

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0048304

(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) C07F 7/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0032 (2013.01)

C07F 7/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0130259

(22) 출원일자 2018년10월29일

심사청구일자 2018년10월29일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

재단법인 펄티스케일 에너지시스템 연구단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학교)

(72) 발명자

석상일

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

민한울

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 플러스

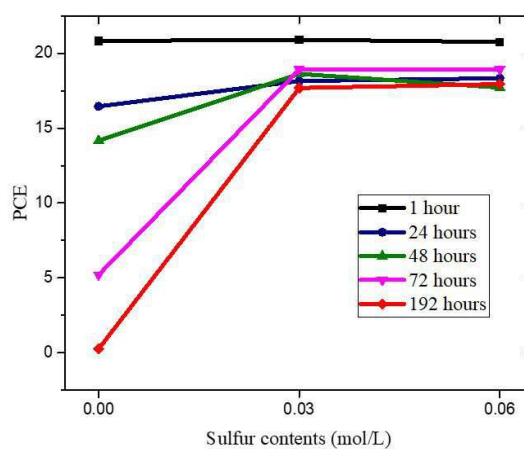
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 화합물 용액

## (57) 요약

본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물이나 유기금속할로겐화물의 화학양론비를 만족하는 금속할로겐화물과 유기할로겐화물; 및 원소 황(elemental sulfur)을 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2056542  
 부처명 과학기술정보통신부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발  
 연구과제명 페로브스카이트 태양전지의 고신뢰성 확보를 위한 요소 기술 개발  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 울산과학기술원  
 연구기간 2018.08.19 ~ 2019.08.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031565  
 부처명 과학기술정보통신부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 글로벌프론티어사업  
 연구과제명 페로브스카이트 태양전지 초고효율화 기술  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 울산과학기술원  
 연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물이나 유기금속할로겐화물의 화학양론비를 만족하는 금속할로겐화물과 유기할로겐화물; 및 원소 황(elemental sulfur)을 포함하는 페로브스카이트 화합물 용액.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기금속할로겐화물의 유기 양이온 또는 유기할로겐화물의 유기 양이온은 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물 용액.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 유기암모늄 이온 1 몰 대비 0.1 내지 2.0몰의 원소 황을 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액.

#### 청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온의 총 몰수를 1로 하여, 유기암모늄 이온 : 아미디니움계 이온의 몰비는 0.7 내지 0.95 : 0.3 내지 0.05인 페로브스카이트 화합물 용액.

#### 청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액은 1.0 내지 1.5 몰농도의 유기금속할로겐화물 또는 금속할로겐화물을 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액.

#### 청구항 6

제 3항에 있어서,

하기 식 1을 만족하는 페로브스카이트 화합물 용액.

(식 1)

$$[\text{PCE}(\text{AF}) - \text{PCE}(\text{AG72})] / \text{PCE}(\text{AF}) * 100 \leq 10\%$$

(식 1에서 PCE(AF)는 제조된 후 1시간 동안 방치된 상기 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이며, PCE(AG72)는 제조된 후 72시간 동안 방치된 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이다)

#### 청구항 7

제 3항에 있어서,

하기 식 2를 만족하는 페로브스카이트 화합물 용액.

(식 2)

$$0.97 \leq \text{PCE}(\text{AF}) / \text{PCE}(\text{ref})$$

(식 2에서 PCE(AF)는 제조된 후 1시간 동안 방치된 상기 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층

이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이며, PCE(ref)는 원소 황을 함유하지 않은 것을 제외하고 상기 페로브스카이트 화합물 용액과 동일한 용액인 기준 용액을 1시간 동안 방치한 후 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이다)

#### 청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 페로브스카이트 화합물 용액을 도포 및 건조하는 단계를 포함하는 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법.

#### 청구항 9

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조되어, 원소 황을 함유하는 페로브스카이트 화합물 막.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 화합물 용액에 관한 것으로, 우수한 장기 안정성을 가지면서도 전지 효율 저하가 발생하지 않는 페로브스카이트 화합물 용액에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 석유 또는 석탄 등 통상적으로 사용되는 연료는 매장량이 한정적이며, 이산화탄소 등의 배출로 환경오염을 유발하는 문제점이 있다. 태양전지는 이러한 석유 또는 석탄 등과 같은 연료들의 단점을 보완하기 위해 개발되었으며, 태양에너지를 전기에너지로 변환함으로써 무한한 에너지원인 태양에너지를 이용하여 전기를 생산하는 장치이다.

[0003] 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.

[0004] 이러한 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물은 소재 가격이 매우 낮고, 저온 공정이나 저가의 용액 공정이 가능하여 상업성이 우수하며, 높은 광흡수 계수와 낮은 엑시톤 결합 에너지 및 전하확산거리를 가져 태양전지의 광흡수체로 활발히 연구되고 있다.

[0005] 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물이 광흡수체인 페로브스카이트 태양전지는 염료감응 및 유기 태양전지를 비롯한 차세대 태양전지 중에서 가장 상용화에 근접해 있으며, 22% 이상에 이르는 효율이 보고(대한민국 등록특허 제1547870호)됨에 따라, 더욱더 관심이 높아지고 있다.

[0006] 대한민국 등록특허 제1547870호에서 제공하는 바와 같이, 20% 이상의 고효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지(PSCs; Perovskite solar cells)는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액과 비용매(anti-solvent)를 순차적으로 도포하는 소위 솔벤트 엔지니어링(solvent-engineering) 공정에 의해 제조되며, 보다 고효율을 달성하기 위해 아미디늄계 양이온과 유기 암모늄 양이온을 모두 함유하는 용액이 사용된다.

[0007] 유기 암모늄 이온은 아미디늄계 이온 기반 유기금속할로젠화물의 상(phase) 안정화를 위해 요구되는 것이다. 유기 암모늄 양이온 대신 Cs 이온 또한 유사한 상 안정화 작용을 수행할 수 있으나, Cs 이온은 유기 암모늄보다 독성 및 가격이 높아 상용화되기 어렵다.

[0008] 그러나, 유기 암모늄 이온과 아미디늄계 이온을 모두 함유하는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 용액은 시간이 지나면서 물성이 변화되어 제조된 페로브스카이트 태양전지의 효율을 현저하게 감소시키며, 공정 안정성과 재현성을 떨어뜨리는 문제가 있다.

### 선행기술문헌

## 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1547870호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 장기간의 시간이 흘러도 특성 변화가 방지된 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 용액을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 장기 안정성을 가지면서도, 용액으로부터 제조된 페로브스카이트 화합물 막이 구비된 태양전지의 전지 효율 저하가 발생하지 않는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 용액을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물이나 유기금속할로겐 화물의 화학양론비를 만족하는 금속할로겐화물과 유기할로겐화물; 및 원소 황(elemental sulfur);을 포함한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 용액에 있어, 상기 유기금속할로겐화물의 유기 양이온 또는 유기할로겐화물의 유기 양이온은 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 용액에 있어, 상기 페로브스카이트 화합물 용액은 유기암모늄 이온 1 몰 대비 0.1 내지 2.0 몰의 원소 황을 함유할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 용액에 있어, 상기 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온의 총 몰수를 1로 하여, 유기암모늄 이온 : 아미디니움계 이온의 몰비는 0.7 내지 0.95 : 0.3 내지 0.05일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 용액에 있어, 상기 페로브스카이트 화합물 용액은 1 내지 1.5 몰농도의 유기금속할로겐화물 또는 금속할로겐화물을 함유할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0018] (식 1)

[0019]  $[PCE(AF)-PCE(AG72)]/PCE(AF) * 100 \leq 10\%$

[0020] 식 1에서 PCE(AF)는 제조된 후 1시간 동안 방치된 상기 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이며, PCE(AG72)는 제조된 후 72시간 동안 방치된 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 하기 식 2를 만족할 수 있다.

[0022] (식 2)

[0023]  $0.97 \leq PCE(AF)/PCE(ref)$

[0024] 식 2에서 PCE(AF)는 제조된 후 1시간 동안 방치된 상기 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이며, PCE(ref)는 원소 황을 함유하지 않은 것을 제외하고 상기 페로브스카이트 화합물 용액과 동일한 용액인 기준 용액을 1시간 동안 방치한 후 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이다.

[0025] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액을 이용한 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 포함한다.

[0026] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액을 도포 및 건조하는 단계를 포함한다.

[0027] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함한다.

[0028] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조되어, 원소 황을

함유한다.

### 발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 용액 안정화제로 원소 황을 함유하여, 페로브스카이트 화합물 용액이 열화되는 것을 극히 효과적으로 방지할 수 있으며, 제조되는 페로브스카이트 화합물 자체에는 부정적인 영향을 미치지 않아, 종래 페로브스카이트 화합물 막과 실질적으로 동등한 고품질의 페로브스카이트 화합물 막이 제조될 뿐만 아니라, 2가의 황 음이온이 도입됨에 따라 1가의 할라이드이온만으로 구성된 페로브스카이트에 비하여 결합에너지의 증가에 따른 안정성 향상이 있는 장점이 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 용액 안정화제로 원소 황을 함유하여, 192시간이라는 장기간의 방치시에도 용액의 열화가 거의 발생하지 않아, 용액 공정을 이용한 페로브스카이트 화합물 기반 소자를 재현성 있게 안정적으로 제조할 수 있으며, 완화된 공정 관리를 통해 페로브스카이트 화합물 기반 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 실시예 및 비교예에서 제조된 페로브스카이트 태양전지의 용액 에이징 시간에 따른 전지 효율을 도시한 도면이다.

도 2는 황이 첨가되지 않고 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 에이징한 후 에이징 이징 시간 별 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 X-선 회절분석 결과 및 광학 사진을 함께 도시한 도면이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액을 1시간, 24시간, 48시간, 72시간 및 192 시간의 각각의 시간동안 에이징한 후 에이징 시간 별 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 X-선 회절분석 결과 및 광학 사진을 함께 도시한 도면이다.

도 4는 황이 첨가되지 않고 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 1시간(f-1), 24시간(f-2) 및 72시간(f-3)의 각각의 시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 주사전자현미경 사진 및 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 용액을 1시간(g-1), 24시간(g-2) 및 72시간(g-3)의 각각의 시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다.

도 5는 황이 첨가되지 않고 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 192시간동안 에이징 한 후 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지, MAI 도포 및 열처리의 추가 처리된 페로브스카이트 화합물 막이 구비된 페로브스카이트 태양전지 및 실시예 4에서 제조된 태양전지(도 5의 Sulfur contained solution)의 전압-전류 곡선을 도시한 도면이다.

도 6은 황이 첨가되지 않고 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액을 192시간동안 에이징하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 결과 및 MAI의 도포 및 열처리의 추가 처리에 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 7은 실시예 및 비교예에서 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 Pb 4f 결합(binding) 에너지의 변화를 XPS로 측정한 도면이다.

도 8은 실시예 및 비교예에서 제조된 페로브스카이트 태양전지에서, 광조사 시간에 따른 효율 변화를 측정 도시한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 페로브스카이트 화합물 용액을 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.

- [0033] 본 출원인은 페로브스카이트 화합물(페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물, 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물, 또는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물) 용액의 열화가, 유기암모늄 이온이 탈양성자화(deprotonation)되며 알킬 아민으로 전환됨에 기인함을 발견하였다. 이러한 발견을 기반으로, 페로브스카이트 태양전지의 효율이 저하되지 않으면서도 안정성이 향상된 페로브스카이트 화합물 용액을 개발하고자 심도 깊은 연구를 수행하였다. 연구 결과, 원소 황이 아민- 황의 콤플렉스(complex)를 형성하며 아민의 탈양성자화를 놀랍도록 현저하게 억제하여 페로브스카이트 화합물 용액의 안정성이 크게 증가함을 발견하였으며, 또한 원소 황을 안정화제로 사용하는 경우 용액으로부터 제조되는 페로브스카이트 화합물 막의 막질 저하가 발생하지 않아, 페로브스카이트 태양전지의 효율 저하 또한 실질적으로 발생하지 않음을 확인하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0034] 본 발명에서 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 가지는 유기금속할로겐화물, 오가노메탈 할라이드 페로브스카이트 화합물 또는 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물을 의미한다. 구체예로, 페로브스카이트 화합물 유기 양이온(A), 금속 양이온(M) 및 음이온(X)으로 이루어지고,  $AMX_3$ 의 화학식을 만족하는 화합물 기준,  $MX_6$  옥타헤드론의 X(음이온)의 자리에 칼코젠 음이온과 할로젠 음이온 중 선택되는 하나 이상의 음이온이 위치하는 화합물을 의미할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 화합물을 광흡수체로 함유하는 태양전지, 구체적으로 페로브스카이트 화합물 막을 광흡수층으로 함유하는 태양전지를 의미할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 페로브스카이트 화합물 용액은 페로브스카이트 화합물 그 자체가 용매에 용해된 경우 뿐만 아니라, 유기금속할로겐화물과 금속할로겐화물이 용매에 용해된 경우 또한 포함한다. 이때, 유기금속할로겐화물과 금속할로겐화물의 몰비는 페로브스카이트 화합물의 화학양론비에 따를 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 필요시 화학양론비보다 과량의 유기금속할로겐화물 또는 금속할로겐화물을 함유할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 페로브스카이트 용액의 방치는 페로브스카이트 용액을 60℃ 이내에서 보관하는 것을 의미할 수 있으며, 이때, 용액은 백색광 아래에서 밀폐 또는 개방된 상태일 수 있고, 이와 독립적으로 교반 또는 비교반 상태일 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 원소 황(elemental sulfur)은 사이클로-옥타 황(cyclo-S<sub>8</sub>) 구조를 가질 수 있다. 또한, 원소 황은 3 나인(99.9%) 이상, 구체적으로 4 나인(99.99%) 이상의 순도를 갖는 순수한 황을 의미할 수 있다. 본 발명에서 원소 황은 작용기나 유/무기화합물 또는 분자(고분자 포함)를 구성하는 일 원소로 함유되는 황과는 엄격하게 구분된다.
- [0039] 상술한 발견에 기반한 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 용액은 원소 황(elemental sulfur);과 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물이나 금속할로겐화물과 유기할로겐화물;을 포함한다.
- [0040] 원소 황은 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 유기 양이온이 이종의 물질로 열화되는 것을 극히 효과적으로 방지할 수 있으며, 매우 뛰어난 안정화 작용에도 불구하고 제조되는 페로브스카이트 화합물 자체에는 부정적인 영향을 미치지 않아, 페로브스카이트 화합물 이외의 용질을 함유하지 않는 순수한 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 태양전지와 실질적으로 동일한 효율을 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.
- [0041] 황에 의한 용액 안정성 효과가 현저하게 나타날 수 있으며 태양전지 효율 향상에 유리한 페로브스카이트 용액의 구체예로, 페로브스카이트 용액은 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 함유할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 용액의 제조를 위해 용매에 투입되는 원료 기준, 페로브스카이트 용액은 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물 또는 금속할로겐화물과 유기할로겐화물을 함유할 수 있으며, 유기금속할로겐화물의 유기 양이온 또는 유기할로겐화물의 유기 양이온은 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 함유할 수 있다. 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 함유하는 페로브스카이트 화합물 용액은 시간에 따른 용액 열화가 매우 심하게 발생하는 용액으로 알려져 있다.
- [0042] 유기암모늄 이온은 페로브스카이트 화합물 용액의 열화를 야기하는 이온임과 동시에, 아미디니움계 페로브스카이트 화합물의 α 상 안정화를 위해 요구되는 물질이다.
- [0043] 페로브스카이트 화합물 용액이 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 함유할 때, 유기암모늄 이온이 탈양성자화되며 유기아민으로 전환되는 경우, 아미디니움계 페로브스카이트 화합물이 α 상이 아닌 비 페로브스카이트 구조의 δ 상을 형성하여 페로브스카이트 화합물 막의 막질 및 페로브스카이트 태양전지의 효율이 크게 감소할 수



있다.

[0044] 그러나, 본 발명에 따라 원소 황을 안정화제로 함유하는 경우, 페로브스카이트 화합물 용액이 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 함유하더라도, 시간에 따른 용액의 열화가 놀랍도록 억제될 수 있다. 구체적으로, 페로브스카이트 화합물 용액이 유기암모늄 이온과 아미디니움계 이온과 함께, 원소-황을 함유하는 경우, 192시간에 이르는 장기간의 방치시에도, 탈양성자화에 의해 유기암모늄 이온의 유기아민으로 전환되는 것이 방지되어, X-선 회절 분석시 용액을 도포 및 건조하여 제조되는 막에서 δ 상의 아미디니움계 페로브스카이트 화합물이 검출되지 않을 수 있다.

[0045] 유기 암모늄 이온은 하기 화학식 1 내지 2를 만족할 수 있다.

[0046] (화학식 1)

[0047]  $R_1-NH_3^+$

[0048] 화학식 1에서  $R_1$ 은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

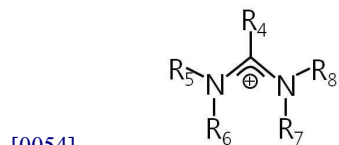
[0049] (화학식 2)

[0050]  $R_2-C_3H_3N_2^+-R_3$

[0051] 화학식 2에서  $R_2$ 는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며,  $R_3$ 은 수소 또는 C1-C24의 알킬이다.

[0052] 아미디니움계 이온은 하기 화학식 3을 만족할 수 있다.

[0053] (화학식 3)



[0055] 화학식 3에서,  $R_4$  내지  $R_8$ 은 서로 독립적으로, 수소, C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이다.

[0056] 페로브스카이트 화합물 용액이 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 안정적으로 α 상의 아미디니움계 페로브스카이트 화합물이 제조되어 매우 넓은 파장 대역의 광을 흡수할 수 있으면서도 보다 빠른 엑시톤(exciton)의 이동 및 분리, 보다 빠른 광전자 및 광정공의 이동이 이루어질 수 있다.

[0057] 페로브스카이트 화합물 용액이 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 함유하는 경우, 아미디니움계 페로브스카이트 화합물 α 상 안정화 측면에서, 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온의 총 몰수를 1로 하여, 알킬암모늄 이온 : 아미디니움계 이온의 몰비는 0.70 내지 0.95 : 0.30 내지 0.05, 구체적으로는 0.80 내지 0.95 : 0.20 내지 0.05일 수 있다.

[0058] 또한, 알려진 바와 같이, 원소 황은 페로브스카이트 화합물을 용해하는 용매(극성 용매)에 거의 용해되지 않는다. 그러나, 페로브스카이트 화합물 용액이 유기 암모늄 이온을 함유하는 경우, 유기 암모늄 이온의 도움(유기 암모늄 이온-황 콤플렉스 형성)에 의해 원소 황이 원활하고 용이하게 용해될 수 있다.

[0059] 안정화 효과를 충분히 나타낼 수 있을 정도의 황이 용해되기 위한 측면에서도, 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온의 총 몰수를 1로 하여, 알킬암모늄 이온 : 아미디니움계 이온의 몰비는 0.70 내지 0.95 : 0.30 내지 0.05, 구체적으로는 0.80 내지 0.95 : 0.20 내지 0.05를 만족할 수 있다.

[0060] 화학식 1의  $R_1$ , 화학식 2의  $R_2$ ~ $R_3$  및/또는 화학식 3의  $R_4$ ~ $R_8$ 은 페로브스카이트 화합물의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0061] 상세하게, 페로브스카이트 화합물의 단위셀의 크기는 페로브스카이트 화합물의 밴드갭(band-gap)에 영향을 미친다. 이에 따라, 발광층, 반도체층, 광흡수층, 전하저장층과 같은 페로브스카이트 화합물 막의 용도를 고려하여,



해당 용도가 적합한 밴드갭을 가질 수 있도록 화학식 1의  $R_1$ , 화학식 2의  $R_2 \sim R_3$  및/또는 화학식 3의  $R_4 \sim R_8$ 이 적절히 조절될 수 있다.

[0062] 구체 예로, 작은 단위셀 크기에서 태양광을 흡수하는 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 1에서,  $R_1$ 은 C1-C24의 알킬, 구체적으로 C1-C7 알킬, 보다 구체적으로 메틸일 수 있다.

[0063] 또한, 화학식 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.

[0064] 또한, 화학식 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.

[0065] 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 아미디늄계 이온은 포름아미디늄(formamidinium,  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ ) 이온, 아세트아미디늄(acetamidinium,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+$ ) 또는 구아미디늄(Guamidinium,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2^+$ ) 등을 들 수 있다.

[0066] 그러나, 이는 태양광의 광흡수층으로의 용도(페로브스카이트 화합물의 용도)를 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 1의  $R_1$ , 화학식 2의  $R_2 \sim R_3$  및/또는 화학식 3의  $R_4 \sim R_8$ 이 적절히 선택될 수 있다.

[0067] 원소 황의 안정화 작용에 의해 시간에 따른 페로브스카이트 용액의 열화가 실질적으로 완전히 방지될 수 있도록, 페로브스카이트 화합물 용액은 유기 암모늄 이온 1 몰 대비 0.1 내지 2.0 몰, 유리하게는 0.3 내지 1.5 몰, 보다 유리하게는 0.3 내지 1.2몰, 가장 유리하게는 0.3 내지 1.0몰의 원소 황을 함유하는 것이 유리하다. 페로브스카이트 용액이 상술한 바에 따라 유기 암모늄 이온 대비 유리한 함량으로 원소 황을 함유하는 경우, 페로브스카이트 용액이 192시간동안 방치된 시점에서도  $\delta\text{-FAPbI}_3$  상이 형성되지 않을 정도로 극히 우수한 용액 안정성을 가질 수 있으며, 이와 함께 용액을 이용하여 제조되는 페로브스카이트 화합물 막이 황을 함유하지 않는 종래의 페로브스카이트 막과 실질적으로 동등한 품질을 가져, 막질 저하에 의한 태양전지의 효율 저하가 발생하지 않으면서, 2가의 황 음이온이 도입됨에 따라 1가의 할라이드이온만으로 구성된 페로브스카이트에 비하여 결합에너지의 증가에 따른 안정성 향상이 있는 범위이다.

[0068] 유기 암모늄 이온 1몰 대비 원소 황이 제시된 범위를 만족하는 경우, 탈양성자화에 의한 유기 암모늄 이온의 유기 아민으로 전환되는 것을 실질적으로 완전히 방지하면서도, 안정화제로 투입되는 황에 의해 페로브스카이트 화합물 막의 막질 저하 및 이에 따른 페로브스카이트 태양전지의 효율 저하가 실질적으로 발생하지 않을 수 있으며, 나아가, 페로브스카이트 태양전지의 효율이 향상될 수 있는 범위이다.

[0069] 구체적으로, 유기 암모늄 이온 1몰 대비 원소 황이 제시된 범위를 만족하는 경우, 페로브스카이트 화합물 용액은 하기 식 1을 만족할 수 있다. 구체적으로는  $[\text{PCE}(\text{AF})-\text{PCE}(\text{AG72})]/\text{PCE}(\text{AF}) * 100$ 은 9.5% 이하, 보다 구체적으로  $[\text{PCE}(\text{AF})-\text{PCE}(\text{AG72})]/\text{PCE}(\text{AF}) * 100$ 은 9.0% 이하일 수 있다.

[0070] (식 1)

[0071]  $[\text{PCE}(\text{AF})-\text{PCE}(\text{AG72})]/\text{PCE}(\text{AF}) * 100 \leq 10\%$

[0072] 식 1에서 PCE(AF)는 제조된 후 1시간 동안 방치된 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이며, PCE(AG72)는 제조된 후 72시간 동안 방치된 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이다.

[0073] 이때, PCE(AF)와 PCE(AG72)는 광흡수층을 위해 사용되는 페로브스카이트 용액만을 제외하고, 동일한 물질 및 구조(dimension 포함)로 이루어진 페로브스카이트 태양전지에서 측정된 효율일 수 있음은 물론이다.

[0074] 또한, 유기 암모늄 이온 1몰 대비 원소 황이 제시된 범위를 만족하는 경우, 페로브스카이트 화합물 용액은 하기

식 2를 만족할 수 있으며, 구체적으로  $PCE(AF)/PCE(ref) \geq 0.99$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로  $PCE(AF)/PCE(ref) > 1$ 일 수 있다. 또한, 반드시 이에 한정되는 것은 아니나,  $PCE(AF)/PCE(ref)$ 는 1.3 이하일 수 있다.

- [0075] (식 2)
- [0076]  $0.97 \leq PCE(AF)/PCE(ref)$
- [0077] 식 2에서 PCE(AF)는 제조된 후 1시간 동안 방치된 페로브스카이트 화합물 용액으로부터 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이며, PCE(ref)는 원소 황을 함유하지 않은 것을 제외하고 페로브스카이트 화합물 용액과 동일한 용액인 기준 용액을 1시간 동안 방치한 후 제조된 광흡수층이 구비된 페로브스카이트 태양전지의 효율(%)이다.
- [0078] 이때, PCE(AF)와 PCE(ref)는 광흡수층을 위해 사용되는 페로브스카이트 용액만을 제외하고, 동일한 물질 및 구조(dimension 포함)로 이루어진 페로브스카이트 태양전지에서 측정된 효율일 수 있음은 물론이다. 또한, 식 1 및 식 2 각각에서 PCE(AF)는 20% 이상일 수 있다.
- [0079] 페로브스카이트 화합물 용액에서, 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물은 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6을 만족할 수 있다.
- [0080] (화학식 4)
- [0081]  $AMX_3$
- [0082] 화학식 4에서, A는 유기 양이온으로, 구체적으로 1가의 유기 양이온일 수 있으며, 상술한 바와 같이, A는 유기 암모늄 이온 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온일 수 있다. M은 2가의 금속 이온일 수 있고, X는 할로젠 이온일 수 있다. 이때, 할로젠 이온은  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0083] (화학식 5)
- [0084]  $A(M_{1-a}N_a)X_3$
- [0085] 화학식 5에서, A 및 X는 각각 화학식 4에서 정의한 바와 동일하며, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는  $0 < a \leq 0.1$ 인 실수이다.
- [0086] 화학식 5에서, 도핑 금속 이온인 1가의 금속 이온은 알칼리 금속 이온을 포함한다. 알칼리 금속 이온은  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  및  $Cs^+$  이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0087] 화학식 5에서, 도핑 금속 이온인 3가의 금속 이온은  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$  및  $Ti^{3+}$  이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0088] (화학식 6)
- [0089]  $A(N_{1-b}^1N_b^2)X_3$
- [0090] 화학식 6에서, A 및 X는 각각 화학식 4에서 정의한 바와 동일하며,  $N^1$ 은 1가의 금속 이온이고,  $N^2$ 는 3가의 금속 이온이며, b는  $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 실수이다.
- [0091] 화학식 6에서, 1가의 금속 이온은 알칼리 금속 이온을 포함한다. 알칼리 금속 이온은  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  및  $Cs^+$  이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0092] 화학식 6에서, 3가의 금속 이온은  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$  및  $Ti^{3+}$  이온에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0093] 화학식 6은 화학식 4에서의 2가 금속 이온(M)이 1가 및 3가의 금속 이온으로 대체된 것을 의미할 수 있다.
- [0094] 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6에서, 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<sup>-</sup>)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 이온을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 할로겐 음이온은 요오드 이온 및 브롬 이온을 함유할 수 있다. 할로겐 음이온이 요오드 이온 및 브롬 이온을 모두 함유하는 경우, 페로브스카이트 화합물의 결정성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.

[0095] 구체 예로, 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6에서, X는  $X_{(1-y)}^a X_y^b$  일 수 있고,  $X^a$  및  $X^b$ 는 서로 상이한 할로겐 이온(요오드 이온(I<sup>-</sup>), 클로린 이온(Cl<sup>-</sup>) 및 브롬 이온(Br<sup>-</sup>)에서 선택되는 서로 상이한 할로겐 이온)이고, y는  $0 < y < 1$ 인 실수일 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식 1에서, X는  $X_{(1-y)}^a X_y^b$  일 수 있고,  $X^a$  요오드 이온이고,  $X^b$ 는 브롬 이온이며, y는  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수, 구체적으로  $0.1 \leq y \leq 0.15$ 인 실수일 수 있다. 즉, 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 할로겐 음이온의 총 몰수를 1로 하여, 페로브스카이트 화합물 용액은 0.7 내지 0.95의 요오드 이온 및 0.3 내지 0.05의 브롬 이온을 함유할 수 있다.

[0096] 대표적인 M인 Pb<sup>2+</sup>를 예로 한, 구체적이며 비 한정적인 페로브스카이트 화합물의 일 예를 들면, 페로브스카이트 화합물은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{F}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$  (x는  $0 < x < 1$ 인 실수이며, y는  $0 < y < 1$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$  (x는  $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y는  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$  (x는  $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$  (x는  $0 < x < 1$ 인 실수이며, y는  $0 < y < 1$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$  (x는  $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y는  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$  (x는  $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Cl}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbCl}_x\text{Br}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{PbI}_x\text{F}_y$  ( $0 \leq x \leq 3$ 인 실수,  $0 \leq y \leq 3$ 인 실수 및  $x+y=3$ ),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$  (x는  $0 < x < 1$ 인 실수이며, y는  $0 < y < 1$ 인 실수),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-y)}\text{Br}_y)_3$  (x는  $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수이며, y는  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 인 실수) 또는  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}_{2(1-x)}\text{CH}_3\text{NH}_{3x}\text{Pb}(\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x)_3$  (x는  $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인 실수)등을 들 수 있다.

[0097] 페로브스카이트 화합물 용액에서, 금속할로겐화물은 앞서 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6을 기반으로 페로브스카이트 화합물에서 금속 양이온(M, N, N<sup>1</sup> 및/또는 N<sup>2</sup>)과 할로겐 이온(X)의 화합물을 의미할 수 있다.

[0098] 즉, 금속할로겐화물은 하기의 화학식 7, 화학식 8 또는 화학식 9를 만족할 수 있다.

[0099] (화학식 7)

[0100]  $\text{MX}_2$

[0101] 화학식 7에서, M은 2가의 금속 이온이며, X는 할로겐 이온이다. 이때, 할로겐 이온은 I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0102] (화학식 8)

[0103]  $(\text{M}_{1-a}\text{N}_a)\text{X}_2$

[0104] 화학식 8에서, M은 2가의 금속 이온이고, N은 1가의 금속 이온 및 3가의 금속 이온 중 하나 이상 선택되는 도핑 금속 이온이며, a는  $0 < a \leq 0.1$ 인 실수이며, X는 할로겐 이온이다. 이때, 할로겐 이온은 I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>에서

하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0105] (화학식 9)

[0106]  $(N_{1-b}^1 N_b^2)X_2$

[0107] 화학식 9에서,  $N^1$ 은 1가의 금속 이온이고,  $N^2$ 는 3가의 금속 이온이며,  $b$ 는  $0.4 \leq b \leq 0.6$ 인 실수이며,  $X$ 는 할로젠 이온이다. 이때, 할로젠 이온은  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0108] 페로브스카이트 화합물 용액에서, 유기할로겐화물은 앞서 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6을 기반으로 페로브스카이트 화합물에서 유기 양이온(A)과 할로젠 이온(X)의 화합물을 의미할 수 있으며, 화학식 AX로 대표될 수 있다.

[0109] 구체예로, 유기할로겐화물은 하기 화학식 10일 수 있다.

[0110] (화학식 10)

[0111] AX

[0112] 화학식 10에서, A는 유기 양이온, 구체적으로 1가의 유기 양이온으로, A는 유기 암모늄 이온, 또는 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온이며, X는 할로젠 이온이다. 이때, 할로젠 이온은  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0113] 상술한 유리한 일 예에 따라, 유기 양이온이 유기 암모늄 이온과 아미디니움계 이온을 모두 포함하는 경우, 유기할로겐화물은 하기 화학식 11을 만족할 수 있다.

[0114] (화학식 11)

[0115]  $A_{(1-x)}^a A_x^b X$

[0116] 화학식 11에서,  $A^b$ 는 1가의 유기 암모늄 이온이며,  $A^a$ 는 아미디니움계 이온이고, X는 할로젠 이온이고,  $x$ 는  $0 < x < 1$ 인 실수, 구체적으로  $x$ 는 0.3 내지 0.05의 실수, 보다 구체적으로  $x$ 는 0.2 내지 0.05의 실수이다. 이때, 할로젠 이온은  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0117] 페로브스카이트 화합물 용액의 용매는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide, DMF), 감마-부티로락톤(Gamma-butyrolactone, GBL), 1-메틸-2-피롤리돈(1-Methyl-2-pyrrolidinone), N,N-디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide DMF) 또는 이들의 혼합 용매등을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 페로브스카이트 화합물 용액은 페로브스카이트 화합물 용액은 단순 도포 및 건조 의해 안정적 페로브스카이트 화합물 막이 형성되는 측면에서 1 내지 1.5 몰농도의 유기금속할로겐화물 또는 금속할로겐화물을 함유할 수 있으나, 본 발명이 용액 내 유기금속할로겐화물 또는 금속할로겐화물의 농도에 의해 한정될 수 없음은 물론이다. 또한, 페로브스카이트 화합물 용액이 금속할로겐화물과 유기할로겐화물을 함유하는 경우, 페로브스카이트 구조의 유기금속할로겐화물의 화학양론비(일 예로, 1 : 1의 몰비)를 만족하도록 금속할로겐화물과 유기할로겐화물을 함유할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 필요시 화학양론비 대비 과량의 금속할로겐화물이나 유기할로겐화물을 함유할 수 있다.

[0119] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액을 이용한 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법을 포함한다.

[0120] 상세하게, 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막의 제조방법은 페로브스카이트 화합물 용액을 도포 및 건조하는 단계를 포함한다.

[0121] 페로브스카이트 화합물 용액이 시간에 따라 특성이 변화되지 않는 장기 안정성을 가짐에 따라, 재현성 있게 고품질의 페로브스카이트 화합물 막을 제조할 수 있으며, 제조 과정에서 용액의 제조 보관 도포까지 과정에서 엄격한 관리 및 제어가 불필요하여 공정 용이성이 증대되어, 고품질의 페로브스카이트 화합물 막을 안정적이며 재현성 있게 대량 생산 할 수 있다.

[0122] 페로브스카이트 화합물 용액의 도포는 스프레이, 잉크젯 프린팅, 슬롯다이 코팅, 그라비아 인쇄, 플렉소그래피

인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 스크린 프린팅, 정전수력학 프린팅, 마이크로 컨택 프린팅, 임프린팅, 리버스옵셋 프린팅, 바-코팅, 그라비옵셋 프린팅, 롤 코팅, 스핀 코팅등을 통해 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 건조는 상온 내지 200℃의 온도, 안정적으로는 상온 내지 150℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0123] 도포시, 페로브스카이트 화합물 용액을 도포한 후 순차적으로 비용매를 도포하는 2-스텝 도포가 수행될 수 있다. 2-스텝 도포는 치밀한 페로브스카이트 화합물 막 형성에 에 유리하나, 다른 공지의 방법을 사용하여 페로브스카이트 화합물 막을 형성하여도 무방하다. 일 예로, 용액도포를 이용한 페로브스카이트 화합물 막의 제조는 본 출원인의 공개특허 제2014-0035285호, 공개특허 제2014-0035284호 또는 공개특허 제2014-0035286호를 참고하여 수행될 수 있으며, 본 출원인의 공개특허 제2014-0035285호, 공개특허 제2014-0035284호 및 공개특허 제2014-0035286호에 기재된 내용을 전체적으로 포함한다.
- [0124] 페로브스카이트 화합물 용액이 도포되는 기관, 즉, 페로브스카이트 화합물 막이 형성되는 기관은 트랜지스터와 같은 전자 소자, 광을 발생하는 발광 소자, 메모리 소자, 광발전용 소자(태양전지), 센서 등, 페로브스카이트 화합물 막이 구비되는 소자의 기본 구조에 따라, 페로브스카이트 화합물 막의 하부에 구비되는 구성요소가 기 형성된 기관일 수 있다.
- [0125] 트랜지스터와 같은 전자 소자, 광을 발생하는 발광 소자, 메모리 소자, 광발전용 소자(태양전지), 센서등, 관련 분야의 종사자라면, 목적하는 소자의 기본 구조를 고려하여, 목적하는 소자를 제조하기 위해, 페로브스카이트 화합물 막 형성 전 지지체에 하부 구성요소를 기 형성한 후 페로브스카이트 화합물 막을 형성하고, 이후 해당 소자에 적합한 페로브스카이트 화합물 막의 상부에 위치하는 상부 구성요소를 형성함으로써, 목적하는 소자를 제조할 수 있다.
- [0126] 페로브스카이트 화합물의 다양한 응용 중, 상업적으로 중요한 페로브스카이트 화합물 막이 광흡수층로 구비되는 페로브스카이트 태양전지의 예를 보다 구체적으로 상술한다.
- [0127] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액을 이용한 페로브스카이트 태양전지의 제조방법을 포함한다.
- [0128] 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지의 제조방법은 제1전극; 제1전하전달체가 형성된 기관에 상술한 페로브스카이트 화합물 용액을 도포 및 건조하여 페로브스카이트 화합물 막인 광흡수층을 형성하는 단계; 광흡수층 상부로 제2전하전달체 및 제2전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0129] 제1전하전달체와 제2전하전달체는 서로 상보적인 전하를 전달하는 전하전달체일 수 있다. 일 예로, 제1전하전달체가 전자전달체인 경우 제2전하전달체는 정공전달체일 수 있다. 전자전달체는 도포 또는 증착에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로, 유기 전자전달물질이 용해된 용액 또는 전자전도성 금속산화물등과 같은 전자전달체 물질이 분산된 분산액(또는 슬러리)을 도포 및 건조하거나, 선택적으로 건조된 수득물을 열처리하여 제조할 수 있다. 이와 달리 전자전달체는 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)등의 증착을 이용하여 형성될 수 있다. 다공성 전자전달체를 일 예로, 전자전달체는 전극 상부에 금속산화물 입자를 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하고 열처리하여 제조될 수 있다.
- [0130] 전하전달체가 정공전달체인 경우, 정공전달체는 도포 또는 증착에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로, 유기 정공전달물질이 용해된 용액 또는 무기 정공전달체 물질이 분산된 분산액(또는 슬러리)을 도포 및 건조하거나, 선택적으로 건조된 수득물을 열처리하여 제조할 수 있다. 이와 달리 정공전달체는 정공전도성 무기물의 물리적 증착(physical vapor deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition)등의 증착을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0131] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액을 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함한다. 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물 막은 황, 구체적으로 원소-황을 포함하며, 원소-황은 페로브스카이트 화합물 막에 균질하게 함유된 상태일 수 있다.
- [0132] 상술한 페로브스카이트 화합물 용액 유래 페로브스카이트 화합물 막에서, 페로브스카이트 화합물은 상술한 화학식 4, 5 및 6을 기반으로 상술한 바와 유사 내지 동일할 수 있으며, 페로브스카이트 화합물 막은 유기 암모늄이온 1 몰 대비 0.5내지 1몰의 원소 황을 함유할 수 있다.
- [0133] 본 발명은 상술한 페로브스카이트 화합물 용액 유래 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자를 포함한다.
- [0134] 이때, 소자는 트랜지스터등과 같은 전자 소자, 발광 소자, 메모리 소자, 광발전용 소자(태양전지), 센서등을 포



함할 수 있다.

- [0135] 대표적인 예로, 소자는 페로브스카이트 태양전지일 수 있으며, 본 발명에 따른 페로브스카이트 태양전지는 제1전극; 제1전하전달체; 상술한 페로브스카이트 화합물 용액 유래 페로브스카이트 화합물 막; 제2전하전달체; 및 제2전극을 포함할 수 있다.
- [0136] 제1전하전달체와 제2전하전달체는 서로 상보적인 전하를 전달하는 전하전달체일 수 있다. 일 예로, 제1전하전달체가 전자전달체인 경우 제2전하전달체는 정공전달체일 수 있다.
- [0137] 전자전달체는 통상의 양자점 기반 태양전지, 염료 감응형 태양전지 또는 페로브스카이트계 태양전지에서, 전자전달을 위해 사용되는 금속산화물일 수 있다. 구체적인 일 예로, 금속산화물은, 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 텅스텐 산화물, 니오븀 산화물, 몰리브덴 산화물, 마그네슘 산화물, 바륨 산화물, 지르코늄 산화물, 스트론튬 산화물, 란타넘 산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 이트륨 산화물, 스칸듐 산화물, 사마륨 산화물, 갈륨 산화물 및 스트론튬-타이타늄 산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(고용체를 포함함)를 들 수 있다.
- [0138] 전자전달체는 금속산화물 다공막과 금속산화물 치밀막이 적층된 구조일 수 있다. 금속산화물 다공막의 두께는 50nm 내지 10  $\mu$ m, 구체적으로는 50nm 내지 1000nm일 수 있다. 다공막인 경우 그 비표면적은 10 내지 100 m<sup>2</sup>/g일 수 있다. 금속산화물 다공막은 금속산화물 입자간 빈 공간에 의해 다공 구조를 가질 수 있으며, 금속산화물 입자의 평균 입경은 5 내지 500 nm일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상술한 바와 같이, 전자전달체가 금속산화물 다공막을 포함하는 경우, 다공막 하부에는 금속산화물의 치밀막이 더 구비될 수 있다. 금속산화물의 치밀막은 광흡수체(페로브스카이트 화합물)와 전극간 접촉을 방지하는 역할을 함과 동시에 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다. 금속산화물의 치밀막의 두께는 실질적으로 10nm 이상, 보다 실질적으로 10nm 내지 100nm, 보다 더 실질적으로 50nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0139] 정공전달체는 유기 정공전달체일 수 있다. 유기 정공 전달체는 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 태양전지 또는 페로브스카이트계 태양전지에서 사용되는 유기 정공전달 물질이면 사용 가능하다.
- [0140] 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-OMeTAD(2,2,2',7,7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl amine)-9,9,9'-spirobi fluorene), 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), N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)), P3HT(poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT(poly(3-octyl thiophene)), POT(poly(octyl thiophene)), P3DT(poly(3-decyl thiophene)), P3DDT(poly(3-dodecyl thiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine), 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-benzothiadiazole)-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-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT(Poly [[9-(1-octylonyl)-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.

- [0141] 비 한정적이며 구체적인 일 예로, 정공전달체는 유기 정공전달물질의 박막일 수 있으며, 박막의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다. 통상적으로, 유기물 기반 정공전달체는 전도도 향상과 같은 특성 향상을 위해 TBP(tertiary butyl pyridine), LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide) 및 Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III)등과 같은 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0142] 페로브스카이트 화합물 용액 유래 페로브스카이트 화합물 막은 황, 구체적으로 원소-황을 포함하며, 원소-황은 페로브스카이트 화합물 막에 균질하게 함유된 상태일 수 있다. 페로브스카이트 화합물 막은 유기 암모늄 이온 1 몰 대비 0.5내지 1몰의 원소 황을 함유할 수 있다.
- [0143] 페로브스카이트 화합물 용액 유래 페로브스카이트 화합물 막에서, 페로브스카이트 화합물은 상술한 화학식 4, 5 및 6을 기반으로 상술한 바와 유사 내지 동일할 수 있다. 페로브스카이트 화합물 용액 유래 페로브스카이트 화합물 막의 두께는 100nm 내지 2  $\mu$ m, 보다 구체적으로 200 내지 1  $\mu$ m, 보다 더 구체적으로 300nm 내지 800nm의 두께일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0144] 제1전극과 제2전극중 적어도 한 전극은 투명전극일 수 있다. 투명 전극 물질은 태양전지에서 전면전극의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질이면 족하다. 다른 한 전극은 전면전극(투명 전극) 또는 후면전극(불투명 전극)의 전극물질로 통상적으로 사용되는 물질이면 족하다.
- [0145] 후면전극(불투명 전극)의 전극물질은 금, 은, 백금, 팔라듐, 구리, 알루미늄, 탄소, 황화코발트, 황화구리, 산화니켈 및 이들의 복합물에서 하나 이상 선택된 물질일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 전면전극(투명전극)의 전극물질은 불소 함유 산화주석(FTO; Fluorine doped Tin Oxide), 인듐 함유 산화주석(ITO; Indium doped Tin Oxide), ZnO, CNT(카본 나노튜브), 그래핀(Graphene)등과 같은 무기계 전도성 전극이거나, 탄소나노튜브, 그래핀, 은 나노와이어등의 금속 나노와이어등의 전도성 나노구조체에 기반한 전도성 나노구조체 네트워크 기반 전극, 또는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate))등과 같은 유기계 전도성 전극일 수 있다.
- [0146] 이하, 제조되는 페로브스카이트 화합물 용액의 안정성을 테스트하기 위해, 페로브스카이트 태양전지를 제조하여 그 효율을 살펴보고, 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 분석하였으나, 본 발명에 따른 소자가 페로브스카이트 태양전지로 국한될 수 없음은 물론이다.
- [0147] (제조예 1)
- [0148]  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  ( $\text{CH}_3\text{NH}_3=\text{MA}$ , MAI)의 제조
- [0149] 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 이용하여, 메틸 아민 수용액(40wt%, Aldrich) 27.86mL와 요오드화수소산 수용액(HI, 57wt%, Aldrich) 30 mL를 0°C에서 3시간 동안 교반하며 반응시켰다. 이후, 60°C에서 3시간 동안 증발시켜 침전물인 MAI를 회수하였다. 회수된 MAI를 에탄올에 용해시키고, 디에틸에테르를 이용하여 재결정시키고, 진공 오븐에서 밤새 실온에서 건조시켰다.
- [0150]  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  ( $\text{CH}_3\text{NH}_3=\text{MA}$ , MABr)의 제조
- [0151] MAI 제조와 동일하게 수행하되, HI 수용액 대신 HBr 수용액을 사용하여 MABr을 제조하였다.
- [0152]  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$  ( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2=\text{FA}$ , FAI)의 제조
- [0153] 20mg의 포름아미딘 아세테이트 염(formamidine acetate salt, 99 %, Alfa)을 30mL의 요오드화수소산 수용액(HI, 57wt%, Aldrich)과 반응시켜 합성하였다. 증발 및 재결정 과정은 MAI에서와 동일하였다.
- [0154]  $\text{FAPbI}_3$ 의 제조
- [0155]  $\text{FAPbI}_3$  흑색 분말은 2-메톡시 에탄올(2ME)에 1 : 1 몰비로 FAI와 요오드화 납( $\text{PbI}_2$ , Alfa) 혼합물을 투입하고 가열에 의해 침전물을 회수하여 제조하였다.
- [0156]  $\text{MAPbBr}_3$ 의 제조
- [0157]  $\text{MAPbBr}_3$  분말은 디메틸포름아미드(DMF)에 1 : 1 몰비로 MABr 및 납 브로마이드( $\text{PbBr}_2$ , Alfa)를 투입하고 가열에



의해 침전물을 회수하여 제조하였다.

[0158] (실시예 1)

[0159] 디메틸포름아미드(DMF)와 디메틸설폭시드(DMSO)의 혼합 용매 (DMF: DMSO 부피비 = 4 : 1)에  $\text{FAPbI}_3$  :  $\text{MAPbBr}_3$  물비가 0.95 : 0.05가 되도록  $\text{FAPbI}_3$ 과  $\text{MAPbBr}_3$ 를 투입 및 용해하여 전구체 용액을 제조한 후,  $\text{MA}(\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_2)$  : 원소 황의 물비가 1 : 0.5 이 되도록 황을 첨가하여 페로브스카이트 화합물 용액을 제조하였다. 이때, 페로브스카이트 화합물 용액의 금속(Pb, 또는 Pb할로겐화물)의 몰농도는 1.326M이었다.

[0160] (실시예 2)

[0161] 실시예 1에서  $\text{MA}(\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_2)$  : 원소 황의 물비가 1 : 1 이 되도록 황을 첨가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 페로브스카이트 화합물 용액을 제조하였다.

[0162] (실시예 3)

[0163] 불소 함유 산화주석(제1 전극)이 코팅된 유리 기판( $\text{FTO}$ ; F-doped  $\text{SnO}_2$ , TEC8, 이하  $\text{FTO}$  기판) 상, 분무 열분해를 이용하여 치밀한  $\text{TiO}_2$  박막(두께=30nm)을 형성하였다. 분무 열분해는 20mM 농도의 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)) 용액을 이용하여 450℃에서 수행되었다.

[0164] 평균 입자크기 50 nm의  $\text{TiO}_2$  분말의  $\text{TiO}_2$  페이스트를  $\text{FTO}$  기판의  $\text{TiO}_2$  박막 위에, 1500rpm으로 50초동안 스핀코팅하고 500 ℃에서 1시간 동안 열처리하여, 두께가 약 200 μm인 다공성 전자 전달층을 제조하였다.

[0165] 다공성 전자전달층 상에 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액을 스핀 코팅(500rpm 5초 1000rpm 5초 5000rpm 5초 중 10초에 안티솔벤트 분포)하고 150℃와 100℃에서 각각 10분간 열처리하여 500nm 두께의 페로브스카이트 화합물 막을 제조하였다. 이때, 페로브스카이트 화합물 용액 안정성을 테스트하기 위해, 용액 제조 직후 플라스크에 담아 덮개를 덮은 상태에서 60℃ 및 500rpm의 속도로 교반하며 일정 시간동안 방치한 후의 페로브스카이트 화합물 용액(이하, 일정시간 에이징된 페로브스카이트 용액으로 통칭함)을 이용하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조하였다.

[0166] 페로브스카이트 화합물 막 상 spiro-OMeTAD 클로로벤젠(100mg/mL)의 정공전달유기물 용액을 스핀 코팅(3000rpm, 30초)하여 정공전달층을 형성하였다. 정공전달유기물 용액은 39.5 μL의 TBP(4-tert-Butylpyridine), 23 μL의 Li-TFSI 아세토니트릴 액(520mg/mL, Li-TFSI=Li-bis(trifluoromethanesulfonyl) imide) 및 10 μL의 Co(III)-TFSI를 첨가제로 함유하였다. 이후 열 증발법을 이용하여 정공전달층 상부로 70nm 두께의 금 전극을 형성하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0167] (실시예 4)

[0168] 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액이 아닌, 실시예 2에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액을 이용하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0169] (비교예 1)

[0170] 실시예 1에서 황을 첨가하지 않은 상태인 전구체 용액을 이용하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0171] 태양전지의 효율은 AM1.5G 표준 조사 조건( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )에서 솔라 시뮬레이터(Newport, Oriel Sol3A Class AAA)를 이용하여 수행되었다.

[0172] (실시예 5)

[0173] 디메틸포름아미드(DMF)와 디메틸설폭시드(DMSO)의 혼합 용매 (DMF: DMSO 부피비 = 4 : 1)에  $\text{FAPbI}_3$  :  $\text{MAPbBr}_3$  물비가 0.95 : 0.05가 되도록  $\text{FAPbI}_3$ 과  $\text{MAPbBr}_3$ 를 투입 및 용해하여 전구체 용액을 제조하고, 전구체 용액에  $\text{MA}(\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_2)$  : 원소 황의 물비가 1 : 0.5 이 되도록 황을 첨가하여 페로브스카이트 화합물 용액을 제조하였다. 제조된 페로브스카이트 화합물 용액을 도포하고 단순 건조하거나, 또는 150℃에서 4시간 공기 중에서 열처리하

여 페로브스카이트 화합물 박막을 제조하였다. 제조된 페로브스카이트 화합물 막 상 spiro-OMeTAD 클로로벤젠 (100mg/mL)의 정공전달유기물 용액을 스핀 코팅(3000rpm, 30초)하여 정공전달층을 형성하였다. 정공전달유기물 용액은 39.5  $\mu$ L의 TBP(4-tert-Butylpyridine), 23  $\mu$ L의 Li-TFSI 아세트니트릴 액(520mg/mL, Li-TFSI=Li-bis(trifluoromethanesulfonyl) imide) 및 10  $\mu$ L의 Co(III)-TFSI를 첨가제로 함유하였다. 이후 열 증발법을 이용하여 정공전달층 상부로 70nm 두께의 금 전극을 형성하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0174] (비교예 2)

[0175] 실시예 5에서 페로브스카이트 화합물 용액 대신, 황이 첨가되지 않은 상태인 전구체 용액을 이용한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일하게 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다.

[0176] 이하의 도면에서, 0.03M은 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액에 의한 결과를, 0.06M은 실시예 2에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액에 의한 결과를 의미한다.

[0177] 도 1은 실시예 3 및 실시예 4에서 1시간, 24시간, 48시간, 72시간 및 192 시간의 각각의 시간동안 에이징된 페로브스카이트 용액을 이용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지의 효율(PCE)과 비교예 1에서 1시간, 24시간, 48시간, 72시간 및 192 시간의 각각의 시간동안 에이징된 전구체 용액을 이용하여 제조된 페로브스카이트 태양전지의 효율(PCE)을 실시예와 비교예에 따라 도시한 도면이다.

[0178] 도 1에서 알 수 있듯이, 안정화제인 원소 황을 함유하지 않는 경우(비교예 1) 72시간 에이징(방치)된 시점에서 이미 태양전지의 효율이 5% 이하로 떨어지는 것을 알 수 있으며, 페로브스카이트 화합물이 용해된 용액이 급격하게 열화되는 것을 확인할 수 있다.

[0179] 그러나, 실시예 3 및 4와 같이, 안정화제로 원소 황을 함유하는 경우 72시간 에이징(방치)된 시점에서 18.99%(실시예 3)과 18.93%(실시예 4)로 유지됨을 알 수 있으며, 192시간 에이징(방치)된 시점에서도 18% 이상의 효율이 유지되는 것을 알 수 있다.

[0180] 아래의 표 1은 1시간 에이징된 페로브스카이트 용액 또는 전구체 용액을 이용하여 제조된 태양전지의 특성을 정리 도시한 표이며, 표 2는 72시간 에이징된 페로브스카이트 용액 또는 전구체 용액을 이용하여 제조된 태양전지의 특성을 정리 도시한 표이다. 표 1 및 표 2에서  $J_{sc}$ 는 단락전류밀도( $\text{mAcm}^{-2}$ ),  $V_{oc}$ 는 개방 전압(V), FF는 필팩터(%), PCE는 광전변환효율(%)을 의미한다.

[0181] (표 1)

|       | $J_{sc}$ | $V_{oc}$ | FF    | PCE   |
|-------|----------|----------|-------|-------|
| 비교예 1 | 23.47    | 1.08     | 82.31 | 20.82 |
| 실시예 3 | 23.43    | 1.08     | 82.82 | 20.91 |
| 실시예 4 | 23.58    | 1.08     | 81.68 | 20.75 |

[0183] (표 2)

|       | $J_{sc}$ | $V_{oc}$ | FF    | PCE   |
|-------|----------|----------|-------|-------|
| 비교예 1 | 8.72     | 1.02     | 52.59 | 4.67  |
| 실시예 3 | 22.28    | 1.05     | 81.38 | 18.99 |
| 실시예 4 | 22.63    | 1.05     | 79.89 | 18.93 |

[0185] 도 2는 실시예 1에서 황이 첨가되지 않은 전구체 용액을 1시간, 24시간, 48시간, 72시간 및 192 시간의 각각의 시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 분석 결과 및 에이징 시간 별 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 광학 사진을 함께 도시한 도면이다.

[0186] 도 2에서 알 수 있듯이, 에이징 시간이 길어짐에 따라  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 상(메인 피크  $2\theta=13.9^\circ$ )이 불안정해지며  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상(메인 피크  $2\theta=11.8^\circ$ )이 생성됨을 확인할 수 있으며, 이와 함께 금속할로겐화물(PbI<sub>2</sub>, 메인 피크  $2\theta=12.6^\circ$ ) 또한 생성됨을 알 수 있다. 또한, 192시간의 에이징 시점에서는  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 상은 거의 형성되지 않고  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상만이 검출됨을 알 수 있다. X-선 회절 분석 결과, 도 1의 시간에 따른 페로브스카이트 태양전지의 효율 저하가  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상의 생성에 기인함을 알 수 있다.

[0187] 도 3은 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 용액을 1시간, 24시간, 48시간, 72시간 및 192 시간의 각각의 시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 X-선 회절 분석 결과 및 에이징 시간 별 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 광학 사진을 함께 도시한 도면이다.

- [0188] 도 3에서 알 수 있듯이 192시간 에이징 시점에서도  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상이 검출되지 않음을 알 수 있으며, 에이징 시간과 실질적으로 무관하게 안정적인  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 상이 형성 및 유지됨을 알 수 있다.
- [0189] 도 4는 실시예 1에서 황이 첨가되지 않은 전구체 용액을 1시간(f-1), 24시간(f-2) 및 72시간(f-3)의 각각의 시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 주사전자현미경 사진 및 실시예 1에서 제조된 페로브스카이트 용액을 1시간(g-1), 24시간(g-2) 및 72시간(g-3)의 각각의 시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 관찰한 주사전자현미경 사진을 도시한 도면이다.
- [0190] 도 4에서 알 수 있듯이, 원소 황을 함유하지 않는 용액의 경우  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상이 형성되며 표면 거칠기 증가와 함께 다량의 크랙(crack)과 핀홀(pin-hole)이 형성된 저 품질의 막이 형성됨을 알 수 있으며, 원소 황을 안정화제로 함유하는 용액의 경우 에이징 시간과 실질적으로 무관하게 유사한 미세구조를 갖는 치밀한  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>의 페로브스카이트 화합물 막이 제조됨을 알 수 있다.
- [0191] 도 5는 비교예 1에서, 실시예 1의 황이 첨가되지 않은 전구체 용액을 192시간동안 에이징한 후 스핀 코팅 및 건조하여 페로브스카이트 화합물 막을 제조한 후, 페로브스카이트 화합물 막에 MAI(메틸암모늄 요오드) 용액을 도포한 후 열처리(150℃, 10분)하여 제조된 페로브스카이트 태양전지(도 5의 Recovery by MAI), 비교예 1에서 실시예 1의 황이 첨가되지 않은 전구체 용액을 192시간동안 에이징하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막이 구비된 페로브스카이트 태양전지(도 5의 No Sulfur solution), 실시예 4에서 제조된 태양전지(도 5의 Sulfur contained solution)의 전압-전류 곡선을 도시한 도면이다.
- [0192] 도 6은 실시예 1의 황이 첨가되지 않은 전구체 용액을 192시간동안 에이징하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막( $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub>)의 X-선 회절 결과 및 192시간동안 에이징하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막(MAI recovery)에 MAI를 추가 도포 및 열처리하여 제조된 막의 X-선 회절 분석 결과를 도시한 도면이다.
- [0193] X-선 회절 결과에서 알 수 있듯이 온전히  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상만이 검출되었던 막이 MAI 추가 도포 및 열처리에 의해  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>로 전환되는 것을 알 수 있다. 그러나, MAI 추가 도포 및 열처리에 의해 전환된 막의 PCE는 9.24%에 불과하여 완전한 전환은 이루어지지 않음을 알 수 있다.
- [0194] 도 5 및 도 6의 결과를 통해, 알려진 바와 같이, MAI에 의해  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 상이 안정화되는 것을 확인할 수 있으며, 페로브스카이트 화합물이 용해된 액의 열화가 MA의 열화 내지 감소에 의한 것임을 유추할 수 있다.
- [0195] 이를 직접적으로 확인하기 위해, PbI<sub>2</sub> 용액(DMF : DMSO =4: 1 v/v)에 원소 황을 투입한 후 UV-Vis 흡광도를 시험하였다. 시험 결과, 황 이온종(S<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>8</sub><sup>2-</sup>)에서 나타나는 흡수 밴드(400nm, 600nm)가 나타나지 않음을 확인하였으며, 나아가, 원소 황이 첨가 유/무와 무관하게 PbI<sub>2</sub> 용액이 동일한 흡광도를 나타냄을 확인하였다. 또한, PbI<sub>2</sub> 용액에 원소 황이 첨가된 경우, PbS가 생성되지 않음을 확인하였다.
- [0196] 또한, PbI<sub>2</sub> 용액에 투입된 황과 요오드플럼베이트(iodoplumbate)간 상호작용이 발생하는 경우, 요오드플럼베이트의 콜로이드 크기가 변화되어야 하나, DLS(dynamic light scattering)을 이용한 콜로이드 크기 분석을 통해, 황의 첨가 유무와 무관하게 요오드플럼베이트 콜로이드 크기가 일정하게 유지됨을 확인하였다.
- [0197] 이를 통해, 반드시 이러한 해석으로 한정되는 것은 아니나, 페로브스카이트 화합물 용액에서, 투입된 원소 황과 유기 암모늄 이온이 우선적으로 강하게 상호작용하며, 황에 대한 질소의 친핵성 공격이 S<sub>8</sub>의 고리 개방을 유발하여 N-S 결합을 갖는 유기 암모늄 N-폴리티오아민 염을 생성하는 것으로 해석할 수 있다.
- [0198] 이를 반응식으로 나타내면,  $R_2NH + S_8 \leftrightarrow R_2N^+H-S_8^-$ ,  $R_2N^+H-S_8^- + R_2NH \leftrightarrow R_2N^+H_2 + R_2N-S_8^-$ 으로 나타낼 수 있다.
- [0199] 이와 같이, 투입된 원소 황이 유기 암모늄 양이온과 콤플렉스를 형성하고, 유기 암모늄 양이온이 유기 아민으로 전환되는 것을 억제하는 것으로 해석할 수 있으며, 이를 통해 페로브스카이트 용액 내 유기 암모늄 양이온이 에이징(방치) 시간에 따라 변하지 않고 안정적으로 유지되어,  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 상의 형성을 방지하는 것으로 해석할 수 있다.
- [0200] 또한, 페로브스카이트 화합물 용액을 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 황 함유 여부를 살피고자,

TOF-SIMS(time-of-flight secondary ion mass spectrometry)를 이용하여 황 함량을 분석하고 막의 두께 방향으로의 함량을 분석한 결과, 막에 균질하게 황이 함유되어 있음을 확인하였으며, 페로브스카이트 화합물 용액에 함유된 농도로 황을 함유하는 페로브스카이트 화합물 막이 제조됨을 확인하였다.

[0201] 실시예 5와 비교예 2는, 황 첨가에 의한 열 안정성(내열성) 향상을 보이는 예이다. 상세하게, 실시예 5에서 제조되어 150℃에서 4시간 동안 열처리하지 않고 단순 건조하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 태양전지, 150℃에서 4시간 동안 열처리하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 태양전지 및 비교예 2에서 제조되어 150℃에서 4시간 동안 열처리하여 제조된 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 태양전지, 각각의 효율을 AM1.5G 표준 조사 조건( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )에서 솔라 시뮬레이터(Newport, Oriel Sol3A Class AAA)를 이용하여 비교하였다. 그 결과, 황이 첨가되지 않는 페로브스카이트 박막을 150℃, 4시간 열처리한 태양전지의 효율은 150℃로 열처리되지 않은 태양전지의 효율 대비 약 25%의 효율 저하가 있었지만, 황을 도입한 경우 효율 저하는 15% 이하였다.

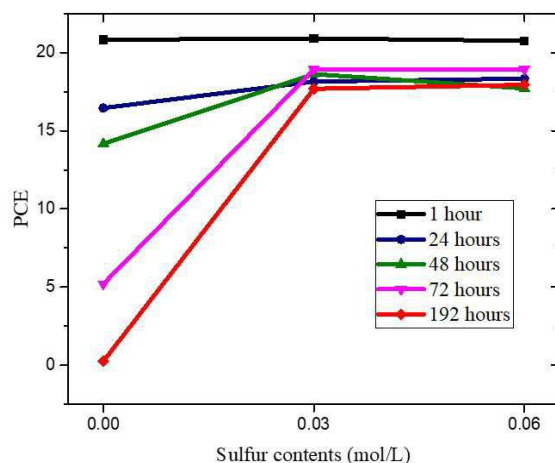
[0202] 도 7은 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 화합물 막의 Pb 4f 결합(binding) 에너지의 변화를 XPS로 측정된 도면이며, 도 8은 실시예 및 비교예에서 제조된 페로브스카이트 태양전지에서, 광조사 시간에 따른 효율 변화를 측정 도시한 도면이다. 도 7에서 알 수 있듯이 페로브스카이트 화합물 막에 포함되는 황은 순수한 할라이드 페로브스카이트로 구성된 박막에 비하여 화학적 결합에너지가 증가되었음을 알 수 있으며, 도 8과 비교예 2의 결과를 통해, 광 안정성(도 8 참조) 및 내열성이 증가되는 효과(비교예 2) 또한 발생함을 알 수 있다.

[0203] 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.

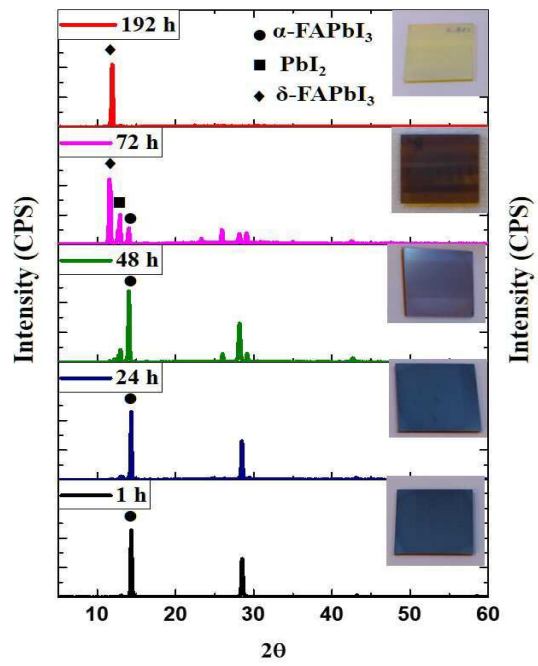
[0204] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

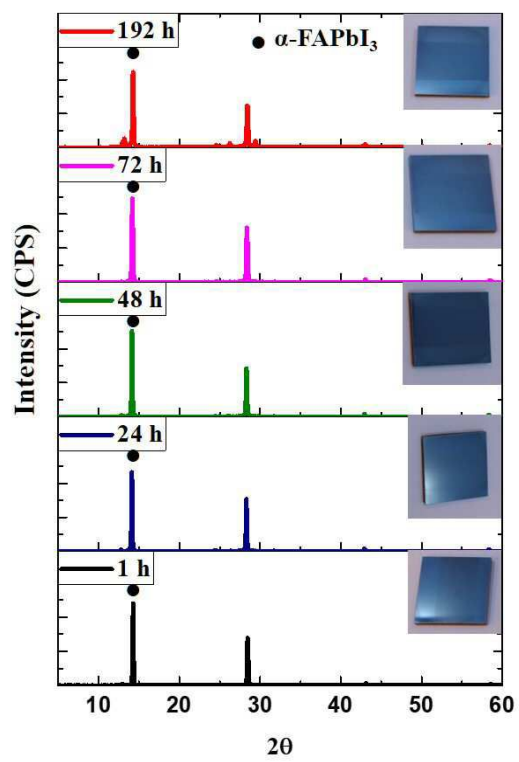
### 도면1



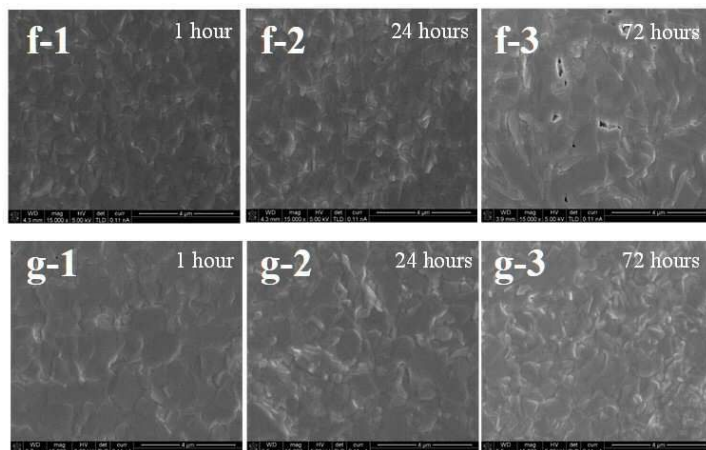
도면2



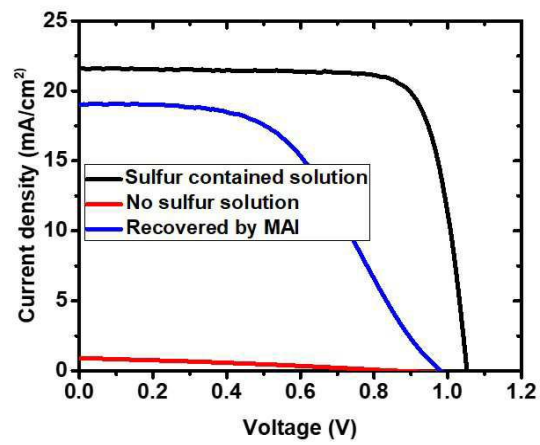
도면3



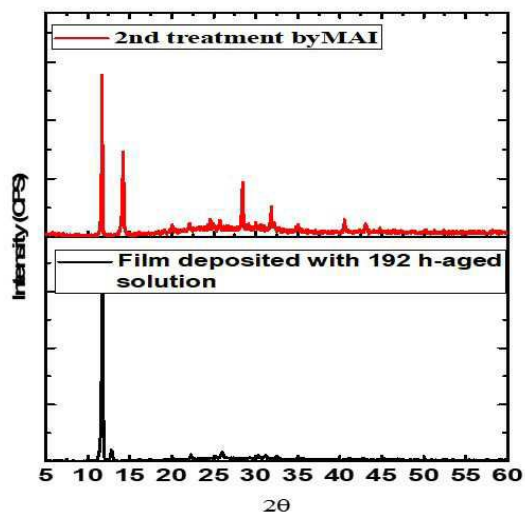
도면4



도면5

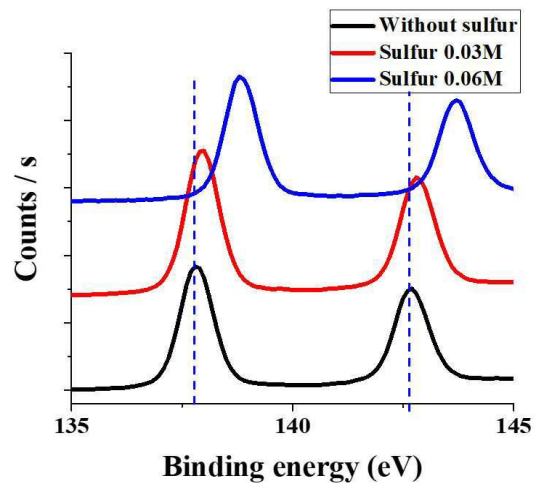


도면6





도면7



도면8

