

페로브스카이트 반도체 물질에 원형 패턴을 형성하기 위한 상압플라즈마 식각 기술

김무진

강남대학교 IoT전자공학과 교수

Atmospheric Pressure Plasma Etching Technology for Forming Circular Holes in Perovskite Semiconductor Materials

Moojin Kim

Professor, Department of IoT Electronic Engineering, Kangnam University

요약 본 논문에서는 먼저 습식 코팅 방법으로 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 박막을 글라스 상에 형성하고, 다양한 분석 기법을 이용하여 막의 두께, 표면거칠기, 결정성, 구성성분 및 가시광 영역에서의 이 물질의 반응에 대해 논한다. 완성된 반도체 물질은 막내부에 결함(defect)이 없고 균일하며, 표면거칠기는 매우 작으며, 가시광 영역에서 높은 흡수율이 관찰되었다. 다음으로 이와 같이 형성된 유무기 층에 hole 형상을 구현하기 위하여, 구멍이 일정한 간격으로 있는 메탈마스크, 페로브스카이트 물질이 코팅되어 있는 유리, 자석 순서로 되어있는 구조의 샘플을 상압플라즈마 공법을 이용하여 시간에 따른 물질에 형성되는 hole 형태의 변화를 분석하였다. 시간이 길어짐에 따라 더 많이 식각되는 것을 알 수 있으며, 이 중에서 공정 시간을 가장 오래한 샘플에 대해서는 보다 자세하게 살펴보고, 플라즈마의 위치에 따른 차이에 의해 7영역으로 분류할 수 있었다.

주제어 : 습식 코팅, 페로브스카이트, hole 형상, 상압플라즈마, 식각 공정

Abstract In this paper, we formed perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) thin films on glass with wet coating methods, and used various analytical techniques to discuss film thickness, surface roughness, crystallinity, composition, and optical property. The coated semiconductor material has no defects and is uniform, the surface roughness value is very small, and a high absorption rate has been observed in the visible light area. Next, in order to implement the hole shape in the organic-inorganic layer, Samples in the order of a metal mask with holes at regular intervals, a glass coated with a perovskite material, and a magnet were etched with atmospheric pressure plasma equipment. The shape of the hole formed in the perovskite material was analyzed by changing the time. It can be seen that more etching is performed as the time increases. The sample with the longest processing time was examined in more detail, and it was classified into 7 regions by the difference according to the location of the plasma.

Key Words : Wet coating, Perovskite, hole pattern, Atmospheric pressure plasma, Etching process

*This Research was Supported by Kangnam University Research Grants(2020).

(본 연구는 2020학년도 강남대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었음.)

*Corresponding Author : Moojin Kim (moojinkim7@kangnam.ac.kr)

Received January 11, 2021

Revised February 6, 2021

Accepted February 20, 2021

Published February 28, 2021

1. 서론

자발광 전자소자 분야에 적용하기 위해 GaAs, GaN 물질들이 LED(Light Emitting Diode)나 LASER 광소자의 핵심 반도체 물질로 사용되고 있으며, 태양전지와 같이 빛을 받아 동작하는 소자에는 CIGS 및 CdS가 필수 물질이다[1-4]. 하지만, 이러한 물질들은 고진공 분위기에서 형성되므로 보다 효율을 높이고, 상압 분위기에서 공정을 진행하여 저가로 박막을 형성하기 위한 소재 개발의 요구가 지속적으로 있다. 뿐만 아니라, 최근 일본에서는 산화막 물질을 제거하기 위해 에칭가스로 사용되는 고순도 불화수소(HF), 포토 공정의 재료로 사용되는 포토레지스트(photoresist), 플렉서블 디스플레이의 기판으로 적용되는 플루오린 폴리이미드 세 가지 품목에 대해 포괄적인 수출 허가 대상에서 제외한 상황이 있었으며, 따라서 다른 나라의 소재 및 기술이 전혀 포함되지 않는 순수한 우리 기술로 혁신적이고, 새로운 공정으로 광전자소자를 구현할 수 있는 반도체 물질의 제조 방법을 찾아야 한다. 이에 대표적으로 연구된 물질로 페로브스카이트(perovskite)가 있으며, 이 물질은 ABX_3 의 구조로 되어있고, 여기에서 A와 B는 양이온, X는 양이온과 결합된 음이온을 의미하며, A 양이온은 AX_{12} 로 12개 음이온 X와 팔면체를 형성하며, 양이온 B는 BX_6 의 분자식으로 이는 X 음이온 6개와 팔면체 형태로 결합되어 있으며, 박막 형태로 파란색에서 녹색 영역까지 광 흡수도가 높은 반도체 물질이다[5,6]. 뛰어난 광학적인 특성 때문에 태양전지 분야에서 집중적으로 연구가 진행되어, 영국 기업인 옥스퍼드PV는 perovskite와 Si를 이용한 태양전지를 제작하여 약 28% 효율을 얻어 상용화를 목표로 시제품을 생산하고 있다.

우리나라의 대표적인 태양전지 기업 연구소인 한화에서는 태양광 분야에서 지속적으로 선도적인 위치를 유지하고자 미래 기술의 광전자소자인 페로브스카이트 광소자의 소재 및 관련 기술을 연구 중이며, 최고 약 25% 정도의 효율에 대한 결과가 발표되면서 단결정 실리콘과의 차이가 약 1%로 줄어들게 되었다. 2009년 이후부터 집중적인 연구 및 개발이 진행되었기 때문에 단기간에 달성된 결과이며, 이 때문에 미래 소재로 각광받을 수밖에 없는 이유로 우리나라가 반도체나 디스플레이 분야[7,8]에서처럼 태양전지를 포함한 전자소자 분야에서 세계 시장을 선도하고 독점하기 위해서는 정부 주도의 산학연 컨소시엄을 구성을 통해 요소기술 발굴이 필요하다.

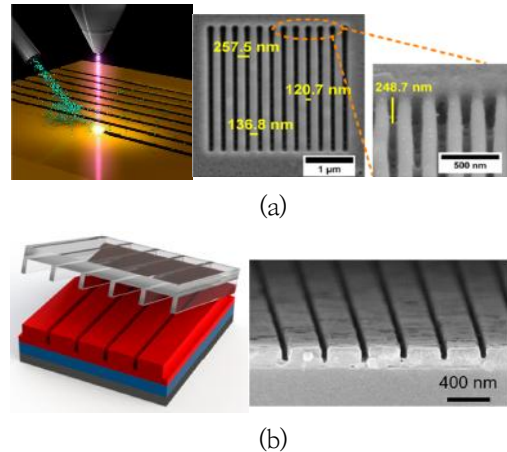


Fig. 1. Image of (a) $CH_3NH_3PbBr_3$ material patterning without mask using FIG technology and (b) $CH_3NH_3PbI_3$ using NIL technique

하지만, 이 유기물로 되어있는 페로브스카이트 소재를 다양한 전기전자분야에 적용하기 위해서는 해결해야 할 난제로 원하는 부분은 남기고 필요하지 않은 영역은 제거하는 식각 기술이 개발되어야 한다. 그 이유는 전자소자의 크기는 nm에서 mm 영역이며, 개개의 소자들은 외부 회로에 의해 독립적으로 제어가 되어야 하기 때문에 에칭이 되지 않아 다른 소자들과 연결이 되어 있으면 불가능하기 때문이다. 이를 해결하기 위하여 그림 1(a)처럼 사우디아라비아 KAUST Boon S. Ooi 팀은 FIB(Focused Ion Beam)을 $CH_3NH_3PbBr_3$ 를 제거하기 위해 사용하였으며, 미국, 중국, 러시아로 구성된 공동 연구팀은 $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI₃) 반도체 물질을 패터닝하기 위해, 제거하고자 하는 영역은 양각(튀어나온 부분)으로 그렇지 않은 부분은 음각(평평한 부분)으로 형성된 판을 제작하여 이를 페로브스카이트 박막위에 놓고 판을 누르면 양각의 형태로 패터닝이 형성되는 NIL(Nano-Imprint Lithography) 기술에 대해 연구[그림 1(b)]하였다[9,10]. 하지만, 식각된 영역을 관찰한 왼쪽 이미지에서와 같이 박막이 완벽하게 없어지지 않는데, 이는 유무기로 이루어진 물질의 특성 때문이다. 이에 본 연구진은 다양한 건식 식각 기술 개발에 대해 실험하였고, 그 결과 진공분위기에서 electron-beam을 집중(focusing)하여 소재에 조사하는 방법과 수소를 이용한 상압플라즈마 기술로 이 물질이 공정 조건에 따라 식각되는 것을 관찰하였다. 특히, 상압플라즈마 기술로는 직사각형 모양의 메사형태를 형성시키는데 성공하였다[11-13]. 이와 같

은 상압플라즈마 기술은 간단하고 신속한 공정이 가능하기 때문에 반도체 및 디스플레이 등 전자소자 제작 기술에 융합되어 연구되고 있다.

본 논문에서는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 페로브스카이트 반도체 박막을 용액 기반으로 스핀 공정을 통해 박막을 형성하고, 이후 일정한 간격으로 구멍이 형성되어 있는 메탈 마스크와 상압플라즈마 장비로 mesa형태와 반대 패턴인 원형의 구멍(hole)을 생성하는 방법에 대해 연구하였다.

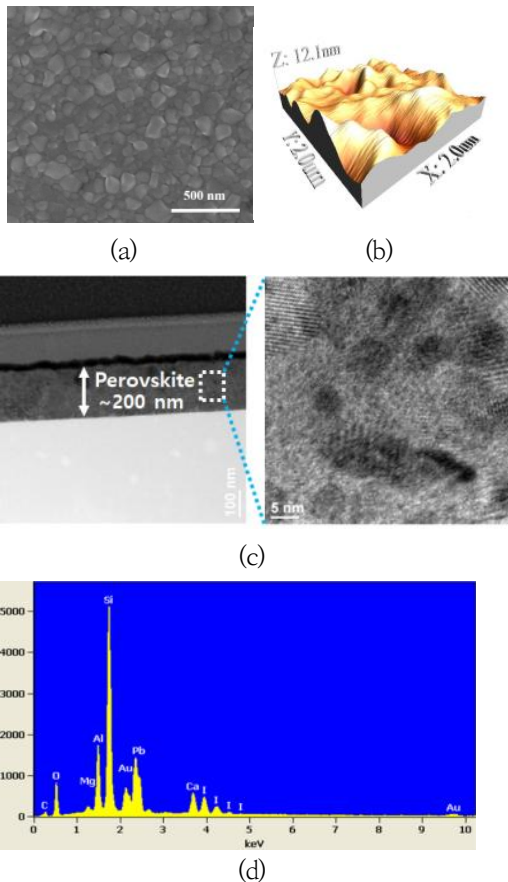


Fig. 2. (a) SEM (Nova NanoSEM 450), (b) AFM (Park Systems XE-100), (c) TEM (TECNAI G2 F20), and (d) EDS (Nova NanoSEM 450) results of the perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) layer formed on glass substrates

2. 본론

2.1 페로브스카이트 박막 코팅 및 식각

페로브스카이트 재료를 글라스상에 코팅하기 위해서, 먼저 디메틸 설펜옥사이드 (DMSO)와 감마-부틸로

악톤을 3대 7의 몰비로 혼합한 용액에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 를 1대 1의 무게비로 섞어 형성된 용액을 스포이드를 이용하여 떨어뜨린 후 스핀코팅 방법을 이용하여 1분동안 4000rpm으로 스핀코팅으로 1차 막을 형성시키며, 이후 DMSO 제거를 위해 톨루엔을 약 25초 동안 공급하고, 이어서 120도로 120분 동안 어닐링하면 반도체 박막의 표면은 SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석의 Fig. 2(a)에서와 같이 형성됨을 알 수 있다. 결정립(grain size)의 크기는 약 50nm에서 200nm사이의 크기를 보였다. 고해상도 TEM 장비를 이용하여 단면의 형상을 관찰하였으며, 제작된 페로브스카이트 막은 사진[Fig. 2(c)]에서와 같이 다결정 형태로 되어 있는, 전체적으로 균일한 크기의 결정립을 보인다. 후속 공정시 영향을 줄 수 있는 박막 표면의 거칠기는 약 5nm[Fig. 2(b)]의 RMS를 보이며, 글라스 표면의 값과 비슷하여 페로브스카이트 성막에 의한 거칠기 영향은 없다는 것을 파악하였다.

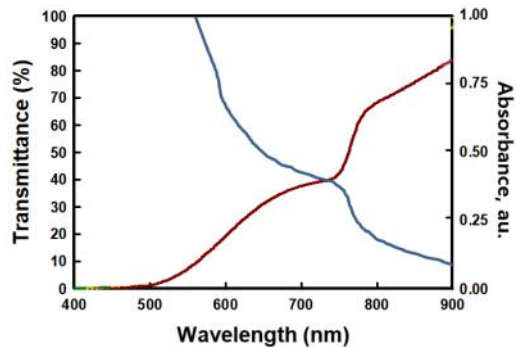


Fig. 3. Optical properties of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layer

글라스상에 형성된 박막은 Figs. 2(a)와 2(c)의 SEM과 TEM 결과에 의해 다결정을 지닌 반도체임을 알 수 있었고, 화학적인 성분 분석을 위해서 EDS(X-ray spectroscopy)로 측정하였으며, 탄소(C: carbon), 납(Pb: lead), 요오드(I: iodine)는 확인되었지만, 수소(H: hydrogen)과 질소(N: nitrogen)는 분해능(resolution)의 한계로 검출이 불가능하였다. 하지만, 원소를 분석하기 위해 사용되는 엑스레이가 깊이 방향으로는 $\sim \mu\text{m}$ 깊이까지 침투하기 때문에 약 200nm 두께의 페로브스카이트 성분뿐만 아니라 기판의 구성 성분들인 산소(O: oxygen), 알루미늄(Al: aluminium), 실리콘(Si: silicon), 마그네슘(Mg: magnesium), 금

(Au: gold), 칼슘(Ca: calcium)도 관찰되어진다.

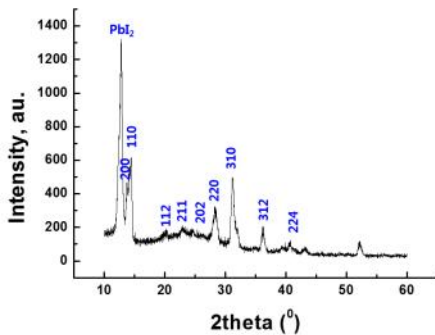


Fig. 4. XRD (SmartLab (Rigaku, 9 kW)) analysis of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film

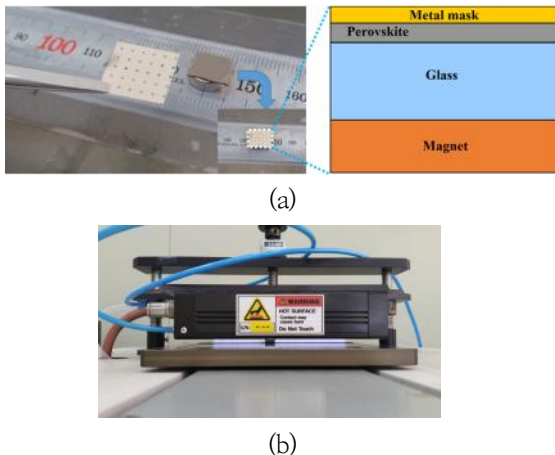


Fig. 5. (a) Sample image (left) and cross-sectional view (right) for patterning 200nm thick perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) material formed on glass and (b) Image including equipment when sample is in atmospheric hydrogen plasma

형성된 박막의 광특성을 조사하기 위하여 투과도 (transmittance)와 흡수율(absorbance)을 400nm에서 900nm 범위에서의 가시광 영역에서 측정하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 두께가 비교적 얇은 200nm에서도 낮은 투과도 및 높은 흡수율을 나타내기 때문에 페로브스카이트 막은 다양한 태양전지나 광센서 등의 광소자 활성층(빛을 흡수하여 전자와 정공을 생성하는 물질)로의 적용이 가능하다.

결정면 관찰을 위해 XRD (X-ray Diffraction) 분

석을 진행하였고, 결과는 Fig. 4와 같으며 다결정 박막은 [200], [110], [220], [310], [312] 방향으로 구성되어 있음을 확인하였으며, 박막의 물리적, 전기적 특성은 이 방향들에 의해 영향 받음을 예측할 수 있다.

이와 같이 균일하고 다결정으로 이루어진 유무기 박막은 Fig. 5(a)처럼 0.6mm 지름의 구멍(hole)이 있는 100um 두께의 STS (Stainless steel) 소재와 등근 니오븀소재의 자석사이에 위치시킨 후 상압플라즈마를 발생시키는 장비에 이 샘플을 놓는다(그림 5(b)). 플라즈마를 이용한 모든 반도체 및 디스플레이용 장비는 고진공에서 견디는 챔버내에서 공정이 진행되기 때문에 유지비 및 시간이 길어지는 단점이 있다.

상압플라즈마는 발생 압력에 따라 저압 (수 mTorr ~ 수 Torr) 플라즈마와 상압 (수백 Torr ~ 760 Torr) 플라즈마로 구분할 수 있으며, 이중 저압 플라즈마는 고진공 장비처럼 챔버, 배기 장치 등이 필요하지만, 상압플라즈마는 대기압 (760 Torr) 상태에서 플라즈마를 생성시키므로 진공 시스템이 필요하지 않고, 연속 공정이 가능하여 대량 생산에 많은 이점이 있다[14-16].

플라즈마를 발생시키는 헤드와 샘플의 간격은 1mm 정도로 유지하면서 200mm 길이, 150W의 파워(장비가 가용할 수 있는 최대 전력임)로 수소 플라즈마를 발생시켰으며, 30초부터 20분까지 공정 시간에 따른 예칭 이미지를 Fig. 6에 보였다. 시간이 늘어남에 따라 가운데 부분의 크기가 증가하였으며, 이는 구멍의 가장자리가 경사졌음을 간접적으로 설명한다. 메사 형태를 얻기 위해 20분 정도 공정을 진행하면, 마스크가 없는 영역의 경우 거의 다 제거되는 것을 알 수 있었지만, 반대 패턴(hole)의 경우 다른 경향을 나타냄을 알았다 [11,12]. 그 이유는 hole이 형성되는 경우는 작은 영역으로 플라즈마가 인입되어 화학적인 반응을 통해 반도체 막이 제거되어야 하므로 반응 속도가 매우 느려지기 때문이다. 20분의 SEM 이미지에서는 식각된 형상에 따라 hole 가운데에서 예칭되지 않은 영역을 포함해 7개의 구역으로 구분이 가능하며, 각 영역별 자세한 이미지는 Fig. 7과 같다.

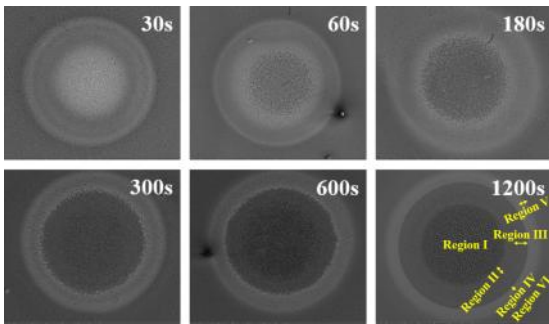


Fig. 6. Microstructure shape when the perovskite layer is treated with hydrogen plasma from 30 s to 1200 s

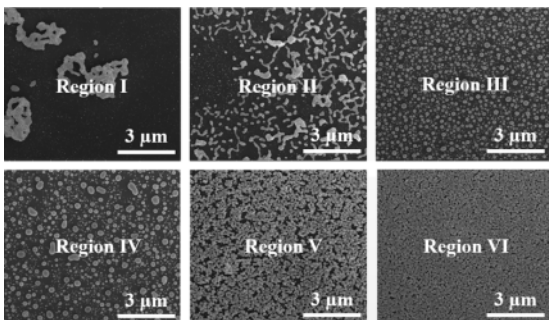


Fig. 7. SEM images according to location of perovskite film treated with hydrogen plasma for 1200 s

마스크의 가장자리에 가까운 활성 입자가 확산되어 페로브스카이트 표면에 에칭되고, 이는 표면 형태의 변화로 이어지며, 마스크 가장자리에서 가운데로 향할수록 식각이 많이 일어났다. 보다 자세하게는 영역 IV에서 형태의 극적인 변화가 관찰되며, 입자들은 응집되어 비교적 큰 알갱이를 가지고 있다. 입자들은 액체인 물에서 얼린 물방울처럼 보인다. 이런 종류의 형태는 보통 액체-고체(liquid-solid) 또는 가스-액체-고체(gas-liquid-solid) 메커니즘에 의해 형성된 입자들이다. 이 입자 모양은 물 분자가 관여하는 분해 메커니즘에 해당되며, 금속 마스크와는 거리가 먼 페로브스카이트 필름은 강한 플라즈마 노출로 구면 입자는 집적되고 상대적으로 큰 입자가 형성된다(영역 I과 II).

3. 결론

유리위에 습식 코팅으로 유무기로 구성된 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 200nm 두께의 박막을 형성하

여 다결정, 표면거칠기, 결정방향, 원소구성 및 광특성에 대해 살펴보았다. 이를 통해 완성된 defect이 없는 박막은 균일하고, 거칠기는 매우 낮으며, 다결정은 [200], [110], [[220], [310], [312], [224] 방향으로 이루어져 광소자의 특성에 영향을 준다.

이와 같은 반도체 박막의 식각 특성을 관찰하기 위해 샘플하부에 자석을 상부에는 0.6mm 직경의 hole이 형성되어 있는 얇은 메탈마스크가 놓인 구조를 상압 플라즈마 기술을 이용하여 공정 시간에 따른 형상 변화를 관찰하였다. 특히 20분간 에칭된 샘플의 식각된 이미지에서는 총 7영역으로 분류할 수 있으며, hole 중앙에서의 강한 플라즈마에 의해 가장 많이 식각됨을 확인하였다. 전자소자에 적용하기 위해서는 원하는 영역을 완벽하게 제거해야 하므로 공정 시간을 늘리거나, hole 직경을 충분히 크게 하여 플라즈마와 반응하는 면적을 넓힐 필요가 있다. 하지만, 최근의 반도체 패턴은 μm 에서 nm까지 작은 사이즈의 패턴을 요구하기 때문에 hole 직경을 크게 하는 것은 이와 같은 경향에 맞지 않다. 따라서, 최적의 공정 조건을 확립할 필요가 있으며, 앞으로 이 부분에 초점을 맞추어 추가 연구를 진행할 것이다. 특히 상압플라즈마는 진공법으로 박막이나 표면 처리, 식각하는 기술들을 대체하는 유리한 점이 있기 때문에 전자소자와의 융합을 통한 분야에 적용 가능성이 높다.

REFERENCES

- [1] D. Ban, H. Luo, H. C. Liu, Z. R. Wasilewski, A. J. SpringThorpe, R. Glew & M. Buchanan (2004). Optimized GaAs/AlGaAs light-emitting diodes and high efficiency wafer-fused optical up-conversion devices. *Journal of Applied Physics*, 96(9), 5243. DOI : 10.1063/1.1785867
- [2] L. Uhlig, M. Wachs, D. J. Kunzmann & U. T. Schwarz (2020). Spectral-temporal dynamics of (Al,In)GaN laser diodes. *Optics Express*, 28(2), 1771-1789. DOI : 10.1364/OE.382257
- [3] K. B. Kim, M. J. Kim, J. H. Baek, Y. J. Park, J. R. Lee, J. S. Kim & C. W. Jeon (2014). Influence of Cr Thin Films on the Properties of Flexible CIGS Solar Cells on Steel Substrates. *Electronic Materials Letters*, 10(1), 247-251. DOI : 10.1007/s13391-013-3158-3
- [4] X. Mathew, J. P. Enriquez, A. Romeo & A. N.

- Tiwari (2004). CdTe/CdS solar cells on flexible substrates. *Solar Energy*, 77(6), 831-838.
DOI : 10.1016/j.solener.2004.06.020
- [5] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T. Y. Yang, J. H. Noh & J. W. Seo (2019). Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, 567, 511-515.
DOI : 10.1038/s41586-019-1036-3
- [6] X. X. Gao, W. Luo, Y. Zhang, R. Hu, B. Zhang, A. Züttel, Y. Feng & M. K. Nazeeruddin (2020). Stable and High-Efficiency Methylammonium Free Perovskite Solar Cells. *ADVANCED MATERIALS*, 32(9), 1905502.
DOI : 10.1002/adma.201905502
- [7] K. B. Kim, J. P. Lee, M. J. Kim & Y. S. Min (2019). Trend of Crystallization Technology and Large Scale Research for Fabricating Thin Film Transistors of AMOLED Displays. *Journal of Convergence for Information Technology*, 9(5), 117-124.
DOI : 10.22156/CS4SMB.2019.9.5.117
- [8] K. B. Kim, J. P. Lee, M. J. Kim & Y. S. Min (2019). Characteristics of Excimer Laser-Annealed Polycrystalline Silicon on Polymer layers. *Journal of Convergence for Information Technology*, 9(3), 75-81.
DOI : 10.22156/CS4SMB.2019.9.3.075
- [9] M. S. Alias, Y. Yang, T. K. Ng, I. Dursun, D. Shi, M. I. Saidaminov, D. Priante, O. M. Bakr & B. S. Ooi (2016). Enhanced Etching, Surface Damage Recovery, and Submicron Patterning of Hybrid Perovskites using a Chemically Gas-Assisted Focused-Ion Beam for Subwavelength Grating Photonic Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(1), 137-142.
DOI : 10.1021/acs.jpcclett.5b02558
- [10] Z. Li, J. Moon, A. Gharajeh, R. Haroldson, R. Hawkins, W. Hu, A. Zakhidov & Q. Gu (2018). Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers. *ACS Nano*, 12(11), 10968-10976.
DOI : 10.1021/acsnano.8b04854
- [11] H. P. Kim, M. J. Kim, K. B. Kim, H. Khachatryan & J. Jang (2017). Properties of atmospheric hydrogen-plasma-treated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films. *Surface & Coatings Technology*, 330, 228-233.
DOI : 10.1016/j.surfcoat.2017.09.002
- [12] H. Khachatryan, H. P. Kim, S. N. Lee, H. K. Kim, M. J. Kim, K. B. Kim & J. Jang (2018). Novel method for dry etching $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films utilizing atmospheric-hydrogen -plasma. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75, 1-9.
DOI : 10.1016/j.mssp.2017.11.019
- [13] H. Khachatryan, Y. H. Kim, K. B. Kim, H. J. Yang & M. J. Kim (2019). Direct etching of perovskite film by electron-beam scanning. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 90, 171-181.
DOI : 10.1016/j.mssp.2018.10.022
- [14] C. Tendo, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison & P. Leprince (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1), 2-30.
DOI : 10.1016/j.sab.2005.10.003
- [15] U. Kogelschatz (2004). Atmospheric-pressure plasma technology. *PLASMA PHYSICS AND CONTROLLED FUSION*, 46, B63-B75.
DOI : 10.1088/0741-3335/46/12B/006
- [16] K. B. Kim, J. P. Lee, & M. J. Kim (2019). Optical and electrical properties of AZO thin films deposited on OHP films. *Journal of Convergence for Information Technology*, 10(9), 28-34.
DOI : 10.22156/CS4SMB.2020.10.09.028

김 무 진(Moojin Kim)

[정회원]



- 2005년 2월 : 포항공과대학교 전기전자공학과(공학박사)
- 2005년 2월 ~ 2012년 8월 : 삼성 디스플레이(책임연구원)
- 2012년 8월 ~ 2015년 3월 : 포스코(책임연구원)

- 2015년 4월 ~ 2020년 2월 : 중원대학교 전기전자공학 전공 교수
- 2020년 3월 ~ 현재 : 강남대학교 IoT 전자공학과 교수
- 관심분야 : Solar Cell, Display, Semiconductor, Laser
- E-Mail : moojinkim7@kangnam.ac.kr