



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0043518
(43) 공개일자 2018년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 27/30 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 27/307 (2013.01)
H01L 27/146 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0136298
(22) 출원일자 2016년10월20일
심사청구일자 2016년10월20일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
(72) 발명자
김대형
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28 103동 1005호
이웅찬
서울특별시 양천구 목동서로 38, 115동 308호 (목동, 목동 신시가지 아파트 1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강문호

전체 청구항 수 : 총 18 항

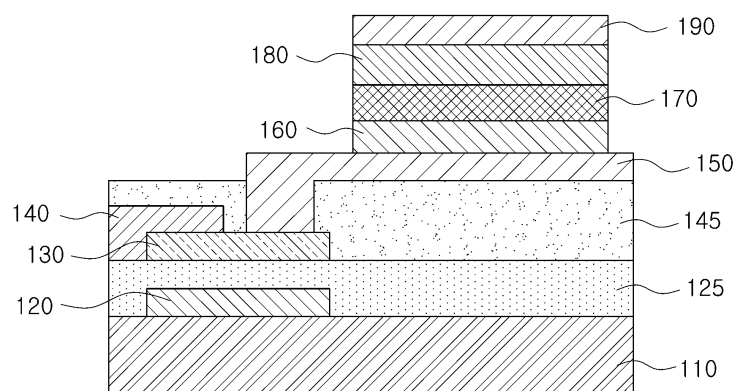
(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자 및 그 형성 방법

(57) 요약

페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자 및 그 형성 방법이 제공된다. 상기 광전 소자는, 기판, 상기 기판 위에 배치되는 하부 전극, 상기 하부 전극 위에 배치되는 전자 전송층, 상기 전자 전송층 위에 배치되고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴, 상기 페로브스카이트 패턴 위에 배치되는 정공 전송층, 및 상기 정공 전송층 위에 배치되는 상부 전극을 포함한다. 상기 광전 소자의 형성 방법은, 기판 위에 하부 전극을 형성하는 단계, 상기 하부 전극 위에 전자 전송층을 형성하는 단계, 상기 전자 전송층 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계, 상기 페로브스카이트 패턴 위에 정공 전송층을 형성하는 단계, 및 상기 정공 전송층 위에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도21

100



(52) CPC특허분류

H01L 51/4213 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

H01L 51/502 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

이중하

서울특별시 동작구 서달로 91, 106동 705호(
흑석동, 흑석한강센트레빌 2차)

윤희원

경기도 성남시 분당구 판교원로 68, 1109동 401호
(운중동, 산운마을11단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 IBS-R006-D1-2016-a00

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 기초과학연구원

연구사업명 기초과학연구원 외부연구단

연구과제명 나노입자의 합성과 의료, 에너지 분야 응용

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 위에 배치되는 하부 전극;

상기 하부 전극 위에 배치되는 전자 전송층;

상기 전자 전송층 위에 배치되고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴;

상기 페로브스카이트 패턴 위에 배치되는 정공 전송층; 및

상기 정공 전송층 위에 배치되는 상부 전극을 포함하는 광전 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $AMX_n^1X_{3-n}^2$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

(상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타냄)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbI_nBr_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbI_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_nCl_{3-n}$, 또는 $CH(NH_2)_2PbI_nBr_{3-n}$ 의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패턴의 상기 할로젠 성분에 따라 상기 광전 소자가 응답하는 광파장의 범위가 다른 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패턴이 $CH_3NH_3PbI_3$ 패턴인 경우 상기 광전 소자는 적색광, 녹색광, 및 청색광에 응답하고,

상기 페로브스카이트 패턴이 $CH_3NH_3PbBr_2Cl$ 패턴인 경우 상기 광전 소자는 녹색광 및 청색광에 응답하며,

상기 페로브스카이트 패턴이 $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 패턴인 경우 상기 광전 소자는 청색광에 응답하는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전자 전송층은 친수성을 갖는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전자 전송층은 금속 산화물 및 금속 산화물 나노입자 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기판 위에 배치되고, 상기 하부 전극과 전기적으로 연결되는 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드를 더 포함하는 광전 소자.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 기판과 상기 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드 사이에 배치되는 차광 패턴을 더 포함하는 광전 소자.

청구항 10

기판 위에 하부 전극을 형성하는 단계;

상기 하부 전극 위에 전자 전송층을 형성하는 단계;

상기 전자 전송층 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트 패턴 위에 정공 전송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 전송층 위에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패턴을 형성하기 전에 상기 기판 위에 상기 전자 전송층을 노출시키는 자기조립층 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 전자 전송층은 친수성을 갖고, 상기 자기조립층 패턴은 소수성을 갖는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서

상기 전자 전송층은 금속 산화물 및 금속 산화물 나노입자 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 자기조립층 패턴은 소수성기를 갖는 화합물을 포함하고,

상기 소수성기를 갖는 화합물은 $R-SiCl_3$, $R-COOH$, $R-OH$, $R-SH$, 및 $R-PO(OH)_2$ 중에서 선택된 화학식을 갖는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

(상기 화학식에서 R은 소수성을 갖는 탄화수소기를 나타냄)

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 패턴은,

상기 기판 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 제공하여 스핀 코팅을 수행하는 것에 의해 형성되고,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이

브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $AMX_n^1X_{3-n}^2$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

(상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타냄)

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 또는 γ -부티로락톤인 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 스핀 코팅의 속도와 시간 및 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액의 온도를 조절하는 것에 의해 상기 페로브스카이트 패턴의 수율이 증가되는 것을 특징으로 하는 광전 소자의 형성 방법.

청구항 18

제 10 항에 있어서,

상기 기판 위에 상기 하부 전극과 전기적으로 연결되는 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드를 형성하는 단계를 더 포함하는 광전 소자의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자 및 그 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이미지 센서는 일반적으로 단결정 실리콘으로 형성되는 포토다이오드 등을 포함한다. 그러나, 상기 단결정 실리콘만으로는 이미지 센서의 성능을 향상시키는데 한계가 있어 상기 단결정 실리콘을 대체할 수 있는 소재 개발이 활발히 이루어지고 있다.

[0003] 유무기 페로브스카이트는 우수한 광전 성질을 갖고 있어 최근 관심을 받고 있다. 그러나, 상기 유무기 페로브스카이트는 식각 용매에 매우 불안정하여 고해상도의 패턴을 형성하기가 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 고해상도의 페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자를 제공한다.

[0005] 본 발명은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자를 제공한다.

[0006] 본 발명은 우수한 성능을 갖는 광전 소자를 제공한다.

[0007] 본 발명은 공정이 간단한 광전 소자의 형성 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자는, 기판, 상기 기판 위에 배치되는 하부 전극, 상기 하부 전극 위에 배치되는 전자 전송층, 상기 전자 전송층 위에 배치되고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴, 상기 페로브스카이트 패턴 위에 배치되는 정공 전송층, 및 상기 정공 전송층 위에 배치되는 상부 전극을 포함한다.
- [0010] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $AMX^1_nX^2_{3-n}$ 을 가질 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다.
- [0011] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbI_nBr_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbI_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_nCl_{3-n}$, 또는 $CH(NH_2)_2PbI_nBr_{3-n}$ 의 화학식을 가질 수 있다.
- [0012] 상기 페로브스카이트 패턴의 상기 할로젠 성분에 따라 상기 광전 소자가 응답하는 광파장의 범위가 다를 수 있다. 상기 페로브스카이트 패턴이 $CH_3NH_3PbI_3$ 패턴인 경우 상기 광전 소자는 적색광, 녹색광, 및 청색광에 응답하고, 상기 페로브스카이트 패턴이 $CH_3NH_3PbBr_2Cl$ 패턴인 경우 상기 광전 소자는 녹색광 및 청색광에 응답하며, 상기 페로브스카이트 패턴이 $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 패턴인 경우 상기 광전 소자는 청색광에 응답할 수 있다.
- [0013] 상기 전자 전송층은 친수성을 가질 수 있다.
- [0014] 상기 전자 전송층은 금속 산화물 및 금속 산화물 나노입자 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 광전 소자는 상기 기판 위에 배치되고, 상기 하부 전극과 전기적으로 연결되는 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 광전 소자는 상기 기판과 상기 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드 사이에 배치되는 차광 패턴을 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 형성 방법은, 기판 위에 하부 전극을 형성하는 단계, 상기 하부 전극 위에 전자 전송층을 형성하는 단계, 상기 전자 전송층 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 페로브스카이트 패턴을 형성하는 단계, 상기 페로브스카이트 패턴 위에 정공 전송층을 형성하는 단계, 및 상기 정공 전송층 위에 상부 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 광전 소자의 형성 방법은, 상기 페로브스카이트 패턴을 형성하기 전에 상기 기판 위에 상기 전자 전송층을 노출시키는 자기조립층 패턴을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 전자 전송층은 친수성을 갖고, 상기 자기조립층 패턴은 소수성을 가질 수 있다.
- [0021] 상기 전자 전송층은 금속 산화물 및 금속 산화물 나노입자 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 자기조립층 패턴은 소수성기를 갖는 화합물을 포함하고, 상기 소수성기를 갖는 화합물은 $R-SiCl_3$, $R-COOH$, $R-OH$, $R-SH$, 및 $R-PO(OH)_2$ 중에서 선택된 화학식을 갖는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R은 소수성을 갖는 탄화수소기를 나타낸다.
- [0022] 상기 페로브스카이트 패턴은 상기 기판 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 제공하여 스핀 코팅을 수행하는 것에 의해 형성되고, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0023] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $AMX^1_nX^2_{3-n}$ 을 가질 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다.
- [0024] 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 또는 γ -부티로락톤일 수 있다.
- [0025] 상기 스핀 코팅의 속도와 시간 및 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액의 온도를 조절하는 것에 의해 상기 페로브스카이트 패턴의 수율이 증가될 수 있다.

[0026] 상기 광전 소자의 형성 방법은 상기 기판 위에 상기 하부 전극과 전기적으로 연결되는 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자는 고해상도의 페로브스카이트 패턴을 포함할 수 있다. 상기 광전 소자는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴을 포함할 수 있다. 상기 광전 소자는 우수한 성능을 가질 수 있다. 상기 광전 소자는 얇은 두께와 가벼운 무게를 가질 수 있다. 상기 광전 소자는 다양한 기판에 구현될 수 있고, 플렉시블 특성을 가질 수 있다. 상기 페로브스카이트 패턴은 간단한 공정으로 형성될 수 있고, 제조 비용이 절감될 수 있다. 상기 광전 소자는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴에 포함되는 할로젠 성분을 조절하여 무필터의 컬러 가변 광검출 장치를 구현할 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 장치를 나타낸다.
 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 장치를 나타낸다.
 도 3은 도 2의 A-A' 라인을 따라 취해진 페로브스카이트 장치의 단면을 나타낸다.
 도 4 내지 도 8은 도 2의 페로브스카이트 장치의 형성 방법을 나타낸다.
 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 장치의 형성 과정을 개략적으로 나타낸다.
 도 10은 페로브스카이트 패턴의 SEM 이미지와 AFM 이미지를 나타낸다.
 도 11은 서로 다른 폭과 간격으로 형성된 페로브스카이트 패턴들의 SEM 이미지를 나타낸다.
 도 12는 페로브스카이트 패턴 수율에 대한 스핀 코팅 속도와 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액 온도의 영향을 나타낸다.
 도 13은 페로브스카이트 패턴 수율과 자기조립층 패턴을 구성하는 알킬트리클로로실란의 알킬기의 탄소수의 관계를 나타낸다.
 도 14는 페로브스카이트 패턴 형성에서 서로 다른 스핀 코팅 속도에서 스핀 코팅되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액의 높이와 스핀 코팅 시간의 관계를 나타낸다.
 도 15 내지 도 18은 본 발명의 실시예들에 따른 페로브스카이트 패턴의 SEM 이미지를 나타낸다.
 도 19는 페로브스카이트 패턴 내 그레이의 직경을 설명하기 위한 도면이다.
 도 20은 페로브스카이트 패턴 내 그레이의 평균 직경에 대한 사각형 페로브스카이트 패턴의 면적의 영향을 나타낸다.
 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전 소자의 단면을 나타낸다.
 도 22 내지 도 27은 도 21의 광전 소자의 형성 방법을 나타낸다.
 도 28은 본 발명의 다른 실시예에 따른 광전 소자의 SEM 이미지의 단면을 나타낸다.
 도 29는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 광전 소자의 개략적인 분해 사시도를 나타낸다.
 도 30은 본 발명의 실시예들에 따라 다양한 기판 위에 형성된 광전 소자의 실제 이미지를 나타낸다.
 도 31은 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 전류밀도-전압 그래프를 나타낸다.
 도 32는 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 스핀 코팅 속도에 따른 전류밀도-전압 그래프를 나타낸다.
 도 33은 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 종류에 따른 전류 응답을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0031] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 요소들(elements)을 기술하기 위해서 사용되었지만, 상기 요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이러한 용어들은 단지 상기 요소들을 서로 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 또, 어떤 요소가 다른 요소 위에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 요소 위에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다.
- [0032] 도면들에서 요소의 크기, 또는 요소들 사이의 상대적인 크기는 본 발명에 대한 더욱 명확한 이해를 위해서 다소 과장되게 도시될 수 있다. 또, 도면들에 도시된 요소의 형상이 제조 공정상의 변이 등에 의해서 다소 변경될 수 있을 것이다. 따라서, 본 명세서에서 개시된 실시예들은 특별한 언급이 없는 한 도면에 도시된 형상으로 한정되어서는 안 되며, 어느 정도의 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] [페로브스카이트 장치 및 그 형성 방법]
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 장치를 나타낸다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 페로브스카이트 장치(1)는 기판(10) 및 페로브스카이트 패턴(40)을 포함할 수 있다.
- [0038] 기판(10)은 제1 영역(10a)과 제2 영역(10b)으로 구분될 수 있다. 제1 영역(10a)과 제2 영역(10b)은 서로 다른 물성을 가질 수 있다. 제1 영역(10a)과 제2 영역(10b)은 서로 다른 소재로 형성될 수 있다. 또 제1 영역(10a)과 제2 영역(10b)은 같은 소재로 형성될 수 있고, 페로브스카이트 패턴(40)이 배치되는 표면만 부분적으로 다른 소재로 형성되거나, 다른 소재로 형성되는 구조를 추가적으로 더 포함할 수 있다. 제1 영역(10a)과 제2 영역(10b)은 적어도 표면에서 서로 다른 물성을 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 영역(10a)의 표면은 친수성 성질을 가질 수 있고, 제2 영역(10b)은 소수성 성질을 가질 수 있다. 기판(10)은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 플렉시블 기판 등 다양한 소재의 기판을 포함할 수 있다.
- [0039] 페로브스카이트 패턴(40)은 기판(10)의 제1 영역(10a) 위에 배치된다. 페로브스카이트 패턴(40)은 화학식 $AMX_n^1X_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다. 예를 들어, A는 메틸암모늄(methylammonium) 또는 폼아미디늄(formamidinium)을 나타내고, M은 Pb 또는 Sn을 나타내며, X^1 은 I 또는 Br, X^2 는 Cl 또는 Br 등을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbI_nBr_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbI_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbI_nBr_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0040] 페로브스카이트 패턴(40)은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 스핀 코팅하는 것에 의해 기판(10)의 제1 영역(10a) 위에 형성될 수 있다. 상기 스핀 코팅 공정이 수행되는 동안 그리고 상기 스핀 코팅 공정이 수행된 후 자발적인 디웨팅(dewetting)에 의해 제2 영역(10b) 위의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 제거되고, 제1 영역(10a) 위에만 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액이 남게 된다. 이에 의해, 제1 영역(10a) 위에만 페로브스카이트 패턴(40)이 선택적으로 형성될 수 있다.
- [0041] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 상기 유기 용매 내에서 반응에 의해 상기 화학식 $AMX_n^1X_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 $CH_3NH_3PbI_3$ 인 경우 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 CH_3NH_3I 및 PbI_2 를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 유기 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone) 등을 포함할 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 기판(10)의 제1 영역(10a)과 친화성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드

드 페로브스카이트 용액은 친수성 성질을 가질 수 있다.

- [0044] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 장치를 나타내고, 도 3은 도 2의 A-A'라인을 따라 취해진 페로브스카이트 장치의 단면을 나타낸다.
- [0045] 도 2 및 도 3을 참조하면, 페로브스카이트 장치(1)는 기판(10), 산화물층(20), 자기조립층 패턴(30), 및 페로브스카이트 패턴(40)을 포함할 수 있다.
- [0046] 기판(10)은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 플렉시블 기판 등 다양한 소재의 기판을 포함할 수 있다.
- [0047] 산화물층(20)은 기판(10) 위에 배치된다. 산화물층(20)은, 예를 들어, SiO_2 , TiO_2 , ITO(indium tin oxide), FTO(fluorinated tin oxide) 등의 산화물 및/또는 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 또, 산화물층(20)은 금속 이 도핑된 산화물 및/또는 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 산화물층(20)은 친수성 성질을 가질 수 있다.
- [0048] 자기조립층 패턴(30)은 산화물층(20) 위에 배치된다. 자기조립층 패턴(30)은 소수성기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 소수성기를 갖는 화합물은 R-SiCl_3 , R-COOH , R-OH , R-SH , 및 R-PO(OH)_2 중에서 선택된 화학식을 갖는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R은 소수성을 갖는 탄화수소기를 나타낸다. 예를 들어, 상기 탄화수소기는 탄소수 8 내지 30의 알킬기를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 화학식 R-SiCl_3 를 갖는 화합물은 알킬트리클로로실란(alkyltrichlorosilane)을 포함할 수 있다. 상기 알킬 트리클로로실란은, 예를 들어, 옥타데실트리클로로실란(n-octadecyltrichlorosilane), 도데실트리클로로실란(n-dodecyltrichlorosilane), 데실트리클로로실란(n-decyltrichlorosilane), 및 옥틸트리클로로실란(n-octyltrichlorosilane) 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0050] 자기조립층 패턴(30)은 산화물층(20) 위에 자기조립층(self-assembled monolayer)을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 자기조립층은 상기 소수성기를 갖는 화합물을 산화물층(20) 위에 증착시키는 것에 의해 형성될 수 있고, 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 공정을 수행하여 패터닝될 수 있다. 자기조립층 패턴(30)은 상기 패터닝에 의해 제거된 부분을 통하여 산화물층(20)의 일부를 노출시킬 수 있다. 자기조립층 패턴(30)은 소수성 성질을 가질 수 있다.
- [0051] 페로브스카이트 패턴(40)은 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에 배치된다. 페로브스카이트 패턴(40)은 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다. 예를 들어, A는 메틸암모늄 또는 포름아미디늄을 나타내고, M은 Pb 또는 Sn을 나타내며, X^1 은 I 또는 Br, X^2 는 Cl 또는 Br 등을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0052] 페로브스카이트 패턴(40)은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 스핀 코팅하여 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에 형성될 수 있다. 상기 스핀 코팅 공정이 수행되는 동안 그리고 상기 스핀 코팅 공정이 수행된 후 자발적인 디웨팅에 의해 자기조립층 패턴(30) 위의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 제거되고, 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에만 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액이 남게 된다. 이에 의해, 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에만 페로브스카이트 패턴(40)이 선택적으로 형성될 수 있다.
- [0053] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 상기 유기 용매 내에서 반응에 의해 상기 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 인 경우 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 유기 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤 등을 포함할 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 산화물층(20)과 친화성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하

이브리드 페로브스카이트 용액은 친수성 성질을 가질 수 있다.

- [0056] 도 4 내지 도 9는 도 2의 페로브스카이트 장치의 형성 방법을 나타낸다.
- [0057] 도 4를 참조하면, 기판(10) 위에 산화물층(20)이 형성된다. 기판(10)은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 플렉시블 기판 등 다양한 소재의 기판을 포함할 수 있다. 산화물층(20)은 증착 공정을 이용하여 SiO_2 , TiO_2 , ITO, FTO 등의 산화물 및/또는 산화물 나노입자로 형성될 수 있다. 또, 산화물층(20)은 금속이 도핑된 산화물 및/또는 산화물 나노입자로 형성될 수 있다.
- [0058] 산화물층(20) 위에 자기조립층(30a)이 형성된다. 예를 들어, 자기조립층(30a)은 증착 공정을 수행하여 소수성기를 갖는 화합물로 형성될 수 있다. 상기 소수성기를 갖는 화합물은 R-SiCl_3 , R-COOH , R-OH , R-SH , 및 R-PO(OH)_2 중에서 선택된 화학식을 갖는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R은 소수성을 갖는 탄화수소기를 나타낸다. 예를 들어, 상기 탄화수소기는 탄소수 8 내지 30의 알킬기를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 화학식 R-SiCl_3 을 갖는 화합물은 알킬트리클로로실란을 포함할 수 있다. 상기 알킬트리클로로실란은, 예를 들어, 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 데실트리클로로실란, 및 옥틸트리클로로실란 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0060] 도 5를 참조하면, 자기조립층(30a)을 패터닝하여 자기조립층 패턴(30)이 형성된다. 상기 패터닝은, 예를 들어, 반응성 이온 식각 공정을 이용하여 수행될 수 있다. 자기조립층 패턴(30)은 상기 패터닝에 의해 제거된 부분을 통하여 산화물층(20)의 일부를 노출시킬 수 있다.
- [0061] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)을 기판(10) 위에 제공하고 스핀 코팅을 수행하여 페로브스카이트 예비 패턴(40b)이 형성된다.
- [0062] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 가질 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다. 예를 들어, A는 메틸암모늄 또는 포름아미디늄을 나타내고, M은 Pb 또는 Sn을 나타내며, X^1 은 I 또는 Br, X^2 는 Cl 또는 Br 등을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0063] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 상기 유기 용매 내에서 반응에 의해 상기 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 인 경우 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 유기 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤 등을 포함할 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 산화물층(20)과 친화성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 친수성 성질을 가질 수 있다.
- [0065] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)은 스핀 코팅이 수행될 때 기판(10)의 회전에 의한 원심력으로 기판(10) 위에 퍼질 수 있고, 용액 박막(도 7의 40a 참조)이 형성될 수 있다. 스핀 코팅 속도와 스핀 코팅 시간을 조절하는 것에 의해 상기 용액 박막과 페로브스카이트 예비 패턴(40b)의 두께가 조절될 수 있고, 이에 의해 최종적으로 형성되는 페로브스카이트 패턴(도 2의 40)의 두께가 조절될 수 있다.
- [0066] 상기 스핀 코팅 공정이 수행되는 동안 그리고 상기 스핀 코팅 공정이 수행된 후 자발적인 디웨팅에 의해 자기조립층 패턴(30) 위의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)은 제거되고, 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에만 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)이 남게 된다. 이에 의해, 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에만 페로브스카이트 예비 패턴(40b)이 선택적으로 형성될 수 있다.
- [0067] 다시 도 2를 참조하면, 페로브스카이트 예비 패턴(40b)에 대하여 열 어닐링(thermal annealing) 공정을 수행하여 페로브스카이트 패턴(40)이 형성된다.

- [0068] 본 발명의 실시예들에 따르면 간단한 공정으로 고해상도의 페로브스카이트 패턴이 안정적으로 신뢰성있게 형성될 수 있다. .
- [0070] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 페로브스카이트 장치의 형성 과정을 개략적으로 나타낸다.
- [0071] 도 9를 참조하면, (a) 기판(10) 위에 산화물층(20)과 자기조립층(30a)을 형성한다. 기판(10)은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 플렉시블 기판 등 다양한 소재의 기판을 포함할 수 있다. 산화물층(20)은, 예를 들어, SiO_2 , TiO_2 , ITO, FTO 등의 산화물 및/또는 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 또, 산화물층(20)은 금속이 도핑된 산화물 및/또는 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 자기조립층(30a)은 증착 공정을 수행하여 소수성기를 갖는 화합물을 산화물층(20) 위에 증착시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 소수성기를 갖는 화합물은 R-SiCl_3 , R-COOH , R-OH , R-SH , 및 R-PO(OH)_2 중에서 선택된 화학식을 갖는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R은 소수성을 갖는 탄화수소기를 나타낸다. 예를 들어, 상기 탄화수소기는 탄소수 8 내지 30의 알킬기를 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 화학식 R-SiCl_3 을 갖는 화합물은 알킬트리클로로실란을 포함할 수 있다. 상기 알킬트리클로로실란은, 예를 들어, 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 데실트리클로로실란, 및 옥틸트리클로로실란 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0073] 산화물층(20)은 친수성 성질을 가질 수 있고, 자기조립층(30b)은 소수성 성질을 가질 수 있다.
- [0074] (b) 자기조립층(30a) 위에 포토레지스트층을 형성한 후 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성한다. 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 반응성 이온 식각 공정을 수행하여 자기조립층(30a)을 패터닝하여 자기조립층 패턴(30)을 형성한다. 자기조립층 패턴(30)에 의해 산화물층(20)이 노출된다. 자기조립층 패턴(30)이 형성된 기판(10)은 표면 에너지가 서로 다른 두 개의 영역으로 구분될 수 있다. 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출되는 산화물층(20)의 영역은 친수성 영역일 수 있고, 자기조립층 패턴(30)은 소수성 영역일 수 있다.
- [0075] (c) 자기조립층 패턴(30)이 형성된 기판(10) 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)을 제공한다. 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 가질 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다. 예를 들어, A는 메틸암모늄 또는 포름아미디늄을 나타내고, M은 Pb 또는 Sn을 나타내며, X^1 은 I 또는 Br, X^2 는 Cl 또는 Br 등을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.
- [0076] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 상기 유기 용매 내에서 반응에 의해 상기 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 인 경우 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 를 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 유기 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤 등을 포함할 수 있고, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$ 등을 형성하기 위한 전구체, 예를 들어, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 를 포함할 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체 용액은, 예를 들어, 디메틸설폭사이드에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbI_2 의 혼합물을 용해하는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0078] (d) 스핀 코팅 공정을 수행하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)으로 기판(10) 위에 용액 박막을 형성한다.
- [0079] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)은 스핀 코팅이 수행될 때 기판(10)의 회전에 의한 원심력으로 기판(10) 위에 퍼질 수 있고, 상기 용액 박막이 형성될 수 있다. 스핀 코팅 속도와 스핀 코팅 시간을 조절하는 것에 의해 상기 용액 박막과 페로브스카이트 예비 패턴(40b)의 두께가 조절될 수 있고, 이에 의해 최종적으로 형성되는 페로브스카이트 패턴(40)의 두께가 조절될 수 있다.
- [0080] (e) 상기 스핀 코팅 공정이 수행되는 동안 그리고 상기 스핀 코팅 공정이 수행된 후 자발적인 디웨팅에 의해

자기조립층 패턴(30) 위의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)은 제거되고, 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에만 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액(40a)이 남게 된다. 이에 의해, 자기조립층 패턴(30)에 의해 노출된 산화물층(20) 위에만 페로브스카이트 예비 패턴(40b)이 선택적으로 형성될 수 있다.

- [0081] (f) 페로브스카이트 예비 패턴(40b)에 대하여 열 어닐링 공정을 수행하여 페로브스카이트 패턴(40)이 형성된다.
- [0083] 도 10은 페로브스카이트 패턴의 SEM 이미지와 AFM 이미지를 나타낸다. 도 10의 i) 내지 iii)은 상기 페로브스카이트 패턴의 서로 다른 배율의 SEM(scanning electron microscopy) 이미지를 나타내고, 도 10의 iv)는 상기 페로브스카이트 패턴의 AFM(atomic force microscopy) 이미지를 나타낸다.
- [0084] 도 10을 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 이용하여 스핀 코팅을 수행하는 경우 자기조립층 패턴에 의해 노출되는 친수성의 ITO층 위에만 선택적으로 페로브스카이트 패턴이 형성된다.
- [0086] 도 11은 서로 다른 폭과 간격으로 형성된 페로브스카이트 패턴들의 SEM 이미지를 나타낸다.
- [0087] 도 11을 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 이용하여 스핀 코팅을 수행하는 경우, 페로브스카이트 패턴은 라인 폭이 600nm에서도 안정적으로 신축성있게 형성된다.
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 패턴 형성 공정은 친수성 표면과 소수성 표면에서 스핀 코팅 동안 페로브스카이트 용액의 시간에 따른 디웨팅에 기반한다. 따라서, 스핀 코팅 속도와 페로브스카이트 용액의 온도가 페로브스카이트 패턴 형성 공정에 영향을 미칠 수 있는 인자가 될 수 있으며, 특히 스핀 코팅 속도가 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 도 12를 참조하면, 낮은 용액 온도와 높은 스핀 코팅 속도에서 패턴들이 95% 이상의 수율로 형성되는 것으로 나타났다.
- [0091] 도 13은 페로브스카이트 패턴 수율과 자기조립층 패턴을 구성하는 알킬트리클로로실란의 알킬기의 탄소수의 관계를 나타낸다. 도 13을 참조하면, 자기조립층 패턴을 구성하는 알킬트리클로로실란이 옥틸트리클로로실란에서 도데실트리클로로실란으로 알킬기의 탄소수가 증가할수록 형성되는 페로브스카이트 패턴 수율이 증가하는 것으로 나타났다.
- [0093] 도 14는 페로브스카이트 패턴 형성에서 서로 다른 스핀 코팅 속도에서 스핀 코팅되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액의 높이와 스핀 코팅 시간의 관계를 나타낸다. 도 14를 참조하면, 코팅되는 용액의 두께(Height of solution)가 임계 두께(H_{critical}) 아래로 감소함에 따라 디웨팅이 자발적으로 일어나고 스핀 코팅 공정 동안 전체 표면 에너지를 최소화한다. 즉, 상기 임계 두께(H_{critical}) 아래에서 표면 에너지는 최소화되고 이에 의해 웨팅(wetting)에서 디웨팅으로 전환된다. 스핀 코팅 속도가 증가함에 따라 용액의 두께가 임계 디웨팅 두께에 더욱 빠르게 도달하고, 디웨팅을 용이하게 한다. 이는 도 12의 실험 결과와도 일치하고, 더 빠른 스핀 코팅 속도에서 패턴 수율이 더 높다. 본 발명의 실시예들에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액에 사용되는 유기 용매(디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤 등)의 표면 장력은 35 ~ 45mN/m의 범위에 있기 때문에, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 소수성의 자기조립층 패턴 표면 위에서는 디웨팅을 나타내고, 친수성의 산화물층 위에서는 웨팅을 나타낸다.
- [0095] 도 15 내지 도 18은 본 발명의 실시예들에 따른 페로브스카이트 패턴의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 15는 혼합 전구체(Mixed precursor) 증착법에 의해 형성된 페로브스카이트 패턴을 나타내고, 도 16은 두 스텝(Two step) 증착법에 의해 형성된 페로브스카이트 패턴을 나타내고, 도 17은 핫 캐스팅(Hot casting) 증착법에 의해 형성된 페로브스카이트 패턴을 나타내며, 도 18은 용매 엔지니어링(Solvent engineering) 증착법에 의해 형성된 페로브스카이트 패턴을 나타낸다.
- [0096] 상기 혼합 전구체 증착법은 페로브스카이트의 전구체인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 를 녹인 용액을 기판에 스핀코팅한 후 열 어닐링 공정을 수행하여 페로브스카이트 패턴을 형성하는 방법을 의미한다. 상기 두 스텝 증착법은 페로브스카이트의 전구체인 PbI_2 를 녹인 용액을 기판에 스핀 코팅한 후에 열 어닐링 공정을 수행하여 PbI_2 패턴을 형성하고, 그 후에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 를 녹인 용액에 담그거나 용액을 뿌린 이후 다시 열 어닐링 공정을 수행하여 페로브스카이트 패턴을 형성하는 방법을 의미한다. 상기 핫 캐스팅 증착법은 페로브스카이트의 전구체인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2

를 녹인 용액을 200℃ 정도로 뜨겁게 가열된 기판에 스핀코팅하여 별도의 열처리 공정 없이 페로브스카이트 패턴을 형성하는 방법을 의미한다. 상기 용매 엔지니어링 증착법은 페로브스카이트의 전구체인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 를 녹인 용액을 스핀코팅하는 과정 중 톨루엔과 같이 전구체의 용해도가 좋지 않은 용매를 뿌려 스핀코팅을 완성하고, 열 어닐링 공정을 수행하여 페로브스카이트 패턴을 형성하는 방법을 의미한다.

[0098] 도 19는 페로브스카이트 패턴 내 그레인의 직경을 설명하기 위한 도면이다.

[0099] 도 19를 참조하면, 페로브스카이트 패턴 내 국소 그레인 직경(local grain diameter)은 상기 페로브스카이트 패턴 엣지(edge)로부터의 거리와 증착 방법에 의존한다. 큰 그레인 성장을 유도하는 핫 캐스팅 증착법의 경우, 그레인의 평균 직경은 패턴 엣지로부터 약 $5\mu\text{m}$ 가 될 때까지 선형적으로 증가하고, 패턴 엣지로부터 약 $5\mu\text{m}$ 보다 더 큰 거리에서는 일정하게 유지된다. 작은 그레인 성장을 유도하는 용매엔지니어링 증착법의 경우, 그레인의 평균 직경은 패턴 엣지로부터의 거리에 따라 크게 변하지 않는다.

[0101] 도 20은 페로브스카이트 패턴 내 그레인의 평균 직경에 대한 사각형 페로브스카이트 패턴의 면적의 영향을 나타낸다.

[0102] 도 20을 참조하면, 디웨팅에 의해 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 친수성 영역 내에 한정되고 아치형상으로 형성된다. 따라서, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액의 부피는 패턴의 중앙부보다는 패턴 엣지에서 더 작다. 이에 의해 패턴 엣지에서 그레인 성장이 충분하게 이루어지지 않을 수 있다. 사각형 패턴의 면적이 $2,500\mu\text{m}^2$ 보다 작은 경우 패턴 엣지에서 그레인의 평균 크기가 감소할 수 있고, 반면에 사각형 패턴의 면적이 $2,500\mu\text{m}^2$ 보다 큰 경우 글인의 평균 크기는 패턴 면적에 영향을 받지 않는다.

[0104] [광전 소자 및 그 형성 방법]

[0106] 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자에 대하여 이미지 센서를 예로 들어 설명하나 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자는 태양 전지, 발광 장치 등 다양한 장치에 적용될 수 있다.

[0107]

[0108] 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 광전 소자의 단면을 나타낸다.

[0109] 도 21을 참조하면, 광전 소자(100)는 기판(110)과 기판(100)위에 차례로 배치되는 하부 전극(150), 전자 전송층(160), 페로브스카이트 패턴(170), 정공 전송층(180), 및 상부 전극(190)을 포함할 수 있다. 하부 전극(150), 전자 전송층(160), 페로브스카이트 패턴(170), 정공 전송층(180), 및 상부 전극(190)은 페로브스카이트 포토다이오드를 구성할 수 있다.

[0110] 기판(110)은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 플렉시블 기판 등 다양한 소재의 기판을 포함할 수 있다.

[0111] 페로브스카이트 패턴(170)은 전자 전송층(160)과 정공 전송층(180) 사이에 배치된다. 페로브스카이트 패턴(170)은 화학식 $\text{AMX}_n^1\text{X}_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다. 예를 들어, A는 메틸암모늄 또는 포름아미디늄을 나타내고, M은 Pb 또는 Sn을 나타내며, X^1 은 I 또는 Br, X^2 는 Cl 또는 Br 등을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_n\text{Br}_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.

[0112] 전자 전송층(160)은 하부 전극(150)과 페로브스카이트 패턴(170) 사이에 배치되어 하부 전극(150)에서 페로브스카이트 패턴(170)으로 전자를 전송하는 기능을 수행한다. 전자 전송층(160)은, 예를 들어, TiO_2 , ZnO 등의 금속 산화물 및/또는 금속 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 또, 전자 전송층(160)은 금속이 도핑된 금속 산화물 및/또는 금속 산화물 나노입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전자 전송층(160)은 Y(이트륨)이 도핑된 $\text{TiO}_2(\text{Y}:\text{TiO}_2)$ 나노입자를 포함할 수 있다. 전자 전송층(160)은 친수성 성질을 가질 수 있다.

[0113] 정공 전송층(180)은 상부 전극(190)과 페로브스카이트 패턴(170) 사이에 배치되어 상부 전극(190)에서 페로브스카이트 패턴(170)으로 정공을 전송하는 기능을 수행한다. 정공 전송층(180)은 p형 유기반도체 또는 전도성 고분자, 예를 들어, Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS 등을 포함할 수 있다.

- [0114] 하부 전극(150)은 전자 전송층(160)과 제2 절연층(145) 사이에 배치되고, ITO를 포함할 수 있다. 하부 전극(150)은 제2 절연층(145)을 통하여 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(Si NM blocking diode)(130)와 콘택할 수 있고 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0115] 상부 전극(190)은 정공 전송층(180) 위에 배치되고, Au를 포함할 수 있다. 상부 전극(190)은 Cr/Au의 이중층 구조로 형성될 수 있다. 상부 전극(190)은 워드 라인(word line)(미도시)에 연결될 수 있다.
- [0116] 광전 소자(100)는 기판(110) 위에 차례로 배치되는 차광 패턴(120), 제1 절연층(125), 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(Si NM blocking diode)(130), 배선(140), 및 제2 절연층(145)을 더 포함할 수 있다.
- [0117] 차광 패턴(120)은 기판(110)과 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130) 사이에 배치되어 기판(110)을 통하여 들어오는 빛을 차단한다. 차광 패턴(120)은, 예를 들어, 알루미늄을 포함할 수 있다.
- [0118] 제1 절연층(125)은 차광 패턴(120)을 덮도록 기판(110) 위에 배치된다. 제1 절연층(125)은 절연물질, 예를 들어, 폴리이미드를 포함할 수 있다.
- [0119] 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드는 차광 패턴(120)에 대응하도록 제1 절연층(125) 위에 배치된다. 상기 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드는 역바이어스 하에서 암전류를 억제하고, 각 픽셀에 개별적 액세스를 가능하게 한다.
- [0120] 배선(140)은 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드와 콘택하도록 제1 절연층(125) 위에 배치된다. 배선(140)은 Cr/Au의 이중층 구조로 형성될 수 있다. 배선(140)은 비트 라인(bit line)일 수 있다.
- [0121] 제2 절연층(145)은 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130) 및 배선(140)을 덮도록 제1 절연층(125) 위에 배치된다. 제2 절연층은 절연물질, 예를 들어, 실리콘 산화물을 포함할 수 있다.
- [0123] 도 22 내지 도 27은 도 21의 광전 소자의 형성 방법을 나타낸다.
- [0124] 도 22를 참조하면, 기판(110) 위에 차광 패턴(120)을 형성한다. 기판(110)은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 플렉시블 기판 등 다양한 소재의 기판을 포함할 수 있다. 차광 패턴(120)은 열 증착 공정을 수행하여 알루미늄층을 형성한 후 패터닝하는 것에 형성될 수 있다.
- [0125] 기판(110) 위에 차광 패턴(120)을 덮는 제1 절연층(125)을 형성한다. 제1 절연층(125)은 스핀 코팅 공정을 수행하여 폴리이미드로 형성될 수 있다.
- [0126] 도 23을 참조하면, 제1 절연층(125) 위에 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130)를 형성한다. 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130)는 SOI(silicon-on-insulator) 웨이퍼에 n-타입 및 p-타입 도핑을 하여 실리콘 나노멤브레인 다이오드를 형성한 후 이를 상기 광전 소자의 기판으로 전사하는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 전사는 상기 실리콘 나노멤브레인 절연층(insulator)을 노출시키는 홀을 형성한 후 상기 홀을 통하여 식각 용액을 제공하여 상기 절연층을 제거하고, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 이용하여 상기 실리콘 나노멤브레인을 픽업하는 것에 의해 이루어질 수 있다.
- [0127] 도 24를 참조하면, 제1 절연층(125) 위에 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130)와 콘택하는 배선(140)을 형성한다. 배선(140)은 열 증착 공정을 수행하여 Cr/Au의 이중층을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0128] 제1 절연층(125) 위에 제2 절연층(145)을 형성한 후 패터닝하여 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130)를 노출하는 콘택홀(145a)을 형성한다. 제2 절연층(145)은 PECVD 공정을 수행하여 실리콘 산화물로 형성될 수 있다.
- [0129] 도 25를 참조하면, 제2 절연층(145) 위에 하부 전극(150)을 형성한다. 하부 전극(150)은 스퍼터링 공정을 수행하여 ITO 층을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다. 하부 전극(150)은 콘택홀(145a)을 통하여 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드(130)와 콘택할 수 있다.
- [0130] 하부 전극(150) 위에 전자 전송층(160)을 형성한다. 전자 전송층(160)은 Y:TiO₂ 나노입자를 포함하는 에탄올 용액을 이용한 스핀 코팅 공정을 수행하여 Y:TiO₂ 나노입자층을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다. 전자 전송층(160)은 친수성 성질을 가질 수 있다.
- [0131] 기판(110) 위에 전자 전송층(160)을 노출하는 자기조립층 패턴(165)을 형성한다. 자기조립층 패턴(165)은 증착

공정을 수행하여 소수성기를 갖는 화합물로 자기조립층을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 소수성기를 갖는 화합물은 $R-SiCl_3$, $R-COOH$, $R-OH$, $R-SH$, 및 $R-PO(OH)_2$ 중에서 선택된 화학식을 갖는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R은 소수성을 갖는 탄화수소기를 나타낸다. 예를 들어, 상기 탄화수소기는 탄소수 8 내지 30의 알킬기를 포함할 수 있다.

[0132] 상기 화학식 $R-SiCl_3$ 을 갖는 화합물은 알킬트리클로로실란을 포함할 수 있다. 상기 알킬트리클로로실란은, 예를 들어, 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 데실트리클로로실란, 및 옥틸트리클로로실란 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0133] 상기 패터닝은, 예를 들어, 반응성 이온 식각 공정을 이용하여 수행될 수 있다. 자기조립층 패턴(165)은 상기 패터닝에 의해 제거된 부분을 통하여 전자 전송층(160)을 노출시킬 수 있다.

[0134] 도 26을 참조하면, 전자 전송층(160) 위에 페로브스카이트 패턴(170)을 형성한다. 페로브스카이트 패턴(170)은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 기판(110) 위에 제공하고 스핀 코팅을 수행하여 페로브스카이트 예비 패턴을 형성한 후 상기 페로브스카이트 예비 패턴에 대하여 열 어닐링 공정을 수행하는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0135] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 전구체를 유기 용매에 용해시키는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 화학식 $AMX_n^1X_{3-n}^2$ 을 가질 수 있다. 상기 화학식에서 A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X^1 및 X^2 는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다. 예를 들어, A는 메틸암모늄 또는 포름아미디늄을 나타내고, M은 Pb 또는 Sn을 나타내며, X^1 은 I 또는 Br, X^2 는 Cl 또는 Br 등을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbI_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, $CH_3NH_3PbI_nBr_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbI_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_nCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbI_nBr_{3-n}$ 등의 화학식을 가질 수 있다.

[0136] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 상기 유기 용매 내에서 반응에 의해 상기 화학식 $AMX_n^1X_{3-n}^2$ 을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 $CH_3NH_3PbI_3$ 인 경우 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 전구체는 CH_3NH_3I 및 PbI_2 를 포함할 수 있다.

[0137] 상기 유기 용매는, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤 등을 포함할 수 있다. 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 전자 전송층(160)과 친화성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 친수성 성질을 가질 수 있다.

[0138] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 스핀 코팅이 수행될 때 기판(110)의 회전에 의한 원심력으로 기판(110) 위에 퍼질 수 있고, 용액 박막이 형성될 수 있다. 스핀 코팅 속도와 스핀 코팅 시간을 조절하는 것에 의해 상기 용액 박막과 상기 페로브스카이트 예비 패턴의 두께가 조절될 수 있고, 이에 의해 최종적으로 형성되는 페로브스카이트 패턴(170)의 두께가 조절될 수 있다.

[0139] 상기 스핀 코팅 공정이 수행되는 동안 그리고 상기 스핀 코팅 공정이 수행된 후 자발적인 디웨팅에 의해 자기조립층 패턴(165) 위의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 제거되고, 자기조립층 패턴(165)에 의해 노출된 전자 전송층(160) 위에만 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액이 남게 된다. 이에 의해, 자기조립층 패턴(165)에 의해 노출된 전자 전송층(160) 위에만 페로브스카이트 패턴(170)이 선택적으로 형성될 수 있다.

[0140] 본 발명의 실시예들에 따르면 간단한 공정으로 고해상도의 페로브스카이트 패턴이 안정적으로 신뢰성있게 형성될 수 있다. .

[0141] 도 27을 참조하면, 페로브스카이트 패턴(170) 위에 정공 전송층(180)을 형성한다. 정공 전송층(180)은 스핀 코팅 공정을 수행하여 Spiro-OMeTAD으로 유기반도체층을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0142] 정공 전송층(180) 위에 상부 전극(190)을 형성한다. 상부 전극(190)은 열 증착 공정을 수행하여 Cr/Au의 이중층을 형성한 후 패터닝하는 것에 의해 형성될 수 있다. 이때, 상부 전극(190)과 연결되는 워드 라인(미도시)도 함께 형성될 수 있다.

[0143] 자기조립층 패턴(165)은 제거되지 않고 계속 존재할 수도 있고, 정공 전송층(180) 또는 상부 전극(190) 형성될

때 제거될 수도 있다.

- [0145] 도 28은 본 발명의 다른 실시예에 따른 광전 소자의 SEM 이미지의 단면을 나타낸다.
- [0146] 도 28을 참조하면, 상기 광전 소자는 페로브스카이트 포토다이오드일 수 있다. ITO 층과 Au 층은 각각 상기 페로브스카이트 포토다이오드의 하부 전극과 상부 전극으로 기능한다. Y(이트륨)이 도핑된 $\text{TiO}_2(\text{Y}:\text{TiO}_2)$ 나노입자 층과 Spiro-OMeTAD 층은 각각 상기 페로브스카이트 포토다이오드의 전자 전송층과 정공 전송층으로 기능한다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 패턴층은 본 발명의 실시예에 따라 스핀 코팅을 이용하여 형성된 것으로 광흡수층으로 기능한다.
- [0148] 도 29는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 광전 소자의 개략적인 분해 사시도를 나타낸다.
- [0149] 도 29를 참조하면, 상기 광전 소자는 페로브스카이트 포토다이오드와 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드를 포함한다. 상기 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드는 SOI 웨이퍼에 n-타입 및 p-타입 도핑을 하여 실리콘 나노멤브레인 다이오드를 형성한 후 이를 상기 광전 소자의 기관으로 전사하는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 전사는 상기 실리콘 나노멤브에 절연층(insulator)을 노출시키는 홀을 형성한 후 상기 홀을 통하여 식각 용액을 제공하여 상기 절연층을 제거하고, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 이용하여 상기 실리콘 나노멤브레인을 픽업하는 것에 의해 이루어질 수 있다. 상기 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드는 역바이어스 하에서 암전류를 억제하고, 각 픽셀에 개별적 액세스를 가능하게 한다. 상기 페로브스카이트 포토다이오드의 페로브스카이트 패턴층은 본 발명의 실시예에 따라 스핀 코팅을 이용하여 형성된다.
- [0151] 도 30은 본 발명의 실시예들에 따라 다양한 기관 위에 형성된 광전 소자의 실제 이미지를 나타낸다.
- [0152] 도 30을 참조하면, 좌측 이미지는 실리콘 웨이퍼에 형성된 페로브스카이트 이미지 센서 어레이를 나타내고, 가운데 이미지는 유리 기관에 형성된 페로브스카이트 이미지 센서 어레이를 나타내며, 우측 이미지는 플라스틱 기관에 형성된 플렉시블 페로브스카이트 이미지 센서 어레이를 나타낸다. 즉, 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자는 다양한 기관에 형성될 수 있다.
- [0154] 도 31은 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 전류밀도-전압 그래프를 나타낸다. 도 31에서 청색과 녹색 그래프는 본 발명의 실시예들에 따른 페로브스카이트 패턴을 포함하는 광전 소자의 전류밀도-전압 그래프이고, 적색과 흑색 그래프는 패터닝되지 않은 페로브스카이트층을 포함하는 광전 소자의 전류밀도-전압 그래프이다.
- [0155] 도 31을 참조하면, -1.0V 에서 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 온/오프비(on/off ratio), 정류비(rectification ratio), 및 암전류 밀도(dark current density)는 각각 735.8, 35.9, $1.2 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ 으로 나타났다. 또, 상기 광전 소자의 주파수 응답도 우수한 것으로 나타났다.
- [0157] 도 32는 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 스핀 코팅 속도에 따른 전류밀도를 나타낸다. 도 32에 삽입된 도면은 단결정 실리콘 광전 소자의 실리콘 두께에 따른 전류밀도를 나타낸다.
- [0158] 도 32를 참조하면, 다양한 스핀 코팅 속도에서 제조된 광전 소자의 전류밀도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 페로브스카이트 패턴은 광흡수 계수가 크기 때문에 같은 두께에서 단결정 실리콘 보다 더 높은 전류밀도를 나타낸다.
- [0160] 도 33은 본 발명의 실시예들에 따른 광전 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 종류에 따른 전류 응답을 나타낸다.
- [0161] 도 33을 참조하면, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 패턴을 포함하는 광전 소자는 모든 가시 범위의 광을 흡수하고, 적색광, 녹색광, 및 청색광에 모두 응답하는 것으로 나타났고, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{Cl}$ 패턴을 포함하는 광전 소자는 녹색광과 청색광에만 응답하는 것으로 나타났으며, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 패턴을 포함하는 광전 소자는 청색광에만 응답하는 것으로 나타났다. 또, 상기 모든 광전 소자에서 적외선 노이즈는 거의 나타나지 않았다. 따라서, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴에 포함되는 할로젠 성분을 조정하여 무필터의 컬러 가변 광검출 장치를 구현할 수 있다.
- [0163] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

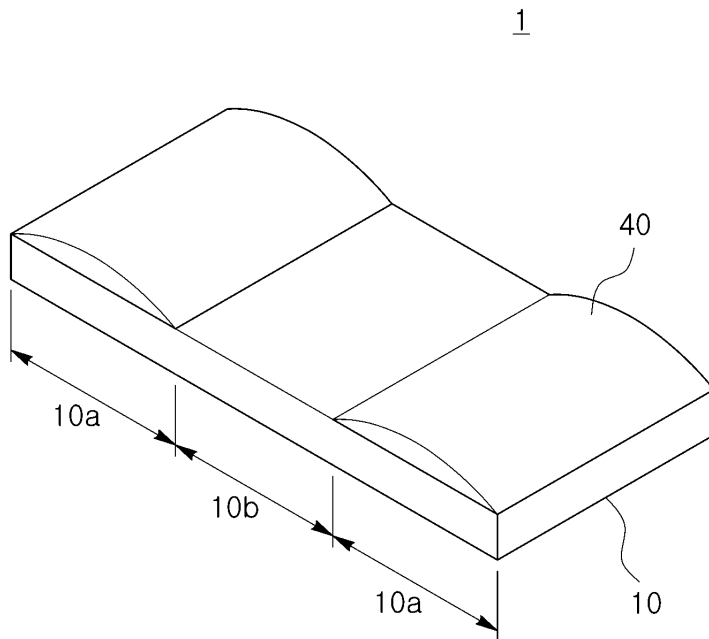
부호의 설명

[0165]

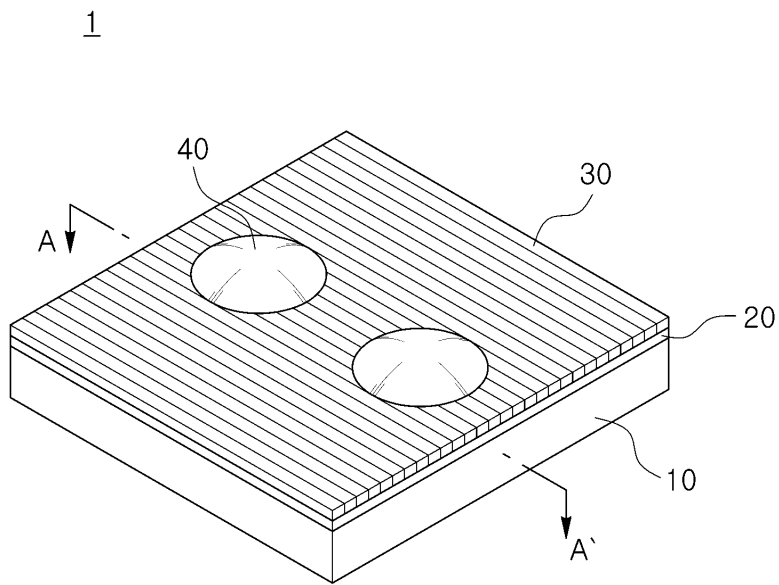
1 : 페로브스카이트 장치 10 : 기판
 20 : 산화물층 30 : 자기조립층 패턴
 40 : 페로브스카이트 패턴
 100 : 광전 소자 110 : 기관
 120 : 차광 패턴 125 : 제1 절연층
 130 : 실리콘 나노멤브레인 블로킹 다이오드
 140 : 배선 145 : 제2 절연층
 150 : 하부 전극 160 : 전자 전송층
 165 : 자기조립층 패턴 170 : 페로브스카이트 패턴
 180 : 정공 전송층 190 : 상부 전극

도면

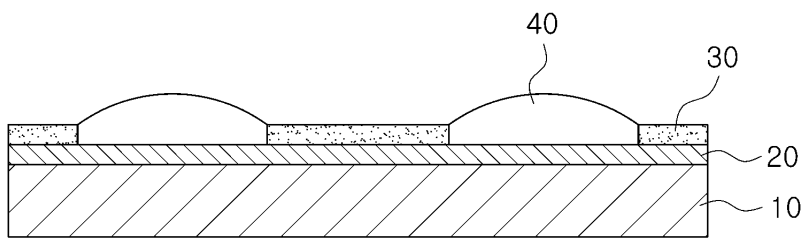
도면1



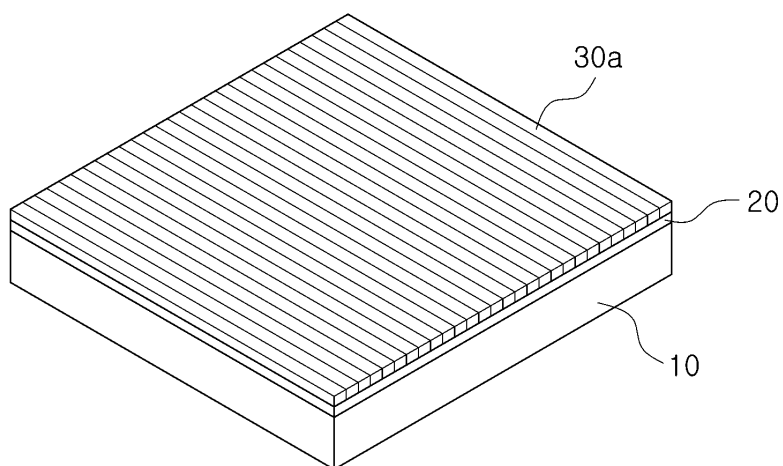
도면2



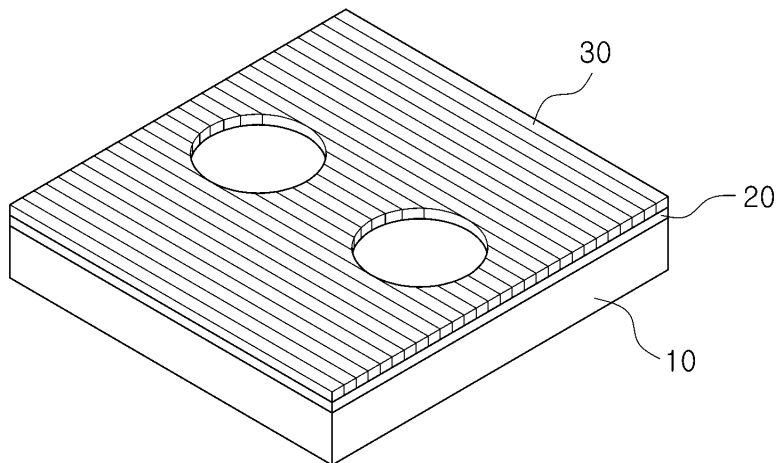
도면3



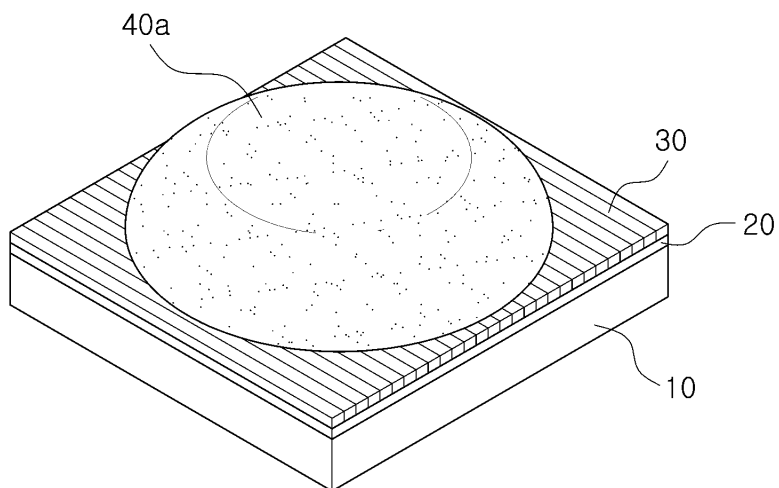
도면4



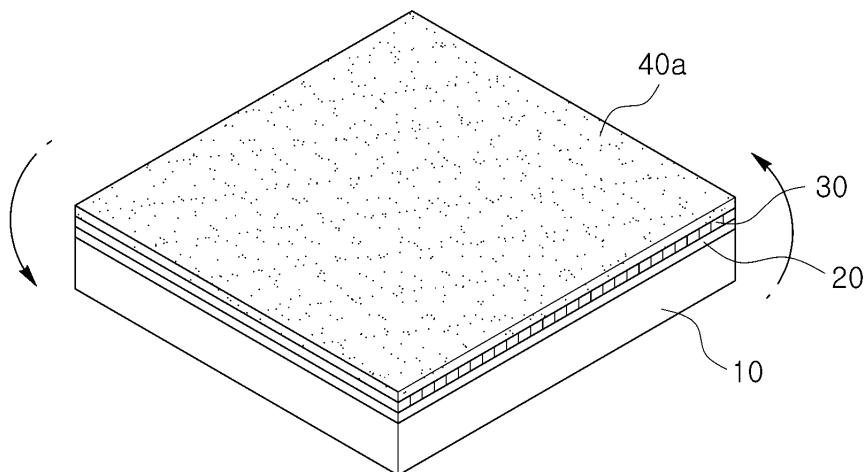
도면5



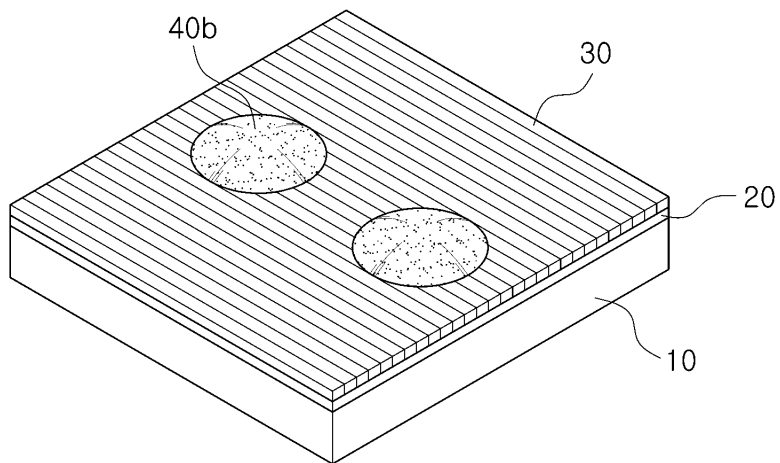
도면6



도면7

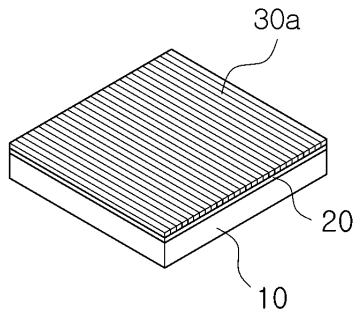


도면8

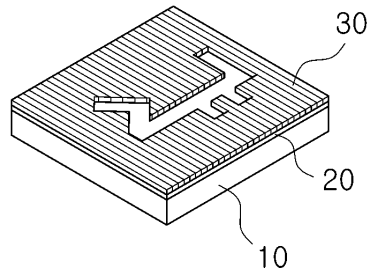


도면9

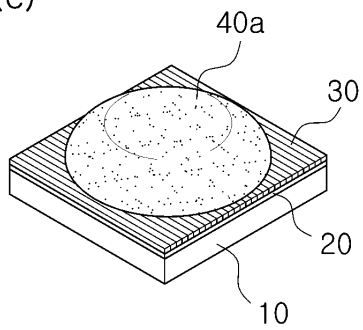
(a)



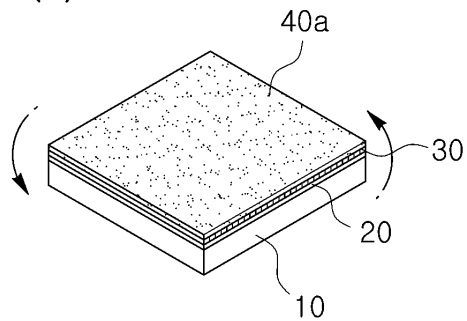
(b)



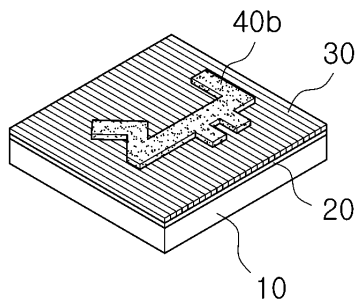
(c)



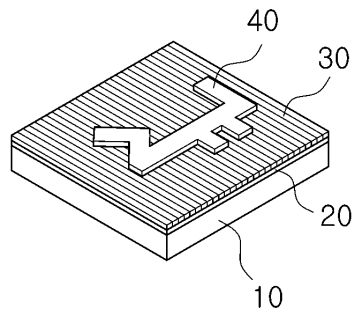
(d)



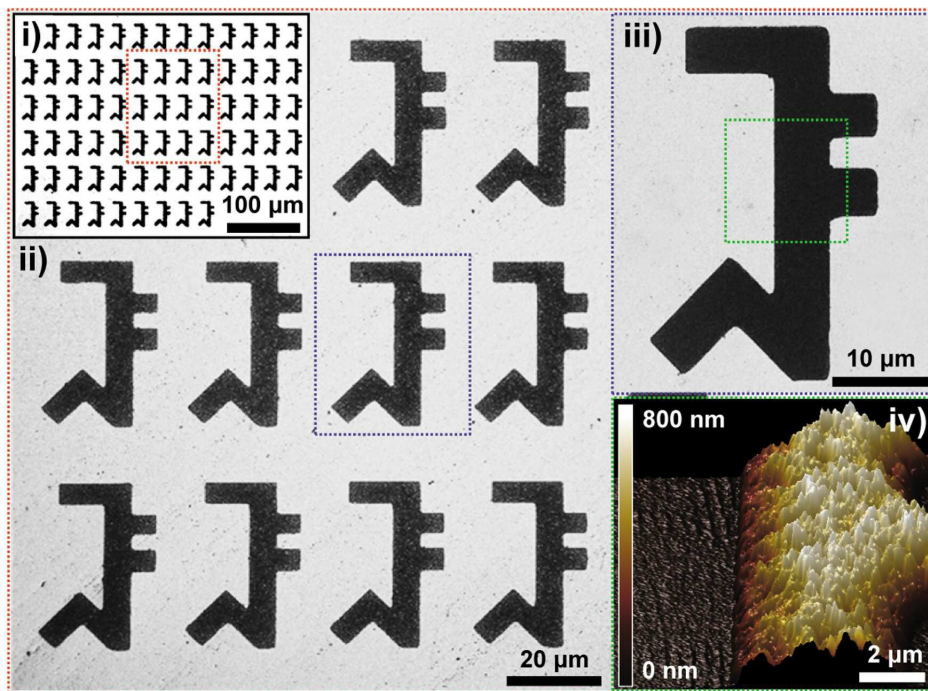
(e)



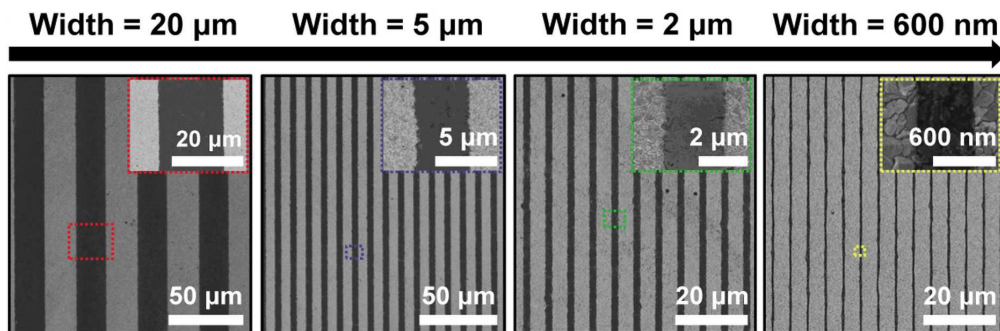
(f)



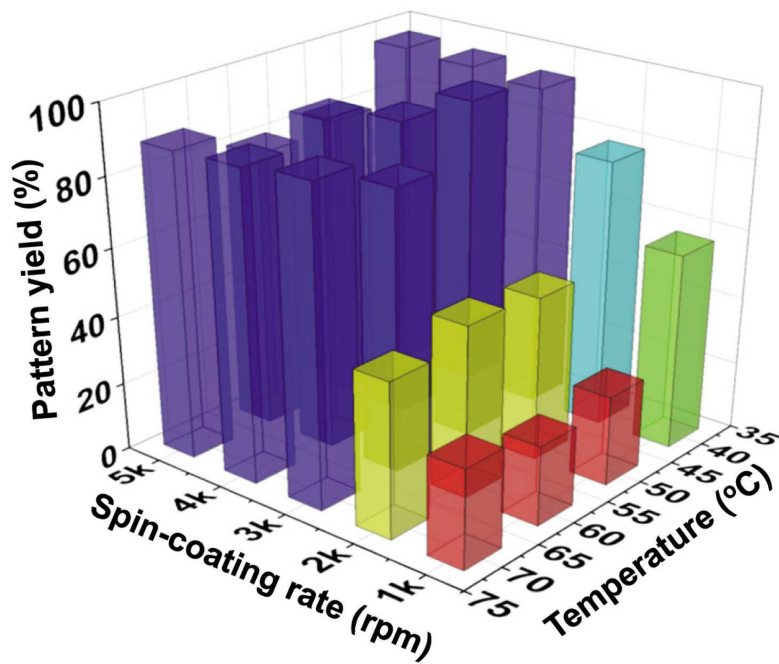
도면10



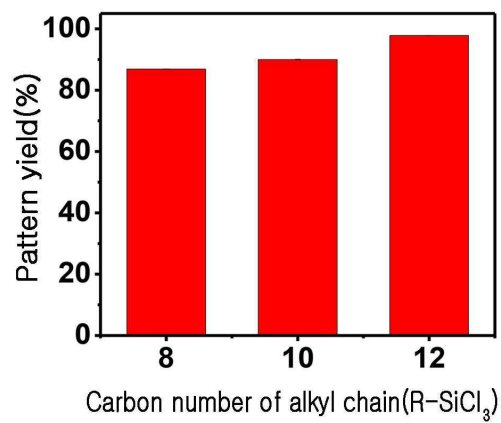
도면11



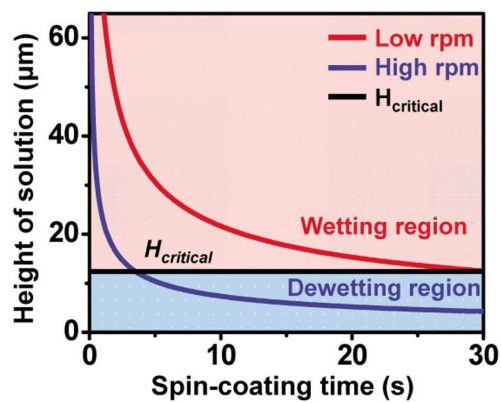
도면12



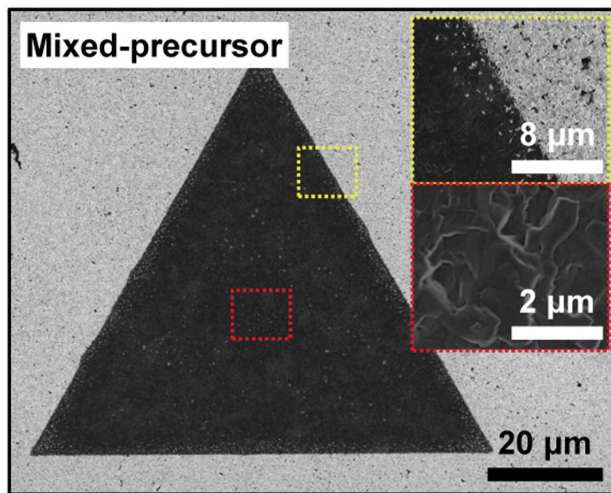
도면13



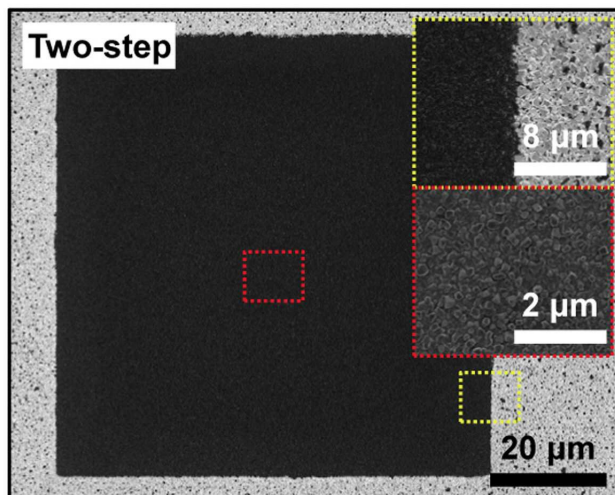
도면14



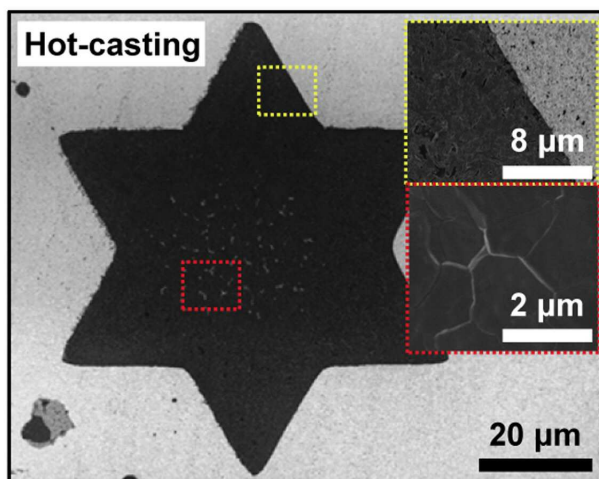
도면15



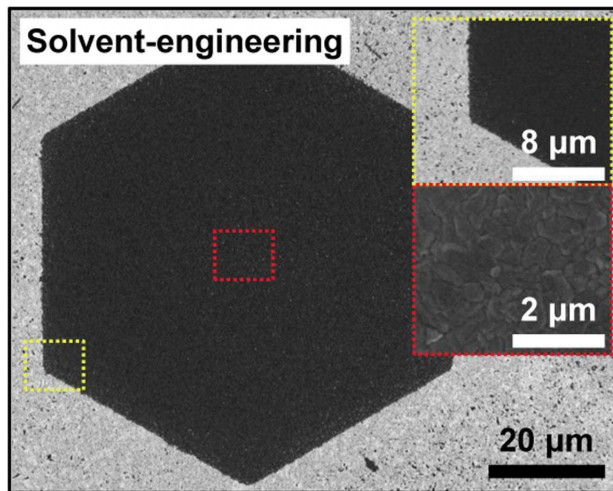
도면16



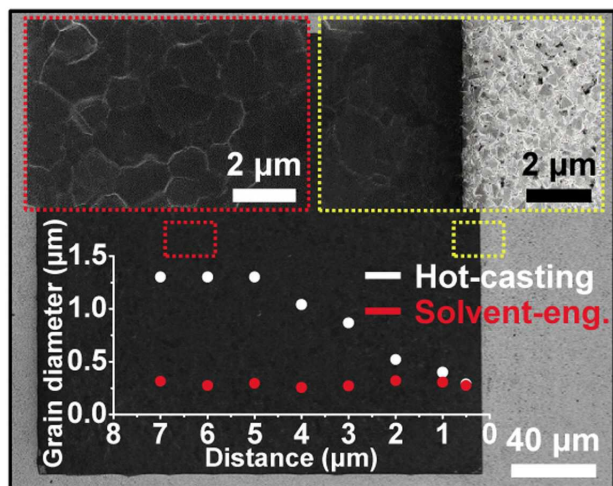
도면17



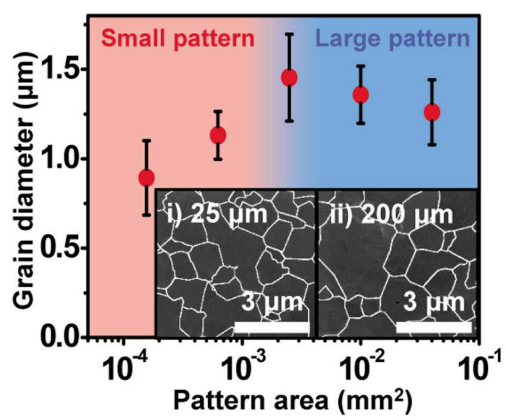
도면18



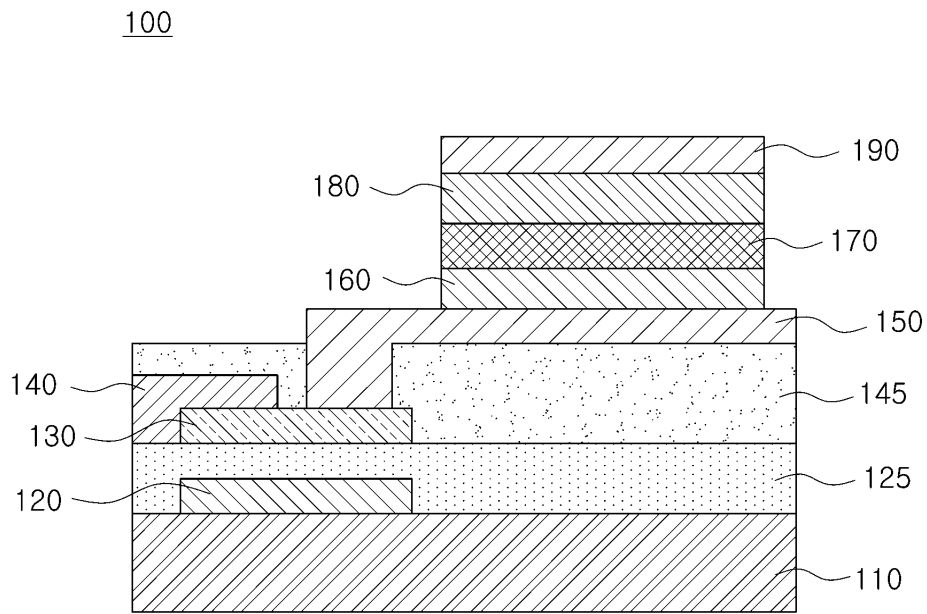
도면19



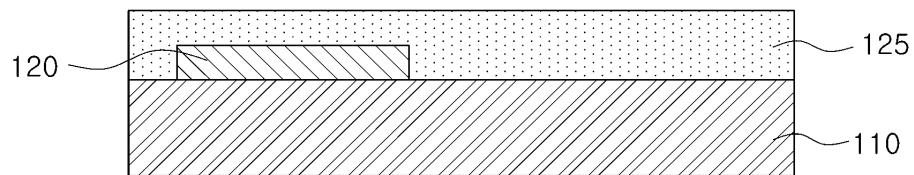
도면20



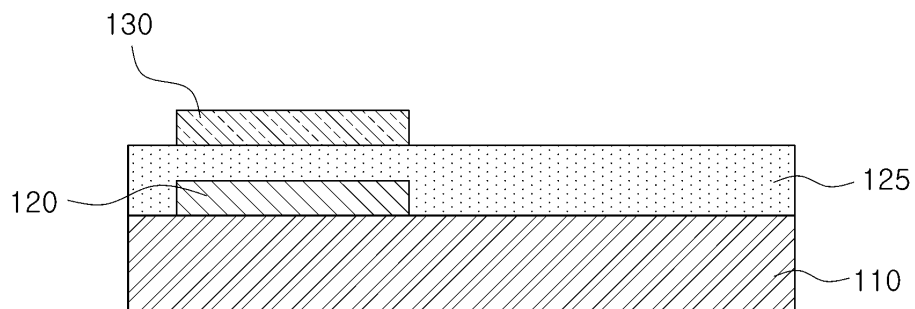
도면21



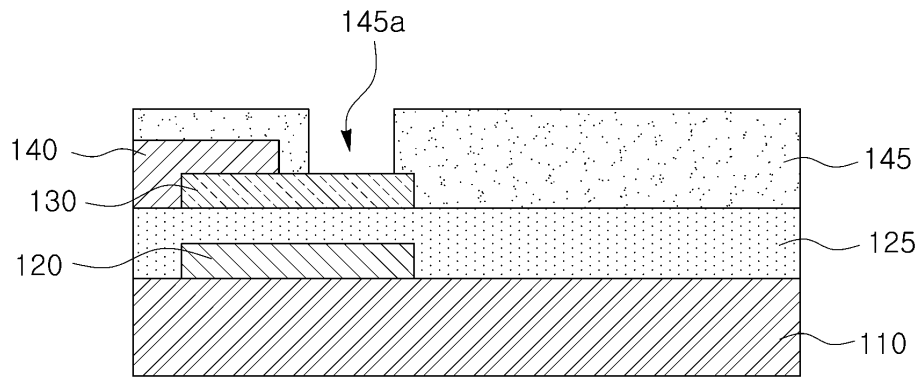
도면22



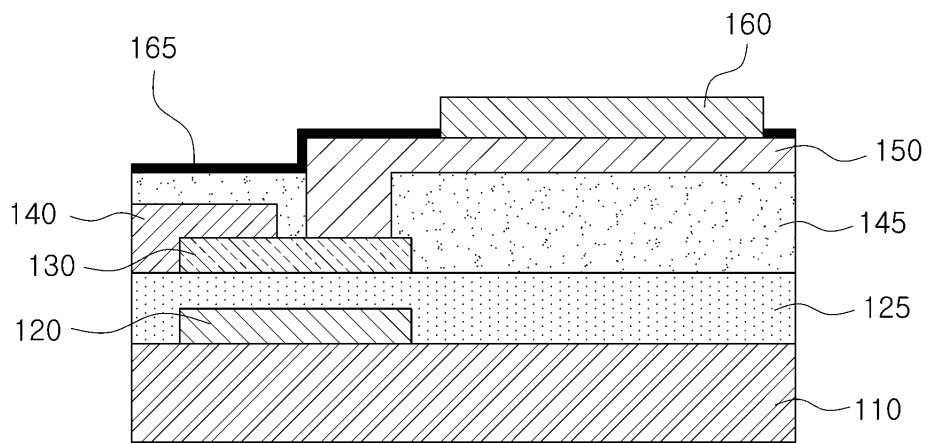
도면23



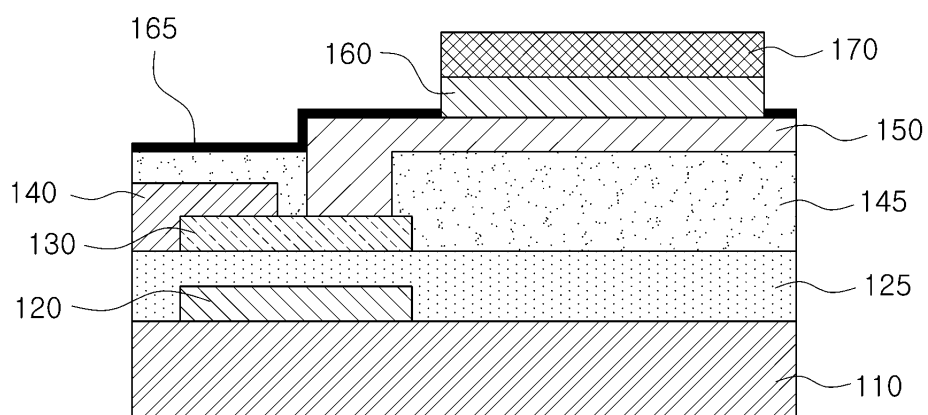
도면24



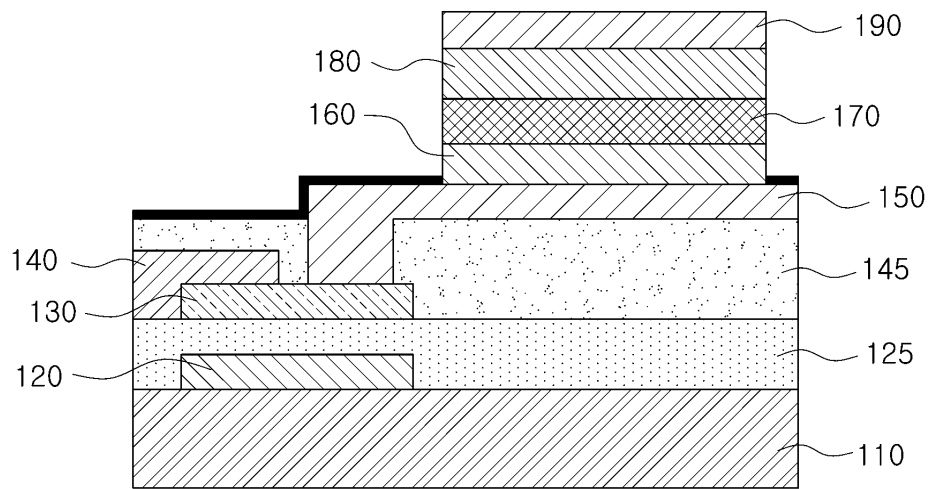
도면25



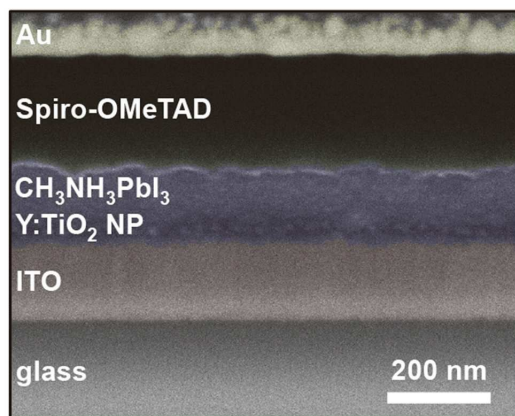
도면26



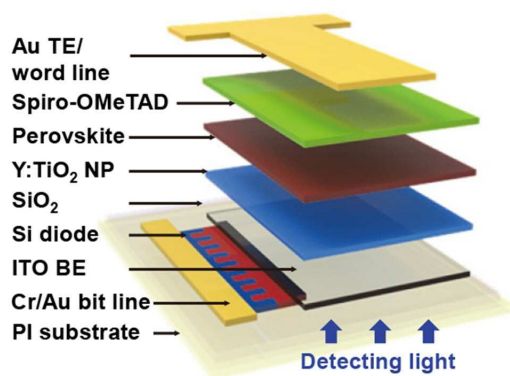
도면27



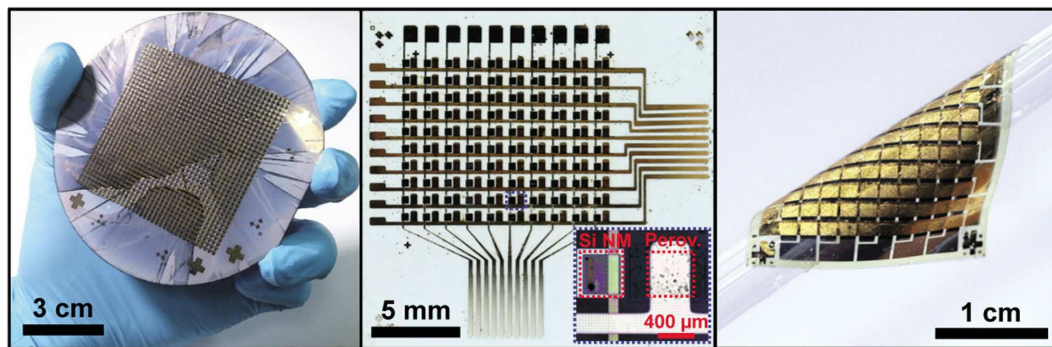
도면28



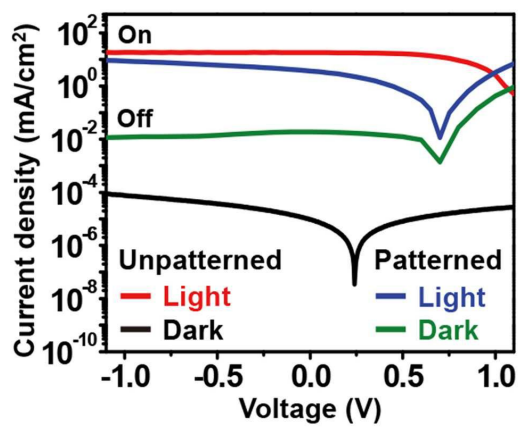
도면29



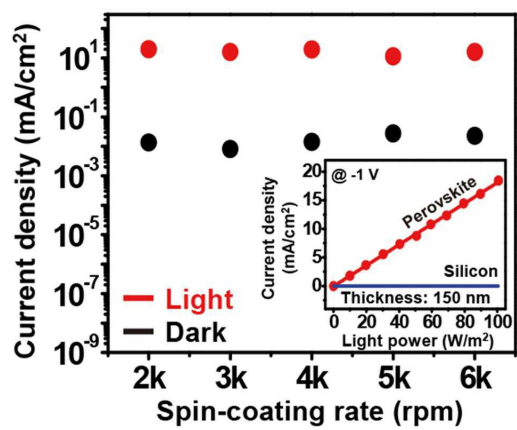
도면30



도면31



도면32



도면33

