

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0009196

(43) 공개일자 2024년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01) *B82B 3/00* (2017.01)*H10K 99/00* (2023.01) *B82Y 20/00* (2017.01)*B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/20 (2023.02)*B82B 3/0009* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0086369

(22) 출원일자 2022년07월13일

심사청구일자 2022년07월13일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 B217호

한효원

서울특별시 서대문구 연세로 50, 첨단과학기술연구관 113호

오진우

서울특별시 서대문구 연세로 50, 첨단과학기술연구관 113호

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

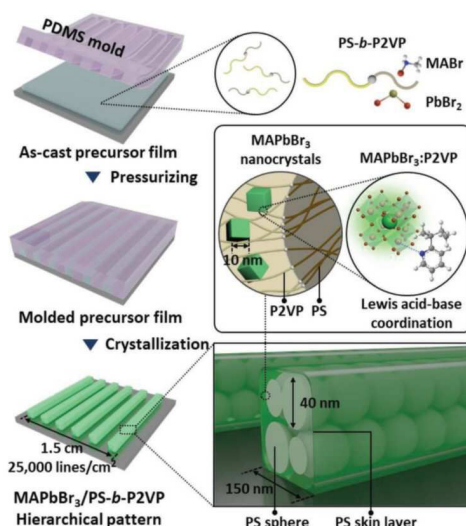
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 복합 계층 나노 박막 및 이를 포함하는 광전 변환 소자

(57) 요약

복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막 및 이를 포함하는 광전 변환 소자에 관한 것으로서, 복합 계층 나노 박막은 이에 포함된 복합계층나노블록이 계층적으로 정렬되어 있으므로, 환경적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 광물리적 특성 또한 우수한 장점이 있다. 또한, 복합 계층 나노 박막을 포함하는 광전 변환 소자는 장기적 환경 안정성을 갖을 뿐만 아니라, 우수한 이방성 광전도 특성을 갖으므로 환경 안정성이 필요한 엔지니어링에 유용하게 응용될 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 71/12 (2023.02)

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 1711161758 |
| 과제번호 | 2020R1A2B5B03002697 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 개인기초연구(과기정통부) |
| 연구과제명 | 초감각 응답형 바이오메디칼 센싱 디스플레이 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 |
| 연구기간 | 2022.03.01 ~ 2023.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 1711154793 |
| 과제번호 | 2018M3D1A1058926 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 미래소재디스커버리지원 |
| 연구과제명 | 인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 연세대학교 |
| 연구기간 | 2021.01.16 ~ 2023.01.15 |

명세서

청구범위

청구항 1

제1 고분자 블록을 포함하는 제1 블록부;

상기 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 블록부; 및

상기 제1 블록부 또는 상기 제2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제3 고분자 블록을 포함하는 제3 블록부;를 포함하는 복합계층나노박막을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 블록부 내에 제1 블록부가 포함되어 있고,

상기 제3 블록부는 소정의 두께를 갖는 막으로 제2 블록부 상에 배치되어 있는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 고분자 블록과 제2 고분자 블록은 화학적으로 결합되어 블록 공중합체로 포함되는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 고분자 블록과 페로브스카이트 화합물은 루이스 산-염기 반응에 의해 배위결합된 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 고분자 블록은 루이스 염기로 작용하고, 상기 페로브스카이트 화합물은 루이스 산으로 작용하는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 블록부는 구형 및 원통형으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 형상을 갖는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1 블록부의 최대 직경은 120nm 이하인 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물의 최대 직경은 10nm 이상인 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 고분자 블록은 폴리스티렌, 폴리디메틸실록산, 및 폴리아이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 고분자 블록은 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine; PVPD), 폴리에테르아민(polyetheramine), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride), 및 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbBr}_3$, 및 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbCl}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복합계층나노블록은 소정의 폭과 높이를 갖고,

상기 복합계층나노블록은 소정의 거리로 이격되어 배치되어 있는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 복합계층나노블록의 폭은 150nm 내지 300nm인 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 복합계층나노블록의 높이는 80nm 내지 160nm인 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 복합계층나노블록 간 이격거리는 450nm 내지 900nm인 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 복합계층나노블록은 주기적인 선, 직사각형, 정사각형, 및 원으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 형상을 갖는 것인 복합 계층 나노 박막.

청구항 17

제1 고분자 블록을 포함하는 제1 블록부;

상기 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 블록부의 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 블록부; 및

상기 제1 블록부 또는 상기 제 2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제1 고분자블록을 포함하는 제3 블록부;를 포함하는 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막을 포함하는 광전 변환 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 복합 계층 나노 박막 상에 서로 이격되어 배치된 2개 이상의 전극을 포함하는 것인 광전 변환 소자.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 전극은 상기 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 평행으로 배치된 것인 광전 변환 소자.

청구항 20

제1 고분자 블록과 제2 고분자 블록이 화학적으로 결합된 블록 공중합체를 준비하는 단계;

상기 블록 공중합체, 페로브스카이트 화합물, 및 용매를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 기판 상에 코팅하는 단계;

상기 코팅된 전구체 용액에 일정 형상을 갖는 몰드로 임프린팅하는 단계; 및

상기 임프린팅된 결과물을 가열시키는 단계를 포함하는 복합 계층 나노 박막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막 및 이를 포함하는 광전 변환 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트 화합물은 다양한 광학 분야에 많이 활용되고 있고, 나노 패터닝을 통해 다양한 응용 분야에 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 페로브스카이트 화합물은 이온 특성으로 인해 습기, 극성 용매, 자외선 및 산소에 노출될 때 쉽게 분해되는 문제점이 있는 바, 기존 전자빔 리소그래피 등의 기존 나노 패터닝 기술을 적용하기 어려운 문제가 있었다.

[0004] 또한, 나노 패터닝 크기가 일정 크기 미만으로 감소할 경우, 페로브스카이트 화합물의 구조적 불안정성으로 인해 환경에 대한 안정성 확보가 어려운 바 페로브스카이트 화합물 결정을 유지시키기 어려운 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2287870호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은, 제1 고분자 블록을 포함하는 제1 블록부; 상기 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 블록부; 및 상기 제1 블록부 또는 상기 제 2 블록부

와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제3 고분자블록을 포함하는 제3 블록부;를 포함하는 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 목적은, 복합 계층 나노 박막을 포함하는 광전 변환 소자를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 일 목적은, 제1 블록부의 제1 고분자 블록과 제2 블록부의 제2 고분자 블록이 화학적으로 결합된 블록 공중합체를 준비하는 단계; 상기 블록 공중합체, 페로브스카이트 화합물, 및 용매를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 전구체 용액에 일정 형상을 갖는 몰드로 임프린팅하는 단계; 및 상기 임프린팅된 결과물을 가열시키는 단계를 포함하는 복합 계층 나노 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양태에 따른 복합 계층 나노 박막은 제1 고분자 블록을 포함하는 제1 블록부; 상기 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 블록부; 및 상기 제1 블록부 또는 상기 제 2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제3 고분자 블록을 포함하는 제3 블록부;를 포함하는 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함한다.

[0010] 상기 제2 블록부 내에 제1 블록부가 포함되어 있고, 상기 제3 블록부는 소정의 두께를 갖는 막으로 제2 블록부 상에 배치될 수 있다.

[0011] 상기 제1 고분자 블록과 제2 고분자 블록은 화학적으로 결합되어 블록 공중합체로 포함될 수 있다.

[0012] 상기 제2 고분자 블록과 페로브스카이트 화합물은 루이스 산-염기 반응에 의해 배위결합될 수 있다.

[0013] 상기 제2 고분자 블록은 루이스 염기로 작용하고, 상기 페로브스카이트 화합물은 루이스 산으로 작용할 수 있다.

[0014] 상기 제1 블록부는 구형 및 원통형으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 형상을 갖을 수 있다.

[0015] 상기 제1 블록부의 최대 직경은 120nm 이하일 수 있다.

[0016] 상기 페로브스카이트 화합물의 최대 직경은 10nm 이상일 수 있다.

[0017] 상기 제1 고분자 블록은 폴리스티렌, 폴리디메틸실록산, 및 폴리아이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 제2 고분자 블록은 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine; PVPD), 폴리에테르아민(polyetheramine), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 및 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 페로브스카이트 화합물은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbBr}_3$, 및 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbCl}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 복합계층나노블록은 소정의 폭과 높이를 갖고, 상기 복합계층나노블록은 소정의 거리로 이격되어 배치될 수 있다.

[0021] 상기 복합계층나노블록의 폭은 150nm 내지 300nm일 수 있다.

[0022] 상기 복합계층나노블록의 높이는 80nm 내지 160nm일 수 있다.

[0023] 상기 복합계층나노블록 간 이격거리는 450nm 내지 900nm일 수 있다.

[0024] 상기 복합계층나노블록은 주기적인 선, 직사각형, 정사각형, 및 원으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 형상을 갖을 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 일 양태에 따른 광전 변환 소자는 제1 고분자 블록을 포함하는 제1 블록부; 상기 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 블록부의 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 블록부; 및

상기 제1 블록부 또는 상기 제 2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제1 고분자블록을 포함하는 제3 블록부;를 포함하는 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막을 포함한다.

[0026] 상기 광전 변환 소자는 상기 복합 계층 나노 박막 상에 서로 이격되어 배치된 2개 이상의 전극을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 전극은 상기 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 평행으로 배치될 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 일 양태에 따른 복합 계층 나노 박막의 제조 방법은 제1 고분자 블록과 제2 고분자 블록이 화학적으로 결합된 블록 공중합체를 준비하는 단계; 상기 블록 공중합체, 페로브스카이트 화합물, 및 용매를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 전구체 용액에 일정 형상을 갖는 몰드로 임프린팅하는 단계; 및 상기 임프린팅된 결과물을 가열시키는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막은 이에 포함된 복합계층나노블록이 제2 블록부 내에 제1 블록부가 포함되어 있고 제2 블록부 외측면에 제3 블록부가 소정의 두께를 갖는 막으로 배치되어 있어, 복합계층나노블록이 계층적으로 정렬되어 있으므로, 환경적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 광물리적 특성 또한 우수한 장점이 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따라, 복합 계층 나노 박막을 포함하는 광전 변환 소자는 장기적 환경 안정성을 갖을 뿐만 아니라, 우수한 이방성 광전도 특성을 갖으므로 환경 안정성이 필요한 엔지니어링에 유용하게 응용될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막의 제조방법을 간략하게 나타낸 간략도와 이에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 단면도를 나타낸 도이다.

도 2는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막 제작 시 PDMS 몰드로 임프린트 시 가하는 압력에 대한 TM-AFM 높이 표면 이미지이다.

도 3는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 XPS 측정 결과(Pb 4f(왼쪽); Br 3d(오른쪽))를 나타낸 도이다.

도 4a는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 Fe-SEM 이미지(표면 프린지 패턴; 삽입이미지)이다.

도 4b는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 확대된 Fe-SEM 이미지(단면 이미지; 삽입이미지)이다.

도 4c는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막에 반응성 이온 에칭(RIE)으로 PS sphere(제1 고분자 블록)를 제거한 후의 Fe-SEM 이미지이다.

도 5는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 TM-AFM 이미지(단면 Fe-SEM 이미지; 삽입)이다.

도 6은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 공초점 형광 현미경 이미지이다.

도 7은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 GIWAXS 패턴 및 1D 플롯을 나타낸 그래프이다.

도 8은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP)에 대한 단면 TEM 이미지이다.

도 9는 (a)PDMS 엘라스토머, (b)PS, (c)P2VP, (d)as-cast(주조된 복합 계층 나노 박막), (e)제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막, (f)PDMS 몰드와 접촉한 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 물방울 접촉각 측정 결과를 나타낸 이미지이다.

도 10은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 제조과정에서 PDMS 몰드 변형을 통해 주기적인 선 뿐만 아니라, 정사각형 및 직사각형 구멍과 같은 다양한 형상을 갖는 구조로 제조한 결과를 나타낸 이미지이다.

도 11은 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막(nanoimprinted) 및 제조 비교예 1에 따라 제조된 일반 나노 박막(Control)의 UV 조건 하에서 정상상태에서의 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 12는 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막(nanoimprinted) 및 제조 비교예 1에 따라 제조된 일반 나노 박막(Control)의 UV 조건 하에서 PLQY를 나타낸 그래프이다.

도 13은 순수한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃), 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막, 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막의 시간 분해 PL 감쇠(Time-resolved PL decay) 그래프이다.

도 14는 순수한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃), PS-b-PVP 필름, 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막, 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막의 UV-vis 흡광도 스펙트럼 측정 결과 그래프이다.

도 15는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막(왼쪽), 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막(오른쪽)의 정상 평면과 입사에서의 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션(365 nm; PL 여기 파장) 결과를 나타낸 도이다.

도 16은 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록 내부 제1 고분자 블록(PS sphere)의 크기에 따른 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션(365 nm; PL 여기 파장) 결과를 나타낸 도이다.

도 17은 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 폭 조절[(a) 100nm, (b) 200nm, (c) 300nm, (d) 400nm, (e) 500nm, (f) 600nm, (g) 700nm, (h) 800nm, (i) 900nm, (j) 1000nm]에 따른 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션(365 nm; PL 여기 파장) 결과를 나타낸 도이다.

도 18은 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막이 제조된 지 1일 또는 100일이 지난 후의 PL 스펙트럼을 비교한 도(온도 25° C 상대습도 30~50%의 주변조건에 노출됨)이다.

도 19는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 시간에 따른 PL 강도를 나타낸 그래프(온도 25° C 상대습도 30~50%의 주변조건에 노출됨)이다.

도 20은 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 시간에 따른 최대 PL 파장(온도 25° C 상대습도 30~50%의 주변조건에 노출됨)을 나타낸 도이다.

도 21은 제조에 1에 따른 제조과정에서 평평한 형상을 갖는 PDMS 몰드를 사용하여 복합 계층 나노 박막을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.

도 22는 도 21에 따라 제조한 복합 계층 나노 박막의 단면 TEM 이미지이다.

도 23은 비교 제조에 1에 따라 제조한 일반 나노 박막의 단면 TEM 이미지이다.

도 24a는 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 표면 형태에 대한 FE-SEM 이미지이고, 도 24b는 도 21에 따른 제조과정에서 산소 플라즈마 처리된 PDMS 몰드를 사용하여 제조한 복합 계층 나노 박막의 표면 형태에 대한 FE-SEM 이미지이다.

도 25는 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 GISAXS 및 1D 플롯을 나타낸 도이다.

도 26a는 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 GISAXS 패턴을 나타낸 도이고, 도 26b는 비교 제조에 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 GISAXS 패턴을 나타낸 도이다.

도 27은 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막, 도 21에 따른 제조과정에 따른 복합 계층 나노 박막, 및 비교 제조에 1에 따른 일반 나노 박막의 정상상태 PL 강도 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 28은 제2 고분자 블록(P2VP)에 대한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 몰 비율((a) 30%; (b) 60%; (c) 100%) 변화에 따라, 제조에 1에 따라 임프린팅된 복합 계층 나노 박막(상부), 및 비교 제조에 1에 따라 임프린팅 되지 않는 일반 나노 박막의 TM-AFM 높이 표면 이미지를 나타낸 것이다.

도 29는 서로 다른 분자량((a) 80 kg mol⁻¹ (b) 230kg mol⁻¹)을 갖는 PS-b-P2VP에 제2 고분자 블록(P2VP)에 대해 제3 블록부와 관련된 제2 블록부(MAPbBr₃/P2VP)의 증가된 유효 부피 분율 변화에 따라, 제조에 1에 따라 임프린팅된 복합 계층 나노 박막(상부), 및 비교 제조에 1에 따라 임프린팅 되지 않는 일반 나노 박막의 TM-AFM 높이 표면 이미지를 나타낸 것이다.

도 30은 제조에 1에 따른 제조과정에서 페로브스카이트 화합물을 MAPbI₃ (상부) 및 CSPbBr₃ (하부)로 대신하여 제조한 복합 계층 나노 박막의 SEM 이미지이다.

도 31은 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자(상부), 및 비교 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자(하부)를 개략적으로 나타낸 개략도이다.

도 32는 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 33은 제조에 2 또는 비교 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자, 비교 제조에 1에 따른 일반 나노 박막의

로 제조된 광전 변환 소자, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)만으로 제조된 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 34은 비교 제조예 2에 따라 제조된 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 35는 10V 바이어스 전압의 레이저 전력에 대한 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 감광도 결과를 나타낸 그래프이다.

도 36은 5V 작동 전압에서 2.76W cm⁻²의 전력으로 펄스 ON/OFF 조명 하에서 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 광전환 동작 그래프이다.

도 37은 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 광전류 상승 및 감쇠 시간을 나타낸 그래프이다.

도 38은 주변 조건에서 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 시간에 따른 광전류 및 암전류를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이상의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0033] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0034] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0035] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0038] 종래 페로브스카이트 화합물을 나노 패터닝할 경우, 이온 특성으로 인해 기존 나노 패터닝 기술을 적용하기 어려운 문제가 있었을 뿐만 아니라, 나노 패터닝 크기가 일정 크기 미만으로 줄어들 경우엔 페로브스카이트 화합

물의 구조적 불안정성으로 인해 환경에 대한 안정성 확보가 어려운 바 페로브스카이트 화합물 결정을 유지시키기 어려운 문제점이 있었다.

- [0039] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 계층적으로 정렬된 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상 포함하는 복합 계층 나노 박막의 경우, 환경적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 광물리적 특성 또한 우수할 뿐만 아니라, 이를 포함하는 광전 변환 소자에서 우수한 광전도 특성을 갖는다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0040] 도 1은 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막의 제조방법을 간략하게 나타낸 간략도와 이에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 단면도를 나타낸 도이다.
- [0041] 도 1을 참고하면, 복합 계층 나노 박막은 제1 고분자 블록(PS sphere)을 포함하는 제1 블록부; 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록(P2VP), 및 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물(MAPbBr_3)을 포함하는 제2 블록부($\text{MAPbBr}_3/\text{P2VP}$); 및 제1 블록부 또는 상기 제 2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제3 고분자블록(PS)을 포함하는 제3 블록부(PS skin layer);를 포함하는 복합계층나노블록($\text{MAPbBr}_3/\text{PS-b-P2VP}$)을 적어도 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는, 제2 블록부 내에 제1 블록부가 포함되어 있고, 제2 블록부 상에 제3 블록부가 소정의 두께를 갖는 막으로 배치된 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따라, 제1 블록부는 복합계층나노블록 내부에 배치되고, 제1 고분자 블록을 복수로 포함할 수 있다. 구체적으로, 제1 고분자 블록은 제2 고분자 블록과 화학적으로 결합될 수 있으며, 예를 들어, 공유 결합, 이온 결합, 수소 결합 또는 배위 결합을 이룰 수 있다. 전술한 결합의 종류들은 예시적인 것이며, 고분자들의 결합이 가능한 모든 종류의 화학적 결합이 해당될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따라, 제1 고분자 블록 및 제2 고분자 블록은 단량체, 2개 이상의 동일한 종류의 단량체를 포함하는 올리고머, 여러 종류의 단량체를 포함하는 올리고머를 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따라, 제1 고분자 블록은 소수성 고분자로써 제2 고분자 블록과의 반응 가능성이 낮아 자기조립 성질을 가질 수 있다. 즉, 상호간의 힘에 의하여 자기 조립(self assembly) 특성을 가지고 미세상(microphase)을 형성할 수 있다. 상기 미세상은 구성 성분간의 유효용적율(f), 분자량 또는 상호인력계수와 같은 요인들의 영향을 받을 수 있다. 이에 따라, 제1 고분자 블록은 제2 고분자와 화학적으로 결합하여 자기조립특성을 가질 수 있는 물질이라면 특별하게 제한되지 않는다.
- [0045] 일 실시예에 따라, 제1 고분자 블록은 폴리스티렌; 폴리디메틸실록산; 폴리아이소프렌; 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP)을 포함하는 폴리알킬렌; 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리티리메틸렌 테레프탈레이트(PTT), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)를 포함하는 폴리에스테르; 폴리비닐 클로라이드(PVC)를 포함하는 비닐폴리머; 폴리아미드; 폴리아세탈; 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 포함하는 폴리아크릴레이트; 폴리카보네이트; 폴리우레탄; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머 (ABS); 할로겐화 폴리알킬렌; 폴리아릴렌 산화물 및 폴리아릴렌 설피드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물을 수분으로부터 보호할 수 있는 소수성의 폴리스티렌(PS)일 수 있다.
- [0046] 일 실시예에 따라, 제1 고분자 블록은 복합 계층 나노 박막 제조 과정을 통해 자기조립과정을 거치면서 제2 고분자 블록과 화학적으로 결합된 공중합체로 포함될 수 있고, 바람직하게는 블록 공중합체로 포함될 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따라, 제1 고분자 블록은 구형(sphere) 및 원통형(cylinder)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 형상을 가질 수 있고, 특정 형상만으로 제한되지 않는다.
- [0048] 일 실시예에 따라, 제1 고분자 블록의 최대 직경은 120nm 이하일 수 있고, 바람직하게는, 30nm 내지 40nm 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 제1 고분자 블록의 최대 직경이 너무 작으면 미세상 분리가 발생하기 어려운 단점이 있고, 최대 직경이 너무 크면 자기조립구조 내 구속으로 인한 페로브스카이트의 PL 향상효과가 미미한 단점이 있다.
- [0049] 본 발명에 따라, 제2 블록부는 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따라, 제2 고분자 블록은 제1 고분자 블록과 마찬가지로 자기조립특성을 갖는 고분자라면 특별하게

제한되지 않는다. 즉, 제2 고분자 블록은 상호간의 힘에 의하여 자기 조립(self assembly) 특성을 가지고 미세상(microphase)을 형성할 수 있다. 상기 미세상은 구성 성분간의 유효용적율(f), 분자량 또는 상호인력계수와 같은 요인들의 영향을 받을 수 있다.

[0051] 일 실시예에 따라, 제2 고분자 블록은 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine; PVPD), 폴리에테르아민(polyetheramine), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride), 및 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 페로브스카이트와 균일한 복합체를 형성할 수 있는 폴리비닐피리딘(PVPD)을 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명에 따라, 제2 고분자 블록은 내부에 빈 공간들을 포함하는 매트릭스를 포함할 수 있고, 페로브스카이트 화합물은 상기 제2 고분자 블록의 매트릭스 내에 분산되어 배치될 수 있다. 이때, 페로브스카이트 화합물은 제2 고분자 블록과 물리적 또는 화학적 반응에 의해 결합될 수 있고, 바람직하게는, 루이스 산 반응, 더 바람직하게는, 루이스 염기가 비공유 전자쌍을 제공하고, 루이스 산이 상기 루이스 염기가 제공한 비공유 전자쌍을 공유하는 배위결합될 수 있다.

[0053] 일 실시예에 따라, 제2 고분자 블록이 비공유 전자쌍을 가지고 루이스 염기로 작용하고, 페로브스카이트 화합물이 루이스 산으로 작용할 수 있고, 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물이 메틸암모늄 할로젠화 납 페로브스카이트(methylammonium lead halide perovskite; MAPbX₃)일 수 있고, 제2 고분자 블록이 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine)을 포함하는 경우, 폴리비닐피리딘의 질소(N) 원자의 비공유 전자쌍이 페로브스카이트 화합물의 납 이온(Pb²⁺)의 빈 6p 오비탈로 이동하면서 배위 결합을 형성할 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 제조과정에서, 페로브스카이트 화합물과 제2 고분자 블록과의 배위 결합 등의 상호작용에 의해 페로브스카이트 화합물의 결정화를 지연시킴으로써 페로브스카이트 화합물과 제2 고분자 블록의 피리딘의 질소와 우선적으로 배위되어 페로브스카이트 화합물이 상대적으로 작은 결정으로 형성될 수 있는 장점이 있다.

[0054] 일 실시예에 따라, 페로브스카이트 화합물의 화합물은 CH₃NH₃PbCl₃, CH₃NH₃PbBr₃, CH₃NH₃PbI₃, NH₂CHNH₂PbI₃, NH₂CHNH₂PbBr₃, 및 NH₂CHNH₂PbCl₃로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 전술한 물질들은 예시일 뿐이며, 본 발명을 한정하지 않고, 당업자에게 공지된 유-무기 하이브리드 페로브스카이트는 모두 적용될 수 있다.

[0055] 본 발명에 따라, 제3 블록부는 상기 제1 블록부 또는 상기 제2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제3 고분자블록을 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명에 따라, 제3 블록부는 복합 계층 나노 박막 제조 과정 시 임프린팅할 때 사용되는 일정 형상을 갖는 몰드의 종류에 따라 그 종류 및 형상이 달라질 수 있다.

[0057] 일 실시예에 따라, 임프린팅할 때 사용되는 일정 형상을 갖는 몰드는 소수성 성질을 갖는 PDMS 몰드로 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있고, 이에 따라, 제3 블록부는 소정의 두께를 갖는 막으로 제2 블록부 상에 배치될 수 있다.

[0058] 일 실시예에 따라, 제3 블록부를 이루는 제3 고분자 블록은 소수성 고분자로서, 제1 고분자 블록의 종류와 동일할 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 제3 블록부는 제2 블록부 상에 배치되어 소정의 두께를 갖는 막으로 구성되어 있어, 복합계층나노블록의 패시베이션층 역할을 담당할 수 있다. 이에 따라, 제3 블록부는 복합 계층 나노 박막 제조 과정에서 내부 용매의 급속한 증발을 억제하여 자체 조립되는 제1 블록부 및 제2 블록부가 계층화된 패턴으로 형성되도록 충분한 시간을 제공할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라, 최종 제조된 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록으로부터 물 분자 등을 효율적으로 보호하여 우수한 환경 안정성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0060] 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막은 제1 블록부, 제1 블록부를 포함하는 제2 블록부, 및 소정의 두께를 갖는 막의 형태로 제2 블록부 외표면 상에 배치된 제3 블록부를 계층화된 패턴으로 포함하는 복합계층나노블록을 하나 이상으로 포함할 수 있다.

[0061] 일 실시예에 따라, 복합계층나노블록은 소정의 폭과 높이를 갖는 형상을 갖음으로써, 복합 계층 나노 박막 내에 소정의 거리로 이격되어 배치되어 있을 수 있다. 또한, 다른 일 실시예에 따라, 복합계층나노블록은 일정 형상을 갖지 않고 평평한 평면 형태로도 존재할 수 있고, 특정 형상만을 갖는 것으로 제한되지 않는다.

- [0062] 일 실시예에 따라, 복합계층나노블록이 일정 형상을 갖는 경우, 주기적인 선, 직사각형, 정사각형, 및 원으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 형상을 갖을 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 따라, 복합계층나노블록이 일정 형상을 갖는 경우, 복합계층나노블록의 폭은 150nm 내지 300nm일 수 있고, 복합계층나노블록의 높이는 80nm 내지 160nm일 수 있고, 복합계층나노블록 간 이격거리는 450nm내지 900nm일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 복합계층나노블록의 폭이 너무 좁으면 입사광의 파장 스케일보다 너무 작아 공명이 발생하지 못하는 단점이 있고, 복합계층나노블록의 폭이 너무 넓으면 입사광의 파장 스케일보다 너무 커 공명이 발생하지 못하는 단점이 있다. 또한, 복합계층나노블록의 높이가 너무 낮으면 공명을 발생시키기 위한 충분한 공간을 확보할 수 없는 단점이 있고, 복합계층나노블록의 높이가 너무 높으면 나노구조의 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 또한, 복합계층나노블록의 이격거리가 너무 짧으면 입사광의 파장 스케일보다 너무 작아 공명이 발생하지 못하는 단점이 있고, 복합계층나노블록의 이격거리가 너무 길면 입사광의 파장 스케일보다 너무 커 공명이 발생하지 못하는 단점이 있다.
- [0064] 즉, 본 발명에 따라 상기 특징을 만족하는 복합 계층 나노 박막은 이에 포함된 복합계층나노블록이 제2 블록부 내에 제1 블록부가 포함되어 있고 제2 블록부 외측면에 제3 블록부가 소정의 두께를 갖는 막으로 배치되어 있어, 복합계층나노블록이 계층적으로 정렬되어 있으므로, 환경적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 광물리적 특성 또한 우수한 장점이 있으므로, 광전 변환 소자, 태양 전지, 전기 발광 소자, 투명전극 필름, 양자점 디스플레이(QD-display) 또는 광 센서 등과 같은 분야에 응용될 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막의 제조방법은 제1 고분자 블록과 제2 고분자 블록이 화학적으로 결합된 블록 공중합체를 준비하는 단계; 상기 블록 공중합체, 페로브스카이트 화합물, 및 용매를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 전구체 용액에 일정 형상을 갖는 몰드로 임프린팅하는 단계; 및 상기 임프린팅된 결과물을 가열시키는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 복합 계층 나노 박막의 제조방법에 대한 내용 설명 중 복합 계층 나노 박막에 대한 내용과 중복되는 내용이 있으면 생략할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따라, 블록 공중합체를 준비하는 단계는 용매에 제1 고분자 블록 및 제2 고분자 블록을 이를 용해시킬 수 있는 용매에 용해시킨 후 개시제를 넣고 중합시켜 블록 공중합체를 준비할 수 있다.
- [0068] 일 실시예에 따라, 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 sec-부틸리튬을 개시제로 사용하여 스티렌(styrene)과 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine)의 순차 리빙 음이온 중합을 통해 합성하여 PS-b-P2VP를 준비할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따라, 전구체 용액을 준비하는 단계는 준비한 블록 공중합체에 페로브스카이트 화합물, 및 용매를 혼합하여 준비할 수 있다. 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물은 이를 구성하는 페로브스카이트 화합물 전구체를 혼합시켜 준비할 수 있다.
- [0070] 일 실시예에 따라, 페로브스카이트 화합물 전구체인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 및 PbBr_2 를 용매 DMF에 녹여 페로브스카이트 화합물(MAPbBr_3)을 제조한 뒤, 준비했던 블록 공중합체(PS-b-P2VP)와 MAPbBr_3 : P2VP 몰 비 1:2로 혼합하여 전구체 용액을 준비할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따라, 전구체 용액을 기판 상에 코팅하는 단계에서, 기판은 유리, 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_2), 금(Au) 또는 3-아미노프로필 트리에톡시실란(with 3-(aminopropyl)triethoxysilane; APTES) 및/또는 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(3-(glycidyloxypropyl)trimethoxysilane; GPTES)으로 처리된 실리콘일 수 있다. 복합 계층 나노 박막은 기판의 종류에 관계없이 형성될 수 있으므로, 기판의 종류는 특정 기판으로 제한되지 않는다.
- [0072] 일 실시예에 따라, 전구체 용액을 기판 상에 코팅하기 전에 전처리 단계를 수행할 수 있다. 구체적으로, Si, SiO_2 (280 nm), 또는 유리 기판을 준비한 다음, 초음파 처리하여 아세톤과 2-프로판올로 세척한 다음 UV-O_3 전처리를 수행할 수 있다. 그 다음, 전처리된 기판에 전구체 용액을 글로브 박스에서 스핀 코팅시킬 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따라, 일정 형상을 갖는 몰드로 임프린팅하는 단계에서, 일정 형상을 갖는 몰드는 복합계층나노블록을 일정 형상을 갖는 패턴을 갖고 있으면 특별하게 제한되지 않는다.
- [0074] 일 실시예에 따라, 일정 형상을 갖는 몰드는 PDMS 와 경화제를 혼합한 뒤, 일정 형상을 갖는 실리콘(Si) 마스터에 경화시켜 PDMS 몰드를 준비할 수 있다. 이때, 실리콘 마스터의 형상을 변화시켜 복합계층나노블록의 형상을

주기적인 선, 정사각형 및 직사각형 구멍과 같은 다양한 나노 패턴을 갖는 구조로 제작할 수 있다.

[0075] 본 발명에 따라, 준비한 일정 형상을 갖는 몰드를 기판에 코팅된 전구체 용액에 임프린팅시켜 복합계층나노블록을 갖는 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있다.

[0076] 일 실시예에 따라, 50kPa 이상의 압력으로 PDMS 몰드를 기판에 코팅된 전구체 용액에 임프린팅시켜 복합계층나노블록을 갖는 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 임프린팅 과정을 통해, 페로브스카이트 화합물인 MAPbBr₃의 결정화와 제1 고분자블록(PS), 제2 고분자블록(MAPbBr₃/P2VP), 제3 고분자블록(PS) 사이의 미세상 분리가 동시에 발생하여 계층적으로 정렬된 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상 포함하는 복합 계층 나노 박막이 형성될 수 있다.

[0077] 본 발명에 따라, 임프린팅된 결과물을 가열시켜 최종적으로 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있다.

[0078] 일 실시예에 따라, 임프린팅된 결과물을 75℃ 내지 85℃의 온도로 5분 내지 15분 동안 어닐링하여 잔류 DMF 용매를 증발시킴으로써, 최종적으로, 계층적으로 정렬된 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상 포함하는 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 광전 변환 소자는 제1 고분자 블록을 포함하는 제1 블록부; 상기 제1 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 상기 제1 블록부의 제1 고분자 블록과 화학적으로 결합된 제2 고분자 블록, 및 상기 제2 고분자 블록 내에 화학적으로 결합된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 블록부; 및 상기 제1 블록부 또는 상기 제2 블록부와 적어도 어느 일부에서 물리적으로 접촉되고, 제1 고분자블록을 포함하는 제3 블록부;를 포함하는 복합계층나노블록을 적어도 하나 이상을 포함하는 복합 계층 나노 박막을 포함할 수 있다. 이때, 광전 변환 소자에 대한 내용 설명 중 복합 계층 나노 박막에 대한 내용과 중복되는 내용이 있으면 생략할 수 있다.

[0081] 본 발명에 따라, 광전 변환 소자는 상기 복합 계층 나노 박막 상에 서로 이격되어 배치된 2개 이상의 전극을 포함할 수 있다. 이때, 배치된 2개 이상의 전극은 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 평행으로 배치될 수 있고 수직으로 배치될 수 있으나, 높은 광전도 특성을 갖도록 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 평행으로 배치되는 것이 바람직하다.

[0082] 일 실시예에 따라, 광전 변환 소자에 배치되는 전극은 금(Au), 은(Ag), 및 백금(Pt)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 특정 종류만으로 제한되지 않는다.

[0083] 즉, 본 발명에 따른 광전 변환 소자는 환경적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 광물리적 특성 또한 우수한 복합 계층 나노 박막을 포함함에 따라, 장기적 환경 안정성을 갖을 뿐만 아니라, 우수한 이방성 광전도 특성을 갖으므로 환경 안정성이 필요한 엔지니어링에 유용하게 응용될 수 있는 장점이 있다.

[0085] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 제조예 1 - 복합 계층 나노 박막 제조

[0088] 도 1은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.

[0089] 도 1을 참고하면, 제1 블록부의 제1 고분자 블록과 제2 블록부의 제2 고분자 블록이 화학적으로 결합된 블록 공중합체인 PS-b-P2VP는 하기와 같이 준비하였다. 즉, sec-부틸리튬을 개시제로 사용하여 정제된 아르곤 분위기에서 -78℃에서 테트라하이드로퓨란(THF) 용매 내에서 스티렌(styrene)과 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine)의 순차 리빙 음이온 중합을 통해 합성하여 PS-b-P2VP를 준비하였다. 이때, 블록 공중합체인 PS-b-P2VP의 수 평균 분자량(Mn)은 size exclusion chromatography(SEC)로 측정한 결과, 1.04 미만의 분산도($\text{Đ} = \text{Mw}/\text{Mn}$)로 125 kg mol^{-1} 이었고, P2VP 부피 분율(f_{P2VP})(BCP)은 ¹H 핵 자기 공명(¹H NMR)으로 측정한 결과, 두 성분의 질량 밀도(각각 PS 및 P2VP에 대해 1.05 및 1.14 g cm^{-3})를 기반으로 했을 때 0.32 였다.

- [0090] 그 다음, 상기 준비한 블록 공중합체, 페로브스카이트 화합물, 및 용매를 포함하는 전구체 용액을 하기와 같이 준비하였다. 구체적으로, 페로브스카이트 화합물 전구체인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (이하, MAPBr) 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (이하, MAPI)와 같은 메틸암모늄 할라이드는 Xi'an Co.에서 구입했고, 용매인 N,N-DMF(무수, 99.8%)와, 페로브스카이트 화합물 전구체인 PbBr_2 및 PbI_2 (99.99%, 미량 금속 기준)는 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 이때, 페로브스카이트 화합물인 MAPbBr_3 (용매 DMF에 페로브스카이트 화합물 전구체인 MABr 및 PbBr_2 가 1:1 몰 비로 용해됨)와 블록 공중합체인 PS-b-P2VP(DMF에 용해됨)를 MAPbBr_3 : P2VP 몰 비 1:2로 혼합하여 전구체 용액을 준비하였다.
- [0091] 그 다음, 기판으로 Si, SiO_2 (280 nm), 또는 유리 기판을 준비한 다음, 10분 동안 초음파 처리하여 아세톤과 2-프로판올로 세척한 다음 15분 동안 UV- O_3 전처리를 수행했다. 그 다음, 상기 준비한 전구체 용액을 N_2 가 채워진 글로브 박스(1ppm H_2O 및 O_2 미만)에서 1000rpm으로 기판에 10초 동안 스핀 코팅했다.
- [0092] 한편, 일정 형상을 갖는 몰드를 하기와 같이 준비하였다. 구체적으로, 80℃의 오븐에서 3시간 동안 사전 패터닝된 Si 마스터에서 9:1 중량비의 경화제로 PDMS를 경화하여, PDMS(Sylgard 184) 몰드를 준비하였다. 이때, PDMS 몰드는 Si 템플릿에 의해 결정된 다양한 크기의 주기적인 선, 정사각형 및 직사각형 구멍과 같은 다양한 나노 패턴을 갖는 구조로 제조하였다.
- [0093] 한편, 도 2는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막 제작 시 PDMS 몰드로 임프린트 시 가하는 압력에 대한 TM-AFM 높이 표면 이미지이다.
- [0094] 도 2를 참고하면, 50kPa 이상 큰 압력으로 PDMS 몰드를 임프린트 해야 복합 계층 나노 박막 내 복합계층나노블록($\text{MAPbBr}_3/\text{PS-b-P2VP}$)이 주기적 패턴으로 잘 형성될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0095] 따라서, 상기 코팅된 전구체 용액에 일정 형상을 갖는 몰드인 PDMS 몰드를 실온에서 ≈ 50 kPa의 압력에서 등각 접촉 하에 PDMS 몰드로 임프린트(imprinted)했다.
- [0096] 이때, 임프린트 과정을 통해, 페로브스카이트 화합물인 MAPbBr_3 의 결정화와 PS와 $\text{MAPbBr}_3/\text{P2VP}$ 사이의 미세상 분리가 동시에 발생하여 계층적으로 정렬된 복합 계층 나노 박막을 제조하였다.
- [0097] 그 다음, 상기 임프린팅된 결과물을 80℃의 온도로 10분 동안 어닐링하여 잔류 DMF 용매를 증발시켜, 최종적으로 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 면적 당 복합계층나노블록이 계층적으로 정렬된 복합 계층 나노 박막(복합계층나노블록의 폭, 이격거리, 높이 및 밀도는 각각 150nm, 600nm, 80nm, 및 $25000 \text{ line cm}^{-2}$ 인 주기적 라인)을 제조했다. 즉, 임프린트 과정에서 페로브스카이트 화합물인 MAPbBr_3 의 결정화와 PS와 $\text{MAPbBr}_3/\text{P2VP}$ 사이의 미세상 분리가 동시에 발생하여 계층적으로 정렬된 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있었다.
- [0098] 즉, 도 1을 참고하면, 폭이 150 nm인 임프린팅된 1D 주기선을 갖는 복합계층나노블록 내에 직경 ≥ 40 nm의 자체 조립된 제1 고분자 블록인 PS sphere을 포함하는 제1 블록부가 페로브스카이트 화합물(HP)/제2 고분자블록(P2VP) 매트릭스(제2 블록부) 내부에 포함되어 있고, 이때, 제2 블록부에는 페로브스카이트 화합물인 직경 ≥ 10 nm의 HP 결정이 제2 고분자블록인 P2VP에 균일하게 내장되어 있었다. 또한, 제3 고분자 블록인 PS를 포함하는 제3 블록부가 소정의 두께를 갖는 막을 갖는 형태로 제2 블록부인 HP/P2VP 매트릭스 외표면에 배치되어 있었다.
- [0100] **제조예 2 - 복합 계층 나노 박막을 포함하는 광전 변환 소자 제조**
- [0101] 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막을 준비한 다음, 채널 길이와 두께가 각각 50 μm 및 70nm인 2단자 Au 전극을, 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 평행으로 배치되도록, 새도우 마스크를 이용하여 10^{-6} Torr 및 1 \AA s^{-1} 속도로 열 증발시켜 복합 계층 나노 박막에 증착시켜, 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [0103] **비교 제조예 1 - 일반 나노 박막 제조**
- [0104] 제조예 1과 비교했을 때,

- [0105] 일정 형상을 갖는 몰드인 PDMS 몰드로 임프린팅하는 과정을 수행하지 않는 것을 제외하고, 제조에 1과 동일하게 일반 나노 박막을 제조하였다.
- [0107] **비교 제조에 2 - 전극 배치가 다른 광전 변환 소자 제조**
- [0108] 제조에 2와 비교했을 때,
- [0109] Au 전극이 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 수직으로 배치되도록 증착시킨 것을 제외하고, 제조에 2와 동일하게 광전 변환 소자를 제조하였다.
- [0111] **실시에 1 - 복합 계층 나노 박막의 결합관계 및 물리적 구조 검토**
- [0112] 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록 내 폴리스티렌(PS)의 피리딘 고리의 N 원자와 페로브스카이트 화합물인 MAPbBr₃의 Pb 원자 사이의 결합 관계를 확인하기 위해, 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막을 X선 광전자 분광법(XPS)으로 조사한 후, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0113] 도 3는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 XPS 측정 결과(Pb 4f(왼쪽); Br 3d(오른쪽))를 나타낸 도이다.
- [0114] 도 3를 참고하면, 137 및 141.8 eV의 결합 에너지에서 Pb 4f의 두 가지 특징적인 피크는 PS-b P2VP와 MAPbBr₃ 결정의 통합으로 명확하게 나타났지만 Br 원자의 상태는 변경되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 두 개의 새로운 피크는 Pb₀에 해당하는데, P2VP 블록의 피리딘 고리의 N 원자와 결합된 MAPbBr₃ 결정 표면에서 Pb²⁺의 환원반응이 나타났다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 환원에 의한 루이스 산-염기 상호작용은 페로브스카이트 결정화를 지연시킴으로써 자가 조립된 블록공중합체(BCP) 나노구조의 P2VP 도메인에서 MAPbBr₃가 P2VP 블록의 피리딘과 우선적으로 배위되어 MAPbBr₃가 보다 작은 결정으로 제조될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0115] 또한, 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 구조를 확인하기 위해, 복합 계층 나노 박막을 Fe-SEM(JEOL-7001) 이미지로 촬영하고 그 결과를 도 4a 내지 도 4c에 나타내었다.
- [0116] 도 4a는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 Fe-SEM 이미지(표면 프린지 패턴; 삽입이미지)이다. 도 4a를 참고하면, 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록이 폭과 주기가 각각 150 및 600 nm인 위상 주기선으로 나타난다는 것과, 표면 프린지 패턴을 통해 복합계층나노블록이 균일하게 배치되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0117] 도 4b는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 확대된 Fe-SEM 이미지(단면 이미지; 삽입이미지)이다. 도 4b를 참고하면, 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록 내부에 ≈ 40 nm 직경의 PS sphere(제1 고분자 블록)가 복수(제1 블록부)로 P2VP/MAPbBr₃ 매트릭스(제2 블록부)에 밀접하게 패킹되어 있는 자기 조립 나노구조 MAPbBr₃/BCP를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0118] 도 4c는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막에 반응성 이온 에칭(RIE)으로 PS sphere(제1 고분자 블록)를 제거한 후의 Fe-SEM 이미지이다. 구체적으로, 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막에 RIE(Femto VITA-4E)에 의해 생성된 산소 플라즈마(100W, 3sccm)로 처리한 후 Fe-SEM 이미지를 촬영하였다. 도 4c를 참고하면, PS sphere(제1 고분자 블록)가 선택적으로 에칭되어 MAPbBr₃/P2VP 매트릭스(제2 블록부)에 주기적 공극이 있는 것을 확인할 수 있었는 바, 복수의 PS sphere(제1 고분자 블록)를 포함하는 제1 블록부가 제2 블록부 내에 포함되어 있다는 것을 시각적으로 확인할 수 있었다.
- [0119] 도 5는 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 TM-AFM 이미지(단면 Fe-SEM 이미지; 삽입)이다. 도 5를 참고하면 복합 계층 나노 박막 내 복합계층나노블록이 ≈ 80 nm의 균일한 높이를 갖는 주기적인 높이를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 복합 계층 나노 박막 내 복합계층나노블록이 없는 하단 부분의 표면 거칠기(제곱 평균 제곱근 거칠기, RMS = 1.59nm)는 복합계층나노블록의 상단 영역(RMS = 6.44nm)보다 훨씬 낮은 것을 확인할 수 있었는 바, 복합 계층 나노 박막 내 복합계층나노블록이 없는 하단 부분에는 복합계층나노블록(자기조립된 나노구조)이 없는 것을 확인할 수 있었으므로, 복합 계층 나노 박막 내 복합계층나노블록이 주기적인 패턴으로 명확하게 분리되어 있다는 것도 확인할 수 있었다.

- [0120] 도 6은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 공초점 형광 현미경 이미지이다. 도 6을 참고하면, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 나노결정이 365nm 파장의 빛에 의해 여기되어 발생하는 특징적인 녹색 광발광(PL)을 확인할 수 있는 바, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)이 임프린팅 과정에 의한 자가 조립 과정 중에서도 변형이 최소한으로 일어난 상태에서 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP)내부에서 안정적으로 패턴화되었다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0121] 도 7은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 GIWAXS 패턴 및 1D 플롯을 나타낸 그래프이다. 이때, 복합 계층 나노 박막의 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃ 결정)의 특성 피크를 얻기 위해 GIWAXS 측정을 활용하였다. 구체적으로, GIWAXS 측정은 대한민국 포항의 포항 가속 연구소에서 9A 빔라인을 사용하여 수행되었고, GISAXS 패턴은 11.08keV의 강도에서 0.12°의 입사각으로 4490.997mm의 SDD(샘플-검출기 거리)에서 획득되었으며, GIWAXS 측정은 19.785 keV의 X선 빔 강도와 0.12°의 입사각에서 수행되었다. 이때, SDD는 240mm였다.
- [0122] 도 7을 참고하면, 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP)에 대한 grazing incident wide-angle X-ray scattering(GIWAXS) 패턴은, 공초점 현미경 결과를 확인한 바와 같이, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃ 결정)의 특성 회절 피크가 $q = 1.056$ 및 1.499 \AA^{-1} ((100) 및 (110) 평면에 각각 대응)에서 명백하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0123] 도 8은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP)에 대한 단면 TEM 이미지이다. 도 8을 참고하면, 복합계층나노블록의 폭과 높이가 각각 ≈ 150 및 80nm 가 임프린팅된 것을 확인할 수 있다. 한편, PS sphere(제1 고분자 블록)는 MAPbBr₃/P2VP 매트릭스에 밀접하게 채워져 있어, SEM 결과와 일치한다는 것을 확인할 수 있다. 특히, MAPbBr₃/P2VP 매트릭스는 전자 밀도가 PS sphere 보다 크기 때문에 더 어두운 것을 확인할 수 있고, 복합계층나노블록 선의 단면은 직사각형이 아니라 사다리꼴이라는 것도 확인할 수 있었다.
- [0124] 도 9는 (a)PDMS 엘라스토머, (b)PS, (c)P2VP, (d)as-cast(주조된 복합 계층 나노 박막), (e)제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막, (f)PDMS 몰드와 접촉한 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 물방울 접촉각 측정 결과를 나타낸 이미지이다.
- [0125] 도 9를 참고하면, PDMS와 PS에서 각각 112.03°와 94.44°의 유사한 접촉각이 관찰된 반면, P2VP는 $\approx 62.72^\circ$ 의 각도를 갖는다는 것을 확인할 수 있었는 바, PDMS와 PS 사이의 유리한 상호 작용이 나타날 수 있다는 점을 확인할 수 있었다. 또한, 복합 계층 나노 박막에서 $\approx 135^\circ$ 의 접촉각을 관찰한 반면 as-cast(주조된 복합 계층 나노 박막)은 $\approx 57.53^\circ$ 의 각도를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 복합 계층 나노 박막의 접촉각(135°)은 PS(94.44°)의 접촉각보다 컸는데, 주로 복합 계층 나노 박막 내 복합계층나노블록의 토폴로지 패턴 형상 때문이라는 것을 확인할 수 있었다.
- [0126] 즉, 도 9를 통해 복합계층나노블록의 제3 블록부는 제3 고분자 블록인 PS가 소정의 두께($\approx 10 \text{ nm}$)를 갖는 막으로 형성되는 데, 구체적으로 PS와 비극성 PDMS 몰드 사이의 우선적인 상호 작용으로 인해 임프린팅을 통해 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 제3 블록부가 정렬된 페로브스카이트 화합물(HP)의 환경적 안정성을 확보하는 것을 추후 확인할 수 있었다.
- [0127] 도 10은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 제조과정에서 PDMS 몰드 변형을 통해 주기적인 선 뿐만 아니라, 정사각형 및 직사각형 구멍과 같은 다양한 형상을 갖는 구조로 제조한 결과를 나타낸 이미지이다.
- [0128] 도 10을 참고하면, 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록이 주기적인 선 형상 뿐만 아니라, 정사각형 및 직사각형, 원형의 다양한 형상과 크기를 다른 형상으로 제조될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0130] **실시예 2 - 복합 계층 나노 박막의 환경적 안정성 및 광물리적 특성 검토**
- [0131] 도 11은 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막(nanoimprinted) 및 제조 비교예 1에 따라 제조된 일반 나노 박막(Control)의 UV 조건 하에서 정상상태에서의 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 이때, PL 스펙트럼은 PL 분광계(F-7100, Hitachi, Tokyo, Japan)를 사용하여 기록하였다.

[0132] 도 11을 참고하면, 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 PL 강도의 최대 파장은 514.8 nm였으며 제조 비교예 1에 따라 제조된 일반 나노 박막의 최대 파장은 525nm였다. 즉, 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 PL 강도는, 제조 비교예 1에 따라 제조된 일반 나노박막에 비해, 크게 증가하면서 청색으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 이때, 최대 파장의 청색 편이가 결정 크기 감소와 관련된 격자 왜곡으로 발생한 것임을 확인하기 위해, 먼저 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)의 결정크기를 하기 식 1에 따른 Scherrer 방정식에 기초한 GIWAXS 결과로부터 간접적으로 얻었다.

수학식 1

$$L = \frac{L \lambda}{B \cos \theta}$$

[0134]

[0135] L : 결정의 크기, K = Scherrer 상수, λ = X선 파장, B = X선 회절(XRD) 피크의 반치전폭(FWHM), θ는 회절각

[0136] 이때, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)의 결정을 구형으로 가정했고, K = 0.94(도 7)이었으며, 각 결정의 크기는 MAPbBr₃의 두 피크((100), (110))에 대해 평균을 내어, 결과적으로 계산된 나노결정은 크기가 ≈ 10.8 nm였다(이전 연구와 일치함).

[0137] 한편, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 계층적 패턴에서 MAPbBr₃의 결정 크기가 보여 반경보다 훨씬 크기 때문에 양자 구속 효과는 무시할 수 있다. 그러나, 청색 편이는 결정 크기 감소 시 Pb-Br 결합의 강한 왜곡으로 인해 발생하는 큰 광학 밴드갭에 기인하는 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 도 12는 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막(nanoimprinted) 및 제조 비교예 1에 따라 제조된 일반 나노 박막(Control)의 UV 조건 하에서 PLQY를 나타낸 그래프이다.

[0139] 도 12를 참고하면, 제조예 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP)에서 PLQY가 28.23%로 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 나노임프린팅 동안 형성된 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP)의 계층적 패턴에 의해, 제2 고분자 블록(P2VP 블록)에 의한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 표면 트랩의 효율적인 패시베이션으로 인한 것임을 확인할 수 있었다. 즉, 나노임프린팅 동안 형성된 제3 고분자블록(PS)에 의한 소정의 두께를 갖는 제3 블록부는 용매 증발을 억제하여 자체 조립되어 계층화된 패턴이 형성되도록 충분한 시간을 제공했다는 것을 확인할 수 있었다.

[0140] 또한, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)의 결정화는 표면 트랩이 루이스 산-염기 상호작용과 관련된 제2 고분자 블록(P2VP 블록)에 의해 효율적으로 패시베이션되면서 천천히 발생했다는 것을 확인할 수 있었고, 이에 따라 생성된 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)의 나노결정은 임프린팅 나노패턴의 토폴로지 패턴에 의해 유도되어 밀접하게 패킹된 제1 고분자 블록(PS sphere) 사이에 공간적으로 제한되어 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)의 나노결정의 PL 특성이 강력하게 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

[0141] 도 13은 순수한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃), 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막, 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막의 시간 분해 PL 감쇠(Time-resolved PL decay) 그래프이다. 구체적으로, 시간 분해 PL 감쇠 기록을 위해 TCSPC(time-correlated single-photon counting)을 사용했고, 이에 사용된 광원은 높은 반복률(80MHz)로 초단 펄스(FWHM에서 80fs)를 제공하는 모델로킹된 Ti:sapphire 레이저(MaiTai BB, Spectra-Physics, Santa Clara, CA, USA)였다. 한편, 이 높은 반복률은 펄스 선택기를 사용하여 800kHz로 낮췄고, 펄스 선택 출력 펄스는 1mm 두께의 베타 바륨 붕산염(BBO) 결정(EKSMA, Vilnius, Lithuania)에 의해 주파수가 2배가 되었다. 또한, PL 신호는 TCSPC 보드(SPC-130, Becker&Hickl GmbH, 베를린, 독일)에 연결된 열전 냉각기(C4878, Hamamatsu Photonics, Hamamatsu, Japan)가 있는 마이크로 채널 플레이트 광전자 증배관(R3809U-51, Hamamatsu Photonics, Hamamatsu, Japan)을 사용하여 감지되었고, 전체 도구 응답 함수는 ≈ 25ps(FWHM)였다. Glan-laser polarizer에 의해 수직으로 편광된 펄프 펄스는 샘플을 조사하는 데 사용되었고, 매직 앵글(54.7°)에 상보적인 각도로 설정된 시트 편광판을 PL 수집 경로에 배치하여 필름의 편광 독립적인 PL 감쇠를 기록했다. 이에 따라,

400nm에서 얻은 시간 분해 PL 감쇠(Time-resolved PL decay) 그래프는 $\ln s(\tau_1)$, $4ns(\tau_2)$ 및 $\approx 26ns(\tau_3)$ 의 시간 상수로 삼중 지수 감쇠를 나타낸다.

[0142] 도 13을 참고하면, 빠른 구성 요소 τ_1 은 표면 결함에 의한 전하 캐리어 트래핑을 나타내고, 느린 τ_3 구성 요소는 페로브스카이트 화합물에서 자유 캐리어의 비-쌍성 이분자 재결합에 의해 나타난 것이며, τ_2 성분은 박막의 다결정성에 기인한 것이다. 이를 근거로, 순수한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막과 비교했을 때, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막은 트래핑 역학의 기여도가 상당히 감소했음을 확인할 수 있었는데, Time-resolved PL(TRPL) 결과는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 계층적으로 정렬된 복합계층나노블록(MAPbBr₃/PS-b-P2VP 패턴)의 향상된 PLQY에 대한 증거를 제공했다. 또한, 이는 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 결정 표면의 트랩 사이트가 루이스 산-염기 상호작용을 통해 제2 고분자 블록(P2VP)에 의해 효과적으로 패시베이션된다는 것도 확인할 수 있었다.

[0143] 도 14는 순수한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃), PS-b-PVP 필름, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막, 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막의 UV-vis 흡광도 스펙트럼 측정 결과 그래프이다.

[0144] 도 14를 참고하면, PS-b-P2VP 필름에서 PL 조사 범위(≈ 365 -400 nm)에서 특성 흡수 피크가 감지되지 않았는데, 이는 PL 향상이 전하 캐리어 이동에 기인하지 않음을 나타낸다. 따라서, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막은 분자간 캐리어 이동 없이 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 결정의 크기 및 결함 패시베이션 개선으로 PL이 크게 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막에서의 흡수강도가 실질적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 PL 및 GIWAXS 조사 결과와 일치하는 것으로써, 복합 계층 나노 박막이 계층적 나노구조를 갖는 복합계층나노블록을 포함하며 성공적으로 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

[0145] 도 15는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막(왼쪽), 및 제조 비교예 1에 따른 일반 나노 박막(오른쪽)의 정상 평면과 입사에서의 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션(365 nm; PL 여기 파장) 결과를 나타낸 도이다. 이때, 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션에서 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록은 2차원 직사각형 구조로 가정하였다.

[0146] 도 15를 참고하면, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막은 특정 차원에서 전기장의 공명은 명확하게 발생하는 것을 확인할 수 있었는데, 횡전기 모드에서 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막은 임프린팅된 복합계층나노블록 내부의 전계가 2배 향상되어 여기자의 복사 재결합이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 반면, 제조 비교예 1에 따라 임프린팅되지 않은 일반 나노 박막에서는 국부 필드(local field)가 발생되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0147] 도 16은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록 내부 제1 고분자 블록(PS sphere)의 크기에 따른 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션(365 nm; PL 여기 파장) 결과를 나타낸 도이다.

[0148] 도 16을 참고하면, 복합계층나노블록(직사각형 패턴) 단면 당 제1 고분자 블록(PS sphere)의 단면 개수가 4개 내지 6개인 것이 바람직하고, 제1 고분자 블록(PS sphere)의 단면 최대 직경이 30nm 내지 40nm 인 것이 바람직한 것을 확인할 수 있었다.

[0149] 도 17은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 폭 조절[(a) 100nm, (b) 200nm, (c) 300nm, (d) 400nm, (e) 500nm, (f) 600nm, (g) 700nm, (h) 800nm, (i) 900nm, (j) 1000nm]에 따른 근거리장 분포의 수치 시뮬레이션(365 nm; PL 여기 파장) 결과를 나타낸 도이다.

[0150] 도 17을 참고하면, 복합계층나노블록(직사각형 패턴)의 폭, 주기성 및 높이가 각각 150 nm, 600 nm, 및 80 nm였고, 도 17을 참고하면, 복합계층나노블록(직사각형 패턴)의 폭을 달리하였을 때, 국부 필드(local field) 발생되지 않거나 미비한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 폭이 100nm 초과 200nm 미만일 때, 전기장의 공명(Mie 공명)이 명확하게 발생되어 국부 필드(local field)가 향상되고, 결과적으로, 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 PL이 향상되는 특징이 있다.

[0151] 도 18은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막이 제조된 지 1일 또는 100일이 지난 후의 PL 스펙트럼을 비교한 도(온도 25℃, 상대습도 30~50%의 주변조건에 노출됨)이고, 도 19는 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 시간에 따른 PL 강도를 나타낸 그래프(온도 25℃, 상대습도 30~50%의 주변조건에 노출됨)이고, 도 20은 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막의 시간에 따른 최대 PL 파장(온도 25℃, 상대습도 30~50%의 주변조건에 노출됨)을

나타낸 도이다.

- [0152] 도 18 내지 도 20을 참고하면, 종래 표면 대 부피 비율이 높아 패터화된 일반 나노 박막과 달리, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막은 온도 25℃, 상대습도 30~50%의 주변조건에서도 100일 이상 안정적인 PL이 유지되며 PL 강도 및 최대 PL 파장도 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 극성이 가장 높은 용매인 수증기(극성지수, PI = 10.2)에 대한 뛰어난 안정성을 갖고 있으므로, 제조예 1에 따른 복합 계층 나노 박막은 메탄올(PI = 5.1) 및 에탄올(PI = 5.2)과 같은 다양한 용매 증기에 대해서도 안정성이 높다는 것을 의미하므로, 실용적인 가용성을 보장하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0153] 즉, 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막은 복합계층나노블록 내부의 제2 고분자 블록에 의한 패시베이션으로 인해 페로브스카이트 화합물이 효율적으로 결정화될 뿐만 아니라, 임프린팅 과정동안 소정의 두께를 갖는 막의 형태로 생성된 제3 블록부가 복합계층나노블록을 물 분자 등으로부터 효율적으로 보호할 수 있도록 복합계층나노블록이 효율적으로 계층화되므로, 습도에 대해 우수한 환경 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0154] 즉, 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막은 이에 포함된 복합계층나노블록이 계층적으로 정렬되어 환경적 안정성이 우수함에 따라 광물리적 특성 또한 크게 향상되는 장점이 있다.
- [0156] **실시예 3 - 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록 내 제3 블록부의 형성 과정 검토**
- [0157] 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록 내 제3 블록부의 형성 과정을 검토하기 위해, 평평한 형상을 갖는 몰드를 사용하여 복합 계층 나노 박막을 제조하고 그 형성과정을 검토하였다.
- [0158] 구체적으로, 도 21은 제조예 1에 따른 제조과정에서 평평한 형상을 갖는 PDMS 몰드를 사용하여 복합 계층 나노 박막을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.
- [0159] 도 21을 참고하면, 도 21에 따라 제조한 복합 계층 나노박막의 경우, 제2 고분자 블록(P2VP 블록)에 의한 효율적인 표면 트랩 패시베이션으로 인해 우수한 PL 성능을 나타남을 확인할 수 있었는 바, 도 21에 따라 제조한 복합 계층 나노 박막을 성공적으로 제조한 것을 확인할 수 있었다.
- [0160] 도 22는 도 21에 따라 제조한 복합 계층 나노 박막의 단면 TEM 이미지이다. 도 23은 비교 제조예 1에 따라 제조한 일반 나노 박막의 단면 TEM 이미지이다.
- [0161] 도 22를 참고하면, PDMS 몰드를 사용하여 제조한 복합 계층 나노박막에서 이에 포함된 복합계층나노블록 외곽에 소정의 두께를 갖는 막의 형태로 제3 블록부가 배치되어 있다는 것을 확인할 수 있는 바, PDMS 몰드를 사용하여 복합 계층 나노 박막을 제조하였을 경우 소정의 두께를 갖는 제3 블록부가 명확하게 형성된다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 23을 참고하면, 일반 나노 박막 상에 소정의 두께를 갖는 제3 블록부가 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0162] 도 24a는 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 표면 형태에 대한 FE-SEM 이미지이고, 도 24b는 도 21에 따른 제조과정에서 산소 플라즈마 처리된 PDMS 몰드를 사용하여 제조한 복합 계층 나노 박막의 표면 형태에 대한 FE-SEM 이미지이다.
- [0163] 도 24a를 참고하면, 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 경우, 제2 블록부(MAPbBr₃/P2VP) 내부에 제1 고분자 블록(SP sphere)가 복수로 포함된 제1 블록부가 포함된 구조라는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 24b를 참고하면, PDMS 몰드 표면에 수산기를 가진 친수성을 띄도록 처리하여 복합 계층 나노박막을 제조하는 경우, PDMS 몰드 표면 쪽으로 페로브스카이트 화합물이 결정화되어 수상 돌기 플레이크형 MAPbBr₃ 결정이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0164] 도 25는 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 GISAXS 및 1D 플롯을 나타낸 도이다.
- [0165] 도 25를 참고하면, 다중 산란 피크는 위치 $q_{xy} = 0.0749, 0.1071, 0.1570$ 및 0.2353 nm^{-1} (각각 1, 2, 제곱근 2, 3의 q_n/q_1 비율에 해당)에서 관찰된 것을 확인할 수 있었는 바, PDMS 몰드로 임프린팅된 복합 계층 나노 박막의 복합계층나노블록의 외곽에는 소정의 두께를 갖는 막의 형태로 제3 블록부(PS)가 배치되어 있으므로, 복합계층나노블록 내부의 제2 블록부(MAPbBr₃/P2VP)의 유효 부피 분율이 증가하는 바, 제1 고분자 블록(PS sphere)이 밀집된 나노구조가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

- [0166] 도 26a은 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 GISAXS 패턴을 나타낸 도이고, 도 26b는 비교 제조에 1에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막의 GISAXS 패턴을 나타낸 도이다.
- [0167] 도 26a을 참고하면, $q = 1.044$ 및 1.491 \AA^{-1} 에서 입방형 MAPbBr₃의 특성 회절 피크가 관찰(각각, (100) 및 (110) 평면에 각각 해당)되었는 바, 도 21에 따른 제조과정에 따라 제조된 복합 계층 나노 박막과 같이 얇은 형상으로 제조될 때도 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 결정이 잘 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 대조적으로, 도 26b를 참고하면, 회절 피크가 검출되지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [0168] 도 27은 제조에 1에 따른 복합 계층 나노 박막, 도 21에 따른 제조과정에 따른 복합 계층 나노 박막, 및 비교 제조에 1에 따른 일반 나노 박막의 정상상태 PL 강도 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [0169] 도 27을 참고하면, PDMS 몰드로 임프린팅된 복합 계층 나노 박막에서 PL이 우수하게 향상된다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0170] 도 28은 제2 고분자 블록(P2VP)에 대한 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 몰 분율((a) 30%; (b) 60%; (c) 100%) 변화에 따라, 제조에 1에 따라 임프린팅된 복합 계층 나노 박막(상부), 및 비교 제조에 1에 따라 임프린팅 되지 않는 일반 나노 박막의 TM-AFM 높이 표면 이미지를 나타낸 것이다.
- [0171] 도 28을 참고하면, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃) 몰 분율 조절에 따라 함량을 변화시켜도 PDMS 몰드 임프린팅에 의해 형성된 제2 블록부(MAPbBr₃/P2VP)의 유효 부피 분율은 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0172] 도 29는 서로 다른 분자량((a)80 kg mol⁻¹ (b)230kg mol⁻¹)을 갖는 PS-b-P2VP에 제2 고분자 블록(P2VP)에 대해 제3 블록부와 관련된 제2 블록부(MAPbBr₃/P2VP)의 증가된 유효 부피 분율 변화에 따라, 제조에 1에 따라 임프린팅된 복합 계층 나노 박막(상부), 및 비교 제조에 1에 따라 임프린팅 되지 않는 일반 나노 박막의 TM-AFM 높이 표면 이미지를 나타낸 것이다.
- [0173] 도 29를 참고하면, 80 kg mol⁻¹ 및 230kg mol⁻¹의 서로 다른 분자량을 갖는 PS-b-P2VP에 대한 상부 PS 스킨 층과 관련된 MAPbBr₃/P2VP의 증가된 유효 부피 분율에도, PDMS 몰드 임프린팅에 의해 복합 계층 나노 박막이 유사한 계층을 갖는 나노구조로 변경된다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0174] 도 30은 제조에 1에 따른 제조과정에서 페로브스카이트 화합물을 MAPbI₃ (상부) 및 CSPbBr₃ (하부)로 대신하여 제조한 복합 계층 나노 박막의 SEM 이미지이다. 도 30을 참고하면, 여러 페로브스카이트 화합물을 사용하여도 계층적 나노패턴을 갖는 복합계층나노블록을 포함하는 복합 계층 나노 박막을 제조할 수 있다는 것을 확인할 수 있었는 바, 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막 제조방법은 다양한 페로브스카이트 화합물로도 제조가 가능하므로 여러 페로브스카이트 화합물로 확장이 가능한 바 더 향상된 성능으로 확장할 수 있는 장점이 있다.

[0176] **실시예 4 - 복합 계층 나노 박막을 포함하는 광전 변환 소자의 이방성 광전도(anisotropic photoconduction) 검토**

- [0177] 도 31은 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자(상부), 및 비교 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자(하부)를 개략적으로 나타낸 개략도이다.
- [0178] 도 31을 참고하면, 제조에 2 및 비교 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자에 대한 광전도 특성을 조사하기 위해 여기 파장 405nm인 레이저를 사용하고 레이저의 전력을 변화시켜 바이어스 전압의 함수로 광전류를 측정하였다. 이때, 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V)은 반도체 측정 시스템(Keithley 4200-SCS)을 이용하여 구하였고, MDL-III-405-50mW(Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., Ltd, China)를 사용하여 405nm 여기 파장의 빛을 생성하였다.
- [0179] 이에 따른 전류-전압(I-V) 측정 결과를 하기 도 32에 나타내었다.
- [0180] 도 32는 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0181] 도 32를 참고하면, 제조에 2에 따라 제조된 광전 변환 소자는 레이저 출력이 증가함에 따라 광전류가 선형적으로 증가하고, 8.287 W cm^{-2} 의 여기 레이저 출력으로 10 V의 바이어스에서 $\approx 23.7 \text{ nA}$ 의 값을 얻었고, $\approx 1.55 \times$

10⁴의 ON/OFF 전류 비율을 나타난다는 것을 확인할 수 있었는데, 이방성 광전도 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0182] 도 33은 제조예 2 또는 비교 제조예 2에 따라 제조된 광전 변환 소자, 비교 제조예 1에 따른 일반 나노 박막으로 제조된 광전 변환 소자, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)만으로 제조된 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0183] 도 33을 참고하면, 임프린팅 과정없이 제조된 나노 박막들로서, 비교 제조예 1에 따른 일반 나노 박막으로 제조된 광전 변환 소자, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)만으로 제조된 광전 변환 소자의 경우, 동일한 바이어스 및 전력 조건에서 각각 ≈ 0.3 및 4.8pA의 훨씬 더 낮은 광전류가 발생한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0184] 즉, 비교 제조예 1에 따른 일반 나노 박막으로 제조된 광전 변환 소자, 페로브스카이트 화합물(MAPbBr₃)만으로 제조된 광전 변환 소자의 경우 광전류 경로가 발달하지 않은 반면, 제조예 2에 따라 제조된 광전 변환 소자의 경우 나노임프린팅 과정을 거친 복합 계층 나노 박막 내 제2 블록부(MAPbBr₃/P2VP 매트릭스)를 통해 광전류 경로가 효율적으로 형성되는 장점이 있다.

[0185] 도 34은 비교 제조예 2에 따라 제조된 광전 변환 소자의 전류-전압(I-V) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0186] 도 34를 참고하면, 비교 제조예 2에 따라 제조된 광전 변환 소자도 나노임프린팅에 의해 지향성으로 형성된 광전류 경로로 인해 이방성 광전도 특성을 나타남을 확인할 수 있었다.

[0187] 다만, 도 33 및 도 34를 참고하면, 복합계층나노블록이 배치된 방향에 대하여 수직으로 전극이 배치된 광전 변환소자(비교 제조예 2)는 복합계층나노블록에 대해 병렬로 전극이 배치된 광전 변환소자(제조예 2)에 비해 훨씬 더 낮은 광전류 레벨을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0188] 도 35는 10V 바이어스 전압의 레이저 전력에 대한 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 감광도 결과를 나타낸 그래프이다. 이때, 감광도(R) 값은 $R = \Delta I / (P \times A)$ 를 기반으로 얻었고, 레이저 출력의 함수로 $1.44 \times 10^{-4} \text{ mA W}^{-1}$ 내지 $1.19 \times 10^{-2} \text{ mA W}^{-1}$ 범위였다($\Delta I = I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}$, P = 광도, A = 장치의 활성 영역).

[0189] 도 35를 참고하면, 제조예 2에 따른 광전 변환 소자는 상대적으로 높은 바이어스 전압(10V) 및 레이저 출력(8.287 W cm^{-2})에서 작동하기 때문에 조사 강도와 관련하여 광응답의 선형 증가가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0190] 도 36은 5V 작동 전압에서 2.76 W cm^{-2} 의 전력으로 펄스 ON/OFF 조명 하에서 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 광전환 동작 그래프이다.

[0191] 도 36을 참고하면, 제조예 2에 따른 광전 변환 소자는 5V의 저전압 바이어스에서 20초 주기의 입력 ON/OFF 조명 하에서 20회 이상의 스위칭 사이클을 통해 우수한 광전류 스위칭 특성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0192] 도 37은 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 광전류 상승 및 감쇠 시간을 나타낸 그래프이다.

[0193] 도 37을 참고하면, 스위칭 시 광전류 상승 및 감쇠 시간은 각각 $\approx 49.9 \text{ ms}$ 및 98.7 ms 인 것을 확인할 수 있었다.

[0194] 즉, 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막으로 제조한 광전 변환 소자는 환경 안정성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

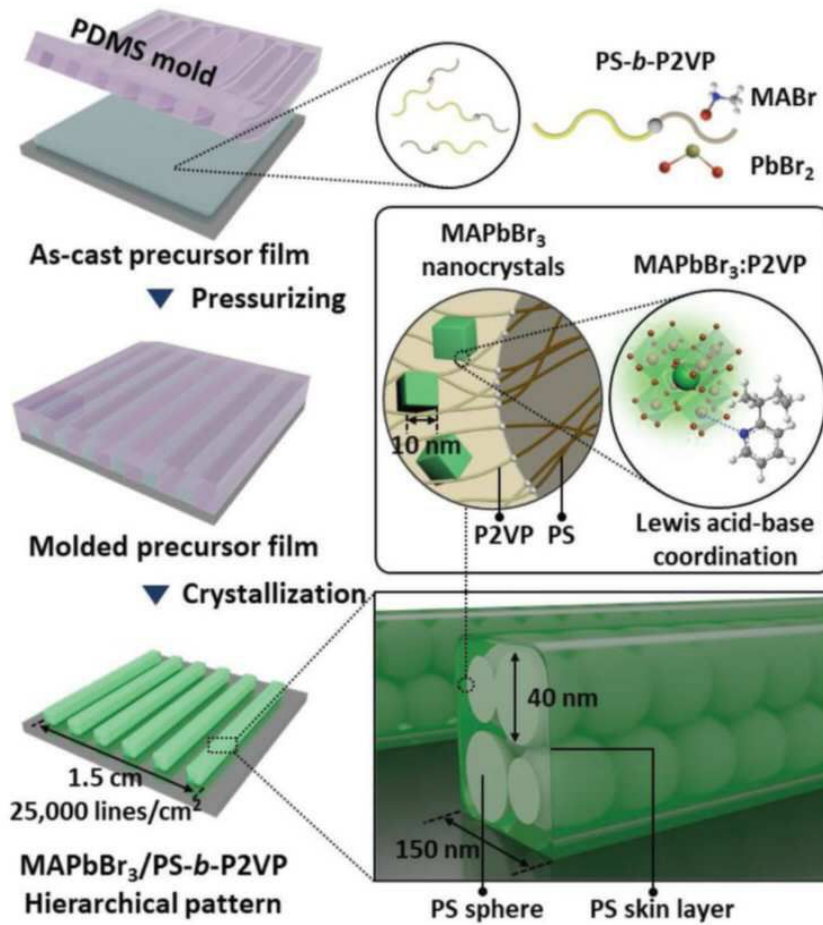
[0195] 도 38은 주변 조건에서 제조예 2에 따른 광전 변환 소자의 시간에 따른 광전류 및 암전류를 나타낸 그래프이다.

[0196] 도 38을 참고하면, 제조예 2에 따른 광전 변환 소자는 광전류와 암전류에서 모두 주변 조건(상대 습도 30~50% 및 25° C)에서 3개월 후에야 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, 3개월 후에도 구별 가능한 광반응은 여전히 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

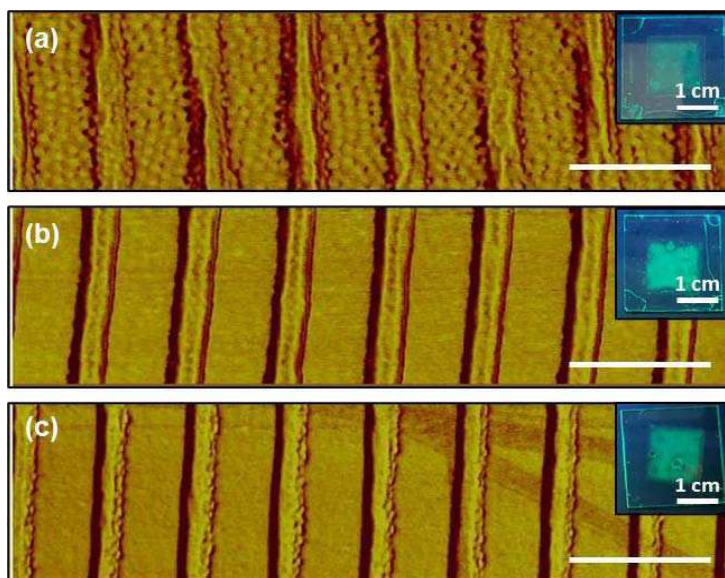
[0197] 즉, 본 발명에 따른 복합 계층 나노 박막으로 제조한 광전 변환 소자는 우수한 광전 성능 및 90일 이상의 장기적 환경 안정성을 갖는 장점이 있으므로, 환경 안정성이 필요한 에너지저장에도 유용하게 응용될 수 있다.

도면

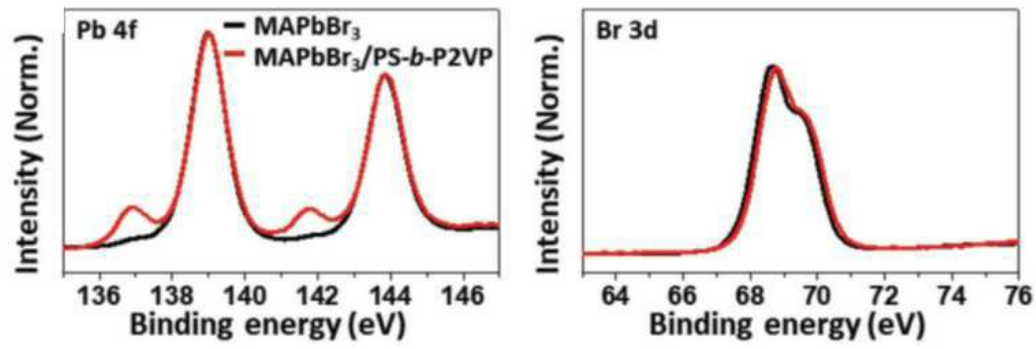
도면1



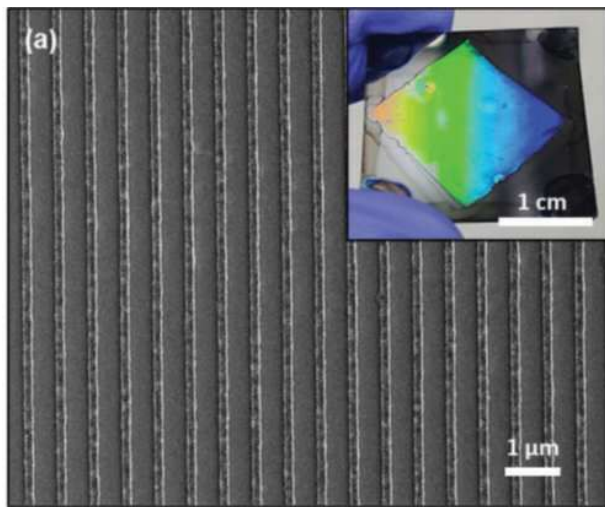
도면2



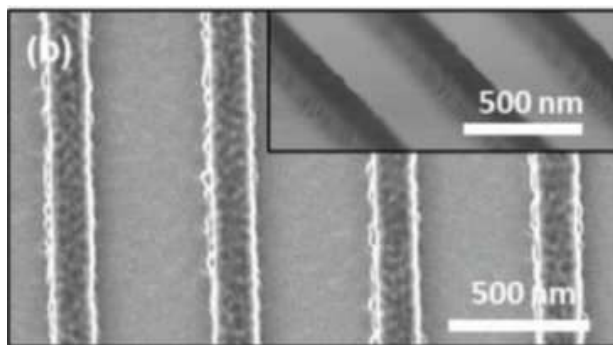
도면3



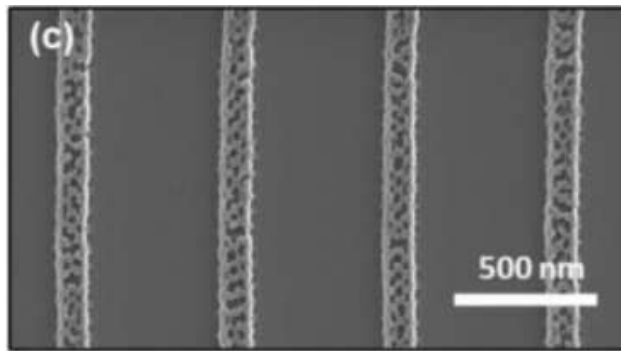
도면4a



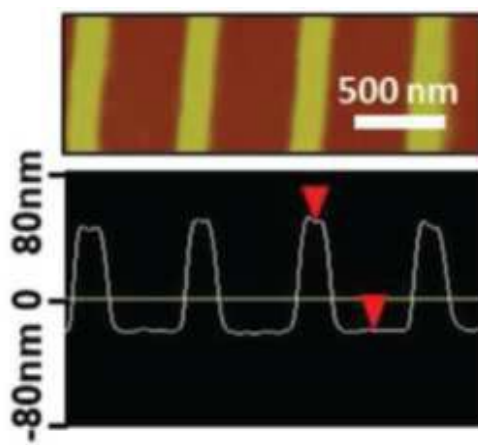
도면4b



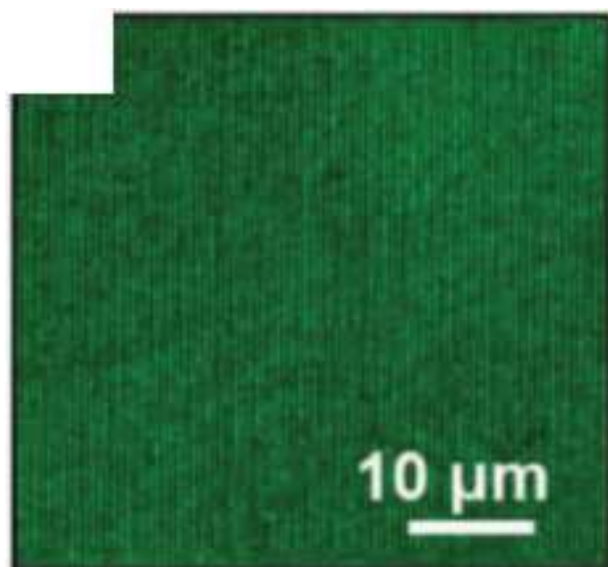
도면4c



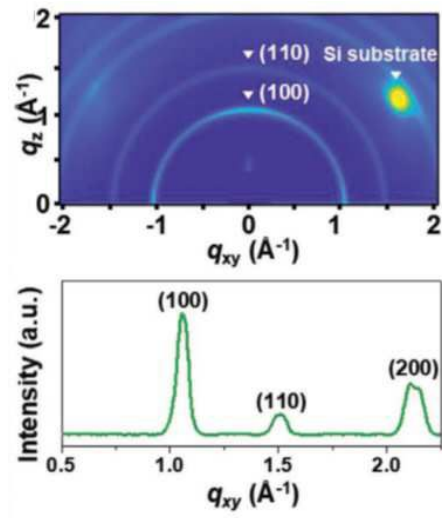
도면5



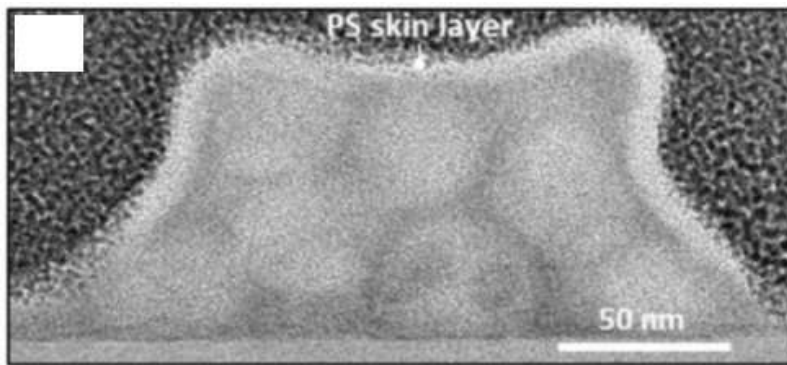
도면6



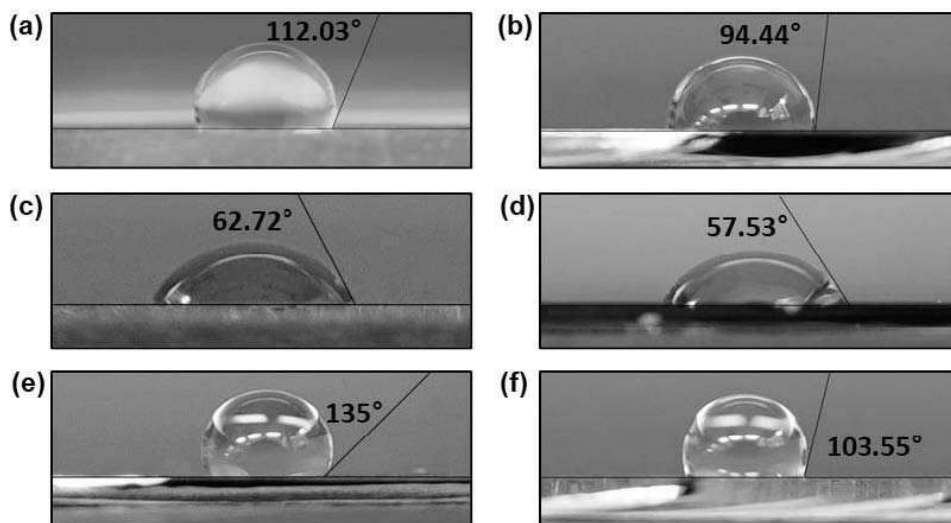
도면7



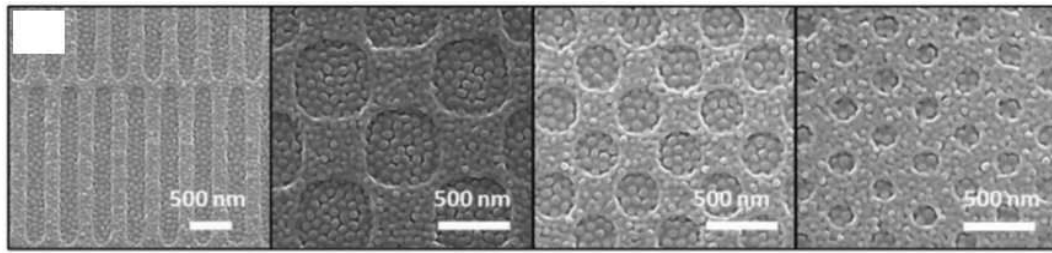
도면8



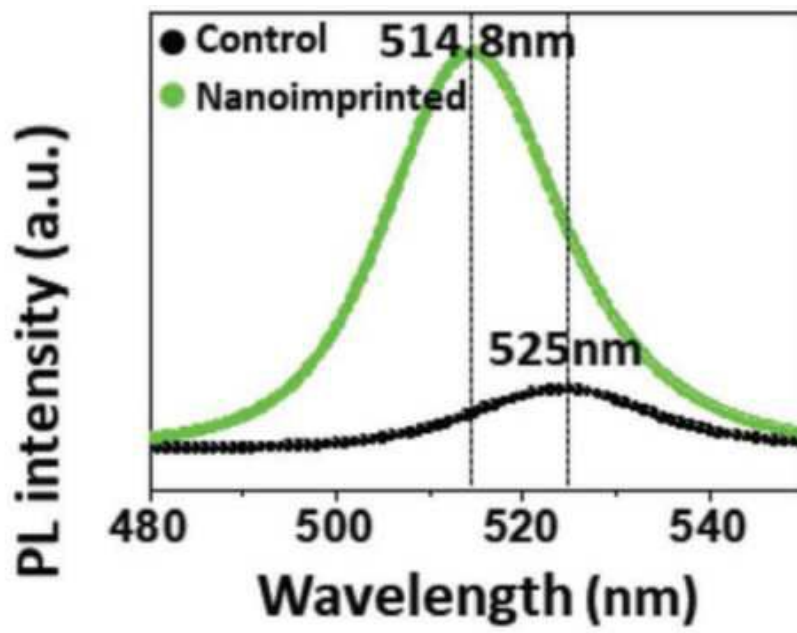
도면9



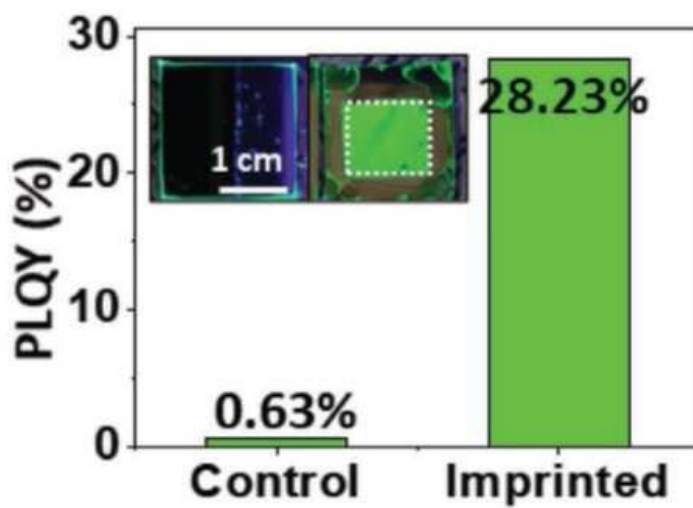
도면10



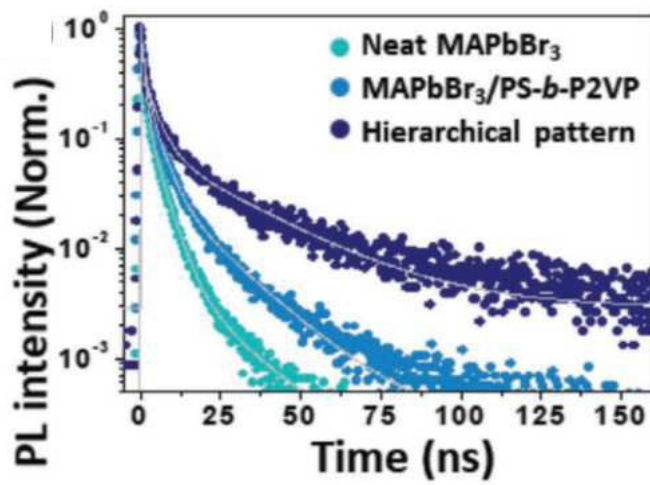
도면11



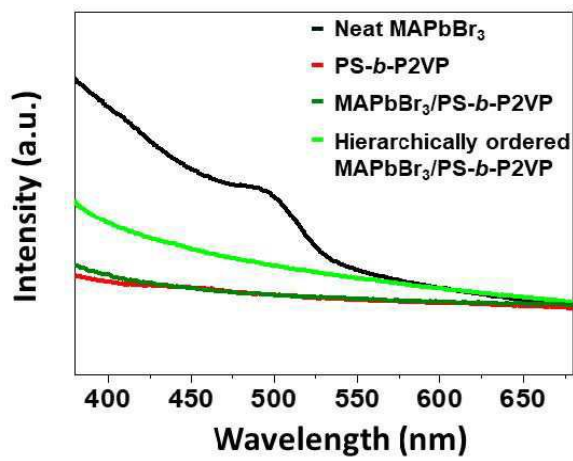
도면12



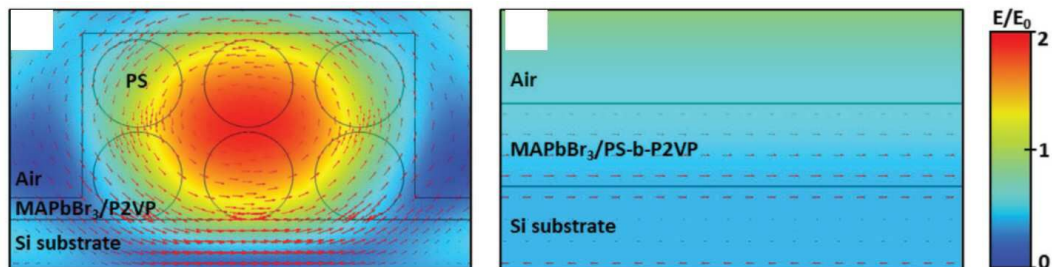
도면13



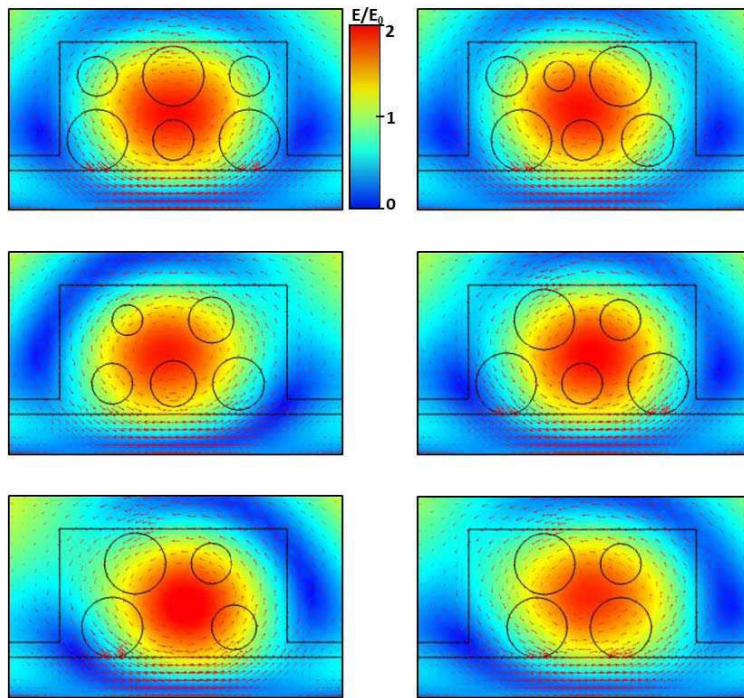
도면14



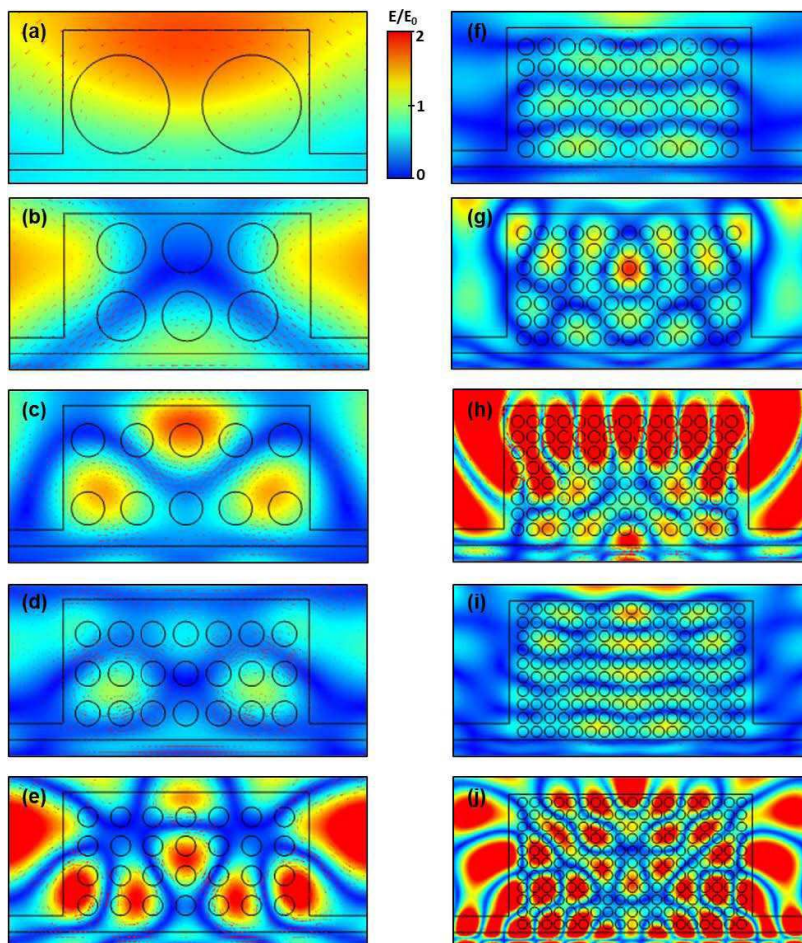
도면15



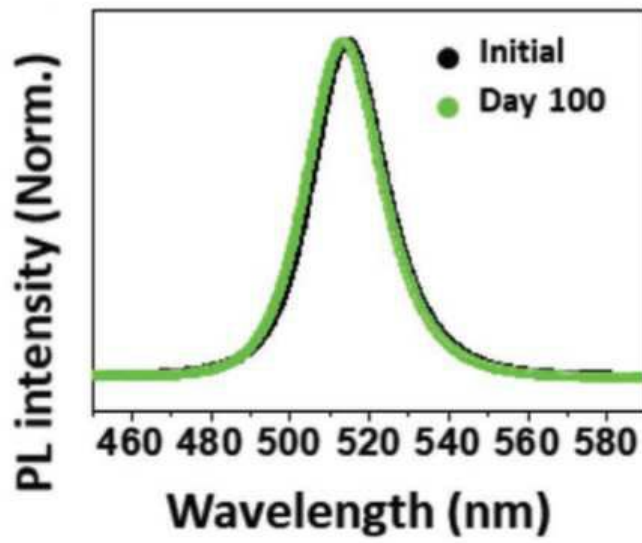
도면16



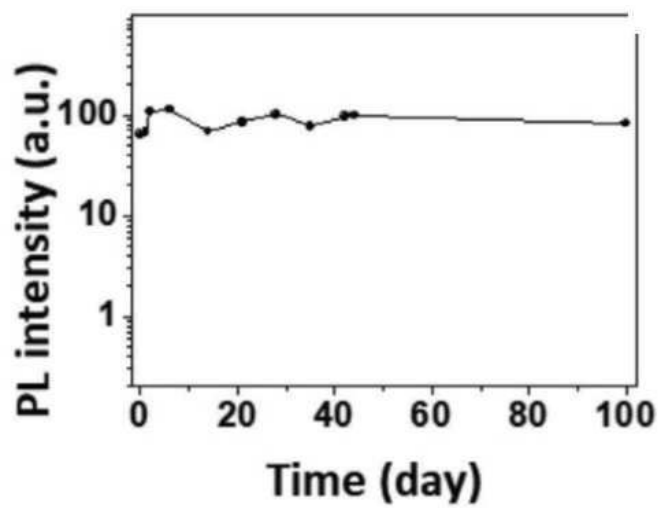
도면17



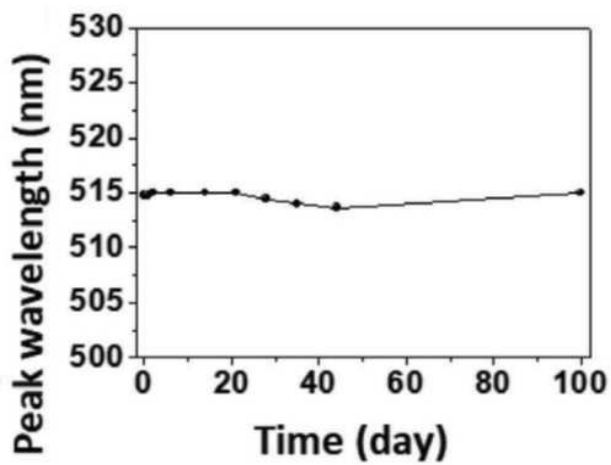
도면18



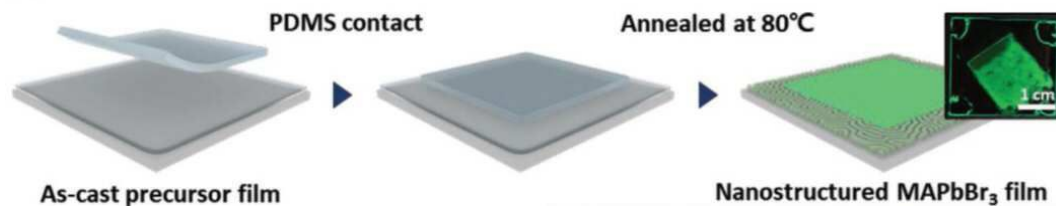
도면19



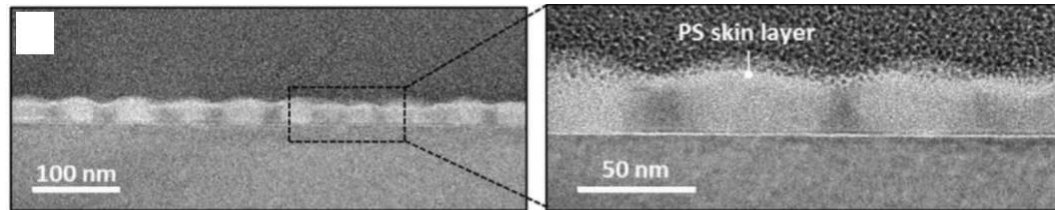
도면20



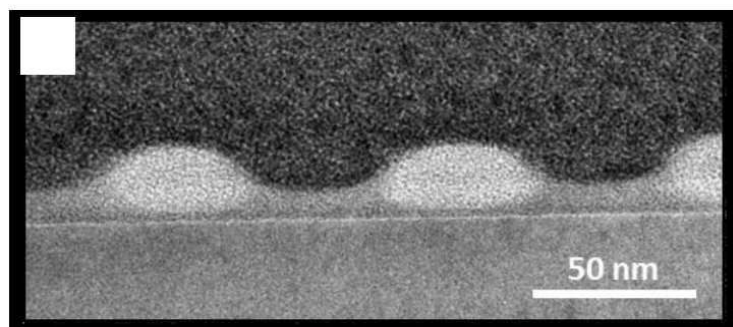
도면21



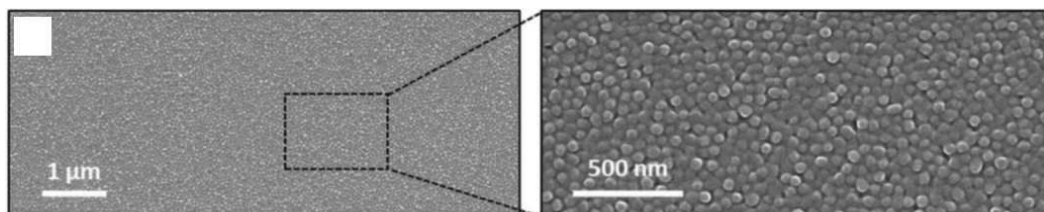
도면22



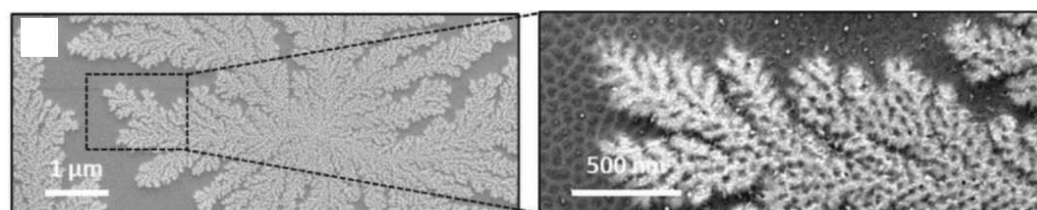
도면23



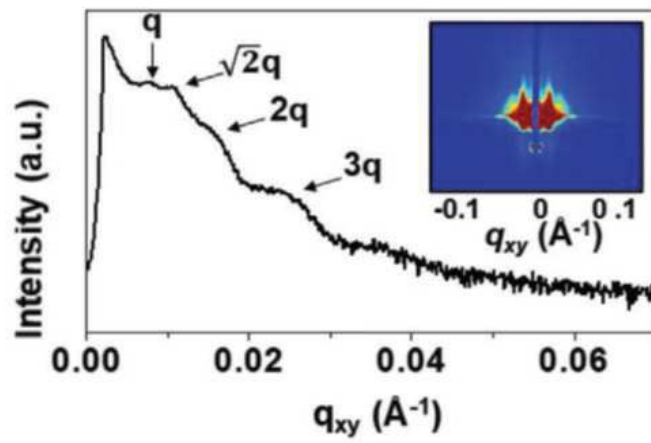
도면24a



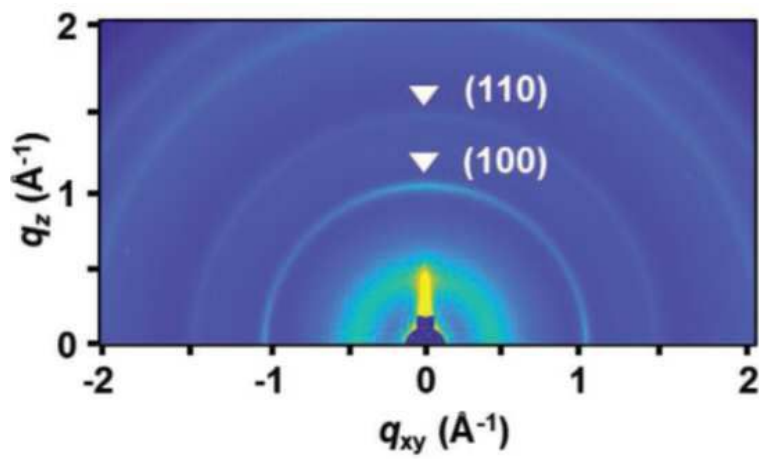
도면24b



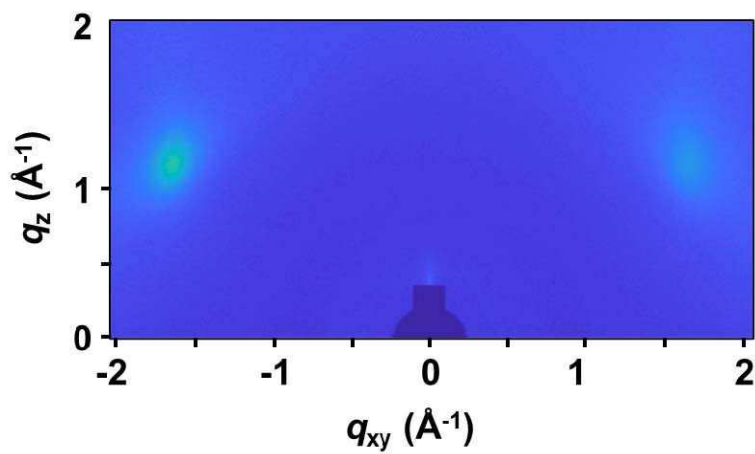
도면25



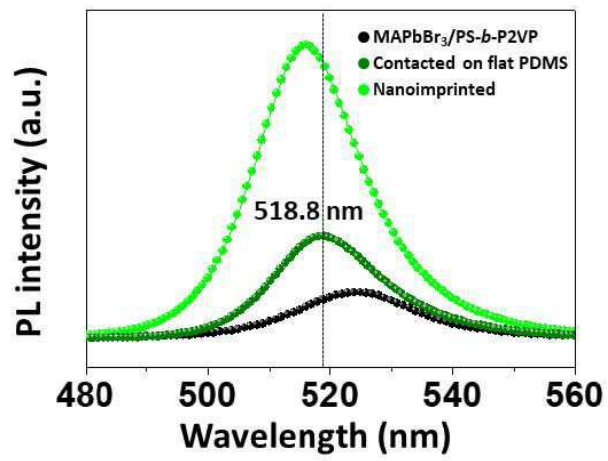
도면26a



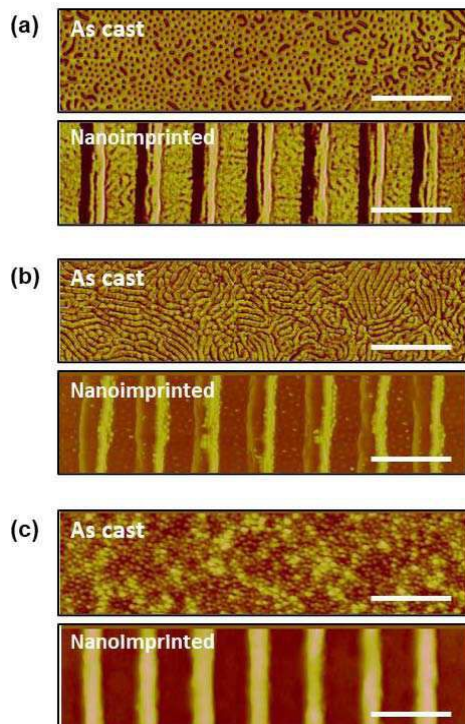
도면26b



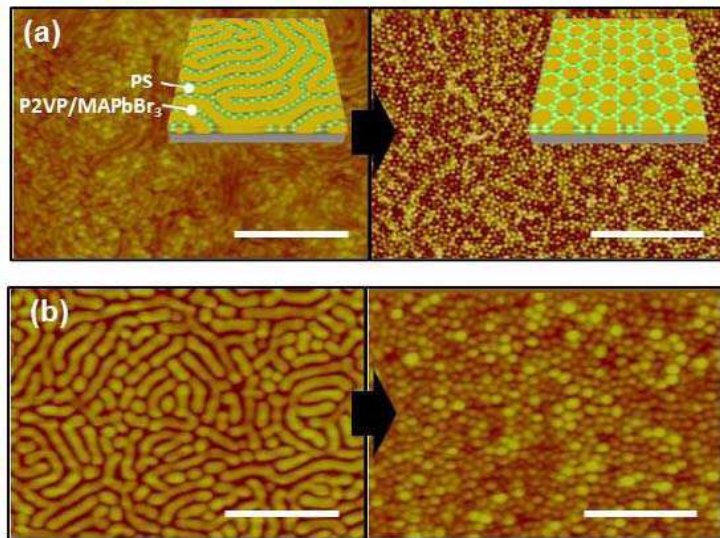
도면27



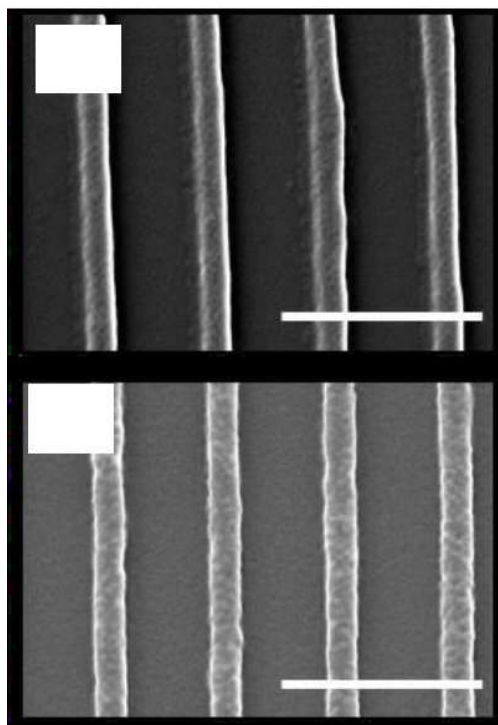
도면28



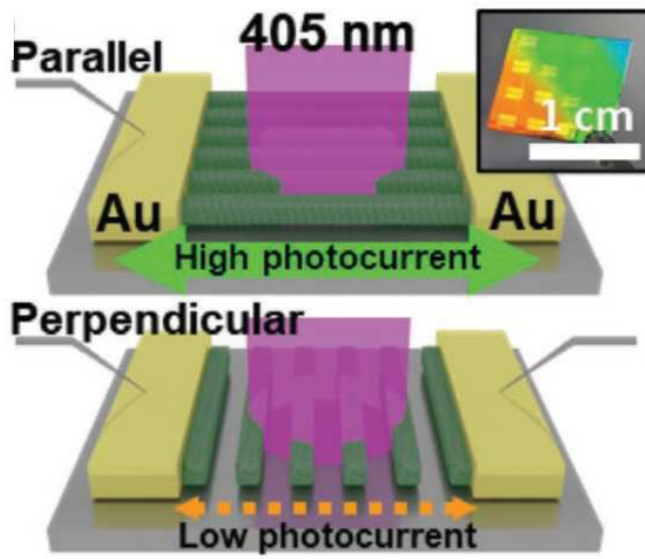
도면29



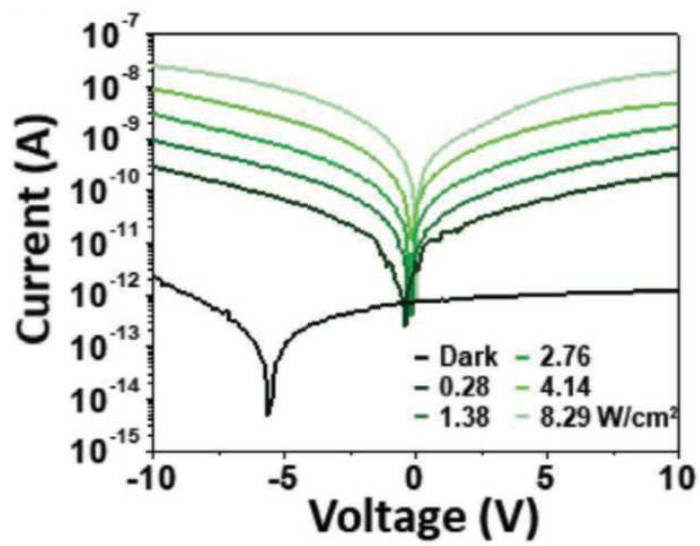
도면30



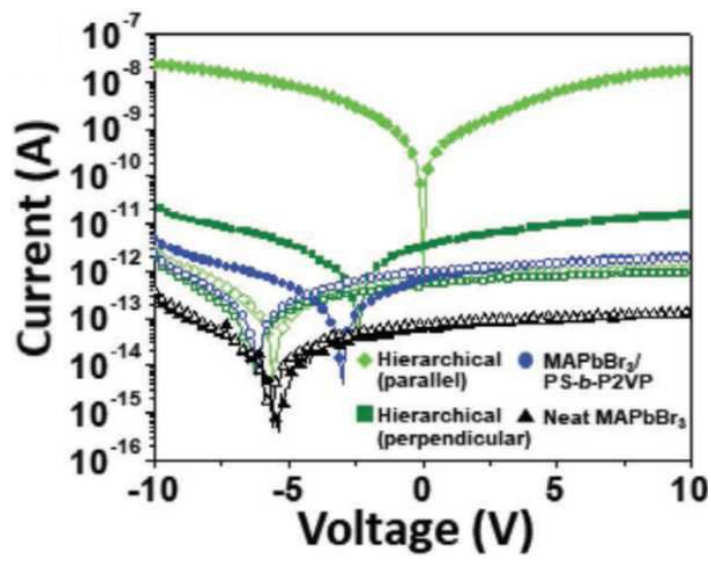
도면31



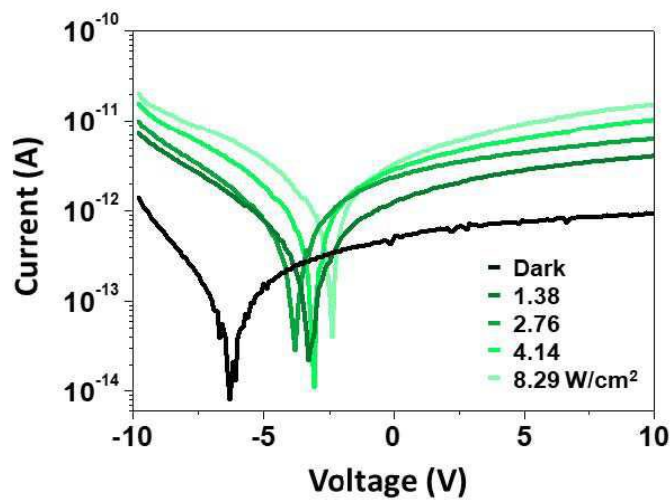
도면32



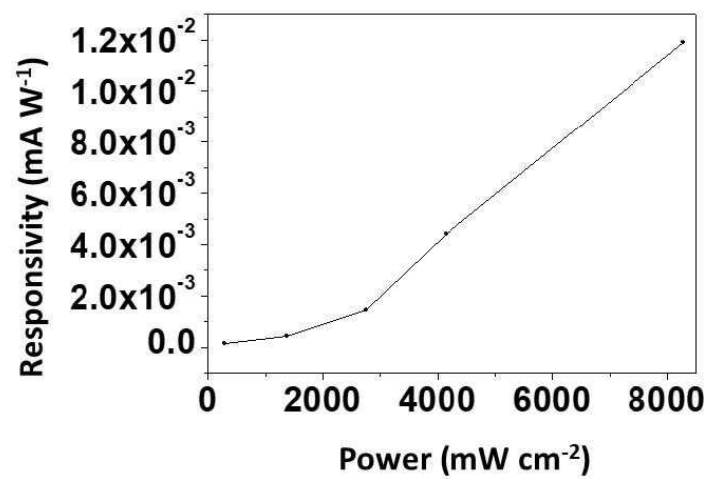
도면33



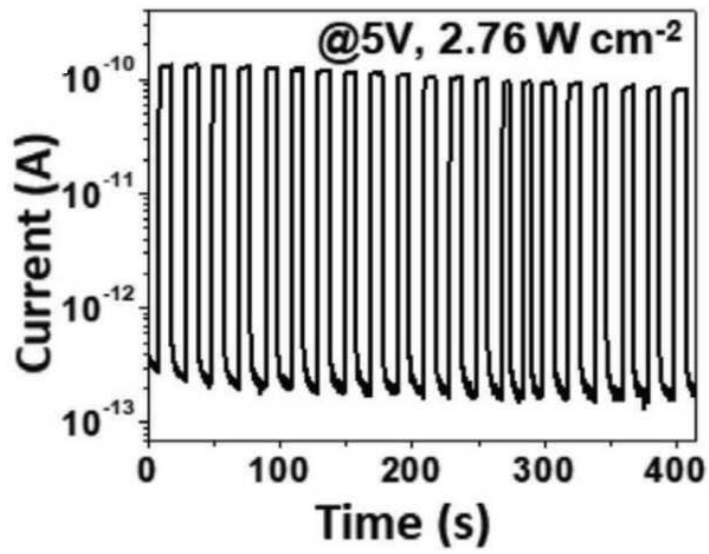
도면34



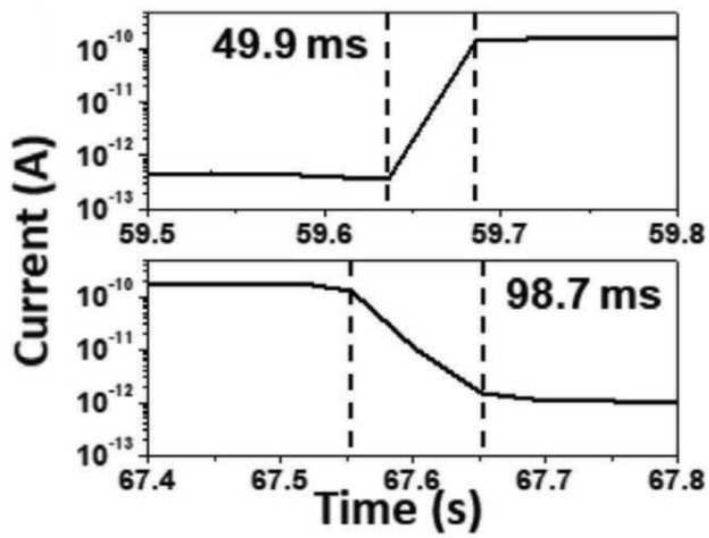
도면35



도면36



도면37



도면38

