



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월07일
(11) 등록번호 10-2539953
(24) 등록일자 2023년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 39/00 (2023.01) H10K 30/00 (2023.01)
H10K 50/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 39/32 (2023.02)
H10K 30/10 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0020627
(22) 출원일자 2021년02월16일
심사청구일자 2021년02월16일
(65) 공개번호 10-2021-0104583
(43) 공개일자 2021년08월25일
(30) 우선권주장
1020200018798 2020년02월17일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2017005196 A*
KR1020180099577 A*
WO2015001984 A1
JP2019145621 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김동희
서울특별시 강남구 개포로124길 27 2동 101호
허광
서울특별시 송파구 올림픽로 99 잠실엘스아파트
124동 1801호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이준성

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 심병로

(54) 발명의 명칭 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법

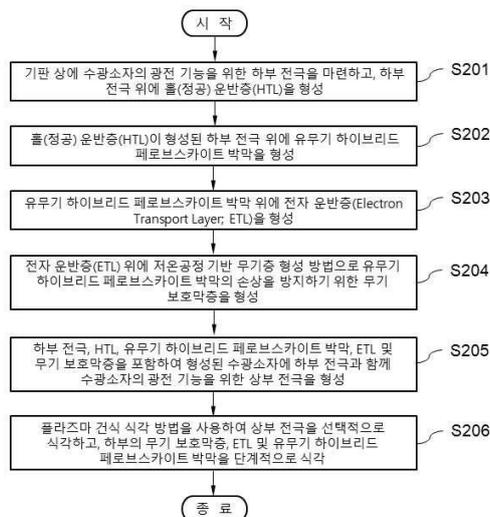
(57) 요약

본 발명은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법은, 전자 운반층(ETL) 위에 저온공정 기반 무기층 형성 방법으로 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 손상을 방지하기 위한 무기 보호막층(blocking

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



layer)을 형성하는 단계와; 하부 전극, HTL, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막, ETL 및 무기 보호막층을 포함하여 형성된 수광소자에 하부 전극과 함께 수광소자의 광전 기능을 위한 상부 전극을 형성하는 단계; 및 플라즈마 건식 식각 방법을 사용하여 상부 전극을 선택적으로 식각하고, 그 하부의 무기 보호막층, ETL 및 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 단계적으로 식각하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명에 의하면, 형성된 수광소자에 무기 보호막층을 형성하여 고에너지 소스의 노출을 최소화하고, 식각공정에서의 페로브스카이트의 손상을 방지함으로써, 기존의 식각공정의 문제를 해결할 수 있고, 또한 양질의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴 어레이를 획득할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

- H10K 30/30 (2023.02)
- H10K 50/115 (2023.02)
- Y02E 10/549 (2020.08)
- Y10S 977/812 (2013.01)

박인우

서울특별시 송파구 송파대로 345, 414동 601호 (가락동, 헬리오시티)

이혜민

서울특별시 성동구 무학봉길 49, 103동 1401호

(72) 발명자

최영진

서울특별시 강남구 선릉로112길 53 롯데캐슬킹덤아파트 103동 404호

강석범

서울특별시 광진구 능동로28길 23-3, C동 305호 (능동)

홍윤화

서울특별시 중랑구 면목로48길 66-5, B-2

김경원

서울특별시 강남구 학동로77길 27, 102동 401호 (청담동, 대림아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116333
과제번호	2019M3D1A2104109
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	R/G/B 대응 할라이트계 페로브스카이트 소재기반 컬러필터가 필요 없는 적층형 이미
지센서 개발 연구	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.27 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 기판 상에 수광소자의 광전 기능을 위한 하부 전극을 마련하고, 하부 전극 위에 홀(정공) 운반층(Hole Transport Layer; HTL)을 형성하는 단계와;
- b) 상기 홀(정공) 운반층(HTL)이 형성된 하부 전극 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 형성하는 단계와;
- c) 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 위에 전자 운반층(Electron Transport Layer; ETL)을 형성하는 단계와;
- d) 상기 전자 운반층(ETL) 위에 저온공정 기반 무기층 형성 방법으로 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 손상을 방지하기 위한 무기 보호막층(blocking layer)을 형성하는 단계와;
- e) 상기 하부 전극, HTL, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막, ETL 및 무기 보호막층을 포함하여 형성된 수광소자에 상기 하부 전극과 함께 수광소자의 광전 기능을 위한 상부 전극을 형성하는 단계; 및
- f) 플라즈마 건식 식각 방법을 사용하여 상기 상부 전극을 선택적으로 식각하고, 그 하부의 무기 보호막층, ETL 및 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 단계적으로 식각하는 단계를 포함하고,
- 상기 무기 보호막층(blocking layer)은 TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , HfO 중 어느 하나를 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 하부 전극은 ITO, FTO, IZO를 포함하는 투명 전도성 산화물(TCO) 기판으로 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 홀(정공) 운반층(HTL)은 상기 투명 전도성 산화물(TCO) 기판 위에 PTAA, P3HT, Spiro, NiO, NiOx, Cu₂O를 포함하는 p-type HTL 물질을 증착함으로써 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막은 ABX_3 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막인 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 ABX_3 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 A 사이트(site)에는 메틸암모늄(methylammonium, MA),

formamidinium (FA), 세슘(Cs), 루비듐(Rb) 중 어느 하나가 사용되고, B 사이트에는 납(Pb), 주석(Sn) 중 하나가 사용되며, X 사이트에는 요오드(I), 브롬(Br), 염소(Cl), 불소(F) 중 하나가 사용되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 ABX₃ 구조의 상기 A, B, X 사이트에 사용되는 물질들 간의 비율을 조절한 전구체 용액을 제작하고, 전구체 용액의 용매로는 Dimethylformamide(DMF), N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP), Dimethyl sulfoxide(DMSO)를 포함한 극성 비양성자성 (polar aprotic) 용매가 사용되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 형성은 전구체 용액을 도포한 후, 반응매 (anti-solution)로 결정화한 다음, 열처리(어닐링) 단계를 거쳐 이루어지는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전구체 용액의 도포는 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터블레이드, 스프레이 코팅 중 어느 하나의 방법에 의해 이루어지는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 반응매(anti-solution)로는 클로로벤젠(chlorobenzene), 톨루엔 (toluene), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 디에틸 에테르(diethyl ether), 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) 중 어느 하나가 사용되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 열처리(어닐링) 단계는 100~150℃에서 1~60분 동안 열처리가 수행되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 c)에서 상기 전자 운반층(ETL)의 물질로는 C60, PC60BM, AZO, PEIE 중 어느 하나 이상이 사용되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전자 운반층(ETL)은 스퍼터링(sputtering), 증발(evaporating), ALD, solution 공정 중 어느 하나의 방법을 사용하여 형성하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 저온공정 기반 무기층은 ALD(atomic layer deposition), 스퍼터링 (sputtering), 전자총 증착(e-gun evaporation), 열 증착(thermal evaporation), 졸-겔 코팅(sol-gel coating), 콜로이드 코팅(colloidal coating), 딥 코팅(dip coating), 스크린 프린팅(screen printing), 바-코팅(bar-coating), 스프레이-코팅(spray-coating) 중 어느 하나를 이용하여 형성하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 건식 식각 방식은 메탈 패턴을 이용한 건식 식각 방식 또는 새도우 마스크와 포토리소그래피 공정을 활용한 건식 식각 방식을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 단계 f)에서 식각을 진행하기 전, 새도우 마스크를 통해 원하는 패턴이 선택적으로 식각되도록 새도우 마스크를 소정의 패턴으로 설계 및 제작하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 새도우 마스크의 제작이 완료된 후, RIE(Reactive-ion etching)를 통해, 구성된 소자의 레이어에 맞는 플라즈마를 이용하여 단계별 식각을 진행하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 RIE에 이용되는 플라즈마 가스로는 CF₄, SF₄, O₂, Ar, H₂ 중 어느 하나가 사용되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 형성된 수광소자에 무기 보호막층(blocking layer)을 형성하여 고에너지 소스의 노출을 최소화하고, 식각공정에서의 페로브스카이트의 손상을 방지함으로써, 기존의 식각공정의 문제를 해결함과 아울러 양질의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴 어레이를 획득할 수 있는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 페로브스카이트(perovskite)는 CaTiO_3 와 같은 결정 구조를 갖는 물질을 총칭하는 용어로 일반식 ABX_3 로 표현된다. A는 한 개 이상의 최대 n개까지의 원소로 구성되며, 유기물, 무기물 그리고 유/무기 복합물로 구성될 수 있다. B는 마찬가지로 한 개 이상의 최대 n개까지의 원소로 구성되며 유기물, 무기물 그리고 유/무기 복합물로 구성될 수 있다. 그리고 X는 할로젠 원소로 구성된다.

[0004] 일반적으로 ABX_3 의 형태인 페로브스카이트에 대해서는 간단한 저가 용액 공정과 높은 광변환 효율을 이용한 연구가 많이 진행되어 왔다.

[0005] 현재 편리하고 효율이 높은 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 태양전지, LED, 이미지 센서 등 다양한 수광소자의 형태로 연구되고 있으며, 수광소자로서 많은 장점을 가지고 있다. 즉, ABX_3 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 경우 밴드갭 조절이 용이한 장점으로 인해 구성에 따라 R/G/B 구현이 가능하다. 그리고 ABX_3 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 높은 양자효율로 인해 낮은 구동전압과, 낮은 엑시톤 결합에너지와 높은 전하이동도로 인해 빠른 광전류 반응속도를 가지며, 이로 인해 수광소자 형성 시 기존 실리콘 기반의 수광소자에 비해 우수한 물성 및 특성을 가진다. 또한, 용액 공정 및 기상 공정 등 공정의 유연성 및 저렴한 소재 단가와 저온 공정으로 인해 저가 소자 제작이 가능하다.

[0006] 이상과 같은 많은 장점을 가지고 있는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 이용한 수광소자의 활용 및 적용 분야의 확장과 현재 이용되는 분야의 한계점 극복 및 발전을 위해서는 고해상도의 어레이 형성 공정 개발이 필요하다.

[0007] 기존의 반도체 공정에 있어서, 고해상도의 어레이를 형성하는 과정에서는, 노광 장비를 이용하여 패턴을 형성하는 포토리소그래피 공정과, 새도우 마스크를 이용하여 특정 영역을 물리/화학적으로 깎아내는 건식 식각 공정이 있다.

[0008] 하지만, 기존의 포토리소그래피 공정을 이용한 패턴 형성방법을 유무기 하이브리드 페로브스카이트에 적용할 경우, 포토리소그래피 용매에서 페로브스카이트가 매우 불안정해져 패턴 위에 페로브스카이트 구조를 형성하기 어려운 문제가 있다.

[0009] 또한, 기존의 건식 식각 공정을 이용한 패턴 형성방법을 유무기 하이브리드 페로브스카이트에 적용할 경우, 플라즈마로 인해 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 결정 구조에 손상을 야기하며, 이로 인해 형성된 소자의 특성 저하 또는 형성된 페로브스카이트 패턴의 구조적인 결함이 초래될 수 있다. 뿐만 아니라, 새도우 마스크를 페로브스카이트 구조 위에 최대한 밀착시켰다 하더라도, 새도우 마스크와 페로브스카이트 구조체 사이에 간극이 존재하기 때문에 모서리 부분이 과식각되는 현상이 발생하기도 한다.

[0010] 한편, 한국 공개특허공보 제10-2017-0112563호(특허문헌 1)에는 "유무기 복합 페로브스카이트 기반 X-선 검출 디바이스 및 X-선 검출 장치"가 개시되어 있는 바, 이에 따른 X-선 검출 디바이스는, 신틸레이터 층; 및 광 검출부를 포함하고, 상기 신틸레이터 층 및 상기 광 검출부는 각각 독립적으로 화학식 1(RMX_3) 또는 화학식 2(R_2MX_4)로 표시되는 유무기 복합 페로브스카이트 결정의 층을 포함하며, 상기 신틸레이터 층 및 상기 광 검출부 각각에 포함되는 상기 유무기 복합 페로브스카이트 물질은 서로 상이하고, 상기 화학식 1 및 화학식 2 각각에서 독립적으로, M은 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Yb^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, R은 유기 양이온이고, X는 음이온을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 이상과 같은 특허문헌 1의 경우, RMX_3 또는 R_2MX_4 로 표시되는 유무기 복합 페로브스카이트 결정을 이용하여 페이스트를 형성하고 이를 이용하여 기존의 박막보다 수 십 배 또는 수 백 배의 두께를 가진 후막을 형성가능하게

함으로써, 종래의 태양전지에서 사용하는 박막 코팅 기술 대신 약 100 μ m 이상의 후막을 형성할 수 있는 장점이 있기는 하나, 그와 같은 후막을 형성하기 위한 공정 과정에서 페로브스카이트 제조용 전구체를 제 1 용매 중에서 반응시켜 RMX_3 또는 R_2MX_4 로 표시되는 유무기 복합 페로브스카이트 결정을 형성하고, 형성된 유무기 복합 페로브스카이트 결정을 제 2 용매에 분산하여 유무기 복합 페로브스카이트 결정의 페이스트를 형성하는 공정을 거치는 바, 따라서 이와 같은 특허문헌 1의 경우도 전술한 바와 같이 포토리소그래피 용매에서 페로브스카이트가 매우 불안정해져 패턴 위에 페로브스카이트 구조를 형성하기 어려운 문제점을 내포하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2017-0112563호(2017.10.12. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 종합적으로 감안하여 창출된 것으로서, 형성된 수광소자에 무기 보호막층(blocking layer)을 형성하여 고에너지 소스의 노출을 최소화하고, 식각공정에서의 페로브스카이트의 손상을 방지함으로써, 기존의 식각공정의 문제를 해결함과 아울러 양질의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴 어레이를 획득할 수 있는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법은,
 - [0015] a) 기판 상에 수광소자의 광전 기능을 위한 하부 전극을 마련하고, 하부 전극 위에 홀(정공) 운반층(Hole Transport Layer; HTL)을 형성하는 단계와;
 - [0016] b) 상기 홀(정공) 운반층(HTL)이 형성된 하부 전극 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 형성하는 단계와;
 - [0017] c) 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막 위에 전자 운반층(Electron Transport Layer; ETL)을 형성하는 단계와;
 - [0018] d) 상기 전자 운반층(ETL) 위에 저온공정 기반 무기층 형성 방법으로 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 손상을 방지하기 위한 무기 보호막층(blocking layer)을 형성하는 단계와;
 - [0019] e) 상기 하부 전극, HTL, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막, ETL 및 무기 보호막층을 포함하여 형성된 수광소자에 상기 하부 전극과 함께 수광소자의 광전 기능을 위한 상부 전극을 형성하는 단계; 및
 - [0020] f) 플라즈마 건식 식각 방법을 사용하여 상기 상부 전극을 선택적으로 식각하고, 그 하부의 무기 보호막층, ETL 및 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 단계적으로 식각하는 단계를 포함하고,
- 상기 무기 보호막층(blocking layer)은 TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , HfO 중 어느 하나를 포함하는 점에 그 특징이 있다.

발명의 효과

[0022] 이와 같은 본 발명에 의하면, 형성된 수광소자에 무기 보호막층(blocking layer)을 형성하여 고에너지 소스의 노출을 최소화하고, 식각공정에서의 페로브스카이트의 손상을 방지함으로써, 기존의 식각공정의 문제를 해결할 수 있고, 또한 양질의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴 어레이를 획득할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 종래 유무기 페로브스카이트 패턴 형성 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법의 전체 실행 과정을 나타낸 흐름도이다.

- 도 3은 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 있어서, 선택적 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 있어서, 무기 보호막층을 형성한 상태에서의 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 메탈(알루미늄) 패턴을 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 도 5의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 7은 새도우 마스크를 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 8은 도 7의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 9는 중간층을 포함한 알루미늄 패턴을 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 10은 중간층이 AZO인 경우의 도 9의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 11은 중간층이 AZO/C60인 경우의 도 9의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 12는 중간층이 SnO₂인 경우의 도 9의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 13은 중간층을 포함한 새도우 마스크를 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 14는 중간층이 AZO인 경우의 도 13의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 15는 중간층이 AZO/C60인 경우의 도 13의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 16은 중간층이 SnO₂인 경우의 도 13의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 17은 포토리소그래피 공정을 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 18은 도 17의 건식 식각 공정 이후의 광학 현미경 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 19 및 20은 도 17의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 21은 건식 식각 공정 이후의 전류-전압 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어 해석되지 말아야 하며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0026] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 명세서에 기재된 "...부", "...기", "모듈", "장치" 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미하며, 이는 하드웨어나 소프트웨어 또는 하드웨어 및 소프트웨어의 결합으로 구현될 수 있다.
- [0027] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0028] 여기서, 본 발명의 실시예에 대해 본격적으로 설명하기에 앞서, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 종래 유무기 페로브스카이트 패턴 형성 방식에 대해 먼저 살펴보기로 한다.
- [0029] 도 1은 종래 페로브스카이트 패턴 형성 공정을 나타낸 도면이다.
- [0030] 도 1을 참조하면, 종래 페로브스카이트 패턴 형성 공정은, 먼저 도시된 바와 같이 유리 기판(110) 상에 ITO 하부 전극(120)과 페로브스카이트(PVSK) 층(130)을 적층하여 수광소자를 형성한다. 그런 후, 그 형성된 수광소자의 상부에 소정 패턴의 새도우 마스크(140)를 위치시킨 후, 플라즈마를 이용한 건식 식각 공정을 수행하여 페로브스카이트(PVSK) 층(130)을 식각한다. 그 결과 최종적으로 ITO 하부 전극(120) 상에는 페로브스카이트(PVSK) 층(130)이 소정 패턴으로 형성된다.
- [0031] 그런데, 이상과 같은 종래 페로브스카이트 패턴 형성 방식을 유무기 하이브리드 페로브스카이트에 적용할 경우, 전술한 바와 같이 포토리소그래피 용매에서 페로브스카이트가 매우 불안정해져 패턴 위에 페로브스카이트 구조

를 형성하기 어려운 문제가 있다.

- [0032] 또한, 플라즈마로 인해 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 결정 구조에 손상을 야기하며, 이로 인해 형성된 소자의 특성 저하 또는 형성된 페로브스카이트 패턴의 구조적인 결함이 초래될 수 있다. 뿐만 아니라, 새도우 마스크를 페로브스카이트 구조 위에 최대한 밀착시켰다 하더라도, 새도우 마스크와 페로브스카이트 구조체 사이에 간극이 존재하기 때문에 모서리 부분이 과식각되는 현상이 발생하기도 한다.
- [0033] 본 발명은 이상과 같은 문제점들을 해결하고, 궁극적으로 양질의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 패턴 어레이를 획득할 수 있는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0034] 그러면, 이하에서는 본 발명의 실시예에 대하여 설명해 보기로 한다.
- [0035] 도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법을 나타낸 것으로서, 도 2는 수광소자 제조방법의 전체 실행 과정을 나타낸 흐름도이고, 도 3은 선택적 식각 공정을 나타낸 도면이며, 도 4는 무기 보호막층(blocking layer)을 형성한 상태에서의 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- [0036] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 따라, 먼저 기판(310) 상에 수광소자의 광전 기능을 위한 하부 전극(320)을 마련하고, 하부 전극(320) 위에 홀(정공) 운반층(Hole Transport Layer; HTL)(미도시)을 형성한다(단계 S201). 여기서, 상기 기판(310)으로는 유리 기판이 사용될 수 있고, 하부 전극(320)으로는 ITO, FTO, IZO와 같은 투명 전도성 산화물(TCO) 기판이 사용될 수 있다. 또한, 홀(정공) 운반층(HTL)은 투명 전도성 산화물(TCO) 기판 위에 PTAA, P3HT, Spiro, NiO, NiOx, Cu2O와 같은 p-type HTL 물질을 증착함으로써 형성될 수 있다.
- [0037] 그런 후, 상기 홀(정공) 운반층(HTL)이 형성된 하부 전극(320) 위에 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330)을 형성한다(단계 S202). 여기서, 이와 같은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330)은 ABX₃ 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막일 수 있다. 이를 형성하기 위해, 전구체 용액공정 기반의 박막형성 공정이 사용될 수 있다. 이때, 상기 ABX₃ 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 A 사이트(site)에는 메틸암모늄(methylammonium, MA), formamidinium (FA), 세슘(Cs), 루비듐(Rb) 등이 사용될 수 있고, B 사이트에는 납(Pb), 주석(Sn) 등이 사용될 수 있으며, X 사이트에는 요오드(I), 브롬(Br), 염소(Cl), 불소(F) 등이 사용될 수 있으며, 상기 ABX₃ 구조의 A, B, X 사이트에 사용되는 물질들 간의 비율을 조절한 전구체 용액을 제작하게 된다. 전구체 용액의 용매로는 Dimethylformamide(DMF), N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP), Dimethyl sulfoxide(DMSO) 등의 극성 비양성자성(polar aprotic) 용매 계열이 사용될 수 있다.
- [0038] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330)의 형성은 전구체 용액을 도포한 후, 반응매(anti-solution)로 결정화한 다음, 열처리(어닐링) 단계를 거쳐 이루어질 수 있다. 전구체 용액은 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터블레이드, 스프레이 코팅 등 모든 코팅 방법으로 도포가 가능하다. 반응매(anti-solution)로는 클로로벤젠(chlorobenzene), 톨루엔(toluene), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 디에틸 에테르(diethyl ether), 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) 등이 사용될 수 있다. 열처리(어닐링) 단계는 100~150℃에서 1~60분 동안 열처리가 수행될 수 있다. 그러나 이것으로 한정되는 것은 아니며, 페로브스카이트 조성 및 실험 방법, 환경 등에 따라 변경될 수 있다.
- [0039] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330)의 형성이 완료되면, 그 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330) 위에 전자 운반층(Electron Transport Layer; ETL)(340)을 형성한다(단계 S203). 여기서, 이와 같은 전자 운반층(ETL) (340)의 물질로는 TiO₂, C60, SnO₂, PC60BM, ZnO 등이 사용될 수 있고, 스퍼터링(sputtering), 증발(evaporating), ALD, solution 공정 등의 방법을 사용하여 ETL을 형성할 수 있다.
- [0040] 전자 운반층(ETL)(340)을 형성한 다음, 상기 전자 운반층(ETL)(340) 위에 저온공정 기반 무기층 형성 방법으로 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330)의 손상을 방지하기 위한 무기 보호막층(blocking layer)(350)을 형성한다(단계 S204). 여기서, 무기 보호막층(blocking layer)(350)으로는 TiO₂, SnO₂, Al₂O₃, HfO 등이 사용될 수 있다. 또한, 이와 같은 무기 보호막층(blocking layer)(350)은 저온공정 기반 무기층 형성 방법에 의해 형성될 수 있다. 이때, 저온공정 기반 무기층은 ALD(atomic layer deposition), 스퍼터링(sputtering), 전자총 증착(e-gun evaporation), 열 증착(thermal evaporation), 졸-겔 코팅(sol-gel coating), 콜로이드 코팅(colloidal coating), 딥 코팅(dip coating), 스크린 프린팅(screen printing), 바-코팅(bar-coating), 스프레이-코팅(spray-coating) 등의 공정을 이용하여 형성할 수 있다. 본 실시예에서는 대표적으로 SnO₂를 저온 ALD를 통해 증착하여 보호막층(blocking layer)을 형성하는 경우를 예로 든다. ALD 공정의

전구체(precursor)로는 Tetrakis(dimethylamino)tin(IV)(TDMASn)와 H₂O가 사용될 수 있고, 퍼징 가스로는 아르곤(Ar) 혹은 질소 가스(N₂)가 사용될 수 있다. TDMASn는 낮은 증기압으로 인해 공정이 진행되기 전에 55~80℃ 정도의 온도에서 가열되어야 한다. 퍼징 가스의 유량은 250~300 cm³/min로 적용될 수 있다. SnO₂ 증착 진행 순서는 크게 TDMASn 퍼지, H₂O 퍼지, Ar 퍼지가 1 사이클(cycle)로 이루어져 있으며 1 사이클에 1.4Å의 두께가 증착될 수 있다. 기본적인 SnO₂ 증착 공정은 TDMASn 퍼지 6초, H₂O 퍼지 0.2초, Ar 퍼지 6초로 구성될 수 있다. 그러나 이러한 것으로 한정되는 것은 아니며, 적용되는 환경이나 조건에 따라 변경될 수 있다.

[0041] 다른 예로는 SnO₂ 나노입자 콜로이드를 합성한 후, 저온 열처리를 통해 보호막층(blocking layer)을 형성하는 경우를 예로 들 수 있다. 먼저, 탈이온수 (deionized water; DI water) 30 mL에 SnCl₂와 타우리어(Thiourear)를 3:1 질량비로 넣고 상온에서 2~3일 교반한다. 교반 시 용액이 산소와 반응하도록 하고, 교반 후 증발된 탈이온수 양을 추가해 농도를 맞추어 SnO₂ 나노입자 콜로이드를 합성한다.

[0042] 그런 후, 준비된 콜로이드 내의 나노 입자 표면에 리간드를 형성하거나, 용매를 치환하여 코팅하고자 하는 박막에 공정 적합성을 확보한다. 그런 다음, 스핀 코터(spin coater)를 이용하여 합성한 SnO₂ 나노입자 콜로이드를 기판에 코팅한다. 이후 50~200℃에서 대기 중에 60분 동안 열처리한다. 이후, 이렇게 형성된 수광소자의 레이어를 RIE(Reactive Ion Etching)와 같은 건식 식각을 통해 선택적으로 식각하여 수광소자 패턴/어레이를 형성한다.

[0043] 이상과 같은 식각 공정으로 인해 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 FET, LED, Solar Cell, Photodetector, Photo sensor 등 다양한 형태의 소자를 구성/응용할 수 있다. 이렇게 응용된 소자의 구조는 PIN, NIP, IN, IP, PN, PNP, NPN 등으로 구분될 수 있다. 위의 구조에서 저온 공정 무기 보호막층의 역할은 플라즈마 블록킹(plasma blocking) 역할, ETL(Electron Transport Layer) 역할, HBL(Hole Blocking Layer) 역할, HTL(Hole Transport Layer) 역할, EBL(Electron Blocking Layer) 역할 등으로 구분될 수 있다. 이때, 저온 공정 무기 보호막층은 플라즈마 블록킹(plasma blocking) 역할을 기반으로 ETL(Electron Transport Layer) 역할, HBL(Hole Blocking Layer) 역할, HTL(Hole Transport Layer) 역할 또는 EBL(Electron Blocking Layer) 역할을 복합적으로 수행한다.

[0044] 이렇게 하여 무기 보호막층(350)의 형성이 완료되면, 상기 하부 전극(320), HTL, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330), ETL(340) 및 무기 보호막층(350)을 포함하여 형성된 수광소자에 상기 하부 전극(320)과 함께 수광소자의 광전 기능을 위한 상부 전극(미도시)을 형성한다(단계 S205). 여기서, 상부 전극으로는 은(Ag), 금(Au)과 같은 전도성 금속이 사용될 수 있다. 또한, 이와 같은 상부 전극은 증발(evaporating)을 통한 증착에 의해 형성될 수 있다.

[0045] 이상과 같이 상부 전극을 형성한 후, 도 4에 도시된 바와 같이, 플라즈마 건식 식각 방법을 사용하여 상부 전극을 선택적으로 식각하고, 그 하부의 무기 보호막층(350), ETL(340) 및 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막(330)을 단계적으로 식각한다(단계 S206). 여기서, 선택적 식각을 위해 건식 식각 방식이 사용될 수 있다. 이때, 건식 식각 방식은 메탈 패턴을 이용한 건식 식각 방식, 새도우 마스크와 포토리소그래피 공정을 활용한 건식 식각 방식, 중간층을 포함한 건식 식각 방식을 포함할 수 있다.

[0046] 여기서, 식각을 진행하기 전, 새도우 마스크(360)를 통해 원하는 패턴이 선택적으로 식각되도록 새도우 마스크(360)를 소정의 패턴으로 설계 및 제작한다. 새도우 마스크(360)의 제작이 완료된 후, RIE(Reactive-ion etching)를 통해, 구성된 소자의 레이어에 맞는 플라즈마를 이용하여 단계별 식각을 진행할 수 있다. 이때, RIE에 이용되는 플라즈마 가스로는 CF₄, SF₄, O₂, Ar, H₂ 등이 사용될 수 있다. RIE 식각 조건을 확립하여, 플라즈마 가스 유량, 시간 등과 같은 변수를 제어하고 식각 깊이를 파악한다. 이때, 옆면(side) 혹은 모서리(edge) 부분이 이방성으로 균일하게 식각되었는지 확인한다.

[0047] 여기서, 이상과 같은 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 있어서, 상기 단계 S206에서의 선택적 식각과 관련하여 도 5 내지 도 20을 참조하여 설명을 좀 더 부가해 보기로 한다.

[0048] 도 5는 메탈(알루미늄) 패턴을 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.

[0049] 도 5를 참조하면, 먼저 (A)와 같이, 실리콘 산화물(예를 들면, SiO₂) 기판(610) 위에, 페로브스카이트 박막(620)을 스핀 코팅으로 형성한다. 그런 후, 페로브스카이트 박막(620)위에 새도우 마스크를 이용한 알루미늄 패

턴(630)을 형성한다. 이때, 알루미늄 패턴 증착은 증발(evaporator)을 이용하기 때문에 페로브스카이트 박막(620)에 손상을 최소화할 수 있다. 이후, (B)와 같이 $H_2(3 \text{ cm}^3/\text{min}) + Ar(20 \text{ cm}^3/\text{min})$ 의 혼합 이온(H_2 13%, Ar 87%)을 이용한 건식 식각 공정을 일정 시간 동안(예를 들면, 15분) 수행한다.

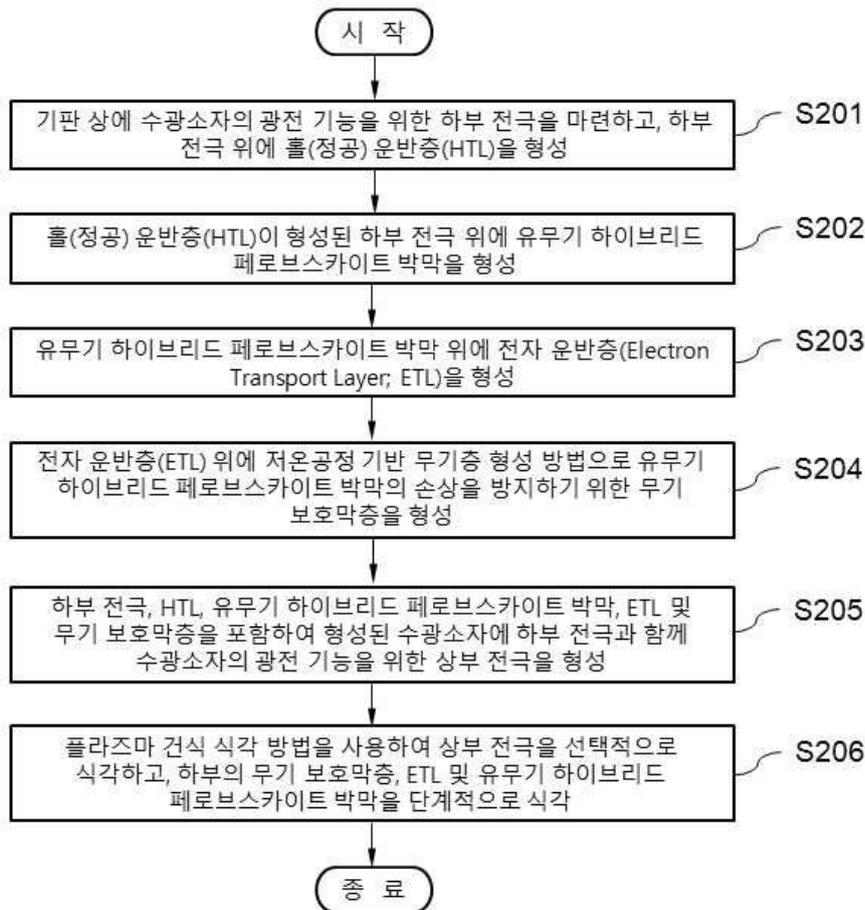
- [0050] 도 6은 도 5의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0051] 도 6을 참조하면, a)는 페로브스카이트 박막과 박막 위의 알루미늄 패턴 형상을 나타낸 것이고, b)는 건식 식각 이후 식각이 이루어진 페로브스카이트의 모습을 나타낸 것이며, c)는 건식 식각 이후, 알루미늄 패턴과 페로브스카이트의 경계 부분을 나타낸 것이고, d)는 식각 공정 이후, 알루미늄으로 인해 식각이 이루어지지 않은 모습을 나타낸 것이다.
- [0052] 이상으로부터 플라즈마에 취약한 페로브스카이트를 알루미늄과 같은 금속류의 박막을 보호막으로 이용함으로써, 페로브스카이트에 손상을 최소화하며 금속 박막이 이루는 패턴대로 페로브스카이트를 식각할 수 있음을 알 수 있다.
- [0053] 도 7은 새도우 마스크를 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- [0054] 도 7을 참조하면, 먼저 (A)와 같이, 실리콘 산화물 기판(610) 위에, 페로브스카이트 박막(620)을 스핀 코팅으로 형성한다. 그런 후, 형성된 페로브스카이트 박막(620)과 새도우 마스크(640)를 최대한 밀착시킨다. 이후, (B)와 같이 $H_2(3 \text{ cm}^3/\text{min}) + Ar(20 \text{ cm}^3/\text{min})$ 의 혼합 이온(H_2 13%, Ar 87%)을 이용한 건식 식각 공정을 일정 시간 동안(예를 들면, 15분) 수행한다.
- [0055] 도 8은 도 7의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0056] 도 8을 참조하면, a)는 페로브스카이트와 새도우 마스크가 있었던 영역 형상을 나타낸 것이고, b)는 건식 식각 이후, 식각이 이루어진 페로브스카이트 모습을 나타낸 것이며, c)는 건식 식각 이후, 새도우 마스크가 있었던 영역과 페로브스카이트 경계 부분을 나타낸 것이고, d)는 새도우 마스크가 있었던 영역의 식각 이후의 모습을 나타낸 것이다. d)에서 새도우 마스크와 페로브스카이트 사이의 공간으로 인한 소량의 식각이 이루어진 것을 볼 수 있는 바, 이러한 문제는 새도우 마스크와 페로브스카이트를 최대한 밀착시킴으로써 해결할 수 있다.
- [0057] 이상을 통해, 새도우 마스크만으로도 충분히 선택적인 페로브스카이트 식각이 가능함을 알 수 있으나, 새도우 마스크와 페로브스카이트 사이의 공간으로 인해 식각 이온들이 침투하여 식각이 이루어지지 않아야 하는 부분에도 어느 정도의 식각이 이루어진 것을 확인할 수 있으며, 이는 새도우 마스크와 페로브스카이트를 최대한 밀착시킴으로써 해결할 수 있다. 그러나 과식각(undercut)은 방지할 수 없다.
- [0058] 도 9는 중간층을 포함한 알루미늄 패턴을 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- [0059] 도 9를 참조하면, 먼저 (A)와 같이, 실리콘 산화물 기판(610) 위에 페로브스카이트 박막(620)을 스핀 코팅으로 형성한다. 그런 후, HTL(Hole Transport Layer) 혹은 ETL(Electron Transport Layer)로 사용되는 중간층(inter-layer)(650)의 물질로서 AZO, PEIE, C60, SnO_2 중 적어도 하나를 증발(evaporator), ALD(Atomic Layer Deposition), 스핀 코팅 기법으로 페로브스카이트 박막(620) 위에 형성시킨다. 그런 다음, 중간층(650) 위에 새도우 마스크를 이용한 알루미늄 패턴(630)을 형성한다. 이때, 중간층(650) 위에 새도우 마스크를 최대한 밀착시킨다. 알루미늄 패턴(630)은 통상적인 증발 기법에 의해 형성될 수 있다. 이후, (B)와 같이 $H_2(3 \text{ cm}^3/\text{min}) + Ar(20 \text{ cm}^3/\text{min})$ 의 혼합 이온(H_2 13%, Ar 87%)을 이용한 건식 식각 공정을 일정 시간 동안(예를 들면, 15분) 수행한다. 여기서, 액상 공정 기반인 AZO, PEIE는 스핀 코팅으로 형성하고, C60은 증발로 증착시켜며, SnO_2 는 저온 공정(80°C)이 가능한 ALD를 이용하여 형성한다. 100°C 이상의 공정일 경우엔 페로브스카이트에 손상을 줄 가능성이 있다. 또한, 상기 중간층(650)은 ETL 또는 HTL의 역할을 하기도 하나, 과식각을 방지하는 역할도 한다.
- [0060] 도 10은 중간층이 AZO인 경우의 도 9의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0061] 도 10을 참조하면, a)는 AZO/PVSK/ SiO_2 위의 알루미늄 패턴의 형상을 나타낸 것이고, b)는 건식식각 이후 알루미늄 패턴이 없던 AZO/PVSK/ SiO_2 영역을 나타낸 것이며, c)는 식각 영역과 식각이 이루어지지 않은 영역의 경계를 나타낸 것이고, d)는 알루미늄 패턴으로 인한 식각이 이루어지지 않은 영역을 나타낸 것이다.
- [0062] 도 11은 중간층이 AZO/C60인 경우의 도 10의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.

- [0063] 도 11을 참조하면, a)는 AZO/C60/PVSK/SiO₂ 위의 알루미늄 패턴 형상을 나타낸 것이고, b)는 건식식각 이후 알루미늄 패턴이 없던 AZO/PVSK/SiO₂ 영역을 나타낸 것이며, c)는 식각 영역과 식각이 이루어지지 않은 영역의 경계를 나타낸 것이고, d)는 알루미늄 패턴으로 인한 식각이 이루어지지 않은 영역을 나타낸 것이다.
- [0064] 도 12는 중간층이 SnO₂인 경우의 도 9의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0065] 도 12를 참조하면, a)는 SnO₂/PVSK/SiO₂ 위의 알루미늄 패턴 형상을 나타낸 것이고, b)는 건식식각 이후 알루미늄 패턴이 없던 SnO₂/PVSK/SiO₂ 영역을 나타낸 것이며, c)는 식각 영역과 식각이 이루어지지 않은 영역의 경계를 나타낸 것이고, d)는 알루미늄 패턴으로 인한 식각이 이루어지지 않은 영역을 나타낸 것이다.
- [0066] 도 13은 중간층을 포함한 새도우 마스크를 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- [0067] 도 13을 참조하면, 먼저 (A)와 같이, 실리콘 산화물 기판(610) 위에 페로브스카이트 박막(620)을 스핀 코팅으로 형성한다. 그런 후, HTL(Hole Transport Layer) 혹은 ETL(Electron Transport Layer)로 사용되는 중간층(inter-layer)(650)의 물질로서 AZO, PEIE, C60, SnO₂ 중 적어도 하나를 증발(evaporator), ALD(Atomic Layer Deposition), 스핀 코팅 기법으로 페로브스카이트 박막(620) 위에 형성시킨다. 그런 다음, 중간층(650) 위에 새도우 마스크(640) 패턴을 형성한다. 이때, 중간층(650) 위에 새도우 마스크(640)를 최대한 밀착시킨다. 이후, (B)와 같이 H₂(3 cm³/min) + Ar(20 cm³/min)의 혼합 이온(H₂ 13%, Ar 87%)을 이용한 건식 식각 공정을 일정 시간 동안(예를 들면, 15분) 수행한다.
- [0068] 도 14는 중간층이 AZO인 경우의 도 13의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0069] 도 14를 참조하면, a)는 AZO/PVSK/SiO₂ 위에 새도우 마스크(640)가 있었던 영역을 나타낸 것이고, b)는 건식 식각 이후 새도우 마스크(640)가 없던 페로브스카이트 영역의 식각된 상태를 나타낸 것이며, c)는 식각된 영역과 식각되지 않은 영역의 경계 부분을 나타낸 것이고, d)는 새도우 마스크(640)로 인한 식각이 이루어지지 않은 부분을 나타낸 것이다.
- [0070] 도 15는 중간층이 AZO/C60인 경우의 도 13의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 15를 참조하면, a)는 AZO/C60/PVSK/SiO₂ 위에 새도우 마스크(640)가 있었던 영역을 나타낸 것이고, b)는 건식 식각 이후 새도우 마스크(640)가 없던 페로브스카이트 영역의 식각된 상태를 나타낸 것이며, c)는 식각된 영역과 식각되지 않은 영역의 경계 부분을 나타낸 것이고, d)는 새도우 마스크(640)로 인한 식각이 이루어지지 않은 부분을 나타낸 것이다.
- [0072] 도 16은 중간층이 SnO₂인 경우의 도 13의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- [0073] 도 16을 참조하면, a)는 SnO₂/PVSK/SiO₂ 위에 새도우 마스크(640)가 있었던 영역을 나타낸 것이고, b)는 건식 식각 이후 새도우 마스크(640)가 없던 페로브스카이트 영역의 식각된 상태를 나타낸 것이며, c)는 식각된 영역과 식각되지 않은 영역의 경계 부분을 나타낸 것이고, d)는 새도우 마스크(640)로 인한 식각이 이루어지지 않은 부분을 나타낸 것이다.
- [0074] 한편, 도 17은 포토리소그래피 공정을 이용한 선택적 건식 식각 공정을 나타낸 도면이다.
- [0075] 도 17을 참조하면, 이는 지금까지 위에서 설명한 건식 식각 방식들과는 달리 포토리소그래피(photolithography) 공정을 이용한 건식 식각 공정을 나타낸 것으로서, 먼저, (A)와 같이, 실리콘 산화물 기판(610) 위에 페로브스카이트 박막(620)을 스핀 코팅으로 형성한다. 그런 다음, HTL(Hole Transport Layer) 혹은 ETL(Electron Transport Layer)로 사용되는 중간층(650) 물질인 AZO, PEIE, C60, SnO₂ 중 적어도 하나를 증발(evaporator), ALD(Atomic Layer Deposition), 스핀 코팅 기법 등으로 페로브스카이트 박막(620) 위에 형성시킨다. 이때, 액상 공정 기반인 AZO, PEIE는 스핀 코팅으로 통상적인 방법을 이용하고, C60은 증발로 증착시키며, SnO₂는 저온 공정(80℃)이 가능한 ALD를 이용하여 형성시킨다. 100℃ 이상의 공정일 경우에는 페로브스카이트에 손상을 줄 수 있으므로, 가능하면 저온 공정(80℃)을 이용하는 것이 바람직하다. 여기서, 또한 이와 같은 중간층(650)은 ETL/HTL의 역할을 하기도 하나, 과식각(undercut)을 방지하는 역할도 한다.
- [0076] 중간층(650)의 형성이 완료된 후, 중간층(650) 위에 크롬(Cr) 박막(660) (100Å)과 금(Au) 박막(670)(500Å)을 스퍼터를 이용하여 각각 증착한다. 이때, 스퍼터링 과정은 통상적인 방법을 사용한다. 또한, 스퍼터링 과정에서

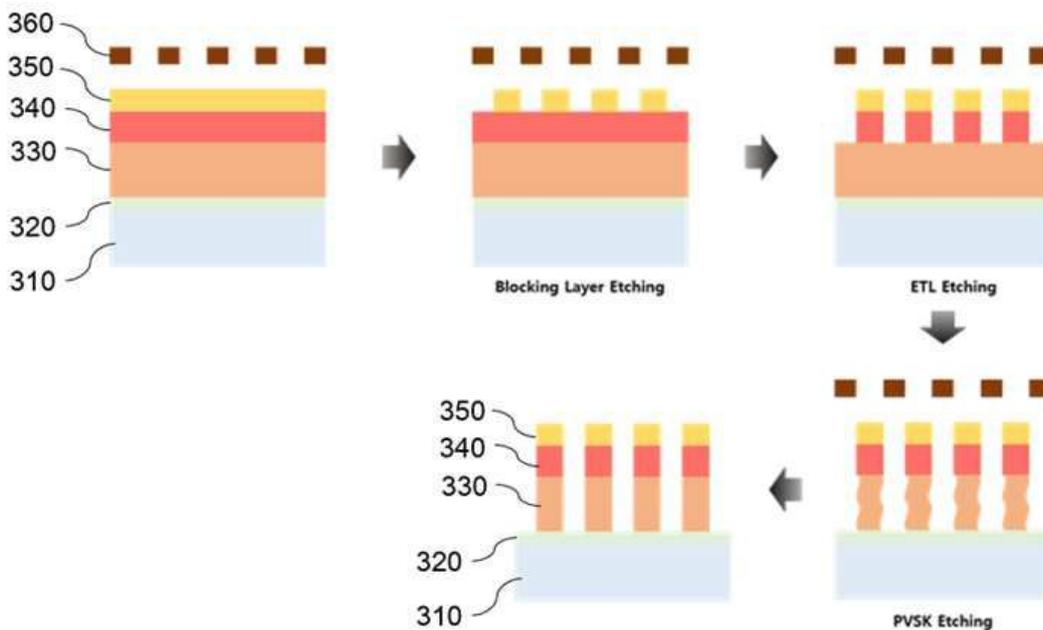
발생하는 플라즈마로 인한 페로브스카이트의 손상은 전술한 중간층(650)에 의해 최소화할 수 있다.

- [0077] 금(Au) 박막(670)의 형성이 완료되면, 포토리소그래피 공정을 이용하여, 금(Au) 박막(670) 위에, PR(photo-resist) 패틴(680)을 형성한다. 이때, 포토리소그래피 공정은 통상적인 방법을 사용한다. 또한, 금(Au) 박막(670)이 하부층들을 보호하기 때문에, 포토레지스트(PR)로 인한 손상을 최소화할 수 있다.
- [0078] 이렇게 하여 PR 패틴(680)의 형성이 완료되면, (B)와 같이 H₂(3 cm³/min) + Ar(20 cm³/min)의 혼합 이온(H₂ 13%, Ar 87%)을 이용한 건식 식각 공정을 일정 시간 동안(예를 들면, 15분) 수행한다.
- [0079] 도 18은 도 17의 건식 식각 공정 이후의 광학 현미경 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0080] 도 18을 참조하면, a)는 중간층 없이 건식 식각 공정을 수행한 경우로, PR 부분은 식각되지 않고, 색 변화로 확연히 식각되었음을 확인할 수 있다. b)는 중간층으로 PEIE/C60이 사용된 경우로, PEIE에 잔여물이 있으나, PR 부분은 식각되지 않음을 알 수 있다. c)는 중간층으로 AZO/C60이 사용된 경우로, PR 부분이 식각되지 않음을 확인할 수 있으나, 중간층의 두께로 인해 혼합 가스가 페로브스카이트로 들어가지 못하며, 선택적 식각이 가능함을 알 수 있다. d)는 중간층으로 AZO/PEIE/C60이 사용된 경우로, 전반적인 중간층 두께가 두꺼워 혼합 가스가 페로브스카이트로 들어가지 못하며, 선택적 식각이 가능함을 알 수 있다. e)는 중간층으로 SnO₂가 사용된 경우로, PR 부분은 식각되지 않았고, 색 변화로 선택적 식각을 확인할 수 있다.
- [0081] 도 19 및 20은 도 17의 건식 식각 공정 이후의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0082] 도 19 및 20을 참조하면, a)는 PR/Au/Cr/PVSK/SiO₂ 샘플로서, PR 패터닝으로도 충분히 선택적 식각이 가능함을 보여준다. b)는 PR/Au/Cr/PEIE/C60/ PVSK/SiO₂ 샘플로서, 선택적 식각이 가능함을 보여준다. c)는 PR/Au/Cr/AZO/C60 /PVSK/SiO₂ 샘플로서, PR 부분은 식각되지 않았으나, PR이 없던 부분은 중간층까지 식각되었음을 알 수 있다. 식각 시간, 이온 가스의 농도를 조절함으로써 완전 식각이 가능하다. 선택적 식각 가능성을 보여준다. d)는 PR/Au/Cr/AZO/PEIE/C60 /PVSK/SiO₂ 샘플로서, 중간층 물질이 많아 식각되지 않았으나, 식각 시간, 이온 가스의 농도를 조절하여 식각 가능하다. 선택적 식각 가능성을 보여준다. e)는 PR/Au/Cr/SnO₂/PVSK/SiO₂ 샘플로서, 선택적 식각이 가능하다.
- [0083] 이상을 통해 금속을 패터닝하여 식각하거나, 새도우 마스크로 식각이 가능한 공정의 경우, 새도우 마스크의 분해능에 따라 소형화의 한계가 결정되나, 포토리소그래피 공정을 통한 식각의 경우 분해능을 마이크로 단위까지 확보가 가능하다. 몇 개의 이미지의 경우 식각이 되지 않았음을 확인할 수 있으나, 이온 가스의 농도, 공정 시간을 조절함으로써 해당 문제를 충분히 해결할 수 있다. 또한, 이상을 통해 페로브스카이트가 갖는, 플라즈마와 PR에 대한 취약성을 극복할 수 있고, 선택적인 건식 식각 공정이 가능하며 패터닝시킬 수 있으므로, 다양한 소자화 및 확장 가능성을 알 수 있다.
- [0084] 한편, 도 21은 건식 식각 공정 이후의 전류-전압 특성을 나타낸 도면이다.
- [0085] 도 21을 참조하면, 이종 물질(ITO-유무기 페로브스카이트)의 일 함수 차이로 인한 쇼트키(Schottky) 접합으로 암실 환경에서의 다이오드(diode) 특성(청색 그래프)과 빛을 받았을때의 페로브스카이트의 특성(적색 그래프)이 나타남을 확인할 수 있다. 즉, 유무기 페로브스카이트는 광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 태양전지 물질이기 때문에, 빛을 받았을 때 페로브스카이트 내부에서 전자와 정공(hole)이 나뉘어 각 전극으로 흐르게 되고, 이에 따라 그래프가 변화(shift)되어 나타남을 확인할 수 있다.
- [0086] 이상을 통해 본 발명의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법에 의해 제조된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자는 건식 식각 공정 이후에도 유무기 페로브스카이트가 손상됨 없이 그 기능을 제대로 발휘한다는 것을 알 수 있다.
- [0088] 이상의 설명과 같이, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자 제조방법은 형성된 수광소자에 무기 보호막층(blocking layer)을 형성함으로써, 식각 공정의 고에너지 소스의 노출을 최소화하고, 식각공정에서의 페로브스카이트의 손상을 방지함으로써, 양질의 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 패틴/어레이 형성이 가능하며, 이를 통해 유무기 하이브리드 페로브스카이트 수광소자의 특성 향상에 기여할 수 있다.
- [0089] 또한, 해당 식각공정으로 인해 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 FET, LED, Solar Cell, Photodetector, Photo sensor 등 다양한 형태의 소자를 구성 및응용할 수 있으며, 이를 통해 해당 분야의 새로운 방향성을 제시할 수 있다.

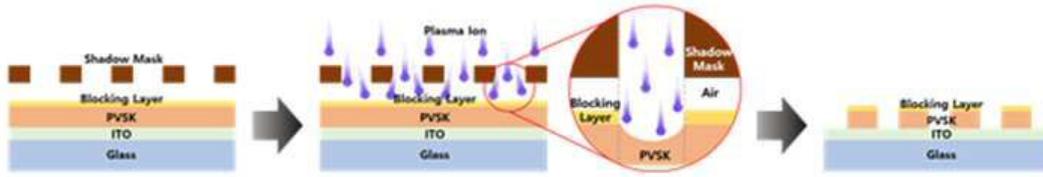
도면2



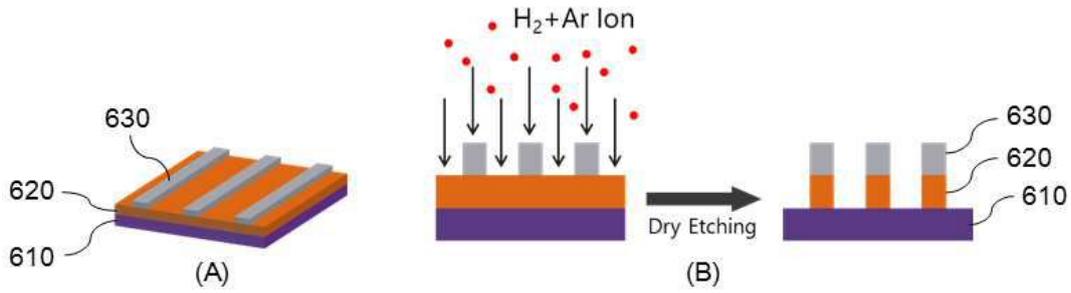
도면3



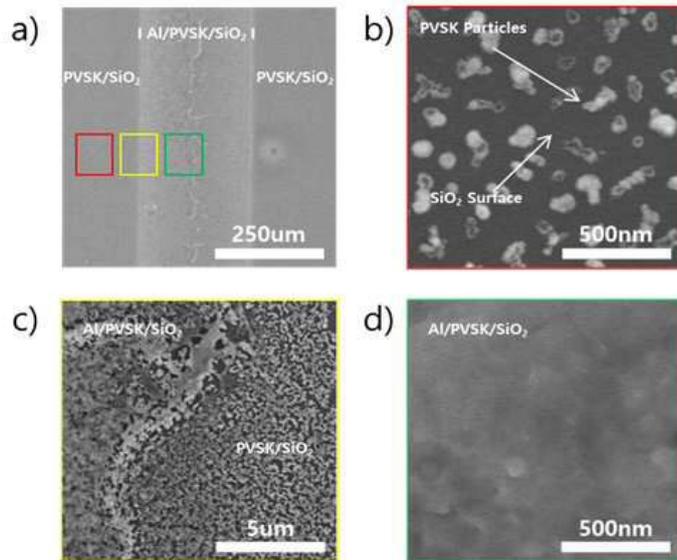
도면4



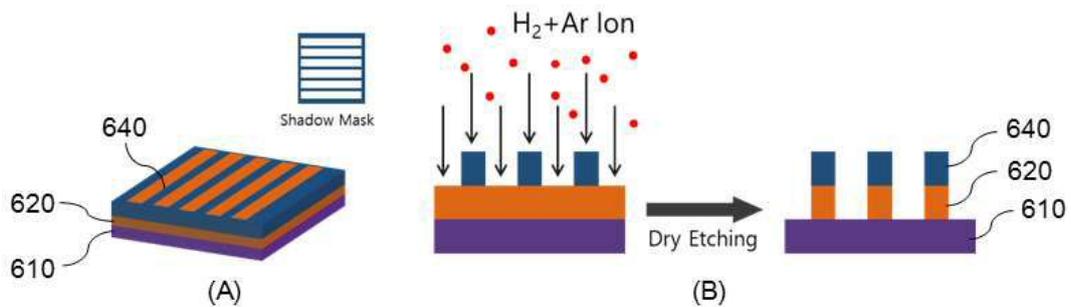
도면5



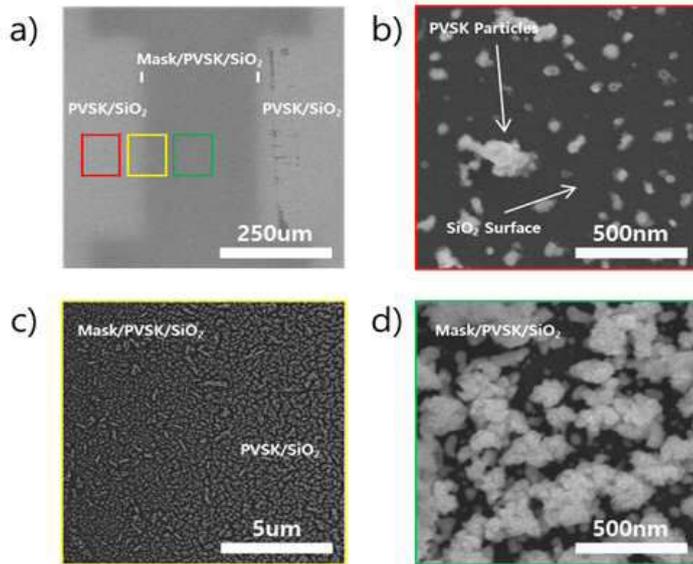
도면6



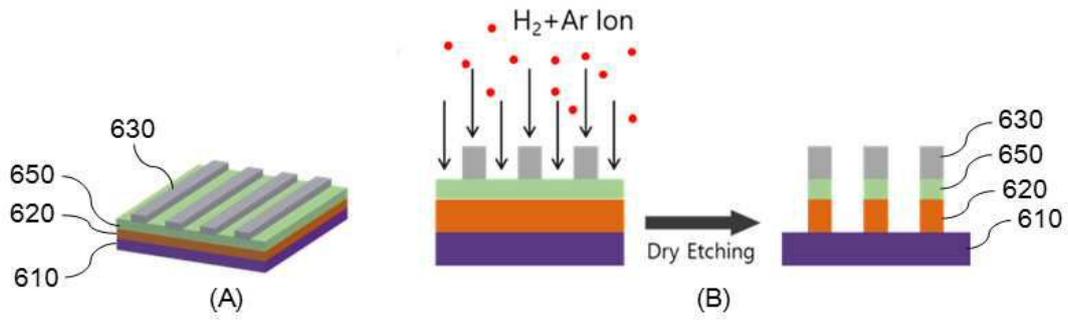
도면7



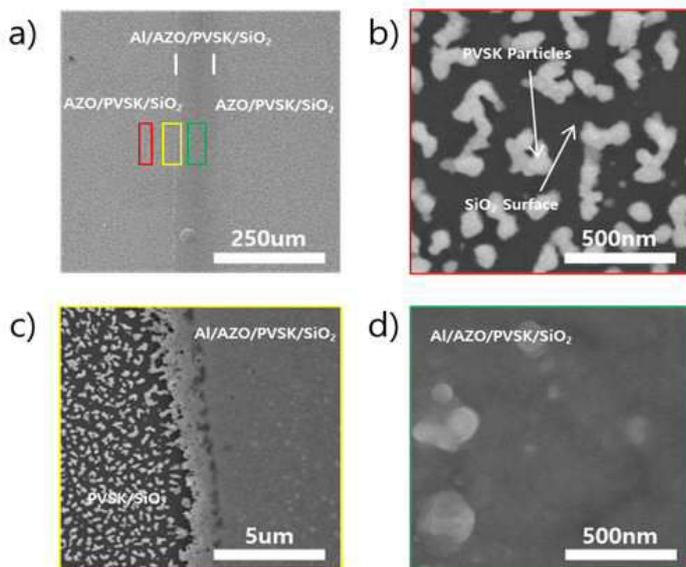
도면8



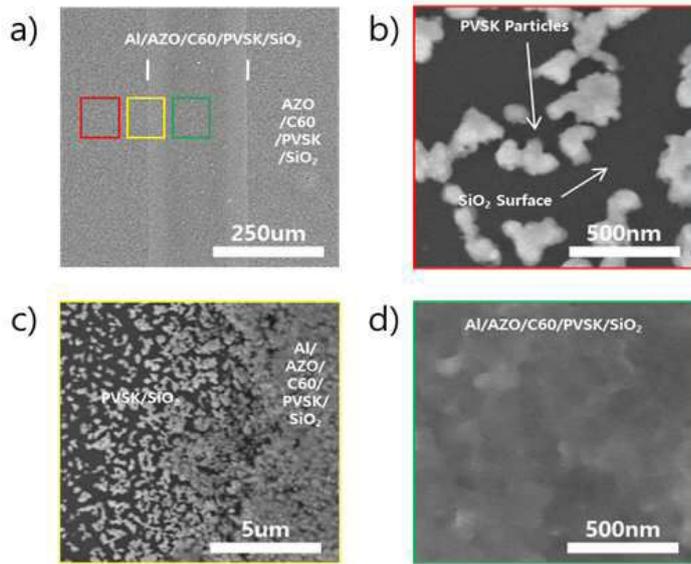
도면9



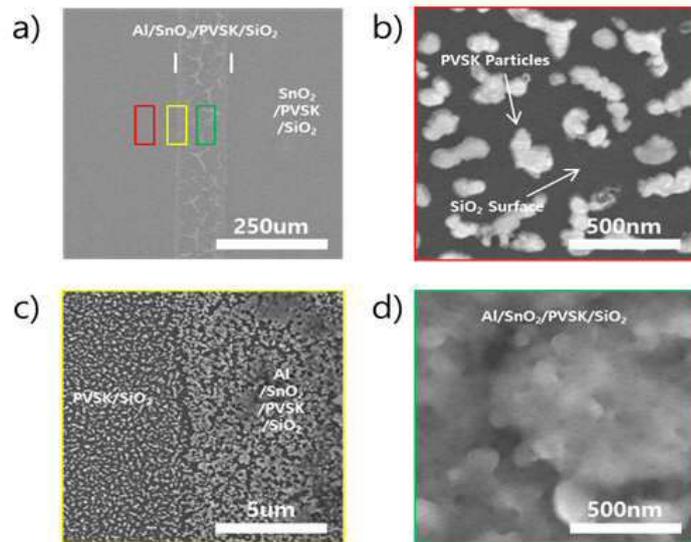
도면10



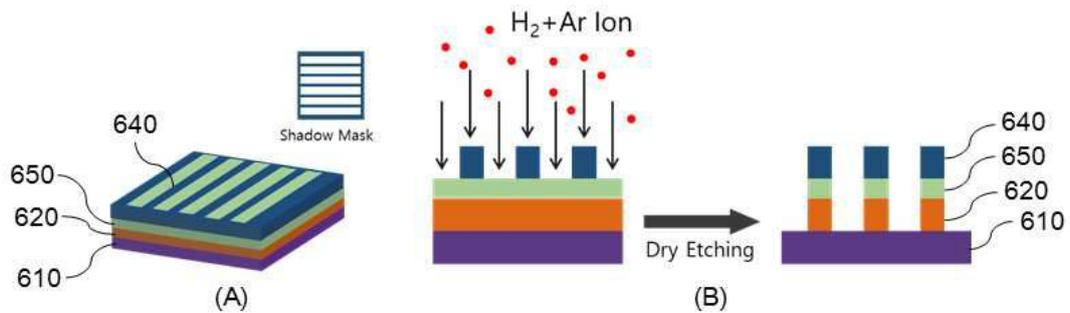
도면11



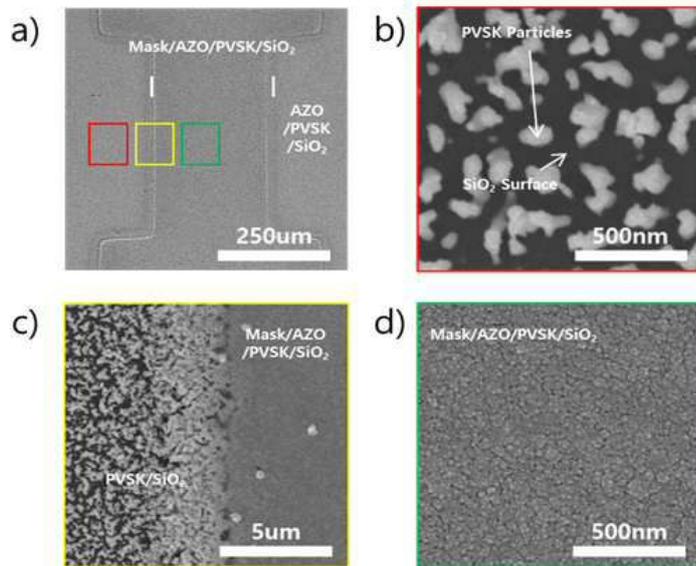
도면12



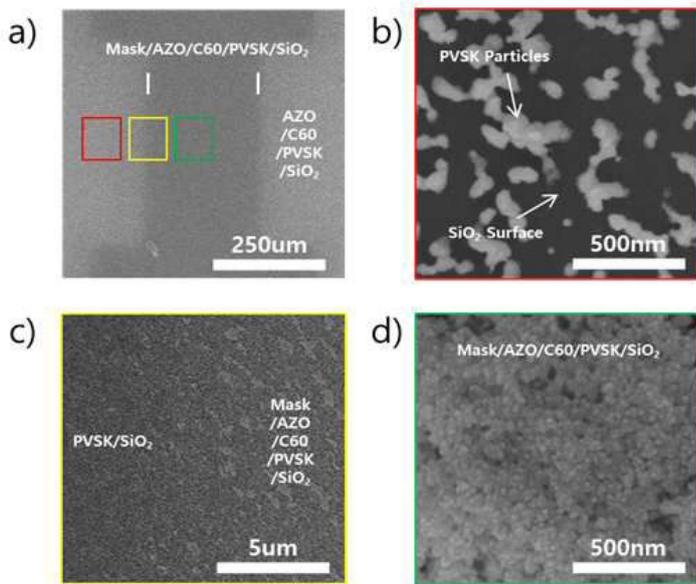
도면13



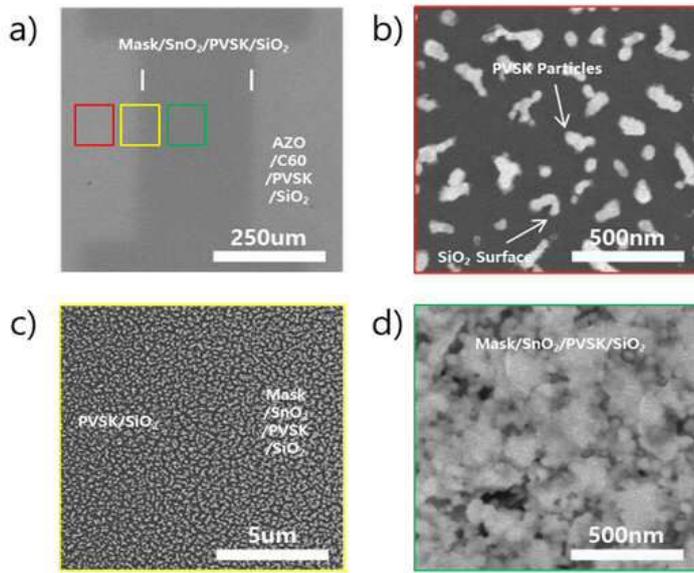
도면14



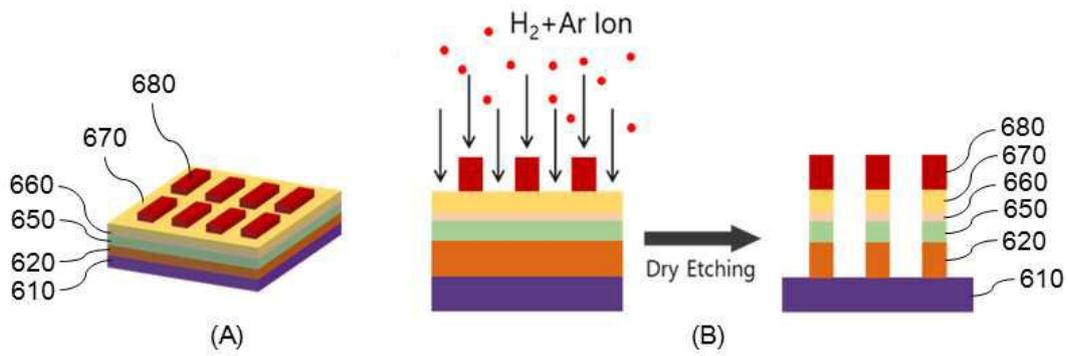
도면15



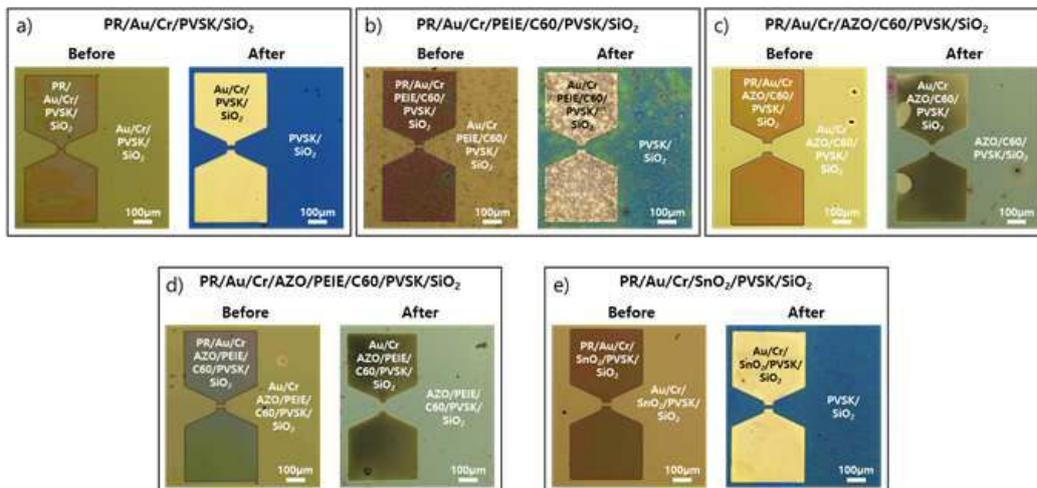
도면16



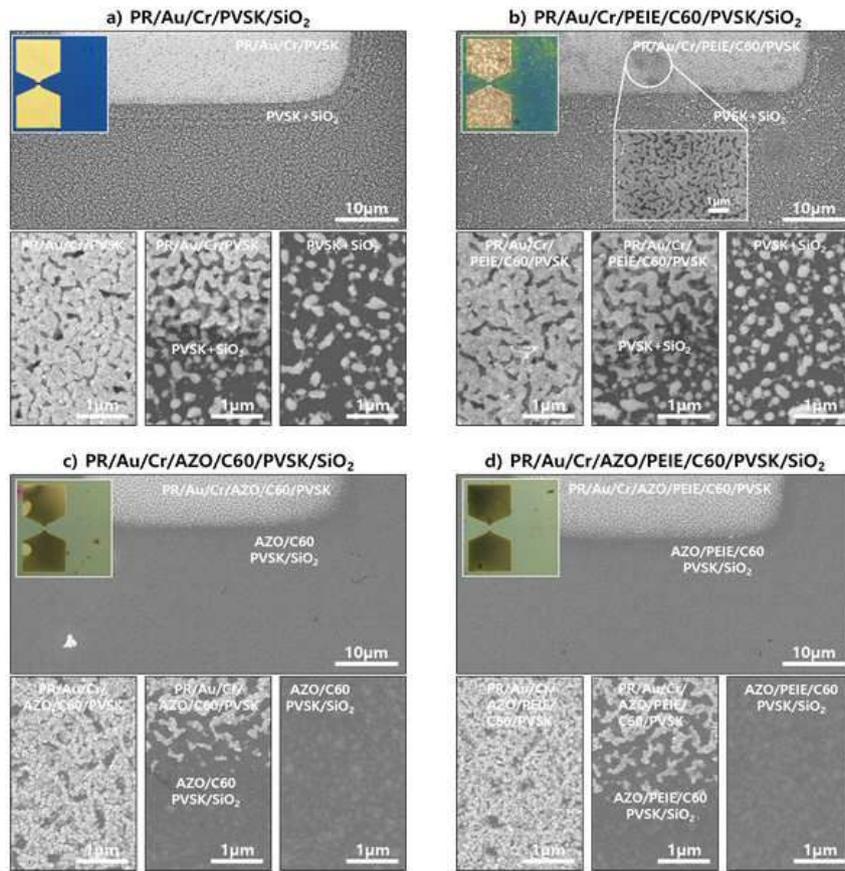
도면17



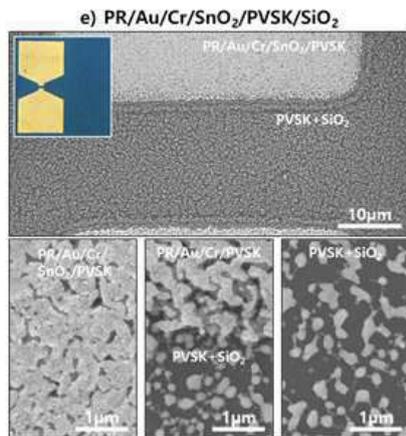
도면18



도면19



도면20



도면21

