3가 금속의 트라이할로겐화물($MHal_3$, M은 3가 금속, Hal은 할로겐)일 수 있다. 그러나, 3가의 금속이 전이 금속과 같이 다양한 산화수(oxidation state, 또는 oxidation number)를 갖는 경우, 알려진 산화수에 상응하는 수의 할로겐과 결합한 할로겐화물일 수 있음은 물론이다.

[0114] 구체적인 일 예로, 3가 금속은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테늄(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 이에 따라, a) 단계에서, 3가 금속의 할로겐화물은 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 철(Fe), 루테늄(Ru), 크로뮴(Cr), 바나듐(V) 및 타이타늄(Ti)의 테트라할로겐화물일 수 있다.

[0115] 목적하는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 3가의 금속 이온을 함유하되, 서로 상이한 2종 이상의 3가 금속 이온을 함유하는 경우, 전구체 용액은 서로 상이한 2종 이상의 3가 금속(Ma, Mb)의 할로겐화물 각각을 함유할 수 있다. 이때, 목적하는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물에 함유된 총 3가 금속 이온의 몰수를 1몰로 가정할 때, 전구체 용액은 서로 상이한 2종 이상의 3가 금속 이온을 Ma^{III}과 Mb^{III}로 하여, $Ma^{III}_kMb^{III}_{(1-k)}$(0<k<1인 실수, 구체적으로 0.3≤k≤0.7)를 만족하도록, Ma의 할로겐화물과 Mb의 할로겐화물을 함유할 수 있다. 이때, Ma 및 Mb는 Sb^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} 및 Ti^{3+}에서 선택되는 2종 이상의 3

가 금속일 수 있다.

[0116] 용액 도포법에 의해 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 제조함에 따라, a) 단계에서, 칼코젠 소스가 칼코젠이 다른 이종의 유/무기 리간드(단원자 내지 분자)와 결합된 화합물인 경우 단순 용액 도포 및 200℃ 이하의 저온 열처리에 의해 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조되지 않거나, 원치 않는 다량의 불순물에 의해 고품질의 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조되지 않을 위험이 매우 크다.

[0117] 이에 따라, 칼코젠 소스는 S, Se 및 Te에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 칼코젠(칼코젠 금속) 또는 칼코젠간의 화합물인 것이 유리하다. 이때, 칼코젠간의 화합물은 S, Se 및 Te에서 선택되는 1종의 칼코젠간의 화합물, S, Se 및 Te에서 선택되는 2종 이상의 칼코젠간의 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적이며 바람직한 일 예로, 칼코젠 소스는 S, Se, Te 및 S_2(disulfur)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0118] 상술한 바와 같이, 전구체 용액은 용매에 용해된 상태의 칼코젠 소스, 구체적으로 용매에 용해된 상태의 칼코젠(칼코젠 금속) 및/또는 칼코젠간의 화합물을 함유함에 따라, a) 단계에서 제조되는 전구물질은 단원자 내지 클러스터 단위로 칼코젠을 함유할 수 있다.

[0119] 상술한 바와 같이, 칼코젠 소스가 칼코젠(칼코젠 금속) 내지 칼코젠간의 화합물인 것이 유리함에 따라, 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매는 적어도 칼코젠(칼코젠 금속) 내지 칼코젠간의 화합물을 용해하는 용매일 수 있다.

[0120] 구체적으로, 칼코젠 소스를 용해하는 용매는 하이드라진계 용매일 수 있다. 하이드라진계 용매는 무수 하이드라진(anhydrous hydrazine), 하이드라진 수화물(hydrous hydrazine, $N_2H_4 \cdot xH_2O(1 \leq x \leq 5)$), 하이드라진 유도체, 하이드라진 유도체 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0121] 하이드라진 유도체 또는 수화물 상태의 하이드라진 유도체는 메틸 하이드라진(methyl hydrazine), 디메틸 하이드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 1,3-디아미노프로판(1,3-diaminopropane), 페닐렌디아민(phenylenediamine), 에틸아민(ethylamine), 프로필아민(propylamine), 디에틸아민(diethylamine), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0122] 하이드라진계 용매는 칼코젠 소스가 완전히 용해될 수 있는 정도의 함량이면 족하다. 구체적인 일 예로, 전구체 용액은 칼코젠 소스, 좋게는 칼코젠(금속 칼코젠) 1 중량부를 기준으로, 10 내지 10^5중량부의 하이드라진계 용매를 함유할 수 있다. 보다 구체적으로는 전구체 용액은 칼코젠 소스, 좋게는 칼코젠(금속 칼코젠) 1 중량부를 기준으로, 50 내지 10^5중량부의 하이드라진계 용매를 함유할 수 있다.

[0123] 전구체 용액은 상술한 하이드라진계 용매와 함께, 극성 유기 용매를 더 함유할 수 있음은 물론이다. 극성 유기 용매는 상술한 유기할로겐화물과 3가 금속의 할로겐화물을 용해하는 용매일 수 있다. 이에 따라, 극성 유기 용매는 종래 용액 도포법을 이용하여 종래의 유무기 페로브스카이트 화합물(오가노메탈 할라이드)를 제조하기 위해 통상적으로 사용되는 극성 유기 용매이면 무방하다.

[0124] 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 극성 유기 용매는 감마-부티로락톤, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 다이포름아마이드, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸설폭사이드, 다이에틸렌글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아미드, 아세톤, α-터피네올, β-터피네올, 다이하이드로 터피네올, 2-메톡시에탄올, 아세틸아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 케톤, 메틸 이소부틸 케톤등에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 전구체 용액 내 물질(이온)이 균질하게 혼재하기 위해, 극성 유기 용매는 하이드라진계 용매와 분해나 부반응 없이 우수한 혼화성을 갖는 용매인 것이 유리하다.

[0125] 극성 유기 용매는 유기할로겐화물과 3가 금속의 할로겐화물, 선택적으로 유기할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물 및 후술하는 2가 금속의 할로겐화물이 완전히 용해될 수 있는 정도의 함량이면 족하다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 전구체 용액은 유기할로겐화물 1중량부를 기준으로, 0.1 내지 100중량부, 구체적으로는 1 내지 50중량부의 극성 유기 용매를 함유할 수 있다.

[0126] 전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠간의 몰비는 1 : 1 : 1일 수 있다. 이를 달리 표현하면, 전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온 : 3가 금속: 칼코젠간의 몰비가 1 : 1 : 1임을 의미한다. 이러한 경우, b) 단계를 통해 상술한 화학식 1을 만족하는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[0127] 이때, 전구체 용액은 1가의 유기 양이온 할로겐화물로부터 기인하고, 3가 금속의 할로겐화물로부터 기인한 할로겐 이온 또한 함유할 수 있음은 물론이다.

[0128] 상세하게, 1가 유기 양이온 : 3가 금속 : 칼코젠간의 몰비가 1 : 1 : 1이고, 3가 금속의 할로겐화물이 트라이할로겐화물인 경우, 전구체 용액은 1가의 유기 양이온 1몰 기준 4몰의 할로겐 음이온을 함유할 수 있다.

[0129] 전구체 용액은 상술한 1가 유기 양이온의 할로겐화물, 3가 금속의 할로겐화물, 칼코젠 소스 및 적어도 칼코젠 소스를 용해하는 용매(구체예로 하이드라진계 용매)와 함께, 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유할 수 있다. 이러한 경우 b) 단계에서 상술한 화학식 2를 만족하는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[0130] 전구체 용액이 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유하는 경우, 2가 금속의 할로겐화물은 하기 화학식 7을 만족할 수 있다.

[0131] (화학식 7)

[0132] $M^{II}Hal_2$

[0133] 화학식 7에서, M^{II}는 2가의 금속 이온이며, Hal는 할로겐 이온이다. 상세하게, 화학식 7에서 M^{II}는 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 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화학식 7에서 Hal은 I^-, Br^-, F^- 및 Cl^-에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0134] 전구체 용액이 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유하는 경우, 전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 2가 금속의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠(chal)간의 몰비는 1 : (1-x) : x : x이며, x는 0<x<1의 실수이다. 이때, 칼코젠 음이온에 의해 유무기 페로브스카이트 화합물의 안정성을 보다 현저하게 향상시키기 위해, x는 0.3 이상인 것이 유리하다. 보다 구체적이며 유리한 예로, x는 0.3 내지 0.7의 실수일 수 있으며, 더욱 더 유리한 일 예로, x는 0.5일 수 있다. x가 0.5인 경우, b) 단계에서 안정적으로 페로브스카이트 구조를 갖는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0135] 이때, 전구체 용액이 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유하며, 3가 금속의 할로겐화물이 트라이할로겐화물인 경우, 전구체 용액은 1가의 유기 양이온 1몰 기준 3+x몰의 할로겐 음이온을 함유할 수 있다.

[0136] a) 단계에서 전구체 용액의 도포는 액상이나 분산상의 도포에 통상적으로 사용되는 방법으로 수행될 수 있다. 구체적인 일 예로, 전구체 용액의 도포는 딥코팅, 스핀 코팅, 캐스팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스옵셋 프린팅 또는 그라비옵셋 프린팅등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0137] a) 단계에서, 전구체 용액은 지지체 상 도포될 수 있으며, 지지체는 광학적으로 투명 또는 불투명한 지지체일 수 있으며, 물성적으로, 플렉시블 또는 리지드한 지지체일 수 있다. 플렉시블 투명 지지체의 일 예로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리이미드(PI), 폴리카보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리디메틸실록산(PDMS)등의 고분자 기판을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 리지드 투명 지지체의 일 예로, 유리 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 나아가, 전구체 용액이 도포되는 지지체는 도포되는 용액을 물리적으로 지지하는 역할 뿐만 아니라, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물을 일 구성요소로 포함하는 소자에서, 칼코젠화 페로브스카이트 화합물의 하부 구성요소가 기 형성된 지지체일 수 있다. 구체적인 일 예로, 소자가 광발전소자(태양전지)인 경우, 지지체는 전극; 또는 전하전달체와 전극;이 기 구비된 투명 기판일 수 있다. 전구체 용액의 도포 전, 지지체에 기 구비된 구성요소들은 종래 유무기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 소자의 알려진 구조에 따라 적절히 변경될 수 있음은 물론이다.

[0138] a) 단계에서, 전구체 용액의 도포 후 자연 건조, 감압 건조, 100 ℃ 이하의 저온 건조 및 이들의 조합에 의한 건조가 이루어질 수 있으나, b) 단계의 열처리 중 건조가 동시에 이루어질 수 있음에 따라, 이러한 건조는 필요시 선택적으로 수행될 수 있다.

[0139] a) 단계 후, b) 단계의 열처리에 의해 상술한 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다. 구체적으로, b) 단계의 열처리시, a) 단계에서 수득되는 전구물질에 함유된 할로겐 음이온이 할로겐(Hal_2 gas) 가스로 제거되며 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다. b) 단계의 열처리는 100 내지 200℃에서 수행될 수 있

으며, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이들의 혼합 가스인 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.

[0140] 구체적인 일 예로, a) 단계의 전구체 용액에 함유된 1가 유기 양이온 : 3가 금속 : 칼코젠(chal)간의 몰비가 1 : 1 : 1이고, 3가 금속의 할로겐화물이 트라이할로겐화물인 경우, 하기 반응식 (1)에 의해 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0141] $AM^{III}Hal_4 + 1/2Chal_2 \rightarrow AM^{III}Hal_2Chal + 1/2Hal_2\,(g)\uparrow$ ----(1)

[0142] 반응식 1에서 A는 1가의 유기 이온, M^{III}은 3가 금속의 할로겐화물로부터 기인한 3가의 금속 이온, Hal은 할로겐, Chal은 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠이다.

[0143] 다른 구체적 일 예로, 전구체 용액이 2가 금속의 할로겐화물을 더 함유하고, 전구체 용액에 함유되는 1가 유기 양이온의 할로겐화물 : 2가 금속의 할로겐화물 : 3가 금속의 할로겐화물 : 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠(chal)간의 몰비가 1 : (1-x) : x : x이며, x는 0<x<1의 실수, 구체적인 일 예로 x는 0.3 ≤ x < 1의 실수, 보다 더 구체적인 일 예로 x는 0.3 ≤ x ≤ 0.7의 실수를 만족하며, 3가 금속의 할로겐화물이 트라이할로겐화물인 경우, 하기 반응식 (2)에 의해 칼코젠화 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.

[0144] $AM^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}Hal_{3+x} + x/2Chal_2 \rightarrow (1-x)(AM^{II}Hal_3)/x(AM^{III}Hal_2Chal) + xHal_2\,(g)\uparrow$ --- (2)

[0145] 반응식 2에서 A는 1가의 유기 이온, M^{III}은 3가 금속의 할로겐화물로부터 기인한 3가의 금속 이온, M^{II}는 2가 금속의 할로겐화물로부터 기인한 2가 금속 이온, Hal은 할로겐, Chal은 칼코젠 소스로부터 기인한 칼코젠이다.

[0146] 반응식 1에 의해 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 상술한 화학식 1(또는 화학식 1'')을 만족할 수 있으며, 이에, b) 단계에서 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 앞서 화학식 1을 기반으로 상술한 내용을 모두 포함한다.

[0147] 또한, 반응식 2에 의해 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 상술한 화학식 2를 만족할 수 있으며, 이에, b) 단계에서 제조되는 칼코젠화 페로브스카이트 화합물은 앞서 화학식 2를 기반으로 상술한 내용을 모두 포함한다.

[0148] (실시예 1)

[0149] 다이메틸포름아마이드를 극성 유기 용매로, CH_3NH_3I 1몰에 대하여 SbI_3 1 몰, 및 무수 하이드라진(anhydrous hydrazine)에 녹인 S_2 0.5몰(S 기준 1몰)이 되도록 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판에 코팅한 후, 불활성 분위기 150℃로 열처리하여 $CH_3NH_3Sb^{III}I_2S$인 페로브스카이트 화합물을 제조하였다. X선 회절 분석 결과, 페로브스카이트 결정상이 잘 형성된 것을 확인하였다.

[0150] (실시예 2)

[0151] 다이메틸포름아마이드를 극성 유기 용매로, CH_3NH_3I 1몰에 대하여 BiI_3 1 몰, 및 다이에틸아민(diethylamine)에 녹인 S_2 0.5몰(S 기준 1몰)이 되도록 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판에 코팅한 후, 불활성 분위기 150℃로 열처리하여 $CH_3NH_3Bi^{III}I_2S$인 페로브스카이트 화합물을 제조하였다. X선 회절 분석 결과, 페로브스카이트 결정상이 잘 형성된 것을 확인하였다.

[0152] (실시예 3)

[0153] 다이메틸포름아마이드를 극성 유기 용매로, CH_3NH_3I 1몰에 대하여 SbI_3 0.5 몰, PbI_2 0.5몰 및 무수 하이드라진(anhydrous hydrazine)에 녹인 S_2 0.25몰(S 기준 0.5몰)이 되도록 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판에 코팅한 후, 불활성 분위기 150℃로 열처리하여 화학 조성이 $CH_3NH_3Pb^{II}_{0.5}Sb^{III}_{0.5}I_{2.5}S_{0.5}$ [$0.5(CH_3NH_3Pb^{II}I_3)/0.5(CH_3NH_3Sb^{III}I_2S)$]인 (double) 페로브스카이트 화합물을 제조하였다. X선 회절 분석 결과, 페로브스카이트 결정상이 잘 형성된 것을 확인하였다.

[0154] (실시예 4)

[0155] 다이메틸포름아마이드를 극성 유기 용매로, CH_3NH_3I 1몰에 대하여 SbI_3 0.5 몰, BiI_3 0.5몰 및 무수 하이드라진(anhydrous hydrazine)에 녹인 S_2 0.5몰(S 기준 1몰)이 되도록 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 이를 기판에 코팅한 후, 불활성 분위기 150℃로 열처리하여 화학 조성이 $CH_3NH_3Bi^{III}_{0.5}Sb^{III}_{0.5}I_2S$ [$0.5(CH_3NH_3Sb^{III}I_2S)/0.5(CH_3NH_3Bi^{III}I_2S)$]인 (double) 페로브스카이트를 제조하였다. X선 회절 분석 결과, 페로브스카이트 결정상이 잘 형성된 것을 확인하였다.

[0156] 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.

[0157] 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.