(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054200
(43) 공개일자 2024년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 30/60 (2023.01) *H10K 30/15* (2023.01)
H10K 30/40 (2023.01) *H10K 30/82* (2023.01)
H10K 30/85 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
H10K 71/16 (2023.01) *H10K 71/60* (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 30/60 (2023.02)
H10K 30/15 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2023-0139321
(22) 출원일자 2023년10월18일
심사청구일자 2023년10월18일
(30) 우선권주장
1020220134207 2022년10월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
조원렴
서울특별시 강남구 도산대로92길 10, 101동 1402호 (청담동, 청담대우유로카운티)
김연수
서울특별시 강남구 도산대로50길 27, 401호 (논현동, 케이케이씨빌딩)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **수직으로 적층된 페로브스카이트 광검출기**

(57) 요 약

본원은 수직으로 적층된 페로브스카이트 광검출기 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
H10K 30/40 (2023.02)
H10K 30/82 (2023.02)
H10K 30/85 (2023.02)
H10K 30/86 (2023.02)
H10K 71/16 (2023.02)
H10K 71/60 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345347458
과제번호 2018R1A6A1A03025340
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 신재생에너지연구센터
기 여 율 5/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711170403
과제번호 2021R1A2B5B02001961
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 계면 제어된 층상 2차원 페로브스카이트 기반 이종접합에서의 전하수송 규명 및 나노전자소자/광전소자 응용
기 여 율 3/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345351981
과제번호 2021R1I1A1A01058024
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 하프늄 산화물에서 산소 결핍과 관련된 전도성 변화로 새롭게 발현된 물성을 이용한 기능성 소자의 연구
기 여 율 2/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판; 상기 기판 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 제 1 셀; 상기 제 1 셀 상에 형성된 제 2 셀; 상기 제 2 셀 상에 형성된 제 3 셀; 상기 제 3 셀 상에 형성된 최상단 전자수송층; 및 전극

을 포함하는, 광검출기로서,

상기 제 1 셀은 제 1 전자수송층, 상기 제 1 전자수송층 상에 형성된 제 1 페로브스카이트 층, 및 상기 제 1 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 1 정공수송층을 포함하는 것이고,

상기 제 2 셀은 제 2 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층 상에 형성된 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 2 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 2 정공수송층을 포함하는 것이고,

상기 제 3 셀은 제 3 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층 상에 형성된 제 3 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 3 정공수송층을 포함하는 것이고,

상기 제 1 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 광검출기:

[화학식 1]

$A^1B^1I_3$,

[화학식 2]

$A^2B^2I_xBr_{3-x}$,

[화학식 3]

$A^3B^3Br_xCl_{3-x}$,

상기 화학식 1 내지 3에서,

A^1 내지 A^3는, 각각 독립적으로, 유기 암모늄, 유기 아미디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

B^1 내지 B^3는, 각각 독립적으로, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ca, Yb, Sn, Ge, Sr, Mg, Zn, 또는 Eu을 포함하는 2가 금속 양이온에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

x는 $0 \leq x < 3$의 실수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3에서,

A^1 내지 A^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 15의 알킬기를 포함하는 알킬 암모늄, 메틸렌디암모늄, 디메틸암모늄, 페네틸암모늄, 4-플루오로-페네틸암모늄, 피렌-암모늄, 피렌-메틸암모늄, 피렌-에틸암모늄, 포름아미디늄, 아세트아미디늄, 구아니디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광검출기.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 페로브스카이트 층의 광 흡수 파장대는 550 nm 내지 750 nm이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층의 광 흡수 파장대는 400 nm 내지 600 nm이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층의 광 흡수 파장대는 300 nm 내지 500 nm인 것인, 광검출기.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 페로브스카이트 층은 $MAPbI_3$을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 $MAPbI_xBr_{3-x}$을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 $MAPbBr_xCl_{3-x}$을 포함하는 것이며, 상기 x는 $0 \leq x < 3$의 실수인 것인, 광검출기.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층, 및 상기 최상단 전자수송층은 각각, Al 도핑된 ZnO, SnO_2, TiO_2, SnS, Nb_2O_5, 및 La 도핑된 $BaSnO_3$에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광검출기.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 정공수송층, 상기 제 2 정공수송층, 및 상기 제 3 정공수송층은 각각, Co_3O_4, NiO, Cu_2O, CuO, 및 CuSCN에서 선택되는 하나 이상을을 포함하는 것인, 광검출기.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 정공수송층, 상기 제 2 정공수송층, 및 상기 제 3 정공수송층의 두께는 각각, 5 nm 내지 50 nm인 것인, 광검출기.

청구항 8

기판 상에 투명전극을 형성하는 것;

상기 투명전극 상에 제 1 셀을 형성하는 것;

상기 제 1 셀 상에 제 2 셀을 형성하는 것;

상기 제 2 셀 상에 제 3 셀을 형성하는 것;

상기 제 3 셀 상에 최상단 전자수송층을 형성하는 것; 및

전극을 형성하는 것

을 포함하는, 제 1 항에 따른 광검출기의 제조 방법으로서,

상기 제 1 셀은 제 1 전자수송층, 상기 제 1 전자수송층 상에 형성된 제 1 페로브스카이트 층, 및 상기 제 1 페

로브스카이트 층 상에 형성된 제 1 정공수송층을 포함하는 것이고,

상기 제 2 셀은 제 2 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층 상에 형성된 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 2 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 2 정공수송층을 포함하는 것이고,

상기 제 3 셀은 제 3 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층 상에 형성된 제 3 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 3 정공수송층을 포함하는 것이고,

상기 제 1 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 광검출기의 제조 방법:

[화학식 1]

$A^1B^1I_3$,

[화학식 2]

$A^2B^2I_xBr_{3-x}$,

[화학식 3]

$A^3B^3Br_xCl_{3-x}$,

상기 화학식 1 내지 3에서,

A^1 내지 A^3는, 각각 독립적으로, 유기 암모늄, 유기 아미디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

B^1 내지 B^3는, 각각 독립적으로, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ca, Yb, Sn, Ge, Sr, Mg, Zn, 또는 Eu을 포함하는 2가 금속 양이온에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

x는 $0 \leq x < 3$의 실수임.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3에서,

A^1 내지 A^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 15의 알킬기를 포함하는 알킬 암모늄, 메틸렌디암모늄, 디메틸암모늄, 페네틸암모늄, 4-플루오로-페네틸암모늄, 피렌-암모늄, 피렌-메틸암모늄, 피렌-에틸암모늄, 포름아미디늄, 아세트아미디늄, 구아니디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광검출기의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층, 및 상기 최상단 전자수송층을 형성하는 것은 각각, 스퍼터링법을 이용하는 것인, 광검출기의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 스퍼터링법은,

10 mTorr 내지 100 mTorr의 아르곤 분압에서 20 W 내지 60 W의 rf 파워로 5 분 내지 30 분 동안 증착하는 것; 및 10 mTorr 내지 100 mTorr의 아르곤 분압에서 100 W 내지 200 W의 rf 파워로 5 분 내지 30 분 동안 증착하는 것을 포함하는 것인, 광검출기의 제조 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 페로브스카이트 층, 상기 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층을 형성하는 것은 각각, 플래쉬 증발법을 이용하는 것인, 광검출기의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 수직으로 적층된 페로브스카이트 광검출기 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광검출기는 이미지 센서 등 다양한 분야에 쓰이고 있으나, 대부분은 적녹청 (RGB) 색의 검출을 위하여 베이어 유형(bayer type)의 칼라 필터를 사용하며, 이로 인하여 수광 면적의 감소, 무아레(moire) 패턴 효과, 및 에일리어싱(aliasing) 등의 에러 발생 등의 문제점이 발생해왔다. Foveon 사에서는 실리콘의 깊이에 따른 파장에 따른 다른 흡수율을 이용해 실리콘 다이오드의 연속적인 p-n 접합의 수직 적층을 통해 칼라 필터가 없는 우수한 색해상력을 가진 이미지 센서를 제작 중에 있다. 그러나, 이는, 낮은 색분해로 인해 야외와 같은 제한적인 환경에서만 우수한 특성을 보이는 한계가 있다. 또한, 광특성이 우수한 할라이드 페로브스카이트를 이용하여 적층 구조를 제작하는 시도가 있었으나 가장 널리 쓰이는 용액 기반의 스핀코팅 공정은 기존의 페로브스카이트층을 용해시키는 문제점이 있어 사용이 불가능하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2019-0009606호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은 수직으로 적층된 페로브스카이트 광검출기 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 기판; 상기 기판 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 제 1 셀; 상기 제 1 셀 상에 형성된 제 2 셀; 상기 제 2 셀 상에 형성된 제 3 셀; 상기 제 3 셀 상에 형성된 최상단 전자수송층; 및 전극을 포함하는, 광검출기로서, 상기 제 1 셀은 제 1 전자수송층, 상기 제 1 전자수송층 상에 형성된 제 1 페로브스카이트 층, 및 상기 제 1 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 1 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 2 셀은 제 2 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층 상에 형성된 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 2 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 2 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 3 셀은 제 3 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층 상에 형성된 제 3 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 3 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 1 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제

2 페로브스카이트 층은 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 광검출기를 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] $A^{1}B^{1}I_3$,

[0009] [화학식 2]

[0010] $A^{2}B^{2}I_xBr_{3-x}$,

[0011] [화학식 3]

[0012] $A^{3}B^{3}Br_xCl_{3-x}$,

[0013] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0014] A^{1} 내지 A^{3}는, 각각 독립적으로, 유기 암모늄, 유기 아미디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

[0015] B^{1} 내지 B^{3}는, 각각 독립적으로, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ca, Yb, Sn, Ge, Sr, Mg, Zn, 또는 Eu을 포함하는 2가 금속 양이온에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

[0016] x는 $0 \leq x < 3$의 실수임.

[0017] 본원의 제 2 측면은, 기판 상에 투명전극을 형성하는 것; 상기 투명전극 상에 제 1 셀을 형성하는 것; 상기 제 1 셀 상에 제 2 셀을 형성하는 것; 상기 제 2 셀 상에 제 3 셀을 형성하는 것; 상기 제 3 셀 상에 최상단 전자수송층을 형성하는 것; 및 전극을 형성하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 광검출기의 제조 방법으로서, 상기 제 1 셀은 제 1 전자수송층, 상기 제 1 전자수송층 상에 형성된 제 1 페로브스카이트 층, 및 상기 제 1 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 1 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 2 셀은 제 2 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층 상에 형성된 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 2 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 2 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 3 셀은 제 3 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층 상에 형성된 제 3 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 3 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 1 페로브스카이트 층은 상기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 상기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 상기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 광검출기의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본원의 구현예들에 따른 광검출기는, 스퍼터링법 및/또는 플래쉬 증발법을 사용하여 제조되는 것으로서, 광특성이 우수한 페로브스카이트 층의 수직 적층을 통해 다양한 파장의 빛을 검출할 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 광검출기의 제조 방법은, 페로브스카이트 층을 플래쉬 증발법을 이용하여 형성하는 것으로서, 싱글 소스(single source)를 사용해 매우 빠른 증착률로 박막을 성장시키며, 할로겐 조성을 포함한 페로브스카이트의 조성을 자유롭게 조절하여 광검출 파장대를 조절할 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 박막의 UV-Vis 분광법 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 박막의 UV-Vis 분광법 측정 결과로부터 수득한 밴드갭을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 층을 포함하는 할라이드 페로브스카이트 단위 셀의 구조를 나타낸 것이다.

도 4의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 층을 포함하는 단위 셀의 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 것이다.

도 5의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 층을 포함하는 단위 셀의 0 V에서의 광전기적 특성을 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 광검출기의 구조를 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 광검출기 제조에 사용된 마스크 구조를 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 광검출기의 측정 영역을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광검출기의 전자 및 정공 이동 경로를 나타낸 것이다.

도 10의 a 내지 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광검출기에 640 nm, 532 nm, 및 405 nm 파장의 빛(적녹청)을 조사하였을 때 I-V 특성 (a 내지 c); 및 0 V에서 광전기적 특성(d 내지 f)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0026] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(^{n}Pr), iso-프로필기(^{i}Pr), n-부틸기(^{n}Bu), iso-부틸기(^{i}Bu), tert-부틸기(tert-Bu, ^{t}Bu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(^{n}Pe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^{t}Pe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 제 1 측면은, 기판; 상기 기판 상에 형성된 투명전극; 상기 투명전극 상에 형성된 제 1 셀; 상기 제 1 셀 상에 형성된 제 2 셀; 상기 제 2 셀 상에 형성된 제 3 셀; 상기 제 3 셀 상에 형성된 최상단 전자수송층; 및 전극을 포함하는, 광검출기로서, 상기 제 1 셀은 제 1 전자수송층, 상기 제 1 전자수송층 상에 형성된 제 1 페로브스카이트 층, 및 상기 제 1 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 1 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 2 셀은 제 2 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층 상에 형성된 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 2 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 2 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 3 셀은 제 3 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층 상에 형성된 제 3 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 3 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 1 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 광검출기를 제공한다:

[0034] [화학식 1]

[0035] $A^1B^1I_3$,

[0036] [화학식 2]

[0037] $A^2B^2I_xBr_{3-x}$,

[0038] [화학식 3]

[0039] $A^3B^3Br_xCl_{3-x}$,

[0040] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0041] A^1 내지 A^3는, 각각 독립적으로, 유기 암모늄, 유기 아미디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

[0042] B^1 내지 B^3는, 각각 독립적으로, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ca, Yb, Sn, Ge, Sr, Mg, Zn, 또는 Eu을 포함하는 2가 금속 양이온에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

[0043] x는 $0 \leq x < 3$의 실수임.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1 내지 3에서, A^1 내지 A^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 15의 알킬기를 포함하는 알킬 암모늄, 메틸렌디암모늄, 디메틸암모늄, 페네틸암모늄, 4-플루오로-페네틸암모늄, 피렌-암모늄, 피렌-메틸암모늄, 피렌-에틸암모늄, 포름아미디늄, 아세트아미디늄, 구아니디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 페로브스카이트 층의 광 흡수 파장대는 약 550 nm 내지 약 750 nm이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층의 광 흡수 파장대는 약 400 nm 내지 약 600 nm이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층의 광 흡수 파장대는 약 300 nm 내지 약 500 nm인 것일 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 페로브스카이트 층은 $MAPbI_3$을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 $MAPbI_xBr_{3-x}$을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 $MAPbBr_xCl_{3-x}$을 포함하는 것이며, 상기 x는 $0 \leq x < 3$의 실수인 것일 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 페로브스카이트 층은 $MAPbI_3$을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 $MAPbBr_3$을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 $MAPbCl_3$을 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 페로브스카이트 층의 두께는 약 400 nm 내지 약 1000 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 페로브스카이트 층의 두께는 약 400 nm 내지 약 700 nm일 수 있으나, 이

에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 3 페로브스카이트 층의 두께는 약 300 nm 내지 약 500 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명전극은 혼합한 ITO (Indium Tin Oxide), FTO (Fluorine doped Tin Oxide), 및 Al 도핑된 ZnO (Al doped ZnO; AZO)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있따.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층, 및 상기 최상단 전자수송층은 각각, Al 도핑된 ZnO, SnO_2, TiO_2, SnS, Nb_2O_5, 및 La 도핑된 $BaSnO_3$에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층, 및 상기 최상단 전자수송층은 각각, 전자수송층 및 투명전극의 역할을 동시에 수행하는 것일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층, 및 상기 최상단 전자수송층의 저항은 각각, 약 1 kohm 내지 약 100 kohm일 수 있다. 상기 저항 값은, 약 100 kohm 초과인 경우 광전류를 측정하기 어려운 문제점이 발생할 수 있고, 약 1 kohm 미만인 경우 전자수송층 이외의 층의 신호가 함께 측정되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 정공수송층, 상기 제 2 정공수송층, 및 상기 제 3 정공수송층은 각각, Co_3O_4, NiO, Cu_2O, CuO, 및 CuSCN에서 선택되는 하나 이상을을 포함하는 것 일수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 정공수송층, 상기 제 2 정공수송층, 및 상기 제 3 정공수송층의 두께는 각각, 약 5 nm 내지 약 50 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 정공수송층, 상기 제 2 정공수송층, 및 상기 제 3 정공수송층의 두께는 각각, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 30 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광검출기는 광전도체(photoconductor), 광다이오드 (photodiode), 또는 광트랜지스터(phototransitor)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 제 2 측면은, 기판 상에 투명전극을 형성하는 것; 상기 투명전극 상에 제 1 셀을 형성하는 것; 상기 제 1 셀 상에 제 2 셀을 형성하는 것; 상기 제 2 셀 상에 제 3 셀을 형성하는 것; 상기 제 3 셀 상에 최상단 전자수송층을 형성하는 것; 및 전극을 형성하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 광검출기의 제조 방법으로서, 상기 제 1 셀은 제 1 전자수송층, 상기 제 1 전자수송층 상에 형성된 제 1 페로브스카이트 층, 및 상기 제 1 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 1 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 2 셀은 제 2 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층 상에 형성된 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 2 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 2 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 3 셀은 제 3 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층 상에 형성된 제 3 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층 상에 형성된 제 3 정공수송층을 포함하는 것이고, 상기 제 1 페로브스카이트 층은 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 2 페로브스카이트 층은 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제 3 페로브스카이트 층은 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 광검출기의 제조 방법을 제공한다:

[0060] [화학식 1]

[0061] $A^1B^1I_3$,

[0062] [화학식 2]

[0063] $A^2B^2I_xBr_{3-x}$,

[0064] [화학식 3]

[0065] $A^{3}B^{3}Br_xCl_{3-x}$,

[0066] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0067] A^{1} 내지 A^{3}는, 각각 독립적으로, 유기 암모늄, 유기 아미디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

[0068] B^{1} 내지 B^{3}는, 각각 독립적으로, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pd, Cd, Ca, Yb, Sn, Ge, Sr, Mg, Zn, 또는 Eu을 포함하는 2가 금속 양이온에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

[0069] x는 $0 \leq x < 3$의 실수임.

[0070] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1 내지 3에서, A^{1} 내지 A^{3}는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 15의 알킬기를 포함하는 알킬 암모늄, 메틸렌디암모늄, 디메틸암모늄, 페네틸암모늄, 4-플루오로-페네틸암모늄, 피렌-암모늄, 피렌-메틸암모늄, 피렌-에틸암모늄, 포름아미디늄, 아세트아미디늄, 구아니디늄, Cs, Rb, 및 K에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전자수송층, 상기 제 2 전자수송층, 상기 제 3 전자수송층, 및 상기 최상단 전자수송층을 형성하는 것은 각각, 스퍼터링법을 이용하는 것일 수 있다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 투명전극을 형성하는 것은 스퍼터링법을 이용하는 것일 수 있다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 스퍼터링법은 RF(radio frequency) 스퍼터링법일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 스퍼터링법은, 약 10 mTorr 내지 약 100 mTorr의 아르곤 분압에서 약 20 W 내지 약 60 W의 RF 파워(power)로 약 5 분 내지 약 30 분 동안 증착하는 것; 및 약 10 mTorr 내지 약 100 mTorr의 아르곤 분압에서 약 100 W 내지 약 200 W의 RF 파워로 약 5 분 내지 약 30 분 동안 증착하는 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 페로브스카이트 층, 상기 제 2 페로브스카이트 층, 및 상기 제 3 페로브스카이트 층을 형성하는 것은 각각, 플래쉬 증발법(flash evaporation)을 이용하는 것일 수 있다.

[0077] 플래쉬 증발법은 몰 비를 정교하게 맞춘 용액을 제작하고 용매를 날려 만든 소스를 1 분 이내에 빠르게 증발시켜 박막을 성장하는 방법이다. 일반적으로 빠른 증착 속도는 박막의 질을 낮추는 가장 큰 원인 중의 하나지만, 할라이드 페로브스카이트의 매우 낮은 표면 에너지로 인해 이렇게 빠르게 성장된 박막도 매우 높은 품위를 가질 수 있다. 소스 양에 따라 박막의 두께가 결정되며, 미리 맞춰둔 조성비가 그대로 박막으로 성장되기 때문에 일반적인 열증발법에 비해 다양한 조성을 갖는 박막의 성장에 매우 유리하다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플래쉬 증발법은 약 80 A 내지 약 150 A의 전류 조건에서 수행되는 것일 수 있다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 플래쉬 증발법의 작동 거리(working distance)는 약 9 cm 내지 약 15 cm일 수 있다.

[0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광검출기의 제조 방법은 상기 플래쉬 증발법을 이용하여 페로브스카이트 층을 형성하는 것을 포함하는 것으로서, 상기 플래쉬 증발법은 용액공정 또는 열증발법과 비교하였을 때 하부 층에 손상을 가하지 않으므로, 본 발명의 적층형 페로브스카이트 광검출기를 제조함에 있어서 적절한 공정법일 수 있다.

[0082] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0084] **[실시예]**

[0085] **실시예 1: 페로브스카이트 단위 셀 제작**

[0086] **할라이드 페로브스카이트 용액 제조**

[0087] MAI 및 PbI_2를 3:1 몰 비율로 DMF(dimethylformamide) 용매에 첨가한 후, 60℃에서 4 시간 동안 교반하여 $MAPbI_3$ 용액을 제조하였다. $MAPbBr_3$ 용액도 동일한 방법으로 제조하였다. $MAPbCl_3$ 용액은 $MAPbCl_3$가 잘 용해되는 DMF 및 DMSO(dimethyl sulfoxide) 혼합 용매(DMF:DMSO 3:1)를 이용하여 제조하였다.

[0088] **할라이드 페로브스카이트 박막**

[0089] $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 용액을 이용하여 유리 기판 상에 박막을 증착하였다. 진공 증착법 중 플래쉬 증발법(flash evaporation)을 이용하였다. 도 1은, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 박막의 UV-vis 분광법 측정 결과로서, 각각 약 750 nm, 535 nm, 및 405 nm 이하의 파장대의 빛을 강하게 흡수하는 것을 확인하였다. 또한, 밴드갭 확인 결과 (도 2), $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 박막은 각각 좁은 밴드갭(1.68 eV), 중간 밴드갭(2.33 eV), 및 넓은 밴드갭(3.06 eV)를 갖는 것을 확인하였다.

[0090] **할라이드 페로브스카이트 단위 셀**

[0091] 도 3과 같은 구조로 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 층을 각각 포함하는 할라이드 페로브스카이트 단위 셀을 제작하였다. 또한, $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 층을 포함하는 단위 셀에 640 nm, 532 nm, 및 405 nm 파장의 빛(적녹청)을 조사한 후, 전류-전압(I-V) 특성 및 0 V에서의 광전기적 특성을 측정하였다 (도 4 및 도 5). 그 결과, 상대적으로 좁은 밴드갭을 갖는 $MAPbI_3$ 셀은 모든 빛에 반응하고, 상대적으로 중간 밴드갭을 갖는 $MAPbBr_3$ 셀은 532 nm 및 405 nm의 빛만 반응하였으며, 상대적으로 넓은 밴드갭을 갖는 $MAPbCl_3$ 셀에서는 405 nm의 빛만 반응하는 것을 확인하였다.

[0093] **실시예 2: 광검출기 제작**

[0094] **1) 제 1 전자수송층 증착**

[0095] 도 6과 같은 구조로 광검출기를 제작하였다. 먼저, 제 1 전자수송층(Al 도핑된 ZnO 박막)을 FTO/유리 기판 위에 증착하였다. 이때, 도 7의 마스크 2를 사용하였다. rf-스퍼터링법을 이용하여 증착하였으며, 아래층에 미치는 손상을 최소화하기 위해 먼저 낮은 파워로 증착한 후, 높은 파워로 증착하였다. 먼저, 50 mTorr의 아르곤 분압에서 50 W의 rf 파워로 20 분 동안 증착한 후, 10 mTorr의 아르곤 분압에서 120 W의 rf 파워로 20 분 동안 증착하였다. Al 도핑된 ZnO 박막의 전자수송층은 투명 전극의 역할 또한 할 수 있다.

[0096] 상기 기술한 바와 같이, 본 발명에서는 스퍼터링 증착 과정중의 할라이드 페로브스카이트에 가하는 손상을 최소화하기 위해 2단계 공정을 통해 증착을 수행하였다. 첫번째 단계는 증착 입자들이 갖는 운동에너지를 최소화하기 위해 낮은 rf 파워(50 W)와 높은 분압(50 mTorr)에서 증착을 하였다. 두번째 단계는 높은 rf 파워 (120 W)에서 및 높은 증착률을 갖는 낮은 분압 (10 mTorr) 증착을 수행하였으며, 높은 운동에너지를 갖는 증착 입자는 손상을 받아도 전혀 상관없는 첫번째 단계에서 증착된 박막층에 대부분의 손상을 주게 되고 할라이드 페로브스카이트 층에 가해지는 손상은 최소화할 수 있다. 이러한 공정 방식을 통해 할라이트 페로브스카이트 층에 주는 손상은 최소화할 수 있고, 높은 증착률 또한 달성 가능하다. 증착률은, 첫번째 단계는 약 1 nm/분 내지 2 nm/분이고, 두번째 단계는 약 7 nm/분 내지 약 8 nm/분이다.

[0097] **2) 좁은 밴드갭의 제 1 페로브스카이트 층 증착**

[0098] 바닥이 평평한 텅스텐 홀더에 $MAPbI_3$ 용액 250 μL를 담은 후 80℃에서 용매가 증발할 때까지 가열하였다. 용매가 모두 증발한 후, 140℃에서 5 분간 추가 가열하였다. 증착은 진공 증착법 중 플래쉬 증발법(flash evaporation)을 이용하였다. 플래쉬 증발법은 몰 비를 정교하게 맞춘 용액을 제작하고 용매를 날려 만든 소스를 1 분 이내에 빠르게 증발시켜 박막을 성장하는 방법이다. 일반적으로 빠른 증착 속도는 박막의 질을 낮추는 가장 큰 원인 중의 하나지만, 할라이드 페로브스카이트의 매우 낮은 표면 에너지로 인해 이렇게 빠르게 성장된 박막도 매우 높은 품위를 가질 수 있다. 소스 양에 따라 박막의 두께가 결정되며, 미리 맞춰둔 조성비가 그대로

박막으로 성장되기 때문에 일반적인 열증발법에 비해 다양한 조성을 갖는 박막의 성장에 매우 유리하다.

[0099] 홀더를 열 증발기(thermal evaporation) 챔버에 넣고, 10^{-6} Torr 이하의 진공 상태를 만든 후, 전류를 100 A까지 올려 $MAPbI_3$를 증착하였다. 작동 거리(working distance)는 9 cm 내지 15 cm이다. 이 과정은 총 4 회 수행하였다. $MAPbI_3$ 층의 두께는 약 1000 nm이다.

[0100] **3) 제 1 정공수송층 증착**

[0101] 제 1 정공수송층으로는 p형 반도체 물질을 사용하였다. 녹는점(895℃)이 상대적으로 낮아 열 증발법으로 증착 가능한 Co_3O_4를 사용하였으며, 10 nm 두께로 증착하였다.

[0102] 정공수송층으로 쓰인 Co_3O_4는 녹는점이 낮아 손상이 큰 스퍼터링법 대신 열 증발법을 이용해 증착이 가능하다. 그러나, 표면에너지가 큰 산화물이기 때문에 플래쉬 증발법 대신 열증발법을 이용해 증착하였다. 두께는 10 nm 이상이면 우수한 정공수송층 특성을 보여주었으며, 약 50 nm까지 우수한 특성을 보이는 것을 확인하였다. 그러나, 밴드갭이 작은 편이어서 (약 1.6 eV) 400 nm 내지 900 nm 파장대의 빛을 상당량 흡수하기 때문에, 30 nm 이하의 얇은 두께에서만 80% 이상의 투과율을 나타냈다.

[0103] **4) 제 2 전자수송층 증착**

[0104] 제 2 전자수송층을 제 1 정공수송층 상에 증착하였다. 제 2 전자수송층으로서 제 1 전자수송층과 동일한 Al 도핑된 ZnO을 사용하였으며, 동일한 방법으로 증착하였다. 이때, 도 7의 마스크 3을 사용하였다.

[0105] **5) 중간 밴드갭의 제 2 페로브스카이트 층 증착**

[0106] 바닥이 평평한 텅스텐 홀더에 $MAPbBr_3$ 용액 440 μL를 담은 후 80℃에서 용매가 증발할 때까지 가열하였다. 용매가 모두 증발한 후, 140℃에서 5 분간 추가 가열하였다. 증착은 진공 증착법 중 플래쉬 증발법을 이용하였다. 홀더를 열 증발기 챔버에 넣고, 10^{-6} Torr 이하의 진공 상태를 만든 후, 전류를 100 A까지 올려 $MAPbBr_3$를 증착하였다. 작동 거리는 9 cm 내지 15 cm이다. 이 과정은 총 2 회 수행하였다. $MAPbBr_3$ 층의 두께는 약 700 nm이다.

[0107] **6) 제 2 정공수송층 증착**

[0108] 상기 제 1 정공수송층과 동일한 방법으로 제 2 정공수송층을 증착하였다.

[0109] **7) 제 3 전자수송층 증착**

[0110] 제 3 전자수송층을 제 2 정공수송층 상에 증착하였다. 제 3 전자수송층으로서 제 1 전자수송층과 동일한 Al 도핑된 ZnO을 사용하였으며, 동일한 방법으로 증착하였다. 이때, 도 7의 마스크 4를 사용하였다.

[0111] **8) 넓은 밴드갭의 제 3 페로브스카이트 층 증착**

[0112] 바닥이 평평한 텅스텐 홀더에 $MAPbCl_3$ 용액 500 μL를 담은 후 80℃에서 용매가 증발할 때까지 가열하였다. 용매가 모두 증발한 후, 140℃에서 5 분간 추가 가열하였다. 증착은 진공 증착법 중 플래쉬 증발법을 이용하였다. 홀더를 열 증발기 챔버에 넣고, 10^{-6} Torr 이하의 진공 상태를 만든 후, 전류를 100 A까지 올려 $MAPbCl_3$를 증착하였다. 작동 거리는 9 cm 내지 15 cm이다. 이 과정은 총 2 회 수행하였다. $MAPbCl_3$ 층의 두께는 약 500 nm이다.

[0113] **9) 제 3 정공수송층 증착**

[0114] 상기 제 1 정공수송층과 동일한 방법으로 제 3 정공수송층을 증착하였다.

[0115] **10) 제 4 전자수송층 증착**

[0116] 제 4 전자수송층을 제 3 정공수송층 상에 증착하였다. 제 4 전자수송층으로서 제 1 전자수송층과 동일한 Al 도핑된 ZnO을 사용하였으며, 동일한 방법으로 증착하였다. 이때, 도 7의 마스크 4를 사용하였다. 또한, 제 4 전자수송층 상에 밴드갭이 더 넓은 페로브스카이트 층을 도 7의 마스크 5를 사용하여 추가 증착할 수 있다.

[0117] **11) 상부 전극 증착**

[0118] 금속 전극을 스퍼터링 방법을 통해 증착하였다. 금속은 은을 사용하였다. 열 증발법 또는 전자빔 증발법을 사용해서 증착도 가능하다. 스퍼터링 방법으로 10 mTorr의 아르곤 분압으로 60 W의 파워로 100 nm 두께의 박막을 증착하였다. 측정 영역(measurement area)은 도 8에서 5번째 마스크가 있는 경우 빨간색, 없는 경우 녹색 영역으로 표시가 가능하다.

[0120] **광검출기 특성평가**

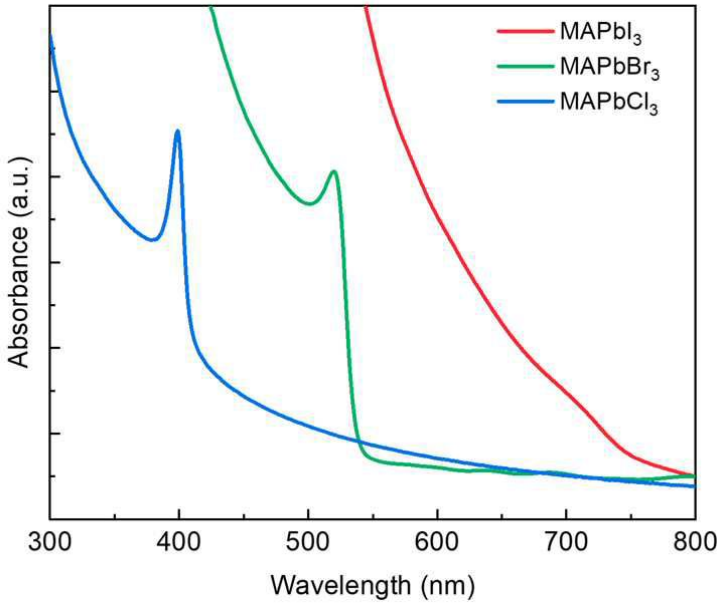
[0121] 도 9는, 광검출기의 전자 및 정공 이동 경로를 나타낸 것이다. 도 10은 광검출기에 640 nm, 532 nm, 및 405 nm 파장의 빛(적녹청)을 조사하였을 때 I-V 특성 및 0 V에서 광전기적 특성을 측정한 그래프이다. 그 결과, 상대적으로 좁은 밴드갭을 갖는 $MAPbI_3$ 셀은 640 nm의 빛만 반응하고, 상대적으로 중간 밴드갭을 갖는 $MAPbBr_3$ 셀은 532 nm의 빛만 반응하였으며, 상대적으로 넓은 밴드갭을 갖는 $MAPbCl_3$ 셀은 405 nm의 빛만 반응하는 것을 확인하였다.

[0123] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

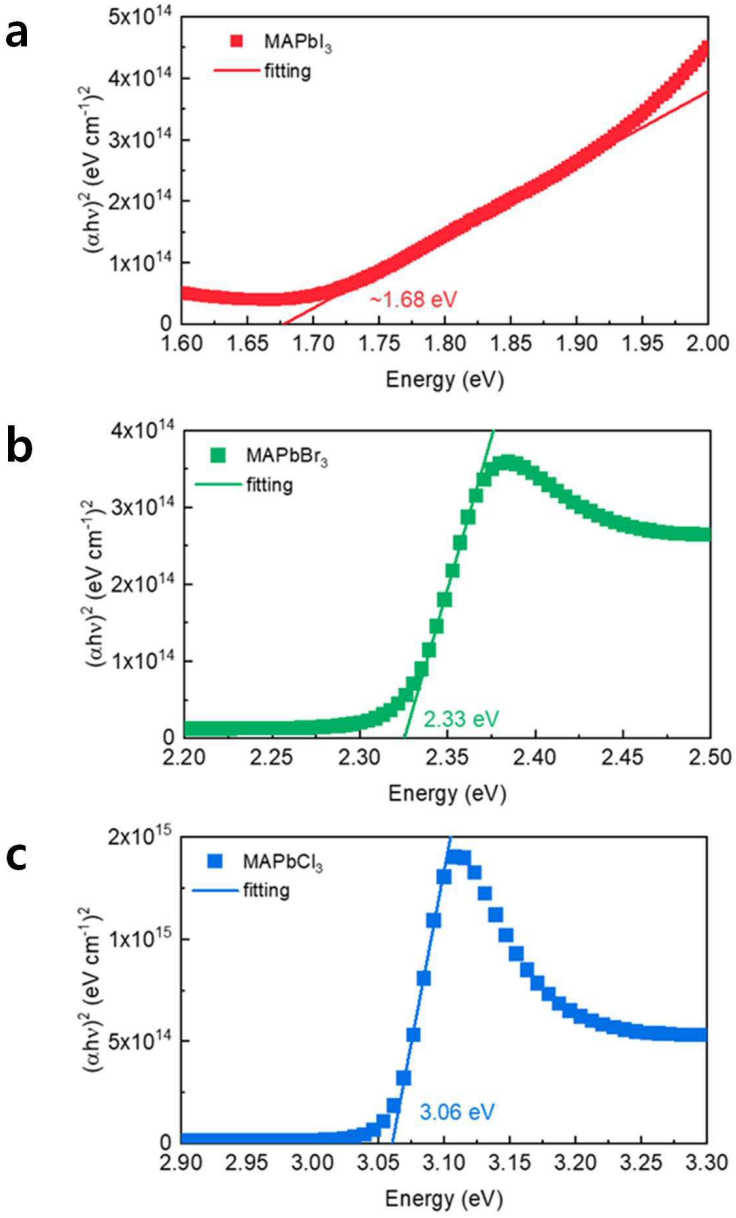
[0124] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

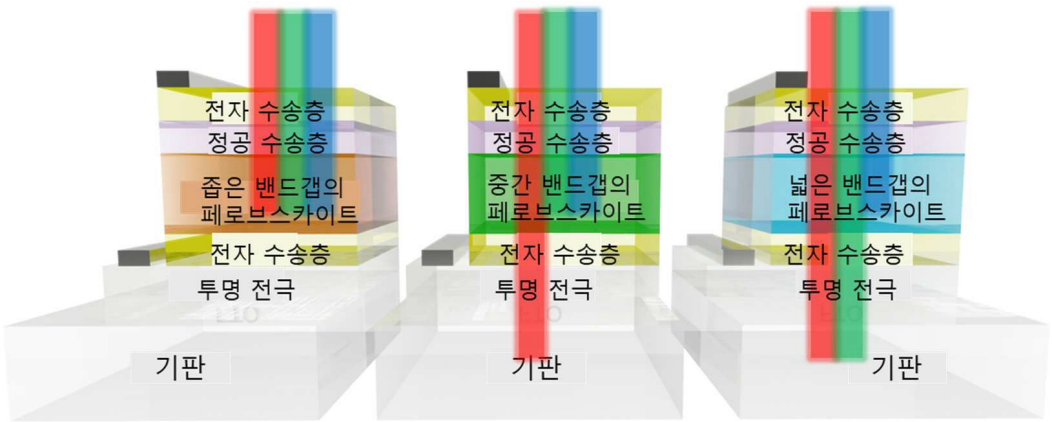
도면1



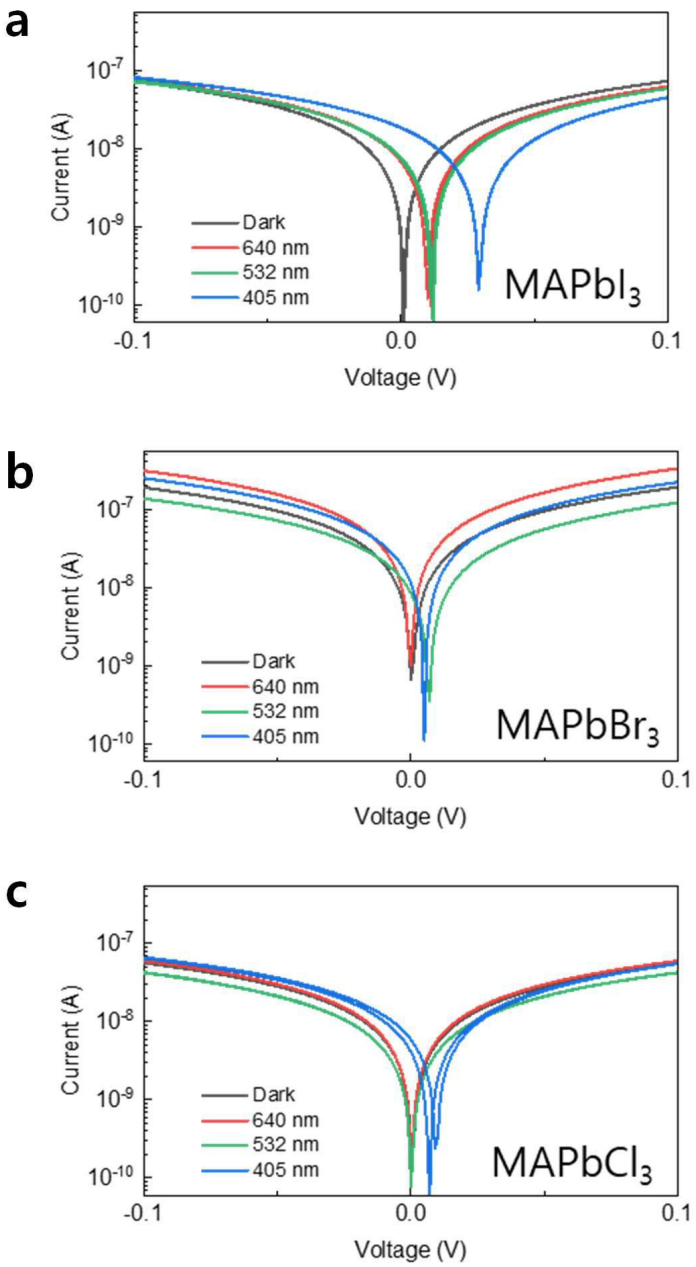
도면2


a
MAPbI3
fitting
~1.68 eV
(αhν)2 (eV cm-1)2
Energy (eV)
b
MAPbBr3
fitting
2.33 eV
(αhν)2 (eV cm-1)2
Energy (eV)
c
MAPbCl3
fitting
3.06 eV
(αhν)2 (eV cm-1)2
Energy (eV)

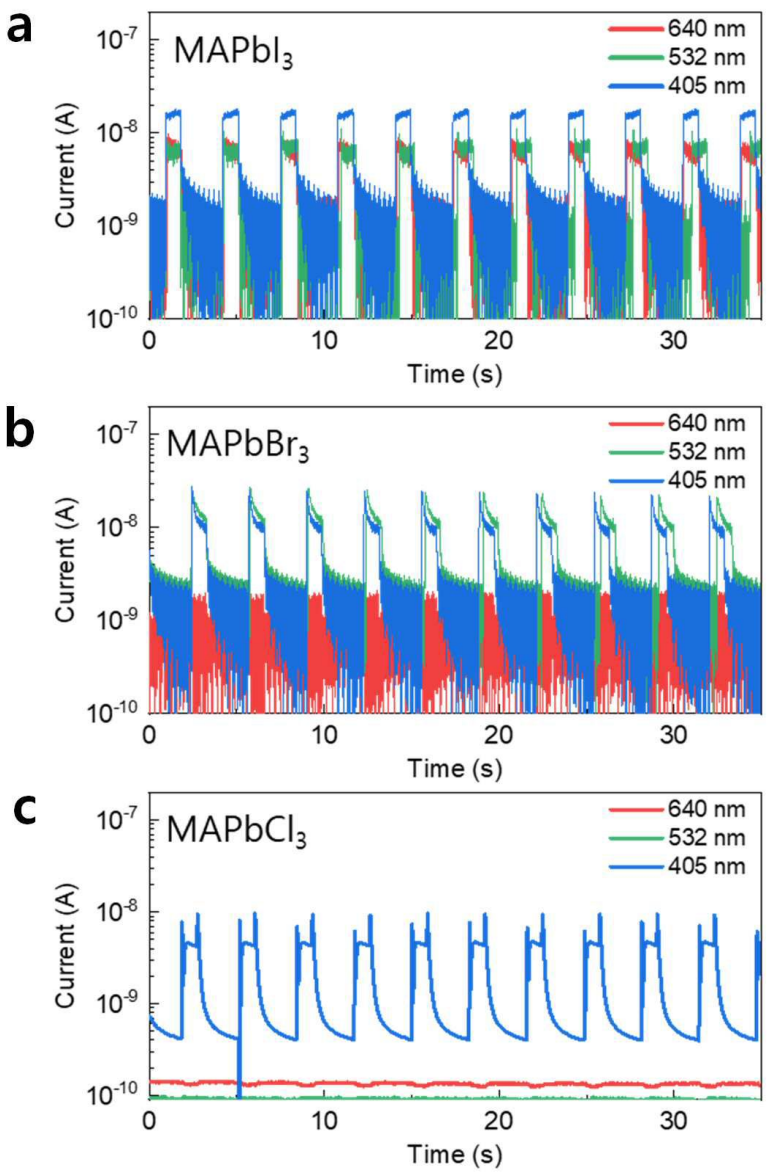
도면3


전자 수송층
정공 수송층
좁은 밴드갭의
페로브스카이트
전자 수송층
투명 전극
기판
전자 수송층
정공 수송층
중간 밴드갭의
페로브스카이트
전자 수송층
투명 전극
기판
전자 수송층
정공 수송층
넓은 밴드갭의
페로브스카이트
전자 수송층
투명 전극
기판

도면4


a
Current (A)
10-7
10-8
10-9
10-10
Dark
640 nm
532 nm
405 nm
MAPbI3
-0.1
0.0
0.1
Voltage (V)
b
Current (A)
10-7
10-8
10-9
10-10
Dark
640 nm
532 nm
405 nm
MAPbBr3
-0.1
0.0
0.1
Voltage (V)
c
Current (A)
10-7
10-8
10-9
10-10
Dark
640 nm
532 nm
405 nm
MAPbCl3
-0.1
0.0
0.1
Voltage (V)

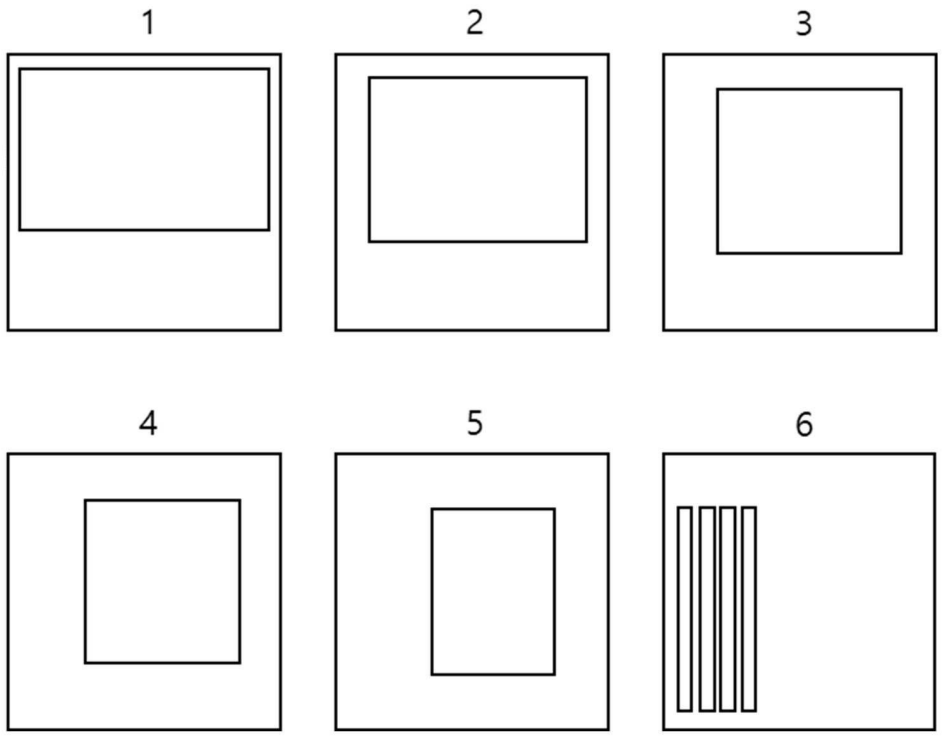
도면5


a
MAPbI3
640 nm
532 nm
405 nm
Current (A)
Time (s)
b
MAPbBr3
640 nm
532 nm
405 nm
Current (A)
Time (s)
c
MAPbCl3
640 nm
532 nm
405 nm
Current (A)
Time (s)

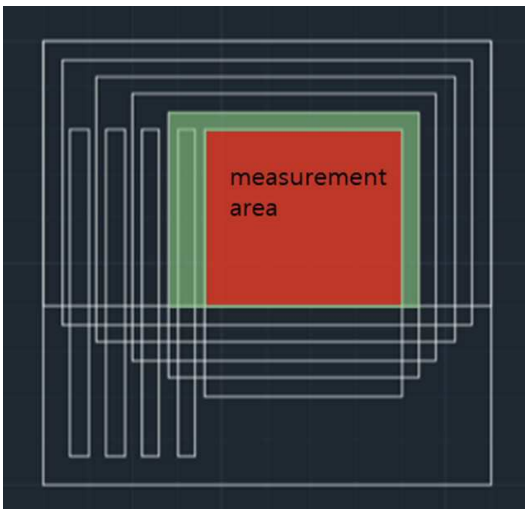
도면6


제4 전자 수송층
제3 정공 수송층
넓은 밴드갭의
제3 페로브스카이트
제3 전자 수송층
제2 정공 수송층
중간 밴드갭의
제2 페로브스카이트
제2 전자 수송층
제1 정공 수송층
좁은 밴드갭의
제1 페로브스카이트
제1 전자 수송층
투명 전극
기판

도면7



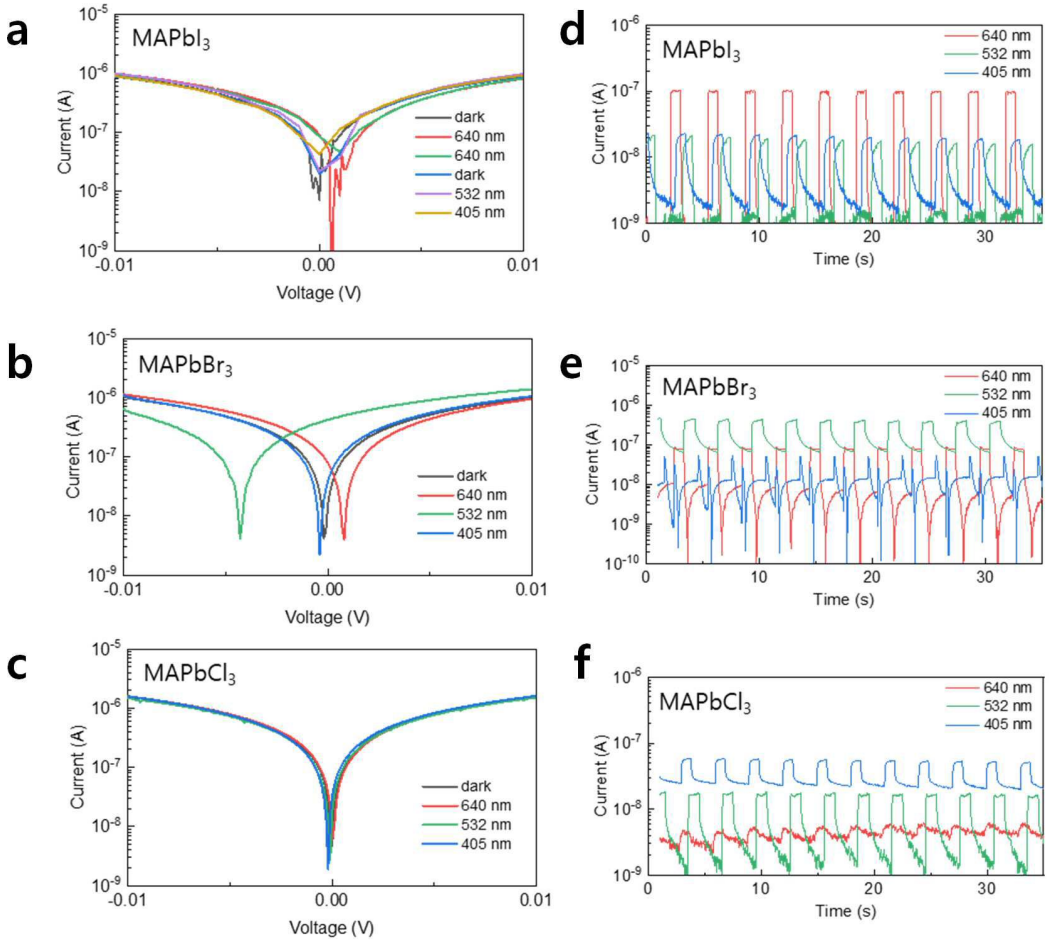
도면8



도면9


전자 수송층
정공 수송층
정공
넓은 밴드갭의
페로브스카이트
전자
전자 수송층
정공 수송층
정공
중간 밴드갭의
페로브스카이트
전자
전자 수송층
정공 수송층
정공
좁은 밴드갭의
페로브스카이트
전자
전자 수송층
투명 전극
기판

도면10


a
MAPbI3
Current (A)
Voltage (V)
dark
640 nm
640 nm
dark
532 nm
405 nm
d
MAPbI3
640 nm
532 nm
405 nm
Current (A)
Time (s)
b
MAPbBr3
Current (A)
Voltage (V)
dark
640 nm
532 nm
405 nm
e
MAPbBr3
640 nm
532 nm
405 nm
Current (A)
Time (s)
c
MAPbCl3
Current (A)
Voltage (V)
dark
640 nm
532 nm
405 nm
f
MAPbCl3
640 nm
532 nm
405 nm
Current (A)
Time (s)