(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0110978
(43) 공개일자 2023년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/00 (2023.01) *C23C 18/12* (2006.01)
H10K 30/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/10 (2023.02)
C23C 18/1216 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0006609
(22) 출원일자 2022년01월17일
심사청구일자 2022년01월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
노준홍
서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호(반포동,반포자이아파트)
염경문
경기도 부천시 도약로 106, 126동 1101호(중동, 한라마을 주공3차아파트)
이유민
서울특별시 광진구 아차산로 540, 1504호(광장동, 상록타워아파트)
(74) 대리인
김연권

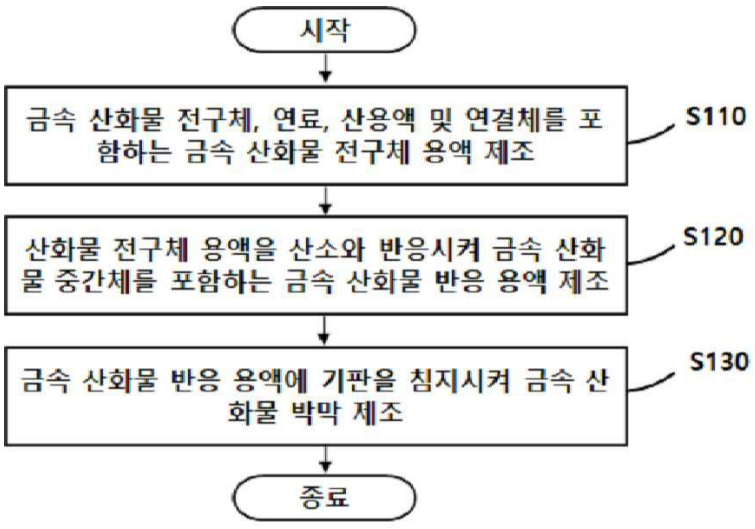
전체 청구항 수 : 총 18 항

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

(57) 요 약

본 발명은 금속 산화물 박막의 제조방법, 광전소자의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 광전소자를 개시한다. 본 발명은 금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 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.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/30 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711132902
과제번호 2020R1A2C3009115
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 할로겐화물 태양전지의 초고효율을 위한 광자 리사이클링 핵심 요소 기술 연구
기 여 율 1/3
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415167092
과제번호 20183010014470
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명 30cm x 30cm급 초고효율 유연 고안정성 페로브스카이트 태양전지 모듈 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2018.10.01 ~ 2022.09.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711131262
과제번호 2017M1A2A2087351
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 상업용 실리콘 기반 wide bandgap 페로브스카이트 다중 접합 태양전지 요소 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2017.12.20 ~ 2022.01.19

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 전구체, 연료, 산용액 및 연결체를 포함하는 금속 산화물 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 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 산소와 반응시켜 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계에서,

상기 금속 산화물 전구체 표면에 상기 연결체가 선택적으로 결합되어 상기 금속 산화물 중간체가 형성되는 것을 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 중간체는 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 내지 0.1 M인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 반응 용액의 pH는 0 내지 5인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 반응 시간은 1시간 내지 12시간인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 반응 온도는 10℃ 내지 30℃인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

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

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 연료는 아세틸아세톤, $CF_3COCH_2COCF_3$, $CH_3COCHFCOCH_3$, $CH_3COCH_2C(=NH)CF_3$, $CH_3C(=NH)CHFC(=NH)CH_3$, $CH_3COCH_2C(=NCH_3)CF_3$, $CH_3C(=NCH_3)CHFC(=NCH_3)CH_3$, $CH_3C(=NH)CHFC(=NCH_3)CH_3$, $Ph_2POCH_2COCH_3$, 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 11

제1항에 있어서,

상기 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 기판은 불소 함유 산화주석(FTO: fluorine doped tin oxide)을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘(Si)을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 기판은 표면에 제1 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

청구항 15

제1항에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막.

청구항 16

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 17

제16항에 있어서,

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

청구항 18

제16항에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 광전소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 광전소자에 적용될 수 있는 FTO(Fluorine doped tin oxide) 또는 Si의 특성을 고려한 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 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.

[0004] 화학 용액 증착법은 뉴클레이션 형성과 박박 형성이 동시에 이뤄지기 때문에 넓은 면적에 균일하게 박막화가 가

능한 것으로 알려져 있는 기술이며, 다양한 종류의 금속산화물 박막 증착에 응용할 수 있는 기술이다.

[0005] 그러나, 뉴클레이션된 전구체와 금속 산화물 박막을 증착하고자 하는 기판과의 화학적 결합력이 떨어지는 경우 박막과 기판 사이에 물리적인 결함을 형성하거나 또는 기판 전면에 균일한 박막을 형성하기 어렵다는 문제가 존재한다.

[0006] 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.

[0007] 그 결과 상기 언급한 전구체 용액에 가장 적합한 조건(ex. 농도, 온도, 반응시간, pH 등)과 금속산화물 박막을 증착하고자 하는 기판의 특성(ex. 기판이 견디는 온도, pH 등)이 서로 부합하지 않을 경우 고품질의 금속산화물 박막 증착이 어렵다는 문제가 존재한다.

[0008] 즉, 이는 사용하고자 하는 기판의 특성에 맞는 전구체 용액을 설계하고 이를 기반으로 한 화학 용액 증착 기술을 도입하는 것이 필요함을 의미한다.

[0009] 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.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1458448호, "화학용액성장법을 이용한 광전극의 제조 방법, 이에 의한 광전극 및 염료감응형 태양전지"

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제1212626호, "금속산화물 박막 및 그 제조 방법, 금속산화물 박막용 용액"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 실시예는 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체와 우선적으로 결합된 금속 산화물 중간체를 형성하고 이를 이용해 화학 용액 증착법을 적용하여 기판과의 결합을 높여 기판에 물리적 결함 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

[0013] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예는 금속 산화물 박막의 표면 형상의 거칠기를 제어하여 입사된 빛의 광경로(optical path) 제어를 통한 반사 손실 저감 효과, 다시 말해 반사 방지(Anti-reflection) 효과를 통해 페로브스카이트 광전소자에서 나타날 수 있는 광흡수 손실을 최소화할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명의 실시예는 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 선택적 결합을 유도하는 동시에 큰 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 중간체를 형성하여 물리적 결함 형성 없이 균일하면서 동시에 표면 형상의 거칠기가 제어되어 반사 손실이 최소화된 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 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 산소와 반응시켜 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계; 및 상기 금속 산화물 반응 용액

에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0017] 상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 상기 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계에서, 상기 금속 산화물 전구체 표면에 상기 연결체가 선택적으로 결합되어 상기 금속 산화물 중간체가 형성될 수 있다.

[0018] 상기 금속 산화물 중간체는 결정핵 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체일 수 있다.

[0019] 상기 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 내지 0.1 M 일 수 있다.

[0020] 상기 금속 산화물 반응 용액의 pH는 0 내지 5일 수 있다.

[0021] 상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 반응 시간은 1시간 내지 12시간일 수 있다.

[0022] 상기 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계의 반응 온도는 10℃ 내지 30℃ 일 수 있다.

[0023] 상기 금속 산화물 전구체는 금속 할로겐화물을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 연료는 아세틸아세톤, $CF_3COCH_2COCF_3$, $CH_3COCHFCOCH_3$, $CH_3COCH_2C(=NH)CF_3$, $CH_3C(=NH)CHFC(=NH)CH_3$, $CH_3COCH_2C(=NCH_3)CF_3$, $CH_3C(=NCH_3)CHFC(=NCH_3)CH_3$, $CH_3C(=NH)CHFC(=NCH_3)CH_3$, $Ph_2POCH_2COCH_3$, 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.

[0026] 상기 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 기판은 불소 함유 산화주석(FTO: fluorine doped tin oxide)일 수 있다.

[0028] 상기 기판은 실리콘(Si)일 수 있다.

[0029] 상기 기판은 표면에 제1 전극을 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된다.

[0031] 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.

[0032] 상기 제1 전하 수송층 및 상기 제2 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층일 수 있다.

[0033] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체와 우선적으로 결합한 금속 산화물 전구체와 기판 간의 결합을 높여 기판에 물리적 결함 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

[0036] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 산화물 박막의 표면 형상의 거칠기를 제어하여 입사된 빛의 광경로(optical path) 제어를 통한 반사 손실 저감 효과, 다시 말해 반사 방지(Anti-reflection) 효과를 통해 페로브스카이트 광전소자에서 나타날 수 있는 광흡수 손실을 최소화할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및

이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

[0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 선택적 결합을 유도하는 동시에 큰 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 중간체를 형성하여 물리적 결함 형성 없이 균일하면서 동시에 표면 형상의 거칠기가 제어되어 반사 손실이 최소화된 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

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

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

도 4는 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경 및 주사전자투과현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 5는 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경 및 주사전자투과현미경을 통해 관찰된 이미지이다.

도 6은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프(왼쪽)와 각각에 따른 페로브스카이트 광전소자의 외부양자효율(External Quantum Efficiency)을 도시한 그래프(오른쪽)이다.

도 7은 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 그래프이다.

도 8은 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 9은 실시예 3에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 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.

[0048] 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.

[0050] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[0051] 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.

[0052] 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 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120) 및 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)를 포함한다.

[0053] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 선택적 결합을 유도하는 동시에 큰 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 중간체를 형성하여 물리적 결함 형성 없이 균일하면서 동시에 표면 형상의 거칠기가 제어된 박막을 형성할 수 있다.

[0054] 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.

[0055] 금속 산화물 전구체는 금속 산화물을 형성하기 위한 전 단계의 화합물을 의미한다.

[0056] 금속 산화물 전구체는 금속의 유기 화합물, 금속의 무기 화합물(예; 금속 할로겐화물), 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.

[0057] 바람직하게는, 금속 산화물 전구체는 금속 할로겐화물일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 금속 할로겐화물은 $SnCl_2$, SnF_2, $SnCl_2$, $SnBr_2$, SnI_2 등과 같은 주석 할로겐화물을 적어도 어느 하나 포함할 수 있고, 더더욱 바람직하게는, 금속 산화물 전구체는 $SnCl_2$를 포함할 수 있다.

[0058] 연결체(Linker)는 기판과 금속 산화물 박막 간의 결합력을 증가시키기 위한 것으로, 금속 산화물 전구체와 선택적으로 결합되어 금속 산화물 중간체를 형성할 수 있다.

[0059] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체를 포함하여 금속 산화물 전구체(또는 금속 산화물 중간체)와 기판 간의 결합을 높여 기판에 물리적 결함 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있다.

[0060] 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. 따라서, 연결체가 갖고 있는 금속 산화물 전구체와의 결합력이 높은 작용기와 금속 산화물 전구체가 우선적으로 결합되도록 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 금속 산화물 중간체를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 금속 산화물 중간체는 연결체에 포함된 기판과의 결합력이 높은 작용기로 기판과의 결합력이 보다 향상될 수 있다.

[0061] 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 연결체는 티오글리콜산(Thioglycolic acid)이 사용될 수 있다.

[0062] 연료는 아세틸아세톤, $CF_3COCH_2COCF_3$, $CH_3COCHFCOCH_3$, $CH_3COCH_2C(=NH)CF_3$, $CH_3C(=NH)CHFC(=NH)CH_3$, $CH_3COCH_2C(=NCH_3)CF_3$, $CH_3C(=NCH_3)CHFC(=NCH_3)CH_3$, $CH_3C(=NH)CHFC(=NCH_3)CH_3$, $Ph_2POCH_2COCH_3$, 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.

[0063] 연료는 금속 산화물 전구체 용액 내의 pH를 조절하거나 금속 산화물 전구체 간에 생길 수 있는 응집을 억제할 수 있다.

[0064] 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 산용액은 염산이 사용될 수 있다.

[0065] 산용액은 금속 산화물 전구체 용액 내의 pH를 조절하거나 금속 산화물 전구체의 용해도를 높일 수 있다.

[0066] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)를 포함한다.

[0067] 화학 용액 증착법은 금속 산화물 전구체 용액 속의 금속 산화물 전구체가 외부 반응에 의해 결정핵이 형성된 뒤에 기판에 부착되면서 박막화가 일어나게 되기 때문에 기판과 결정핵이 생성된 금속 산화물 전구체(금속 산화물 중간체) 간의 화학적 결합력이 낮은 경우 금속 산화물 박막과 기판 사이에 물리적인 결함을 형성하면서 박막화가 진행되거나 기판 전면에 균일한 박막이 형성되지 않는 문제가 있다.

[0068] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체를 도입하고, 산화물 전구체 용액을 대기 중의 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)를 진행하여 연결체가 금속 산화물 전구체(또는 금속 산화물 중간체)와 잘 결합되도록 반응시킴으로써, 금속 산화물 박막과 기판 사이에 물리적인 결함을 형성하지 않으면서 기판 상에 고품질의 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.

[0069] 따라서, 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)는 금속 산화물 전구체와 연결체와의 선택적인 결합을 유도하여, 금속 산화물 전구체 표면에 연결체가 선택적으로 결합된 금속 산화물 중간체를 형성할 수 있다.

[0070] 본 선택적 결합 반응의 과정은 다음의 화학반응을 통해 유도될 수 있다.

[0071] 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 산소와 반응을 시켜서 우선적으로 연결체가 갖고 있는 금속산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 금속 산화물 전구체 속 금속이온이 결합되는 반응을 유도할 수 있다.

[0072] 따라서, 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)는 금속 산화물 중간체를 형성하는 선택적 결합 반응이 진행될 수 있다.

[0073] 금속 산화물 중간체는 금속 산화물 전구체 표면에 연결체가 결합될 수 있다.

[0074] 앞서 언급한 선택적 결합반응을 통한 금속 산화물 중간체는 연결체가 갖고 있는 금속산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 금속 산화물 전구체 속 금속이온이 결합된 형태이다. 그 예시는 다음과 같다.

[0075] 연결체 기능을 할 수 있는 티오글리콜산(Thioglycolic acid)의 티올(thiol)기에서 수소이온이 떨어져 나오면서 형성되는 황(sulfur) 이온과 금속 산화물 전구체에 포함 되어 있는 주석(tin) 이온이 반응하여 형성하는 Sn-S 결합이 형성된 형태이다.

[0076] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막 제조 방법은 산소와 반응시키는 반응 단계를 통해 금속 산화물 전구체 표면에 연결체가 결합되어 굴곡(예; 패턴 등)을 포함하는 기판(예: FTO 기판 또는 Si 기판)에 물리

적인 결함 없이 표면 거칠기가 확보되는 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.

[0077] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막 제조 방법은 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 선택적 결합을 유도하는 동시에 큰 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 중간체를 형성하여 금속 산화물 박막의 표면 거칠기를 제어하여 반사 손실을 최소화시킬 수 있다. 따라서, 입사된 빛의 광경로(optical path) 제어를 통한 반사 손실 저감 효과, 다시 말해 반사 방지(Anti-reflection) 효과를 통해 페로브스카이트 광전소자에서 나타날 수 있는 광흡수 손실을 최소화시킬 수 있다.

[0078] 금속 산화물 중간체는 결정핵 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체일 수 있다.

[0079] 보다 구체적으로, 산화물 반응 용액은 금속 산화물 전구체 용액을 대기 중의 산소와 반응시킴으로써 금속 산화물 전구체가 폴리-콘덴싱(poly-condensing)을 하면서 전구체 결정핵등(nuclei)이 커져 입자가 큰 금속 산화물 전구체 결정핵(nuclei)이 형성된 금속 산화물 중간체가 형성될 수 있다.

[0080] 따라서, 금속 산화물 중간체의 크기는 수 나노미터 내지 수 마이크로미터일 수 있다.

[0081] 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 이상 일수 있고, 바람직하게는, 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002M 내지 0.1M일 수 있다.

[0082] 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 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.

[0083] 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 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.

[0084] 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 금속 산화물 박막을 구현할 수 있다.

[0085] 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)의 반응 시간(제1 반응 시간)은 1시간 이상일 수 있고, 바람직하게는, 반응 시간(제1 반응 시간)은 1시간 내지 12시간일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 반응 시간(제1 반응 시간)은 3시간일 수 있다.

[0086] 다만, 반응 시간(제1 반응 시간)이 3시간 이하라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 적은 시간에서도 상기 반응을 통해 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 구현할 수 있다.

[0087] 또한, 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)의 반응 시간(제1 반응 시간)은 12시간 이내일 수 있으나, 반응 이산이 12시간 이상이라고 하여 본 반응이 유도되지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 긴 시간에서도 상기 반응을 통해 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 구현할 수 있다.

[0088] 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계(S120)의 반응 온도는 10℃ 내지 30℃일 수 있다.

[0089] 이는 상온에 가까운 환경에서 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응용액을 제조하기 위한 조건으로, 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 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제작할 수 있다.

[0090] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)를 포함한다.

[0091] 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)는 금속 산화물 전구체가 폴

리-콘덴싱(poly-condensing)을 하면서 금속 산화물 전구체 결정핵(nuclei)이 커지고, 그로 인해 입자가 큰 금속 산화물 전구체 결정핵(nuclei)가 형성된 금속 산화물 중간체가 박막화되는 것으로, 이때, 금속 산화물 중간체 표면에 선택적 결합된 연결체에 의해 기판과의 결합력 및 금속 산화물 중간체 간의 결합력이 증가되어 기판 전면에 균일도가 확보된 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.

[0092] 기판은 유리, 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 석영(Quartz), Si, Al_2O_3, SiC, GaAs 및 InP 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 기판은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO) 및 실리콘 (Si) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0093] 실시예에 따라, 기판은 유기물 기판이 사용될 수 있고, 유기물 기판은 켑톤 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 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0094] 바람직하게는, 기판은 불소 함유 산화주석(FTO: fluorine doped tin oxide)을 포함할 수 있다. FTO의 경우 일반적으로 표면에 굴곡이 있는 표면 형상을 갖기 때문에 이때 해당 기판 상부에 용액 공정을 기반으로 금속산화물 박막 구현을 하고자 할 때, 굴곡 사이사이에 물리적인 결함을 형성하면서 박막이 형성되는 문제가 있다.

[0095] 또한 용액 공정 중에서, 본 발명에서 사용하고자 하는 화학 용액 증착법의 경우, 적용하고자 하는 기판과 금속산화물의 특성이 서로 상이할 경우 전면에 균일한 박막을 형성하지 못하고 물리적인 결함을 형성하면서 박막이 형성되는 문제가 있다.

[0096] 실시예에 따라, 기판은 표면에 제1 전극을 포함할 수 있고, 제1 전극은 기판 상에 굴곡을 갖는 패턴으로 형성될 수 있다.

[0097] 제1 전극은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO) 및 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0098] 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)의 반응 시간(제2 반응 시간)은 2시간 이상일 수 있고, 바람직하게는, 반응 시간(제2 반응 시간)은 2시간 내지 24시간일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 기판으로 실리콘 기판을 사용하는 경우, 반응 시간(제2 반응 시간)은 4시간일 수 있고, 기판으로 FTO 기판을 사용하는 경우, 반응 시간(제2 반응 시간)은 12시간일 수 있다.

[0099] 다만, 반응 시간(제2 반응 시간)이 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 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.

[0100] 금속 산화물 반응 용액에 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)의 반응 온도는 70℃ 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 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.

[0101] 바람직하게는, 반응 온도는 50℃ 내지 200℃일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 반응 온도는 70℃일 수 있다.

[0102] 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.

[0103] 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.

[0104] 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 상기 열처리 반응을 통해 고품질의 금속 산화물 박막을 얻을 수 있다. 바람직하게는, 열처리 시간은 1시간 내지 3시간일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 열처리 시간은 1시간일 수 있다.

[0105] 열처리 온도는 150℃ 이상일 수 있으나, 상기 온도 이하라고 하여 본 열처리 반응의 효과가 나타나지 않는 것은 아니며, 형성하고자 하는 금속 산화물의 금속 종류에 따라서는 보다 적은 시간에서도 상기 열처리 반응을 통해 고품질의 금속 산화물 박막을 얻을 수 있다. 바람직하게는, 열처리 온도는 100℃ 내지 500℃일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 열처리 온도는 150℃일 수 있다.

[0106] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막이 제조될 수 있다.

[0107] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 연결체 및 연결체의 선택적 결합 공정에 의해 금속 산화물 박막에 포함되는 금속 산화물 결정 입자의 직경이 증가될 수 있다.

[0108] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 큰 금속 산화물 결정 입자에 의해 표면 거칠기가 증가되어, 캐리어 수집능이 향상되고, 입사된 빛의 광경로(optical path) 제어를 통한 반사 손실 저감 효과, 다시 말해 반사 방지(Anti-reflection) 효과를 통해 페로브스카이트 광전소자에서 나타날 수 있는 광흡수 손실을 저감시킬 수 있다.

[0109] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 페로브스카이트 광전소자의 전하 수송층으로 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 전하 수송층 중에서 전자 수송층을 예시로 들었으나, 본 발명의 방법이 전자 수송층에만 국한되는 것은 아니며, 금속 산화물계 정공 수송층으로도 활용될 수 있다.

[0110] 이하에서는 도 2 및 3을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 대해 설명하기로 한다.

[0111] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[0112] 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 광흡수층을 형성하는 단계(S230), 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계(S240) 및 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S250)를 포함한다.

[0113] 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 제조 방법을 통해 제조될 수 있다.

[0114] 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.

[0115] 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 제 1 전극이 형성된 기판 상부 또는 기판 상부에 위치할 수 있다.

[0116] 예를 들어, FTO 기판 상에 금속산화물 박막을 형성할 수 있고, 단순히 기판만 존재하는 Si 상에도 금속 산화물 박막이 형성될 수 있다.

[0117] 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.

[0118] 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.

[0119] 제1 전극은 하기와 같은 물질 또는 방법으로 형성될 수 있다.

[0120] 제1 전극은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(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.

[0121] 제1 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0122] 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.

[0123] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0124] 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.

[0125] 이 후, 제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계(S230)를 진행한다.

[0126] 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.

[0127] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 포함되는 페로브스카이트 광흡수층은 하기 화학식 1의 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0128] [화학식 1]

[0129] ABX_3

[0130] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, 상기 M은 2가 금속 양이온이며, 상기 X는 1가 할로겐 음이온이다.)

[0131] 구체적으로, A는 1가의 유기 리간드, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0132] 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.

[0133] 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.

[0134] 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.

[0135] 예를 들어, A가 유기 리간드일 경우 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH_3), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH_3) 또는 이미다졸리움기가 치환된 $C_{1\sim24}$의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0136] 또는, A가 무기 양이온일 경우 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0137] 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.

[0138] X는 F^-, Cl^-, Br^- 및 I^- 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.

[0139] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스덴-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.

[0140] 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.

[0141] 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.

[0142] 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.

[0143] 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.

[0144] 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.

[0145] 이 후, 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계(S240)를 진행한다.

[0146] 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.

[0147] 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.

[0148] 전자 수송층은 플러렌 (fullerene, C60), 플러렌 유도체, 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, TiO_2, SnO_2, ZnO, $ZnSnO_3$, 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-oxadiazo-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB), Rb_2CO_3 (Rubidium carbonate), ReO_3(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.

[0149] 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.

[0150] 정공 수송층은 정공 수송층은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxyl)]-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′ -tetrkis(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-diethylhexyloxyl) 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-dioctylsilafluorene)-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-naphtyl)-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.

[0151] 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.

[0152] 마지막으로, 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S250)를 진행한다.

[0153] 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), 불소함유 산화주석(FTO), 탄소나노튜브(CNT) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0154] 제2 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0155] 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.

[0156] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.

[0157] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조되므로, 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0158] 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.

[0159] 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.

[0160] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전하 수송층(130) 이 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막을 포함함으로써, FTO 기판 또는 Si 기판에 물리적인 결함 형성 없이 표면 거칠기가 확보된 전자 수송층 또는 정공 수송층을 형성하여 균일도를 향상시킬 수 있다.

[0161] 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, 세계 최고효율 수준인 25.21%의 우수한 광전변환효율을 갖는 페로브스카이트 태양전지가 구현할 수 있다.

[0163] **제조예 1: 금속 산화물 전구체 용액**

[0164] 0.012 M의 $SnCl_2$ 수용액 400ml에 우레아(urea) 5g, HCl 3~5ml를 용해시킨 뒤, 100㎕의 티오글리콜 산(Thioglycolic acid)를 용액에 첨가하여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한다.

[0166] **제조예 2: 금속 산화물 반응 용액**

[0167] 0.012 M의 $SnCl_2$ 수용액 400ml에 우레아(urea), HCl 3~5ml를 용해시킨 뒤, 100㎕의 티오글리콜 산(Thioglycolic acid)를 용액에 첨가하여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한 다음, 금속 산화물 전구체 용액을 대기 중 산소와 반응할 수 있도록 3시간 이상 상온 반응을 하여 금속 산화물 반응 용액을 제조한다.

[0169] **제조예 3: $[CH_3NH_3PbBr_3]_{0.05}$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]_{0.95}$ 용액**

[0170] 1.4M 농도의 $[CH_3NH_3PbBr_3]_{0.05}$-$[HC(NH_2)_2PbI_3]_{0.95}$ 용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에 $HC(NH_2)_2I$와 PbI_2를 1;:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고 CH_3NH_3Br와 $PbBr_2$를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.

[0172] **비교예 1**

[0173] 1 in * 1 in 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 이하 FTO 기판)을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 자외선-오존 클리너(UV ozone clearner)를 이용하여 세척되어진 FTO 기판을 30분 동안 세정(cleaning)해준다. 세정(cleaning)된 FTO 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 1에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

[0174] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 4시간 이상 70 ℃로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO_2 박막을 형성하였다.

[0176] **실시예 1: FTO/금속 산화물 박막**

[0177] 1 in * 1 in 크기의 불소 함유 산화주석이 코팅된 유리 기판(FTO; F-doped SnO_2, 이하 FTO 기판)을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 자외선-오존 클리너(UV ozone clearner)를 이용하여 세척되어진 FTO 기판을 30분 동안 세정(cleaning)해준다. 세정(cleaning)된 FTO 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 2에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

[0178] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 4시간 이상 70 ℃로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO_2 박막을 형성하였다.

[0180] **비교예 2**

[0181] 비교예 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 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다.

[0182] 스핀 코팅이 수행된 후, 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다. 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.

[0183] 제작한 막에 마스킹을 한 뒤 진공증착기(진공도가 5 X 10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[0185] **실시예 2: 페로브스카이트 태양전지**

[0186] 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 기판의 회전 중심에 비용매인 다이에틸에테르를 일괄 도포(주입)한 후, 5초 동안 스핀 코팅을 더 진행하였다. 스핀 코팅이 수행된 후, 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 할로겐화물 페로브스카이트 막을 형성하였다.

[0187] 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.

[0188] 제작한 막에 마스킹을 한 뒤 진공증착기(진공도가 5 X 10^{-6} torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.

[0190] **비교예 3**

[0191] 1 in * 1 in 크기의 실리콘 기판(Silicon, 이하 Si 기판)을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 세정(cleaning)된 Si 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 1에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

[0192] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 4시간 이상 70 ℃로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO_2 박막을 형성하였다.

[0194] **실시예 3: Si/금속 산화물 박막**

[0195] 1 in * 1 in 크기의 실리콘 기판(Silicon, 이하 Si 기판)을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 세정(cleaning)된 Si 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 2에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

[0196] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 4시간 이상 70 ℃로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150 ℃의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여 SnO_2 박막을 형성하였다.

[0198] 도 4는 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경 및 주사투과전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 5는 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경 및 주사투과전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.

[0199] 도 4 및 도 5를 참조하면, 제조예 1에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 FTO 기판 상에 제조된 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막은 FTO의 움푹 패인 표면에 물리적인 결함이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0200] 반면, 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막은 연결체(Thioglycolic acid) 와의 선택적인 결합을 유도하는 제조예 2에 따른 금속 산화물 반응 용액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 제조되었기에, FTO에 물리적인 결함을 형성하지 않으면서 주석 산화물 박막이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0201] 이는, FTO와 주석 산화물 전구체 간에 화학적결합을 높이고자 연결체(linker)와의 선택적인 결합이 생긴 금속 산화물 반응 용액을 통해 화학 용액 증착법을 하여서 나타난 결과로 볼 수 있다.

[0202] 또한, 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막은 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막과 달리 주석 산화물 박막의 표면 형상이 더 거칠게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0203] 이는, 연결체와의 선택적인 결합을 유도하고자 대기 중 산소와 만나는 반응이 일어나는 동시에 주석 산화물 전구체가 폴리-콘덴싱(poly-condensing)을 하면서 전구체 핵들(nuclei)이 커졌고 그로 인해 입자가 큰 전구체 핵들(금속 산화물 중간체)이 형성된 뒤에 박막화가 이뤄진 결과로 볼 수 있다.

[0205] 도 6은 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프(왼쪽)와 각각에 따른 페로브스카이트 광전소자의 외부양자효율(External Quantum Efficiency)을 도시한 그래프(오른쪽)이다.

[0206] 표 1은 도 6에 따른 결과를 통하여 광전변환효율을 도시한 표이다.

[0207] 도 6 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 W/㎡의 일조 강도 및 25℃의 항온 조건으로 측정하였다. 또한 도 6의 외부양자효율은 QE Measurement 장치(Newport, model QUANTX-300)로 측정하였다.

[0208] [표 1]

[0209]

	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
비교예2 Forward	25.32	1.17	82.18	24.35
비교예2 Reverse	25.32	1.18	81.23	24.27
실시예2 Forward	26.18	1.19	82.81	25.73
실시예2 Reverse	26.18	1.19	82.93	25.73

[0211] 도 6 및 표 1을 참조하면, 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자보다 높은 광전변환효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자는 더 높은 전류밀도 (Jsc)를 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0212] 이는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 사용된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막이 물리적인 결함이 없어서 나타나는 결과로 볼 수 있다.

[0213] 또한, 도 6의 광전변환효율과 외부양자효율 평가결과를 살펴 보면, 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막이 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막보다 표면 형상이 보다 거칠게 제어되면서 생긴 효과(거친 표면에 따른 페로브스카이트 층과의 접촉면적 증가에 따른 광흡수층에서 생성된 캐리어의 수집능력 증가와 거친 표면에 의한 광경로 제어 효과에 의한 반사 저감 효과에 따른 광손실 저감)로 인해 페로브스카이트 광전소자로 구현될 경우 보다 높은 전류밀도를 얻는 것이 가능함을 확인할 수 있다.

[0214] 또한, 외부양자효율 평가 결과 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막을 적용한 페로브스카이트 태양전지가 더 높은 외부양자효율을 갖는 것을 알 수 있다. 이 역시 표면 형상을 거칠게 제어하여 나타나는 광손실 저감을 입증하는 결과로 볼 수 있다. 외부양자효율이 의미하는 바는 외부양자효율이 보다 클수록 같은 빛을 흡수했을 때 반사가 더 적어 광흡수층으로 더 많은 광자가 입사되어 더 많은 전자/정공을 생산하여 전력으로 변환할 수 있다는 것을 입증할 수 있으므로, 외부양자효율을 통해 광전소자에서 반사저감에 따른 광손실 저감을 대변할 수 있다.

[0216] 도 7은 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 그래프이다.

[0217] 도 7을 참조하면, 산화물 전구체 용액이 산소와의 3시간 반응을 하여야만 연결체와 전구체 간의 결합(Sn-S 결합)이 나타나는 것을 알 수 있다.

[0218] 즉, 상온에서 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 결합된 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응 용액을 제조하는 단계를 진행하지 않고, 70℃의 고온 반응을 진행하게 되면 70℃ 고온 반응 초기에 연결체가 금속산화물 전구체(또는 금속산화물 중간체)와 결합되지 않은 상태에서 고온 반응이 진행되기 때문에 기판과 결합하기에 불리하여, 도 4에서와 같이 물리적인 결함이 형성될 수 있다.

[0220] 도 8은 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 9은 실시예 3에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.

[0221] 도 8 및 도 9를 참조하면, 제조예 1에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 실리콘 기판 상에 제조된 비교예 3에 따른 금속 산화물 박막은 실리콘 기판의 전면에 주석 산화물이 증착되지 못하고 불균일한 박막이 형성됨을 알 수 있다.

[0222] 반면, 실시예 3에 따른 금속 산화물 박막의 경우 연결체(Thioglycolic acid) 와의 선택적인 결합을 유도하는 제조예 2에 따른 금속 산화물 전구체 용액을 이용한 화학 용액 증착법을 통해 제조되었기에, 실리콘 기판의 전면에 균일하게 주석 산화물 박막이 형성 가능함을 알 수 있다.

[0223] 이는 실리콘 기판과 주석 산화물 전구체 간에 화학적결합을 높이고자 연결체(linker)와의 선택적인 결합이 생긴 금속 산화물 반응 용액을 통해 화학 용액 증착법을 하여서 나타난 결과로 볼 수 있다.

[0225] 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.

부호의 설명

[0227]

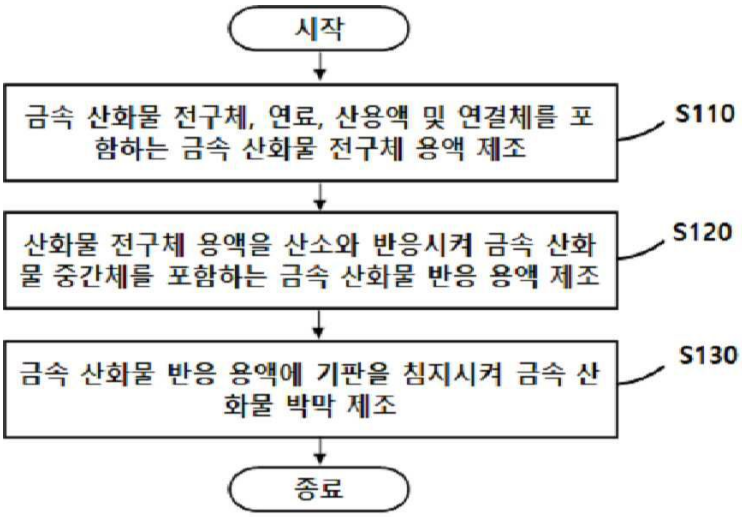
110: 기판 120: 제1 전극

130: 제1 전하 수송층 140: 페로브스카이트 광흡수층

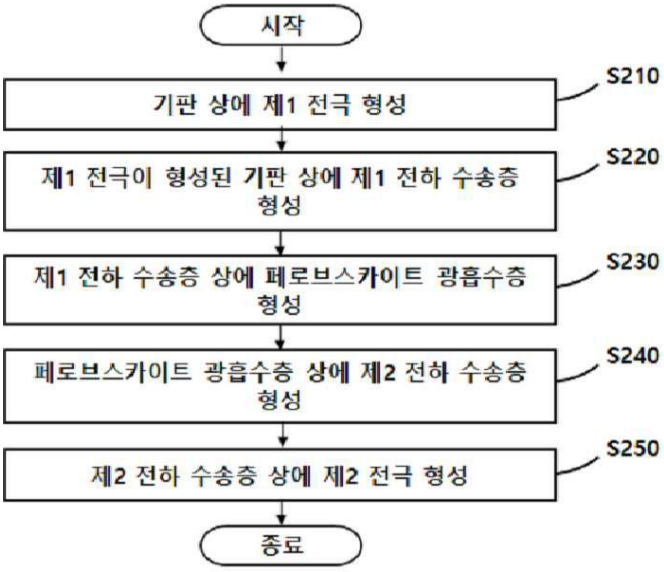
150: 제2 전하 수송층 160: 제2 전극

도면

도면1



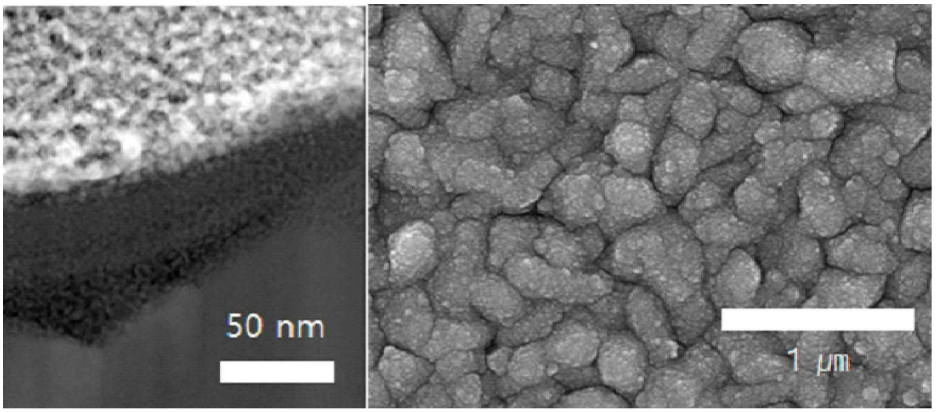
도면2


시작
기판 상에 제1 전극 형성
S210
제1 전극이 형성된 기판 상에 제1 전하 수송층 형성
S220
제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층 형성
S230
페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층 형성
S240
제2 전하 수송층 상에 제2 전극 형성
S250
종료

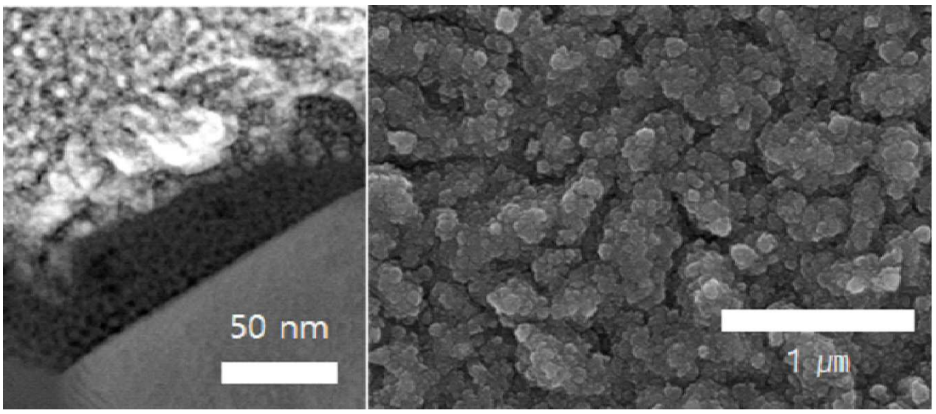
도면3


160
150
140
130
120
110

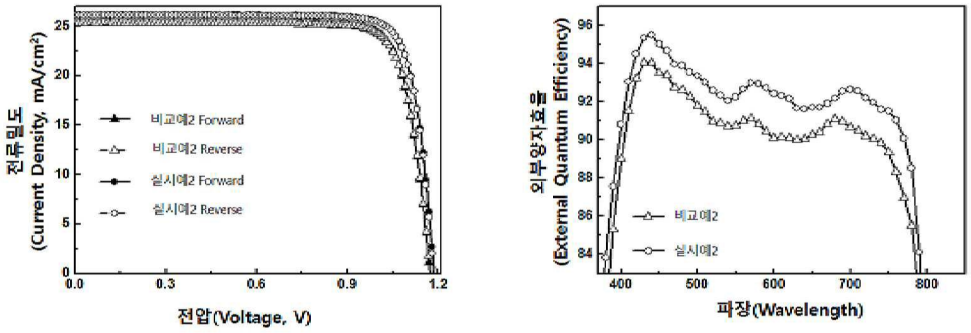
도면4


50 nm
1 μm

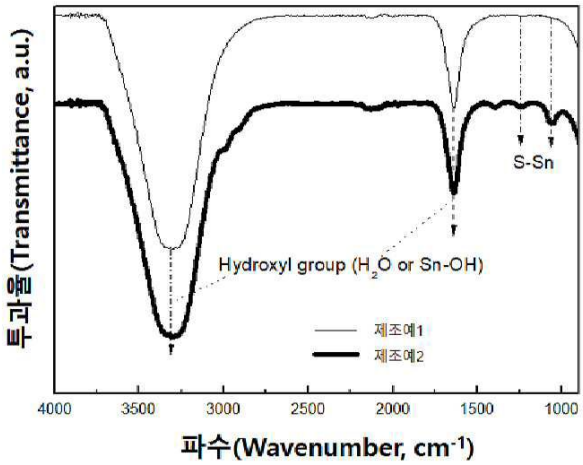
도면5


50 nm
1 μm

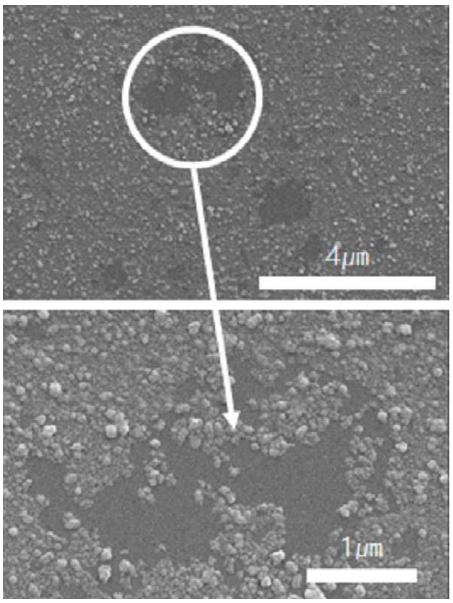
도면6


전류밀도
(Current Density, mA/cm²)
비교예2 Forward
비교예2 Reverse
실시예2 Forward
실시예2 Reverse
전압(Voltage, V)
외부양자효율
(External Quantum Efficiency)
비교예2
실시예2
파장(Wavelength)

도면7


투과율(Transmittance, a.u.)
S-Sn
Hydroxyl group (H2O or Sn-OH)
제조예1
제조예2
파수(Wavenumber, cm-1)

도면8



도면9

