

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0038191
(43) 공개일자 2025년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 53/06 (2006.01) C01G 21/16 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01) H10K 30/15 (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C07C 53/06 (2013.01)
C01G 21/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0124252

(22) 출원일자 2024년09월11일

심사청구일자 2024년09월11일

(30) 우선권주장

1020230120166 2023년09월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

김희선

서울특별시 영등포구 선유로 207, 608동 2504호

최주혜

경기도 성남시 수정구 수정로 282 세일더아모 204호

김유나

경기도 부천시 도약로 82 (상동, 진달래마을 대림e-편한세상) 2216동 1503호

(74) 대리인

이은철, 이수찬

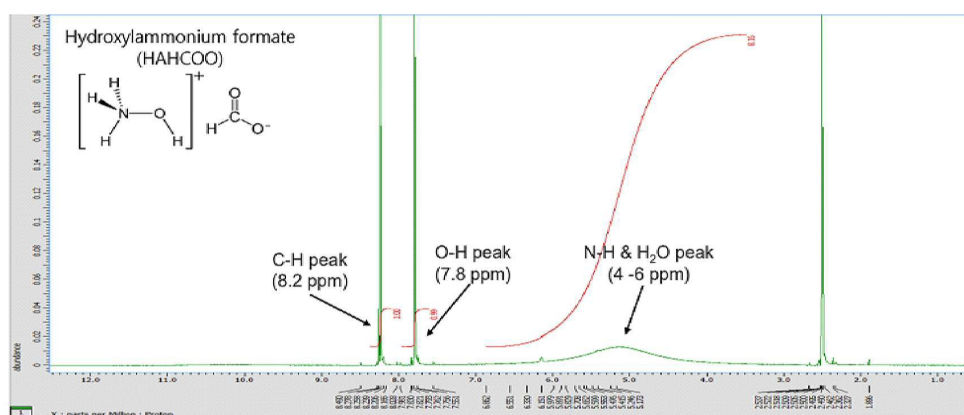
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 하이드록실암모늄 포름산염, 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법, 페로브스카이트 전구체 용액, 페로브스카이트 구조체 및 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지

(57) 요약

본 발명은, 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 51/412 (2013.01)

H10K 30/15 (2023.02)

H10K 30/40 (2023.02)

H10K 30/50 (2023.02)

H10K 85/50 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2710010843
과제번호	2022M3J1A1064315
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	단계도약형탄소중립기술개발
연구과제명	지속가능 친환경 공정기반 대면적 페로브스카이트 태양전지 개발
과제수행기관명	성균관대학교
연구기간	2024.01.24 ~ 2025.01.23

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415189987
과제번호	P0026100
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업기술국제협력
연구과제명	페로브스카이트 태양전지 모듈 상용화 패키징 기술개발 : 분해방지막, 봉지재, 안정성 평가장비 개발 및 비파괴 검사
과제수행기관명	부산대학교
연구기간	2023.11.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 하이드록실암모늄 포름산염은 페로브스카이트 제조에 사용되는 첨가제인 것을 특징으로 하는 하이드록실암모늄 포름산염.

청구항 3

포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기에 투입하여 반응시키는 반응 단계;
를 포함하는 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 반응 단계는 상기 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기의 온도를 $-10\sim 10^{\circ}\text{C}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법.

청구항 5

하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체 용액에 의해 제조되는 페로브스카이트는 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI_3)인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 전구체 용액.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체 용액은 PbI_2 및 FAI (formamidinium iodide)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 전구체 용액.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체 용액은 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI_3) 100 몰중량부 대비 상기 하이드록실암모늄 포름산염 0.1 ~ 0.5 몰중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 전구체 용액.

청구항 9

페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 화학적 결합이 가능한 양이온 및 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양이온은 하이드록실암모늄 양이온인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 음이온은 포름산 음이온인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조체.

청구항 12

제9항의 페로브스카이트 구조체를 포함하는 페로브스카이트 층을 구비한 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드록실암모늄 포름산염, 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법, 페로브스카이트 전구체 용액, 페로브스카이트 구조체 및 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있는 하이드록실암모늄 포름산염, 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법, 페로브스카이트 전구체 용액, 페로브스카이트 구조체 및 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 페로브스카이트 태양 전지(PSC)는 작은 엑시톤 결합 에너지, 높은 전하 캐리어 이동도, 긴 전하 캐리어 확산 길이와 같은 장점으로 인해 차세대 태양광 전지로 주목을 받고 있다.

[0004] 이러한 장점에도 불구하고 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함과 벌크 층에서 발생하는 비복사 재결합은 상당한 성능 저하로 이어져 PSC의 PCE 및 장기 안정성에 부정적인 영향을 미친다.

[0005] 따라서 광활성층에서 결정 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정성장을 제어하여 트랩 밀도를 낮추는 것이 중요하다.

[0006] 한편, FAPbI₃는 쇼클리-콰이서 한계(1.34 eV)에 가장 가까운 밴드갭(1.48 eV)을 가지고 있으며, 메틸암모늄 납 요오드화물 (MAPbI₃)보다 열적 안정성이 높아 FAPbI₃ 기반 페로브스카이트 태양 전지 에 대한 연구 가 많이 보고 되었다.

[0007] 그러나 FAPbI₃의 광활성 페로브스카이트상은 실온에서 상 안정성 이 제한적이며 광비활성 페로브스카이트상으로 자발적으로 변환되기 쉬워, α-FAPbI₃ 상을 안정화시키는 기술이 필요하다.

[0009] 이에 본 발명자는 상기와 같은 필요에 따라, 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있는 하이드록실암모늄 포름산염, 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법,

페로브스카이트 전구체 용액, 페로브스카이트 구조체 및 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지에 관한 기술을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 10-2404027호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은, 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있는 하이드록실암모늄 포름산염, 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법, 페로브스카이트 전구체 용액, 페로브스카이트 구조체 및 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 제1측면에 따른 본 발명은, 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 제공한다.

[0015] 바람직하게는, 상기 하이드록실암모늄 포름산염은 페로브스카이트 제조에 사용되는 첨가제인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 목적을 달성하기 위한 제2측면에 따른 본 발명은, 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기에 투입하여 반응시키는 반응 단계를 포함하는 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법을 제공한다.

[0018] 바람직하게는, 상기 반응 단계는 상기 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기의 온도를 $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 목적을 달성하기 위한 제3측면에 따른 본 발명은, 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 제공한다.

[0021] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액에 의해 제조되는 페로브스카이트는 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI_3)인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 PbI_2 및 FAI(formamidinium iodide)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI_3) 100 몰중량부 대비 상기 하이드록실암모늄 포름산염 1 ~ 5 몰중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0025] 상기 목적을 달성하기 위한 제4측면에 따른 본 발명은, 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI_3)에 화학적 결합이 가능한 양이온 및 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조체를 제공한다.

[0026] 바람직하게는, 상기 양이온은 하이드록실암모늄 양이온인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 상기 음이온은 포름산 음이온인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 목적을 달성하기 위한 제5측면에 따른 본 발명은, 상기 페로브스카이트 구조체를 포함하는 페로브스카이트 층을 구비한 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있는 하이드록실암모늄 포름산염, 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법, 페로브스카이트 전구체 용액, 페로브스카이트 구조체 및 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록실암모늄 포름산염을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록실암모늄 포름산염 제조공정을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체 필름의 표면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체의 상온 결정 성장, 상변화 관찰 및 반응에 따른 에너지 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 조도에서 측정된 페로브스카이트 태양 전지의 광전지 성능을 나타내는 도면으로, (a) I-V 곡선(실선은 순방향 스캔이고 점선은 역방향 스캔이고, 삽입 그림은 MPP에서 측정된 전력 출력이다.) (b) JSC, (c) VOC, (d) FF, (e) PCE에 대한 광전지 통계의 상자 차트를 나타내고, 검정색, 파란색, 초록색, 빨간색은 각각 대조군, HA_{0.01}, HA_{0.03}, HA_{0.05}이고, 이것은 각 조건에서 가장 높은 값을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체의 (a) 평균 입자 크기, (b) (001) 및 (111) XRD 피크 강도, (c) 각 조건에 대한 (001)/(111) 피크 비율을 나타내는 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체 필름의 나이퀴스트 플롯을 적용하여 임피던스 분광 측정에서 얻은 R_{rec} (V_{app} = 0.0V ~ 1.0V)를 나타내는 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 전구체 용액의 PbI₂ 스톱 용액, 대조군 및 HA_{0.03} 페로브스카이트 전구체(점은 원시 데이터이고 선은 보정 데이터입니다)의 (a) S=0 피크 (b) Pb 쉘 0 피크 (c) C=0 피크를 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체 필름의 XPS 스펙트럼으로, (a) Pb²⁺ 4f 페로브스카이트 표면의 스펙트럼 부분 (b) O 1s를 나타내는 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 각 시간대별 어닐링 공정을 거치지 않은 페로브스카이트 구조체 필름의 XRD 패턴 및 사진 (a) 대조군, (b) HA_{0.03} 페로브스카이트 구조체 필름 (c) α-FAPbI₃/ 각 시간대의 필름의 δ-FAPbI₃ 피크 비율을 나타내는 도면이다.

도12는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) J_{sc}, (b) V_{oc}, (c) FF 및 (d) 대조군(검정색)과 HA_{0.03}(빨간색)을 기반으로 한 PSC의 PCE에 대한 장기 태양광 통계 상자형 차트를 나타내는 도면이다.

도13은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지 제조방법을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록, 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록실암모늄 포름산염을 나타내는 도면이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 상기 목적을 달성하기 위한 제1측면에 따른 본 발명은, 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 제공한다.
- [0038] 상기 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염은 신규한 화합물일 수 있다.
- [0039] 바람직하게는, 상기 하이드록실암모늄 포름산염은 페로브스카이트 제조에 사용되는 첨가제인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 하이드록실암모늄 포름산염은 페로브스카이트 제조에 사용되는 첨가제임으로써, 제조된 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있다.
- [0042] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록실암모늄 포름산염 제조공정을 나타내는 도면이다.
- [0043] 도 2를 참조하면, 상기 목적을 달성하기 위한 제2측면에 따른 본 발명은, 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기에 투입하여 반응시키는 반응 단계를 포함하는 하이드록실암모늄 포름산염 제조방법을 제공한다.
- [0044] 상기 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기에 투입하여 반응시키는 반응 단계를 포함함으로써 간단하게 하이드록실암모늄 포름산염을 제조할 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 반응 단계는 상기 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기의 온도를 $-10\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 반응 단계는 상기 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기의 온도를 $-10\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지함으로써 상기 포름산 용액을 하이드록실 아민 용액이 포함된 용기에 투입하여 반응시키는 반응이 발명반응인 바, 하이드록실암모늄 포름산염이 생성되는 방향으로 반응을 유지할 수 있다.
- [0048] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체를 나타내는 도면이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체 필름의 표면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타내는 도면이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체의 상온 결정 성장, 상변화 관찰 및 반응에 따른 에너지 도면이다.
- [0049] 도 3 내지 도 5를 참조하면, 상기 목적을 달성하기 위한 제3측면에 따른 본 발명은, 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 제공한다.
- [0050] 상기 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온이 전기적 결합을 하고 있는 하이드록실암모늄 포름산염을 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액에 의해 제조되는 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있다.
- [0052] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액에 의해 제조되는 페로브스카이트는 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

- [0053] 상기 페로브스카이트 전구체 용액에 의해 제조되는 페로브스카이트는 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)임으로써, 상기 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온에 의해 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)의 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있다.
- [0054] 구체적으로 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 하이드록실암모늄 이온 및 포름산 이온이 화학적 결합하여, 상기 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 원소의 이탈을 방지시켜 결정 성장을 제어할 수 있으며, 상기 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)의 경계의 결함을 방지할 수 있다.
- [0055] 상기 하이드록실암모늄 양이온 및 포름산 음이온은 상호간에 전기적인 인력이 작용하고 있어, 상기 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 화학적 결합하여 상기 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 원소의 이탈을 방지시킬 수 있다.
- [0056] 바람직하게는, 상기 하이드록실암모늄 이온에 포함된 수소 원자는 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 요오드 원자의 전부 또는 일부와 수소결합하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0058] 바람직하게는, 상기 하이드록실암모늄 이온에 포함된 산소 원자는 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 납 원자의 전부 또는 일부와 화학적 결합하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0059] 상기 화학적 결합은 전자 공여에 의한 결합일 수 있다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 하이드록실암모늄 이온에 포함된 산소 원자는 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 납 및 수소 원자의 전부 또는 일부와 화학적 결합 혹은 수소 결합하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0061] 바람직하게는, 상기 포름산 이온의 산소 원자의 전부 또는 일부는 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 납 원자의 전부 또는 일부와 화학적 결합하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0062] 상기 화학적 결합은 전자 공여에 의한 결합일 수 있다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 포름산 이온의 산소 원자의 전부 또는 일부는 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 포함된 수소 원자의 전부 또는 일부와 수소 결합하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 PbI₂ 및 FAI(formamidinium iodide)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0066] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 PbI₂ 및 FAI(formamidinium iodide)를 더 포함함으로써 페로브스카이트 구조의 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)을 제조할 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃) 100 몰중량부 대비 상기 하이드록실암모늄 포름산염 1 ~ 5 몰중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 상기 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃) 100 몰중량부 대비 상기 하이드록실암모늄 포름산염 5 몰중량부 초과일 경우 상기 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)의 결정 성장이 저해될 수 있고, 1 몰중량부 미만일 경우 효과의 증가가 미미할 수 있다.
- [0071] 상기 목적을 달성하기 위한 제4측면에 따른 본 발명은, 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 화학적 결합이 가능한 양이온 및 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조체를 제

공한다.

[0072] 상기 페로브스카이트 구조인 포름아미디늄 납 요오드화물(FAPbI₃)에 화학적 결합이 가능한 양이온 및 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조체는 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있다.

[0074] 바람직하게는, 상기 양이온은 하이드록실암모늄 양이온인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0075] 상기 양이온은 하이드록실암모늄 양이온임으로써, 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있다.

[0076] 바람직하게는, 상기 음이온은 포름산 음이온인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0077] 상기 음이온은 포름산 음이온임으로써, 페로브스카이트 표면 및 결정립계에 존재하는 결함을 보완하고, 페로브스카이트 결정의 성장을 제어할 수 있다.

[0079] 상기 목적을 달성하기 위한 제5측면에 따른 본 발명은, 상기 페로브스카이트 구조체를 포함하는 페로브스카이트 층을 구비한 페로브스카이트 구조체를 포함하는 태양전지를 제공한다.

[0081] 하이드록실암모늄 포름산염을 전구체 용액에 넣어 α -FAPbI₃의 결정성장을 유도할 경우, 더 빠른 결정 성장을 통한 공정 에너지 비용 절감이 가능하며, 그레인 크기가 더 크고 결함밀도가 작은 고품질 박막 제조가 가능할 수 있으며, 광활성상인 α 상의 안정성을 증대시킬 수 있다.

[0083] 이하, 실시예 또는 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예 또는 실험예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예 또는 실험예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[실시예 1 : 하이드록실암모늄 포름산염(HAHCOO) 제조 공정]

[0086] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록실암모늄 포름산염 제조공정을 나타내는 도면이다. 도 2를 참조하면 하이드록실암모늄 포름산염 제조 공정은 다음과 같다.

[0088] 1. Hydroxyl amine solution (50 wt. % in H₂O) : Formic acid = 1 : 2 몰비율로 formic acid 를 hydroxyl amine solution에 천천히 떨어뜨리고 ice bath 에서 5시간 동안 반응시킨다.

[0089] 2. 반응 후에 과량의 반응물을 제거하기 위해 heating bath 의 온도를 70~80 °C 까지 올려 진공이 잡힌 상태에서 evaporation 을 2시간 동안 진행한다. 이 과정 후에는 에멀전 형태의 생성물이 남게 된다.

[0090] 3. 에멀전 형태의 생성물을 60 °C 로 가열, 교반하면서 pure ethanol 로 녹여 과포화 시킨다.

[0091] 4. 과포화된 생성물을 교반 중인 ethyl ether 에 떨어뜨린다.

[0092] 5. Ethyl ether 와 pure ethanol 을 제거하기 위해 heating bath 를 30 °C 로 가열하여 evaporation 한다.

[0093] 6. 위 과정을 다 마치고 나면 Ionic liquid 상태의 생성물을 얻게 된다.

[실시예 2 : 태양전지 제조 공정]

[0096] 1. Washing : 중성세제, 1차 증류수, 에탄올, 아세톤 용액의 순서대로 각각 15분 동안 sonication(초음파 처리)하여 글라스 상에 FTO 가 코팅된 FTO 기판을 세척한다.

[0097] 2. Etching : Zn powder 와 3 M HCl 을 사용하여 FTO 기판을 에칭한다. (TCO(transparent conducting oxide)

는 FTO(fluorine-doped tin oxide) 이며, 에칭은 FTO 기판의 FTO 를 제거하는 과정이다.)

- [0098] 3. SnO₂ layer coating : 전자 수송층 (ETL , electron transper layer)은 15 wt% SnO₂ 를 3차 증류수로 4 wt% SnO₂ 로 묽혀 용액을 제조한다. 에칭된 FTO 기판을 UVO 처리 후에 4 wt% SnO₂ 용액을 4000 rpm으로 30초 동안 스핀코팅하고, 80 °C에서 10분 동안 pre-bake를 하고 퍼니스(핫플레이트)에서 180 °C에서 30분 동안 annealing한다.
- [0099] 4. KCl layer coating : KCl powder 를 3차 증류수로 10 mg/ml 비율로 KCl 용액을 제조한다. SnO₂ 가 코팅된 기판을 UVO 처리하고 5000 rpm으로 1분 동안 스핀코팅하고, 100 °C에서 10분 동안 annealing한다.
- [0100] 5. Perovskite precursor solution : PbI₂ : FAI(formamidinium iodide) : MDACl (methylenediamine dihydrochloride) : MACl(methylammonium hydrochloride) = 1.09 : 1 : 0.038 : 0.3 몰 비율로 용액을 제조한다. 이때, DMF(dimethylformamide) : DMSO(dimethyl sulfoxide) = 4 : 1 부피비로 섞은 용액으로 PbI₂ beads 를 녹여 1.5 M의 PbI₂ stock 용액을 만들고, formamidinium iodide(FAI) powder 와 PbI₂ stock 용액을 섞어서 1.37 M의 FAPbI₃ 용액을 제조한다. 그 후 위에 기재된 몰 비율에 맞게 MDACl 와MACl 을 순서대로 추가하여 최종 적으로 control perovskite precursor 용액을 제조한다. 그리고 HAHCOO(Hydroxylammonium formate) 가 포함된 페로브 스카이트 전구체 용액은 앞의 용액에 (FAPbI₃)₁(HAHCOO)_{0.003} 몰비율로 HAHCOO 를 추가하여 HAHCOO 가 포함된 perovskite precursor 용액을 제조한다.
- [0101] 6. Perovskite layer coating : KCl 을 코팅한 기판에 UVO 처리하고 45 μ l의 페로브스카이트 전구체 용액을 뿌려 10초 동안 1000 rpm으 로 올리고 30초 동안 5000 rpm을 유지하여 스핀코팅하고 끝나기 5초 전에 200 μ l CB(chlorobenzene)을 떨어뜨려준다. 스핀코팅 후 150 °C에서 40분 동안 annealing 한다.
- [0102] 7. Spiro-MeOTAD layer coating : 정공수송층으로는 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro- MeOTAD)를 사용한다. Spiro-MeOTAD를 CB(cholorobenzene)에 녹여 59 mM로 만들고 spiro-MeOTAD : 4-tert-butylpyridine:bis- (trifluoromethane)sulfonimide lithium salt(Li-TFSI) = 1 : 3.3 : 0.5 몰비율로 용액을 만든다. 이때, Li-TFSI 용액은 Li-TFSI 파우더를 acetonitrile에 1.8 M로 녹여 만들고 24시간 동안 교반해준 후 사용한다. 페로브스카이트 필름이 코팅된 FTO 기판 위에 spiro-MeOTAD 30 μ l을 25초 동안 스핀코팅한다.
- [0103] 8. Au deposition : 금속 전극으로 금을 사용한다. Spiro-MeOTAD 가 코팅 후에 FTO 기판 특정 부분의 perovskite layer 를 γ -Butyrolactone (GBL) 로 제거하고, 증착기로 100 nm 의 Au 를 증착한다.
- [0106] [실험예 1 : 상온 상압 조건에서의 HAHCOO 첨가제 유무에 따른 a-FAPbI₃결정 성장 속도 관찰 및 α to δ 상변화 관찰]
- [0107] HAHCOO를 3mol% 첨가한 전구체 용액 및 미포함 전구체 용액을 상온 상압에서 건조하며 박막의 색변화를 관찰하였다.
- [0108] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체의 상온 결정 성장, 상변화 관찰 및 반응에 따른 에너지 도면이다.
- [0109] 도 5를 참조하면, 페로브스카이트 전구체 용액을 코팅하고 기존의 150 °C에서 40분 동안 어닐링 하지 않고, 페로브스카이트 필름이 코팅된 FTO 기판을 상온에서 관찰 했을 때 HAHCOO 를 포함한 페로브스카이트 필름이 코팅된 FTO이 더 빠르게 a-phase (검정 필름)로 변하는 것을 관찰하였다. 또한, a-phase (검정 필름)은 수분하에서 자발적으로 δ -phase (노란 필름)로 상변화가 일어나게 되는데 HAHCOO 를 포함한 페로브스카이트 필름이 훨씬 느리게 변하고 억제되는 것을 관찰하였다.
- [0111] [실험예 2 : HAHCOO 첨가제 농도에 따른 페로브스카이트 태양전지의 광전압 성능]
- [0112] HAHCOO 미첨가 (control) 및 1 mol% (HA0.01), 3 mol% (HA0.03), 5 mol%(HA0.05) 첨가 전구체 용액으로부터

만들어진 페로브스카이트 필름을 사용하여 태양전지를 만들고, 표준 조건 (100 mW/cm^2 광량)에서 전류-전압 곡선을 측정하여 성능을 관찰하였다.

[0113] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양 조도에서 측정한 페로브스카이트 태양 전지의 광전지 성능을 나타내는 도면으로, (a) I-V 곡선(실선은 순방향 스캔이고 점선은 역방향 스캔이고, 삽입 그림은 MPP에서 측정된 전력 출력이다.) (b) JSC, (c) VOC, (d) FF, (e) PCE에 대한 광전지 통계의 상자 차트를 나타내고, 검정색, 파란색, 초록색, 빨간색은 각각 대조군, $\text{HA}_{0.01}$, $\text{HA}_{0.03}$, $\text{HA}_{0.05}$ 이고, 이것은 각 조건에서 가장 높은 값을 나타내는 도면이다.

[0114] 도 6을 참조하면, 본 발명에서는 전구체 용액에 HAHCOO 를 $1 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.01}$), $3 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.03}$), $5 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.05}$) 로 첨가하여 HA의 농도를 최적화하여 페로브스카이트 태양전지를 제작하였다. HAHCOO 첨가제가 첨가된 페로브스카이트 태양전지에서는 광전류 밀도(J_{sc})와 충전 인자(FF)가 대조군에 비해 증가했다(그림 1(b)(d)).

[0115] 한편, 개방 회로 전압(V_{oc})은 $\text{HA}_{0.01}$ 및 $\text{HA}_{0.03}$ 조건에서 증가했지만 $\text{HA}_{0.05}$ 는 대조군보다 낮았다(그림 1(c)).

[0116] 이러한 광전지 매개변수의 영향으로 인해 전력 변환 효율(PCE)은 $\text{HA}_{0.03}$ 조건에서 가장 좋은 장치 성능이 나타났다. (그림 1(a), (e)).

[0117] 그리고 그림 1(a)에 삽입한 그래프는 최대 전력점(MPP)에서 60초 동안 측정한 전력 출력을 나타낸 것으로, $\text{HA}_{0.03}$ 이 대조군에 비해 높은 전력 출력을 나타내고 있다.

[실험예 3 : HAHCOO 첨가제 농도에 따른 페로브스카이트 박막의 그레인 사이즈 및 결정 배향 관찰]

[0120] HAHCOO 미첨가 (control) 및 $1 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.01}$), $3 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.03}$), $5 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.05}$) 첨가 전구체 용액으로부터 만들어진 페로브스카이트 필름의 scanning electron microscope (SEM) 이미지로부터 결정 그레인의 평균사이즈 및 x-ray diffraction (XRD) 패턴으로부터 결정의(001) 및 (111) 배향의 결정성을 관찰하였다.

[0122] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체의 (a) 평균 입자 크기, (b) (001) 및 (111) XRD 피크 강도, (c) 각 조건에 대한 (001)/(111) 피크 비율을 나타내는 도면이다.

[0123] 도 7을 참조하면, 우리는 HAHCOO 가 형태에 미치는 영향을 결정하기 위해 페로브스카이트 필름의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 얻었다.

[0124] 그리고 히스토그램 분포를 사용하여 필름의 입자 크기를 비교했을 때, 첨가제가 있는 필름은 대조군 필름에 비해 평균 입자 크기가 증가했다.

[0125] (그림 2(a)). 특히 $\text{HA}_{0.03}$ 필름은 평균 입자 크기의 가장 큰 증가를 보였고, 필름의 결정성을 비교하기 위해 X-선 회절 (XRD) 분석을 수행했다.

[0126] 순수한 페로브스카이트 필름의 경우, 페로브스카이트 결정의 (001) 및 (111) 방향의 XRD 피크 강도를 비교하면 첨가제가 있는 필름의 (001)/(111) 피크 비율이 대조군 필름보다 크다. 이는 HAHCO 가 (111) 방향으로 결정성장을 억제하고 (001) 방향에 해당하는 결정을 보다 선택적으로 성장시켜 결정성을 증가시키는 효과가 있음을 의미한다. 즉, HAHCOO 는 전하 추출에 도움이 되고, 트랩 밀도를 낮추는 효과가 있다는 것을 의미한다. (001) 방향은 전하 이동도의 장점이 있는 반면 (111) 방향에는 많은 트랩이 존재하기 때문이다.

[실험예 4 : HAHCOO 첨가제 농도에 따른 페로브스카이트 태양전지의 non-radiative 재결합 저항 관찰]

[0129] HAHCOO 미첨가 (control) 및 $1 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.01}$), $3 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.03}$), $5 \text{ mol } \%$ ($\text{HA}_{0.05}$) 첨가 전구체 용액으로부터 만들어진 페로브스카이트 필름을 활용한 태양전지를 제작하고 전압을 걸어주며 impedance spectroscopy 측정을 진행하였다. 얻어진 Nyquist plot을 피팅하여 non-radiative 재결합 저항을 구하였다.

[0130] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체 필름의 나이퀴스트 플롯을 적용하여 임피던스 분광

측정에서 얻은 R_{rec} ($V_{app} = 0.0V \sim 1.0V$)를 나타내는 도면이다.

[0131] 도 8을 참조하면, 모든 조건의 재결합 저항(R_{rec})은 임피던스 분광법 (IS) 을 사용하여 비교되었으며 조명 하에서 0.0V, 0.3V, 0.6V, 0.7V, 0.8V, 0.9V 및 1.0V 에서 측정되었다. 인가된 전체 전압(0V-1.0V)에서 첨가제가 있는 장치의 재결합 저항은 대조 장치보다 크다. 이는 첨가제가 결정 성장에 영향을 미치고 장치의 트랩 밀도를 낮췄음을 의미한다 .

[실험예 5 : HAHCOO 첨가제 유무에 따른 페로브스카이트 전구체의 FT-IR 분석]

[0134] HAHCOO 미첨가 페로브스카이트 전구체 (control precursor) 및 3 mol% (HA0.03) 첨가 전구체 용액을 각각의 대조군 (PbI₂ 용액 혹은 HAHCOO 용액)과 비교하여 각 결합의 interaction의 세기를 FT-IR 측정을 통하여 분석하였다.

[0135] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 전구체 용액의 PbI₂ 스톡 용액, 대조군 및 HA_{0.03} 페로브스카이트 전구체(점은 원시 데이터이고 선은 보정 데이터입니다)의 (a) S=O 피크 (b) Pb 썸 0 피크 (c) C=O 피크를 나타내는 도면이다.

[0136] 도 9를 참조하면, FT - IR 분광법을 통해 PbI₂ stock 용액, 대조군 및 HA_{0.03} 페로브스카이트 전구체 용액의 각 용액이 서로 다른 화학적 환경을 가지고 있음을 확인했습니다 . PbI₂ stock은 PbI₂를 용매 DMF와 DMSO에 녹여 만들었다. 대조군 전구체 용액은 PbI₂ stock에 FAI, MDACl₂ 및 MACl을 첨가하여 만들었고, HA_{0.03} 전구체 용액은 PbI₂ stock에 3 mol%의 HAHCOO를 제어 전구체 용액에 첨가하였다. DMSO의 S=O 진동 피크는 PbI₂ stock에 비해 대조 전구체에서 더 낮은 파수에서 나타났다. 이는 대조 전구체에 루이스 산을 첨가했고, S=O의 산소 고립 전자쌍이 이와 결합하여 S=O의 파수를 감소시켰음을 의미한다. 그리고 HA_{0.03} 전구체 용액에서는 HAHCOO가 루이스 염기로 작용하여 DMSO의 산소가 더 적은 전자를 기증하고 S=O 피크의 파수가 증가한다. DMF의 카르보닐 그룹의 Pb와 산소에서도 동일한 경향이 나타났다. Pb 썸 0 피크 파수 PbI₂ stock 용액 보다 대조 전구체 용액에서 더 낮은 파수로 나타났다. 이는 DMF의 산소가 대조 전구체에 첨가된 다른 Lewis 산과 상호 작용함에 따라 Pb 썸 0 상호 작용이 약해진다는 것을 의미한다. 반면, HA_{0.03} 전구체 용액에서는 HCOO⁻가 새로운 Lewis 염기인 Pb와 상호 작용하고 Pb 썸 0 피크에 해당하는 파수가 증가한다. 마지막으로, HAHCOO 이온성 액체를 전구체 용액으로 첨가하였을 때 포름산이 FA⁺와 Pb²⁺의 수소에 고립 전자쌍을 기증하여 COO⁻의 파수를 환원시키는 것으로 확인되었다.

[실험예 6 : HAHCOO 첨가제 유무에 따른 페로브스카이트 박막의 납 및 산소의binding energy 분석]

[0139] HAHCOO 미첨가 페로브스카이트 전구체 (control precursor) 및 3 mol% (HA0.03) 첨가 전구체 용액을 사용하여 제작한 페로브스카이트 박막을 XPS 분석을 시행하여 납과 산소의 binding energy를 분석하였다.

[0140] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조체 필름의 XPS 스펙트럼으로, (a) Pb²⁺ 4f 페로브스카이트 표면의 스펙트럼 부분 (b) O 1s를 나타내는 도면이다.

[0141] 도 10을 참조하면, X 선 광전자 분광법 (XPS) 분석을 통해 첨가제가 FAPbI₃ 격자 내에서 상호 작용한다는 것을 확인했다. 하이드록실암모늄의 산소와 포름산은 전자를 Pb²⁺에 기증하여 Pb²⁺의 전자 밀도를 증가시키고, 그에 따라 Pb²⁺ 4f 결합 에너지는 HA_{0.03} 필름에서 더욱 감소한다. 그리고 Pb 썸 0에 해당하는 결합 에너지는 HA_{0.03} 필름에서만 나타났다. 이는 HA⁺가 페로브스카이트 결정 내부에 존재하고 HCOO⁻가 페로브스카이트 결정 경계에 존재한다는 간접적인 증거이다

[0143] [실험예 7 : HAHCOO 첨가제 유무에 따른 페로브스카이트 결정성장 속도 비교]

[0144] HAHCOO 미첨가 페로브스카이트 전구체 용액 (a) 및 3 mol% (HA_{0.03}) 첨가 페로브스카이트 전구체 용액 (b)을 기판위에 도포하고 열처리 없이 상온에서 건조시키면서 시간에 따른 XRD 측정을 통하여 형성되는 결정을 관찰하였다.

[0145] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 각 시간대별 어닐링 공정을 거치지 않은 페로브스카이트 구조체 필름의 XRD 패턴 및 사진 (a) 대조군, (b) HA_{0.03} 페로브스카이트 구조체 필름 (c) α-FAPbI₃/ 각 시간대의 필름의 δ-FAPbI₃ 피크 비율을 나타내는 도면이다.

[0146] 도 11을 참조하면, HAHCOO가 필름 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 우리는 어닐링 공정 없이 FAPbI₃ 필름을 제작 했다. 도 11에서 보는 바와 같이 전구체 용액이 존재할 경우 텔타상은 용매를 제거하면서 점차 알파상으로 변환되는 것이 특징적이다. 그리고 텔타에서 알파로의 위상 전이는 다음과 같은 경우에 더 빨리 발생한다. 하이드록실암모늄 포름산염 첨가제는 활성화 에너지의 감소를 나타낼 가능성이 높다. 또한, 필름의 XRD 데이터에 따르면, 하이드록실암모늄 포름산염은 대조 필름에 비해 하이드록실암모늄 포름산염 첨가제 존재 하에서 훨씬 빠른 결정 성장을 보였다. 이는 HA_{0.03} 필름에서 시간 경과에 따른 α 대 δ 피크 비율의 급증으로 입증된다. 이는 어닐링 공정이 필요 없이 결정 성장에 첨가 효과가 발생한다는 것을 의미합니다.

[0147] [실험예 8 : HAHCOO 첨가제 유무에 따른 페로브스카이트 태양전지의 장기안정성 비교]

[0148] HAHCOO 미첨가 페로브스카이트 전구체 용액 (control) 및 3 mol% 첨가 페로브스카이트 전구체 용액 (HAHCOO 3 mol%)를 사용하여 페로브스카이트 박막 및 태양전지를 제작하고 ambient air에서 보관하며 시간에 따른 태양전지 성능을 측정하였다.

[0150] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF 및 (d) 대조군(검정색)과 HA_{0.03} (빨간색)을 기반으로 한 PSC의 PCE 에 대한 장기 태양광 통계 상자형 차트를 나타내는 도면이다.

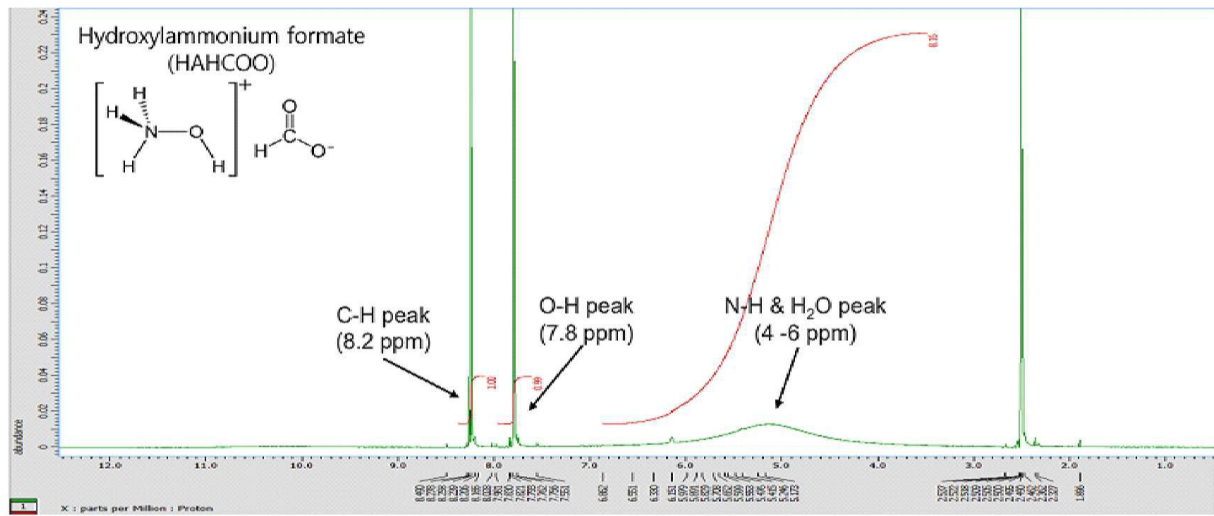
[0151] 도 12를 참조하면 HAHCOO 첨가 페로브스카이트 태양전지의 경우 성능이 더 우수하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0153] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

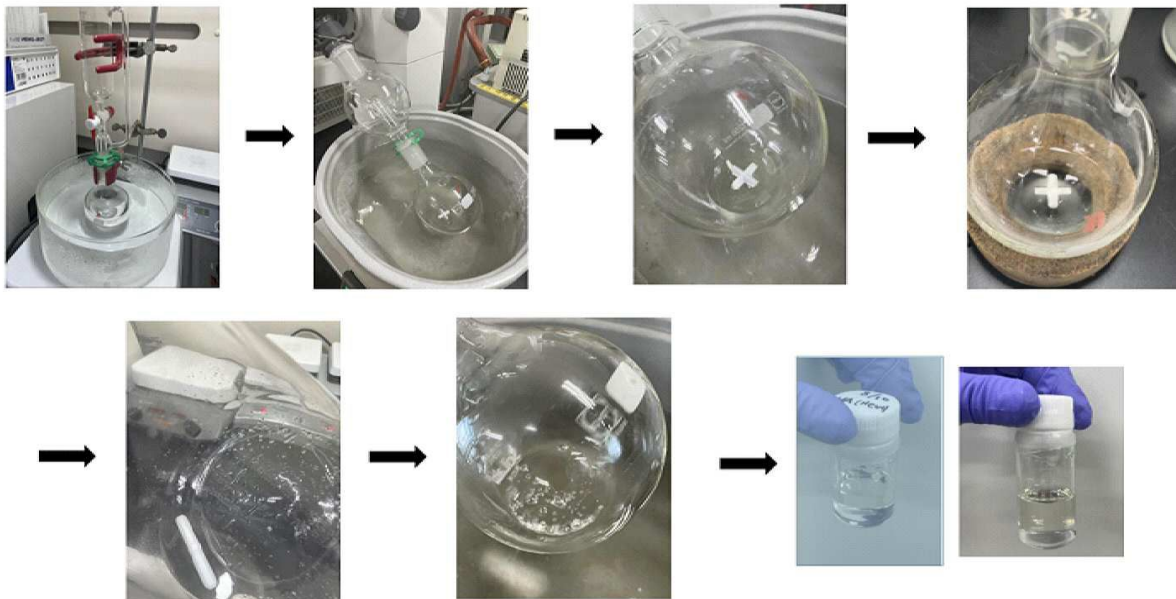
[0154] 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

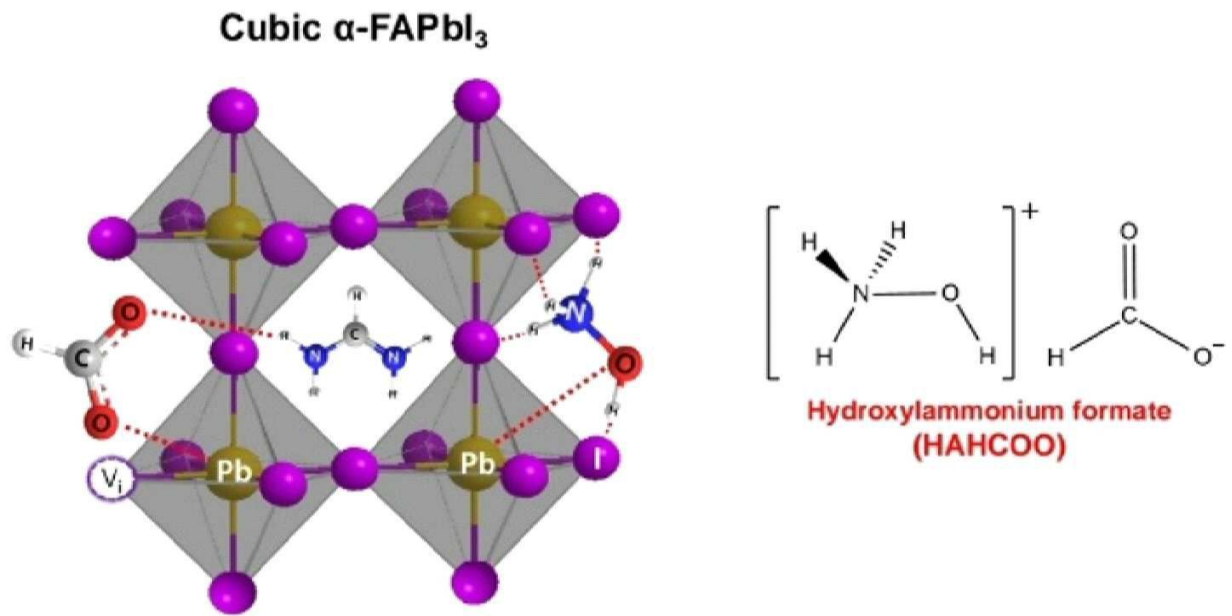
도면1



도면2

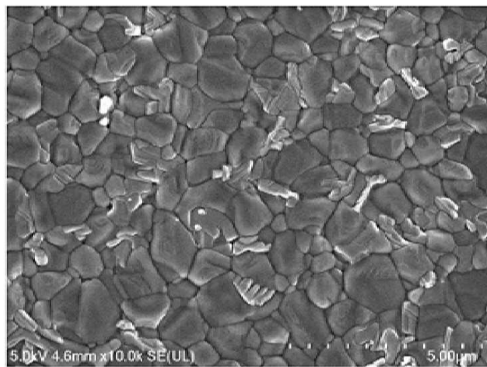


도면3

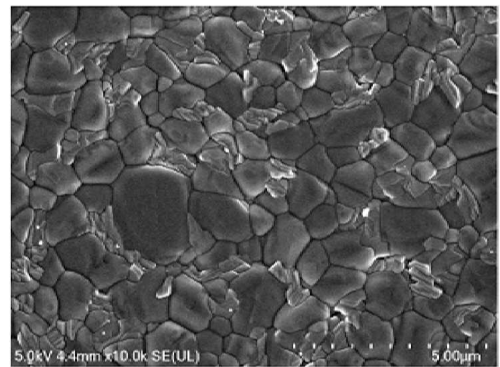


도면4

[Surface scanning electron microscope (SEM) image]

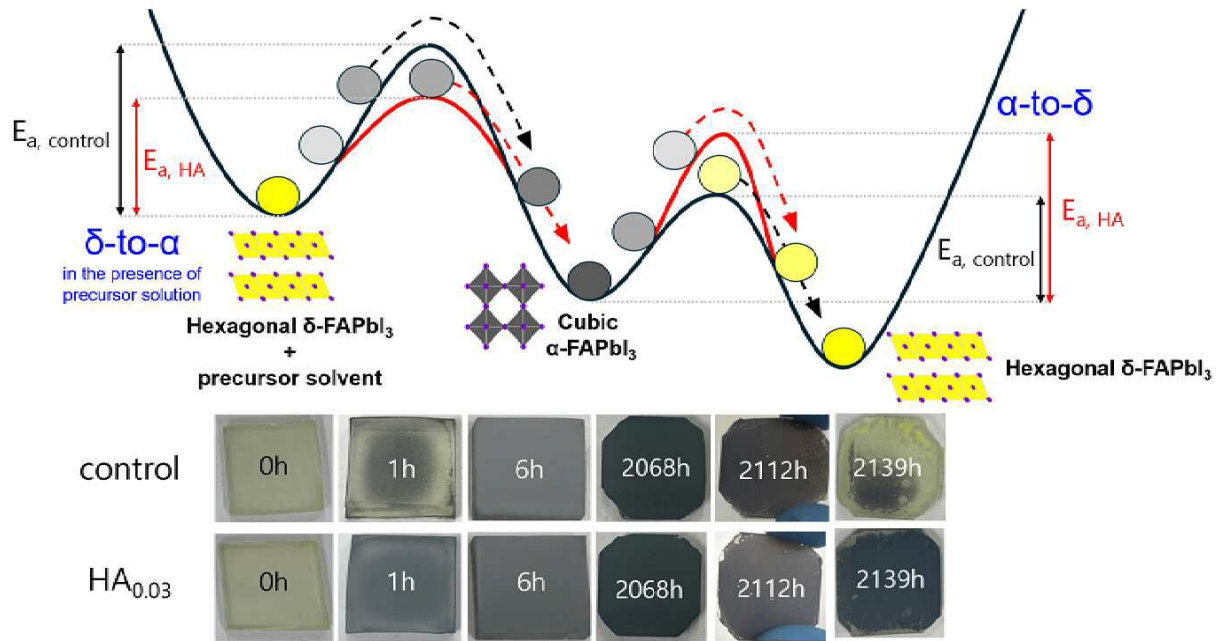


Control (HAHCOO 미포함) perovskite film

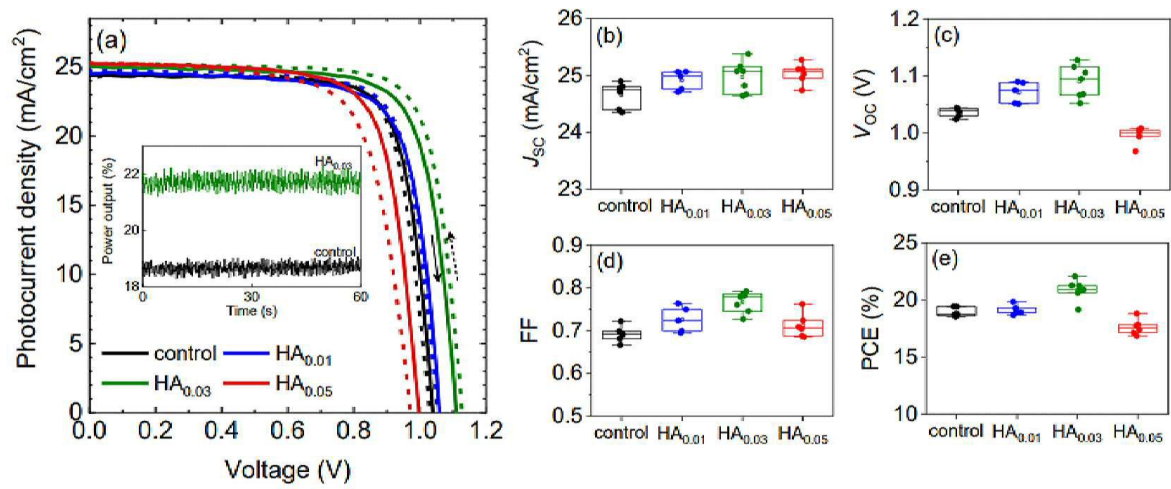


HAHCOO 포함 perovskite film

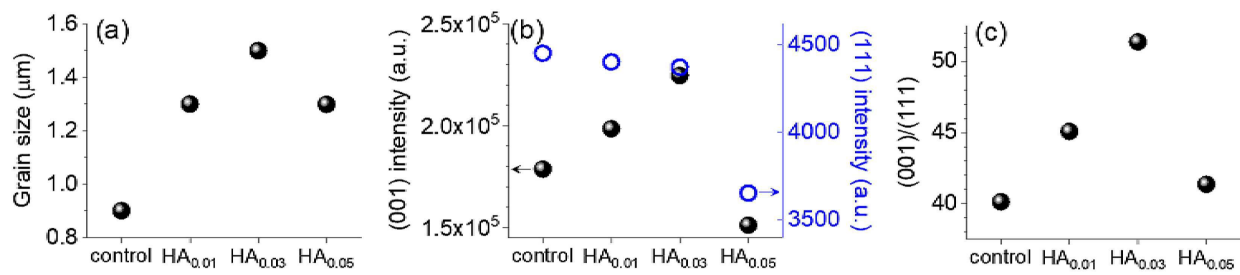
도면5



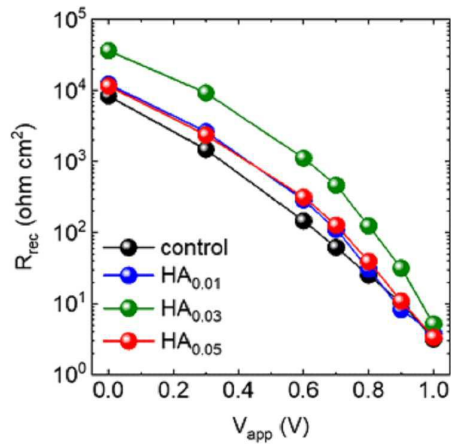
도면6



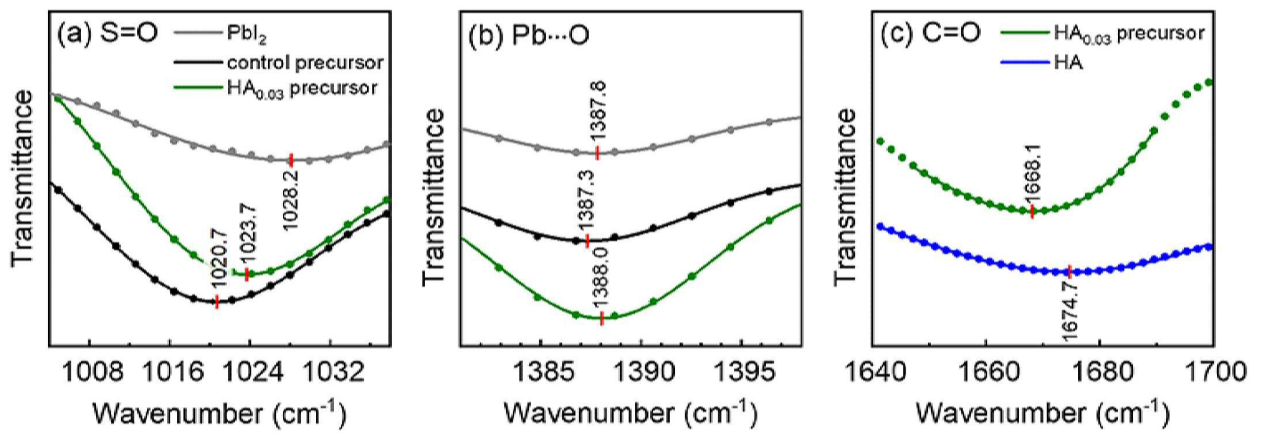
도면7



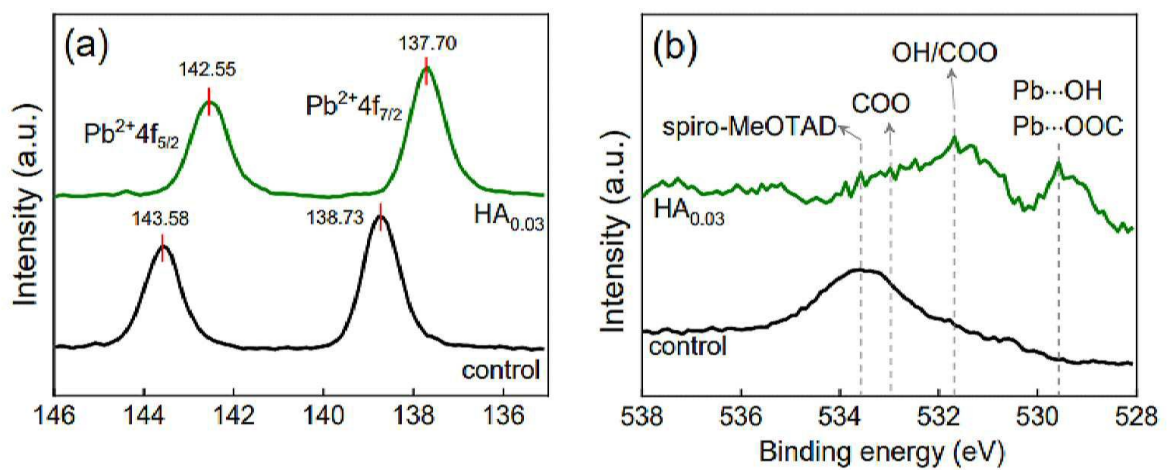
도면8



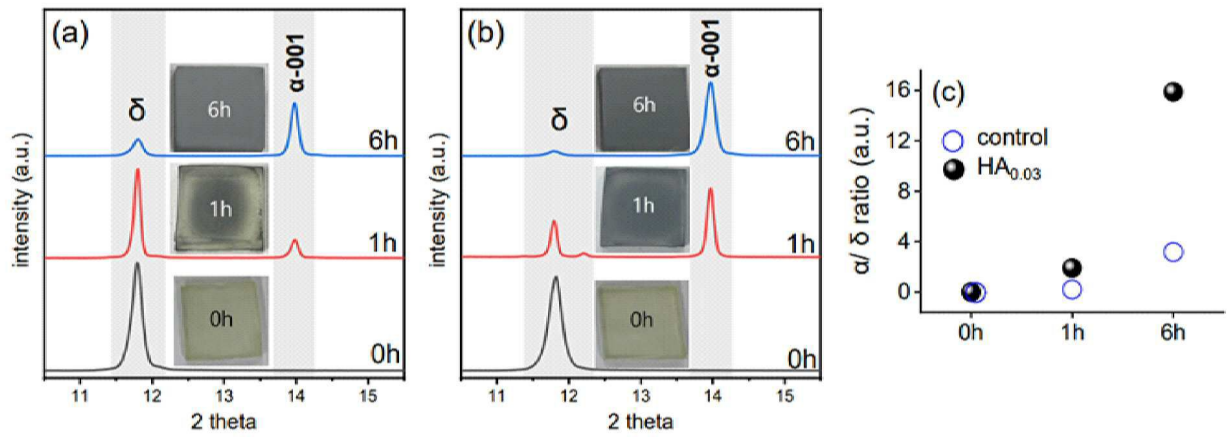
도면9



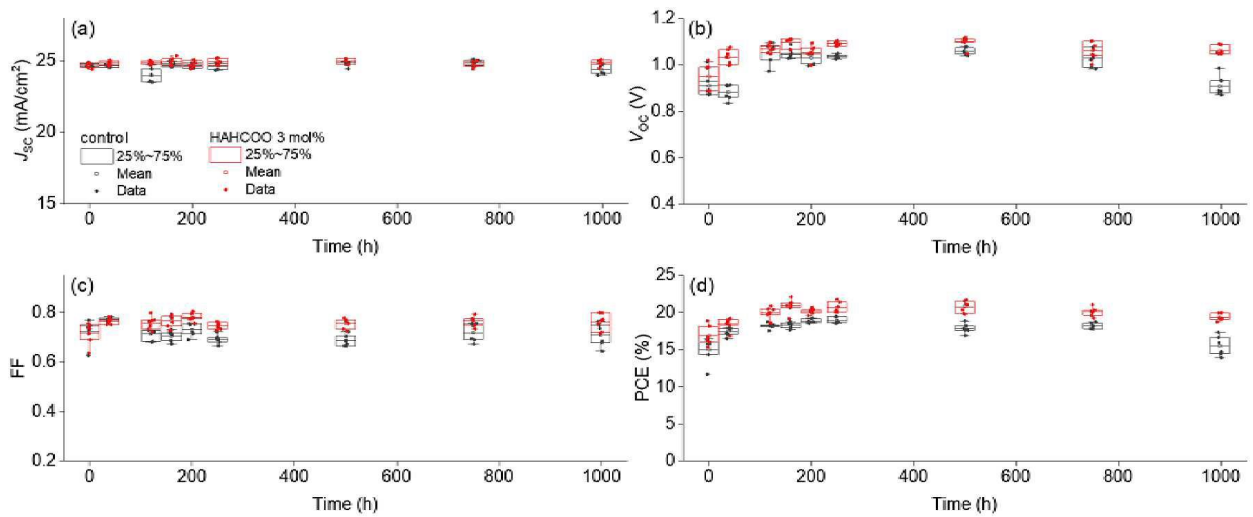
도면10



도면11



도면12



도면13

