(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0110848
(43) 공개일자 2020년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/06 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
C23C 14/54 (2018.01) *H01L 31/032* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/0623 (2013.01)
C23C 14/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0030293
(22) 출원일자 2019년03월18일
심사청구일자 2019년03월18일

(71) 출원인
에이치디씨아이콘트롤스 주식회사
경기도 성남시 분당구 정자일로213번길 5, 아이파크 302동 2층 (정자동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김준동
인천 연수구 컨벤시아대로 274번길 15, 2304동 1001호 (송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)
파텔 말케시 쿠마르
인천 연수구 컨벤시아대로 252번길 30 1501동 2005호 (송도동, 송도더샵퍼스트파크)
김규헌
경기도 용인시 수지구 정평로 61 신정마을성지아파트 505동 2004호
(74) 대리인
강정빈, 심찬, 송두현

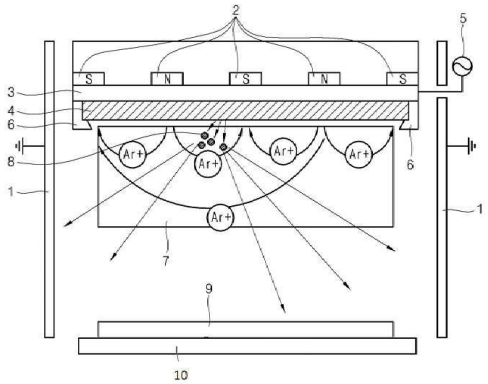
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **2차원 구조의 황화주석층의 제조방법 및 2차원 구조의 황화주석층**

(57) 요 약

본 발명은 2차원 구조의 황화주석층의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 스퍼터링을 이용하여 기판 상에 2차원 물질(2D Material)의 사방정계 황화주석(SnS)층을 단일 공정으로 제조하되, 성장된 황화주석층의 결정의 방향성을 제어할 수 있는 2차원 구조의 황화주석층의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/541 (2013.01)
H01L 31/0326 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

황화주석층의 제조방법으로서,

챔버 내에 황화주석(IV)을 포함하는 타겟물질과 처리해야할 기판을 배치하고,

챔버내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정을 포함하고,

상기 기판의 하면에는 가열부가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열하는, 황화주석층의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 스퍼터링공정은 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 해당하고, 상기 타겟물질에는 고주파 전력이 인가되고, 상기 타겟물질의 상기 기판측의 반대측에 자기장을 형성시킬 수 있는 자석부재를 배치하는, 황화주석층의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 기설정된 온도범위는 100° C 내지 600° C인, 황화주석층의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 가열부의 가열온도를 제어함으로써, 상기 황화주석층의 SnS의 결정 성장방향을 제어하는, 황화주석층의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 스퍼터링 공정 중에 상기 챔버내의 압력은 3 ~ 20 mTorr 범위로 유지되는, 황화주석층의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 기판의 표면에 성장된 황화주석층은 2차원(2D) 물질 구조를 가지는, 황화주석층의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 기판의 표면에 성장된 상기 황화주석층은 사방정형(orthorhombic) 구조를 가지고, 격자 파라미터 a는 2 ~ 6 Å 이고, 격자 파라미터 b는 9 ~ 13 Å이고, 격자 파라미터 c는 2 내지 6 Å인, 황화주석층의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 스퍼터링 공정에서,

챔버 내에서는 $2SnS_2$ ---- > $2SnS + S_2$ 의 반응이 이루어지고,

상기 S_2는 지속적으로 상기 챔버 외부로 배출되는, 황화주석층의 제조방법.

청구항 9

챔버 내에 황화주석(IV)을 포함하는 타겟물질과 처리해야할 기판을 배치하고,

챔버내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정에 의하여 제조되는 황화주석층으로서,

상기 기판의 하면에는 가열부가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열하는, 황화주석층.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2차원 구조의 황화주석층의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 스퍼터링을 이용하여 기판 상에 2차원 물질(2D Material)의 사방정계 황화주석(SnS)층을 단일 공정으로 제조하되, 성장된 황화주석층의 결정의 방향성을 제어할 수 있는 2차원 구조의 황화주석층의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 2차원 소재는 최근 다양한 전기적, 광학적 성질을 가지는 것으로 알려지고, 이에 대한 기술 응용범위가 확대되고, 이에 대한 상용화 가능성이 높아지고 있다.

[0004] 이와 같은 2차원 소재는 원자들이 단일 원자층에 상응하는 두께를 가지고 평면에서 결정구조를 가지는 물질로서, 넓게 해석시 반데르발스 이종접합구조의 경우에도 단일 원자층 구조는 아니지만 2차원소재의 장점을 극대화할 수 있는 구조로 2차원소재의 범주에 속한다.

[0005] 이와 같은 2차원소재는 전기적 특성에 따라 도체, 반도체, 부도체로 분류할 수 있고, 대표적으로 도체성질을 가지는 그래핀, 반도체 성질을 가지는 전이금속 디칼코나이드, 부도체 성질을 가지는 육방정계 질화붕소가 있다.

[0006] 한편, 황화주석 (tin (II) Sulfide, SnS, 본 명세서에서 “황화주석”은 화학식 SnS 로 표기되는 tin (II) Sulfide 를 지칭하고, “황화주석(IV)”는 화학식 SnS_s 로 표기되는 tin (IV) sulfide를 지칭한다) 는 무독성의 미네랄 재료로 알려져 왔다. Sn 은 S 와 반응하여 갈색의 고체 SnS 를 형성하고, 이와 같은 SnS는 물에 녹지 않는 물질에 해당한다.

[0007] 2차원 구조를 갖는 황화주석의 경우 물 속에서 초음파 박리를 통하여 원자적으로 얇은 반도체 황화주석층을 형성할 수 있었다.

[0008] 이와 같은 2차원 구조의 황화주석층은 적은 층을 가지고, 벌크 결정 구조보다 넓은 광학적 밴드갭(1.5eV 이상)을 가지고 또한 높은 흡수계수 (10^4 cm^{-1}) 등의 유리한 광학적 특징을 가짐으로써 태양광 장치 등에 있어서 적용 가능성이 시사되어 왔다.

[0009] 2차원 구조의 황화주석층은 황화주석의 단위셀에서 Sn 과 S는 서로 공유결합을 형성하고 있고, 1:1의 비율로 2차원 격자 구조를 형성할 수 있다.

[0010] 또한 2차원 구조의 SnS는 고유한 비등방성 특성을 가지고 있고, 2차원 구조의 SnS의 라만 스펙트럼에는 결정 구조의 독특한 특징이 나타난다. 따라서 SnS층의 두께, 각도 및 온도에 따라 달라지는 Raman 특성이 다양한 종류의 비등방성 광학적 특성을 설명할 수 있다.

[0011] 위와 같은 SnS의 고유한 구조적 특성에 따라 FET (FIELD EFFECT TRANSISTOR), 비등방성(ANISOTROPIC) FET, 솔리드-이온 배터리, 근적외선 포토디텍터, 및 헤테로정션 FET, 파이로-포토트로닉 장치, 및 광전환 및 파장 변환 장치 등에서 2차원 구조의 SnS 재료의 활용이 제안되었다.

[0012] 그러나, 종래의 기술에서는 SnS 의 박막층 혹은 층을 형성하는 과정에서 어려움이 있었고, 특히 SnS층의 결정구조의 방향성을 제어하는 것은 사실상 불가능하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1869337 B1 “황화주석 박막 및 그 형성 방법, 박막 태양전지 및 그 제조방법” (2016.4.27 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 스퍼터링을 이용하여 기판 상에 2차원 물질(2D Material)의 사방정계 황화주석(SnS)층을 단일 공정으로 제조하되, 성장된 황화주석층의 결정의 방향성을 제어할 수 있는 2차원 구조의 황화주석층의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 황화주석층의 제조방법으로서, 챔버 내에 황화주석(IV)을 포함하는 타겟물질과 처리해야할 기판을 배치하고, 챔버내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정을 포함하고, 상기 기판의 하면에는 가열부가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열하는, 황화주석층의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 스퍼터링공정은 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 해당하고, 상기 타겟물질에는 고주파 전력이 인가되고, 상기 타겟물질의 상기 기판측의 반대측에 자기장을 형성시킬 수 있는 자석부재를 배치할 수 있다.

[0019] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 기설정된 온도범위는 100° C 내지 600° C일 수 있다.본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 기설정된 온도범위는 250° C 내지 425° C일 수 있다.

[0020] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 스퍼터링 공정 중에 상기 챔버내의 압력은 3 ~ 20 mTorr 범위로 유지될 수 있다.

[0021] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 기판의 표면에 성장된 황화주석층은 2차원(2D) 물질 구조를 가질 수 있다.

[0022] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 기판의 표면에 성장된 상기 황화주석층은 사방정형(orthorhombic) 구조를 가

지고, 격자 파라미터 a는 2 ~ 6 Å 이고, 격자 파라미터 b는 9 ~ 13 Å이고, 격자 파라미터 c는 2 내지 6 Å일 수 있다.

[0023] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 스퍼터링 공정에서, 챔버 내에서는 $2SnS_2$ ---- > $2SnS + S_2$ 의 반응이 이루어지고, 상기 S_2는 지속적으로 상기 챔버 외부로 배출될 수 있다.

[0025] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 몇 실시예에서는, 챔버 내에 황화주석(IV)을 포함하는 타겟물질과 처리해야할 기판을 배치하고, 챔버내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정에 의하여 제조되는 황화주석층으로서, 상기 기판의 하면에는 가열부가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열하는, 황화주석층을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 바람직한 방향으로 2D SnS 층을 성장시킴으로써, 2D 사방정계의 SnS층의 이방성 특성을 활용함으로써, 보다 높은 에너지 효율로 광전자 분야에서 활용할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단일 단계를 통해 표면에 대한 배향 각도를 제어하면서 나노 스케일의 SnS으로 구성된 SnS 박막을 성장시킬 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 높은 신호 대 잡음비, 선형 동적 범위 및 높은 응답 속도와 같은 우수한 광전자 성능을 보이는 SnS층을 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조되는 SnS층의 전자 접합 형성(electronic junction formation) 및 광학 반사율과 같은 광전자 특성을 제어할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, SnS의 구조의 방향성을 제어함으로써 가시 광선 및 근적외선을 포함하는 넓은 범위의 파장에서 양호한 제로 바이어스 광 응답성을 갖는 우수한 광 센서로서 작동되는 SnS층을 제조하는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석층의 제조장비를 개략적으로 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석층을 형성과정과 관련된 사항들을 도시한다.

도 3은 5.59ÅA의 층 간격을 갖는 SnS의 2개의 원자 단위의 층의 도식적 이미지를 도시한다.

도 4는 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 황화주석층의 실험결과를 도시한다.

도 5는 250° C 및 300 ° C에서 형성된 수직방향으로 배향된 SnS층의 표면 모폴로지를 도시한다.

도 6은 각각의 온도에서의 Isometric FESEM 이미지를 도시한다.

도 7은 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 SnS층의 광학적, 전기적, 광전자적 특징을 도시한다.

도 8는 본 발명의 일 실시예에 따른 방향성이 제어된 SnS층을 갖는 광전소자의 특성을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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, "X는A 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.

[0037] 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.

[0038] 또한, 본 명세서에서 명백하게 다른 내용을 지시하지 않는 “한”과, “상기”와 같은 단수 표현들은 복수 표현들을 포함한다는 것이 이해될 수 있을 것이다.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석층의 제조장비를 개략적으로 도시한다.

[0045] 본 발명에서는 고주파 전압(RF) 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 황화주석층을 기판 상에 성장시킨다.

[0046] 구체적으로, 내부에 기판(9)가 장착되며 내벽에 접지전압을 공급받는 챔버(1), 챔버(1) 내부에 위치하며 외부로부터 고주파 전압(5)을 공급받는 스퍼터 건(3), 스퍼터 건(3) 상부면에 위치한 자석(2), 스퍼터 건(3) 하부면에 위치한 타겟물질(4), 타겟 물질(4)을 부착 지지하는 건 벽(6), 상기 기판(9)을 가열하는 가열부(10), 및 상기 챔버(1) 내부의 기체를 외부로 배출하는 펌프부(미도시)를 포함한다.

[0048] 이하, 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 황화주석층의 제조설비의 동작에 대하여 설명하도록 한다.

[0049] 먼저, 챔버(1) 내부에는 아르곤 가스 등을 포함하는 희가스가 주입된다. 이 후, 주입된 아르곤 가스는, 스퍼터 건(3)에 인가된 고주파 전압(5)에 의해 기체 방전을 일으킴으로써, 아르곤 가스 플라즈마(7)로 변환된다. 이때, 챔버(1) 내부 즉, 타겟물질(4)과 웨이퍼(9) 사이의 공간에는 스퍼터 건(3) 상부면에 위치한 자석(2)에 의해 자계가 형성되어 있다.

[0050] 기체 방전에 의해 생성된 아르곤 가스 플라즈마(7)는, 챔버(1) 내부에 형성되어 있는 자계의 경로를 따라 타겟 물질(4) 쪽으로 이동함으로써, 건 벽(6) 상에 고정된 타겟 물질(4)의 표면과 물리적으로 충돌한다.

[0051] 그에 따라, 타겟 물질(4)의 표면으로부터는 증착 물질(8)이 방출되고, 이러한 증착 물질(8)은, 챔버(1) 하부면에 위치한 웨이퍼(9) 표면에 증착되어 웨이퍼(9) 상에 박막을 형성한다.

[0053] 도 1에 도시된 황화주석층 제조설비를 이용한 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석층의 제조방법은 챔버(1) 내에 황화주석(IV)(SnS_2)을 포함하는 타겟물질(4)과 처리해야할 기판(9에 상응)을 배치하고, 챔버(1) 내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정을 포함한다.

[0054] 여기서, 본 발명에서는, 상기 기판(9)의 하면에는 가열부(10)가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열한다.

[0055] 이와 같은 방식으로 단일 공정으로 기판(9) 상에 2차원 구조를 갖는 황하주석층을 안정적으로 형성시킬 수 있다.

[0056] 이후, 본 발명에서는 희가스의 도입을 유지하면서, 기판을 100° C이하로 냉각한다. 본 발명에서는 상기와 같은 공정만으로 추가적인 공정, 예를들어 통상적인 화학물리적 기체를 이용한 방법에서와 같은 설퍼화(SULFURIZATION) 없이 기판위에 박막의 황화주석층을 형성할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 상기 스퍼터링공정은 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 해당하고, 상기 타겟물질(4)에는 고주파 전력이 인가되고, 상기 타겟물질(4)의 상기 기판측의 반대측에 자기장을 형성시킬 수 있는 자석부재를 배치한다.

[0059] 더욱 바람직하게는 상기 타겟물질(4)에 인가되는 RF 전력은 30~70W 범위에 해당한다. 이와 같은 전력 범위에서 상기 황화주석층의 성장을 안정적으로 도모할 수 있다.

[0061] 바람직하게는, 상기 기설정된 온도범위는 100° C 내지 600° C이고, 더욱 바람직하게는 상기 기설정된 온도범위는 250° C 내지 425° C이다.

[0062] 250 ° C 이하에서는 결정의 성장이 어렵고, 500° C 이상인 경우에는 황화주석층이 열분해에 의하여 소실될 수 있다.

[0063] 본 발명에서는, 상기 가열부의 가열온도를 제어함으로써, 상기 황화주석층의 SnS의 결정 성장방향 및 두께를 제어할 수 있다.

[0064] 전술한 바와 같이 황화주석층의 결정의 성장방향 및 두께에 따라서 다양한 광학적 특성, 전기적 특성, 광전자적 특성을 발휘할 수 있고, 해당 목적에 맞는 특성을 갖는 황화주석층을 정밀하게 제조하기가 매우 어려웠다. 본 발명에서는 상기 가열부의 온도를 조절하여 황화주석층의 성장을 제어하고, 최종적으로 생성된 황화주석층의 광학적 특성, 전기적 특성, 광전자적 특성를 제어할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 상기 스퍼터링 공정 중에 상기 챔버내의 압력은 3 ~ 20 mTorr 범위로 유지된다. 이와 같은 챔버내의 압력 범위를 유지함으로써 보다 안정적으로 황화주석층을 상기 기판 상에 형성 및 성장시킬 수 있다.

[0068] 상기와 같은 방법으로 형성된 상기 기판의 표면에 성장된 황화주석층은 2차원(2D) 물질 구조를 가진다. 본 명세서의 2차원 물질 혹은 2D 물질은 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 지칭하는 판상형 구조의 결정구조를 갖는 물질, 예를들어 그래핀 등을 포함하는 개념으로 이해되어야 할 것이다.

[0069] 더욱 상세하게는, 상기 기판의 표면에 성장된 상기 황화주석층은 사방정형(orthorhombic) 구조를 가지고, 격자 파라미터 a는 2 ~ 6 Å 이고, 격자 파라미터 b는 9 ~ 13 Å이고, 격자 파라미터 c는 2 내지 6 Å이 될 수 있다. 이와 같은 결정구조는 후술하는 광학적, 전기적, 및 광전자적 특성에 있어서 유리한 효과를 발휘할 수 있도록

한다.

[0071] 상기 스퍼터링 공정에서, 챔버 내에서는 상기 기판의 가열에 의하여 $2SnS_2$ ---- > $2SnS + S_2$ 의 반응이 이루어지고, 상기 S_2는 지속적으로 상기 챔버 외부로 배출된다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에서는 균질한 황화주석층을 기판상에 형성시키기 위하여 황화주석(IV, SnS_2)의 열분해 과정에서 생성되는 S_2 를 공기펌프부에 의하여 아르곤가스와 같이 배출한다. 이와 같은 구성에 의하여 높은 순도의 황화주석층을 기판상에 형성할 수 있다.

[0074] 본 발명에서는 전술한 바와 같이 챔버 내에 황화주석(IV)을 포함하는 타겟물질과 처리해야할 기판을 배치하고, 챔버내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정에 의하여 제조되는 황화주석층으로서, 상기 기판의 하면에는 가열부가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열하는, 황화주석층을 제조할 수 있다.

[0076] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석층을 형성과정과 관련된 사항들을 도시한다.

[0077] 도 2에 도시된 바와 같이, 250 ~ 500 ℃의 기판 온도 범위에서 황화주석(IV)(SnS_2)를 포함하는 타겟물질을 이용한 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 기판(Si 웨이퍼 또는 쿼츠(quarts)) 상에 사방정계(orthorhombic) 황화주석(SnS)층을 제조하였다. 스퍼터링 증착 공정 동안에 챔버내의 압력은 6 mTorr로 유지하였고, 희가스는 30 내지 70, 바람직하게는 50 sccm의 Ar을 공급하였다.

[0078] 한편, 상기 가열부 상의 기판은 3 내지 20 rpm, 바람직하게는 5 rpm의 속도로 회전되었다. 이는 기판의 넓은 영역에 걸쳐서 SnS 층의 균일한 성장을 도모하기 위함이다.

[0079] 도 1의 a는 SnS_2을 포함하는 타겟물질로부터 스퍼터링 공정으로 SnS층을 형성하는 공정을 도시한다.

[0080] 본 발명에 따른 공정은 SnS 층의 결정방향을 제어할 수 있으면서, 동시에 웨이퍼 스케일의 막의 제조에 적용될 수 있으며, 또한 높은 성장 속도를 가지고, 또한 황화처리를 수행하지 않는 단일단계라는 점에서 많은 장점을 가지고 있다.

[0082] 도 2의 b에서와 같이 기판 온도를 5 내지 15 분 이내, 바람직하게는 10분 이내에 증착 온도 (T_d)까지 상승시키고, 다음 20내지 60분 동안, 바람직하게는 32분 동안 T_d에서 유지 시켰고, 그 동안 50W의 RF 전력이 셔터가 열려있는 SnS_2 타겟물질에 인가되었다.

[0083] 스퍼터링 공정 후, Ar 흐름은 기판이 50℃ 내지 120℃, 바람직하게는 100 ℃로 냉각 될 때까지 유지되었다. 이와 같이, 본 발명에 따른 황화주석층을 제조하는 방법은 단일단계 공정이며 통상적인 화학적 및 물리적 증기 방법에서 일반적으로 요구되는 황화와 같은 추가 단계가 필요하지 않다.

[0085] 그림 1의 c는 250, 300, 350, 400 및 500 ℃의 T_d에서 석영 기판 (상단 이미지)과 Si 웨이퍼 (하단 이미지)에서 성장한 SnS 막의 사진을 도시한다.

[0086] 스퍼터링 증착된 SnS_2 입자는 고온에서 SnS 및 S로 해리되고 사방정계 SnS 층으로의 국부적 상구조 전이(in situ phase structural transition)를 겪는다. 화학량론에 대한 제어는 과량의 황 종류 물질(sulfur species)을 제거하고 황 종류 물질과 필름의 바람직하지 않는 반응을 방지하는 Ar 흐름을 제어함으로써 더욱 향상될 수 있다.

[0087] 도 2의 a의 우측에는 a = 4.33Å, b = 11.18Å 및 c = 3.98Å의 격자 파라미터를 갖는 사방 정계 SnS 층이 표시되어있다. 바람직하게는 격자 파라미터 a는 2 ~ 6 Å 이고, 격자 파라미터 b는 9 ~ 13 Å이고, 격자 파라미터

c는 2 내지 6 Å 이다.

[0089] 도 3은 5.59ÅA의 층 간격을 갖는 SnS의 2개의 원자 단위의 층의 도식적 이미지를 도시한다.

[0090] 본 발명에 의하여 제조된 황화주석층은 SnS층이 원자단위에 있어서 층을 형성하여 성장하는 2차원 물질에 해당한다.

[0092] 도 4는 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 황화주석층의 실험결과를 도시한다.

[0093] 도 4의 a 내지 h는 100 내지 425 ℃에서의 T_d(기판가열온도)에 따른 Si 웨이퍼 상에 성장된 SnS 막의 상부 및 단면에 대한 전계방출주사전자 현미경 (FESEM) 이미지를 도시한다.

[0094] 200 ℃ 이상의 T_d에서 성장한 모든 필름은 결정질 SnS상을 나타낸다. 본 발명에서는 2D SnS층의 방향이 기판의 가열온도에 의하여 제어할 수 있다.

[0095] 수직 배향성 SnS 층은 200 - 300 ° C의 T_d에서 성장한 필름에서 일반적으로 확인할 수 있다. 그러나, 고온에서 성장한 필름은 기판의 수평면에 작은 각을 갖는 주로 수평으로 성장한 SnS 층을 포함한다. 도 4의 c 내지 h에 도시된 바와 같이 250, 350, 375, 400 및 425 ℃에서 제조 된 필름의 표면 형태 및 단면 이미지는 SnS 층의 배향 각도가 T_d에 따라 변함을 알 수 있다.

[0096] 수직으로 성장된 SnS 층을 갖는 필름은 서로 상호 연결된 11-28 nm의 두께를 갖는 얇은 SnS 디스크로 구성될 수 있다. 도 5의 (a)는 T_d가 250℃ 에서 스퍼터링을 한 SnS층을 도시하고, 도 5의 (b)는 T_d가 300 ℃ 에서 스퍼터링을 한 SnS층을 도시한다. 수직으로 성장된 11.2 nm의 층 두께는 15 ~ 25 개의 SnS층에 해당할 수 있다.

[0097] 도 4의 c에 도시된 바와 같이 수직 층의 전체 두께는 T_d = 250 ° C의 공정 조건에서 380nm 내지 420nm, 바람직하게는 약 400 nm이다.

[0098] 도 4의 c 내지 g에 도시된 바와 같이 T_d가 상승함에 따라 T_d가 400 ° C에 가까워짐에 따라 250 ° C에서 수직 성장 모드가 점차 수평 성장 모드로 변경된다.

[0099] 400 ℃의 T_d에서 최종 막 두께는 140nm 내지 180nm, 바람직하게는 약 160nm로 측정된다. 이로부터 400° C에서의 성장 속도는 250° C에서의 성장 속도 보다 훨씬 낮음을 확인할 수 있다.

[0100] 400℃에서와 같은 수평 성장 구조를 갖는 필름에서, SnS 나노 디스크에 수직인 격자 벡터 b는 표면에 거의 수직이다. 또한, SnS 막은 그레인 바운더리에서 제한되는 것으로 보여진다.

[0101] 본 발명에서는 T_d가 증가함에 따라 SnS층의 배향이 변화하나, 425 ℃까지 사방정계 구조가 SnS층에서 유지된다.

[0103] 도 4의 i는 다양한 T_d에서 원소 조성과 Sn/S 비율에 대해서 도시한다. 또한, Sn과 S의 원소 조성은 에너지 분산 분광기 (EDS)를 사용하여 추정하였다.

[0104] T_d가 250 ℃로 증가함에 따라, S의 원소 백분율은 66에서 52 %로 감소하고, Sn의 원소 백분율은 SnS_2의 해리의 결과로 33에서 46 %로 증가한다. 비정질 SnS_2의 분해에 따라 Sn / S 비는 0.5에서 1로 증가한다. 250 내지 425 ° C의 온도 범위에서 425 ° C에 가까워질수록 Sn/S 비는 1에 가까워진다.

[0105] 막 성장속도는 S 및 Sn의 급격한 손실로 인해 450℃ 이상으로 급격히 감소하고 Sn/S 비율은 1 이상으로 빠르게 증가한다. 1 에서 1.4로의 Sn / S 비율의 급격한 증가는 S가 더 높은 증착 온도에서 일어난다. 500 ℃에서 성장한 필름은 금속 Sn 필름 (~ 26.3 nm)에 해당함이 실험으로 밝혀졌다.

[0107] 위와 같은 결과는, 본 발명에 따른 황화주석층의 제조방법에서와 같이 층상의 SnS 물질을 합성하는 것의 중요

성을 입증한다. 본 발명에 따른 황화주석층은 방향성의 제어가 가능한 황화주석층의 제조방법에 해당한다.

[0109] 스퍼터링된 SnS_2 입자의 SnS 층으로의 상 구조전이(Phase Transistion)는 증착 온도에서 SnS_2 매트릭스로부터 S를 우선적으로 제거함으로써 유도된다. SnS 핵은 기판에 공유 결합을 형성한 후 SnS_2의 가장자리에서 성장하기 시작하여 층을 통해 전파된다.

[0110] T_d가 증가함에 따라 SnS의 성장률이 감소하는 것은 SnS_2의 해리(dissociation)와 탈착(desorption) 사이의 속도에서의 동적 균형의 변화를 반영한다. 두 비율 모두 T_d가 증가함에 따라 기하 급수적으로 증가한다.

[0111] 그러나, 두 경쟁반응에 대한 활성화 에너지 장벽(activation energy barrier)의 차이는 SnS의 효율적인 성장을 위한 온도 범위를 결정한다. 250 ℃ 근처의 온도에서, SnS_2의 해리가 빠른 속도로 발생하기 시작하여 높은 SnS 성장률 (13 nm / min)을 유도한다.

[0113] 온도가 400 ℃ 가까이 올랐을 때 해리 온도는 저온보다 훨씬 더 빠르지만, 일정한 증착 속도의 조건에서 SnS_2의 높은 탈착률(desorption rate)은 표면 근처의 SnS_2 농도를 고갈시키고 SnS 층의 성장을 억제한다. 동시에, 온도가 상승함에 따라 반응 조건이 변하게 되면 표면 근처의 평형 S(황) 농도(equilibrium S concentration)에도 변화가 생길 수 있다.

[0114] S 농도는 황 탈착과 SnS_2 해리 사이의 속도의 균형에 의해 결정된다. 온도가 425° C까지 상승하면 균형이 바뀔 수 있다. 표면 근처의 높은 평형 S 농도는 S 탈착 속도에 비해 높은 SnS_2 해리 속도로 인해 250 ℃에 가까운 온도에서 예상된다.

[0115] SnS_2의 해리 속도는 고온에서 증가 할 것이며 S농도를 증가 시키는데 기여할 수 있다. 그러나, SnS_2의 높은 탈착률로 인해, S가 덜 방출되고 S 농도가 감소 한다.

[0116] 또한 고온에서 S의 탈착률이 높아지면 S 농도가 더 낮아진다. SnS 필름 내의 Sn / S 비율은 기판 근처 (또는 필름 내)의 약간 과량의 황 농도로 인해 1보다 약간 작다. T_d가 증가함에 따라 필름의 S 분율이 감소함에 따라 천천히 1에 접근한다.

[0118] 도 4의 j 에서, T_d에 대한 층 배향의 의존성은 SnS 층과 기판 사이의 각도의 플롯(수식)으로 표현될 수도 있다. 도 4의 j는 Si 기판에 대한 a 및 c 격자 벡터에 의해 정의되는 평면 2D 구조를 갖는 SnS 층의 층 배향 각도 (Ao를 개략적으로 도시한다. 기판 온도가 상승함에 따라 각도가 감소함을 알 수 있습니다.

[0119] 도 4의 j에 도시된 Ao와 T_d의 경험적 관계는 SnS층의 결정의 각도 제어를 위해 활용될 수 있다. 본 발명의 제조 공정에서 방출된 황(S)는 기판으로부터 탈착되거나 기판과 함께 후속 반응에 관여 할 수 있다. 따라서, 위에서 설명한 S 농도에서의 T_d 변화는 방위각을 결정하는데 중요한 역할을 할 수 있다.

[0120] 기판 근처의 과량의 S 농도는 수직 배향된 SnS 층의 형성을 위한 SnS의 에지 성장을 위한 사이트를 제공할 수 있다. 한편, S 농도가 낮은 기판은 SnS 층의 성장을 위한 사이트가 더 적을 것이다. 대신에, S 방향 결핍은 기판과 SnS 층 사이의 반 데르발스 상호 작용을 최대화 할 수 있기 때문에, S 결핍 기판은 기판에 평행하게 배향된 SnS 층의 성장에 유리할 수 있다.

[0121] SnS는 원소 Sn과 S 로의 해리에 대해 500 ℃ 이하에서 저항력을 지니며, 증기는 물리적 증기 증착(PVD)으로 증착에 사용할 수 있다. 따라서 다양한 접촉각을 갖는 화학량론적 SnS 층(stoichiometric SnS layer)이 250 - 425 ° C의 넓은 온도 범위에서 얻어 질 수 있다.

[0123] 도 4의 k는 T_d가 증가함에 따라 전체 필름 두께 (t_f)의 변화를 도시한다.

[0124] t_f는 처음에 100 ℃에서 떨어지며, T_d가 250 ℃에 가까워 질수록 증가하며, 이는 SnS_2의 상 구조 전이의 직접적인 결과로서 필름 내 수직으로 배향된 SnS 층의 증가된 성장률에 기인한다.

[0125] 250 - 425° C의 온도 범위에서 수직 방향에서 수평 방향으로의 방향의 점진적인 변화와 감소된 성장률은 t_f의 감소로 이어진다. 425 ℃ 이상에서는 SnS 층의 탈착과 해리에 의해 t_f가 급격히 감소한다.

[0127] 도 4의 1은 각도 (A0)에서의 변화를 XRD 스펙트럼에 의하여 입증한다. 여기서, SnS 상에 대한 특성 XRD 피크의 강도 프로파일의 변화는 SnS 층의 배향 변화에 기인하여 300 내지 400 ℃의 온도 범위에서 관찰된다. 상은 사방정계 SnS로 남아 있지만, 필름 내의 SnS 층의 배향 변화는 피크 강도의 변화를 야기한다. 300 ℃에서 성장한 SnS 막에서는 (111)면에 해당하는 31.5 ° 의 뚜렷한 피크가 관찰 되었으나 400℃에서 성장한 막에서는 (004)면에서 32 ° 에서 피크가 지배적으로 나타난다. 이러한 강도 프로파일의 변화는 Td가 증가함에 따라 수직 (300° C)에서 수평 (400° C) 방향으로 필름 내의 SnS 층의 방향 변화를 직접 반영한다.

[0128] 400 ℃에서 성장한 SnS 박막의 XRD 패턴은 순수 SnS와 일치한다. 그러나 낮은 T_d (<300 ° C)에서 XRD는 수직으로 성장한 SnS 층이 필름에서 미 반응 SnS_2와 섞여 있음을 나타낸다.

[0130] 도 6은 각각의 온도에서의 Isometric FESEM 이미지를 도시한다. 구체적으로 도 6은 석영(quartz)에서 성장한 SnS층의 FESEM 이미지를 도시한다. 도 6은 온도에 따라서 SnS층의 배향이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Si 기판에서 성장한 SnS 와도 동일한 형상을 보인다.

[0132] 도 7은 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 SnS층의 광학적, 전기적, 광전자적 특징을 도시한다.

[0133] 구체적으로 도 7의 a는 투광성을 도시하고, 도 7의 b는 SnS / 석영으로부터의 확산 반사 스펙트럼을 도시한고, 도 7의 c는 흡수 계수를 도시하고, 도 7의 d는 배향 조작 된 SnS 샘플의 Tauc 플롯을 도시하고, 도 7의 e는 벌크 캐리어 농도의 아레니우스 플롯(Arrhenius plot), N_A 대 1 / T를 도시하고, 도 7의 f는 전도성의 아레니우스 플롯, s 대 1 / T를 도시한다.

[0134] 도 7에 도시된 바와 같이 SnS 층의 방향이 필름의 광학 특성에 강한 영향을 미친다.

[0136] 도 7의 a 및 b는 석영상의 SnS 막의 투과율 (T) 및 반사율 (R) 스펙트럼을 각각 보여준다. 상기 스펙트럼에서 가시 범위에서 높은 흡수를 특징으로 한다. 또한 NIR(Near Infra Red) 부근의 T 프로파일의 변화는 SnS 층의 배향이 수평 및 수직 방향 사이에서 변화 할 때 SnS 막에 대한 밴드 갭 (Eg)의 변화를 나타낸다. 이 결과는 SnS 층의 배향과 관련된 이방성 광학 특성을 입증한다.

[0137] 도 7의 b는 상이한 층 방위를 갖는 필름에 대한 R(Diffuse Reflectance) 프로파일을 도시한다. 수평 SnS 층은 전체 가시 범위에서 높은 R 값 (> 40 %)을 나타내고, 수직 SnS 층을 갖는 필름은 가시 범위 전체에서 4 % 이하의 낮은 R 값을 나타낸다.

[0138] SnS 막의 흡수 계수는 SnS 층의 배향에 따라 변함을 알 수 있다. 흡수율은 상기 측정된 T값과 R값으로부터 도출될 수 있다. 도 7의 c에서와 같이 두께가 각각 18 nm와 43 nm 인 SnS 박막의 태양 스펙트럼의 피크 범위 (450 ~ 580 nm)에서 가시 광선을 흡수하는 것을 알 고 있다.

[0139] 또한 본 발명의 제조방법으로 제조된 SnS층에 있어서, 수평 및 수직의 배향성을 갖는 SnS 층 모두 높은 흡수 계수를 가짐을 알 수 있다. 이와 같은 본 발명에 따라 제조된 SnS층의 흡수계수는 다른 솔라셀 재료, 예를들어 c-Si, a : Si, CIGS, GaAs, CdTe 및 $CH_3NH_3PbI_3$과 같은 다른 태양 전지 재료보다 훨씬 높음을 알 수 있다.

[0140] 또한, SnS 박막의 방향에 의존하는 값은 이방성에 의해 유도되는 2D SnS의 특별한 광전자 특성을 발휘할 수 있다.

[0142] 도 7의 d에서와 같이 Tauc 플롯에 의해 결정된 Eg 값은 또한 SnS 막에 대한 층 배향에 대한 의존성을 나타낸다. Tauc 플롯상의 광학 천이는 도 7의 d와 같이 레이어 방향에 따라 변하는 유한(finite) Eg 값을 제공한다.

[0143] 수직 SnS 층은 Eg = 2.04eV의 비교적 높은 값을 나타낸다. 한편, 수평 SnS 층을 갖는 필름은 1.68eV의 낮은 Eg 값을 나타낸다. 이 결과는 배향 제어 필름의 준비가 다양한 광전자 응용을 위한 필름의 밴드 갭 엔지니어링의 효율적인 방법이 될 수 있음을 알 수 있다.

[0144] 본 발명에 따라 제조된 SnS층의 측정 밴드 갭 (1.6-2.0 eV)은 일반적인 SnS 재료의 밴드갭 값 (1.3-6.6 eV)보다 다소 높다. 높은 값의 원인은 부분적으로 SnS 층의 두께 때문일 수 있다. SnS 박막의 밴드 갭의 변화는 측정 된 SnS 층의 두께 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

[0145] 수직 SnS 층 (11nm)의 두께는 수평 층의 두께 (160nm)보다 낮다. 두꺼운 수직 필름 (400nm)은 얇은 (11nm) 수직 SnS 층을 포함한다. 따라서, 수직 SnS 층을 갖는 필름이 수평 층보다 높은 밴드 갭을 가질 것으로 기대할 수 있다.

[0147] 도 8는 본 발명의 일 실시예에 따른 방향성이 제어된 SnS층을 갖는 광전소자의 특성을 도시한다.

[0149] 구체적으로 도 8의 a 는 SnS/ Si 샘플에 대한 확산 반사(Diffuse Reflectacnce) 특성을 도시하고, 도 8의 b는 p-n 헤테로 접합을 형성하기 위해 n-Si와 ITO 사이에 배치된 SnS를 포함하는 장치의 개략적인 구성을 도시하고, 도 8의 c는 어두운 I-V 특성을 도시하고(내부 그래프는 로그스케일의 그래프를 도시), 도 8의 d는 λ = 400 nm 인 빛에 대한 I-V 특성을 도시하고(내부 그래프는 로그스케일의 그래프를 도시하고), 도 8의 e는 일시적인 광전압을 도시하고, 도 8의 f는 광전류를 도시하고, 도 8의 g는 모트 - 쇼트키(Mott-Schottky) 특성을 도시하고, 도 8의 h는 층의 방향 각도의 함수로서 평면 밴드 포텐셜 및 개방 회로 전압을 도시하고(내부의 그림은 Si / SnS의 에너지 밴드 다이어그램을 도시하고), 도 8의 i는 제로 바이어스 및 암 조건에서 SnS 장치의 콜 콜 (Cole-Cole) 플롯을 도시한다.

[0151] 도 8의 a에 도시된 바와 같이 Si 웨이퍼 상에 성장한 SnS 층은 반사율 (R)에 있어서도 배향(orientation)에 따라 변화한다. Si 기판 상에 성장된 수평 SnS 층 (배향 각도가 0 ° 및 15 °)은 광범위한 파장 (400 내지 1000 nm)에서 50 %에 가까운 R (Diffuse reflectance) 값을 갖는다. R 값은 배향각도(Ao)가 증가함에 따라 감소하고, 수직 SnS 층 (90° 의 배향각도)에 대해 3 % 미만이다. Si 기판의 수직 SnS 층은 작은 R 값(50%)을 가지기 때문에, 광전자적 이용에 있어서 유리한 효과를 발휘할 수 있다.

[0153] 도 8의 b에 도시된 바와 같이 n-Si 웨이퍼 위에서 성장한 각도가 제어된 SnS 층은 그 자체로 p-n 헤테로 접합을 형성하므로 제로 바이어스 광대역 광전자 장치로 작동할 수 있다. 장치 성능의 평가를 위해, 도 8의 b에 도시된 장치는 Si상의 SnS 막은 전면에 양극의 기능을 하는 투명전극으로서 인듐 주석 산화물 (ITO)층이 형성되어 있고 및 후면 전극(음극)의 기능을 하는 층으로 Al층으로 캡핑되었다.

[0155] 도 8의 c에 도시된 전류 - 전압 (I-V) 곡선은 SnS 층과 n-Si 사이의 접합부가 SnS 막의 p 형 성질을 가짐을 나타낸다. 또한, 박막의 SnS 층의 Ao가 0 ° 에서 90 ° 까지 변할 때 소자의 순방향 전류의 변조가 관찰되었다. 이 변조는 자유 캐리어의 전도 경로의 변화로부터 이해할 수 있다.

[0156] 배향각도가 15 ° - 60 ° 인 필름은 더 높은 전류를 나타내고 있음을 확인할 수 있고, 경사가 있는 SnS 층이 우수한 평면 내 캐리어 이동성을 갖는 다중 평행 SnS 층을 통한 Si 접촉부 및 ITO 접촉부 사이의 효율적인 전도 채널을 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[0157] 또한, 광검출 소자는 암전류 대비 광전류의 비가 클수록 유리하다. 본 소자들은 제로 바이어스에서 낮은 암전류를 보였다. 수직 성장 SnS 층은 더 낮은 암 포화 전류 (dark saturation current, Id) 값을 제공하며 (0.73nA 정도로 낮음), 수평 SnS 층 (A0 = 0 °)보다 Si와 더 나은 접합을 형성한다. n의 값은 n = (q/kT)(dV/d(ln(I)))의 관계를 사용하여 계산되었다. 여기서 kT / q는 열 전압이다.

[0159] 소자의 광발전(photovoltaic)과 관련된 응답은 가시광 조사 (λ = 400 nm, 세기 = 20 mW cm^{-2}) 하에서 I-V 특성을 측정함으로써 평가되었다. 도 8의 d는 이에 대한 결과를 도시한다.

[0160] 조명 하에서 측정된 I-V 특성은 어두운 조건에서 측정된 것과 상당히 다르며 SnS 층에서 광 흡수의 결과로 설명될 수 있다. 모든 장치는 동일한 측정 조건 에서 광전압 및 광전류값에 상당한 변화가 있는 광발전(photovoltaic) 거동을 보였다. 광발전 특성의 변화는 세미 로그 스케일 I-V 특성 (그림 8d의 삽입 그림)에서 확인할 수 있다.

[0161] 내장 전위에서 발생하는 광 전압은 샘플 중 0.1V에서 0.37V로 변했다. 광전류는 또한 상기의 반사 계수의 변조 및 흡수 계수의 변화로부터 이해할 수 있는 상당한 변화를 보여 주었다.

[0163] 감응도 (R*)와 특정감도 (Specific Detectivity, D)는 제로 바이어스에서 측정된 광전류로부터 추정하였다. R*의 값은 $R^*(\lambda) = I_{photo}(\lambda) / P_{photo}(\lambda)$ 관계를 사용하여 계산할 수 있다. 여기서 $P_{photo}(\lambda)$는 단색광의 강도이다. 도 9에 요약된 바와 같이 수직 및 경사진 SnS 층을 포함하는 소자에 대한 R*의 결과 값은 약 20mA 내지 30mAW^{-1}이다. D의 값은 $D(\lambda) = R^*(\lambda) \times \sqrt{A/2qI_d}$ 에 의해 결정될 수 있는데, 여기서 A는 소자의 면적이고, q는 전자 전하이다. 이 관계는 특정감도가 I_d뿐 아니라 R*에도 의존한다는 것을 나타낸다.

[0165] 본 발명에서의 수직 및 경사 SnS층 (Ao> 10 °)은 수평 SnS 층에 비해 더 높은 D 값을 보였다.

[0166] 즉, 수직으로 기울어진 SnS 적층 소자의 우수한 광 검출특성은 우수한 다이오드 특성, 양호한 광 흡수특성 및 SnS 층 내의 수평 방향을 따른 높은 면내 이동성(in-plane mobility)과 같은 인자의 조합된 결과이다.

[0168] 장치의 과도 특성(transient attributes)은 펄스광 조사 (λ = 400 nm, 7 mW cm^{-2}, 30 Hz 및 펄스폭 = 16.6 ms)하에서 측정되었으며, 결과적인 광전압 및 광전류는 도 8의 e 및 f에 도시되어 있다.

[0169] 수직 SnS 층 (Ao = 90 °)을 갖는 소자에 대한 높은 광 전압(275mV)의 관찰을 제외하면, 모든 소자는 상승 및 하강 에지에서 스파이크를 갖는 매우 빠른 응답 특성을 보였다.

[0170] 장치의 광응답 속도는 펄스광에서 제로 바이어스 과도 전류 응답으로부터 측정할 수 있다. 상승 시간(tr)은 13 ~ 72 ms 로 고속 광 검출을 나타낸다. 이러한 빠른 광 응답은 부분적으로 전하 캐리어의 높은 이동도에 기인한다. 또한, SnS / Si 헤테로 접합의 형성은 장치의 전면 및 후면 단자를 향하는 전하 캐리어의 효율적이고 빠른 이동을 위한 강한 전기장을 유도 할 수 있다.

[0172] 도 8의 g는 모트 - 쇼트키 플롯을 나타낸다. 모트 쇼트키 (Mott-Schottky, MS) 분석은 베이스층의 내장 전위 (built-in potential) 및 다수 캐리어 농도와 같은 접합 특성을 보여준다. 역 바이어스에 대한 MS 분석에서 곡선의 양의 기울기는 p-SnS와 n-Si 사이에 형성된 급격한 접합뿐만 아니라 n-Si 웨이퍼로 인한 것이다. MS 플롯에서 플랫 밴드 전위 (V_{FB})는 곡선이 전위축(potential axis)과 교차하는 지점에서 결정될 수 있다.

[0174] 도 8의 g는 추정된 V_{FB} 값 (dark, 20kHz)을 Ao의 함수로 나타내고 있다.

[0175] V_{FB}는 Ao가 0 ° 에서 60 ° 로 증가 할 때 0.25에서 0.3V까지 단조롭게 증가하고, Ao = 90 ° 에서 0.37V까지 더 증가한다.

[0176] 측정된 광전압은 V_{FB}와 강한 상관관계가 있다. 개방 회로 전압 (VOC) 값은 V_{FB} 값보다 약간 낮게 측정되었다. SnS 층에서 V_{FB}가 0.25에서 0.37V로 Ao 의존적으로 변화하는 것은 SnS 층의 배향에서 발생하는 일 함수의 변화로

부터 설명 할 수 있다.

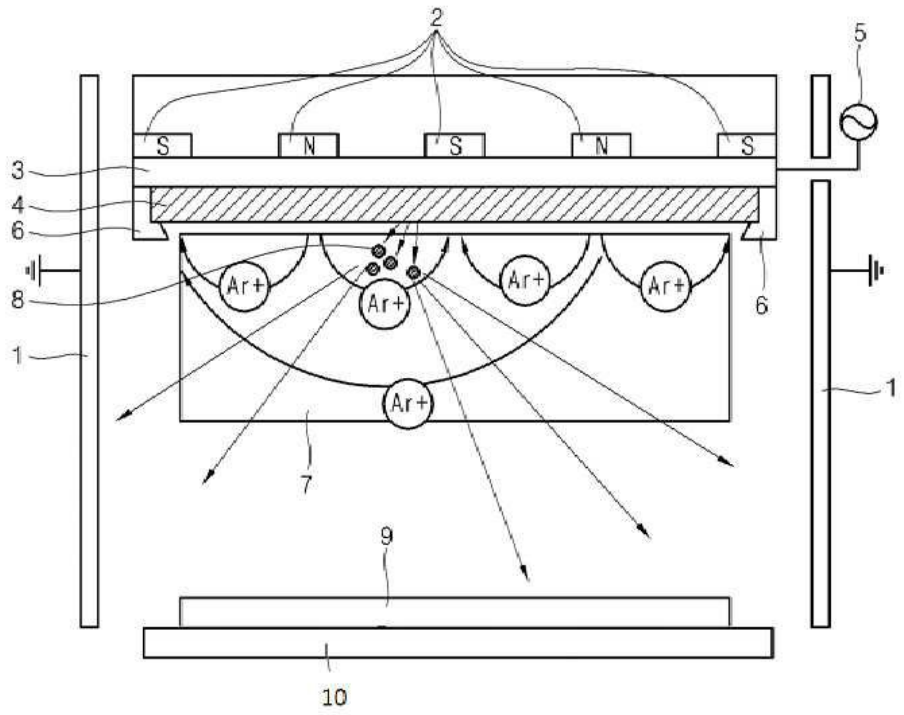
[0178] 도 8의 h는 SnS / Si 헤테로 접합의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한다. 여기서, 수직 SnS 층은 SnS / Si 계면에서의 내장 전위 ($\varnothing bi$)를 향상시키는 것으로 나타났으며, 이는 에너지 효율적인 광전자 장치에 유리하다.

[0179] 헤테로 접합에서 SnS 층의 Ao 변화에 따른 VFB, VOC 및 광전류의 변화는 임피던스 분광법에 의해 특성화 될 수 있다. 도 8의 i는 본 발명의 SnS층을 포함하는 소자에 대한 임피던스 스펙트럼 (Cole-Cole plot)을 도시한다.

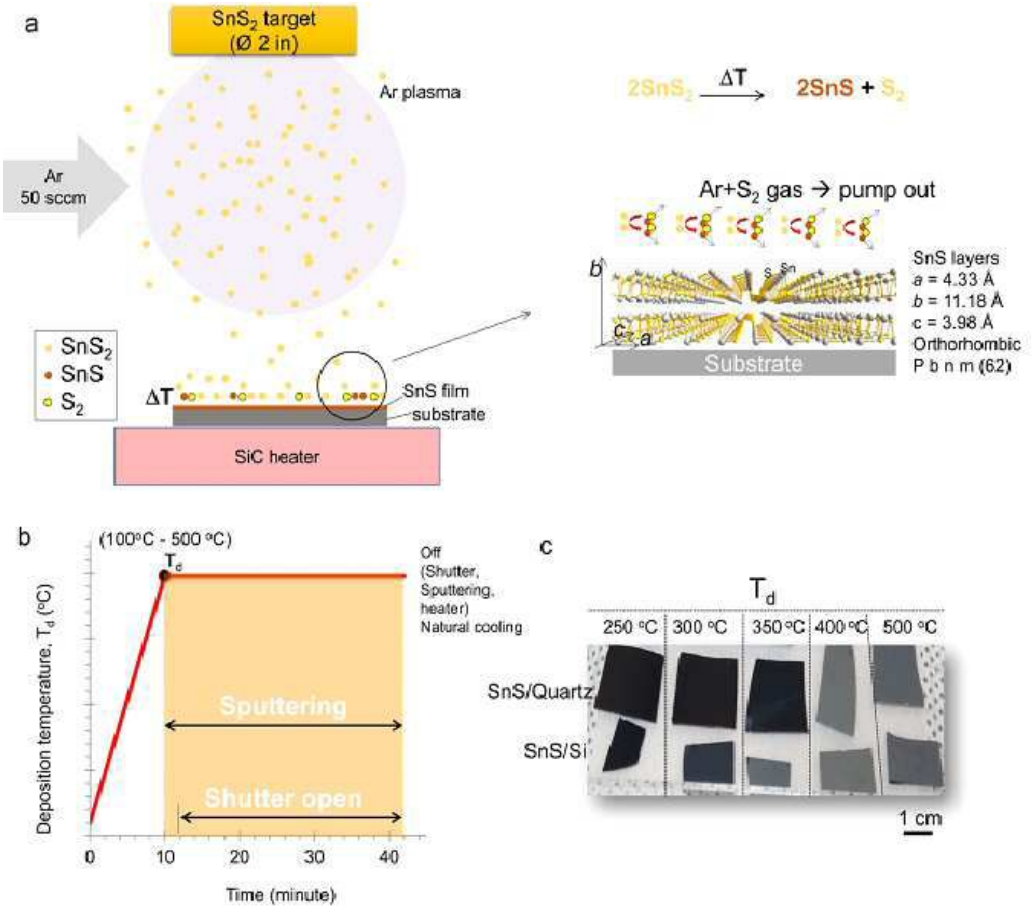
[0181] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

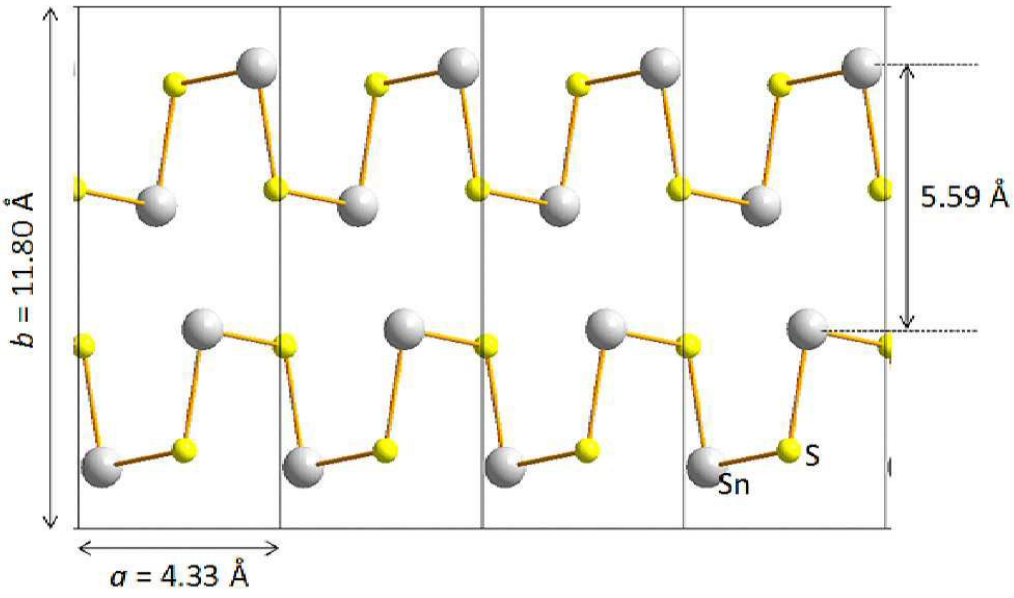
도면1



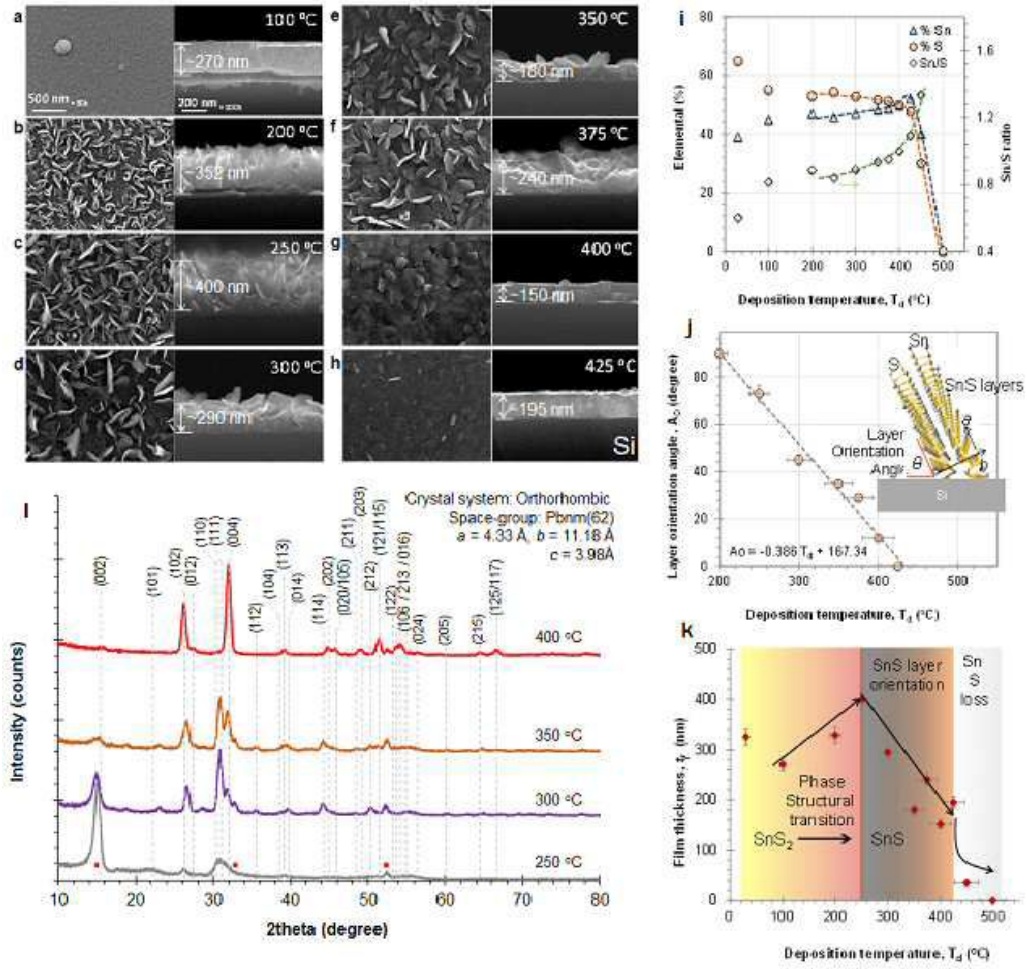
도면2


a
SnS2 target
(Ø 2 in)
Ar plasma
Ar
50 sccm
SnS2
SnS
S2
ΔT
SnS film
substrate
SiC heater
2SnS2 ΔT 2SnS + S2
Ar+S2 gas → pump out
b
c
a
Substrate
SnS layers
a = 4.33 Å
b = 11.18 Å
c = 3.98 Å
Orthorhombic
P b n m (62)
b
(100°C - 500 °C)
Td
Off
(Shutter,
Sputtering,
heater)
Natural cooling
Sputtering
Shutter open
Deposition temperature, Td (°C)
Time (minute)
0
10
20
30
40
c
Td
250 °C
300 °C
350 °C
400 °C
500 °C
SnS/Quartz
SnS/Si
1 cm

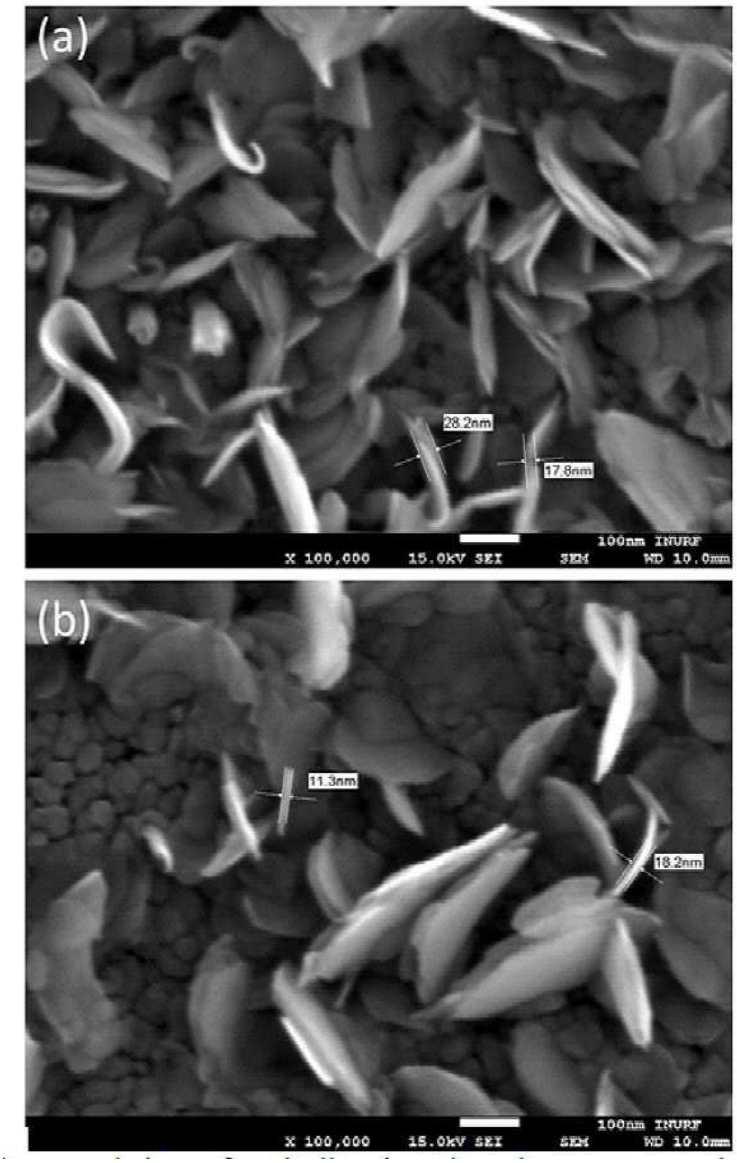
도면3


b = 11.80 Å
a = 4.33 Å
5.59 Å
Sn
S

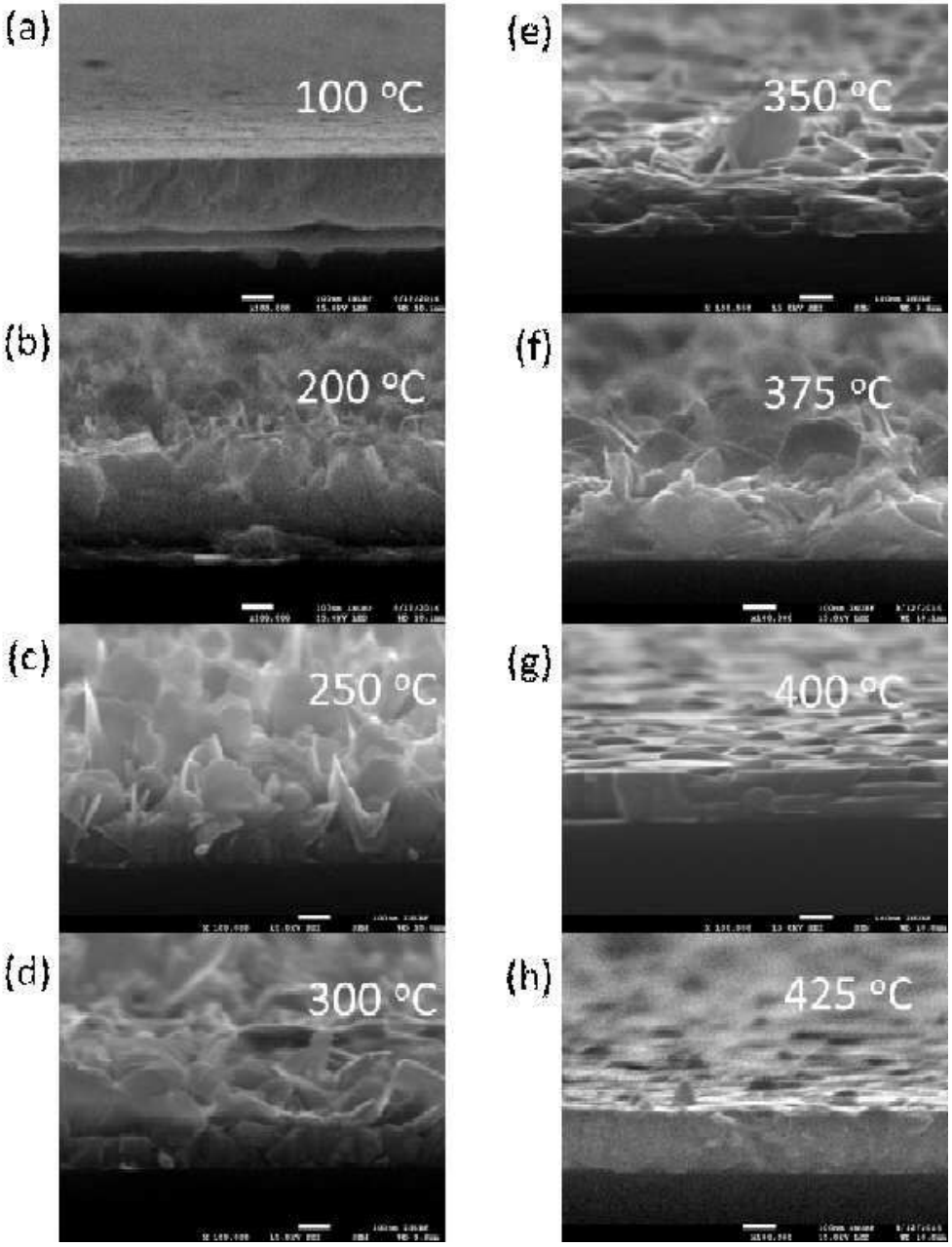
도면4


a
100 °C
~270 nm
b
200 °C
~352 nm
c
250 °C
400 nm
d
300 °C
~290 nm
e
350 °C
~180 nm
f
375 °C
~240 nm
g
400 °C
~150 nm
h
425 °C
~195 nm
Si
i
Δ % Sn
○ % S
◇ SnS
Elemental (%)
Sn/S ratio
Deposition temperature, T_d (°C)
j
Sn
S
SnS layers
Layer Orientation Angle
θ
a
b
Si
Layer orientation angle , A_o (degree)
Ao = -0.386 T_d + 167.34
Deposition temperature, T_d (°C)
k
SnS layer orientation
Sn S loss
Phase Structural transition
SnS_2
SnS
Film thickness , t_f (nm)
Deposition temperature, T_d (°C)
l
Crystal system: Orthorhombic
Space-group: Pbnm(62)
a = 4.33 Å, b = 11.18 Å
c = 3.98Å
(002)
(101)
(102)
(012)
(110)
(111)
(004)
(112)
(104)
(113)
(014)
(114)
(202)
(020/105)
(211)
(209)
(212)
(121/115)
(122)
(106/213/016)
(024)
(205)
(215)
(125/117)
400 °C
350 °C
300 °C
250 °C
Intensity (counts)
2theta (degree)

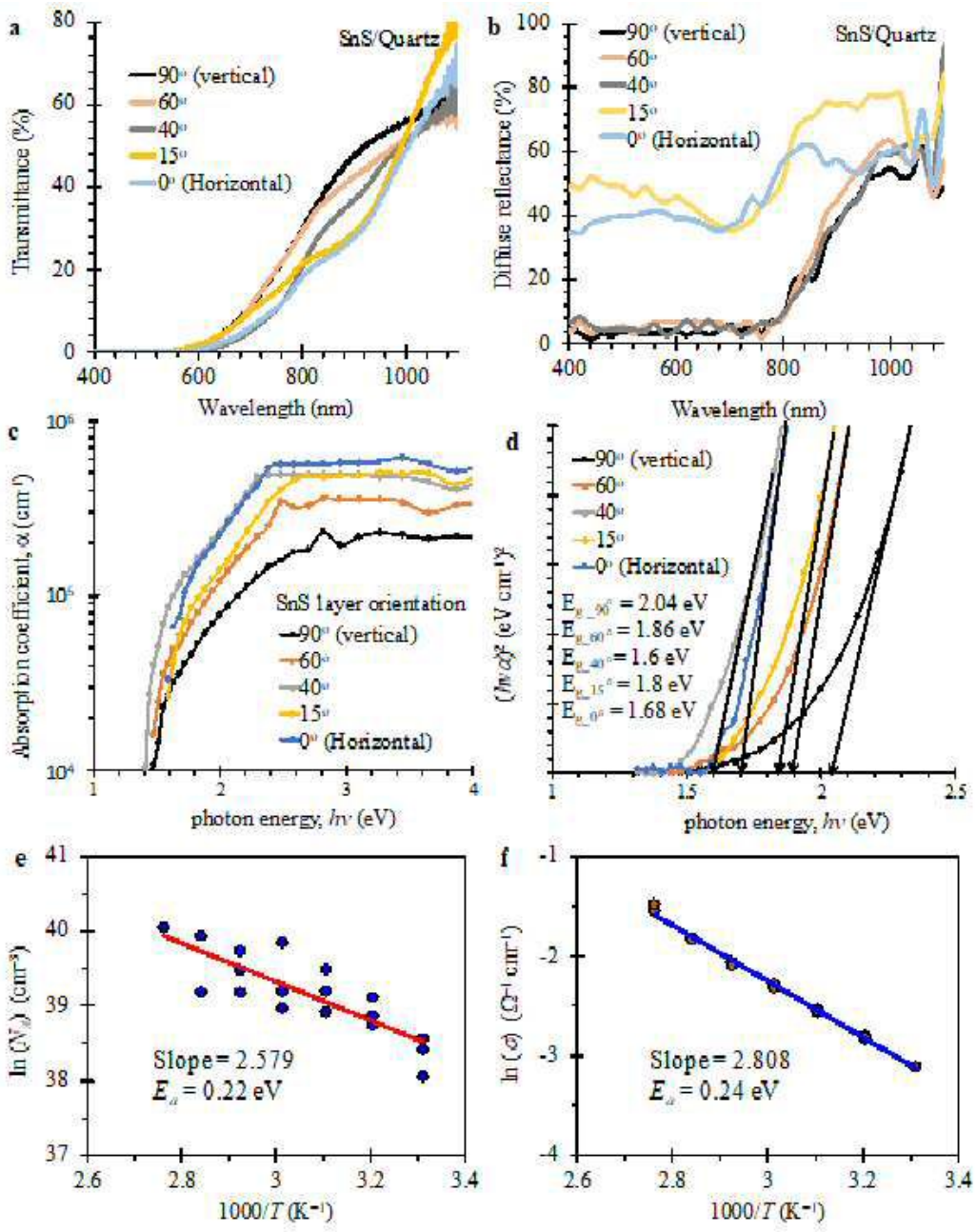
도면5


(a)
28.2nm
17.8nm
X 100,000 15.0kV SEI SEM WD 10.0mm
100nm INURF
(b)
11.3nm
18.2nm
X 100,000 15.0kV SEI SEM WD 10.0mm
100nm INURF

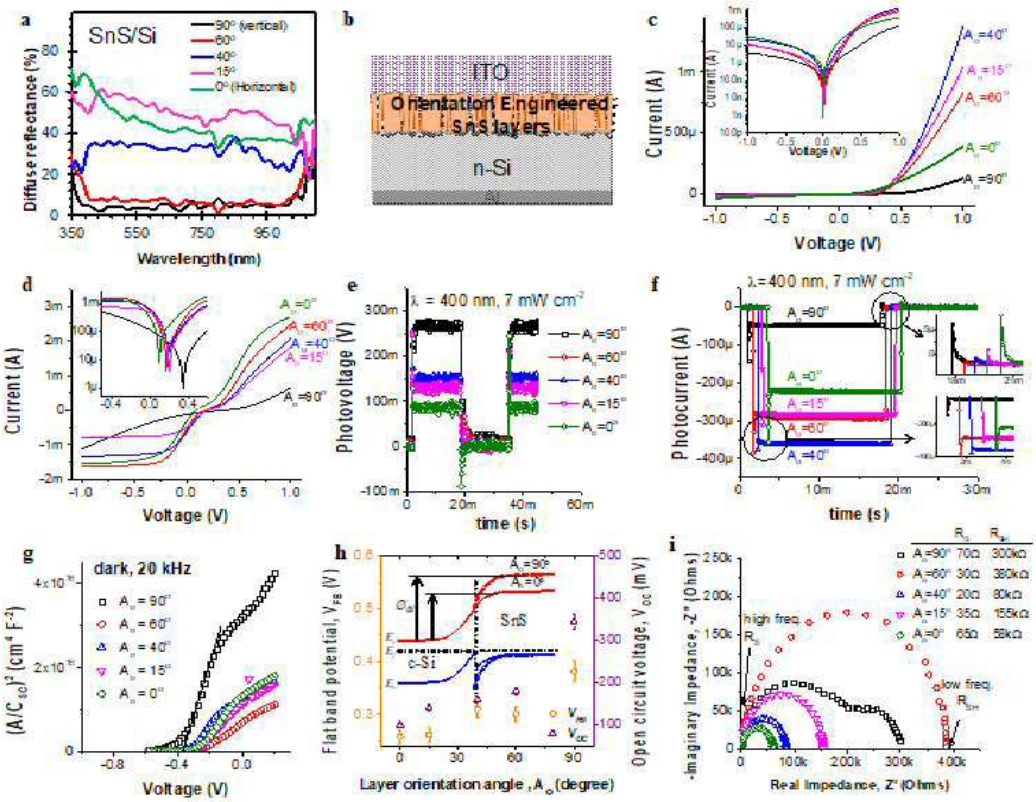
도면6



도면7


a
SnS/Quartz
90° (vertical)
60°
40°
15°
0° (Horizontal)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
b
SnS/Quartz
Diffuse reflectance (%)
Wavelength (nm)
c
SnS layer orientation
Absorption coefficient, α (cm⁻¹)
photon energy, hν (eV)
d
$E_{g_90°}$ = 2.04 eV
$E_{g_60°}$ = 1.86 eV
$E_{g_40°}$ = 1.6 eV
$E_{g_15°}$ = 1.8 eV
$E_{g_0°}$ = 1.68 eV
photon energy, hν (eV)
e
Slope = 2.579
E_a = 0.22 eV
1000/T (K⁻¹)
f
Slope = 2.808
E_a = 0.24 eV
1000/T (K⁻¹)

도면8


a
SnS/Si
90° (vertical)
60°
40°
15°
0° (Horizontal)
Diffuse reflectance (%)
Wavelength (nm)
b
ITO
Orientation Engineered SnS layers
n-Si
c
Current (A)
Voltage (V)
d
Current (A)
Voltage (V)
e
λ = 400 nm, 7 mW cm⁻²
Photovoltage (V)
time (s)
f
λ=400 nm, 7 mW cm⁻²
Photocurrent (A)
time (s)
g
dark, 20 kHz
(A/C_ox)² (cm⁴ F⁻²)
Voltage (V)
h
SnS
c-Si
Flat band potential, V_FB (V)
Open circuit voltage, V_OC (mV)
Layer orientation angle, A_o (degree)
i
high freq.
low freq.
-Imaginary Impedance, -Z'' (Ohms)
Real Impedance, Z' (Ohms)