(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0069753
(43) 공개일자 2018년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/08 (2006.01) *H01L 31/0392* (2006.01)
H01L 31/04 (2014.01) *H01L 31/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/08 (2013.01)
H01L 31/0392 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0054051(분할)
(22) 출원일자 2018년05월11일
심사청구일자 2018년05월11일
(62) 원출원 특허 10-2016-0171944
원출원일자 2016년12월15일
심사청구일자 2016년12월15일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김준동
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 15, 2304동 1001호(송도동, 송도 더샵 마스터뷰 23-1BL)
김홍식
충청남도 천안시 동남구 터미널9길 59, 201동 401호 (신부동, 대림한들아파트)
(74) 대리인
특허법인가산

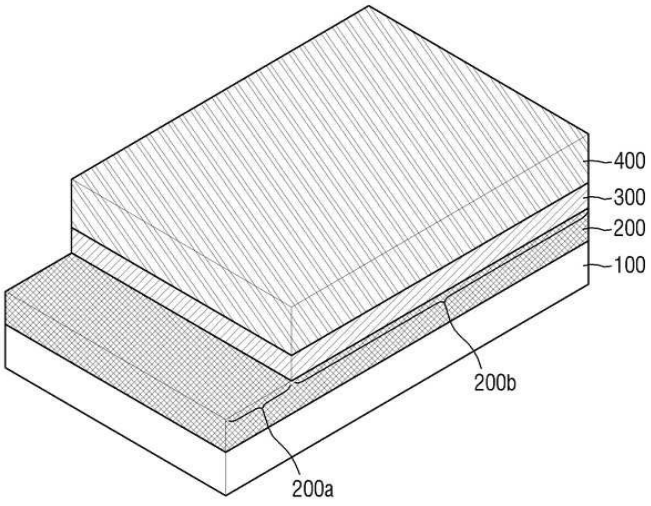
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **광전 소자 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

광전 소자 및 그 제조 방법을 제공한다. 상기 광전 소자는 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 형성되는 투명 전도체막, 상기 투명 전도체막 상에 형성되는 반도체 산화막 및 상기 반도체 산화막 상에 형성되고, 상기 반도체 산화막과 이종 접합을 형성하는 바나듐 산화막을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 31/03926 (2013.01)
H01L 31/04 (2013.01)
H01L 31/18 (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 201502440002
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자사업
연구과제명 산화물 반도체 기반의 투명 태양전지를 이용한 창조적 생태에너지 순환시스템
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명 기판;

상기 투명 기판 상에 형성되는 투명 전도체막;

상기 투명 전도체막 상에 형성되는 반도체 산화막; 및

상기 반도체 산화막 상에 형성되고, 상기 반도체 산화막과 이종 접합을 형성하고, 빛이 직접 입사되는 바나듐 산화막을 포함하되,

상기 투명 전도체막, 상기 반도체 산화막 및 상기 바나듐 산화막의 전자 친화도(electron affinity)는 적층 순서에 따라 아래에서 위 방향으로 순차적으로 커지고,

상기 반도체 산화막의 밸런스 밴드는 상기 투명 전도체막의 컨덕션 밴드보다 낮고,

상기 반도체 산화막의 컨덕션 밴드는 상기 바나듐 산화막의 밸런스 밴드보다 높고,

상기 투명 전도체막, 상기 반도체 산화막 및 상기 바나듐 산화막의 컨덕션 밴드는 적층 순서에 따라 아래에서 위 방향으로 순차적으로 높아지고,

상기 투명 전도체막, 상기 반도체 산화막 및 상기 바나듐 산화막은 상기 바나듐 산화막에서 상기 투명 전도체막 방향으로 전자가 이동하는 정류 특성을 가지는 광전 소자.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 바나듐 산화막은 V_2O_5 또는 VO_2인 광전 소자.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 투명 기판은 유연 기판인 광전 소자.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 투명 기판은 PET(polyethylene terephthalate) 및 PI(Polyinide) 중 어느 하나를 포함하는 광전 소자.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 광전 소자의 가시광 투과도는 50% 이상인 광전 소자.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 투명 전도체막은 ITO, FTO 및 금속 나노선 중 적어도 하나를 포함하는 광전 소자.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 금속 나노선은 은(Ag) 나노선을 포함하는 광전 소자.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 반도체 산화막은 ZnO, CuO, AZO, TiO 및 NiO 중 적어도 하나를 포함하는 광전 소자.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 바나듐 산화막의 밴드갭은 2.2 내지 2.7 eV인 광전 소자.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 바나듐 산화막은 비정질인 광전 소자.

청구항 11

투명 기판을 제공하고,

상기 투명 기판 상에 투명 전도체막을 형성하고,

상기 투명 전도체막 상에 반도체 산화막을 형성하고,

상기 반도체 산화막 상에 빛이 직접 입사되는 바나듐 산화막을 형성하는 것을 포함하되,

상기 투명 전도체막, 상기 반도체 산화막 및 상기 바나듐 산화막의 전자 친화도는 적층 순서에 따라 아래에서 위 방향으로 순차적으로 커지고,

상기 반도체 산화막의 밸런스 밴드는 상기 투명 전도체막의 컨덕션 밴드보다 낮고,

상기 반도체 산화막의 컨덕션 밴드는 상기 바나듐 산화막의 밸런스 밴드보다 높고,

상기 투명 전도체막, 상기 반도체 산화막 및 상기 바나듐 산화막의 컨덕션 밴드는 적층 순서에 따라 아래에서 위 방향으로 순차적으로 높아지고,

상기 투명 전도체막, 상기 반도체 산화막 및 상기 바나듐 산화막은 상기 바나듐 산화막에서 상기 투명 전도체막 방향으로 전자가 이동하는 정류 특성을 가지는 광전 소자 제조 방법.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 바나듐 산화막을 형성하는 것은,

아르곤 가스와 산소 가스를 공급하여 리액티브 스퍼터링 하는 것을 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 13

제12 항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링 하는 것은,

상기 아르곤 가스 대비 산소 가스의 비율은 1 내지 20%에서 조절되는 것을 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 14

제12 항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링을 하는 것은 상기 산소 가스의 유량을 조절하여 상기 바나듐 옥사이드의 밴드갭을 2.2eV 내지 2.7eV로 조절하는 것을 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 15

제11 항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링은 100 이상 600℃ 이하의 온도에서 진행되는 광전 소자 제조 방법.

청구항 16

제15 항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링은 상온(room temperature)에서 진행되는 광전 소자 제조 방법.

청구항 17

제11 항에 있어서,

상기 투명 전도체막은 ITO, FTO 및 금속 나노선 중 적어도 하나를 포함하는 광전 소자 제조 방법.

청구항 18

투명 유연 기판;

상기 투명 유연 기판 상에 형성되는 ITO막으로서, 상기 ITO막의 상면은 제1 및 제2 상면을 포함하고, 상기 제1 상면은 노출되는 ITO막;

상기 제2 상면 상에 형성되는 ZnO막; 및

상기 ZnO막 상에 형성되고, 빛이 직접 입사되는 바나듐 산화막을 포함하되,

상기 ITO막, 상기 ZnO막 및 상기 바나듐 산화막의 밴드갭의 크기는 적층 순서에 따라 아래에서 위 방향으로 순차적으로 커지고,

상기 ZnO막의 밸런스 밴드는 상기 ITO막의 컨덕션 밴드보다 낮고,

상기 ZnO막의 컨덕션 밴드는 상기 바나듐 산화막의 밸런스 밴드보다 높고,

상기 ITO막, 상기 ZnO막 및 상기 바나듐 산화막의 컨덕션 밴드는 적층 순서에 따라 아래에서 위 방향으로 순차적으로 높아지고,

상기 ITO막, 상기 ZnO막 및 상기 바나듐 산화막은 상기 바나듐 산화막에서 상기 투명 전도체막 방향으로 전자가 이동하는 정류 특성을 가지는 광전 소자.

청구항 19

제18 항에 있어서,

상기 제2 상면의 면적은 상기 제1 상면의 면적보다 큰 광전 소자.

청구항 20

제18 항에 있어서,

상기 바나듐 산화막은 상기 제1 상면과 오버랩되지 않고, 상기 제2 상면과 오버랩되는 광전 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광전 소자 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 바나듐 산화물을 이용한 광전 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투명하고, 유연한 박막필름은 현대 기술과 다음 세대 광전 소자 장치의 근간이다. 많은 넓은 밴드갭 물질이 투명하고, 효율적인 광전자 장치 제조 분야에 연구되어 왔다. 새로운 물질의 연구에 있어서, 전이 금속 산화물은 그들의 매우 뛰어난 전기적, 광학적 특성 때문에 큰 관심을 받고 있다.

[0003] 최근 이러한 물질의 그룹 중에, 바나듐 산화물 족(family)이 그들의 금속과 반도체를 자유롭게 오가는 상전이 능력 때문에 주목 받고 있다. VO_2는 IR 볼로미터, 스위칭 장치, 스마트 윈도우, 광학 저장 장치, 광 변환기 및 IR 포토 디텍터 등의 많은 제품에 사용되어 왔다. 상기 바나듐 산화물 족 가운데, V_2O_5는 가장 안정적인 결정 구조를 가지고 있다.

[0004] 다만, 지금까지 VO_2 및 V_2O_5는 높은 온도에서 증착되어 왔다. 이와 반대로 저온 증착이 가능하다면 낮은 비용과 효율적인 공정으로 우수한 광전 소자를 제조할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제 10-1632632호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 동작 성능이 향상된 광전 소자를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 동작 성능이 향상된 광전 소자 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 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

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 광전 소자는 투명 기판, 상기 투명 기판 상에 형성되는 투명 전도체막, 상기 투명 전도체막 상에 형성되는 반도체 산화막 및 상기 반도체 산화막 상에 형성되고, 상기 반도체 산화막과 이종 접합을 형성하는 바나듐 산화막을 포함한다.

[0010] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 광전 소자 제조 방법은 투명 기판을 제공하고, 상기 투명 기판 상에 투명 전도체막을 형성하고, 상기 투명 전도체막 상에 반도체 산화막을 형성하고, 상기 반도체 산화막 상에 바나듐 산화막을 형성하는 것을 포함한다.

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 광전 소자는 투명 유연 기판, 상기 투명 유연 기판 상에 형성되는 ITO막으로서, 상기 ITO막의 상면은 제1 및 제2 상면을 포함하고, 상기 제1 상면은 노출되는 ITO막, 상기 제2 상면 상에 형성되는 ZnO막 및 상기 ZnO막 상에 형성되는 바나듐 산화막을 포함한다.

[0012] 기타 실시예들의 구체적 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0014] 즉, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 높은 감지도와 넓은 감지 대역을 가지는 포토 디텍터를 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법은 낮은 온도에서 상대적으로 저비용으로 높은 감지도와 넓은 감지 대역을 가지는 광전 소자를 제조할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자를 설명하기 위한 사시도이다.

도 2는 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 실제 형상의 이미지이다.

도 3은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 바나듐 산화막의 표면을 나타낸 FESEM(field emission scanning electron microscope) 사진이다.

도 4는 내지 도 7은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법을 설명하기 위한 중간 단계 도면들이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 설명하기 위한 개념도이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V_2O_5막의 XRD(X-ray Diffraction) 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V_2O_5막의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V_2O_5막의 투과도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V_2O_5막의 타우 그래프(Tauc plot)이다.

도 13은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 청색광(blue light)이 입사되었을 때의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 녹색광(green light)이 입사되었을 때의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 적색광(red light)이 입사되었을 때의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 청색 점멸광이 입사되었을 때의 광전류 스펙트럼이다.

도 17은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 녹색 점멸광이 입사되었을 때의 광전류 스펙트럼이다.

도 18은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 적색 점멸광이 입사되었을 때의 광전류 스펙트럼이다.

도 19는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 청색광이 입사되었을 때의 반응도와 감지도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 녹색광이 입사되었을 때의 반응도와 감지도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 적색광이 입사되었을 때의 반응도와 감지도를 설명하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등

은 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.

[0022] 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.

[0023] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.

[0024] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자를 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자를 설명하기 위한 사시도이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 투명 기판(100), 투명 전도체막(200), 반도체 산화막(300) 및 바나듐 산화막(400)을 포함한다.

[0027] 투명 기판(100)은 예를 들어, 유연(flexible) 기판일 수 있다. 즉 투명 기판(100)은 자유롭게 휘어졌다가 다시 복원되는 특성을 가질 수 있다. 이 경우, 투명 기판(100)은 플라스틱 기판일 수 있다. 이 때, 투명 기판(100)은 예를 들어, PET(polyethylene terephthalate) 또는 PI(polyimide) 기판일 수 있다.

[0028] 투명 기판(100)은 유연 기판이 아닐 수도 있다. 투명 기판(100)은 투명한 유리(glass) 기판일 수도 있다. 투명 기판(100)의 재질은 장치의 성능과 목적에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 투명 기판(100)이 유리 기판인 경우에는 추후 고온 공정을 수행할 수 있어 바나듐 산화막(400)의 상(phase)을 조절하기에 유리할 수 있다.

[0029] 투명 기판(100)은 컬러가 전혀 없는 기판일 수 있다.

[0030] 투명 전도체막(200)은 빛이 투과할 수 있는 투명한 막일 수 있다. 투명 전도체막(200)은 전기적으로 전도체일 수 있다. 투명 전도체막(200)은 예를 들어, ITO 또는 FTO를 포함할 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자에서, 투명 전도체막(200)은 금속 나노선을 포함할 수도 있다. 이 때, 금속 나노선은 은(Ag) 나노선일 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 투명 전도체막(200)은 투명 기판(100)의 상면과 직접 접하고, 투명 기판(100)의 상면을 덮을 수 있다.

[0033] 반도체 산화막(300)은 투명 전도체막(200) 상에 형성될 수 있다. 반도체 산화막(300)은 투명 전도체막(200)의 상면에 직접 접할 수 있다. 반도체 산화막(300)은 투명 전도체막(200)의 상면의 일부를 노출시킬 수 있다.

[0034] 구체적으로, 투명 전도체막(200)의 상면은 제1 상면(200a) 및 제2 상면(200b)을 포함할 수 있다. 이 때, 제1 상면(200a) 상에는 아무런 구조가 형성되지 않아서 제1 상면(200a)이 노출될 수 있고, 제2 상면(200b) 상에는 추후에 설명되는 반도체 산화막(300) 및 바나듐 산화막(400)이 적층되어 형성될 수 있다.

[0035] 반도체 산화막(300)은 투명한 산화물 반도체를 포함할 수 있다. 반도체 산화막(300)은 예를 들어, ZnO, CuO, AZO, TiO 및 NiO를 포함할 수 있다. 반도체 산화막(300)은 추후에 형성되는 바나듐 산화막(400)과 이종 접합을 이룰 수 있다.

[0036] 바나듐 산화막(400)은 반도체 산화막(300) 상에 형성될 수 있다. 바나듐 산화막(400)은 바나듐 산화물을 포함할 수 있다. 바나듐 산화막(400)은 예를 들어, VO_2 및 V_2O_5 중 적어도 하나일 수 있다. 단, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 바나듐 산화막(400)은 투명 전도체막(200)의 제1 상면(200a)과는 오버랩되지 않고, 제2 상면(200b)과 오버랩될 수 있다. 이를 통해서, 투명 전도체막(200)의 제1 상면(200a)은 추후 광전 소자의 전극 패드와 같은 역할을 할 수 있다.

[0038] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 전체적인 가시광 투과도가 50% 이상일 수 있다. 또한, 바나듐 산화막(400)의 밴드갭은 2.2 내지 2.7eV로 단파장뿐만 아니라 장파장(적색광)의 입사광도 측정할 수 있는 광대역 광전 소자가 될 수 있다.

[0039] 도 2는 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 실제 형상의 이미지이고, 도 3은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자의 바나듐 산화막의 표면을 나타낸 FESEM(field emission scanning electron microscope) 사진이다.

[0040] 도 2를 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자는 완전히 투명하고, 유연하다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 완전히 투명하고 유연한 장치는 수많은 응용 장치로 사용될 수 있다.

[0041] 도 3을 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 바나듐 산화막(400)의 상면을 확인할 수 있다. 도 3의 사진은 V_2O_5의 표면의 사진이다.

[0042] 이하, 도 4 내지 도 7을 참조하여, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 투명 광전 소자 제조 방법을 설명한다. 상술한 부분과 중복되는 설명은 생략하거나 간략히 설명한다.

[0043] 도 4는 내지 도 7은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법을 설명하기 위한 중간 단계 도면들이다.

[0044] 먼저 도 4를 참조하면, 투명 기판(100)을 제공한다.

[0045] 투명 기판(100)은 유연한 플라스틱 기판일 수 있다. 투명 기판(100)은 예를 들어, PET(polyethylene terephthalate) 기판일 수 있다. 투명 기판(100)은 빛이 투과되는 투명한 기판일 수 있다.

[0046] 이어서, 도 5를 참조하면, 투명 기판(100) 상에 투명 전도체막(200)을 형성한다.

[0047] 투명 전도체막(200)은 빛이 투과할 수 있는 투명한 막일 수 있다. 투명 전도체막(200)은 전기적으로 전도체일 수 있다. 투명 전도체막(200)은 예를 들어, ITO 또는 FTO를 포함할 수 있다. 또는, 투명 전도체막(200)은 은(Ag) 나노선과 같은 금속 나노선을 포함할 수 있다.

[0048] 투명 전도체막(200)의 형성은 제1 스퍼터링(250)에 의할 수 있다. 이 때, 제1 스퍼터링(250)은 DC 혹은 RF 스퍼터링일 수 있다. 이 때, 온도는 상온에서 진행될 수 있다. 투명 전도체막(200)의 상면은 제1 상면(200a) 및 제2 상면(200b)을 포함할 수 있다.

[0049] 이어서, 도 6을 참조하면, 제2 스퍼터링(350)에 의해서 반도체 산화막(300)을 형성한다.

[0050] 반도체 산화막(300)은 ZnO, CuO 및 NiO 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 반도체 산화막(300)은 제2 스퍼터링(350)에 의해서 형성될 수 있다. 이 때, 제2 스퍼터링(350)은 RF 스퍼터링일 수 있다. 예를 들어, 반도체 산화막(300)이 ZnO의 경우 RF 스퍼터링으로 형성될 수 있다.

[0051] 또는, 반도체 산화막(300)이 CuO 또는 NiO인 경우에는 이에 제한되는 것은 아니지만 제2 스퍼터링(350)이 RF 리액티브 스퍼터링일 수 있다.

[0052] 만일, 반도체 산화막(300)이 CuO인 경우에는 구리를 포함하는 타겟층과 산소 가스 및 아르곤 가스를 이용해서 리액티브 스퍼터링(350)이 수행될 수 있다. 이 때, 산소 가스는 아르곤 가스 대비 1 내지 30%의 비율을 가질 수 있다. 이를 통해서, 구리 산화막은 CuO의 나노 결정질 구조를 명확하게 형성할 수 있다.

[0053] 마찬가지로, 반도체 산화막(300)이 NiO인 경우에는 니켈을 포함하는 타겟층과 산소 가스 및 아르곤 가스를 이용해서 리액티브 스퍼터링(350)이 수행될 수 있다. 이 때, 산소 가스는 아르곤 가스 대비 1 내지 30%의 비율을 가질 수 있다. 이를 통해서, 반도체 산화막은 NiO의 나노 결정질 구조를 명확하게 형성할 수 있다. 이 때, NiO는 퀀텀 닷 구조를 형성하여 추후 바나듐 산화막(400)과의 계면 특성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 이 때, 리액티브 스퍼터링(350)은 상온(room temperature)에서 수행될 수 있다. 이 때, 상온은 25 ℃ 또는 그와 1내지 2℃ 차이가 나는 온도를 의미할 수 있다. 상온에서 리액티브 스퍼터링(350)을 하는 경우, 고온의 장비가 필요하지 않고, 제조 비용이 낮아질 수 있다. 또한, 제조 공정 중의 다른 막질의 열에 의한 손상도 최소화하여 투명 광전 소자의 성능이 높아질 수 있다.

[0055] 이어서, 도 7을 참조하면, 반도체 산화막(300) 상에 제3 스퍼터링(450)으로 바나듐 산화막(400)을 형성한다.

[0056] 바나듐 산화막(400)을 형성하는 제3 스퍼터링(450)은 역시 RF 리액티브 스퍼터링일 수 있다. 바나듐 타겟에 산

소와 아르곤 가스를 공급하여 반응을 일으켜 바나듐 산화물을 형성할 수 있다.

[0057] 제3 스퍼터링(450)은 상온에서 진행될 수 있다. 이에 따라서, 고온 공정에 비해서 낮은 비용으로 광전 소자를 제조할 수 있고, 다른 구조가 열 손상을 입는 것을 방지할 수 있다.

[0058] 상기 리액티브 스퍼터링의 산소 공급 비율에 따라서, 바나듐 산화막(400)의 구조가 달라질 수 있다. 산소 공급이 상대적으로 높아지면 V_2O_5가 형성될 수 있고, 산소 공급이 상대적으로 낮아지면 VO_2가 형성될 수 있다. 즉,산소 화학 양론(stoichiometry) 구조의 조율이 가능하다.

[0059] 또한, 리액티브 스퍼터링은 산화물의 높은 수율과 낮은 에너지 소모를 동반한다. 따라서, 비용 및 에너지 효율 측면에서도 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법은 큰 이점을 가지고 있다.

[0060] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법은 산소 공급 유량을 조절하여 광전 소자의 특성을 가변할 수 있다. 즉, 원하는 성능 및 목적에 따라서 산소 유량을 조절할 수 있다. 즉, 스퍼터링 가스인 아르곤(Ar) 대비 리액티브 가스인 산소(O_2)의 비율을 1 내지 20%의 비율로 조절하여 공정을 수행할 수 있다. 산소 유량이 너무 적거나 많으면 원하는 화학양론(stoichiometry) 구조의 바나듐 산화막(400)의 형성이 어려울 수 있다.

[0061] 상기 산소 유량의 조절에 따라 리액티브 스퍼터링은 바나듐 산화막(400)의 밴드갭을 2.2ev에서 2.7eV로 조율할 수 있다.

[0062] 도 8은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 에너지 밴드 다이어그램을 설명하기 위한 개념도이다.

[0063] 도 8을 참조하면, 바나듐 산화막(400)의 밴드갭이 조절되어 2.2ev에서 2.7eV 내인 2.4 eV임을 보여준다.

[0064] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광전 소자 제조 방법에서 제1 스퍼터링(250), 제2 스퍼터링(350) 및 제3 스퍼터링(450)은 모두 상온에서 수행될 수 있다. 또는 200℃ 이하의 상대적으로 낮은 온도에서 수행될 수 있다.

[0066] **실시예 1**

[0067] PET 기판을 투명 기판(100)으로 사용하였다. 투명 전도체막(200)은 ITO막으로 DC 스퍼터링에 의해서 증착되었다.

[0068] 반도체 산화막(300)은 RF 스퍼터링에 의해서 ZnO막으로 증착되었다. 이어서, 바나듐 산화막(400)은 V_2O_5막으로 증착되었다. 바나듐 산화막(400)은 상온에서의 리액티브 스퍼터링으로 형성되었다.

[0069] ITO막, ZnO막 및 V_2O_5막의 형성에 사용되는 스퍼터링 및 두께 등의 파라미터들은 하기 표에서 정리하였다.

[0070]

	Power (W)	Working Pressure (mT)	Ar:O_2 (Sccm)	Time (min)	Thickness (nm)
ITO	DC-300	5	30:0.3	10	200
ZnO	RF-300	5	50:00	15	100
V_2O_5	RF-300	5	30:02	30	50

[0072] **실험예 1**

[0073] 실시예 1의 V_2O_5막의 특성을 파악하기 위해서 XRD 스펙트럼, 라만 스펙트럼을 조사하였다.

[0074] 도 9는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V2O5막의 XRD(X-ray Diffraction) 스펙트럼이다.

[0075] 도 9를 참조하면, 비정질 V_2O_5막은 아무런 날카로운 XRD 피크를 보여주지 못한다. 이러한 특성은 V_2O_5막이 비정질이라는 것을 잘 알려준다.

[0076] 도 10은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V2O5막의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)이다.

[0077] 도 10을 참조하면, 라만 분광법(Raman spectroscopy)은 V_2O_5막의 국지적인 구조 변화를 조사하는 데에 사용된다. V_2O_5 구조의 라만 밴드들은 주파수 영역 200 내지 400cm^{-1}에서 O_1원자의 x와 y 변위(displacements)와

O_{21} 및 O_{22} 원자의 z 변위로 분류된다. 306 cm^{-1}에서의 넓은 밴드는 O_1 원자의 y 진동과 O_2 원자의 z 진동이 함께 있는 모드와 대응된다. 489cm^{-1}에서의 작은 피크는 V-O_3-V 다리 각도(bridge angle)의 벤딩 진동(bending vibrations)에 기인한다. 616 및 776 cm^{-1}의 또 다른 2개의 밴드들은 각각 왜곡된 V-O-V 내의 V_3-O 및 V_2-O의 스트레칭 진동(stretching vibrations)에 대응된다. 본드 스트레칭 모드(bond stretching mode)들은 또한 1000 및 1029 cm^{-1}에서 검출된다. 1000 cm^{-1} 에서의 피크는 비공유 산소에 의해서 V=O의 스트레칭 모드에 대응된다. 반면에, 상대적으로 날카로운 1029 cm^{-1} 의 피크는 비정질막의 말단 표면 산소 원자(terminal surface oxygen atom)들의 V^{5+}=O의 스트레칭 모드에 할당될 수 있다.

[0078] 라만 분석에 따르면, 증착된 V_2O_5 박막은 뒤틀린 구조를 포함하는 완전한 비정질임이 확인된다.

[0080] **실험예 2**

[0081] 본 발명의 실시예 1의 V_2O_5막의 광학 특성을 확인하기 위해서, 투과도 및 밴드갭을 조사하였다.

[0082] 도 11은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V_2O_5막의 투과도를 설명하기 위한 그래프이고, 도 12는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 V_2O_5막의 타우 그래프(Tauc plot)이다.

[0083] 도 10을 참조하면, V_2O_5막은 550 내지 1400 nm 파장 영역에서 매우 높은 투과도(95%초과)를 가진다.

[0084] 도 11을 참조하면, V_2O_5막의 밴드갭은 타우 그래프로부터 2.6 eV로 확인되었다. 10^5 cm^{-1} 수준의 매우 높은 흡수계수가 비정질 V_2O_5막에서 획득되고, 이는 단지 100nm의 비정질 V_2O_5막이라도 태양 스펙트럼을 충분히 흡수할 수 있다는 점을 확인시켜준다. 이에 따라서, 상기 실시예 1의 비정질 V_2O_5막이 50nm로 증착되었다.

[0086] **실험예 3**

[0087] 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 포토 디텍터로서의 암(dark) 및 조명 조건에서의 전압 전류 특성을 조사하였다.

[0088] 도 13은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 청색광(blue light)이 입사되었을 때의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이고, 도 14는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 녹색광(green light)이 입사되었을 때의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다. 도 15는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 적색광(red light)이 입사되었을 때의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

[0089] 도 13 내지 도 15를 참조하면, 청색광은 λ=455±10 nm이고, 녹색광은 λ= 515±10 nm이고, 적색광은 λ= 620±10 nm이다. 본 발명의 실시예 1의 포토 디텍터의 암(dark) 특성은 9.4 x 10^{-10} A 의 매우 낮은 전류 밀도로서 이상적인 다이오드의 특성을 따라간다. 본 발명의 실시예 1의 포토 디텍터의 리버스 바이어스 특성은 V_2O_5/ZnO의 접합에 가시광에 의해서 계속해서 빛이 입사될 때 급격하게 변한다. 청색광이 입사된 실시예 1의 접합은 2.3x10^{-7} A의 최대 광전류가 -1.5 V에서 기록된다. 이는 V_2O_5밴드갭과 빛의 입사 파장이 정확하게 매치되는 것에 기인한다. 상기 정확한 매칭은 선택적 파장 포토 디텍터의 디자인에 있어서 매우 큰 가치로 작용할 수 있다.

[0090] 3개의 모든 파장 영역의 -1.5 V에서 추출된 암 전류와 조명 조건에서의 전류의 비율(광전류 이득)은 하기 표 1에 기록되었다.

표 1

[0091]

Wavelength (nm)	I_D (A)	Rise Time (ms)	Fall Time (ms)	Photocurrent gain	R (mA/W)	D* (Jones)	LDR (dB)
455±10	9.45×10^{-10}	4.90	9.79	247	20	1.45×10^{12}	58
515±10	9.42×10^{-10}	12.73	9.79	240	55	4.13×10^{12}	63
620±10	9.43×10^{-10}	16.14	4.38	102	20	1.48×10^{12}	59

[0093] 상기 표에 따르면, 247의 최대 광전류 이득은 청색광 입사 조건에서 기록되었다. 나아가, 본 발명의 실시예 1의 포토 디텍터는 녹색광 및 적색광을 각각 240 및 102의 광전류 이득으로 감지할 수 있다. 광대역 포토 디텍터는 50nm의 V_2O_5막을 사용한 실시예 1의 광전 소자의 독특한 특성이다. ZnO는 넓은 밴드갭(3.4eV) 물질이므로 태양 스펙트럼 중 오직 자외선 영역에서만 활발하게 반응 할 수 있다. 따라서, 상기 포토 디텍팅 특성은 모두 비정질 V_2O_5막의 특성이라 볼 수 있다.

[0095] **실험예 4**

[0096] 점멸 광 조건 하에서 본 발명의 실시예 1의 광전류 스펙트럼을 조사하였다.

[0097] 도 16은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 청색 점멸광이 입사되었을 때의 광전류 스펙트럼이고, 도 17은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 녹색 점멸광이 입사되었을 때의 광전류 스펙트럼이다. 도 18은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 적색 점멸광이 입사되었을 때의 광전류 스펙트럼이다.

[0098] 도 16 내지 도 18을 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 V_2O_5막 기반의 포토 디텍터의 동적 성능은 준중성 영역(quasi-neutral regions)과 같은 공핍 영역에서의 생성 및 재결합 과정으로 구성된다. 각각 서로 다른 파장 영역에서 계산된 라이즈 타임 및 폴 타임은 상기 표 1에 기록되어 있다.

[0099] 본 발명의 실시예 1의 V_2O_5막 투명 포토 디텍터는 4.9 ms의 빠른 반응 시간의 월등한 성능을 보여준다. 이는 불투명한 실리콘 기판에서 1000℃의 온도로 임베드된 기기와는 달리 상온에서 투명 유연 PET 기판 상에서 직접 리액티브 스퍼터링으로 형성된 기기라는 측면에서 매우 높은 성능이다.

[0101] **실험예 5**

[0102] 반응도(R), 감지도(D*) 및 LDR(linear dynamic range)은 포토 디텍터의 매우 중요한 파라미터이다. 모든 포토 디텍터의 반응도는 다음과 같이 정의된다.

[0103] $$R = \frac{J_{ph}}{P_{in}}$$

[0104] 여기서, J_{ph}는 광전류 밀도이고, P_{in}은 입사광의 강도이다.

[0105] 감지도는 다음과 같이 정의된다.

[0106] $$D^* = \frac{R}{\sqrt{2\,q\,J_d}}$$

[0107] 여기서, q는 전자의 전하이고, J_d는 포토 디텍터의 암전류밀도이다.

[0108] LDR은 다음의 식에 의해서 정의된다.

[0109] $$LDR = 20\log\left(\frac{J_{ph}}{J_d}\right)$$

[0110] 모든 입사광의 파장 영역에 대한 R, D* 및 LDR의 계산값은 표 1에 나타나 있다.

[0111] 도 19는 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 청색광이 입사되었을 때의 반응도와 감지도를 설명하기 위한 그래프이고, 도 20은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 녹색광이 입사되었을 때의 반응도와 감지도를 설명하기 위한 그래프이다. 도 21은 본 발명의 실시예 1의 광전 소자에 적색광이 입사되었을 때의 반응도와 감지도를 설명하기 위한 그래프이다.

[0112] 도 19 내지 도 21을 참조하면, 반응도는 녹색광 조건(1 mW/m^2의 강도)에서 55 mA/W의 최대값을 가진다. 동시에 $4x10^{12}$ jones의 감지도의 최대값은 동일한 조건에서 달성된다. 본 발명의 실시예 1의 모든 파장 영역에서의 D*값은 매우 높은 수준을 유지하고 있다.

[0113] LDR 값은 청색, 녹색 및 적색광에서 58 dB, 63 dB 및 59 dB으로 나타난다. LDR은 모든 장치에서 광민감도의 선형성을 측정한다. 즉, LDR은 모든 포토 디텍터에서 최소 감지 파워와 최대 감지 파워의 비율이다. 본 발명의 실시예 1의 광전 소자의 LDR의 값은 높은 수준으로, 이는 낮은 암 전류에 기인한다. 본 발명의 비정질 바나듐 산화막의 포토 디텍터는 단순한 구성, 빠르고 안정적인 동작 및 더 넓은 LDR 값을 가지는 훌륭한 광전 소자이다.

[0114] 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 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

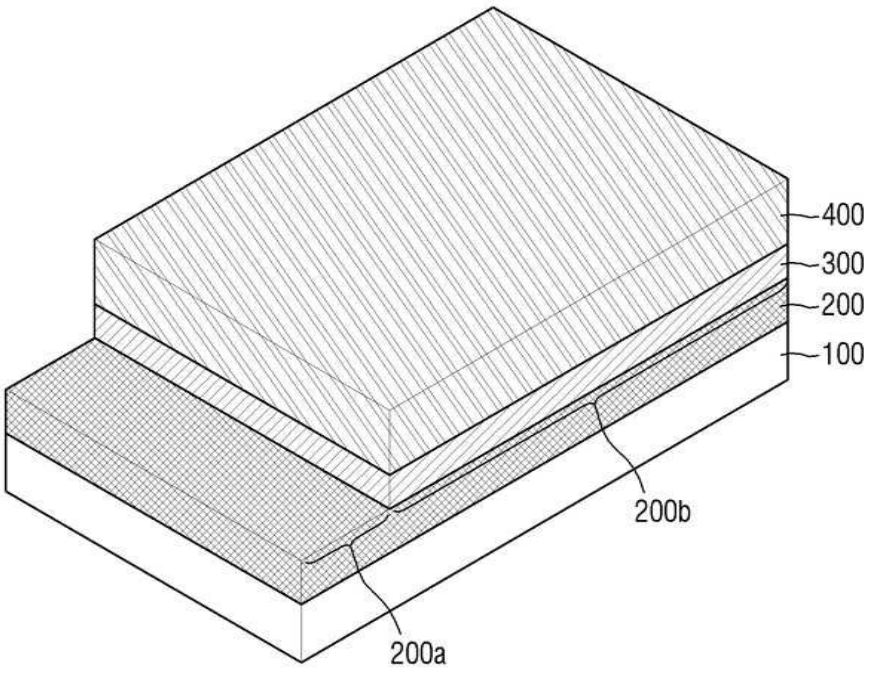
부호의 설명

[0115] 100: 투명 기판 200: 투명 전도체막

300: 반도체 산화막 400: 바나듐 산화막

도면

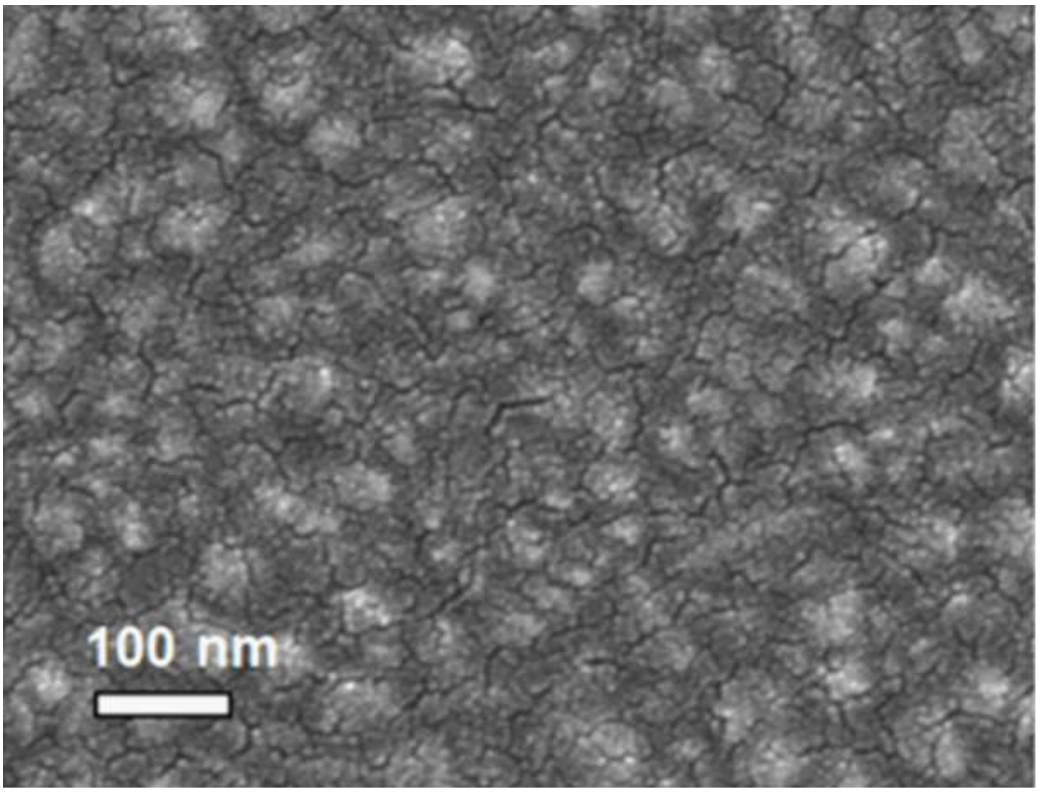
도면1



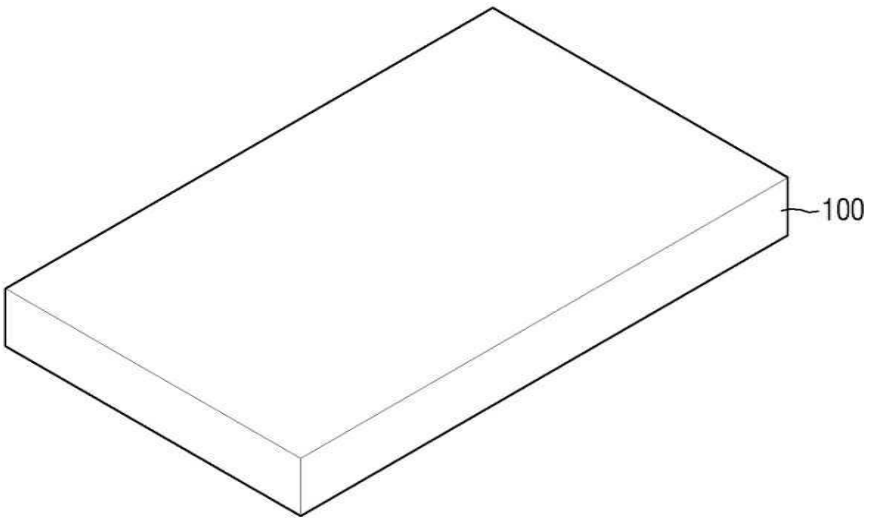
도면2



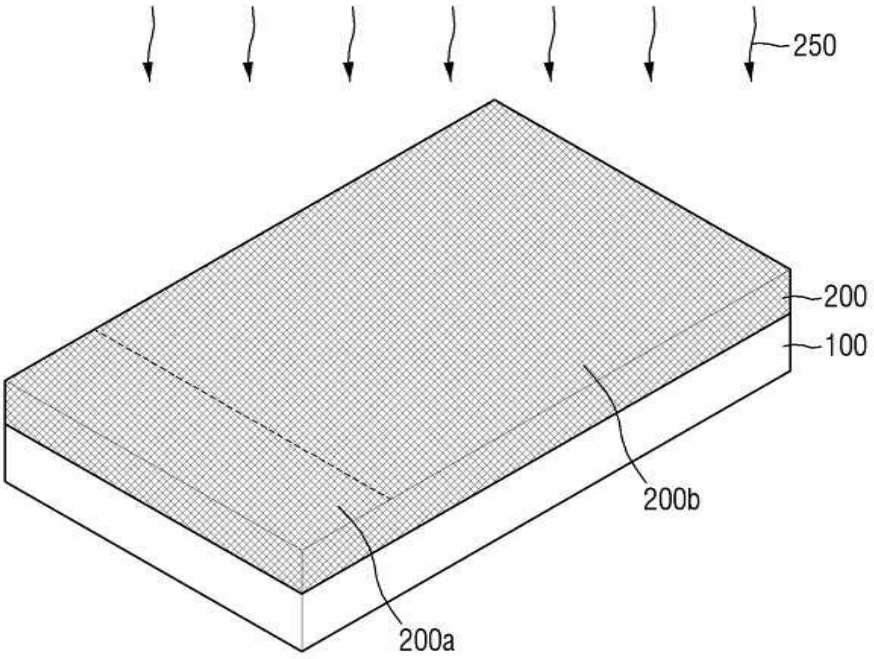
도면3



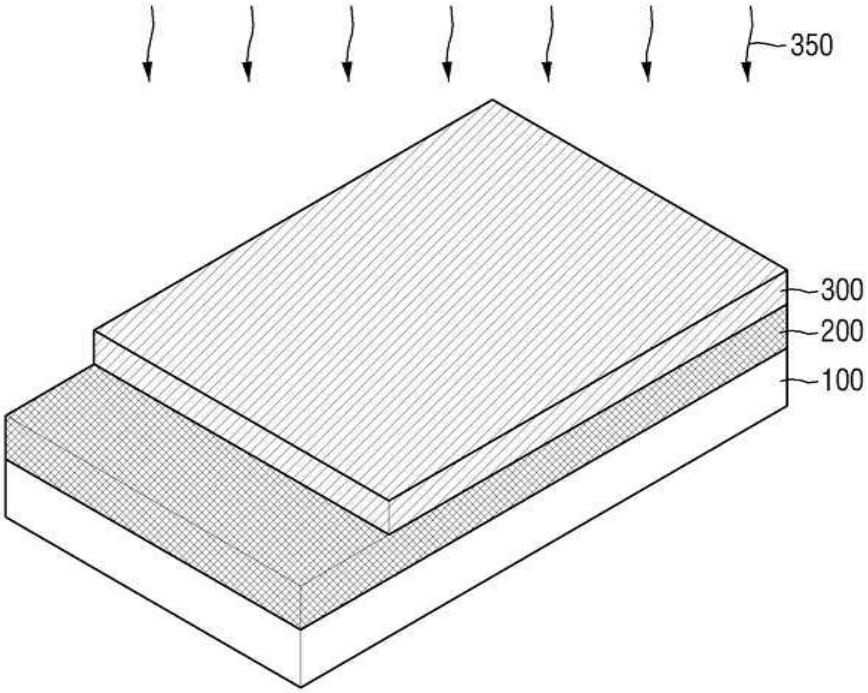
도면4



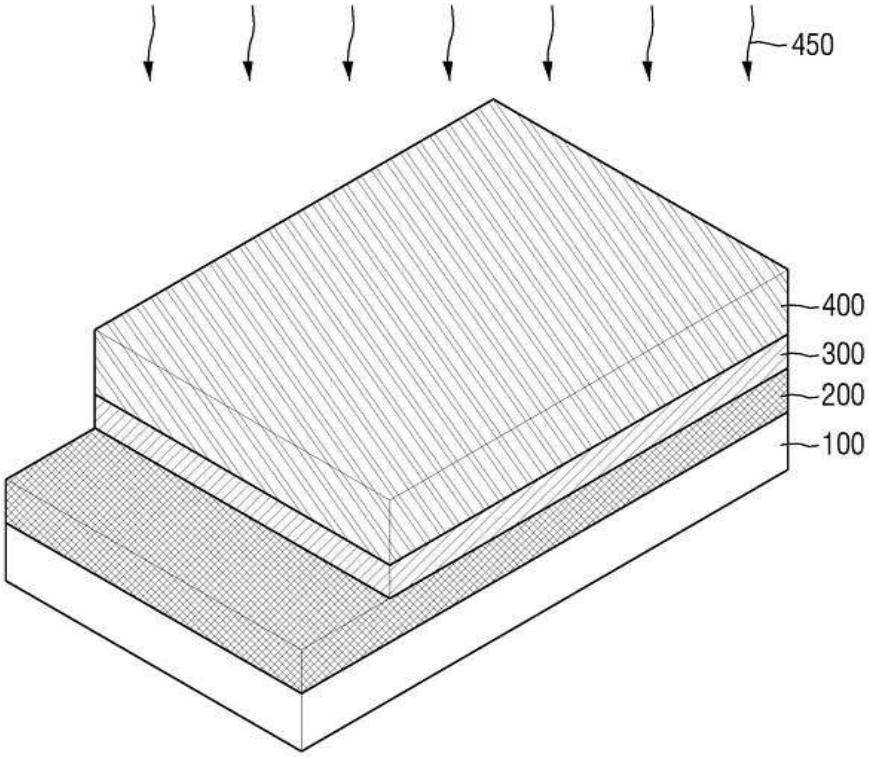
도면5



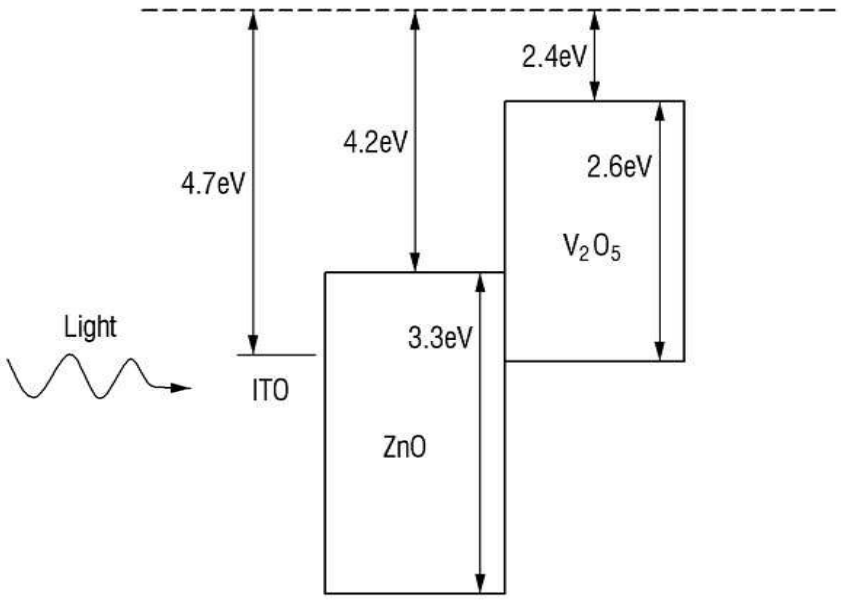
도면6



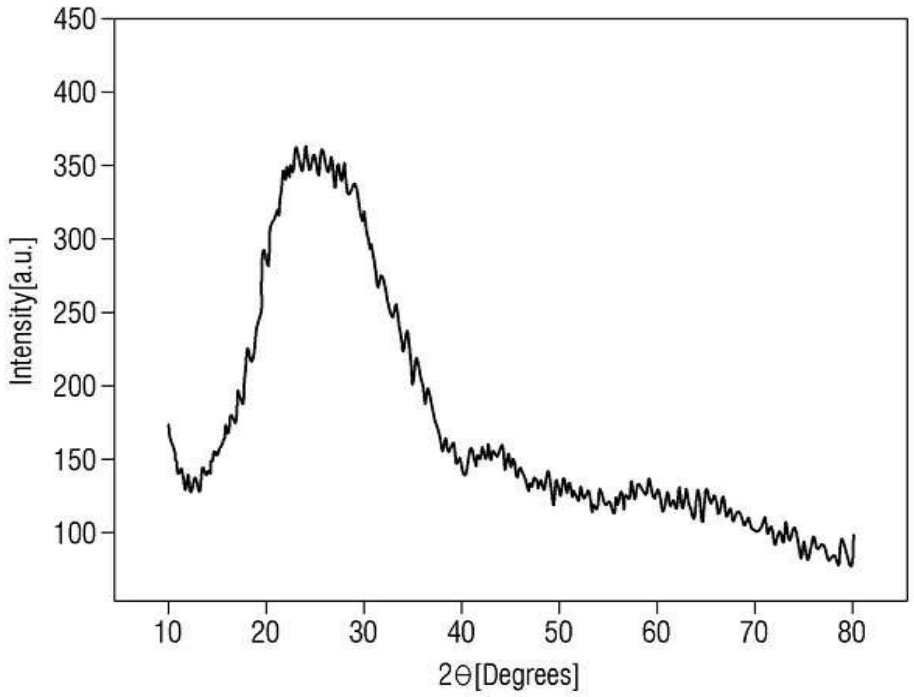
도면7


450
400
300
200
100

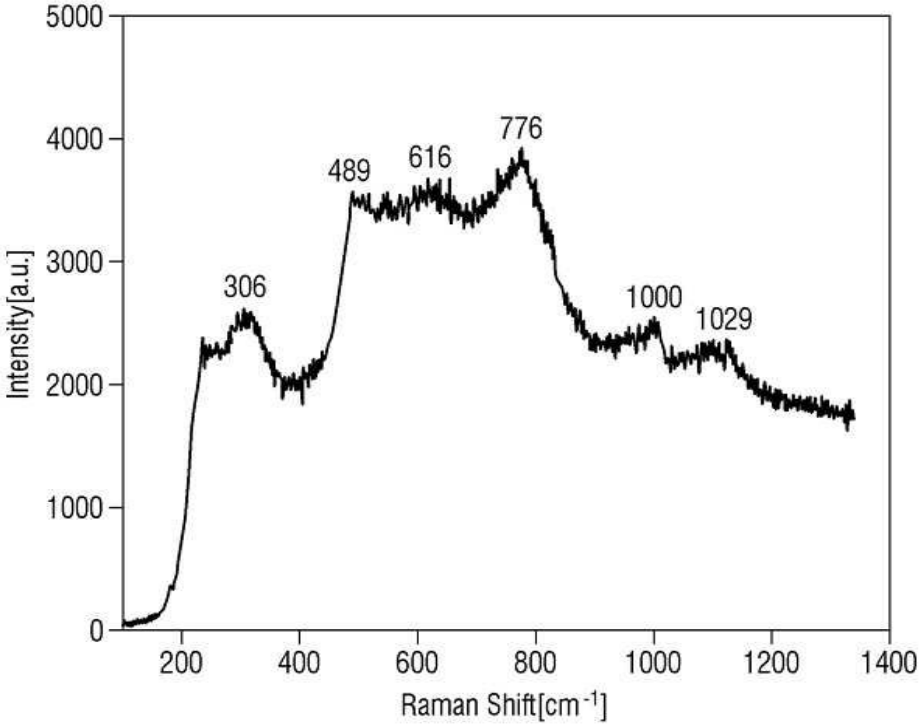
도면8


2.4eV
4.2eV
4.7eV
2.6eV
V_2O_5
Light
3.3eV
ITO
ZnO

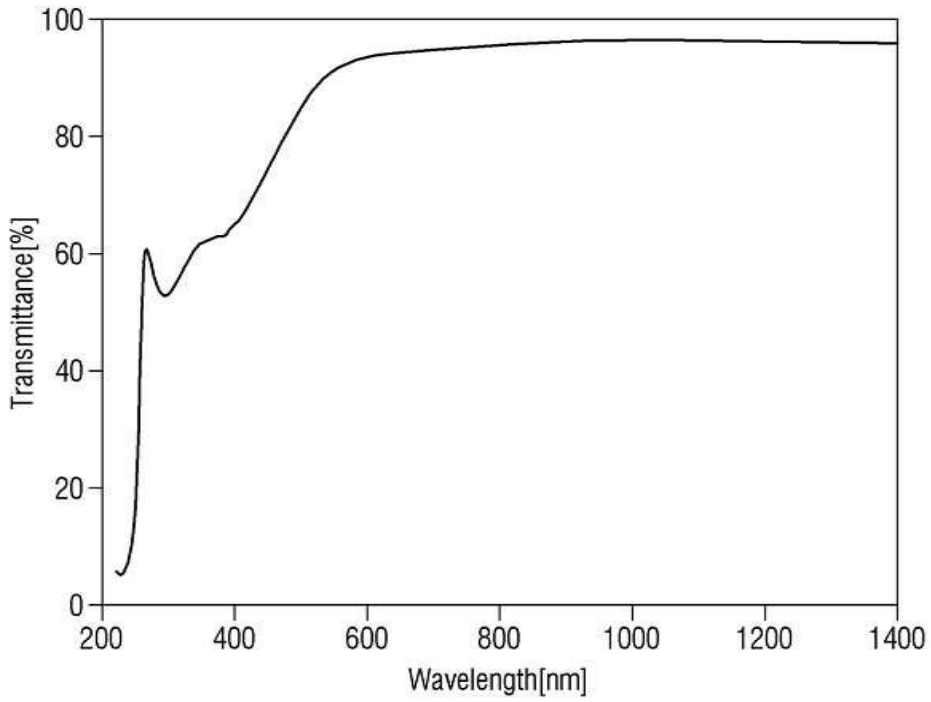
도면9


Intensity[a.u.]
450
400
350
300
250
200
150
100
10
20
30
40
50
60
70
80
2Θ[Degrees]

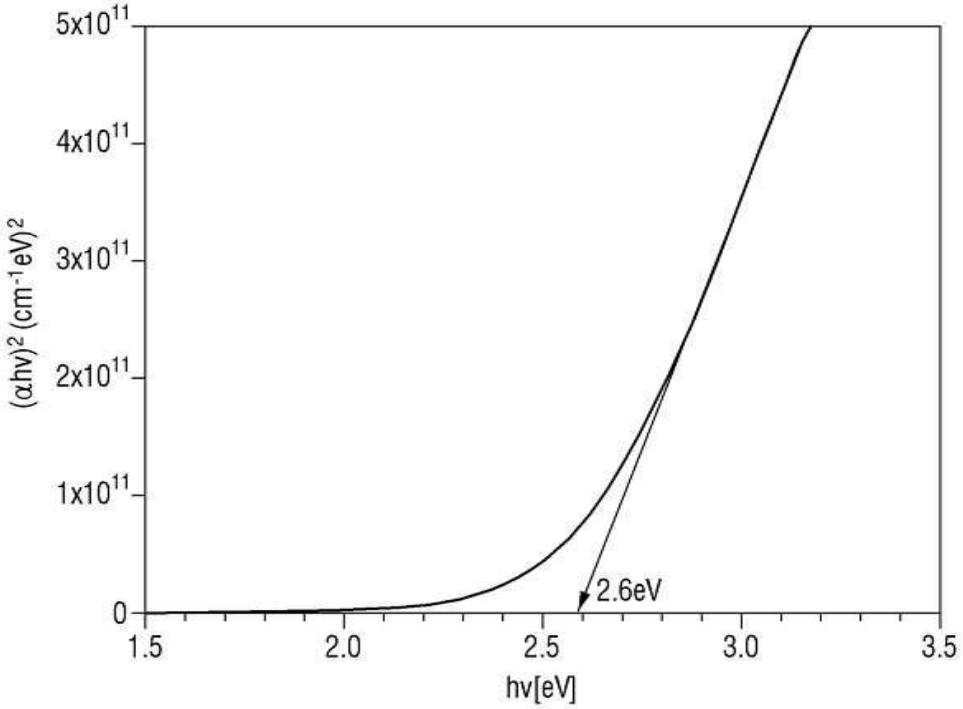
도면10


Intensity[a.u.]
5000
4000
3000
2000
1000
0
306
489
616
776
1000
1029
200
400
600
800
1000
1200
1400
Raman Shift[cm-1]

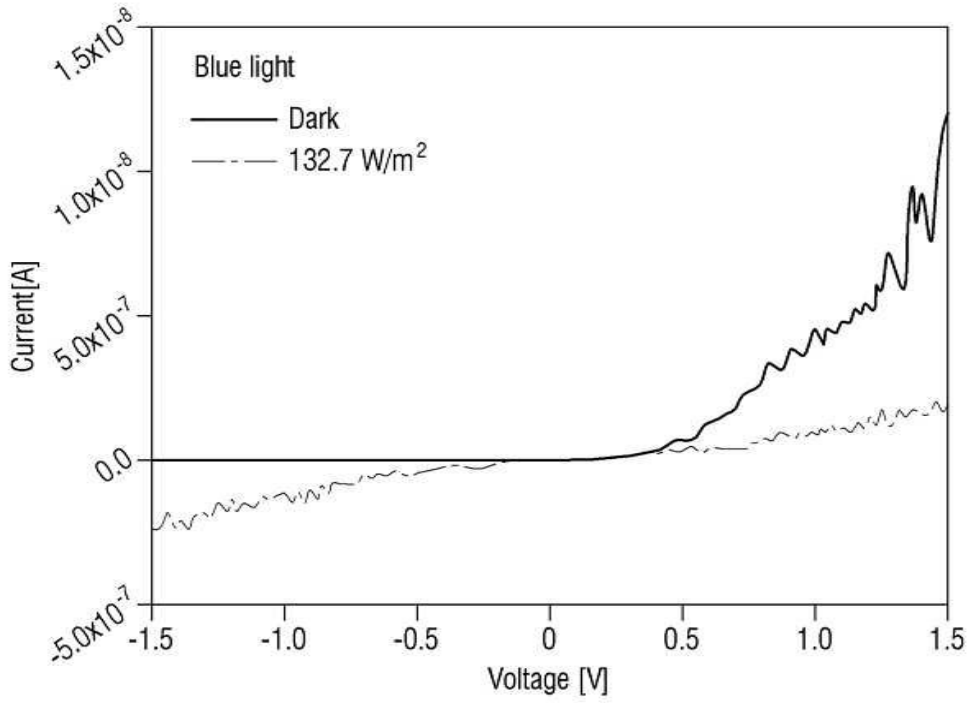
도면11


100
80
60
40
20
0
Transmittance[%]
200
400
600
800
1000
1200
1400
Wavelength[nm]

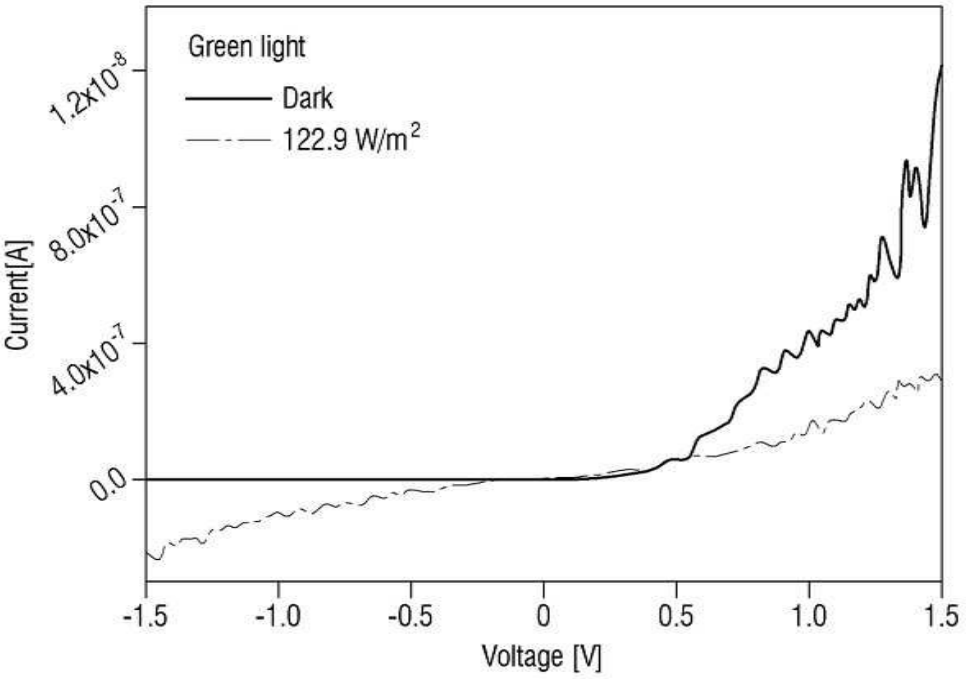
도면12


5x10^11
4x10^11
3x10^11
2x10^11
1x10^11
0
(αhv)^2 (cm^-1eV)^2
2.6eV
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
hv[eV]

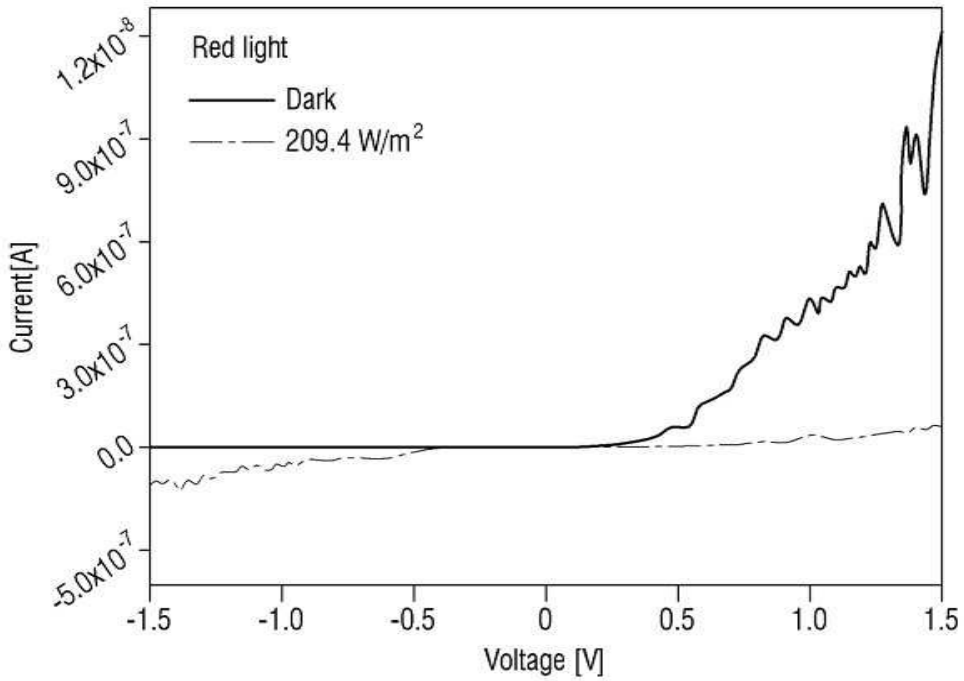
도면13


Blue light
Dark
132.7 W/m2
Current[A]
1.5x10-8
1.0x10-8
5.0x10-7
0.0
-5.0x10-7
-1.5
-1.0
-0.5
0
0.5
1.0
1.5
Voltage [V]

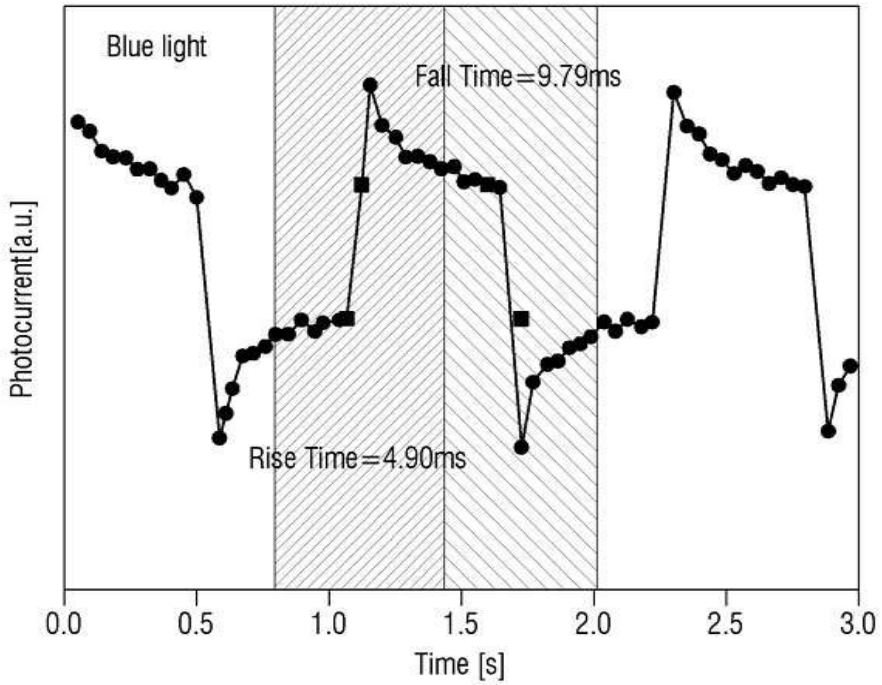
도면14


Green light
Dark
122.9 W/m2
Current[A]
1.2x10-8
8.0x10-7
4.0x10-7
0.0
-1.5
-1.0
-0.5
0
0.5
1.0
1.5
Voltage [V]

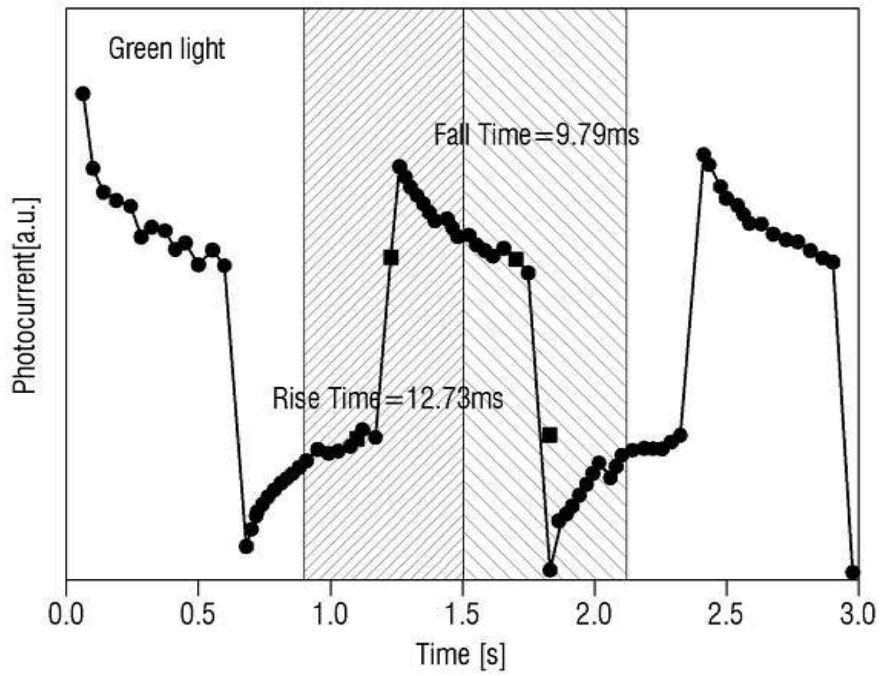
도면15


Red light
Dark
209.4 W/m2
Current[A]
1.2x10-8
9.0x10-7
6.0x10-7
3.0x10-7
0.0
-5.0x10-7
-1.5
-1.0
-0.5
0
0.5
1.0
1.5
Voltage [V]

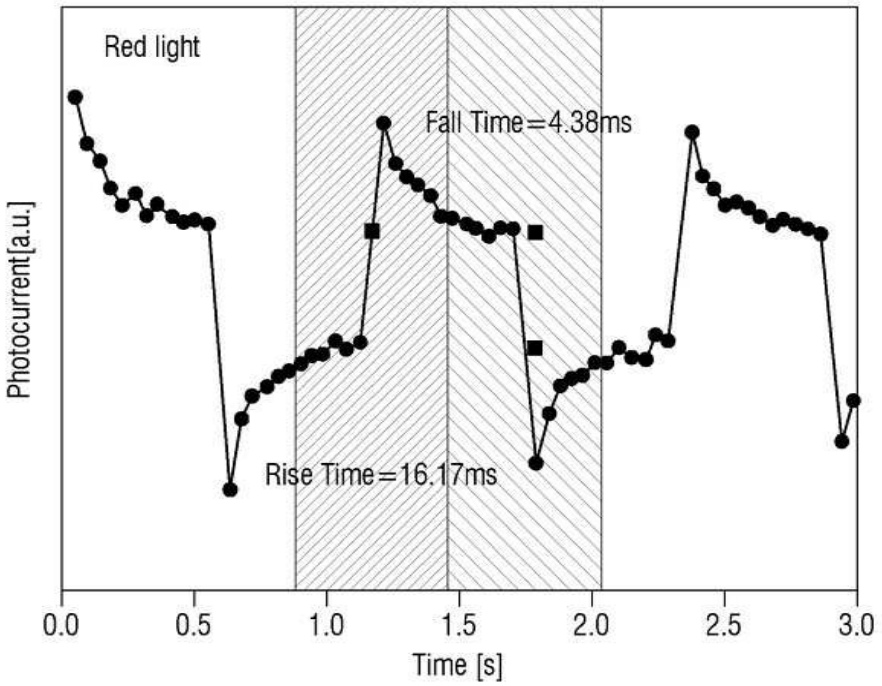
도면16


Blue light
Fall Time=9.79ms
Rise Time=4.90ms
Photocurrent[a.u.]
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time [s]

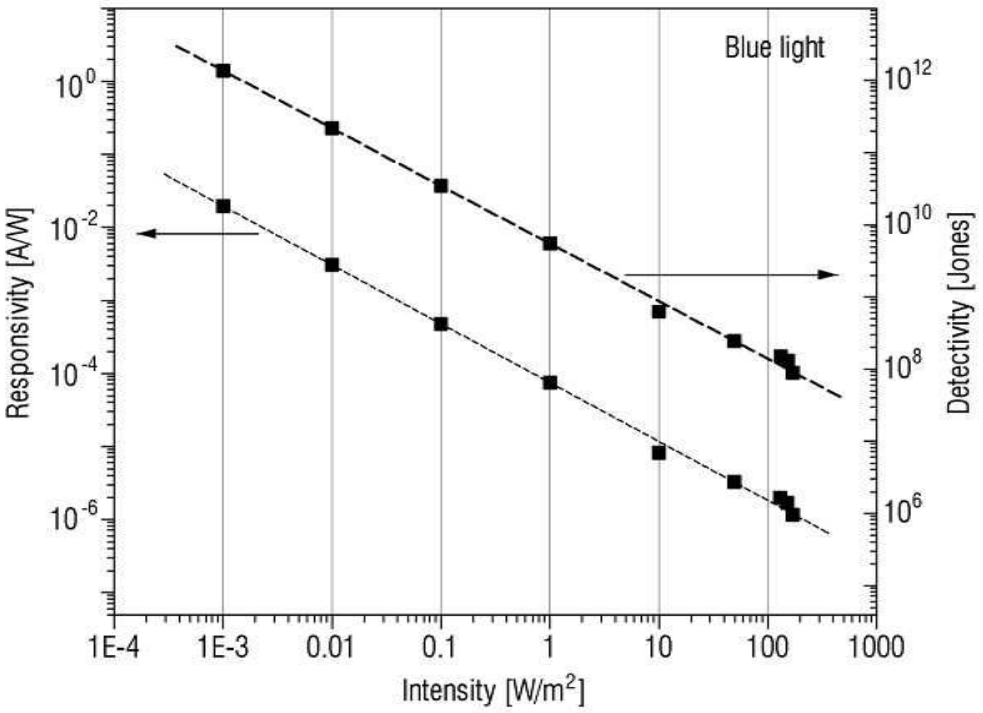
도면17


Green light
Fall Time=9.79ms
Rise Time=12.73ms
Photocurrent[a.u.]
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time [s]

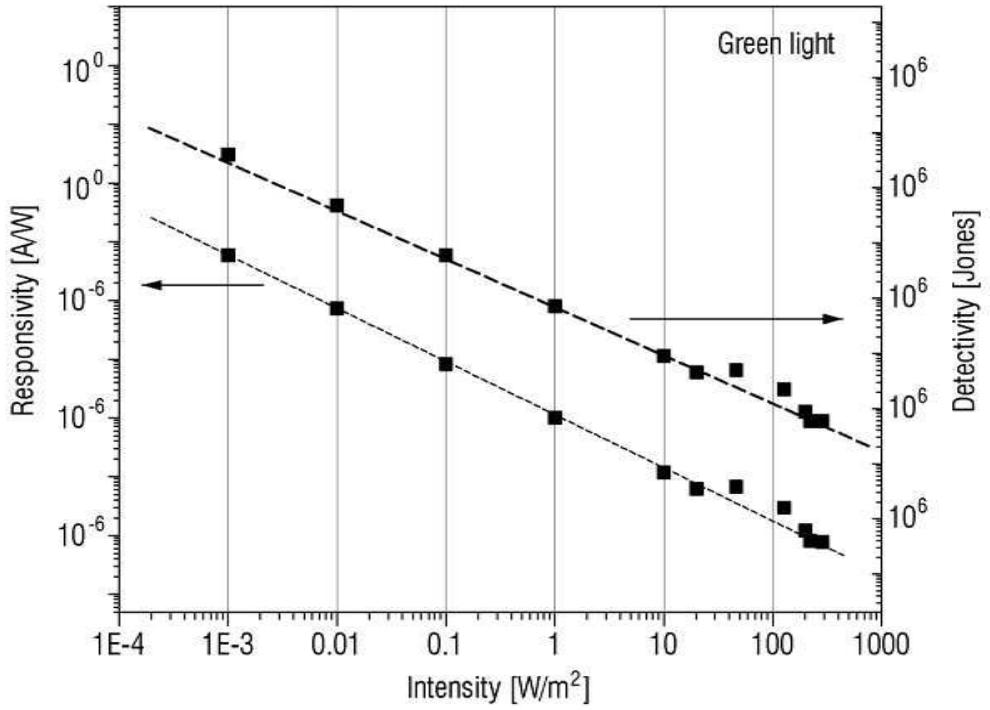
도면18


Red light
Fall Time=4.38ms
Rise Time=16.17ms
Photocurrent[a.u.]
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time [s]

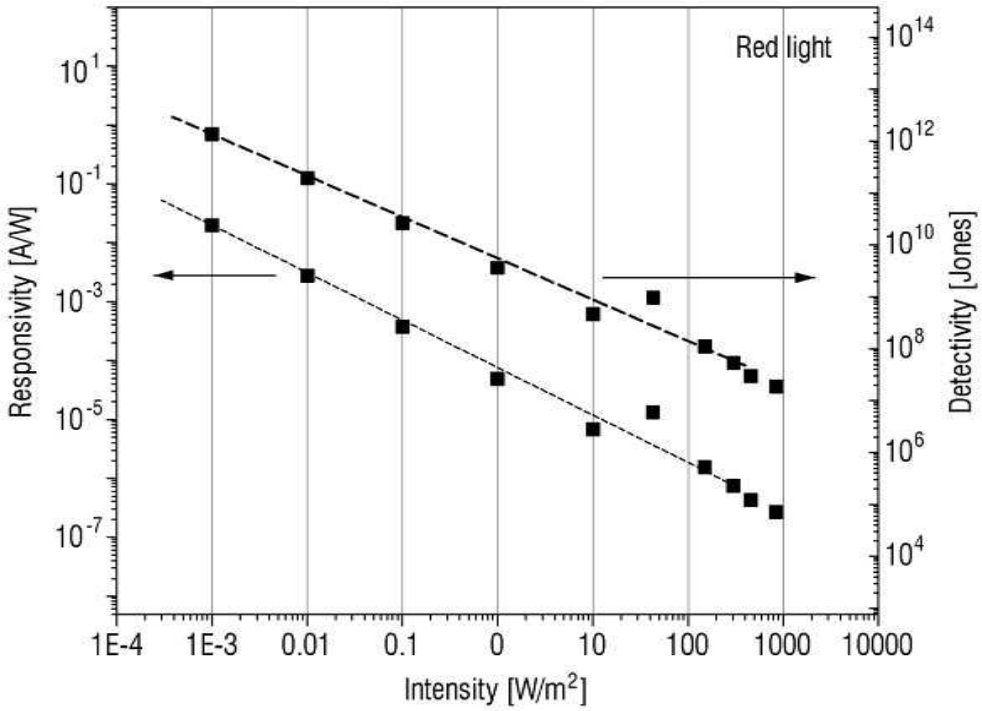
도면19


Blue light
Responsivity [A/W]
Detectivity [Jones]
Intensity [W/m²]
10⁰
10⁻²
10⁻⁴
10⁻⁶
10¹²
10¹⁰
10⁸
10⁶
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
10
100
1000

도면20


Green light
Responsivity [A/W]
Detectivity [Jones]
Intensity [W/m²]
10⁰
10⁰
10⁻⁶
10⁻⁶
10⁻⁶
10⁶
10⁶
10⁶
10⁶
10⁶
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
10
100
1000

도면21


Red light
Responsivity [A/W]
Detectivity [Jones]
Intensity [W/m²]
10¹
10⁻¹
10⁻³
10⁻⁵
10⁻⁷
10¹⁴
10¹²
10¹⁰
10⁸
10⁶
10⁴
1E-4
1E-3
0.01
0.1
0
10
100
1000
10000