



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월27일  
(11) 등록번호 10-2514070  
(24) 등록일자 2023년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H10K 39/00 (2023.01) H10K 30/00 (2023.01)  
H10K 50/00 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
H10K 39/32 (2023.02)  
H10K 30/10 (2023.02)  
(21) 출원번호 10-2021-0020936  
(22) 출원일자 2021년02월17일  
심사청구일자 2021년02월17일  
(65) 공개번호 10-2021-0104591  
(43) 공개일자 2021년08월25일  
(30) 우선권주장  
1020200018800 2020년02월17일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020190007812 A  
KR1020190110300 A  
KR1020170121227 A

(73) 특허권자  
세종대학교산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)  
(72) 발명자  
김동희  
서울특별시 강남구 개포로124길 27 2동 101호  
허광  
서울특별시 송파구 올림픽로 99 잠실엘스아파트  
124동 1801호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
이준성

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 심병로

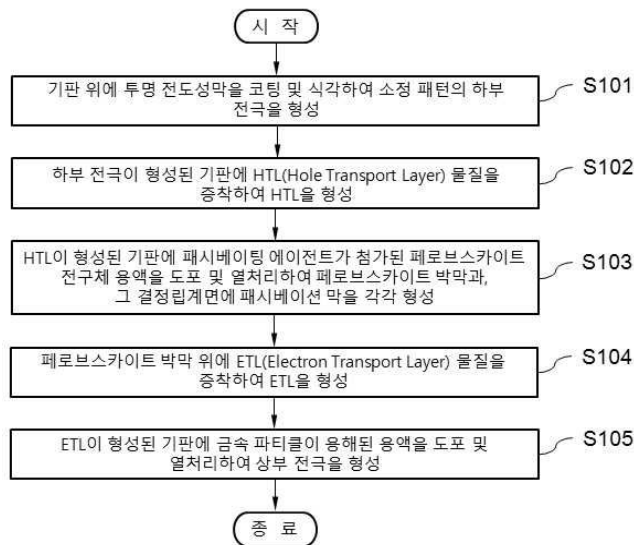
(54) 발명의 명칭 **암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법은, 기판 위에 투명 전도성막을 코팅 및 식각하여 소정 패턴의 하부 전극을 형성  
및 식각하여 소정 패턴의 하부 전극을 형성하는 단계; 하부 전극이 형성된 기판에 HTL(Hole Transport Layer) 물  
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



질을 증착하여 HTL을 형성하는 단계; HTL이 형성된 기판에 패시베이팅 에이전트(passivating agent)가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 도포 및 열처리하여 페로브스카이트 박막과, 그 결정립계면에 패시베이션 막을 각각 형성하는 단계; 페로브스카이트 박막 위에 ETL(Electron Transport Layer) 물질을 증착하여 ETL을 형성하는 단계; 및 ETL이 형성된 기판에 금속 파티클이 용해된 용액을 도포 및 열처리하여 상부 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명에 의하면, 페로브스카이트 박막의 결정립계면에 패시베이션 막(passivation layer)을 형성함으로써, 페로브스카이트 박막의 결정립계를 통해 누설되는 암전류를 줄일 수 있고, 이에 따라 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

- H10K 30/30 (2023.02)
- H10K 50/115 (2023.02)
- Y02E 10/549 (2020.08)
- Y10S 977/812 (2013.01)

(72) 발명자

**최영진**

서울특별시 강남구 선릉로112길 53 롯데캐슬킹덤아파트 103동 404호

**강석범**

서울특별시 광진구 능동로28길 23-3, C동 305호 (능동, 능마루)

**김규영**

서울특별시 광진구 면목로3길 7

**최준규**

울산광역시 동구 문현1길 37 정림아파트 902호

**김지동**

경기도 안성시 공도읍 벚꽃길 36, 104동 105호 (태산아파트)

**이혜민**

서울특별시 성동구 무학봉길 49, 103동 1401호

**홍윤화**

서울특별시 중랑구 면목로48길 66-5, B-2

**박인우**

서울특별시 송파구 송파대로 345, 414동 601호 (가락동, 헬리오시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116333
과제번호	2019M3D1A2104109
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	R/G/B 대응 할라이드계 페로브스카이트 소재기반 컬러필터가 필요 없는 적층형 이미
지센서 개발 연구	
기여율	1/1
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.27 ~ 2020.02.29

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- a) 기판 위에 투명 전도성막을 코팅 및 식각하여 소정 패턴의 하부 전극을 형성하는 단계와;
- b) 상기 하부 전극이 형성된 기판에 HTL(Hole Transport Layer) 물질을 증착하여 HTL을 형성하는 단계와;
- c) 상기 HTL이 형성된 기판에 패시베이션 에이전트(passivating agent)가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 도포 및 열처리하여 페로브스카이트 박막과, 그 결정립계면에 패시베이션 막을 각각 형성하는 단계와;
- d) 상기 페로브스카이트 박막 위에 ETL(Electron Transport Layer) 물질을 증착하여 ETL을 형성하는 단계; 및
- e) 상기 ETL이 형성된 기판에 금속 파티클이 용해된 용액을 도포 및 열처리하여 상부 전극을 형성하는 단계를 포함하는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에서 상기 하부 전극은 ITO, FT0, IZO 중 적어도 하나를 포함하는 투명 전도성 산화물(TCO) 기판으로 구성되는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 단계 b)에서 상기 HTL은 투명 전도성 산화물(TCO) 기판 위에 PTAA, P3HT, Spiro, NiO, NiOx, Cu2O 중 적어도 하나를 포함하는 p-type HTL 물질을 증착함으로써 형성되는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 상기 페로브스카이트 전구체는 ABX3 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체인 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 ABX3 구조의 A 사이트(site)는 MA(methylammonium), FA(formamidinium), Cs, Rb 중 하나인 유기 양이온 및 이들의 조합으로 구성되고, B 사이트는 Pb, Sn, Ge, Cu 중 하나인 양이온 및 이들의 조합으로 구성되며, X 사이트는 I, Br, Cl, F 중 하나인 할로겐 음이온 및 이들의 조합으로 구성된 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 단계 c)에서 상기 페로브스카이트 전구체를 제조하는 단계를 더 포함하는 압전류 특성이 개선된 페로브스

카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체는 전구체 용액의 형태로 구성되며, 상기 전구체 용액의 용매로는 DMF(dimethylformamide), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide) 중 적어도 하나를 포함하는 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)를 사용하는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체를 제조할 시, 상기 A, B, X의 각 사이트의 비율을 조절하여 조성을 바꾸고 페로브스카이트 박막의 결정립계에 패시베이션 막(passivation layer)을 형성할 수 있는 패시베이팅 에이전트를 첨가하는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 패시베이팅 에이전트는 CN(Cyanide), SCN(Thiocyanate), OCN(Cyanate), Cl-화합물, poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(4-vinylpyridine)(PVP) 중 어느 하나인 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 상기 페로브스카이트 박막을 형성함에 있어서, 스핀 코팅, 프린팅, 기상 증착 중 어느 하나의 방법을 사용하여 페로브스카이트 박막을 형성하는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 페로브스카이트 박막을 형성함에 있어서, 패시베이팅 에이전트가 포함된 전구체 용액을 기판에 도포한 뒤, 반응매(anti-solution)로 결정화한 다음, 열처리(어닐링) 단계를 거쳐 페로브스카이트 박막을 형성하는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 반응매는 클로로벤젠(chlorobenzene), 톨루엔(toluene), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 디에틸 에테르(diethyl ether), 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) 중 어느 하나인 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 단계 d)에서 상기 ETL은  $TiO_2$ ,  $C60$ ,  $SnO_2$ ,  $PC60BM$ ,  $ZnO$  중 어느 하나로 구성된 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 ETL은 스퍼터링(sputtering), 증발(evaporating), ALD, solution 공정 중 하나를 사용하여 형성하는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 수광소자의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 페로브스카이트 박막의 결정립 계면에 패시베이션 막(passivation layer)을 형성함으로써, 페로브스카이트 박막의 결정립계를 통해 누설되는 압전류를 줄이고 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 페로브스카이트(perovskite)는  $CaTiO_3$ 와 같은 결정 구조를 갖는 물질을 총칭하는 용어로 일반식  $ABX_3$ 로 표현된다.  $ABX_3$  구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트에서 A는 Methylammonium(MA), Formamidinium(FA), Cs, Rb 등과 같은 유기 양이온으로 이루어져 있고, B는 Pb, Sn, Ge, Cu 등의 양이온으로 이루어져 있으며, X는 I, Br, Cl, F 등의 할로젠 음이온으로 이루어져 있다. 페로브스카이트는 전 파장 영역에서 흡광계수가 우수하고 긴 확산거리와 높은 전하 이동도의 특성을 지니고 있다. 또한, 합성 에너지가 낮아 저온에서 합성이 가능하고, 용액 공정이 가능하다는 장점이 있어 태양전지, 광검출기, LED 등 광소자로 다양한 분야에서 사용되고 있다.

[0004] 하지만, 수광소자에서 의도하지 않은 전류, 압전류(Dark current)가 발생하는 문제가 있다. 압전류는 빛을 받아 전류를 생성하는 수광소자와 같은 장치에서 입사광이 없는 상태임에도 흐르는 전류를 의미한다. 적은 빛을 분명하게 검출할 수 있는냐는 수광소자의 특성 중에서 매우 중요한 특성 중의 하나이다. 높은 압전류를 지닌 수광소자의 경우, 적은 입사광에서 발생하는 작은 전기적 신호를 감지하는 성능이 낮아질 수 있어 광전류 측정을 방해하고, 이는 수광소자의 주된 성능 저하의 원인이 된다. 이는 또한 페로브스카이트를 흡광층으로 사용하는 수광소자에서도 동일하게 작용한다.

[0005] 수광소자의 빛 흡수층으로 적용되는 페로브스카이트 박막 역시 다양한 원인에 의해서 압전류가 발생하게 되는데, 그 중에서도 다결정으로 형성된 박막의 결정립계(Grain boundary)에 존재하는 많은 결함(defect)들이 주요한 원인 중의 하나이다.

[0006] 따라서 수광소자에서 생성된 전류가 결정립계를 통해 누설되는 결과가 나타난다. 이렇게 발생하는 압전류를 줄이고 소자의 특성을 향상시키기 위하여 페로브스카이트 박막의 결정립계를 패시베이션(passivation)할 필요가 있다.

[0007] 한편, 한국 공개특허공보 제10-2018-0043518호(특허문헌 1)에는 "페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자 및 그 형성 방법"이 개시되어 있는 바, 이에 따른 광전 소자의 형성 방법은, 기판 위에 하부 전극을 형성하는 단계; 상기 하부 전극 위에 전자 전송층을 형성하는 단계; 상기 전자 전송층 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트 패턴 위에 정공 전송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 전송층 위에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 페로브스카이트 패턴은, 상기 기판 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 제공하여 스핀 코팅을 수행하는 것에 의해 형성되고, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0008] 이상과 같은 특허문헌 1의 경우, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴에 포함되는 할로겐 성분을 조절하여 무필터의 컬러 가변 광검출 장치를 구현할 수 있는 장점이 있기는 하나, 이 역시 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 결정립계에서 암전류가 발생하게 되는 단점을 지니고 있으며, 이에 의해 소자의 성능이 저하되는 문제를 내포하고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2018-0043518호(2018.04.30. 공개)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 이상과 같은 사항을 종합적으로 감안하여 창출된 것으로서, 페로브스카이트 박막의 결정립계에 패시베이션 막(passivation layer)을 형성함으로써, 페로브스카이트 박막의 결정립계를 통해 누설되는 암전류를 줄이고, 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법은,
- [0013] a) 기판 위에 투명 전도성막을 코팅 및 식각하여 소정 패턴의 하부 전극을 형성하는 단계와;
  - [0014] b) 상기 하부 전극이 형성된 기판에 HTL(Hole Transport Layer) 물질을 증착하여 HTL을 형성하는 단계와;
  - [0015] c) 상기 HTL이 형성된 기판에 패시베이팅 에이전트(passivating agent)가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 도포 및 열처리하여 페로브스카이트 박막과, 그 결정립계면에 패시베이션 막을 각각 형성하는 단계와;
  - [0016] d) 상기 페로브스카이트 박막 위에 ETL(Electron Transport Layer) 물질을 증착하여 ETL을 형성하는 단계; 및
  - [0017] e) 상기 ETL이 형성된 기판에 금속 파티클이 용해된 용액을 도포 및 열처리하여 상부 전극을 형성하는 단계를 포함하는 점에 그 특징이 있다.

**발명의 효과**

[0019] 이와 같은 본 발명에 의하면, 페로브스카이트 박막의 결정립계면에 패시베이션 막(passivation layer)을 형성함으로써, 페로브스카이트 박막의 결정립계를 통해 누설되는 암전류를 줄일 수 있고, 이에 따라 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법의 실행 과정을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 페로브스카이트 박막의 결정립계 및 결정립계에 패시베이션 막이 형성된 상태를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 2차원 패시베이션 막의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 2차원 패시베이션 막의 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 패시베이션 막의 형성 유무에 따른 페로브스카이트 필름의 XRD 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 페로브스카이트 수광소자에서 페로브스카이트 결정립계에 패시베이션 막이 형성된 경우 암전류 특성 차이를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 페로브스카이트 수광소자에서 페로브스카이트 결정립계에 패시베이션 막이 형성된 경우 EQE 특성 차이를 나타낸 도면이다.

도 8은 패시베이션 막을 포함한 페로브스카이트 수광소자의 EQE 측정을 통해 계산된 반응성을 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어 해석되지 말아야 하며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 명세서에 기재된 "...부", "...기", "모듈", "장치" 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미하며, 이는 하드웨어나 소프트웨어 또는 하드웨어 및 소프트웨어의 결합으로 구현될 수 있다.
- [0024] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법의 실행 과정을 나타낸 흐름도이고, 도 2는 페로브스카이트 박막의 결정립계 및 결정립계에 패시베이션 막이 형성된 상태를 나타낸 모식도이다.
- [0026] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법에 따라, 먼저 기판(210) 위에 투명 전도성막을 코팅 및 식각하여 소정 패턴의 하부 전극(미도시)을 형성한다(단계 S101). 여기서, 상기 하부 전극으로는 ITO, FTO, IZO와 같은 투명 전도성 산화물(TCO) 기판이 사용될 수 있다.
- [0027] 그런 후, 상기 하부 전극이 형성된 기판(210)에 HTL(Hole Transport Layer) 물질을 증착하여 HTL(미도시)을 형성한다(단계 S102). 여기서, 이와 같은 HTL은 투명 전도성 산화물(TCO) 기판 위에 PTAA, P3HT, Spiro, NiO, NiOx, Cu2O와 같은 p-type HTL 물질을 증착함으로써 형성될 수 있다.
- [0028] 그런 다음, 상기 HTL이 형성된 기판(210)에 패시베이션 에이전트(passivating agent)가 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 도포 및 열처리하여, 도 2에 도시된 바와 같이, 페로브스카이트 박막(220)과, 그 결정립계면에 패시베이션 막(230)을 각각 형성한다(단계 S103). 여기서, 페로브스카이트 전구체, 페로브스카이트 박막(220) 및 패시베이션 막(230)의 형성과 관련해서는 뒤에서 다시 설명하기로 한다.
- [0029] 패시베이션 막(230)의 형성이 완료된 후, 상기 페로브스카이트 박막(220) 위에 ETL(Electron Transport Layer) 물질을 증착하여 ETL(미도시)을 형성한다(단계 S104). 여기서, 이와 같은 ETL의 물질로는 TiO<sub>2</sub>, C60, SnO<sub>2</sub>, PC60BM, ZnO 등이 사용될 수 있고, 스퍼터링(sputtering), 증발(evaporating), ALD, solution 공정 등의 방법을 사용하여 ETL을 형성할 수 있다.
- [0030] ETL의 형성 후, 상기 ETL이 형성된 기판에 금속 과티클이 용해된 용액을 도포 및 열처리하여 상부 전극(미도시)을 형성한다(단계 S105). 여기서, 상부 전극으로는 은(Ag), 금(Au)과 같은 전도성 금속이 사용될 수 있다. 또한, 이와 같은 상부 전극은 증발(evaporating)을 통한 증착에 의해 형성될 수 있다.
- [0031] 이상과 같은 본 발명에 따른 압전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 103에서의 전구체와 패시베이션 막(230)의 형성과 관련하여 좀 더 상세히 설명해 보기로 한다.
- [0032] 진술한 바와 같이, 수광소자에서 생성된 전류가 결정립계를 통해 누설되는 결과가 나타나며, 따라서 이렇게 발생하는 압전류를 줄이고 소자의 특성을 향상시키기 위해 페로브스카이트 박막의 결정립계를 패시베이션(passivation)할 필요가 있다. 이에 따라 본 발명에서는 패시베이션 에이전트를 첨가한 페로브스카이트 전구체 제조 과정과 패시베이션 막을 포함한 페로브스카이트 박막 제조 과정을 포함한다.
- [0033] <패시베이션이 가능한 물질이 첨가된 페로브스카이트 전구체 제조>
- [0034] 페로브스카이트 전구체 제조 시 패시베이션 에이전트(passivating agent)를 첨가하여 솔루션을 제작한다. 페로브스카이트 전구체는 ABX<sub>3</sub> 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체로 구성될 수 있다. 이때, ABX<sub>3</sub> 구조의 A 사이트(site)는 MA(methylammonium), FA(formamidinium), Cs, Rb 등과 같은 유기 양이온 및 이들의 조합으로 구성될 수 있고, B 사이트는 Pb, Sn, Ge, Cu 등의 양이온 및 이들의 조합으로 구성될 수 있으며, X 사이트는 I, Br, Cl, F 등의 할로겐 음이온 및 이들의 조합으로 구성될 수 있다. 전구체 제조 시, 상기 A, B, X의 각 site의 비율을 조절하여 조성을 바꾸고 페로브스카이트 박막의 결정립계에 패시베이션 막(passivation layer)을 형성할 수 있는 패시베이션 에이전트를 첨가한다. 전구체 용액의 용매로는 DMF(dimethylformamide),

NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide) 등의 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent) 계열을 사용할 수 있다. 본 발명에서는  $Pb(SCN)_2$ 를 0~4% 첨가하여 전구체를 제작하였고, 첨가 물질과 그 양은 페로브스카이트의 조성에 따라 변경될 수 있다.

[0035] 여기서, 상기 패시베이션 에이전트로는 CN(Cyanide), SCN(Thiocyanate), OCN(Cyanate), Cl-화합물 중 어느 하나가 사용될 수 있다. 예를 들면,  $Pb(SCN)_2$ ,  $NH_4Cl$  등이 사용될 수 있으며, poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(4-vinylpyridine)(PVP) 또한 사용될 수 있다.

[0036] 또한, 패시베이션 에이전트로 AX 구조의 이온 반경이 큰 유기 할라이드 분자를 사용할 수도 있다. 이때, A 사이트는  $RNH_3$  형태의 양이온으로 알킬 암모늄 (methyl(C1), ethyl(C2), n-propyl(C3), isopropyl(C3), n-butyl(C4), tert-butyl (C4), sec-butyl(C4), iso-butyl(C4), n-pentyl(C5), 3-pentanyl(C5), amyl(C5), neopentyl(C5), 3-methyl-2-butanyl(C5), tertiary amyl(C5), and n-hexyl(C6), n-heptyl(C7), n-octyl(C8) 외에 기타 유사한 형태), 또는 아로마틱 링이 포함된 알킬 암모늄(phenethyl-, phenyl-, p-tolyl-, m-cumenyl-, mesityl-, benzyl-, benzhydryl-, cinnamyl-, styryl-, trityl- 외에 기타 유사한 형태) 양이온으로 구성될 수 있다. X 사이트는 I, Br, Cl, F 중 어느 하나로 구성될 수 있다. 그 예로 PEAI, PEA2PbI4, BA2PbI4 등을 들 수 있다.

[0037] <패시베이션 막을 포함한 페로브스카이트 박막 제조>

[0038] 패시베이션 막을 포함한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 형성하는 방법은 스핀 코팅, 프린팅, 기상 증착 등을 포함할 수 있다. 본 발명에서는 가장 널리 사용하는 스핀 코팅을 이용한 경우를 예로 들기로 한다. 패시베이션 에이전트가 포함된 전구체 용액을 기판에 도포한 뒤, 반응매(anti-solution)로 결정화한 다음, 열처리(어닐링) 단계를 거쳐 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있다. 이때, 반응매로는 클로로벤젠(chlorobenzene), 톨루엔(toluene), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 디에틸 에테르(diethyl ether), 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) 등이 사용될 수 있으며, 전구체 용액이 도포된 기판에 반응매를 떨어뜨리거나 기판을 반응매에 담가 페로브스카이트 박막을 결정화할 수 있다. 열처리(어닐링) 단계에서는 60℃에서 3분, 100℃에서 10분 동안 열처리를 수행할 수 있다. 그러나 이러한 것으로 한정되는 것은 아니며, 페로브스카이트 조성 및 적용 방법, 환경 등에 따라 변경될 수 있다.

[0039] 한편, 도 3은 2차원 패시베이션 막의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0040] 도 3을 참조하면, SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 통해 결정립 크기가 커져 결정립 계면이 줄어들어 마이크로 단위에서 구조(morphology)가 변한 것을 확인할 수 있고, 결정립 계면에 하얗게 패시베이션 막이 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 3에서 좌측 이미지는 패시베이션 막이 형성되지 않은 경우의 이미지이고, 우측 이미지는 패시베이션 막이 형성된 경우의 이미지이다.

[0041] 도 4는 2차원 패시베이션 막의 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0042] 도 4를 참조하면, TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지를 통해 나노단위에서 패시베이션 막이 분명하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0043] 도 5는 패시베이션 막의 형성 유무에 따른 페로브스카이트 필름의 XRD 결과를 나타낸 도면이다.

[0044] 도 5를 참조하면, 패시베이션 막이 형성되어 페로브스카이트의 XRD(X-ray Diffraction) 피크 강도(peak intensity)가 증가한 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 페로브스카이트의 결정성이 증가하였음을 알 수 있다.

[0045] 도 6은 페로브스카이트 수광소자에서 페로브스카이트 결정립계에 패시베이션 막이 형성된 경우 암전류 특성 차이를 나타낸 도면이다.

[0046] 도 6을 참조하면, 패시베이션 막이 있는 경우가 패시베이션 막이 없는 경우보다 암전류가 확실하게 감소됨을 알 수 있다.

[0047] 도 7은 페로브스카이트 수광소자에서 페로브스카이트 결정립계에 패시베이션 막이 형성된 경우 EQE 특성 차이를 나타낸 도면이다.

[0048] 도 7을 참조하면, 패시베이션 막이 형성된 경우가 패시베이션 막이 형성되지 않은 경우보다 더 높은 EQE(External Quantum Efficiency) 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 패시베이션이 소자의 성능에 긍정적인 효과를 미친다는 것을 알 수 있다.



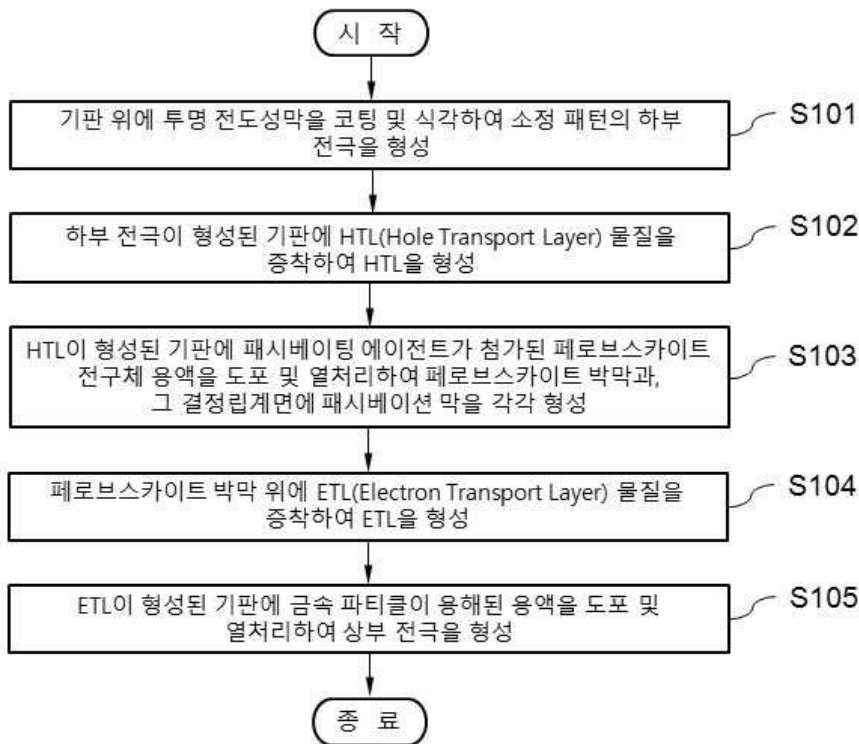
- [0049] 도 8은 패시베이션 막을 포함한 페로브스카이트 수광소자의 EQE 측정을 통해 계산된 반응성을 나타낸 도면이다.
- [0050] 도 8을 참조하면, 포토다이오드의 반응성(responsivity)은 생산된 광전류와 입사 광 전력의 비율로 계산될 수 있다. 패시베이션이 포함된 소자에서는 패시베이션이 포함되지 않은 소자보다 모든 파장 범위에서 더 높은 반응성을 나타낼 수 있다.
- [0052] 이상의 설명과 같이, 본 발명에 따른 암전류 특성이 개선된 페로브스카이트 수광소자의 제조방법은 페로브스카이트 박막의 결정립계면에 패시베이션 막 (passivation layer)을 형성함으로써, 페로브스카이트 박막의 결정립계를 통해 누설되는 암전류를 줄일 수 있고, 이에 따라 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 이상, 바람직한 실시 예를 통하여 본 발명에 관하여 상세히 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변경, 응용될 수 있음은 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 자명하다. 따라서, 본 발명의 진정한 보호 범위는 다음의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**부호의 설명**

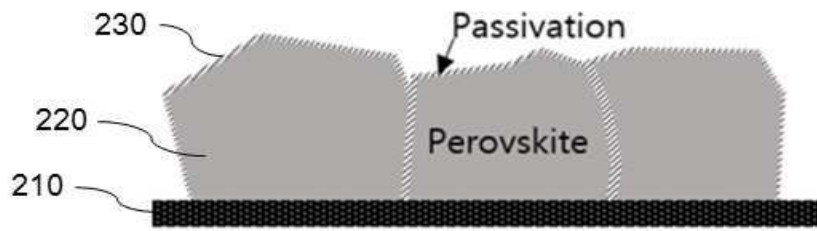
- [0054] 210: 기판                                  220: 페로브스카이트 박막
- 230: 패시베이션 막

**도면**

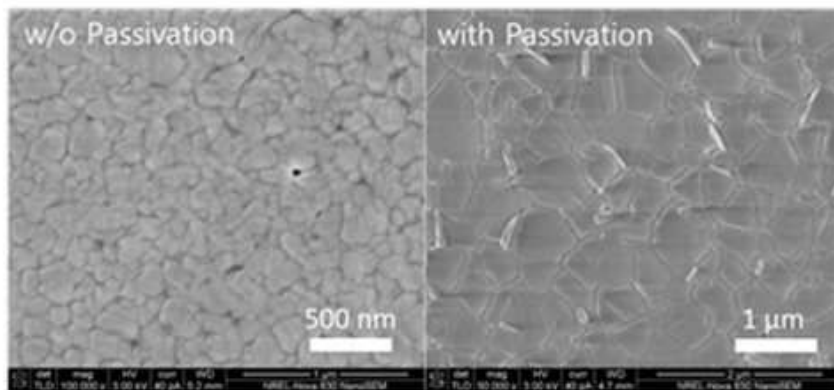
**도면1**



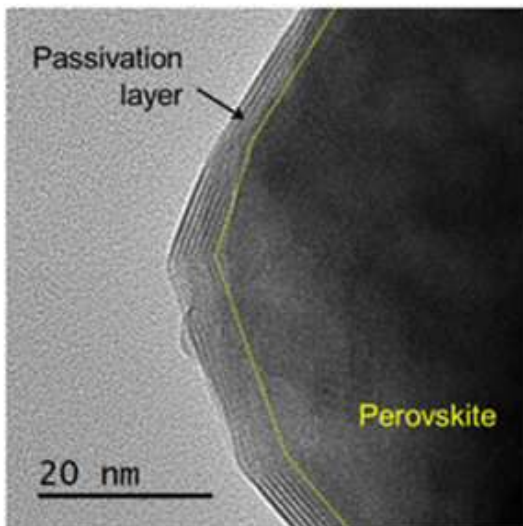
도면2



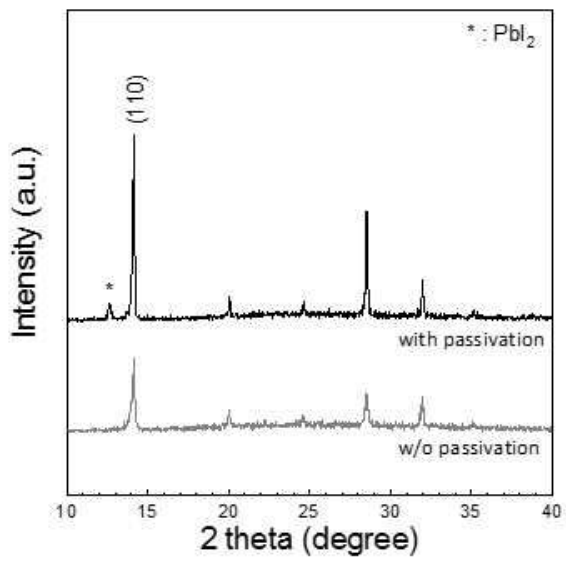
도면3



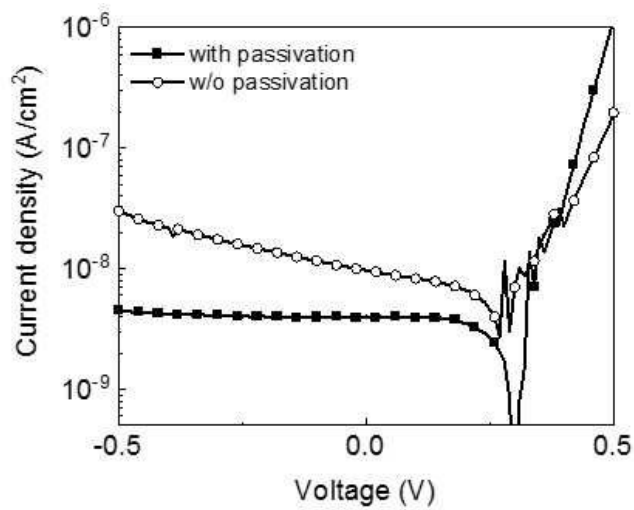
도면4



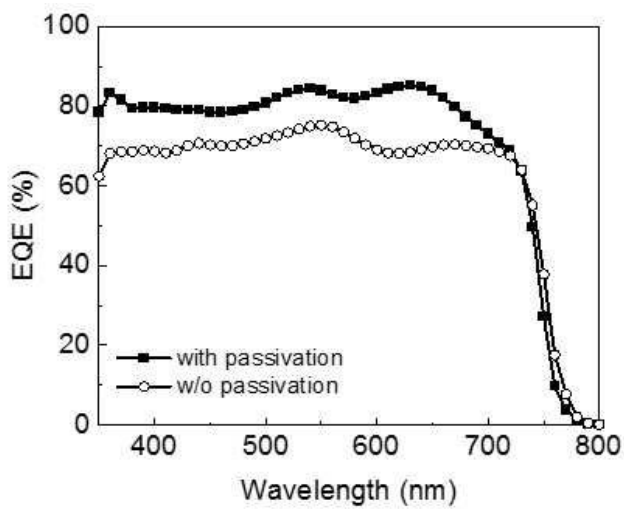
도면5



도면6



도면7



도면8

