



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0039009
(43) 공개일자 2018년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/18 (2006.01) C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2013.01)
C23C 14/185 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0183923(분할)

(22) 출원일자 2017년12월29일

심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2016-0129918

원출원일자 2016년10월07일

심사청구일자 2016년10월07일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김준동

인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 15, 230
4동 1001호(송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)

파텔 디팔 바쿨하이

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 402호 (송도
동)

(74) 대리인

특허법인가산

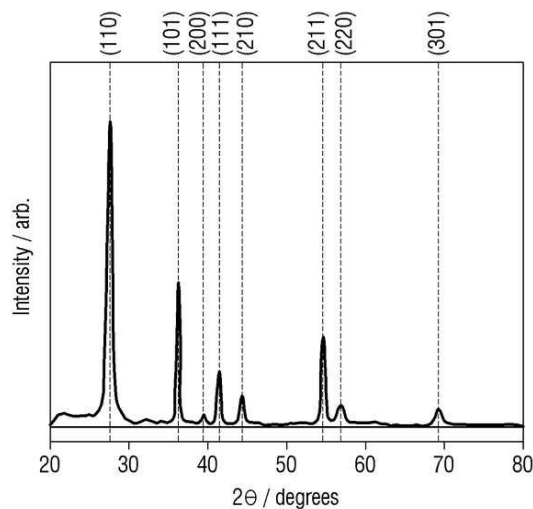
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 광전 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

광전 소자 및 그 제조 방법을 제공한다. 상기 광전 소자 제조 방법은 투명 기판 상에 퓨어 티타늄막을 형성하고, 상기 퓨어 티타늄막을 200 ℃ 내지 800℃ 에서 급속 열처리하여 루틸 나노 결정(rutile-nanocrystalline) 산화 티타늄막을 형성하고, 상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 상에 쇼트키 접합을 형성하는 구리막을 형성하는 것을 포함한다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C23C 14/5806 (2013.01)

H01L 31/0392 (2013.01)

H01L 31/186 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201302400002

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 투명 전도체 나노 렌즈를 이용한 태양전지 성능 향상 기술개발(RCMS)

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015059165

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 산화물 반도체 기반의 투명 태양전지를 이용한 창조적 생태에너지 순환시스템

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기관 상에 퓨어 티타늄막을 형성하고,

상기 퓨어 티타늄막을 200℃ 내지 800℃ 에서 급속 열처리하여 루틸 나노 결정(rutile-nanocrystalline) 산화 티타늄막을 형성하고,

상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 상에 쇼트키 접합을 형성하는 구리막을 형성하는 것을 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 퓨어 티타늄 막을 형성하는 것은,

상온(room temperature)에서 300 내지 800초 동안 스퍼터링으로 상기 퓨어 티타늄 막을 형성하는 것을 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 퓨어 티타늄막의 두께는 120nm 내지 205nm인 광전 소자 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막의 XRD spectrum은 (110) 회절 피크(diffraction peak), (101) 회절 피크 및 (211) 회절 피크를 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막의 결정입도(grain size)는 100 내지 600 nm인 광전 소자 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 급속 열처리하는 상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막의 밴드갭을 조율하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 7

투명 기관;

상기 투명 기관 상에 형성되는 루틸 나노 결정 산화 티타늄막으로서, 상기 산화 티타늄막의 결정입도(grain size)는 100 내지 600 nm인 루틸 나노 결정 산화 티타늄막; 및

상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 상에 형성되는 구리막을 포함하는 광전 소자.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막의 밴드갭은 3.5 eV 내지 4.08eV인 광전 소자.

청구항 9

제10 항에 있어서,

상기 구리막의 두께는 1nm 내지 20nm인 광전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전 소자 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 높은 흡수 계수(absorption coefficient)를 가지고, 반응 속도가 빠른 광전 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화 티타늄(TiO_2)은 광전기화학적 물 분해(Photoelectrochemical water splitting), 염료감응 태양전지(Dye sensitized solar cells, DSSCs), 광촉매(Photocatalysts), 전기변색 디스플레이(electrochromic displays) 및 포토 디텍터와 같은 많은 응용 분야에 사용되는 다재다능한 물질이다. 연구자들은 산화 티타늄 박막을 증착하기 위해서 몇몇의 기술을 사용한다. 이러한 기술 중, 스퍼터링(sputtering)은 구성(composition) 및 형태(morphology)에 있어서 정확한 컨트롤을 제공한다. 제공된 산화 티타늄 박막은 넓은 면적에서 높은 균일성을 가지므로, 산업 응용 및 기초 연구 분야에서 큰 이점을 가질 수 있다. 루틸(rutile)형 산화 티타늄은 브루카이트(brookite), 아나타제(anatase) 및 루틸의 3가지 구조 중 가장 안정적인 결정 구조이다. 단결정 루틸 산화 티타늄 증착의 어려운 점은 이어지는 높은 열처리 온도이다. 또한, 고온 열처리 기법을 사용한 경우라도, 높은 순도의 루틸 산화 티타늄의 증착은 여전히 어려운 문제로 남아있다. 몇몇의 경우, 아나타제에서 루틸 산화 티타늄으로의 변환시키는 방법이 사용될 수 있으나, 이 경우 최종 박막의 상태는 혼잡되어 있을 수 있다.

[0003] 한편, 산화 티타늄에 기초한 포토 디텍터는 다재다능한 성장 메카니즘 때문에 각광받고 있다. 여태까지, 산화 티타늄 포토 디텍터는 NiO 및 ITO 와 같은 다른 금속 산화물 포토 디텍터에 비해서 느린 반응 시간을 보여왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 높은 흡수 계수를 가지고, 광반응 속도가 개선된 산화 티타늄 광전 소자를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 높은 흡수 계수를 가지고, 광반응 속도가 개선된 산화 티타늄 광전 소자 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 광반응 속도가 개선된 자외선 포토 디텍팅 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법은 투명 기판 상에 퓨어 티타늄막을 형성하고, 상기 퓨어 티타늄막을 200°C 내지 800°C 에서 급속 열처리하여 루틸 나노 결정(rutile-nanocrystalline) 산화 티타늄막을 형성하고, 상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 상에 쇼트키 접합을 형성하는 구리막을 형성하는 것을 포함한다.

[0009] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 광전 소자는 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 형성되는 루틸 나노 결정 산화 티타늄막으로서, 상기 산화 티타늄막의 결정입도(grain size)는 100 내지 600 nm인 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 및 상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 상에 형성되는 구리막을 포함한다.

[0010] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.
- [0012] 즉, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 높은 흡수 계수를 가질 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 루틸 나노 결정 산화 티타늄의 엑시톤 국재 상태(excitonic localized states)를 형성할 수 있다.
- [0014] 나아가, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 광반응 속도가 개선될 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1 내지 도 7은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법을 설명하기 위한 중간 단계 도면들이다.
- 도 8은 실시예 1의 산화 티타늄막의 XRD(X-ray diffraction) 스펙트럼이다.
- 도 9는 실시예 1의 산화 티타늄막의 FESEM(field emission scanning electron microscope) 사진을 도시한 개념도이다.
- 도 10은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 빛의 파장에 따른 흡광도(absorbance)를 나타내기 위한 그래프이다.
- 도 11은 실시예 1의 광자 에너지에 따른 흡수계수(absorption coefficient)를 나타내기 위한 그래프이다.
- 도 12는 실시예 1의 광자 에너지에 따른 타우 그래프(Tauc plot)이다.
- 도 13은 실시예 1의 광자 에너지에 따른 $\ln \alpha$ 를 도시한 그래프이다.
- 도 14는 실시예 1의 티타늄 증착 시간에 따른 우바흐 에너지(urbach energy)를 도시한 그래프이다.
- 도 15는 실시예 2의 암전(dark) 조건 및 유광(illuminated) 조건에서의 J-V 곡선이다.
- 도 16은 실시예 2의 파장에 따른 투과도를 나타낸 그래프이다.
- 도 17은 실시예 2의 점멸되는 자외선 조명 하의 광반응 프로파일을 나타낸 도면이다.
- 도 18은 실시예 2의 점멸되는 자외선 조명 하의 반응도 및 감지도를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0018] 비록 제1, 제2 등이 다양한 소자, 구성요소 및/또는 섹션들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 소자, 구성요소 및/또는 섹션들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 소자, 구성요소 또는 섹션들을 다른 소자, 구성요소 또는 섹션들과 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 소자, 제1 구성요소 또는 제1 섹션은 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 소자, 제2 구성요소 또는 제2 섹션일 수도 있음은 물론이다.
- [0019] 소자(elements) 또는 층이 다른 소자 또는 층의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않은 것을 나타낸다.
- [0020] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여

사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있으며, 이 경우 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

- [0021] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0022] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0023] 이하, 도 1 내지 도 7을 참조하여 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법을 설명한다.
- [0024] 도 1 내지 도 7은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법을 설명하기 위한 중간 단계 도면들이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 투명 기관(100)을 제공한다.
- [0026] 투명 기관(100)은 예를 들어, 유리 기관일 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다. 투명 기관(100)의 재질은 최종 제조 장치의 목적 및 성능에 따라 결정될 수 있다.
- [0027] 이어서, 도 2를 참조하면, 투명 기관(100)을 세척한다.
- [0028] 투명 기관(100)은 초음파 세척(ultrasonic cleaning)(10)을 이용할 수 있다. 먼저 용기에 세척액을 채우고, 피 세척물로서 투명 기관(100)을 침지시킬 수 있다. 이어서, 초음파 진동을 통해서 세척액을 진동시켜 상기 세척액의 액압을 충격적으로 변동시켜 투명 기관(100)의 표면이 세척될 수 있다.
- [0029] 이어서, 도 3을 참조하면, 투명 기관(100)을 건조한다.
- [0030] 투명 기관(100)은 질소 제트 스트림(20)을 이용하여 건조될 수 있다. 이를 통해서, 투명 기관(100)은 추후에 티타늄막을 형성하기 위한 건조된 표면을 가질 수 있다.
- [0031] 이어서, 도 4를 참조하면, 퓨어 티타늄막(200)을 형성한다.
- [0032] 퓨어 티타늄막(200)은 상온(room temperature)에서 증착될 수 있다. 퓨어 티타늄막(200)은 스퍼터링 방식으로 증착될 수 있다. 스퍼터링 시간은 300초 내지 800초 동안 지속될 수 있다. 스퍼터링 시간에 따라 퓨어 티타늄막(200)의 두께가 결정될 수 있다. 퓨어 티타늄막(200)의 두께는 120nm 내지 205nm일 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다. 퓨어 티타늄막(200)의 두께는 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전소자의 성능 및 목적에 따라 달라질 수 있다.
- [0033] 퓨어 티타늄막(200)은 높은 순도의 티타늄을 포함할 수 있다. 상기 티타늄의 순도는 99.99%일 수 있다. 퓨어 티타늄막(200)은 투명 기관(100) 상에서 균일하게 형성될 수 있다. 이를 위해서, 투명 기관(100)은 일정한 속도로 회전할 수 있다. 투명 기관(100)은 예를 들어, 분당 5회전할 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 이어서, 도 5를 참조하면, 퓨어 티타늄막(200)을 급속 열처리(rapid thermal process, RTP)(30)한다.
- [0035] 급속 열처리(30)의 온도는 약 200℃ 내지 800℃ 범위일 수 있다. 이를 통해서, 순도 높은 티타늄을 티타늄 산화막 중 루틸 나노 결정 산화 티타늄으로 변화시킬 수 있다. 급속 열처리(30)는 예를 들어, 600초 동안 수행될 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 급속 열처리(30)의 수행 시간은 300초 이상 800초 이하일 수 있다. 급속 열처리(30)의 수행 시간이 300초 미만인 경우 산화 공정이 충분히 수행되지 않을 수 있고, 급속 열처리(30)의 수행 시간이 800초 초과인 경우 루틸 나노 결정 산화 티타늄 구조의 제조 공정의 비용이 과다해질 수 있다.
- [0037] 이어서, 도 6을 참조하면, 급속 열처리(30)에 의해서 퓨어 티타늄막(200)은 루틸 나노 결정 산화 티타늄막(210)으로 변환될 수 있다. 이 때, 급속 열처리(30)를 통해서 루틸 나노 결정 산화 티타늄막(210)의 밴드갭을 조율할 수 있다. 구체적으로, 상기 루틸 나노 결정 산화 티타늄막(210)의 밴드갭은 3.5 eV 내지 4.08 eV로 조율될

수 있다.

[0038] 루틸 나노 결정 산화 티타늄막(210)은 루틸(rutile)형일 수 있다. 이산화 티탄(TiO_2)은 아나타제(anatase), 루틸(rutile) 및 브루카이트(brookite)와 같은 세 종류의 결정구조가 존재한다. 루틸 나노 결정 산화 티타늄막(210)은 이 중 루틸 결정 구조를 가질 수 있다. 산화 티타늄은 저온에서 브루카이트 및 아나타제 상으로 존재할 수 있다. 산화 티타늄은 열처리 온도 상에서 상전이하여 루틸구조를 가질 수 있다. 따라서, 급속 열처리(30)를 상기 상전이 온도로 수행할 수 있다.

[0039] 이어서, 도 7을 참조하면, 구리막(300)을 형성한다.

[0040] 구리막(300)은 루틸 나노 결정 산화 티타늄막(210) 상에 형성될 수 있다. 구리막(300)은 스퍼터링에 의해서 형성될 수 있다. 구리막(300)의 형성은 상온(room temperature)에서 이루어질 수 있다. 구리막(300)의 두께는 1nm 내지 20nm일 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다. 구리막(300)의 두께가 1nm 미만인 경우 쇼트키 접합의 형성이 어려울 수 있고, 구리막(300)의 두께가 20nm 이상일 경우 제조 비용의 높아질 수 있다.

[0042] 실시예 1

[0043] 유리 기판을 기판으로 사용하였다. 기판 상에 순도 99.99%의 Ti 타겟을 300W의 파워로 5mT의 압력 하에 30sccm의 Ar의 분위기에서 스퍼터링 하였다. 상기 스퍼터링 온도는 상온(room temperature)이다. 스퍼터링 시간은 300초에서 800초 사이에 100초 간격으로 다양하게 하여 8개의 샘플을 형성하였다. 이러한 샘플은 700℃에서 600초간 급속 열처리를 하여 Ti 막을 산화 티타늄(TiO_2)막으로 변이시켰다.

[0045] 실험예 1

[0046] 산화 티타늄 막은 그들의 구조, 형태 및 광학 특성에 의해서 식별될 수 있다. 특히, 산화 티타늄 막의 상(phase)은 X-ray 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴에 의해서 검사될 수 있다. 파장이 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 인 XRD 검사를 실시예 1에 수행하였다. 또한, 형태 검사를 위해서, 실시예 1의 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)를 촬영하였다.

[0048] 도 8은 실시예 1의 산화 티타늄막의 XRD(X-ray diffraction) 스펙트럼이다.

[0049] 도 8을 참조하면, 주요 피크(peak)는 2θ 값이 $27^\circ 58'$, $36^\circ 16'$, $54^\circ 54'$ 에서 발견된다. 이러한 2θ 값은 각각 루틸 산화 티타늄의 (110), (101) 및 (211) 평면에서의 우선적인 성장에 대응된다. 데바이 셰러 공식(Debye-Scherrer formula)에 의해서 계산된 디-스페이싱 값(d-spacing value)은 $3.2425 \text{ \AA}$ 로서 기준값의 범위에 해당된다. 격자 상수(lattice parameter)는 정방정계 결정 구조(tetragonal crystal structure)에서의 $a=4.3615 \text{ \AA}$, $b=4.3615 \text{ \AA}$, 및 $c=3.0214 \text{ \AA}$ 로 계산된다. 평균 결정 크기는 14 내지 16nm이다. 도 8을 참조하면, 오직 루틸 산화 티타늄 상에 대응되는 피크만 존재하고, 불순물 피크는 전혀 측정되지 않는다.

[0050] 도 9는 실시예 1의 산화 티타늄막의 FESEM(field emission scanning electron microscope) 사진을 도시한 개념도이다.

[0051] 도 9를 참조하면, 알갱이 구조(granular structures)를 포함하는 다공성 TiO_2 의 형태학적(morphological) 특성이 관측된다. 상기 알갱이 구조(G)의 결정입도(grain size)는 100nm 내지 600nm 사이에서 다양할 수 있다.

[0052] 실시예 1의 샘플들의 두께는 Ti의 증착 시간이 300초 내지 800초로 변함에 따라 각각 120nm 내지 205nm 사이로 다양할 수 있다.

[0054] 실험예 2

[0055] 실시예 1의 광학적 특성을 알아보기 위해서 또한, 광학 특성을 검출하기 위해서 220nm 내지 1400nm 사이에서 1nm 단위로 UV-Vis 자외선/가시광선 분광광도계(spectrophotometer) 검사를 수행하였다.

[0056] 도 10은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 빛의 파장에 따른 흡광도(absorbance)를 나타내기 위한 그

래프이고, 도 11은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 광자 에너지에 따른 흡수계수(absorption coefficient)를 나타내기 위한 그래프이다. 도 12는 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 광자 에너지에 따른 타우 그래프(Tauc plot)이고, 도 13은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 광자 에너지에 따른 $\ln \alpha$ 를 도시한 그래프이다. 도 14는 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 티타늄 증착 시간에 따른 우바흐 에너지(urbach energy)를 도시한 그래프이다.

[0057] 도 10을 참조하면, 흡광도 그래프의 수렴하는 직선의 X축 절편이 378nm인 직선에서 크고 날카로운 피크가 관측된다. 일반적으로, 상온에서 기록된 산화 티타늄 흡광도 스펙트럼에서는 이러한 피크가 관측되지 않는다. 한편, 상기 피크는 Ti의 증착시간이 350초 이하인 경우에는 뚜렷하게 나타나지 않는다.

[0058] 상기 피크는 밴드갭 에너지의 바로 아래에서의 급격한 전이율과 함께 발생한다. 이를 통해서 상기 피크는 이산화 티탄 내의 엑시톤(exciton)의 존재에 의해 야기되었다는 것을 의미한다.

[0059] 기존의 연구에서 엑시톤의 국재(excitonic localization)는 루틸 TiO_2 의 (110) 평면에서 뚜렷하게 나타날 수 있다고 주장되었다. 상기 연구에서는 가능한 간접 전이(indirect transition)는 실시예 1의 전이 에너지보다 매우 낮은 에너지인 3.03 eV에서 발견된다고 주장된다. 본 실시예에서는, 엑시톤 전이(excitonic transitions)가 3.77V에서 일어난다. 이는 분극(polarization)이 Z방향으로 발생한다는 것을 의미할 수 있다.

[0060] 엑시톤 바인딩 에너지(exciton binding energy)는 수학적 1을 통해 계산될 수 있다.

수학적 1

[0061]
$$R_x = E_g - E_n$$

[0062] 여기서, R_x 는 리드베르크 상수(rydberg constant) 또는 엑시톤 바인딩 에너지이고, E_g 는 밴드갭 에너지이고, E_n 은 (확장 상태로 국재(localized)되는) 엑시톤 전이 에너지(excitonic transition energy)이다.

[0063] 엑시톤의 반지름은 수학적 2에 의해서 결정된다.

수학적 2

[0064]
$$r_B = \frac{q^2}{8\pi\epsilon R_x}$$

[0065] 여기서, q 는 전자의 전하이고, ϵ 은 TiO_2 의 유전 상수(relative permittivity)이다.

표 1

[0067]

Time(s)	TiO_2 thickness (nm)	$E_g(\text{eV})$	$E_n(\text{eV})$	$R_x(\text{meV})$	$r_B(\text{nm})$	Urbach Energy (eV)	
						Excitonic transition	Band-to-band transition
800	205	4.083	3.720	363.1	0.220	0.261	0.530
600	171	4.085	3.763	322.4	0.248	0.261	0.556
550	162	4.055	3.768	287.4	0.278	0.281	0.605
500	152	4.045	3.773	272.4	0.294	0.263	0.683
450	146	4.013	3.773	240.4	0.333	0.241	0.825
400	136	3.960	3.765	194.7	0.411	0.277	1.044
350	127	3.860	3.770	89.7	0.892	0.346	1.390
300	120	3.734	-	-	-	0.301	1.419

[0069] 표 1을 참조하면, Ti의 증착 시간(Time)이 증가함에 따라 엑시톤 바인딩 에너지 R_x 는 증가하고, 반지름 r_B 는 감소한다. r_B 는 Ti의 증착 시간(Time)이 350초 이상인 경우에는 거의 격자 상수 $a=b=4.3615 \text{ \AA}$ 및 $c=3.0214 \text{ \AA}$ 의 수준일 수 있다. 이러한 작은 값은 엑시톤이 (마치 프렌켈 엑시톤(Frenkel excitons)과 같이) 강력하게 바운딩 되어 상온에서 안정된 상태라는 것을 알려준다.

[0070] 서로 다른 산화 티타늄막의 밴드갭 에너지는 표 1에 나타난 직접 전이(direct transitions)에 대한 타우 그래프로부터 알 수 있다. 루틸 산화 티타늄의 첫번째 허용된 직접 전이(도 12의 점선 화살표)는 4.2eV에서 발생한다. 실시예 1에서는 에너지 밴드갭은 Ti 금속의 증착 시간(Time)이 300초에서 800초로 증가함에 따라 3.73 에서 4.08 eV으로 변할 수 있다. 실시예 1에서의 기준값(4.2eV)과의 차이는, TiO_2 의 왜곡된 정방 정계 구조에 기인한다. 상기 왜곡(distortion)은 획득된 격자상수 a 가 기준값인 4.5867 $\text{\AA}$ 보다 더 낮은 값을 가지는 것으로부터 확인할 수 있다. 또는 상기 왜곡은 도 8의 흡광도 스펙트럼에서 Ti 증착 시간이 증가할수록 기본 전이(fundamental transition)의 경사의 급한 정도가 점차 증가하는 것에서도 확인할 수 있다.

[0071] 루틸 TiO_2 는 컨덕션 밴드의 더 평평한 바닥을 포함하여 상태(state)의 더 높은 결합 밀도(joint density)가 기본 전이 엣지(fundamental transition edge)에서의 더 가파른 흡수를 허용하게 할 수 있다. 그러나, 상온에서는, 우바흐 엣지(Urbach edge)는 포논(phonons), 결함(imperfections), 표면/트랩 상태(surface/trap states) 또는 무질서(disorders)의 상호작용에 의해서 형성된다.

[0072] TiO_2 박막 내에 존재하는 국재 상태(localized states)는 우바흐 꼬리(Urbach tail)에 표시된다. 낮은 광자 에너지 범위에서, 흡수 엣지의 스펙트럼의 의존성은 경험적으로 수학식 3의 우바흐 룰에 따른다.

수학식 3

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{h\nu}{E_u}}$$

[0073]

[0074] 여기서, α_0 는 상수이고, E_u 는 밴드 갭 내의 국재 상태의 꼬리의 폭이다. 실시예 1은 기준에 보고된 값($7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)보다 훨씬 높은 α 값($6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)을 가질 수 있다. 이는 높은 품질의 TiO_2 박막에 기인할 수 있다. 우바흐 에너지 값은 엑시톤과 기본 전이에서 찾을 수 있다. 우바흐 에너지 값은 표 1에서 나타나 있다. 물질의 결함이 국재 상태를 형성할 때 지수함수적인 꼬리(tail)가 발생한다. TiO_2 의 경우에는 산소 공핍이 매우 흔할 수 있다. 실시예 1에서는 엑시톤은 자가 트랩(self-trapped)되어 결정 격자(crystalline lattice) 내의 격자 진동을 야기시킬 수 있다. 상기 진동은 엑시톤 파동 함수(exciton wave function)의 국재도 야기시킬 수 있다.

[0075] 도 14를 참조하면, 우바흐 꼬리가 기본 전이에 대해서 더욱 뚜렷함에 반해서, 우바흐 꼬리의 엑시톤 전이의 상수값 대부분은 이산 국재 상태(discrete localized states)를 나타낼 수 있다. 실시예 1에 따르면, 광학 밴드갭 및 엑시톤 에너지를 조절하여 순수한 루틸 TiO_2 박막의 반지름, 우바흐 꼬리 및 흡수 계수를 조절하는 것이 가능할 수 있다.

[0077] 실시예 2

[0078] 투명 기판은 FTO 유리 기판을 사용하였다. 상기 FTO 유리 기판 상에 120nm의 나노 결정 산화 티타늄(TiO_2)막을 코팅하고, 그 위에 구리막을 형성하여 쇼트키 접합 장치를 형성하였다.

[0079] 상기 구리막은 순도 99.99%의 Cu 타겟을 50W의 파워로 3mT의 압력 하에 50sccm의 Ar의 분위기에서 스퍼터링 하였다. 상기 스퍼터링 온도는 상온(room temperature)이다.

[0081] 실험예 3

[0082] 실시예 2의 자외선 포토 디텍터 특성을 측정하였다.

[0083] 도 15는 실시예 2의 암전(dark) 조건 및 유광(illuminated) 조건에서의 J-V 곡선이고, 도 16은 실시예 2의 파장에 따른 투과도를 나타낸 그래프이다. 도 17은 실시예 2의 점멸되는 자외선 조명 하의 광반응 프로파일을 나타낸 도면이고, 도 18은 실시예 2의 점멸되는 자외선 조명 하의 반응도 및 감지도를 나타낸 도면이다. 도 19는 실시예 2의 밴드 다이어그램을 나타낸 도면이다.

[0084] 실시예 2는 도 16에 나타난 것과 같이, 600nm 파장에 대해서 60%이상의 광 투과도를 가지는 쇼트키 접합 장치일 수 있다. 산화 티타늄과 구리 사이의 접합에서 365nm의 UV LED 조명이 비취질 때, 포워드 전류(forward current) 및 리버스 전류(reverse current) 모두 큰 수치로 증가하는 것이 관찰된다. 일반적으로, 쇼트키 컨택은 pn 접합 장치에 비해서 큰 리버스 전류를 제공한다. 그러나, $7.25 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 의 더 낮은 암전 전류 밀도(dark current density)가 -1V에서 기록되었다.

[0085] 도 17은 실시예 2의 점멸되는 자외선 조명 하의 광반응 프로파일을 나타낸 도면이다. 도 15 및 도 17의 결과는 구리가 루틸 나노결정 산화 티타늄막과 적합하고, 안정적인 쇼트키 접합을 형성한다는 것을 보여준다. 광전류 신호는 UV-LED가 온/오프 모드가 됨에 따라 온/오프로 스위치될 수 있다. 광전류 변환은 1)확산 요소에 따른 더 느린 반응과 2)공핍 영역 내에 발생된 캐리어의 드리프트에 기인한 빠른 반응을 포함한다. 도 17에 나타나듯이, 급경사의 라이징 및 폴링 곡선은 공핍 영역 내의 효율적인 캐리어 수집에 따른 전자-홀 쌍의 발생을 암시한다.

[0086] 도 17을 참조하면, 광 반응 측정은 높은 점멸 주파수(100Hz) 조건에서 수행되어 포토 디텍터의 정확한 라이즈 타임(t_r) 및 폴 타임(t_f)을 측정하였다. 상기 나노 결정 산화 티타늄 쇼트키 포토 디텍터로부터 $\tau_r=1.12 \text{ ms}$ 및 $\tau_f=1.46 \text{ ms}$ 의 현저한 광반응이 측정되었다. 이는, 하기 표 2에서 요약되듯이, 현재까지의 산화 티타늄 기반의 포토 디텍터에서의 가장 빠른 자외선 반응이다.

표 2

Structure	Bias	R^*	D	t_r	t_f	Wavelength	Intensity	
	(V)	(A/W)	(Jones)	(s)	(s)	(nm)	(mW/cm ²)	
Ag/Nano sheet-TiO ₂	1	-	-	1.7		-	3	
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	35	24.48	8.23×10^{13}	2.47		2.95	370	-
Ni or Au/TiO ₂ /p-Si	5	1.39	5.46×10^8	5		12	340	-
SnO ₂ /TiO ₂	0	0.065	-	-		365	1.55	
TiO ₂ /FTO (PEC)	0	0.025	-	0.15		0.05	365	1.25
Graphene/TiO ₂	-5	15	1.50×10^{12}	-		365	-	
FTO/TiO ₂ /FTO	-1	0.014	-	1.4		6.1	365	-
Ag/Nano tube-TiO ₂	2.5	13	-	0.5		0.7	312	1.06
Ni/TiO ₂ /Ni	5	889	-	0.013		0.011	260	-
SnO ₂ /TiO ₂	0	0.6	-	0.03		0.01	330	-
Cu/TiO ₂ /FTO	-1	0.897	4.5×10^{12}	1.12×10^{-3}		1.46×10^{-3}	365	1.06

[0089] 이렇게 빠른 광반응은 높은 흡수 계수의 듀얼 밴드갭 루틸 산화 티타늄의 국제 상태의 존재에 기인한다. 즉, 높은 흡수 계수의 듀얼 밴드갭 루틸 산화 티타늄의 국제 상태의 존재는 광생성 전자의 빠른 전이를 유도할 수 있다. 나노 결정 산화 티타늄 쇼트키 포토 디텍터의 빠른 광반응은 국제 상태 제공의 본질적인 이점으로서, 기존의 밴드 투 밴드 전이에 의존하는 산화 티타늄 기반의 포토 디텍터와 구별되는 특징이다. 표 1을 참조하면, 나노 결정 산화 티타늄 박막의 직접 전이를 위한 에너지는 3.73 eV 내지 4.08 eV가 요구된다. 그러나, 포토 디텍션을 위한 UV 여기 에너지(UV excitation energy) (여기서는 365nm 또는 3.39eV)는 이러한 직접 전이 에너지보다 훨씬 낮을 수 있다. 그런 이유로, 광생성(photogeneration)은 반드시 나노 결정 산화 티타늄의 다른 밸런스 밴드 또는 국제 상태에서 간접 컨덕션 밴드(indirect conduction band)로의 전이를 통해서 발생한다.

[0090] 상술하였듯이, 산화티타늄 나노 결정은 밸런스 밴드로부터 컨덕션 밴드로의 완전한 전자 전이를 위해서 격자 진동이 필요할 정도로 조금 왜곡되어 있다. 반면에, 밴드 갭 값보다 더 높은 어떠한 에너지도 열 또는 격자 진동의 형태로 소모될 수 있다. 이는 어떠한 듀얼 밴드갭 물질내에서도 가능하고, 광전 장치 내에서 효율적으로 활용될 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전소자는 조명에 따라 광생성에 참여되는 국제 상태의 존재를 확인시킬 수 있다.

[0091] 도 18은 실시예 2의 점멸되는 자외선 조명 하의 반응도 및 감지도를 나타낸 도면이다.

[0092] 도 18을 참조하면, 나노 결정 이산화 티탄 쇼트키 포토 디텍터의 성능을 조사하기 UV LED 조명에 관한 연구가 수행되었다. 광도에 따른 I-V 특성은 반응도(responsivity, R) 및 감지도(detectivity, D)에 따라 결정될 수 있다. 입사 파워 밀도(incident power density, P_{in})와 결합되어 기록된 광전류 밀도(photocurrent density, J_{ph})는 수학식 4에 의해서 정의된 반응도 값을 (A/W 단위로) 계산하는 데에 사용될 수 있다.

수학식 4

$$R = \frac{J_{ph}}{P_{in}}$$

[0094] 여기서, J_{ph} 는 광생성된 전류 밀도(A/cm^2)이고, P_{in} 은 입사 파워 밀도(W/cm^2)이다. 이러한 파라미터는 광 조건 내의 디텍터의(광전류 생성) 반응 능력을 나타낸다. 입사되는 UV 복사에 의한 R의 변화는 도 18의 제1 Y축(좌측의) 나타난다. R의 최대값은 조명 광도 1.06 mW/cm^2 에서의 0.897 A/W 이다. 모든 디텍터에서 또 다른 중요한 수치는 감지도(D^*)이다. 감지도는 암전 조건과 관련된 광 조건에서 디텍터의 성능을 판단하는 데에 사용된다. (Jones 단위의) 감지도는 수학식 5에 의해서 계산된다.

수학식 5

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}}$$

[0096] 여기서, q는 전자의 전하이고, J_d 는 암전 전류 밀도이다. D^* 의 변화는 도 18의 제2 Y축(우측의)으로 나타난다. D^* 의 최대값은 조명 광도 1.06 mW/cm^2 에서 4.5×10^{12} Jones이다. Cu/NC-TiO₂(구리/나노 결정 산화 티타늄) 포토 디텍터의 관측된 지도의 최대값은 Si 기반의 포토디텍터 및 다른 고감지도 포토 디텍터들과 필적한다. 포토 디텍터의 LDR(Linear dynamic range) 광전 감도(photosensitivity) 선형성(dB 단위)은 수학식 6에 의해서 정의된다.

수학식 6

$$LDR = 20 \log \left(\frac{J_{ph}^*}{J_d} \right)$$

[0098] 여기서, J_{ph}^* 는 광도 1 mW/cm^2 에서 측정된 광전류이다. 투명 구리/나노 결정 산화 티타늄 포토 디텍터의 LDR 값은 62dB로 계산된다. 즉, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법은 고효율 및 빠른 반응 속도의 투명 포토디텍터를 제공할 수 있다. 나아가, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 Si 기반의 디텍터와도 비교될 수 있을 정도의 성능을 가질 수 있다.

[0099] 이상 실험예 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태

로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

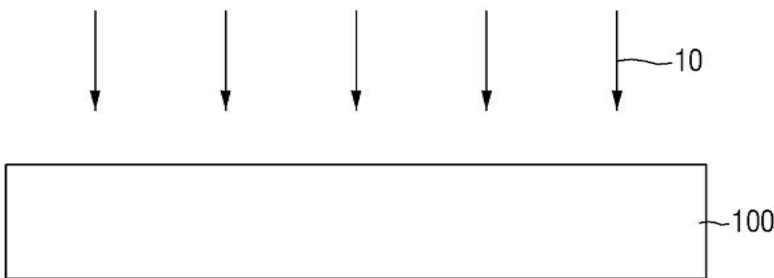
10: 초음파 세척 20: 질소 제트 스트림
100: 투명 기판 200: 퓨어 티타늄막
210: 루틸 나노 결정 산화 티타늄막 300: 구리막

도면

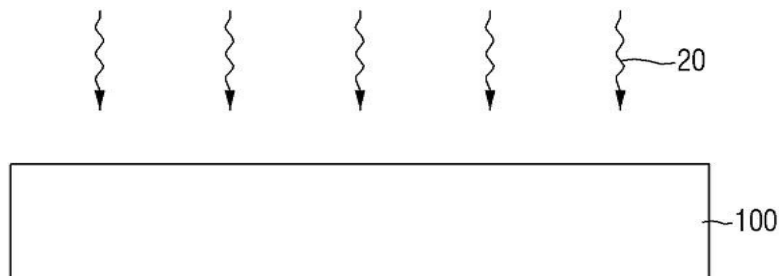
도면1



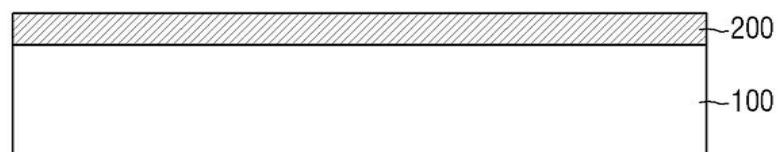
도면2



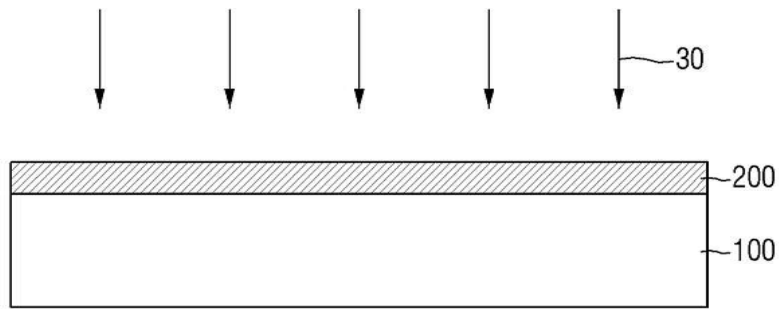
도면3



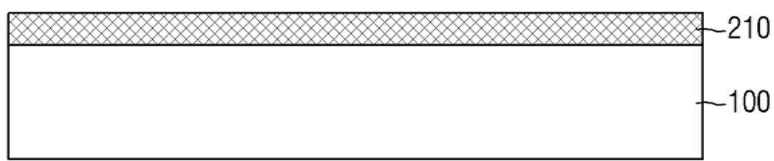
도면4



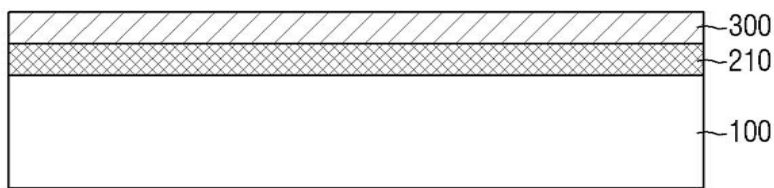
도면5



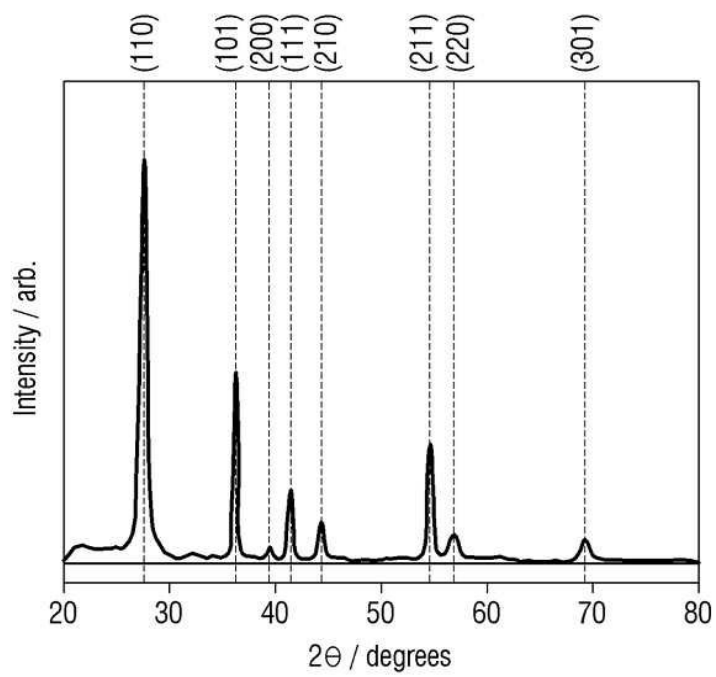
도면6



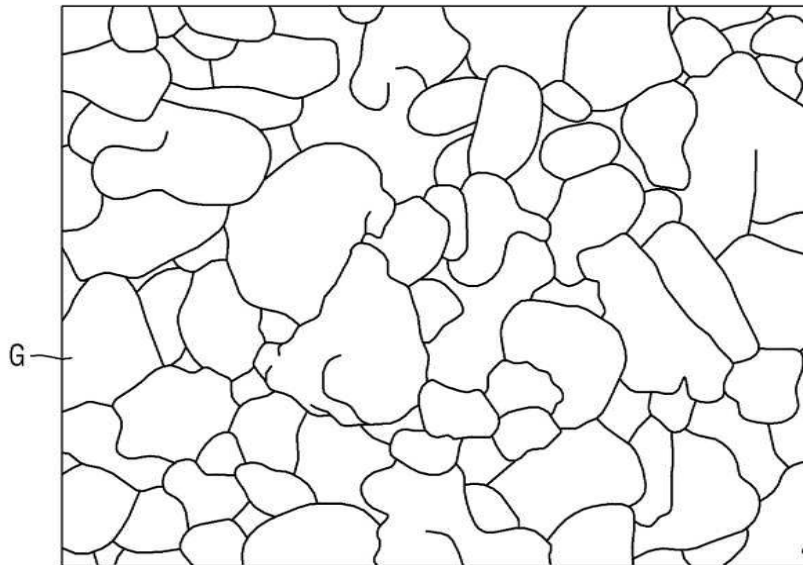
도면7



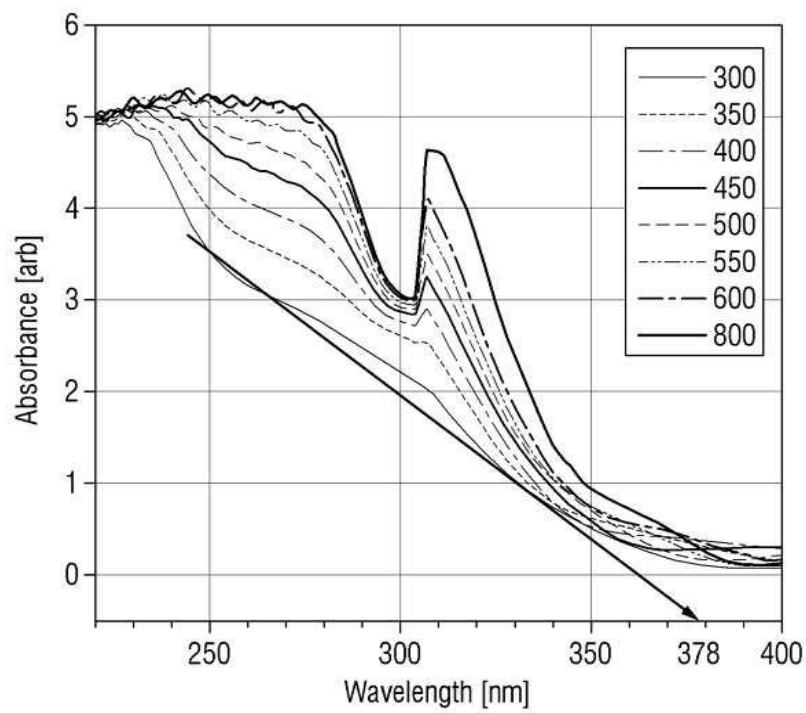
도면8



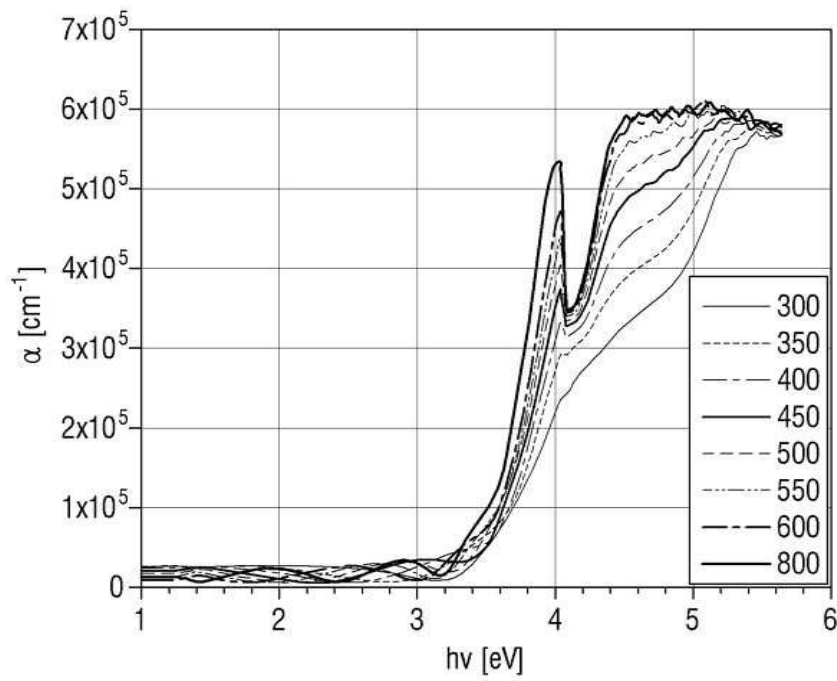
도면9



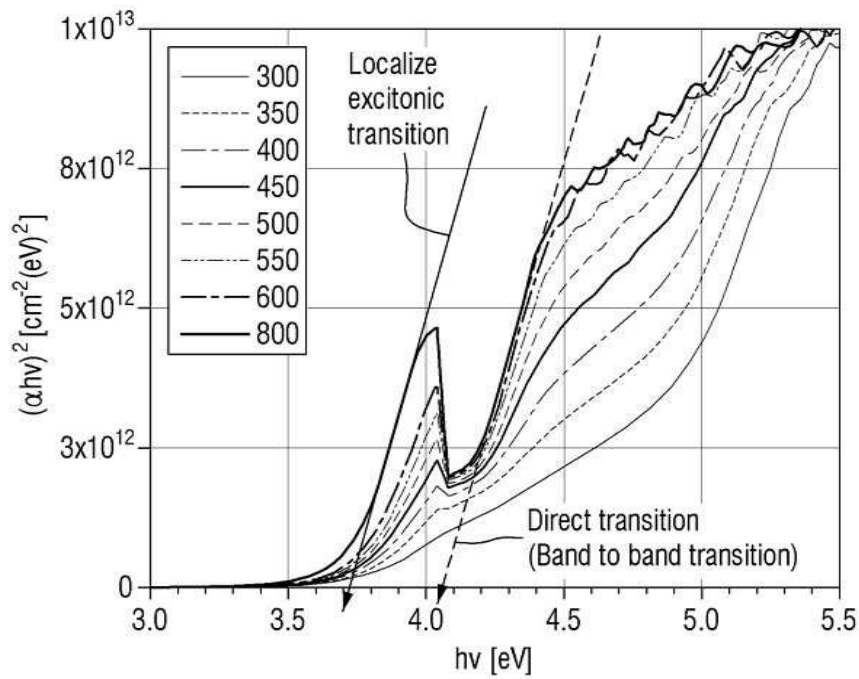
도면10



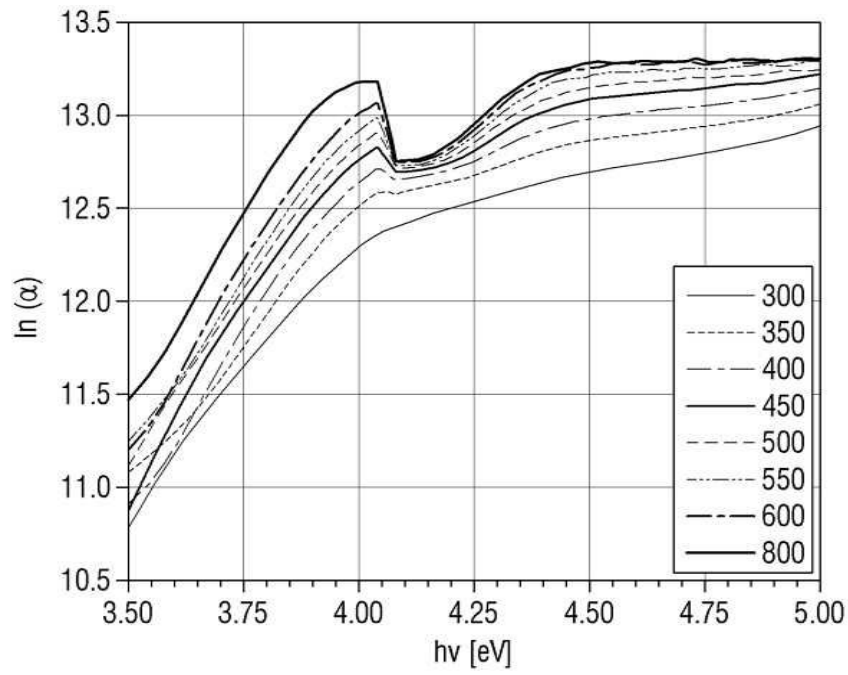
도면11



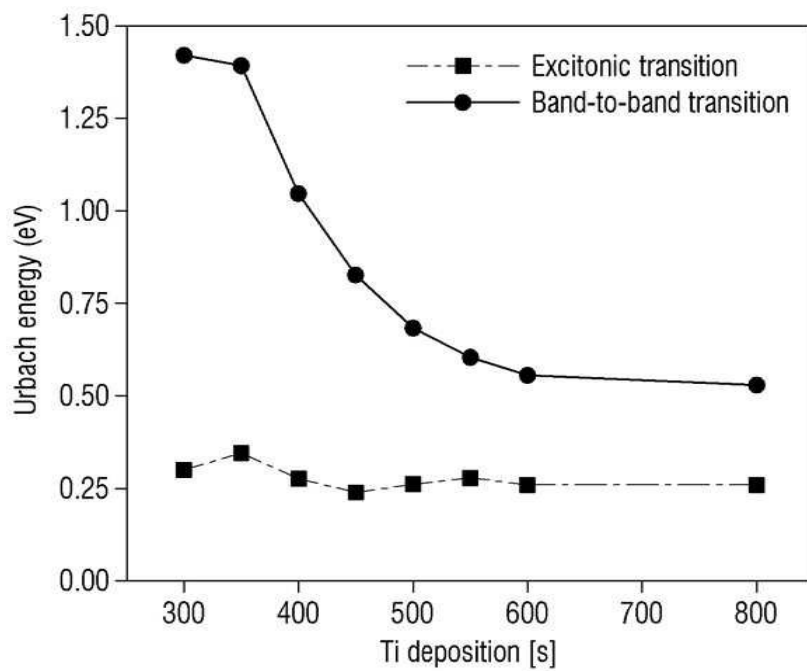
도면12



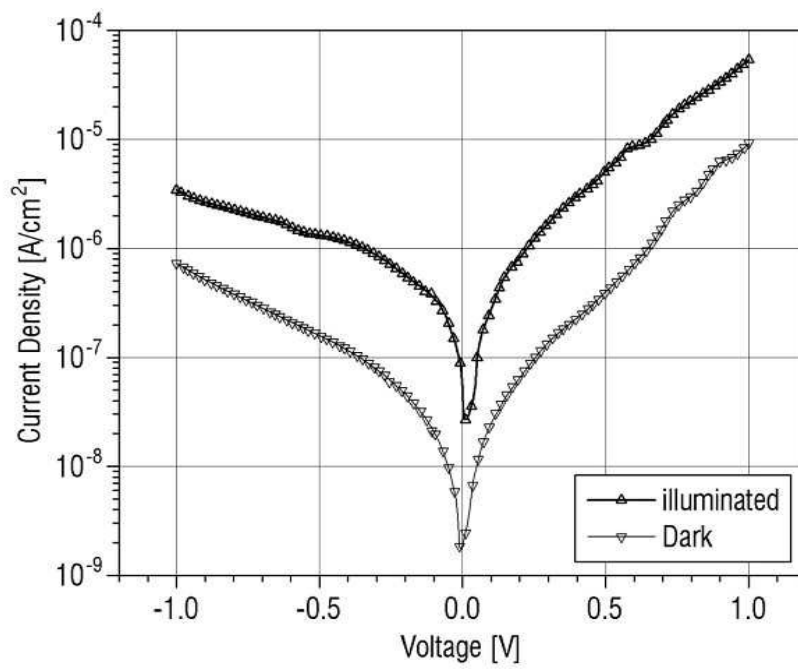
도면13



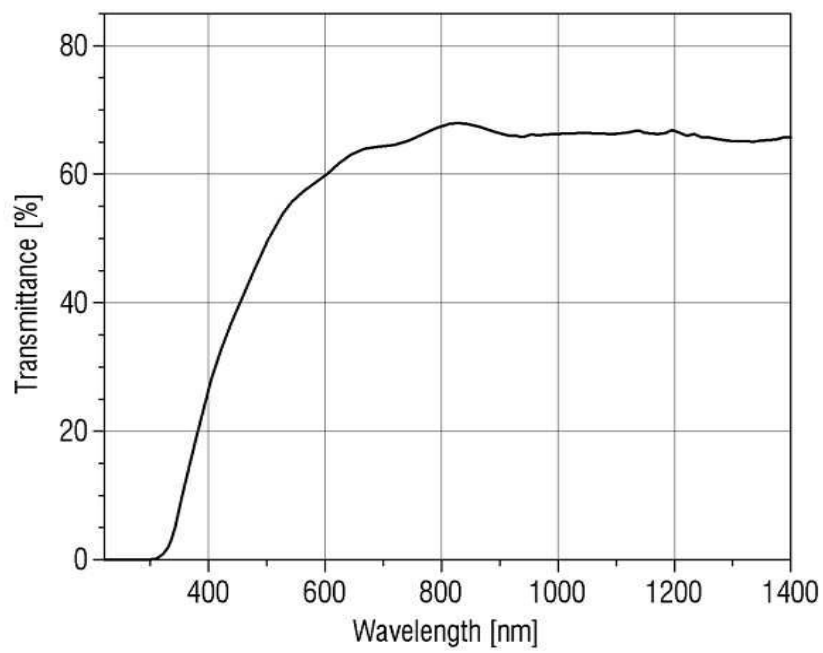
도면14



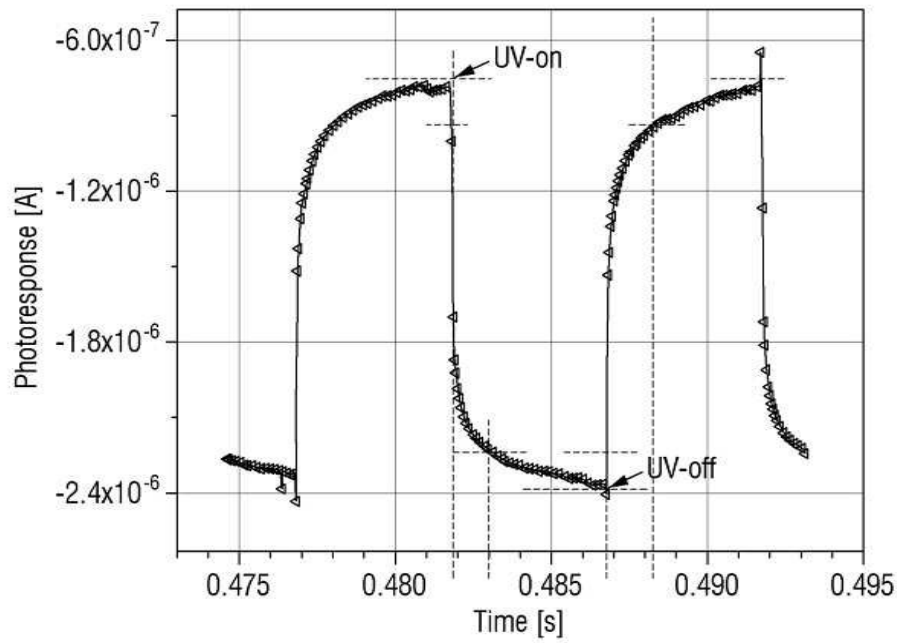
도면15



도면16



도면17



도면18

