



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0023163
(43) 공개일자 2023년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
H01L 33/26 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/032 (2013.01)
H01L 31/18 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0105011
(22) 출원일자 2021년08월10일
심사청구일자 2021년08월10일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
오승주
서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구 e편한세상)
김우식
서울특별시 성북구 고려대로27길 34-8, B동 503호(안암동5가)
(74) 대리인
김연권

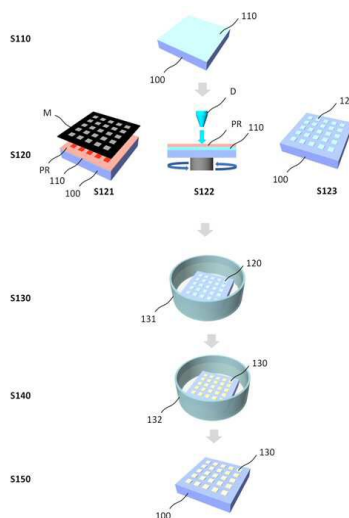
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴

(57) 요약

본 발명은 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴을 개시한다. 본 발명은 기판 상에 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 형성하는 단계; 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성하는 단계; 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴이 형성된 기판을 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 침지시켜 페로브스카이트 화합물을 성장시키는 단계; 및 상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 33/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130879
과제번호	2018M3D1A1059001
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	Small form-factor용 초고효율 적외선 흡수 소재 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.01.16 ~ 2022.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126816
과제번호	2021M3H4A3026733
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)국가핵심소재연구단
연구과제명	페로브스카이트 양자점의 표면제어와 이중원소 도핑을 통한 안정성 향상 메커니즘

규명

기 여 율	1/3
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2021.01.15 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109752
과제번호	2019R1C1C1003319
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)우수신진연구
연구과제명	유연 적외선 아발란지 광검출기 응용을 위한 양자점 다중양자우물 개발 연구
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 형성하는 단계;

상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성하는 단계;

상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴이 형성된 기관을 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 침지시켜 페로브스카이트 화합물을 성장시키는 단계; 및

상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴이 상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 침지된 시간에 따라 상(phase)이 조절되는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴의 침지 시간은 3 분 내지 60분 인 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물 패턴은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온임)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성하는 단계는,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층 상에 포토레지스트를 형성하는 단계;

상기 포토레지스트를 노광하는 단계; 및

상기 노광된 포토레지스트를 현상액을 사용하여 현상하는 단계;

를 포함하고,

상기 현상액은 상기 노광된 포토레지스트를 제거하는 동시에 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 제거하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액은 MX_2 전구체 및 제1 용매를 포함하고,

상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액은 AX 전구체 및 제2 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는,

상기 제2 용매와 상기 보조 용매의 온도를 조절하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시키는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 용매의 온도는 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 보조 용매의 온도는 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 보조 용매는 이소프로판올(isopropanol; IPA), 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 자일렌(xylen), 벤젠, 디에틸이써, 옥타데신, 톨루엔, 헥산, 펜탄, 옥탄, 사이클로헥산, 사염화탄소, 자일렌, 클로로포름, 다이클로로메탄, 트리클로로에탄 및 테트라하이드로퓨란 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액의 농도는 10mg/ml 내지 25mg/ml 인 것을 하는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴으로서,

상기 페로브스카이트 화합물 패턴은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 패턴.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온임)

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴 및 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 이용하여 포토레지스트(PR) 및 리프트-오프(lift-off)에 사용되는 용매에 페로브스카이트 화합물이 이온화되는 것을 방지할 수 있는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 우수한 광학적 특성으로 인해 페로브스카이트 화합물이 크게 주목받으면서 이를 포토디텍터, LED 및 태양 전지와 같은 광전소자로서 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 일반적인 페로브스카이트 결정 구조의 페로브스카이트 화합물은 화학식 ABX_3 을 만족하며, 이때 A는 1가 유/무기 양이온($CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ , Rb^+ 등), B는 2가의 금속 양이온(Pb^{2+} , Sn^{2+} 등)이며, X는 할로젠 이온(Cl^- , Br^- ,

I⁻ 등)이다.

- [0005] 페로브스카이트 화합물을 고성능 광전소자에 사용하기 위해서는 필수적인 페로브스카이트 화합물을 패턴으로 제조하여야 하는데, 주로 빛에 따라 성질이 바뀌는 고분자인 포토레지스트(Photo Resist; PR)를 이용한 하향식 포토 리소그래피 공정이 가장 선호되어 왔으며, 하향식 포토 리소그래피는 페로브스카이트 화합물 코팅, 포토레지스트 코팅, 열처리, 노광, 현상 및 리프트 오프 순으로 진행된다.
- [0006] 그러나, 납 할라이드 페로브스카이트(lead halide perovskite)화합물은 이온 결합 성질을 가지고 있기 때문에, 포토레지스트 및 리프트 오프 과정에서 사용되는 극성 용매에 노출되면 쉽게 이온화되어 광학적 성질을 잃기 때문에 페로브스카이트 화합물의 패터닝 시, 포토 리소그래피 공정을 사용하지 못하는 문제가 있다.
- [0007] 따라서, 페로브스카이트 화합물의 광학적 성질을 잃지 않는 동시에, 포토 리소그래피 공정을 이용하여 페로브스카이트 화합물을 패터닝할 수 있는 기술에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1689161호, "페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 실시예는 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 이용하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 페로브스카이트 화합물 패턴으로 변환시킴으로써, 포토레지스트(PR) 및 리프트-오프(lift-off)에 사용되는 용매에 페로브스카이트 화합물 패턴이 이온화되는 것을 방지할 수 있는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴을 제공 하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 실시예는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성함으로써, 기판 상에 제2 페로브스카이트 전구체가 석출되는 것을 방지할 수 있는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴을 제공 하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 기판 상에 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 형성하는 단계; 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성하는 단계; 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴이 형성된 기판을 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 침지시켜 페로브스카이트 화합물을 성장시키는 단계; 및 상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0014] 상기 페로브스카이트 화합물은 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴이 상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 침지된 시간에 따라 상(phase)이 조절될 수 있다.
- [0015] 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴의 침지 시간은 3 분 내지 60분 일 수 있다.
- [0016] 상기 페로브스카이트 화합물 패턴은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] [화학식 1]

- [0018] AM_2X_5
- [0019] [화학식 2]
- [0020] AMX_3
- [0021] [화학식 3]
- [0022] A_4MX_6
- [0023] (상기 화학식 1 내지 3에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온임)
- [0024] 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성하는 단계는, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층 상에 포토레지스트를 형성하는 단계; 상기 포토레지스트를 노광하는 단계; 및 상기 노광된 포토레지스트를 현상액을 사용하여 현상하는 단계; 를 포함하고, 상기 현상액은 상기 노광된 포토레지스트를 제거하는 동시에 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층을 제거하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성할 수 있다.
- [0025] 상기 제1 페로브스카이트 전구체 용액은 MX_2 전구체 및 제1 용매를 포함하고, 상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액은 AX 전구체 및 제2 용매를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는, 상기 제2 용매와 상기 보조 용매의 온도를 조절하여 상기 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시킬 수 있다.
- [0027] 상기 제2 용매의 온도는 35 °C 내지 55 °C 일 수 있다.
- [0028] 상기 보조 용매의 온도는 -50 °C 내지 0 °C 일 수 있다.
- [0029] 상기 보조 용매는 이소프로판올(isopropanol; IPA), 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 자일렌(xylen), 벤젠, 다이에틸이써, 옥타데신, 톨루엔, 헥산, 펜탄, 옥탄, 사이클로헥산, 사염화탄소, 자일렌, 클로로포름, 다이클로로메탄, 트리클로로에탄 및 테트라하이드로퓨란 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 제2 페로브스카이트 전구체 용액의 농도는 10mg/ml 내지 25mg/ml 일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴은 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴으로서, 상기 페로브스카이트 화합물 패턴은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [0032] [화학식 1]
- [0033] AM_2X_5
- [0034] [화학식 2]
- [0035] AMX_3
- [0036] [화학식 3]
- [0037] A_4MX_6
- [0038] (상기 화학식 1 내지 3에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온임)

발명의 효과

- [0040] 본 발명의 실시예에 따르면, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 이용하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 페로브스카이트 화합물 패턴으로 변환시킴으로써, 포토레지스트(PR) 및 리프트-오프(lift-off)에 사용되는 용매에 페로브스카이트 화합물 패턴이 이온화되는 것을 방지할 수 있는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조

된 페로브스카이트 화합물 패턴을 제공할 수 있다.

[0041]

본 발명의 실시예에 따르면, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성함으로써, 기판 상에 제2 페로브스카이트 전구체가 석출되는 것을 방지할 수 있는 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법을 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에서 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내의 침지 시간에 따른 페로브스카이트 화합물의 상 변화되는 과정을 도시한 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에서, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계(S150)를 구체화한 개략도이다.

도 4는 보조 용매를 사용하지 않고 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴의 도시한 이미지이고, 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴을 도시한 이미지이며, 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴을 도시한 이미지이다.

도 7은 기판 상에 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 도시한 이미지이고, 도 8은 7의 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 원소별로 도시한 이미지이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 패턴을 도시한 이미지이고, 도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 패턴을 원소별로 도시한 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 패턴을 도시한 이미지이고, 도 12는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 패턴을 원소별로 도시한 이미지이다.

도 13은 기판 상에 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(0분 동안 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지), 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(10분 동안 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(30분 동안 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지)의 에너지 분산 엑스선 분광법(EDS) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 14는 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 이미지이다.

도 15는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 농도 및 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴의 침지 시간에 따른 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 16은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 농도 및 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴의 침지 시간에 따른 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 Cs 원자 비율(atomic percent)을 도시한 그래프이다.

도 17은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(PbBr_2), 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)의 자외선-가시광선 흡광도(UV-vis absorption)를 도시한 그래프이고, 도 18은 365nm에서의 PL 강도(Photoluminescence intensity)를 도시한 그래프 및 이미지이다.

도 19는 비교예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)을 도시한 이미지이고, 도 20은 비교예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)의 PL 강도를 도시한 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)을 포함하는 광검출기(photodetector)의 시간에 따른 전류를 측정한 그래프이고, 도 22는 전압에 따른 흡광도를 측정한 그래프이다.

도 23은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)을 포함하는 어레이를 도시한 이미지이고, 도 24는 플렉서블한 기판 상에 형성된 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)을 도시한 이미지이다.

도 25는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)의 흡수, 발광 및 여기(excitation) 피크를 도시한 그래프이고, 도 26은 시간에 따른 PL 강도를 도시한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 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.
- [0046] 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.
- [0047] 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.
- [0048] 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.
- [0049] 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.
- [0050] 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.
- [0051] 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.
- [0052] 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.
- [0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법을 도시한 개략도이다.
- [0055] 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 페로브스카이트 화합물(예; AMX_3) 합성 시에 사용되는 제1 페로브스카이트 화합물 전구체를 이용하여 형성된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 포토리소그래피를 이용하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)을 이용하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 페로

브스카이트 화합물 패턴(130)으로 변환시킴으로써, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 포토레지스트(PR) 및 리프트-오프(lift-off)에 사용되는 극성 용매에 의해 이온화되어, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 손상되는 것을 방지할 수 있다.

- [0056] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 기판(100) 상에 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 형성하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0057] 기판(100)은 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.
- [0058] 예를 들어, 플렉서블 기판은 기판은 폴리디메틸실록산(PDMS; Polydimethylsiloxane), 실리콘 러버(Silicon rubber), 폴리 우레탄(polyurethane, PU), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN) 및 에폭시(Epoxy), 테프론(Teflon) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0059] 기판(100)은 단순히 기판(110)으로만 형성되어 있거나, 기판(100) 상에 적어도 하나 이상의 층이 형성되어 있을 수 있다. 예를 들어, 기판(100)은 전극, 전자 수송층 또는 정공 수송층이 형성되어 있을 수 있다.
- [0060] 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액은 MX_2 전구체 및 제1 용매를 포함할 수 있다.
- [0061] MX_2 전구체에서, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온이다.
- [0062] 2가 금속 양이온 M은 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{2+} , Zr^{2+} , Hf^{2+} 및 Rf^{2+} 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0063] 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.
- [0064] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에서, MX_2 전구체는 $PbBr_2$ 일 수 있고, 이로 인해, $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 화합물을 합성할 수 있어, PbI_2 를 사용하는 $CsPbI_3$ 에 비해 흡수하거나 방출하는 빛의 파장이 짧고, $CsPbBr_3$ 은 $CsPbI_3$ 에 비해 음이온 교환 등의 후처리 공정이 용이하다.
- [0065] 제1 용매는 DMF(디메틸포름아미드), GBL(감마부티로락톤), DMSO(디메틸설폭사이드), 1-메틸-2-피롤리돈(1-Methyl-2-pyrrolidinone), N,N,N,N-디메틸아세트아미드 (Dimethylacetamide) 또는 이들의 혼합 용매가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나의 방법으로 코팅될 수 있고, 바람직하게는, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액은 스핀코팅 방법에 의해 기판(100) 상에 코팅될 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)은 DMF 또는 DMSO에 1M 농도로 제1 페로브스카이트 화합물 전구체를 용해시켜 제조된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 4000rpm의 속도로 기판 상에 스핀 코팅한 다음, 75℃에서 30분 이상 열처리(제1 열처리)하여 형성될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 스핀 속도(spin rate)에 따라 페로브스카이트 화합물 패턴의 두께가 조절될 수 있다.
- [0069] 예를 들어, 페로브스카이트 화합물 패턴이 컬러 필터로 사용하는 경우, 박막으로 제조하고, 광검출기로 사용하는 경우 후막으로 제조하도록 스핀 속도를 조절할 수 있다.
- [0070] 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물 패턴의 두께는 스핀 속도(spin rate) 및 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 침지 시간을 적절히 조절하여 제어될 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 페로브스카이트 화합물 패턴의 두께가 두꺼울수록 페로브스카이트 화합물을 형성하기 위한 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 침지 시간이 증가될 수 있고, 페로브스카이트 화합물 패턴이 $CsPbBr_3$ 상의 페

로브스카이트 화합물을 포함하는 경우, 스핀 속도 및 침지 시간은 4000rpm-10분 또는 2000rpm-20분일 수 있다.

- [0072] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)의 열처리(제1 열처리) 시간에 따라 페로브스카이트 화합물 패턴의 두께가 조절될 수 있다.
- [0073] 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)의 열처리(제1 열처리)는 점성이 높은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 제1 용매를 모두 증발시켜 추후 공정에 방해가 되지 않게 하기 위한 것으로, 제1 용매가 충분히 증발시킬 수 있다면, 열처리(제1 열처리) 온도는 150℃ 이하의 온도일 수 있고, 바람직하게는, 열처리(제1 열처리) 온도는 75℃일 수 있다. 다만, 열처리(제1 열처리) 온도가 150℃를 초과하면, 페로브스카이트 화합물 합성이 진행되지 않을 수 있다.
- [0074] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0075] 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)은 포토리소그래피를 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성하기 위한 포토리소그래피는 GXR-601을 기반으로 진행될 수 있다.
- [0076] 보다 구체적으로, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성하는 단계(S120)는, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체(110)층 상에 포토레지스트(PR)를 형성하는 단계(S121), 포토레지스트(PR)를 노광하는 단계(S121) 및 노광된 포토레지스트(PR)를 현상액(D)을 사용하여 현상하는 단계(S122, S123)를 포함할 수 있다.
- [0077] 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110) 상에 포토레지스트(PR)를 형성하는 단계(S121)는 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110) 상에 포토레지스트(PR)를 도포한 다음, 포토레지스트(PR)가 도포된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 가열 건조(프리베이크), 또는 감압 건조 후에 가열하여 포토레지스트(PR)를 형성할 수 있다.
- [0078] 포토레지스트(PR)가 도포된 기판(100)은 가열을 진행하여 용매 등의 휘발 성분을 휘발시킬 수 있고, 가열 온도는 상대적으로 저온인 70℃ 내지 100℃일 수 있다.
- [0079] 포토레지스트(PR)는 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나의 방법으로 코팅될 수 있다.
- [0080] 예를 들어, 포토레지스트(PR)는 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110) 상에 4000rpm의 속도로 30초 이상 스핀 코팅된 다음, 90℃에서 1분간 열처리를 진행하여 형성될 수 있다.
- [0081] 포토레지스트(PR)를 노광하는 단계(S121)는 포토레지스트(PR)에 타겟 패턴이 새겨진 마스크(M)를 사용하여 노광하는 단계로, 타겟 패턴을 형성하기 위한 마스크(M)를 사용하여 자외선을 조사함으로써 노광을 수행할 수 있다. 이때, 포토레지스트(PR)에 자외선을 조사하면, 자외선이 조사된 부위의 포토레지스트의 화학 구조가 바뀌어 현상액(D)에 쉽게 용해될 수 있다.
- [0082] 노광된 포토레지스트(PR)를 현상액(D)을 사용하여 현상하는 단계(S122, S123)는 노광이 수행된 포토레지스트(PR)에 현상액(D)을 이용하여 현상 공정을 진행함으로써 포토레지스트(PR)에 형성된 타겟 패턴을 제외한 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 제거하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성할 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 포토레지스트(PR)에 노광을 진행한 다음, 120℃에서 2분간 열처리 진행한 후, 현상액(D)을 이용하여 현상을 진행한 다음, 탈이온수(DI)를 이용해 불순물을 제거할 수 있다. 이 후, 용매 건조 후, 아세톤과 같은 용매를 이용하여 잔여 포토레지스트(PR)를 리프트-오프하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성할 수 있다.
- [0084] 종래의 포토리소그래피를 이용한 페로브스카이트 화합물 패턴 형성 방법은, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 및 제2 페로브스카이트 화합물 전구체를 합성하여 형성된 페로브스카이트 화합물층 상에 포토레지스트(PR)를 형성한 다음, 노광 및 현상을 진행하였기에, 페로브스카이트 화합물층 상에 형성된 포토레지스트(PR) 및 리프트-

오프에 사용되는 용매인 아세톤 등과 같은 극성 용매에 페로브스카이트 화합물이 이온화되어, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 손상되는 문제가 있었다.

[0085] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 포토리소그래피를 이용하여 패터닝하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)을 사용하여 페로브스카이트 화합물 패턴(130)을 형성하기 때문에, 페로브스카이트 화합물층을 패터닝하지 않아도 되기 때문에, 포토레지스트(PR) 및 리프트-오프에 사용되는 용매인 아세톤 등과 같은 극성 용매에 페로브스카이트 화합물이 이온화되는 것을 방지하여, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 손상되는 것을 방지할 수 있다.

[0086] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110) 상에 형성된 포토레지스트(PR)를 노광한 다음, 현상 공정 시, 현상액(D)이 노광된 포토레지스트(PR)를 제거하는 동시에 타겟 패턴을 제외한 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층(110)을 제거하여 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성할 수 있다.

[0087] 보다 구체적으로, 현상액(D)은 대부분 물로 구성되어 있고, 제1 페로브스카이트 전구체층(110)은 물에 의해 용해되는 특성을 가지므로, 노광된 포토레지스트(PR)를 현상액(D)을 사용하여 현상하는 단계(S122, S123)에서, 제1 페로브스카이트 전구체층(120)을 현상액(D) 및 세정 용액인 탈이온수(DI)에 제거되어 패터닝되므로, 제1 페로브스카이트 전구체층(120)을 패터닝시키기 위한 별도의 식각 없이 포토레지스트(PR)의 하부에 형성된 제1 페로브스카이트 전구체층(110)이 제거되어 포토레지스트(PR) 패터닝과 동시에 제1 페로브스카이트 전구체층(120)이 패터닝되어 제1 페로브스카이트 전구체 패턴(120)을 형성할 수 있다.

[0088] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 페로브스카이트 화합물층에 포토리소그래피가 진행되지 않아, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 리프트 오프 용매에 영향을 받지 않아 페로브스카이트 화합물이 이온화되어 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 손상되는 것을 방지하는 동시에, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 형성하기 위한 식각(Etching) 공정을 제거할 수 있어, 공정 단순화가 가능하다.

[0089] 이 후, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)이 형성된 기판(100)을 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 침지시켜 페로브스카이트 화합물을 성장시키는 단계(S130)를 진행한다.

[0090] 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)은 AX 전구체 및 제2 용매를 포함할 수 있다.

[0091] AX 전구체에서, A는 1가의 양이온이고, X는 1가의 음이온이다.

[0092] A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있고, A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0093] 1가의 양이온 A가 무기 양이온일 경우 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Cu(I)^+ , Ag(I)^+ , Au(I)^+ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0094] 1가의 양이온 A가 유기 양이온일 경우 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-\text{NH}_3$), 수산화기($-\text{OH}$), 시아노기($-\text{CN}$), 할로젠기, 니트로기($-\text{NO}$), 메톡시기($-\text{OCH}_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0095] 1가의 양이온 A로 무기 양이온을 사용하면, 1가의 양이온 A로 유기 양이온을 사용하여 합성된 페로브스카이트 화합물에 비해 무기 양이온을 사용한 페로브스카이트 화합물이 열 안정성이 뛰어나다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 1가의 양이온 A로 유기 양이온을 사용하여 소자를 제조할 수 있으나, 바람직하게는, 후 공정에서 열안정성을 향상시키기 위해 1가의 양이온 A로 무기 양이온을 사용하는 것이 바람직하다.

[0096] 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.

[0097] 제2 용매는 t-부틸-알코올(*tert*-Butyl Alcohol), 2-부탄올(2-Butanol), 이소부틸 알코올(Isobutyl alcohol),

1-부탄올(1-Butanol), 이소프로판올(Isopropanol), 1-프로판올(1-Propanol), 에탄올(Ethanol) 및 메탄올(Methanol) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [0098] MX_2 전구체는 최소 1M(367mg/ml)농도의 용액을 사용하여 박막 형성이 용이하지만, AX용액(본 발명에서는 MeOH, CsBr)의 포화 농도는 끓는점인 50℃에서도 30mg/ml를 넘지 않기 때문에 박막을 형성할 만큼의 농도가 되지 않아, AX 전구체는 고농도 용액을 제조하기 어렵기 때문에 박막으로 제조할 수 없다.
- [0099] 또한, 제1 페로브스카이트 전구체 용액에 MX_2 전구체에 사용되는 제1 용매의 극성이 너무 높아 페로브스카이트 화합물을 손상시키기 때문에 메탄올 또한 극성 용매로 장시간 반응 시, 페로브스카이트 화합물을 손상시키지만, DMF, DMSO 등의 제1 용매는 페로브스카이트 화합물에 대한 손상이 더 크기 때문에 페로브스카이트 화합물로 합성하기 어렵다.
- [0100] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 MX_2 전구체를 패터닝하고, AX 전구체를 이용하여 페로브스카이트 화합물 패턴을 합성하여야 한다.
- [0101] 제2 페로브스카이트 전구체 용액(131)의 농도는 10mg/ml 내지 25mg/ml 일 수 있고, 제2 페로브스카이트 전구체 용액(131)의 농도가 10mg/ml 미만이면 합성이 진행되기는 하나, 시간이 너무 오래 걸려 페로브스카이트 화합물의 손상되어 품질이 저하되는 문제가 있고, 25mg/ml 를 초과하면 이미 합성을 위한 최고 농도이기에 불필요하다.
- [0102] 예를 들어, 25mg/ml는 Cs가 가장 많은 Cs_4PbBr_6 상을 합성하기 위해 설정한 최고 농도로, 메탄올의 끓는점인 50℃ 부근에서의 포화 농도가 약 30mg/ml 부근이기 때문에 반응 중 CsBr이 석출되지 않는 선에서 가장 높은 농도이다. 따라서, 제2 페로브스카이트 전구체 용액(131)이 10mg/ml 내지 25mg/ml의 농도 이하에서는 Cs_4PbBr_6 가 잘 형성되지 않고, 10mg/ml 내지 25mg/ml의 농도 이상의 농도를 가지는 용액은 제작하기 어렵다.
- [0103] 페로브스카이트 화합물은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)이 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121)에 침지된 시간에 따라 상(phase)이 조절될 수 있다.
- [0104] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121) 내의 1가의 음이온인 A가 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)으로 침투하면서 1가의 음이온인 A(예; Cs^+ 이온)가 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)의 제1 페로브스카이트 화합물 전구체(예; $PbBr_2$) 내부의 사이트(site)에 침투하여 화학적으로 안정한 상을 형성할 수 있어, 침지 시간이 증가함에 따라 페로브스카이트 화합물의 상이 변화될 수 있다.
- [0105] 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)의 침지 시간은 3분 이상일 수 있고, 바람직하게는, 3 분 내지 60 분 일 수 있으며, 침지 시간이 3분 미만이면 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)이 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121)과 충분히 반응하지 못해 페로브스카이트 상이 형성되지 않는 문제가 있고, 60분을 초과하면, 고온, 고농도의 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121)에 의해 페로브스카이트 화합물이 파괴되는 문제가 있어, 장시간 반응시킬 수 없다.
- [0106] 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체로 $PbBr_2$ 을 사용하고, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체를 사용하는 경우, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121) 내의 침지 시간이 0 분이면, $PbBr_2$ 상 만 존재할 수 있고, 침지 시간이 0 분 내지 3분이면 페로브스카이트 화합물은 $PbBr_2$ 와 $CsPb_2Br_5$ 상이 혼재하여 존재할 수 있으며, 3 분 내지 5 분이면 페로브스카이트 화합물은 $CsPb_2Br_5$ 상만 존재할 수 있다.
- [0107] 또한, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121) 내의 침지 시간이 5 분 내지 10 분 이면 페로브스카이트 화합물은 $CsPb_2Br_5$ 와 $CsPbBr_3$ 상이 혼재하여 존재할 수 있고, 10 분 내지 20 분 이면 페로브스카이트 화합물은 $CsPbBr_3$ 상만 존재할 수 있고, 20 분 내지 30분 이면 페로브스카이트 화합물은 $CsPbBr_3$ 와 Cs_4PbBr_6 상이 혼재하여 존재할 수 있으며, 30분을 초과(바람직하게는, 30분 내지 60분)하면, 페로브스카이트 화합물은 Cs_4PbBr_6 상만 존재할 수 있다.
- [0108] 따라서, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 3분 내지 5분 동안 침지되면, AM_2X_5 상의 페로브스카이트 화합물이 성장될 수 있고, 제1 페로브스카이트 화합물 전구

체 패턴(120)은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 10분 내지 20분 동안 침지되면, AMX_3 상의 페로브스카이트 화합물이 성장될 수 있으며, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 30분 이상 침지(바람직하게는, 30분 내지 60분 동안 침지)되면, A_4MX_6 상의 페로브스카이트 화합물이 성장될 수 있다.

[0109] 또한, AM_2X_5 상의 페로브스카이트 화합물, AMX_3 상의 페로브스카이트 화합물 및 A_4MX_6 상의 페로브스카이트 화합물을 형성하기 위한 침지 시간 사이에서는 두개의 상을 모두 포함하여, 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 5 분 내지 10분 동안 침지되면, AM_2X_5 상 및 AMX_3 상의 페로브스카이트 화합물의 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 성장될 수 있고, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 20 분 내지 30분 동안 침지되면, AMX_3 상 및 A_4MX_6 상의 페로브스카이트 화합물의 페로브스카이트 화합물이 혼재되어 성장될 수 있다.

[0110] 보다 구체적으로, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121)에 침지되어 있는 동안, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)의 상부에서 하부 방향(기판으로 향하는 방향)으로 순차적으로 상이 변화될 수 있다. 따라서, 각 상의 중간 시간에는 페로브스카이트 화합물 패턴(130)의 상부와 하부에 존재하는 페로브스카이트 화합물의 상이 다르다.

[0111] 또한, 전체적으로 상이 변화된 후에도 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121) 내의 1가의 음이온인 A(예; Cs)가 침투하여 1가의 음이온인 A 비율이 높아지나, 임계점을 넘지 않으면 다른 상으로 변화하지 않는다.

[0112] 따라서, 충분한 반응 후 1가의 음이온인 A 비율이 더 높은 상이 화학적으로 안정한 상태가 되었을 때 다시 페로브스카이트 화합물 패턴(130)의 상부에서부터 하부로 상변이가 시작될 수 있다.

[0113] 다만, 침지 시간은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 코팅 조건 및 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(121)의 침지 조건에 따라 변화될 수 있다.

[0114] 페로브스카이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0115] [화학식 1]

[0116] AM_2X_5

[0117] [화학식 2]

[0118] AMX_3

[0119] [화학식 3]

[0120] A_4MX_6

[0121] (상기 화학식 1 내지 3에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온임)

[0122] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 $CsPbBr_3$ 의 페로브스카이트 화합물을 베이스로 $CsPb_2Br_5$ 와 Cs_4PbBr_6 의 첨가 비율을 조절하여 흡수 파장대의 변화와 태양전지의 성능을 개선할 수 있다.

[0123] 예를 들어, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)에 두 개의 상을 모두 포함하도록 형성하면, 예를 들어 PL 특성을 갖는 광검출기와 같이 발광과 흡광 성능을 모두 가지는 소자를 제작할 수 있다.

[0124] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 보조 용매를 첨가하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴(130)을 형성하는 단계(S150)를 진행한다.

[0125] 페로브스카이트 화합물 패턴(130)은 화학식 1 내지 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0126] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조 방법은 원하는 상의 페로브스카이트 화합물을 형성한 후, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 보조 용매를 첨가함으로써, 제2 페로브스카이트 화합물

물 전구체 용액(131) 내에 잔존하는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체가 보조 용매를 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(132) 내에서 석출되도록 함으로써, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 형성된 기판(100) 상에 제2 페로브스카이트 화합물 전구체가 석출되는 것을 방지할 수 있다.

[0127] 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 보조 용매를 첨가하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴(130)을 형성하는 단계(S140)는, 제2 용매와 보조 용매(132)의 온도를 조절하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시킬 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조 방법은 제2 용매와 보조 용매(132)의 온도를 조절하여 페로브스카이트 화합물의 반응을 종료시키는 동시에 불순물을 제거하여, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 형성된 기판(110) 상에 제2 페로브스카이트 화합물 전구체가 석출되는 것을 방지할 수 있다.

[0129] 만약, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)을 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에 침지시켜, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)을 형성할 때, 보조 용매를 첨가하지 않고, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)에서 페로브스카이트 화합물 패턴(130)을 꺼내어 반응을 종료시킨다면, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131)의 높은 농도와 온도에 의해 용액에서 용질이 석출되기 위한 조건(온도 하락 정도)이 용이해지고, 높은 온도를 가질수록 용액의 증발이 빨라 석출되기 위한 조건(농도 증가)이 용이해지기 때문에 기판(110) 상에 형성된 페로브스카이트 화합물 패턴(130) 사이에 과량의 제2 페로브스카이트 전구체가 석출되는 문제가 발생한다.

[0130] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조 방법은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(120)이 침지되어 있는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131) 내에 저온(예; -20°C)의 보조 용매(예; IPA)를 첨가함으로써, 순간적으로 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131) 내 제2 페로브스카이트 화합물 전구체의 용해도를 급격히 낮춤으로써, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체가 기판(100)이 아닌 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131) 내에서 모두 석출되도록 하여, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)의 정확도를 향상시킬 수 있다.

[0131] 따라서, 제2 용매는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체인 AX 전구체에 대해 용해도가 높은 용매로, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체를 용해시키는 것을 목적으로 하기에, 최대한 많은 양의 제2 페로브스카이트 화합물 전구체를 용해시키기 위해 제2 용매의 온도는 제2 용매의 끓는점에 최대한 가까울 수 있다.

[0132] 제2 용매의 온도는 35°C 내지 55°C 일 수 있고, 전술한 범위를 벗어나면 페로브스카이트 화합물의 합성 시간이 오래 걸려 패턴이 손상되는 문제가 있다.

[0133] 예를 들어, Cs_4PbBr_6 의 합성을 위해 제2 페로브스카이트 화합물 전구체의 농도와 온도를 가장 높은 상태로 설정할 수 있고, 제2 용매로 메탄올을 사용하는 경우, 제2 용매의 온도가 50°C 미만에서는, Cs_4PbBr_6 의 합성에 너무 오랜 시간이 걸려 패턴이 손상되는 문제가 있다. 또한, 50°C 는 제2 용매인 메탄올의 끓는점과 최대한 가까운 온도이다.

[0134] 반면, 보조 용매는 제2 용매 내에 용해된 제2 페로브스카이트 화합물 전구체를 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액(131) 내에서 빠르게 석출시키기 위한 것이 목적이기에, 높은 용해도 차이가 나는 환경을 만들기 위해 제2 용매와 극성 및 온도 차이가 커야 한다.

[0135] 따라서, 보조 용매의 온도는 -50°C 내지 0°C 일 수 있고, 바람직하게는, 보조 용매의 온도는 -30°C 내지 -10°C 일 수 있다.

[0136] 예를 들어, 보조 용매로 이소프로필알콜(IPA)을 사용하는 경우, 제2 용매와 상온의 보조 용매(IPA)에 비해 훨씬 큰 온도 차이를 생성하여 CsBr의 석출을 보다 용이하게 할 수 있다. 보조 용매의 온도는 제2 용매와 너무 큰 온도 차에 의해 기판(100)이나 실험기구가 문제를 가지지 않는 정도라면 상온 이하 용매의 녹는점 이상의 온도는 모두 가능하다.

[0137] 보조 용매는 무극성 용매가 사용될 수 있고, 예를 들어, 보조 용매는 이소프로판올(isopropanol; IPA), 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 자일렌(xylen), 벤젠, 다이에틸이써, 옥타데신, 톨루엔, 헥산, 펜탄, 옥탄, 사이클로헥산, 사염화탄소, 자일렌, 클로로포름, 다이클로로메탄, 트리클로로에탄 및 테트라하이드로퓨란 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 보조 용매는 이소프로판올(isopropanol; IPA)일 수 있다.

[0138] 또한, 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조 방법은 페로브스카이트 화

합물 패턴(130)이 형성된 기판(100)을 열처리(제2 열처리)하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0139] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조 방법은 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 형성된 기판(100)을 열처리(제2 열처리)함으로써, 페로브스카이트 화합물 패턴(130) 내에 존재하는 용매(제2 용매 및 보조 용매 중 적어도 어느 하나)를 제거하고, 열처리(제2 열처리)를 통해 안정한 결정 구조를 형성할 수 있다.
- [0140] 열처리(제2 열처리)는 100℃ 내지 200℃에서 10분 이상 열처리(제2 열처리)할 수 있고, 열처리(제2 열처리) 온도가 200℃를 초과하면 온도가 너무 높아 페로브스카이트 화합물의 성능이 열화될 수 있다.
- [0141] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(130)은 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(130)으로서, 페로브스카이트 화합물 패턴(130)은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 페로브스카이트 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [0142] [화학식 1]
- [0143] AM_2X_5
- [0144] [화학식 2]
- [0145] AMX_3
- [0146] [화학식 3]
- [0147] A_4MX_6
- [0148] (상기 화학식 1 내지 3에서, A는 1가의 양이온이고, M은 2가의 금속 양이온이고, X는 1가의 음이온임)
- [0149] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(130)은 반도체 칩셋 분야, 바이오 소자 분야, 차세대 모바일/웨어러블 기기, 자동차 부품 산업 등 포토리소그래피를 이용하는 인간 생활 전범위에 걸쳐 적용될 수 있다.
- [0150] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(130)이 $CsPbBr_3$ 의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 경우, 포토디텍터 및 포토컨덕터에 사용될 수 있고, Cs_4PbBr_6 의 페로브스카이트 화합물을 포함하는 경우, LED 및 컬러필터 등의 광전소자에 사용될 수 있다.
- [0152] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에서 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내의 침지 시간에 따른 페로브스카이트 화합물의 상 변화되는 과정을 도시한 개략도이다.
- [0153] 도 2를 참조하면, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체로 $PbBr_2$ 를 사용하고, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체로 $CsBr$ 를 사용한다면, $CsBr$ 를 포함하는 용액에, $PbBr_2$ 패턴을 침지시키면, $CsBr$ 용액 내의 Cs^+ 이온이 $PbBr_2$ 패턴 내로 침투하여 침지 시간이 증가됨에 따라, 페로브스카이트 화합물의 상이 $PbBr_2$ 에서 $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6 으로 변화될 수 있다.
- [0155] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법에서, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 보조 용매를 첨가하여 페로브스카이트 화합물의 성장을 완료시켜 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계(S150)를 구체화한 개략도이다.
- [0156] 도 3은 참조하면, 제1 페로브스카이트 화합물 전구체로 $PbBr_2$ 를 사용하고, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체로 $CsBr$ 를 사용한다면, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내에 Cs^+ 및 Br^- 를 포함하기 때문에, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액에 침지된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴에서 페로브스카이트 화합물이 성장되어 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성할 수 있다.

- [0157] 이 후, 보조 용매로 IPA를 첨가하면, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내의 Cs⁺ 및 Br⁻는 높은 용해도 차이에 의해, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내에서 반응에 사용되지 않는 Cs⁺ 및 Br⁻을 CsBr로 석출시킬 수 있다.
- [0159] **실시예 1: CsPbBr₃**
- [0160] PbBr₂ 전구물질을 N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 용매에 용해하여 1M 농도의 PbBr₂(DMF) 전구체 용액을 75℃에서 제조하였다. 제조된 75℃, 1M 농도의 PbBr₂(DMF) 전구체 용액을 0.22 μm 포어 크기의 PTFE 필터(pore size PTFE filter)를 이용하여 유리(Glass, soda-lime glass) 기판 상의 회전 중심에 일괄 주입하고, 4000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다.
- [0161] 제조된 PbBr₂(DMF)막을 75℃ 핫 플레이트(hot plate)에서 30분 열처리하여 용매를 증발시켰다. 포토레지스트(Photoresist, GXR-601)를 열처리한 PbBr₂ 박막 상의 회전 중심에 일괄 주입하고, 4000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다.
- [0162] 제조된 PbBr₂/PR 막을 90℃ 핫 플레이트에서 1분동안 열처리 후, 포토 마스크와 자외선 노광기(UV Exposure, COOLUV-100)를 이용하여 선택적으로 365nm 파장 적외선에 20초간 노출시켰다. 이후 기판을 110℃ 핫 플레이트에서 2분동안 열처리 후, 현상기(developer, MIF-300Z) 용액에 40초간 노출(담금)시키고 탈이온수(DI)로 워싱하여 질소 건 블로우(N₂ gun blowing)를 통해 기판을 건조시켰다.
- [0163] 건조 후 아세톤(Acetone)을 통해 남아있는 PR을 제거(lift off)하여 PbBr₂ 패턴을 제작하였다. 제작된 PbBr₂ 패턴은 다음 단계 진행 전까지 75℃ 핫 플레이트에 보관되었다. CsBr 전구물질을 메탄올(Methanol, MeOH) 용매에 용해하여 25mg/ml 농도의 CsBr(MeOH) 전구체 용액을 50℃에서 제조하였다.
- [0164] 제조된 50℃, 25mg/ml CsBr(MeOH) 전구체 용액에 앞서 제작한 PbBr₂ 패턴을 침지시켜 10분 반응시킨 후, -20℃ IPA 용액을 첨가하여 CsBr(MeOH) 전구체 용액 내의 CsBr을 석출시키고, 상온(25℃)의 IPA 용액을 이용해 기판을 워싱하였다. 이후 제작된 페로브스카이트 패턴은 180℃ 핫 플레이트에서 15분간 열처리되었다.
- [0166] **실시예 2: Cs₄PbBr₆**
- [0167] CsBr 용액(제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액)에 PbBr₂ 패턴(제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴)을 30분 동안 침지 시킨 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다.
- [0169] **비교예**
- [0170] PbBr₂ 전구물질을 N,N-다이메틸포름아마이드(DMF) 용매에 용해하여 1M 농도의 PbBr₂(DMF) 전구체 용액을 75℃에서 제조하였다. 제조된 75℃, 1M 농도의 PbBr₂(DMF) 전구체 용액을 0.22 μm 포어 크기의 PTFE 필터(pore size PTFE filter)를 이용하여 유리(Glass, soda-lime glass) 기판 상의 회전 중심에 일괄 주입하고, 4000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다.
- [0171] 제조된 PbBr₂(DMF)막을 75℃ 핫 플레이트(hot plate)에서 30분 열처리하여 용매를 증발시켰다. 제작된 PbBr₂ 막은 다음 단계 진행 전까지 75℃ 핫 플레이트에 보관되었다.
- [0172] CsBr 전구물질을 메탄올(Methanol, MeOH) 용매에 용해하여 25mg/ml 농도의 CsBr(MeOH) 전구체 용액을 50℃에서 제조하였다. 제조된 50℃, 25mg/ml CsBr(MeOH) 전구체 용액에 앞서 제작한 PbBr₂ 박막을 침지시켜 10분 반응시킨 후 -20도 IPA 용액을 첨가하여 CsBr(MeOH) 전구체 용액 내의 CsBr을 석출시키고, 상온의 IPA 용액을 이용해 기판을 워싱하였다.
- [0173] 이후 제작된 페로브스카이트 박막은 180℃ 핫 플레이트에서 15분간 열처리되었다. 포토레지스트(Photoresist, GXR-601)를 페로브스카이트 박막 상의 회전 중심에 일괄 주입하고, 4000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다.

- [0174] 제조된 박막을 90℃ 핫 플레이트에서 1분동안 열처리 후, 포토 마스크와 자외선 노광기(UV Exposure, COOLUV-100)를 이용하여 선택적으로 365nm 파장 적외선에 20초간 노출시켰다. 이후 기판을 110℃ 핫 플레이트에서 2분동안 열처리 후, 현상기(developer, MIF-300Z) 용액에 40초간 노출(담금)시키고 탈이온수(DI)로 워싱하여 질소건 블로우(N₂ gun blowing)를 통해 기판을 건조시켰다. 건조 후 아세톤(Acetone)을 통해 남아있는 PR을 제거(lift off)하여 페로브스카이트 패턴을 제작하였다.
- [0176] 도 4는 보조 용매를 사용하지 않고 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴의 도시한 이미지이고, 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴을 도시한 이미지이며, 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴을 도시한 이미지이다.
- [0177] 도 4를 참조하면, 페로브스카이트 화합물 패턴 제조 시, 저온의 보조 용매를 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내에 첨가하지 않으면, 기판 상에 형성된 페로브스카이트 화합물 패턴들의 사이에 과량의 CsBr(제2 페로브스카이트 화합물 전구체)이 석출되는 것을 알 수 있다.
- [0178] 반면에, 도 5 및 도 6을 참조하면, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내에 저온의 보조 용매를 첨가함으로써, 과량의 CsBr(제2 페로브스카이트 화합물 전구체)이 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내에 석출되게 하여, 기판 상에 형성된 페로브스카이트 화합물 패턴들 사이에 CsBr(제2 페로브스카이트 화합물 전구체)이 석출되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0179] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 본 발명의 실시예에 따른 포토리소그래피 기반 페로브스카이트 화합물 패턴의 제조방법은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액 내에 저온의 보조 용매를 첨가함으로써, 기판 상에 원하는 형상의 페로브스카이트 화합물 패턴이 잘 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0181] 도 7은 기판 상에 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 도시한 이미지이고, 도 8은 7의 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 원소별로 도시한 이미지이다.
- [0182] 도 9는 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 패턴을 도시한 이미지이고, 도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 패턴을 원소별로 도시한 이미지이다.
- [0183] 도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 패턴을 도시한 이미지이고, 도 12는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 패턴을 원소별로 도시한 이미지이다.
- [0184] 도 7 내지 도 12를 참조하면, PbBr₂ 패턴(제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴)을 CsBr 용액(제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액)에 침지시키면 Cs⁺ 이온이 PbBr₂ 패턴 내부로 침투하여 Cs_xPb_yBr_z 페로브스카이트를 형성하고, 시간이 지남에 따라 더욱 Cs의 비율이 높은 상으로 성장되는 것을 알 수 있다.
- [0186] 도 13은 기판 상에 포토리소그래피를 이용하여 패터닝된 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(0분 동안 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지), 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(10분 동안 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(30분 동안 제2 페로브스카이트 전구체 용액에 침지)의 에너지 분산 엑스선 분광법(EDS) 측정 결과를 도시한 그래프이고, 도 14는 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 이미지이다.
- [0187] 도 13 및 도 14를 참조하면, PbBr₂ 패턴(제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴)이 침지시간에 따라 각각 CsPbBr₃, Cs₄PbBr₆ 패턴으로 성장되는 것을 알 수 있다.
- [0189] 도 15는 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 농도 및 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴의 침지 시간에 따른 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 16은 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액의 농도 및 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴의 침지 시간에 따른 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴의 Cs 원자 비율(atomic percent)을 도시한 그래프이다.
- [0190] 도 15 및 도 16을 참조하면, CsBr 용액(제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액)의 CsBr의 농도가 낮으면

(25mg/ml 이하) Cs_4PbBr_6 가 잘 형성되지 않는 것을 알 수 있다.

- [0191] 또한, PbBr_2 패턴(제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴)의 침지시간이 증가됨에 따라 Cs가 많이 포함되는 상으로 변화되며, 5분 이전에는 CsPb_2Br_5 , 10분~20분에서는 CsPbBr_3 , 30분 이후부터는 Cs_4PbBr_6 이 생성되고, 중간 시간에서는 양 끝의 두 상이 혼재되어 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0192] 특히, Cs_4PbBr_6 의 경우에는 PL 특성을 가지기 때문에, 25mg/ml 농도의 CsBr 용액(제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액)에서 30분 이상 침지하는 경우, 높은 PL 강도를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0194] 도 17은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴(PbBr_2), 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3) 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)의 자외선-가시광선 흡광도(UV-vis absorption)를 도시한 그래프이고, 도 18은 365nm에서의 PL 강도(Photoluminescence intensity)를 도시한 그래프 및 이미지이다.
- [0195] 도 17을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)은 515nm 부근에서 날카로운 흡수 피크(peak)를 나타내고, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)은 315nm 부근에서 흡수 피크(peak)를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0196] 도 18을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)은 520nm 부근에서 발광 피크(peak)가 나타나지만, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)은 거의 발광을 나타내지 않는 것을 알 수 있다.
- [0197] 따라서, 도 17 및 도 18을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)은 흡광 소자로, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)은 발광 소자로 활용하기에 적합한 것을 알 수 있다.
- [0199] 도 19는 비교예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)을 도시한 이미지이고, 도 20은 비교예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)의 PL 강도를 도시한 그래프이다.
- [0200] 도 19 및 도 20을 참조하면, 페로브스카이트 화합물은 극성 용매에 취약하여 포토리소그래피 공정 중 사용되는 극성 용매에 의해 성능이 저하되는 것을 알 수 있다.
- [0201] 보다 구체적으로, 도 20의 검은색 그래프선은 페로브스카이트 화합물 합성 후, 포토리소그래피 공정을 진행한 비교예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴이고, 붉은색 그래프선은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성한 다음, 제2 페로브스카이트 화합물 전구체 용액을 이용하여 페로브스카이트 화합물 합성을 진행한 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)이다.
- [0202] 도 20을 참조하면, 비교예에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴은 페로브스카이트 화합물 합성 후, 포토리소그래피 공정을 진행하여 발광 성능이 저하되나, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)은 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴을 형성한 후, 페로브스카이트 화합물 합성을 진행하여 발광 성능을 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0204] 도 21은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)을 포함하는 광검출기(photodetector)의 시간에 따른 전류를 측정한 그래프이고, 도 22는 전압에 따른 흡광도를 측정한 그래프이다.
- [0205] 도 21 및 도 22를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(CsPbBr_3)은 온/오프 주기(on/off cycle)를 통해 광검출기로 사용하기에 적합한 것을 알 수 있다.

[0207] 도 23은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)을 포함하는 어레이를 도시한 이미지이고, 도 24는 플렉서블한 기판 상에 형성된 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)을 도시한 이미지이다.

[0208] 도 23 및 도 24를 참조하면, 520nm부근 파장에서 광발광(photoluminescence)을 나타내고, 플렉서블한 PET 기판 상에 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)이 잘 형성되는 것을 알 수 있다.

[0210] 도 25는 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)의 흡수, 발광 및 여기(excitation) 피크를 도시한 그래프이고, 도 26은 시간에 따른 PL 강도를 도시한 이미지이다.

[0211] 도 25 및 도 26을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 패턴(Cs_4PbBr_6)은 뛰어난 흡수, 발광 및 여기(excitation)을 갖고, 6일 동안 PL 강도 변화가 없어, 공기 중에서 높은 안정성(air-stable)을 갖는 것을 알 수 있다.

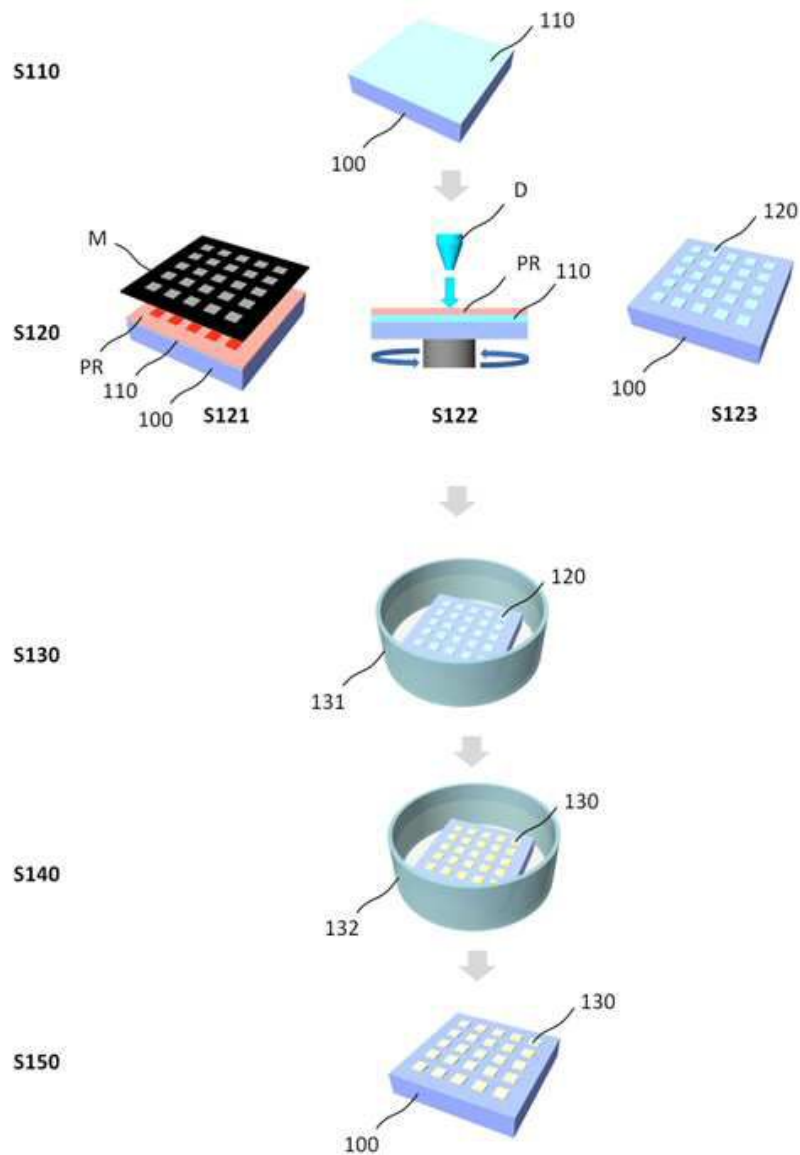
[0213] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

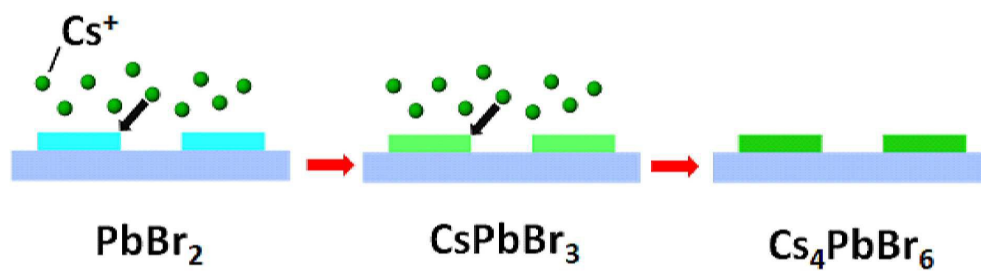
[0215] 100: 기관 110: 제1 페로브스카이트 화합물 전구체층
120: 제1 페로브스카이트 화합물 전구체 패턴
130: 페로브스카이트 화합물 패턴 131: 제2 페로브스카이트 전구체 용액
132: 보조용매를 포함하는 제2 페로브스카이트 전구체 용액

도면

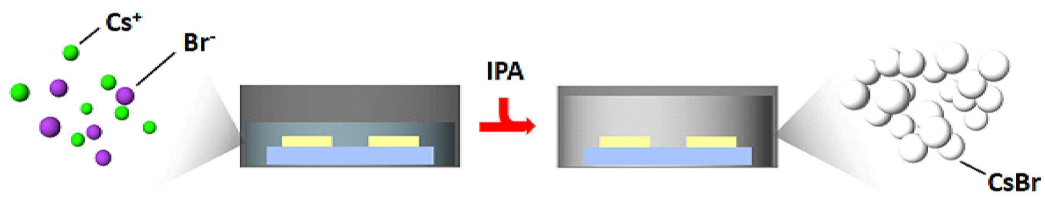
도면1



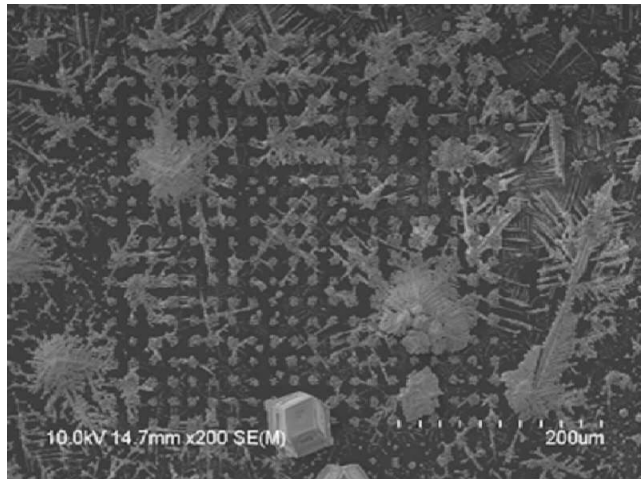
도면2



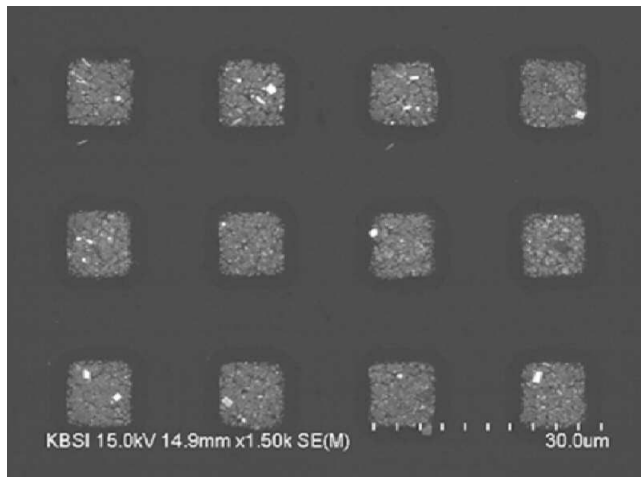
도면3



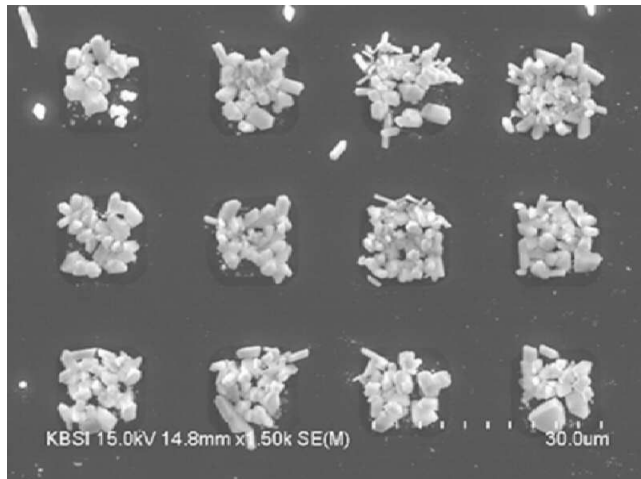
도면4



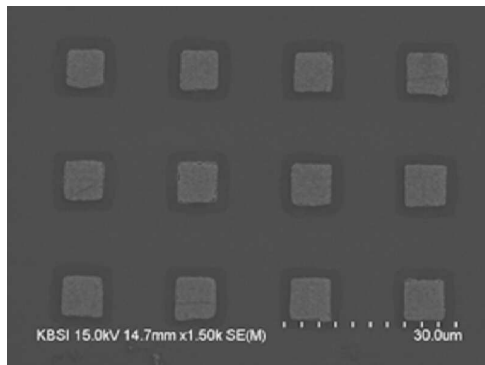
도면5



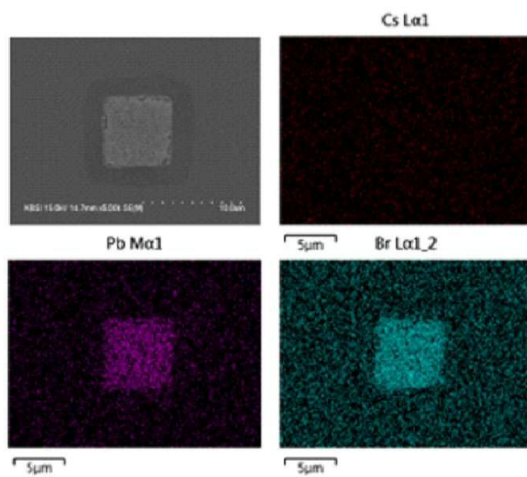
도면6



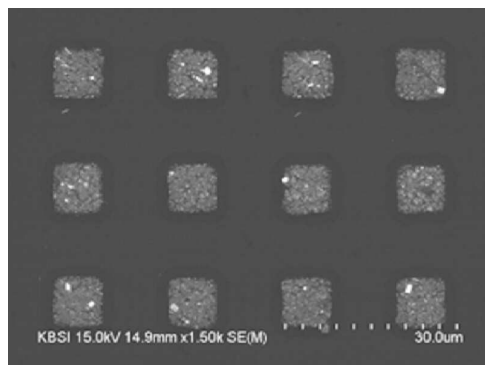
도면7



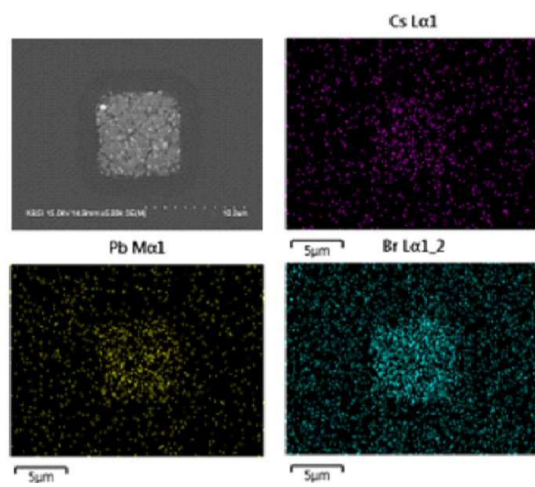
도면8



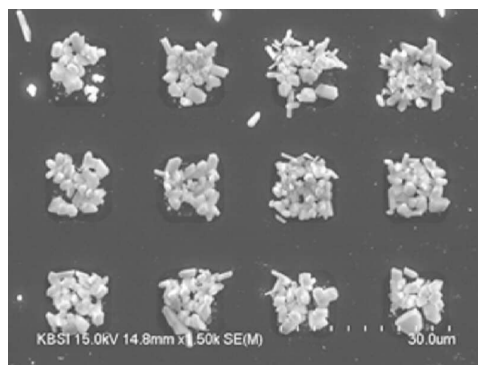
도면9



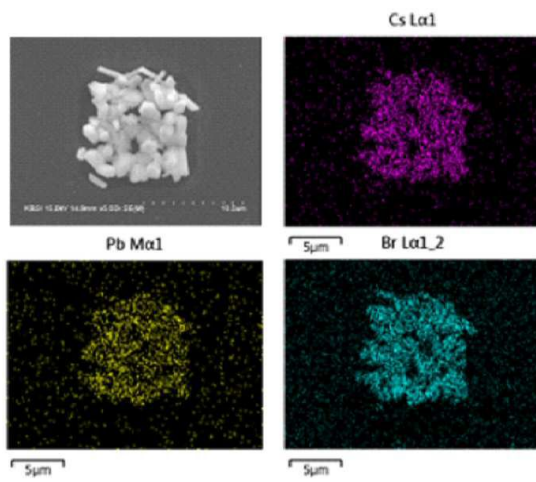
도면10



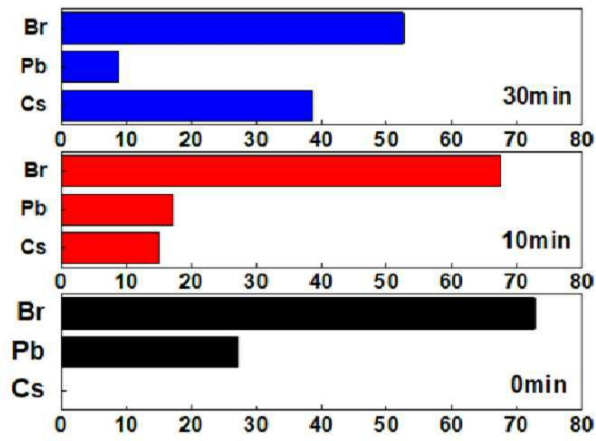
도면11



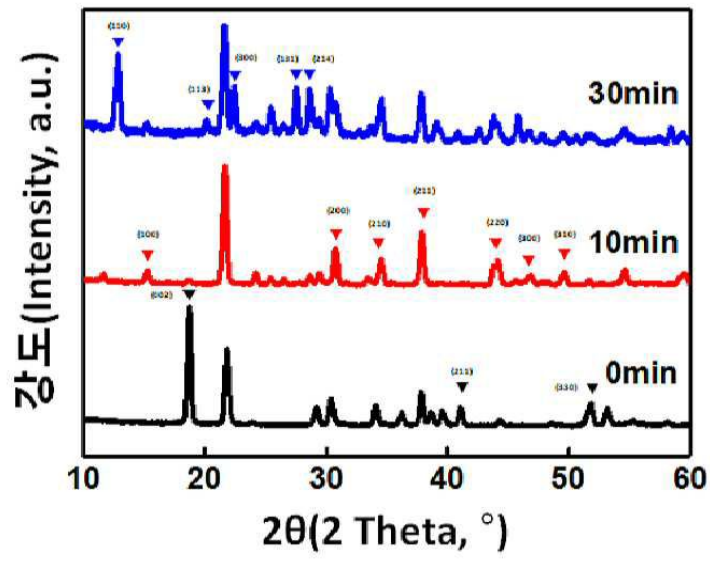
도면12



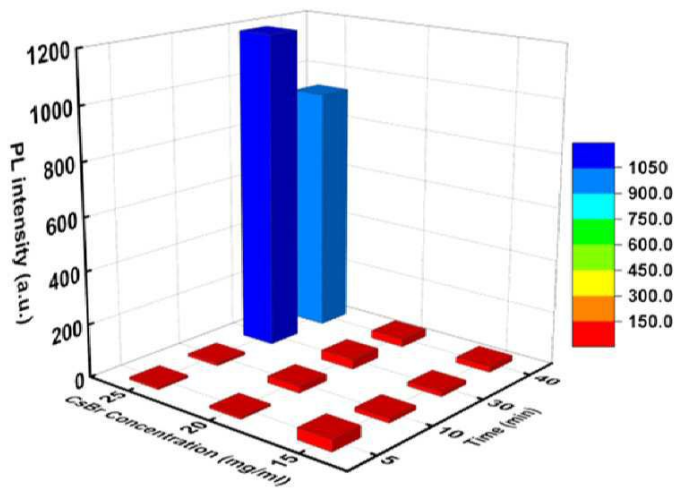
도면13



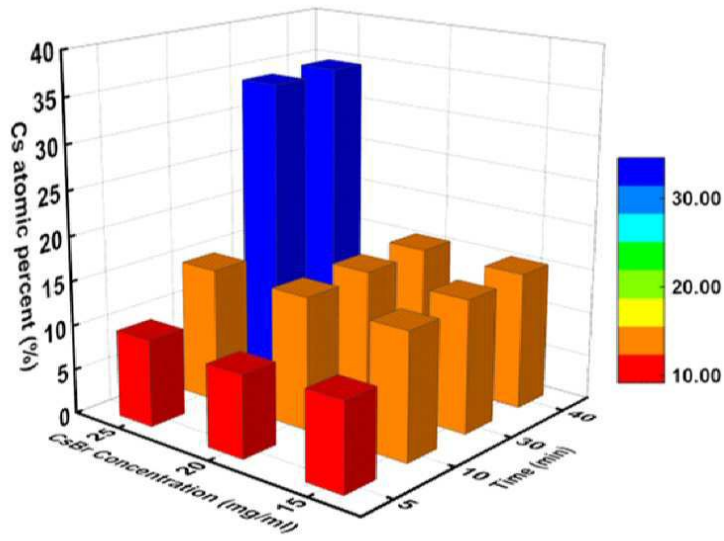
도면14



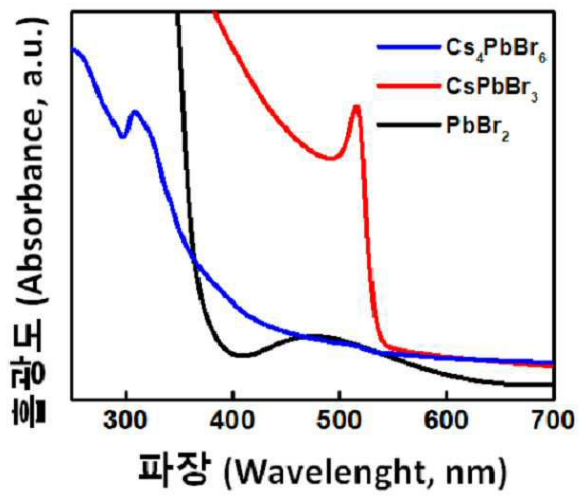
도면15



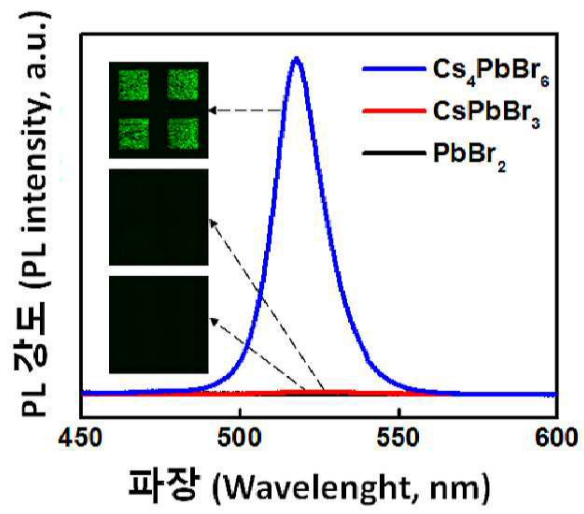
도면16



도면17



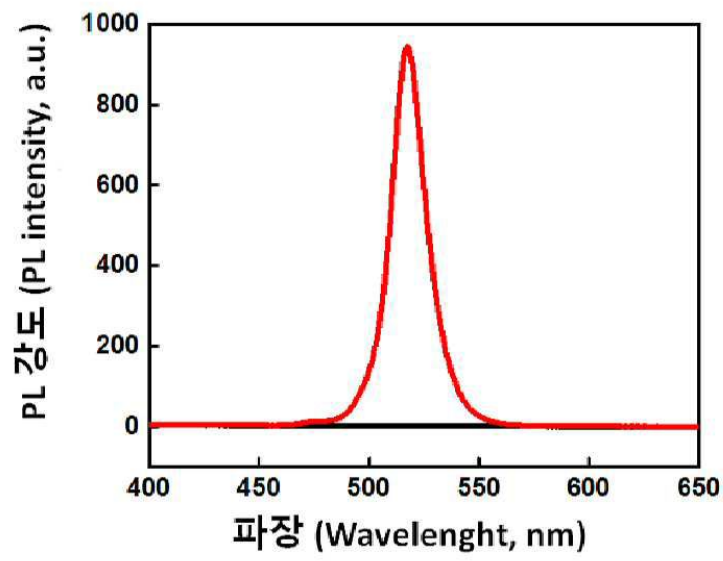
도면18



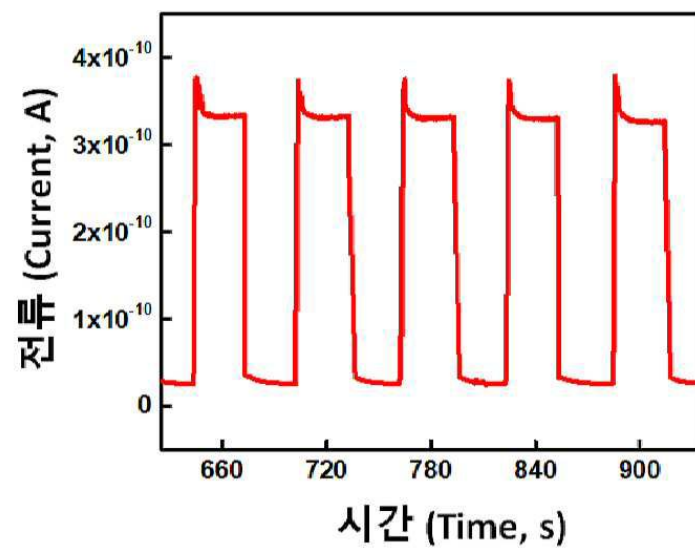
도면19



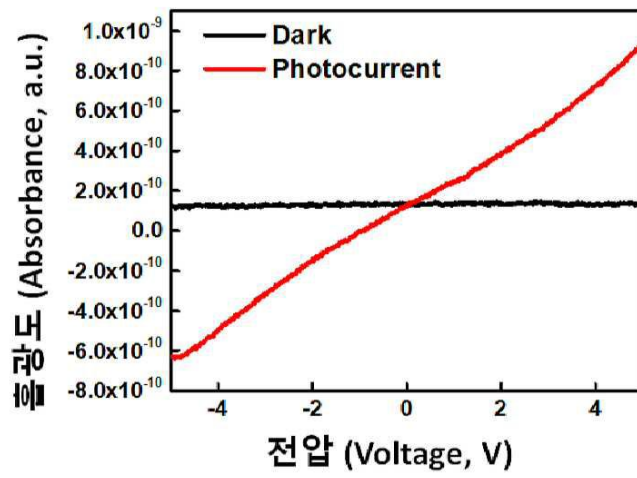
도면20



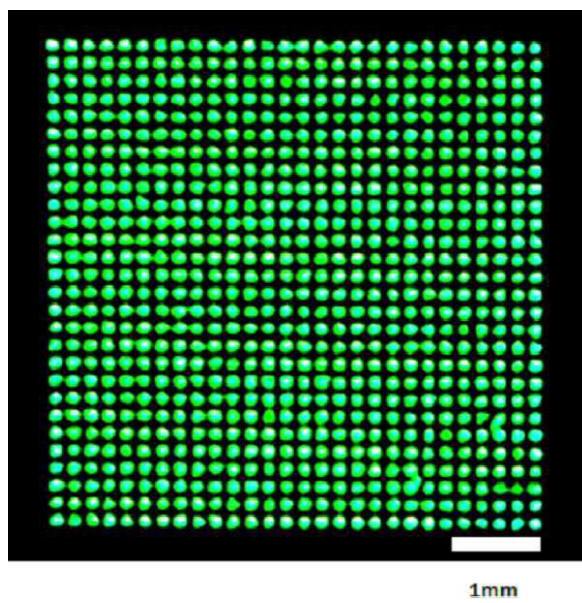
도면21



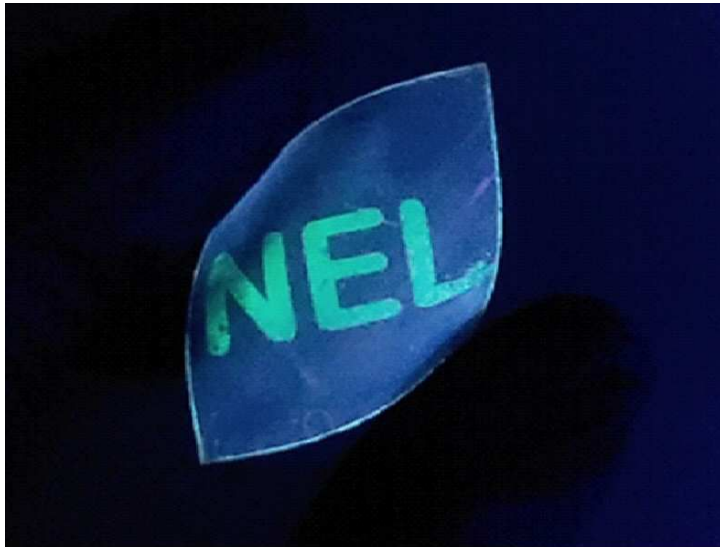
도면22



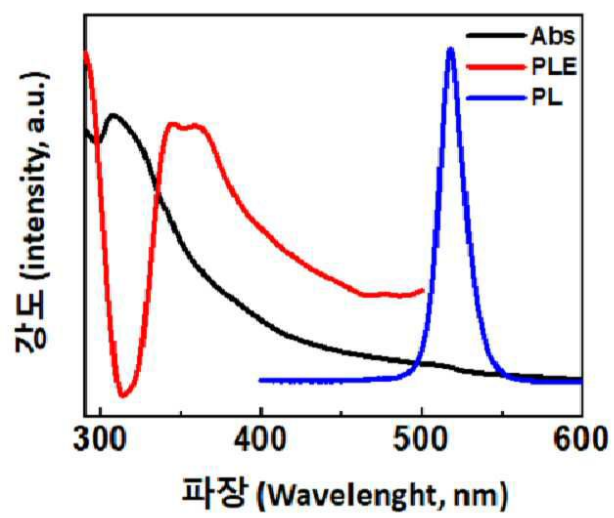
도면23



도면24



도면25



도면26

