



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월21일
(11) 등록번호 10-2546281
(24) 등록일자 2023년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) B05D 1/18 (2006.01)
C23C 18/06 (2006.01) C23C 18/12 (2006.01)
H10K 10/00 (2023.01) H10K 30/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 71/166 (2023.02)
B05D 1/185 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0020933
(22) 출원일자 2021년02월17일
심사청구일자 2021년02월17일
(65) 공개번호 10-2021-0104588
(43) 공개일자 2021년08월25일
(30) 우선권주장
1020200018812 2020년02월17일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180043518 A*
KR1020180076193 A*
KR1020190109016 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법 및 이를 이용한 광전 소자

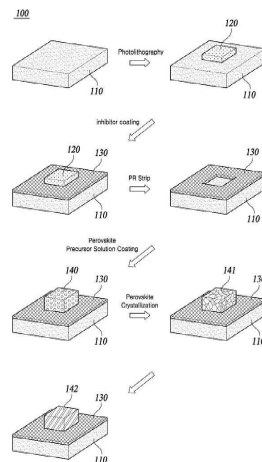
(57) 요약

본 발명은,

- (a) 부재 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 인히비터(inhibitor)를 형성하는 단계;

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



- (c) 상기 부재 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
- (d) 상기 부재 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하여 코팅하는 단계;
- (e) 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 결정화시키는 동시에 또는 그 후에 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법 및 이를 이용한 광전 소자를 제공한다.

(52) CPC특허분류

- C23C 18/06* (2013.01)
- C23C 18/1204* (2013.01)
- H10K 10/00* (2023.02)
- H10K 30/10* (2023.02)
- Y10S 977/812* (2013.01)

박인우

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

(72) 발명자

홍윤화

서울특별시 중랑구 면목로48길 66-5, B-2

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116333
과제번호	2019M3D1A2104109
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	R/G/B 대응 할라이트계 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) 부재 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
 - (b) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 인히비터(inhibitor)를 형성하는 단계;
 - (c) 상기 부재 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
 - (d) 상기 부재 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, PbI_2 및 첨가제로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 을 포함하는 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하여 코팅하는 단계;
 - (e) 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 결정화시키는 동시에 또는 그 후에 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계;를 포함하며,
- 상기 페로브스카이트 결정립의 성장은,
- 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)에 침지시키는 단계; 및
- 상기 반응매(anti-solvent) 처리 후 100°C 에서 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 포토레지스트 패턴의 크기는 0.1 nm 내지 $500 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서, 상기 인히비터(inhibitor)는 소수성을 나타내며, 상기 부재는 친수성을 나타내는 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서, 상기 인히비터(inhibitor)는 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, RSi(OR)' , R-SH , R-OH , R-COOH 및 R-PO(OH)_2 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법(상기 화학식에서 R 및 R'는 각각 치환 또는 비치환의 소수성을 나타내는 탄화수소이고, 여기서 치환기는 할로젠 원소 또는 아민이며, n은 1, 2 또는 3이다).

청구항 5

삭제

청구항 6

- 제 1 항에 있어서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, PbI_2 및 첨가제로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 7

- 제 6 항에 있어서, 상기 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, PbI_2 및 첨가제로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 는 몰비를 기준으로 $1 : x : y$ 인 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법(상기에서, $0 < x \leq 10$ 및 $0 < y \leq 1$ 이다).

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 결정립의 크기는 상기 포토레지스트 패턴의 크기와 동일하거나 큰 것을 특징으로 하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 13

기판 상에 배치되는 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 배치되고 제 1 항에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 단결정 페로브스카이트 패턴;

상기 단결정 페로브스카이트 패턴 상에 배치되는 반도체층; 및

상기 반도체층 상에 배치되는 상부 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 반도체층은 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)인 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 15

기판 상에 서로 이격되어 배치되는 다수 개의 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 각각 배치되고 제 1 항에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 단결정 페로브스카이트 패턴;

상기 단결정 페로브스카이트 패턴 상에 각각 배치되는 반도체층; 및

상기 반도체층 상에 각각 배치되는 다수 개의 상부 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자 어레이.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법 및 이를 이용한 광전 소자에 관한 것으로, 상세하게는, 인히비터(inhibitor)를 이용한 표면 개질 후 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 부재 상에 단결정 페로브스카이트를 선택적으로 증착하는 방법 및 이를 이용한 광전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트(Perovskite) 결정 구조를 가지는 유기무기 하이브리드 페로브스카이트는 유기평면과 무기평면이 교대로 적층된 라멜라 구조로, 유기물과 무기물의 유전율 차이($\epsilon_{\text{organic}}$: 2.4, $\epsilon_{\text{inorganic}}$: 6.1)로 인해 엑시톤이 무기층에 속박되면서 높은 색순도(full width at half maximum(FWHM) : 20 nm)를 가진다. 이러한 유기무기 하이브리드 페로브스카이트는 제조 비용이 저렴하고, 제조 및 소자 제작이 간단하며, 광학적, 전기적 성질을 조절하기 쉬운 유기 소재의 장점과 높은 전하 이동도 및 기계적, 열적 안정성을 가지는 무기 소재의 장점을 모

두 가질 수 있어 많은 주목을 받고 있다.

- [0003] 종래 페로브스카이트를 활용하여 구조체의 특성, 대면적의 균일한 박막 형성을 위한 연구들이 진행되었으나 주로 태양전지에 적용하기 위한 것으로, 포토-제너레이션 사이트(Photo-generation site)를 극대화하기 위해 페로브스카이트 결정을 대면적에 보이드(void) 없이 균일하게 형성시키거나 페로브스카이트의 안정성을 향상시키는 연구들로 한정되어왔다.
- [0004] 최근 페로브스카이트를 LED, 이미지 센서 등 광전 소자에 활용하기 위해 패터닝 기술을 개발하려는 시도가 있었으나, 포토리소그래피 용액에서 매우 불안정한 페로브스카이트의 특성상 선택적인 패턴 형성이 제한적이었고, 일부에서 제조된 페로브스카이트 패턴은 주로 다결정으로 이루어졌다. 이에 대해, 페로브스카이트를 선택적으로 패터닝할 수 있는 새로운 공정을 개발하여 광전 소자 등 다양한 분야에 활용할 필요가 있다.
- [0005] <선행기술문헌>
- [0006] 한국등록특허 제10-1638366호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같이 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명의 목적은 인히비터(inhibitor)를 이용한 표면 개질 후 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 부재 상에 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 단결정 페로브스카이트를 이용한 광전 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은,
- [0011] (a) 부재 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0012] (b) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 인히비터(inhibitor)를 형성하는 단계;
- [0013] (c) 상기 부재 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
- [0014] (d) 상기 부재 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하여 코팅하는 단계;
- [0015] (e) 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 결정화시키는 동시에 또는 그 후에 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 포토레지스트 패턴의 크기는 0.1 nm 내지 10 μm일 수 있다.
- [0017] 상기 인히비터(inhibitor)는 소수성을 나타내며, 상기 부재는 친수성을 나타낼 수 있다.
- [0018] 상기 인히비터(inhibitor)는 R_nSiX_{4-n} , $RSi(OR')$, $R-SH$, $R-OH$, $R-COOH$ 및 $R-PO(OH)_2$ 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다(상기 화학식에서 R 및 R'는 각각 치환 또는 비치환의 소수성을 나타내는 탄화수소이고, 여기서 치환기는 할로젠 원소 또는 아민이며, n은 1, 2 또는 3이다).
- [0019] 상기 단계(e)에서, 상기 페로브스카이트 결정립의 성장은,
- [0020] 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)로 처리하는 단계; 및
- [0021] 상기 반응매(anti-solvent)처리 후 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 유기할로겐화물, 금속할로겐화물 및 첨가제를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성되며, 상기 첨가제는 염화물과 티오시안 화합물 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0023] 상기 유기할로겐화물, 금속할로겐화물 및 첨가제는 몰비를 기준으로 1 : x : y 일 수 있다(상기에서, $0 < x \leq 10$ 및 $0 < y \leq 1$ 이다).

- [0024] 상기 열처리는 80 내지 180℃에서 진행할 수 있다.
- [0025] 상기 단계(e)에서, 상기 페로브스카이트 결정립의 성장은,
- [0026] 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)로 처리하는 단계; 및
- [0027] 상기 반응매(anti-solvent)처리 후 열처리시 유기용매를 추가로 적하하여 상기 유기 용매의 기화를 통해 유기 용매 분위기를 조성하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0028] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물을 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0029] 상기 열처리는 80 내지 180℃에서 진행할 수 있다.
- [0030] 상기 결정립의 크기는 상기 포토레지스트 패턴의 크기와 동일하거나 클 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은,
- [0032] 기판 상에 배치되는 하부 전극;
- [0033] 상기 하부 전극 상에 배치되고 상기 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법에 의해 선택적으로 증착된 단결정 페로브스카이트 패턴;
- [0034] 상기 단결정 페로브스카이트 패턴 상에 배치되는 반도체층; 및
- [0035] 상기 반도체층 상에 배치되는 상부 전극을 포함하는 광전 소자를 제공한다.
- [0036] 상기 반도체층은 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)일 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은,
- [0038] 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 다수 개의 하부 전극;
- [0039] 상기 하부 전극 상에 각각 배치되고 상기 방법에 의해 선택적으로 증착된 단결정 페로브스카이트 패턴;
- [0040] 상기 단결정 페로브스카이트 패턴 상에 각각 배치되는 반도체층; 및
- [0041] 상기 반도체층 상에 각각 배치되는 다수 개의 상부 전극을 포함하는 광전 소자 어레이를 제공한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따르면, 수 마이크로미터 크기의 페로브스카이트 패턴을 형성하고 인히비터(inhibitor)를 이용한 표면 개질 후 페로브스카이트 결정립을 성장시켜, 간단하고 저비용으로 고해상도의 단결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명에 따르면 인히비터(inhibitor) 형성 통해 해당 부재 부분 표면이 친수성에서 소수성으로 표면 개질되므로 식각을 이용한 기존 패턴 공정과 달리 페로브스카이트의 손상을 방지하면서도 단결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성할 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명에 따르면 종래 다결정 페로브스카이트 패턴과 비교하여 단위면적당 특성의 불균일도 및 다결정의 결정립과 결정립 간의 결정립계(grain boundary)의 결함을 제거하여 표면이 균일하고 얇은 단결정 페로브스카이트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 광전 소자는 이러한 단결정 페로브스카이트 패턴을 포함하여 신뢰성, 안정성 및 생산성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 나타낸 모식도이다;
- 도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 광전 소자의 단면을 나타낸 모식도이다;
- 도 3은 실시예 1의 포토마스크 얼라인 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다;

도 4는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다;

도 5는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다.

도 6은 실시예 1의 새도우 마스크 얼라인 및 전자수송층/상부전극 증착 공정에 따른, 금속 새도우 마스크(a), 새도우 마스크 얼라인(b), ETL/상부전극 증착 공정(c), Array 소자 (d)를 나타낸 이미지이다;

도 7은 실시예 1에서, MAPbI₃ 페로브스카이트에 MACl 첨가를 통한 그레인 사이즈 성장과정을 SAM를 이용한 패터닝 기술에 접목하여 나타낸 이미지이다(50 x 50 μm², 10 x 10 μm²); 및

도 8은 실시예 1에서 선택적으로 형성된 단결정 페로브스카이트 상의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0048] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 나타낸 모식도이다.
- [0049] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 단결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법은,
- [0050] (a) 부재(110) 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴(120)을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0051] (b) 상기 포토레지스트 패턴(120)을 마스크로 하여 부재(110) 상에 인히비터(inhibitor)(130)를 형성하는 단계;
- [0052] (c) 상기 부재(110) 상에 형성된 포토레지스트 패턴(120)을 제거하는 단계;
- [0053] (d) 상기 부재(110) 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액(140)을 도포하여 코팅하는 단계;
- [0054] (e) 상기 페로브스카이트 전구체 용액(140)을 결정화시키는 동시에 또는 그 후에 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴(142)을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0055] 본 발명에 따른 발명자들은 수많은 연구와 실험 끝에, 수 마이크로미터 크기의 페로브스카이트 패턴을 형성하고 인히비터(inhibitor)(130)를 이용한 표면 개질 후 페로브스카이트 결정립을 성장시키면 간단하고 저비용으로 고 해상도의 단결정 페로브스카이트 패턴(142)을 선택적으로 형성할 수 있고, 이를 이용하여 광전 소자의 성능을 향상할 수 있음을 확인하고 본 발명에 이르렀다.
- [0056] 구체적으로, 단계(a)에서 부재(110) 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴(120)을 선택적으로 형성한다. 여기서 "선택적으로 형성"은 포토레지스트 패턴(120)의 크기, 위치, 형상을 임의로 조절할 수 있음을 의미한다.
- [0057] 상기 포토레지스트 패턴(120)의 형상은, 예를 들어 부재(110)에 형성되는 2차원 형상을 기준으로 다각형, 원형, 타원형, 선형 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0058] 상기 포토레지스트의 패턴의 크기는 상기 형상들의 장축 또는 직경을 기준으로 크기는 0.1 nm 내지 500 μm일 수 있다. 상기 포토레지스트의 패턴의 크기는 후술하는 바와 같이 페로브스카이트의 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴(142)을 얻기 위한 최적의 범위로, 상기 범위를 벗어나 이보다 작을 경우 제조 공정상 어려움이 따르며, 이보다 클 경우 페로브스카이트의 결정립을 충분히 성장시켜 단결정 페로브스카이트를 얻을 수 없어 바람직하지 않다. 상세하게는, 상기 포토레지스트의 패턴의 크기는 상기 형상들의 장축 또는 직경을 기준으로 10 nm 내지 100 μm일 수 있다.
- [0059] 상기 부재(110)는 친수성을 나타내는 기관, 전극, 및 반도체층 중에서 적어도 하나로, 상기 기관, 전극 및 반도체층은 일반적으로 당업계에서 광전 소자에 적용되는 것으로 단결정 페로브스카이트가 증착되는 것이라면 제한이 없다. 경우에 따라 상기 부재(110)는 기관/전극이 순서대로 적층된 형태 또는 기관/전극/반도체층이 순서대로 적층된 형태일 수 있다.
- [0060] 상기 기관은 유리, 세라믹스 재료, 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 재료로 이루어지는 광 투과성 기관일 수 있으며, 경우에 따라 광 반사가 가능한 금속기관일 수 있다.
- [0061] 상기 전극은 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 상세하게는, 인듐틴옥사이드

(ITO), 플루오린틴옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(ISO), 안티몬틴옥사이드(ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO₂, ZnO, 또는 이들의 조합; 은, 금, 요오드화구리일 수 있다.

- [0062] 상기 반도체층은 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)일 수 있다.
- [0063] 상기 전자이송층(ETL)은 C₆₀, ZnO, SnO₂, Al₂O₃, LiF, TiO_x, TiO₂, CsCO₃ 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0064] 상기 정공이송층(HTL)은 PTAA(poly(triarylamine)), P3HT(poly[3-hexylthiophene]), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)), spiro-MeOTAD(2,2',7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'spirobifluorene), 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-octylthiophene)), P3DT(poly(3-decylthiophene)), P3DDT(poly(3-dodecylthiophene)), PPV(poly(p-phenylene vinylene)), TFB(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)), 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:2,4-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-octylonyl)-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-co-benzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0065] 상기 포토레지스트 패턴(120)은 감광성 코팅층, 예를 들어 포토레지스트를 부재(110)에 코팅한 후 노광 및 현상하는 포토리소그래피(photolithography) 공정에 의해 형성할 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(120)의 위치는 적용하는 소자의 형태, 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있다.
- [0066] 상기 부재(110)는 친수성을 나타내므로 포토레지스트 패턴(120)을 형성 후 소수성 처리를 하는 경우, 상기 부재(110)의 노출된 부분은 소수성으로 표면 개질이 이루어질 수 있다.
- [0067] 이러한 표면 개질은 예를 들어, 상기 포토레지스트 패턴(120)을 마스크로 하여 부재(110)가 노출된 부분에 인히비터(inhibitor)(130)를 형성하여 수행할 수 있다.
- [0068] 상기 인히비터(inhibitor)는 친수성을 나타내는 부재에 처리되어 해당 부분을 소수성으로 표면 개질시킬 수 있으면 제한이 없으나, 예를 들어, i) R-OH, R-COOH 및 R-PO(OH)₂와 금속 혹은 고분자 기관과의 결합을 통해 표면 처리가 가능한 Small molecule, ii) 기관과 흡착/결합하는 머리부분(Head), 작용기를 가져 표면에 들어가 표면 성질을 바꿔주는 꼬리부분(Tail), 두 사이를 이어주는 몸통(Body)로 이루어져 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)을 이루는 SAM molecule, iii) PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PES(폴리에폰), PEI(폴리에미드), PI(폴리이미드), PVDF(폴리비닐리플루라드) 등 과 같은 소수성 고분자, iv) F, O₂, O₃ 플라즈마를 통해 상대적 소수성 혹은 친수성으로 만들어주는 플라즈마일 수 있다.
- [0069] 하나의 실시예로, 본 발명에서 상기 인히비터(inhibitor)(130)는 기관에 붙을 수 있는 머리 부분(Head group)과 표면에 드러나는 꼬리 부분(Tail), 그 사이를 연결하는 몸통(Body)부분으로 이루어진 분자들이 하나의 층으로 배열된 분자로, 꼬리부분(Tail)에 붙어있는 작용기(Functional group)에 따라 분자막 표면의 성질/특성이 결정되는 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)을 이루는 SAM molecule일 수 있다.
- [0070] 구체적으로, 본 발명에서 노출된 부재 상에 -CH₃, -CF₃, -Benzene 등의 소수성 작용기를 꼬리 부분에 가지는 화합물을 이용하여 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(130)를 형성하여 친수성을 나타내는 부재의 표면 개질을 할 수 있다.
- [0071] 후술하는 바와 같이, 페로브스카이트 전구체 용액(140)은 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(130)와의 계

면이 불안정하여 단결정 페로브스카이트는 포토레지스트가 제거된 부분에만 선택적으로 증착이 이루어지게 된다.

- [0072] 이러한 인히비터(inhibitor)(130) 형성을 통해 부재(110)의 표면 개질이 이루어지므로, 식각을 이용한 기존 패턴 공정과 달리 페로브스카이트의 손상을 방지하면서도 수 나노미터에 이르는 다양한 크기와 형태의 고해상도의 단결정 페로브스카이트 패턴(142)을 고온, 고압 등 큰 에너지를 소모하지 않고 간단하고 저비용으로 형성할 수 있다.
- [0073] 상세하게는, 상기 자기조립단분자막을 형성하는 화합물은 R_nSiX_{4-n} 및 $RSi(OR')$, $R-SH$, $R-OH$, $R-COOH$ 및 $R-PO(OH)_2$ 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다(R 및 R' 는 각각 치환 또는 비치환의 소수성을 나타내는 탄화수소 이고, 여기서 치환기는 할로젠 원소 또는 아민이며, n 은 1, 2 또는 3이다).
- [0074] 더욱 상세하게는, 상기 화합물은 Trichloro(octadecyl)silane, Allyltrichlorosilane, Chlorotriphenylsilane, Trichloro(phenethyl)silane, Trichloro(phenyl)silane, Trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane, 1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyltrichlorosilane, Trichloro(hexyl)silane, 및 Chlorotrimethylsilane로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 실란 계열 헤드 그룹을 가지는 화합물; 1-Octadecanethiol(ODT), 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanethiol, 2-Phenylethanol, 2-Mercaptopyrimidine, 4-Mercaptopyridine, 2-Mercaptoimidazole, 1-Adamantanethiol, 1,6-Hexanedithiol, 2-Mercaptobenzothiazole, 3-Mercaptopropionic acid, 2-Mercaptopyridine, 1,8-Octanedithiol, 1,2-Bis[2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene 및 Biphenyl-4-thiol로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 싸이올 계열 헤드그룹을 가지는 화합물일 수 있다.
- [0075] 상기 화합물은 사용하는 부재(110)의 종류 및 특성 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 산화물 기판을 사용하는 경우 산화물 기판과 결합력이 좋은 실란 계열 헤드 그룹을 가지는 화합물을 사용할 수 있으며, 금속 기판을 사용하는 경우 금속 기판과 결합력이 좋은 싸이올 계열 헤드 그룹을 가지는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 인히비터(inhibitor)(130)의 형성 방법은 제한이 없으며, 예를 들어, 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스프레이코팅(spray coating), 닥터블레이드코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바코팅(bar coating), 그라비에 코팅(gravier coating) 및 슬롯다이코팅(slot-die coating)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 한가지 또는 그 이상의 방법으로 수행할 수 있다. 상세하게는, 스핀 코팅 또는 핵산 등 용매를 이용하여 상기 화합물 용액을 형성 후 부재(110)를 5 내지 15분 내지 침지시켜 형성하는 딥코팅 방식으로 수행할 수 있다.
- [0077] 단계(c)에서 상기 부재(110) 상에 형성된 포토레지스트 패턴(120)을 제거할 수 있다. 포토레지스트 패턴(120)의 제거는 당업계 알려진 일반적인 방법으로 수행할 수 있으며, 예를 들어, 아세톤이나 포토레지스트 스트리퍼(PR stripper) 등을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 단계(d)에서 상기 부재(110) 상의 포토레지스트 패턴(120)이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액(140)을 코팅하여 페로브스카이트를 선택적으로 증착할 수 있다. 용액 공정이 수행되는 동안 인히비터(inhibitor)(130) 상의 페로브스카이트 전구체 용액(140)은 제거되고, 포토레지스트 패턴(120)이 제거되어 노출된 부재 상에만 페로브스카이트 전구체 용액(140)이 코팅된다. 이는 페로브스카이트 전구체 용액(140)과 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(130)의 계면이 불안정하므로 인히비터(inhibitor)(130)이 증착, 코팅된 부분에는 단결정 페로브스카이트가 증착되기 힘들기 때문이다.
- [0079] 상기 용액 공정은, 스핀코팅, 드롭캐스팅, 바코팅, 슬롯 다이 코팅, 그라비아 프린팅, 노즐 프린팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 딥코팅, 및 전기분무로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있으며 상세하게는 스핀코팅일 수 있다. 경우에 따라 스핀 코팅 속도와 시간을 조절하여 페로브스카이트 패턴의 두께를 조절할 수 있다.
- [0080] 상기 단계(e)에서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액(140)을 결정화시키는 동시에 또는 그 후에 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트(142)패턴을 형성할 수 있다.
- [0081] 페로브스카이트는 결정화는 페로브스카이트의 표면의 무작위한 위치에 핵이 생성되고 이를 중심으로 성장하면서 진행되어 다결정 페로브스카이트 패턴(141)이 형성될 수 있다. 다결정 페로브스카이트 패턴(141)에서는 핵을 중심으로 성장된 결정립과 결정립이 만나게 되면서 결정립계(grain boundary)가 형성되는데, 이러한 결정립계는 전

하 수송 특성을 저하시키며 각각의 결정립에서는 배열이 일치하지 않으므로 결함으로 작용할 수 있다.

- [0082] 본 발명은 다결정 페로브스카이트 패턴(141)의 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴(142)을 형성함으로써, 기존 다결정으로 형성된 패턴/어레이에 비해 단위면적당 특성의 불균일도 및 다결정의 결정립계의 결함 등 소자의 성능을 저하시키는 요인들을 제거할 수 있다.
- [0083] 본 발명에서, 상기 페로브스카이트 결정립의 성장 방법은 예를 들어, 전구체 용액 정밀 제어(precursor engineering) 공정이나 솔벤트 어닐링(solvent annealing) 공정을 이용할 수 있다
- [0084] 하나의 실시예로 상기 전구체 용액 제어 공정은 상기 단계(e)에서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)로 처리하는 단계; 및 상기 반응매(anti-solvent)처리 후 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0085] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은, 유기할로겐화물, 금속할로겐화물 및 첨가제를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0086] 본 발명에서 단결정 페로브스카이트는 2차원, 2/3 복합차원, 또는 3차원 페로브스카이트는, $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})(\text{n}-1)\text{B}_n\text{X}_{(3\text{n}+1)}$ ($\text{n} = 1, 2, 3, \dots, \Delta$; $\text{n} = 1$ 은 2차원, $\text{n} = 2, 3, 4, \dots, (\Delta - 1)$ 은 2 / 3 복합차원, $\text{n} = \Delta$ 는 3차원 페로브스카이트) 화학식을 가질 수 있다. RNH_3 site에는 양이온의 경우 일반적으로 큰 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 (phenyl-, p-tolyl-, m-cumenyl-, mesityl-, benzyl-, benzhydryl-, cinnamyl- phenethyl-, styryl-, trityl- 외에 기타 유사한 형태)를 사용한다. A site는 methylammonium (이하 MA), formamidinium (이하 FA), Cs, Rb 등의 적어도 1종의 유기물, 무기물 또는 유무기 복합물이, B site의 경우 Pb, Sn 등의 무기 복합물이, X site는 I, Br, Cl, F 등의 1종 이상의 할로겐 원소로 이루어지는 화합물이다.
- [0087] 실시예에 따라, 광활성층(300)은 단결정 페로브스카이트로 이루어지거나, 또는 다결정 페로브스카이트로 이루어질 수 있다. 페로브스카이트는 화학식 $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})(\text{n}-1)\text{B}_n\text{X}_{(3\text{n}+1)}$ (상기 화학식에서 $\text{n} = \Delta$ 인 경우, ABX_3 구조로 볼 수 있으며, 이 경우 A는 유기물을 나타내고, B는 금속을 나타내고, X는 1종 이상의 할로겐 원소를 나타내며, 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbInCl}_{3-\text{n}}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-\text{n}}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbInBr}_{3-\text{n}}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbInCl}_{3-\text{n}}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-\text{n}}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbInBr}_{3-\text{n}}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0088] 상기 첨가제는 예를 들어, MgCl_2 , PbCl_2 , KCl , HCl 등의 염화물; $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, $\text{MA}(\text{SCN})$, $\text{K}(\text{SCN})$ 등의 티오시안 화합물 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다(여기서 MA는 메틸암모늄이며 단결정 페로브스카이트를 구성하는 유기물과 동일할 수 있다).
- [0089] 이 경우, 상기 유기할로겐화물, 금속할로겐화물 및 첨가제의 혼합비는 몰비를 기준으로 $1 : x : y$ 일 수 있다 (상기에서, $0 < x \leq 10$ 및 $0 < y \leq 10$ 이다). 유기할로겐화물, 금속할로겐화물의 함량은 본 발명에 따른 단결정 페로브스카이트를 형성하기 위한 최적의 범위로 이보다 작거나 클 경우 바람직하지 않다. 여기서 첨가제의 함량을 적절히 조절하여 페로브스카이트 결정립 크기를 적절히 조절할 수 있다.
- [0090] 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 감마-부티로락톤(Gamma-butyrolactone), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide), N-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone), N-메틸-2-피리딘(N-Methyl-2-pyridine), 피리딘(Pyridine), 아닐린(Aniline), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다
- [0091] 페로브스카이트가 2차원의 박막에서 3차원의 패턴으로 미세화 될 때 표면적의 증가에 따라 증발이 우세해지며 페로브스카이트의 핵생성 단계에서 제어가 매우 힘들어지는 문제가 발생할 수 있는 바, 사용하는 유기 용매의 용매 비율에 따라 조절할 수 있다. 페로브스카이트 전구체 용액의 사용하는 용매들의 분자 내 Dipole moment의 차이를 이용하여 증발에 대한 부분을 제어할 수 있다.
- [0092] 상기 반응매는 적절한 극성을 가지고 있어 페로브스카이트 결정을 녹이지 않지만 페로브스카이트 형성을 위해 사용되는 전구체를 녹이고 있는 용매를 씻어낼 수 있는 특성을 지닌 용매로, 예를 들어, 클로로포름, 헥센, 사

이클로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 에틸아세테이트, 아세트익시드, 1,2-다이클로로벤젠, Tert-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 비극성 유기용매일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0093] 경우에 따라, 상기 반응매로 처리시 상기 페로브스카이트 전구체 용액 도포층이 부재보다 반응매에 먼저, 접촉하도록 침지시켜 표면이 균일하고 얇은 단결정 페로브스카이트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0094] 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 0.01 mm/sec 내지 0.9 mm/sec의 속도로 이동시키며 반응매에 침지시킬 수 있고, 이때 침지 시간은 1 내지 20분일 수 있다. 상기 침지 속도 및 침지 시간이 상기 범위를 벗어날 경우 단결정 페로브스카이트의 성장 속도, 성장 두께 등에 영향을 미칠 수 있어 본 발명이 의도하는 효과를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.
- [0095] 상기 열처리는 80 내지 180℃에서 진행할 수 있다. 상기 온도 범위를 넘어서 이보다 작을 경우 결정립 성장이 제대로 이루어지지 않고, 이보다 클 경우 페로브스카이트 결정이 손상될 우려가 있어 바람직하지 않다. 상세하게는, 상기 열처리는 100 내지 150℃에서 진행할 수 있다.
- [0096] 또 다른 실시예로, 상기 솔벤트 어닐링 공정은 상기 단계(e)에서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)로 처리하는 단계; 및 상기 반응매(anti-solvent)처리 후 열처리시 유기용매를 추가로 적하하여 상기 유기 용매의 기화를 통해 유기 용매 분위기를 조성하는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0097] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물을 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0098] 본 발명에서 단결정 페로브스카이트는 2차원, 2/3 복합차원, 또는 3차원 페로브스카이트는, $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})_{(n-1)}\text{B}_n\text{X}_{(3n+1)}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \Delta$; $n = 1$ 은 2차원, $n = 2, 3, 4, \dots, (\Delta - 1)$ 은 2 / 3 복합차원, $n = \Delta$ 는 3차원 페로브스카이트) 화학식을 가질 수 있다. RNH_3 site에는 양이온의 경우 일반적으로 큰 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 (phenyl-, p-tolyl-, m-cumenyl-, mesityl-, benzyl-, benzhydryl-, cinnamyl-, phenethyl-, styryl-, trityl- 외에 기타 유사한 형태)를 사용한다. A site는 methylammonium (이하 MA), formamidinium (이하 FA), Cs, Rb 등의 적어도 1종의 유기물, 무기물 또는 유무기 복합물이, B site의 경우 Pb, Sn 등의 무기 복합물이, X site는 I, Br, Cl, F 등의 1종 이상의 할로젠 원소로 이루어지는 화합물이다.
- [0099] 실시예에 따라, 광활성층(300)은 단결정 페로브스카이트로 이루어지거나, 또는 다결정 페로브스카이트로 이루어질 수 있다. 페로브스카이트는 화학식 $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})_{(n-1)}\text{B}_n\text{X}_{(3n+1)}$ (상기 화학식에서 $n = \Delta$ 인 경우, ABX_3 구조로 볼 수 있으며, 이 경우 A는 유기물을 나타내고, B는 금속을 나타내고, X는 1종 이상의 할로젠 원소를 나타내며, 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbInCl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbInBr}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbInCl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbInBr}_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0100] 상기 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물은 몰비를 기준으로 1 : 1 내지 1 : 60일 수 있다. 이는 본 발명에 따른 단결정 페로브스카이트를 형성하기 위한 최적의 범위로 이보다 작거나 클 경우 바람직하지 않다.
- [0101] 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO)감마-부티로락톤(Gamma-butyrolactone), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide), N-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone), N-메틸-2-피리딘(N-Methyl-2-pyridine), 피리딘(Pyridine), 아닐린(Aniline), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다
- [0102] 상기 열처리는 80 내지 180℃에서 진행할 수 있다. 상기 온도 범위를 넘어서 이보다 작을 경우 결정립 성장이 제대로 이루어지지 않고, 이보다 클 경우 페로브스카이트 결정이 손상될 우려가 있어 바람직하지 않다. 상세하게는, 상기 열처리는 100 내지 150℃에서 진행할 수 있다.
- [0103] 상기 열처리를 진행하는 동안 기존 전구체 유기 용액에 사용하던 용매가 기화되고, 기화된 용매가 결정화된 페로브스카이트 구조 중 결함이 많은 결정립계(grain boundary)부터 용해시킨 후 열에 의해 다시 재결정화 되며

결정립 사이즈가 성장하거나 결정립이 서로 붙게 된다. 본 발명에서는 나노 파티클 수준의 결정립을 가지는 페로브스카이트 결정을 마이크로 단위까지 성장시켜 단결정 페로브스카이트를 제조할 수 있다.

- [0104] 상기 유기 용매의 적하량은 본 발명이 의도하는 효과를 얻기위한 최적의 범위로 1 내지 1000 μl 일 수 있고, 상세하게는 10 내지 100 μl 일 수 있다.
- [0105] 구체적으로, 핫 플레이트(Hot plate)에서 열처리 단계를 진행할 때 부재 주위에 용매를 적하한 후 기화된 용매의 분위기 조성을 위해 페트리 디쉬로 용매와 부재를 덮을 수 있다.
- [0106] 본 발명에서 상기 결정립은 상기 포토레지스트 패턴(120)의 크기와 동일하거나 클 수 있다. 상세하게는 상기 결정립의 크기는 10 μm 이상일 수 있으며, 더욱 상세하게는 5 μm 이상일 수 있다.
- [0107] 도 2는 하나의 예에 따른, 본 발명의 따른 단결정 페로브스카이트 패턴(230)이 선택적으로 증착된 광전 소자의 단면을 나타낸 모식도이다.
- [0108] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 광전 소자는,
- [0109] 부재(220);
- [0110] 상기 부재(220) 상에 배치되고 본 발명에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 단결정 페로브스카이트 패턴(230);
- [0111] 상기 단결정 페로브스카이트 패턴(230) 상에 배치되는 반도체층(240); 및
- [0112] 상기 반도체층(240) 상에 배치되는 상부 전극(250)을 포함할 수 있다.
- [0113] 본 발명에 따른 광전 소자는 이러한 선택적인 단결정 페로브스카이트 패턴(230)을 포함하여 신뢰성, 안정성 및 생산성이 우수하다.
- [0114] 상기 부재(220)는 친수성을 나타내는 기관, 전극, 및 반도체층 중에서 적어도 하나로, 상기 기관, 전극 및 반도체층은 일반적으로 당업계에서 광전 소자에 적용되는 것으로 단결정 페로브스카이트가 증착되는 것이라면 제한이 없다. 상세하게는, 부재(220)는 기관/하부 전극이 순서대로 적층된 형태 또는 기관/하부 전극/반도체층으로 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)이 순서대로 적층된 형태일 수 있고, 더욱 상세하게는 부재(220)는 기관 상에 하부 전극이 배치된 형태일 수 있다.
- [0115] 상기 기관은 유리, 세라믹스 재료, 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 재료로 이루어지는 광 투과성 기관일 수 있으며, 경우에 따라 광 반사가 가능한 금속기관일 수 있다.
- [0116] 상기 하부 전극은 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 상세하게는, 인듐틴옥사이드(ITO), 플루오린틴옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 안티몬틴옥사이드(ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO_2 , ZnO , 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0117] 상기 하부 전극 상에는 경우에 따라 반도체층으로 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)이 형성될 수 있다. 상기 정공이송층(HTL)은 앞서 설명한 바와 같다. 다만, 정공이송층(HTL)은 대부분은 소수성을 띄고 있어, 페로브스카이트 층을 안정적으로 증착하지 못할 수 있어, 본 발명에 따른 광전소자는 HTL을 포함하지 않을 수 있다.
- [0118] 상기 단결정 페로브스카이트 패턴 상에 배치되는 반도체층은 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)일 수 있으나 상세하게는 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL)일 수 있다.
- [0119] 상기 전자이송층(ETL)은 C_{60} , ZnO , SnO_2 , Al_2O_3 , LiF , TiO_x , TiO_2 , CsCO_3 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0120] 상기 상부 전극(250)은 은, 금, 요오드화구리일 수 있다.
- [0121] 하나의 예로, 본 발명에 따른 광전 소자는, 투명전도성 기관 위에 스퍼터링, 이베퍼레이터, ALD 등의 방법을 통해 ETL인 ZnO , SnO_2 , Al_2O_3 산화물을 증착할 수 있다. 이후 산화물 기관에 패터닝 공정을 사용하여 단결정 페로브스카이트 어레이를 형성하고 PTAA나 P3HT 같은 용액 기반 공정을 사용하는 HTL 물질을 스프인코팅으로 증착할

수 있다. 이후 웨도우 마스크 혹은 필름 형태로 이베퍼레이션 방법을 통해 은(Ag)와 같은 금속을 증착하여 형성할 수 있다.

[0122] 또 다른 예로, 본 발명에 따른 광전 소자는, 산화물 기판 위에 패터닝 기술을 통해 PTAA나 P3HT 패턴을 형성하고 이후에 단결정 페로브스카이트를 증착할 수 있다. 이후 웨도우 마스크 혹은 필름 형태로 이베퍼레이션이나 ALD방법을 이용하여 C_{60} , ZnO, SnO와 같은 ETL을 증착하고 위에 금속을 증착하여 소자를 형성할 수 있다. 여기서 단결정 페로브스카이트를 형성하고 위에 다른 층을 증착할 때 이베퍼레이션이나 ALD와 같은 방법을 이용할 수 있다. 스퍼터와 같은 방식은 고에너지의 플라즈마와 증착 물질의 물리적인 충돌로 인해 단결정 페로브스카이트 혹은 증착된 다른 층의 손상을 야기할 수 있다.

[0123] 상기 광전 소자는 발광 다이오드, 발광, 트랜지스터, 레이저, 편광 소자 등을 모두 포함할 수 있다.

[0124] 또한, 본 발명은 얼라인 공정을 통해 페로브스카이트 패턴이 각각의 소자로 구동하여 대면적에 다량의 광전소자를 형성하는 광전소자 어레이를 제공한다.

[0125] 구체적으로, 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 다수 개의 하부 전극; 상기 하부 전극 상에 각각 배치되고 제 1 항에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 단결정 페로브스카이트 패턴; 상기 단결정 페로브스카이트 패턴 상에 각각 배치되는 반도체층; 및 상기 반도체층 상에 각각 배치되는 다수 개의 상부 전극을 포함하는 광전 소자 어레이를 제공할 수 있다.

[0127] 이하, 본 발명의 실시예를 들어 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0129] <실시예 1>

[0130] 1) 기판준비

[0131] 투명 전도성 기판(ITO)에 포토리소그래피 공정을 통해 word line 또는 하부 전극으로 작용할 ITO 라인 전극 혹은 원하는 형태의 PR 패턴을 형성한 뒤, 식각용액(ITO Etchant)을 이용하여 식각하고 아세톤 혹은 PR stripper를 사용하여 PR을 제거하여 ITO 하부 전극을 형성한다. 실험에서는 ITO와 ITO Etchant를 이용하였다

[0132] 2) 포토마스크 얼라인

[0133] 준비된 기판에 PR을 도포하고 마스크 얼라이너를 이용하여 라인 형태의 하부 전극과 포토마스크 패턴이 일치하도록 얼라인한 뒤 노광 & 현상하여 하부 라인패턴과 PR 패턴이 얼라인된 기판을 준비한다

[0134] 3) Inhibitor(자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayers, SAMs)) 표면처리

[0135] Inhibitor로 Trichloro(octadecyl)silane(이하 OTS)를 사용하였다. OTS는 머리부분이 $SiCl_3$ 으로 산화물 기판에 붙으며 꼬리부분이 $-CH_3$ 로 Hydrophobic 하다. 포토얼라인을 통해 준비된 기판에 O_2 Plasma를 약 30분간 처리하여 OTS가 표면에 더 잘 붙도록 처리한 후, 핵산을 용매로 하여 3 mM 농도가 되도록 OTS 용액을 제조하고 해당 기판을 약 10분간 Dipping(침지)시켜 PR이 없는 곳에 OTS를 코팅하고 PR을 제거한다.

[0136] 4) 페로브스카이트 전구체 용액 준비

[0137] 페로브스카이트 전구체 용액을 준비한다. 구체적으로, 실험에서 증착한 페로브스카이트는 ABX_3 구조의 $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI₃) 페로브스카이트로 MAI와 PbI_2 가 1:1 몰 비율로 형성된다. MAI : PbI_2 = 1 : 1 = 0.2g : 0.58g으로 계량한 뒤 N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP) : N,N-Dimethylformamide(DMF) = 0.51ml : 0.45ml 용액에 녹여 준비한다. 여기서 MACl을 몰 비율 기준으로 첨가할 경우 단결정 실험 MACl 70% 기준 MAI : PbI_2 : MACl = 1 : 1 : 0.7 = 0.2g : 0.58g : 0.0583g을 NMP : DMF = 0.51ml : 0.45ml에 녹여준다.

[0138] 5) 유기 복합 페로브스카이트 코팅

[0139] 준비된 용액을 SAMs 코팅이 된 기판에 4000 rpm / 25s로 코팅하고, 반-용매(Ether)에 침지시켜 결정화 시킨 뒤, 약 100°C에서 3분간 열처리하여 하부전극과 단결정 페로브스카이트 상이 얼라인 된 기판을 형성한다.

[0140] 6) 새도우 마스크 얼라인 및 전자수송층/상부전극 증착

[0141] 새도우 마스크를 얼라인 한 뒤, Thermal Evaporator 장비를 통해 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL)

로 사용될 C₆₀ 과 Bit line으로 동작할 라인 형태의 상부전극으로 이용될 Silver(Ag)를 증착하여 페로브스카이트 패턴 위에 라인형태로 형성하여 ITO 라인 - 유무기 페로브스카이트 - C₆₀ - Ag 라인이 얼라인 된 수십개의 IN 구조의 유무기 복합 페로브스카이트 다이오드 어레이 소자가 완성된다.

[0143] 실험예 1

[0144] 실시예 1의 각 단계에 따른 이미지를 도 3 내지 6에 나타내었다.

[0145] 구체적으로, 도 3은 실시예 1의 포토마스크 얼라인 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다(100 x 100 μm^2). PVSK 패턴 각각이 독립된 소자로서 동작하기 위해, 아래 하부 전극(ITO, Bit line)에 포토마스크 얼라인을 통해 포토공정을 수행한다.

[0146] 도 4는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다(100 x 100 μm^2 , Gap 50 μm).

[0147] 도 5는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다(40 x 40 μm^2 , Gap 10 μm).

[0148] 도 6은 실시예 1의 새도우 마스크 얼라인 및 전자수송층/상부전극 증착 공정에 따른, 금속 새도우 마스크(a), 새도우 마스크 얼라인(b), ETL/상부전극 증착 공정(c), Array 소자(d)를 나타낸 이미지이다. 새도우 마스크 얼라인을 통해 C₆₀(전자이송층, Electron transport layer)와 전극 증착을 통해 Word line, 즉 상부전극을 형성하여 하부전극(ITO)-PVSK-C₆₀-상부전극(Ag)형태의 IN Structure의 100 μm 사이즈의 Array 소자를 형성한다. 페로브스카이트는 semi P형에 가까우므로 PIN 구조가 아닌 정공이송층(HTL)을 사용하지 않은 IN구조로 제작하여도 소장 구동에는 큰 문제가 없다.

[0150] 실험예 2

[0151] 실시예 1에서, MAPbI₃ 페로브스카이트에 MACl 70% 첨가를 통한 그레인 사이즈 성장과정을 SAM를 이용한 패터닝 기술에 접목하여 도 7에 나타내었다. 또한, 선택적으로 형성된 단결정 페로브스카이트 상의 SEM 이미지를 도 8에 나타내었다.

[0152] 도 7 및 도 8을 참고하면, MACl를 첨가하지 않은 0%의 경우 나노단위의 그레인으로 형성되어 있는 반면, 70%의 경우 마이크로 수준으로 그레인 사이즈가 성장한 것을 확인할 수 있다. 이처럼 본 발명에서는 용액정밀제어 기법을 통해 그레인 사이즈를 보다 향상할 수 있다.

부호의 설명

[0154] 110 부재

120 포토레지스트 패턴

130 인히비터(inhibitor)

140 페로브스카이트 전구체 용액

141 다결정 페로브스카이트 패턴

142 단결정 페로브스카이트 패턴

220 부재

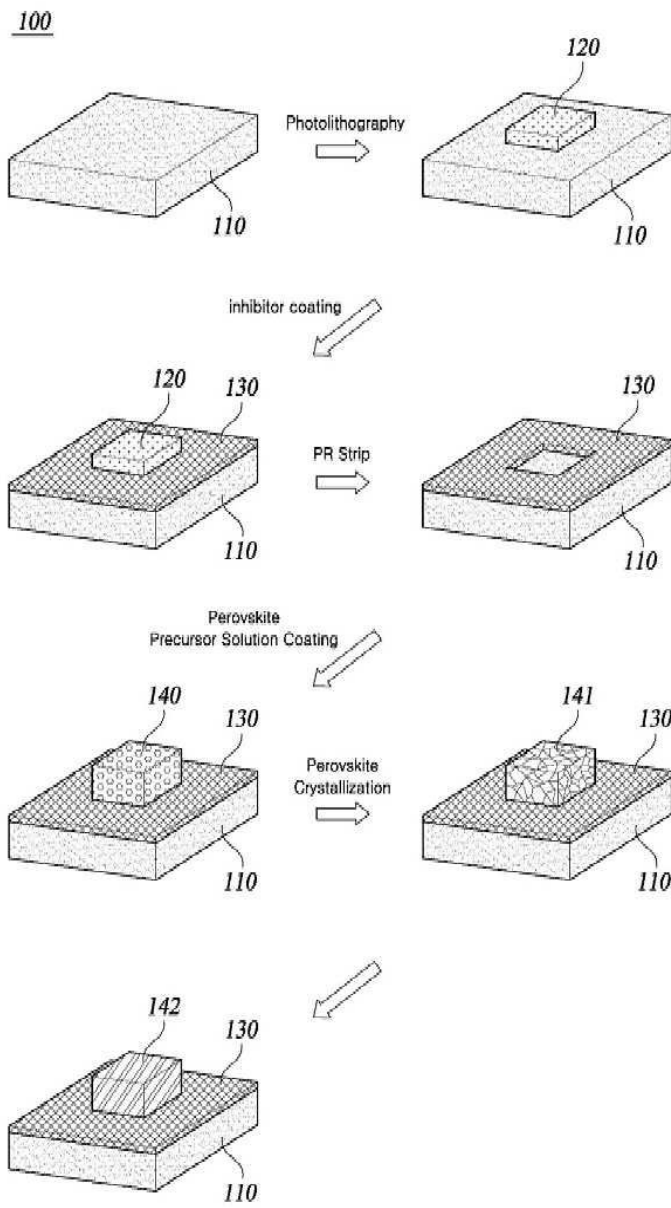
230 단결정 페로브스카이트 패턴

240 반도체층

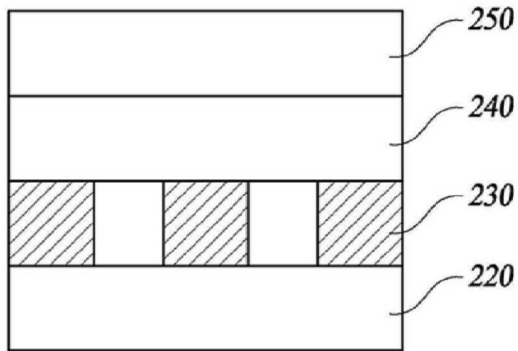
250 상부전극

도면

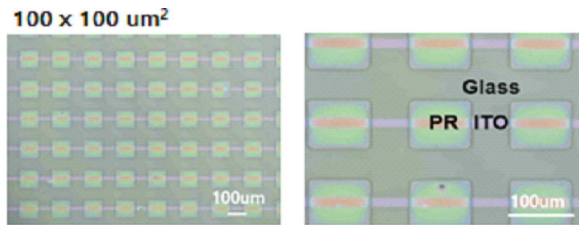
도면1



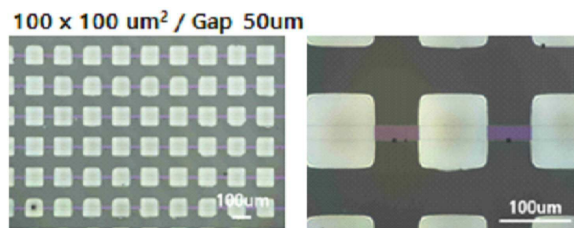
도면2



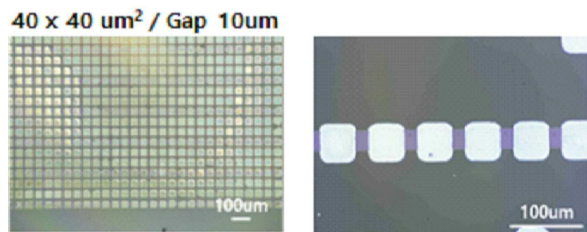
도면3



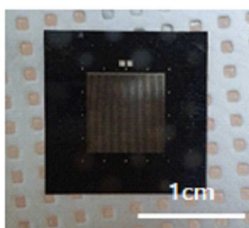
도면4



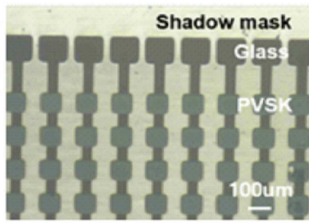
도면5



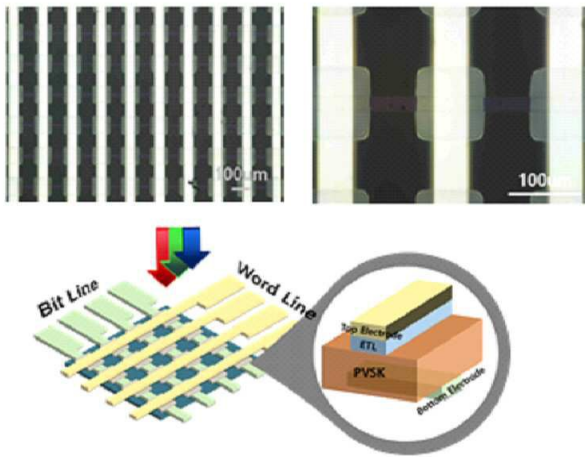
도면6a



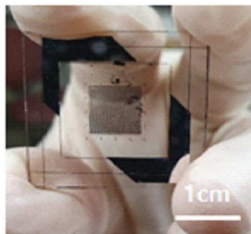
도면6b



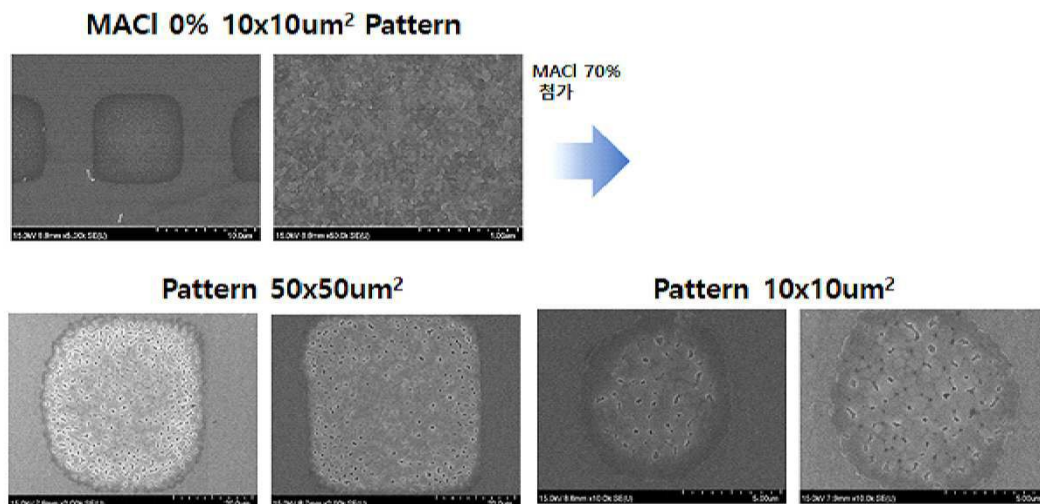
도면6c



도면6d



도면7



도면8

