



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0125784
(43) 공개일자 2017년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0216 (2014.01) C01G 19/02 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)
H01L 31/0392 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/02167 (2013.01)
C01G 19/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0146692(분할)
(22) 출원일자 2017년11월06일
심사청구일자 2017년11월06일
(62) 원출원 특허 10-2016-0040923
원출원일자 2016년04월04일
심사청구일자 2016년04월04일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
노준홍
대전광역시 유성구 상대남로 26 (상대동, 도안신
도시9블록트리폴시티아파트) 905-501
신성식
서울특별시 은평구 녹번로 7-9 (녹번동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

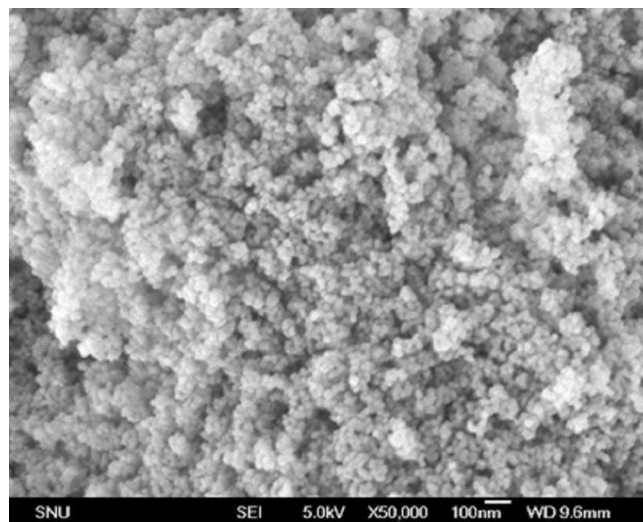
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 BaSnO₃ 박막 및 이의 저온 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계; b) 상기 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 제조하는 단계; c) 상기 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; d) 상기 분산액을 기판 상에 도포하는 단계; 및 e) 상기 기판 상에 도포된 분산액을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 박막을 제조하는 단계;를 포함하는 BaSnO₃ 박막의 저온 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02205 (2013.01)
H01L 21/0242 (2013.01)
H01L 21/324 (2013.01)
H01L 31/0392 (2013.01)
H01L 31/186 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)
Y02E 10/50 (2013.01)

석상일

대전광역시 유성구 가정로 65 (신성동, 대림두레아파트)103-407

(72) 발명자

서장원

서울특별시 성동구 마장로 271, 102동 1401호 (마장동삼성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK1502-B00

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국화학연구원

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 무/유기 이종소재의 다층구조-나노 융합에 의한 신개념 태양전지 원천기술 개발(KRICT 2020 PROJECT)

기 여 율 60/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015056542

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 광에너지 변환 소재/소자 기술 개발

기 여 율 40/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 1차 입자인 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질은 하기 관계식 1을 만족하는 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질.

[관계식 1]

$$T_1 \times 0.8 \leq T_2 \leq T_1$$

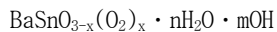
(상기 관계식 1에서, T₁은 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산한 직후의 투과도이며, T₂는 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산한 1시간 후의 투과도이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질은 하기 화학식 1을 만족하는 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질.

[화학식 1]



(x는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수이며, n은 $0 \leq n \leq 4$ 인 실수이며, m은 $0 \leq m \leq 4$ 인 실수이다.)

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 포함하는 결정질 BaSnO₃ 전구체 분산액.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 포함하는 결정질 BaSnO₃ 전구체 페이스트.

청구항 6

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질을 포함하는 결정질 BaSnO₃ 전구체 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 BaSnO₃ 박막 및 이의 저온 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 결정질 산화물 반도체는 높은 전하이동도, 넓은 밴드갭에 의한 높은 가시광 투과도, 높은 안정성 등의 장점으로

박막트랜지스터, 태양전지용 반도체, 투명전도막 등의 응용처에 주요하게 사용된다.

- [0003] 하지만 일반적으로 결정질 산화물을 제조하기 위해서는 높은 열처리 온도가 필요하며, 결정질 산화물을 박막화하기 위해서는 고가의 화학적 또는 물리적 증착 장비를 사용해야하기 때문에 저가 대량생산에 문제점이 있었다.
- [0004] 특히, BaSnO_3 반도체는 높은 전하 이동도를 갖는 안정한 산화물로써 그 응용분야가 다양하지만, 900°C 이상의 매우 높은 결정화 온도에 의해 그 응용에는 한계가 있었다.
- [0005] 일 구체예로, 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0018447호에서는 $\text{SnCl}_4\text{-}5\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{BaCl}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ 및 과산화수소수를 사용하여 비정질의 $\text{BaSn}(\text{O}_2)_2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ 침전물을 합성한 후, 이를 900°C 의 고온에서 열처리함으로써 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 분말을 합성하였다.
- [0006] 그러나, 이와 같이 합성된 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 분말은 용매에 쉽게 분산되지 않고, 쉽게 뭉치는 단점이 있어, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 분말을 단순히 용매에 분산시킨 분산액으로는 BaSnO_3 박막의 제조가 어려웠으며, 제조한다하더라도 BaSnO_3 분말의 뭉침 현상으로 인하여 핀홀과 같은 결함(defect)이 쉽게 발생하며 치밀하고 평탄한 막의 형성이 어렵기 때문에 광전기적 소자의 반도체 막으로 사용하기 어려웠고, 특히 이를 적용한 태양전지의 경우 변환효율이 아주 낮은 문제점이 있었다.
- [0007] 이러한 이유로, 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0018447호에서는 합성된 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 분말을 용매에 분산시키는 간단한 방법을 사용하지 못 하고, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 분말과 유기물을 혼합한 페이스트를 기판 상에 도포하여 수 마이크로미터 이상의 두께의 다공성 BaSnO_3 후막을 형성하였다.
- [0008] 그러나, 이와 같은 방법으로는 유기물을 제거하기 위한 후열처리가 필히 수행되어야하며, 후열처리에 의해서 유기물이 완전히 제거되지 못 하고 불순물이 남음에 따라 태양전지의 변환효율이 저하되는 문제점이 있었다. 또한, 여전히 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 분말의 뭉침 현상이 발생함에 따라 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 BaSnO_3 이 균일한 박막을 제조하지 못 하였으며, 광전에너지의 최대 변환효율이 5.2% 수준에 그치는 문제점이 있었다.
- [0009] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 결정화 온도가 낮은 결정질의 전구체를 먼저 합성한 후, 이를 극성 유기용매에 분산시킨 분산액을 이용하여 BaSnO_3 박막을 제조할 경우, 기존의 900°C 고온 열처리 대비 현저하게 낮은 온도에서 치밀하고 평탄한 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 두께를 갖는 페로브스카이트 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0018447호 (2014.02.13.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 가 매우 균일하게 분산 도포된 BaSnO_3 박막 및 이의 저온 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 a) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계; b) 상기 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하는 단계; c) 상기 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; d) 상기 분산액을 기판 상에 도포하는 단계; 및 e) 상기 기판 상에 도포된 분산액을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막을 제조하는 단계;를 포함하는 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방

법에 관한 것이다.

[0013] 구체적으로 본 발명의 일 예에 따른 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방법은, a) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계; b) 상기 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 40 내지 100°C 로 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하는 단계; c) 상기 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; d) 상기 분산액을 기판 상에 도포하는 단계; 및 e) 상기 기판 상에 도포된 분산액을 150 내지 600°C 에서 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 1차 입자인 결정질 BaSnO_3 전구체 물질; 및 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 포함하는 결정질 BaSnO_3 전구체 분산액, 결정질 BaSnO_3 전구체 페이스트 및 결정질 BaSnO_3 전구체 박막에 관한 것이다.

[0015] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 1차 입자인 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자; 및 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 분산액, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 페이스트, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막에 관한 것이다.

[0016] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 분산액 또는 페이스트로 제조되는 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막을 포함하는 무-유기 하이브리드 할로젠화물 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 A) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계; B) 상기 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하는 단계; 및 C) 상기 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 BaSnO_3 나노입자의 합성 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 BaSnO_3 박막 및 이의 저온 제조 방법은 페로브스카이트 구조로 쉽게 전이될 수 있는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 먼저 제조한 후, 이를 극성 유기용매에 분산시켜 열처리함으로써, 저온 열처리만으로도 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.

[0019] 또한, 극성 유기용매에 대한 분산성이 우수한 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시킨 분산액을 사용함으로써, BaSnO_3 박막 제조 시 BaSnO_3 입자의 뭉침을 방지할 수 있으며, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 가 매우 고르게 분산되어, 평평하고 치밀한 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.

[0020] 또한, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질과 극성 유기용매를 혼합한 분산액을 사용함에 따라, 유기물 등의 불순물을 제거할 필요가 없으며, 박막 내에 불순물이 잔재할 확률이 매우 현저하게 감소함에 따라 전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, BaSnO_3 는 기존의 태양전지 전극으로 주로 사용되던 TiO_2 와 달리 광촉매 효과가 적어 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 BaSnO_3 전구체 물질의 전자 현미경 이미지이며,

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 BaSnO_3 전구체 물질의 X선 회절 패턴이며,

도 3은 과산화수소수의 농도를 달리하여 제조된 BaSnO_3 전구체 물질의 X선 회절 패턴이며,

도 4는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 4에 따라 제조된 분산액의 사진이며,

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 BaSnO_3 박막의 X선 회절 패턴이며,

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 4에 따라 제조된 BaSnO_3 박막의 전자 현미경 이미지이며,

도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 4에 따라 제조된 BaSnO_3 박막의 원자힘현미경(AFM; atomic force microscopy) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 BaSnO_3 박막, 이의 저온 제조 방법과 결정질 BaSnO_3 전구체 물질 및 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자에 대하여 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. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0024] 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.
- [0025] 또한, 본 발명에서 ‘결정질 BaSnO_3 전구체 물질’은 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 형성하기 위한 중간상 물질을 의미하는 것으로, 페로브스카이트 구조 또는 불완전한 페로브스카이트 구조를 가진 것일 수 있다.
- [0026] 일반적으로 매우 높은 결정화 온도가 필요한 결정질 BaSnO_3 을 제조하기 위해서는, 900°C 이상의 고온 열처리 단계를 거쳐야하며, 결정질 BaSnO_3 을 박막화하기 위해서는 고가의 화학적 또는 물리적 증착 장비를 사용해야하기 때문에 저가 대량생산에 문제점이 있었다.
- [0027] 이에, 본 출원인은 저온 열처리를 통해서도 결정질 BaSnO_3 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조하고자 연구를 심화한 결과, 결정화 온도가 낮은 결정질의 중간상으로부터 결정질 BaSnO_3 를 형성할 경우, 기존의 900°C 고온 열처리 대비 현저하게 낮은 온도에서 결정질 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0028] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방법은, a) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계; b) 상기 비정질 침전물(amorphous precipitate)이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질(crystalline BaSnO_3 precursor)을 제조하는 단계; c) 상기 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; d) 상기 분산액을 기판 상에 도포하는 단계; 및 e) 상기 기판 상에 도포된 분산액을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0029] 기존 BaSnO_3 박막 제조의 경우, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 형성하기 위해 900°C 이상의 고온에서 열처리해야 했으나, 본 발명은 페로브스카이트 구조로 쉽게 전이될 수 있는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 먼저 제조한 후, 이를 열처리함으로써, 저온 열처리만으로도 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.
- [0030] 또한, 기존과 같이 900°C 이상의 고온 열처리를 통해 제조된 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 입자를 사용하여 분산액을 제조하는 경우, BaSnO_3 입자가 분산액 내에 고르게 분산되지 않고, BaSnO_3 입자의 뭉침(aggregation) 현상이 발생할 수 있다. 이에 따라, 이 분산액을 사용하여 BaSnO_3 박막을 제조할 시 결함이 쉽게 발생할 수 있으며, 전지의 효율이 저하되는 단점이 있었다.
- [0031] 반면, 본 발명은 극성 유기용매에 대한 분산성이 우수한 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시킨

분산액을 사용함으로써, BaSnO_3 박막 제조 시 BaSnO_3 입자의 뭉침을 방지할 수 있으며, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 가 매우 고르게 분산되어, 평평하고 치밀한 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.

[0032] 아울러, 기존 BaSnO_3 박막 제조의 경우, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 입자와 유기물을 혼합한 페이스트를 사용하여 박막을 제조함에 따라, 유기물을 제거하기 위한 추가적인 열처리 공정이 필요했으며, 열처리 후 박막 내에 완전히 제거되지 못한 유기물 또는 그 불순물이 잔재하여 전지 효율을 더욱 저하시키는 단점이 있었다. 그러나, 본 발명은 결정질 BaSnO_3 전구체 물질과 극성 유기용매를 혼합한 분산액을 사용함에 따라, 유기물 등의 불순물을 제거할 필요가 없으며, 박막 내에 불순물이 잔재할 확률이 매우 현저하게 감소함에 따라 전지의 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0033] 또한, BaSnO_3 박막은 기존의 태양전지 전극으로 주로 사용되던 TiO_2 박막과는 달리 광촉매 효과가 적어 페로브스카이트 태양전지의 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0036] 먼저, a) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계를 수행할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 예에 있어, 바륨염 : 주석염은 1 : 0.8 내지 1.2의 몰비로 첨가되는 것이 좋으며, 보다 좋게는 1 : 1의 몰비로 첨가하는 것이 차후 박막 형성 시 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조함에 있어 효과적이다. 이때, 바륨염 및 주석염은 당업계에서 통상적으로 사용되는 무기염 소스라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예로, 바륨염은 BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 이들의 수화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이며; 주석염은 SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 및 이들의 수화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 예에 있어, 과산화수소수는 $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ 중간상의 형성을 억제하고, $\text{BaSnO}_{3-x}(\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{OH}$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수이며, n 은 $0 \leq n \leq 4$ 인 실수, m 은 $0 \leq m \leq 4$ 인 실수이다.)를 만족하는 비정질 침전물이 효과적으로 형성되도록 할 수 있으며, 예열처리 후 결정상의 BaSnO_3 전구체 물질이 제조되도록 할 수 있다. 이때, 결정상의 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하기 위해서는 과산화수소수의 농도를 조절해주는 것이 필요하며, 구체적으로 과산화수소수의 농도는 10 내지 50 부피%인 것이 좋으며, 보다 좋게는 12 내지 35 부피%인 것이 바람직하다. 과산화수소수의 농도가 10 부피% 미만인 경우, 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질이 합성되지 않으며, 이에 따라, 차후 저온 열처리만으로는 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 나노입자의 제조가 어려울 수 있다.

[0039] 또한, 과산화수소수의 농도에 따라 혼합용액에 혼합되는 과산화수소수의 첨가량을 달리하는 것이 좋다. 구체적인 일 예로, 과산화수소수의 농도가 10 내지 50 부피%인 경우, 과산화수소수는 바륨염 0.01몰에 대하여 5 내지 500 mL로 첨가될 수 있으며, 좋게는 바륨염 0.01몰에 대하여 20 내지 300 mL로 첨가될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 예에 있어서, 유기산은 비정질 침전물의 형성 시 1차 입자의 응집을 억제하기 위해 첨가되는 것으로, 후술하는 바와 같이, 본 발명의 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하면 즉각적으로 비정질의 침전물이 형성되는데, 이 비정질의 침전물은 1차 입자가 응집된 응집체로, 유기산을 첨가함으로써 1차 입자의 응집이 억제되어 매우 미세한 크기의 비정질 침전물을 형성할 수 있다. 이와 같은 효과를 극대화하기 위해서는 유기산의 첨가량을 조절하는 것이 바람직하며, 구체적으로 유기산은 바륨염 1몰에 대하여 0.01 내지 10몰로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 0.05 내지 5몰, 더욱 좋게는 0.1 내지 2몰로 첨가되는 것이 나노 사이즈의 비정질 침전물 및 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 합성함에 있어 바람직하다.

[0041] 유기산은 당업계에서 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 시트르산, 아스코르빈산, 포름산, 아세트산, 부탄산, 펜탄산, 말론산, 말레인산, 글리콜산, 숙신산, 글루타르산, 타르타르산, 프로피온산, 글루콘산, 푸마르산, 아디프산, 글루타릭산 및 옥살산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0042] 이상에서 설명한 바와 같이, 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액이 준비되면, 이 혼

합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시킬 수 있다. 알칼리 수용액은 혼합용액의 분위기를 염기성으로 바꾸어 무기염 소스가 비정질 침전물로 침전되도록 하는 것으로, 구체적인 일 예로, 알칼리 수용액은 혼합용액의 pH가 9 내지 11이 되도록 첨가될 수 있다.

[0043] 알칼리 수용액은 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 암모니아수, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액, 수산화마그네슘 수용액 및 탄산수소나트륨 수용액 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0044] 이와 같이, 침전된 침전물은 $\text{BaSnO}_{3-x}(\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{OH}$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수이며, n 은 $0 \leq n \leq 4$ 인 실수, m 은 $0 \leq m \leq 4$ 인 실수이다.)를 만족하는 비정질 입자일 수 있으며, 이를 예열처리하여 순수한 페로브스카이트 결정상 또는 불완전한 페로브스카이트 결정상을 가진 결정질 BaSnO_3 전구체 물질로 결정화할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 침전 단계 후, b) 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하는 단계를 수행할 수 있다. 비정질 침전물을 실온(25℃)에서 숙성하는 경우, 비정질 침전물이 결정화되지 않고 비정형이 유지되는 반면, 예열처리하는 경우, 입자가 결정화되어 결정상을 가진 결정질 BaSnO_3 전구체 물질로 변형될 수 있다.

[0046] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계의 예열처리는 40 내지 100℃로 수행될 수 있다. 상기 범위에서 비정질 침전물이 결정상의 BaSnO_3 전구체 물질로 용이하게 변형되어, 차후 순수한 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있으며, 이를 포함하는 태양전지의 변환효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, b) 단계의 예열처리는 10분 내지 48시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 0.5 시간 내지 24시간 동안 예열처리를 진행하는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 비정질 침전물이 결정상을 가진 결정질 BaSnO_3 전구체 물질로 완전한 변형이 이루어질 수 있다.

[0048] 이와 같은 방법으로 제조된 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 평균 입경은 5 내지 100 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 10 내지 30 nm의 평균 입경을 가지는 것이 차후 태양전지 제조 시 변환효율을 향상시킴에 있어 보다 유리할 수 있다.

[0049] 이때, b) 단계의 예열처리에 의해 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 제조가 완료되면, 통상적인 방법을 통해 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 세척 및 건조 공정을 진행할 수 있음은 물론이다.

[0050] 다음으로, c) 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0051] 앞서 설명한 바와 같이, 900℃ 이상의 고온 열처리를 통해 제조된 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 입자를 사용하여 분산액을 제조하는 경우, BaSnO_3 입자가 분산액 내에 고르게 분산되지 않고, BaSnO_3 입자의 뭉침(aggregation) 현상이 발생할 수 있다. 이에 따라, 이 분산액을 사용하여 BaSnO_3 박막을 제조할 시 결함이 쉽게 발생할 수 있으며, 전지의 효율이 저하되는 단점이 있었다. 반면, 본 발명은 극성 유기용매에 대한 분산성이 우수한 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시킨 분산액을 사용함으로써, BaSnO_3 박막 제조 시 BaSnO_3 입자의 뭉침을 방지할 수 있으며, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 가 매우 고르게 분산되어, 평평하고 치밀한 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예에 있어, 극성 유기용매는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 잘 분산되는 용매라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 양성자성 극성 유기용매(protic polar solvent), 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar solvent) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상세하게, 양성자성 극성 유기용매는 증류수, 정제수 등의 물; 메탄올, 에탄올, 메톡시에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알코올계 용매; 아세트산, 포름산 등의 산(acid) 용매; 니트로메탄 등의 니트로계 용매; 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 비양성자성 극성 유기용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 3-메톡시-3-메틸 부틸 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 디메틸포름아미드, 메틸 피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등의 아민계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르, 디

부틸에테르 등의 에테르계 용매; 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0053] 본 발명의 일 예에 있어, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질과 극성 유기용매 혼합 비율은 도포가 용이하게 되며, 빈 격자점 없이 BaSnO_3 박막이 형성될 수 있는 정도로 조절하는 것이 바람직하다. 구체적인 일 예로, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질 1 g에 대하여, 극성 유기용매 10 내지 200 mL를 혼합할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 제조하고자 하는 박막의 두께 등에 따라 달리 조절할 수 있다.
- [0054] 결정질 BaSnO_3 전구체 물질과 극성 유기용매에 분산된 분산액이 준비되면, d) 분산액을 기판 상에 도포하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0055] 도포 방법은 당업계에서 사용되는 방법이라면 특별히 한정하지 않으며, 구체적인 일 예로, 스크린 프린팅(screen printing); 스핀코팅(Spin coating); 바-코팅(Bar coating); 그라비아-코팅(Gravure coating); 블레이드 코팅(Blade coating); 또는 롤-코팅(Roll coating) 등의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 예에 있어, 기판은 딱딱한(rigid) 기판 또는 유연성(flexible) 기판일 수 있으며, 딱딱한 기판은 유리 기판, 인듐주석 산화물이 코팅된 유리 기판(ITO glass; Indium tin oxide coated glass) 또는 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO glass; F-doped tin oxide coated glass) 등을 포함할 수 있고, 유연성 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN); 폴리이미드(PI); 폴리카보네이트(PC); 폴리프로필렌(PP); 트리아세틸셀룰로오스(TAC); 또는 폴리에테르술폰(PES) 등을 포함할 수 있다.
- [0057] 다음으로, e) 기판 상에 도포된 분산액을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0058] 앞서 설명한 바와 같이, 기존 BaSnO_3 박막 제조의 경우, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 형성하기 위해 900℃ 이상의 고온에서 열처리해야 했으나, 본 발명은 페로브스카이트 구조로 쉽게 전이될 수 있는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 먼저 제조한 후, 이를 극성 유기용매에 분산시켜 열처리함으로써, 저온 열처리만으로도 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 예에 있어, e) 단계의 열처리는 100 내지 600℃로 수행될 수 있으며, 보다 좋게는, 400 내지 550℃에서 열처리하는 것이 보다 효과적으로 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있어, 태양전지 제조 시, 매우 우수한 변환 효율을 나타낼 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상기 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방법 중에 제조된 결정질 BaSnO_3 전구체 물질 및 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 제공하며, 이들을 각각 포함하는 분산액, 페이스트, 박막을 제공한다.
- [0062] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 결정질 BaSnO_3 전구체 물질은 5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 1차 입자일 수 있다. 이때, 1차 입자란 BaSnO_3 전구체 단일 입자를 의미하는 것으로, 뭉치지 않은 상태의 입자를 의미한다.
- [0063] 기존 BaSnO_3 나노입자 제조의 경우, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 형성하기 위해 900℃ 이상의 고온에서 열처리해야 했으나, 본 발명은 페로브스카이트 구조로 쉽게 전이될 수 있는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 선 제공함으로써 100 내지 600℃의 저온 열처리만으로도 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 를 제조할 수 있다.
- [0064] 또한, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질은 매우 미세한 크기를 가지며, 서로 뭉치지 않은 1차 입자의 형태를 가짐으로써 분산매에 분산 시 매우 고르게 분산이 가능하며, 이를 이용하여 박막을 제조할 시, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 매우 고르게 균일하게 분산된 결정질 BaSnO_3 전구체 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0065] 본 발명의 일 예에 있어, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질은 앞서 언급한 바와 같이, 하기 화학식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0066] [화학식 1]

- [0067] $\text{BaSnO}_{3-x}(\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{OH}$
- [0068] (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수이며, n 은 $0 \leq n \leq 4$ 인 실수이며, m 은 $0 \leq m \leq 4$ 인 실수이다.)
- [0069] 화학식 1을 만족하는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질은 저온 열처리만으로도 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 로 변형이 됨에 따라, 기존과 같은 900°C 이상의 고온 열처리가 필요하지 않다는 장점이 있다.
- [0070] 또한, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 평균 입경은 5 내지 100 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 10 내지 30 nm의 평균 입경을 가지는 것이 차후 BaSnO_3 박막을 포함하는 태양전지 제조 시 변환효율을 향상시킴에 있어 보다 유리할 수 있다.
- [0071] 보다 좋게는, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0072] [관계식 1]
- [0073] $T_1 \times 0.8 \leq T_2 \leq T_1$
- [0074] (상기 관계식 1에서, T_1 은 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산한 직후의 투과도이며, T_2 는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산한 1시간 후의 투과도이다.)
- [0075] 즉, 본 발명의 일 예에 따른 결정질 BaSnO_3 전구체 물질은 매우 작은 평균 입경을 가짐에 따라 극성 유기용매에 분산했을 시 극성 유기용매에 매우 고르게 분산이 가능하며, 또한 시간이 경과한 후에도 침전이 잘 되지 않음에 따라 박막 제조시 평평하고 고른 박막을 제조할 수 있다. 일 예로, 본 발명의 일 예에 따른 T_1 은 극성 유기용매에 분산되는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 첨가량에 따라 달라질 수 있으나, 600 nm 파장에서, 50% 내지 95% 일 수 있다. 본 발명에서의 투과도는 50 ml에 결정질 BaSnO_3 전구체 물질 1g을 혼합한 분산액을 기준으로 측정한 것일 수 있으며, 극성 유기용매 극성 유기용매는 특별히 한정하지 않으나, 에탄올일 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명은 이러한 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 포함하는 결정질 BaSnO_3 전구체 분산액을 제공할 수 있다. 이때, 결정질 BaSnO_3 전구체 분산액은 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매 등에 분산시킨 것일 수 있다.
- [0077] 앞서, 설명한 바와 같이, 900°C 이상의 고온 열처리를 통해 제조된 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 입자를 사용하여 분산액을 제조하는 경우, BaSnO_3 입자가 분산액 내에 고르게 분산되지 않고, BaSnO_3 입자의 뭉침(aggregation) 현상이 발생할 수 있다. 이에 따라, 이 분산액을 사용하여 BaSnO_3 박막을 제조할 시 결함이 쉽게 발생할 수 있으며, 전지의 효율이 저하되는 단점이 있었다.
- [0078] 반면, 본 발명은 극성 유기용매에 대한 분산성이 우수한 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조함으로써, BaSnO_3 박막 제조 시 BaSnO_3 입자의 뭉침을 방지할 수 있으며, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 가 매우 고르게 분산되어, 평평하고 치밀한 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다.
- [0079] 이때, 극성 유기용매는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 잘 분산되는 용매라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 양성자성 극성 유기용매(protic polar solvent), 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar solvent) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상세하게, 양성자성 극성 유기용매는 증류수, 정제수 등의 물; 메탄올, 에탄올, 메톡시에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알코올계 용매; 아세트산, 포름산 등의 산(acid) 용매; 니트로메탄 등의 니트로계 용매; 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 비양성자성 극성 유기용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 3-메톡시-3-메틸 부틸 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 디메틸포름아미드, 메틸 피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등의 아민계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르, 디부틸에테르 등의 에테르계 용매; 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 또한, 본 발명은 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 포함하는 결정질 BaSnO_3 전구체 페이스트를 제공할 수 있다. 이때, 페이스트는 당업계에서 통상적으로 사용되는 유기물을 더 포함하여 제조될 수 있다.
- [0081] 결정질 BaSnO_3 전구체 분산액이 매우 치밀한 구조의 결정질 BaSnO_3 전구체 박막을 제조할 수 있다면, 결정질

BaSnO₃ 전구체 페이스트를 이용하여 박막을 제조할 경우, 다공성을 가진 결정질 BaSnO₃ 전구체 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

- [0083] 아울러, 본 발명은 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질로부터 제조되는 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자에 관한 것이다.
- [0084] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자는 5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 1차 입자일 수 있다. 결정질 BaSnO₃ 전구체 물질과 마찬가지로, 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자 역시 매우 미세한 크기를 가지며, 서로 뭉치지 않은 1차 입자의 형태를 가짐으로써 분산매에 분산 시 매우 고르게 분산이 가능하며, 이를 이용하여 박막을 제조할 시, BaSnO₃ 나노입자가 매우 고르게 균일하게 분산된 BaSnO₃ 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0085] 또한, 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자의 평균 입경은 5 내지 100 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 10 내지 30 nm의 평균 입경을 가지는 것이 차후 BaSnO₃ 박막을 포함하는 태양전지 제조 시 변환효율을 향상시킴에 있어 보다 유리할 수 있다.
- [0086] 보다 좋게는, 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자는 하기 관계식 2를 만족하는 것일 수 있다.
- [0087] [관계식 2]
- [0088] $T_{11} \times 0.8 \leq T_{22} \leq T_{11}$
- [0089] (상기 관계식 1에서, T₁₁은 BaSnO₃ 나노입자를 극성 유기용매에 분산한 직후의 투과도이며, T₂₂는 BaSnO₃ 나노입자를 극성 유기용매에 분산한 1시간 후의 투과도이다.)
- [0090] 즉, 본 발명의 일 예에 따른 결정질 BaSnO₃ 나노입자는 매우 작은 평균 입경을 가짐에 따라 극성 유기용매에 분산했을 시 극성 유기용매에 매우 고르게 분산이 가능하며, 또한 시간이 경과한 후에도 침전이 잘 되지 않음에 따라 박막 제조시 평평하고 고른 박막을 제조할 수 있다. 일 예로, 본 발명의 일 예에 따른 T₁₁은 극성 유기용매에 분산되는 BaSnO₃ 나노입자의 첨가량에 따라 달라질 수 있으나, 600 nm 파장에서, 50% 내지 95% 일 수 있다. 본 발명에서의 투과도는 50 ml에 BaSnO₃ 나노입자를 1g을 혼합한 분산액을 기준으로 측정한 것일 수 있으며, 극성 유기용매 극성 유기용매는 특별히 한정하진 않으나, 에탄올일 수 있다.
- [0091] 또한, 본 발명은 이러한 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자 분산액을 제공할 수 있다. 이때, 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자 분산액은 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자를 극성 유기용매 등에 분산시킨 것일 수 있다.
- [0092] 앞서, 설명한 바와 같이, 900℃ 이상의 고온 열처리를 통해 제조된 페로브스카이트 결정상의 BaSnO₃ 입자를 사용하여 분산액을 제조하는 경우, BaSnO₃ 입자가 분산액 내에 고르게 분산되지 않고, BaSnO₃ 입자의 뭉침(aggregation) 현상이 발생할 수 있다. 이에 따라, 이 분산액을 사용하여 BaSnO₃ 박막을 제조할 시 결함이 쉽게 발생할 수 있으며, 전지의 효율이 저하되는 단점이 있었다.
- [0093] 반면, 본 발명은 극성 유기용매에 대한 분산성이 우수한 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조함으로써, BaSnO₃ 박막 제조 시 BaSnO₃ 나노입자의 뭉침을 방지할 수 있으며, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO₃가 매우 고르게 분산되어, 평평하고 치밀한 BaSnO₃ 박막을 제조할 수 있다.
- [0094] 이때, 극성 유기용매는 페로브스카이트 구조의 BaSnO₃ 나노입자가 잘 분산되는 용매라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 양성자성 극성 유기용매(protic polar solvent), 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar solvent) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상세하게, 양성자성 극성 유기용매는 증류수, 정제수 등의 물; 메탄올, 에탄올, 메톡시에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알코올계 용매; 아세트산, 포름산 등의 산(acid) 용매; 니트로메탄 등의 니트로계 용매; 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아

니다. 비양성자성 극성 유기용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 3-메톡시-3-메틸 부틸 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 디메틸포름아미드, 메틸 피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등의 아민계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르, 디부틸에테르 등의 에테르계 용매; 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 또한, 본 발명은 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 페이스트를 제공할 수 있다. 이때, 페이스트는 당업계에서 통상적으로 사용되는 유기물을 더 포함하여 제조될 수 있다.

[0096] 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 분산액이 매우 치밀한 구조의 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다면, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 페이스트를 이용하여 박막을 제조할 경우, 다공성을 가진 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

[0098] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 5 내지 100 nm의 평균 입경을 가진 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자 분산액 또는 페이스트로 제조되는 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 박막을 포함하는 무-유기 하이브리드 할로겐화물 페로브스카이트 태양전지에 관한 것이다.

[0099] 보다 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 페로브스카이트 태양전지는 1,000 W/m^2 의 일조 강도 및 25℃의 항온 조건에서 변환 효율(η ; energy conversion efficiency)이 18% 이상인 것일 수 있다.

[0100] 앞서 설명한 바와 같이, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막은, 극성 유기용매에 대한 분산성이 우수한 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 극성 유기용매에 분산시킨 분산액을 사용하여 제조됨으로써, BaSnO_3 입자의 뭉침이 현상이 방지되어 매우 균일한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 를 형성할 수 있다. 이에 따라, 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 가 매우 고르게 분산되어, 평평하고 치밀한 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있으며, 이를 포함하여 제조된 페로브스카이트 태양전지는 1,000 W/m^2 의 일조 강도 및 25℃의 항온 조건에서 변환 효율(η ; energy conversion efficiency)이 18% 이상일 수 있다.

[0101] 이때, 페로브스카이트 태양전지 내 BaSnO_3 박막의 두께는 10 내지 300 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 30 내지 150 nm일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 두께를 가짐으로써 태양전지로서의 성능을 극대화 할 수 있다.

[0103] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 A) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계; B) 상기 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하는 단계; 및 C) 상기 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 BaSnO_3 나노입자의 합성 방법에 관한 것이다.

[0104] 이때, BaSnO_3 나노입자의 합성 방법의 A) 단계 및 B) 단계는 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방법의 a) 단계 및 b) 단계와 동일하다.

[0105] 상세하게, 먼저, A) 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시키는 단계를 수행할 수 있다.

[0106] 본 발명의 일 예에 있어, 바륨염 : 주석염은 1 : 0.8 내지 1.2의 몰비로 첨가되는 것이 좋으며, 보다 좋게는 1 : 1의 몰비로 첨가하는 것이 차후 BaSnO_3 나노입자 형성 시 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 나노입자를 제조함에 있어 효과적이다. 이때, 바륨염 및 주석염은 당업계에서 통상적으로 사용되는 무기염 소스라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예로, 바륨염은 BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 이들의 수화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이며; 주석염은 SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 및 이들의 수화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0107] 본 발명의 일 예에 있어, 과산화수소수는 $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ 중간상의 형성을 억제하고, $\text{BaSnO}_{3-x}(\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (x 는 $0 \leq x$

≤ 3 인 실수이며, n 은 $0 \leq n \leq 4$ 인 실수이다.)를 만족하는 비정질 침전물이 효과적으로 형성되도록 할 수 있으며, 예열처리 후 결정상의 BaSnO_3 전구체 물질이 제조되도록 할 수 있다. 이때, 결정상의 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하기 위해서는 과산화수소수의 농도를 조절해주는 것이 필요하며, 구체적으로 과산화수소수의 농도는 10 내지 50 부피%인 것이 좋으며, 보다 좋게는 12 내지 35 부피%인 것이 바람직하다. 과산화수소수의 농도가 10 부피% 미만인 경우, 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질이 합성되지 않으며, 이에 따라, 차후 저온 열처리만으로는 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 나노입자의 제조가 어려울 수 있다.

[0108] 또한, 과산화수소수의 농도에 따라 혼합용액에 혼합되는 과산화수소수의 첨가량을 달리하는 것이 좋다. 구체적인 일 예로, 과산화수소수의 농도가 10 내지 50 중량%인 경우, 과산화수소수는 바륨염 0.01몰에 대하여 5 내지 500 mL로 첨가될 수 있으며, 좋게는 바륨염 0.01몰에 대하여 20 내지 300 mL로 첨가될 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 예에 있어서, 유기산은 비정질 침전물의 형성 시 1차 입자의 응집을 억제하기 위해 첨가되는 것으로, 후술하는 바와 같이, 본 발명의 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하면 즉각적으로 비정질의 침전물이 형성되는데, 이 비정질의 침전물은 1차 입자가 응집된 응집체로, 유기산을 첨가함으로써 1차 입자의 응집이 억제되어 매우 미세한 크기의 비정질 침전물을 형성할 수 있다. 이와 같은 효과를 극대화하기 위해서는 유기산의 첨가량을 조절하는 것이 바람직하며, 구체적으로 유기산은 바륨염 1몰에 대하여 0.01 내지 10몰로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 0.05 내지 5몰, 더욱 좋게는 0.1 내지 2몰로 첨가되는 것이 나노 사이즈의 비정질 침전물 및 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 합성함에 있어 바람직하다.

[0110] 유기산은 당업계에서 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 시트르산, 아스코르빈산, 포름산, 아세트산, 부탄산, 펜탄산, 말론산, 말레인산, 글리콜산, 숙신산, 글루타르산, 타르타르산, 프로피온산, 글루콘산, 푸마르산, 아디프산, 글루타릭산 및 옥살산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0111] 이상에서 설명한 바와 같이, 바륨염, 주석염, 과산화수소수 및 유기산을 포함하는 혼합용액이 준비되면, 이 혼합용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 비정질 침전물을 침전시킬 수 있다. 알칼리 수용액은 혼합용액의 분위기를 염기성으로 바꾸어 무기염 소스가 비정질 침전물로 침전되도록 하는 것으로, 구체적인 일 예로, 알칼리 수용액은 혼합용액의 pH가 9 내지 11이 되도록 첨가될 수 있다.

[0112] 알칼리 수용액은 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 암모니아수, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화칼슘 수용액, 수산화마그네슘 수용액 및 탄산수소나트륨 수용액 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0113] 이와 같이, 침전된 침전물은 $\text{BaSnO}_{3-x}(\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (x 는 $0 \leq x \leq 3$ 인 실수이며, n 은 $0 \leq n \leq 4$ 인 실수이다.)를 만족하는 비정질 입자일 수 있으며, 이를 저온 열처리하여 순수한 페로브스카이트 결정상 또는 불완전한 페로브스카이트 결정상을 가진 결정질 BaSnO_3 전구체 물질로 결정화할 수 있다.

[0114] 구체적으로, 침전 단계 후, B) 비정질 침전물이 포함된 혼합용액을 예열처리하여 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하는 단계를 수행할 수 있다. 비정질 침전물을 실온(25°C)에서 숙성하는 경우, 비정질 침전물이 결정화되지 않고 비정형이 유지되는 반면, 예열처리하는 경우, 입자가 결정화되어 결정상을 가진 결정질 BaSnO_3 전구체 물질로 변형될 수 있다.

[0115] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 있어서, B) 단계의 예열처리는 40 내지 100°C 로 수행될 수 있다. 상기 범위에서 비정질 침전물이 결정상의 BaSnO_3 전구체 물질로 용이하게 변형되어, 차후 순수한 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 함유하는 BaSnO_3 박막을 제조할 수 있으며, 이를 포함하는 태양전지의 변환효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, B) 단계의 예열처리는 10분 내지 48시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 0.5 시간 내지 24시간 동안 예열처리를 진행하는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 비정질 침전물이 결정상을 가진 결정질 BaSnO_3 전구체 물질로 완전한 변형이 이루어질 수 있다.

[0117] 이때, B) 단계의 열처리에 의해 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 제조가 완료되면, 통상적인 방법을 통해 결정질 BaSnO_3 전구체 물질의 세척 및 건조 공정을 진행할 수 있음은 물론이다.

- [0118] 다음으로, C) 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 합성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0119] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 경우, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 나노입자를 제조하기 위해 900°C 이상의 고온에서 열처리해야 했으나, 본 발명은 페로브스카이트 구조로 쉽게 전이될 수 있는 결정질 BaSnO_3 전구체 물질을 먼저 제조한 후 이를 열처리함으로써, 저온 열처리만으로도 순수한 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일 예에 있어, C) 단계의 열처리는 150 내지 600°C 로 수행될 수 있으며, 보다 좋게는, 400 내지 550°C 에서 열처리하는 것이 보다 효과적으로 페로브스카이트 결정상의 BaSnO_3 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0122] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 BaSnO_3 박막의 저온 제조 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0123] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0125] **결정질 BaSnO_3 전구체 물질 및 BaSnO_3 전구체 물질 분산액의 제조**

- [0126] [실시예 1]
- [0127] $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.577 g (0.01 mol)과 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.467 g (0.01 mol)을 30 부피% 과산화수소수 170 mL 에 첨가한 후, 시트르산 1 g (0.005 mol)을 넣어 혼합용액을 제조하였다.
- [0128] 상기 혼합용액의 pH가 10 이 되도록 암모니아수를 투입하여 침전 반응시켜 비정질의 침전물을 형성하고, 50°C 에서 12 시간 동안 숙성하여 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하였다.
- [0129] 이어서, 얻어진 BaSnO_3 전구체 물질을 물과 에탄올로 세척한 후, 1 g 의 BaSnO_3 전구체 물질을 2-메톡시에탄올 50 mL 에 분산하여 분산액을 제조하였다. 그 분산액 사진을 도 4 (왼쪽)에 나타내었으며, 침전물 없이 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0130] [실시예 2 내지 3, 및 비교예 1 내지 2]
- [0131] 과산화수소수의 농도를 하기 표 1에 기재된 것과 같이 달리한 것 외의 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 과산화수소수는 30 부피%의 과산화수소수와 물을 부피비로 혼합하여 희석 사용하였으며, 희석된 과산화수소수의 총 부피는 170 mL 로 동일하게 하였다.

표 1

	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 부피비	H_2O_2 농도 (부피%)
실시예 1	1 : 0	30
실시예 2	0.75 : 0.25	22.5
실시예 3	0.5 : 0.5	15
비교예 1	0.25 : 0.75	7.5
비교예 2	0 : 1	0

- [0134] 실시예 1 내지 3과 비교예 1 및 2를 수행한 결과, 도 3에 도시된 바와 같이, 실시예 1 내지 3은 10 내지 50 부

피%의 농도를 만족하는 과산화수소수를 사용함으로써 효과적으로 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 합성됨을 확인할 수 있었으나, 비교예 1 및 2의 경우, 농도가 10 부피% 미만인 과산화수소수를 사용함에 따라 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 합성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

[0136] **결정질 BaSnO_3 나노입자 및 BaSnO_3 분산액의 제조**

[실시예 4]

[0138] $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.577 g (0.01 mol)과 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.467 g (0.01 mol)을 30 부피% 과산화수소수 170 ml에 첨가한 후, 시트르산 1 g (0.005 mol)을 넣어 혼합용액을 제조하였다.

[0139] 상기 혼합용액의 pH가 10이 되도록 암모니아수를 투입하여 침전 반응시켜 비정질의 침전물을 형성하고, 50℃에서 12시간 동안 숙성하여 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하였다.

[0140] 이어서, 얻어진 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질을 공기 중에서 500℃, 1시간 열처리하여 순수한 BaSnO_3 페로브스카이트 구조를 가진 BaSnO_3 나노입자 분말을 합성하였으며, 이 분말 1 g을 2-메톡시에탄올 50 ml에 분산하여 BaSnO_3 분산액을 제조하였다. 그 BaSnO_3 분산액 사진을 도 4(가운데)에 나타내었으며, 침전물 없이 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

[비교예 3]

[0142] $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.577 g (0.01 mol)과 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.467 g (0.01 mol)을 30 중량% 과산화수소수 170 ml에 첨가한 후, 시트르산 1 g (0.005 mol)을 넣어 혼합용액을 제조하였다.

[0143] 상기 혼합용액의 pH가 10이 되도록 암모니아수를 투입하여 침전 반응시켜 비정질의 침전물을 형성하고, 예열 조건이 아닌 실온(25℃)에서 12시간 동안 숙성하여 비정질의 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하였다. 이를 500℃에서 2시간 열처리하였으나, 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 가 형성되지 않았다. 이 분말 1 g을 2-메톡시에탄올 50 ml에 분산하여 BaSnO_3 분산액을 제조하였다.

[비교예 4]

[0145] 비교예 3과 동일한 방법으로 비정질의 BaSnO_3 전구체 물질을 합성한 후, 페로브스카이트 구조로 상을 변환시키기 위해 900℃에서 1시간 열처리 하였다. 그 결과 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 분말이 합성되었다.

[0146] 이어서, 실시예 4에서와 같이, 이 분말 1 g을 2-메톡시에탄올 50 ml에 분산하여 BaSnO_3 분산액을 제조하였으며, 그 BaSnO_3 분산액을 도 4 (오른쪽)에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 BaSnO_3 페로브스카이트 구조의 분말이 제대로 분산되지 못하고 침전됨을 확인할 수 있었다.

[0148] **BaSnO_3 박막의 제조**

[제조예 1 내지 3]

[0150] 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2 , 8 ohms/ cm^2 , Pilkington, 이하 FTO 기판(제1전극))을 25 x 25 mm 크기로 절단한 후, 끝 부분을 에칭하여 부분적으로 FTO를 제거하였다.

[0151] 절단 및 부분 에칭된 FTO 기판 위에 앞서 실시예 1 내지 3에서 제조한 BaSnO_3 전구체 물질 분산액을 3000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하여 도포한 후, 500℃에서 2시간 동안 열처리하여 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 를 합유하며, 두께가 100 nm인 BaSnO_3 박막을 형성하였다.

[0152] 형성된 BaSnO_3 박막의 SEM 이미지를 도 6 (왼쪽)에 나타내었으며, 이를 통해 균일하고 치밀한 막이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 도 7은 BaSnO_3 박막의 원자힘 현미경 측정 결과로, RMS 거칠기가 5 nm 정도로 아주 평탄한

박막이 형성되었음을 알 수 있다.

[0153] [비교제조예 1 내지 4]

[0154] 비교예 1 내지 4에서 제조한 분산액을 사용한 것 외의 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다. 그 중 비교예 4에서 제조한 분산액을 사용하여 제조된 박막의 전자현미경 이미지를 도 6 (오른쪽)에 나타내었다. 상기 박막은 분말끼리 서로 뭉치어 치밀한 막이 형성되지 않음을 확인할 수 있었다.

[0156] 태양전지의 제조

[0157] [제조예 4 내지 6, 및 비교제조예 5 내지 8]

[0158] 상기 제조예 1 내지 3, 및 비교제조예 1 내지 4에서 제조한 BaSnO_3 박막을 포함하는 페로브스카이트 태양전지를 제조하되, 페로브스카이트 태양전지는 통상적인 방법을 사용하여 제조하였다.

[0159] a) 유기금속 할로겐화물 용액 제조

[0160] 0.8 M 농도의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 용액은, 용매로 감마부틸로락톤과 다이메틸설폭사이드를 7:3의 부피비로 혼합한 혼합용매를 사용하고, 이 혼합용매에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 를 1:1 몰비로 용해시켜 제조하였다.

[0161] b) 태양전지의 제조

[0162] 제조예 1 내지 3, 및 비교제조예 1 내지 4에서 제조한 $\text{FTO}/\text{BaSnO}_3$ 박막 상부에 상기 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 용액을 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 3000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 시간이 50초가 된 시점에 스핀 중인 FTO 기판의 회전 중심에 다시 비용매인 톨루엔(toluene) 1 mL를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후 100°C의 온도 및 상압 조건에서 30분 동안 어닐링을 수행하여 페로브스카이트 광흡수체인 페로브스카이트 화합물 막(광흡수층)을 형성하였다.

[0163] 이후, 광흡수층 상부에 PTAA(poly(triarylamine), EM index, Mw=17,500 g/mol)가 용해된 톨루엔 용액[15 mg (PTAA)/1 mL]을 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 정공전달층을 형성하였다. 이때, PTAA 용액에 2.31 mg의 LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoro methanesulfonyl)Imide)와 6.28 mg의 TBP(tertiary butyl pyridine)를 첨가하였다.

[0164] 이후, 정공전달층의 상부에 고진공(5×10^{-6} torr 이하)의 열 증착기(thermal evaporator)로 Au를 진공 증착하여, 두께가 70 nm인 Au 전극(제2전극)을 형성하여 태양전지를 제조하였다. 태양전지 제조 시, 주변 환경은 25°C의 온도 및 25%의 상대습도를 유지하였다.

[0165] 또한, 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위해, 인공태양장치(ORIEL class A solar simulator, Newport, model 91195A)와 소스-미터(source-meter, Keithley, model 2420)를 사용하였으며, 표준시험조건인 1,000 W/m²의 일조 강도 및 25°C의 항온 조건으로 측정하였다. 또한, 그 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

[0167]

	박막	개방 전압 (V_{oc} , V)	단락전류 밀도 (J_{sc} , mA/cm ²)	성능지수 (FF, %)	변환 효율 (η , %)
제조예 4	제조예 1	1.15	23.60	80.80	21.93
제조예 5	제조예 2	1.12	23.56	80.20	21.16
제조예 6	제조예 3	1.07	23.55	78.60	19.81
비교제조예 5	비교제조예 1	0.88	18.20	62.00	9.93
비교제조예 6	비교제조예 2	0.87	17.40	55.00	8.33
비교제조예 7	비교제조예 3	0.55	12.30	45.30	3.06
비교제조예 8	비교제조예 4	0.42	11.6	38.1	1.85

- [0169] 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본원발명의 제조예 4 내지 6의 경우, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 뭉치지 않고 고르게 분산된 분산액을 사용하여 BaSnO_3 박막을 제조함으로써, 태양전지 제조 시, 성능 지수 및 변환 효율이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0170] 반면, 비교제조예 5 내지 8의 경우, 본원발명 대비 현저하게 태양전지의 성능이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 비교제조예 5 내지 7의 경우, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 합성되지 않은 분산액을 사용함에 따라, 박막 제조 시 500°C 의 낮은 온도 조건에서 BaSnO_3 전구체 물질이 페로브스카이트 구조의 BaSnO_3 로 효과적으로 상변환이 되지 못하여 태양전지의 성능이 저하된 것으로 판단되며, 비교제조예 8의 경우, 페로브스카이트 구조를 가진 BaSnO_3 분말이 분산된 분산액을 사용하였으나, BaSnO_3 분말이 고르게 분산되지 않고 뭉침에 따라 박막 형성 시 균일하고 치밀한 박막이 제조되지 않아 태양전지의 성능이 저하된 것으로 판단된다.
- [0172] **BaSnO_3 전구체 물질 페이스트 및 태양전지의 제조**
- [0173] [제조예 7]
- [0174] 실시예 1과 동일한 방법으로 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질을 제조하였다.
- [0175] 이어서, 얻어진 결정질의 BaSnO_3 전구체 물질과 터피놀(terpinol)/에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)를 이용하여 페이스트를 제작하였다.
- [0176] 상세하게, 에틸 셀룰로오스가 10 중량%로 에탄올에 용해된 에틸 셀룰로오스 용액을, BaSnO_3 전구체 나노입자 분말 1 g 당 5 ml 첨가하고, 터피놀을 BaSnO_3 전구체 나노입자 1 g 당 5 g 첨가하여 혼합한 후, 에탄올을 감압 증류법으로 제거하여 BaSnO_3 전구체 나노입자 페이스트를 제조하였다.
- [0177] 제조된 BaSnO_3 전구체 나노입자 페이스트에 에탄올을 첨가(페이스트 : 에탄올 = 1 : 5 중량비)하여 스핀 코팅용 BaSnO_3 전구체 나노입자 슬러리를 제조하였다.
- [0178] 제조예 1에서 제조한 FTO 기판 상부에 코팅된 BaSnO_3 박막 상부에, 스핀 코팅용 BaSnO_3 전구체 나노입자 슬러리를 이용하여 3000 rpm으로 스핀 코팅하고 500°C 에서 1시간 동안 열처리하여 다공성 BaSnO_3 나노입자 박막(다공성 전자전달체)을 제조하였다. 이때, 다공성 BaSnO_3 나노입자 박막의 두께는 150 nm이었고, 제조된 다공성 전자전달체의 비표면적은 $33 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 기공률(겉보기 기공률)은 50%이었다.
- [0179] 상기 다공성 BaSnO_3 나노입자 박막 상부에 제조예 4에서와 같이, 광흡수층, 정공전달층 및 Au 전극을 형성하여 페로브스카이트 태양전지를 제조하였다. 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 특성은 제조예 4와 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 결과는 표 3에 나타내었다.
- [0181] [제조예 8]
- [0182] BaSnO_3 박막 및 광흡수층의 재료를 달리한 것 외의 모든 과정을 제조예 7과 동일하게 진행하였으며, 제조된 페로브스카이트 태양전지의 전류-전압 특성은 제조예 4와 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 결과는 표 3에 나타내었다.
- [0183] 상세하게, 광흡수층을 형성하기 위한 광흡수체 용액을 다음과 같이 제조하였다. 0.8 M 농도의 광흡수체 용액은, 용매로 다이메틸폼아마이드와 다이메틸설폭사이드를 8:2의 부피비로 혼합한 혼합용매를 사용하고, 이 혼합용매에 formamidinium iodide $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ (FAI), methylammonium bromide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (MABr), formamidinium bromide $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Br}$ (FABr), PbI_2 및 PbBr_2 를 원하는 조성으로 용해시켜 제조하였다. 상기 광흡수체 용액의 조성은

($\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05}$) $\text{Pb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 와 같이 제조하였다.

[0184] 이후, 제조예 7에서의 다공성 전자전달체가 형성된 다공성 전극 상에, 제조된 광흡수체 용액을 회전 중심에 일괄 도포(주입)하고, 5000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 시간이 50초가 된 시점에 스핀 중인 다공성 전극의 회전 중심에 다시 비용매인 톨루엔(toluene) 1 ml를 일괄 도포(주입)한 후, 1분 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀코팅이 수행된 후 150℃의 온도 및 상압 조건에서 20분 동안 어닐링을 수행하여 페로브스카이트 광흡수체를 형성하였다.

표 3

[0186]

	박막	개방 전압 (V_{oc} , V)	단락전류 밀도 (J_{sc} , mA/cm^2)	성능지수 (FF, %)	변환 효율 (η , %)
제조예 7	제조예 1	1.13	23.6	82.9	22.10
제조예 8	제조예 2	1.12	25.3	82.7	23.43

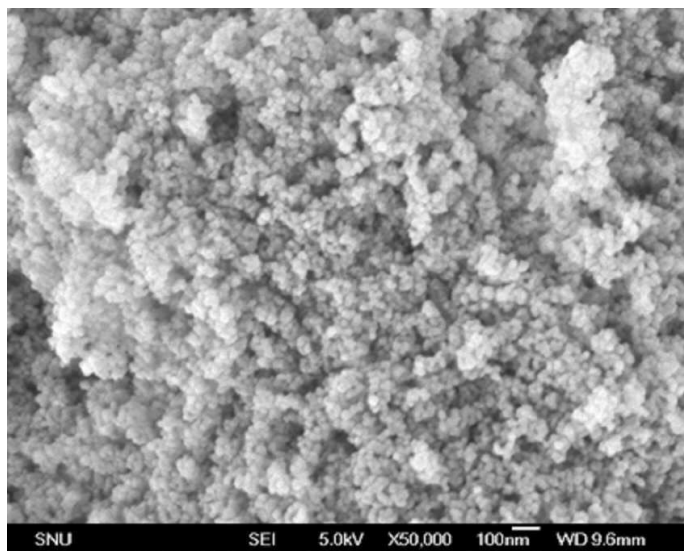
[0188] 상기 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본원발명의 제조예 7 및 8의 경우, 결정질 BaSnO_3 전구체 물질이 묻치지 않고 고르게 분산된 분산액을 사용하여 BaSnO_3 박막을 제조함으로써, 태양전지 제조 시, 성능 지수 및 변환 효율이 우수함을 확인할 수 있다.

[0190] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 비교예에 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.

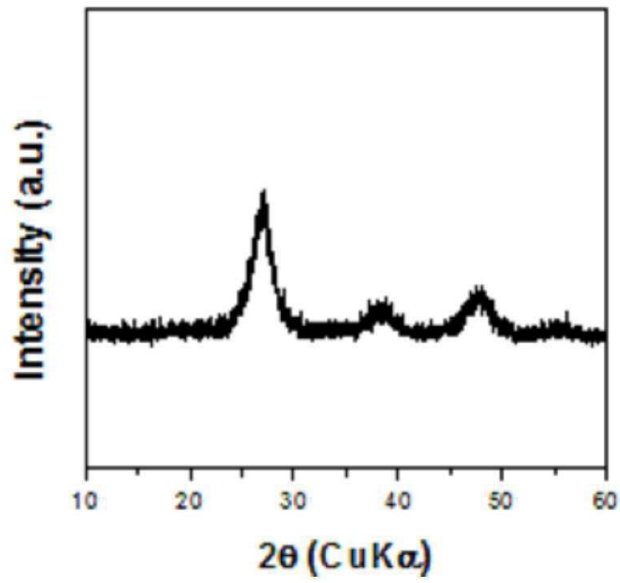
[0191] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

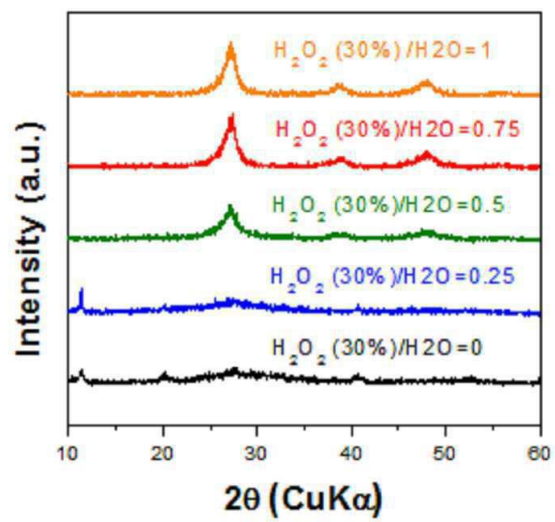
도면1



도면2



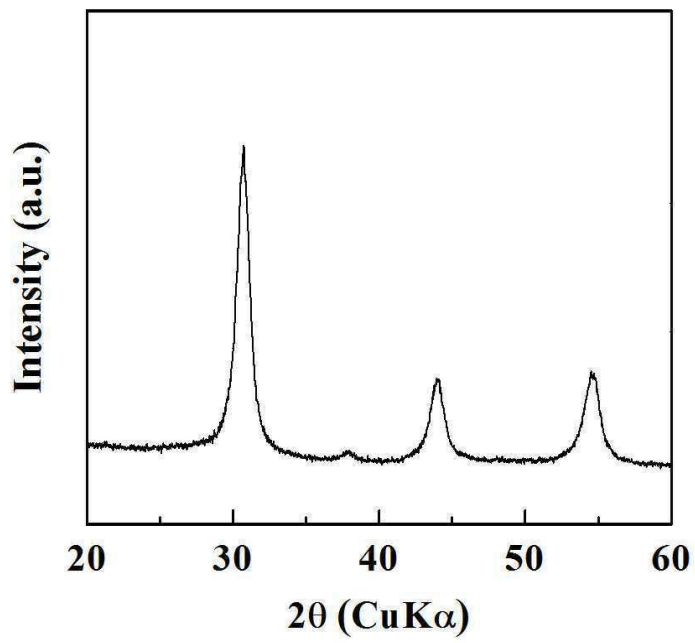
도면3



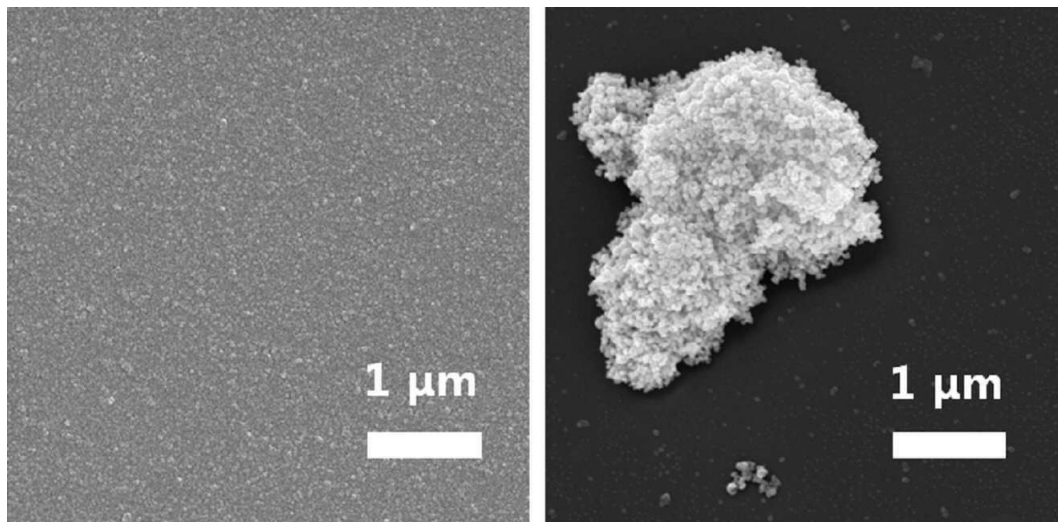
도면4



도면5



도면6



도면7

