

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0157206

(43) 공개일자 2021년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01J 1/42 (2006.01) G01J 1/44 (2006.01)

H01L 31/0232 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01J 1/429 (2013.01)

H01L 31/02327 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0075207

(22) 출원일자 2020년06월19일

심사청구일자 2020년06월19일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김준동

인천 연수구 송도과학로51번길 136 캐슬&해모로
204동 705호

파텔 말케시 쿠마르

인천광역시 연수구 송도1동 아카데미로 119, 인천
대학교 전기공학과

(74) 대리인

강정빈, 심찬, 송두현

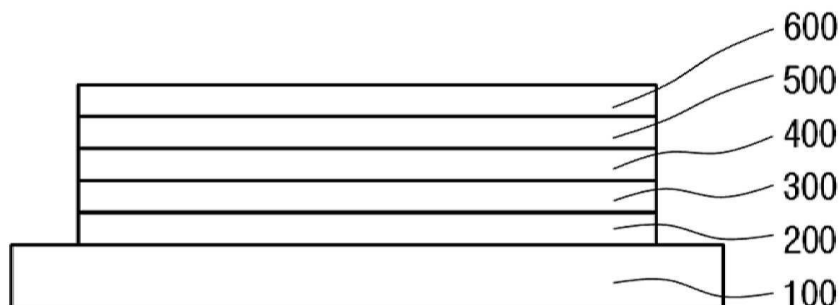
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광검출소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 금속산화물 금속 산화물 이중접합을 이용하여, 높은 광전변환 효율을 가지고, 오랜 기간 동안 안정적으로 동작할 수 있으며, 자가 전력으로 동작할 수 있는, 광검출소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 광검출소자는 제1전극층; 상기 제1전극층위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층; 상기 제1금속산화물층 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층; 및 상기 제2금속산화물층 위에 배치되는 제2전극층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/186 (2013.01)

G01J 2001/4446 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020R1A2C100948011
과제번호	1711107490
부처명	한국연구재단
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자 지원사업
연구과제명	고체형 반도체 투명 태양광 프레임 개발: 다기능 2D 활성층을 이용한 신개념 투명
태양전지 및 응용 기술	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

광검출소자로서,

제1전극층;

상기 제1전극층 위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층;

상기 제1금속산화물층 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층; 및

상기 제2금속산화물층 위에 배치되는 제2전극층;을 포함하는, 광검출소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 100 내지 900°C 의 온도에서 열처리가 수행된 층인, 광검출소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1금속산화물층은 상기 제1전극층 상에 스퍼터링 공정을 포함하는 공정에 의하여 형성되고,

상기 제2금속산화물층은 상기 제2전극층 상에 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고,

상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층이 상기 제1전극층 위에 적층된 상태에서 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 열처리가 수행되는, 광검출소자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 100°C 이상의 온도에서 5분 이상 30분 이내 유지되는 열처리가 수행된 층인, 광검출소자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 광검출소자는,

상기 제2금속산화물층 및 상기 제2전극층 사이에 배치되는 NiO 를 포함하는 제3금속산화물층을 더 포함하는, 광검출소자.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 10 내지 1000 nm의 두께를 가지고,
상기 제3금속산화물층은 10 내지 1000 nm의 범위에서, 상기 제2금속산화물층 보다 작은 두께를 갖는, 광검출소자.

청구항 7

광검출소자의 제조방법으로서,
제1전극층을 형성하는 단계;
상기 제1전극층 위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층을 형성하는 단계;
상기 제1금속산화물층 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층을 형성하는 단계; 및
상기 제2금속산화물층 위에 배치되는 제2전극층을 형성하는 단계;를 포함하는, 광검출소자의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 대하여 100 내지 900 °C의 온도에서 열처리가 수행하는 단계를 더 포함하는, 광검출소자의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,
상기 제1금속산화물층을 형성하는 단계는 상기 제1전극층 상에 스퍼터링 공정을 수행하는 단계를 포함하고,
상기 제2금속산화물층을 형성하는 단계는 상기 제2전극층 상에 스퍼터링 공정을 수행하는 단계를 포함하고,
상기 광검출소자의 제조방법은,
상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층이 상기 제1전극층 위에 적층된 상태에서 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 열처리를 수행하는 단계를 더 포함하는, 광검출소자의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,
상기 광검출소자의 제조방법은,
상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 대하여 100 °C 내지 900 °C의 온도에서 5분 이상 30분 이내 유지되는 열처리를 수행하는 단계를 더 포함하는, 광검출소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 광검출소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 금속 산화물 이중접합을 이용하여, 높은 광전변환 효율을 가지고, 오랜 기간 동안 안정적으로 동작할 수 있으며, 자가 전력으로 동작할 수 있는, 광검출소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 파장에 있어서, 가시광선은 무지개색을 가지며, 이는 태양 스펙트럼의 에너지 양의 약 50 %를 차지한다. 사람의 눈은 가시광선을 볼 수 있지만 자외선(UV) 또는 적외선(IR)과 같은 단파장 또는 장파장 조명을 보지는 못한다. 상대적으로 긴 파장을 갖는 적외선(IR) 광은 광자 에너지가 적고 태양전지에서의 전력생성은 비효율적이다. 그러나, 상대적으로 짧은 파장을 갖는 자외선(UV) 광은 높은 광자 에너지를 가지고, 또한 눈 질환과 피부암 등을 야기할 수도 있다.
- [0004] 모든 유형의 자외선(UV) 광에 노출되는 것은 다양한 유형의 피부암 및 기타 건강 문제의 위험 요소가 될 수 있다. 더욱이, 기후 변화는 호주, 뉴질랜드, 북아메리카, 북유럽 국가를 포함한 넓은 지역에서 더 강한 UV 노출을 야기 할 수 있다.
- [0005] UV 광은 UV-A (320~400nm), UV-B (280~320nm) 및 UV-C (100~280nm)로 분류 할 수 있다. UV-B 스펙트럼은 인체에서 비타민 D를 생산하는 데 필수적이거나, 과도한 UV 광에 대한 노출은 피부암, 안구 질환에 위험하므로 UV 광에 대한 노출을 모니터링하고 통제해야 하는 필요성이 있다.
- [0006] 따라서, UV 광 모니터링 시스템은 자체 구동 작동, 비지블-블라인드(visible blind), 빠른 응답 및 장기간의 수명 안정성의 기능을 갖는 것이 매우 바람직하다.
- [0007] 종래의 비지블-블라인드 UV 광 검출소자는 Yamada 등의 CuI / In - Ga -Zn-O 이중 구조가 제시된 바가 있다. 그러나 지금까지, 실제로 사용될 정도의 성능과 1 년 이상의 기간 동안의 안정성을 갖추면서 자체 구동이 가능한 UV 광 검출기가 현재까지 보고된 바는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 TiO_2/Co_3O_4 의 금속산화물 금속 산화물 이중접합을 이용하여, 높은 광전변환 효율을 가지고, 오랜 기간 동안 안정적으로 동작할 수 있으며, 자가 전력으로 동작할 수 있는, 광검출소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 광검출소자로서, 제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층; 상기 제1금속산화물층 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층; 및 상기 제2금속산화물층 위에 배치되는 제2전극층;을 포함하는, 광검출소자를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 100 내지 900 °C의 온도에서 열처리가 수행된 층일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제1금속산화물층은 상기 제1전극층 상에 스퍼터링 공정을 포함하는 공정에 의하여 형성되고, 상기 제2금속산화물층은 상기 제2전극층 상에 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층이 상기 제1전극층 위에 적층된 상태에서 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 열처리가 수행될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 100 °C 이상의 온도에서 5분 이상 30분 이내 유지되는 열처리가 수행된 층일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 광검출소자는, 상기 제2금속산화물층 및 상기 제2전극층 사이에 배치되는 NiO를 포함하는 제3금속산화물층을 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 10 내지 1000 nm의 두께를 가지고, 상기 제3금속산화물층은 10 내지 1000 nm의 범위에서, 상기 제2금속산화물층 보다 작은 두께를 가질 수 있다.

- [0018] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는, 광검출소자의 제조방법으로서, 제1전극층을 형성하는 단계; 상기 제1전극층 위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층을 형성하는 단계; 상기 제1금속산화물층 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층을 형성하는 단계; 및 상기 제2금속산화물층 위에 배치되는 제2전극층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 대하여 100 내지 900 °C의 온도에서 열처리가 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 제1금속산화물층을 형성하는 단계는 상기 제1전극층 상에 스퍼터링 공정을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 제2금속산화물층을 형성하는 단계는 상기 제2전극층 상에 스퍼터링 공정을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 광검출소자의 제조방법은, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층이 상기 제1전극층 위에 적층된 상태에서 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 열처리를 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 광검출소자의 제조방법은, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층에 대하여 100 °C 내지 900 °C의 온도에서 5분 이상 30분 이내 유지되는 열처리를 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 12%이상, 구체적으로는 15.8% 정도의 높은 전력 변환 효율을 가지고, 간단한 구조에서 확장 가능한 TiO_2/Co_3O_4 광전기반 UV 광 검출기를 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 반응성 스퍼터링으로 성장된 TiO_2/Co_3O_4 UV 광 검출기는 후 처리 및 캐리어 선택적 접촉(carrier selective contact)을 통해 달성되는 유리한 광전자 공정(optoelectronic processes)으로 우수한 성능을 나타내어, 광-생성된 소수 캐리어(minority carrier) 수명을 증가시킨다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 후-열처리(post-thermal treatment) 및 NiO 층의 삽입에 의하여 UV 광 검출기 성능을 현저하게 개선시켰으며, 0.6V 이상의 광전압(구체적으로는 0.78 V 대의 광전압), $10mA/cm^2$ 이상의 광전류(구체적으로는 $13.5 mA/cm^2$ 의 광전류, 10^4 이상의 암전류에 대한 광전류 비(구체적으로는 5×10^4)를 구현할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 60dB이상의 선형 동적 범위(구체적으로는 76.7 dB 선형 동적 범위) 및 0.2ms 이하의 빠른 속도의 광검출 성능을 발휘할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 1 년 이상의 장수명을 갖고 자체 동력으로 동작가능한 TiO_2/Co_3O_4 기반의 광검출소자를 제공하는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광검출소자의 구조를 개략적으로 도시한다.
- 도 2는 본원 발명의 Co_3O_4 층에 대한 사항들을 표시하는 도면이다.
- 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 TiO_2/Co_3O_4 구조를 갖는 자체구동 UV 광검출기에 대한 사항들을 도시한다.
- 도 4는 광전압 디케이 플롯을 도시한다.
- 도 5는 NiO층의 추가에 따른 UV 검출 효과를 보여주는 실험결과들에 대한 사항들을 도시한다.
- 도 6은 실시예 3에 따른 광검출소자의 시간에 따른 동작상태의 변화를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 다양한 실시예들 및/또는 양상들이 이제 도면들을 참조하여 개시된다. 하기 설명에서는 설명을 목적으로, 하나 이상의 양상들의 전반적 이해를 돕기 위해 다수의 구체적인 세부사항들이 개시된다. 그러나, 이러한 양상(들)은 이러한 구체적인 세부사항들 없이도 실행될 수 있다는 점 또한 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 인식될 수 있을 것이다. 이후의 기재 및 첨부된 도면들은 하나 이상의 양상들의 특정한 예시적인 양상들을 상세하게 기술한다. 하지만, 이러한 양상들은 예시적인 것이고 다양한 양상들의 원리들에서의 다양한 방법들 중 일부가 이용될 수 있으며, 기술되는 설명들은 그러한 양상들 및 그들의 균등물들을 모두 포함하고자 하는 의도이다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "양상", "예시" 등은 기술되는 임의의 양상 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되지 않을 수도 있다.
- [0032] 더불어, 용어 "또는"은 배타적 "또는"이 아니라 내포적 "또는"을 의미하는 것으로 의도된다. 즉, 달리 특정되지 않거나 문맥상 명확하지 않은 경우에, "X는 A 또는 B를 이용한다"는 자연적인 내포적 치환 중 하나를 의미하는 것으로 의도된다. 즉, X가 A를 이용하거나; X가 B를 이용하거나; 또는 X가 A 및 B 모두를 이용하는 경우, "X는 A 또는 B를 이용한다"가 이들 경우들 어느 것으로도 적용될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용된 "및/또는"이라는 용어는 열거된 관련 아이템들 중 하나 이상의 아이템의 가능한 모든 조합을 지칭하고 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 또한, "포함한다" 및/또는 "포함하는"이라는 용어는, 해당 특징 및/또는 구성요소가 존재함을 의미하지만, 하나 이상의 다른 특징, 구성요소 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 또한, 본 명세서에서 명백하게 다른 내용을 지시하지 않는 "한" 과, "상기" 와 같은 단수 표현들은 복수 표현들을 포함한다는 것이 이해될 수 있을 것이다.
- [0035] 또한, 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 및/또는 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0036] 또한, 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 또한, 본 발명의 실시예들에서, 별도로 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 발명의 실시예에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광검출소자의 구조를 개략적으로 도시한다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 광검출소자는 기판층(100); 제1전극층(200); 상기 제1전극층위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층(300); 상기 제1금속산화물층 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층(400); 및 상기 제2금속산화물층위에 배치되는 제2전극층(600);을 포함한다.
- [0041] 이와 같은 구조에서 제1금속산화물층(300)은 n형 반도체역할을 하게 되고, 제2금속산화물은 p형 반도체역할을 하게 된다. 이와 같은 TiO_2/Co_3O_4 헤테로구조는 자가동력으로 동작할 정도의 높은 광전효율을 발휘할 수 있다. 이와 같은 헤테로구조의 장점 및 원리에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 광검출소자는, 상기 제2금속산화물층(400) 및 상기 제2전극층(600) 사이에 배치되는 NiO 를 포함하는 제3금속산화물층(500)을 더 포함한다. 이와 같은 제3금속산화물층(500)은 EBL (Electron Blocking

Layer) 혹은 HTL (Hole Transfer Layer)로 동작하게 되고, $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 헤테로구조와 조합시 광검출소자의 성능을 상당수준으로 개선할 수 있다.

- [0043] 바람직하게는, 상기 제1금속산화물층 및 상기 제2금속산화물층은 300 내지 800 °C의 온도에서 열처리가 수행된 층에 해당한다. 이와 같은 열처리에 의하여, 제2금속산화물층의 나노크리스털 성장을 도모하여 결정구조가 변화하게 되고, 이는 자유 캐리어 밀도를 감소시켜 광검출소자의 성능을 상당수준으로 개선할 수 있다. 이에 대한 장점 및 원리에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0044] 바람직하게는, 상기 제1금속산화물층(300)은 상기 제1전극층(200) 상에 스퍼터링 공정을 포함하는 공정에 의하여 형성되고, 상기 제2금속산화물층(400)은 상기 제2전극층 상에 스퍼터링 공정에 의하여 형성되고, 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)이 상기 제1전극층(200) 위에 적층된 상태에서 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)에 열처리가 수행된다.
- [0045] 이와 같이 제1전극층(200) 위에 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)이 적층된 후; 혹은 제1금속산화물층(300), 상기 제2금속산화물층(400), 및 상기 제3금속산화물층(500)이 스퍼터링 방식으로 적층된 후에 열처리를 수행함으로써, 전술한 결정변화를 더욱 안정적으로 수행함으로써 광검출소자의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 바람직하게는, 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)은 100 °C 이상의 온도에서 5분 이상 30분 이내 유지되는 열처리가 수행된다. 이와 같은 열처리는 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)의 결정을 최적으로 변화시켜 광검출소자의 성능을 개선시킬 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)은 500 °C 이상의 온도에서 5분 이상 30분 이내 유지되는 열처리가 수행된다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)은 10 내지 1000 nm의 두께를 가지고, 상기 제3금속산화물층(500)은 10 내지 1000 nm의 범위에서, 상기 제2금속산화물(400)보다 작은 두께를 갖는다. 상기와 같은 범위에서의 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)의 두께에서, 제3금속산화물층(500)은 제2금속산화물층(400) 보다 작은 두께를 가짐으로써, 광검출소자에 최적화된 EBL 및/또는 HTL로서 기능할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 제1금속산화물층(300) 및 상기 제2금속산화물층(400)은 150 내지 300 nm의 두께를 가지고, 상기 제3금속산화물층(500)은 80 내지 200 nm의 범위에서, 상기 제2금속산화물(400)보다 작은 두께를 갖는다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 광검출소자의 제조방법은 제1전극층(200)을 형성하는 단계; 상기 제1전극층(200) 위에 배치되고, TiO_2 를 포함하는 제1금속산화물층(300)을 형성하는 단계; 상기 제1금속산화물층(300) 위에 배치되고, Co_3O_4 를 포함하는 제2금속산화물층(400)을 형성하는 단계; 및 상기 제2금속산화물층(400)에 배치되는 제2전극층(600)을 형성하는 단계;를 포함하는, 광검출소자의 제조방법.
- [0050] 이와 같은 광검출소자의 제조방법은 전술한 광검출소자에 대한 제조방법으로서, 광검출소자의 제조방법의 일 실시예는 다음과 같다.
- [0051] 기본적으로, 스퍼터링 설비를 사용하여 TiO_2 , Co_3O_4 및 NiO 층의 박막을 제조하였다.
- [0053] 준비단계: 유리, FTO / 유리 및 Si 기판을 각각 아세톤, 메탄올 및 탈이온수 (DI)를 사용하여 초음파로 10 분 동안 세정하고, 흐르는 N_2 를 사용하여 건조시켰다. 전술한 기판층(100)으로는 Si 기판을 사용하였다.
- [0054] 제1금속산화물층(200)의 형성단계: Ti를 재료로 하여 300W 전력의 스퍼터링으로 에서 5 분 동안 증착을 수행한 후에, 600 °C에서 에서 15분간 산화를 함으로써 TiO_2 막을 성장시켰다.
- [0055] 제2금속산화물층(300)의 형성단계: 100W 의 전력 및 500 °C의 온도에서 흐르는 Ar / O_2 가스 (30/8 sccm)의 존재 하에 Co를 타겟으로 하여 반응성 스퍼터링에 의해 Co_3O_4 막을 1nm/min 의 속도로 성장시켰다.
- [0056] 제3금속산화물층(400)의 형성단계: 니켈을 타겟으로 하여 반응성 스퍼터링에 의해 NiO 층을 증착 하였다. 스퍼터링은 Ar / O_2 가스 유량 (5분의 20 SCCM 실온)에서 실온에서 50W의 전력으로 수행하였고, 2.5nm/min의 성장속도

로 NiO층을 성장시켰다.

- [0057] 상기 제1금속산화물층, 제2금속산화물층, 및 제3금속산화물층은 스퍼터링에 있어서 직류 (DC) 전력을 이용하였고, 스퍼터링 공정에서의 환경은 3 mTorr 의 작동 압력에서 증착 되었고, 기저 압력은 2×10^{-6} Torr 이다.
- [0058] 한편, 상기 열처리에서는 상승 시간은 2~10 분, 유지 시간은 5 ~ 30 분, 하강 시간은 2 내지 20분 분인 급속 열처리를 이용하였고, 바람직하게는 상승 시간은 3 내지 8 분, 유지 시간은 5 내지 15분, 하강 시간은 5내지 15분, 더욱 바람직하게는 오차범위 10%에서 유지시간은 5분, 상승시간은 10 분, 하강 시간은 10 분인 급속 열처리를 사용하여 열처리를 수행 하였다.
- [0059] 상기 유지시간의 온도는 300 내지 800 °C임이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 오차범위 10%에서 500 °C이고, 하강된 온도는 200 내지 400 °C이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 오차범위 10%에서 300 °C이다.
- [0060] 한편, 제1전극층으로는 FTO를 사용하고, 제2전극층으로는 Ag 페이스트를 이용하여 형성하였다.
- [0062] 도 2는 본원 발명의 Co_3O_4 층에 대한 사항들을 표시하는 도면이다.
- [0063] 3.2 eV의 밴드갭을 갖고 n형 반도체 기능을 수행하는 TiO_2 및 2.2 eV 와 1.5 eV 의 밴드갭을 갖고 p형 반도체 기능을 수행하는 Co_3O_4 는 모두 안정적이고, 친환경적이며, 경제적이다. 또한 TiO_2 / Co_3O_4 이중구조는 자가 전원식 고성능 UV 광 검출기를 구현할 수 있고, 또한 기본적으로 산화물 광전소자의 이점을 그대로 가져갈 수 있다.
- [0064] 전술한 바와 같이 본 발명의 실시예들에서는 웨이퍼 스케일 반응성 스퍼터링을 사용하여 금속 산화물 박막을 층별로 성장시켰다. 도 2의 a는 성장된 Co_3O_4 박막을 보여 주며, 이는 Ar/O_2 을 20/4 내지 40/12sccm, 바람직하게는 10%의 오차범위에서 30/8 sccm으로 유량을 조절하면서, 온도범위를 400 내지 600 °C, 바람직하게는 10%의 오차범위에서 500 °C의 온도로 조절하면서 스퍼터링을 수행함으로써 얻어질 수 있었다.
- [0065] 도 2의 b는 Co_3O_4 의 스피넬 큐빅 구조를 도시한다. 도 2의 b에 도시된 바와 같이, Co_3O_4 의 스피넬 큐빅 구조는 fourfold 사면체 사이트 (Co^{2+}) 및 six-fold 팔면체 사이트 (Co^{3+})를 포함하고 전체적으로 CoCo_2O_4 의 전체적인 분자식으로 표현될 수 있다. 산소가 풍부한 조건에서 8 면체 및 4 면체 코발트의 베이컨시(vacancies)는 Co_3O_4 의 p형 성질을 지배하며, 이는 전술한 열처리에 의해 구현될 수 있다.
- [0066] 도 2의 c 및 d는 각각 Si 웨이퍼상의 열처리가 되지 않은 Co_3O_4 막 및 열처리가 된 Co_3O_4 막을 탐부 및 단면 FESEM 이미지를 도시한다. 도 2의 d에서는 550 °C에서 10분동안 온도를 유지하는 열처리가 수행된 약 70 nm의 두께를 가진 컨포멀(conformal) 나노 크리스털 Co_3O_4 의 결정들을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 2의 e는 글렌싱 각도가 1° 에서의 XRD 패턴 (004)을 도시한다. 도 2의 e에서와 같이 열처리가 수행된 Co_3O_4 는 XRD 분석에 의해 확인 된 바와 같이 40 내지 45 nm의 나노 결정 성장이 이루어짐을 알 수 있다.
- [0068] 도 2의 f는 열처리에 의한 광학적 성질의 변화와 관련하여 Co_3O_4 의 흡광도 스펙트럼을 도시한다. 도 1의 f에서는 Co_3O_4 의 2.2eV 및 1.5eV의 밴드갭과 높은 UV광의 흡수특성을 확인할 수 있다.
- [0069] 이와 같이 Co_3O_4 에 대한 열처리는 적외선 영역 (800 nm ~ 1400 nm)에 표시된 것처럼 결함 제어(defect control)를 통해 자유 캐리어 밀도(free carrier density)를 감소시켰다.
- [0070] Co_3O_4 에서, 상기와 같은 이중 밴드 갭은 8 면체 (Co^{3+}) 및 4 면체 (Co^{2+}) 코발트 사이트에서 결정-필드 스플릿 Co 3d 상태(crystal-field split Co 3d state)에 기인한다.
- [0072] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 구조를 갖는 자체구동 UV 광검출기에 대한 사항들을 도시한다.
- [0073] 도 3의 a는 본 발명의 일 실시예에 따른 광검출소자를 도시한다. 본 발명의 광검출소자는 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 이중구조에 의한 자외선 흡수를 높은 효율로 수행할 수 있다. 내장 전위(built-in potential)는 이중접합

(heterojunction) 으로 형성되어 광생성 전자와 정공을 선택적 접촉을 유도하고, 이를 통해 상당한 광전류 생성을 가능하게 한다. 이와 같은 구조에서 구조에서, 전자차단층 (EBL)과 정공수송층 (HTL)으로서 기능할 수 있는 매우 얇은 NiO층을 Co₃O₄ / Ag 인터페이스에서 도입하였다.

- [0074] 도 3의 b는 TiO₂/Co₃O₄/NiO 접합구조에서 NiO의 역할과 광생성(photogenerated) 전자와 정공 각각이 FTO층 및 Ag층으로 베리어 없는(barrierless) 원활한 흐름을 도시킨다. NiO는 HTL 및 EBL층으로 기능함에 따라 캐리어 흐름을 효율적으로 하고, 결과적으로 전류값을 향상시킬 수 있다.
- [0075] 이하에서는, UV 광검출소자에 대해 Co₃O₄의 열처리에 대한 영향 및 NiO 층의 도입에 대한 영향을 설명하기 위하여, TiO₂/Co₃O₄ 기반의 광검출소자 장치의 3 개에 대한 실험결과를 제시한다.
- [0076] - 제1실시예: FTO / TiO₂ / Co₃O₄ / Ag 구조의 장치
- [0077] - 제2실시예: 열처리가 수행된 FTO / TiO₂ / Co₃O₄ / Ag 구조의 장치
- [0078] - 제3실시예: 제2실시예에서 NiO 가 추가되어 FTO/ TiO₂ / Co₃O₄ / NiO / Ag 구조의 장치
- [0079] 공통적으로 FTO / 유리상에 증착된 Ti 막을 열 산화 공정을 수행하여 약 180 nm 두께의 TiO₂ 층을 성장시켰다. 이 단계 후에 반응성 스퍼터링에 의해 약 180 nm의 두께를 갖는 Co₃O₄ 층을 증착시켰다.
- [0080] 한편, 제3 실시예에서는 추가적으로 반응성 스퍼터링을 사용하여 약 80 nm 의 두께를 갖는 NiO 층을 증착시켰다.
- [0081] Ag 페이스트는 약 3mm의 직경을 갖는 컨택 스폿(contact spot) 형태로 NiO층 상에 형성하였다. 한편, 실시예 3에 의한 F유리 상에 제조된 FTO / TiO₂ / Co₃O₄ / NiO / Ag 구조의 단면 FESEM 이미지는 도 3의 c에 도시되었다.
- [0082] 도 3의 d 및 e는 어두운 조명과 UV 조명 ($\lambda=365\text{nm}$, 15mWcm^{-2})에서, -1 ~ 1V 범위에서의 일반적인 전류 밀도-전압 (JV) 곡선을 도시한다. 실시예 1에 따른 TiO₂ / Co₃O₄ 기반 광검출소자는 UV 광 조명 하에서 0.54 mAcm^{-2} 의 광전류 및 0.17 V의 광전압을 광전 응답을 나타냈다. 이는 TiO₂ / Co₃O₄ 이중 구조의 내장 전기장에 기인한다.
- [0083] 한편, 도 3의 e의 JV 곡선에서 확인할 수 있듯이 실시예 3에서와 같이 Co₃O₄/Ag 계면에서 NiO 층 및 열처리의 도입은 광전 응답에서 현저한 개선을 일으켰다. 도 3의 e에서와 같이 실시예 3에서는 암전류가 상당히 감소함을 확인할 수 있고, 제로 바이어스에서 0.68 V의 높은 광전압에서의 13.5 mAcm^{-2} 의 강화된 광전류를 확인할 수 있다.
- [0084] 또한, 도 3의 f는 상기 실시예 1(Pristine TiO₂/Co₃O₄), 실시예 2 (Thermal TiO₂/Co₃O₄), 실시예 3(Thermal TiO₂/Co₃O₄/NiO)의 광전류 및 광전압의 요약결과를 보여주고, 후-열처리와 NiO의 도입이 광검출소자의 성능을 비약적으로 개선시켰음을 확인할 수 있다.
- [0086] 광 생성된 자유 캐리어의 확산 길이(diffusion length)는 자유 캐리어의 수명에 의존하고, 광전자 공정을 통한 성능을 좌우하며, 광 전압 디케이(decay)에 의해 추정될 수 있다.
- [0087] 도 4의 a는 광전압 디케이 플롯을 도시한다. 상기 플롯은 전술한 3개의 실시예에 따른 장치를 펄스 UV 광조명 ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 50 Hz , 7mW cm^{-2}) 하에서 얻어진다. 디케이 프로파일의 1차 지수(fist order exponential)의 피팅은 도 4의 b에 도시되는 소수 캐리어 수명(minority carrier lifetime, t)의 값을 제공했다. 실시예 1(Pristine TiO₂/Co₃O₄)에서는 약 1.94의 t 를 나타내고, 실시예 1에 대하여 후-열처리를 수행한 실시예 2(Thermal TiO₂/Co₃O₄)에서는 t 값이 7.7으로 증가함을 할 수 있다. 한편, 실시예 2에서 NiO층이 추가된 실시예 3(Thermal TiO₂/Co₃O₄/NiO)의 경우 t 가 9.1로 증가되었음을 알 수 있다. 이는 NiO층의 HTL / EBL으로서의 중요한 역할을 나타낸다.

- [0089] 도 5는 NiO층의 추가에 따른 UV 검출 효과를 보여주는 실험결과들에 대한 사항들을 도시한다.
- [0090] 도 5의 a는 실시예 2에서 UV 광 조사에 따른 J-V 특성을 도시하고, 도 5의 b는 실시예 3에서 UV 광 조사에 따른 J-V 특성을 도시한다. 도 5의 a 및 b에서는 0.1V 내지 0.8V 의 전압 범위에 대해 UV 광을 $2\mu\text{Wcm}^{-2}$ 내지 $31\mu\text{Wcm}^{-2}$ 로 변화시켰다 .
- [0091] 도 5의 c는 광 세기의 함수로서 전력 변환 효율 (η)을 보여준다. 이 η 값은 관계식 ($\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) /$ 단위 면적당 광 강도)에 의해 계산되며, 여기서 J_{sc} , V_{oc} 및 FF는 각각 단락 전류(short circuit current), 개방 회로 전압(open circuit voltage) 및 충전 계수(fill factor)이다. NiO층이 추가된 실시예 3의 경우 365nm의 UV 파장의 0.5mW/cm^{-2} 의 강도에서 15.8 %의 높은 η 값을 보였으며, 이는 가장 높은 UV 광 강도에 대해 일관성을 유지하였다.
- [0092] 도 5의 d, e, f 는 각각 광 세기 변화에 따른 신호 대 잡음비 (SNR), 응답성 (Responsivity), 및 검출성 (Detectivity)에 대한 실험 결과를 도시한다. 도 5에 도시된 바와 같이, NiO층이 추가된 실시예 3은 신호 대 잡음비, 응답성, 검출성에 있어서 모든 광세기 영역에서 실시예 2보다 우수한 특성을 나타내었다.
- [0093] 도 5의 d에서는 실시예 3의 높은 SNR값을 확인할 수 있고, 이는 소수 캐리어의 장수명과 암전류의 억제에 기인한다.
- [0094] 도 5의 e에서는 실시예 3의 높은 UV 광응답성을 도시한다. 실시예 3의 경우 실시예 2보다 약 283%가 향상된 광응답성을 나타내었다.
- [0095] 도 5의 f에서는 실시예 3의 높은 검출성을 도시한다.
- [0096] 위와 같은 결과는 NiO가 Co_3O_4 와 전극 사이의 인터페이스에서 HTL 및 EBL로 기능함을 알 수 있고, 광검출소자의 성능을 크게 향상시켰음을 알 수 있다.
- [0098] 광검출소자의 UV 반응속도는 실시간 UV 모니터링 시스템에서 매우 중요한 역할을 한다. 본 발명의 실시예 1, 2, 및 3은 365nm의 파장에서 7mWcm^{-2} , 50Hz, 펄스폭 10ms에서 광반응의 상승시간(rise time)이 0.3 ~ 0.41ms로 확인되었다. 이는 $\text{TiO}_2/\text{CuZnS}$ 기반 UV광검출소자보다 약 1000배 정도 빠른 속도로서, 본 발명의 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 기반 광검출소자의 우수성을 보여준다.
- [0099] 또한, 광검출소자에서 광전류 밀도와 광 세기와의 상관관계는 모든 UV 모니터링 시스템에서 매우 중요한 역할을 한다. 본 발명의 실시예 1, 2, 및 3에 대하여 LDR(Linear Dynamic Range) 등을 도출해본 결과 광전류 밀도와 광 세기와의 일관되고 높은 상관관계를 보임을 확인하였다.
- [0101] 도 6은 실시예 3에 따른 광검출소자의 시간에 따른 동작상태의 변화를 도시한다.
- [0102] 도 6의 a는 제조초기(fresh) 상태의 실시예 3에 따른 UV 광검출소자의 전류밀도와 1년 후의 실시예 3에 따른 UV 광검출소자의 전류밀도를 도시한다. 도 6의 a에서와 같이 실시예 3에 따른 광검출소자는 1년이 지난 후에도 안정적으로 동작함을 확인할 수 있다.
- [0103] 도 6의 b는 320nm 및 345nm의 파장을 갖는 UV광에 대하여 빠른 광응답성을 도시한다.
- [0104] 도 6의 c는 태양광 조사시의 본 발명의 실시예 3에 따른 광검출소자의 형태를 개략적으로 도시한다. 도 6의 d에 도시된 바와 같이 이와 같은 설정에서 태양광이 조사되자 30nA의 암전류에서 $3\mu\text{A}$ 의 전류가 흐름을 알 수 있다. 또한, 320nm, 345nm, 365nm 의 각각의 파장의 빛에 대하여 실시예 3에 따른 광검출소자는 매우 빠른 광응답성을 일관적으로 보임을 알 수 있다.
- [0106] 하기의 표 1은 본 발명에 따른 광검출소자의 전체적인 성능특징을 다른 형태의 광검출소자와 비교한 값을 표시한다.

[0107] 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 광검출소자는 전반적으로 모든 수치에서 다른 형태의 광검출소자에 비해 상당히 우수한 특징을 보여준다.

[0109] [표 1]

Device structure	λ (nm)	V_{photo} (mV)	R^* (A W^{-1})	D^* (Jones)	SNR	LDR (dB)	τ_r (ms)	τ_f (ms)
Ti/TiO ₂ -nanotube/CuZnS/Ag	280–420	<50	2.54 m @ 0V 640 @ 3V	—	—	—	450	410
ITO/a-In-Ga-Zn-O/Cu/Au	365	100	0.6 m	—	4.1×10^3	72	2.5	35
ITO/ZnO-nanowire/CuCrO ₂ /Ag	360–420	15	5.87 m	8.5×10^9	—	—	0.032	0.035
Ti/TiO ₂ -nanowell/NiO/Ag	280–450	470	65 m	1.1×10^9	8	—	1200	7100
Graphene oxide(CO)/GaN/GO	280–360	100	1.67 m	8.2×10^{10}	1.83	—	60	267
Au/Cr/Zn ₂ GeO ₄ nanowire/Cr/Au	200–320	—	5110 @ 1V	2.91×10^{11}	10	—	10	13
AlN/AlGa(In)N quantum well	230–390	650	0.1	1.4×10^{12}	10^4	—	—	—
Ni/Au/SiC/AlN/SiO ₂ /Au	200–360	—	0.1 @ –10V	3.9×10^{12}	—	—	—	—
ITO/ZnO/NiO/Au	365	250	1 m	5.6×10^{12}	—	—	0.020	0.071
FTO/TiO ₂ /Co ₃ O ₄ /NiO/Ag	320–400	780	3	2.7×10^{11}	5×10^4	76.7	0.20	1

[0110]

[0112] 본 발명에 따른 TiO₂ / Co₃O₄ 기반 광검출소자는 높은 광전변환 효율로 인하여 자체전력으로 동작할 수 있고, 대규모 최신식 제조방식을 이용하여 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 광검출소자는 전체적으로 15.8 %의 전력 변환 효율, 0.78V의 광 전압, 2 AW^{-1} 의 응답성, 5×10^4 이상의 신호 대 잡음비, 76.7dB의 선형 동적 범위 및 0.2ms 이하의 광 응답 속도를 나타냈다.

[0113] 또한, 실시예 3에서와 같이 TiO₂ / Co₃O₄ UV 광 검출기의 성능은 Co₃O₄ / Ag 인터페이스에서 NiO 삽입 및 후-열 처리에 의하여 상당수준으로 향상되었다. Co₃O₄ 층의 후열 처리는 광 생성 전하의 수명을 늘리는 데 매우 중요한 역할을 하였고, NiO 가 정공을 수송하는 데 유리할 뿐만 아니라 Co₃O₄ / Ag의 계면에서 전자가 재결합하는 것을 방지하는데 효과적이었다.

[0114] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 광검출소자는 15 mWcm^{-2} 의 UV 조명 하에서 13.5 mAcm^{-2} 의 매우 높은 광전류 값을 보여주었고, 가시-블라인드(visible-blind) 자외선 광 검출을 수행할 수 있다.

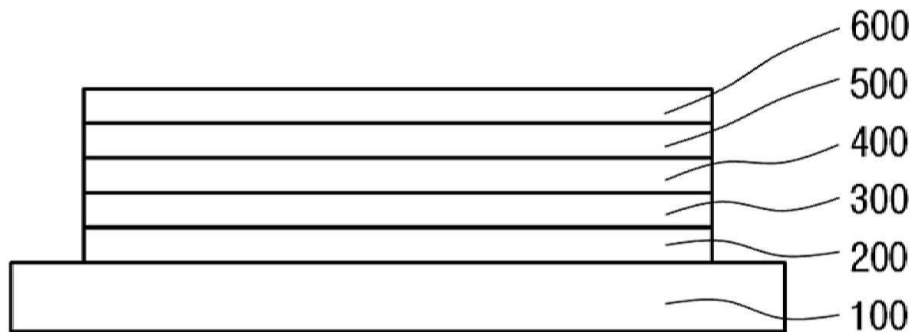
[0115] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 TiO₂/Co₃O₄ 기반 UV 광 검출기는 $60 \mu \text{Wcm}^{-2}$ 만큼 낮은 UV 방사 강도를 측정 할 수 있다.

[0116] 이와 같은 본 발명의 실시예들에 따른 TiO₂ / Co₃O₄ 기반 UV 광 검출 기능은 자체구동 UV 광전자장치로서 기능할 수 있도록 하고, 비용 효율적이고 높은 성능을 갖는 UV광 모니터링 시스템을 구현할 수 있다.

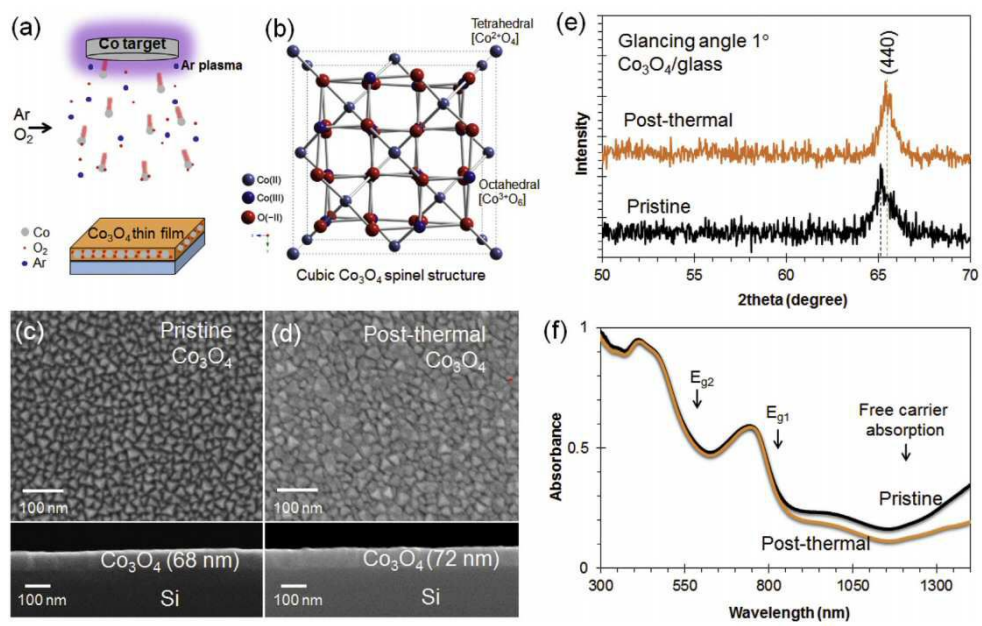
[0118] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

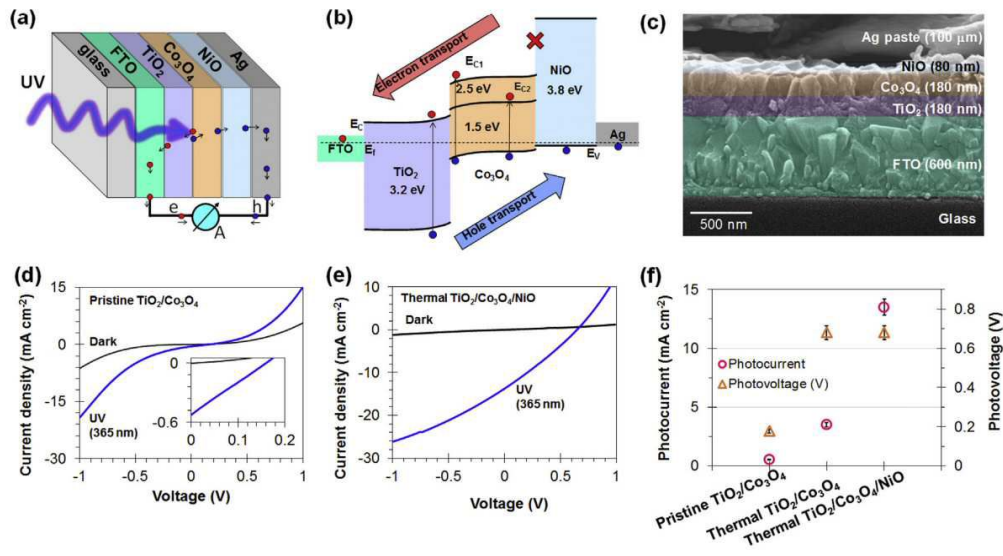
도면1



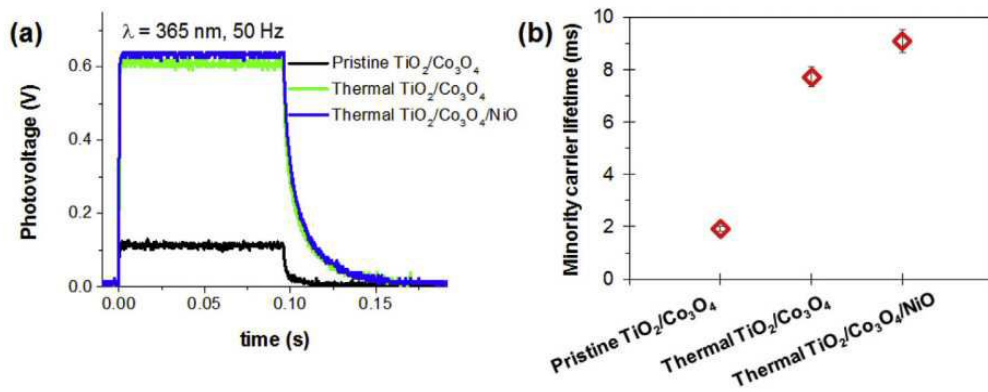
도면2



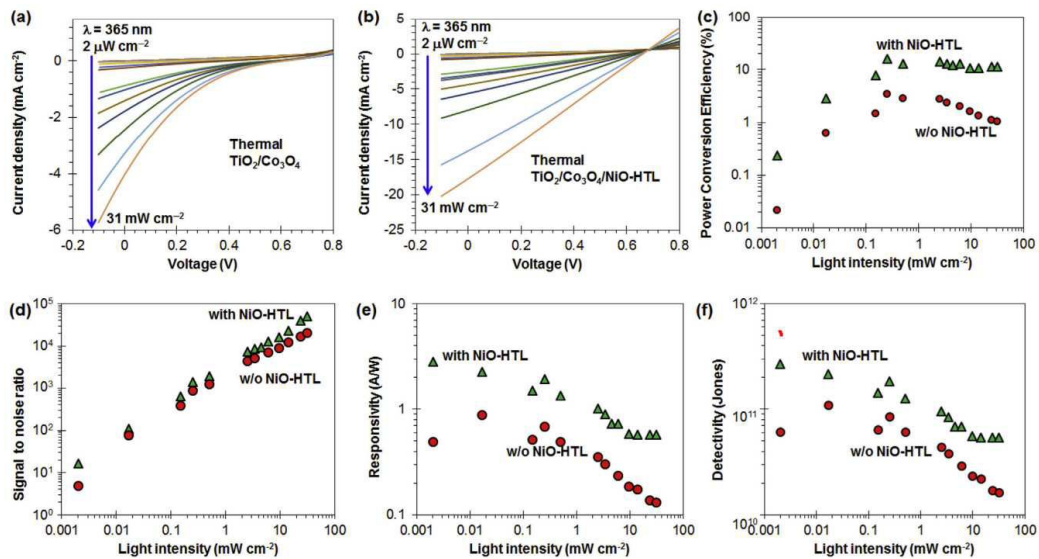
도면3



도면4



도면5



도면6

