



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0052257
(43) 공개일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 99/00 (2023.01) C01G 19/04 (2006.01)

H10K 30/00 (2023.01) H10K 30/80 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 71/15 (2023.02)

C01G 19/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0132054

(22) 출원일자 2022년10월14일

심사청구일자 2022년10월14일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

성태연

서울특별시 서초구 잠원로 60, 107동 801호

윤광로

서울특별시 성북구 안암로 35-5, 303호

(74) 대리인

특허법인시공

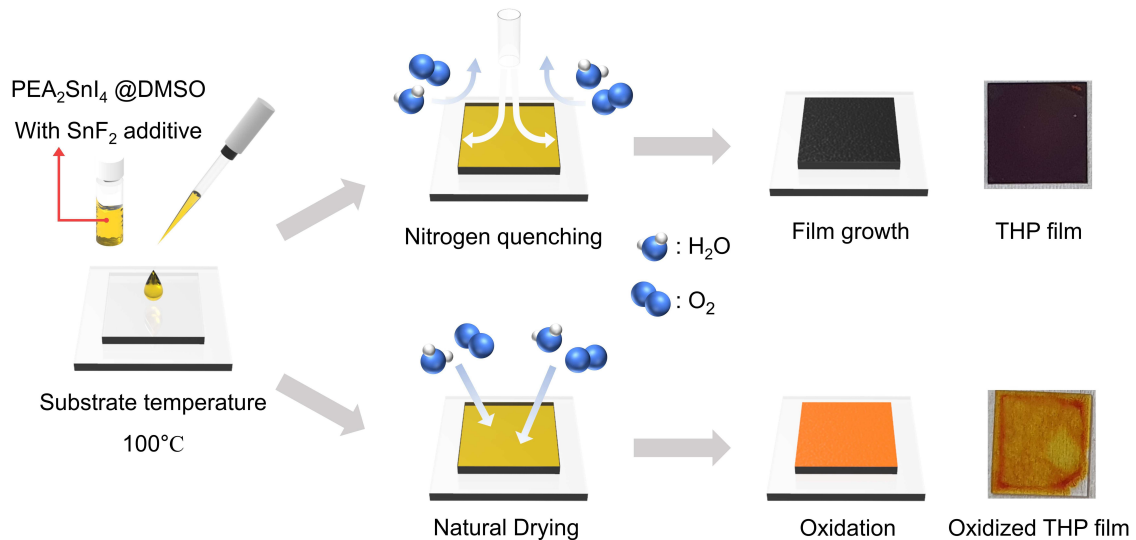
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법, 이에 의해 제조되는 광흡수층 및 이를 포함하는 포토디텍터

(57) 요약

본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법은 유기물 리간드, 루이스 베이스 기반 용매 및 첨가 화합물을 혼합하여 페로브스카이트 전구체 용액을 준비하는 준비단계 및 준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 기판 상에 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 코팅단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H10K 30/10 (2023.02)

H10K 30/81 (2023.02)

H10K 30/88 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161786
과제번호	2017K1A1A2013160
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	극대형화/고신뢰성의 신개념 마이크로/나노 픽셀 디스플레이 기술
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157365
과제번호	2022R1A2C2006887
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	지능형 뉴로모픽 소자를 위한 균일 배향 복합차원 페로브스카이트 기반의 생물학적
광수용체 모방 연구	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

유기물 리간드, 루이스 베이스 기반 용매 및 첨가 화합물을 혼합하여 페로브스카이트 전구체 용액을 준비하는 준비단계; 및

준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 핫 캐스팅 공정을 통해 기판 상에 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 코팅단계를 포함하는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 준비단계는,

상기 유기물 리간드를 상기 루이스 베이스 기반 용매에 녹여 제1 혼합물을 형성하는 혼합단계;

형성된 제1 혼합물에 상기 첨가 화합물을 첨가하여 제2 혼합물을 형성하는 첨가단계;

형성된 제2 혼합물을 50 내지 70℃의 온도에서 1 내지 3시간동안 교반하는 교반단계; 및

교반된 제2 혼합물을 실린지 필터를 이용하여 여과함에 따라 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 여과단계를 포함하는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 유기물 리간드는,

Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 포함하는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 루이스 베이스 기반 용매는,

Dimethyl sulfoxide(DMSO), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), γ -butyrolactone(GBL), pyridine(PY) 및 acetonitrile(ACN)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 첨가 화합물은,

하기 화학식 1을 만족하는 화합물, pseudohalogen ammonium thiocyanate (NH_4SCN),

polymethylmethacrylate(PMMA), poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), foramidine acetate(FAAc) 및 n-butylammonium acetate(BAAc)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

[화학식 1]

SnY_2

(상기 화학식 1에서, Y는 F, Cl, Br 또는 I이다.)

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 혼합단계는,

상기 루이스 베이스 기반 용매에 상기 유기물 리간드인 Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 2:1의 몰비율로 용해하는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 첨가단계에서,

상기 첨가 화합물은 상기 제1 혼합물에 상기 SnI_2 와 상기 첨가 화합물의 몰비율이 1:0.05 내지 0.2를 만족하도록 첨가되는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 전구체 용액의 물농도는 0.1 내지 1M인 대기 중에 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 코팅단계는,

준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 미리 가열된 기판 상에 도포하는 드랍단계; 및

도포된 페로브스카이트 전구체 용액에 비활성 가스를 분사하여 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 분사단계를 포함하는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 드랍단계에서,

상기 기판은 90 내지 110℃의 온도범위를 만족하도록 가열되고,

상기 분사단계에서,

상기 비활성 가스는 상기 기관으로부터 1 내지 3cm의 이격된 위치에서 30 내지 50L/min의 유량으로 분사되는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법.

청구항 11

기관; 및

유기물 리간드, 루이스 베이스 기반 용매 및 첨가 화합물이 혼합된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 상기 기관 상에 형성된 비납계 페로브스카이트 박막을 포함하는 비납계 페로브스카이트 광흡수층.

청구항 12

기관;

상기 기관 상에 배치되는 한쌍의 전극;

상기 한쌍의 전극 사이에 배치되되, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층; 및

상기 비납계 페로브스카이트 광흡수층 상에 배치되는 페시베이션층을 포함하는 포토디텍터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법, 이에 의해 제조되는 광흡수층 및 이를 포함하는 포토디텍터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트 물질은 높은 광전기적 특성을 지니고 있어 태양전지, 발광 다이오드, 박막 트랜지스터, 포토디텍터 등 다양한 광전자 소자에 적용되기 매우 적합한 소재이다. 더불어, 유무기 페로브스카이트 소재는 값싼 원재료와 용액공정에 용이하다는 장점이 있어 상업화에 있어서 뛰어난 가능성을 보인다.

[0003] 현재까지 보고된 페로브스카이트 소재 중에서도 납(Pb)기반의 페로브스카이트가 광전자 소자의 적용에 있어서 높은 성능을 보인다. 하지만 소량의 납이라도 인체에 노출되면 내부 장기들에 치명적으로 작용할 수 있기 때문에, 납 기반의 페로브스카이트 소재는 페로브스카이트 기반 광전소자의 상업화를 제한하는 요소이다. 그러므로 친환경적이고 인체에 무해한 비납계 페로브스카이트 소재의 개발이 필요하다.

[0004] 통상적인 페로브스카이트 기반 광전소자는 대기 중 산소와 수분에 취약하기 때문에 질소 또는 아르곤과 같은 비반응성 기체로 이루어진 글러브 박스 내부에서 스핀코팅 공정을 통해 제작된다. 스핀코팅 공정은 작은 면적의 박막을 제작하기는 용이한 공정방법이나, 수율이 낮고 물질 소비가 크기 때문에 상업화에 필수적으로 요구되는 대면적 공정에 적합하지 않다. 더불어 글러브박스 내부에서 소자를 제작하는 것은 많은 비용이 요구되어 상업화에 적합하지 않다. 따라서 페로브스카이트 기반 소자의 상업화를 위해서는 대면적 공정에 용이한 대기 공정 기술의 개발이 필요하다.

[0005] 즉, 페로브스카이트 기반 소자의 상업화를 위해서는 비납계 페로브스카이트 소재의 개발과, 대면적 공정에 용이한 페로브스카이트 대기 공정 기술의 개발이 필요하다.

[0006] 드랍 캐스팅(drop casting) 공정은 기관 위에 올려진 전구체 용액을 원심력을 이용하여 코팅하는 스핀 코팅(spin coating) 공정과는 달리 기관 위에 전구체 용액을 뿌린 뒤 열처리를 통해 액체를 증발시키면서 막을 형성시키는 공정이다. 드랍 캐스팅의 경우 스핀 코팅 공정과 비교하였을 때 물질 소비가 매우 적고 slot-die coating, blade coating, roll-to-roll 등 대면적 공정에 적용하기에 적합하다는 장점을 지니고 있다.

[0007] 본 발명에서는, 비납계 페로브스카이트의 대기 중 공정 기술의 개발을 위해 기존 드랍 캐스팅 공정을 발전시킨 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 제안하며, 이를 통해 별도의 복잡한 과정 없이 비납계 페로브스카이트 박막을 대기 중에서 형성하였다. 또한, 본 발명에서는, 비납계 페로브스카이트 중에서도 대기 환경에 매우 취약하다고 알려진 주석(Sn)계 페로브스카이트를 대기 중에서 제작함으로써, 본 발명에서 제안하는 가스 급랭 핫 캐스팅 공정이 주석계 페로브스카이트 뿐만 아니라 Bi, Cu, Sb, Yb 등 타 비납계 페로브스카이트 소재 및 소자의 대기 중 공정에 적용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 전구체 용액이 대기 중에서 쉽게 산화되는 것을 방지하고, 광전소자 제조공정 시 사용되는 전구체 용액의 양을 감소시킬 수 있어 페로브스카이트 기반 광전소자의 상업화를 가속화할 수 있는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조 방법, 이에 의해 제조되는 광흡수층 및 이를 포함하는 포토디텍터를 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 페로브스카이트의 결정화를 조절하여 결함을 줄여 박막의 질을 높일 수 있는 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법, 이에 의해 제조되는 광흡수층 및 이를 포함하는 포토디텍터를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법은 유기물 리간드, 루이스 베이스 기반 용매 및 첨가 화합물을 혼합하여 페로브스카이트 전구체 용액을 준비하는 준비단계; 및 준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 핫 캐스팅 공정을 통해 기판 상에 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 코팅단계를 포함한다.

[0011] 또한, 상기 준비단계는, 상기 유기물 리간드를 상기 루이스 베이스 기반 용매에 녹여 제1 혼합물을 형성하는 혼합단계; 형성된 제1 혼합물에 상기 첨가 화합물을 첨가하여 제2 혼합물을 형성하는 첨가단계; 형성된 제2 혼합물을 50 내지 70℃의 온도에서 1 내지 3시간동안 교반하는 교반단계; 및 교반된 제2 혼합물을 실린지 필터를 이용하여 여과함에 따라 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 여과단계를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 유기물 리간드는, Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 루이스 베이스 기반 용매는, Dimethyl sulfoxide(DMSO), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), γ -butyrolactone(GBL), pyridine(PY) 및 acetonitrile(ACN)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이다.

[0014] 또한, 상기 첨가 화합물은, 하기 화학식 1을 만족하는 화합물, pseudohalogen ammonium thiocyanate (NH_4SCN), polymethylmethacrylate(PMMA), poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), foramidine acetate(FAAc) 및 n-butylammonium acetate(BAAc)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질일 수 있다.

[0015] [화학식 1]

[0016] SnY_2

[0017] (상기 화학식 1에서, Y는 F, Cl, Br 또는 I이다.)

[0018] 또한, 상기 혼합단계에서 상기 루이스 베이스 기반 용매에 상기 유기물 리간드인 Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 2:1의 몰비율로 용해한다.

[0019] 또한, 상기 첨가단계에서 상기 첨가 화합물은 상기 제1 혼합물에 상기 SnI_2 와 상기 첨가 화합물의 몰비율이 1:0.05 내지 0.2를 만족하도록 첨가될 수 있다.

[0020] 또한, 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 몰농도는 0.1 내지 1M이다.

[0021] 또한, 상기 코팅단계는, 준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 미리 가열된 기판 상에 도포하는 드랍단계; 및 도포된 페로브스카이트 전구체 용액에 비활성 가스를 분사하여 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 분사단계를 포함한다.

[0022] 또한, 상기 드랍단계에서, 상기 기판은 90 내지 110℃의 온도범위를 만족하도록 가열되고, 상기 분사단계에서, 상기 비활성 가스는 상기 기판으로부터 1 내지 3cm의 이격된 위치에서 30 내지 50L/min의 유량으로 분사될 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층은 기판 및 유기물 리간드, 루이스 베이스 기반 용매 및 첨가 화합물이 혼합된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 기판 상에 형성된 비납계 페로브스카이트 박막을 포함한다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 포토디텍터는 기판; 기판 상에 배치되는 한쌍의 전극; 상기 한쌍의 전극 사이에 배치되되, 제1항의 제조방법으로 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층; 및 상기 비납계 페로브스카이트 광흡수층 상에 배치되는 페시베이션층을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 실시예들에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법, 이에 의해 제조되는 광흡수층 및 이를 포함하는 포토디텍터는 전구체 용액이 대기 중에서 쉽게 산화되는 것을 방지하고, 광전소자 제조공정 시 사용되는 전구체 용액의 양을 감소시킬 수 있어 페로브스카이트 기반 광전소자의 상업화를 가속화할 수 있는 효과가 있다.

[0026] 또한, 페로브스카이트의 결정화를 조절하여 결함을 줄여 박막의 질을 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법을 간략하게 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전구체 용액의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통한 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정의 모식도이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막을 포함하는 포토디텍터의 모식도를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전구체 용액이 대기 환경에 노출되었을 때의 색 변화를 나타낸 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막의 결정성과 광흡수 특성을 분석한 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막의 미세조직 특성을 분석한 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막의 광 발광 특성을 분석한 결과이다.

도 10은 포토디텍터를 이미지 센서에 적용하였을 때 각 픽셀의 광전기적 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0029] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0030] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0032] 또한, 이하의 도면에서 각 구성은 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면 상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는" 는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및

하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

- [0033] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0034] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법을 간략하게 설명하기 위한 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전구체 용액의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통한 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정의 모식도이다.
- [0036] 먼저, 도 1 내지 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법은 비활성 가스의 취입을 수반한 드롭 캐스팅(drop casting)을 기반으로 진행되며, 구체적으로 첨가 화합물이 첨가된 페로브스카이트 전구체 용액을 이용하여 비납계 페로브스카이트 박막을 수득하되, 더 구체적으로, 주석계 페로브스카이트 박막을 수득할 수 있다.
- [0037] 이 때, 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서 상기 주석계 페로브스카이트 박막은 2차원 Ruddlesden-Popper 페로브스카이트인 phenethylammonium tin iodide(PEA_2SnI_4)를 포함할 수 있다.
- [0038] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법(S10)은 유기물 리간드, 루이스 베이스(Lewis base) 기반 용매 및 첨가 화합물을 혼합하여 페로브스카이트 전구체 용액을 준비하는 준비단계(S100) 및 준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 기판 상에 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 코팅단계(S200)를 포함할 수 있다.
- [0039] 먼저, 준비단계(S100)는 페로브스카이트 전구체 용액이 대기 중에 노출되었을 때 빠르게 산화가 진행되어 박막의 도포, 결정화에 부정적인 영향을 미치는 것을 방지하기 위한 단계로, 유기물 리간드를 루이스 베이스 기반 용매에 녹인 후 첨가 화합물을 첨가하여 대기 중에서도 산화가 효과적으로 억제된 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0040] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 3D ABX_3 (A: Methyl ammonium, Formamidinium, Cs; B: Sn; X: I, Br, Cl, thiocyanate, cyanate) 구조와 다른 $2\text{D Ruddlesden-Popper (RNH)}_2\text{A}_n\text{B}_{n+1}\text{X}_{3n+1}$ (RNH: phenethylammonium, n-butylammonium, guanidinium, ethylammonium, dimethylammonium, benzyammonium, pyridinium)인 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물이나 2D 구조에만 국한되지 않고 3D 구조 및 2D/3D 복합차원 구조를 가지는 화합물도 포함할 수 있다.
- [0041] 여기서, 3D 구조는 ABX_3 , 2D 구조는 $(\text{RNH})_2\text{A}_n\text{B}_{n+1}\text{X}_{3n+1}$ 에서 $n=1$ 일 때, 2D/3D 복합차원 구조는 $(\text{RNH})_2\text{A}_n\text{B}_{n+1}\text{X}_{3n+1}$ 에서 $n>1$ 일 때를 의미한다. 즉, 본 발명의 실시예에서 대기 중에서 안정한 페로브스카이트 전구체 용액의 제조를 위해 A 자리에 다른 양이온을 사용하거나, X 자리에 다른 음이온을 사용하거나, RNH 자리에 다른 유기 스페이서를 사용하여 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는데 적용될 수 있다.
- [0042] 즉, 본 발명의 실시예에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 2D 구조인 $(\text{RNH})_2\text{A}_n\text{B}_{n+1}\text{X}_{3n+1}$ 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0043] (상기 RNH는 phenethylammonium, n-butylammonium, guanidinium, ethylammonium, dimethylammonium, benzyammonium 또는 pyridinium이고, 상기 A는 Methyl ammonium, Formamidinium, 또는 Cs이고, 상기 B는 Sn이며, 상기 X는 I, Br, Cl, thiocyanate 또는 cyanate이다.)
- [0044] 구체적으로, 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액은 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 전구체 용액이며, 더 구체적으로, PEA_2SnI_4 인 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물을 포함한다.
- [0045] 상기 유기물 리간드는 phenethylammonium(PEAI), n-butylammonium, guanidinium, ethylammonium,

dimethyammonium, benzyammonium, pyridinium, Methyl ammonium, Formamidinium, Cs, Sn, I, Br, Cl, thiocyanate 및 cyanate으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이다.

[0046] 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 유기물 리간드는 Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 루이스 베이스 기반 용매는 Dimethyl sulfoxide(DMSO), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), γ -butyrolactone(GBL), pyridine(PY) 및 acetonitrile(ACN)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이다.

[0048] 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 루이스 베이스 기반 용매는 Dimethyl sulfoxide(DMSO)이며, 상기 DMSO는 페로브스카이트 박막의 결정화에 있어서 결함(defect)을 감소시켜 페로브스카이트 구조의 안정성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 DMSO는 Sn의 빈 격자점(vacancy)을 효과적으로 감소시켜, 페로브스카이트 박막의 질을 높이는 역할을 한다.

[0049] 상기 첨가 화합물은 하기 화학식 1을 만족하는 화합물, pseudohalogen ammonium thiocyanate (NH_4SCN), polymethylmethacrylate(PMMA), poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), foramidine acetate(FAAc) 및 n-butylammonium acetate(BAAc)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이다.

[0050] [화학식 1]

[0051] SnY_2

[0052] (상기 화학식 1에서, Y는 F, Cl, Br 또는 I이다.)

[0053] 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 첨가 화합물은 SnY_2 (Y=F, Cl, Br, I)이며, 상기 SnY_2 는 산화를 방지하는 역할을 한다. 즉, 본 발명의 페로브스카이트 전구체 용액은 느리게 산화가 진행되어 대기 중에서도 안정한 상태를 유지할 수 있게 된다.

[0054] 더하여, 상기 첨가 화합물은 페로브스카이트 박막 내부에 존재하는 결함과 트랩 위치를 감소시켜 페로브스카이트 박막의 결정성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[0055] 한편, 상기 준비단계(S100)는 상기 유기물 리간드를 상기 루이스 베이스 기반 용매에 녹여 제1 혼합물을 형성하는 혼합단계(S110), 형성된 제1 혼합물에 상기 첨가 화합물을 첨가하여 제2 혼합물을 형성하는 첨가단계(S120), 형성된 제2 혼합물을 50 내지 70°C의 온도에서 1 내지 3시간동안 교반하는 교반단계(S130) 및 교반된 제2 혼합물을 실린지 필터를 이용하여 여과함에 따라 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하는 여과단계(S140)를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 혼합단계(S110)에서는 상기 루이스 베이스 기반 용매에 상기 유기물 리간드인 Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 1.5 내지 2.5:1의 몰비율로 용해하여 제1 혼합물을 형성하며, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 루이스 베이스 기반 용매에 상기 유기물 리간드인 Phenethylammonium(PEAI) 및 SnI_2 를 2:1의 몰비율로 용해하는 것이 바람직하다.

[0057] 또한, 상기 혼합단계(S110)에서 상기 루이스 베이스 기반 용매의 양은 최종적으로 제조되는 페로브스카이트 전구체 용액의 몰농도와 전구체들의 질량에 따라 상이할 수 있으며, 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 루이스 베이스 기반 용매는 2 내지 20mL를 만족하는 범위에서 사용될 수 있다.

[0058] 상기 첨가단계(S120)에서 상기 첨가 화합물은 상기 제1 혼합물에 상기 SnI_2 와 상기 첨가 화합물의 몰비율이 1:0.05 내지 0.2를 만족하도록 첨가될 수 있다.

[0059] 상기 여과단계(S140)에서 상기 실린지 필터는 0.1 내지 0.3 μm 의 직경을 가지는 것이 바람직하다.

[0060] 이로써, 상기 준비단계(S100)를 통해 페로브스카이트 전구체 용액이 준비될 수 있고, 이 때, 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 몰농도는 0.1 내지 1M일 수 있으며, 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 몰농도는 0.4M인 것이 바람직하다.

[0061] 다음으로, 도 3에 도시된 바와 같이, 코팅단계(S200)는 상기 준비단계(S100)에서 제조된 페로브스카이트 전구체 용액을 가열된 기판 위에 도포하고, 도포된 페로브스카이트 전구체 용액이 높은 열에너지를 통해 빠르고 균일하게 상기 가열된 기판 상에 퍼진 직후 상기 가열된 기판 상부에서 비활성 가스를 뿌려 급랭시키는 공정이다.

[0062] 구체적으로, 상기 코팅단계(S200)는 준비된 페로브스카이트 전구체 용액을 미리 가열된 기판 상에 도포하는 드

랍단계(S210) 및 도포된 페로브스카이트 전구체 용액에 비활성 가스를 분사하여 비납계 페로브스카이트 박막을 형성하는 분사단계(S220)를 포함한다.

- [0063] 드랍단계(S210)에서 상기 기판은 실리콘 기판, 실리콘 산화물 기판 및 유리가판으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 기판일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 기판은 p++Si/SiO₂ 또는 유리 기판이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0065] 또한, 드랍단계(S210)에서 상기 기판은 90 내지 110℃의 온도 범위를 만족하도록 가열될 수 있으며, 이로써, 준비된 페로브스카이트 전구체 용액이 상기 가열된 기판 상에 도포되면 높은 열에너지에 의해 빠르고 균일하게 박막이 형성될 수 있다.
- [0066] 분사단계(S220)에서 상기 비활성 가스는 상기 기판으로부터 1 내지 3cm의 이격된 위치에서 30 내지 50L/min의 유량으로 분사된다.
- [0067] 또한, 분사단계(S200)에서 상기 비활성 가스는 일반적인 에어 등 기체 종류에 제한을 두지는 않으나 페로브스카이트 전구체 용액의 화학적 안정성을 위해 비활성 기체인 질소(N₂)를 분사하는 것이 바람직하며, 이외에도 비활성 기체인 헬륨, 네온 및 아르곤을 분사할 수 있다.
- [0068] 이로써, 본 발명의 실시예에서 상기 코팅단계(S200)는 드랍단계(S210) 및 분사단계(S220)를 포함하는 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 포함할 수 있으며, 상기 가스 급랭 핫 캐스팅 공정은 0.5 내지 5분동안 진행되며, 열처리 온도와 기판 크기에 따라 소요되는 시간이 상이할 수 있다.
- [0069] 도 3 및 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정의 특징을 확인할 수 있다.
- [0070] 구체적으로, 상기 드랍단계(S210)에서 도포된 페로브스카이트 전구체 용액으로부터 비납계 페로브스카이트가 결정화되어 박막을 형성하게 되는데, 상기 분사단계(S220)와 같이 비활성 가스를 취입하는 공정을 적용함에 따라 비납계 페로브스카이트 박막의 결정화 과정 중 대기 중의 수분과 산소로부터의 노출을 막을 수 있는 것이며, 이로써 결정화 도중 빠른 산화가 진행되는 것을 방지할 수 있다.
- [0071] 더하여, 상기 드랍단계(S210)에서 형성된 비납계 페로브스카이트 박막은 도포된 페로브스카이트 전구체 용액의 몰농도, 상기 기판의 가열온도에 따라 그 두께가 결정될 수 있으며, 이는 수백 nm에서 수 μ m까지 다양할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에서 상기 비납계 페로브스카이트 박막은 주석계 페로브스카이트 박막일 수 있으며, 0.5 내지 1.5 μ m의 범위를 만족하는 두께를 가진다.
- [0073] 더하여, 상기한 가스 급랭 핫 캐스팅 공정은 주석계 페로브스카이트 박막뿐만 아니라 비납계 페로브스카이트 박막 및 납 기반의 페로브스카이트 박막을 대기 중에서 제조하는 공정에도 적용가능하다.
- [0074] 더 구체적으로, 박막을 형성함에 있어 통상적으로 사용되는 스핀코팅 공정은 크기가 1.5x1.5 cm인 기판을 기준으로, 상기 기판의 전면을 덮어주기 위해 90~110 μ l의 페로브스카이트 전구체 용액을 뿌려주어야 하며, 1분가량 기판을 회전시킨 이후 페로브스카이트 박막의 결정화를 위해 5~15분동안 열처리를 진행한다.
- [0075] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정은 코팅단계(S200)에서 크기가 1.5x1.5 cm인 기판을 기준으로, 3 내지 9 μ l의 페로브스카이트 전구체 용액 뿌려도 기판 전면에 균일한 박막을 형성할 수 있으며, 길게는 5분, 짧게는 30초만에 페로브스카이트 박막의 결정화를 진행시킬 수 있다.
- [0076] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 가스 급랭 핫 캐스팅 공정은 기존의 스핀코팅 기술에 비해 물질 소비가 매우 적고, 공정시간이 매우 빠르기 때문에 페로브스카이트 기반의 광전소자의 상업화에 있어서 매우 유리한 이점을 가지고 있으며, 더하여, 기존의 드랍 캐스팅 기술에 비해 대기 노출로 인한 산화반응을 효과적으로 방지하여 높은 결정성을 가진 페로브스카이트 박막을 형성할 수 있는 이점을 가진다.
- [0077] 상기와 같이 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법에 따라 기판 및 유기물 리간드, 루이스 베이스 기반 용매 및 첨가 화합물이 혼합된 페로브스카이트 전구체 용액을 기반으로 비활성 가스의 취입을 수반한 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 기판 상에 형성된 비납계 페로브스카이트 박막을 포함하는 비납계 페로브스카이트 광흡수층을 제작할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 바람직한 실시예에서 비납계 페로브스카이트 광흡수층은 비납계 페로브스카이트 박막을 포함하되, 상

기 비납계 페로브스카이트 박막은 주석계 페로브스카이트 박막이고, 구체적으로 PEA_2SnI_4 일 수 있다.

[0079] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막을 포함하는 포토디텍터의 모식도를 나타낸 도면이다.

[0080] 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층은 포토디텍터에 적용될 수 있으며, 상기 포토디텍터는 기판, 상기 기판 상에 배치되는 한쌍의 전극, 상기 한쌍의 전극 사이에 배치되되, 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법에 따라 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층, 상기 비납계 페로브스카이트 광흡수층 상에 배치되는 페시베이션층을 포함하여 구성될 수 있다.

[0081] 구체적으로, 상기 포토디텍터는 PEA_2SnI_4 포토디텍터일 수 있으며, 실리콘 상부에 실리콘 옥사이드가 습식으로 증착된 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, 해당 기판 위에 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 주석계 페로브스카이트인 PEA_2SnI_4 를 증착한다. 이후, 웨도우 마스크를 사용하여 전자빔 증발기를 통해 타이타늄 골드 전극을 증착시키고, 페로브스카이트 박막의 산화를 방지하기 위해 전자빔 증발기를 통해 실리콘 옥사이드를 추가로 증착할 수 있다.

[0082] 상기 기판은 Si, SiO_2 , Glass, Quartz, Sapphire 중 선택되는 적어도 하나 이상의 물질을 포함할 수 있으며, SiO_2 의 경우 습식, 건식 방법으로 증착될 수 있으며 그 두께는 100 nm에서 300 nm 정도로 다양하다.

[0083] 상기 한쌍의 전극은 Ti, Au, Al, ITO, ZTO 중 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 물질과 산화물 물질이 사용될 수 있으며 다양한 증착 기법(E-beam evaporator, RF-sputter)으로 증착될 수 있다.

[0084] 상기 페시베이션층은 SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 을 포함하는 산화물이나 PMMA, PVP, CYTOP를 포함하는 고분자 물질이 사용될 수 있으며, 이들은 습식, 건식 증착법을 사용하여 증착될 수 있다.

[0086] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0088] <실시예 1> 페로브스카이트 전구체 용액의 준비

[0089] S100단계: 유기 리간드인 1.6 mmol PEAI(400mg)와 0.8 mmol SnI_2 (300mg)을 루이스 베이스 기반 용매인 DMSO 2mL에 녹인 후 첨가 화합물인 SnF_2 첨가제를 0.04mmol(6mg), 0.08mmol(12mg), 0.12mmol(18mg), 0.16mmol(24mg)씩 추가하여 총 4개의 혼합물을 제조하였다. 이후, 제조된 혼합물들을 60℃에서 2시간동안 교반시키고, 0.2 μm 실린지 필터를 사용하여 여과함으로써 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 전구체 용액인 샘플 A1 내지 A4를 준비하였다.

[0090] 또한, 샘플 각각에 대해 설명하자면, 샘플 A1은 SnF_2 를 상기 SnI_2 와 상기 SnF_2 의 몰비율이 1:0.05를 만족하도록 첨가한 페로브스카이트 전구체 용액이고, 샘플 A2은 SnF_2 를 상기 SnI_2 와 상기 SnF_2 의 몰비율이 1:0.1를 만족하도록 첨가한 페로브스카이트 전구체 용액이고, 샘플 A3은 SnF_2 를 상기 SnI_2 와 상기 SnF_2 의 몰비율이 1:0.15를 만족하도록 첨가한 페로브스카이트 전구체 용액이고, 샘플 A4은 SnF_2 를 상기 SnI_2 와 상기 SnF_2 의 몰비율이 1:0.2를 만족하도록 첨가한 페로브스카이트 전구체 용액이다.

[0091] <실시예 2> 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조

[0092] S100단계: 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 전구체 용액인 샘플 A1 내지 A4를 제조하였다.

[0093] S200단계: 제조된 샘플 A1을 100℃로 가열된 p++Si/ SiO_2 기판 위에 도포하였다. 이 때, 상기 p++Si/ SiO_2 기판은 1.5x1.5cm 크기를 가졌으며, 6 μL 의 샘플 A1가 사용되었다. 샘플 A1을 도포한 후, 비활성 가스인 질소가스를 상기 p++Si/ SiO_2 기판으로부터 2cm 이격된 위치에서 40L/min의 유량으로 분사함에 따라 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막을 포함하는 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 광흡수층인 샘플 B1을 제조하였다.

- [0094] 또한, 제조된 샘플 A2, A3, A4에 대하여, 상기 S200단계를 동일하게 실시하여 샘플 B2 내지 B4를 제조하였다.
- [0095] 여기서, 샘플 각각에 대해 설명하자면, 샘플 B1은 5% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층이고, 샘플 B2는 10% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층이고, 샘플 B3은 15% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층이고, 샘플 B4는 20% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층이다.
- [0096] **<실시예 3> 비납계 페로브스카이트 광흡수층을 포함하는 포토디텍터의 제조**
- [0097] p++Si/SiO₂ 기판 상에 한쌍의 Ti/Au(3/40nm) 전극을 전자빔 증발기를 통해 증착시킨 후 실시예 2와 동일하게 수행하여 상기 한쌍의 Ti/Au 전극 사이에 20% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층을 증착시켰다. 이 후, 증착된 20% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층의 노출면에 100nm 두께의 SiO₂를 전자빔 증발기 장비를 통해 증착시켜 비납계 페로브스카이트 광흡수층을 포함하는 포토디텍터를 제조하였다.
- [0099] **<비교예 1> 페로브스카이트 전구체 용액의 준비**
- [0100] 상기 실시예 1의 S100단계에서 DMSO를 DMF로 대체하고, 첨가 화합물을 첨가하지 않는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 전구체 용액을 준비하였다(비교예 1의 샘플 C1).
- [0101] 상기 실시예 1의 S100단계에서 첨가 화합물을 첨가하지 않는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 페로브스카이트 전구체 용액을 준비하였다(비교예 1의 샘플 C2).
- [0103] **<비교예 2> 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조**
- [0104] 상기 실시예 2의 S200단계에서 도포되는 페로브스카이트 전구체 용액을 비교예 1의 샘플 C2로 대체하는 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 0% SnF₂의 페로브스카이트 광흡수층을 제조하였다(비교예 2).
- [0106] **<실험예 1> 대기 환경에 노출되었을 때의 색 변화 특성**
- [0107] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층 제조방법에 따라 준비된 페로브스카이트 전구체 용액의 색 변화 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1을 통해 제조된 샘플 A1과 상기 비교예 1을 통해 제조된 샘플 C1, 샘플 C2를 바이얼 병에 담아 대기 중에 노출시켰으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0108] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전구체 용액이 대기 환경에 노출되었을 때의 색 변화를 나타낸 사진이다.
- [0109] 도 6에 도시된 바와 같이, 샘플 C1과 같이 DMF를 용매로 사용하였을 경우, 페로브스카이트 전구체 용액이 대기 중에 노출된 후 빠르게 산화가 진행되어 5분의 시간이 경과한 뒤에는 노란색이었던 색감이 어두운 갈색으로 변한 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 반면, 샘플 C2와 같이 DMSO를 용매로 사용하였을 경우, 페로브스카이트 전구체 용액이 대기 중에 노출된 후 30분동안 색의 변화가 없었다. 그러나, 대기 중에 노출된 후 2시간 뒤에는 산화가 진행되어 붉은 주황색으로 변한 것을 확인할 수 있다.
- [0111] 샘플 A1과 같이 DMSO를 용매로 사용하여, SnF₂ 첨가제를 사용한 경우, 페로브스카이트 전구체 용액이 대기 중에 노출된 후 24시간이 경과한 뒤에도 색이 변하지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0113] **<실험예 2> 비납계 페로브스카이트 박막의 결정화 특성 및 광흡수 특성**
- [0114] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층 제조방법에 따라 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 결정화 특성 및 광흡수 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 2를 통해 제조된 샘플 B1 내지 B4와 비교예 2를 통해 제조된 페로브스카이트 광흡수층을 엑스선 회절법 및 자외선-가시광선 분광법을 통해 분석하여, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0115] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막의 결정성과 광흡수 특성을 분석한 결과이다.

[0116] 도 7a)는 박막의 결정성을 엑스선 회절법을 통해 분석한 결과이고, 도 7b)는 박막의 광흡수 특성을 자외선-가시광선 분광선을 통해 분석한 결과이다.

[0117] 도 7a)을 참조하면, 샘플 B1 내지 B4는 높은 결정성을 보였으며 이는 가스 급랭 핫 캐스팅 공정이 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막 형성에 중요한 역할을 했음을 의미하며, 더하여, SnF_2 의 첨가비율이 증가함에 따라 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막의 결정성이 증가함을 확인하였다.

[0118] 또한, 도 7b)에 도시된 바와 같이, 샘플 B1 내지 B4는 가시광선 영역대에서 높은 흡수도를 가짐을 확인하였으며 SnF_2 의 첨가비율이 증가함에 따라 박막의 흡수도는 변하지 않았다.

[0120] <실험예 3> 비납계 페로브스카이트 박막의 미세조직 특성

[0121] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층 제조방법에 따라 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 미세조직 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 2를 통해 제조된 샘플 B4와 비교예 2를 통해 제조된 페로브스카이트 광흡수층의 표면 형상을 주사전자현미경을 통해 분석하여, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0122] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막의 미세조직 특성을 분석한 결과이다.

[0123] 도 8a)는 비교예 2를 통해 제조된 페로브스카이트 광흡수층의 표면 형상이고, 도 8b)는 실시예 2를 통해 제조된 샘플 B4의 표면 형상이다.

[0124] 도 8b)를 참조하면, 샘플 B4의 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막은 핀홀이 없고 균일한 표면 형상을 가짐을 확인하였으며, 박막의 두께는 $1.17\mu\text{m}$ 로 확인되었다.

[0126] <실험예 4> 비납계 페로브스카이트 박막의 광 발광 특성

[0127] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층 제조방법에 따라 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 광 발광 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 2를 통해 제조된 샘플 B1 내지 B4와 비교예 2를 통해 제조된 페로브스카이트 광흡수층의 광 발광 특성을 광 발광 분광법을 통해 분석하여, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0128] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 비납계 페로브스카이트 박막의 광 발광 특성을 분석한 결과이다.

[0129] 도 9a)는 박막의 광 발광 세기를 분석한 결과이고, 도 9b)는 박막의 전하 수명을 분석한 결과이다.

[0130] 도 9a)는 참조하면, SnF_2 의 첨가비율이 증가함에 따라 광 발광 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이와 같이, SnF_2 의 첨가비율의 증가는 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막 내부에 존재하는 비 발광 결합 중심(non-radiative recombination center)를 감소시킨 것으로 판단된다.

[0131] 도 9b)를 참조하면, SnF_2 의 첨가비율이 증가함에 따라 전하 수명이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이와 같이, SnF_2 의 첨가비율의 증가는 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막 내부에 존재하는 결합과 트랩 사이트를 감소시킨 것으로 판단된다.

[0133] <실험예 5> 비납계 페로브스카이트 광흡수층을 포함하는 포토디텍터의 광전기적 특성

[0134] 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층 제조방법에 따라 제조된 비납계 페로브스카이트 광흡수층을 포함하는 포토디텍터의 광전기적 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 3을 통해 제조된 포토디텍터를 16개의 픽셀로 제작하여 이미지 센서에 적용하였을 때 각 픽셀의 광전기적 특성을 분석하여, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

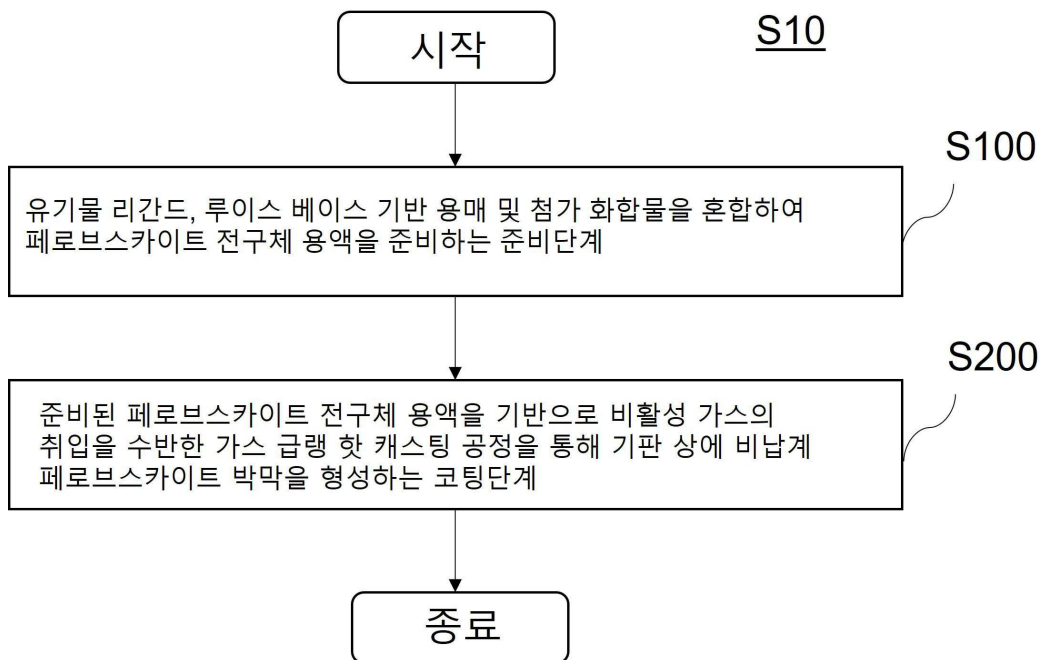
[0135] 도 10은 포토디텍터를 이미지 센서에 적용하였을 때 각 픽셀의 광전기적 특성을 나타낸 도면이다.

[0136] 도 10에 도시된 바와 같이, 각 픽셀별로 특성이 균일한 것을 확인하였으며, 이는 가스 급랭 핫 캐스팅 공정을 통해 균일한 PEA_2SnI_4 페로브스카이트 박막이 형성이 가능하고, 이를 포함하는 포토디텍터를 이미지 센서에 적용하는 데에 적합하다는 것을 의미한다.

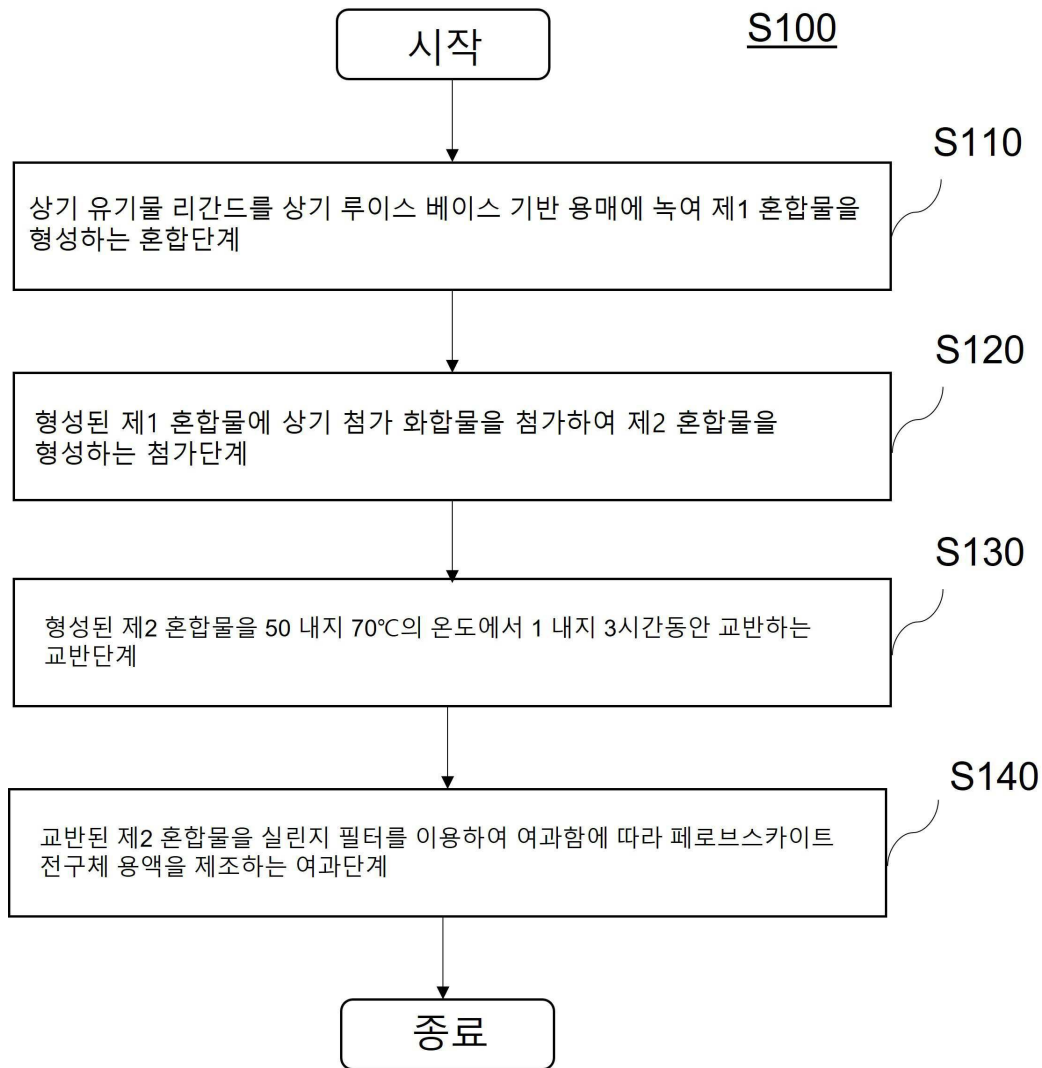
[0138] 이상 본 발명의 실시예에 따른 대기 중에서 제작 가능한 비납계 페로브스카이트 광흡수층의 제조방법, 이에 의해 제조되는 광흡수층 및 이를 포함하는 포토디텍터를 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서, 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 형상의 패턴을 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

도면

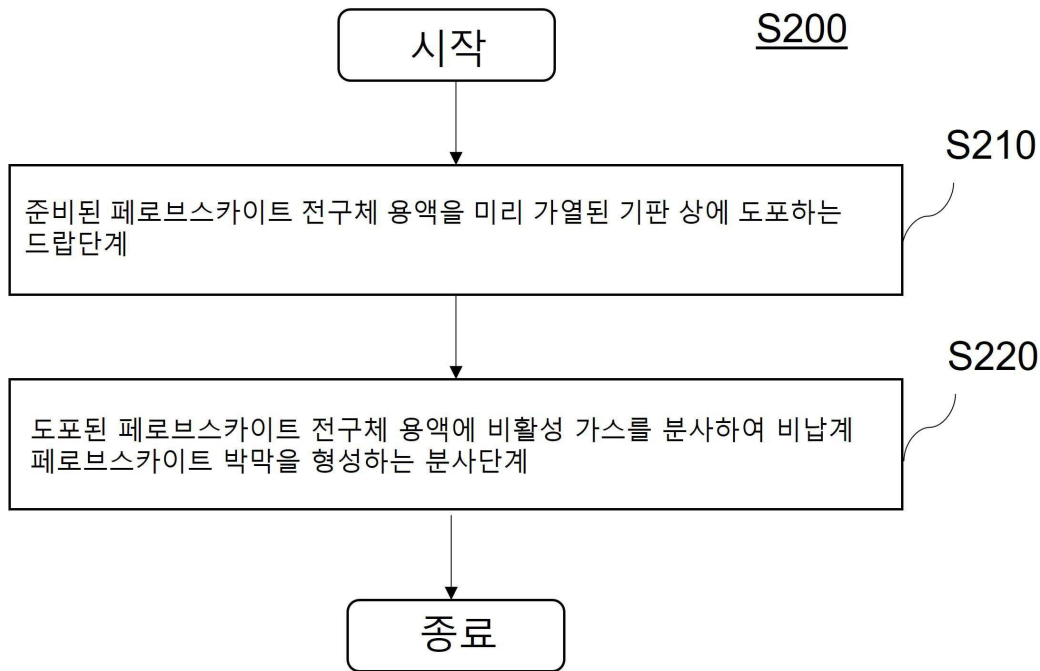
도면1



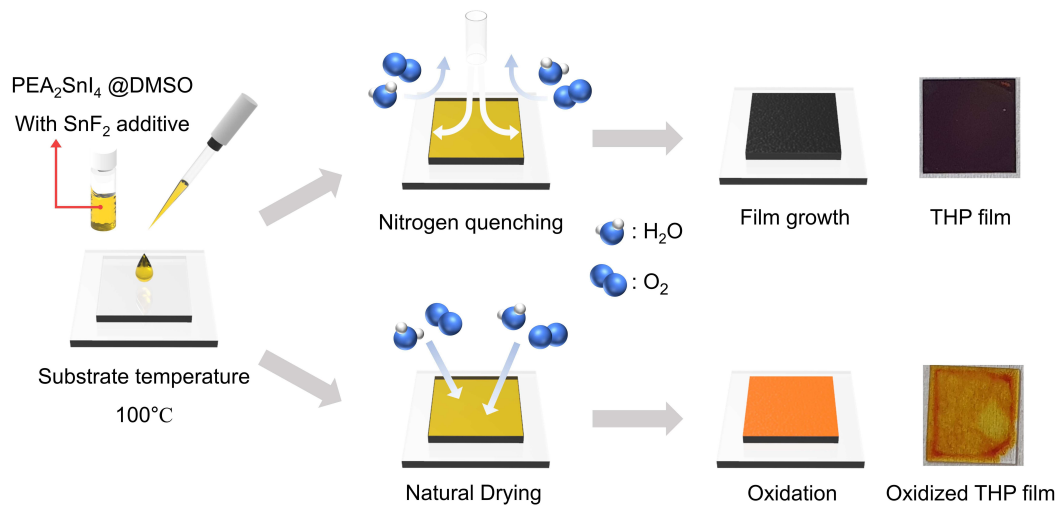
도면2



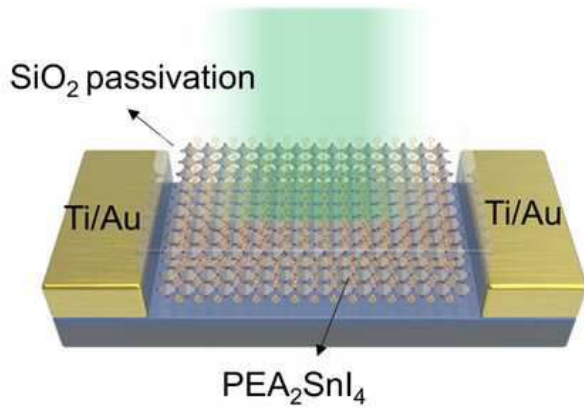
도면3



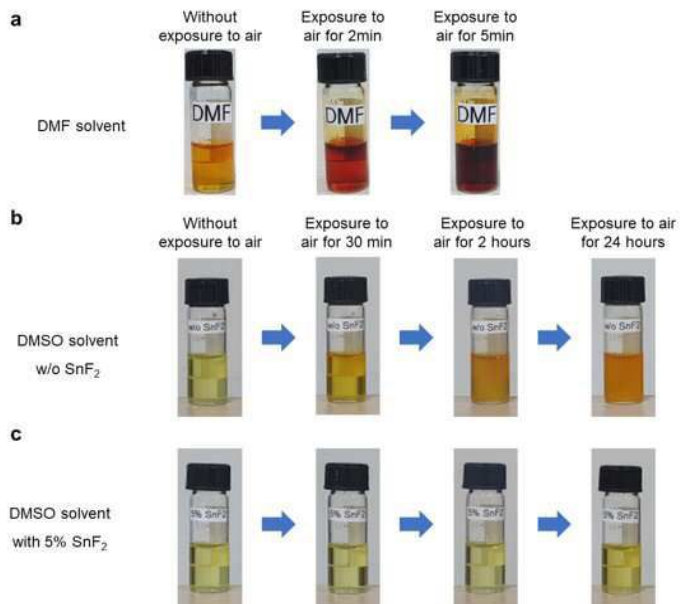
도면4



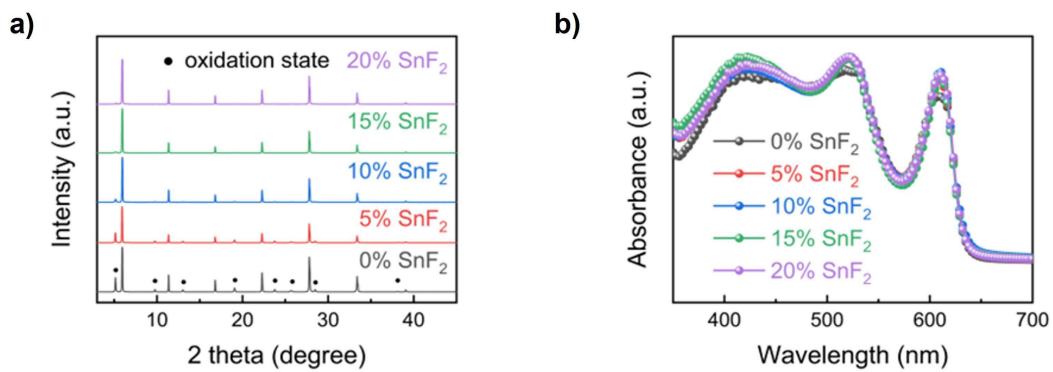
도면5



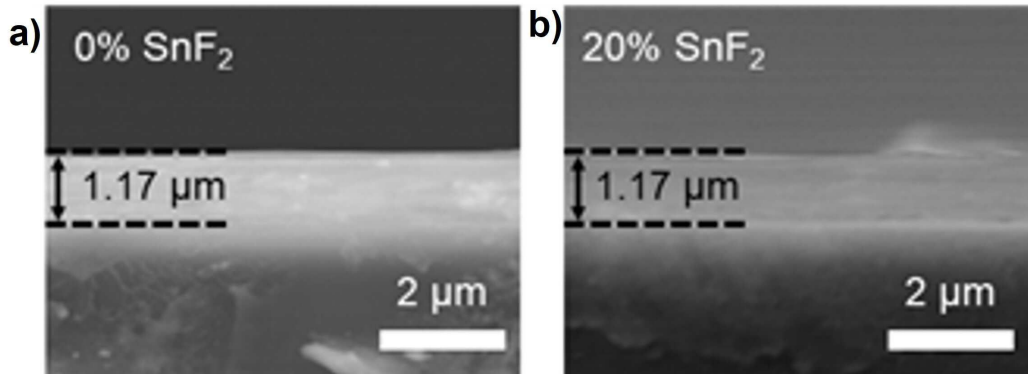
도면6



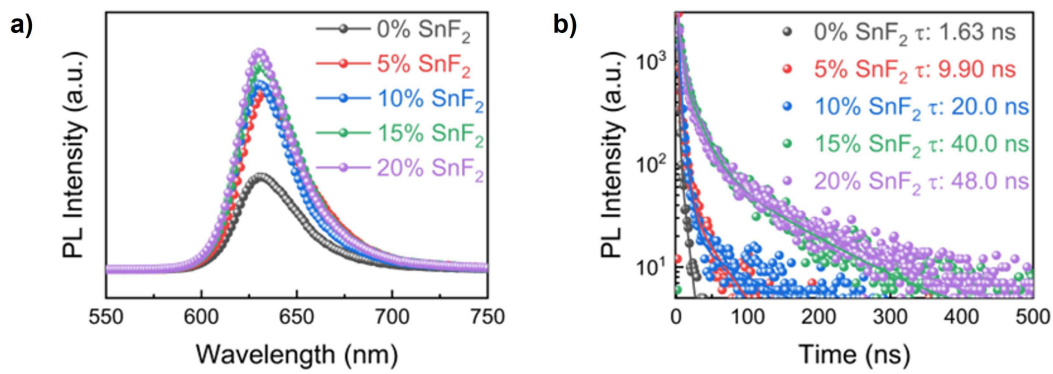
도면7



도면8



도면9



도면10

