



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0104584
(43) 공개일자 2021년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/4213 (2013.01)
H01L 51/0011 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0020635
(22) 출원일자 2021년02월16일
심사청구일자 2021년02월16일
(30) 우선권주장
1020200018764 2020년02월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
경북대학교 산학협력단
대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)
(72) 발명자
김동희
서울특별시 강남구 개포로124길 27 2동 101호
허광
서울특별시 송파구 올림픽로 99 잠실엘스아파트
124동 1801호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이준성

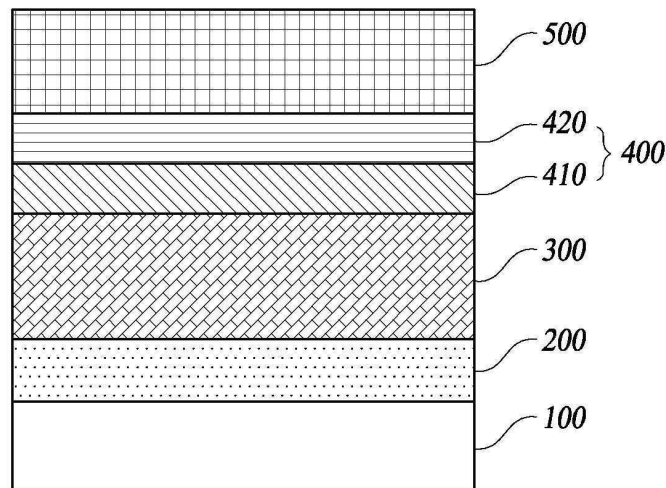
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트를 포함하는 광전 소자 및 그 형성 방법

(57) 요약

본 발명의 실시예에 따른 광전 소자는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성되며 페로브스카이트로 이루어진 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성되며, 2 이상의 층으로 이루어진 하이브리드 구조를 갖는 전하 차단 및 수송층; 및 상기 전하 차단 및 수송층 상에 형성된 상부전극을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0014 (2013.01)

H01L 51/0032 (2013.01)

Y10S 977/812 (2013.01)

(72) 발명자

최영진

서울특별시 강남구 선릉로112길 53 롯데캐슬킹덤아파트 103동 404호

김규영

서울특별시 광진구 면목로3길 7

최준규

울산광역시 동구 문현1길 37 정림아파트 902호

강석범

서울특별시 광진구 능동 395 능마루 C동 305호

이혜민

서울특별시 성동구 무학봉길 49, 103동 1401호

김경원

서울특별시 강남구 청담동 30-33 대림e편한세상 102동 401호

이상욱

대구광역시 북구 복현로 50 (명문세가 2차) 205동 702호

윤영훈

대구광역시 북구 대현로19길 68-20 센트럴파크1차 201호

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 1/2

과제수행기관명 세종대학교 산학협력단

연구기간 2019.09.27 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711110543

과제번호 2019R1A2C1084010

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 페로브스카이트형 할로젠화물 반도체 기반의 인공 시각뉴런-시냅스 일체형 소자 연

구

기 여 율 1/2

과제수행기관명 경북대학교 산학협력단

연구기간 2019.09.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 하부전극;

상기 하부전극 상에 형성되며 페로브스카이트로 이루어진 광활성층;

상기 광활성층 상에 형성되며, 2 이상의 층으로 이루어진 하이브리드 구조를 갖는 전하 차단 및 수송층; 및

상기 전하 차단 및 수송층 상에 형성된 상부전극

을 포함하는 광전 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광활성층은, 유기물로 이루어진 유기물층 및, 무기물로 이루어진 무기물층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기물층 상에 상기 무기물층이 형성된 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 유기물층은, 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'-b']diazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-(9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-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-octylnonyl)-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), 이들의 공중합체, C60 및 PC₇₀BM(phenyl-C70-butyric acid methyl ester)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 무기물층은 MoO₃, NiO, ZnO, SnO₂, TiO_x, TiO₂, Al₂O₃, LiF, CsCO₃ 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

10^{-8} A/cm^2 보다 작은 암전류 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

350nm 내지 650nm의 파장 범위에서 외부양자효율이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

350nm 내지 650nm의 파장 범위에서 외부 양자 효율이 10% 이내의 편차를 갖는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 9

기판 상에 하부전극을 형성하는 단계;

상기 하부전극 상에 페로브스카이트로 이루어진 광활성층을 형성하는 단계;

상기 광활성층 상에, 2 이상의 층으로 이루어진 하이브리드 구조를 갖는 전하 차단 및 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전하 차단 및 수송층 상에 상부전극을 형성하는 단계

를 포함하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 광활성층을 형성하는 단계는,

(a) 상기 하부전극 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계;

(c) 상기 하부전극 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;

- (d) 상기 하부전극 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 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 광활성층을 형성하는 단계는,

- (a') 상기 하부전극 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
 - (b') 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 자가조립단분자막(Self-Aseembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계;
 - (c') 상기 하부전극 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
 - (d') 상기 하부전극 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계; 및
 - (e') 상기 하부전극을 어닐링(annealing)하여 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 광활성층을 형성하는 단계는,

- (a") 상기 하부전극 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
 - (b") 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 하부전극 상에 자가조립단분자막(Self-Aseembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계;
 - (c") 상기 하부전극 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
 - (d') 상기 하부전극 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정으로 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계; 및
 - (e') 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)에 침지시켜 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 형성하는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트를 포함하는 광전 소자에 관한 것으로, 특히 낮은 암전류 특성 및 높은 광전류 특성을 갖는 광전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 페로브스카이트(Perovskite)는 우수한 흡광계수 및 긴 캐리어 확산 길이, 밴드갭 제어, 낮은 공정 온도 및 저가

공정의 장점을 기반으로 활발히 이용되고 있다.

[0004] 한편, 포토다이오드와 같은 광전 소자는 낮은 암전류 특성 및 높은 광전류 특성이 중요하다.

[0005] 그러나, 암전류 특성과 광전류 특성은 일반적으로 트레이드오프의 관계에 있기 때문에 두 특성을 동시에 만족하기에는 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록공보 제10-1890996호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 실시예는, 암전류와 광전류 특성이 모두 양호한 페로브스카이트를 포함하는 광전 소자 및 그 형성 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성되며 페로브스카이트로 이루어진 광활성층; 상기 광활성층 상에 형성되며, 2 이상의 층으로 이루어진 하이브리드 구조를 갖는 전하 차단 및 수송층; 및 상기 전하 차단 및 수송층 상에 형성된 상부전극을 포함한다.

[0011] 상기 광활성층은, 유기물로 이루어진 유기물층 및, 무기물로 이루어진 무기물층을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 유기물층 상에 상기 무기물층이 형성될 수 있다.

[0013] 상기 유기물층은, 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:2'6'-diazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7,-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-,9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-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-octylnonyl)-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), 이들의 공중합체, C60 및 PC₇₀BM(phenyl-C70-butyric acid methyl ester)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 이루어질 수 있다.

[0014] 상기 무기물층은 MoO₃, NiO, ZnO, SnO₂, TiO_x, TiO₂, Al₂O₃, LiF, CsCO₃ 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상으로 이루

어질 수 있다.

- [0015] 상기 광전 소자는, 10^{-8} A/cm^2 보다 작은 암전류 특성을 나타낼 수 있다.
- [0016] 상기 광전 소자는, 350nm 내지 650nm의 파장 범위에서 외부양자효율이 70% 이상일 수 있다.
- [0017] 상기 광전 소자는, 350nm 내지 650nm의 파장 범위에서 외부 양자 효율이 10% 이내의 편차를 가질 수 있다.
- [0018] 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자의 형성 방법은, 기판 상에 하부전극을 형성하는 단계; 상기 하부전극 상에 페로브스카이트로 이루어진 광활성층을 형성하는 단계; 상기 광활성층 상에, 2 이상의 층으로 이루어진 하이브리드 구조를 갖는 전하 차단 및 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전하 차단 및 수송층 상에 상부전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 광활성층을 형성하는 단계는, (a) 상기 하부전극 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계; (b) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 자가조립단분자막(Self-Aseembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계; (c) 상기 하부전극 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계; (d) 상기 하부전극 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 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 광활성층을 형성하는 단계는, (a') 상기 하부전극 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계; (b') 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 자가조립단분자막(Self-Aseembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계; (c') 상기 하부전극 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계; (d') 상기 하부전극 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계; 및 (e') 상기 하부전극을 어닐링(annealing)하여 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 광활성층을 형성하는 단계는, (a'') 상기 하부전극 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계; (b'') 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 하부전극 상에 자가조립단분자막(Self-Aseembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계; (c'') 상기 하부전극 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계; (d'') 상기 하부전극 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정으로 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계; 및 (e'') 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)에 침지시켜 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 실시예에 의하면, 2 이상의 층으로 이루어진 하이브리드 구조를 갖는 전하 차단 및 수송층에 의해 낮은 암전류 특성과 높은 광전류 특성을 동시에 얻을 수 있다.
- [0024] 또한, 유기물층/무기물층 구조의 전하 차단 및 수송층을 갖는 경우, 광전 소자가 외부에 노출되더라도 유기물층이 무기물층에 의해 보호될 수 있기 때문에, 외부 수분이나 공기에 의한 손상을 막고 장기 안정성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자의 구조를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 도 1의 광전 소자의 형성 방법을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자의 전자현미경사진 및 광학 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 실험예 1에 따른 전하차단층의 종류에 따른 광전 소자의 암전류 특성을 나타내는 그래프이다
- 도 5는 실험예 2에 따른 전하차단층의 종류에 따른 외부양자효율 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 실험예 3에 따른, 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자의 인가 구동 전압에

다른 외부양자효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도 7은 실험에 4에 따른, 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자의 LDR특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 출원에 설명된 임의의 실시예의 방법 또는 구성이 본 출원에 설명된 임의의 다른 방법 또는 구성에 대하여 구현될 수 있다는 것이 고려되어야 할 것이다.
- [0028] 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.
- [0029] 명세서 및 청구범위에서, 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.
- [0030] 명세서 및 청구범위에서 용어 "포함하는"과 함께 사용되는 단수 단어의 사용은 "하나"의 의미일 수도 있고, 또는 "하나 이상", "적어도 하나", 및 "하나 또는 하나보다 많은"의 의미일 수도 있다.
- [0031] 명세서 및 청구범위에서의 용어 "또는"의 사용은 상호 배타적이거나 단지 선택 가능한 것들을 나타내는 것으로 명백하게 표시되지 않는 한 "및/또는"을 의미하기 위해 사용된다.
- [0032] 명세서 및 청구범위에서의 "~ 상에 형성된다"는 표현은 두 개의 구성요소가 직접 접촉되어 형성되는 경우뿐만 아니라, 중간에 다른 구성요소를 개재하여 형성되는 경우도 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 특징 및 이점들은 다음 상세한 설명으로부터 분명해질 것이다. 그러나, 본 발명의 사상 및 범위 내 다양한 변경 및 변형이 본 상세한 설명으로부터 해당 기술분야의 통상의 기술자들에게 분명해질 것이기 때문에, 상세한 설명 및 구체적인 예들은 본 발명의 구체적인 실시예들을 나타내지만, 단지 예로서 주어진다. 이 해되어야 한다. 같은 번호들은 전체에 걸쳐 같은 요소들을 나타낸다.
- [0034] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예에 대해 설명한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자(1)의 구조를 나타내는 도면이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 광전 소자(1)는, 기판(100), 기판(100) 상에 형성된 하부전극(200), 하부전극(200) 상에 형성된 광활성층(300), 광활성층(300) 상에 형성된 전하 차단 및 수송층(400) 및 전하 차단 및 수송층(400) 상에 형성된 상부전극(500)을 포함한다.
- [0038] 기판(100)은 유리, 세라믹스 재료, 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 재료로 이루어지는 광 투과성 기판일 수 있으며, 경우에 따라 광 반사가 가능한 금속기판일 수 있다. 기판(100)은 이후에 형성되는 하부전극(200), 광활성층(300), 전하 차단 및 수송층(400) 및 상부전극(500)을 지지할 수 있다.
- [0039] 하부전극(200)은 도전성 물질로 이루어지며, 예를 들어, 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.
- [0040] 광활성층(300)은 페로브스카이트로 이루어진다. 2차원, 2/3 복합차원, 또는 3차원 페로브스카이트는, $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})_{(n-1)}\text{B}_n\text{X}_{(3n+1)}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$; $n = 1$ 은 2차원, $n = 2, 3, 4, \dots, (\infty - 1)$ 은 2/3 복합차원, $n = \infty$ 는 3차원 페로브스카이트) 화학식을 가지며, RNH₃ 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 유

무기 복합물이, B site의 경우 Pb, Sn 등의 무기 복합물이, X site는 I, Br, Cl, F 등의 1종 이상의 할로젠 원소로 이루어지는 화합물이다.

[0041] 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 $n = \infty$ 인 경우, ABX_3 구조로 볼 수 있으며, 이 경우 A는 유기물을 나타내고, B는 금속을 나타내고, X는 1종 이상의 할로젠 원소를 나타낸다)으로 표현되며, 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.

[0042] 전하 차단 및 수송층(400)은 2 이상의 층의 하이브리드 구조를 갖는다. 즉, 도 1에 도시된 바와 같이, 전하 차단 및 수송층(400)은 서로 다른 물질로 형성된 제1층(410) 및, 제1층(410) 상에 형성된 제2층(420)을 포함할 수 있다. 여기서, "서로 다른 물질"이란 제1층(410)을 이루는 물질과 제2층(420)을 이루는 물질 중 적어도 일부가 상이한 것을 의미한다.

[0043] 실시예에 따라, 전하 차단 및 수송층(400)을 구성하는 제1층(410) 및 제2층(420) 중 어느 하나는 유기물층이고, 다른 하나는 무기물층일 수 있다.

[0044] 실시예에 따라, 제1층(410)은 유기물층이고, 제2층(420)은 무기물층일 수 있다.

[0045] 유기물층은 N 타입 또는 P 타입의 특성을 갖는 유기물로 형성될 수 있다. 예를 들어, 유기물층은, 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'c']diazole)-4,7-diyl]), PBDTPD(poly((4,8-diethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT(poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT(poly[2,7-,9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT(poly[(2,7-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-octylnonyl)-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), 이들의 공중합체, C60 및 PC₇₀BM(phenyl-C70-butyric acid methyl ester)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0046] 무기물층은 N 타입 또는 P 타입의 특성을 갖는 무기물로 형성될 수 있다. 예를 들어, MoO₃, NiO, ZnO, SnO₂, TiO_x, TiO₂, Al₂O₃, LiF, CsCO₃ 및 Ca 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0047] 상부전극(500)은 도전성 물질로 이루어지며, 예를 들어, 도전성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 상세하게는, 은, 금, 요오드화구리일 수 있다.

[0048] 본 실시예에서 빛은 기판 측으로부터 조사될 수 있으며, 이에 따라 기판(100) 및 하부전극(200)은 빛이 투과 가능한 물질로 형성될 수 있다.

[0049] 각 층(100, 200, 300, 410, 420, 500)의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 각 층의 기능이 충분히 발현 가능한 범위, 예를 들어 1nm~10um에서 적절히 선택될 수 있다.

- [0051] 도 2는 도 1의 광전 소자(1)의 형성 방법을 나타내는 도면이다.
- [0052] 도 2를 참조하면, 먼저 기판(100)이 제공된다(S100).
- [0053] 다음으로, 기판(100) 상에 하부 전극(200)이 형성된다(S200). 하부 전극(200)을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 코팅, 증착 등의 다양한 방법이 이용될 수 있다.
- [0055] 다음으로, 하부 전극(200) 상에 광활성층(300)이 형성된다(S300). 광활성층(300)의 형성 방법은 용액 공정, 진공 증착 등의 다양한 방법이 이용될 수 있다.
- [0056] 실시예에 따라, 광활성층(300)은 단결정 페로브스카이트로 이루어지고, 다음의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0057] (a) 하부전극(200) 상에 수 마이크로미터 크기의 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0058] (b) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 하부전극(200) 상에 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계;
- [0059] (c) 상기 하부전극(200) 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
- [0060] (d) 상기 하부전극(200) 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하여 코팅하는 단계;
- [0061] (e) 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 결정화시키는 동시에 또는 그 후에 페로브스카이트 결정립을 성장시켜 단결정 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계
- [0062] 실시예에 따라, 광활성층(300)은 다결정 페로브스카이트로 이루어지고, 다음의 (a')~(e') 단계를 포함하는 방법으로 형성될 수 있다.
- [0063] (a') 하부전극(200) 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0064] (b') 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 하부전극(200) 상에 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계;
- [0065] (c') 상기 하부전극(200) 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
- [0066] (d') 상기 하부전극(200) 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정을 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계; 및
- [0067] (e') 상기 하부전극(200)을 어닐링(annealing)하여 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계
- [0068] 또는, 다결정 페로브스카이트는 다음의 (a'')~(e'') 단계를 포함하는 방법으로 형성될 수 있다.
- [0069] (a'') 부재 상에 포토레지스트 패턴을 선택적으로 형성하는 단계;
- [0070] (b'') 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 부재 상에 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)을 형성하는 단계;
- [0071] (c'') 상기 부재 상에 형성된 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계;
- [0072] (d'') 상기 부재 상의 포토레지스트 패턴이 제거된 부분에 용액 공정으로 이용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 단계; 및
- [0073] (e'') 상기 페로브스카이트 전구체 용액이 도포된 부재를 반응매(anti-solvent)에 침지시켜 다결정 페로브스카이트를 선택적으로 형성하는 단계
- [0074] 상기 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)은 소수성을 나타내며, 상기 부재는 친수성을 나타낼 수 있다.
- [0075] 상기 자가조립단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)은 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).
- [0076] 상기 자가조립단분자막을 이용한 단결정 또는 다결정 페로브스카이트 형성 방법에 의하면, 자가조립단분자막 형

성을 통해 하부전극의 표면 개질이 이루어지므로 식각을 이용한 기존 패턴 공정과 달리 페로브스카이트의 손상을 방지하면서도 다양한 크기와 형태로 다결정 페로브스카이트 패턴을 선택적으로 형성할 수 있다.

[0077] 다음으로, 광활성층(300) 상에 제1층(S410)이 형성된다(S410). 예를 들어 제1층(410)은 유기물층일 수 있다.

[0078] 다음으로, 제1층(410) 상에 제2층(S420)이 형성된다(S420). 제2층(420)은 제1층과 상이한 물질로 이루어질 수 있으며, 예를 들어 무기물층일 수 있다.

[0079] 제1층(410) 및 제2층(420)을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 용액 공정에 의해 형성될 수 있다. 상세하게는, 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 군으로부터 선택되는 한가지 또는 그 이상의 방법이 이용될 수 있다.

[0080] S410 단계 및 S420 단계에 의해 제1층(410) 및 제2층(420)을 포함하는 전하수송층(400)이 형성된다.

[0081] 다음으로, 제2층(420) 상에 상부전극(500)을 형성한다(S500). 상부 전극(500)을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 코팅, 증착 등의 다양한 방법이 사용될 수 있다.

[0083] 실험예 1

[0084] 도 3은 실험예 1에 따른 전하차단층의 종류에 따른 광전 소자의 암전류 특성을 나타내는 그래프이다. 도 3은 전하차단층이 유기물만으로 이루어진 경우(비교예 1), 무기물만으로 이루어진 경우(비교예 2), 유기물/무기물 하이브리드 구조로 이루어진 경우(본 실시예)를 나타낸다.

[0085] 각 경우의 광전 소자의 구조는 다음과 같으며, 빛이 들어가지 않는 최대한의 암전 상태에서 +1V에서 -0.5V까지 전압을 점점 감소시키면서 각 전압에 대한 전류를 측정하였다.

[0087] 본 실시예: glass/ITO/페로브스카이트/C60/ZnO/Ag

[0088] glass/ITO의 두께는 100nm

[0089] 페로브스카이트의 두께는 350nm~400nm

[0090] C60의 두께는 50 nm

[0091] ZnO의 두께는 25 nm

[0092] Ag의 두께는 150 nm

[0094] 비교예 1: glass/ITO/페로브스카이트/C60/Ag

[0095] 각 층의 두께는 본 실시예와 동일

[0097] 비교예 2: glass/ITO/페로브스카이트/ZnO/Ag

[0098] 각 층의 두께는 본 실시예와 동일

[0100] 도 3은 본 실시예에 따른 광전 소자의 전자현미경사진 및 광학 사진을 나타내는 도면으로, SAM을 활용한 페로브스카이트 패턴의 cross-FESEM 및 top OM 이미지를 나타내었다. 도시한 바와 같이, SAM의 활용을 통해 페로브스카이트 패턴이 성공적으로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0102] 도 4에 도시된 바와 같이, 전하차단층이 유기물만으로 이루어진 경우에는 음(-)의 전압이 증가함에 따라 약 -0.3V 근처에서 급격히 전류가 상승하여 다이오드 특성을 잃고 소자가 파괴되어 낮은 안정성을 나타낸다.

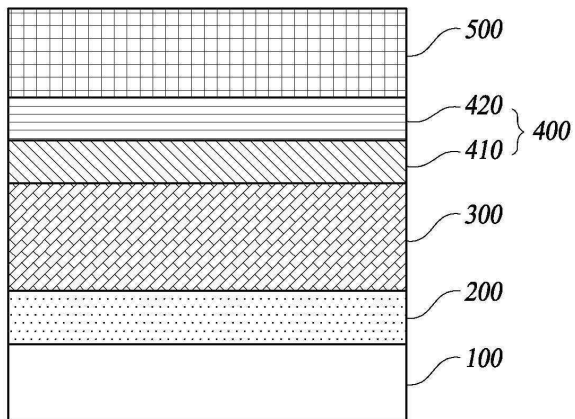
- [0103] 전하차단층이 무기물만으로 이루어진 경우에는, 다이오드 특성을 나타내지 않고 높은 암전류 특성을 보인다.
- [0104] 본 발명의 실시예에 따른 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자의 경우에는, 높은 음전압 구동 조건 하에서도 안정적인 다이오드 형성 안정성을 보이며, 암전류밀도가 nA 수준의 매우 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0107] 실험예 2
- [0108] 도 5는 실험예 2에 따른 전하차단층의 종류에 따른 외부양자효율(EQE) 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0109] 전하차단층이 유기물만으로 이루어진 경우(비교예1)와, 무기물만으로 이루어진 경우(비교예 2), 유기물/무기물 하이브리드 구조로 이루어진 경우(본 실시예)에 대해 실험이 수행되었으며, 각 경우의 광전 소자의 구조는 실험예 1과 동일하다.
- [0110] 각 경우에 대해 -0.1V의 일정한 외부 전압을 인가하면서 350nm의 파장으로부터 800nm의 파장까지 10nm 간격으로 변화를 주면서 각 파장에 따른 외부양자효율을 측정하였다.
- [0112] 도 5에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따라 전하차단층이 유기물/무기물 하이브리드 구조로 이루어진 경우, 유기물이나 무기물만으로 이루어진 경우에 비해, 전하차단층의 전체 두께가 두꺼워졌음에도 불구하고 -0.1V의 구동 조건 하에서 전 파장에 걸쳐 최대 80% 이상의 우수한 외부양자효율을 보인다.
- [0114] 실험예 3
- [0115] 도 6은 실험예 3에 따른, 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자의 인가 구동 전압에 따른 외부양자효율 특성을 나타내는 그래프이다. 외부 구동 전압이 -0.1V인 경우(회색)와 -0.5V인 경우(빨간색)에 대해 실험이 수행되었으며, 광전 소자의 구조는 실험예 1의 본 실시예와 동일하다.
- [0117] 도 6에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자는 구동 전압이 -0.1V에서 -0.5V로 증가하는 경우 안정적으로 동작하고 외부양자효율이 증가함을 알 수 있다.
- [0119] 실험예 4
- [0120] 도 7은 실험예 4에 따른, 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자의 LDR특성을 나타내는 그래프이다.
- [0121] LDR(Light Dependent Resistor)은 수광소자가 감지 가능한 빛 세기의 범위를 나타내는 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 유기물/무기물 하이브리드 구조의 전하차단층을 갖는 광전 소자는 수광 소자로 약 108dB의 LDR을 보이고 있으며, 이는 기존에 보고된 페로브스카이트 기반 수광소자들과 비교하였을때 높은 수준임을 확인할 수 있다.
- [0124] 상기 실험예 1 ~ 실험예 4에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자는 10^{-8} A/cm^2 보다 작은 암전류 특성을 가질 수 있다.
- [0125] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자는 350nm 내지 650nm의 파장 범위에서 외부양자효율이 70% 이상일 수 있다.
- [0126] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 광전 소자는 350nm 내지 650nm의 파장 범위에서 외부 양자 효율이 10% 이내의

편차를 가질 수 있다.

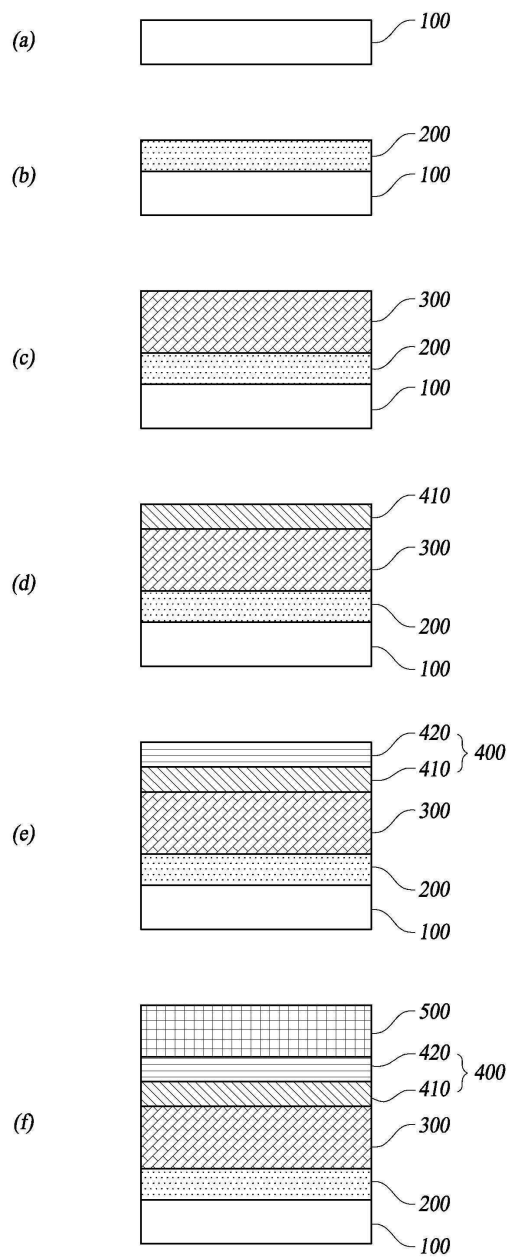
[0128] 이상, 본 발명의 실시예에 관하여 구체적으로 설명하였다. 그러나, 관련 기술분야에서의 통상의 기술자는 다른 구성요소들 및 구성들이 본 발명의 사상 및 범위에서 벗어나지 않고 사용될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

도면

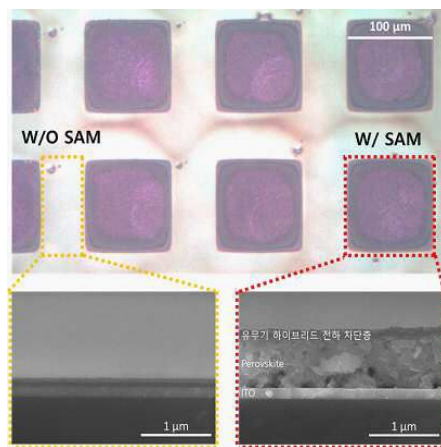
도면1



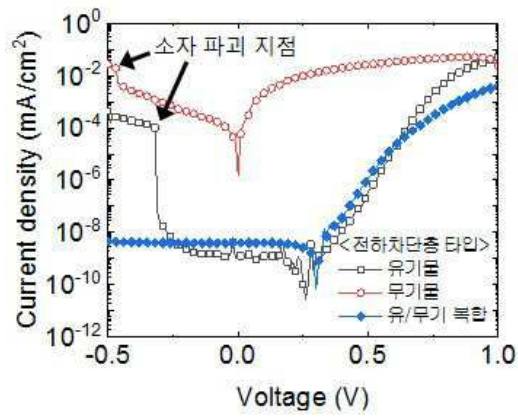
도면2



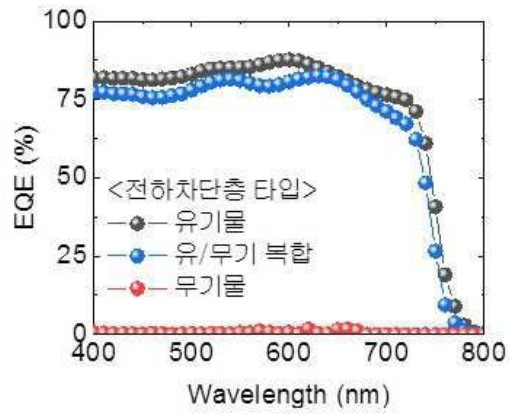
도면3



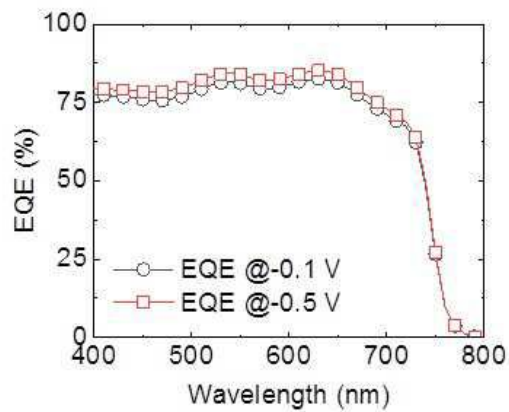
도면4



도면5



도면6



도면7

