

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0125906

(43) 공개일자 2022년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 27/30 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0018 (2013.01)

H01L 27/301 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0029667

(22) 출원일자 2021년03월05일

심사청구일자 2021년03월05일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

허광

서울특별시 송파구 올림픽로 99 잠실엘스아파트  
124동 1801호

김동희

서울특별시 강남구 개포로124길 27 2동 101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박건우, 이윤직

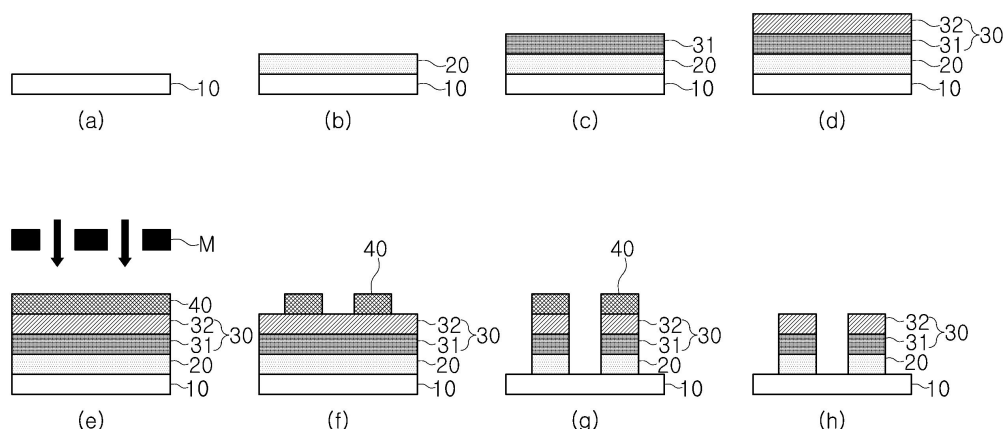
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 포토리소그래피 공정을 이용한 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법

## (57) 요약

본 발명은 포토 공정 및 식각 공정에서 페로브스카이트층의 손상 및 붕괴를 방지할 수 있는 유무기 복합 페로브스카이트 패터닝 방법을 제공한다. 본 발명의 실시예는, 기판 상에 페로브스카이트층을 형성하는 단계와, 상기 페로브스카이트층의 상부에 보호층을 형성하는 단계와, 상기 보호층의 상단에 포토레지스트층을 형성하는 단계와, 상기 포토레지스트층에 대한 노광 및 현상을 적용하는 단계; 및 상기 노광 및 현상에 의해 형성된 상기 포토레지스트층의 패턴에 대응하여 상기 보호층 및 상기 페로브스카이트층을 식각하는 단계를 포함하는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 유무기 복합 페로브스카이트 패터닝 방법은 페로브스카이트층의 상부에 보호층을 형성함으로써 포토리소그래피 및 식각 공정에서 페로브스카이트층의 손상 및 붕괴를 방지할 수 있다.

## 대표도



(52) CPC특허분류

**H01L 27/307** (2021.08)

**H01L 51/4213** (2013.01)

**H01L 51/448** (2013.01)

(72) 발명자

**홍윤화**

서울특별시 중랑구 면목로84나길 24, 203호 (면목동, 휴플러스)

**박인우**

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

**강석범**

서울특별시 광진구 능동로28길 23-3, C동 305호 (능동, 능마루)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 20200849                |
| 과제번호        | 2020RIA6AIA03043435     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 연구재단                    |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축 (R&D)       |
| 연구과제명       | 하이브리드재료응용연구소            |
| 기 여 율       | 1/2                     |
| 과제수행기관명     | 세종대학교 산학협력단             |
| 연구기간        | 2020.06.01 ~ 2021.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|                |                                                |
|----------------|------------------------------------------------|
| 과제고유번호         | 20191048                                       |
| 과제번호           | 2019M3DIA2104109 (2세부)                         |
| 부처명            | 과학기술정보통신부                                      |
| 과제관리(전문)기관명    | 한국연구재단                                         |
| 연구사업명          | 미래소재디스커버리사업                                    |
| 연구과제명          | R/G/B 대응 할라이트계 페로브스카이트 소재기반 컬러필터가 필요 없는 적층형 이미 |
| 지센서 개발 연구(2세부) |                                                |
| 기 여 율          | 1/2                                            |
| 과제수행기관명        | 전자부품연구원                                        |
| 연구기간           | 2019.09.27 ~ 2020.02.29                        |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관 상에 페로브스카이트층을 형성하는 단계;

상기 페로브스카이트층의 상부에 보호층을 형성하는 단계;

상기 보호층의 상단에 포토레지스트층을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트층에 대한 노광 및 현상을 적용하는 단계; 및

상기 노광 및 현상에 의해 형성된 상기 포토레지스트층의 패턴에 대응하여 상기 보호층 및 상기 페로브스카이트층을 식각하는 단계를 포함하는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 보호층을 형성하는 단계는,

상기 페로브스카이트층의 상부에 버퍼층을 형성하는 단계; 및

상기 버퍼층의 상부에 산화막층을 형성하는 단계를 포함하는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화막층은 ALD(atomic layer deposition) 공정에 의해 형성되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 ALD 공정의 전구체로서 Tetrakis(dimethylamino)tin(IV)(TDMASn) 및 H<sub>2</sub>O가 사용되고, 퍼징 가스로서 Ar 또는 N<sub>2</sub>가 사용되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

#### 청구항 5

제2항에 있어서,

상기 산화막층은 AZO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, 또는 ZTO 중 적어도 하나로 구성되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

#### 청구항 6

제2항에 있어서,

상기 버퍼층은 열 증착, 스핀 코팅, 닥터블레이드 코팅, 또는 스프레이 코팅에 의해 형성되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

## 청구항 7

제2항에 있어서,

상기 버퍼층은 하이드록실 그룹(-OH)을 갖는 화합물 또는 나노 파티클로 구성되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

## 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 버퍼층은 Phenyl-C61-butyric, acid methyl ester(PCBM), C60 + Polyethylemine(PEIE), 또는 AZO(nanoparticle) 중 적어도 하나로 구성되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

## 청구항 9

제2항에 있어서,

상기 버퍼층은 C60 + Polyethylemine(PEIE) + AZO(nanoparticle)로 구성되고,

상기 산화막층은 SnO<sub>x</sub>로 구성되는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법.

## 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 패터닝된 유무기 복합 페로브스카이트 패턴을 포함하는 반도체 또는 디스플레이 소자.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 포토리소그래피 공정을 적용할 때 페로브스카이트의 손상을 방지할 수 있는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 페로브스카이트(Perovskite)는 ABX<sub>3</sub>의 3차원, 또는 (ABX<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(A(2m-1)BX<sub>4</sub>)(1-a) (0 ≤ a ≤ 1)의 2차원 또는 2차원-3차원이 혼합된 복합 구조이다. 여기서 A와 B는 각각 1개 이상의 최대 n개까지의 원소로 구성되며 유기물, 무기물, 또는 유/무기 복합물로 구성될 수 있으며, X는 할로젠 원소로 구성될 수 있다.

[0003] 유무기 복합 페로브스카이트는 간단한 저가 용액 공정을 통해 제조될 수 있으며 높은 광 변환 효율을 가지고 있어 관련된 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 편리하고 효율이 높은 유무기 복합 페로브스카이트를 태양 전지, LED(Light Emitting Diode), 이미지 센서 등 다양한 수광 소자에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히, ABX<sub>3</sub> 형태의 유무기 복합 페로브스카이트의 경우 밴드갭 조절이 용이하여 다양한 조성 변화를 통해 Red/Green/Blue (RGB) 수광 소자를 구현하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 그러나, 상술한 바와 같은 다양한 장점에도 불구하고 유무기 복합 페로브스카이트는 불안정한 구조로 인해 일정 수준 이상의 에너지가 가해지면 그 구조가 쉽게 붕괴되며, 심지어 대기 중의 물 분자의 다이폴 모멘트에도 구조의 붕괴가 진행되는 매우 치명적인 단점을 가지고 있다.

[0005] 즉, 유무기 복합 페로브스카이트의 구조적 불안정성으로 인해 사용 가능한 공정이 매우 제한되며 실사용시 수분에 대해 안전성이 확보되지 않는 등 다양한 문제를 낳고, 그리하여 유무기 복합 페로브스카이트는 고효율 소재임에도 불구하고 상용화 단계에서 많은 한계점을 드러내고 있는 소재이다.

[0006] 또한, 유무기 복합 페로브스카이트의 불안정한 구조로 인하여, 현재 반도체 공정에서 사용되는 대부분의 Top-Down 방식의 공정이 유무기 복합 페로브스카이트에 적용 불가능하다는 문제점이 있다. 보다 구체적으로, 현재 반도체 패터닝 공정의 기본이 되는 포토리소그래피(Photo-lithography) 공정에 사용되는 감광액(포토레지스트)과 현상액(디벨로퍼)은 수용액 형태로 일정량의 수분을 포함하고 있으며, 이는 유무기 복합 페로브스카이트의 손상과 구조적 붕괴를 유발할 수 있다. 포토레지스트와 현상액에 포함된 수분에 의한 유무기 복합 페로브스카이트가 붕괴되면 그 위에 포토레지스트 패턴을 형성하는 것이 불가능하다. 또한, 포토 공정 이후 식각 공정에 있어서도 습식 식각의 강산 수용액에 의한 손상과 건식 식각에서의 고에너지의 플라즈마와 같이 고출력 에너지에 의한 손상 등으로 인해 현재 실리콘 기반의 공정 기법을 유무기 복합 페로브스카이트에 적용시키기에 매우 부적합하다.

[0007] 이러한 이유로, 현재 대부분의 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 공정은 몰드를 이용한 스탬프 공정 또는 선택적 표면 개질 변화를 통한 선택적 증착과 같은 Bottom-Up 방식의 공정이 연구되고 있다. 이는 Top-Down 방식에서 식각에 의한 손상을 최소화할 수 있다는 장점을 가지지만, 반대로 현재 Top-Down 방식에 최적화되어 있는 반도체 공정 라인에서 적용하기는 어렵다는 단점을 가지며 이는 상용화와 양산화 과정에서 매우 큰 단점으로 부각될 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 포토 공정 및 식각 공정에서 페로브스카이트층의 손상 및 붕괴를 방지할 수 있는 유무기 복합 페로브스카이트 패터닝 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시예는, 기판 상에 페로브스카이트층을 형성하는 단계와, 상기 페로브스카이트층의 상부에 보호층을 형성하는 단계와, 상기 보호층의 상단에 포토레지스트층을 형성하는 단계와, 상기 포토레지스트층에 대한 노광 및 현상을 적용하는 단계와, 상기 노광 및 현상에 의해 형성된 상기 포토레지스트층의 패턴에 대응하여 상기 보호층 및 상기 페로브스카이트층을 식각하는 단계를 포함하는 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 실시예에서, 상기 보호층을 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트층의 상부에 버퍼층을 형성하는 단계와, 상기 버퍼층의 상부에 산화막층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에서, 상기 산화막층은 ALD(atomic layer deposition) 공정에 의해 형성될 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예에서, 상기 ALD 공정의 전구체로서 Tetrakis(dimethylamino)tin(IV)(TDMASn) 및 H<sub>2</sub>O가 사용되고, 퍼징 가스로서 Ar 또는 N<sub>2</sub>가 사용될 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시예에서, 상기 산화막층은 AZO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, 또는 ZTO 중 적어도 하나로 구성될 수 있다.

[0015] 본 발명의 실시예에서, 상기 버퍼층은 열 증착, 스핀 코팅, 닥터블레이드 코팅, 또는 스프레이 코팅에 의해 형성될 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에서, 상기 버퍼층은 하이드록실 그룹(-OH)을 갖는 화합물 또는 나노 파티클로 구성될 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에서, 상기 버퍼층은 Phenyl-C61-butyric, acid methyl ester(PCBM), C60 + Polyethylemine(PEIE), 또는 AZO(nanoparticle) 중 적어도 하나로 구성될 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에서, 상기 버퍼층은 C60 + Polyethylemine(PEIE) + AZO(nanoparticle)로 구성되고, 상기 산화막층은 SnO<sub>x</sub>로 구성될 수 있다.

[0019] 또한, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 패터닝된 유무기 복합 페로브스카이트 패턴을 포함하는 반도체 또는 디스플레이 소자가 제공될 수 있다.

## 발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 유무기 복합 페로브스카이트 패터닝 방법은 페로브스카이트층의 상부에 보호층을 형성함으로써 포토리소그래피 및 식각 공정에서 페로브스카이트층의 손상 및 붕괴를 방지할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 유무기 복합 페로브스카이트 패터닝 방법에 대한 흐름도이다.
- 도 2는 유무기 복합 페로브스카이트를 패터닝하는 과정을 도시한다.
- 도 3 내지 도 8은 본 발명에 따른 유무기 복합 페로브스카이트의 상부에 보호층을 적용한 실험 결과를 도시한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0024] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [0025] 또한, 여러 실시예들에 있어서, 동일한 구성을 가지는 구성요소에 대해서는 동일한 부호를 사용하여 대표적인 실시예에서만 설명하고, 그 외의 다른 실시예에서는 대표적인 실시예와 다른 구성에 대해서만 설명하기로 한다.
- [0026] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(또는 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결(또는 결합)"되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결(또는 결합)"된 것도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0028] 이하, 포토리소그래피 공정(Photolithography, 이하 '포토 공정') 및 식각 공정에서 페로브스카이트층의 손상 및 붕괴를 방지할 수 있는 유무기 복합 페로브스카이트 패터닝 방법이 설명된다. 본 발명에 따르면, 유무기 복합 페로브스카이트의 상부에 보호층(Passivation Layer)을 형성하여 현재 실리콘 기반 반도체 공정의 핵심이 되는 포토 공정과 식각 공정을 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 공정에 적용할 수 있다. 그리하여, 본 발명은 페로브스카이트 물질의 상용화 및 양산화를 가능하게 한다.
- [0029] 유무기 복합 페로브스카이트의 상부에 형성된 보호층은 수분(Wet)에 대한 저항성을 부여함과 동시에 구조적인 안정성을 유지하도록 하여, 포토 공정의 실현을 가능하게 할 뿐만 아니라 이후 식각 공정에서의 손상을 최소화할 수 있다.
- [0030] 즉, 본 발명은 유무기 복합 페로브스카이트에 대하여 Top-Down 공정 기반의 패터닝을 가능하게 할 수 있으며, 이는 현재 실리콘 기반 반도체 양산 공정 라인에 유무기 복합 페로브스카이트의 적용을 가능하게 한다. 나아가, 현재 실리콘 기반의 반도체 공정 기술로부터 적립된 디스플레이 기술이나 논리 회로, 메모리, 집적 회로와 같은 컴퓨팅 기술 등 더 다양한 진보된 기술에 유무기 복합 페로브스카이트를 적용시키는 계기가 될 수 있다.
- [0031] 실리콘 반도체의 기술을 유무기 복합 페로브스카이트에 적용하기 위하여 보호층을 통해 포토 공정과 식각 공정을 실현하는 것은 상용화 및 양산화 단계에서 핵심 기술로 자리잡을 것이다. 또한, 유무기 복합 페로브스카이트 분야의 적용에 있어 다양한 공정을 활용할 수 있는 유연성이 보다 증대될 수 있으며, 그리하여 반도체 분야, 특히 LED(Light Emitting Diode) 분야에서 재료의 선택성과 양산 가능성을 높일 수 있다.

- [0032] 이하 도 1 및 도 2를 참고하여 본 발명에 따른 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법에 대하여 설명한다.
- [0033] 본 발명에 따른 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법은, 기판(10) 상에 페로브스카이트층(20)을 형성하는 단계(S100)와, 페로브스카이트층(20)의 상부에 보호층(30)을 형성하는 단계(S200)와, 보호층(30)의 상단에 포토레지스트층(40)을 형성하는 단계(S300)와, 포토레지스트층(40)에 대한 노광 및 현상을 적용하는 단계(S400)와, 노광 및 현상에 의해 형성된 포토레지스트층(40)의 패턴에 대응하여 보호층(30) 및 페로브스카이트층(20)을 식각하는 단계(S500)를 포함한다.
- [0034] 기판(10)은 글라스 및 ITO(Indium Tin Oxide)로 구성될 수 있다. 페로브스카이트층(20)을 구성하는 페로브스카이트는  $ABX_3$ 의 3차원,  $(ABX_3)_a(A(2m-1)BX_4)_{(1-a)}$  ( $0 \leq a \leq 1$ )의 2차원 또는 2차원-3차원이 혼합된 복합 구조이다. 여기서 A와 B는 각각 1개 이상의 최대 n개 까지의 원소로 구성되며 유기물, 무기물, 또는 유/무기 복합물로 구성될 수 있으며, X는 할로젠 원소로 구성될 수 있다.
- [0035] 페로브스카이트층을 형성하는 단계(S100)에서, 도 2의 (a)와 같이 기판(10)이 제공된 상태에서 도 2의 (b)와 같이 페로브스카이트층(20)이 기판(10)의 상부에 형성된다.
- [0036] 페로브스카이트층(20)은 프리커서 용액을 기판(10) 상에 코팅한 후 반응매(Anti-Solution)로 결정화한 후 열처리(어닐링) 처리를 통해 형성될 수 있다. 프리커서 용액은 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이드, 스프레이 코팅 등 다양한 코팅 방법에 의해 코팅될 수 있다. 반응매로서 대표적으로 Chlorobenzene, Toluene, Ethyl acetate, Diethyl ether, Isopropyl alcohol 등이 사용될 수 있다.
- [0037] 상술한 바와 같이,  $ABX_3$ , 또는  $(ABX_3)_a(A(2m-1)BX_4)_{(1-a)}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ) 유무기 복합 페로브스카이트의 경우, 유기물의 존재로 인하여 그 구조가 매우 불안정하며, 그로 인해 물 분자 간의 인력에 의해 쉽게 구조가 붕괴될 수 있다. 이러한 불안정한 구조로 인해, 포토 공정에 사용되는 포토레지스트와 현상액에 함유되어 있는 H<sub>2</sub>O와 잔류 포토레지스트와 현상액의 제거를 위해 탈이온수(De-Ionized Water)를 사용하기가 부적합할 수 있다.
- [0038] 이러한 문제점은 페로브스카이트층(20)의 상부에 보호층(30)을 형성함으로써 수분을 차단시킴으로써 해결될 수 있다. 보호층(30)의 소재로서, 수분에 대한 저항성 및 안정성을 가지면서 유무기 복합 페로브스카이트 소자에 대한 전자 수송층으로 사용되는 산화물 계열이 적합할 것이다.
- [0039] 본 발명에 따르면, 보호층(30)을 형성하는 단계(S200)는 페로브스카이트층(20)의 상부에 버퍼층(31)을 형성하는 단계와, 버퍼층(31)의 상부에 산화막층(32)을 형성하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 도 2의 (c)와 같이 페로브스카이트층(20)의 상부에 버퍼층(31)이 형성되고, 도 2의 (d)와 같이 버퍼층(31)의 상부에 산화막층(32)이 형성될 수 있다.
- [0040] 산화막층(32)은 수분으로부터 페로브스카이트층(20)을 보호하는 기능을 수행하며, 버퍼층(31)은 산화막층(32)의 박막 품질을 향상시키고, 산화막층(32)의 형성시 사용되는 금속 프리커서와 페로브스카이트층(20)의 직접적 반응을 방지하여 페로브스카이트층(20)의 손상을 방지하는 기능을 수행한다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화막층(32)은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, 또는 ZTO 중 적어도 하나로 구성될 수 있다. 버퍼층(31)은 Phenyl-C61-butyric, acid methyl ester(PCBM), C60, Polyethylemine(PEIE), 또는 AZO(nanoparticle) 중 적어도 하나로 구성될 수 있다. 버퍼층(31)의 예로서, PCBM/AZO, PCBM/PEIE, PCBM/PEIE/AZO, C60/PEIE, C60/AZO, C60/PEIE/AZO가 적용될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화막층(32)은 ALD(Atomic Layer Deposition) 공정에 의해 형성될 수 있다. ALD의 경우, PVD(Physical Vapor Deposition)의 특성상 발생하는 타겟 물질의 충돌 혹은 타겟 물질의 증발을 유도하기 위한 고에너지의 소스(열 또는 플라즈마 등)의 손상이 없으며, CVD(Chemical Vapor Deposition) 대비 저온 공정이 가능하므로 화학 물질의 반응성 및 확산에 의한 손상을 최소화할 수 있고, 스텝 커버리지(Step Coverage)가 좋으며, 원자층의 조절이 가능하여 박막 두께 조절이 용이하다.
- [0043] ALD 공정을 통하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZTO 등의 산화막층을 증착시킬 수 있으며, 이는 대부분 유무기 복합 페로브스카이트의 전자 수송층(Electron Transport Layer)으로 사용 가능한 물질들이다.
- [0044] 산화막층(32)은 크게 두 가지의 역할을 수행할 수 있다.
- [0045] 첫째, 산화막층(32)은 페로브스카이트층(20)의 보호층으로서, 외부의 에너지나 수분, 혹은 다른 용매로부터 페로브스카이트층(20)을 보호할 수 있다.
- [0046] 둘째, 산화막층(32)은 보호층 역할뿐만 아니라, 전자 수송층(Electron Transport Layer, ETL)의 역할을 수행할

수 있다.

- [0047] 전자 수송층이관, 정공과 전자로 이루어진 전하 중 전자만 선택적으로 수송해주는 역할을 수행하는 층으로, 이온의 주입을 통한 도핑이 불가능한 유무기 복합 페로브스카이트에서 정공과 전자를 분리시켜주는 전하 주입/수송층의 역할은 PN 접합을 구현하는데 매우 중요한 역할을 하며, 이는 재료 간의 밴드갭 조절을 통해 이루어질 수 있다. 대표적으로 사용되는 산화막 전자 수송층으로서,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$  등이 있으며 대부분 ALD를 통해 증착될 수 있다.
- [0048] 다만, ALD 공정의 경우에도 금속 프리커서(Precursor)와 산소 프리커서의 영향으로 인해 유무기 복합 페로브스카이트의 구조에 손상이 발생할 수 있다. 보다 구체적으로, 프리커서의 화학적 반응성과 확산에 의해 유무기 복합 페로브스카이트의 불안정한 구조로 인해 손상이 발생할 우려가 있다. 따라서, 금속 프리커서를 이루는 리간드의 구조적인 설계를 통해 반응성 및 확산을 최소화할 필요가 있다. 하지만, 리간드의 구조가 너무 복잡해지면 산소 프리커서와의 반응성이 떨어져 공정 온도가 상승하게 되고, 이는 유무기 복합 페로브스카이트에 악영향을 미칠 수 있다. 그러므로, 유무기 복합 페로브스카이트에 맞는 공정 온도와 리간드 구조의 설계 및 각 프리커서의 주입 시간 등에 대한 최적화가 필요하다.
- [0049] 추가적으로, 유무기 복합 페로브스카이트에 직접적으로 ALD 공정을 통해 산화막층을 증착할 경우, 형성된 박막의 품질이 균일하지 못할 가능성이 있다. 일반적인 ALD 공정의 경우 박막을 형성할 때 핵 생성 단계에서의 핵생성 자리(Nucleation site)는 기판 표면의 하이드록실(Hydroxyl) 그룹이지만, 유무기 복합 페로브스카이트의 경우 표면의 하이드록실 그룹(-OH)과 같은 핵생성 자리가 없어 박막의 품질과 균일성이 떨어질 수 있다. 이때, 중간에 핵생성 자리의 역할을 수행할 수 있는 버퍼층(31)을 도입함으로써 이 문제를 해결할 수 있다.
- [0050] 버퍼층(31)의 역할은 크게 ALD 공정의 핵생성 자리 역할을 통한 박막의 품질 및 균일성 향상, 유무기 복합 페로브스카이트에서 형성된 전자를 이동시키는 전자 수송층의 역할, 그리고 금속 프리커서와 유무기 복합 페로브스카이트의 직접적 반응을 방지하는 기능을 수행할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따르면, 버퍼층(31)은 하이드록실 그룹(-OH)을 가져 금속 프리커서와의 화학적 결합이 가능하며 전자 수송층의 역할을 병행할 수 있는 화합물 또는 나노 파티클(Nano-particle)로 구성될 수 있다.
- [0052] 버퍼층(31)으로서 Phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM),  $C_{60}$  + Polyethylenimine(PEIE), AZO nanoparticle 등이 사용될 수 있다. 버퍼층(31)은 열 증착(Thermal Evaporating), 스핀 코팅(Spin Coating), 닥터블레이드 코팅, 또는 스프레이 코팅에 의해 형성될 수 있다.
- [0053] 이후, 상술한 ALD 공정을 통해 산화막층(32)을 형성할 수 있으며, 예를 들어  $SnO_x$ 가 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, ALD 공정의 전구체로서 Tetrakis(dimethylamino)tin(IV)(TDMA $Sn$ ) 및  $H_2O$ 가 사용되고, 퍼징 가스로서 Ar 또는  $N_2$ 가 사용될 수 있다.
- [0054] 버퍼층(31) 및 산화막층(32)을 포함하는 보호층(30)의 형성 이후, 포토 공정 및 식각 공정이 수행될 수 있다. 도 2의 (e)와 같이 포토레지스트층(40)을 보호층(30)의 상부에 형성하고, 보호층(30)의 패턴이 새겨진 포토 마스크(M)를 통해 광을 조사하고, 도 2의 (f)와 같이 포토레지스트층(40)에서 노광된 부분을 제외한 영역을 현상을 통해 제거하여 포토레지스트층(40)을 패턴화한다. 그리고, 도 2의 (g)와 같이 식각 공정을 통해 포토레지스트층(40)의 패턴에 대응하는 영역을 제외한 보호층(30) 및 페로브스카이트층(20)을 식각하고 도 2의 (h)와 같이 포토레지스트층(40)을 제거함으로써, 패턴화된 페로브스카이트층(20)을 생성할 수 있다.
- [0055] ALD 공정을 통해 형성된 보호층(30)은 단순히 노광 공정의 도입을 위한 층이 아닌, 이후 진행될 공정에 있어서도 많은 역할을 수행할 수 있다.
- [0056] 반도체 공정에서 사용되는 식각 공정과 전극/배선 증착을 위해 사용되는 공정의 특징 대부분은 고 에너지의 플라즈마 혹은 타겟 물질의 물리적인 충돌 등을 유발하고, 이는 유무기 복합 페로브스카이트의 구조를 붕괴시킬 만한 요소들이 될 수 있다.
- [0057] 대표적으로, 이온성 식각(Reactive-ion etching, RIE), 스퍼터링(Sputtering), 이베퍼레이팅(Evaporation)과 같은 공정 기법이 있으며, 이온성 식각의 경우 기본적으로 식각에 의한 손상과 다양한 플라즈마에 노출되며 플라즈마를 형성하기 위한 고 에너지에 노출이 불가피하며, 전극/배선 증착을 위한 스퍼터링, 이베퍼레이팅 또한 타겟 물질을 증발 혹은 충돌시키기 위한 에너지원과 타겟 물질의 직접적인 접촉/충돌에 의해 증착이 이루어지므로 손상이 일어날 수 있다.
- [0058] 그러므로, ALD를 통한 유무기 복합 페로브스카이트의 보호층(산화막층) 증착은 노광 공정의 개발뿐만 아니라 그

다음 공정에서의 손상에 대한 해결책으로써 이용될 수 있다.

- [0059] 결과적으로, 반도체 분야의 기본이 되는 노광 공정뿐만 아니라 전반적인 다양한 공정을 도입할 수 있을 것이다. 즉, 상술한 공정에 따른 유무기 복합 페로브스카이트의 패터닝 방법을 통해 제조된 반도체 또는 디스플레이 소자가 제공될 수 있다.
- [0060] 이로써, 유무기 복합 페로브스카이트 분야의 다양한 공정의 유연성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 반도체 분야, 특히 LED 분야에서도 새로운 재료의 선택성과 양산 가능성을 논할 수 있을 것으로 예상된다.
- [0061] 본 발명은 노광 공정이 불가능한 페로브스카이트의 한계점을 보완하여 노광 공정의 가능성을 열어주고 PR 패턴을 통한 나노 공정이 가능하게끔 한다.
- [0062] 유무기 복합 페로브스카이트의 경우 기존 실리콘과 달리 구조적으로 매우 불안정하여 반도체 공정 도입에 많은 제약이 있으며, 본 발명을 통해 이러한 제약이 극복할 수 있다.
- [0063] 유무기 복합 페로브스카이트 뿐만 아니라 많은 소재들이 구조적 또는 물리적, 화학적 불안정성으로 인해 반도체 공정으로의 도입에 제약을 가지고 있다.
- [0064] 본 발명은 해당 공정을 유무기 복합 페로브스카이트뿐만 아니라 유기물, 고분자, 바이오 소재, 나노 소재와 같은 유무기 복합 페로브스카이트와 같은 문제점을 안고 있는 소재에 적용함으로써 유기물, 고분자, 바이오 소재, 나노 소재의 노광 공정을 통한 나노 패턴의 형성을 가능하게 한다.
- [0065] 도 3 내지 도 8는 상술한 페로브스카이트의 패터닝 공정에 대한 실험 결과의 예를 도시한다. 도 3 내지 도 8의 결과를 도출한 실험은 아래와 같이 진행되었다.
- [0066] 페로브스카이트층(20)은 프리커서 용액을 Diethyl ether에 1분간 침지시킴으로써 결정화된다. 또한, 열처리 단계는 60℃에서 3분, 100℃에서 10분 동안 수행되었다.
- [0067] 버퍼층(31)으로서, C60+PEIE, PC61BM, + AZO(nanoparticle), C60+PEIE+AZO(nanoparticle)를 각각 사용하였다. 해당 물질들은 Thermal Evaporation 또는 Spin Coating을 통해 증착될 수 있다.
- [0068] 이후, ALD 공정을 통해 SnOx를 증착하였다.
- [0069] ALD 공정의 프리커서로 Tetrakis(dimethylamino)tin(IV)(TDMA<sub>4</sub>Sn) 및 H<sub>2</sub>O를 사용하였고, 퍼징 가스로서 Ar 또는 N<sub>2</sub>를 사용하였다. TDMA<sub>4</sub>Sn은 낮은 증기압으로 인해 공정이 진행되기 전에 55~80℃ 정도의 온도에서 가열하였으며, 퍼징 가스의 유량으로 250~300sccm(cm<sup>3</sup>/min)을 사용하였다. SnO<sub>2</sub> 증착 공정은 TDMA<sub>4</sub>Sn 퍼지 6초, H<sub>2</sub>O 퍼지 0.2초, Ar 퍼지 6초로 구성하였다.
- [0070] 도 3 및 도 4는 페로브스카이트층(20)의 상부에 보호층(30)을 형성한 후 시간에 따른 Wet Stability 평가 결과 및 페로브스카이트층(20)의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다.
- [0071] 이후, 페로브스카이트층(20) 및 보호층(30)에 포토 공정을 적용하였다. 보호층(30)의 상부에 포토레지스트층(40)을 형성하고 포토레지스트층(40)의 안정화를 위하여 프리-베이킹(Pre-Baking)을 수행하였다. 이후, 포토 마스크(M)를 사용하여 노광하고, 현상액을 사용하여 포토레지스트층(40)을 패터닝하였다. 이후, 탈이온수를 사용하여 포토레지스트층(40)을 제거하고 질소 기체를 불어넣었다.
- [0072] 도 5 및 도 6은 페로브스카이트층(20)의 상부에 보호층(30)을 형성하고 포토레지스트층(40)을 형성한 이후에 대한 Wet Stability 평가 결과 및 페로브스카이트층(20)의 SEM 이미지이다.
- [0073] 도 5 및 도 6에 따르면, PCBM/AZO 보다 PEIE/AZO가 Wet Stability 측면에서 나은 결과를 보였다. SEM 표면 분석에 따르면, PCBM/AZO/SnOx 보다 PEIE/AZO/SnOx가 더 조밀한 구조를 가진 것으로 나타난다.
- [0074] 도 7 및 도 8은 포토레지스트 패턴을 사용하여 복합 페로브스카이트에 대한 RIE 식각 및 전극/배선 증착을 진행한 경우에 대한 실험 결과를 도시한다. 전자의 경우 용매에 녹인 PCBM 용액을 스핀 코팅하였으나, 후자의 경우 C<sub>60</sub>을 Evaporator로 증착한 후 PEIE 용액을 스핀 코팅하고, PEIE의 OH 그룹과 AZO를 결합하여 형성하였다. 도 7 및 도 8과 같은 실험 결과를 분석하면, Fullerene 계열의 증착 방법의 차이로 인한 것으로 분석된다. 즉, Evaporator 기반의 증착이 더 조밀하고 균일한 층을 형성하고 그로 인해 핵생성 자리(Nucleation Site)가 더 균일하게 발생한 것으로 보여진다.
- [0075] 즉, 버퍼층(31)은 C60 + Polyethylemine(PEIE) + AZO(nanoparticle)로 구성되고, 산화막층(32)은 SnOx로 구성

될 수 있으며, 이 경우 페로브스카이트층(20)의 손상 및 붕괴가 상대적으로 적은 것으로 확인되었다.

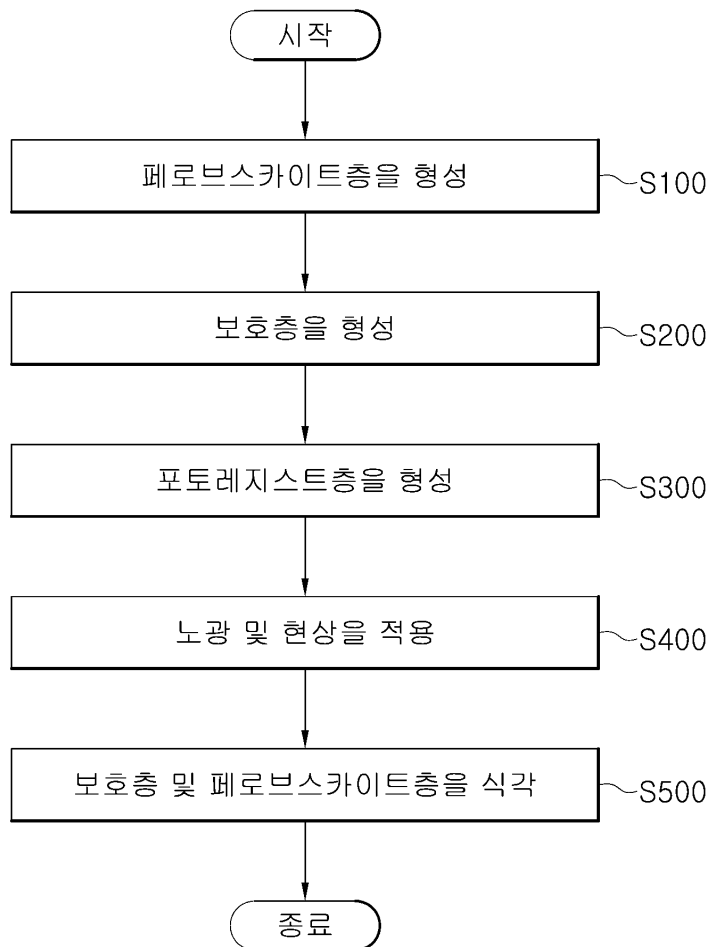
[0076] 상술한 본 발명의 실시예뿐만 아니라 다양한 물질 및/또는 공정이 본 발명의 범위 내에서 적용 가능할 것이며, 이에 따라 유무기 복합 페로브스카이트의 상용화가 가능할 것으로 기대된다.

[0077] 본 실시예 및 본 명세서에 첨부된 도면은 본 발명에 포함되는 기술적 사상의 일부를 명확하게 나타내고 있는 것에 불과하며, 본 발명의 명세서 및 도면에 포함된 기술적 사상의 범위 내에서 당업자가 용이하게 유추할 수 있는 변형예와 구체적인 실시예는 모두 본 발명의 권리범위에 포함되는 것이 자명하다고 할 것이다.

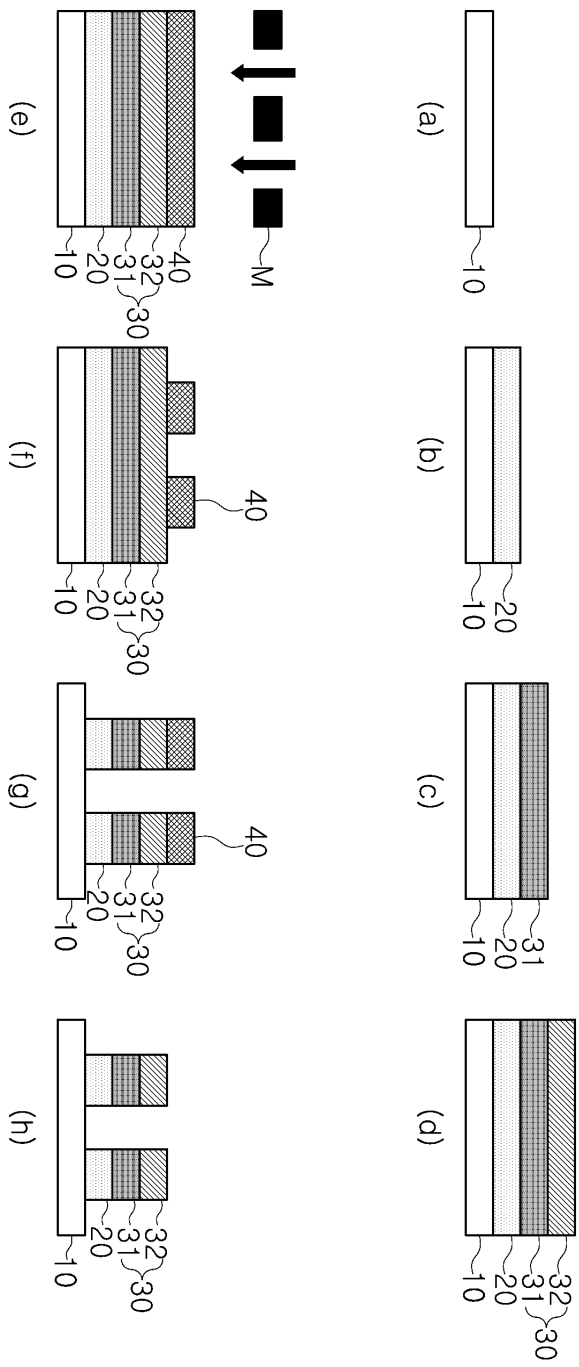
[0078] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

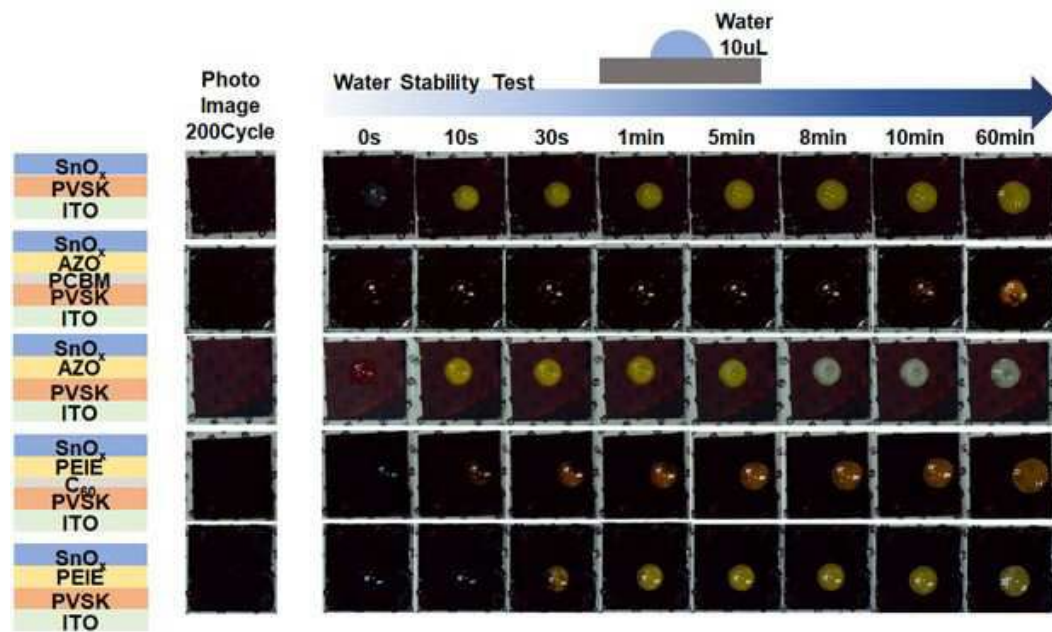
### 도면1



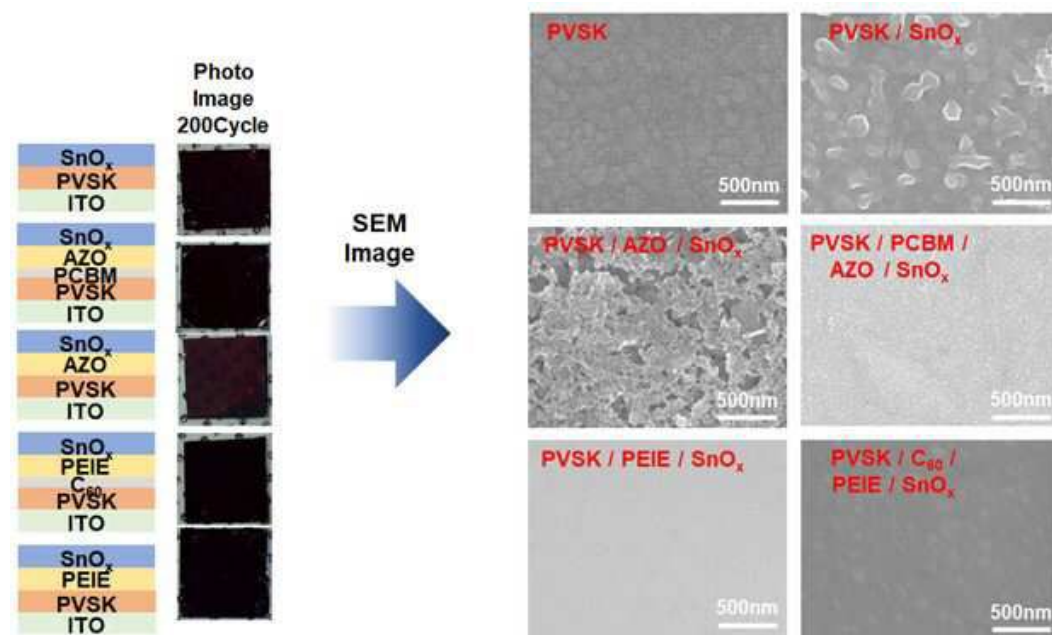
도면2



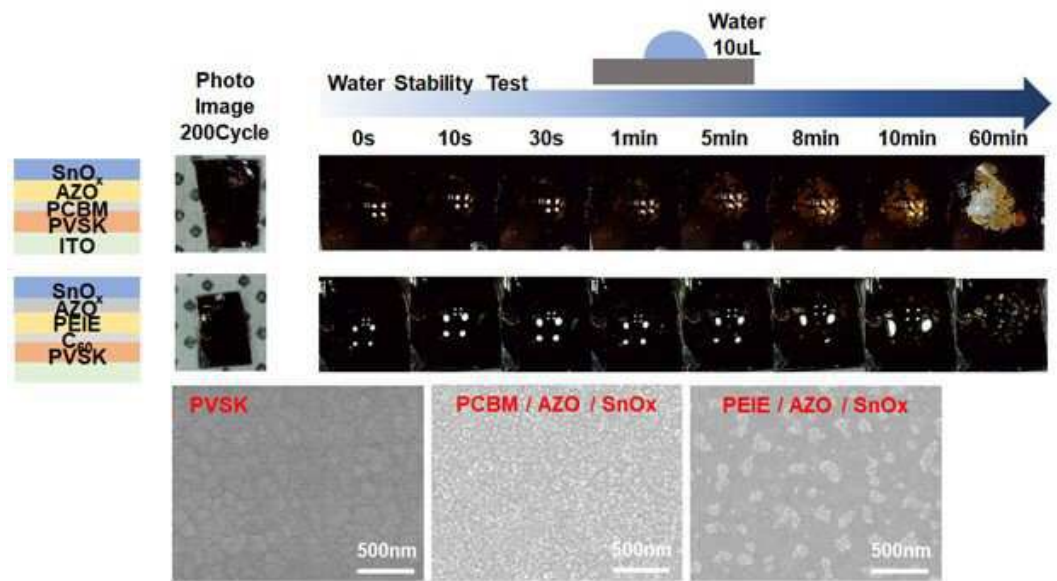
도면3



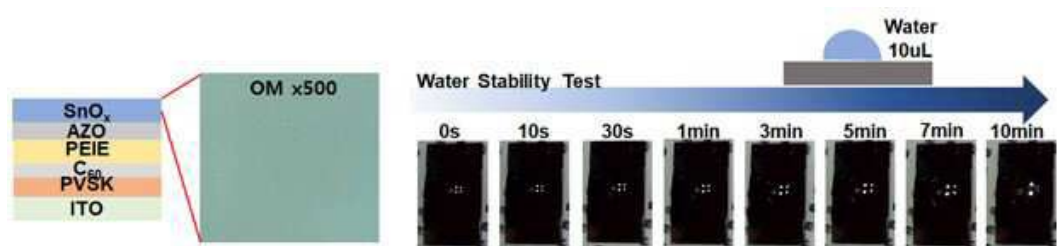
도면4



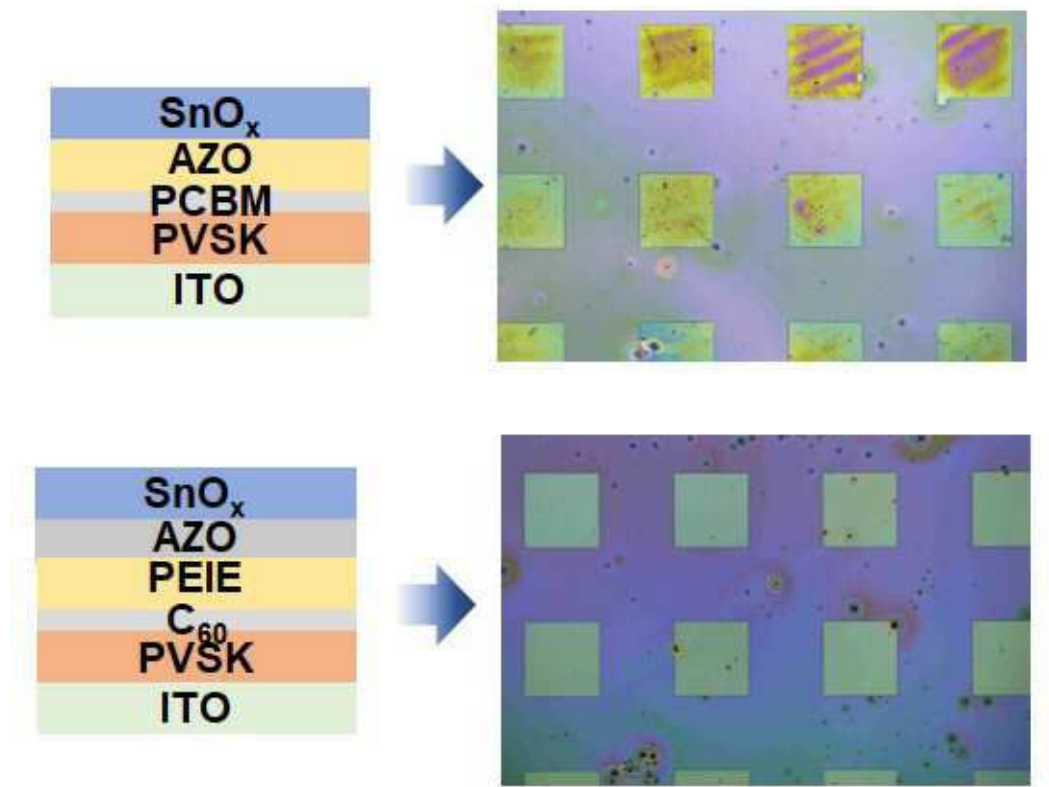
도면5



도면6



도면7



도면8

