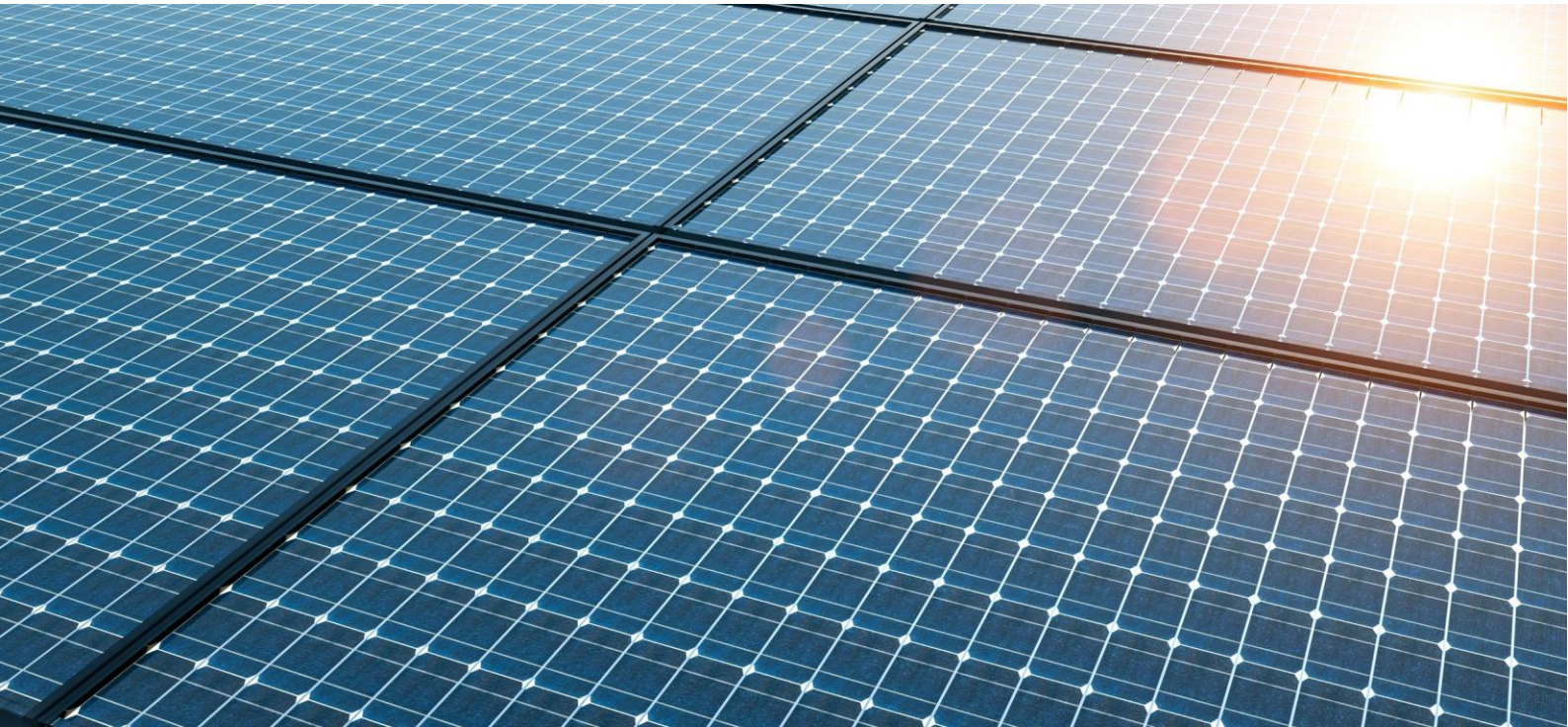




배위 상태를 제조 변수로 쓰는 페로브스카이트 이중파장 공정

조진현 쿨스 jhcho@cools.co.kr

SUMMARY

페로브스카이트 용액공정에서 잔류 DMSO 제거와 결함 패시베이션은 따로 다뤄져 왔다. 분자가 Pb에 배위되었는 가라는 배위 상태를 제조 변수로 두면, 두 문제는 같은 Pb 자리를 두고 이어지는 두 조작이 된다. 제 1 파장 $9.85\ \mu\text{m}$ 는 Pb에 배워진 DMSO의 S=O 신축(약 $1013\ \text{cm}^{-1}$)에 정렬해 배위결합만 끊어 자리를 비우고, 제 2 파장 $5.78\ \mu\text{m}$ 는 자유 상태 PMMA의 카르보닐(약 $1730\ \text{cm}^{-1}$)을 활성화해 격자로 돌아가지 못한 미배위 Pb에 안착 시킨다. 두 파장은 차례로 켜며, 안착한 카르보닐은 흡수 피크가 $1721\ \text{cm}^{-1}$ 로 옮겨 가 스스로 활성화를 멈춘다. 이 자료의 정량값은 공진 흡수와 열전달 시뮬레이션에 기반한 예측이며, 소자 수준의 검증 설계를 함께 제시한다.

1. 배위 상태를 제조 변수로 쓴다

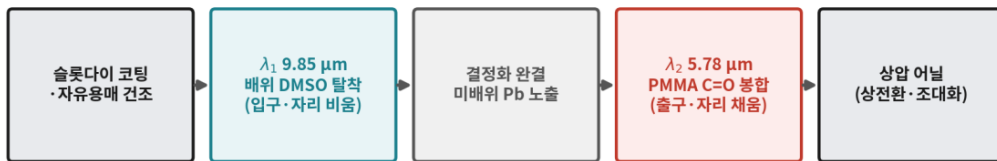
페로브스카이트 용액공정의 제어 변수는 오랫동안 온도, 농도, 시간이었다. 이 접근은 여기에 '분자가 금속에 배위되었는가'라는 배위 상태를 제어 변수로 더한다. 배위 상태는 산소 신축진동의 파수로 읽히므로, 조사 파장을 그 파수에 정렬하면 특정 배위 상태만 골라 구동할 수 있다.

이 변수 위에서는 지금까지 서로 다른 문제로 다뤄 온 잔류 DMSO 제거와 결함 패시베이션이 같은 Pb 자리를 두고 이어지는 두 조작이 된다. 판단의 요지는 세 가지다.

- **입구($\lambda_1 = 9.85 \mu\text{m}$).** Pb에 배워진 DMSO의 S=O 신축(약 1013 cm^{-1})에 에너지를 넣어 배위결합만 끊고 Pb 자리를 비운다.
- **출구($\lambda_2 = 5.78 \mu\text{m}$).** 자유 상태 PMMA의 에스터 카르보닐(약 1730 cm^{-1})을 활성화해, 격자로 돌아가지 못한 미배위 Pb에 안착시킨다.
- **순차 구동과 자기 제한.** 두 파장은 동시에 켜지 않는다. λ_1 의 종점을 확인한 뒤 λ_2 를 켜고, Pb에 안착한 카르보닐은 흡수 피크가 1721 cm^{-1} 로 옮겨가 λ_2 와의 중첩이 줄면서 스스로 활성화를 멈춘다.

아래 정량값은 모두 공진 흡수와 열전달 시뮬레이션에 기반한 예측이며, 소자 수준의 검증 설계는 8장에 정리했다.

하나의 결함 자리를 기준으로 '점유자 제거(λ_1) → 대체 봉합(λ_2)'을 잇는 이중 파장 라인



같은 공진 배위 원리 — 입구는 배위 DMSO를 떼고 출구는 자유 카르보닐을 붙인다

[그림 1] 입구(λ_1 , 배위 DMSO 탈착)와 출구(λ_2 , PMMA 카르보닐 봉합)를 잇는 이중파장 라인

[표 1] 종래 접근과 이 접근의 제어축 비교

구분	종래 접근	이 접근
문제 정의	DMSO를 낮은 온도에서 제거	배위 자리를 누가 점유하는가를 제어
구동 변수	막 전체의 온도와 시간	배위 상태별 진동 흡수와 조사 순서
PMMA 역할	전면 패시베이션막	결함점에만 안착하는 국소 마개
후단 어닐	제거, 상전환, 성장을 동시에 수행	결정 성장과 상전환에 집중

2. 잔류 DMSO는 Pb 자리를 점유한 배위체다

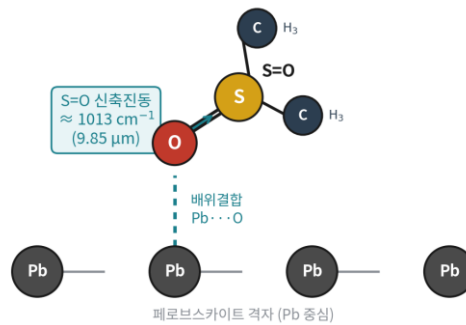
건조 후 막에 남은 DMSO는 자유 액체가 아니다. 설펡사이드의 S=O 산소가 Pb^{2+} 에 배워해 결정화 중간상($\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$)을 이루고, 그 자리를 물리적으로 점유한다. 따라서 문제의 본질은 비점을 낮추는 데 있지 않고, Pb-O(DMSO) 배위 상태

에 선택적으로 에너지를 넣어 점유를 푸는 데 있다. 배워된 S=O 는 자유 상태와 다른 파수(약 1013 cm^{-1})에서 진동한다. 이 진동수 차이가 파장으로 상태를 구별할 수 있게 하는 물리적 근거다.

배위 DMSO가 빠진 자리는 두 경로로 갈린다. 정상적인 결정 성장으로 다시 닫히는 자리는 격자에 편입되고, 인접 이온과 배위를 완결하지 못한 자리는 미배위 Pb 결합으로 남아 트랩이 된다. 입구의 λ_1 이 자리를 비우면, 출구의 λ_2 는 이 가운데 두 번째 자리, 곧 격자로 복귀하지 못한 미배위 Pb 만 골라 봉합한다. 입구와 출구가 같은 Pb 자리를 두고 이어지는 이유가 여기에 있다.

잔류 DMSO는 자유 액체가 아니라 Pb에 배워된 '자리 점유자'

S=O의 산소가 미배위 Pb에 배워하여 결합 자리를 점유한다

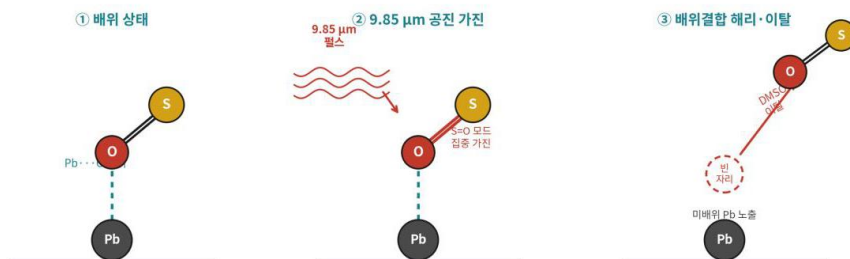


[그림 2] S=O 의 산소가 미배위 Pb 에 배워한 형태. 배위 S=O 신축은 1013 cm^{-1} ($9.85\text{ }\mu\text{m}$)에 있다

3. 입구: $9.85\text{ }\mu\text{m}$ 가 배위 S=O 만 끊는다

제 1 파장의 목표는 막을 가열하는 것이 아니다. 배워된 S=O 신축 모드에 에너지를 집중적으로 침착해, Pb-O(DMSO) 배위결합의 해리를 주변 격자의 열적 변화보다 먼저 일으키는 것이다. 배위결합 해리는 결합 하나가 끊기는 단발 사건이어서 나노초 스파이크 안에 끝지지만, 격자 분해(PbI_2 형성)는 다수 이온이 관여하는 집단 사건이어서 오랜 승온이 필요하다. 짧은 펄스와 낮은 듀티는 앞의 사건만 고른다.

정확한 파장($9.85\text{ }\mu\text{m}$)이 Pb-O=S 배위결합만 선택적으로 끊는다

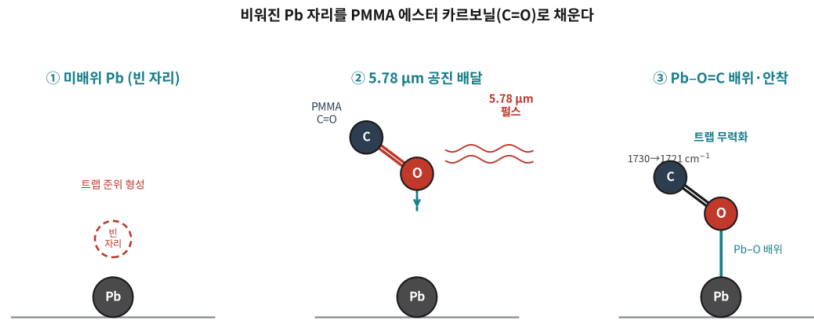


[그림 3] 배위 상태에서 $9.85\text{ }\mu\text{m}$ 공진 가진, 배위결합 해리와 DMSO 이탈을 거쳐 미배위 Pb 가 노출되는 과정

파장 정렬이 해리를 지배한다는 점은 시뮬레이션으로 얻은 예비 경향에서도 드러난다. 같은 에너지를 넣었을 때 배위 피크($9.85\text{ }\mu\text{m}$)에 정렬한 조건의 S=O 잔존율이 가장 낮았다. 파장을 고르지 않은 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 연속 조사는 표면이 $138\text{ }^\circ\text{C}$ 에 이르러도 S=O 가 크게 남았다. 해리를 결정하는 것은 열의 총량이 아니라 파장 정렬이다.

4. 출구: 5.78 μm 가 자유 카르보닐을 미배위 Pb에 안착시킨다

PMMA 는 막 전체를 덮는 절연막으로 쓰지 않는다. 낮은 커버리지로 공급한 PMMA 의 에스터 카르보닐(자유 C=O, 약 1730 cm^{-1})을 제 2 파장으로 선택 활성화하면, 사슬 전체의 장거리 확산이 아니라 카르보닐 측쇄의 회전과 국소 세그먼트 운동이 커진다. 미배위 Pb 는 정상 격자면보다 산소 공여체에 대한 배위 친화도가 크므로, 활성화된 카르보닐은 결합점에서 먼저 포획되어 Pb-O=C 배위를 이룬다.

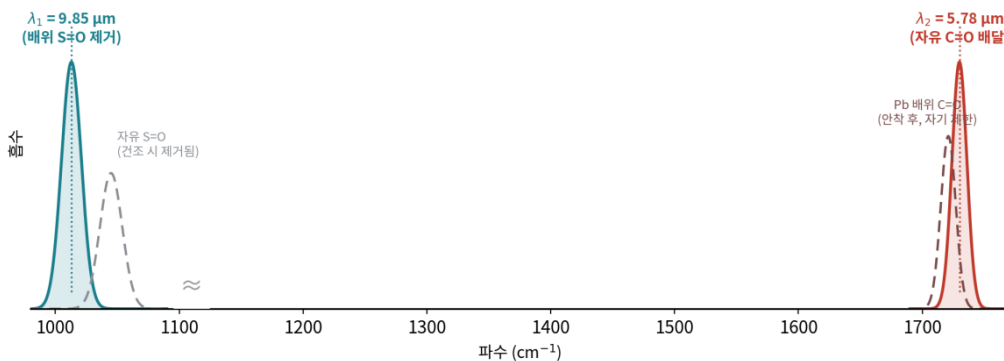


[그림 4] 비워진 Pb 자리에서 5.78 μm 공진으로 자유 C=O 를 활성화해 Pb-O=C 배위로 안착시키는 과정(1730 $\rightarrow$ 1721 cm^{-1})

5. 두 파장이 독립 구동되는 근거: 파수축 분리

λ_1 과 λ_2 는 색이 다른 두 광원에 그치지 않는다. 하나는 배워진 DMSO의 S=O를, 다른 하나는 자유 상태 PMMA의 C=O를 겨냥한다. 서로 다른 분자이면서 서로 다른 배위 상태를 겨냥하므로 두 파장은 독립적으로 구동된다. 배위 S=O(1013 cm^{-1}), 자유 C=O(1730 cm^{-1}), 안착 후 배위 C=O(1721 cm^{-1})가 파수축에서 분리되어 있다는 사실이 이 공정 전체를 성립시키는 지도다.

배위 상태가 파수축에서 분리 $\rightarrow$ 두 파장이 서로 다른 상태를 독립 구동



[그림 5] 배위 S=O, 자유 C=O, 배위 C=O 의 파수 분리. λ_1 과 λ_2 가 각각 다른 상태를 겨냥한다

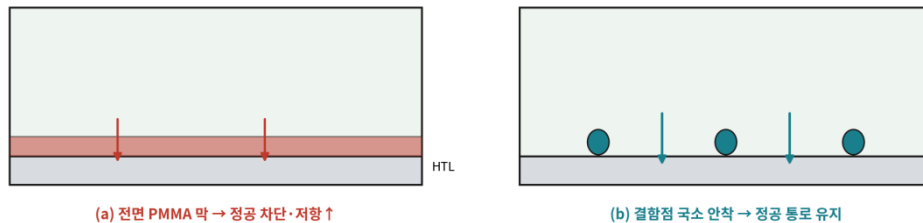
[표 2] 이중파장 순차 구동의 네 단계

단계	표적 상태	구동	종점
1. 자리 비움	Pb 에 배워된 DMSO S=O	실측 배위 피크에 λ_1 정렬	배위 S=O 대역 감소
2. 전환 게이트	비워진 Pb 자리	λ_1 정지, λ_2 대기	제 1 종점 확인
3. 자리 채움	자유 PMMA 에스터 C=O	실측 자유 C=O 에 λ_2 정렬	자유 C=O 감소, 배위 C=O 증가
4. 자기 종료	Pb 에 안착한 C=O	배위 후 λ_2 중첩 감소	추가 변화를 둔화

두 파장은 동시에 켜지 않는다. 배위 DMSO 의 소멸을 확인한 후에만 PMMA 카르보닐을 활성화해야 비워진 자리와 채워지는 자리가 시간적으로 맞물린다.

6. 봉합은 두께가 아니라 결함점의 국소 커버리지다

자유 C=O 가 Pb 에 배워하면 전자밀도가 재분배되어 신축진동수가 낮은 쪽(1721 cm^{-1})으로 이동한다. λ_2 를 자유 카르보닐 피크에 정렬해 두면, 안착한 카르보닐은 λ_2 와의 중첩이 줄어 추가 흡수와 운동성이 감소한다. 안착 자체가 활성화를 스스로 제한하는 구조다. 또 카르보닐이 결함점에만 국소적으로 안착하므로 정상 격자면은 열린 채 남고 정공 수송 통로가 유지된다.

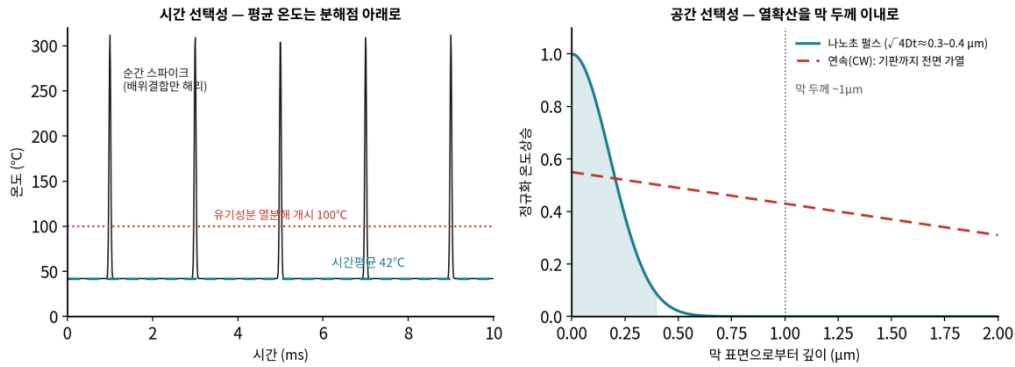


[그림 6] 전면 PMMA 막(정공 차단)과 결함점 국소 안착(수송 유지)의 차이

7. 평균 온도가 아니라 에너지 침착의 위치와 순서를 설계한다

종래 어닐에서는 모든 성분이 같은 온도장에 놓인다. 이 공정은 표적 흡수대에 에너지를 짧게 주입하고, 비표적 격자와 기판으로 열이 확산되기 전에 펄스를 끝낸다. 설계 변수는 최고 온도 하나가 아니라 파장, 펄스폭, 듀티, 플루언스, 반복률의 조합이다.

시간 선택성으로는 평균 온도를 유기성분 열분해 개시온도($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 아래로 유지한다. 시뮬레이션에서 순간 스파이크가 반복되는 동안 시간평균 온도는 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 예측되었다. 공간 선택성으로는 열확산을 막 두께 이내로 묶는다. 나노초 펄스의 열확산 길이는 약 $0.3\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ 로, 약 $1\text{ }\mu\text{m}$ 인 막 두께 안에 머무는 것으로 계산되었다.



[그림 7] 시간 선택성(순간 스파이크와 시간평균 42 °C)과 공간 선택성(열확산을 막 두께 이내로)

8. 다음 단계: 소자 수준의 공동 검증 설계

첫 검증의 목표는 최고 효율 수치가 아니다. 어떤 파장이 어떤 배위 상태를 움직였고, 그 결과 어떤 결함 자리가 어떤 배위체로 바뀌었는지를 소자 수준에서 한 번에 확인하는 것이다. 아래 항목을 하나의 소자 세트에서 나란히 보면 입구(DMSO 탈착)와 출구(Pb 봉합)가 결정성과 광안정성에 남기는 흔적을 함께 읽을 수 있다.

- **분자 상태.** FTIR/ATR 로 배위 S=O(1013 cm^{-1}), 자유 C=O(1730 cm^{-1}), 배위 C=O(1721 cm^{-1})의 시간 변화를 추적한다.
- **자리 화학.** XPS Pb 4f 와 O 1s 로 DMSO 잔류와 Pb-O=C 배위 분포를 확인한다.
- **결정화.** GIWAXS 와 GIXRD 로 중간상 소멸과 결정 성장 경로를 확인한다.
- **결합과 수송.** PL/TRPL, SCLC, PL 매핑으로 비방사 재결합과 정공 수송 유지를 확인한다.
- **소자.** J-V, 안정화 출력, EQE, 광 및 열 스트레스 시험으로 효율과 안정성을 연결한다.

검증의 핵심 질문은 세 가지다. λ_1 이 실제로 배위 DMSO 만 선택적으로 비웠는가, λ_2 가 PMMA 카르보닐을 그 빈자리에 우선 안착시켰는가, 그리고 그 자리 교체가 결합 감소와 정공 수송 유지로 이어졌는가. 아래 [표 4]의 F(오프 공진)와 E(동시 조사)는 '파장 정렬이 열량보다 지배한다'와 '순차 구동이 필요하다'는 이 접근의 두 전제를 소자로 직접 판정한다.

[표 3] 인라인 분광 신호와 공정 판단

관찰 신호	물리적 의미	공정 판단
자유 C=O 감소	자유 카르보닐의 상태 전환	배달 진행
배위 C=O 증가	Pb-O=C 배위 상태 증가	결합 안착
두 신호의 변화를 둔화	사용 가능한 빈자리 감소	λ_2 종료
조사를 늘려도 변화 없음	안착 후 흡수 중첩 감소	과잉 처리 억제

[표 4] 대조군 설계. 물리 인과를 분리해 확인한다

검증군	처리	확인하려는 인과
A. 기준군	기준 건조와 어닐	잔류 DMSO, 결정화, 결함의 기준
B. λ_1 단독	배위 DMSO 선택 탈착	자리 비움이 결정화와 결함에 미치는 영향
C. PMMA 수동	희석 PMMA 공급, λ_2 없음	수동 확산과 전면 피복의 한계
D. $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$	자리 비움 종점 후 PMMA 활성화	결함 자리 교체의 본 효과
E. 동시 조사	λ_1 과 λ_2 중첩	순차 구동의 필요성
F. 오프 공진	같은 에너지의 비정렬 파장	열량이 아니라 파장 정렬이 지배하는지

9. 정리

잔류 DMSO 제거와 결함 봉합은 같은 Pb 자리에서 이어지는 두 조작이다. 배위 상태를 제조 변수로 두면 그 순서를 파장으로 제어할 수 있다.

이 접근은 페로브스카이트 제조의 변수를 막 전체의 온도에서 배위 상태로 옮긴다. $9.85 \mu\text{m}$ 는 Pb 에 배워진 DMSO 만 떼어 자리를 비우고, $5.78 \mu\text{m}$ 는 자유 PMMA 카르보닐을 그 가운데 미배위 Pb 에만 붙인다. 두 표적 상태가 파수축에서 분리되어 독립 구동이 가능하고, 안착 후 흡수 피크가 옮겨 가므로 봉합은 스스로 멈춘다.

이 자료의 정량값은 공진 흡수와 열전달 시뮬레이션에 기반한 예측이다. 다음 단계는 대조군 A~F 를 포함한 소자 수준 검증으로 파장 정렬의 지배와 순차 구동의 필요라는 두 전제를 판정하는 것이다. 입구(배위 DMSO 탈착)와 출구(PMMA 봉합) 두 공정은 특허로 출원되어 있다.

10. 용어

배위(coordination). 분자 속 산소 같은 원자가 고립전자쌍을 내주어 금속 이온과 결합하는 것. 배위 여부에 따라 같은 결합도 진동수가 달라진다.

DMSO(디메틸설폭사이드). 페로브스카이트 전구체 용액에 쓰는 용매. S=O 산소가 Pb^{2+} 에 배워해 중간상을 만들고, 건조 후에도 막에 남는다.

PMMA(폴리메틸메타크릴레이트). 에스터 카르보닐을 가진 고분자. 이 공정에서는 결합점에만 안착하는 국소 마개로 쓴다.

카르보닐(C=O). 탄소와 산소의 이중결합. PMMA 의 카르보닐은 자유 상태에서 약 1730 cm^{-1} , Pb 에 배워하면 약 1721 cm^{-1} 에서 진동한다.

미배위 Pb. 인접 이온과 배위를 완결하지 못한 Pb 자리. 전하를 붙잡는 트랩이 되어 비방사 재결합을 일으킨다.

패시베이션(passivation). 결함 자리를 다른 분자나 막으로 덮어 전기적으로 비활성화하는 처리.

공진 흡수. 조사 파장이 분자 진동의 파수와 일치할 때 그 진동 모드가 에너지를 집중적으로 흡수하는 현상.

FTIR(푸리에 변환 적외선 분광법). 파수별 흡수로 결합의 종류와 배위 상태를 읽는 분석법. ATR 은 막 표면을 채는 FTIR 측정 방식이다.