(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0113655
(43) 공개일자 2024년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/57 (2023.01) *H01L 31/032* (2006.01)
H10K 30/15 (2023.01) *H10K 30/50* (2023.01)
H10K 30/82 (2023.01) *H10K 30/85* (2023.01)
H10K 30/86 (2023.01) *H10K 71/16* (2023.01)
H10K 71/40 (2023.01) *H10K 85/20* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/57 (2023.02)
H01L 31/032 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0005354
(22) 출원일자 2023년01월13일
심사청구일자 2023년01월13일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
장효식
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
김호종

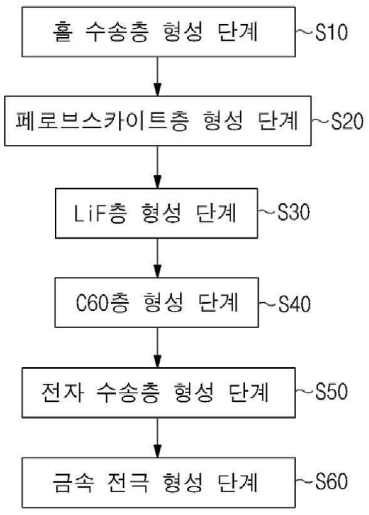
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **열증착 공정을 이용한 페로브스카이트 광소자 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 투명 전극의 상면에 홀 수송층을 원자층 증착 공정으로 형성하는 홀 수송층 형성 단계와, 홀 수송층의 상부에 서로 다른 조성을 가지는 적어도 2개의 서브층으로 이루어지는 페로브스카이트층을 열증착 공정으로 형성하는 페로브스카이트층 형성 단계와, 페로브스카이트층의 상면에 LiF층을 열증착 공정 또는 원자층 증착 공정으로 형성하는 LiF층 형성 단계 및 LiF층의 상부에 전자 수송층을 원자층 증착 공정으로 형성하는 전자 수송층 형성 단계를 포함하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법을 개시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 30/50 (2023.02)
H10K 30/82 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 71/164 (2023.02)
H10K 71/40 (2023.02)
H10K 85/211 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415178779
과제번호	20012615
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품산업미래성장동력
연구과제명	전구체 흡착 제어를 통한 원자단위 박막 조성 제어 기술
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명 전극의 상면에 홀 수송층을 원자층 증착 공정으로 형성하는 홀 수송층 형성 단계와,

상기 홀 수송층의 상부에 서로 다른 조성을 가지는 적어도 2개의 서브층으로 이루어지는 페로브스카이트층을 열증착 공정으로 형성하는 페로브스카이트층 형성 단계와,

상기 페로브스카이트층의 상면에 LiF층을 열증착 공정 또는 원자층 증착 공정으로 형성하는 LiF층 형성 단계 및

상기 LiF층의 상부에 전자 수송층을 원자층 증착 공정으로 형성하는 전자 수송층 형성 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층 형성 단계는

상기 홀 수송층의 상부에 복합 유무기 페로브스카이트로 형성되는 제 2 서브층을 열증착 공정으로 형성하는 제 2 서브층 형성 과정과,

상기 제 2 서브층의 상면에 무기 페로브스카이트로 형성되는 제 3 서브층을 열증착 공정으로 형성하는 제 3 서브층 형성 과정 및

상기 제 2 서브층 및 제 3 서브층을 열처리하여 결정화하는 결정화 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 복합 유무기 페로브스카이트는 $Cs_xFA_{1-x}PbI_3(0.1<x<0.2)$)이며,

상기 무기 페로브스카이트는 $CsPbI_3$인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층 형성 단계는

상기 홀 수송층의 상면에 유무기 페로브스카이트로 형성되는 제 1 서브층을 열증착 공정으로 형성하는 제 1 서브층 형성 과정을 더 포함하며,

상기 열처리 과정은 상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층을 함께 열처리하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 유무기 페로브스카이트는 $FAPbI_3$인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 페로브스카이트층은 전체 두께가 300~600㎚인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층은 어느 하나의 층을 기준으로 다른 층들이 0.8 ~ 1.2의 두께비를 가지도록 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층중에서 상기 제 3 서브층의 두께가 가장 두꺼운 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층은 두께비가 1:1:1이 되도록 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 10

제 2 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 열처리 과정은 100 ~ 350℃의 열처리 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 상기 제 3 서브층의 두께에 따라 증가되며, 350℃까지 증가되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 열처리 과정은 열원을 상기 제 3 서브층의 상부에 위치시켜 상기 제 3 서브층에서 상기 제 1 서브층으로 갈수록 온도가 낮아지는 구배가 형성되도록 진행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 LiF층 형성 단계와 전자 수송층 형성 단계 사이에서

상기 LiF층의 상면에 C_{60}층을 형성하는 C_{60}층 형성 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 C_{60}층은 0.5 ~ 5㎚의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 전자 수송층 형성 단계는 원자층 증착 공정에서 산화제로 과산화수소 또는 오존을 사용하는 것을 특징으로

하는 페로브스카이트 광소자 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열증착 공정을 이용하여 페로브스카이트 광소자 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 페로브스카이트 광소자는 최근 태양 전지와 같은 소자에 광소자에 적용하고자 많이 연구되고 있다. 페로브스카이트 광소자는 유기물과 무기물이 결합하여 형성되는 유무기 페로브스카이트층을 포함할 수 있다. 유무기 페로브스카이트층은 일반적으로 용액 공정을 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 유무기 페로브스카이트층은 스핀 코팅 공정, 슬롯 다이 공정 또는 잉크젯 프린팅 공정과 같은 용액 공정으로 제조될 수 있다. 상기 용액 공정은 페로브스카이트층을 박막으로 제조하는 것이 가능하지만, 광학적 안정성과 같은 특성을 균일하게 갖는 박막을 제조하는데 한계가 있다. 또한, 상기 용액 공정은 페로브스카이트층의 성분을 조정하는데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 열증착 공정을 이용하여 서로 다른 조성을 갖는 복수의 서브층으로 이루어지는 페로브스카이트층을 포함하는 페로브스카이트 광소자를 제조할 수 있는 페로브스카이트 광소자 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 투명 전극의 상면에 홀 수송층을 원자층 증착 공정으로 형성하는 홀 수송층 형성 단계와, 상기 홀 수송층의 상부에 서로 다른 조성을 가지는 적어도 2개의 서브층으로 이루어지는 페로브스카이트층을 열증착 공정으로 형성하는 페로브스카이트층 형성 단계와, 상기 페로브스카이트층의 상면에 LiF층을 열증착 공정 또는 원자층 증착 공정으로 형성하는 LiF층 형성 단계 및 상기 LiF층의 상부에 전자 수송층을 원자층 증착 공정으로 형성하는 전자 수송층 형성 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0005] 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 단계는 상기 홀 수송층의 상부에 복합 유무기 페로브스카이트로 형성되는 제 2 서브층을 열증착 공정으로 형성하는 제 2 서브층 형성 과정과, 상기 제 2 서브층의 상면에 무기 페로브스카이트로 형성되는 제 3 서브층을 열증착 공정으로 형성하는 제 3 서브층 형성 과정 및 상기 제 2 서브층 및 제 3 서브층을 열처리하여 결정화하는 결정화 과정을 포함할 수 있다.

[0006] 또한, 상기 복합 유무기 페로브스카이트는 $Cs_xFA_{1-x}PbI_3(0.1<x<0.2)$)이며, 상기 무기 페로브스카이트는 $CsPbI_3$일 수 있다.

[0007] 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 단계는 상기 홀 수송층의 상면에 유무기 페로브스카이트로 형성되는 제 1 서브층을 열증착 공정으로 형성하는 제 1 서브층 형성 과정을 더 포함하며, 상기 열처리 과정은 상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층을 함께 열처리할 수 있다.

[0008] 또한, 상기 유무기 페로브스카이트는 $FAPbI_3$일 수 있다.

[0009] 또한, 상기 페로브스카이트층은 전체 두께가 300~600㎚일 수 있다.

[0010] 또한, 상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층은 어느 하나의 층을 기준으로 다른 층들이 0.8 ~ 1.2의 두께비를 가지도록 형성될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층중에서 상기 제 3 서브층의 두께가 가장 두꺼울 수 있다.

[0012] 또한, 상기 제 1 서브층과 제 2 서브층 및 제 3 서브층은 두께비가 1:1:1이 되도록 형성될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 열처리 과정은 100 ~ 350℃의 열처리 온도에서 진행될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 열처리 온도는 상기 제 3 서브층의 두께에 따라 증가되며, 350℃까지 증가될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 열처리 과정은 열원을 상기 제 3 서브층의 상부에 위치시켜 상기 제 3 서브층에서 상기 제 1 서브층으로 갈수록 온도가 낮아지는 구배가 형성될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 상기 LiF층 형성 단계와 전자 수송층 형성 단계 사이에서 상기 LiF층의 상면에 C_{60}층을 형성하는 C_{60}층 형성 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 C_{60}층은 0.5 ~ 5㎚의 두께로 형성될 수 있다.

[0017] 또한, 상기 전자 수송층 형성 단계는 원자층 증착 공정에서 산화제로 과산화수소 또는 오존을 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 페로브스카이트층이 서로 다른 조성을 갖는 복수의 서브층을 구비하므로, 광흡수의 파장 선택도를 확장시킬 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 페로브스카이트층을 유무기 페로브스카이트층과 함께 복합 유무기 페로브스카이트층과 무기 페로브스카이트층으로 형성하므로 유무기 페로브스카이트층만으로 형성되는 경우에 비하여 변환 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 페로브스카이트층의 상부가 무기 페로브스카이트층으로 형성되므로 사용 환경에 의한 열화가 방지되고 광학적 안정성이 증가될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자 제조 방법의 공정도이다.

도 2는 도 2의 페로브스카이트층 형성 단계의 구체적인 공정도이다.

도 3은 도 1의 페로브스카이트 광소자 제조 방법에 의한 페로브스카이트 광소자의 수직 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0024] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자 제조 방법의 공정도이다. 도 2는 도 2의 페로브스카이트층 형성 단계의 구체적인 공정도이다. 도 3은 도 1의 페로브스카이트 광소자 제조 방법에 의한 페로브스카이트 광소자의 수직 단면도이다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자 제조 방법은, 도 1 내지 도 3을 참조하면, 홀 수송층 형성 단계(S10)와, 페로브스카이트층 형성 단계(S20)와, LiF층 형성 단계(S30) 및 전자 수송층 형성 단계(S50)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 LiF층 형성 단계(S30) 후에 진행되는 C_{60}층 형성 단계(S40)를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 전자 수송층 형성 단계(S50) 후에 전자 수송층의 상면에 금속 전극을 형성하는 금속 전극 형성 단계(S60)를 더 포함할 수 있다.

[0028] 상기 페로브스카이트 광소자 제조 방법에 의한 페로브스카이트 광소자는 하부로부터 순차적으로 투명 전극(100), 홀 수송층(200), 페로브스카이트층(300), LiF층(400) 및 전자 수송층(600)이 적층되어 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 광소자는 LiF층(400)의 상면에 C_{60}층(500)이 추가로 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 광소자는 투명 기판(110)의 하부에 투명 기판(110)을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트 광소자는 금속 전극(700)을 더 포함할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 페로브스카이트층(300)을 서로 다른 조성을 갖는 복수의 서브층을 적층하여 형성하므로, 광소자의 광흡수의 파장 선택도를 확장시킬 수 있다. 상기 페로브스카이트 광소자는 무기 페로브스카이트층(300)만으로 형성되는 경우에 비하여 변환 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명의 페로브스카이트 광소자 제조 방법은 페로브스카이트층(300)의 상부가 무기 페로브스카이트로 형성되

므로 사용 환경에 의한 열화가 방지되고 광학적 안정성이 증가될 수 있다.

[0031] 상기 홀 수송층 형성 단계(S10)는 투명 전극(100)의 상면에 홀 수송층(200)을 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정으로 형성하는 단계이다. 상기 투명 전극(100)은 투명 기판(110)의 상면에 형성될 수 있다. 상기 투명 전극(100)은 ITO(Indium Tin Oxide) 전극으로 형성될 수 있다. 또한, 상기 투명 기판(110)은 유리 기판일 수 있다. 상기 홀 수송층(200)은 NiO_x, MoO_x 및 VO_x에서 선택되는 어느 하나의 물질로 형성될 수 있다. 여기서 상기 x는 $1 \leq x \leq 3$일 수 있다. 상기 홀 수송층(200)은 바람직하게는 NiO_x로 형성될 수 있다. 상기 홀 수송층 형성 단계(S10)는 일반적인 원자층 증착 공정에 의하여 진행될 수 있다. 예를 들면, 상기 홀 수송층(200)이 NiO_x로 형성되는 경우에, 니켈 전구체 물질을 기화시켜 공급하고 불활성 가스를 공급하여 퍼지한 후에 산소 공급원을 공급하고 다시 불활성 가스를 공급하여 퍼지하는 싸이클 공정으로 진행될 수 있다. 상기 니켈 전구체는 Allyl(cyclopentadienyl)nickel[NiCp(allyl), molecular formula ($C_8H_{10}Ni$), Bis(ethylcyclopentadienyl)nickel[Ni(etcp)$_2$, molecular formula ($C_{14}H_{18}Ni$], Nickel bis(1-dimethylamino-2-methyl-2-butoxide)[Ni(dmamb)$_2$], $Ni(C_5H_5)_2$, $Ni(CH_3C_5H_4)$, $Ni(C_5H_7O_2)_2$, $Ni(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 또는 $Ni(C_7H_{16}NO)$과 같은 물질이 사용될 수 있다. 또한, 상기 산소 공급원은 H_2O 또는 오존(O_3)이 사용될 수 있다. 상기 불활성 가스는 N_2 또는 Ar 가스가 사용될 수 있다. 상기 홀 수송층(200)은 5~ 15㎚의 두께로 형성될 수 있다.

[0033] 상기 페로브스카이트층 형성 단계(S20)는 홀 수송층(200)의 상부에 서로 다른 조성을 가지는 적어도 2개의 서브층으로 이루어지는 페로브스카이트층(300)을 열증착 공정으로 형성하는 단계이다. 상기 페로브스카이트층(300)은 열 수송층의 상면에 직접 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층(300)은 열 수송층의 상면에 형성되는 다른 층들의 상면에 형성될 수 있다. 상기 페로브스카이트층(300)은 유무기 페로브스카이트($FAPbI_3$)로 형성되는 제 1 서브층(310)과 복합 유무기 페로브스카이트($Cs_xFA_{1-x}PbI_3(0.1<x<0.2)$)으로 형성되는 제 2 서브층(320) 및 무기 페로브스카이트 ($CsPbI_3$)로 형성되는 제 3 서브층(330)에서 선택되는 적어도 2개의 층으로_형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 페로브스카이트층(300)은 복합 유무기 페로브스카이트($Cs_xFA_{1-x}PbI_3(0.1<x<0.2)$)으로 형성되는 제 2 서브층(320) 및 무기 페로브스카이트 ($CsPbI_3$)로 형성되는 제 3 서브층(330)으로 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층(300)은 페로브스카이트($FAPbI_3$)로 형성되는 제 1 서브층(310)과 복합 유무기 페로브스카이트($Cs_xFA_{1-x}PbI_3(0.1<x<0.2)$)으로 형성되는 제 2 서브층(320) 및 무기 페로브스카이트 ($CsPbI_3$)로 형성되는 제 3 서브층(330)으로 형성될 수 있다._여기서, 상기 FA는 포름아미디늄($HC(NH_2)^{2+}$) 화합물과 같은 유기 할로겐 화합물일 수 있다. 한편, 상기 서브층들은 FA가 MA(메틸암모늄; H_3NH^{3+}) 또는 Cs로 대체될 수 있다. 또한, 상기 서브층들은 FA와 MA 및 Cs에서 선택되는 적어도 2개의 물질이 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 상기 서브층들은 I가 Cl 또는 Br로 대체될 수 있다. 또한, 상기 I와 Cl 및 Br이 서로 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 상기 서브층들은 Pb가 Sn, Cu, Zn, In 또는 Bi로 대체될 수 있다. 상기 서브층들은 Pb, Sn, Cu, Zn, In 및 Bi에서 선택되는 적어도 2개의 물질이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0034] 상기 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)은 각 성분들의 비율을 조절하여 열적 안정성과 광학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)은 각각의 성분들의 비율을 조절하여 밴드 갭을 조절하면서 발광되는 광 파장을 선택할 수 있다. 예를 들면, 상기 $FAPbI_3$는 1.48eV, $CsPbI_3$는 1.73eV의 밴드 갭을 가질 수 있다. 상기 페로브스카이트층(300)은 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)의 조성이 명확하게 구분되도록 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층(300)은 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)의 조성이 점진적으로 변화되도록 형성될 수 있다. 상기 페로브스카이트층(300)은 전체 두께가 300~600㎚일 수 있다. 또한, 상기 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)은 두께비가 1:1:1이 되도록 형성될 수 있다. 또한, 상기 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)은 어느 하나의 층을 기준으로 다른 층들이 0.8 ~ 1.2의 두께비를 가지도록 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 제 1 서브층(310)이 100㎚일 때 제 2 서브층(320)은 80㎚, 제 3 서브층(330)은 120㎚로 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층(300)은 제 3 서브층(330)이 가장 두

꺼운 두께로 형성될 수 있다. 상기 제 3 서브층(330)의 무기 페로브스카이트는 상대적으로 안정성이 높으므로, 제 3 서브층(330)의 두께가 상대적으로 두꺼운 경우에 페로브스카이트층(300)의 안정성이 증가될 수 있다.

[0035] 상기 페로브스카이트층 형성 단계(S20)는 제 2 서브층 형성 과정(S22) 및 제 3 서브층 형성 과정(S23)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 단계(S20)는 제 1 서브층 형성 과정(S21)을 더 포함할 수 있다. 상기 제 1 서브층 형성 과정(S21)과 제 2 서브층 형성 과정(S22) 및 제 3 서브층 형성 과정(S23)은 모두 열증착 공정으로 형성될 수 있다. 상기 페로브스카이트층 형성 단계(S20)는 제 1 서브층 형성 과정(S21)과 제 2 서브층 형성 과정(S22) 및 제 3 서브층 형성 과정(S23)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층 형성 단계(S20)는 열처리 과정(S24)을 포함할 수 있다.

[0036] 상기 제 1 서브층 형성 과정(S21)은 홀 수송층(200)의 상면에 유무기 페로브스카이트로 형성되는 제 1 서브층(310)을 열증착 공정으로 형성하는 과정이다. 상기 제 1 서브층 형성 과정(S21)은 FAI 증기와 PbI_2 증기를 홀 수송층(200)의 상면으로 공급하여 제 1 서브층(310)이 증착되도록 진행한다. 상기 제 1 서브층 형성 과정(S21)은 홀 수송층(200)의 상면에 FAI와 PbI_2가 화학양론적으로 1:1의 상태가 되도록 FAI 증기와 PbI_2 증기의 승화 속도를 제어하여 진행할 수 있다. 따라서, 상기 유무기 페로브스카이트는 $FAPbI_3$일 수 있다.

[0037] 상기 제 2 서브층 형성 과정(S22)은 홀 수송층(200)의 상부에 복합 유무기 페로브스카이트로 형성되는 제 2 서브층(320)을 열증착 공정으로 형성하는 과정이다. 상기 제 2 서브층(320)은 홀 수송층(200)의 상면에 형성될 수 있다. 또한, 상기 페로브스카이트층(300)에 제 1 서브층(310)이 형성되는 경우에, 제 2 서브층(320)은 제 1 서브층(310)의 상면에 형성될 수 있다. 상기 제 2 서브층 형성 과정(S22)은 FAI 증기 및 PbI_2 증기와 함께 CsI 증기를 제 1 서브층(310)의 상면으로 공급하여 제 2 서브층(320)이 증착되도록 한다. 상기 제 2 서브층 형성 과정(S22)은 제 1 서브층(310)의 상면에 CsI와 FAI 및 PbI_2가 화학양론적으로 x:1-x:1의 상태가 되도록 CsI 증기와 FAI 증기 및 PbI_2 증기의 승화 속도를 제어하여 진행할 수 있다. 따라서, 상기 복합 유무기 페로브스카이트는 $Cs_xFA_{1-x}PbI_3(0.1<x<0.2))$일 수 있다.

[0038] 상기 제 3 서브층 형성 과정(S23)은 제 2 서브층(320)의 상면에 무기 페로브스카이트로 형성되는 제 3 서브층(330)을 열증착 공정으로 형성하는 과정이다. 상기 제 3 서브층 형성 과정(S23)은 PbI_2 증기와 CsI 증기를 제 2 서브층(320)의 상면으로 공급하여 제 3 서브층(330)이 증착되도록 한다. 상기 제 3 서브층 형성 과정(S23)은 제 2 서브층(320)의 상면에 PbI_2와 CsI가 화학양론적으로 1:1의 상태가 되도록 PbI_2 증기와 CsI 증기의 승화 속도를 제어하여 진행할 수 있다. 따라서, 상기 무기 페로브스카이트는 $CsPbI_3$일 수 있다.

[0039] 상기 열처리 과정(S24)은 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)을 소정의 열처리 온도에서 열처리하여 결정화하는 과정이다. 또한, 상기 열처리 과정(S24)은 제 1 서브층(310)과 제 2 서브층(320) 및 제 3 서브층(330)을 함께 열처리하여 결정화할 수 있다. 상기 열처리 온도는 100 ~ 350℃일 수 있다. 상기 열처리 온도는 제 3 서브층(330)의 두께가 두꺼울수록 증가될 수 있다. 예를 들면, 상기 열처리 온도는 제 3 서브층(330)의 두께에 따라 350℃까지 증가될 수 있다. 또한, 상기 열처리 과정(S24)은 열원을 제 3 서브층(330)의 상부에 위치시켜 제 3 서브층(330)으로부터 제 1 서브층(310)으로 갈수록 온도가 낮아지는 구배가 형성되도록 진행될 수 있다.

[0041] 상기 LiF층 형성 단계(S30)는 페로브스카이트층(300)의 상면에 LiF층(400)을 열증착 공정 또는 원자층 증착 공정으로 형성하는 단계이다. 상기 LiF층 형성 단계(S30)는 Li 전구체(precursor)와 F 전구체(precursor)를 사용하여 LiF층(400)을 증착할 수 있다. 상기 Li 전구체로 Li tert-butoxide(LiOtBu) 또는 Li HMDS (hexaMethylene disilazane)가 사용될 수 있다. 또한, F 전구체(precursor)로 HF와 Pyridine(피리딘)의 혼합물이 사용될 수 있다. 이때, 상기 HF와 Pyridine의 혼합비는 5:5~9:1일 수 있다. 상기 LiF층 형성 단계(S30)는 140℃보다 낮은 증착 온도에서 진행될 수 있다. 상기 증착 온도가 140℃이상인 경우에 페로브스카이트층(300)의 물성 변화를 유발할 수 있다. 상기 LiF층 형성 단계(S30)는 원자층 증착 공정으로 LiF층(400)을 균일하게 증착할 수 있다. 상기 LiF층(400)은 0.5 ~ 5㎚의 두께로 형성될 수 있다.

[0042] 상기 LiF층 형성 단계(S30)는 원자층 증착 공정으로 LiF층(400)을 형성하므로 페로브스카이트층(300)의 상부에 전자 수송층(600)을 형성하는 과정에서 산화제(H_2O, O_3)와 페로브스카이트층(300)의 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 LiF층(400)은 전자 수송층(600)을 증착하는 과정에서 페로브스카이트층(300)과 반응하여 다른 상

(phase)이 형성되거나, 산소에 의하여 페로브스카이트층(300)의 특성이 저하되는 것을 방지하는 버퍼층으로 작용할 수 있다. 또한, 상기 LiF층(400)은 전자 수송층(600)이 페로브스카이트층(300)에 직접 접촉하지 못하게 함으로써 전자 수송층(600)에 의하여 페로브스카이트 구조가 분해되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 LiF층(400)은 페로브스카이트층(300)의 결함에 의하여 원자층 증착 공정에서 원자층 박막의 성장 속도가 저하되거나 결합이 발생되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 LiF층(400)은 전자 이동에 도움을 주는 역할을 할 수 있다.

[0044] 상기 C_{60}층 형성 단계(S40)는 LiF층(400)의 상면에 C_{60}층(500)을 형성하는 단계이다. 상기 C_{60}층 형성 단계(S40)는 C_{60}을 포함하는 풀러렌 유도체를 가열 증발시켜 C_{60}층(500)으로 증착할 수 있다. 상기 C_{60}층 형성 단계(S40)는 열증착 공정 또는 화학 기상 증착(CVD) 공정으로 C_{60}층(500)을 형성할 수 있다. 상기 C_{60}층(500)은 LiF층(400)과 함께 버퍼층으로 작용할 수 있다. 특히, 상기 C_{60}층(500)은 상대적으로 우수한 전기 전도도를 가지므로 전자의 이동 효율을 증가시킬 수 있다. 상기 C_{60}층(500)은 0.5 ~ 5㎚의 두께로 형성될 수 있다.

[0046] 상기 전자 수송층 형성 단계(S50)는 LiF층(400)의 상부에 전자 수송층(600)을 원자층 증착 공정으로 형성하는 단계이다. 상기 전자 수송층(600)은 LiF층(400)의 상면에 직접 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자 수송층(600)은 LiF층(400)의 상면에 형성되는 C_{60}층(500)의 상면에 형성될 수 있다. 상기 전자 수송층(600)은 SnO_2, ZnS, ZnOS, ZnO, 또는 TiO_2 등과 같은 물질로 형성될 수 있다. 상기 전자 수송층 형성 단계(S50)는 일반적인 원자층 증착 공정으로 진행될 수 있다. 예를 들면, 상기 전자 수송층(600)이 SnO_2 물질로 형성되는 경우에, Sn 전구체 물질을 기화시켜 공급하고 불활성 가스를 공급하여 퍼지한 후에 산소 공급원을 공급하고 다시 불활성 가스를 공급하여 퍼지하는 싸이클 공정으로 진행될 수 있다. 상기 Sn 전구체는 TDMASn($C_8H_{24}N_4Sn$), $C_{12}N_{26}N_2Sn$, $C_{18}H_{32}O_4Sn$, $C_4H_{12}Sn$, $C_{12}H_{28}Sn$, $C_{10}H_{14}O_4Sn$, $C_{16}H_{36}O_4Sn$)에서 선택되는 어느 하나의 물질이 사용되고, 산소 공급원(또는 산화제)은 과산화수소 또는 오존(O_3)이 사용될 수 있다. 상기 전자 수송층 형성 단계(S50)는 산화제로 물 대신에 과산화수소 또는 오존을 사용하므로, Sn 전구체의 탄소가 전자 수송층(600)인 SnO_2 박막에 잔존하는 것을 감소시킬 수 있다. 상기 전자 수송층(600)에 탄소가 잔존하는 경우에 전류-전압의 비이상적 특성이 유발될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 원자층 증착 공정은 Sn 전구체 물질을 기화시켜 소정 시간동안 공급하고 불활성 가스를 소정 시간동안 공급하여 퍼지한 후에 산소 공급원을 소정 시간 동안 공급하고 다시 불활성 가스를 소정 시간 동안 공급하여 퍼지하는 싸이클 공정으로 진행될 수 있다. 상기 전자 수송층(600)은 1~25㎚의 두께로 형성될 수 있다.

[0049] 상기 금속 전극 형성 단계(S60)는 전자 수송층(600)의 상면에 금속 전극(700)을 형성하는 단계이다. 상기 금속 전극(700)은 Ag 전극과 같은 전극으로 형성될 수 있다. 상기 금속 전극 형성 단계(S60)는 화학 기상 증착 공정 또는 스퍼터링 공정과 같은 일반적인 공정에 의하여 금속 전극(700)을 형성할 수 있다.

[0051] 이상에서 설명한 것은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광소자 제조 방법을 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 정신이 있다고 할 것이다.

부호의 설명

[0052] 100: 투명 전극 200: 홀 수송층

300: 페로브스카이트층 310: 제 1 서브층

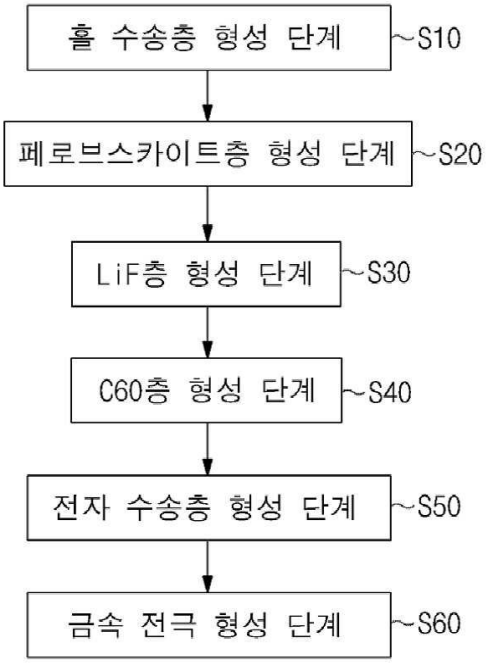
320: 제 2 서브층 330: 제 3 서브층

400: LiF층 500: C_{60}층

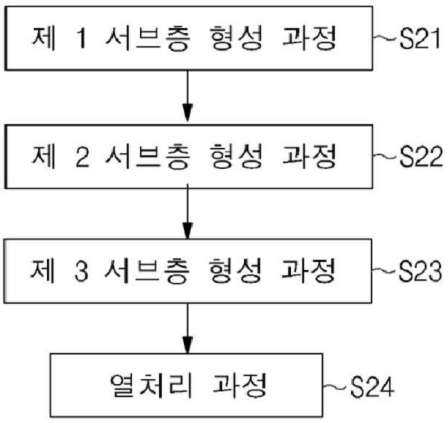
600: 전자 수송층 700: 금속 전극

도면

도면1



도면2



도면3

