

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0109320

(43) 공개일자 2022년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 7/14 (2006.01) **C30B 29/12** (2006.01)**C30B 29/54** (2006.01)

(52) CPC특허분류

C30B 7/14 (2013.01)**C30B 29/12** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0008370

(22) 출원일자 2022년01월20일

심사청구일자 2022년01월20일

(30) 우선권주장

1020210012625 2021년01월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

조월림

서울특별시 강남구 도산대로92길 10, 101동 1402호 (청담동, 청담대우유로카운티)

조윤애

경기도 남양주시 평내로 113, 1501동 801호 (평내동, 대주1차아파트)

정혜리

경상북도 포항시 북구 득량길 20, 104동 802호 (득량동, 양학 도류토 아파트)

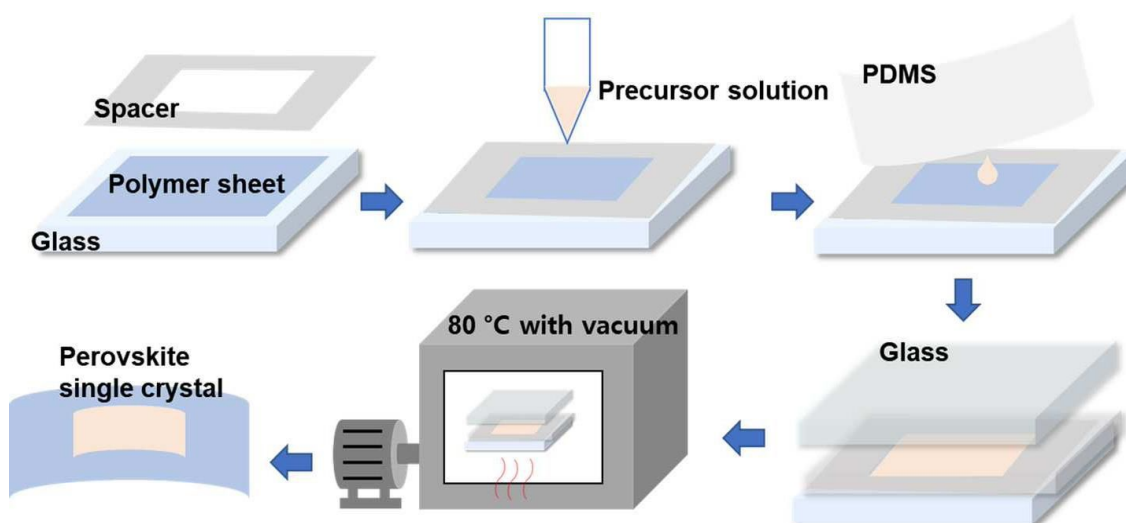
(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **유연기관 상에 페로브스카이트 단결정을 제작하는 방법****(57) 요약**

본원은 유연기관 상에 할라이트 페로브스카이트 단결정을 제작하는 방법에 관한 것이다.

대표도

(52) CPC특허분류

C30B 29/54 (2013.01)

H01L 51/0003 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331143
과제번호	2018R1A6A1A03025340
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	신재생에너지연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345344016
과제번호	2020R1I1A1A01068700
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	에피택셜 할라이트 페로브스카이트 이중접합 광전특성 및 소자연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

유연기판 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 것;
상기 페로브스카이트 전구체 용액을 폴리머 커버로 덮는 것; 및
상기 페로브스카이트 전구체 용액을 열처리하여 페로브스카이트 단결정을 성장시키는 것을 포함하는, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 유연기판은 폴리이미드(PI), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌나프타레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 및 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene-chloride; PVDC)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 유연기판은 상기 유연기판 상에 형성되는 스페이서를 포함하는 것인, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 스페이서는 폴리이미드(PI), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌나프타레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 및 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene-chloride; PVDC)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 폴리머 커버는 폴리이미드(PI), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌나프타레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 및 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene-chloride; PVDC)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 열처리 전, 상기 폴리머 커버에 압력을 가하는 것을 추가 포함하는, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 60℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 열처리 0.5 bar 내지 1 bar의 압력 범위에서 수행되는 것인, 페로브스카이트 단결정 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 따른 제조 방법을 통해 제조되는, 페로브스카이트 단결정.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 단결정은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbCl}_3$, CsPbI_3 , CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트 단결정.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 단결정의 결정 크기는 5 μm 내지 300 μm 인 것인, 페로브스카이트 단결정.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 단결정의 두께는 0.5 μm 내지 20 μm 인 것인, 페로브스카이트 단결정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 유엔기관 상에 페로브스카이트 단결정을 제작하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 할라이드 페로브스카이트는 주로 박막 형태를 기본 구조로 하지만, 할라이드 페로브스카이트 박막은 물질 안정성이 취약하다는 문제점이 있다. 단결정 형태의 할라이드 페로브스카이트의 경우, 박막 형태보다 물질 안정성이 높고 전하 수송 능력이 우수한 특성을 가진다. 그러나, 초기 연구 단계에서 제작된 할라이드 페로브스카이트 단결정은 mm 단위의 비교적 큰 두께를 가졌다.

[0003] 이에 최근, 소자 응용성 및 집적도를 향상시키기 위하여 두께가 얇은 단결정 할라이드 페로브스카이트의 제작을 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 그 중 유리 기판을 덮개로 활용하여 두께가 얇은 단결정 할라이드 페로브스카이트를 제작하는 방법이 제안되었다. 유리 기판을 사용하여 두께가 얇은 단결정 할라이드 페로브스카이트를 제작하는 방법은, 소량의 전구체 용액을 유리 기판 상에 떨어뜨리고 온도를 올리는 방법 및 소량의 전구체 용액을 유리 기판 상에 떨어뜨리고 유리 덮개를 덮는 방법 등이 있다. 하지만, 유리 기판을 사용하면, 유연 소자로

의 응용이 어렵고, 덮개로 사용되는 유리 기판이 바닥 유리 기판보다 친수성이 낮아야 하므로 별도의 처리를 해야하는 공정 상의 번거로움이 있으며, 1 일 내지 2 일 이상의 단결정 성장 시간이 소요되므로 공정 시간이 매우 긴 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) "Single crystal hybrid perovskite field-effect transistors" Yu et. al., Nat. Commun. 2018, 9, 5354.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본원은 유연기판 상에 페로브스카이트 단결정을 제작하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0006] 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

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 유연기판 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 것; 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 폴리머 커버로 덮는 것; 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 열처리하여 페로브스카이트 단결정을 성장시키는 것을 포함하는, 페로브스카이트 단결정 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 제조 방법을 통해 제조되는, 페로브스카이트 단결정을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 구현예들에 따른 페로브스카이트 단결정 제조 방법은, 폴리머 커버를 이용하여 페로브스카이트 단결정을 유연기판 상에 제작하는 방법에 관한 것으로서, 폴리머 커버를 사용함으로써 페로브스카이트 단결정 및 유연기판 사이의 접착력이 증가되는 특징이 있다.
- [0010] 본원의 구현예들에 따른 페로브스카이트 단결정 제조 방법은, 페로브스카이트 단결정을 진공 오븐에서 성장시킴으로써 공정 절차 및 공정 시간이 단축되고, 이에 종래의 얇은 두께의 페로브스카이트 단결정 제작시 공정 시간이 긴 문제점을 해결하는 특징이 있다.
- [0011] 본원의 구현예들에 따른 페로브스카이트 단결정은, 유연기판 상에 형성됨으로써 구부러지거나 균열(crack)이 발생하더라도 높은 광반응성 및 소자 안정성이 유지되므로, 유연소자에 적용할 수 있는 특징이 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따른 페로브스카이트 단결정은, 유연기판 상에 약 0.5 μm 내지 약 20 μm 의 얇은 두께로 제작됨으로써, 소자화 및 소자의 집적도를 높이는데 활용될 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 페로브스카이트 단결정의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE), 및 폴리에틸렌나프타레이트(polyethylene naphthalate; PEN) 폴리머 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 사진이다.

도 3의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PI, PDMS, PTFE, 및 PEN 폴리머 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 현미경 사진이다.

도 4의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PI, PEN, 및 PDMS폴리머 유연기판 상에 성장된

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 토폰그래피(topography) 사진이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, PI 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정 사진이다.

도 6의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, PI 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 현미경 사진으로서, 각각, 포워드라이트 (a) 및 백라이트 (b)에서의 현미경 사진이다.

도 7 및 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PI 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 및 광발광 분광학(photoluminescence spectroscopy; PL spectroscopy) 분석 결과이다.

도 9의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 페로브스카이트 단결정에 팁 컨택을 한 현미경 사진 및 페로브스카이트 단결정의 광전자 특성 평가 모식도이다.

도 9의 c 내지 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, PI 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 광전자 특성 평가 결과로서, 2 V 전압 하에서 광 세기에 따른 광 온/오프(on/off) 그래프 (c), 전압에 따른 광 전류 그래프 (d), 광원 파워에 따른 광전류 및 응답성 그래프 (e), 및 5 μW 광 세기에서 광 온/오프 그래프(1 주기) (f)이다.

도 10의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, PI 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정을 구부린 모습의 모식도 (a) 사진 (b), 및 구부린 각도에 따른 PL 측정 그래프 (c)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 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.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0022] 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(ⁿPr), iso-프로필기(ⁱPr), n-부틸기(ⁿBu), iso-부틸기(ⁱBu), tert-부틸기(tert-Bu, ^tBu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸

기(ⁿPe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^tPe), 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.

[0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 유연기관 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 것; 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 폴리머 커버로 덮는 것; 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 열처리하여 페로브스카이트 단결정을 성장시키는 것을 포함하는, 페로브스카이트 단결정 제조 방법을 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 AMX_3 구조의 할라이드 페로브스카이트일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 AMX_3 에서, 상기 A는 CH_3NH_3 또는 $HC(NH_2)_2$ 인 유기 양이온이고; 상기 M은 Pb, Sn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Pd, Cd, Ge, Cs 또는 Eu이고; 및 상기 X는 할라이드일 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 전구체 용액은, AM 파우더, MX_2 파우더, 및 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 N,N-디메틸 포름아미드(dimethylformamide; DMF), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO), 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone; GBL), 디클로로벤젠(dichlorobenzene; DCB), 및 톨루엔에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연기관 상에 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 것은, 상기 유연기관 상에 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 약 1 μ L 내지 약 10 μ L의 양으로 떨어트리는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연기관 상에 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 것은, 상기 유연기관 상에 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 약 1 μ L 내지 약 10 μ L, 약 1 μ L 내지 약 8 μ L, 약 1 μ L 내지 약 6 μ L, 약 3 μ L 내지 약 10 μ L, 약 3 μ L 내지 약 8 μ L, 또는 약 3 μ L 내지 약 6 μ L의 양으로 떨어트리는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연기관은 폴리이미드(PI), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌나프타레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 및 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene-chloride; PVDC)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정 제조 방법은 상기 유연기관의 종류에 따라 상기 페로브스카이트 단결정의 크기 및 입자 모양이 달라질 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정은 상기 폴리이미드(PI) 유연기관 상에서 제작될 때, 상기 PI 유연기관과 상기 페로브스카이트 단결정의 결합 정도가 가장 좋고, 세척과 핸들링이 용이하며, 소자 응용도가 높을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연기관은 상기 유연기관 상에 형성되는 스페이서를 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 스페이서는 상기 페로브스카이트 단결정을 성장시키는 틀의 역할을 하는 것으로서, 상기 페로브스카이트 단결정의 두께 및/또는 면적을 결정할 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 스페이서는 소수성을 가지는 재료이면 제한없이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 스페이서는 폴리이미드(PI), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌나프타레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 및 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene-chloride; PVDC)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리머 커버는 폴리이미드(PI), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌나프타레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 및 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene-chloride; PVDC)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 전, 상기 폴리머 커버에 압력을 가하는 것을 추가 포함할 수 있다. 예

를 들어, 상기 폴리머 커버 위에 유리 기판을 위치시킴으로써, 상기 폴리머 커버에 압력을 가할 수 있다.

- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 60℃ 내지 약 100℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 60℃ 내지 약 100℃, 약 70℃ 내지 약 100℃, 약 75℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 90℃, 약 70℃ 내지 약 90℃, 약 75℃ 내지 약 90℃, 약 60℃ 내지 약 85℃, 약 70℃ 내지 약 85℃, 또는 약 75℃ 내지 약 85℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 0.5 bar 내지 약 1 bar의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 0.5 bar 내지 약 1 bar, 약 0.6 bar 내지 약 1 bar, 약 0.7 bar 내지 약 1 bar, 약 0.8 bar 내지 약 1 bar, 또는 약 0.9 bar 내지 약 1 bar의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 상기 온도 범위 및 상기 압력 범위에서 수행됨으로써, 상기 열처리의 시간(즉, 상기 페로브스카이트 단결정의 성장 시간)이 단축될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 시간은 약 1 시간 내지 약 10 시간일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 시간은 약 1 시간 내지 약 10 시간, 약 2 시간 내지 약 10 시간, 약 3 시간 내지 약 10 시간, 약 1 시간 내지 약 8 시간, 약 2 시간 내지 약 8 시간, 약 3 시간 내지 약 8 시간, 약 1 시간 내지 약 6 시간, 약 2 시간 내지 약 6 시간, 약 3 시간 내지 약 6 시간, 약 1 시간 내지 약 5 시간, 약 2 시간 내지 약 5 시간, 또는 약 3 시간 내지 약 5 시간일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정 제조 방법은 할라이드 페로브스카이트 단결정의 제조에 응용될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정 제조 방법은 2차원 구조의 할라이드 페로브스카이트의 제조에도 응용될 수 있다.
- [0042] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 제조 방법을 통해 제조되는, 페로브스카이트 단결정을 제공한다.
- [0043] 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.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정은, 상기 유연기판 상에 형성됨으로써 구부러지거나 균열(crack)이 발생하더라도 높은 광반응성 및 소자 안정성이 유지될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정은, 상기 유연기판 상에 형성됨으로써 유연소자에 적용할 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbCl}_3$, CsPbI_3 , CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정은 할라이드 페로브스카이트 단결정일 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정의 결정 크기는 약 5 μm 내지 약 300 μm 인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정의 결정 크기는 약 5 μm 내지 약 300 μm , 약 5 μm 내지 약 250 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 200 μm 인 것일 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정의 두께는 약 0.5 μm 내지 약 20 μm 인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 단결정의 두께는 상기 스페이서의 두께에 의하여 결정되는 것일 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유연기판의 종류에 따라 성장된 상기 페로브스카이트 단결정의 모양, 크기 및 /또는 두께가 결정되는 것일 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법을 통해 제조되는 상기 페로브스카이트 단결정은 두께가 약 0.5 μm 내지 약 20 μm 이고, 및 약 5° 내지 약 60°로 휘어지는 것일 수 있다.
- [0051] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] [실시예]

[0054] <실시예 1: 유연기판 상의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정 제작>

[0055] 1) 유리 위에 유연기판으로서 PI, PEN, PTFE, 또는 PDMS의 폴리머 시트(polymer sheet)를 올리고, PTFE로 만든 스페이서(spacer)를 올려 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 틀을 형성하였다.

[0056] 2) 1)의 틀에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정 전구체 용액 $4\text{ }\mu\text{L}$ 를 떨어뜨리고, 폴리머커버(PDMS)를 덮은 뒤 유리를 덮어 눌러주었다. 이때, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정 전구체 용액은, 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 3 mL 에 브롬화 납[lead(II) bromide, PbBr_2](1 M) : 메틸암모늄 브로마이드[methylammonium bromide, MABr](1 M)을 1:1의 몰 비율로 녹여 제조하였다.

[0057] 3) 진공 상태, 80°C 의 진공 오븐에서 3 시간 동안 결정을 성장시키고, PDMS, 스페이서, 및 유리를 제거하여, 유연기판 상의 할라이드 페로브스카이트 단결정을 수득하였다 (도 1).

[0058] 도 2의 a 내지 d는, 각각, PI, PDMS, PTFE, 및 PEN 폴리머 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 사진으로서, 육안으로 주황색의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 단결정을 확인할 수 있었으며, 유연기판의 휘어짐에도 불구하고 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 단결정이 기판에서 탈락되지 않는 것을 확인하였다. 도 3의 a 내지 d는, 각각, PI, PDMS, PTFE, 및 PEN 폴리머 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 현미경 사진으로서 유연기판의 종류에 따라 성장된 결정의 모양 및 크기가 다른 것을 확인하였으며, PI, PDMS 및 PEN 유연기판 상에서는 약 $200\text{ }\mu\text{m}$ 이상 크기의 단결정이 성장되었고, PTFE 유연기판 상에서는 약 $5\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 입자 모양의 단결정이 성장되었음을 확인하였다. PTFE 유연기판 상에 성장된 입자형태의 단결정은 양자점 소자의 기반 구조로 응용될 수 있다. 도 4의 a 내지 c는, 각각, PI, PEN, 및 PDMS폴리머 유연기판 상에 성장된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 토포그래피(topography) 사진으로서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 단결정의 두께는 각각, 약 $1.5\text{ }\mu\text{m}$, 약 $0.8\text{ }\mu\text{m}$, 및 약 $2\text{ }\mu\text{m}$ 로 성장되었음을 확인하였다.

[0060] <실시예 2: PI(polyimide) 유연기판 상의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정 제작>

[0061] 실시예 1의 분석 결과를 바탕으로, 기판과 단결정의 결합 정도가 가장 좋고 세척과 핸들링이 용이하여 소자응용도가 높은, PI 유연기판을 선정하여 추가 분석을 수행하였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정을 제작하되, $5\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 스페이서를 사용함으로써 단결정의 두께가 $5\text{ }\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 제작 시 덮개 상단 부분에 압력을 주어 표면이 고르고 금이 가지 않은 단결정을 제작하였다. 더하여, 유연기판을 구부린 후 단결정에 균열(crack)이 발생한 것을 확인하였다 (도 5). 도 6의 a 및 b를 참조하여 설명하면, 기판을 구부린 후 (아래), 균열이 생긴 단결정의 모습을 확인할 수 있다.

[0062] 도 7 및 도 8은, 각각, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 및 광발광 분광학(photoluminescence spectroscopy; PL spectroscopy) 분석 결과로서, 단결정이 큐빅 구조를 가졌으며 결정성이 좋은 것을 확인하였고, 포톤 에너지(photon energy)는 2.3 eV 로서 벌크 결정과 비슷한 값을 나타내는 것을 확인하였다. 도 9의 c 내지 f는 단결정의 광전자 특성을 평가한 것이다. 도 9의 c는 조사되는 광의 세기(intensity)에 따른 광 온/오프(on/off) 그래프로서, 일정하게 2 V 전압을 인가하면서 광전류를 측정한 것이다. 도 9의 f는 광 세기가 $5\text{ }\mu\text{W}$ 일 때, 한 번의 on/off 그래프를 확대하여 나타낸 것이다. 도 9의 c 내지 f를 참조하여 설명하면, 405 nm 파장에 의해 야기된 광전류 및 광원 파워 의존성 확인을 확인하였고, 단결정 내에 균열이 있더라도 높은 광반응성 및 소자안정성을 갖는 것을 확인하였다. 이에, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 할라이드 페로브스카이트 단결정은 유연기판 상에 형성됨으로써 균열이 생기더라도 단결정이 완전히 깨지거나 끊어지지 않는 것을 확인하였다.

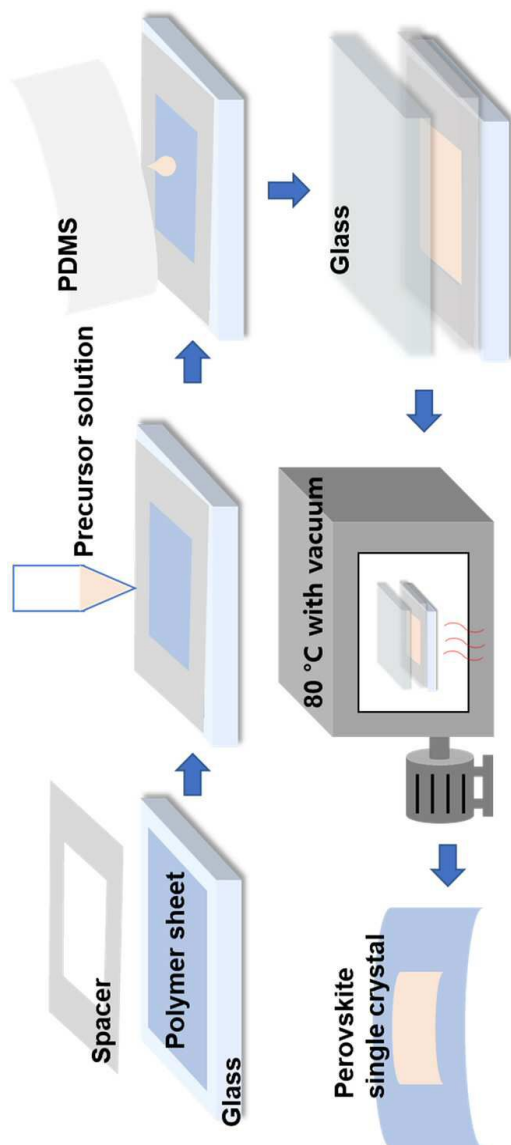
[0063] 도 10의 c는, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 단결정의 유연성에 따른 특성을 평가하기 위하여 PI 유연기판을 각각 5° , 10° , 30° , 및 60° 로 구부려 단결정의 PL spectroscopy를 분석한 것으로서, 구부러진 각도가 커질수록 PL 측정에서 얻은 포톤 에너지(photon energy) 값이 증가하는 것을 확인하였다.

[0065] 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.

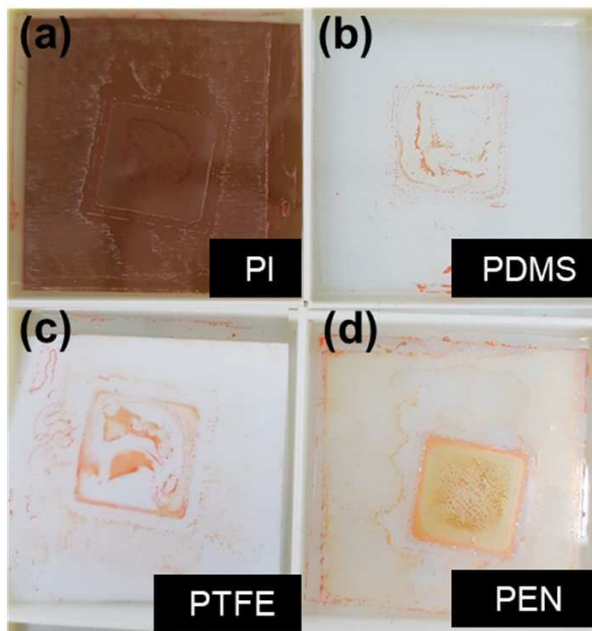
[0066] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

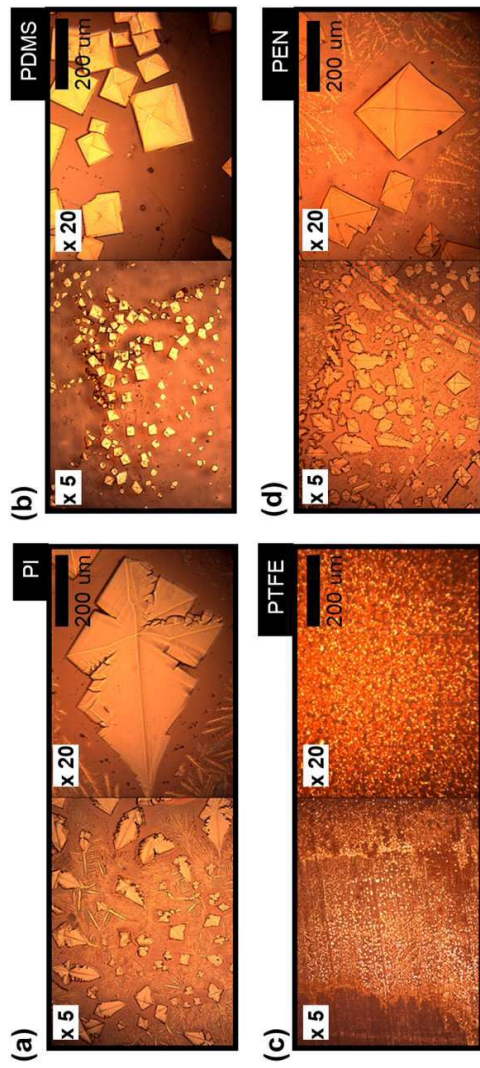
도면1



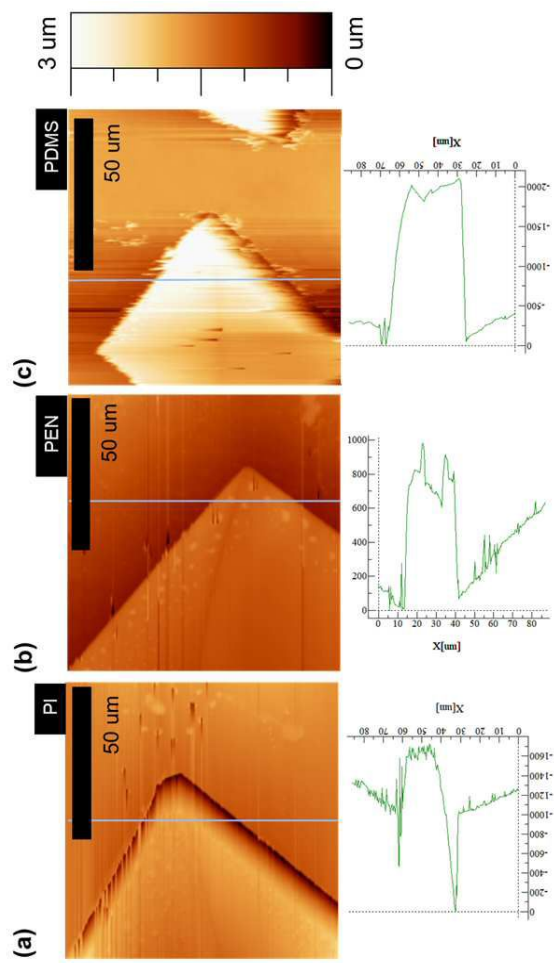
도면2



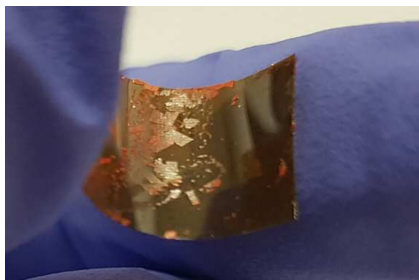
도면3



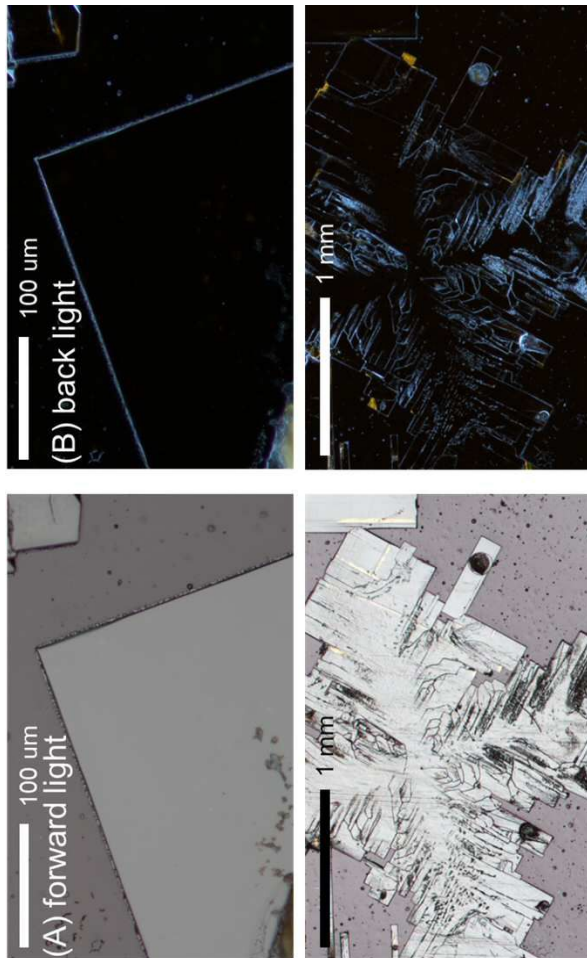
도면4



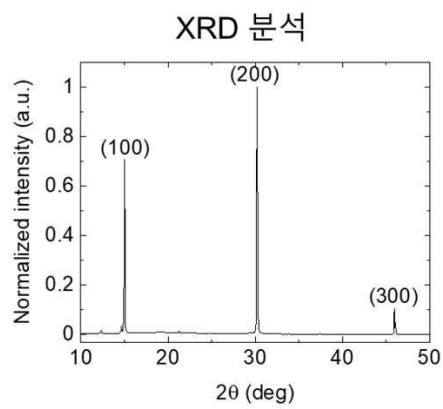
도면5



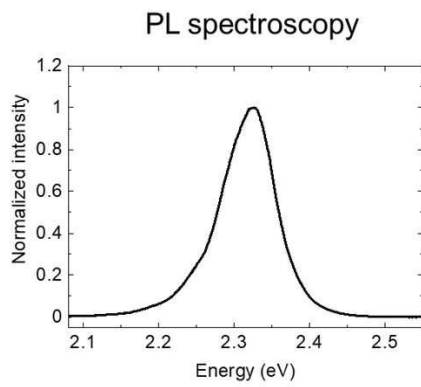
도면6



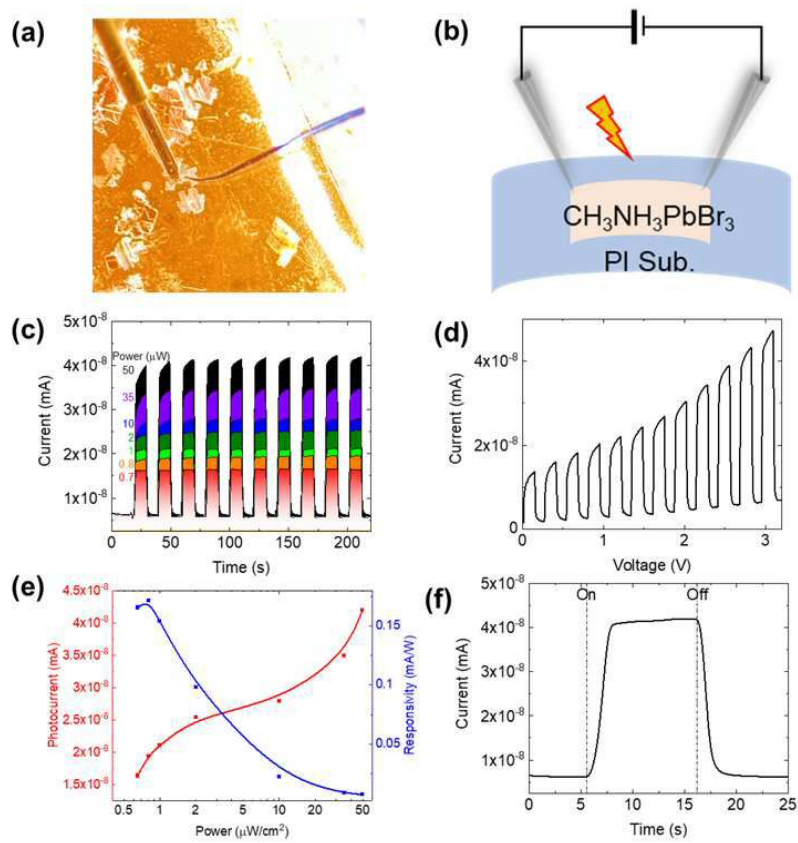
도면7



도면8



도면9



도면10

