

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/136583 A1

2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H10K 30/10 (2023.01)

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 30/40 (2023.01)

H10K 71/60 (2023.01)

H10K 30/82 (2023.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/021421

(22) 국제출원일:

2023 년 12 월 22 일 (22.12.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0181249 2022 년 12 월 22 일 (22.12.2022) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 노준홍 (NOH, Jun Hong); 06544 서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호, Seoul (KR). 염경문 (YEOM, Kyung Mun); 14511 경기도 부천시 도약로 106, 126동 1101호, Gyeonggi-do (KR). 이유민 (LEE,

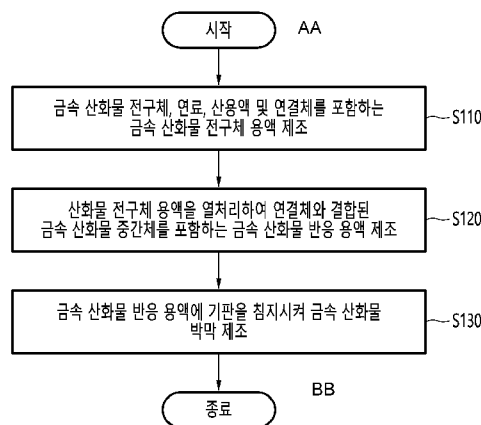
Yu Min); 04974 서울특별시 광진구 아차산로 540, 1504호, Seoul (KR). 유창혁 (YOU, Chang Hyuk); 02578 서울특별시 동대문구 무학로45길 32, 402호, Seoul (KR). 김수현 (KIM, Su Hyun); 01409 서울특별시 도봉구 도봉로136길 111, 현대3차아이파크 301동 1601호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05854 서울특별시 송파구 송파대로 201 B동 1416호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METAL OXIDE THIN FILM, METAL OXIDE THIN FILM MANUFACTURED THEREBY, METHOD FOR MANUFACTURING PEROVSKITE PHOTOELECTRIC DEVICE COMPRISING SAME, PEROVSKITE PHOTOELECTRIC DEVICE, AND PEROVSKITE FLEXIBLE PHOTOELECTRIC DEVICE

(54) 발명의 명칭: 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자, 페로브스카이트 유연 광전소자



S110 ... Prepare metal oxide precursor solution comprising metal oxide precursor, fuel, acid solution, and linker

S120 ... Subject oxide precursor solution to heat treatment so as to prepare metal oxide reaction solution comprising metal oxide intermediate bound with linker

S130 ... Manufacture metal oxide thin film by immersing substrate in metal oxide reaction solution

AA ... Start

BB ... End

(57) Abstract: Disclosed are a method for manufacturing a metal oxide thin film, a method for manufacturing a photoelectric device, a perovskite photoelectric device manufactured thereby, and a perovskite flexible photoelectric device. The present invention comprises the steps of: preparing a metal oxide precursor solution comprising a metal oxide precursor, a fuel, an acid solution, and a linker; subjecting the oxide precursor solution to heat treatment so as to prepare a metal oxide reaction solution comprising active metal oxide crystals bound with the linker; and manufacturing a metal oxide thin film by immersing a substrate in the metal oxide reaction solution.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 산화물 박막의 제조방법, 광전소자의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 광전소자, 페로브스카이트 유연 광전소자를 개시한다. 본 발명은 금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계; 및 상기 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 이를 포함하는 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법, 페로브스카이트 광전소자, 페로브스카이트 유연 광전소자 기술분야

- [1] 본 발명은 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법, 페로브스카이트 광전소자, 페로브스카이트 유연 광전소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 광전소자에 적용될 수 있는 내산성이 낮은 기판(예; ITO(Indium Tin Oxide)를 포함하는 기판, 바람직하게는, 유리/ITO 또는 플라스틱/ITO의 구조를 갖는 기판)의 특성을 고려하여 결함 형성을 최소화하면서 고품질의 표면 거칠기가 증가된 금속 산화물 박막을 화학 용액 증착 방법으로 제조할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법, 페로브스카이트 광전소자, 페로브스카이트 유연 광전소자에 관한 것이다.
- [2] 또한, 본 발명은 하기의 (원천)나노소재원천기술개발사업의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.
- [3] 본 특허와 관련된 국가 연구개발과제의 정보는 다음과 같다.
- [4] 과제명 : [IRIS]차세대 반도체 광전소자용 고성능 나노소재 상업화 기술개발
- [5] 교내과제번호 : R2328791
- [6] 과제번호 : RS-2023-00283070
- [7] 연구지원사업명 : (원천)나노소재원천기술개발사업
- [8] 연구개발재원기관 : 한국연구재단
- [9] 총사업기간 : 2023-08-01 ~ 2024-01-31
- [10] 당해연구기간 : 2023-08-01 ~ 2024-01-31
- [11] 과제구분 : 정부과제
- [12] 기여율 : 50 %
- [13] 또한, 본 발명은 하기의 (이공)중견후속연구의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.
- [14] 본 특허와 관련된 국가 연구개발과제의 정보는 다음과 같다.
- [15] 과제명 : 할로젠화물 태양전지의 초고효율화를 위한 광자 리사이클링 핵심 소자 기술 연구
- [16] 교내과제번호 : R2309501
- [17] 과제번호 : RS-2023-00208467
- [18] 연구지원사업명 : (이공)중견후속연구
- [19] 연구개발재원기관 : 한국연구재단
- [20] 총사업기간 : 2023-03-01 ~ 2024-02-29

- [21] 당해연구기간 : 2023-03-01 ~ 2024-02-29
- [22] 과제구분 : 정부과제
- [23] 기여율 : 30 %
- [24] 또한, 본 발명은 하기의 에너지인력양성사업의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.
- [25] 본 특허와 관련된 국가 연구개발과제의 정보는 다음과 같다.
- [26] 과제명 : 유무기복합형 태양전지 에너지혁신연구센터
- [27] 교내과제번호 : R2118743
- [28] 과제번호 : G032603323
- [29] 연구지원사업명 : 에너지인력양성사업
- [30] 연구개발재원기관 : 한국에너지기술평가원
- [31] 총사업기간 : 2022-07-01 ~ 2024-12-31
- [32] 당해연구기간 : 2023-01-01 ~ 2023-12-31
- [33] 과제구분 : 정부과제
- [34] 기여율 : 20 %
- [35]

배경기술

- [36] 화학 용액 증착법은 금속 산화물을 형성할 수 있는 전구체 용액에 박막을 증착하고자 하는 기판을 담지한 상태에서, 기판에 증착될 수 있는 금속 산화물 뉴클레이션 형성을 위한 외부 반응(ex. 가열 등)을 가하고 이를 통해 기판에 금속산화물 박막 형성이 곧바로 이뤄지게 하는 기술이다.
- [37] 화학 용액 증착법은 뉴클레이션 형성과 박막 형성이 동시에 이뤄지기 때문에 넓은 면적에 균일하게 박막화가 가능한 것으로 알려져 있는 기술이며, 다양한 종류의 금속산화물 박막 증착에 응용할 수 있는 기술이다.
- [38] 일반적으로 화학 용액 증착법의 경우, 금속 산화물 전구체가 결함(ex. 특성이 떨어지는 금속산화물 이차상 등)형성 없이 뉴클레이션을 이루고 치밀한 박막 형성이 되도록 전구체 용액의 농도, 온도, 증착을 위한 반응시간, 용액의 pH 등을 조절하게 된다.
- [39] 그러나, 이때 금속 산화물 박막을 형성하고자 하는 기판과 박막화하고자 하는 금속 산화물이 갖는 특성이 상이할 경우 고품질 박막 구현이 어렵다는 문제가 있다. 예를 들면, 주석 산화물의 경우 특성이 떨어지는 금속산화물 이차상 형성 없이 고품질의 주석 산화물 결정을 얻기 위해서는 전구체 용액의 pH가 산성으로 유지되어야 하는데, 이러한 산성 환경에 ITO 기판을 담지할 경우 내산성이 떨어지는 ITO에 결함이 생기는 문제가 있다.
- [40] 즉, 이는 증착하고자 하는 금속산화물에 적합한 전구체 용액을 설계함에 있어 금속 산화물 박막을 적용하고자 하는 기판의 특성도 고려하여 전구체 용액을 설

계하고 이를 기반으로 한 화학 용액 증착 기술을 도입하는 것이 필요함을 의미한다.

- [41] 이에, 다양한 광전변환소자에 적용되고 있는 대표적인 기판(FTO(Fluorine doped tin oxide), ITO(Indium Tin Oxide), 실리콘(Silicon) 등)에 적합한 주석 산화물 화학 용액 증착 기술을 개발이 필요하다.
- [42] 예를 들어, ITO는 낮은 내산성 때문에 ITO의 표면에서 저가-저온-용액 공정을 기반으로 주석 산화물 박막을 제작하는 경우, 산성 환경을 갖지 않는 용액 (pH 6 이상)에 분산되어 있는 상용 주석 산화물 나노 입자 용액(입자 크기: 3~5 nm, 제조사: Alfa Aesar)을 이용하여 스핀코팅, 슬롯다이코팅, 바 코팅과 같은 기계적 코팅 방법을 이용하여 금속 산화물 박막을 구현한다.
- [43] 그러나, ITO 상에 기계적 코팅 방법을 통해 주석 산화물 박막을 구현하는 경우 치밀한 박막을 형성하고자 3~5 nm의 작은 나노 입자로 구성된 용액을 사용하기 때문에 박막화 시 거친 표면 형상을 구현할 수 없다는 문제가 있다.
- [44] 또한, 거친 표면 형상을 갖는 주석 산화물 박막은 광전 변환 소자에 사용되는 경우, 광흡수층과의 접촉면적을 넓혀 전하 추출 능력을 향상시킬 수 있기에 표면 형상을 거칠게 제어하는 기술은 중요하다.
- [45] 따라서, 표면 거칠기가 증가된 거친 표면 형상을 구현할 수 있는 새로운 주석 산화물 박막 구현 기술 개발이 요구된다.

[46]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [47] 본 발명의 실시예는 금속 산화물 전구체 용액 내에 빠르게 박막 형성이 가능한 금속 산화물 활성결정을 형성하고 이를 이용해 화학 용액 증착법을 적용하여 내산성이 낮은 기판(예; ITO 기판)에 결합이 형성되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 구현해 결합 형성 없이 균일한 표면 거칠기가 증가된 고품질의 금속 산화물 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.
- [48] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예는 산화물 전구체 용액에 가열 반응을 수행하여 빠른 박막형성이 가능한 금속 산화물 활성결정을 형성하고 이를 이용해 화학 용액 증착법을 진행하여 내산성이 낮은 기판(예; ITO 기판)이 산성 환경을 갖는 전구체 용액에 의해 열화 되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 구현함으로써 금속산화물 박막(예; ITO)에 생길 수 있는 물리적 결함을 최소화 하면서 균일한 표면 거칠기가 증가된 고품질의 금속산화물 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

- [49] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예는, 유리 상에 형성된 인듐-주석 산화물(ITO(Indium Tin Oxide)) 기판뿐만 아니라 플라스틱 상에 형성된 인듐-주석 산화물(ITO(Indium Tin Oxide)) 기판 상부에 고품질의 균일한 금속산화물 박막을 형성할 수 있게 하는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 유연 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 유연 광전소자를 제공하고자 한다.
- [50] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예는, ITO의 낮은 내산성으로 인해 ITO 상에서 저가-저온-용액 공정을 기반으로 금속 산화물 박막을 제작하는 경우, 치밀한 박막을 형성하고자 3~5 nm의 작은 나노 입자로 구성된 산성 환경을 갖지 않는 나노 입자 용액(pH 6 이상)을 사용하여 박막화 시 거친 표면 형상을 구현할 수 없다는 문제를 해결할 수 있는 표면 거칠기가 증가된 거친 표면 형상을 갖는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 유연 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 유연 광전소자를 제공하고자 한다.

[51]

과제 해결 수단

- [52] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계; 및 상기 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [53] 상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계에서, 상기 금속 산화물 전구체 표면에 상기 연결체가 선택적으로 결합되어 상기 금속 산화물 활성결정이 형성될 수 있다.
- [54] 상기 금속 산화물 활성결정은 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체일 수 있다.
- [55] 상기 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 내지 0.1 M일 수 있다.
- [56] 상기 금속 산화물 반응 용액의 pH는 0 내지 5일 수 있다.
- [57] 상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 열처리 시간은 1 시간 내지 12시간일 수 있다.
- [58] 상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 열처리 온도는 50 °C 내지 200°C일 수 있다.
- [59] 상기 금속 산화물 전구체는 금속 할로젠화물을 포함할 수 있다.

- [60] 상기 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함할 수 있다.
- [61] 상기 연료는 아세틸아세톤, $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$, $\text{CH}_3\text{COCHF}\text{COCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NH})\text{CHFC}(\text{=NH})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{=NCH}_3)\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NCH}_3)\text{CHFC}(\text{=NCH}_3)\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NH})\text{CHFC}(\text{=NCH}_3)\text{CH}_3$, $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{COCH}_3$, 우레아, 싸이오우레아, N-메틸우레아, 시트르산, 아스코르브산, 스테아르산, 나이트로메테인, 하이드라진, 카보하이드라자이드, 옥살릴 다이하이드라자이드, 말론산 다이하이드라자이드, 테트라 폼알 트리스 아진, 헥사메틸렌테트라민 및 말론산 무수물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [62] 상기 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [63] 상기 기판은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)을 포함할 수 있다.
- [64] 상기 기판은 유리 기판 및 플라스틱 기판 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [65] 상기 기판은 표면에 제1 전극을 포함할 수 있다.
- [66] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된다.
- [67] 상기 금속 산화물 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 10 nm 내지 20 nm 일 수 있다.
- [68] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극이 형성된 기판 상에 제1 전하 수송층을 형성하는 단계; 상기 제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 전하 수송층은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제조된다.
- [69] 상기 제1 전하 수송층 및 상기 제2 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층 일 수 있다.
- [70] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된다.
- [71] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 유연 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된다.

[72]

발명의 효과

- [73] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 산화물 전구체 용액 내에 빠르게 박막 형성이 가능한 금속 산화물 활성결정을 형성하고 이를 이용해 화학 용액 증착법을 적용하여 내산성이 낮은 기판(예; ITO 기판)에 결함이 형성되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 구현해 결함 형성 없이 균일한 표면 거칠기가 증가된 고품질의 금속

산화물 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

[74] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따르면, 산화물 전구체 용액에 가열 반응을 수행하여 빠른 박막형성이 가능한 금속 산화물 활성결정을 형성하고 이를 이용하여 화학 용액 증착법을 진행하여 내산성이 낮은 기판(예; ITO 기판)이 산성 환경을 갖는 전구체 용액에 의해 열화 되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 구현함으로써 하여 금속산화물 박막(예; ITO)에 생길 수 있는 물리적 결함을 최소화 하면서 균일한 표면 거칠기가 증가된 고품질의 금속산화물 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

[75] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예에 따르면, 유리 상에 형성된 인듐-주석 산화물(ITO(Indium Tin Oxide)) 기판뿐만 아니라 플라스틱 상에 형성된 인듐-주석 산화물(ITO(Indium Tin Oxide)) 기판 상부에 고품질의 균일한 금속산화물 박막을 형성할 수 있게 하는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 유연 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 유연 광전소자를 제공할 수 있다.

[76] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예에 따르면, ITO의 낮은 내산성으로 인해 ITO 상에서 저가-저온-용액 공정을 기반으로 금속 산화물 박막을 제작하는 경우, 치밀한 박막을 형성하고자 3~5 nm의 작은 나노 입자로 구성된 산성 환경을 갖지 않는 나노 입자 용액 (pH 6 이상)을 사용하여 박막화 시 거친 표면 형상을 구현할 수 없다는 문제를 해결할 수 있는 표면 거칠기가 증가된 거친 표면 형상을 갖는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 유연 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 유연 광전소자를 제공할 수 있다.

[77]

도면의 간단한 설명

[78] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[79] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[80] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.

[81] 도 4는 본 발명의 제조예 1과 제조예 2에 따른 금속 산화물 전구체 용액의 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 통한 적외선 스펙트럼(IR Spectrum)을 도시한 그래프이고, 도 5는 본 발명의 제조예 2에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 주사투과전자현미경을 통해 관찰한 이미지이다.

- [82] 도 6은 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 7은 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이며, 도 8은 실시예 2에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.
- [83] 도 9는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자, 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자, 실시예 4에 따른 페로브스카이트 유연 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.
- [84] 도 10 및 도 11은 본 발명의 제조예 1에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용하여 금속 산화물 박막이 형성되는 시간에 따른 금속 산화물 박막을 주사전자현미경을 통해 관찰한 이미지이다.
- [85] 도 12는 본 발명의 제조예 2에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용하여 금속 산화물 박막이 형성되는 시간에 따른 금속 산화물 박막을 주사전자현미경을 통해 관찰한 이미지이다.
- [86] 도 13은 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막의 원자힘현미경을 통해 관찰한 이미지이고, 도 14은 본 발명의 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막을 원자힘현미경을 통해 관찰한 이미지이다.
- [87] 도 15는 비교예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

[88]

발명의 실시를 위한 형태

- [89] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [90] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [91] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [92] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

- [93] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [94] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [95] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [96] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [97] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [98]
- [99] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- [100] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물을 형성할 수 있는 금속 산화물 전구체 용액에 금속 산화물 박막을 증착하고자 하는 기판을 담지한 상태에서 외부 반응을 가하여 기판 표면에 금속 산화물 박막 형성이 곧바로 이뤄지게 하는 것이 가능한 화학 용액 증착법을 이용한 금속 산화물 박막 증착법으로, 화학 용액 증착법을 적용하고자 하는 기판의 특성(기판이 갖고 있는 굴곡, 기판의 소재 특성(산화물 기판, 실리콘 기판 등 소재의 특성) 등을 고려한 금속 산화물 박막(예; 주석 산화물 박막)의 화학 용액 증착법이다.
- [101] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계(S110), 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120) 및 금속 산화물 반

용 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)를 포함한다.

- [102] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 산화물 전구체 용액을 열처리하여 가열함으로써 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 형성하여 내산성이 낮은 기판에 결함이 형성되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 구현해 기판에 결함 형성 없이 고품질의 균일한 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [103] 산화물 전구체 용액을 열처리하여 가열함으로써 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 형성하는 것은, 내산성이 낮은 기판에 결함이 형성되기 전 빠르게 금속 산화물 박막을 증착하는 것을 의미하며, 예를 들어, 내산성이 낮은 기판에 결함이 형성되기 시작하는 시간은 1시간 내지 2시간일 수 있다.
- [104] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 산화물 전구체 용액을 열처리하여 가열함으로써 1시간 내지 2시간 내에 내산성이 낮은 기판 상에 치밀한 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [105] 예를 들어, 주석 산화물을 형성할 수 있는 강한 산성을 띠는 금속 산화물 전구체 용액에 열에너지를 가하여 금속 산화물 전구체 용액에 존재하는 주석 상태를 변화 또는 핵생성을 먼저 유도한 후, 내산성이 낮은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)을 침지시켜 화학 용액 증착법을 진행함으로써, 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 기판 또는 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판(유연기판)이 식각되는 것을 방지하면서 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 상에 균일하고 치밀한 주석 산화물 박막을 증착시킬 수 있다.
- [106] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계(S110)를 포함한다.
- [107] 금속 산화물 전구체는 금속 산화물을 형성하기 위한 전 단계의 화합물을 의미한다.
- [108] 금속 산화물 전구체는 금속의 유기 화합물, 금속의 무기 화합물(예; 금속 할로젠화물), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 금속 산화물 전구체는 Ti, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [109] 바람직하게는, 금속 산화물 전구체는 금속 할로젠화물일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 금속 할로젠화물은 SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 , SnI_2 등과 같은 주석 할로젠화물을 적어도 어느 하나 포함할 수 있고, 더더욱 바람직하게는, 금속 산화물 전구체는 SnCl_2 를 포함할 수 있다.

- [110] 연결체(Linker)는 기판과 금속 산화물 박막 간의 결합력을 증가시키기 위한 것으로, 금속 산화물 전구체와 선택적으로 결합되어 금속 산화물 활성결정을 형성할 수 있다.
- [111] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체를 포함하여 금속 산화물 전구체(또는 금속 산화물 활성결정)와 기판 간의 결합을 높여 기판에 물리적 결합 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있다.
- [112] 보다 상세하게는, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체를 포함하여 금속 산화물 전구체 용액을 제조하고, 연결체는 적용하고자 하는 기판과의 결합력이 높은 작용기와, 금속 산화물 전구체와의 결합력이 높은 작용기를 동시에 갖고 있는 형태일 수 있다.
- [113] 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 연결체는 티오글리콜산(Thioglycolic acid)이 사용될 수 있다.
- [114] 연료는 아세틸아세톤, $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$, $\text{CH}_3\text{COCHFCOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C(=NH)CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C(=NH)CHFC(=NH)CH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C(=NCH}_3\text{)CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C(=NCH}_3\text{)CHFC(=NCH}_3\text{)CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C(=NH)CHFC(=NCH}_3\text{)CH}_3$, $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{COCH}_3$, 우레아, 싸이오우레아, N-메틸우레아, 시트르산, 아스코르브산, 스테아르산, 나이트로메테인, 하이드라진, 카보하이드라자이드, 옥살릴 다이하이드라자이드, 말론산 다이하이드라자이드, 테트라 폼알 트리스 아진, 헥사메틸렌테트라민 및 말론산 무수물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 연료로는 우레아가 사용될 수 있다.
- [115] 연료는 금속 산화물 전구체 용액 내의 pH를 조절하거나 금속 산화물 전구체 간에 생길 수 있는 응집을 억제할 수 있다.
- [116] 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 산용액은 염산이 사용될 수 있다.
- [117] 산용액은 금속 산화물 전구체 용액 내의 pH를 조절하거나 금속 산화물 전구체의 용해도를 높일 수 있다.
- [118] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)를 포함한다.
- [119] 화학 용액 증착법은 뉴클레이션 형성과 박막 형성이 동시에 이뤄지기 때문에 넓은 면적에 균일하게 박막화가 가능한 것으로 알려져 있는 기술이며, 다양한 종류의 금속산화물 박막 증착에 응용할 수 있는 기술이다. 그러나 이때 금속 산화물 박막을 형성하고자 하는 기판과 박막화하고자 하는 금속 산화물이 갖는 특성이 상이할 경우 고품질 박막 구현이 어렵다는 문제가 있다. 예를 들면, 주석 산화물의 경우 특성이 떨어지는 금속산화물 이차상 형성 없이 고품질의 주석 산화물 결정을 얻기 위해서는 전구체 용액의 pH가 산성으로 유지되어야 하는데, 이러한 산성 환경에 내산성이 낮은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 기판을 담

지할 경우, 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)이 내산성이 낮아 기판에 결합이 발생하는 문제가 있다.

- [120] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)를 진행하여 내산성이 낮은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 기판을 사용하더라도, 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)에 결합이 형성되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 구현할 수 있기 때문에, 내산성이 낮은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 기판에 결합 형성 없이 고품질의 균일한 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [121] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법에서 금속 산화물 활성결정의 형성 반응의 과정은 다음의 화학반응을 통해 유도될 수 있다.
- [122] 앞서 정의한 연결체는 금속산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 부착하려는 기판과 결합하는 작용기(결합하기 쉬운 작용기)를 동시에 갖고 있는 물질이다. 이러한 특성을 활용하고자 산화물 전구체 용액에 연결체를 첨가한 뒤 열처리를 진행하면, 가열반응을 통해 연결체가 갖고 있는 금속산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 금속 산화물 전구체 속 금속이온이 결합되는 반응을 유도할 수 있다.
- [123] 또한, 열처리를 통한 가열반응은 금속 산화물 전구체 속 금속이온이 금속 산화물 결정으로 변화하는 반응을 유도할 수 있다.
- [124] 따라서, 금속 산화물 활성결정에는 연결체가 결합될 수 있다.
- [125] 앞서 언급한 형성 반응을 통한 금속 산화물 활성결정은 연결체가 갖고 있는 금속산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 금속 산화물 전구체 속 금속이온이 결합된 형태를 갖는다. 그 예시는 다음과 같다.
- [126] 연결체 기능을 할 수 있는 티오글리콜산(Thioglycolic acid)의 티올(thiol)기에서 수소이온이 떨어져 나오면서 형성되는 황(sulfur) 이온과 금속 산화물 전구체에 포함되어 있는 주석(tin) 이온이 반응하여 형성하는 Sn-S 결합이 형성된 형태이다.
- [127] 또한, 금속 산화물 활성결정은 금속산화물 결정으로 변화한 형태일 수 있다.
- [128] 보다 구체적으로, 금속 산화물 전구체 용액을 열처리하여 가열할 경우, 금속 산화물 전구체가 폴리-콘덴싱(poly-condensing)을 하면서 전구체 결정핵등(nuclei)이 커지면서 금속 산화물 결정으로 변화한 금속 산화물 활성결정이 형성될 수 있다.
- [129] 따라서, 금속 산화물 활성결정의 크기는 수 나노미터 내지 수 마이크로미터일 수 있다.
- [130] 따라서, 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)는 기판과 금속 산화물 박막 간의 결합력을 증가시키는 연결체가 결합되어 있으면서 동시에 전

구체 용액의 강산 환경에 의한 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 기판의 손상을 막을 수 있을 정도로 균일하고 치밀한 금속 산화물 결정을 갖는 활성결정을 형성할 수 있다.

- [131] 그 결과 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막 제조 방법은 내산성이 낮은 기판에 결함이 형성되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [132] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막 제조 방법은 내산성이 낮은 기판에 결함이 형성되기 전에 빠르게 금속 산화물 박막을 형성할 수 있으며, 그로 인해, 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 기판(바람직하게는, 유리/ITO 기판 또는 플라스틱/ITO 기판)에도 고품질의 균일한 금속 산화물 박막을 형성할 수 있으므로, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막 제조 방법을 통해 제조된 금속 산화물 박막을 페로브스카이트 유연 광전소자로 응용이 가능하다.
- [133] 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 이상 일수 있고, 바람직하게는, 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002M 내지 0.1M일 수 있다.
- [134] 만약, 금속 산화물 반응 용액의 농도가 0.002 M 미만이면, 결정을 형성하기에 지나치게 적은 농도로써 문제가 생길 수 있다. 그러나 본 농도보다 적다고 하여서 상기 반응이 일어나지 않는 것은 아니며 본 반응을 유도하려는 목적과 구현하고자 하는 금속 산화물 박막의 종류에 따라서는 더 적은 농도에서도 상기 반응을 유도하여 치밀한 고품질의 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.
- [135] 만약, 금속 산화물 반응 용액의 농도가 0.1 M 이상이면, 용액 내에 결정핵이 과량으로 형성됨에 따라 오히려 치밀한 박막을 구현하는 데에 문제가 생길 수 있다. 그러나, 본 농도보다 높다고 하여서 상기 반응이 일어나지 않는 것은 아니며 본 반응을 유도하려는 목적과 구현하고자 하는 금속산화물 박막의 종류에 따라서는 더 높은 농도에서도 상기 반응을 유도하여 치밀한 고품질의 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.
- [136] 금속 산화물 반응 용액의 pH는 0 내지 5일 수 있다. 그러나 상기 pH 이상이라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 높은 pH에서도 상기 반응을 통해 치밀한 고품질의 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.
- [137] 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)의 반응 시간은 1시간 이상 일 수 있고, 바람직하게는, 반응 시간은 1시간 내지 12시간일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 반응 시간은 6시간일 수 있다.
- [138] 다만, 반응 시간이 6시간이하라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 적은 시간에서도 상기 반응을 통해 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 구현할 수 있다.
- [139] 또한, 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)의 반응 시간은 12

시간 이내일 수 있으나, 반응 시간이 12시간 이상이라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 긴 시간에서도 상기 반응을 통해 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 구현할 수 있다.

- [140] 산화물 전구체 용액을 열처리하여 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)의 열처리 온도는 50°C 내지 200°C일 수 있고, 바람직하게는, 열처리 온도는 70°C일 수 있다.
- [141] 만약, 열처리 온도가 전술한 범위를 벗어날 경우, 유연 기판(플라스틱 기판)에 변형이 생기는 문제가 있다.
- [142] 또한, 열처리를 통한 가열에 의해 금속 산화물 활성결정을 생성하기 위해서는 금속산화물이 결정을 이룰 수 있는 온도 범위를 가져야 하기 때문에, 열처리 온도가 200°C를 넘지 않으면서 적합한 결정을 형성하는 것이 중요하다.
- [143] 따라서, 제조하고자 하는 금속 산화물의 종류에 따라 다를 수 있지만 적합한 결정을 형성할 수 있도록 상온 이상의 가열 온도를 통해 열 에너지를 공급하여 유연 기판의 변형을 방지하는 동시에 금속 산화물 활성결정을 생성할 수 있다.
- [144] 그러나 앞서 전술한 온도 범위 밖이라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 높은 온도 또는 보다 낮은 온도에서도 상기 반응을 통해 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제작할 수 있다.
- [145] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)를 포함한다.
- [146] 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)는 상기 제조한 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 통해 박막화되는 것으로, 이때, 금속 산화물 활성결정 표면에 결합된 연결체에 의해 기판과의 결합력 및 금속 산화물 활성결정 간의 결합력이 증가되며 동시에 균일하고 치밀한 금속 산화물 결정을 갖는 활성결정으로 인해 전구체 용액의 강산 환경에 의한 ITO의 손상을 막으면서 기판 전면에 균일도가 확보된 고품질의 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [147] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 활성결정에 의해 금속 산화물 박막의 표면 거칠기가 제어될 수 있다.
- [148] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 활성결정 간의 늘어난 결합력으로 인한 입자 간의 응집을 바탕으로 표면 거칠기가 증가된 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [149] 예를 들어, 금속 산화물 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 10 nm 이상일 수 있고, 바람직하게는, 금속 산화물 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 10 nm 내지 20 nm 일 수 있다.

- [150] 기판은 유리, 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide), 불소 함유 산화주석 (Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 석영(Quartz), Si, Al_2O_3 , SiC, GaAs 및 InP 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [151] 실시예에 따라, 기판은 플라스틱 기판이 사용될 수 있고, 플라스틱 기판은 캡톤 호일, 폴리이미드(Polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 플라스틱 기판은 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [152] 바람직하게는, 기판은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 기판은 유리/인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 및 플라스틱/인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [153] 또한, 기판이 플라스틱 기판을 포함하는 경우, 유연 기판으로 사용될 수 있다.
- [154] 실시예에 따라, 기판은 표면에 제1 전극을 포함할 수 있다.
- [155] 제1 전극은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 제1 전극은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [156] 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)의 반응 시간은 2시간 이상일 수 있고, 바람직하게는, 반응 시간은 2시간 내지 24시간일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 반응 시간은 5시간일 수 있다.
- [157] 다만, 반응 시간이 해당 범위 밖이라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 본 반응을 유도하려는 목적(구현하고자 하는 박막의 두께 조절 등의 목적)에 따라서는 더 적은 시간 또는 더 긴 시간에서도 상기 반응을 유도하여 치밀한 고품질의 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.
- [158] 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)의 반응 온도는 70°C 이상일 수 있으나, 상기 온도 이하라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 낮은 온도에서도 상기 반응을 통해 치밀한 고품질의 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.

- [159] 바람직하게는, 반응 온도는 50°C 내지 200°C일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 반응 온도는 70°C일 수 있다.
- [160] 실시예에 따라, 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)는 기판 상에 형성된 금속 산화물 박막을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 추가적인 열처리 단계를 포함하는 경우, S130 단계 이후의 열처리는 제2 열처리일 수 있다.
- [161] 제2 열처리는 금속산화물 박막에 포함된 불순물을 제거하기 위해 진행될 수 있다.
- [162] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 박막을 열처리 함으로써 결정성 높은 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다. 형성된 금속 산화물 박막을 추가적으로 열처리 하는 것은 단계(S130)에서 금속산화물 박막에 포함되었을 수 있는 불순물을 제거하고 금속산화물의 결정성을 높이기 위한 공정이다.
- [163] 제2 열처리 시간은 1시간 이상일 수 있으나, 상기 시간 이하라고 하여 본 열처리 반응의 효과가 나타나지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속 산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 적은 시간에서도 제2 열처리 반응을 통해 고품질의 금속 산화물 박막을 얻을 수 있다. 바람직하게는, 제2 열처리 시간은 1시간 내지 3시간 일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 제2 열처리 시간은 1시간일 수 있다.
- [164] 제2 열처리 온도는 150°C 이상일 수 있으나, 상기 온도 이하라고 하여 본 열처리 반응의 효과가 나타나지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속 산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 낮은 온도에서도 제2 열처리 반응을 통해 고품질의 금속 산화물 박막을 얻을 수 있다. 바람직하게는, 제2 열처리 온도는 100°C 내지 500°C 일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 제2 열처리 온도는 150°C일 수 있다.
- [165] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막이 제조될 수 있다.
- [166] 금속 산화물 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 10 nm 이상일 수 있고, 바람직하게는, 금속 산화물 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 10 nm 내지 20 nm 일 수 있다.
- [167] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 페로브스카이트 광전소자의 전자 수송층으로 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 전자 수송층 중에서 전자 수송층을 예시로 들었으나, 본 발명의 방법이 전자 수송층에만 국한되는 것은 아니며, 금속 산화물계 정공 수송층으로도 활용될 수 있다.
- [168] 이하에서는 도 2 및 3을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자, 페로브스카이트 유연 광전소자에 대해 설명하기로 한다.
- [169] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

- [170] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계(S210), 제1 전극이 형성된 기판 상에 제1 전하 수송층을 형성하는 단계(S220), 제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층(광활성층과 동일한 의미를 가질 수 있음)을 형성하는 단계(S230), 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계(S240) 및 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S250)를 포함한다.
- [171] 제1 전하 수송층 및 제2 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층의 기능을 할 수 있으며, 이때, 페로브스카이트 광흡수층의 하부에 위치하게 되는 제1 전하 수송층은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제조될 수 있다.
- [172] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법은 제1 전하 수송층 및 제2 전하 수송층이 전자 수송층 또는 정공 수송층일 수 있고, 제1 전하 수송층으로 전자 수송층이 사용되면, 제2 전하 수송층으로는 정공 수송층이 사용될 수 있다. 또한, 제1 전하수송층으로 정공 수송층이 사용되면, 제2 전하 수송층으로는 전자 수송층이 사용될 수 있다.
- [173] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법에서 페로브스카이트 광흡수층 하부에 위치하는 제1 전하 수송층은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 제조될 수 있으며, 본 제1 전하 수송층은 제1 전극을 포함하는 기판 상부 또는 기판 상부에 위치할 수 있다.
- [174] 예를 들어, ITO 기판 상에 금속산화물 박막을 형성할 수 있고, 단순히 기판만 존재하는 Si 상에도 금속 산화물 박막이 형성될 수 있다.
- [175] 만약, 제1 전하 수송층이 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 제조되는 경우, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 제조되지 않는 제2 전하 수송층은 당분야에 사용되는 전자 수송층 또는 정공 수송층이 사용될 수 있다.
- [176] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계(S210) 및 제1 전극이 형성된 기판 상에 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제1 전하 수송층을 형성하는 단계(S220)를 진행한다.
- [177] 제1 전극은 하기와 같은 물질 또는 방법으로 형성될 수 있다.
- [178] 제1 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐 주석산화물(ITO, Indium Tin Oxide), 인듐아연산화물(IZO, Indium Zinc Oxide), 알루미늄아연산화물(AZO, Aluminum Zinc Oxide), 불소 함유 산화주석(FTO, Fluorine Tin Oxide), 탄소나노튜브(CNT, Carbon Nano Tube), 그래핀(graphene) 및 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [179] 제1 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

- [180] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [181] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [182] 제1 전하 수송층은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막이 사용될 수 있다. 제1 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층일 수 있고, 전자 수송층은 페로브스카이트 광흡수층에서 생성된 전자를 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다. 또한 정공 수송층은 페로브스카이트 광흡수층에서 생성된 정공을 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.
- [183] 이 후, 제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계(S230)를 진행한다.
- [184] 페로브스카이트 광흡수층은 제1 전하 수송층 상에 형성되고, 페로브스카이트 광흡수층은 태양광의 광자를 흡수하여 형성된 전자(e)와 정공(h)을 분리시켜 전류를 만들어내는 광전변환층으로의 역할을 수행할 수 있다.
- [185] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 포함되는 페로브스카이트 광흡수층은 하기 화학식 1의 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [186] [화학식 1]
- [187] ABX_3
- [188] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, 상기 M은 2가 금속 양이온이며, 상기 X는 1가 할로젠 음이온이다.)
- [189] 구체적으로, A는 1가의 유기 리간드, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [190] 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [191] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 리간드일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 B 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [192] 반면, 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, B 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기 금속 할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [193] 예를 들어, A가 유기 리간드일 경우 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기($-OH$), 시아노기($-CN$), 할로젠기, 니트로기($-NO$), 메톡시기($-OCH_3$) 또는

이미다졸리움기가 치환된 C_{1-24} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [194] 또는, A가 무기 양이온일 경우 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [195] B는 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} 및 Rf^{2+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [196] X는 F, Cl, Br 및 I 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [197] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스텐-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.
- [198] 단일 구조의 페로브스카이트 화합물은 화학식 1의 페로브스카이트 화합물은 3차원의 단일상을 가지는 것이며, 이중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(B2)_b(X2)_c$ 가 교대로 쌓여서 광흡수층을 형성한 것을 말한다.
- [199] 이때, $(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(B2)_b(X2)_c$ 에서의 A1 및 A2는 동일하거나 서로 다른 1가 양이온이며, B1 및 B2는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온이고, X1 및 X2는 동일하거나 서로 다른 1가 음이온을 의미한다. 여기서, A1, B1, X1은 A2, B2, X2 와 적어도 1 가지 이상이 다를 수 있다.
- [200] 삼중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(B2)_b(X2)_c$ 와 $(A3)_a(B3)_b(X3)_c$ 가 교대로 쌓여서 광흡수층(130)을 형성한 것이며, 이때 A1, A2, A3는 동일하거나 서로 다른 1가 양이온이며, B1, B2, B3는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1, X2, X3는 동일하거나 서로 다른 1가 음이온을 의미한다. 여기서 A1, B1, X1 와 A2, B2, X2 및 A3, B3, X3는 적어도 서로 1 가지 이상이 다를 수 있다.
- [201] 루들스텐-포퍼 구조는 $(A1)_a(B1)_b(X1)_c\{(A2)_a(B2)_b(X2)_c\}_n(A1)_a(B1)_b(X1)_c$ 인 구조이며, 이때 n은 자연수이다.
- [202] 페로브스카이트 광흡수층은 용액코팅 방법을 통해 형성될 수 있고, 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [203] 이 후, 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계(S240)를 진행한다.
- [204] 제2 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층일 수 있고, 전자 수송층은 페로브스카이트 광흡수층에서 생성된 전자를 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다. 또한 정공 수송층은 페로브스카이트 광흡수층에서 생성된 정공을 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.

- [205] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제조된 금속 산화물 박막이 사용되지 않는 제2 전하 수송층의 경우, 당분야에 공지된 전자 수송층 또는 정공 수송층이 사용될 수 있다.
- [206] 전자 수송층은 플러렌 (fullerene, C₆₀), 플러렌 유도체, 페릴렌 (perylene), TPBi(2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)), PBI (polybenzimidazole) 및 PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), NDI (Naphthalene diimide) 및 이들의 유도체, TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnSnO₃, 2,4,6-Tris(3-(pyrimidin-5-yl)phenyl)-1,3,5-triazine, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl)benzene, 6,6'-Bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB), Rb₂CO₃ (Rubidium carbonate), ReO₃ (Rhenium(VI) oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 플러렌 유도체는 PCBM ((6,6)-phenyl-C₆₁-butyric acid-methylester) 또는 PCBCR ((6,6)-phenyl-C₆₁-butyric acid cholesteryl ester)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [207] 전자 수송층은 용액코팅 방법을 통해 형성될 수 있고, 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [208] 정공 수송층은 정공 수송층은 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'-tetakis (N,N-dipmethoxyphenylamine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoO_x, VO_x, NiO_x, CuO_x, 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-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N''-(4-butylphenyl))bis(N,N''-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT

(poly(9,9'-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenyl-amine), 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α -NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.

- [209] 정공 수송층은 용액코팅 방법을 통해 형성될 수 있고, 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [210] 마지막으로, 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S250)를 진행한다.
- [211] 제2 전극은 전기적 특성이 우수한 전도성 물질로 형성될 수 있다. 제2 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO), 알루미늄아연산화물(AZO), 불소 함유 산화주석(FTO), 탄소나노튜브(CNT) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [212] 제2 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [213] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있고, 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [214] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.
- [215] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조되므로, 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [216] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 기판(110) 상에 형성되는 제1 전극(120), 제1 전극 상에 형성되는 제1 전하 수송층(130), 제1 전하 수송층(130) 상에 형성되는 페로브스카이트 광흡수층(140), 페로브스카이트 광흡수층(140) 상에 형성되는 제2 전하 수송층(150) 및 제2 전하 수송층(150) 상에 형성되는 제2 전극(160)을 포함할 수 있다.

- [217] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 제1 전하 수송층은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 제조된 금속 산화물 박막이 사용될 수 있다.
- [218] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전하 수송층(130)이 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막을 포함함으로써, ITO 기판에 결합 형성 없이 고품질의 균일한 전자 수송층 또는 정공 수송층을 형성하여 성능을 극대화 할 수 있다.
- [219] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전하 수송층(130)이 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막을 포함함으로써, 페로브스카이트 유연 광전소자가 구현할 수 있다.
- [220] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 유연 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조되고, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자와 동일한 구성요소를 포함하므로, 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [221]
- [222] 제조예 1: 금속 산화물 전구체 용액
- [223] 0.012 M의 SnCl_2 수용액 400ml에 우레아(urea) 5g, HCl 3~5ml를 용해시킨 뒤, 100 μl 의 티오글리콜 산(Thioglycolic acid)를 용액에 첨가하여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한다.
- [224]
- [225] 제조예 2: 금속 산화물 반응 용액
- [226] 0.012 M의 SnCl_2 수용액 400ml에 우레아(urea), HCl 3~5ml를 용해시킨 뒤, 100 μl 의 티오글리콜 산(Thioglycolic acid)를 용액에 첨가하여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한 다음, 금속 산화물 전구체 용액을 70 °C로 설정된 오븐에 6시간 이상 보관한다. 이를 통해 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조한다.
- [227]
- [228] 제조예 3: $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}\text{-}[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 용액
- [229] 1.4M 농도의 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}\text{-}[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와 PbI_2 를 1::1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 와 PbBr_2 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.
- [230]
- [231] 비교예 1
- [232] 1 in * 1 in 크기의 유리/ITO(Indium Tin Oxide) 기판을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 자외선-오존 클리너(UV ozone cleaner)를 이용하여 세척되어진 유리/ITO기판을 30분 동안 세정(cleaning)해준다. 세정

(cleaning)된 유리/ITO 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 1에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

- [233] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 5시간 이상 70 °C로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO₂ 박막을 형성하였다.

[234]

- [235] 실시예 1: [유리/ITO]/금속 산화물 박막

- [236] 1 in * 1 in 크기의 유리/ITO(Indium Tin Oxide) 기판을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 자외선-오존 클리너(UV ozone clearer)를 이용하여 세척되어진 유리/ITO기판을 30분 동안 세정(cleaning)해준다. 세정(cleaning)된 유리/ITO 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 2에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

- [237] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 5시간 이상 70 °C로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO₂ 박막을 형성하였다.

[238]

- [239] 실시예 2: [플라스틱/ITO]/금속 산화물 박막

- [240] 1 in * 1 in 크기의 PEN(polyethylene naphthalate)/ITO(Indium Tin Oxide) 기판을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 자외선-오존 클리너(UV ozone clearer)를 이용하여 세척되어진 PEN/ITO기판을 30분 동안 세정(cleaning)해준다. 세정(cleaning)된 PEN/ITO 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 2에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

- [241] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 5시간 이상 70 °C로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO₂ 박막을 형성하였다.

[242]

- [243] 비교예 2

- [244] 비교예 1에서 제작한 SnO₂ 박막 상의 회전 중심에 제조예 3에서 제조한 용액을 일괄 도포(주입)하고, 5000rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다.

- [245] 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 할로젠화물 페로브스카이트 막을 형성하였다. 제작한 할로젠화물 페로브스카이트 막의 회전 중심에 90 g/L 농도의 Spiro-

MeOTAD 용액(클로로벤젠에 농도에 맞게 Spiro-MeOTAD를 용해시켜서 제작한다.)을 일괄 도포(주입)하고, 2000 rpm으로 34초간 스핀 코팅을 진행하였다.

[246] 제작한 막에 마스크를 한 뒤 진공증착기(진공도가 5×10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[247]

[248] 실시예 3: 페로브스카이트 태양전지

[249] 실시예 1에서 제작한 SnO_2 박막 상의 회전 중심에 제조예 3에서 제조한 용액을 일괄 도포(주입)하고, 5000rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 기관의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[250] 제작한 할로겐화물 페로브스카이트 막의 회전 중심에 90 g/L 농도의 Spiro-MeOTAD 용액(클로로벤젠에 농도에 맞게 Spiro-MeOTAD를 용해시켜서 제작한다.)을 일괄 도포(주입)하고, 2000 rpm으로 34초간 스핀 코팅을 진행하였다.

[251] 제작한 막에 마스크를 한 뒤 진공증착기(진공도가 5×10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[252]

[253] 실시예 4: 페로브스카이트 유연 태양전지

[254] 실시예 2에서 제작한 SnO_2 박막 상의 회전 중심에 제조예 3에서 제조한 용액을 일괄 도포(주입)하고, 5000rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 기관의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[255] 제작한 할로겐화물 페로브스카이트 막의 회전 중심에 90 g/L 농도의 Spiro-MeOTAD 용액(클로로벤젠에 농도에 맞게 Spiro-MeOTAD를 용해시켜서 제작한다.)을 일괄 도포(주입)하고, 2000 rpm으로 34초간 스핀 코팅을 진행하였다.

[256] 제작한 막에 마스크를 한 뒤 진공증착기(진공도가 5×10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[257]

[258] 비교예 3

[259] 1 in * 1 in 크기의 유리/ITO(Indium Tin Oxide) 기관을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 자외선-오존 클리너(UV ozone clearer)를 이용하여 세척되어진 유리/ITO기관을 30분 동안 세정(cleaning)해준다. 세정(cleaning)된 유리/ITO 기관 위에 상용 수성 SnO_2 나노 입자 용액(Alfa Aesar에서 구입, pH 6 이상, 나노입자 크기 3~5 nm, 주석(iv) 산화물, H_2O 콜로이드 분산액

중 15%)을 사용하여 스핀 코팅을 진행하였다. 상용 수성 SnO₂ 나노 입자 용액을 유리/ITO에 3000rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하고 150°C에서 15분 동안 어닐링 하여 SnO₂ 박막을 형성하였다.

[260]

[261] 비교예 4

[262] 비교예 3에서 제작한 SnO₂ 박막 상의 회전 중심에 제조예 3에서 제조한 용액을 일괄 도포(주입)하고, 5000rpm으로 스핀 코팅을 시작하였다. 스핀 코팅 시간이 25초가 된 시점에 스핀 중인 기관의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 °C의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리 하여 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[263] 제작한 할로겐화물 페로브스카이트 막의 회전 중심에 90 g/L 농도의 Spiro-MeOTAD 용액(클로로벤젠에 농도에 맞게 Spiro-MeOTAD를 용해시켜서 제작한 다.)을 일괄 도포(주입)하고, 2000 rpm으로 34초간 스핀 코팅을 진행하였다.

[264] 제작한 막에 마스킹을 한 뒤 진공증착기(진공도가 5×10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[265]

[266] 도 4는 본 발명의 제조예 1과 제조예 2에 따른 금속 산화물 전구체 용액의 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 통한 적외선 스펙트럼(IR Spectrum)을 도시한 그래프이고, 도 5는 본 발명의 제조예 2에 따른 금속 산화물 반응 용액을 주사투과전자현미경을 통해 관찰한 이미지이다.

[267] 도 4를 참조하면, 열처리에 의한 가열 반응이 있어야만 연결체와 전구체 간의 결합(Sn-S 결합)이 있는 금속 산화물 활성결정이 형성된다는 것을 알 수 있다.

[268] 또한, 도 5를 참조하면, 열처리에 의한 가열반응을 통해 금속 산화물 결정 형태를 갖는 금속 산화물 활성결정이 형성된다는 것을 알 수 있다.

[269]

[270] 도 6은 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 7은 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이며, 도 8은 실시예 2에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.

[271] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 제조예 1에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 유리/ITO 기판 상에 제조된 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막은 유리/ITO 기판에 크랙이 생기는 등 물리적인 결함이 형성되는 것을 알 수 있다.

[272] 반면, 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막은 기판에 결함이 형성되기 전에 빠르게 박막화가 가능한 활성결정을 포함하는 제조예 2에 따른 금속 산화물 반응 용

액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 제조되었기에, 유리/ITO에 물리적인 결함을 형성하지 않으면서 주석 산화물 박막이 형성되는 것을 알 수 있다.

[273] 또한, 실시예 2에 따른 금속 산화물 박막은 기판에 결함이 형성되기 전에 빠르게 박막화가 가능한 활성결정을 포함하는 제조예 2에 따른 금속 산화물 반응 용액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 제조되었기에, PEN/ITO에 물리적인 결함을 형성하지 않으면서 주석 산화물 박막이 형성되는 것을 알 수 있다.

[274] 이는, 빠르게 박막화가 가능한 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 통해 화학 용액 증착법을 하여서 나타난 결과로 볼 수 있다.

[275]

[276] 도 9는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자, 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자, 실시예 4에 따른 페로브스카이트 유연 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

[277] 표 1은 도 9에 따른 결과를 통하여 광전변환효율을 도시한 표이다

[278] 도 9 및 표 1은 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Kethley, model 2420)를 사용하였으며, 표준시험조건인 $1,000 \text{ W/m}^2$ 의 일조 강도 및 25°C 의 항온 조건으로 측정하였다.

[279] [표 1]

[280]

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
비교예2_유리기판 Forward	22.16	1.01	71.12	15.92
비교예2_유리기판 Reverse	21.87	1.04	76.00	17.29
실시예3_유리기판 Forward	23.16	1.14	82.21	21.71
실시예3_유리기판 Reverse	23.13	1.15	82.93	22.06
실시예4_유연기판 Forward	21.48	1.16	77.31	19.27
실시예4_유연기판 Reverse	21.08	1.16	74.92	18.31

[281]

[282] 도 9 및 표 1을 참조하면, 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자보다 높은 광전변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 사용된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막이 유리/ITO에 결함을 만들지 않고 균일한 고품질을 갖기 때문에 나타나는 결과로 볼 수 있다.

[283] 또한, 도 9 및 표 1을 참조하면, 실시예 4에 따른 페로브스카이트 유연 광전소자는 18% 이상의 높은 광전변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 실시예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 사용된 실시예 2에 따른 금속 산화물 박막이

PEN/ITO에 결합을 만들지 않고 균일한 고품질을 갖기 때문에 나타나는 결과로 볼 수 있다.

[284]

[285] 도 10 및 도 11은 본 발명의 제조예 1에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용하여 금속 산화물 박막이 형성되는 시간에 따른 금속 산화물 박막을 주사전자현미경을 통해 관찰한 이미지이다.

[286] 도 10은 0 ~ 1시간이고, 도 11은 0 ~ 2시간이다.

[287] 도 10 및 도 11에 따르면, 본 발명의 제조예 1에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용하여 금속 산화물 박막을 형성하는 경우, 1 ~ 2 시간이 경과하였을 때 손상(crack)이 나타나는 것을 알 수 있다.

[288]

[289] 도 12는 본 발명의 제조예 2에 따른 금속 산화물 반응 용액을 이용하여 금속 산화물 박막이 형성되는 시간에 따른 금속 산화물 박막을 주사전자현미경을 통해 관찰한 이미지이다.

[290] 도 12는 0 ~ 1시간이다.

[291] 도 12를 참조하면, 본 발명의 제조예 2에 따른 금속 산화물 반응 용액을 이용하여 금속 산화물 박막을 형성하는 경우, 1시간 내에 금속 산화물이 하부 면 전체를 덮는 것이 가능하며, 그로 인해 하부에 위치하는 인듐-주석 산화물 층의 손상을 억제할 수 있는 것을 알 수 있다.

[292]

[293] 도 13은 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막의 원자힘현미경을 통해 관찰한 이미지이고, 도 14은 본 발명의 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막을 원자힘현미경을 통해 관찰한 이미지이다.

[294] 도 13 및 도 14를 참조하면, 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막(ITO/SnO₂ 박막)은 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값이 2.0 nm인 SnO₂ 박막이 형성되나, 본 발명의 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막(ITO/SnO₂ 박막)은 RMS 값이 16.7 nm인 SnO₂ 박막이 형성된다는 것을 알 수 있다.

[295]

이는 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 ITO 상에 SnO₂ 박막을 형성하는 경우, 3 nm 내지 5 nm 크기의 나노 입자로 구성된 상용 나노 입자를 사용하는 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막(ITO/SnO₂ 박막) 대비 표면 거칠기에 대한 RMS 값을 10 nm 이상으로 증가시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[296]

[297] 도 15는 비교예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

[298]

도 9, 표 1 및 도 15를 참조하면, 본 발명의 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자는 비교예 4에 따른 페로브스카이트 광전소자보다 높은 광전변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[299] 이는, 본 발명의 실시예 3에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 사용된 본 발명의 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막이 유리/ITO에 결함을 생성하지 않고 균일하게 형성되면서 표면 거칠기가 증가하여 페로브스카이트 광흡수층과의 접촉면적이 증가되어 전하추출 능력이 개선되기 때문이다.

[300]

[301] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계;
상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계; 및
상기 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계에서,
상기 금속 산화물 전구체 표면에 상기 연결체가 선택적으로 결합되어 상기 금속 산화물 활성결정이 형성되는 것을 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 활성결정은 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 활성결정에 의해 상기 금속 산화물 박막의 표면 거칠기가 제어되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 내지 0.1 M인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 반응 용액의 pH는 0 내지 5인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 열처리 시간은 1시간 내지 12시간인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 산화물 전구체 용액을 열처리하여 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 활성결정을 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 열처리 온도는 50°C 내지 200°C인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는 금속 할로겐화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 연료는 아세틸아세톤, $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$, $\text{CH}_3\text{COCHFCOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C(=NH)CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C(=NH)CHFC(=NH)CH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C(=NCH}_3\text{)CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C(=NCH}_3\text{)CHFC(=NCH}_3\text{)CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C(=NH)CHFC(=NCH}_3\text{)CH}_3$, $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{COCH}_3$, 우레아, 싸이오우레아, N-메틸우레아, 시트르산, 아스코르브산, 스테아르산, 나이트로메테인, 하이드라진, 카보하이드라자이드, 옥살릴 다이하이드라자이드, 말론산 다이하이드라자이드, 테트라 폼알 트리스 아진, 헥사메틸렌테트라민 및 말론산 무수물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 기판은 인듐-주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 기판은 유리 기판 및 플라스틱 기판 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 기판은 표면에 제1 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

[청구항 16] 제1항에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막.

[청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 금속 산화물 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS(root mean square) 값은 10 nm 내지 20 nm 인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막.

[청구항 18] 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계;
상기 제1 전극이 형성된 기판 상에 제1 전하 수송층을 형성하는 단계;
상기 제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계;
상기 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계;
및
상기 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 제1 전하 수송층은 제1항에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

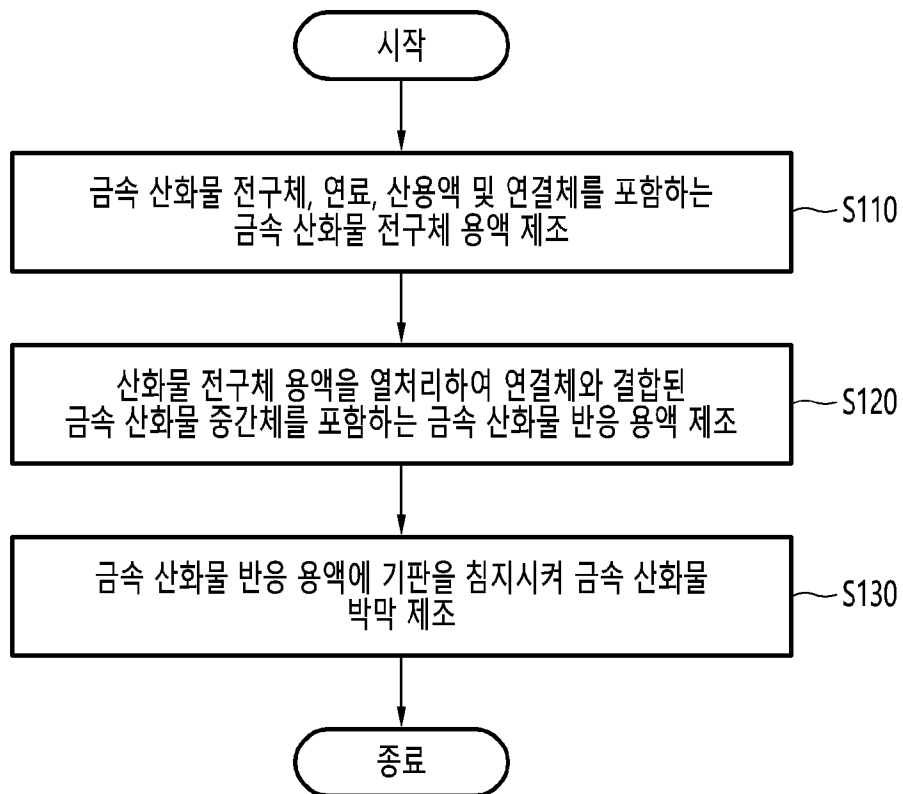
[청구항 19] 제18항에 있어서,

상기 제1 전하 수송층 및 상기 제2 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

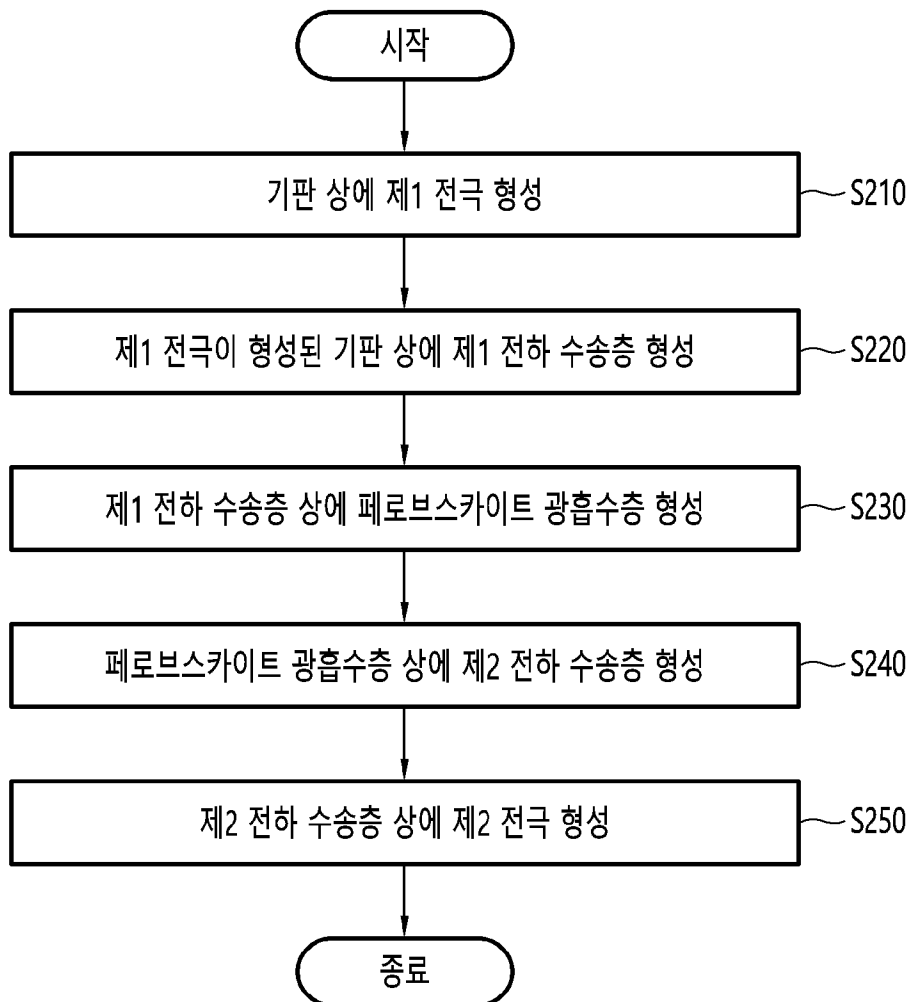
[청구항 20] 제18항에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

[청구항 21] 제18항에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 유연 광전소자.

[도1]



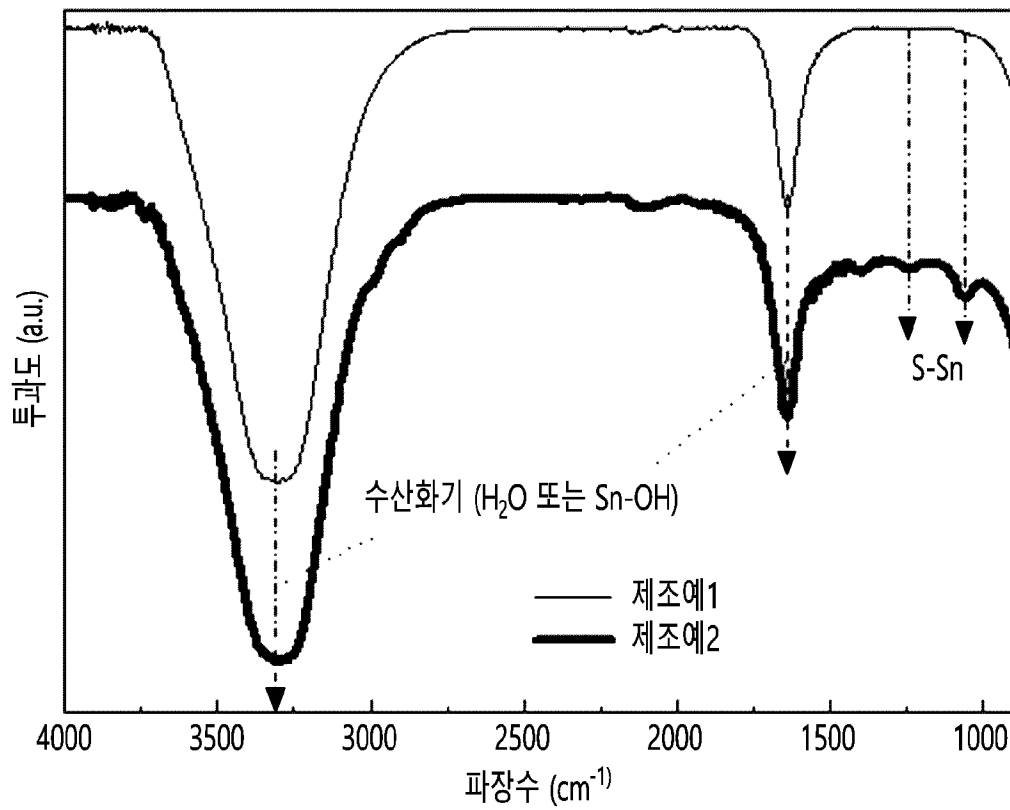
[도2]



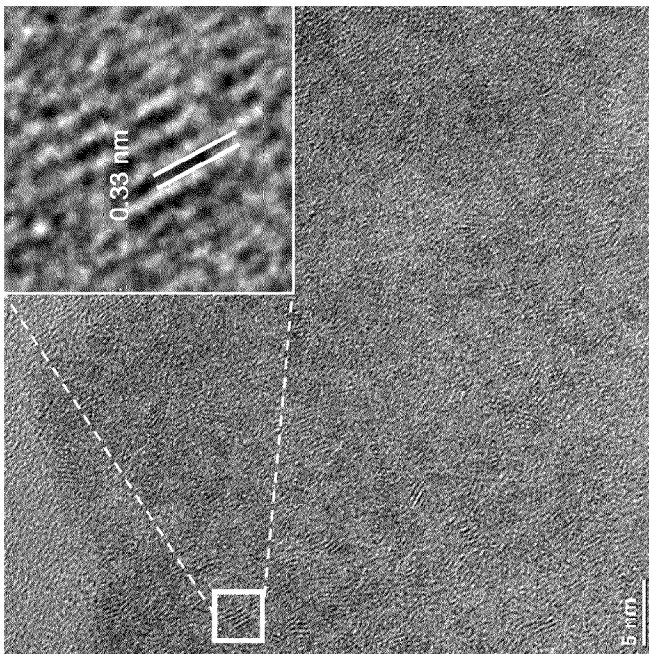
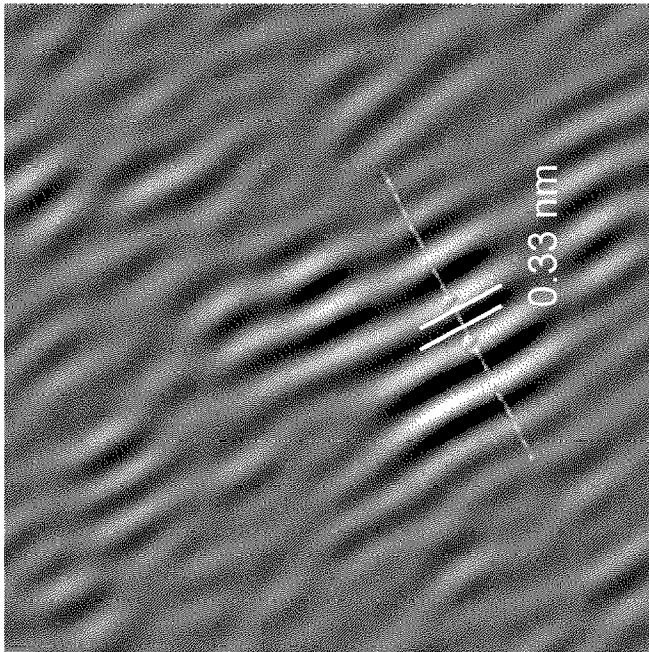
[도3]



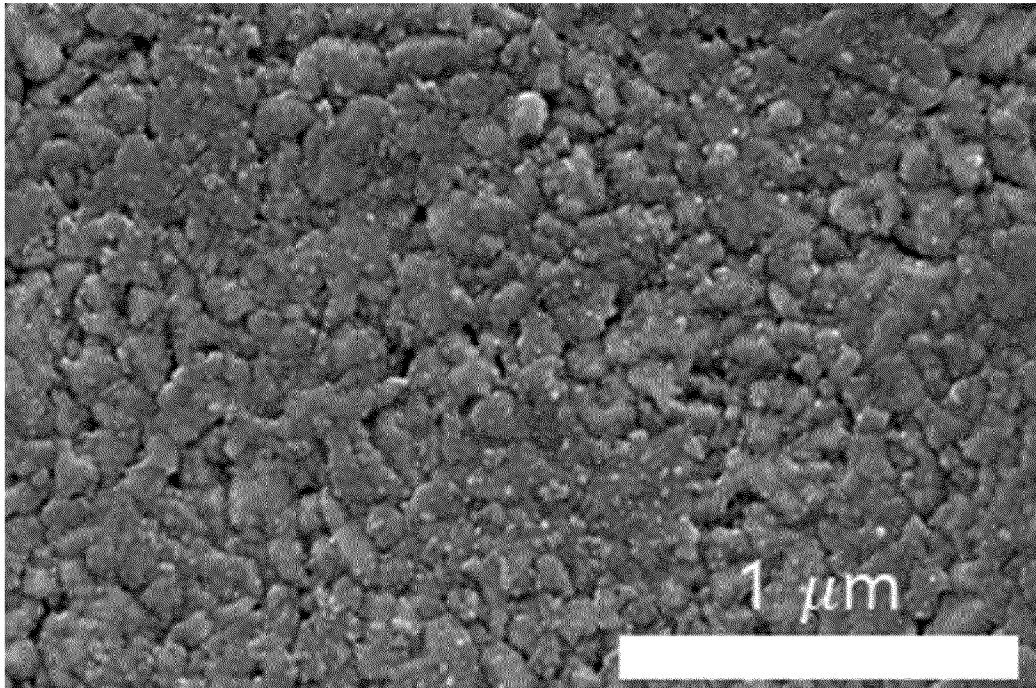
[도4]



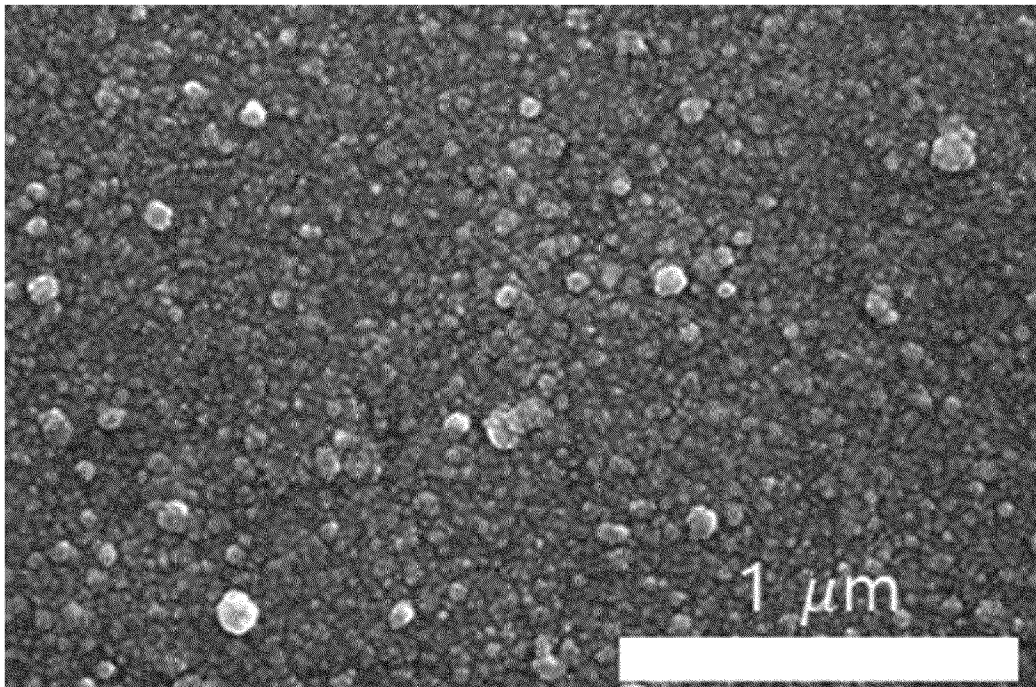
[도5]



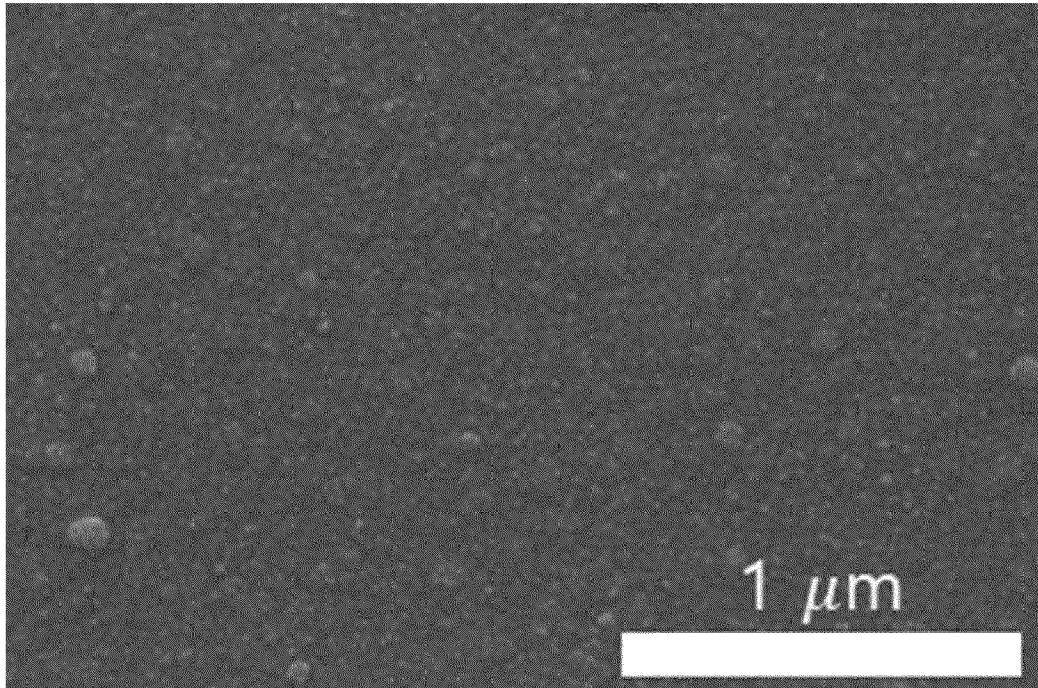
[도6]



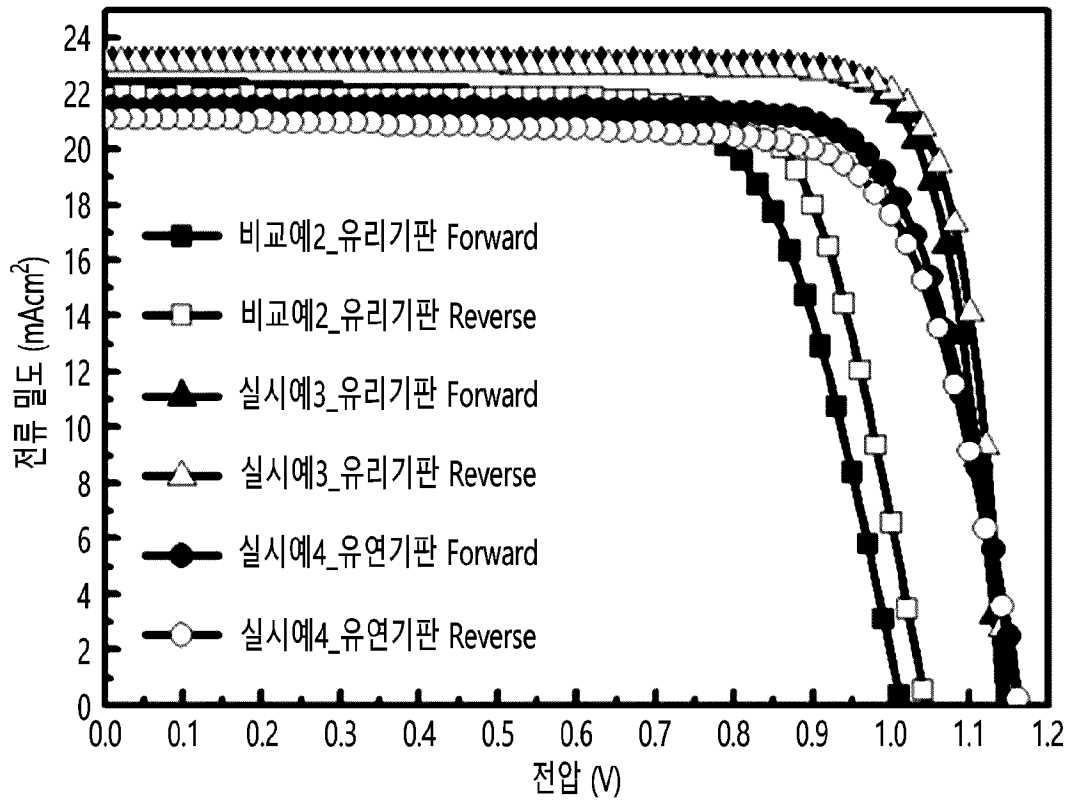
[도7]



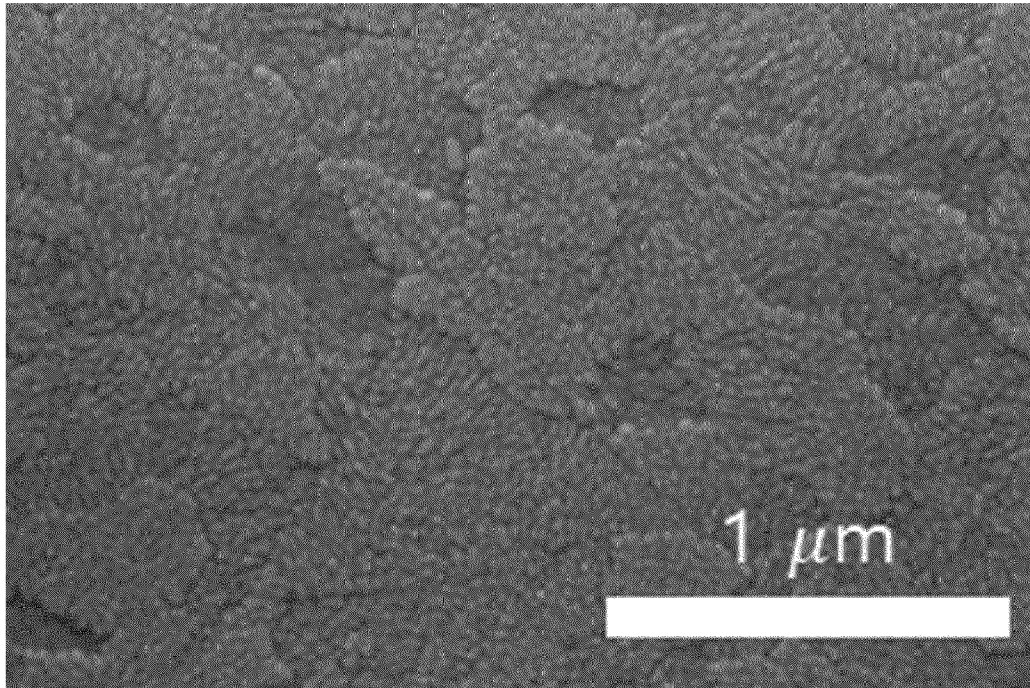
[도8]



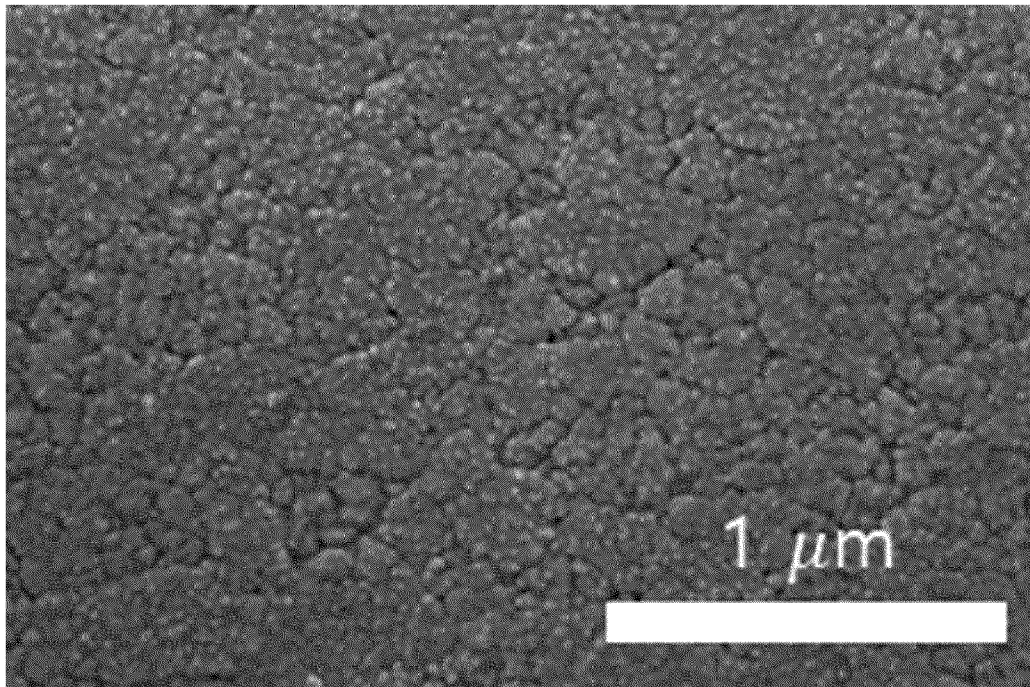
[도9]



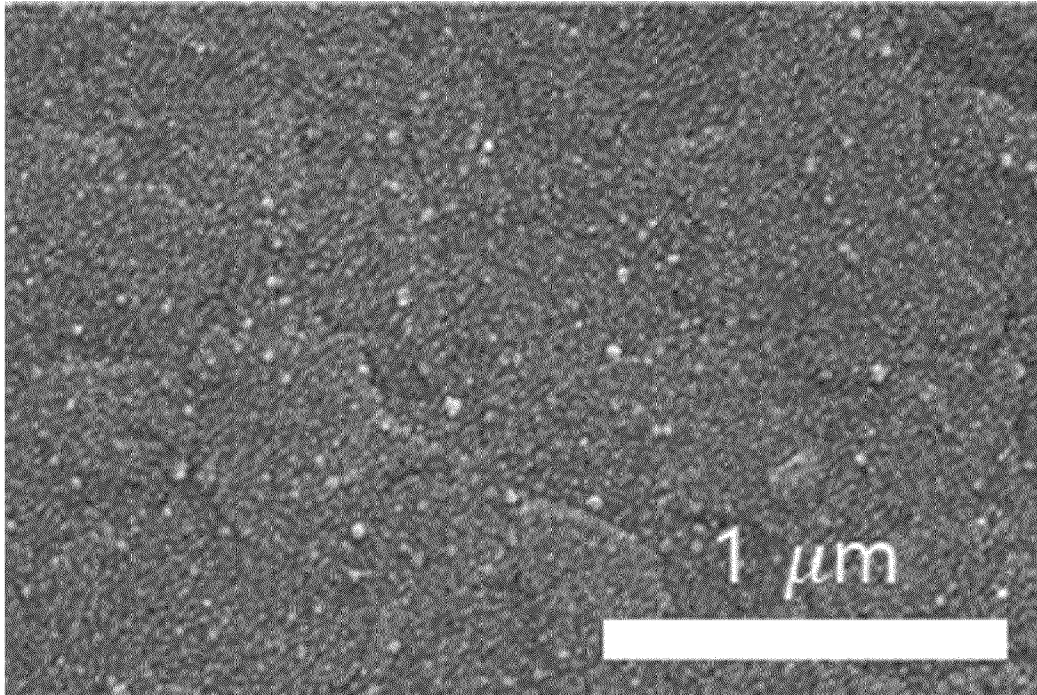
[도10]



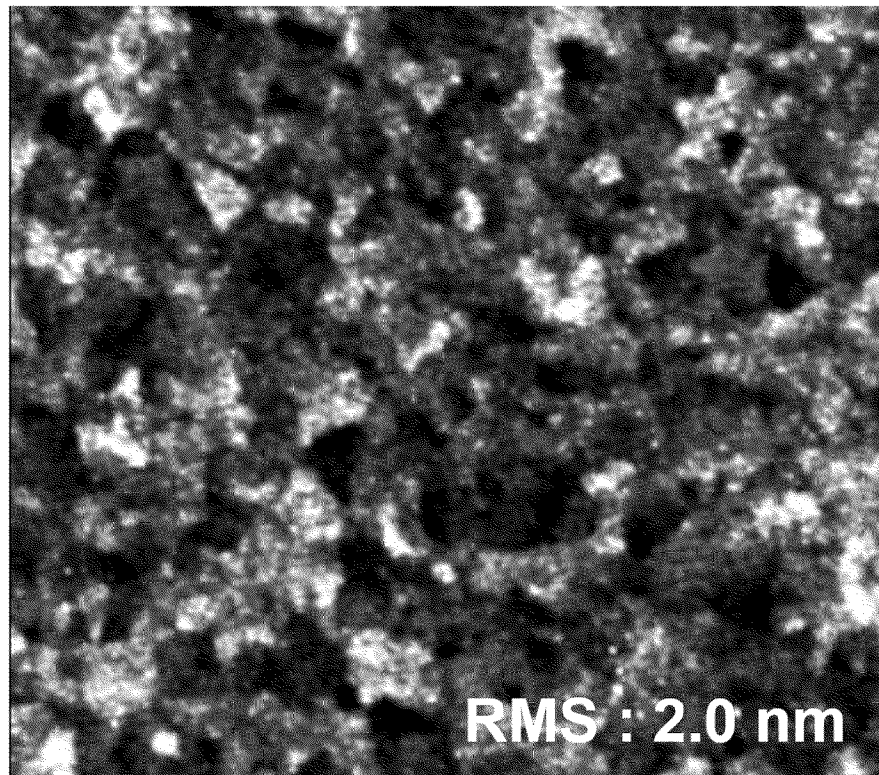
[도11]



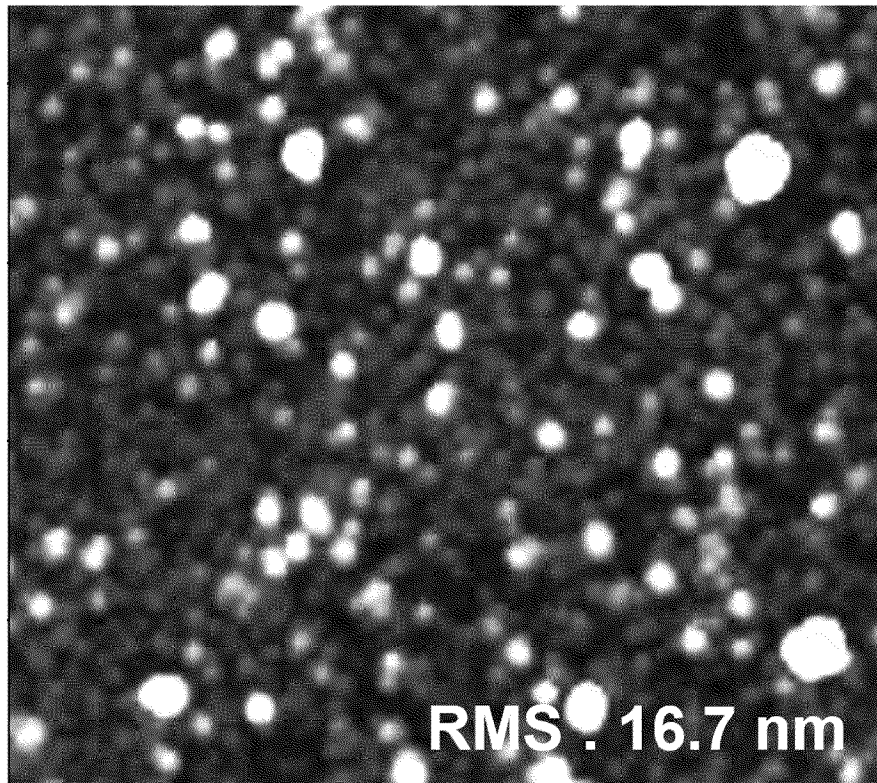
[도12]



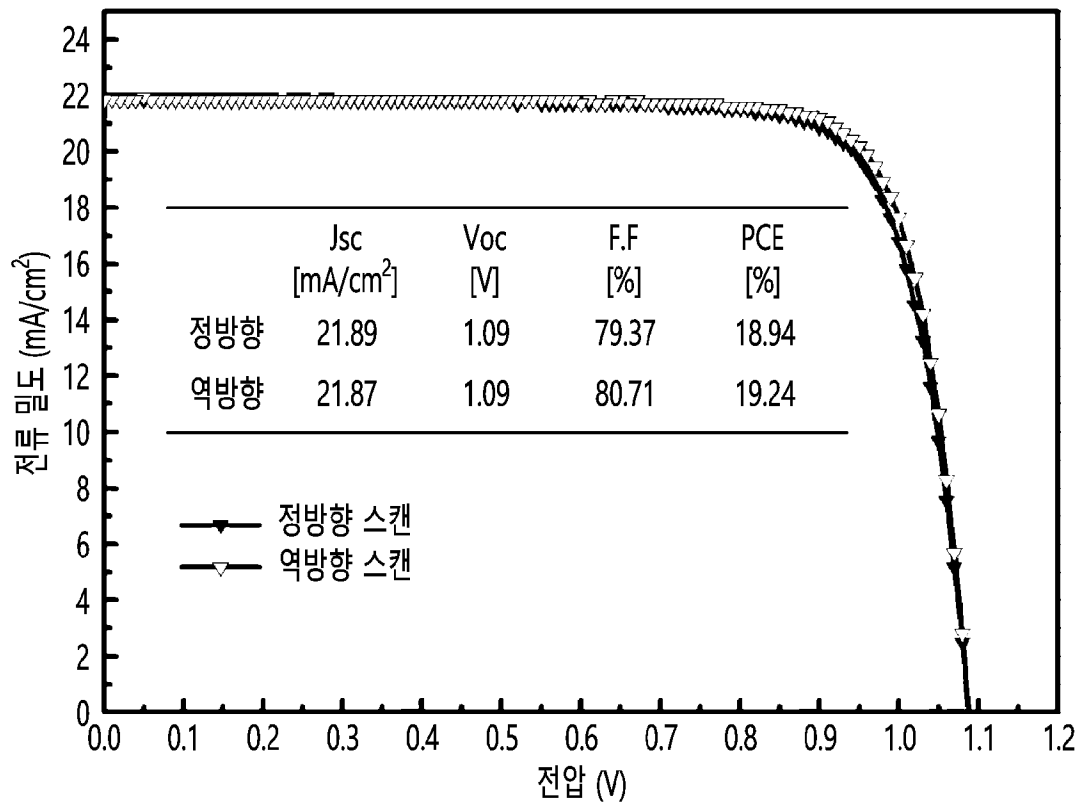
[도13]



[도14]



[도15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/021421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H10K 30/10(2023.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/82(2023.01)i; H10K 71/12(2023.01)i; H10K 71/60(2023.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H10K 30/10(2023.01); C09D 1/00(2006.01); C09D 5/24(2006.01); C23C 18/12(2006.01); H01L 31/042(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 광전소자(photoelectric devices), 금속 산화물 박막(metal oxide thin films), 금속 산화물 전구체(metal oxide precursors), 연료(fuel), 산 용액(acid solution), 열처리(heat), 활성 결정(active crystal), 침지(immersion)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZHAO, Q. et al. Chemical bath deposition of mesoporous SnO ₂ to improve interface adhesion and device operational stability. Chemical Engineering Journal. 2022 [publication date 09 April 2022], vol. 443, article no. 136308, pp. 1-8. See pages 2-3 and 5; and figures 1 and 3.	1-21
Y	BU, T. et al. Universal passivation strategy to slot-die printed SnO ₂ for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module. Nature Communications. 2018, vol. 9, article no. 4609, pp. 1-10. See pages 2 and 8.	1-21
A	WO 2012-103528 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY et al.) 02 August 2012 (2012-08-02) See entire document.	1-21
A	KR 10-1458448 B1 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 10 November 2014 (2014-11-10) See entire document.	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 April 2024

Date of mailing of the international search report

01 April 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/021421

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1212626 B1 (UIF (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION), YONSEI UNIVERSITY) 14 December 2012 (2012-12-14) See entire document.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/021421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2012-103528	A2	02 August 2012	CN	103828018	A	28 May 2014
				CN	103828018	B	12 April 2017
				EP	2668310	A2	04 December 2013
				EP	2668310	B1	02 August 2017
				JP	2014-516453	A	10 July 2014
				JP	5916761	B2	11 May 2016
				KR	10-1840077	B1	26 April 2018
				KR	10-2014-0023277	A	26 February 2014
				US	2013-0196469	A1	01 August 2013
				US	2013-0217180	A1	22 August 2013
				US	2015-0206957	A1	23 July 2015
				US	8940578	B2	27 January 2015
				US	8940579	B2	27 January 2015
				US	9412852	B2	09 August 2016
				WO	2012-103528	A3	23 January 2014
KR	10-1458448	B1	10 November 2014	KR	10-2013-0098232	A	04 September 2013
KR	10-1212626	B1	14 December 2012	KR	10-2011-0101058	A	15 September 2011
				US	10032923	B2	24 July 2018
				US	2015-0137115	A1	21 May 2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H10K 30/10(2023.01)i; H10K 30/40(2023.01)i; H10K 30/82(2023.01)i; H10K 71/12(2023.01)i; H10K 71/60(2023.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H10K 30/10(2023.01); C09D 1/00(2006.01); C09D 5/24(2006.01); C23C 18/12(2006.01); H01L 31/042(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 광전소자(photoelectric devices), 금속 산화물 박막(metal oxide thin films), 금속 산화물 전구체(metal oxide precursors), 연료(fuel), 산 용액(acid solution), 열처리(heat), 활성 결정(acitve crystal), 침지(immersion)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	ZHAO, Q. 등, "Chemical bath deposition of mesoporous SnO2 to improve interface adhesion and device operational stability", Chemical Engineering Journal, 2022 [공개일 2022.04.09], 443권, 아티클넘버 136308, 페이지 1-8 페이지 2-3, 5; 도면 1, 3	1-21
Y	BU, T. 등, "Universal passivation strategy to slot-die printed SnO2 for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module", Nature Communications, 2018, 9권, 아티클넘버 4609, 페이지 1-10 페이지 2, 8	1-21
A	WO 2012-103528 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY 등) 2012.08.02 전체 문헌	1-21
A	KR 10-1458448 B1 (서강대학교산학협력단) 2014.11.10 전체 문헌	1-21
A	KR 10-1212626 B1 (연세대학교 산학협력단) 2012.12.14 전체 문헌	1-21
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년04월01일(01.04.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년04월01일(01.04.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-103528 A2	2012/08/02	CN 103828018 A	2014/05/28
		CN 103828018 B	2017/04/12
		EP 2668310 A2	2013/12/04
		EP 2668310 B1	2017/08/02
		JP 2014-516453 A	2014/07/10
		JP 5916761 B2	2016/05/11
		KR 10-1840077 B1	2018/04/26
		KR 10-2014-0023277 A	2014/02/26
		US 2013-0196469 A1	2013/08/01
		US 2013-0217180 A1	2013/08/22
		US 2015-0206957 A1	2015/07/23
		US 8940578 B2	2015/01/27
		US 8940579 B2	2015/01/27
		US 9412852 B2	2016/08/09
		WO 2012-103528 A3	2014/01/23
KR 10-1458448 B1	2014/11/10	KR 10-2013-0098232 A	2013/09/04
KR 10-1212626 B1	2012/12/14	KR 10-2011-0101058 A	2011/09/15
		US 10032923 B2	2018/07/24
		US 2015-0137115 A1	2015/05/21