



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월20일
(11) 등록번호 10-2544862
(24) 등록일자 2023년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) B05D 1/18 (2006.01)
C23C 18/06 (2006.01) C23C 18/12 (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01) H10K 10/00 (2023.01)
H10K 30/00 (2023.01) H10K 39/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류
H10K 71/166 (2023.02)
B05D 1/185 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0020934

(22) 출원일자 2021년02월17일

심사청구일자 2021년02월17일

(65) 공개번호 10-2021-0104589

(43) 공개일자 2021년08월25일

(30) 우선권주장
1020200018813 2020년02월17일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180043518 A*
KR1020180096044 A*
Chun-Yan Wu 외, "Graphene-Assisted Growth of Patterned Perovskite Films for Sensitive Light Detector and Optical Image Sensor Application", SMALL 2019, 15, 1900730*
*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 6 항

심사관 : 김효욱

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

(57) 요약

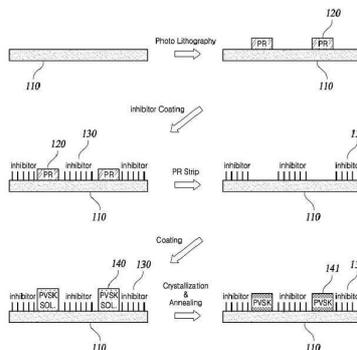
본 발명은,

(a) 부재 상에 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 도포하는 단계; 및
- (e) 상기 부재를 어닐링(annealing)하여 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;를 포함하는 것을 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법 및 이를 이용한 광전 소자를 제공한다.

(52) CPC특허분류

김규영

서울특별시 광진구 면목로3길 7

- C23C 18/06* (2013.01)
- C23C 18/1204* (2013.01)
- H01L 27/146* (2021.08)
- H10K 10/00* (2023.02)
- H10K 30/10* (2023.02)
- H10K 39/30* (2023.02)
- Y10S 977/812* (2013.01)

(72) 발명자

임유승

서울특별시 송파구 양재대로 1218 246동 904호

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	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.27 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

(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 용액 공정으로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 을 1 : 1의 몰비로 유기용매에 용해시킨 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계;

(e') 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 0.06 mm/sec의 침지 속도로 도포층이 부재보다 반응매(anti-solvent)에 먼저 접촉하도록 10분 동안 반응매에 침지시켜 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 형성하며 두께를 조절하는 단계; 및

(f') 상기 침지 후 100℃에서 어닐링하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 인히비터(inhibitor)는 소수성을 나타내며, 상기 부재는 친수성을 나타내는 것을 특징으로 하는 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법.

청구항 4

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

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

기관 상에 배치되는 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 배치되고 제 2 항에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 패턴;

상기 다결정 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

기관 상에 서로 이격되어 배치되는 다수 개의 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 각각 배치되고 제 2 항에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 패턴;

상기 다결정 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 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법 및 이를 이용한 광전 소자에 관한 것으로, 상세하게는, 인히비터(inhibitor)를 이용한 표면 개질을 통해 부재 상에 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 증착하는 방법 및 이를 이용한 광전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트(Perovskite) 결정 구조를 가지는 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 유기평면과 무기평면이 교대로 적층된 라벨라 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 유무기 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 모두 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 제한적이었다.

이에 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 이용하여 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 다결정 페로브스카이트를 이용한 광전 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 하나의 실시예로

[0011] (a) 부재 상에 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 도포하는 단계; 및

[0015] (e) 상기 부재를 어닐링(annealing)하여 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;를 포함하는 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명은, 또 다른 실시예로,

[0017] (a') 부재 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;

[0018] (b') 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 인히비터(inhibitor)를 형성하는 단계;

[0019] (c') 상기 부재 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;

[0020] (d') 상기 부재 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정으로 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계;

[0021] (e') 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)에 침지시켜 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 형성하는 단계; 및

[0022] (f') 상기 침지 후 어닐링하는 단계;를 포함하는 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 제공한다.

[0023] 상기 인히비터(inhibitor)는 소수성을 나타내며, 상기 부재은 친수성을 나타낼 수 있다.

[0024] 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).

[0025] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은, 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물을 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성할 수 있다.

[0026] 상기 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물은 몰비를 기준으로 1 : 1 내지 1 : 60으로 첨가될 수 있다.

[0027] 상기 용액 공정은,

[0028] 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스프레이코팅(spray coating), 닥터블레이드코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바코팅(bar coating), 그라비에코팅(gravier coating) 및 슬롯다이코팅

(slot-die coating)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 한가지 또는 그 이상의 방법으로 수행할 수 있다.

- [0029] 상기 단계 (e)에서,
- [0030] 상기 어닐링은 80 내지 150℃에서 수행할 수 있다.
- [0031] 상기 단계 (e')에서,
- [0032] 상기 페로브스카이트 전구체 용액 도포층이 부재보다 반응매에 먼저, 접촉하도록 침지 방향을 조절할 수 있다.
- [0033] 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 0.01 mm/sec 내지 0.9 mm/sec의 속도로 이동시키며 반응매에 침지시킬 수 있다.
- [0034] 상기 침지 시간은 1 내지 20분일 수 있다.
- [0035] 상기 단계 (f')는,
- [0036] (f') 상기 다결정 페로브스카이트가 선택적으로 형성된 부재를 80 내지 150℃에서 어닐링하는 단계;일 수 있다.
- [0037] 한편, 본 발명은,
- [0038] 기판 상에 배치되는 하부 전극;
- [0039] 상기 하부 전극 상에 배치되고 상기 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법에 의해 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 패턴;
- [0040] 상기 다결정 페로브스카이트 패턴 상에 배치되는 반도체층; 및
- [0041] 상기 반도체층 상에 배치되는 상부 전극을 포함하는 광전 소자를 제공한다.
- [0042] 상기 반도체층은 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은,
- [0044] 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 다수 개의 하부 전극;
- [0045] 상기 하부 전극 상에 각각 배치되고 상기 방법에 의해 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 패턴;
- [0046] 상기 다결정 페로브스카이트 패턴 상에 각각 배치되는 반도체층; 및
- [0047] 상기 반도체층 상에 각각 배치되는 다수 개의 상부 전극을 포함하는 광전 소자 어레이를 제공한다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 따르면 인히비터(inhibitor)를 이용하여 간단하고 저비용으로 고해상도의 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성할 수 있다.
- [0049] 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 다양한 크기와 형태로 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따르면 고온의 열처리 공정 없이 표면이 균일하고 얇은 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 광전 소자는 이러한 선택적인 다결정 페로브스카이트 패턴을 포함하여 신뢰성, 안정성 및 생산성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다결정 페로브스카이트 패턴의 선택적 증착방법을 나타낸 모식도이다;
- 도 2는 본 발명의 또다른 실시예에 따른 다결정 페로브스카이트 패턴의 선택적 증착방법을 나타낸 모식도이다;
- 도 3은 본 발명에 따른 광전 소자의 단면을 나타낸 모식도이다;
- 도 4은 실시예 1의 포토마스크 얼라인 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다;

- 도 5는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다;
- 도 6(a)는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이고, 도 6(b)는 이의 배율에 따른 패턴 SEM 이미지이다(배율:x 1.5k, x 5k, x 50k);
- 도 7은 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 8는 실험예 1에 따른 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다;
- 도 9(a)는 실험예 1에 따른 다결정 페로브스카이트 상의 전자주사현미경(SEM) 사진이다;
- 도 9(b)는 실험예 1에 따른 다결정 페로브스카이트 상의 전자주사현미경(SEM) 사진이다;
- 도 10(a) 및 10(b)는 각각 실험예 2에 따른 다결정 페로브스카이트 상의 전자주사현미경(SEM) 사진이다;
- 도 11(a)는 실험예 3에 따른 4 x 4 어레이형 소자 포토 이미지 및 그것의 500배 OM&SEM 확대이미지이다;
- 도 11(b)는 실험예 3에 따른 ITO, Ag 및 PVSK의 각 영역별 FE-SEM 이미지이다;
- 도 11(c)은 실험예 3에 따른 Dark 상태에서 사이클에 따른 I-V curve(좌측)와, Dark 상태, 25w/100w의 할로겐 램프에서 측정된 I-V curve(우측) 그래프이다; 및
- 도 11(d)는 Bias 0.25V에서 25w의 할로겐 램프 on/off에 따른 포토 커런트 측정 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다결정 페로브스카이트 패턴의 선택적 증착방법을 나타낸 모식도이다.
- [0055] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법은,
- [0056] (a) 부재(110) 상에 포토레지스트 패턴(120)을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0057] (b) 상기 포토레지스트 패턴(120)을 마스크로 하여 부재(110) 상에 인히비터(inhibitor)(130)를 형성하는 단계;
- [0058] (c) 상기 부재(110) 상에 형성된 포토레지스트 패턴(120)을 제거하는 단계;
- [0059] (d) 상기 부재(110) 상의 포토레지스트 패턴(120)이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액(140)을 도포하는 단계; 및
- [0060] (e) 상기 부재(110)를 어닐링(annealing)하여 다결정 페로브스카이트 패턴(141)을 선택적으로 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0061] 본 발명에서 "다결정 페로브스카이트 패턴(141)을 선택적으로 형성"은 부재(100) 상의 원하는 위치에 다결정 페로브스카이트를 원하는 형상으로 형성하는 것을 의미한다.
- [0062] 상기 단계(a)에서 부재(110) 상에 포토레지스트 패턴(120)을 선택적으로 형성한다. 여기서 "선택적으로 형성"은 포토레지스트 패턴(120)의 크기, 위치, 형상을 임의로 조절할 수 있음을 의미한다.
- [0063] 상기 부재(110)는 친수성을 나타내는 기관, 전극, 및 반도체층 중에서 적어도 하나로, 상기 기관, 전극 및 반도체층은 일반적으로 당업계에서 광전 소자에 적용되는 것으로 다결정 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.
- [0064] 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.
- [0065] 상기 전극은 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 상세하게는, 인듐틴옥사이드(ITO), 플루오린틴옥사이드(FTO), 인듐징크옥사이드(IZO), 안티몬틴옥사이드(ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO₂, ZnO, 또는 이들의 조합; 은, 금, 요오드화구리일 수 있다.

- [0066] 상기 반도체층은 전자이송층(Electron Transport Layer, ETL) 또는 정공이송층(Hole Transport Layer, HTL)일 수 있다.
- [0067] 상기 전자이송층은 C60, ZnO, SnO₂, Al₂O₃, LiF, TiO_x, TiO₂, CsCO₃ 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0068] 상기 정공이송층은 PTAA(poly(triarylamine)), P3HT(poly[3-hexylthiophene]), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)), spiro-MeOTAD(2,2',7',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',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-.9,9-(dioctylfluorene)-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.
- [0069] 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 형태 및 위치는 적용하는 소자의 형태, 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있다.
- [0070] 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.
- [0071] 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.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 표면처리가 가능한 Small molecule, ii) 기관과 흡착/결합하는 머리부분(Head), 작용기를 가져 표면에 들어가거나 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) 등과 같은 소수성 고분자, iv) F, O₂, O₃ 플라즈마를 통해 상대적 소수성 혹은 친수성으로 만들어주는 플라즈마일 수 있다.
- [0072] 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.
- [0073] 구체적으로, 단계(b)에서 노출된 부재(110) 상에 -CH₃, -CF₃, -Benzene 등의 소수성 작용기를 꼬리 부분에 가지는 화합물을 이용하여 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(130)를 형성하여 친수성을 나타내는 부재(110)의 해당 부분 표면을 소수성으로 표면 개질을 할 수 있다.
- [0074] 후술하는 바와 같이, 페로브스카이트 전구체 용액(140)과 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(130)와의 계면은 불안정하여 다결정 페로브스카이트는 포토레지스트가 제거된 부분에만 선택적으로 증착이 이루어지게 된다.
- [0075] 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

다결정 페로브스카이트 패턴(141)을 고온, 고압 등 큰 에너지를 소모하지 않고 간단하고 저비용으로 형성할 수 있다.

[0076] 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 수소성을 나타내는 탄화수소이고, 여기서 치환기는 할로젠 원소 또는 아민이며, n은 1, 2 또는 3이다).

[0077] 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.

[0078] 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.

[0079] 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.

[0080] 상기 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 스프리퍼(PR stripper) 등을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 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(110) 상에만 페로브스카이트 전구체 용액(140)이 코팅된다. 이는 페로브스카이트 전구체 용액(140)과 수소성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(130)의 계면이 불안정하므로 인히비터(inhibitor)(130)가 증착, 코팅된 부분에는 다결정 페로브스카이트가 증착되기 힘들기 때문이다.

[0082] 상기 페로브스카이트 전구체 용액(140)은, 유기할로젠화물 및 금속할로젠화물을 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0083] 본 발명에서 다결정 페로브스카이트는 2차원, 2/3 복합차원, 또는 3차원 페로브스카이트는, $(RNH_3)_2(A)(n-1)B_nX_{(3n+1)}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \Delta$; $n = 1$ 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.

- [0084] 실시예에 따라, 페로브스카이트는 화학식 $(RNH_3)_2(A)_{(n-1)}B_nX_{(3n+1)}$ (상기 화학식에서 $n = \Delta$ 인 경우, ABX_3 구조로 볼 수 있으며, 이 경우 A는 유기물을 나타내고, B은 금속을 나타내고, X는 1종 이상의 할로젠 원소를 나타내며, 예를 들어, 상기 유기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbInCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbInBr_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbInCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbInBr_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0085] 상기 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물은 몰비를 기준으로 1 : 1 내지 1 : 60일 수 있다. 이는 본 발명에 따른 다결정 페로브스카이트를 형성하기 위한 최적의 범위로 이보다 작거나 클 경우 바람직하지 않다.
- [0086] 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.
- [0087] 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 상해 하계는 스핀코팅일 수 있다. 경우에 따라 스핀 코팅 속도와 시간을 조절하여 페로브스카이트 패턴의 두께를 조절할 수 있다.
- [0088] 상기 단계(e)에서 어닐링(annealing)을 수행하면, 인히비터(inhibitor)(130)이 증착, 코팅되지 않은 부분에만 선택적으로 다결정 페로브스카이트가 증착될 수 있다.
- [0089] 상기 어닐링은 열 어닐링로, 80 내지 150℃에서 수행할 수 있다. 상기 온도 범위를 넘어서 이보다 작거나 클 경우 결정 성장이 제대로 이루어지지 않거나 다결정 페로브스카이트 패턴(141)이 손상될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0090] 도 2는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법을 나타낸 모식도이다.
- [0091] 도 2를 참고하면, 본 발명에 따른 다결정 페로브스카이트의 선택적 증착 방법은,
- [0092] (a') 부재(210) 상에 포토레지스트 패턴(220)을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0093] (b') 상기 포토레지스트 패턴(220)을 마스크로 하여 부재(210) 상에 인히비터(inhibitor)(230)을 형성하는 단계;
- [0094] (c') 상기 부재(210) 상에 형성된 포토레지스트 패턴(220)을 제거하는 단계;
- [0095] (d') 상기 부재(210) 상의 포토레지스트 패턴(220)이 제거된 부분에 용액 공정으로 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액(240)을 도포하는 단계;
- [0096] (e') 상기 페로브스카이트 전구체 용액(240)이 도포된 부재(210)를 반응매(anti-solvent)에 침지시켜 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 형성하는 단계; 및
- [0097] (f') 상기 침지 후 어닐링하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 단계(a')에서 부재(210) 상에 포토레지스트 패턴(220)을 선택적으로 형성한다.
- [0099] 상기 부재(210)는 친수성을 나타내는 기관, 전극, 및 반도체층 중에서 적어도 하나로, 상기 기관, 전극 및 반도체층은 일반적으로 당업계에서 광전 소자에 적용되는 것으로 다결정 페로브스카이트가 증착되는 것이라면 제한이 없다. 경우에 따라 상기 부재(210)는 기관/전극이 순서대로 적층된 형태 또는 기관/전극/반도체층이 순서대로 적층된 형태일 수 있다. 상기 기관, 전극 및 반도체층은 전술한 바와 같다.
- [0100] 상기 포토레지스트 패턴(220)은 감광성 코팅층, 예를 들어 포토레지스트를 부재(210)에 코팅한 후 노광 및 현상하는 포토리소그래피(photolithography) 공정에 의해 형성할 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(220)의 형태 및 위치는 적용하는 소자의 형태, 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있다.
- [0101] 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.
- [0102] 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.
- [0103] 상기 인히비터(inhibitor)는 친수성을 나타내는 부재에 처리되어 해당 부분을 소수성으로 표면 개질시킬 수 있

으면 제한이 없으나, 예를 들어, i) R-OH, R-COOH 및 R-PO(OH)₂와 금속 혹은 고분자 기판과의 결합을 통해 표면 처리가 가능한 Small molecule, ii) 기판과 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(폴리비닐리플루라이드) 등 과 같은 소수성 고분자, iv) F, O₂, O₃ 플라즈마를 통해 상대적 소수성 혹은 친수성으로 만들어주는 플라즈마일 수 있다.

[0104] 하나의 실시예로, 본 발명에서 상기 인히비터(inhibitor)(130)는 기판에 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.

[0105] 구체적으로, 본 발명에서 노출된 부재(210) 상에 -CH₃, -CF₃, -Benzene 등의 소수성 작용기를 꼬리 부분에 가지는 화합물을 이용하여 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(230)를 형성하여 친수성을 나타내는 부재(210)의 해당 부분 표면을 소수성으로 표면 개질을 할 수 있다.

[0106] 후술하는 바와 같이, 페로브스카이트 전구체 용액(240)과 소수성 작용기를 가지는 인히비터(inhibitor)(230)의 계면은 불안정하여 다결정 페로브스카이트는 포토레지스트가 제거된 부분에만 선택적으로 증착이 이루어지게 된다.

[0107] 이러한 인히비터(inhibitor)(230) 형성을 통해 부재(210)의 표면 개질이 이루어지므로, 식각을 이용한 기존 패턴 공정과 달리 페로브스카이트의 손상을 방지하면서도 수 나노미터에 이르는 다양한 크기와 형태의 고해상도의 다결정 페로브스카이트 패턴(241)을 고온, 고압 등 큰 에너지를 소모하지 않고 간단하고 저비용으로 형성할 수 있다.

[0108] 상세하게는, 상기 자가조립단분자막을 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 할로겐 원소 또는 아민이며, n은 1, 2 또는 3이다).

[0109] 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.

[0110] 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.

[0111] 상기 인히비터(inhibitor)(230)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 헥산 등 용매를 이용하여 상기 화합물 용액을 형성 후 부재(210)를 5 내지 15분 내지 침지시켜 형성하는 딥코팅 방식으로 수행할 수 있다.

[0112] 상기 단계(c')에서 상기 부재(210) 상에 형성된 포토레지스트 패턴(220)을 제거할 수 있다. 포토레지스트 패턴(220)의 제거는 당업계 알려진 일반적인 방법으로 수행할 수 있으며, 예를 들어, 아세톤이나 포토레지스트 스트리퍼(PR stripper) 등을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0113] 상기 단계(d')에서 상기 부재(210) 상의 포토레지스트 패턴(220)이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액(240)을 도포 후, 단계(e')에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액(240)이 도포된 부재(210)를 반응매(anti-solvent)에 침지시키면 인히비터(inhibitor)(230)가 증착, 코팅되지 않은 부분에만 선택적으로 다결정 페로브스카이트가 증착될 수 있다.
- [0114] 이는 페로브스카이트 전구체 용액(240)과 소수성을 나타내는 인히비터(inhibitor)(230)의 계면이 불안정하므로 인히비터(inhibitor)(230)가 증착, 코팅된 부분에는 다결정 페로브스카이트가 증착되기 힘들기 때문이다.
- [0115] 상기 페로브스카이트 전구체 용액(240)은, 유기할로겐화물 및 금속할로겐화물을 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0116] 본 발명에서 다결정 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.
- [0117] 실시예에 따라, 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.
- [0118] 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
- [0119] 삭제
- [0120] 상기 용액 공정은, 예를 들어, 스핀코팅, 딥코팅, 스프레이코팅, 닥터블레이드코팅, 롤코팅, 마코팅, 그래비에 코팅 및 슬롯다이코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 한가지 또는 그 이상의 방법으로 수행할 수 있으며, 상세하게는 스핀 코팅, 딥 코팅 공정으로 수행할 수 있다.
- [0121] 스핀코팅으로 페로브스카이트 전구체 용액(240) 코팅이 어려운 기관에 페로브스카이트 박막을 증착할 수 있다.
- [0122] 딥 코팅의 경우 부재(210)를 페로브스카이트 전구체 용액(240)에 침지시켜 부재(210) 상에 전구체 용액을 코팅하므로 스핀코팅과 비교하여 코팅 공정이 어려운 부재(210)에 대하여 코팅을 수행할 수 있으며, 물리적 코팅 결합력이 향상될 수 있으나, 생성된 페로브스카이트의 표면이 불균일하며 일정한 두께로 제어할 수 없다는 단점이 있다.
- [0123] 이를 해결하기 위해 본 발명에서는 페로브스카이트 전구체 용액(240)이 코팅된 부재(210)를 반응매, 즉 결정화 시켜주는 용액에 넣어 줄 때 부재(210)의 방향을 조절할 수 있다.
- [0124] 구체적으로, 단계 (e')에서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액(240) 도포층이 부재(210)보다 반응매에 먼저, 접촉하도록 침지시켜 표면이 균일하고 얇은 다결정 페로브스카이트 패턴(241)을 형성할 수 있다.
- [0125] 도 2를 다시 참고하면, 페로브스카이트 전구체 용액(240)이 도포된 부재(210)를 반응매(anti-solvent)에 침지할 때, 침지 방향에 따라 증착되는 페로브스카이트의 두께 등이 결정되는 것을 확인할 수 있다.

- [0126] 부재(210) 상에 페로브스카이트 전구체 용액(240)을 도포하게 되면 부재-전구체 용액 순의 적층되어 있는 단면이 생성된다.
- [0127] 과정 A에서, 부재-전구체 용액 순서로 부재(210)가 먼저 반응매에 접촉하도록 침지시키는 경우, 부재와 전구체 용액의 계면부터 결정화가 시작되어 부재 아래부터 위까지 순차적으로 결정화가 일어나게 되므로 두꺼운 페로브스카이트 막(a)이 형성되어 불균일성이 발생하며 및 특성의 신뢰성이 떨어지게 된다.
- [0128] 반면, 과정 B에서, 전구체 용액-부재(210) 순서로 전구체 용액이 먼저 반응매에 접촉하도록 침지시키는 경우, 전구체 용액의 표면이 먼저 결정화가 일어나게 되고 하단 부분은 전구체 용액으로 남아 위쪽의 결정화가 일어난 페로브스카이트가 떨어져 나가고 아래쪽 전구체 용액이 결정화가 되어 스핀코팅에 준하는 얇은 페로브스카이트 막(b)이 형성될 수 있다. 이를 이용하여 스핀코팅으로 페로브스카이트 전구체 용액(240) 코팅이 어려운 부재(210)에 페로브스카이트를 증착할 수 있다.
- [0129] 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, 사이클로헥센, 1,4-다이옥센, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸아민, 클로로벤젠, 에틸아민, 에틸에테르, 에틸아세테이트, 아세트익스이드, 1,2-다이클로로벤젠, Tert-부틸알콜, 2-부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 비극성 유기용매일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0130] 상기 페로브스카이트 전구체 용액(240)이 부재(210)보다 먼저 반응매에 접촉하도록 침지시키는 경우 상기 페로브스카이트 전구체 용액(240)이 도포된 부재(210)를 0.01 mm/sec 내지 0.9 mm/sec의 속도로 이동시키며 반응매에 침지시킬 수 있고, 이때 침지 시간은 1 내지 20분일 수 있다.
- [0131] 상기 침지 속도 및 침지 시간이 상기 범위를 벗어날 경우 다결정 페로브스카이트의 성장 속도, 성장 두께 등에 영향을 미칠 수 있어 본 발명이 의도하는 효과를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.
- [0132] 본 발명에서, 상기 단계 (f')는,
- [0133] (f') 상기 다결정 페로브스카이트가 선택적으로 형성된 부재를 80 내지 150℃에서 어닐링하는 단계;일 수 있다.
- [0134] 본 발명에 따라 반응매에서 침지하는 방법을 이용하여 다결정 페로브스카이트를 성장시키는 경우, 상기 온도 범위내에서 고온 조건 없이도, 마일드한 조건에서 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 증착할 수 있는 바, 이를 벗어나는 경우 본 발명이 의도하는 효과를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.
- [0135] 상기 건조는 진공 오븐 내에서 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0136] 도 3은 하나의 예에 따른, 본 발명의 따른 다결정 페로브스카이트 패턴(330)이 선택적으로 증착된 광전 소자(300)의 단면을 나타낸 모식도이다.
- [0137] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 광전 소자(300)는,
- [0138] 부재(320);
- [0139] 상기 부재(320) 상에 배치되고 본 발명에 따른 방법에 의해 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 패턴(330);
- [0140] 상기 다결정 페로브스카이트 패턴(330) 상에 배치되는 반도체층(340); 및
- [0141] 상기 반도체층(340) 상에 배치되는 상부 전극(350)을 포함할 수 있다.
- [0142] 본 발명에 따른 광전 소자(300)는 이러한 선택적인 다결정 페로브스카이트 패턴을 포함하여 신뢰성, 안정성 및 생산성이 우수하다.
- [0143] 상기 부재(320)는 친수성을 나타내는 기관, 전극, 및 반도체층 중에서 적어도 하나로, 상기 기관, 전극 및 반도체층은 일반적으로 당업계에서 광전 소자에 적용되는 것으로 다결정 페로브스카이트가 증착되는 것이라면 제한이 없다. 상세하게는, 상기 부재(320)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(320)는 기관 상에 하부 전극이 배치된 형태일 수 있다.
- [0144] 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 금속기판일 수 있다.

- [0145] 상기 하부 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 조합일 수 있다.
- [0146] 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 띠고 있어, 페로브스카이트 층을 안정적으로 증착하지 못할 수 있어, 본 발명에 따른 광전소자는 HTL을 포함하지 않을 수 있다
- [0147] 상기 다결정 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.
- [0148] 상기 전자이송층(ETL)은 C₆₀, ZnO, SnO₂, Al₂O₃, LiF, TiO_x, TiO₂, CsCO₃ 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0149] 상기 상부 전극(350)은 은, 금, 요오드화구리일 수 있다.
- [0150] 하나의 예로, 본 발명에 따른 광전 소자는, 투명전도성 기판 위에 스퍼터링, 이베퍼레이터, ALD 등의 방법을 통해 ETL인 ZnO, SnO₂, Al₂O₃ 산화물을 증착할 수 있다. 이후 산화물 기판에 패터닝 공정을 사용하여 다결정 페로브스카이트 어레이를 형성하고 PTAA나 P3HT 같은 용액 기반 공정을 사용하는 HT 물질을 스핀코팅으로 증착할 수 있다. 이후 웨도우 마스크 혹은 필름 형태로 이베퍼레이션 방법을 통해 은(Ag)와 같은 금속을 증착하여 형성할 수 있다.
- [0151] 또 다른 예로, 본 발명에 따른 광전 소자는, 산화물 기판 위에 패터닝 기술을 통해 PTAA나 P3HT 패턴을 형성하고 이후에 다결정 페로브스카이트를 증착할 수 있다. 이후 웨도우 마스크 혹은 필름 형태로 이베퍼레이션이나 ALD방법을 이용하여 C60, ZnO, SnO와 같은 ETL을 증착하고 위에 금속을 증착하여 소자를 형성할 수 있다. 여기서 다결정 페로브스카이트를 형성하고 위에 다른 층을 증착할 때 이베퍼레이션이나 ALD와 같은 방법을 이용할 수 있다. 스퍼터와 같은 방식은 고에너지의 플라즈마와 증착 물질의 물리적인 충돌로 인해 다결정 페로브스카이트 혹은 증착된 다른 층의 손상을 야기할 수 있다.
- [0152] 상기 광전 소자는 발광 다이오드, 발광, 트랜지스터, 레이저, 편광 소자 등을 모두 포함할 수 있다.
- [0153] 또한, 본 발명은 얼라인 공정을 통해 페로브스카이트 패턴이 각각의 소자로 구동하여 대면적에 다량의 광전소자를 형성하는 광전소자 어레이를 제공한다.
- [0154] 구체적으로, 기판 상에 서로 이격되어 배치되는 다수 개의 하부 전극;
- [0155] 상기 하부 전극 상에 각각 배치되고 상기 방법에 의해 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 패턴;
- [0156] 상기 다결정 페로브스카이트 패턴 상에 각각 배치되는 반도체층; 및
- [0157] 상기 반도체층 상에 각각 배치되는 다수 개의 상부 전극을 포함하는 광전 소자 어레이를 제공한다.
- [0159] 이하, 본 발명의 실시예를 들어 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0161] <실시예 1>
- [0162] 1) 기판준비
- [0163] 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
- [0164] 2) 포토마스크 얼라인
- [0165] 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

- [0166] 3) *Inhibitor* (자가조립단분자막(*Self-Assembled Monolayers, SAMs*)) 표면처리
- [0167] Inhibitor로 Trichloro(octadecyl)silane(이하 OTS)를 사용하였다. OTS는 머리부분이 SiCl₃으로 산화물 기판에 붙으며 꼬리부분이 -CH₃로 Hydrophobic 하다. 포토얼라인을 통해 준비된 기판에 O₂ 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.
- [0168] 4) 페로브스카이트 전구체 용액 준비
- [0169] 페로브스카이트 전구체 용액을 준비한다. 구체적으로, 실험에서 증착한 페로브스카이트는 ABX₃ 구조의 CH₃NH₃PbI₃(MAPbI₃) 페로브스카이트로 MAI : PbI₂ : DMSO = 1 : 1 : 0.6 = 0.161 g : 0.472 g : 0.0434 ml의 비율로 0.6ml의 DMF에 녹인 전구체 용액을 사용하는 원 스텝 방법을 사용하였다.
- [0170] 5) 유무기 복합 페로브스카이트 코팅
- [0171] 준비된 용액을 SAMs 코팅이 된 기판에 4000 rpm / 25s로 코팅하고, 반-용매(Ether)에 침지시켜 결정화 시킨 뒤, 약 100℃에서 3분간 열처리하여 하부전극과 다결정 페로브스카이트 상이 얼라인 된 기판을 형성한다.
- [0172] 6) 새도우 마스크 얼라인 및 전자수송층/상부전극 증착
- [0173] 새도우 마스크를 얼라인 한 뒤, Thermal Evaporator 장비를 통해 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL)로 사용될 C₆₀ 과 Bit line으로 동작할 리인 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.
- [0175] <실시예 2>
- [0176] 실시예 1에서 원 스텝 방법 대신, PbI₂ : DMF = 1.38 g : 3 ml 용액을 기판에 스핀 코팅 후 열 어닐링 공정을 수행하여 PbI₂ 패턴을 형성하고, 그 후 MAI : IPA = 0.0301 g : 3ml 용액에 담그거나 용액을 뿌린 이후 다시 열 어닐링 공정을 수행하는 투 스텝 방법으로 페로브스카이트 전구체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 상을 만들었다.
- [0177] <실시예 3>
- [0178] <실시예 3>
- [0179] 실시예 1에서 스핀 코팅 대신 페로브스카이트 전구체 용액을 딥 코팅한다. 그 후 반 용매로서 에테르에 페로브스타이트 전구체 용액 도포층이 부재보다 반응매에 먼저 접촉하도록 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 상을 만들었다. 침지 속도는 0.06 mm/sec이고, 침지 시간은 10분이었다.
- [0181] <비교예 1>
- [0182] 실시예 3에서 부재를 페로브스타이트 전구체 용액 도포층 보다 반응매에 먼저 접촉하도록 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 선택적으로 증착된 다결정 페로브스카이트 상을 만들었다
- [0184] 실험예 1
- [0185] 실시예 1의 각 단계에 따른 이미지를 도 4 내지 7에 나타내었다.
- [0186] 구체적으로, 도 4은 실시예 1의 포토마스크 얼라인 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다(100 x 100 um²). PVSK 패턴 각각이 독립된 소자로서 동작하기 위해, 아래 하부 전극(ITO, Bit line)에 포토마스크 얼라인을 통해 포토공정을 수행한다.
- [0187] 도 5는 실시예 1의 페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이다(100 x 100 um², Gap 50 um).
- [0188] 도 6(a)는 실시예 1의페로브스카이트 전구체 용액 코팅 공정을 마친 후 OM이미지 및 확대도이고(40 x 40 um²,

Gap 10 um), 도 6(b)는 이의 배율에 따른 패턴 SEM 이미지이다(40 x 40 μm^2 , 배율:x 1.5k, x 5k, x 50k).

- [0189] 도 7은 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 100um 사이즈의 Array 소자를 형성한다.
- [0191] 실험예 2
- [0192] 실시예 1에 따라 산화물 기판에 Dot 형태로 선택적으로 형성된 다결정 페로브스카이트 상과 line 형태로 선택적으로 형성된 다결정 페로브스카이트 상의 전자주사현미경(SEM) 사진을 각각 도 8, 9(a) 및 9(b)에 나타내었다.
- [0194] 실험예 3
- [0195] 비교예 1 및 실시예 3에 따라 형성된 다결정 페로브스카이트 상의 전자주사현미경(SEM) 사진을 각각 10(a) 및 10(b)에 나타내었다.
- [0196] 도 10(a)에 따르면, 비교예 1 따라 형성된 다결정 페로브스카이트 상은 부재-전구체 용액 순서로 부재가 먼저 반응매에 접촉하도록 침지되므로, 상당히 불균일하고 두꺼운 페로브스카이트 상이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0197] 반면, 10(b)에 따르면, 실시예 3에 따라 형성된 다결정 페로브스카이트 상은 전구체 용액-부재 순서로 전구체 용액이 먼저 반응매에 접촉하도록 침지되므로, 스피코팅에 준하는 얇고 균일한 페로브스카이트 박막이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0199] 실험예 4
- [0200] 실시예 1에 따라 제조된 4 x 4 어레이형 소자 포토 이미지 및 그것의 500배 OM&SEM 확대이미지를 도 11(a)에 나타내었다.
- [0201] 상기 도 11(a) 소자에서 ITO, Ag 및 PVSK의 각 영역별 FE-SEM 이미지를 도 11(b)에 나타내었다.
- [0202] 상기 도 11(a) 소자를 이용하여 Dark 상태에서 사이클에 따른 I-V curve(좌측)와, Dark 상태, 25w/100w의 할로젠 램프에서 측정된 I-V curve(우측)를 도 11(c)에 나타내었다.
- [0203] 상기 도 11(a) 소자를 이용하여 Bias 0.25V에서 25w의 할로젠 램프 on/off에 따른 포토 커런트 측정하여 도 11(d)에 나타내었다.
- [0204] 특히, 도 11(c) 및 11(d)를 참고하면 본 발명에 따른 광전 소자는 선택적인 다결정 페로브스카이트 패턴을 포함하여 우수한 전기적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

- [0205] 110 부재
- 120 포토레지스트 패턴
- 130 인히비터(inhibitor)
- 140 페로브스카이트 전구체 용액
- 141 다결정 페로브스카이트 패턴
- 210 부재
- 220 포토레지스트 패턴
- 230 인히비터(inhibitor)
- 240 페로브스카이트 전구체 용액
- 241 다결정 페로브스카이트 패턴
- 320 부재

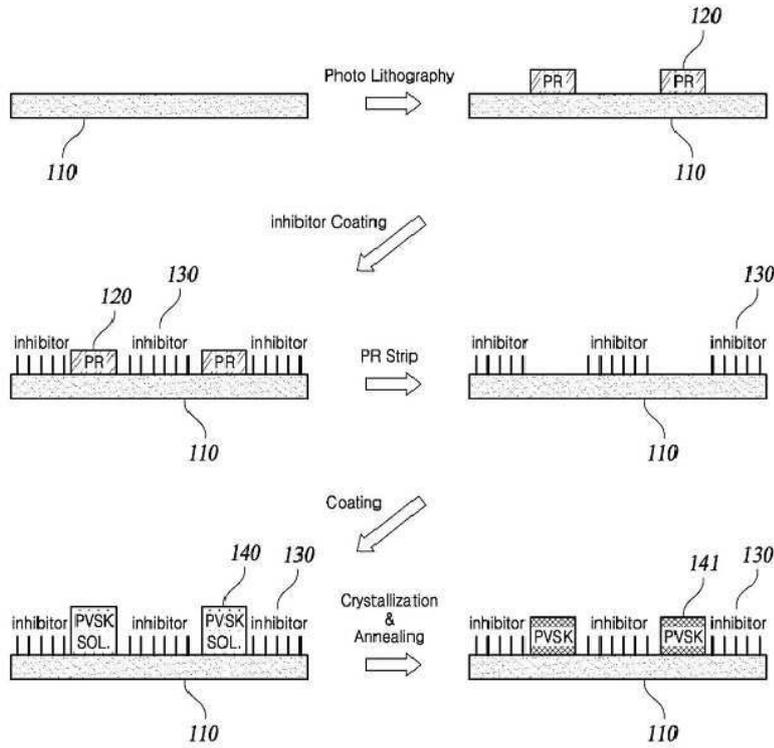
330 다결정 페로브스카이트 패턴

340 제 2 반도체층

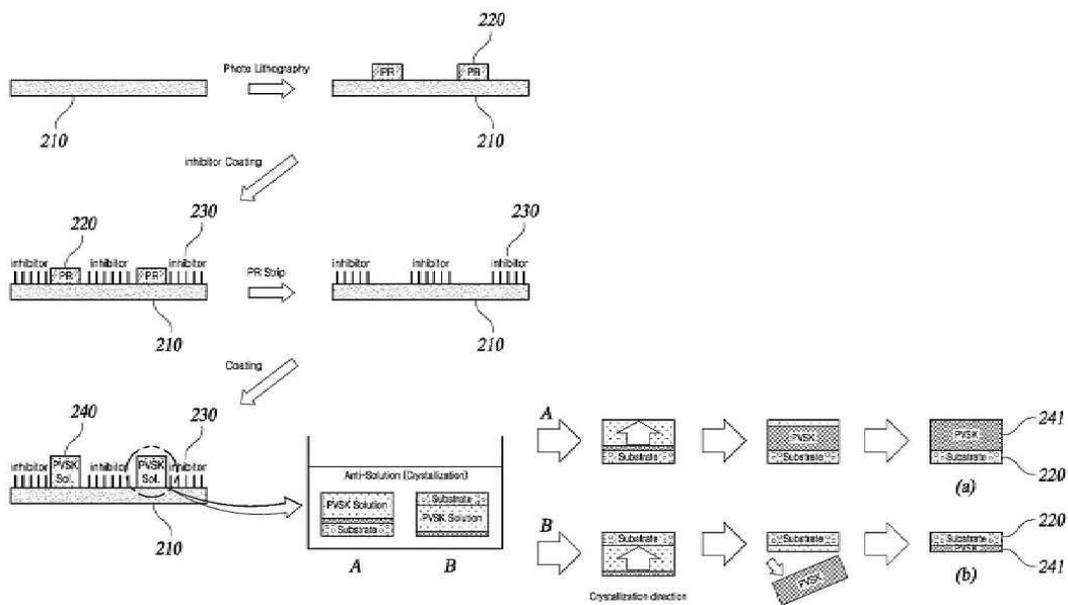
350 상부 전극

도면

도면1

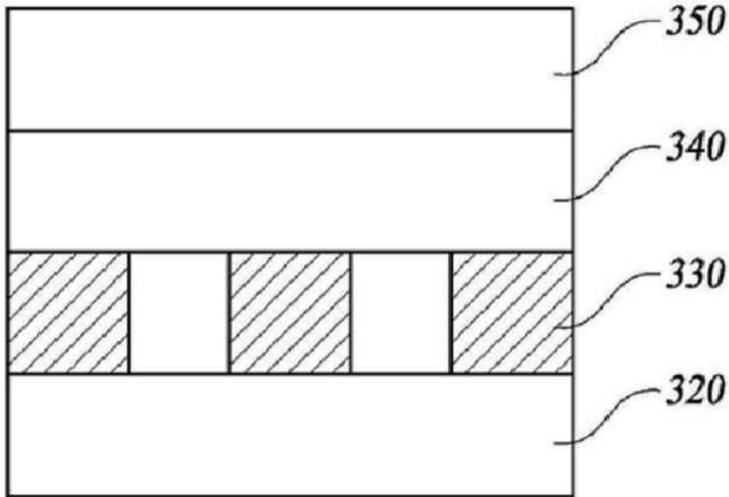


도면2



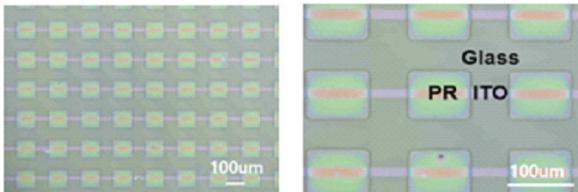
도면3

300



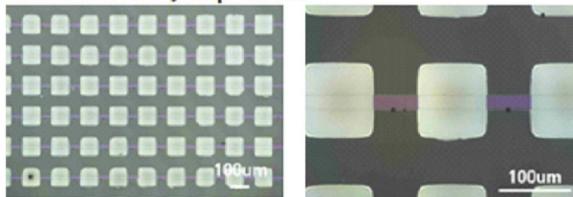
도면4

100 x 100 μm^2



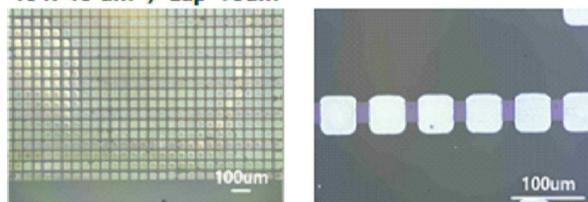
도면5

100 x 100 μm^2 / Gap 50 μm



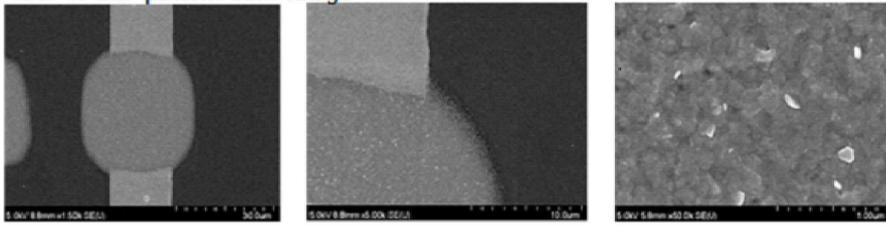
도면6a

40 x 40 μm^2 / Gap 10 μm

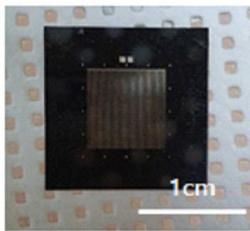


도면6b

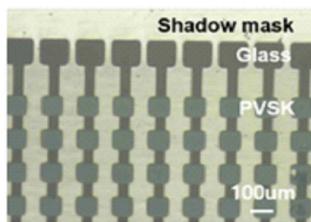
40 × 40 μm² pattern SEM image



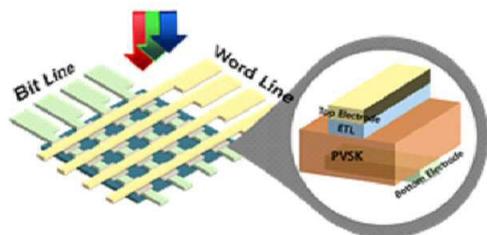
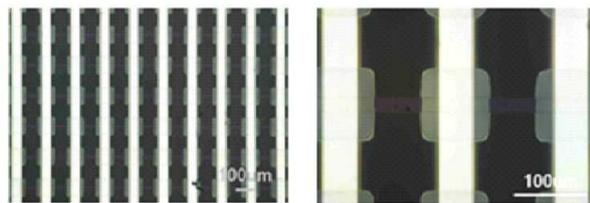
도면7a



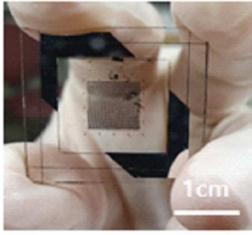
도면7b



도면7c

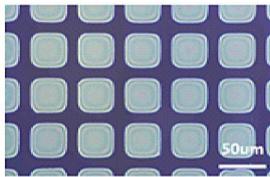


도면7d

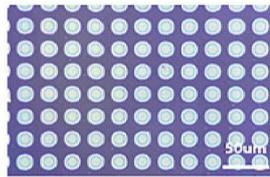


도면8

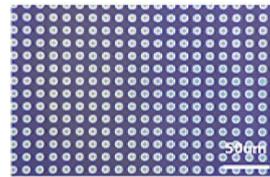
Pattern 40x40um²
Gap 10um



Pattern 20x20um²
Gap 5um

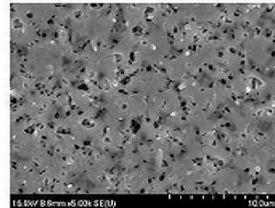
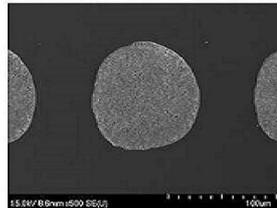
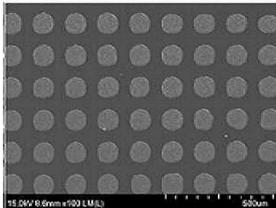


Pattern 10x10um²
Gap 5um



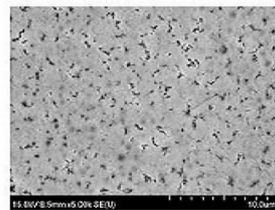
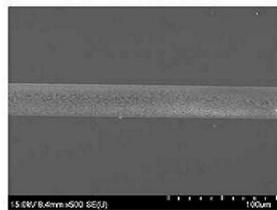
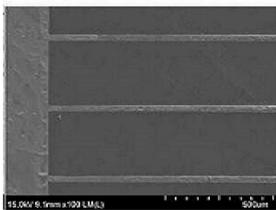
도면9a

Dot 100x100um², Gap 50um

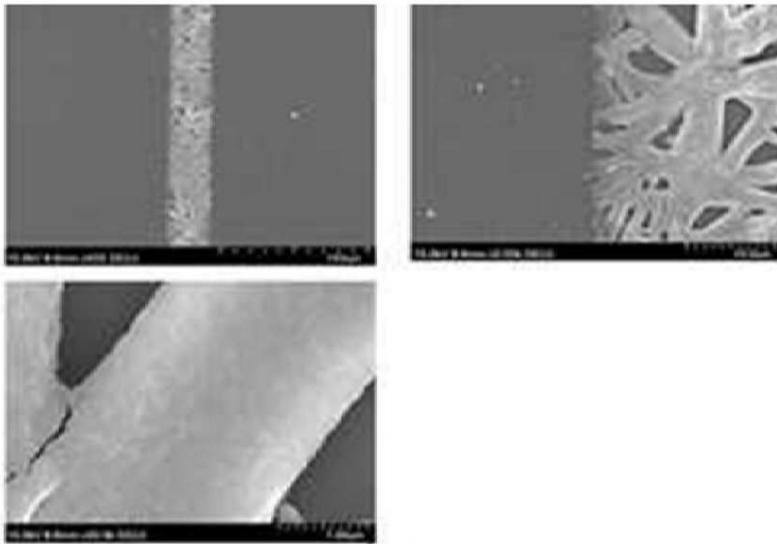


도면9b

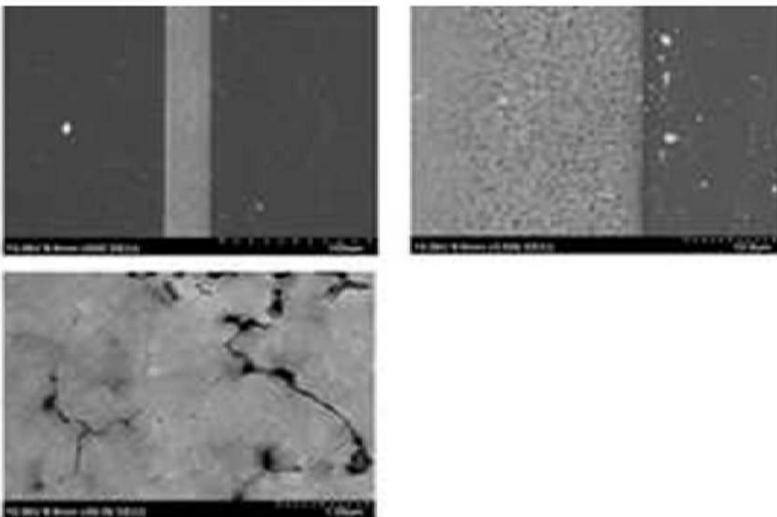
Line 30um, Gap 300um



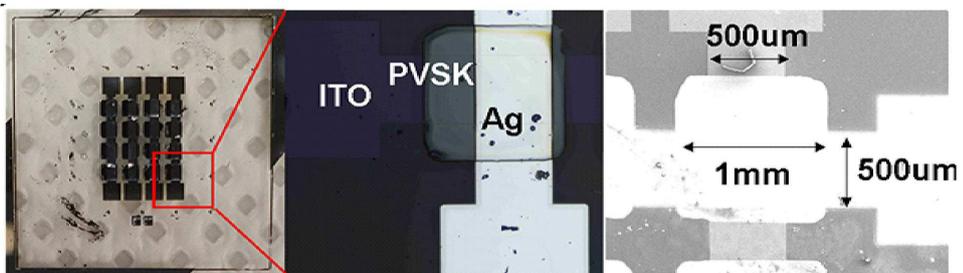
도면10a



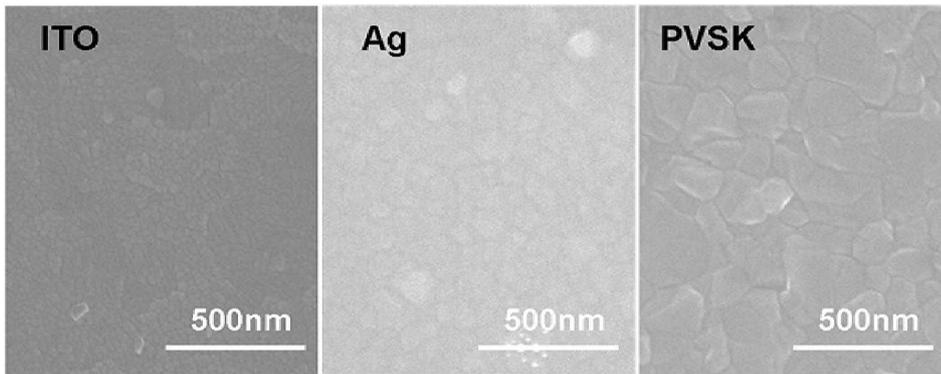
도면10b



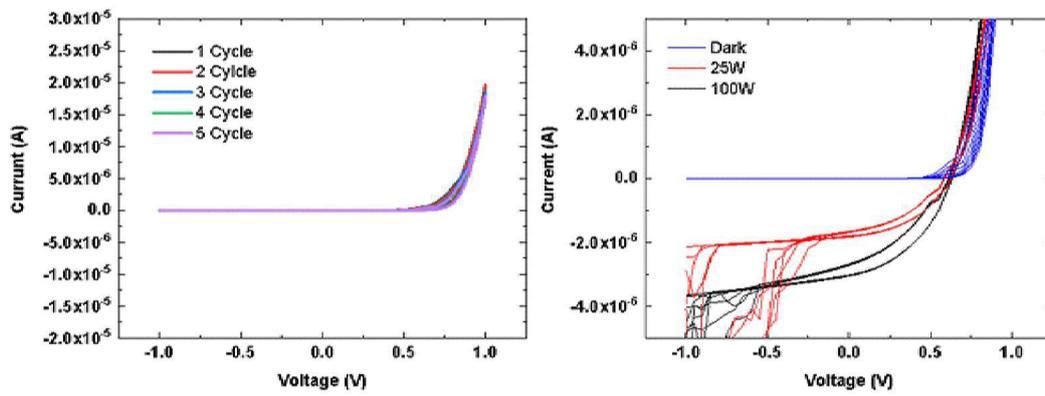
도면11a



도면11b



도면11c



도면11d

