(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0081632
(43) 공개일자 2025년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 71/10 (2023.01) *C23C 16/30* (2006.01)
H10F 10/17 (2025.01) *H10F 77/12* (2025.01)
H10K 30/15 (2023.01) *H10K 77/10* (2023.01)
H10K 85/50 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 71/191 (2023.02)
C23C 16/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0170173
(22) 출원일자 2023년11월29일
심사청구일자 2023년11월29일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
신내철
서울특별시 동작구 서달로 91 (흑석동, 흑석한강센트레빌2차)
황성원
인천광역시 연수구 아카데미로312번길 177 (송도동, 힐스테이트 레이크 송도)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **증착 시의 기판 방향 최적화를 통한 페로브스카이트 화합물의 균일한 필름 제조방법**

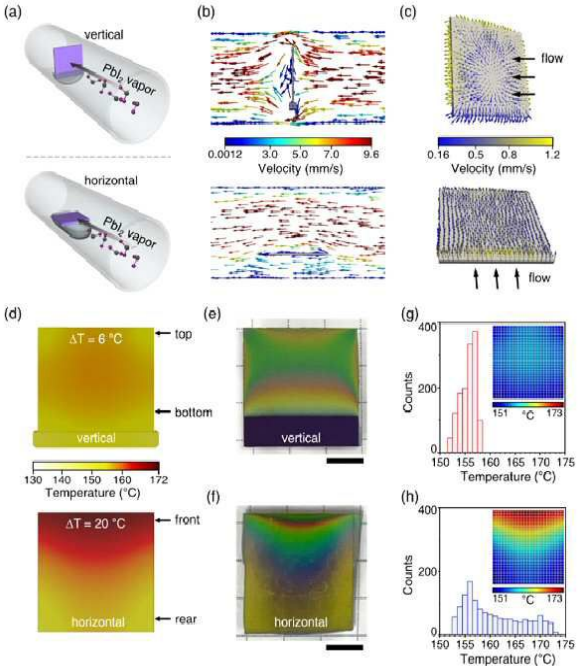
(57) 요 약

본 발명은 ABX_3 의 페로브스카이트 필름의 제조방법으로서,

BX_2 의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수직 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 BX_2 를 기판에 증착시키는 단계; 및

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



AX의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수평 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 AX를 증착하여 ABX_3의 페로브스카이트 구조로 전환하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조방법에 관한 것이다.

상기 B는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 X는 각각 독립적으로 할로겐 음이온으로부터 선택되고,

상기 A는 아민계열 화합물 또는 아미딘계열 화합물의 1가 유기 양이온 또는 알칼리 금속 1가 양이온로 이루어진 군으로부터 선택된다.

(52) CPC특허분류
H10F 10/17 (2025.01)
H10F 77/12 (2025.01)
H10K 30/15 (2023.02)
H10K 77/10 (2023.02)
H10K 85/50 (2023.02)

(72) 발명자
유채은
인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49 (용현동)

델라퀼메
인천광역시 미추홀구 재넘이길123번길 31-15 (학익동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711192704
과제번호 2022R1A2C4002129
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 2차원 반도체 반데르발스 소재의 3차원적 적층 엔지니어링 기술 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415183105
과제번호 P0008475
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원
연구과제명 스마트디지털엔지니어링전문인력양성
기 여 율 40/100
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345374179
과제번호 2021R1A6C101A404
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율 10/100
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

ABX_3 의 페로브스카이트 필름의 제조방법으로서,

BX_2 의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수직 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 BX_2 를 기판에 증착시키는 단계; 및

AX의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수평 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 AX를 증착하여 ABX_3의 페로브스카이트 구조로 전환하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조방법:

여기서 상기 B는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 X는 각각 독립적으로 할로겐 음이온으로부터 선택되고,

상기 A는 아민계열 화합물 또는 아미딘계열 화합물의 1가 유기 양이온 또는 알칼리 금속 1가 양이온로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제조방법은 화학기상증착(CVD) 방법으로 수행되는, 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 B는 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 및 Fe^{2+} 중에서 선택되는, 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 X는 각각 독립적으로 I^-, Br^-, Cl^- 및 F^-로부터 선택되는, 제조방법

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 아민계열 화합물은 비치환 또는 페닐로 치환된 C1-10알킬아민 및 상기 아미딘계열 화합물은 포름아미딘인, 제조방법

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs 으로부터 선택되는, 제조방법

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 Si/SiO_2 웨이퍼를 포함하는, 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 BX_2 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향 및 상기 AX 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향은 기판 면에 대한 수직 방향을 기준으로 10도 범위내가 되도록 하는, 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 BX_2 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향 및 상기 AX 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향은 기판 면에 대한 수직 방향을 기준으로 5도 범위내가 되도록 하는, 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 화합물의 필름 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 태양광 에너지를 전기에너지로 변환해주는 소자이다. 새로운 태양전지에 대한 연구가 활발하게 이뤄지고 있는 가운데, 페로브스카이트(perovskite) 태양전지가 떠오르고 있다.

[0003] 페로브스카이트는 두개의 양이온과 하나의 음이온으로 구성된 독특한 결정구조를 가지는 소재로써, 유기물 양이온과 무기물 양이온 할라이드 음이온이 사용되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 소재는 현재 주로 태양전지의 흡광체로서 연구되고 있다. 페로브스카이트 화합물은 고유 구조에 의해 높은 전기전도성을 가져, 이를 이용하여 이론상 최대 전환효율 28%의 태양전지를 만들어낼 수 있다.

[0004] 종래에는 페로브스카이트 화합물을 이용하여 태양전지를 제조함에 있어서 용액 공정이 주로 사용되고 있다. 상기 용액 공정은 소정의 용매에 페로브스카이트 화합물을 녹여 스핀 코팅(Spin coating), 블레이드 코팅(blade-coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spraycoating), 또는 슬롯 다이(Slot Die) 등의 방법으로 액체 상태의 페로브스카이트 화합물을 기판 상에 도포하는 것이다.

[0005] 상기 용액 공정을 이용할 경우에는, 페로브스카이트 고유의 습기에 대한 민감성으로 인해 필름의 품질을 손상시킬 수 있고, 용매가 필름에 잔류하여 불순물로 작용할 수도 있다. 또한 대규모의 생산을 위해서는 이러한 용액 기반의 공정보다는 기상 증착 공정이 바람직하다.

[0006] 그러나 화학기상증착 공정을 이용할 경우 기판 위의 균일하지 않은 온도 분포와 전구체 농도로 인해 필름의 균일성을 높이는 것이 어려울 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 본 발명은 화학기상증착 공정을 이용할 때 기판의 방향을 최적화하여 제조함으로써 균일한 두께와 고른 결정성 및 광학적 품질을 갖는 박막 형성이 가능한 페로브스카이트 필름 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은

[0011] ABX_3 의 페로브스카이트 필름의 제조방법으로서,

[0012] BX_2 의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수직 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 BX_2 를 기판에 증착시키는 단계; 및

[0013] AX의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수평 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 AX를 증착하여 ABX_3의 페로브스카이트 구조로 전환하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향과 기판 면에 대한 방향을 조정함으로써, 고품질의 균일한 페로브스카이트 필름을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1의 a는 PbI_2 흐름 방향에 따른 다양한 기판 방향의 모식도이다.

도 1의 b, 도 1의 c는 튜브 및 기판 표면 근처에서 PbI_2 증착(벌크 유량 = 100 sccm) 중 속도 프로파일을 보여주는 전산 유체 역학(CFD) 시뮬레이션 데이터이다.

도 1의 d는 실온에서 180° C로 10분간 가열한 후 기판 표면의 시뮬레이션된 온도 프로파일이다.

도 1의 e, 도 1의 f는 가스 흐름 방향을 기준으로 수직 및 수평 기판 방향과 함께 180° C에서 10분 동안 SiO_2 기판 위에서 성장한 PbI_2 박막의 사진이다. (스케일바는 5㎜)

도 1의 g, 도 1의 h는 180° C에서 10분간 가열하는 동안 시뮬레이션된 기판의 표면 온도 분포이다.

도 2의 a는 수직 기판의 상단, 중앙, 하단 영역에서 측정한 성장된 PbI_2 층의 상단 및 측면 SEM 이미지와 AFM 토폴로지 맵이다.

도 2의 b는 수평 SiO_2/Si 기판의 전면, 중앙, 후면 영역의 SEM 이미지이다.(스케일바는 상단 뷰:2㎛, 측면 뷰: 500nm, 삽입된 그림: 5㎜)

도 2의 c는 수직 및 수평 기판 방향에 따른 PbI_2 박막 두께 분포 비교 그래프이다.

도 2의 d는 기판 온도에 따른 박막 두께 변화 그래프이다.

도 2의 e는 각 기판 방향에 따른 PbI_2 커버리지 변화 비교 그래프이다.

도 2의 f는 수직 및 수평 기판 방향에 따른 기체 경계층 발달의 차이를 보여주는 모식도이다.

도 3의 a는 수직으로 배치된 페로브스카이트 필름과 (b) 수평으로 배치된 페로브스카이트 필름을 120° C에서 15분 동안 MAI 증기에 노출시킨 후 변환된 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 필름의 측면/상단면 SEM 이미지이다.(스케일바

1㎛)

도 3의 c는 기판 방향에 따른 $MAPbI_3$ 필름 두께 분포 비교 그래프이다.

도 3의 d는 $MAPbI_3$ 입자 크기의 함수로서의 부피 팽창 비율 그래프이다.

도 3의 e, 도 3의 f는 벌크 흐름 방향에 대한 PbI_2 층 방향에 따른 변환 경로의 모식도이다.

도 4의 a는 수직 및 수평 방향의 PbI_2 층에서 변환된 $MAPbI_3$ 필름의 XRD 스펙트럼이다.

도 4의 b는 상단 및 하단 영역(수직 방향)과 전면 및 후면 영역(수평 방향) 사이의 XRD 스펙트럼의 강도 그라데이션이다.

도 4의 c는 기판의 상단/전면 및 하단/후면 영역(110), (002), (220), (004)에 대한 $MAPbI_3$ (110), (002), (220), (004)의 피크 강도 비교 그래프이다.

도 4의 d는 수직 방향 기판과 수평 방향 기판 사이의 $MAPbI_3$ (002)/(110) 피크의 강도 비율 비교 그래프이다.

도 5의 a, 도 5의 b는 수직 및 수평 방향 기판에서 PbI_2 필름에서 변환된 $MAPbI_3$ 필름의 사진이다(스케일바 5mm).

도 5의 c, 도 5의 d는 도 5의 a,b에 표시된 9개의 위치에서 얻은 PL 에너지 맵이다(스케일바 5㎛).

도 5의 e, 도 5의 f는 도 5의 c,d의 상단/전면(1-3), 중앙(4-6) 및 하단/후면(7-9) 패널에 대해 중첩된 PL 스펙트럼이다. (실선은 평균 스펙트럼)

도 5의 g, 도 5의 h는 도 5의 c,d에 해당하는 PL 강도 맵이다 (λ= 1.61 eV, 스케일바 5 ㎛).

도 5의 i는 PL 에너지의 통계적 비교 그래프이다.

도 5의 j는 9개의 패널에서 얻은 데이터 포인트를 사용한 전체 PL 스펙트럼의 분포 그래프이다.

도 6의 a는 v → h MAPbI3 필름에 24개 전극 패턴 어레이를 배치한 사진이다(스케일바 2mm). 삽입된 이미지는 흰색 점선으로 강조 표시된 전극의 대표적인 광학 현미경 이미지이다(스케일바 100㎛).

도 6의 b는 PbI2 필름이 수직으로 증착되고 수평으로 MAPbI3로 변환된 경우의 광검출기 어레이에서 측정한 I-V 곡선이다. (v → h)

도 6의 c는 PbI2 필름이 수평으로 증착되고 수직으로 MAPbI3로 변환된 경우의 광검출기 어레이에서 측정한 I-V 곡선이다. (h → v)

도 6의 d는 v → h 및 h → v 샘플 간의 온/오프 비율 분포를 비교한 것이다.

도 6의 e는 v → h, 도 6의 f는 h → v 샘플의 광응답 프로파일이다.

도 6의 g는 v → h 및 h → v 샘플 간의 광전류 발생 비교 그래프이다.

도 7의 a는 수직으로 배치된 SiO2/Si 기판 위에 증착된 PbI2 필름의 XRD 스펙트럼이다.

도 7의 b는 수직 및 수평 기판 방향 모두에서 5분 및 15분에 걸쳐 PbI2 필름에서 변환된 MAPbI3 필름의 XRD 스펙트럼이다.

도 7의 c, 도 7의 d는 15분 동안 변환된 샘플의 14.1° 및 28.4° 피크에서 서로 다른 기판 위치에서 얻은 FWHM 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0020] 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를

제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물(ABX_3)의 필름은,

[0022] BX_2 의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수직 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 BX_2 를 기판에 증착시키는 단계; 및

[0023] AX의 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향이 기판 면에 대한 수평 방향을 기준으로 20도 범위내가 되도록 하여 AX를 증착하여 ABX_3의 페로브스카이트 구조로 전환하는 단계를 차례로 수행하여 얻어진다.

[0024] 상기 ABX_3에서, B는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 각각 독립적으로 할로겐 음이온으로부터 선택되고, A는 아민계열 화합물 또는 아미딘계열 화합물의 1가 유기 양이온 또는 알칼리 금속 1가 양이온로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0025] 상기 아민계열의 화합물은 비치환 또는 페닐로 치환된 C1-10알킬아민 으로, 메틸아민(methylamine), 에틸아민(ethylamine), 및 페네틸아민(phenethylamine)을 포함하는 군에서 선택될 수 있고, 상기 아미딘 계열의 화합물은 포름아미딘(formamidine)일 수 있다.

[0026] "캐리어 가스"는 운반 기체라고도 부르며, 본 발명에서는 전구체를 포함하는 유체를 기판으로 운반하는 비여기 상태의 불활성 또는 비활성 가스를 말한다.

[0027] “유체의 흐름 방향” 은 캐리어 가스의 평균적인 이동 방향을 말한다.

[0028] 상기 전구체를 증착시키는 단계에서, 전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향과 기판 면의 방향을 조정함으로써 필름의 균일성을 높일 수 있다.

[0029] 상기 BX_2를 기판에 증착시키는 단계에서, BX_2전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향은 기판면에 대한 수직 방향을 기준으로 20도 이내, 15도 이내, 10도 이내 또는 5도 이내, 바람직하게는 실질적 수직 방향일 수 있다.

[0030] 상기 ABX_3 페로브스카이트 구조로 전환하는 단계에서, AX전구체를 포함하는 유체의 흐름 방향은 기판면에 대한 수평 방향을 기준으로 20도 이내, 15도 이내, 10도 이내 또는 5도 이내, 바람직하게는 실질적 수평 방향일 수 있다.

[0031] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다.

[0032] 단, 후술하는 실시예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] **실시예.**

[0035] **1) 기판 준비**

[0036] SiO_2/Si 웨이퍼(직경 2인치, 두께 525㎛, 산화물층 300nm)를 1.5cm × 1.5cm 크기로 절단하여 페로브스카이트 필름의 기상 증착을 위한 기판으로 사용하였다. 기판은 H_2O_2(농도 34.5%, 삼천리케미칼)와 H_2SO_4(덕산, 순도 95%)를 1:1 비율로 섞은 용액에 15분간 실온에서 담가 사전 세척한 후 탈이온수로 헹구고 N_2 송풍으로 건조시켰다.

[0038] **2) PbI_2 필름의 성장.**

[0039] 전처리된 기판을 두 가지 방향(즉, 수직과 수평)으로 수평 CVD 튜브 퍼니스(Lindberg/Blue MTM Mini-MiteTM)의 중앙에서 17cm 하류에 배치했다. 그 다음, 가열 영역 외부의 상류에 있는 석영 보트에 1mg의 PbI_2(시그마 알드리치, 99%)를 넣었다. 튜브는 PbI_2 증착 전에 10분 동안 시스템 기본 압력(6mTorr)으로 배기되었고, 36.5 Torr의 성장 압력에 도달하기 위해 100 sccm의 Ar 캐리어 가스(유성, 99.999%)가 도입되었다. 퍼니스는 16° C/min의 램핑 속도로 가열되었고, 퍼니스의 중심 온도가 430° C에 도달하였을 때 PbI_2 전구체 보트를 가열 영역의 중앙

으로 이동시켜 180° C의 기판 온도에서 PbI_2 증착을 시작하였다. PbI_2 증착이 완료되면 전구체와 기판을 가열 영역 밖으로 이동시켜 실온으로 빠르게 냉각시켰다.

[0041] **3) PbI_2 필름의 $MAPbI_3$로의 전환.**

[0042] 수직 방향으로 증착된 PbI_2 필름을 증기 상에서 MAI(methylammonium iodide)의 인터칼레이션을 통해 $MAPbI_3$(methylammonium lead iodide)로 전환하였다. SiO_2/Si 기판 위에 증착된 PbI_2 필름은 PbI_2 증착 시와 동일한 두 가지 방향으로 석영 보트에 적재되어 가열 영역 중앙에서 14cm 하류에 배치되었다. 20mg의 MAI(98%, 시그마 알드리치)가 적재된 전구체 보트를 상류 방향으로 맞춤 설계된 이중 레일(길이 300mm)에 배치하였다. 전환 전에 PbI_2 증착 절차와 유사하게 튜브를 대기압에서 6mTorr로 10분 동안 환기시켰다. 그런 다음 압력은 100 sccm Ar 흐름에서 36.5 Torr으로 유지했다. 튜브 퍼니스의 온도가 각각 170° C와 120° C로 설정된 가열 구역과 기판의 원하는 온도에 도달하면 MAI 함유 보트를 가열 구역으로 이동하여 15분 동안 유지하였다. 기판과 전구체 보트를 가열 영역 외부로 이동시킴으로써 MAI 전환을 종료하였다.

[0044] **실험예**

[0045] **1. 실험 방법:**

[0046] **1) 필름의 특성 분석**

[0047] 고해상도 주사 전자 현미경(HR-SEM, Hitachi, SU 8010)과 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4300)(가속 전압 = 5kV, 프로브 전류 = 10㎂)을 사용하여 PbI2 및 MAPbI3 필름의 표면 형태 및 두께를 특성화하였다. 주사탐침 현미경(AFM, 나노스코프 멀티모드 IVa / 브루커, 해상도; 수직: 0.1 *?*, 측면: 1 Å)을 사용하여 PbI2 필름의 형태와 거칠기를 측정하였다. 2Θ 범위, 스캔 속도 및 단계 크기가 각각 5° - 50°, 0.02°/s 및 0.9° 인 Cu Kα X-선 소스(1.5406 Å)를 사용하는 방목 입사 X-선 회절(GI-XRD, Phillips, X'Pert PRO MRD)을 사용하여 PbI2 및 MAPbI3 필름의 결정성을 평가하였다. PL 프로파일과 매핑은 375nm 펄스 레이저 소스와 0.075mW 전력(스캔 속도 = 3.0 × 10^{-5}초/픽셀, 픽셀 크기 = 200nm)으로 샘플의 밴드 갭을 확인하기 위해 PL 분광기(FEX-upright)를 사용하여 모니터링되었다. 샘플 표면의 화학적 구성을 관찰하기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS, Thermo scientific, K-Alpha)을 수행하였다.

[0048] **2) 광전도체 소자 제작과 분석.**

[0049] 광전도체 소자를 제작하기 위해 섀도 마스크 패턴을 사용하여 기판 위에 Cr/Au 전극층(5nm/95nm)을 직접 전자빔으로 증착하였다. 제작된 광전자의 특성은 프로브 스테이션이 장착된 반도체 특성화 시스템(Keithley, 모델 4200)을 사용하여 측정하였다. 2mm 레이저 스팟으로 3.2, 15.9, 31.8, 47.8mW/cm2의 출력 밀도에서 조명을 위해 파장이 473nm, 520nm, 638nm인 다중 채널 파이버 결합 레이저 소스(THORLABS)를 사용하였다. 펄스 주파수는 함수 발생기(Agilent, 33220 A)를 사용하여 0.05~1Hz로 변조되었다. I-T 곡선의 분해능은 최대 분해능 10pA로 측정되었다.

[0051] **3) 전산 유체 역학 시뮬레이션.**

[0052] 전산 유체 역학(CFD) 시뮬레이션은 수직 및 수평 기판 방향을 모두 사용하여 3차원 실험 설정에서 수행되었다. 시뮬레이션 영역의 치수는 실험 영역의 치수와 동일하게 하였다. 기판과 유체 영역 사이의 열 전달을 고려하기 위해 유체 영역에 기판의 거울면(이웃 패치)을 생성하여 열 전달을 용이하게 하는 결합 경계(기판을 수용하는 소켓) 역할을 하도록 했다.

[0054] **2. 분석 내용:**

[0055] **1) PbI_2 필름의 균일성에 대한 기판 방향의 영향**

[0056] 기판 방향이 PbI_2 1차 층 성장 중 표면 속도와 온도 분포에 미치는 영향을 조사하기 위해 수직과 수평의 두 가지 방향을 비교했다(도 1의 a). 또한 전산 유체 역학(CFD) 시뮬레이션을 활용하여 CVD 시스템의 온도, 가스 흐름 설정 및 치수를 재현하고 기판 방향에 따른 가스 유속과 기판 온도 분포를 비교했다.

[0057] 도 1의 b 내지 d는 기판 표면 근처의 캐리어 가스 속도 및 흐름 프로파일과 시뮬레이션된 PbI_2 증착 조건에서의 기판 온도 분포를 보여준다. 기판 방향에 따라 표면 속도 분포에 상당한 차이가 있음을 발견했다. 수직 기판의 중앙 및 하단 영역은 상단 영역에 비해 유속이 현저하게 감소한 반면, 수평 기판의 전면 및 후면 영역은 동일한 크기의 속도 분포를 나타냈다(도 1의 c).

[0058] 기판 표면의 온도 분포는 기판이 고온 캐리어 가스의 흐름 내에 위치하기 때문에 방향에 따라 크게 영향을 받을 수 있다. 도 1d에서 볼 수 있듯이 수직 기판의 최대 온도 차이는 6° C인 반면 수평 기판의 경우 20° C 이다. 이러한 차이는 180° C에서 10분간 수행한 PbI_2 박막 증착 공정에서 실험적으로도 확인되었으며, 박막 두께와 균일성을 나타내는 색상 그라데이션이 흐름 방향에 대한 기판 방향과 밀접하게 일치하는 것으로 관찰되었다(도 1의 e 및 f). 이에 따라 도 1의 g 및 1의 h에 표시된 온도 분포 분석은 수직 기판이 수평 기판에 비해 상당히 좁은 온도 분포를 나타내며, 이는 전체 기판 영역에 걸쳐 PbI_2 증착 속도가 더 균일하다는 것을 시사한다.

[0059] 수직 및 수평 기판 방향에 대한 PbI_2 필름 두께와 표면 거칠기를 정량적으로 비교한 결과, 기판 방향이 전구체 질량 수송과 표면 흡착률 모두에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

[0060] 도 2의 a와 2의 b는 두 기판 방향에 대해 세 가지 대표 영역에서 측정한 증착된 PbI_2 박막의 원자힘 현미경(AFM) 지형도와 함께 측면 및 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 하단 영역의 작은 핀홀을 제외하고는 대부분 연속적인 PbI_2 박막으로 덮여 있는 수직 기판과 달리, 수평 기판은 후면 영역에 덮이지 않은 넓은 영역이 있는 PbI_2 조각의 섬 성장을 보였다.

[0061] 50 μm × 50 μm 영역에서 필름의 평균제곱근(RMS) 거칠기를 비교한 결과, 수직 기판 방향이 수평 방향에 비해 PbI_2 필름의 층별 성장을 촉진하는 것으로 확인되었다.

[0062] PbI_2 필름 성장의 동역학을 더 자세히 조사하기 위해 다양한 증착 시간(3분, 5분, 10분)에서 기판의 9가지 섹션(3×3 격자로 배열)의 두께를 측정했다. 두 기판 방향 모두 성장 시간에 따라 평균 필름 두께가 증가했지만, 수직 기판(174 ± 28nm)에 비해 수평 기판(216 ± 52nm)의 편차가 현저히 크다(도 2의 c). 특히, 측정된 PbI_2 막 두께와 CFD 시뮬레이션에서 계산된 수평 기판 온도 사이에 Arrhenius 관계가 있음을 발견했다(도 2의 d). 피팅에서 얻은 0.51eV의 활성화 에너지는 보고된 값과 일치한다. 이는 특히 본 발명에서 사용된 낮은 기판 온도 조건에서 물리적 기상 증착 공정 중 확산 수송보다는 표면 반응(현재의 경우 표면 흡착 후 재결정화)의 영향을 더 받는다는 것을 암시한다.

[0063] 좁은 온도 분포에도 불구하고 수직 기판은 수평 기판보다 그 정도는 작지만 위치에 따른 두께 변화를 보이는 것으로 나타났다(도 2의 d). 낮은 표면 거칠기(도 2의 a), 낮은 평균 필름 두께(도 2의 c), 높은 표면 커버리지(도 2의 e)를 포함한 수직 기판에서의 관찰은 상당한 질량 수송 제한 조건에서 층별 성장이 선호됨을 시사한다. PbI_2의 결정 구조는 2차원(2D) 전이 금속 디칼코게나이드(TMD)의 결정 구조와 유사하며, vdW 상호 작용이 약한 층상 구조가 특징이다. 결과적으로, 필름 형성은 벌크 흐름에서 운반된 PbI_2 분자의 표면 확산을 통해 2D 플레이크의 유착을 포함하는 Frank-van der Merwe(FM) 유형 성장 모드를 준수한다. 이러한 질량 수송은 경계층 발달에 따라 달라지며, 이는 다시 유동 기하학에 의해 영향을 받는다.

[0064] 도 2의 f는 PbI_2의 벌크 전위 흐름에서 수직 및 수평 기판 방향에 따라 경계층 두께가 다르다는 것을 보여준다. 특히 기판이 흐름에 수직으로 배치되면 표면 속도가 공칭 0이 되는 정체점이 생성된다. 이 경우 경계층 두께는 $\delta v \approx \eta\sqrt{v/A}$로 주어지며, 여기서 η는 시스템의 무차원 좌표, v은 동점도, A는 벌크 속도인 u_0에 의해 결정되는 상수이다. 이 관계는 δv가 기판 전체에서 일정하게 유지됨을 시사한다. 또한 δv 내의 속도 분포는 기판 위치와 무관하다. 이러한 관찰 결과는 균일한 PbI2 증착에 대한 실험 결과와 일치하며, 적절한 전구체 공급 설계를 고려할 경우 더 넓은 기판 영역에서도 균일성을 유지할 수 있는 가능성을 시사한다.

[0065] 반대로, 평행 흐름 시스템 내에서 수평 기판의 경계층 발달은 방정식 $\delta h \approx x/\sqrt{Rex} = \sqrt{vx/u0}$ 로 설명되는

것처럼 앞쪽 가장자리로부터 측면 거리 x에 직접적으로 의존한다. 여기서 Rex는 로컬 레이놀즈 수(= u_0x/ν)를 나타낸다. 결과적으로 흐름이 기판 위로 이동함에 따라 경계층 두께가 확장되어 후면 영역(h_rear)의 값이 전면 영역(h_front)의 값보다 커진다(도 2의 f). 이러한 팽창은 기판 표면, 특히 후면 영역으로의 PbI_2 수송을 위한 확산 에너지 장벽을 증가시켜 막 두께와 표면 적용 범위의 균일성을 크게 감소시킨다. 따라서 PbI_2 1차 층 성장 동안 균일한 온도 분포를 유지함과 동시에 물질 전달을 위한 확산 에너지 장벽을 최소화하는 것이 필수적이며, 이는 기판을 가스 흐름에 수직으로 배향시킴으로써 달성할 수 있다.

[0066] **2) MAI 전환하여 합성된 PbI_2 필름에 대한 기판 방향의 영향**

[0067] 페로브스카이트 전환에 대한 기판 방향의 영향을 조사하기 위해 수직 배치로 성장한 PbI_2 필름을 기화된 MAI(methylammonium iodide) 분자 흐름에 수직 또는 수평 구성으로 연속적으로 노출시켰다. 도 3의 a와 3의 b는 기판 방향에 따라 120° C에서 15분간 기화된 MAI 도입 후 $MAPbI_3$ 페로브스카이트 필름의 평면도와 측면도 SEM 이미지의 비교이다. PbI_2 증착과 달리 수평 전환된 $MAPbI_3$ 필름은 수직 전환된 필름에 비해 필름 두께 분포가 더 좁다(도 3의 c). 이러한 차이는 PbI_2 층에 MAI 도입으로 인한 페로브스카이트 전환의 동역학이 박막 증착의 동역학과 다르다는 것을 의미한다. PbI_2-MAI 계면의 광범위한 노출로 인해 전환이 가속화되는 다공성 PbI_2 필름과 달리, 본 발명의 PbI_2 필름은 조밀하게 채워진 형태를 가지기 때문에 필름 가장자리에서 주로 반응이 이루어진다.

[0068] 수직의 PbI_2층 상부 가장자리는 도 3e에 개략적으로 설명된 것처럼 기판은 3차원 $MAPbI_3$ 도메인으로 신속하게 전환된다. 전환 과정은 주로 수직 기판 배향의 경우 층 전체에 걸친 실질적인 삽입 장벽으로 인해 사전 전환된 $MAPbI_3$ 도메인과 접촉하는 vdW 층 내에서 MA+ 양이온의 벌크 확산을 통해 진행된다. 한편, 수평 기판의 PbI_2 층은 MAI 흐름 방향과 같게 정렬되어 분자의 확산이 촉진되었다.(도 3의 f)

[0070] **3) 회절 분석을 통한 페로브스카이트 필름의 결정 구조 균일성 비교**

[0071] 기판 방향에 따른 페로브스카이트 필름의 구조적 균일성은 5.6mm 거리에서 각 기판의 두 영역(수직의 경우 상단과 하단, 수평의 경우 전면과 후면)에 대해 측정한 방목 입사 X-선 회절법(GIXRD)을 사용하여 비교했다. 도 4의 a는 전환 시간이 5분과 15분인 수직 및 수평 기판 방향으로 전환된 $MAPbI_3$ 필름에 대해 측정된 대표적인 XRD 피크를 표시한다. 두 기판 방향 모두 수직형 SiO_2/Si 기판으로 제조된 PbI_2 필름을 사용했다.

[0072] 도 7을 보면 이러한 PbI_2 필름은 PbI2(001) 평면에서 12.6° 에서 강한 단일 피크를 나타냈으며, 이는 기판에 평행한 (001) 평면을 따라 vdW PbI_2 층이 우선적으로 증착되었음을 나타낸다.

[0073] 5분 전환 후 PbI_2(001) 피크가 두 방향 모두에서 관찰되었으며 이는 전환되지 않은 PbI_2 도메인이 남아 있음을 나타낸다. 이와 대조적으로 수평 기판은 (002)/(110)에 해당하는 2Θ = 14.1° 및 28.4° 에서 $MAPbI_3$ 피크를 나타낸다. 및 (004)/(220) 평면은 수직 기판에 비해 상당한 강도를 갖는다.

[0074] 기판 위의 $MAPbI_3$ 필름의 구조적 균일성을 측정하기 위해 도 4의 b에 설명된 것처럼 측정 지점 간의 XRD 피크 강도의 유한한 차이를 비교하였는데, 수직 기판(빨간색 음영)의 강도 구배 범위가 수평 기판(파란색 음영)의 강도 구배 범위보다 3.2배 더 넓다. 이 결과는 수평 기판 방향을 사용하면 $MAPbI_3$ 필름이 보다 균일하게 형성된다는 것을 나타낸다.

[0075] $MAPbI_3$ 피크를 (002), (110), (004) 및 (220)으로 분리하면 수평 기판이 상단과 하단 영역 사이의 수직 기판보다 전면과 후면 영역 사이의 편차가 더 적다(도 4의 c). 수평 기판에 대한 $MAPbI_3$(002)와 (110) 사이의 디콘볼루션된 피크 강도 비율이 모든 측정 지점에 대해 수직 기판의 비율보다 더 크게 나타난다(도 4의 d).

[0077] **4) 페로브스카이트 필름의 광학적 균질성 비교**

[0078] 페로브스카이트 필름의 기판 방향에 따른 구조적 균일성이 광학 방출 특성과 상관관계가 있다는 것을 확인하기 위해 기판 전체에 걸친 정상 상태 광발광(PL)의 공간 분포를 비교하였다. 공초점 PL 매핑은 각 기판 방향에 대해 $MAPbI_3$ 필름 표면의 9개 다른 위치에서 수행되었다(전환 시간 = 15분)(도 5의 a - d).

[0079] 수직 기판보다 수평 기판이 더 전체적으로 균일한 PL 방출을 보이며, 기판의 위치에 따른 스펙트럼 모양을 비교하면 수직 기판에서 수평 기판보다 피크 강도의 편차가 훨씬 더 크다는 것을 확인할 수 있다. 수직 기판의 하단 영역(7 - 9)이 상단 및 중간 영역(도 5의 e)보다 더 강한 PL 신호를 나타내며, 이는 PbI_2 중간층을 따라 확산 전환이 느리기 때문에 결함 밀도 또는 비방사 재결합 중심이 낮다는 것을 의미한다. 이 관찰은 수평 기판(도 5의 f)에서 유사한 강도 분포의 PL 피크와 일치하며, 대류 인터칼레이션을 통한 MAI 공급의 낮은 물질 수송 저항이 기판 전체에서 유사한 수준의 전환을 초래한다는 것을 추가로 확인시켜준다.

[0080] λ = 1.61 eV(도 5의 g, h)에서 추출된 PL 신호의 공간 분포는 기판 방향에 따라 달라지는 전환 균일성을 반영한다. 앞서 언급한 바와 같이, 수직 기판의 하단 영역은 유사한 강도 분포를 나타내는 수평 기판과 대조적으로 상단 및 중앙 영역보다 더 강한 PL을 나타낸다. 수직 기판은 수평 기판(4 meV)에 비해 전체 강도가 낮은 기판 전체에 걸쳐 PL 에너지(편차 16 meV)의 실질적인 공간적 불규칙성을 나타내며, PL 피크 에너지(도 5의 i)와 강도(도 5의 j)의 분포도 수평 기판보다 수직 기판에서 더 불규칙하게 나타난다. 따라서 MAI 분자 흐름을 PbI_2 층에 평행하도록 기판을 수평으로 배치하면 페로브스카이트 필름의 균일성이 향상된다.

[0082] **5) 페로브스카이트 필름의 광전자소자 성능 균일성 비교**

[0083] PbI_2 층 증착 및 MAI 전환을 위한 최적화된 조건을 기반으로 광전자 장치 성능의 균일성을 평가하기 위해 광전도체 어레이를 제작했다. 기판 방향의 효과를 설명하기 위해 두 가지 샘플을 비교하였다.

[0084] 1) SiO_2 기판에 PbI_2 필름을 수직으로 증착한 후 수평 전환(v→h로 표시),

[0085] 2) SiO_2 기판에 PbI_2 필름을 수평으로 증착한 후 수직 전환(h→v로 표시).

[0086] 도 6b 및 6c는 h→v 및 v→h 샘플 모두에 대해 바이어스 전압(V)의 함수로서 31.8mW/cm2의 출력 밀도에서 473nm 레이저를 조명할 때 생성된 각 어레이의 광전류를 보여준다. 명전류와 암전류 모두 적용된 바이어스 전압 범위에서 v→h 샘플에 대해 더 좁은 분포를 표시하며 이는 필름의 균일성(즉, 적용 범위, 두께 및 결함 밀도)으로 인해 향상된 장치 균일성을 나타낸다. v→h 구성의 우수한 장치 특성은 온-오프 전류 비율 비교에서도 분명하게 드러난다(도 6의 d). v→h 샘플의 장치 어레이는 1.1×10^4의 우수한 평균 온-오프 전류 비율을 나타낸다. 이는 h→v 샘플에서 관찰된 비율 5.1×10^3에 비해 2배 증가한 것이다. 따라서 기판 방향과 공간적 광전자 균일성 사이의 강한 상관관계를 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0087] 도 6의 e 및 f와 같이 조명 전력 및 펄스 주파수에 따른 광전류 생성의 공간 분포를 측정하고 비교했다. v→h 샘플은 h→v 샘플에 비해 더 뚜렷한 반응을 보여 우수한 필름 품질을 나타낸다.

[0088] 또한 수직으로 증착된 PbI_2 필름에서 제조된 페로브스카이트 필름을 사용하여 수직 전환(v→v 시퀀스)을 수행한 후 비교 소자 분석을 수행했다. 기판 전체에 걸친 박막 두께와 팽창률의 더 넓은 분포(도 3의 c 및 d)에서 알 수 있듯이, v→v 샘플은 v→h 샘플에 비해 온/오프 전류 비율, 응답성 및 감지율에서 뚜렷한 국부적 변화를 보여준다. 중요한 것은 비슷한 필름 두께에서도 v→h 샘플이 항상 v→v 샘플을 능가한다는 것인데, 이는 이 발명에서 최적화한 v→h 샘플의 향상된 필름 균일성과 현저히 감소한 결함 밀도(GB)가 중요한 요소임을 시사한다.

[0090] **3. 분석결과 정리**

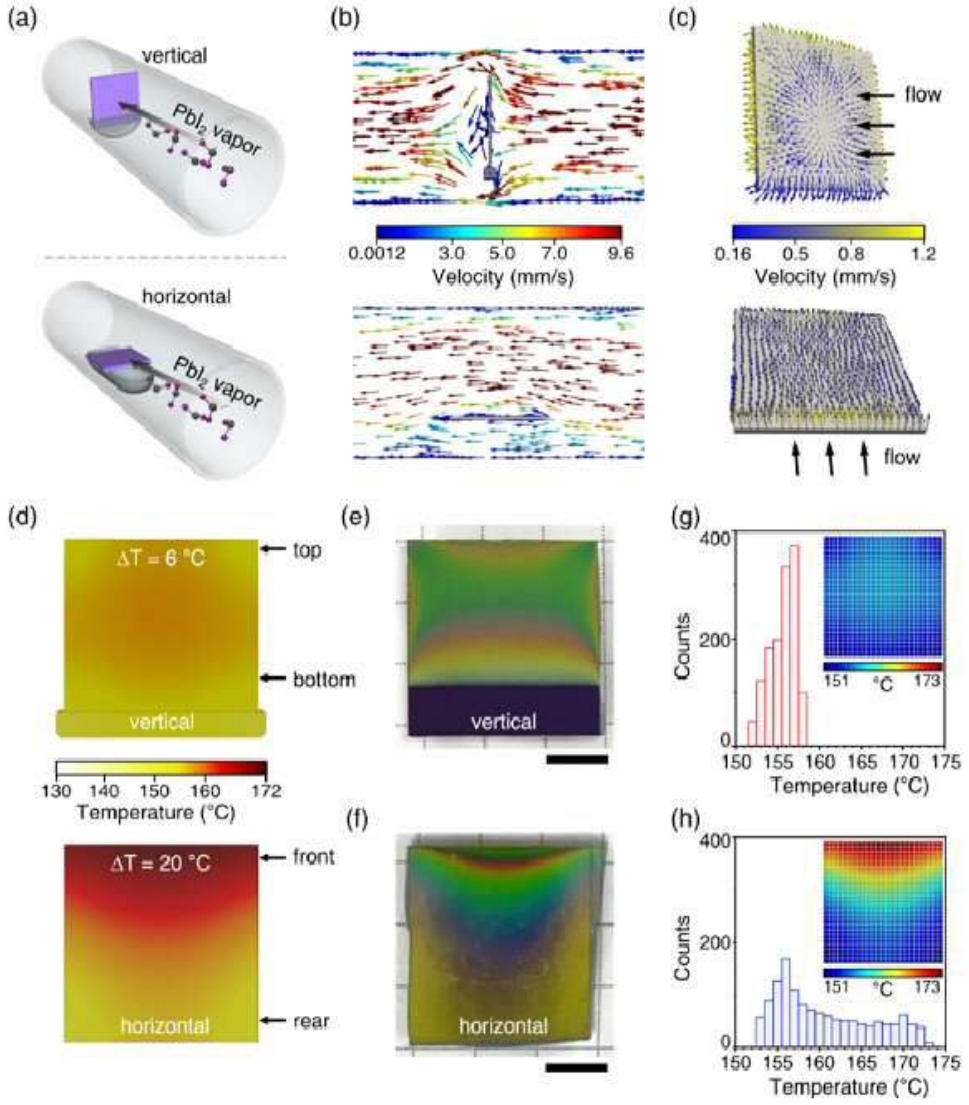
[0091] 본 발명은 2단계 공정 동안 기판의 방향(즉, 수직 대 수평)을 조절함으로써 $MAPbI_3$ 필름의 기상 증착이 높은 균일성을 가지도록 할 수 있다. 또한 센티미터 단위의 균일한 페로브스카이트 필름 증착을 용이하게 할 수 있다. 기판 근처의 기판 온도와 전구체 흐름 프로파일을 분석하기 위해 CFD 시뮬레이션을 활용하여 기판을 수직 방향으로 유지하면 일관된 온도 분포와 얇은 경계층으로 인해 균일한 PbI_2 층 두께를 얻을 수 있음을 확인했다. 전환 단계에서 수평으로 배향된 기판은 MAI 증기 흐름과 정렬되어 PbI_2 필름의 vdW 층 가장자리가 MAI 분자 상호결합

을 위한 최소한의 장벽을 형성하여 전체 기판에서 일관된 전환율을 제공한다. 전자 현미경, 회절 및 광발광 분광법을 사용하여 기판 배향이 필름 커버리지, 두께, 결정 품질 및 광학적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 평가했다. 방향 기반 방법론은 전체 기판 표면에서 광도체 어레이의 광전자 측정을 통해 추가로 검증되었으며, 이를 통해 온오프 전류 비율, 응답성 및 감지율을 포함한 향상된 소자 성능 지표를 입증했다. 기상 증착 공정의 최적화는 페로브스카이트 필름의 확장 가능한 생산에 매우 중요하다. 주로 단일 페로브스카이트를 사용했지만, MABr(methylammonium bromide), FABr(formamidinium bromide), 및 CsBr(cesium bromide)과 같은 다양한 전환 전구체를 통해 다중 성분 페로브스카이트에 대해서도 잠재적 적용 가능성을 가진다.

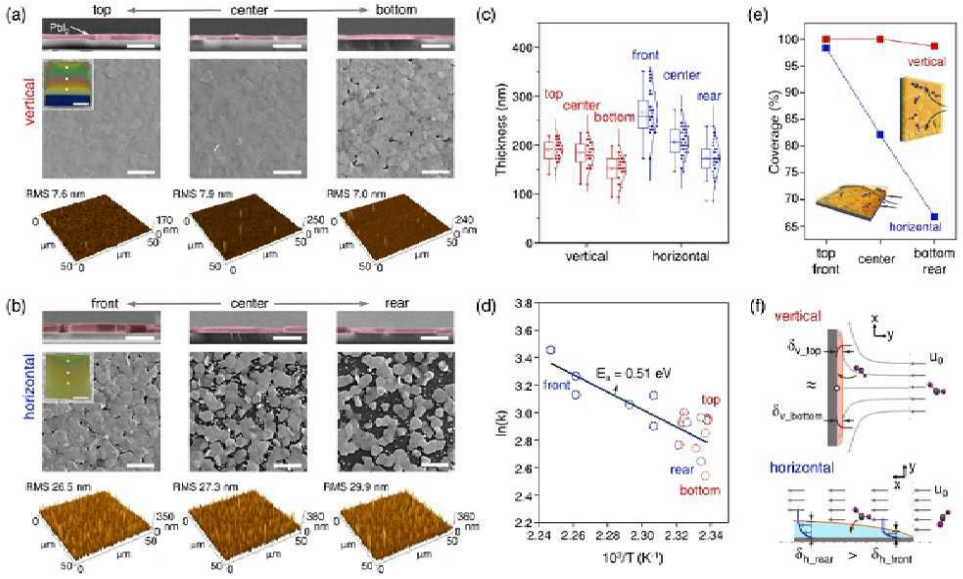
[0092] 본 발명은 에너지 수확, 광 검출기 및 디스플레이를 포함한 다양한 응용 분야에 유용한 기판 전체에서 일관된 광전자 특성을 가진 고품질 페로브스카이트 필름을 제조하기 위한 새로운 방법을 제시하고 있다.

도면

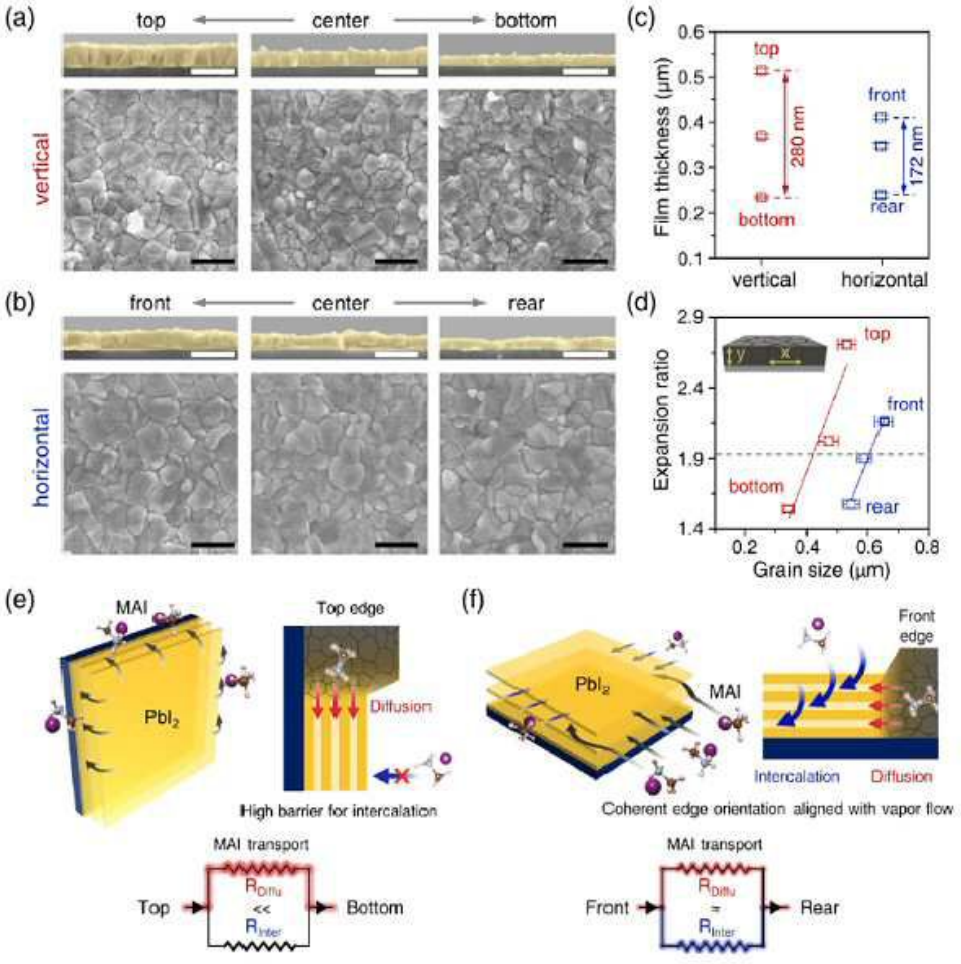
도면1



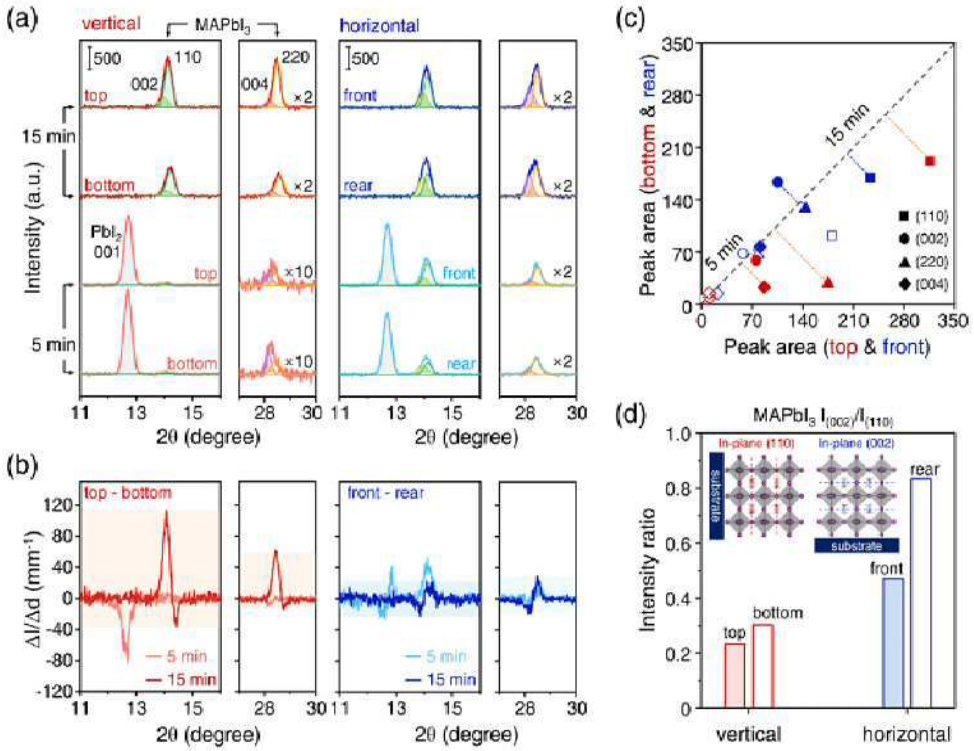
도면2


(a)
top
center
bottom
vertical
RMS 7.6 nm
RMS 7.9 nm
RMS 7.0 nm
(b)
front
center
rear
horizontal
RMS 26.5 nm
RMS 27.3 nm
RMS 29.9 nm
(c)
Thickness (nm)
front
center
rear
top
center
bottom
vertical
horizontal
(d)
ln(k)
E_a = 0.51 eV
front
top
rear
bottom
10^3/T (K^{-1})
(e)
Coverage (%)
vertical
horizontal
top
front
center
bottom
rear
(f)
vertical
horizontal

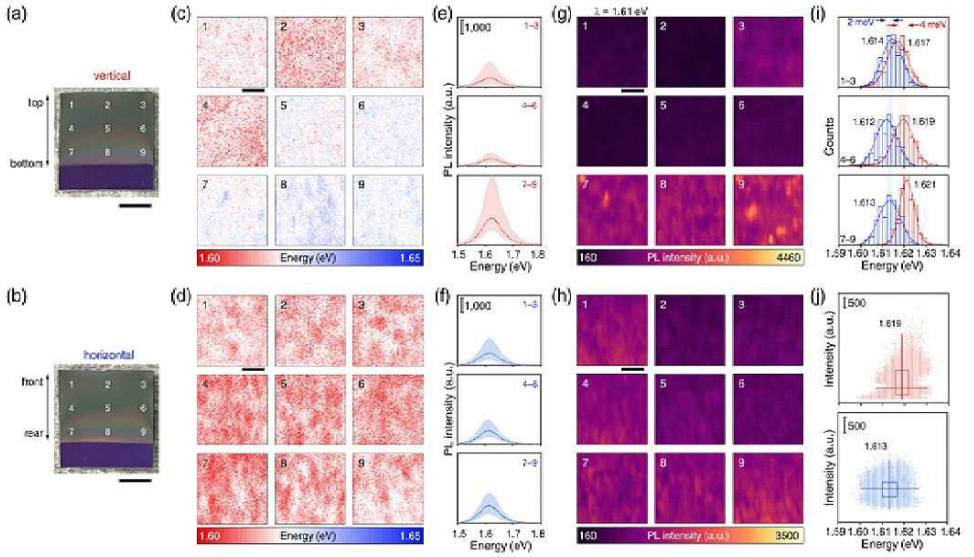
도면3


(a)
top
center
bottom
vertical
(b)
front
center
rear
horizontal
(c)
Film thickness (μm)
top
bottom
280 nm
front
rear
172 nm
vertical
horizontal
(d)
Expansion ratio
top
front
bottom
rear
Grain size (μm)
(e)
MAI
PbI_2
Top edge
Diffusion
High barrier for intercalation
MAI transport
Top
R_{Diffu} << R_{Inter}
Bottom
(f)
PbI_2
MAI
Front edge
Intercalation
Diffusion
Coherent edge orientation aligned with vapor flow
MAI transport
Front
R_{Diffu} ≈ R_{Inter}
Rear

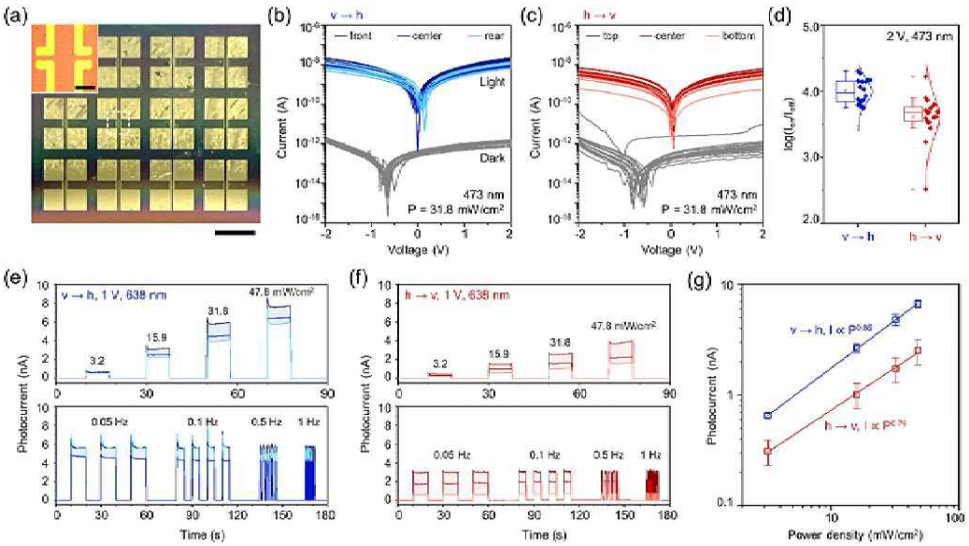
도면4


(a)
vertical
MAPbI3
horizontal
top
bottom
front
rear
15 min
5 min
PbI2
001
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
(b)
top - bottom
front - rear
ΔI/Δd (mm-1)
5 min
15 min
(c)
Peak area (bottom & rear)
Peak area (top & front)
(110)
(002)
(220)
(004)
(d)
MAPbI3 I(002)/I(110)
In-plane (110)
In-plane (002)
substrate
Intensity ratio
vertical
horizontal

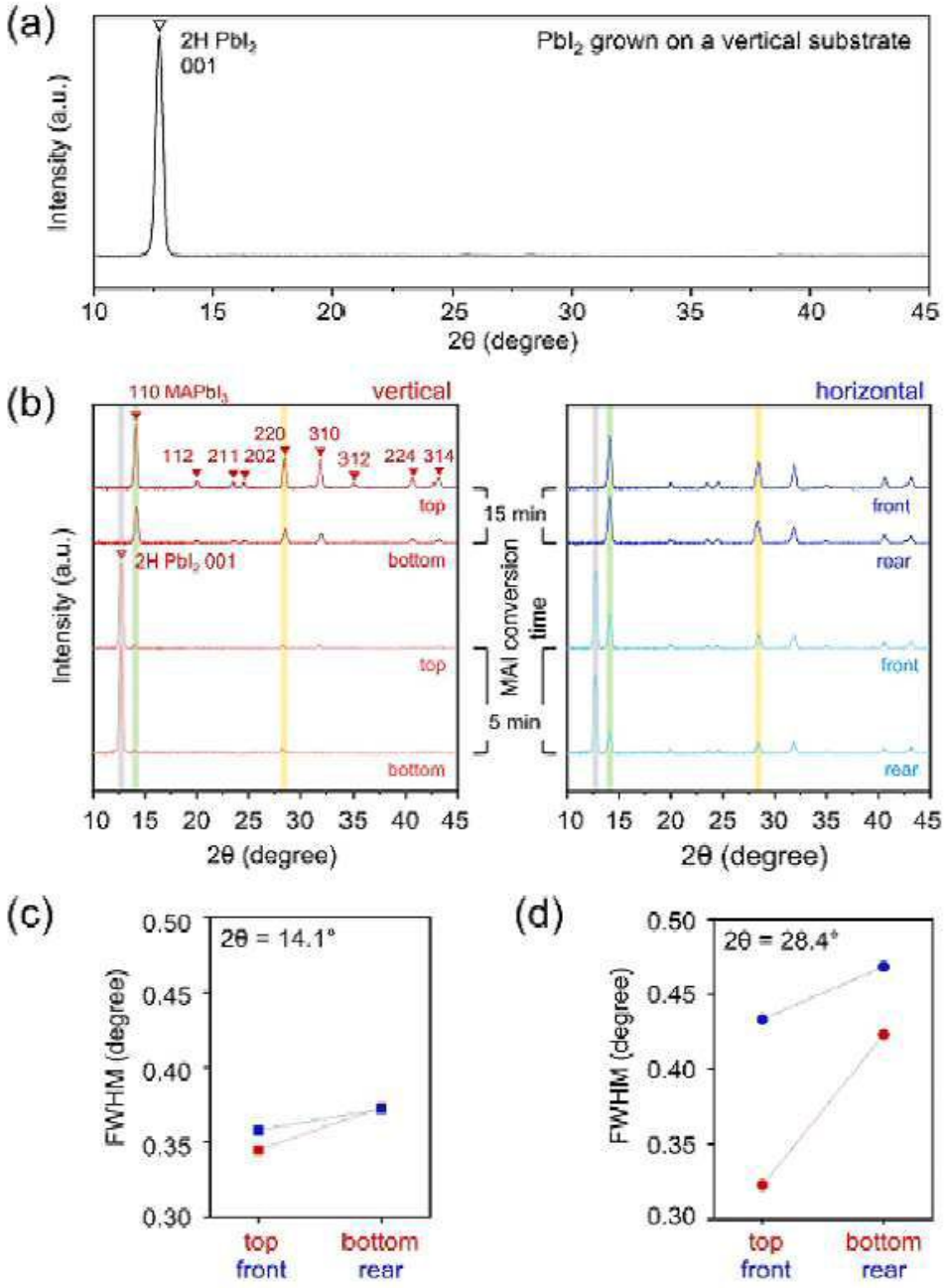
도면5


(a)
vertical
top
bottom
(b)
horizontal
front
rear
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
Energy (eV)
PL Intensity (a.u.)
Counts

도면6


(a)
(b)
v → h
front
center
rear
Light
Dark
473 nm
P = 31.8 mW/cm²
Current (A)
Voltage (V)
(c)
h → v
top
center
bottom
(d)
2 V, 473 nm
v → h
h → v
(e)
v → h, 1 V, 638 nm
47.8 mW/cm²
31.8
15.9
3.2
0.05 Hz
0.1 Hz
0.5 Hz
1 Hz
Photocurrent (nA)
Time (s)
(f)
h → v, 1 V, 638 nm
(g)
v → h, I ∝ P^0.66
h → v, I ∝ P^0.76
Photocurrent (nA)
Power density (mW/cm²)

도면7


(a)
2H PbI2
001
PbI2 grown on a vertical substrate
Intensity (a.u.)
10 15 20 25 30 35 40 45
2θ (degree)
(b)
110 MAPbI3
vertical
horizontal
220 310
112 211 202 312 224 314
top
bottom
2H PbI2 001
15 min
MAI conversion time
5 min
front
rear
Intensity (a.u.)
10 15 20 25 30 35 40 45
2θ (degree)
(c)
2θ = 14.1°
FWHM (degree)
0.50 0.45 0.40 0.35 0.30
top front
bottom rear
(d)
2θ = 28.4°
FWHM (degree)
0.50 0.45 0.40 0.35 0.30
top front
bottom rear