



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096933  
(43) 공개일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 71/00 (2023.01) H10F 10/17 (2025.01)  
H10F 10/19 (2025.01) H10F 77/12 (2025.01)  
H10K 30/15 (2023.01) H10K 30/50 (2023.01)  
H10K 30/81 (2023.01) H10K 30/85 (2023.01)  
H10K 30/86 (2023.01) H10K 77/10 (2023.01)  
H10K 85/50 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 71/00 (2023.02)  
H10F 10/17 (2025.01)

(21) 출원번호 10-2023-0186965

(22) 출원일자 2023년12월20일

심사청구일자 2023년12월20일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

노준홍

서울특별시 서초구 신반포로 270, 136동 2002호(반포동, 반포자이아파트)

김동환

경기도 양평군 서종면 당목뿌리길 54

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

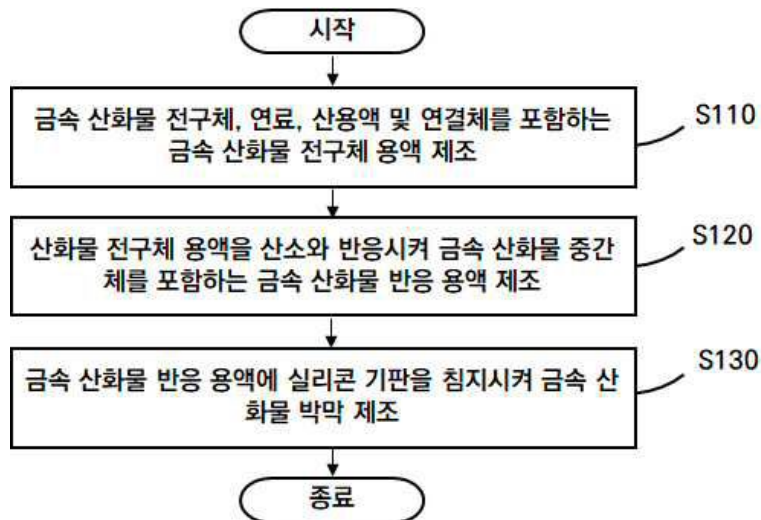
전체 청구항 수 : 총 19 항

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

(57) 요약

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 실리콘 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H10F 10/19** (2025.01)  
**H10F 77/12** (2025.01)  
**H10K 30/15** (2023.02)  
**H10K 30/50** (2023.02)  
**H10K 30/81** (2023.02)  
**H10K 30/85** (2023.02)  
**H10K 30/86** (2023.02)  
**H10K 77/10** (2023.02)  
**H10K 85/50** (2023.02)

(72) 발명자

**이해석**

서울특별시 송파구 위례광장로 170, 101동 1202호  
 (장지동, 힐스테이트송파위례)

**강윤목**

서울특별시 성북구 보문사길 111, 103동 505호(보문동6가, 보문파크뷰자이아파트)

**현지연**

서울특별시 동대문구 왕산로47길 56, 601호(청량리동)

**염경문**

경기도 부천시 도약로 106, 126동 1101호(중동, 한라마을 주공3차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                       |
|-------------|---------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711200440                            |
| 과제번호        | RS-2023-00283070                      |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                             |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                |
| 연구사업명       | (원천)나노소재원천기술개발사업                      |
| 연구과제명       | [IRIS]차세대 반도체 광전소자용 고성능 나노소재 상업화 기술개발 |
| 기 여 율       | 1/2                                   |
| 과제수행기관명     | 한국화학연구원                               |
| 연구기간        | 2023.08.01 ~ 2024.01.31               |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                          |
|-------------|------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1055001269                               |
| 과제번호        | 2022M3J1A1063226                         |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                   |
| 연구사업명       | (원천)단계도약형 탄소중립기술개발                       |
| 연구과제명       | 초고효율 탠덤(다중접합)용 페로브스카이트 태양전지 요소기술 개발(공동1) |
| 기 여 율       | 1/2                                      |
| 과제수행기관명     | 서울대학교                                    |
| 연구기간        | 2023.01.24 ~ 2024.01.23                  |

## 명세서

### 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 실리콘 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 실리콘 기판은 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판을 포함하는 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,  $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCHFCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C(=NH)CF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C(=NH)CHFC(=NH)CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C(=NCH}_3\text{)CF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C(=NCH}_3\text{)CHFC(=NCH}_3\text{)CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C(=NH)CHFC(=NCH}_3\text{)CH}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{COCH}_3$ , 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 실리콘 기판은 제1 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 박막의 제조방법.

#### 청구항 14

제1항에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막.

#### 청구항 15

제1 전극이 형성된 실리콘 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 16

제15항에 있어서,

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

#### 청구항 17

제15항에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 광전소자.

#### 청구항 18

제17항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광전소자는 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

#### 청구항 19

제17항에 있어서,

상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 실리콘 기판이 TOPCon(Tunnel Oxide Passivated Contact) 실리콘 태양전지를 포함하는 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

### 발명의 설명

### 기술 분야

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 실리콘의 특성을 고려한 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [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 박막 형성이 동시에 이뤄지기 때문에 넓은 면적에 균일하게 박막화가 가능한 것으로 알려져 있는 기술이며, 다양한 종류의 금속산화물 박막 증착에 응용할 수 있는 기술이다. 특히, 저가-저온-용액 공정을 바탕으로 금속산화물 박막 증착이 가능하기에 경제적이면서 동시에 상기 언급한 대로 균일한 대면적 박막화가 가능하기에 상용화에 적합한 기술로 여겨진다.
- [0005] 그러나, 뉴클레이션된 전구체와 금속 산화물 박막을 증착하고자 하는 기판과의 화학적 결합력이 떨어지는 경우 박막과 기판 사이에 물리적인 결합을 형성하거나 또는 기판 전면에 균일한 박막을 형성하기 어렵다는 문제가 존재한다.
- [0006] 일반적으로 화학 용액 증착법의 경우, 금속 산화물 전구체가 결합(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) 별로 그에 적합한 주석 산화물 화학 용액 증착 기술을 개발이 필요하다.
- [0010] 특히, 실리콘 기판의 경우 광산란을 통한 광경로 제어와 이를 통한 반사 저감 효과를 위해 표면을 거칠게 텍스처링하여 광전변환소자로 구현한다. 그러다 보니 거친 표면형상을 갖는 실리콘 기판 위에 물리적인 결합 형성 없이 금속 산화물 박막을 형성하는 기술 개발이 필요하다.
- [0011] 기판 위에 저가-저온-용액 공정을 기반으로 금속 산화물 박막을 형성하는 기술은 일반적으로 금속 산화물 나노 입자 용액을 합성한 뒤 스핀코팅, 슬롯다이 코팅, 바 코팅과 같은 기계적 코팅 방법을 이용한다. 그러나 이러한 기계적 코팅 방법들은 상기 언급한 거친 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 위에 물리적인 결합을 형성하면서 금속 산화물 박막이 형성된다는 문제점이 있다.
- [0012] 이에 기존의 기계적 코팅 방식이 아니면서 저가-저온-용액 공정을 바탕으로 거친 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 위에 물리적인 결합 형성없이 금속 산화물 박막을 형성하는 기술 개발이 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0014] (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

- [0015] 본 발명의 실시예는 화학 용액 증착법을 적용하고자 하는 실리콘 기판의 특성(기판이 갖고 있는 굴곡 등)을 고려하여 실리콘 기판 상에 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.

[0016] 본 발명의 실시예는 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체와 우선적으로 결합된 금속 산화물 중간체를 형성하고 이를 이용해 화학 용액 증착법을 적용하여 실리콘 기판과의 결합을 높여 실리콘 기판에 물리적 결합 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.

[0017] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예는 실리콘 기판의 거칠기를 제어하여 입사된 빛의 광경로(optical path) 제어를 통한 반사 손실 저감 효과, 다시 말해 반사 방지(Anti-reflection) 효과를 통해 광전소자에서 나타날 수 있는 광흡수 손실을 최소화할 수 있는 거친 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 위에 물리적인 결합 형성 없이 금속 산화물 박막을 제조하는 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

[0018] 본 발명의 실시예는 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 선택적 결합을 유도하는 동시에 큰 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 중간체를 형성하여 물리적 결합 형성 없이 균일한 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0020] 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 용액에 실리콘 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0021] 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.

[0022] 상기 금속 산화물 중간체는 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체일 수 있다.

[0023] 상기 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 내지 0.1 M일 수 있다.

[0024] 상기 금속 산화물 반응 용액의 pH는 0 내지 5일 수 있다.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 상기 실리콘 기판은 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 금속 산화물 전구체는 금속 할로겐화물을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함할 수 있다.

[0030] 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 포함할 수 있다.

[0031] 상기 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0032] 상기 실리콘 기판은 표면에 절연층을 포함할 수 있다.

[0033] 상기 실리콘 기판은 제1 전극을 포함할 수 있다.

- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된다.
- [0035] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 제1 전극이 형성된 실리콘 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.
- [0036] 상기 제1 전하 수송층 및 상기 제2 전하 수송층은 전자 수송층 또는 정공 수송층일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법으로 제조된다.
- [0038] 상기 페로브스카이트 광전소자는 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판을 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 페로브스카이트 광전소자는 상기 실리콘 기판이 TOPCon(Tunnel Oxide Passivated Contact) 실리콘 태양전지를 포함하는 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조를 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0041] 본 발명의 실시예에 따르면, 화학 용액 증착법을 적용하고자 하는 실리콘 기판의 특성(기판이 갖고 있는 굴곡 등)을 고려하여 실리콘 기판 상에 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.
- [0042] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 산화물 전구체 용액 내에 연결체와 우선적으로 결합된 금속 산화물 중간체를 형성하고 이를 이용해 화학 용액 증착법을 적용하여 실리콘 기판과의 결합을 높여 실리콘 기판에 물리적 결합 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있는 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.
- [0043] 뿐만 아니라, 본 발명의 실시예에 따르면, 실리콘 기판의 거칠기를 제어하여 입사된 빛의 광경로(optical path) 제어를 통한 반사 손실 저감 효과, 다시 말해 반사 방지(Anti-reflection) 효과를 통해 광전소자에서 나타날 수 있는 광흡수 손실을 최소화할 수 있는 거친 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 위에 물리적인 결합 형성 없이 금속 산화물 박막을 제조하는 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화물 전구체 용액을 산소와 반응시켜 연결체와 선택적 결합을 유도하는 동시에 큰 결정핵이 생성(nucleation)된 금속 산화물 중간체를 형성하여 물리적 결합 형성 없이 균일한 금속 산화물 박막의 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광전소자의 제조방법, 페로브스카이트 광전소자를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0046] 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 표면 단차가 없는 실리콘 기판 상에 형성된 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 5는 표면 단차가 있는 실리콘 기판 상에 형성된 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 (Si + SnO<sub>2</sub>)의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.
- 도 6은 표면 단차가 없는 실리콘 기판 상에 형성된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 7은 표면 단차가 있는 실리콘 기판 상에 형성된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막 (Si

+ SnO<sub>2</sub>)의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.

도 8은 비교예 2에 따른 페로브스카이트-실리콘 다중접합 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이고, 도 9은 실시예 2에 따른 페로브스카이트-실리콘 다중접합 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

도 10는 실시예 2에 페로브스카이트 광전소자의 외부양자효율(External Quantum Efficiency)을 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 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.
- [0049] 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.
- [0050] 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.
- [0051] 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.
- [0052] 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.
- [0053] 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.
- [0054] 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.
- [0055] 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.
- [0057] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- [0058] 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(실리콘 기판의 특성) 등을 고려한 금속 산화물 박막(예; 주석 산화물 박막)의 화학 용액 증착법이다.

- [0059] 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 실리콘 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)를 포함한다.
- [0060] 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 결합 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있다.
- [0061] 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.
- [0062] 금속 산화물 전구체는 금속 산화물을 형성하기 위한 전 단계의 화합물을 의미한다.
- [0063] 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.
- [0064] 바람직하게는, 금속 산화물 전구체는 금속 할로겐화물일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 금속 할로겐화물은  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnI}_2$  등과 같은 주석 할로겐화물을 적어도 어느 하나 포함할 수 있고, 더더욱 바람직하게는, 금속 산화물 전구체는  $\text{SnCl}_2$ 를 포함할 수 있다.
- [0065] 연결체(Linker)는 기판과 금속 산화물 박막 간의 결합력을 증가시키기 위한 것으로, 금속 산화물 전구체와 선택적으로 결합되어 금속 산화물 중간체를 형성할 수 있다.
- [0066] 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 실리콘 기판에 물리적 결합 형성 없이 균일한 박막을 형성할 수 있다.
- [0067] 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 실리콘 기판과의 결합력이 높은 작용기로 기판과의 결합력이 보다 향상될 수 있다.
- [0068] 연결체는 티올(thiol)기를 작용기로 포함하는 카르복시산을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 연결체는 티오글리콜산(Thioglycolic acid)이 사용될 수 있다.
- [0069] 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.
- [0070] 연료는 금속 산화물 전구체 용액 내의 pH를 조절하거나 금속 산화물 전구체 간에 생길 수 있는 응집을 억제할 수 있다.
- [0071] 산용액은 염산, 질산 및 황산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 산용액은 염산이 사용될 수 있다.
- [0072] 산용액은 금속 산화물 전구체 용액 내의 pH를 조절하거나 금속 산화물 전구체의 용해도를 높일 수 있다.
- [0073] 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.

- [0074] 화학 용액 증착법은 금속 산화물 전구체 용액 속의 금속 산화물 전구체가 외부 반응에 의해 결정핵이 형성된 뒤에 실리콘 기판에 부착되면서 박막화가 일어나게 되기 때문에 실리콘 기판과 결정핵이 생성된 금속 산화물 전구체(금속 산화물 중간체) 간의 화학적 결합력이 낮은 경우 금속 산화물 박막과 실리콘 기판 사이에 물리적인 결합을 형성하면서 박막화가 진행되거나 기판 전면에 균일한 박막이 형성되지 않는 문제가 있다.
- [0075] 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 실리콘 기판 사이에 물리적인 결합을 형성하지 않으면서 실리콘 기판 상에 고품질의 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [0076] 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.
- [0077] 본 선택적 결합 반응의 과정은 다음의 화학반응을 통해 유도될 수 있다.
- [0078] 앞서 정의한 연결체는 금속산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 부착하려는 실리콘 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 금속 산화물의 금속 이온과 결합하는 작용기(금속 이온과 결합하기 쉬운 작용기)와 금속 산화물 전구체 속 금속이온이 결합되는 반응을 유도할 수 있다.
- [0079] 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.
- [0080] 금속 산화물 중간체는 금속 산화물 전구체 표면에 연결체가 결합될 수 있다.
- [0081] 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.
- [0082] 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.
- [0083] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막 제조 방법은 산소와 반응시키는 반응 단계를 통해 금속 산화물 전구체 표면에 연결체가 결합되어 굴곡(예; 패던 등)을 포함하는 기판(실리콘 기판)에 물리적인 결합이 없는 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [0084] 금속 산화물 중간체는 결정핵 생성(nucleation)된 금속 산화물 전구체일 수 있다.
- [0085] 보다 구체적으로, 산화물 반응 용액은 금속 산화물 전구체 용액을 대기 중의 산소와 반응시킴으로써 금속 산화물 전구체가 폴리-콘덴싱(poly-condensing)을 하면서 전구체 결정핵들(nuclei)이 커져 입자가 큰 금속 산화물 전구체 결정핵(nuclei)이 형성된 금속 산화물 중간체가 형성될 수 있다.
- [0086] 따라서, 금속 산화물 중간체의 크기는 수 나노미터 내지 수 마이크로미터일 수 있다.
- [0087] 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002 M 이상 일수 있고, 바람직하게는, 금속 산화물 반응 용액의 농도는 0.002M 내지 0.1M일 수 있다.
- [0088] 만약, 금속 산화물 반응 용액의 농도가 0.002 M 미만이면, 결정을 형성하기에 지나치게 적은 농도으로써 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.
- [0089] 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 농

도에서도 상기 반응을 유도하여 치밀한 금속산화물 박막을 구현할 수 있다.

- [0090] 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.
- [0091] 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.
- [0092] 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.
- [0093] 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 시간이 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.
- [0094] 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.
- [0095] 이는 상온에 가까운 환경에서 금속 산화물 중간체를 포함하는 금속 산화물 반응용액을 제조하기 위한 조건으로, 앞서 기술한 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.
- [0096] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 금속 산화물 반응 용액에 실리콘 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)를 포함한다.
- [0097] 실리콘 기판은 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판을 포함할 수 있다.
- [0098] 구체적으로, 종래의 평평한 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 상에 금속 산화물 박막을 제조하는 경우, 나노 입자 용액을 이용한 기계적인 코팅 방식으로도 균일한 금속 산화물 박막 제작이 가능하지만, 표면이 텍스처링되어 거친 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 상에 나노 입자 용액을 이용한 기계적인 코팅 방식으로 금속 산화물 박막을 형성하는 경우, 표면 단차에 의해 핀홀(pin hole)이 발생하는 등 박막에 물리적 결함을 형성되는 균일도 문제를 야기한다.
- [0099] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법은 표면이 텍스처링(Texturing)되어 거친 표면 형상을 갖는 실리콘 기판 상에 물리적인 결함 형성 없이 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [0100] 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판은 표면 거칠기가 제어된 실리콘 기판을 포함할 수 있다.
- [0101] 예를 들어, 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판은 표면이 평평한 실리콘 기판을 제외한 평평하지 않은 실리콘 기판을 모두 포함할 수 있다.
- [0102] 금속 산화물 반응 용액에 실리콘 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)는 금속 산화물 전구체가 폴리-콘덴싱(poly-condensing)을 하면서 금속 산화물 전구체 결정핵(nuclei)이 커지고, 그로 인해 입자가 큰 금속 산화물 전구체 결정핵(nuclei)이 형성된 금속 산화물 중간체가 박막화되는 것으로, 이때, 금속 산화물 중간체 표면에 선택적 결합된 연결체에 의해 실리콘 기판과의 결합력 및 금속 산화물 중간체 간의 결합력이 증가되어 기판 전면에 균일도가 확보된 금속 산화물 박막을 형성할 수 있다.
- [0103] 더욱이, 텍스처링(Texturing)된(예; 굴곡이 있는) 실리콘 기판에 물리적인 결함 형성 없이 표면 거칠기가 확보되는 금속 산화물 박막을 증착할 수 있다.
- [0104] 실리콘 기판의 경우, 광경로를 제어하여 반사방지효과를 얻고자 표면에 굴곡이 있는 표면 형상을 갖도록 텍스처링을 하게 된다. 이에, 실리콘 기판 상부에 흔히 사용하는 저가-저온-용액 공정을 기반으로 하는 금속산화물 박막 구현 기술을 도입할 경우, 굴곡 사이사이에 물리적인 결함을 형성하면서 박막이 형성되는 문제가 있다.

여기서 언급하는 "흔히 사용하는 저가-저온-용액 공정을 기반으로 하는 금속 산화물 박막 구현 기술"은 금속 산화물 나노입자 용액을 합성하고 이를 스핀코팅, 바 코팅, 슬롯다이 코팅과 같은 기계적 코팅 장비를 이용해 박막을 구현하는 기술을 말한다(비교예 1 및 비교예 2에 대응).

- [0105] 실시예에 따라, 실리콘 기판은 제1 전극을 포함할 수 있고, 제1 전극은 실리콘 기판의 전면 또는 후면에 형성될 수 있다. 또한, 실리콘 기판은 후면에 실리콘 태양전지를 포함할 수 있다. 여기서, 후면은 실리콘 기판에서 제1 전극이 형성되지 않는 뒷면을 의미할 수 있다.
- [0106] 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.
- [0107] 금속 산화물 반응 용액에 실리콘 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, 반응 시간(제2 반응 시간)은 4시간일 수 있다.
- [0108] 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.
- [0109] 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.
- [0110] 바람직하게는, 반응 온도는 50℃ 내지 200℃일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 반응 온도는 70℃일 수 있다.
- [0111] 실시예에 따라, 금속 산화물 반응 용액에 실리콘 기판을 침지시켜 금속 산화물 박막을 제조하는 단계(S130)는 기판 상에 형성된 금속 산화물 박막을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0112] 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.
- [0113] 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.
- [0114] 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 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.
- [0115] 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조 방법을 통하여 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막이 제조될 수 있다.
- [0116] 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.
- [0117] 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.
- [0118] 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.
- [0120] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [0121] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 실리콘 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계

(S210), 제1 전극이 형성된 실리콘 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.

[0122] 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.

[0123] 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.

[0124] 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 실리콘 기판 상부 또는 실리콘 기판 상부에 위치할 수 있다.

[0125] 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.

[0126] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 실리콘 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계(S210) 및 제1 전극이 형성된 실리콘 기판 상에 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법을 통해 제1 전하 수송층을 형성하는 단계(S220)를 진행한다.

[0127] 실리콘 기판은 표면이 텍스처링(Texturing)된 실리콘 기판을 포함할 수 있다.

[0128] 제1 전극은 실리콘 기판의 후면 또는 전면에 형성될 수 있고, 전면은 페로브스카이트 광흡수층이 형성되는 면이고, 후면은 실리콘 태양전지를 포함하는 면일 수 있다.

[0129] 제1 전극은 하기와 같은 물질 또는 방법으로 형성될 수 있다.

[0130] 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.

[0131] 제1 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0132] 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.

[0133] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0134] 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.

[0135] 이 후, 제1 전하 수송층 상에 페로브스카이트 광흡수층을 형성하는 단계(S230)를 진행한다.

[0136] 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.

[0137] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 포함되는 페로브스카이트 광흡수층은 하기 화학식 1의 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0138] [화학식 1]

- [0139]  $ABX_3$
- [0140] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, 상기 M은 2가 금속 양이온이며, 상기 X는 1가 할로젠 음이온이다.)
- [0141] 구체적으로, A는 1가의 유기 리간드, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0142] 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [0143] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 리간드일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 B 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0144] 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.
- [0145] 예를 들어, A가 유기 리간드일 경우  $C_{1-24}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기( $-NH_2$ ), 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.
- [0146] 또는, A가 무기 양이온일 경우  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Fr^+$ ,  $Cu(I)^+$ ,  $Ag(I)^+$ ,  $Au(I)^+$  또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0147] 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.
- [0148] X는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  및  $I^-$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [0149] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스텐-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.
- [0150] 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.
- [0151] 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.
- [0152] 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.
- [0153] 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.
- [0154] 페로브스카이트 광흡수층은 용액코팅 방법을 통해 형성될 수 있고, 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0155] 이 후, 페로브스카이트 광흡수층 상에 제2 전하 수송층을 형성하는 단계(S240)를 진행한다.
- [0156] 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.
- [0157] 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.

- [0158] 전자 수송층은 플러렌 (fullerene, C60), 플러렌 유도체, 페릴렌 (perylene), TPBi(2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), PBI (polybenzimidazole) 및 PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), NDI (Naphthalene diimide) 및 이들의 유도체, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, ZnSnO<sub>3</sub>, 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-oxadiazol-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB), Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Rubidium carbonate), ReO<sub>3</sub>(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.
- [0159] 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.
- [0160] 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'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub>, 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]), PBDTPD (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-octyl-nonyl)-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-butylphenyldiphenylamine), 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.
- [0161] 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.
- [0162] 마지막으로, 제2 전하 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S250)를 진행한다.
- [0163] 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.
- [0164] 제2 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0165] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바

코팅, 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.

- [0167] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.
- [0168] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조 방법으로 제조되므로, 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0169] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 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.
- [0170] 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.
- [0171] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전하 수송층(130) 이 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막을 포함함으로써, 실리콘 기판에 물리적인 결함 형성 없이 전자 수송층 또는 정공 수송층을 형성하여 균일도를 향상시킬 수 있다.
- [0172] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 기판이 실리콘 태양전지를 포함하는 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조일 수 있다.
- [0173] 바람직하게는, 실리콘 태양전지는 TOPCon(Tunnel Oxide Passivated Contact) 실리콘 태양전지를 포함할 수 있다. 여기서, TOPCon 실리콘 태양전지는 현재 실리콘 태양전지의 최고 효율을 주도하고 있는 HIT(Heterojunction with Intrinsic Thin Layer) 실리콘 태양전지 대비 상대적으로 값싼 공정으로도 우수한 이론상 발전효율이 가능한 것으로 알려져 있는 향후 실리콘 태양전지 시장을 주도할 것으로 평가받는 차세대 실리콘 태양전지를 일컫는다.
- [0174] 페로브스카이트 광전소자는 광 산란 효과를 통해 광 경로를 제어하고 이를 통한 반사 저감 효과를 얻기 위해 도입된 텍스처링된 실리콘 기판 상에 금속 산화물 박막을 형성하여야 하나 종래 기술의 경우, 텍스처링된 실리콘 기판 상에 금속 산화물 박막을 형성하면 물리적인 결함이 존재하는 금속 산화물 박막이 형성된다. 그 결과  $16 \text{ mA/cm}^2$  이하의 상대적으로 낮은 단락 전류 밀도를 갖는 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조의 태양전지가 구현되는 문제가 있다.
- [0175] 반면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자가 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조를 갖는 경우, 제1 전하 수송층(130)이 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막의 제조방법으로 제조된 금속 산화물 박막을 포함함으로써, 최대 19.67%의 효율을 구현할 수 있다.
- [0176] 구체적으로, 실리콘 태양전지를 포함하는 실리콘 기판(110)은 페로브스카이트 광흡수층(140)이 형성되는 면인 전면에 텍스처링된 구조를 도입하고, 후면에 순차적으로 구비되는 실리콘 태양전지를 포함할 수 있다.
- [0177] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 기판(110)에 도입된 텍스처 구조에 의한 광 산란 효과를 통해 광 경로를 제어하고 이를 통한 반사 저감 효과를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 포함되는 텍스처링된 실리콘 기판(110) 위에서도 물리적인 결함 형성 없이 치밀한 금속 산화물 박막 구현이 가능하다. 그 결과  $17 \text{ mA/cm}^2$  이상의 단락 전류 밀도를 갖는 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조의 태양전지 구현이 가능하다.
- [0178] 실시예에 따라, 실리콘 태양전지는 p+에미터층, n-실리콘층, 터널 산화막층, p 도핑 폴리층 및 제1 전극을 포함할 수 있다. 따라서, 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조의 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극, p 도핑 폴리층, 터널 산화막층, n-실리콘층, p+에미터층, 본 발명의 실시예에 따른 금속 산화물 박막, 페로브스카이트 광흡수층, 전공 수송층 및 제2 전극을 포함할 수 있다.

[0179]

[0181] **제조예 1: 금속 산화물 전구체 용액**

[0182] 0.012 M의  $\text{SnCl}_2$  수용액 400ml에 우레아(urea) 5g,  $\text{HCl}$  3~5ml를 용해시킨 뒤, 100  $\mu\text{l}$ 의 티오글리콜 산(Thioglycolic acid)를 용액에 첨가하여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한다.

[0184] **제조예 2: 금속 산화물 반응 용액**

[0185] 0.012 M의  $\text{SnCl}_2$  수용액 400ml에 우레아(urea),  $\text{HCl}$  3~5ml를 용해시킨 뒤, 100  $\mu\text{l}$ 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.

[0187] **제조예 3:  $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.05}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.95}$  용액**

[0188] 1.4M 농도의  $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3]_{0.2}-[\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3]_{0.8}$  용액은 혼합 용매(용매로는 다이메틸설폭사이드와 디메틸포름아미드를 1:8 비율로 혼합한 혼합 용매를 사용)에  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 와  $\text{PbI}_2$ 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시키고  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 와  $\text{PbBr}_2$ 를 1:1 몰 비로 몰농도에 맞게 용해시켜 제조하였다.

[0190] **실시예 1: 실리콘/금속 산화물 박막**

[0191] 1 in \* 1 in 크기의 실리콘 기판(Silicon, 이하 Si 기판)을 계면활성제 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척을 진행한다. 실리콘 기판을 기판 트레이에 꽂아 수직 방향으로 세워 제조예 2에서 제조한 반응 용액에 해당 기판 트레이를 침지시킨다.

[0192] 기판 트레이가 담긴 위 용액 그릇을 4시간 이상 70  $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 오븐에 보관한다. 상기 언급한 침지시간 동안 침지된 기판 트레이를 반응 용액으로부터 꺼내어 증류수로 세척을 진행하고 150  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 1 시간 동안 열처리 과정을 진행하여  $\text{SnO}_2$  박막을 형성하였다.

[0193] 도 6에 사용된 실리콘 기판은 표면 형상이 평평한 실리콘 기판이 사용되었으며, 도 7에 사용된 실리콘 기판은 표면 형상이 거칠게 제어된 텍스처링 된 실리콘 기판이 사용되었다.

[0195] **비교예 1: 실리콘/금속 산화물 박막**

[0196] 상용 수성  $\text{SnO}_2$  나노 입자 용액(Alfa Aesar에서 구입, 주석(iv) 산화물,  $\text{H}_2\text{O}$  콜로이드 분산액 중 15%)을 사용하여 1 in \* 1 in 크기의 실리콘 기판(Silicon, 이하 Si 기판) 상에 스핀 코팅을 진행하였다. 스핀 코팅을 진행하기 전에 UV-오존(UVO) 처리를 30분 동안 수행하여 실리콘 표면의 습윤성을 향상시키며, 상용 수성  $\text{SnO}_2$  나노 입자 용액을 실리콘 바닥 셀에 3000rpm에서 30초 동안 스핀 코팅하고 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 동안 어닐링 하였다.

[0197] 도 4에 사용된 실리콘 기판은 표면 형상이 평평한 실리콘 기판이 사용되었으며, 도 5에 사용된 실리콘 기판은 표면 형상이 거칠게 제어된 텍스처링 된 실리콘 기판이 사용되었다.

[0199] **실시예 2: 실리콘-페로브스카이트 텐덤 구조 태양전지**

[0200] 실시예 1에서 제작한  $\text{SnO}_2$  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  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 상압 조건이 유지된 핫플레이트(Hot plate)에서 10분 동안 처리하여 할로겐화물 페로브스카이트 막을

형성하였다.

- [0201] 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.
- [0202] 제작한 막에 마스크를 한 뒤 진공증착기(진공도가  $5 \times 10^{-6}$  torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.
- [0203] 실시예 2에서 사용되는 실리콘 기판은 표면 형상이 거칠게 텍스처링된 TOPCon(Tunnel Oxide Passivated Contact) 실리콘 태양전지를 포함한다.
- [0205] **비교예 2 : 실리콘-페로브스카이트 탠덤 구조 태양전지**
- [0206] 비교예 1에서 제작한 SnO<sub>2</sub> 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.
- [0207] 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.
- [0208] 제작한 막에 마스크를 한 뒤 진공증착기(진공도가  $5 \times 10^{-6}$  torr로 유지되는 진공증착기를 사용)를 이용해 금 전극을 100 nm 증착시켰다.
- [0209] 비교예 2에서 사용되는 실리콘 기판은 표면 형상이 거칠게 텍스처링된 TOPCon(Tunnel Oxide Passivated Contact) 실리콘 태양전지를 포함한다.
- [0211] 도 4는 표면 단차가 없는 실리콘 기판 상에 형성된 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 5는 표면 단차가 있는 실리콘 기판 상에 형성된 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.
- [0212] 도 5를 참조하면, 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막은 스핀 코팅을 사용하여 실리콘 기판의 표면 단차가 있는 부분에서 금속 산화물 박막이 증착되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0214] 도 6은 표면 단차가 없는 실리콘 기판 상에 형성된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이고, 도 7은 표면 단차가 있는 실리콘 기판 상에 형성된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막의 주사전자현미경을 통해 관찰된 이미지이다.
- [0215] 도 6 및 도 7를 참조하면, 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막은 화학 용액 증착법을 이용하여 표면 단차가 있는 실리콘 기판을 사용하여도 실리콘 기판의 표면에 제한없이 균일하게 증착되는 것을 알 수 있다.
- [0216] 특히, 실시예 1에 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, 표면 단차가 있는 거친 실리콘 기판의 전면에 균일하게 주석 산화물 박막이 형성 가능함을 알 수 있다. 이는 실리콘 기판과 주석 산화물 전구체 간에 화학적결합을 높이하고자 연결체(Linker)와의 선택적인 결합이 생긴 금속 산화물 반응 용액을 통해 화학 용액 증착법을 하여서 나타난 결과로 볼 수 있다.
- [0218] 도 8은 비교예 2에 따른 실리콘-페로브스카이트 다중접합(=탠덤, 탠덤) 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이고, 도 9는 실시예 2에 따른 실리콘-페로브스카이트 다중접합(=탠덤, 탠덤) 광전소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이며, 도 10은 실시예 2에 실리콘-페로브스카이트 다중접합(=탠덤, 탠덤) 광전소자의 외부양자효

율(External Quantum Efficiency)을 도시한 그래프이다.

표 1은 도 9 및 도 10에 따른 결과를 통하여 광전변환효율을 도시한 표이다.

[표 1]

|          | $V_{OC}$<br>(V) | $J_{SC}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%) | Effi.<br>(%) |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------|--------------|
| Flatt.60 | 1.5872          | 17.195                            | 72.07     | 19.67        |

도 8 내지 도 10 및 표 1을 참조하면, 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자는 비교예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자보다 높은 전기적 특성 및 광학적 특성이 향상된 것을 알 수 있다. 그 결과 실시예 2의 경우 비교예 2보다 높은 단락 전류 밀도, 높은 개방 전압을 얻는 것이 가능함을 확인할 수 있다. (도 8과 도 9에서의 y절편 값이 단락 전류 밀도를 나타냄. x절편 값은 개방 전압을 나타냄)

이는 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자에서 사용된 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막이 반사 저감 효과를 위해 도입한 표면 단차가 있는 실리콘 위에서 물리적인 결합이 없어서 나타나는 결과로 볼 수 있다.

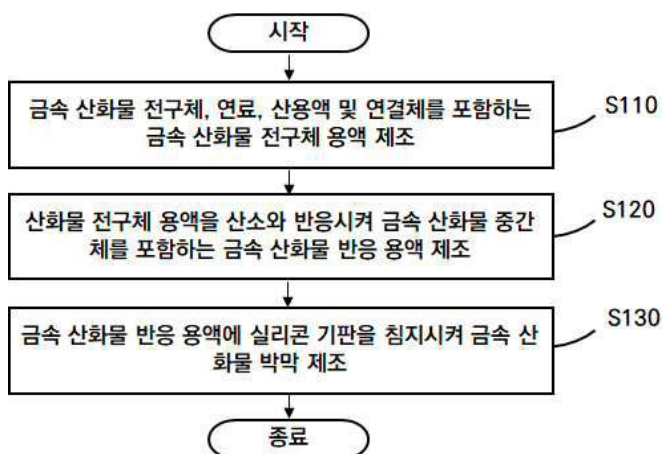
이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

## 부호의 설명

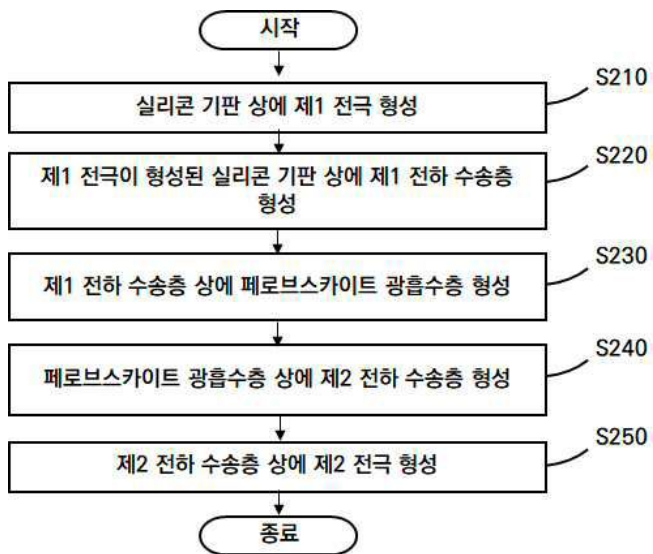
110: 기판  
120: 제1 전극  
130: 제1 전하 수송층  
140: 페로브스카이트 광흡수층  
150: 제2 전하 수송층  
160: 제2 전극

## 도면

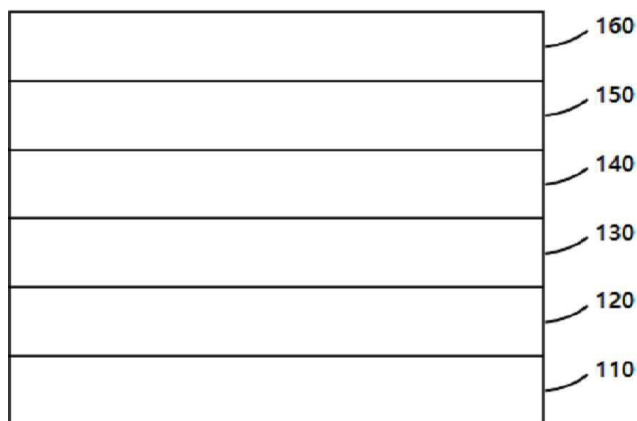
### 도면1



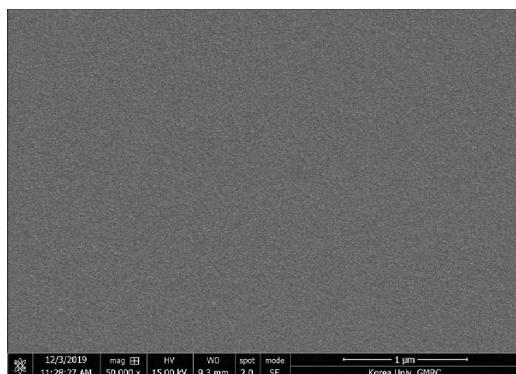
도면2



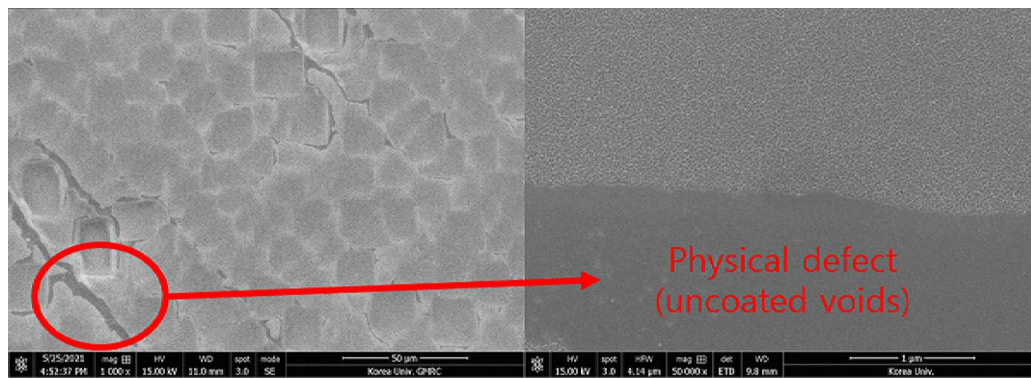
도면3



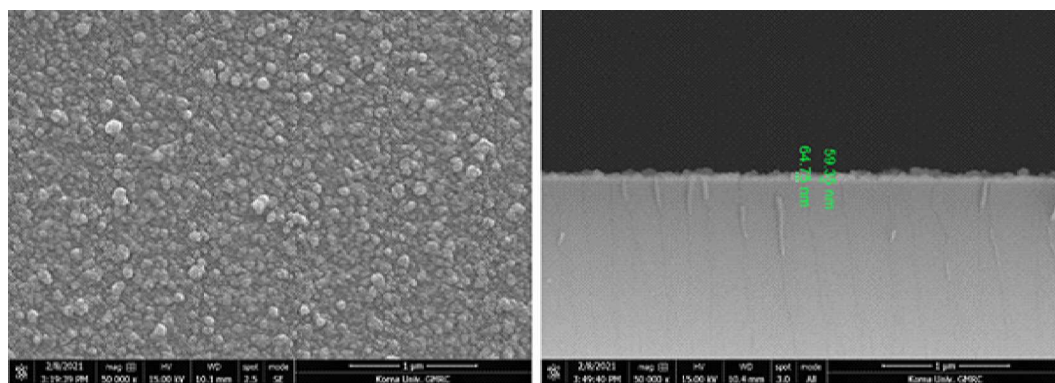
도면4



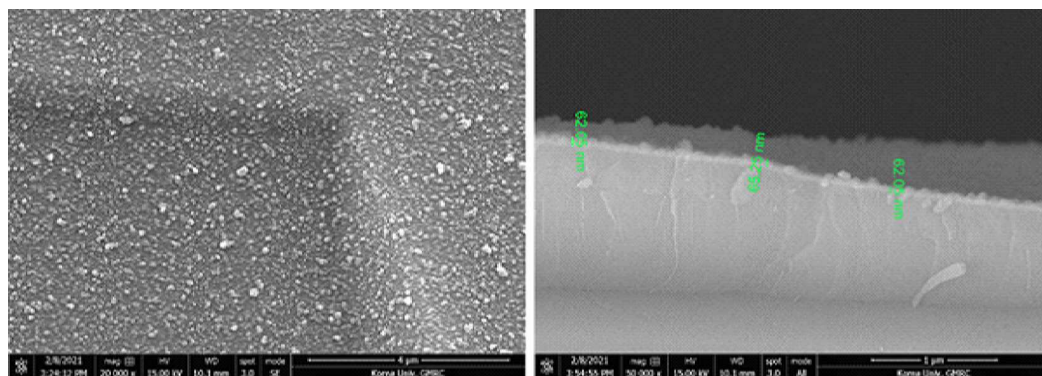
도면5



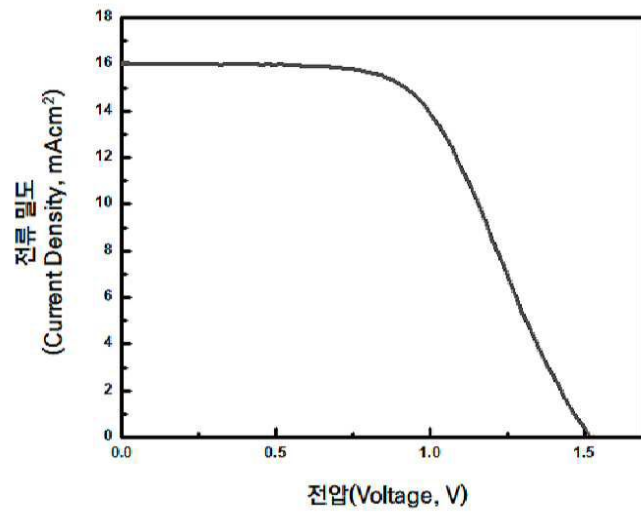
도면6



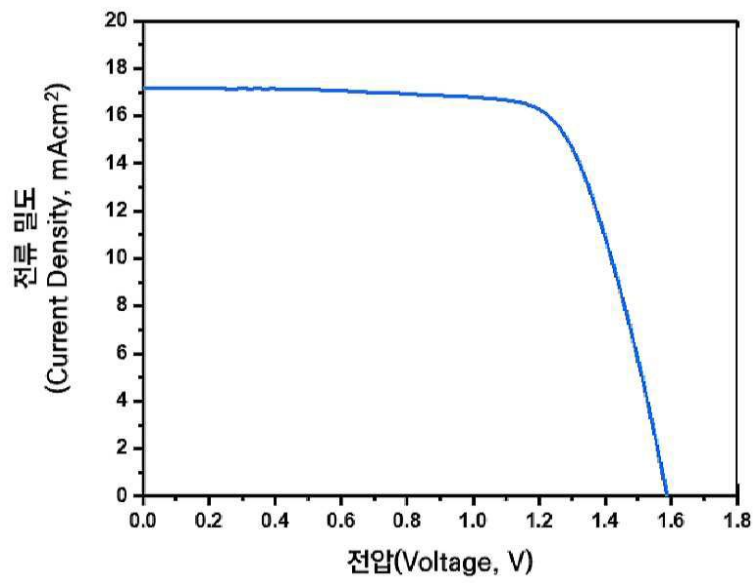
도면7



도면8



도면9



도면10

