



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0016913
(43) 공개일자 2023년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01) H01L 31/0256 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
H10K 99/00 (2023.01) B82Y 20/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/10 (2023.02)
H01L 31/032 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0098482

(22) 출원일자 2021년07월27일

심사청구일자 2021년07월27일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

임상현

경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호(청계동, 롯데캐슬 알바트로스)

이성환

서울특별시 성동구 무학로 50, 101동 1301호(하왕십리동, 벽산아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

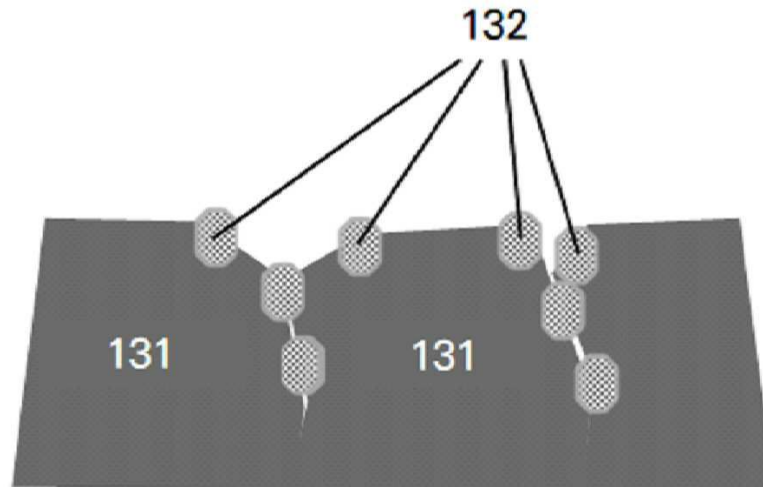
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 개시한다. 본 발명은 페로브스카이트 화합물 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2021.01)
H10K 85/00 (2023.02)
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
H10K 2102/00 (2023.02)

(72) 발명자

윤정섭

서울특별시 성북구 화랑로 214, 111동 701호(석관동, 래미안석관)

허진혁

서울특별시 성북구

김봉우

서울특별시 서대문구 북아현로1길 17 (북아현동, 이편한세상신촌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133712
과제번호	2017M3A7B4041696
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	용액 공정용 고효율, 고내구성 페로브스카이트 발광 소재 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174331
과제번호	20183010013820
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발
연구과제명	비납계 페로브스카이트 소재 및 친환경 인쇄공정을 통한 모듈 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128916
과제번호	2021R1A5A6002853
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	결정기능화공정기술센터
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 화합물 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 부착되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 리간드는 상기 페로브스카이트 박막의 MX_n (여기서, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, n은 2 또는 3이다) 내부 결함을 치유하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 리간드는 -25°C 내지 300°C 의 온도에서 흐름성을 갖는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 양자점은 상기 유기 리간드를 상기 페로브스카이트 박막 내부로 수송하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소 양자점의 평균 입경은 1 nm 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소 양자점은 D 밴드 및 G 밴드를 갖는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소 양자점은 그래파이트 결정구조의 그래핀 양자점(GQD), 다이아몬드 결정구조의 탄소 양자점, 무정형 구조의 탄소 양자점 및 이들의 복합구조인 탄소 양자점 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

[화학식]

$AaMmXx$

(상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2m=x$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3m=x$ 이다)

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 박막의 두께는 10 nm 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 박막.

청구항 11

제1항에 따른 페로브스카이트 박막을 포함하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광전소자는,

기관 상에 형성되는 제1 전극;

제1 전극 상에 형성되는 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 형성되고, 상기 페로브스카이트 박막을 포함하는 페로브스카이트층;

상기 페로브스카이트층 상에 형성되는 정공 수송층; 및

상기 정공 수송층 상에 형성되는 제2 전극;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자.

청구항 13

기관 상에 제1 전극을 형성하는 단계;

상기 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계는,

상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트 화합물 용액을 코팅하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 전에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가(dripping)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계는,

상기 페로브스카이트층을 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 페로브스카이트층을 냉각시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 유기 리간드는 상기 페로브스카이트층을 열처리하는 단계에서 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 표면을 녹인 후 재결정화시키는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 유기 리간드는,

상기 페로브스카이트층을 형성하는 단계에서는 고체상(solid phase)이고,

상기 열처리하는 단계에서는 흐름성을 가지는 액상(liquid phase)이며,

상기 냉각 단계에는 다시 고체상(solid phase)을 갖도록 상변화되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 열처리는 50℃ 내지 300℃의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 시간은 1 초 내지 100 초 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액은 상기 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 10초 내지 11초 전에 적가(dripping)되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 페로브스카이트 박막의 내부에 깊숙이 매립시킴으로써 열처리 과정 중 유기 리간드의 흐름성을 통해 페로브스카이트 화합물의 결정과 결정 사이의 결함 제거를 유도하여 잡음 제거, 비검출능 증가 및 광검출 속도를 크게 상승시킬 수 있는 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 광검출기를 이용한 광전류 변환은 학계 및 산업에서 관심이 증가되어 왔다. 광검출기는 이미지 센싱, 커뮤니케이션, 환경 모니터링, 및 화학적/생물학적 검출을 포함하는 다양한 응용분야에서 사용될 수 있다. 유기 공액 고분자, 나노물질, 및 나노복합체와 같은 솔루션-공정이 가능한 광전기 재료는, 광범위하고 저비용의 광검출기를 위한 활성층으로서의 가능성을 보여준다.
- [0004] 그러나, 광검출 성능의 추가적인 성능 향상은 그것들의 낮은 전하 캐리어 이동성에 의하여 방해받는다. 최근에, 금속 할라이드(metallic halide) 페로브스카이트는 적합한 광검출 후보로서 증명되었다. 그것들은 높은 전하 캐리어 이동성, 넓은 대역에서 효과적인 광흡수, 및 간편한 솔루션 공정성(solution processibility)을 결합하였다.
- [0005] 금속 할라이드 페로브스카이트 소재 기반 광검출기는 성능이 매우 우수하여 많은 주목을 받고 있으나, 그 성능은 페로브스카이트 박막의 상태에 의해 좌우되게 된다. 즉, 페로브스카이트 박막에 결함이 많으면 잡음이 많아지고 광검출 속도를 낮추는 등 성능 저하의 원인이 되며, 결함에서부터 박막의 침식이 시작되므로 장기적인 내구성도 저하될 수 있다.
- [0006] 따라서, 고성능 및 고내구성 페로브스카이트 광검출기의 발전 및 상용화를 위해서는 페로브스카이트 박막의 결함을 제거 또는 치유할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.
- [0007] 현재까지 페로브스카이트 박막 표면 또는 페로브스카이트와 전하 수송층 사이의 계면에 있는 결함을 패시베이션하는 연구들은 많이 진행되어 왔으나, 페로브스카이트 박막 내부에 존재하는 결함까지 동시에 제거하는 연구는 보고 되어있지 않았기에, 페로브스카이트 박막 표면 또는 페로브스카이트와 전하 수송층 사이의 계면에 있는 결함을 제거하는 동시에 페로브스카이트 박막 내부에 존재하는 결함까지 동시에 제거할 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1941192호, "유기-무기 하이브리드 페로브스카이트-기반 광검출기"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 실시예는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 페로브스카이트 박막의 내부에 갇히게 함으로써 열처리 과정 중 유기 리간드의 흐름성을 통해 페로브스카이트 화합물의 결정과 결정 사이의 결함 제거를 유도하여 잡음 제거, 비검출능 증가 및 광검출 속도를 크게 상승시킬 수 있는 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0011] 본 발명의 실시예는 흐름성을 갖는 유기 리간드를 사용하여 페로브스카이트 화합물의 결정 표면을 녹인 후, 재결정화시킴으로써, 페로브스카이트 박막의 표면 및 내부 결함을 동시에 제거할 수 있는 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 화합물 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함한다.

[0014] 상기 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 부착될 수 있다.

[0015] 상기 유기 리간드는 상기 페로브스카이트 박막의 MX_n (여기서, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, n은 2 또는 3이다) 내부 결함을 치유할 수 있다.

[0016] 상기 유기 리간드는 -25°C 내지 300°C 의 온도에서 흐름성을 가질 수 있다.

[0017] 상기 탄소 양자점은 상기 페로브스카이트 박막 내부에 존재할 수 있다.

[0018] 상기 탄소 양자점의 평균 입경은 1 nm 내지 100 μm 일 수 있다.

[0019] 상기 탄소 양자점은 D 밴드 및 G 밴드를 가질 수 있다.

[0020] 상기 탄소 양자점은 그래파이트 결정구조의 그래핀 양자점, 다이아몬드 결정구조의 탄소 양자점, 무정형 구조의 탄소 양자점 및 이들의 복합구조인 탄소 양자점 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0022] [화학식]

[0023] $AaMmXx$

[0024] (상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2m=x$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3m=x$ 이다)

[0025] 상기 페로브스카이트 박막의 두께는 10 nm 내지 200 μm 일 수 있다.

[0026] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 포함한다.

[0027] 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극; 제1 전극 상에 형성되는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 형성되고, 상기 페로브스카이트 박막을 포함하는 페로브스카이트층; 상기 페로브스카이트층 상에 형성되는 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 형성되는 제2 전극; 을 포함하고, 상기 페로브스카이트층은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 더 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계; 상기 페로브스카이트층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계는, 상기 전자 수송층 상에 페로브스카이트 화합물 용액을 코팅하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 전에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가(dripping)하는 단계를 포함한다.

[0029] 상기 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트층을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 페로브스카이트층을 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0030] 상기 유기 리간드는 상기 페로브스카이트층을 열처리하는 단계에서 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 표면을 녹인 후 재결정화시킬 수 있다.
- [0031] 상기 유기 리간드는, 상기 페로브스카이트층을 형성하는 단계에서는 고체상(solid phase)이고, 상기 열처리하는 단계에서는 흐름성을 가지는 액상(liquid phase)이며, 상기 냉각 단계에는 다시 고체상(solid phase)을 갖도록 상변화될 수 있다.
- [0032] 상기 열처리는 50℃ 내지 300℃ 의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0033] 상기 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 시간은 1초 내지 100 초 일 수 있다.
- [0034] 상기 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액은 상기 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 10초 내지 11초 전에 적가(dripping)될 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 실시예에 따르면, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 페로브스카이트 박막의 내부에 깊숙이 매립 시킴으로써 열처리 과정 중 유기 리간드의 흐름성을 통해 페로브스카이트 화합물의 결정과 결정 사이의 결함 제거를 유도하여 잡음 제거, 비검출능 증가 및 광검출 속도를 크게 상승시킬 수 있는 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 흐름성을 갖는 유기 리간드를 사용하여 페로브스카이트 화합물의 결정 표면을 녹인 후, 재결정화시킴으로써, 페로브스카이트 박막의 표면 및 내부 결함을 동시에 제거할 수 있는 페로브스카이트 박막, 페로브스카이트 광전소자 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법의 단계 S130을 구체화하여 도시한 흐름도이다.
- 도 5는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 저배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이고, 도 6은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 고배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.
- 도 7은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis absorption spectrum)을 도시한 그래프 및 용액 내 분산된 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 도시한 이미지이고, 도 8은 다양한 여기 파장 하에서의 PL 방출 스펙트럼(PL emission spectra)을 도시한 그래프 및 UV(UV light) 하에서의 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 도시한 이미지이다.
- 도 9는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 저배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이고, 도 10은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 고배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.
- 도 9 및 도 10은 페로브스카이트 필름을 굽어서 얻은 샘플로, 파랑색 점선은 MAPbI₃의 정사각형 상(tetragonal phase)에 대한 격자 상수에서 알 수 있듯이 MAPbI₃의 결정 입계(grain boundaries)를 나타내고, 흰색 점선은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 나타낸다.
- 도 11 내지 도 13은 100℃의 열을 가했을 때, 완전히 건조된 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 흐름성을 도시한 이미지이다.
- 도 14는 무광(위) 및 365nm UV 광(아래) 하에서의 톨루엔(TL) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용

액(GQD)을 도식한 이미지이다.

도 15는 페로브스카이트 박막의 단면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 16은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 단면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 17은 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 18은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이며, 도 19는 톨루엔을 스핀코팅한 후, 완전히 어닐링된 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 20은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액으로 스핀 코팅한 후, 완전히 어닐링된 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 21은 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 22는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 포함된 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 23은 페로브스카이트 박막(MaPbI_3) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막(GQD)의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis absorption spectrum)을 도식한 그래프이고, 도 24는 엑스선 회절 패턴(XRD patterns)을 도식한 그래프이며, 도 25는 $\sim 14.26^\circ$ 에서의 페로브스카이트 화합물(MaPbI_3)(110)의 피크를 확대한 그래프이고, 도 26은 스태틱-PL(static-PL)을 도식한 그래프이며, 도 27은 TR PL을 도식한 그래프이다.

도 28은 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전위($\log(J)$ -V characteristics)를 도식한 그래프이고, 도 29는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 녹색 레이저의 단일 펄스에 대한 응답 속도를 도식한 그래프이며, 도 30은 주파수가 1Hz에서 1000Hz로 증가하는 펄스의 녹색 레이저에 대한 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 광전류 응답을 도식한 그래프이고, 도 31은 주파수가 1Hz에서 1000Hz로 증가하는 펄스의 녹색 레이저에 대한 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 광전류 응답을 도식한 그래프이며, 도 32는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전위($\log(J)$ - $\log(V)$ plot)를 확대하여 도식한 그래프이다.

도 33은 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 0V 바이어스 전압에서의 전류밀도-전위를 도식한 그래프이고, 도 34는 암전류 밀도(dark current density)를 도식한 그래프이며, 도 35는 검출 감도를 도식한 그래프이다.

도 36은 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 -0.5V 바이어스 전압에서의 전류밀도-전위를 도식한 그래프이고, 도 37은 암전류 밀도(dark current density)를 도식한 그래프이며, 도 38은 검출 감도를 도식한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0043] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0044] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

다.

- [0045] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0046] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0047] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0048] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0050] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 도시한 단면도이다.
- [0051] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 화합물(131) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 포함한다.
- [0052] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 페로브스카이트 박막의 내부에 깊숙이 매립시킴으로써 열처리 과정 중 유기 리간드의 흐름성을 통해 페로브스카이트 화합물(131)의 결정과 결정 사이의 결함 제거를 유도할 수 있다.
- [0053] 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트 화합물(131)을 포함할 수 있다.
- [0054] 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0055] [화학식 1]
- [0056] $AaMmXx$
- [0057] (상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2m=x$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3m=x$ 이다)
- [0058] 구체적으로, A는 1가의 유기 양이온, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0059] 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물(organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0061] 반면, 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0062] 1가의 양이온 A가 유기 양이온일 경우 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH₃), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로젠기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH₃) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0063] 1가의 양이온 A가 무기 양이온일 경우 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , $Cu(I)^+$, $Ag(I)^+$, $Au(I)^+$ 또는 이들의 조합일

수 있다.

- [0064] M은 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Co^{3+} , Sb^{3+} 및 Ni^{3+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0065] 1가의 음이온인 X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- 및 SCN^- 을 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스텐-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.
- [0067] 단일 구조의 페로브스카이트 화합물은 화학식 1의 페로브스카이트 화합물이 단일상을 가지는 것을 뜻하며, 이중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(A1)_a(M1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(M2)_b(X2)_c$ 가 교대로 쌓여서 페로브스카이트 광활성층을 형성한 것을 말한다.
- [0068] 이때, 화학식 $(A1)_a(M1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(M2)_b(X2)_c$ 에서 A1 및 A2는 동일하거나 서로 다른 1가의 양이온이며, M1 및 M2는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1 및 X2는 동일하거나 서로 다른 1가의 음이온을 의미한다. 여기서, A1, M1, X1은 A2, M2, X2 와 적어도 1 가지 이상이 다르다.
- [0069] 삼중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(A1)_a(M1)_b(X1)_c$ 와 $(A2)_a(M2)_b(X2)_c$ 와 $(A3)_a(M3)_b(X3)_c$ 가 교대로 쌓여서 페로브스카이트 막을 형성한 것이며, 이때 A1, A2, A3는 동일하거나 서로 다른 1가의 양이온이며, M1, M2, M3는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1, X2, X3는 동일하거나 서로 다른 1가의 음이온을 의미한다. 여기서 A1, M1, X1 와 A2, M2, X2 및 A3, M3, X3는 적어도 서로 1 가지 이상이 다르다.
- [0070] 루들스텐-포퍼 구조는 $(A1)_a(M1)_b(X1)_c\{(A2)_a(M2)_b(X2)_c\}_d(A1)_a(M1)_b(X1)_c$ 인 구조이며, 이때 d는 자연수이다.
- [0071] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 더 포함할 수 있다.
- [0072] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 페로브스카이트층 내에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)를 매립시킴으로써, 광전소자의 잡음 저하 및 광검출 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0073] 탄소 양자점은 유기 리간드를 페로브스카이트 박막 내부로 수송하는 역할을 한다.
- [0074] 탄소 양자점을 유기 리간드로 둘러싸여 있어, 페로브스카이트 박막의 형성 공정 중에 적가되어 페로브스카이트층 내부로 침투하여 페로브스카이트 결정의 표면에 안착될 수 있다. 이 후, 페로브스카이트층의 열처리 과정 중에 온도가 올라감에 따라 헥사데실아민과 같은 유기 리간드의 녹는점을 지나면서 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 흐름성을 가져 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에서 이동을 하거나 페로브스카이트 화합물의 PbI_2 와 같은 표면 결함과 반응하여 결함을 치유할 수 있다. 만약, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 아닌 유기 리간드만 적가된다면, 페로브스카이트층의 열처리 과정 중에 유기 리간드가 액체상으로 변하면서 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 선택적으로 안착되지 못한다.
- [0075] 탄소 양자점의 평균 입경은 1 nm 내지 100 μm 일 수 있고, 탄소 양자점에서 탄소를 연결하는 C=C 결합은 불과 $\sim 1.5 \text{ \AA}$ (0.15nm)이기 때문에 탄소 양자점의 평균 입경이 1nm 미만이면, 유기 리간드가 충분히 입자 크기를 안정화시킬 수 없는 문제가 있고, 페로브스카이트 화합물의 결정 크기가 마이크로미터(μm) 수준이기 때문에 탄소 양자점의 평균 입경이 100 μm 를 초과하면 페로브스카이트 화합물의 결정 사이로 침투하지 못하여 광학, 전기적 특성의 향상을 기대하기 어려운 문제가 있다.
- [0076] 탄소 양자점은 자체적으로 300 nm 내지 400 nm의 자외선-가시광선 영역에서 흡광 특성을 나타내기 때문에, 300 nm 내지 400 nm의 자외선-가시광선 영역에서 광검출 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 탄소 양자점은 D 밴드 및 G 밴드를 가질 수 있다. D 밴드와 G 밴드는 sp^2 형태의 탄소 간 결합(C=C)이 가지는 특이 진동수를 나타내고, D 밴드는 C=C 결합의 스트레칭(stretching)으로 발생하며, G 밴드는 C=C 결합의 라디컬 브리딩(radial breathing)으로 발생하고, D 밴드의 파수(wavenumber)(또는 진동수)는 $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 이고, G 밴드는 $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 확인할 수 있다.

- [0078] 따라서, D 밴드와 G 밴드를 가지는 물질은 sp^2 형태의 C=C 결합을 가지는 것이 확인할 수 있다.
- [0079] 탄소 양자점은 그래파이트 결정구조의 그래핀 양자점(GQD), 다이아몬드 결정구조의 탄소 양자점, 무정형 구조의 탄소 양자점 및 이들의 복합구조인 탄소 양자점 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0080] 유기 리간드는 장쇄 아킬 아민 리간드가 사용될 수 있고, 예를 들어, 탄소수 C6 내지 16의 아킬 아민 리간드가 사용될 수 있고, 바람직하게는, 유기 리간드는 헥사데실아민(hexadecylamine)이 사용될 수 있다.
- [0081] 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)은 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면(결정 입계에 대응)에 부착될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면에 부착되어, 페로브스카이트 박막의 MX_n (여기서, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, n은 2 또는 3이다) 내부 결합을 제거할 수 있다. 만약, M이 2가 금속 양이온이면 n은 2일 수 있고, M이 3가 금속 양이온이면, n은 3일 수 있다.
- [0082] 일례로, 페로브스카이트 화합물 중, 메틸 암모늄(methyl ammonium; MA)과 같은 유기 물질의 부재로 발생하는 결함(예: PbI_2)을 치유할 수 있다.
- [0083] 보다 구체적으로, 탄소 양자점(132)의 표면에 형성된 유기 리간드는 $-25^{\circ}C$ 내지 $300^{\circ}C$ 의 온도(녹는점 또는 유리전이온도(T_g))에서 흐름성을 가질 수 있기 때문에, 페로브스카이트 박막을 열처리 시, 흐름성을 갖는 유기 리간드가 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면을 녹여 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 입계(grain boundaries)에서 재결정화시킴으로써, 페로브스카이트 박막의 표면 및 내부 결함을 동시에 치유할 수 있다.
- [0084] 일례로, 화학식 1에 따른 페로브스카이트 화합물로 AMX_3 구조의 페로브스카이트 화합물을 사용하는 경우, AX (예시: methyl ammonium(MA))와 MX_2 (예시: PbI_2)를 혼합하여 AMX_3 (예시: $MAPbI_3$) 구조의 페로브스카이트 화합물을 형성할 때, AX가 공정 중에 깨져 MX_2 가 많아지게(rich)되는데, 고체 상태의 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 도입하면, MX_2 가 생성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0085] 또한, 형성된 다결정 페로브스카이트 화합물의 경우 결정 그레인(grain) 간에 표면결함이 발생되는데, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)은 유기 리간드의 녹는점(melting temperature) 이상으로 열처리 시, 흐름성이 생겨 다결정 페로브스카이트 화합물의 결정 그레인 간의 결정 성장을 유도할 수 있어 표면결함을 줄일 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드가 패시베이션제로 작용하여 페로브스카이트 박막 내의 트랩 사이트를 감소시켜, 암전류(dark) 상태의 누설 전류(leakage current)를 감소시킬 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 포함함으로써, 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 입자(grain) 크기가 조절될 수 있다.
- [0088] 즉, 유기 리간드는 $-25^{\circ}C$ 내지 $300^{\circ}C$ 의 온도에서 흐름성을 가질 수 있기 때문에, 흐름성을 갖는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트 박막 열처리 시, 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면을 녹인 후, 재결정시키기 때문에, 페로브스카이트 화합물(131)의 다결정 입자의 성장으로 인해 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 입자(grain) 크기가 증가되고, 벌크 결함을 감소시킬 수 있다.
- [0089] 예를 들어, 유기 리간드로 헥사데실아민을 사용하는 경우, $40^{\circ}C$ 의 온도에서 녹는점을 가지기 때문에 헥사데실아민 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132) 또한 $40^{\circ}C$ 의 온도에서 흐름성을 가질 수 있다(도 11 내지 도 13 참조). 따라서, 페로브스카이트 박막의 열처리 시, 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 안착된 탄소 양자점은 흐름성으로 인해 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에서 이동하며 PbI_2 가 드러난 결함과 반응하여 결함을 제거할 수 있다. 이 후, 페로브스카이트 박막의 열처리가 완료되면, 냉각 과정에서 탄소 양자점의 유동성이 사라지며, 이로 인해 부분적으로 녹았던 페로브스카이트 화합물이 결함이 치유된 상태로 재결정화될 수 있다.
- [0090] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량에 따라 결정 입자 크기가 조절될 수 있다.
- [0091] 페로브스카이트 박막 내에 포함되는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량은 0.0001 % 내지 10%일 수 있고, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량이 0.0001 % 미만이면 함량이 작아 흐름성의 개선에 의한 페로브스카이트 화합물의 결정 그레인의 성장 및 결함의 감소가 미비한 문제가 있고, 10%를 초과하면 페로

브스카이트 화합물의 결정 성장을 방해하여 결정 그래인을 감소 시키거나 핀홀을 생성시키는 문제가 있다.

- [0092] 보다 구체적으로, 탄소 양자점은 장쇄 아킬 아민 리간드인 유기 리간드를 포함하기 때문에, 페로브스카이트 박막에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 과도하게 포함되면 페로브스카이트 박막의 전도도를 감소시켜 응답성을 감소시킬 수 있다.
- [0093] 또한, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트 박막 내에 과도하게 포함되면 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트 화합물(131)의 결정화 과정에서 핵 형성 중심 역할을 하여 결정 입자 크기가 매우 작아지고 핀홀이 증가되어 페로브스카이트 박막 내에 많은 양의 트랩 사이트가 생성되어 효율 감소 또는 검출 감도가 저하될 수 있다.
- [0094] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량을 조절하여 페로브스카이트 박막의 결정 입자 크기, 핀홀 및 트랩 사이트를 조절할 수 있다.
- [0095] 예를 들어, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 증가하면 페로브스카이트 화합물의 결정 결함 치유제로 작용하면서 광전소자의 암전류와 잡음을 줄이고 반응 속도를 증가시킬 수 있지만, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량이 너무 많으면 수많은 탄소 양자점들이 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 붙어서 결정 성장을 억제시킬 수 있다(도 32 참조). 따라서, 오히려 페로브스카이트 결정 계면(grain boundary)의 비중이 증가하게 되어 결함의 농도가 높아지고, 궁극적으로는 광전소자의 암전류 증가, 광전류 감소 및 비검출능 감소가 발생할 수 있다.
- [0096] 페로브스카이트 박막의 두께는 10 nm 내지 200 μm 일 수 있고, 페로브스카이트 박막의 두께가 10 nm 미만이면 광전소자에 입사하는 빛에 대해 충분한 흡광을 하지 못해 광전류 및 비검출능이 저하되며 암전류가 증가되는 문제가 있고, 200 μm 를 초과하면 입사광에 의해 생성된 엑시톤(exciton)들이 각 전극으로 원활하게 수송되지 못하고 중간에 결합해버려서 광전류 및 비검출능이 저하되는 문제가 있다. 또한, 페로브스카이트 박막의 두께가 너무 두꺼우면 전하의 이동길이가 늘어나 광전소자의 빛 검출 속도 또는 광전변환효율이 저하될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막은 광검출기(photodetector), 태양전지(solar cell) 및 led(light emitting diode)와 같은 다양한 광전소자에 사용될 수 있다.
- [0098] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 포함한다.
- [0099] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 포함하는 페로브스카이트층 및 제2 전극을 포함할 수 있다.
- [0100] 예를 들어, 광전소자가 적층 구조의 광검출기인 경우, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막이 형성된 구조를 가질 수 있고, 전자 수송층 또는 정공 수송층은 필요에 따라 추가될 수 있다.
- [0101] 만약, 광전소자가 TFT 및 CMOS 구조인 경우, 동일한 방향으로 나란히 배치된 제1 및 제2 전극 라인(제1 및 제2 전극 라인 간의 갭은 ~ 마이크로미터이다) 상에 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막이 형성된 구조를 가질 수 있다.
- [0102] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 도 2에 도시된 바와 같은 구조를 가질 수 있고, 이하에서는, 도 2를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막을 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0104] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자를 도시한 단면도이다.
- [0105] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 빛을 감지하여 빛의 파장 및 세기에 따라 구분 가능한 전기 신호로 출력하는 장치로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극(110), 제1 전극(110) 상에 형성되는 전자 수송층(120), 전자 수송층(120) 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물(131) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층(130; 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 박막과 대응), 페로브스카이트층(130) 상에 형성되는 정공 수송층(140) 및 정공 수송층(140) 상에 형성되는 제2 전극(150)을 포함한다.

- [0106] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 페로브스카이트층(130)의 내부에 갇히게 함으로써 열처리 과정 중 유기 리간드의 흐름성을 통해 페로브스카이트 화합물(131)의 결정과 결정 사이의 결합 제거를 유도하여 잡음 제거, 비검출능 증가 및 광검출 속도를 크게 상승시킬 수 있다.
- [0107] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 기판 상에 형성되는 제1 전극(110)을 포함한다.
- [0108] 기판은 유리(glass), 석영(quartz), 실리콘(silicon) 및 플라스틱(plastic) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일례로, 플라스틱 기판은 플렉서블(flexible) 또는 벤더블(bendable)일 수 있다.
- [0109] 제1 전극(110)은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(ITO, Indium Tin Oxide), 인듐아연산화물(IZO, Indium Zinc Oxide), 알루미늄아연산화물(AZO, Aluminum Zinc Oxide), 불소산화주석(FTO, Fluorine Tin Oxide), 탄소나노튜브(CNT, Carbon Nano Tube), 그래핀(graphene) 및 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 제1 전극(110) 상에 형성되는 전자 수송층(120)을 포함한다.
- [0111] 제2 전자 수송층(120)은 풀러렌 (fullerene, C60), 풀러렌 유도체, 페릴렌 (perylene), TPBi(2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), PBI (polybenzimidazole) 및 PTCBI (3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), NDI (Naphthalene diimide) 및 이들의 유도체, TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnSnO₃, 2,4,6-Tris(3-(pyrimidin-5-yl)phenyl)-1,3,5-triazine, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene, 6,6'-Bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB), Rb₂CO₃ (Rubidium carbonate), ReO₃(Rhenium(VI) oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 풀러렌 유도체는 PCBM ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 또는 PCBCR ((6,6)-phenyl-C61-butyric acid cholesteryl ester)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 전자 수송층(120) 상에 형성되고, 페로브스카이트 화합물(131) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층(130)을 포함한다.
- [0113] 페로브스카이트층(130)은 입사된 광에 의해 전자-정공 쌍(electron-hole pair)을 발생시키고, 전자-정공 쌍의 양은 페로브스카이트층(130)에 흡수되는 광의 에너지 양에 따라 달라질 수 있다.
- [0114] 페로브스카이트층(130)은 페로브스카이트 화합물(131)을 포함할 수 있다.
- [0115] 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0116] [화학식 1]
- [0117] AaMmXx
- [0118] (상기, 화학식 1에서, 상기 A는 1가 양이온이고, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, 상기 M이 2가 금속 양이온이면 $a+2m=x$ 이며, 상기 M이 3가 금속 양이온이면 $a+3m=x$ 이다)
- [0119] 구체적으로, A는 1가의 유기 양이온, 1가의 무기 양이온 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0120] 페로브스카이트 화합물은 화학식 1 중 A의 종류에 따라, 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 (organic/inorganic hybrid perovskite compound) 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물(inorganic metal halide perovskite compound)일 수 있다.
- [0121] 보다 구체적으로, 화학식 1에서 A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0122] 반면, 화학식 1에서 A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0123] 1가의 양이온 A가 유기 양이온일 경우 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기(-NH₃), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로젠기, 니트로기(-NO), 메톡시기(-OCH₃) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [0124] 1가의 양이온 A가 무기 양이온일 경우 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Cu(I)^+ , Ag(I)^+ , Au(I)^+ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0125] M은 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} , Rf^{2+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Co^{3+} , Sb^{3+} 및 Ni^{3+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0126] 1가의 음이온인 X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- 및 SCN^- 을 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [0127] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 화합물은 단일(single) 구조, 이중(double) 구조, 삼중(triple) 구조, 또는 루들스텐-포퍼(Ruddlesden-Popper) 구조일 수 있다.
- [0128] 단일 구조의 페로브스카이트 화합물은 화학식 1의 페로브스카이트 화합물이 단일상을 가지는 것을 뜻하며, 이중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(\text{A1})_a(\text{M1})_b(\text{X1})_c$ 와 $(\text{A2})_a(\text{M2})_b(\text{X2})_c$ 가 교대로 쌓여서 페로브스카이트 광활성층(130)을 형성한 것을 말한다.
- [0129] 이때, 화학식 $(\text{A1})_a(\text{M1})_b(\text{X1})_c$ 와 $(\text{A2})_a(\text{M2})_b(\text{X2})_c$ 에서 A1 및 A2는 동일하거나 서로 다른 1가의 양이온이며, M1 및 M2는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1 및 X2는 동일하거나 서로 다른 1가의 음이온을 의미한다. 여기서, A1, M1, X1은 A2, M2, X2 와 적어도 1 가지 이상이 다르다.
- [0130] 삼중 구조의 페로브스카이트 화합물은 $(\text{A1})_a(\text{M1})_b(\text{X1})_c$ 와 $(\text{A2})_a(\text{M2})_b(\text{X2})_c$ 와 $(\text{A3})_a(\text{M3})_b(\text{X3})_c$ 가 교대로 쌓여서 페로브스카이트 막을 형성한 것이며, 이때 A1, A2, A3는 동일하거나 서로 다른 1가의 양이온이며, M1, M2, M3는 동일하거나 서로 다른 2가의 금속 양이온 또는 3가 금속 양이온이고, X1, X2, X3는 동일하거나 서로 다른 1가의 음이온을 의미한다. 여기서 A1, M1, X1 와 A2, M2, X2 및 A3, M3, X3는 적어도 서로 1 가지 이상이 다르다.
- [0131] 루들스텐-포퍼 구조는 $(\text{A1})_a(\text{M1})_b(\text{X1})_c\{(\text{A2})_a(\text{M2})_b(\text{X2})_c\}_d(\text{A1})_a(\text{M1})_b(\text{X1})_c$ 인 구조이며, 이때 d는 자연수이다.
- [0132] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자에 포함되는 페로브스카이트층(130)은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 더 포함할 수 있다.
- [0133] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층(130)에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)를 매립시킴으로써 광검출기의 잡음 저하 및 광검출 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0134] 탄소 양자점은 유기 리간드를 페로브스카이트층(130) 내부로 수송하는 역할을 한다.
- [0135] 탄소 양자점을 유기 리간드로 둘러싸여 있어, 페로브스카이트층(130)의 형성 공정 중에 적가되어 페로브스카이트층(130) 내부로 침투하여 페로브스카이트 결정의 표면에 안착될 수 있다. 이 후, 페로브스카이트층(130)의 열처리 과정 중에 온도가 올라감에 따라 헥사데실아민과 같은 유기 리간드의 녹는점을 지나면서 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 흐름성을 가져 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에서 이동을 하거나 페로브스카이트 화합물의 PbI_2 와 같은 표면 결함과 반응하여 결함을 치유할 수 있다. 만약, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 아닌 유기 리간드만 적가된다면, 페로브스카이트층(130)의 열처리 과정 중에 유기 리간드가 액체상으로 변하면서 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 선택적으로 안착되지 못한다.
- [0136] 탄소 양자점의 평균 입경은 1 nm 내지 100 μm 일 수 있고, 탄소 양자점에서 탄소를 연결하는 $\text{C}=\text{C}$ 결합은 불과 $\sim 1.5\text{\AA}$ (0.15nm)이기 때문에 탄소 양자점의 평균 입경이 1nm 미만이면, 유기 리간드가 충분히 입자 크기를 안정화시킬 수 없는 문제가 있고, 페로브스카이트 화합물의 결정 크기가 마이크로미터(μm) 수준이기 때문에 탄소 양자점의 평균 입경이 100 μm 를 초과하면 페로브스카이트 화합물의 결정 사이로 침투하지 못하여 광학, 전기적 특성의 향상을 기대하기 어려운 문제가 있다.
- [0137] 탄소 양자점은 자체적으로 300 nm 내지 400 nm의 자외선-가시광선 영역에서 흡광 특성을 나타내기 때문에, 300 nm 내지 400 nm의 자외선-가시광선 영역에서 광검출 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0138] 탄소 양자점은 D 밴드 및 G 밴드를 가질 수 있다. D 밴드와 G 밴드는 sp^2 형태의 탄소 간 결합($\text{C}=\text{C}$)이 가지는 특이 진동수를 나타내고, D 밴드는 $\text{C}=\text{C}$ 결합의 스트레칭(stretching)으로 발생하며, G 밴드는 $\text{C}=\text{C}$ 결합의 라디컬 브리딩(radial breathing)으로 발생하고, D 밴드의 파수(wavenumber)(또는 진동수)는 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 이고, G 밴드는 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 확인할 수 있다.

- [0139] 따라서, D 밴드와 G 밴드를 가지는 물질은 sp^2 형태의 C=C 결합을 가지는 것이 확인할 수 있다.
- [0140] 탄소 양자점은 그래파이트 결정구조의 그래핀 양자점(GQD), 다이아몬드 결정구조의 탄소 양자점, 무정형 구조의 탄소 양자점 및 이들의 복합구조인 탄소 양자점 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0141] 유기 리간드는 장쇄 아킬 아민 리간드가 사용될 수 있고, 예를 들어, 탄소수 C6 내지 16의 아킬 아민 리간드가 사용될 수 있고, 바람직하게는, 유기 리간드는 헥사데실아민(hexadecylamine)이 사용될 수 있다.
- [0142] 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)은 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면(결정 입계에 대응)에 부착될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면에 부착되어, 페로브스카이트층(130)의 MX_n (여기서, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, n은 2 또는 3이다) 내부 결합을 제거할 수 있다. 일례로, 페로브스카이트 화합물 중, 메틸 암모늄(methyl ammonium; MA)과 같은 유기 물질의 부재로 발생하는 결함(예: PbI_2)을 치유할 수 있다.
- [0143] 보다 구체적으로, 탄소 양자점(132)의 표면에 형성된 유기 리간드는 $-25^{\circ}C$ 내지 $300^{\circ}C$ 의 온도(녹는점 또는 유리 전이온도(T_g))에서 흐름성을 가질 수 있기 때문에, 페로브스카이트층(130)을 열처리 시, 흐름성을 갖는 유기 리간드가 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면을 녹여 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 입계(grain boundaries)에서 재결정화시킴으로써, 페로브스카이트층(130)의 표면 및 내부 결함을 동시에 치유할 수 있다.
- [0144] 일례로, 화학식 1에 따른 페로브스카이트 화합물로 AMX_3 구조의 페로브스카이트 화합물을 사용하는 경우, AX (예시: methyl ammonium(MA))와 MX_2 (예시: PbI_2)를 혼합하여 AMX_3 (예시: $MAPbI_3$) 구조의 페로브스카이트 화합물을 형성할 때, AX가 공정 중에 깨져 MX_2 가 많아지게(rich)되는데, 고체 상태의 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 도입하면, MX_2 가 생성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0145] 또한, 형성된 다결정 페로브스카이트 화합물의 경우 결정 그레인(grain) 간에 표면결함이 발생되는데, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)은 유기 리간드의 녹는점(melting temperature) 이상으로 열처리 시, 흐름성이 생겨 다결정 페로브스카이트 화합물의 결정 그레인 간의 결정 성장을 유도할 수 있어 표면결함을 줄일 수 있다.
- [0146] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 유기 리간드가 패시베이션제로 작용하여 페로브스카이트층(130) 내의 트랩 사이트를 감소시켜, 암전류(dark) 상태의 누설 전류(leakage current)를 감소시킬 수 있다.
- [0147] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층(130) 내에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)을 포함함으로써, 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 입자(grain) 크기가 조절될 수 있다.
- [0148] 즉, 유기 리간드는 $-25^{\circ}C$ 내지 $300^{\circ}C$ 의 온도에서 흐름성을 가질 수 있기 때문에, 흐름성을 갖는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트층(130) 열처리 시, 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 표면을 녹인 후, 재결정시키기 때문에, 페로브스카이트 화합물(131)의 다결정 입자의 성장으로 인해 페로브스카이트 화합물(131)의 결정 입자(grain) 크기가 증가되고, 벌크 결함을 감소시킬 수 있다.
- [0149] 예를 들어, 유기 리간드로 헥사데실아민을 사용하는 경우, $40^{\circ}C$ 의 온도에서 녹는점을 가지기 때문에 헥사데실아민 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132) 또한 $40^{\circ}C$ 의 온도에서 흐름성을 가질 수 있다(도 11 내지 도 13 참조). 따라서, 페로브스카이트층(130)의 열처리 시, 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 안착된 탄소 양자점은 흐름성으로 인해 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에서 이동하며 PbI_2 가 드러난 결함과 반응하여 결함을 제거할 수 있다. 이 후, 페로브스카이트층(130)의 열처리가 완료되면, 냉각 과정에서 탄소 양자점의 유동성이 사라지며, 이로 인해 부분적으로 녹았던 페로브스카이트 화합물이 결함이 치유된 상태로 재결정화될 수 있다.
- [0150] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층(130) 내에 포함되는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량에 따라 결정 입자 크기가 조절될 수 있다.
- [0151] 페로브스카이트층(130) 내에 포함되는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량은 0.0001 % 내지 10%일 수 있고, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량이 0.0001 % 미만이면 함량이 작아 흐름성의 개선에 의한 페로브스카이트 화합물의 결정 그레인의 성장 및 결함의 감소가 미비한 문제가 있고, 10%를 초과하면 페로브스카이트 화합물의 결정 성장을 방해하여 결정 그레인을 감소 시키거나 핀홀을 생성시키는 문제가 있다.

- [0152] 보다 구체적으로, 탄소 양자점은 장쇄 아킬 아민 리간드인 유기 리간드를 포함하기 때문에, 페로브스카이트층(130)에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 과도하게 포함되면 페로브스카이트층(130)의 전도도를 감소시켜 응답성을 감소시킬 수 있다.
- [0153] 또한, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트층(130) 내에 과도하게 포함되면 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 페로브스카이트 화합물(131)의 결정화 과정에서 핵 형성 중심 역할을 하여 결정 입자 크기가 매우 작아지고 핀홀이 증가되어 페로브스카이트층(130) 내에 많은 양의 트랩 사이트가 생성되어 검출 감도가 저하될 수 있다.
- [0154] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층(130) 내에 포함되는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량을 조절하여 페로브스카이트층(130)의 결정 입자 크기, 핀홀, 트랩 사이트 및 검출 감도를 조절할 수 있다.
- [0155] 예를 들어, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)이 증가하면 페로브스카이트 화합물의 결정 결함 치유제로 작용하면서 광검출기의 암전류와 잡음을 줄이고 반응 속도를 증가시킬 수 있지만, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)의 함량이 너무 많으면 수많은 탄소 양자점들이 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 붙어서 결정 성장을 억제시킬 수 있다(도 32 참조). 따라서, 오히려 페로브스카이트 결정 계면(grain boundary)의 비중이 증가하게 되어 결함의 농도가 높아지고, 궁극적으로는 광검출기의 암전류 증가, 광전류 감소 및 비검출능 감소가 발생할 수 있다.
- [0156] 페로브스카이트층(130)의 두께는 10 nm 내지 200 μm 일 수 있고, 페로브스카이트층(130)의 두께가 10 nm 미만이면 광검출기에 입사하는 빛에 대해 충분한 흡광을 하지 못해 광전류 및 비검출능이 저하되며 암전류가 증가되는 문제가 있고, 200 μm 를 초과하면 입사광에 의해 생성된 엑시톤(exciton)들이 각 전극으로 원활하게 수송되지 못하고 중간에 결합해버려서 광전류 및 비검출능이 저하되는 문제가 있다. 또한, 페로브스카이트층(130)의 두께가 너무 두꺼우면 전하의 이동길이가 늘어나 광검출기의 빛 검출 속도가 저하될 수 있다.
- [0157] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층(130) 상에 패시베이션층을 포함할 수 있다.
- [0158] 패시베이션층은 풀러렌(C60)계열의 고분자 화합물 또는 부피가 큰 알킬암모늄 할라이드(RNH_3X , R은 알킬 체인, X는 할라이드)로부터 이루어진 루돌스텐-포퍼 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0159] 패시베이션층은 페로브스카이트층(130)의 표면에 존재하는 MX_2 (PbI_2) 결함 또는 땀글링 본드(dangling bond)와 반응함으로써 페로브스카이트층(130)의 표면의 트랩사이트를 감소시켜 표면 결함을 제거할 수 있으며, 친수성의 페로브스카이트층(130)과 그 상단에 존재하는 소수성의 정공 수송층(140)과의 약한 결합으로부터 생성되는 결합의 발생을 방지할 수 있다.
- [0160] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 유리 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점(132)으로 페로브스카이트층(130)의 결합 밀도를 1차 감소 시키고, 패시베이션층으로 페로브스카이트층(130)의 결합 밀도를 2차 감소시킴으로써, 페로브스카이트층(130)의 내부 및 표면의 결합 밀도를 제거하여 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 검출 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0161] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층(130) 상에 형성되는 정공 수송층(140)을 포함한다.
- [0162] 정공 수송층(120)은 티오펜계, 파라페닐렌비닐렌계, 카바졸계 및 트리페닐아민계 물질 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0163] 일례로, 정공 수송층(140)은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2''-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT (poly(3-octyl thiophene)), POT (poly(octyl thiophene)), P3DT (poly(3-decyl thiophene)), P3DDT (poly(3-dodecyl thiophene)), PPV (poly(p-phenylene vinylene)), TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine)), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,2,2',7,7' -tetrakis (N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9,9' -spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoOx, VOx, NiOx, CuOx, PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl-4H- cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]], Si-PCPDTBT (poly[(4,4' -bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2' ,3' -d]silole)-2,6-diyl-alt-

(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]], PBDTPD (poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo([1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT (poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7,-di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT (poly[2,7-.9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT (poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT (poly[(4,4' '-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2' ',3' '-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (poly(9,9' '-dioctylfluorene-co-bis(N,N' '-(4-butylphenyl))bis(N,N' '-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT (poly(9,9' '-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole), PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenylamine), 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), PFI(perfluorinated ionomer)와 혼합된 PEDOT:PSS비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘 (α -NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0164] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 정공 수송층(140) 상에 형성되는 제2 전극(150)을 포함한다.

[0165] 제2 전극 (150)은 전기적 특성이 우수한 전도성 물질로 형성될 수 있다. 제2 전극(160)은 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO), 알루미늄아연산화물(AZO), 불소산화주석(FTO), 탄소나노튜브(CNT) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0167] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[0168] 하기의 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에서 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자와 동일한 구성요소에 대해서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.

[0169] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계(S110) 및 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 제1 전극 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(S120)를 진행한다.

[0170] 제1 전극 및 전자 수송층은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0171] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0172] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0173] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S130)를 진행한다.

[0174] 보다 구체적으로, 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S130)는, 전자 수송층 상에 페로브스카이트 화합물 용액을 코팅하는 단계(S131), 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 전에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가(dripping)하는 단계(S132), 페로브스카이트층을 열처리하는 단계(S133) 및 열처리된 페로브스카이트층을 냉각시키는 단계(S134)를 포함할 수 있다.

[0175] 전자 수송층 상에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S130)는 도 4를 참조하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0176] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법의 단계 S130을 구체화하여 도시한 흐름도

이다.

- [0177] 먼저, 전자 수송층 상에 페로브스카이트 화합물 용액을 코팅하는 단계(S131)를 진행할 수 있다.
- [0178] 페로브스카이트 화합물 용액은 페로브스카이트 화합물 및 용매를 포함할 수 있고, 용매는 2종 이상의 물질이 혼합된 혼합용매일 수 있다.
- [0179] 페로브스카이트 화합물 용액의 용매가 단일 용매일 경우, 용매의 증발이 한번에 일어나 결정 성장을 제어하기가 어렵지만, 혼합용매일 경우, 용매의 끓는 점에 따라서 증발 속도를 제어할 수 있기 때문에 결정 입자(grain)의 크기(size)를 성장시킬 수 있다.
- [0180] 또한, 혼합용매의 조성비를 조절함으로써 추후 형성될 페로브스카이트층의 페로브스카이트 화합물 결정 입자의 크기를 제어할 수 있다. 또한, 페로브스카이트막의 페로브스카이트 화합물 결정 입자의 크기 제어를 통해 큰 결정 입자 크기를 갖는 페로브스카이트층을 제조할 수 있다.
- [0181] 혼합용매는 제1 용매 및 제2 용매를 포함할 수 있고, 제1 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide), 감마부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL), 디에틸설폭사이드(Diethylsulfoxide), 메틸에틸설폭사이드(Methylethyl sulfoxide), 피롤리돈 유도체, 아미드 유도체 및 N,N'-디메틸프로필렌우레아(N,N'-dimethylpropyleneurea) 유도체 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0182] 제2 용매는 디메틸포름아미드(DMF, N,N-dimethylformamide), 디옥산(Dioxane), 디옥산(Dioxane) 유도체, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 유도체, 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 C3~6의 알코올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0183] 혼합용매는 제1 용매 및 제2 용매가 10-x : x (x는 $0 < x \leq 3$)의 부피비를 갖도록 포함할 수 있다. 즉, 제1 용매 및 제2 용매는 10-x : x (x는 $0 < x \leq 3$)의 부피비를 가질 수 있다.
- [0184] 혼합용매가 제1 용매 및 제2 용매를 포함할 경우, 기판 위에 페로브스카이트 화합물 용액이 떨어지게 되면, 제1 용매는 바로 증발하고 제1 용매보다 끓는점이 높은 제2 용매의 일부는 남아서 결정화된 페로브스카이트 화합물 일부를 녹이며, 높은 온도에 의해서 또 결정화가 일어나면서 결정 입자의 크기를 성장시킬 수 있다.
- [0185] 페로브스카이트 화합물 용액은 용액코팅 방법을 통해 코팅될 수 있다.
- [0186] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 스핀코팅일 수 있다.
- [0187] 페로브스카이트 화합물은 코팅 시간에 따라 용매의 증발 속도를 조절할 수 있고, 그로 인해, 페로브스카이트 화합물의 결정의 핵화 빈도와 결정 성장 속도, 페로브스카이트층의 두께, 균일도 및 커버리지(coverage)를 제어할 수 있습니다.
- [0188] 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 시간은 특별히 제한되지는 않으나, 공정 시간을 고려하여 1초 내지 100초일 수 있다. 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 시간은 초기 가속 구간 3초를 포함하여 20초일 수 있다.
- [0189] 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅시간이 길어질어지면 용매의 증발 및 제거 속도가 느림으로 인해 페로브스카이트 화합물의 결정의 핵화가 증가되어 입자의 크기가 작아지게 되고 결정성이 저하될 수 있다. 반면에, 페로브스카이트 코팅시간이 짧으면 용매의 증발 속도가 너무 빨라서 핵화가 너무 적게 발생하여 페로브스카이트층의 균일도 및 커버리지(coverage)가 현저히 떨어져서 페로브스카이트층이 원활되지 못할 수 있다.
- [0190] 이 후, 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 전에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가(dripping)하는 단계(S132)를 진행할 수 있다.
- [0191] 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 및 반응매를 포함할 수 있다.
- [0192] 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 공정 중 페로브스카이트 화합물의 핵화가 적당히 발생한 시점에서 용매(예; DMF와 DMSO)를 순간적으로 제거함으로써 페로브스카이트 화합물 결정 핵들의 성장을 급속하게 유도하여 페로브스카이트층의 결정성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 반응매는 용매(예; DMF 및 DMSO)와의 친화력은 좋으면서 페로브스카이트 화합물과는 상호작용이 없는 반응매를 이용하여 페로브스카이트 화합물 결정 핵들의 성장을 급속하게 유도하여 페로브스카이트층의 결정성을 증가시킬 수 있다.

- [0193] 반응매는 페로브스카이트 화합물의 결정을 분해시키지 않는 유기 용매가 제한없이 사용될 수 있고, 예를들어, 톨루엔, 이소프로필 알코올, 부탄올, 디에틸에테르, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0194] 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액은 페로브스카이트 화합물 용액이 젖은 필름(wet film)을 형성 하는 동안 적가(dripping)될 수 있다. 이때, 젖은 필름은 페로브스카이트 화합물 용액을 디스펜싱(dispensing) 한 후, 스핀 코팅을 시작하면, 용액 상태의 전면 박막이 만들어 지는데, 이를 젖은 필름(wet film)이라고 한다.
- [0195] 이후, 지속적인 스핀에 의해 용매가 추가적으로 증발하게 되고, 용해도 이하로 용질의 농도가 올라가면 결정화 가 일어나서 고체 상의 박막이 형성되게 된다. 따라서, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액의 적가는 젖은 필름(wet film)이 형성되는 기간에 수행해야 되고, 이 기간에 용액 상의 젖은 필름(wet film)은 적가에 의해 순간적으로 고체상의 필름으로 변하게 되어 전면에 균일한 페로브스카이트층이 형성하되며, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트층의 내부로 침투할 수 있다.
- [0196] 일례로, 스핀코팅 시, 가속 구간이 0초 내지 3초이고, 5000 rpm 속도 유지 시간이 3 초 내지 20초인 경우, 젖은 필름(wet film)은 가속 후 바로 형성되기 때문에, 이 기간 동안에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가할 수 있다. 즉, 가속 구간 3초를 포함한 총 20초의 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅 시간(예; 스핀 코팅 시간) 중, 9초 내지 10초가 지났을 때 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가하므로, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액은 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 10초 내지 11초 전에 적가(dripping)될 수 있다.
- [0197] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 전에 적가함으로써 탄소 양자점이 유기 리간드를 페로브스카이트층 내부로 수송시킬 수 있다.
- [0198] 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 반응매와 함께 적가하면, 반응매가 페로브스카이트 화합물 용액의 용매를 제거함으로써, 페로브스카이트 화합물의 결정을 성장시키면 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 성장된 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 안착되어 페로브스카이트층 내부에 골고루 침투될 수 있다.
- [0199] 이 후에, 페로브스카이트층을 열처리하면, 유기 리간드로 인해 유기 리간드로 둘러싸인 탄소양자점이 흐름성을 가지게 되어 페로브스카이트 화합물 표면의 PbI_2 결함으로 이동하고 유기 리간드가 PbI_2 결함과 반응하여 결함을 치유할 수 있다.
- [0200] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액의 농도에 따라 페로브스카이트 화합물의 따라 결정 입자 크기가 조절될 수 있다.
- [0201] 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액의 농도는 특별히 제한되지는 않으나, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량이 너무 적으면 페로브스카이트층 내부에 존재하는 결함을 충분히 치유하지 못하게 된다. 반면에, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량이 너무 많으면 이들이 페로브스카이트 화합물 결정의 성장을 억제하여 페로브스카이트 화합물의 입자 크기가 작아지고 결정 계면(grain boundary) 비중이 매우 높아져서 페로브스카이트층 내부적 결함이 많아질 수 있다.
- [0202] 보다 구체적으로, 탄소 양자점은 장쇄 아킬 아민 리간드인 유기 리간드를 포함하기 때문에, 너무 높은 농도의 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 사용하면, 페로브스카이트층에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 포함되어 페로브스카이트층(130)의 전도도를 감소시켜 응답성을 감소시킬 수 있다.
- [0203] 또한, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트층 내에 과도하게 포함되면 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트 화합물의 결정화 과정에서 핵 형성 중심 역할을 하여 결정 입자 크기가 매우 작아지고 핀홀이 증가되어 페로브스카이트층 내에 많은 양의 트랩 사이트가 생성되어 검출 감도가 저하될 수 있다.
- [0204] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액의 농도를 조절하여 페로브스카이트층의 결정 입자 크기, 핀홀, 트랩 사이트 및 검출 감도를 조절할 수 있다.
- [0205] 예를 들어, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 증가하면 페로브스카이트 화합물의 결정 결함 치유제로 작용하면서 광검출기의 암전류와 잡음을 줄이고 반응 속도를 증가시킬 수 있지만, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량이 너무 많으면 수많은 탄소 양자점들이 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 붙어서 결정 성

장을 억제시킬 수 있다(도 32 참조). 따라서, 오히려 페로브스카이트 결정 계면(grain boundary)의 비중이 증가하게 되어 결함의 농도가 높아지고, 궁극적으로는 광검출기의 암전류 증가, 광전류 감소 및 비검출능 감소가 발생될 수 있다.

- [0206] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 페로브스카이트 화합물 용액의 코팅이 완료되기 전에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 용액을 적가(dripping)하는 단계(S132)를 통해 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트 화합물 결정 표면(결정 입계에 대응)에 부착된 페로브스카이트층이 형성될 수 있다.
- [0207] 이 후, 페로브스카이트층을 열처리하는 단계(S133)를 진행할 수 있다.
- [0208] 유기 리간드는 -25°C 내지 300°C 에서 녹는점을 가지기 때문에, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 페로브스카이트층을 열처리하는 단계(S133)에서 유기 리간드가 흐름성을 가져 페로브스카이트 화합물의 결정 표면(결정 입계에 대응)을 녹인 후 재결정화시킴으로써 페로브스카이트층의 MX_n (여기서, M은 2가 또는 3가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온이고, n은 2 또는 3이다) 내부 결함을 제거할 수 있다. 일례로, 페로브스카이트 화합물 중, 메틸 암모늄(methyl ammonium; MA)과 같은 유기 물질의 부재로 발생하는 결함(예: PbI_2)을 치유할 수 있다.
- [0209] 예를 들어, 유기 리간드로 헥사데실아민을 사용하는 경우, 40°C 의 온도에서 녹는점을 가지기 때문에 헥사데실아민 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 또한 40°C 의 온도에서 흐름성을 가질 수 있다(도 11 내지 도 13 참조). 따라서, 페로브스카이트층의 열처리 시, 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에 안착된 탄소 양자점은 흐름성으로 인해 페로브스카이트 화합물의 결정 표면에서 이동하며 PbI_2 가 드러난 결함과 반응하여 결함을 제거할 수 있다. 이 후, 페로브스카이트층의 열처리가 완료되면, 냉각 과정에서 탄소 양자점의 이동성이 사라지며, 이로 인해 부분적으로 녹았던 페로브스카이트 화합물이 결함이 치유된 상태로 재결정화될 수 있다.
- [0210] 열처리는 50°C 내지 300°C 의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0211] 상기 열처리는 유기 리간드를 가진 탄소 양자점의 유기 리간드가 흐름성을 가지는 -25°C 내지 300°C 의 온도에서 가능하나, 페로브스카이트 화합물의 결정상을 고려할 때, 50°C 내지 300°C 가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, Methylammonium (MA) 및 formamidinium (FA) 등 유기물 기반의 페로브스카이트 화합물의 경우, 약 100°C 내지 150°C 에서 열처리가 진행되며, Cs 기반의 무기물 페로브스카이트 화합물의 경우, 300°C 까지의 열처리를 필요로 한다.
- [0212] 마지막으로, 열처리된 페로브스카이트층을 냉각시키는 단계(S134)를 진행할 수 있다.
- [0213] 열처리된 페로브스카이트층을 냉각시키는 단계(S134)는 열처리된 페로브스카이트층을 기구를 사용하여 냉각하거나, 단순히 열처리된 페로브스카이트층을 대기 중에 방치하여 냉각할 수 있다.
- [0214] 냉각 온도는 유기 리간드를 가진 탄소 양자점의 유기 리간드가 흐름성을 가지는 -25°C 내지 300°C 의 온도보다 낮을 수 있다.
- [0215] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법에서, 유기 리간드는 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S132)에서는 고체상(solid phase)이고, 열처리하는 단계(S133)에서는 흐름성을 가지는 액상(liquid phase)이며, 냉각 단계(S134)에는 다시 고체상(solid phase)을 갖도록 상변화될 수 있다.
- [0216] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 페로브스카이트층에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 매립시킴으로써, 추가 공정 없이 열처리 공정을 통해 페로브스카이트층 표면 및 내부의 결함을 동시에 제거할 수 있다.
- [0217] 다시 도 3을 참조하면, 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 페로브스카이트층 상에 패시베이션층을 형성하는 단계를 진행할 수 있다.
- [0218] 패시베이션층은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0219] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0220] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 제조방법은 페로브스카이트층 상에 정공 수송

층을 형성하는 단계(S140) 및 정공 수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계(S150)를 진행한다.

[0221] 정공 수송층 및 제2 전극은 용액코팅 방법 또는 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0222] 용액코팅 방법은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0223] 증착 방법은 감압, 상압 또는 가압조건에서, 스퍼터링, 원자층증착, 화학기상증착, 열증착, 동시증발법 및 플라즈마 강화 화학기상증착 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0225] [실시예 1] : 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점

[0226] 톨루엔에서 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액을 합성하기 위해 탈이온수에 10wt%의 글루코스 및 1-헥산을 10ml 당 아세트산 20 μ L를 첨가하여 형성된 반응 혼합물을 둥근 바닥 플라스크에서 150 rpm으로 1시간 동안 교반하면서 80 $^{\circ}$ C로 가열하고 800mg의 1-헥사 데실 아민을 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 150 $^{\circ}$ C까지 가열하고, 1500 rpm에서 1시간동안 연속 교반하였다.

[0227] 이 단계에서, 투명한 반응 혼합물이 짙은 갈색으로 변하여 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 합성되었고, 반응을 종결시키기 위해 반응 혼합물을 메탄올 290mL에 분산시키고 1시간 동안 초음파 처리하여 용액 혼합물을 제조하였다.

[0228] 용액 혼합물을 정제하기 위해 메탄올에 현탁된 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 -15 $^{\circ}$ C 이하의 냉동고에서 12이상 보관하고, 암갈색 침전물을 PVDF필터를 사용하여 여과시켜 폐기하였다(0.22 μ m의 기공 크기, 친수성 PVDF, 47mm멤브레인; GVWP04700).

[0229] 상층액은 회전 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 톨루엔으로 교환하고 다시 냉동고에서 침전시킨 다음, 백색 응집제(White flocculant)를 여과를 통해 폐기하고 그 결과로 생성된 상청액(supernatant)는 용매로 추가 교환하였다.

[0231] [실시예 2] : 페로브스카이트층에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 광검출기

[0232] 패터화된 인듐-도핑된 주석 산화물(ITO) 유리 기판을 초음파 처리에서 세정제(detergent), 에탄올 및 아세톤으로 세척한 다음, 세척된 기판을 Ar/O₂ 플라즈마로 처리하였다. 이 후, 주석 산화물(SnO₂) 및 탈이온수를 1:5의 부피비로 혼합하여 제조된 주석 산화물(SnO₂) 전구체 용액을 ITO 기판 상에 3초 동안 500 rpm, 40초 동안 5000 rpm의 속도로 스핀 코팅한 다음, 100 $^{\circ}$ C에서 20분동안 열처리하였다. 다시 동일한 스핀 코팅 조건으로 주석 산화물(SnO₂) 전구체 용액을 ITO 기판 상에 스핀 코팅한 다음, 150 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 열처리하여 전자 수송층을 형성하였다.

[0233] 이 후, MAI와 PbI₂를 1.01 : 1 몰비로 혼합하여 DMF : DMSO의 부피비가 9 : 1 인 1.4 M MAPbI₃ 용액(MHP 전구체 용액)을 제조한 다음, ITO / SnO₂ 기판 상에 17 초 동안 5000 rpm에서 MHP 전구체 용액을 스핀 코팅하였다.

[0234] 이 단계에서 300 μ L의 유기 리간드로 둘러싸인 그래핀 양자점(GOD) 분산 용액을 스핀 코팅이 중지되기 10초 전에 ITO / SnO₂ /MAI 기판 상에 떨어뜨렸다. 이 후, 기판을 150 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트에서 30초 동안 열처리한 다음, 100 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트에서 10초 동안 열처리하여 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층(MHP)을 형성하였다.

[0235] 그 다음, 7.5 μ L의 Li-TFSI / ACN (170mg / mL) 및 t-BP / ACN (1mL / mL)이 포함된 15mg (PTAA) / mL (톨루엔) 용액을 각각 1mL 당 정공 수송층 용액을 준비한 후, 전공 수송층 용액을 ITO / SnO₂ / MHP 기판 상에 3000rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하였다. 마지막으로, ~ 50 nm 두께의 Au 금속 전극을 열 증발을 통해 기판에 증착하였다.

- [0237] **[비교예] : 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하지 않는 페로브스카이트 광검출기**
- [0238] 패턴화된 인듐-도핑된 주석 산화물(ITO) 유리 기판을 초음파 처리에서 세정제(detergent), 에탄올 및 아세톤으로 세척한 다음, 세척된 기판을 Ar/O₂ 플라즈마로 처리하였다. 이 후, 주석 산화물(SnO₂) 및 탈이온수를 1:5의 부피비로 혼합하여 제조된 주석 산화물(SnO₂) 전구체 용액을 ITO 기판 상에 3초 동안 500 rpm, 40초 동안 5000 rpm의 속도로 스핀 코팅한 다음, 100℃에서 20분동안 열처리하였다. 다시 동일한 스핀 코팅 조건으로 주석 산화물(SnO₂) 전구체 용액을 ITO 기판 상에 스핀 코팅한 다음, 150℃에서 1시간동안 열처리하여 전자 수송층을 형성하였다.
- [0239] 이 후, MAI와 PbI₂를 1.01 : 1 몰비로 혼합하여 DMF : DMSO의 부피비가 9 : 1 인 1.4 M MAPbI₃ 용액(MHP 전구체 용액)을 제조한 다음, ITO / SnO₂ 기판 상에 17 초 동안 5000 rpm에서 MHP 전구체 용액을 스핀 코팅하였다.
- [0240] 이 단계에서 300 μL의 톨루엔을 스핀 코팅이 중지되기 10초 전에 ITO / SnO₂ /MAI 기판 상에 떨어뜨렸다. 이 후, 기판을 150℃의 핫 플레이트에서 30초 동안 열처리한 다음, 100℃의 핫 플레이트에서 10초 동안 열처리하여 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트층(MHP)을 형성하였다.
- [0241] 그 다음, 7.5 μL의 Li-TFSI / ACN (170mg / mL) 및 t-BP / ACN (1mL / mL)이 포함된 15mg (PTAA) / mL (톨루엔) 용액을 각각 1mL 당 정공 수송층 용액을 준비한 후, 정공 수송층 용액을 ITO / SnO₂ / MHP 기판 상에 3000rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하였다. 마지막으로, ~ 50 nm 두께의 Au 금속 전극을 열 증발을 통해 기판에 증착하였다.
- [0243] 도 5는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 저배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이고, 도 6은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 고배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.
- [0244] 도 5 및 도 6을 참조하면, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 10 개의 다른 지점에서 격자 둘레 거리(lattice fringe distance)를 측정하고 평균을 계산한 결과, 약 0.241 nm의 격자 상수를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0246] 도 7은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis absorption spectrum)을 도시한 그래프 및 용액 내 분산된 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 도시한 이미지이고, 도 8은 다양한 여기 파장 하에서의 PL 방출 스펙트럼(PL emission spectra)을 도시한 그래프 및 UV(UV light) 하에서의 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 도시한 이미지이다.
- [0247] 도 7 및 도 8을 참조하면, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 1358cm⁻¹에서 D-밴드와 1579cm⁻¹에서 G- 밴드로 표시되는 것을 알 수 있다.
- [0248] 또한, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 ~461nm에서 380nm의 여기 파장 하에서 가장 높은 형광 발광(fluorescence emission)을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0249] 따라서, 도 5 내지 도 8을 참조하면, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 우수한 결정성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0250]
- [0251] 도 9는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 저배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이고, 도 10은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 고배율 투과현미경(Transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.
- [0252] 도 9 및 도 10은 페로브스카이트 필름을 끊어서 얻은 샘플로, 파랑색 점선은 MAPbI₃의 정방정계 상(tetragonal phase)에 대한 격자 상수에서 알 수 있듯이 MAPbI₃의 결정 입계(grain boundaries)을 나타내고, 흰색 점선은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 나타낸다.

- [0253] 도 9 및 도 10을 참조하면, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 페로브스카이트 화합물(MAPbI_3)의 결정 입계(grain boundaries)에 위치해 있고, 이로 인해, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 경우 격자 상수가 $\sim 0.241\text{nm}$ 이나, 정방정계 상(tetragonal phase)의 페로브스카이트 화합물의 격자 상수는 ~ 0.321 로 다른 값을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0254] 따라서, 도 9 및 도 10을 참조하면, 페로브스카이트 박막 내에 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 매립되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0256] 도 11 내지 도 13은 100°C 의 열을 가했을 때, 완전히 건조된 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 흐름성을 도시한 이미지이다.
- [0257] 도 11 내지 도 13을 참조하면, 100°C 의 핫 플레이트 상에서 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 바이알(vial)을 기울이면 기울어진 바이알의 바닥쪽으로 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 흐름성을 가져 천천히 흐르게 되고, 핫 플레이트를 끄고 식히면 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점은 바이알을 기울여도 흐름성을 갖지 않는 것을 알 수 있다.
- [0258] 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 헥사데실아민 리간드(hexadecylamine ligand)를 가진 그래핀 양자점(GQD)이 페로브스카이트 박막의 열처리 과정에서 액체상을 가져 페로브스카이트 화합물의 결정 입계에서 재결정화를 통해 페로브스카이트 화합물을 용해시켜 결함을 감소시킬 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0260] 도 14는 무광(위) 및 365nm UV 광(아래) 하에서의 톨루엔(TL) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액(GQD)을 도시한 이미지이다.
- [0261] 도 14에서 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액(GQD)은 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 떨어뜨린 MAPbI_3 필름을 기판에서 긁어내고 얻어진 분말을 톨루엔에 분산시킨 용액이다.
- [0262] 도 14를 참조하면, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액(GQD)은 톨루엔에 비해 UV 여기 하에서 밝은 파란색 형광을 방출하는 것을 알 수 있다.
- [0264] 도 15는 페로브스카이트 박막의 단면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 16은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 단면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
- [0265] 도 15 및 도 16을 참조하면, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 결정 입자 크기(grain size)는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하지 않는 페로브스카이트 박막의 결정 입자 크기보다 평균적으로 더 큰 것을 알 수 있다.
- [0267] 도 17은 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 18은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이며, 도 19는 톨루엔을 스핀코팅한 후, 완전히 어닐링된 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 20은 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액으로 스핀 코팅한 후, 완전히 어닐링된 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
- [0268] 도 17 내지 도 20을 참조하면, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막 및 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점 분산 용액으로 스핀 코팅한 후, 완전히 어닐링된 페로브스카이트 박막을 비교하면 입자 성장이 그다지 발생하지 않은 것을 알 수 있다.
- [0269] 반면에, 페로브스카이트 박막과 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 비교하면, 입자가 성장되어 결정 입자 크기가 증가된 것을 알 수 있다.
- [0270] 따라서, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 페로브스카이트 박막의 내부에 포함함으로써, 페로브스카이트 화합물의 결정 입자 크기가 성장되는 것을 알 수 있다.

- [0272] 도 21은 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 도 22는 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 포함된 페로브스카이트 박막의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
- [0273] 도 21 및 도 22를 참조하면, 페로브스카이트 박막 내에 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 포함되면 수많은 탄소 양자점들이 페로브스카이트 화합물 결정 표면에 붙어서 결정 성장을 억제시켜, 오히려 페로브스카이트 화합물의 결정 계면 (grain boundary)의 비중이 증가하게 되어 결함의 농도가 높아지고, 궁극적으로는 광전소자의 암전류 증가, 광전류 감소 및 비검출능 감소를 나타낼 수 있다.
- [0274] 많은 양의 트랩 사이트가 노이즈를 증가시켜 검출 성능을 저하시키는 것을 알 수 있다.
- [0275] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 박막 내에 적절한 양의 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하여야 한다.
- [0277] 도 23은 페로브스카이트 박막(MAPbI_3) 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막 (GQD)의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis absorption spectrum)을 도시한 그래프이고, 도 24는 엑스선 회절 패턴(XRD patterns)을 도시한 그래프이며, 도 25는 $\sim 14.26^\circ$ 에서의 페로브스카이트 화합물(MAPbI_3)(110)의 피크를 확대한 그래프이고, 도 26은 스태틱-PL(static-PL)을 도시한 그래프이며, 도 27은 TR PL을 도시한 그래프이다.
- [0278] 도 23 및 도 24를 참조하면, 페로브스카이트 박막(MAPbI_3) 및 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막(GQD)의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼의 강도와 형상은 거의 동일하고, 결정학적 패턴에서도 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.
- [0279] 즉, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막 (GQD)은 내부에 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하더라도 페로브스카이트 화합물의 정방정계 상이 지배적인 결정 구조인 것을 알 수 있다.
- [0280] 반면에, 페로브스카이트 박막(MAPbI_3)에서는 12.8° 에서 PbI_2 에 대한 피크가 존재하지만, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 페로브스카이트 박막(GQD)에서는 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- [0281] 이는, 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트 박막 내에서 PbI_2 결정 구조를 노출시키는 결정 결함을 감소시키는 패시베이션 역할을 하는 것을 알 수 있다.
- [0283] 도 25 내지 도 27를 참조하면, 페로브스카이트 박막(MAPbI_3) 내에 실시예 1에 따른 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함함으로써 PL 강도 및 PL 감쇠 수명이 급격히 증가되는 것을 알 수 있다.
- [0284] 도 25은 도 24의 엑스선 회절 패턴에서 $\sim 14.26^\circ$ 에서의 MAPbI_3 (110) 피크를 확대한 그래프로써, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함하는 MAPbI_3 (110) 피크가 더 좁은 반치폭 (FWHM; Full Width at Half Maximum)을 가지는 것으로 보아 평균적으로 더 큰 페로브스카이트 화합물 결정을 가짐을 알 수 있습니다.
- [0285] 도 26 및 도 27을 참조하면, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트층(페로브스카이트 박막)에 포함되었을 때 더 강한 발광과 더 긴 발광 수명을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 후술할 도 32에서 광전소자의 페로브스카이트층 내부 결함의 수가 줄어들었음을 보여주는 현상과 일치한다.
- [0287] 도 28은 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전위($\log(J)$ -V characteristics)를 도시한 그래프이고, 도 29는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 녹색 레이저의 단일 펄스에 대한 응답 속도를 도시한 그래프이며, 도 30은 주파수가 1Hz에서 1000Hz로 증가하는 펄스의 녹색 레이저에 대한 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 광전류 응답을 도시한 그래프이고, 도 31은 주파수가 1Hz에서 1000Hz로 증가하는 펄스의 녹색 레이저에 대한 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 광전류 응답을 도시한 그래프이며,

도 32는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전위($\log(J)$ - $\log(V)$ plot)를 확대하여 도시한 그래프이다.

[0288] 도 28을 참조하면, 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 광전류 값 차이는 거의 없는 것을 알 수 있다.

[0289] 그러나, 도 29 내지 도 32를 참조하면, 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 기준 셀의 응답 속도에 미치지 못하나, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 기준 셀의 응답 속도가 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

[0290] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트 박막 내에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함함으로써 응답 속도가 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

[0291] 보다 구체적으로, 도 29는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자와 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 실리콘 기준 광전소자(광검출기)의 녹색 레이저의 단일 펄스에 대한 응답을 비교하여 나타낸 것으로, 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 기준 셀의 응답 속도에 미치지 못하나, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자는 실리콘 기준 셀의 응답 속도가 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자는 페로브스카이트층 내에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점을 포함함으로써 응답 속도가 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

[0292] 도 30 및 도 31은 각각 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자와 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 주파수가 1Hz 에서 1000Hz로 증가하는 녹색 레이저 펄스에 대한 응답을 나타낸 것으로, 도 30을 참조하면, 녹색 레이저 펄스의 주파수가 1000Hz로 증가함에 따라 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 응답 신호 세기가 약해지는 것을 알 수 있으며, 이는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 성능이 kHz 이상의 단위에서는 불안정해지는 것을 의미한다.

[0293] 반면, 도 31를 참조하면 녹색 레이저 펄스의 주파수가 1000Hz로 증가함에 따라 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 응답 신호 세기가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있으며, 이는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 성능이 kHz 이상의 단위에서도 안정적으로 유지됨을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자가 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자보다 최소 1,000배 이상의 응답속도를 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[0294] 도 32는 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 전류밀도-전위($\log(J)$ - $\log(V)$ plot)를 확대하여 도시한 그래프로, 해당 그래프에서 전류밀도 곡선이 꺾이는 지점에서의 전위값을 구하면 그것이 trap-filled limit voltage (V_{TFL})가 되고, 이 수치가 작을수록 소자 내부에 존재하는 결함의 수가 더 적다는 것을 의미한다.

[0295] 도 32를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 경우, V_{TFL} 수치가 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자의 V_{TFL} 수치보다 낮기 때문에 더 적은 양의 내부적 결함을 낮아 소자 내부에 결함 수 낮아진 것을 알 수 있다.

[0297] 도 33은 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 0V 바이어스 전압에서의 전류밀도-전위를 도시한 그래프이고, 도 34는 암전류 밀도(dark current density)를 도시한 그래프이며, 도 35는 검출 감도를 도시한 그래프이다.

[0298] 도 36은 비교예에 따른 페로브스카이트 광전소자 및 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점의 함량에 따른 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 광전소자의 -0.5V 바이어스 전압에서의 전류밀도-전위를 도시한 그래프이고, 도 37은 암전류 밀도(dark current density)를 도시한 그래프이며, 도 38은 검출 감도를 도시한 그래프이다.

[0299] 도 33 내지 도 38을 참조하면, 페로브스카이트층에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 내장되면 암전류가 감소되고 검출 감도는 증가되지만, 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 첨가되면 검출 감도가 저하되는 것을 알 수 있다.

[0300] 이는, 탄소 양자점이 장쇄 아킬 아민 리간드인 유기 리간드를 포함하기 때문에, 페로브스카이트층에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 포함되면 페로브스카이트층의 전도도를 감소시켜 응답성을 감소시킬 수

있다.

[0301] 또한, 페로브스카이트층에 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 과도하게 포함되면 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점이 페로브스카이트 화합물의 결정화 과정에서 핵 형성 중심 역할을 할 수 있어 결정 입자 크기가 매우 작아지고 핀홀이 증가되어 페로브스카이트층 내에 많은 양의 트랩 사이트가 생성되어 검출 감도가 저하될 수 있다.

[0303] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

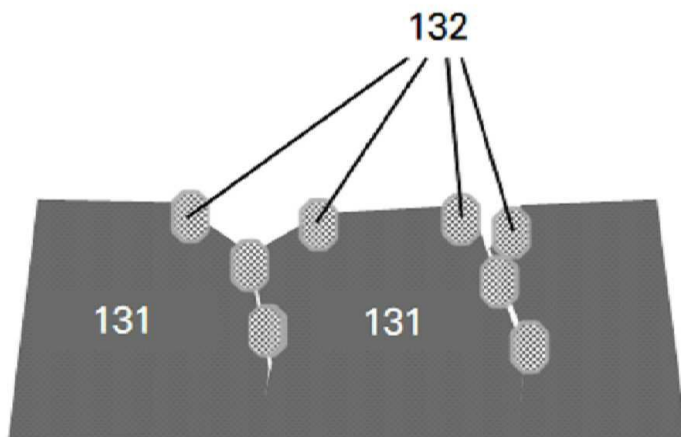
부호의 설명

[0305]

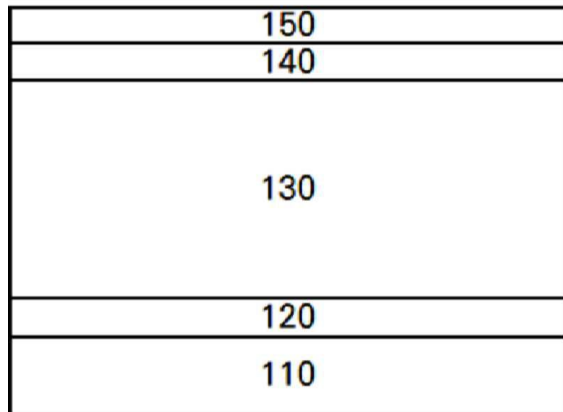
110: 제1 전극	120: 전자 수송층
130: 페로브스카이트층(페로브스카이트 박막)	131: 페로브스카이트 화합물
132: 유기 리간드로 둘러싸인 탄소 양자점	
140: 정공 수송층	150: 제2 전극

도면

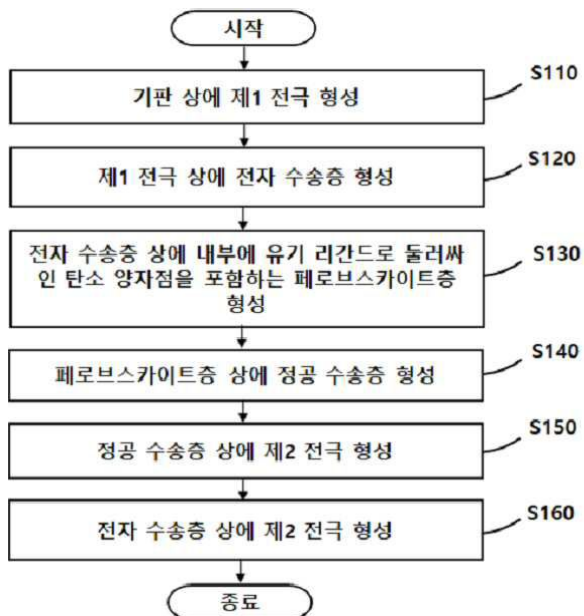
도면1



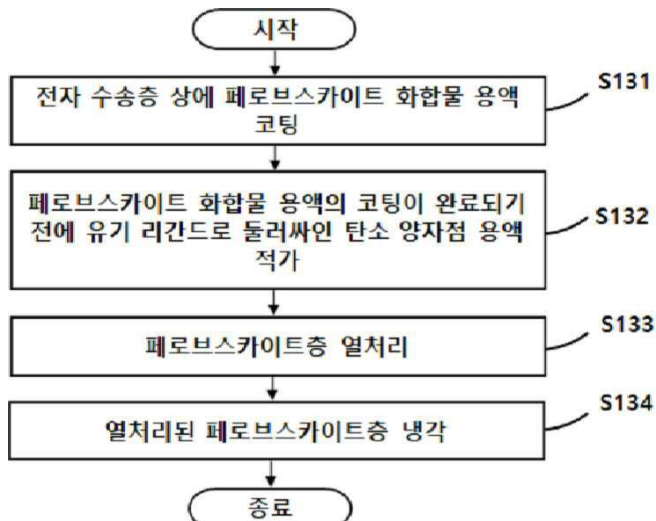
도면2



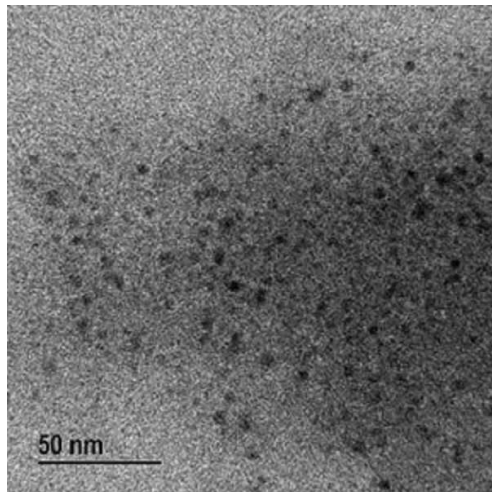
도면3



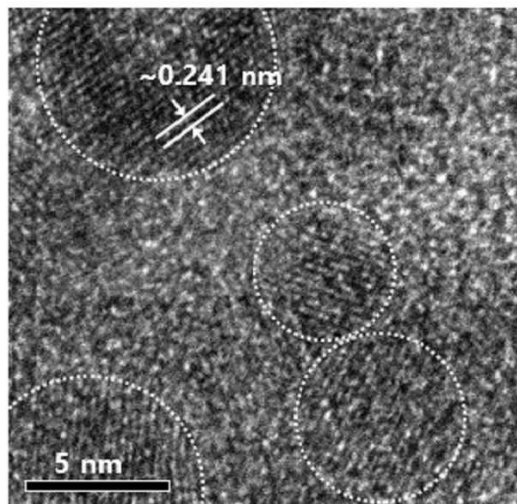
도면4



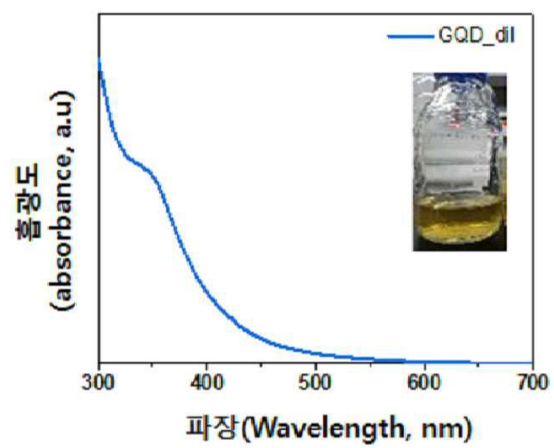
도면5



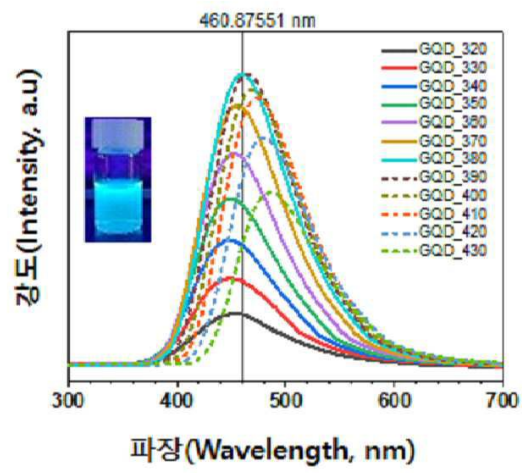
도면6



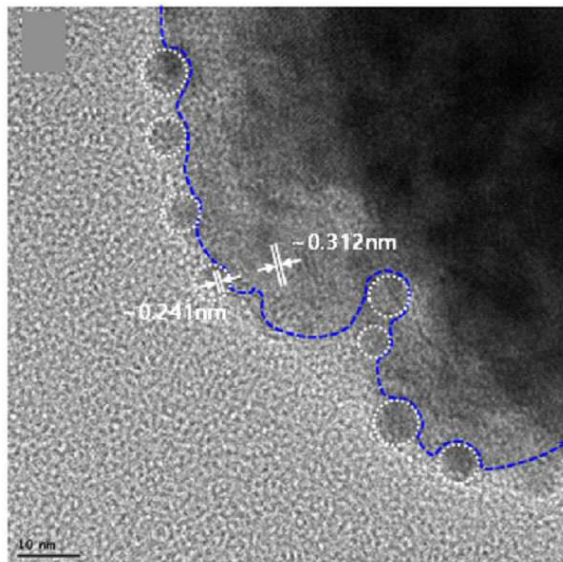
도면7



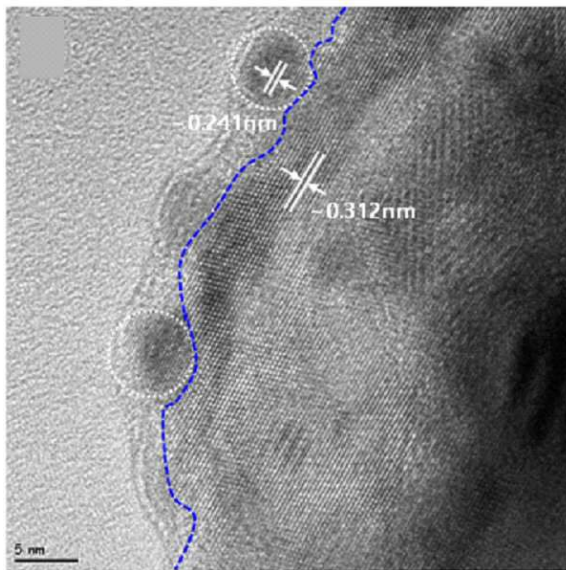
도면8



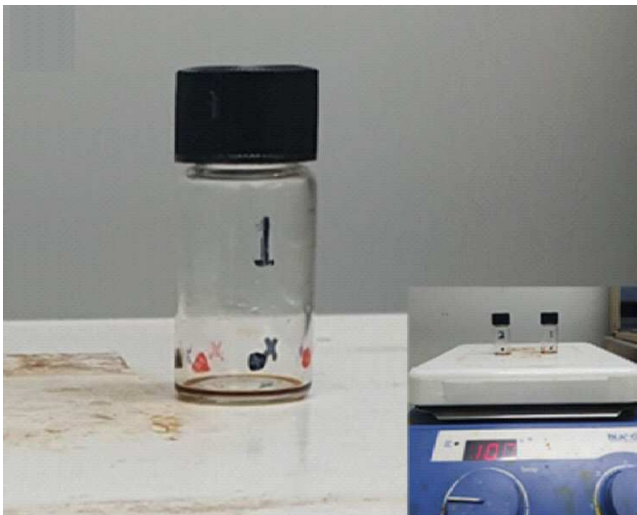
도면9



도면10



도면11



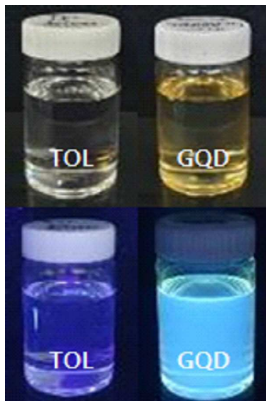
도면12



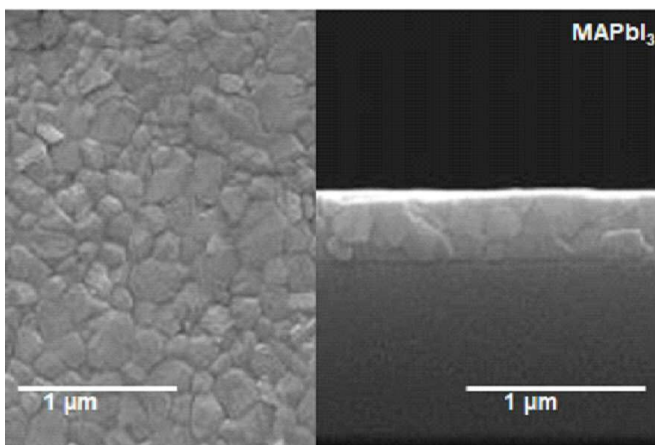
도면13



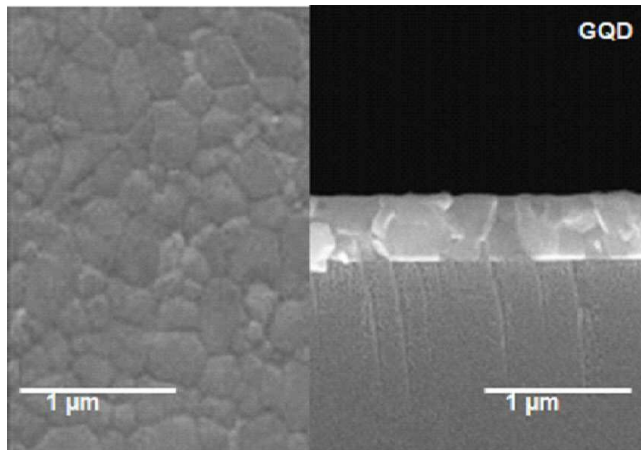
도면14



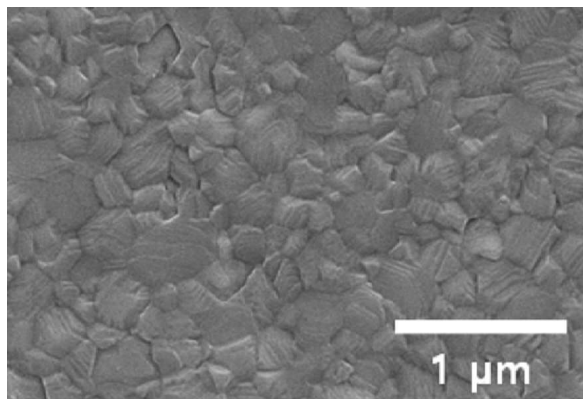
도면15



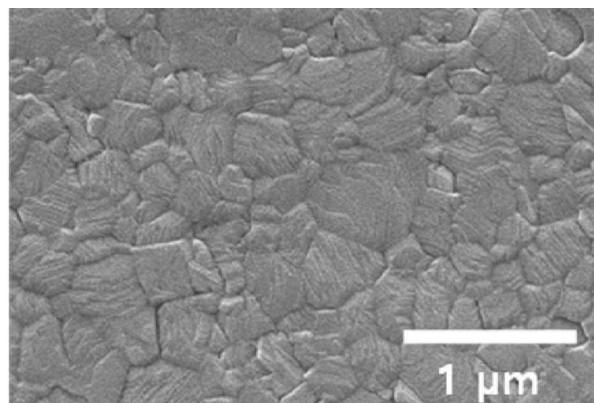
도면16



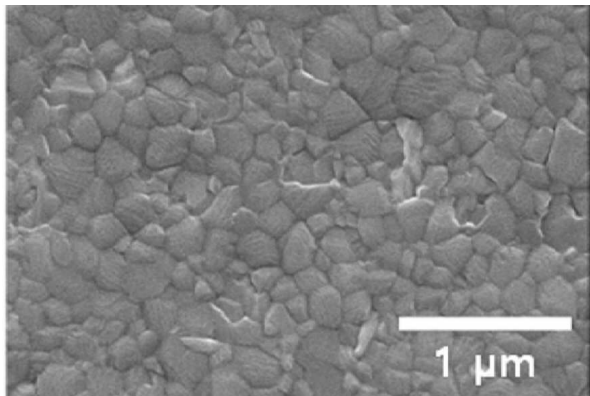
도면17



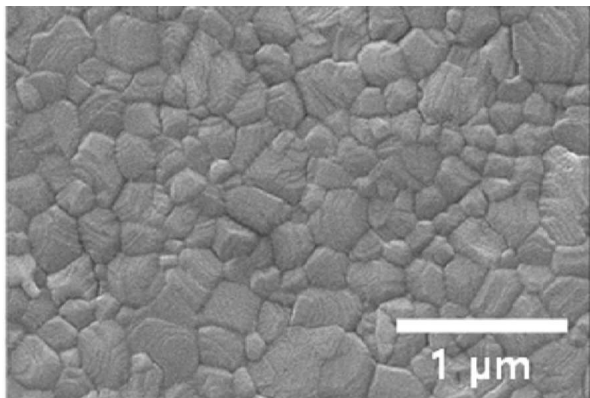
도면18



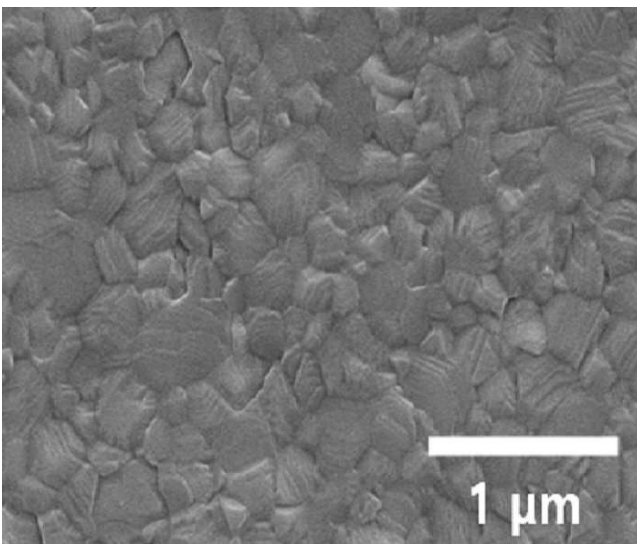
도면19



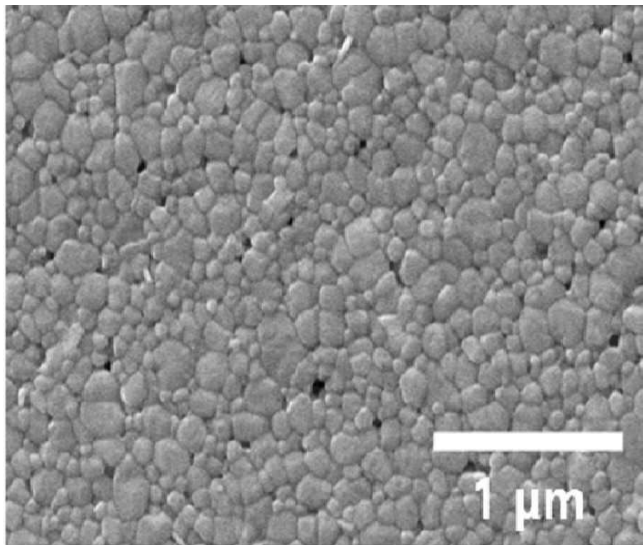
도면20



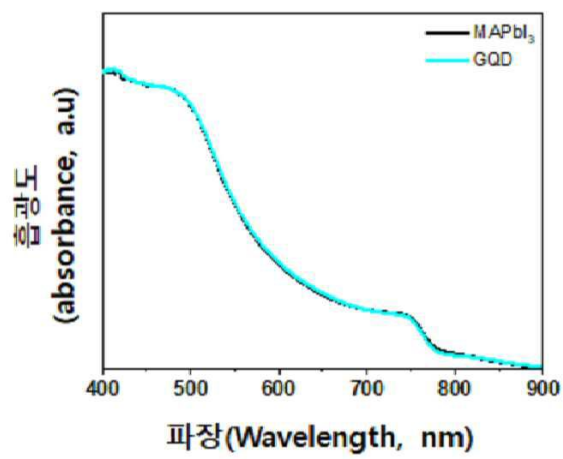
도면21



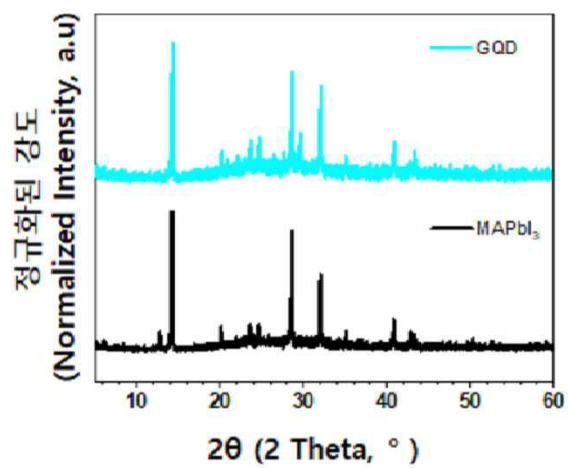
도면22



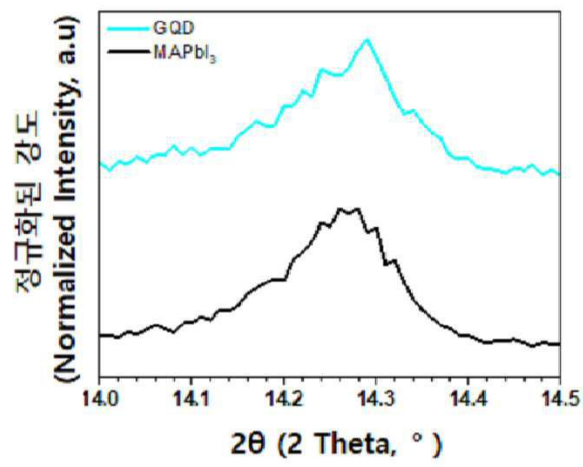
도면23



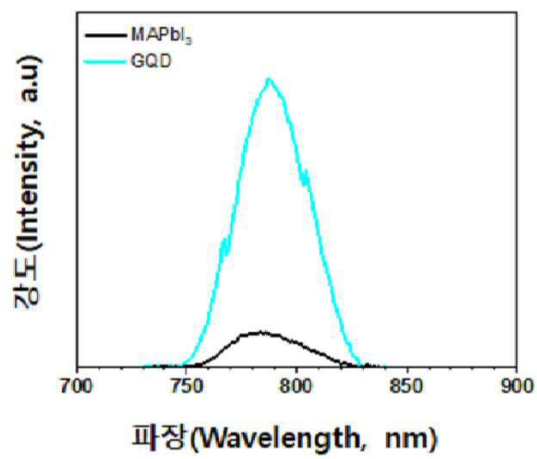
도면24



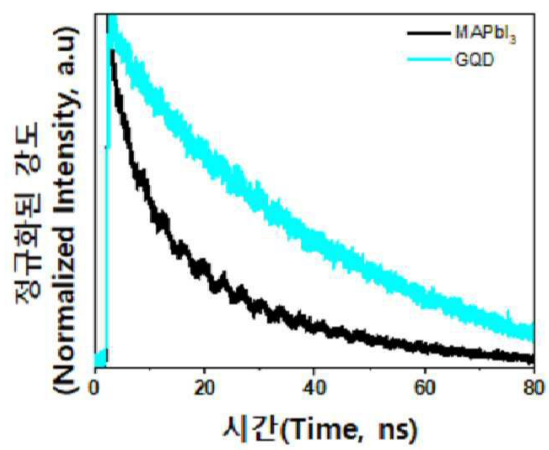
도면25



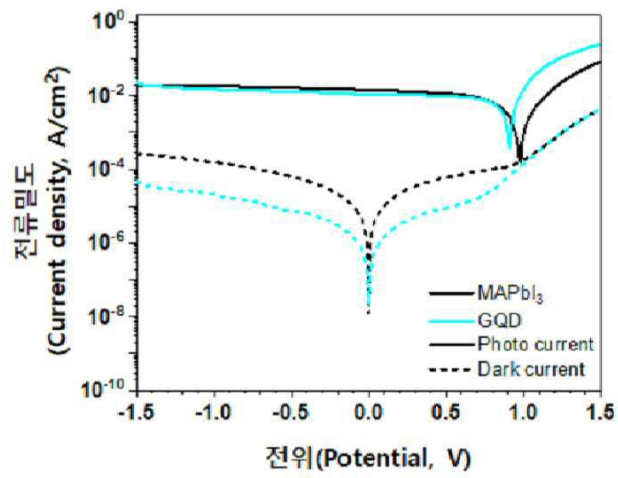
도면26



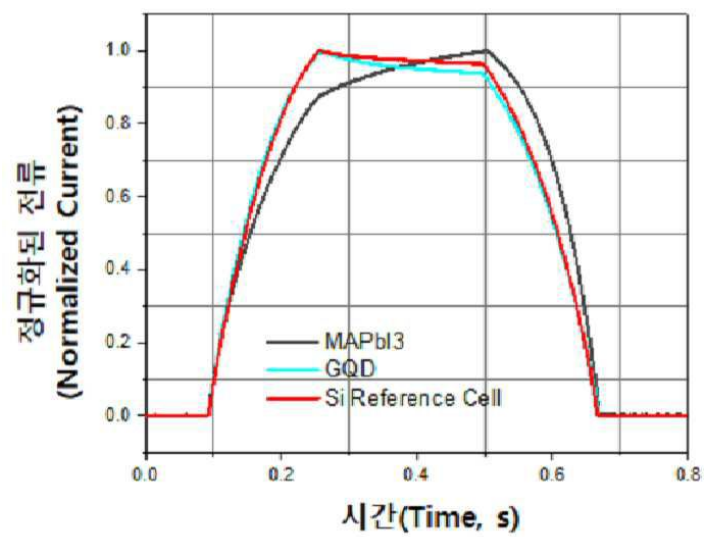
도면27



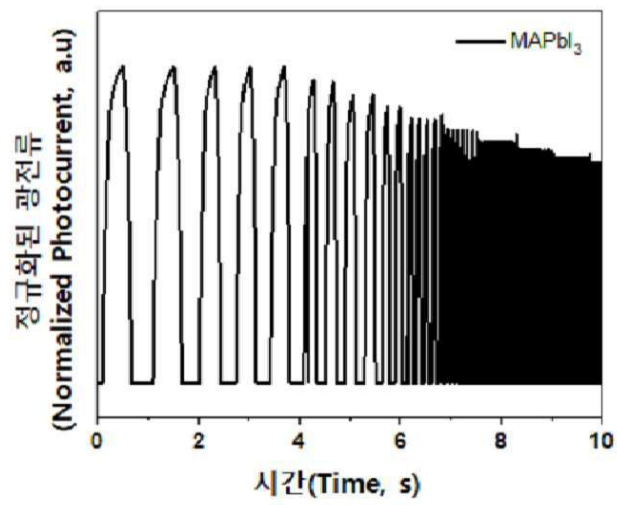
도면28



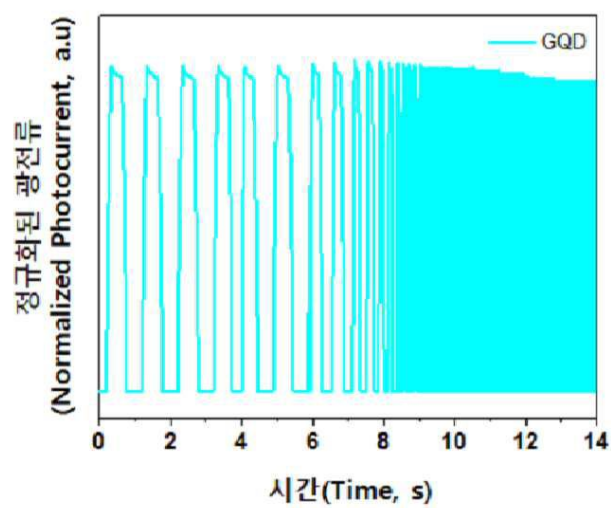
도면29



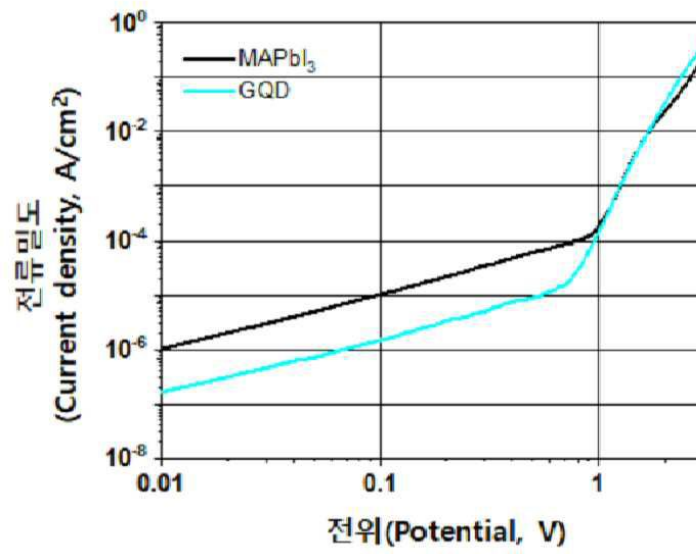
도면30



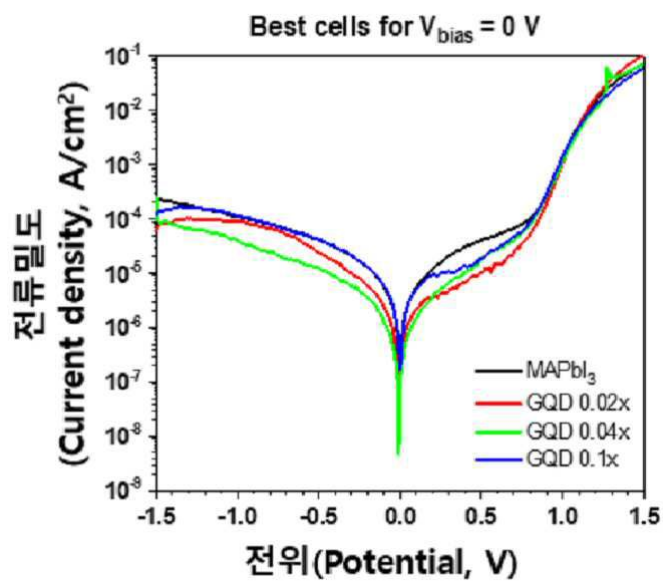
도면31



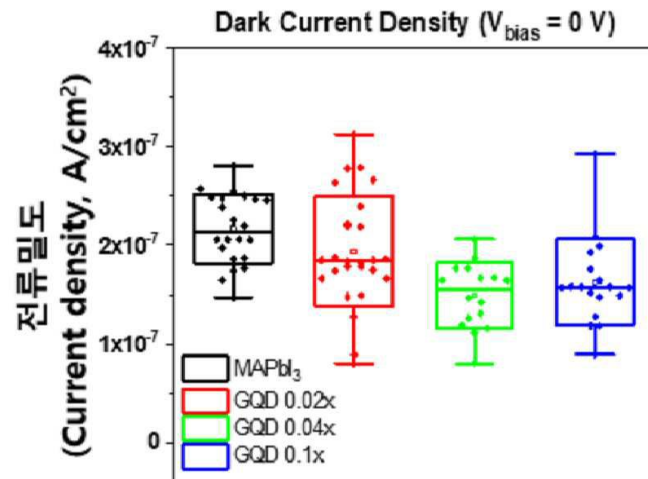
도면32



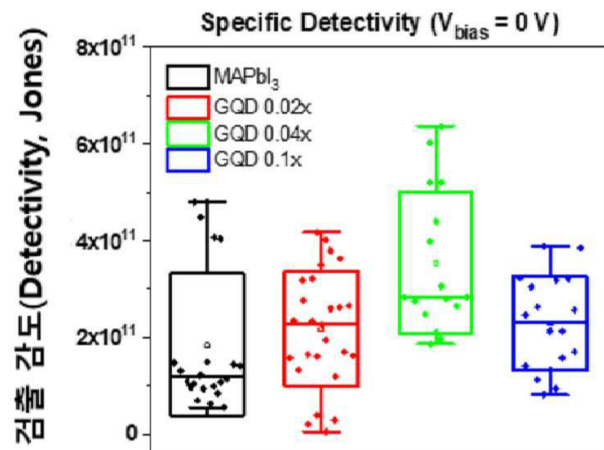
도면33



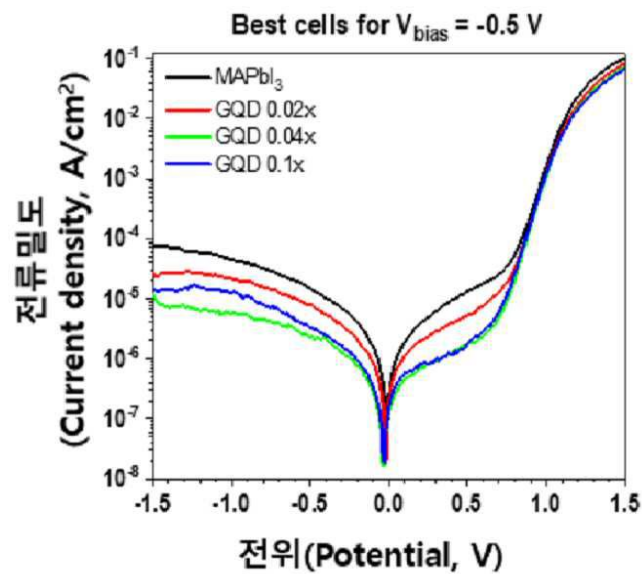
도면34



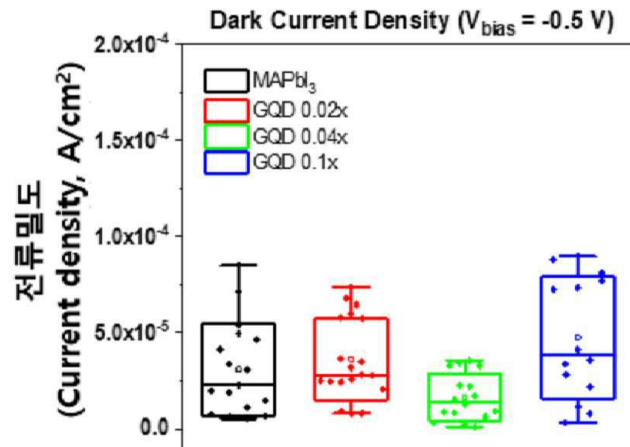
도면35



도면36



도면37



도면38

