(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월23일
(11) 등록번호 10-2800365
(24) 등록일자 2025년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10F 71/00 (2025.01) *H10F 77/12* (2025.01)
H10F 77/20 (2025.01)
(52) CPC특허분류
H10F 71/00 (2025.01)
H10F 77/12 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0168438
(22) 출원일자 2023년11월28일
심사청구일자 2023년11월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR101548901 B1*
Wei Peng et al., "High-performance flexible transparent p-CuI film by optimized solid iodization", Vacuum 183 (2021) 109862, 2021. 01.*
KR1020210112804 A
KR101948072 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
진성훈
경기도 성남시 분당구 내정로 55, 301동 2002호
모쿠랄라라 크리시나이아
인천광역시 연수구 아카데미로 119
(74) 대리인
차준용

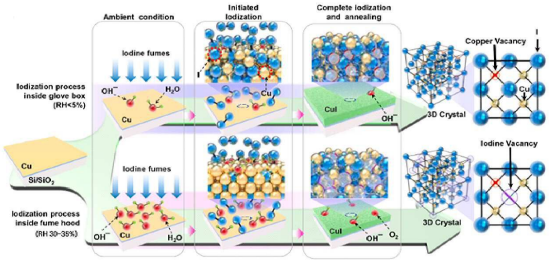
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 전병식

(54) 발명의 명칭 **결함 상태 제어를 통한 구리-요오드 박막의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 구리-요오드(CuI) 박막의 제조방법에 관한 것으로, 주변 환경을 통하여 결합 상태가 제어된 CuI 박막의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
H10F 77/206 (2025.01)

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

Cu 박막(film)을 제조하는 단계: 및

상기 Cu 박막을 요오드화 시키는 단계를 포함하며,

상기 Cu 박막은 대기 조건 하에서 소정 시간 동안 유지시킨 후, 요오드화 단계를 수행하는 것이고,

상기 Cu에 대한 요오드(I)의 화학적 조성비(I/Cu)가 0.775 내지 0.997인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Cu 박막은 실리콘 기판 또는 플라스틱 기판에서 제조되는 것인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 플라스틱 기판은 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate) 또는 PES(polyether sulfones)인 것인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소정 시간은 12 시간(hr)이하 인 것인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 요오드화는 CuI 박막의 결정상을 제어하는 것인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 요오드화는 Cu 공공(vacancy) 또는 I 공공(vacancy)을 제어하는 것인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 요오드화는 상대습도(RH) 5% 이하 또는 상대습도(RH) 30 내지 35%에서 수행하는 것인,

CuI 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제8항 중 어느 한항의 제조방법으로 제조된 CuI 박막은 Atomic % 비율에서 구리(Cu)는 48 내지 56%, 요오드(I)는 44 내지 52%의 값을 갖는 것인,

CuI 박막.

청구항 10

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제8항 중 어느 한항의 방법으로 제조된 CuI 박막을 준비하는 단계;

상기 CuI 박막 상에 패턴을 현상한 후 식각(etching)을 수행하는 단계;

상기 식각을 수행한 CuI 박막 상에 패시베이션(Passivation) 층을 형상한 후 상기 패시베이션 층을 형성하는 단계; 및

상기 패시베이션 층 형성 후 노출된 상기 CuI 박막 상에 전극을 증착하는 단계를 포함하는,

CuI 디바이스의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제8항 중 어느 한항의 방법으로 제조된 CuI 박막을 준비하는 단계;

상기 CuI 박막 상에 패턴을 형성하는 단계; 상기 패턴이 형성된 CuI 박막 상에 패시베이션 층 형성하는 단계;

상기 패시베이션 층 형성 후 노출된 상기 CuI 박막 상에 전극을 증착하는 단계; 및

상기 CuI 박막에 대하여 식각을 수행하는 단계를 포함하는,

CuI 디바이스의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리-요오드(CuI) 박막의 제조방법에 관한 것으로, 주변 환경을 통하여 결합 상태가 제어된 CuI 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근, 결함 상태의 제어를 통한 광전자적인 특성으로 인해, 투명성을 갖는 지구에 풍부한 p-형 금속 할로겐화물(CuI) 반도체가 유연하고 투명한 멀티모달 센서(transparent multimodal sensor) 적용이 가능한 매력적인 재료 중 하나로 부상하고 있다. 또한, 결정성이 높은 CuI 박막(CuI thin film)의 출현으로, 다양한 가공 기술을 사용

하여 저온(< 150 ℃)에서도 태양 전지(solar cell), 트랜지스터(transistor), 광검출기(photodetector), 발광 다이오드(light emitting diode), 저항성 랜덤 액세스 메모리(RRAM), 열전 소자(thermoelectric device) 등의 응용 분야에서 활발한 탐구가 촉진되었다. 한편, CuI 박막의 고유 특성 중 하나로서, 최근의 연구들은 CuI 박막에서의 결함 상태 발생 및 그들의 광전자 특성이 어닐링(annealing) 온도, 주변 조건, 증착 온도, 다양한 도펀트(Sn, Zn, Ag)의 채택을 포함하는 박막 제조 기술 및 그들의 처리 파라미터(parameter)에 의해 영향을 받을 수 있다고 보고했다. 일반적으로, CuI 박막은 단일 단계 공정(열 증발, 스퍼터링, 펄스 레이저 증착 및 스핀 코팅) 또는 2단계 공정(Cu 또는 CuN_3 박막의 증착 및 요오드화(iodization))을 통해 제조된다. 단일 단계 공정에 비해 2단계 공정은 CuI 박막에 유리한 특성을 가진 것으로 보고되었으며, 이는 형태학(즉, 밀도 및 압축) 및 화학 조성(즉, I/Cu 비율)의 더 나은 제어, 제어 가능한 광학 투명성((70-90)%), 상당한 정공(hole) 이동성(1-49.6) cm^2/Vs), 전도성(1-238) S/cm에 기인한다.

[0004] 흥미롭게도, 대부분의 이전 연구들은 I-풍부한 화학적 조성을 보여주는데, 이는 제어된 분위기(질소-충전 글로브박스, 진공 시스템-기반 요오드화, 진공-밀봉 파이렉스 용기/유리병)에서 수행된 Cu 박막의 요오드화에 기인할 수 있다. 한편, 흄후드(fume hood) 내부의 페트리 접시(petri dish)에서 수행된 요오드화에 대한 큐리치 화학 조성물(Curich chemical composition)에 대한 몇 가지 결과가 보고되었다. 그러나 CuI 박막 형성 및 재료 특성에 대한 체계적인 보고는 주변 조건(즉, 노출 시간, 상대 습도 및 온도)에 대응하여 거의 연구되지 않았다. 또한, 주변 조건과 관련된 CuI 박막 특성에 따르면, 광전자 특성은 아직 완전히 이해되지 않고 있다. CuI 박막에서 상이한 분위기(대기 조건(흄후드) 또는 글로브박스)와 요오드화 전 대기 조건에서의 Cu 박막의 유지 시간에 따른 결함 상태 발생의 영향은 문헌에 보고된 바가 없다. 이는 공기 중의 수분과 산소를 피하기 위해 불활성 주변의 통상적으로 권장되는 환경 조건에 기인할 수 있으며, 이로 인해 대기 조건에 따른 CuI 결함 발생을 면밀히 조사하는 데 소홀해질 수 있다. 따라서, 이는 광전자 특성과 높은 관련성을 가질 수 있는 주변 조건과 관련된 CuI 박막의 결함 상태 결정 메커니즘에 대해 거의 주의를 기울이지 않게 할 가능성이 있다.

[0005] 금속 할로겐화물(예를 들어, CuI) 박막을 기반으로 하는 스케일러블(scalable) 전자장치에 대한 또 다른 요구사항으로서, 종래의 포토리소그래피를 통한 CuI의 패터닝 및 디바이스 신뢰성과의 공정 호환성이 매우 선호되고 있다. 그러나, 동일한 방법으로 CsI, $PbBr_2$, $CsPbBr_3$, $Cs_2AgBiBr_6$ 등의 금속 할로겐화물의 패터닝이 최근 보고되었음에도 불구하고, 종래의 포토리소그래피를 이용한 CuI 패터닝은 문헌에서 거의 다루어지지 않다. 이러한 상황에서, 각각 포토리소그래피(또는 CuI 필름의 패터닝) 동안 일상적으로 사용되는 용매(또는 식각제)와의 CuI 박막의 상호작용과 관련된 CuI 장치에서 발생 가능한 광전자 특성 저하를 피하기 위해, 이들 식각제를 포함한 현상, 린스 및 PR 박리를 위한 용매의 적절한 선택에 대한 심층적인 연구가 매우 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2424796호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 공정 조건에 따른 CuI 박막의 형성시 주변 효과를 통하여 물리적 특성 및 광학적 특성을 제어하는 것이다.

[0009] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막의 제조방법은 Cu 박막(film)을 제조하는 단계: 및 상기 Cu 박막을 요오드화 시키는 단계를 포함한다.

[0012] 상기 Cu 박막은 실리콘 기판 또는 플라스틱 기판에서 제조되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 플라스틱 기판은 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate) 또는 PES(polyether sulfones)일 수 있다.

[0014] 상기 Cu 박막은 대기 조건 하에서 소정 시간 동안 유지시킨 후, 요오드화 단계를 수행하는 것일 수 있으며, 상기 소정 시간은 12 시간(hr) 이하일 수 있다.

[0015] 상기 요오드화는 CuI 박막의 결정상을 제어하는 것일 수 있으며, 상기 요오드화는 Cu 공공(vacancy) 또는 I 공공(vacancy)을 제어하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 요오드화는 상대습도(RH) 5% 이하 또는 상대습도(RH) 30 내지 35%에서 수행하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막의 제조방법으로 제조된 CuI 박막은 Atomic % 비율에서 구리(Cu)는 48 내지 56%, 요오드(I)는 44 내지 52%의 값을 갖는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 디바이스는 상기의 방법으로 제조된 CuI 박막을 준비하는 단계; 상기 CuI 박막 상에 패턴을 현상한 후 식각(etching)을 수행하는 단계; 상기 식각을 수행한 CuI 박막 상에 패시베이션(Passivation) 층을 형상한 후 상기 패시베이션 층을 형성하는 단계; 및 상기 패시베이션 층 형성 후 노출된 상기 CuI 박막 상에 전극을 증착하는 단계를 포함한다.

[0022] 본 발명의 다른 실시예에 따른 CuI 디바이스는 상기의 방법으로 제조된 CuI 박막을 준비하는 단계; 상기 CuI 박막 상에 패턴을 형성하는 단계; 상기 패턴이 형성된 CuI 박막 상에 상기 패시베이션 층 형성하는 단계; 상기 패시베이션 층 형성 후 노출된 상기 CuI 박막 상에 전극을 증착하는 단계; 및 상기 CuI 박막에 대하여 식각을 수행하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 주변 효과를 통하여, 물리적 특성, 화학적 조성 및 광전자적 특성에 대한 안정성을 갖는 CuI 박막을 제공하는 효과가 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 CuI 박막을 기반으로 하는 광검출기 및 서미스터와 결합된 멀티모달 센서를 제공하는 효과가 있다.

[0026] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막의 제조과정 모식도를 도시한 것이다.

도 1b은 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막을 이용한 적용예 1의 CuI 디바이스(CuI 어레이)의 제조과정 모식도를 도시한 것이다.

도 2a는 상기 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막에 대한 원자비(Atomin %)를 도시한 것으로, 도 2a의 (a)는 Cu, I 각각의 원자비를 도시한 것이며, 도 2a의 (b)는 I/Cu 원자비를 도시한 것이다.

도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 요오드화 전 Cu 박막에 대하여 (a) 대기 조건 하에서 다양한 시간(0시간, 1시간, 3시간, 6시간, 12시간)에 유지된 Cu 박막의 XRD 패턴 분석 결과 및 (b) 0 시간(as prepared-Cu films)과 1 시간(After 1h-Cu films) 동안 유지한 Cu 박막의 XPS spectra를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 요오드화 전 0 시간(as prepared-Cu films) ((a), (b))과 1 시간(After 1h-Cu films)((c), (d)) 동안 유지한 Cu 박막에 대하여 깊이 프로파일(depth profiling)((a), (c)) 및 산소(oxygen)의 보정된 core level XPS spectrum((b), (d))을 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 요도드화 전 3 시간 동안 유지한 Cu 박막에 대한 XPS 분석 결과를 도시한 것이며, 도 4의 (a)는 Cu 박막의 고해상도 XPS 스펙트럼이며, 도 4의 (b)는 박막 표면의 Cu2p 및 스퍼터링 시간에 따른 박막 표면의 Ar 스퍼터된(식각) XPS 스펙트럼이며, 도 4의 (c)는 박막 표면의 O1s 및 스퍼터링 시간에 따른 박막 표면의 Ar 스퍼터된(식각) XPS 스펙트럼이며, 도 4의 (d)는 보정 및 deconvoluted 고해상도 O1s XPS 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 요도드화 전 6 시간 동안 유지한 Cu 박막에 대한 XPS 분석 결과를 도시한

것이며, 도 5의 (a)는 Cu 박막의 고해상도 XPS 스펙트럼이며, 도 5의 (b)는 박막 표면의 Cu2p 및 스퍼터링 시간에 따른 박막 표면의 Ar 스퍼터된(식각) XPS 스펙트럼이며, 도 5의 (c)는 박막 표면의 O1s 및 스퍼터링 시간에 따른 박막 표면의 Ar 스퍼터된(식각) XPS 스펙트럼이며, 도 5의 (d)는 보정 및 deconvoluted 고해상도 O1s XPS 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 요도드화 전 12 시간 동안 유지한 Cu 박막에 대한 XPS 분석 결과를 도시한 것이며, 도 6의 (a)는 Cu 박막의 고해상도 XPS 스펙트럼이며, 도 6의 (b)는 박막 표면의 Cu2p 및 스퍼터링 시간에 따른 박막 표면의 Ar 스퍼터된(식각) XPS 스펙트럼이며, 도 6의 (c)는 박막 표면의 O1s 및 스퍼터링 시간에 따른 박막 표면의 Ar 스퍼터된(식각) XPS 스펙트럼이며, 도 6의 (d)는 보정 및 deconvoluted 고해상도 O1s XPS 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 XRD 패턴을 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-2 내지 2-5(대기 유지 시간 1h, 3h, 6h, 12h)에서 제조된 CuI 박막의 XRD 패턴을 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막의 XPS 분석결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-1에서 제조된 CuI 박막의 XPS 분석결과를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-2에서 제조된 CuI 박막의 XPS 분석결과를 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-3에서 제조된 CuI 박막의 XPS 분석결과를 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막(a), 실시예 2-3에서 제조된 CuI 박막의 XPS 깊이 프로파일을 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 (a) Cu 원소 및 (b) I 원소의 XPS 분석 결과를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 XPS 깊이 프로파일로부터 획득된 화학적 조성비를 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 표면 모폴로지 FE-SEM 이미지를 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 실시예 1, (b) 실시예 2-3에서 제조된 CuI 박막의 단면 모폴로지 FE-SEM 이미지를 도시한 것이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 원소 매핑(elemental mapping) 이미지를 도시한 것이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막의 조성분석 결과를 도시한 것으로, 도 19의 (a)는 표면 모폴로지, 도 19의 (b)는 에너지 분산 X-선 스펙트럼, 도 19의 (c)는 Cu의 원소 매핑, 도 19의 (d) I의 원소 매핑이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-1에서 제조된 CuI 박막의 조성분석 결과를 도시한 것으로, 도 20의 (a)는 표면 모폴로지, 도 20의 (b)는 에너지 분산 X-선 스펙트럼, 도 20의 (c)는 Cu의 원소 매핑, 도 20의 (d) I의 원소 매핑이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-2에서 제조된 CuI 박막의 조성분석 결과를 도시한 것으로, 도 21의 (a)는 표면 모폴로지, 도 21의 (b)는 에너지 분산 X-선 스펙트럼, 도 21의 (c)는 Cu의 원소 매핑, 도 21의 (d) I의 원소 매핑이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 2-3에서 제조된 CuI 박막의 조성분석 결과를 도시한 것으로, 도 22의 (a)는 표면 모폴로지, 도 22의 (b)는 에너지 분산 X-선 스펙트럼, 도 22의 (c)는 Cu의 원소 매핑, 도 22의 (d) I의 원소 매핑이다.

도 23은 은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 (a) EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석에 따른 화학조성의 추정치 및 (b) 이에 따른 조성비(I/C)를 도시한 것이다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 광루미넨스(PL) 분석 결과를 도시한 것이다.

도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막의 Tauc plots를 도시한 것이며, 삽도(inset)는 흡광도를 도시한 것이다.

도 26은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 제조된 CuI 디바이스의 암전류 측정 결과를 도시한 것이며, 삽도(inset)은 로그 스케일(log scale)dptj의 암전류를 도시한 것이다.

도 27은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 제조된 CuI 디바이스(MSM (NI-CuI-Ni))의 에너지 밴드갭 다이어그램을 도시한 것이다.

도 28은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 제조된 CuI 디바이스의 전하 이송 메커니즘을 도시한 것이다.

도 29은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 제조된 CuI 디바이스((a) 실시예 1, (b) 실시예 2-2, (c) 실시예 2-3 CuI 박막 적용)의 광검출기(PD)로서의 암실(dark), 청색(Bleu), 청색(Green), 적색(Red)의 LED 조건 하에서의 I-V 분석 결과를 도시한 것이다.

도 30은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 제조된 CuI 디바이스의 광검출기로서의 광검출 특성에서의 화학조성의 효과를 도시한 것이며, 도 30의 (a)는 암실 및 다양한 파장의 광원 조건 하에서의 실시예 1-1의 CuI 박막 기반의 CuI 디바이스에 대한 I-V 분석결과(inset: i-t curves)이며, 도 30의 (b)는 NEP(noise equivalent powe) 분석결과이며, 도 30의 (c)는 LDR(linear dynamic range) 분석결과이며, 도 30의 (d)는 광 열화 시간(photo decay time)이다(도 30의 (d)에서, S1: GB, S2: FH-0h, S3: FH-1h, S4: FH-3h).

도 31은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 실시예 1에서 제조된 CuI 박막의 CuI 디바이스 및 (b) 실시예 2-3에서 제조된 CuI 박막의 CuI 디바이스에 대한 암전류, 트랩 상태 및 캐리어 분포를 감소시키는 메커니즘을 설명하는 밴드 다이어그램을 도시한 것이다.

도 32는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막 기반의 적용예 1에서 제조된 CuI 디바이스에 대한 (a) S_{ph}(photosensitivity), (b) D_{ph}(specific detectivity) 및 (c) 광응답시간을 도시한 것이다.

도 33은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막(GB) 기반 CuI 디바이스의 청색 LED의 조명 하에서 25 K의 스텝(step)으로 293 K에서 373 K의 온도 범위에서 온도 의존적 I-t 곡선을 도시한 것이다.

도 34는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막(GB)에 대하여 포토리소그래피 극성 용매에 노출되는 경우의 물리적 안정성을 분석한 것이며, 도 34의 (a)는 XRD 패턴에 따른 결정 구조 안정성이며, 도 34의 (b)는 Cu 원소에 대한 고해상도 core level XPS 스펙트럼이며, 도 34의 (c)는 I 원소에 대한 고해상도 core level XPS 스펙트럼이며, 도 34의 (d)는 표면 모폴로지 FE-SEM 이미지이며, 도 34의 (e)는 원소 매핑이며, 도 34의 (f)는 EDS 분석에 따른 용매 노출 후의 화학조성의 변화를 도시한 것이다.

도 35는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막(GB)에 대하여 포토리소그래피 극성 용매에 노출되는 경우의 scanning survey XPS 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 36은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1에서 제조된 CuI 박막(GB)에 대하여 포토리소그래피 극성 용매에 노출되는 경우의 각 원소별 Fitted core leve XPS 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 37은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막 패터닝에 XRD 패턴을 도시한 것으로, “B/P”는 패터닝 전의 XRD 패턴이며, “A/P'는 패터닝 후의 XRD 패턴이다.

도 38은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막 패터닝에 따른 표면 FE-SEM 이미지 및 원소 매핑을 도시한 것이다.

도 39는 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막 패터닝에 XPS 분석결과를 도시한 것이며, 도 39의 (a)는 scanning survey spectrum이며, 도 39의 (b)는 상이한 식각 시간에 따른 Cu2p의 core leve XPS 깊이 프로파일이며, 도 39의 (c)는 상이한 식각 시간에 따른 I3d의 core leve XPS 깊이 프로파일이며, 도 39의 (d)는 상이한 식각 시간에 따른 Si2p의 core leve XPS 깊이 프로파일이며, 도 39의 (e)는 상이한 식각 시간에 따른 O1s의 core leve XPS 깊이 프로파일이며, 도 39의 (f)는 O1s의 보정된 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

도 40은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막 패터닝에 XPS 깊이 프로파일을 도시한 것이다.

도 41은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막의 SU8 패시베이션 이후의 (a) Cu 및 (b) I의 고해상도 core leve XPS 분석결과를 도시한 것이다.

도 42는 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막의 SU8 패시베이션 이후의 XPS 분석결과를 도시한 것이며, 도 42의 (a)는 scanning survey spectrum이며, 도 42의 (b)는 도 41의 (a)의 확대된 I의 고해상도 core leve XPS 분석결과, 도 42의 (c)는 O1s의 core leve XPS 깊이 프로파일이며, 도 42의 (d)는 도 42의 (c)의 보정된 데이터이다.

도 43은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막 SU8 패시베이션 이후 표면 FE-SEM 이미지 및 원소 매핑을 도시한 것이다.

도 44은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1에서 CuI 박막 SU8 패시베이션 이후 (a) SU8의 개구 영역(opened area)의 원소 매핑이미지 및 (b) EDS 분석으로부터 얻은 CuI 어레이의 제조 단계별 화학조성 변화를 도시한 것이다.

도 45는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1의 CuI 박막을 이용한 적용예 1의 CuI 디바이스(CuI 어레이)의 제조과정에 따른 FE-SEM이미지를 도시한 것이다.

도 46는 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1의 CuI 디바이스(7x7 CuI 어레이)의 전기화학 특성을 도시한 것으로, 도 46의 (a)는 CuI 어레이(CuI PD)의 장치 개략도 및 의 청색 LED의 광원에서의 CuI 어레이의 광학이미지이며, 도 46의 (b)는 암실(dark) 하에서의 패터닝전(B/P)과 패터닝후(A/P)의 I-V 곡선이며, 도 46의 (c)는 암실 및 청색 LED 하에서의 식각된 디바이스의 I-V 특성이며, 도 46의 (d)는 실시예 2-3의 박막(FH-3h) 기반의 CuI PD(CuI 어레이)의 R_{ph} 통계 분포와 3D 컬러 매핑이미지이며, 도 46의 (e)는 실시예 2-3의 박막(FH-3h) 기반의 CuI PD(CuI 어레이)의 D_{ph} 통계 분포와 3D 컬러 매핑이미지이며, 도 46의 (f)는 식각된 CuI 디바이스를 글로브 박스내 10일(240 h) 동안 안정성이다.

도 47은 본 발명의 일 실시예에 따른 적용예 1(딱딱한 SiO2 기판) 및 유연한 PET 기판에서의 식각 전 CuI 및 식각 후 CuI의 서미스터 특성을 도시한 것으로, 도 47의 (a)는 CuI 디바이스의 전자디바이스에서의 열손실 모니터링 및 광학 이미지이며, 도 47의 (b)는 298 K 내지 393 K 온도 범위(size step: 25 K)에서의 적용예 1의 딱딱한 기판(SiO2)에서의 식각 전(B/P) CuI 디바이스 온도 의존성 I-V 특성이며, 도 47의 (c)는 298 K 내지 393 K 온도 범위(size step: 25 K)에서의 적용예 1의 딱딱한 기판(SiO2)에서의 식각 후(A/P) CuI 디바이스 온도 의존성 I-V 특성이며, 도 47의 (d)는 298 K 내지 393 K 온도 범위(size step: 25 K)에서의 적용예 2의 유연한 기판(PET)에서의 식각 전(B/P) CuI 디바이스 온도 의존성 I-V 특성이며, 도 47의 (e)는 적용예 2의 유연한 기판(PET)에서의 식각전(B/P) CuI 디바이스의 저항-온도 곡선이며, 도 47의 (e) 삽도는 디바이스의 온도저항계수(TCR)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하고자 한다. 이하의 실시예는 본 발명을 이해하는 것에 불과한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막은 상온에서 50 nm Cu 박막의 열 증착과 Cu 박막의 요오드화의 2 단계를 통하여 제조된다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막의 제조방법은 Cu 박막(film)을 제조하는 단계: 및 상기 Cu 박막을 요오드화 시키는 단계를 포함한다.

[0034] 상기 Cu 박막은 실리콘 기판 또는 플라스틱 기판에서 제조되는 것일 수 있다. 상기 플라스틱 기판은 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate) 또는 PES(polyether sulfones)일 수 있다.

[0035] 상기 Cu 박막은 대기 조건 하에서 소정 시간 동안 유지시킨 후, 요오드화 단계를 수행하는 것일 수 있으며, 상기 소정 시간은 1 내지 12 시간(hr)일 수 있으며, 12 시간 이하로 수행하는 것일 수 있다.

[0036] 상기 요오드화는 CuI 박막의 결정상을 제어하는 것일 수 있으며, 상기 요오드화는 Cu 공공(vacancy) 또는 I 공공(vacancy)을 제어하는 것일 수 있다.

[0037] 상기 요오드화는 상대습도(RH) 5% 이하 또는 상대습도(RH) 30 내지 35%에서 수행하는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 박막의 제조방법으로 제조된 CuI 박막은 Atomic % 비율에서 구리(Cu)는 48 내지 56%, 요오드(I)는 44 내지 52%의 값을 갖는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuI 디바이스의 제조방법은 상기 CuI 박막을 준비하는 단계; 상기 CuI 박막 상에 패턴을 현상한 후 식각(etching)을 수행하는 단계; 상기 식각을 수행한 CuI 박막 상에 패시베이션(Passivation) 층을 형상한 후 상기 패시베이션 층을 형성하는 단계; 및 상기 패시베이션 층 형성 후 노출된 상기 CuI 박막 상에 전극을 증착하는 단계를 포함한다.

[0042] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 CuI 디바이스의 제조방법은 상기 CuI 박막을 준비하는 단계; 상기 CuI 박막 상에 패턴을 형성하는 단계; 상기 패턴이 형성된 CuI 박막 상에 상기 패시베이션 층 형성하는 단계; 상기 패시베이션 층 형성 후 노출된 상기 CuI 박막 상에 전극을 증착하는 단계; 및 상기 CuI 박막에 대하여 식각을 수행하는 단계를 포함한다.

[0044] 상기 식각은 습식 에칭(wet etching)일 수 있다.

[0045] 상기 패시베이션 층은 SU-8, CYTOP 또는 Perylene C일 수 있다.

[0046] 상기 CuI 디바이스의 제조방법에 있어서, 상기 전극은 소스(Source) 전극 및 드레인(Drain) 전극이며, 상기 전극은 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 티타늄(Ti) 또는 크롬(Cr)일 수 있다.

[0048] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0050] **제조예 1. Cu 박막의 제조**

[0051] SiO_2 기판(SiO_2-100 nm, LG, Siltron Inc. Korea(규격: S-PE-C003.04), 기판 크기: 2.5 cm X 2.5 cm))을 피라냐 용액(1:4 vol ratio, H_2O_2(Merck): H_2SO_4(Sigma Aldrich, 95-98%))으로 세정하였다. 피라냐 용액으로 처리된 기판을 탈이온수(DI)로 세척하고 질소건(nitrogen gun)으로 건조한 후 세척된 기판을 UV-Ozone으로 15분(min)간 처리하였다. 세척된 SiO_2 기판 위에 50 nm Cu 박막을 열증발기(DAEKI HI-TECH Co., Ltd)로 진공(1×10^{-6} Torr) 하에서 0.2 Å · s^{-1}의 속도로 증착하였다.

[0053] **제조예 2. Cu 박막의 제조**

[0054] 상기 제조예 1과 동일하게 수행하되, SiO_2 기판이 아닌 세정된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판을 이용하였다.

[0056] **실시예 1. 글로브 박스에서의 CuI 박막 제조**

[0057] 도 1a의 상부 이미지("Iodization process insinde glove box(RH<5%) 이미지)를 참조하면, 제조예에서 제조된 Cu 박막을 요오드(0.5 g Iodine(Sigma Aldrich, 99.99 %))가 적재된 직사각형 알루미나 보트(50 X 20 X 20 mm)에 투입한 후, Cu가 코팅된 박막의 면이 상부를 향하도록 하여 데시케이터(desiccator)에 투입한 후, 데이케이터를 상온(25 ℃)에서 1시간 동안 글로브박스(glove box)(RH < 5%)에서 Cu 박막의 요오드화를 수행하여 CuI 박막을 제조하였다.

[0059] **실시예 2-1. 흄후드에서의 CuI 박막 제조**

[0060] 도 1b의 하부 이미지("Iodization process insinde fume food(RH 30-45%) 이미지)를 참조하면, 제조예 1에서 제조된 Cu 박막을 요오드(0.5 g Iodine(Sigma Aldrich, 99.99 %))가 적재된 직사각형 알루미나 보트(50 X 20 X 20 mm)에 투입한 후, Cu가 코팅된 박막의 면이 상부를 향하도록 하여 데시케이터(desiccator)에 투입한 후, 데이케이터를 상온(25 ℃)에서 1시간 동안 흄후드(fume food)(RH 30-35%)에서 Cu 박막의 요오드화를 수행하여 CuI 박막을 제조하였다.

[0062] **실시예 2-2. 흄후드에서의 CuI 박막 제조**

[0063] 도 1a의 하부 이미지("Iodization process insinde fume food(RH 30-35%) 이미지)를 참조하면, 제조예 1에서

제조된 Cu 박막을 요오드(0.5 g Iodine(Sigma Aldrich, 99.99 %))가 적재된 직사각형 알루미나 보트(50 X 20 X 20 mm)에 투입한 후, Cu가 코팅된 박막의 면이 상부를 향하도록 하여 데시케이터(desiccator)에 투입한 후, 데시케이터를 대기에서 1 시간 동안 유지(방치)시킨 후, 데시케이터를 상온(25 ℃)에서 1시간 동안 흄후드(fume food)(RH 30-35%)에서 Cu 박막의 요오드화를 수행하여 CuI 박막을 제조하였다.

[0065] **실시예 2-3. 흄후드에서의 CuI 박막 제조**

[0066] 실시예 2-2와 동일하게 수행하되, Cu가 코팅된 박막의 면이 상부를 향하도록 하여 데시케이터(desiccator)에 투입한 후, 데시케이터를 대기에서 3 시간 동안 유지(방치)시켰다.

[0068] **실시예 2-4. 흄후드에서의 CuI 박막 제조**

[0069] 실시예 2-2와 동일하게 수행하되, Cu가 코팅된 박막의 면이 상부를 향하도록 하여 데시케이터(desiccator)에 투입한 후, 데시케이터를 대기에서 6 시간 동안 유지(방치)시켰다.

[0071] **실시예 2-5. 흄후드에서의 CuI 박막 제조**

[0072] 실시예 2-2와 동일하게 수행하되, Cu가 코팅된 박막의 면이 상부를 향하도록 하여 데시케이터(desiccator)에 투입한 후, 데시케이터를 대기에서 12 시간 동안 유지(방치)시켰다.

[0074] **실시예 3. 흄후드에서의 CuI 박막 제조**

[0075] 상기 제조예 2에서 Cu 박막에 대하여, 상기 실시예 2-1가 동일하게 수행하여, CuI 박막을 제조하였다.

[0077] 상기 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-5, 실시예 3에서 제조된 CuI 박막의 데시케이터의 대기에서 유지 시간은 하기 표 1에 정리하였으며, 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막은 하기 표 1에서와 같이 약칭한다.

표 1

[0078]

구분	대기 유지 시간(hr)	약칭
실시예 1	0	GB
실시예 2-1	0	FH-0h
실시예 2-2	1	FH-1h
실시예 2-3	3	FH-3h
실시예 2-4	6	-
실시예 2-5	12	-
실시예 3	0	-

[0080] **적용예 1. CuI 어레이(CuI 디바이스)의 제작**

[0081] 도 1b를 참조하면, SiO_2 기판에 처리된 CuI 박막(실시예 2-1: 도 1b의 (i))을 이용하여 다음의 공정을 통하여 CuI 어레이(CuI 디바이스)를 제작하였다.

[0082] *1. CuI 박막의 식각 공정(도 1b의 (ii))*

[0083] 먼저 CuI 박막의 식각 공정은 (1) 포지티브 포토레지스트(AZ9260 포토레지스트, Merck)를 CuI 박막의 표면에 30초 동안 3000 rpm으로 스핀 코팅한 후, 110 ℃에서 1분 동안 핫 플레이트에서 소프트 베이킹(soft baking)을 하였다. (2) 디자인된 isolation film mask는 광학 포토리소그래피(MDA-400LJ, MIDAS MASK Aligner)를 통해 포토레지스트가 코팅된 CuI 박막에 패턴을 현상하였으며, 포토레지스트가 코팅된 CuI 박막을 UV 광에 40초 동안 노출시켰다. (3) PR 패턴은 AZ300(Merck) 현상액을 CuI 박막에 ~50-60초 동안 분사(dipping)하였다. (4) PR층의 현상된 영역에서 희석된 HCl 용액(4:1 (부피비): DI water: HCl)에 의해 CuI 박막을 20 내지 30초 동안 식각하였으며, 이후 식각화된 CuI 상의 포토레지스트를 아세톤에 수 초(s) 동안 침지하여 제거하였다.

[0084] *2. SU8 패시베이션 공정(도 1b의 (iii))*

[0085] 이후, SU8 패시베이션 공정으로, (1) 포지티브 포토레지스트(SU8 2002; Kayaku Advanced Materials, Inc.)를 식각된 CuI 박막의 표면에 30초 동안 3000 rpm으로 스핀 코팅한 후, 95 ℃에서 1분 동안 핫 플레이트 상에서 소프트 베이킹(soft baking)하였다. (2) 디자인된 패시베이션 필름 마스크를 이용하여 광학 포토리소그래피(MDA-400LJ, MIDAS MASK Aligner)를 통해 식각된 CuI 박막에 코팅된 SU8에 패턴을 현상하였고, 식각된 CuI 박막에

코팅된 SU8을 30초 동안 UV 광에 노출시켰다. (3) UV 노광 후, 박막을 95 ℃에서 2분간 포스트베이크(post baked)하고, 식각된 CuI 박막에 ~20초 동안 침지하기 위해 SU8 현상액(Kayaku Advanced Materials, Inc., 제품 번호: Y020100)을 사용하여 SU8 패시베이션의 패터닝을 현상하였으며, 현상 후 식각된 CuI 박막을 IPA 용액으로 세정하여 SU8 패시베이션을 형성하였으며, 후술하는 전극이 CuI 박막 상에 형성될 수 있도록 CuI 박막의 일부 영역을 노출 시켰다. (4) SU8 패시베이션의 하딩(Harding)을 위해 SU8 패시베이션 패턴의 CuI 박막을 125 ℃ 에서 30분 동안 어닐링하였다.

[0086] *3. 전극(S/D 증착) 형성 공정(도 1b의 (iv))*

[0087] 그 후, "*2. SU8 패시베이션 공정(도 1b의 (iii))*"에서 노출된 상기 CuI 박막 상 S/D 전극을 형성하기 위하여, 열증발기(DAEKI HI-TECH Co., Ltd)를 이용하여 60 nm Ni을 증발시킨 후, 포토리소그래피로 식각된 영역에서 리프트 오프(lifting off)하여 S(Source)/D(Drain) 전극을 형성하였다.

[0089] 상술한 공정을 통하여 CuI 어레이로서, 2단자 광검출기(금속-반도체-금속(MSM))를 제작하였다.

[0091] **분석예.**

[0092] **1. 물질특성(Material characterization)**

[0093] 제조된 CuI 박막의 결정상은 X-선 회절(XRD, Rigaku, Smart Lab)에 의해 확인되었으며, XRD는 CuKα 방사선(λ = 1.54 Å) 조사를 이용하여 10° 에서 80° 의 2-theta 스캔 범위에서 수행하였다.

[0094] UV-Vis-NIR 흡광 스펙트럼은 Shimadzu 3600 UV/Vis 분광 광도계를 이용하여 250-950 nm 파장 범위에서 측정하였다.

[0095] 제조된 CuI 박막의 구성 요소의 원자가 상태와 표면 화학 조성은 단색화된 Al Kα X-선 소스(1486.6 eV, 23.5 W, spot size = 100 μm)를 사용한 X선 광전자 분광기(XPS, PHI 5000 Versa Probe II)를 통해 분석하였다.

[0096] CuI 박막 acquisition parameters의 구성 요소들(Cu, I)의 상세한 고해상도 XPS 스펙트럼은 표 2에 정리하였다.

표 2

[0097]

Elements	Binding Energy (eV)	Pass energy (eV)	Step size (eV/step)	Sweeps
C1s	278-298	46.95	0.2	1
Cu	924-974	46.95	0.2	1
I	613-940	46.95	0.2	1

[0099] Cu2p와 I3d의 고해상도 XPS 스펙트럼은 0.2 eV의 스텝 사이즈(step size)로 수행되었습니다. 획득한 XPS 스펙트럼의 결합 에너지 위치는 다양하게 준비된 샘플 간의 화학적 이동을 비교하기 위해 284.6 eV에서 C1s 피크로 교정되었다.

[0100] 준비된 CuI 박막의 깊이 프로파일링(depth profiling)은 100 μm X 100 μm 영역에 걸쳐 Ar^+ 이온 건 스퍼터링(3 kV)을 사용하여 수행하였다.

[0101] 원자 조성은 광전자 피크 면적과 PHI의 MultiPak 처리 소프트웨어에 제공된 상대적 민감도 인자(relative sensitivity factors)를 기반으로 추정하였다.

[0102] 측정된 XPS 데이터에는 XPS PEAK41 소프트웨어로 피팅하였다. 피크 형상 피팅을 위해 tougaard type background과 Lorentzian-Gaussion을 사용하였다.

[0103] FE-SEM(JEOL, EDS-7800F)을 이용하여 제조된 박막의 표면형태와 단면 FESEM 이미징을 분석하였다.

[0104] 제조된 박막의 화학적 조성(원자%)을 추정하기 위해 에너지 분산 분광법(EDS, JEOL, EDS-7800F) 측정을 수행하였다.

[0105] 제조된 CuI 박막의 상온 정상 상태 PL 스펙트럼은 300~800 nm 범위의 스캔 범위에서 Hitachi F-7000 형광 분광광도계를 사용하여 측정하였다.

[0106] 단일 모드(single-mode) 펄스 다이오드 레이저(216 nm, 펄스 폭 ~30ps, 평균 전력 0.1μW)를 여기 소스

(excitation source)로 사용했습니다.

[0108] **2. CuI 박막의 기존의 용매, PR, SUB 현상액에서의 물성 안정성 분석**

[0109] 열적으로 산화된 Si(SiO_2/Si, 100 nm SiO_2) 웨이퍼 상의 CuI 박막("GB" 공정 기반 CuI 박막)을 이소프로필 알코올(IPA, Merck, ≥99.7 %), 아세톤(Duksan, extra pure grade), 탈이온수(DI water) 및 SU8(SU-8 2002; Kayaku Advanced Materials, Inc.) 현상액에 2분간, PR(AZ300, Merck) 현상액에 2분간 노출시켰다. 노광 후, CuI 박막을 N_2 gun으로 건조한 후, 시료는 FE-SEM 및 EDS 분석에 의해 결정상(XRD), 구성 원소들의 화학적 조성 및 원자가 상태(XPS), 형태 및 화학적 조성 등의 물리적 특성을 얻었다.

[0111] **3. 광검출기(photodetector) 및 서미스터(thermistor)용 CuI 어레이(array) 제작**

[0112] 적용예 1에서 제작된 CuI 어레이(7 x 7)의 광검출 및 서미스터 특성을 수행하여 실제적인 영향을 분석하였다. 먼저, 청색(455 nm) LED 조명 하에서 반도체 파라미터 분석기(Agilent, 4155B)를 이용하여 광검출 특성을 측정하였으며, 청색(455 nm) LED의 출력 세기는 2.5 mW/cm^2로 보정하였다. 그 다음, 어두운 주변 조건에서 25 K 단계로 298 K에서 393 K의 온도 범위에서 반도체 파라미터 분석기(Agilent, 4155B)와 조립된 cryo-probe station(CRX-6.5 K, Lake Shore)을 사용하여 un-pattern(B/P: 패터닝 전) 및 pattern(A/P: 패터닝 후)의 온도 의존 I-V 측정은 수행하였다.

[0114] **결과.**

[0115] CuI 형성 및 광전자 특성에 대한 다양한 주변 효과를 이해하기 위해 Cu 박막(50 nm) 제조 직후 주변 조건에 따라 의도적으로 두 가지 극한 조건을 구분했다. (i) 하나는 준비된 Cu 박막을 RT(상대습도(RH) < 5 %, 도 1의 상부 이미지)의 글로브박스 내부의 데시케이터(desiccator)에서 수행하는 요오드화 공정, (ii) 다른 하나는 대기 조건에서 흄후드 내부의 데시케이터에서 수행되는 요오드화 공정(RH > 30-35%, 도 1의 하부 이미지)이다.

[0116] 이하에서는, Cu 증착 직후에 글로브박스 및 흄후드에 준비된 샘플에 대응하여, 샘플을 글로브박스(GB) 및 흄후드(FH-0h)라 지칭한다. 또한 요오드화 전 대기조건에서 Cu 박막의 유지시간에 미치는 영향을 보다 잘 파악하기 위하여 대기조건에서 Cu 박막의 유지시간에 따라 몇 가지 조건으로 나누어 살펴보았다. 동일한 조건으로 Cu 박막의 요오드화는 흄후드 내부의 데시케이터에서 0시간부터 12시간까지 유지시간에 따라 수행되었다. 대표적으로 상온의 대기조건(흄후드)에서 0시간, 1시간, 3시간의 유지시간을 각각 FH-0 h, FH-1 h, FH-3 h으로 선정하였다. 요오드화 과정 동안 CuI 형성의 지배적인 거동은 상당히 다른 것으로 추측되며, 이는 Cu 박막 표면의 흡수된 산소와 수분 때문일 것이다.

[0118] *1. Cu 박막의 물성 분석*

[0119] 요오드화 전 Cu 박막(Cu film)의 막질(film quality)을 파악하기 위해 X-ray diffraction(XRD)과 X-ray 광전자 분광법(XPS) 특성을 분석하여 대기 조건에서 다양한 시간(0시간, 1시간, 3시간, 6시간, 12시간)에 유지된 Cu 박막의 표면에 산소/물 분자의 결정상 및 존재를 확인하였으며, 도 2a 내지 도 6에 도시하였다.

[0120] 도 2a는 상기 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막에 대한 원자비(Atomin %)를 도시한 것으로, 도 2a의 (a)는 Cu, I 각각의 원자비를 도시한 것이며, 도 2a의 (b)는 I/Cu 원자비를 도시한 것이다. 도 2a를 참조하면, 상기 실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 CuI 박막에서의 구리(Cu) 원자비는 48 내지 56%이며, 요오드(I) 원자비는 52 내지 44%인 것을 확인할 수 있다.

[0121] 도 2b의 (a)를 참조하면, 측정된 제조된 박막의 XRD 패턴에서 (111), (200), (220)과 같은 회절 피크는 Cu의 입방정계(JCPDF No: 04-0836)와 잘 일치한다. 이러한 결과는 기존에 보고된 문헌들과 일치하는 12 시간까지 대기 조건에서 Cu 박막의 유지 시간 이후에도 제조된 Cu 박막의 표면에 $Cu(OH)_2$ 및 Cu_2O/CuO 상이 존재하지 않음을 확인하였다. 도 2b의 (b) 및 도 3을 참조하면, 제조된 Cu 박막에서는 Cu, 탄소(기준 시료로서 C) 및 미세한 산소 피크가 확인되었다. 반면, 도 4 내지 도 6을 참조하면, 대기 조건에서 다양한 시간(3시간, 6시간, 12시간)에 진행된 Cu 박막에 대한 XPS 스펙트럼의 주사 조사에서 Cu 피크와 함께 우세한 산소 피크가 검출되었다. Cu 박막의 XPS 깊이 프로파일링(depth profiling)은 Ar 스퍼터링의 30초 이내에 산소 피크가 사라졌음을 확인할 수 있다(도 3의 (a), 도 3의 (c), 도 4 내지 도 6). 대기 조건에서 Cu 박막의 0시간, 1시간, 3시간의 유지 시간에 대하여 피팅된 O1s 피크의 결합 에너지 위치는 각각 531.33 eV, 531.39 eV 및 531.46 eV 내외로 나타났다(도 3의 (b), 도 3의 (d), 도 4). 이러한 결과는 Cu 박막의 표면에만 산소(O^{2-})와 하이드록시기(OH^-)가 흡착되어 상온에

서는 Cu_2O 상이 형성되지 않았음을 입증한다.

[0123] *2. CuI 박막의 물성 분석*

[0124] 요오드화 후 대기 조건에 따른 CuI 박막의 품질은 XRD 및 XPS, SEM, photoluminescence(PL) 등 다양한 피크 분석 방법을 통해 분석되었다.

[0125] 도 7 및 도 8을 참조하면, 제조된 CuI 박막의 XRD 패턴은 CuI의 표준 입방 구조(JCPDF No:060246)를 따르고 있으며, 또한 대기 조건에서 Cu 박막에 대한 유지 시간이 증가함에 따라 XRD 피크의 세기가 감소하는 것이 관찰되었으며, 이는 RH%가 CuI 박막의 결정성에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

[0126] 도 9 내지 도 12를 참조하면, 다양한 조건에서 처리된 CuI 박막의 XPS 깊이 프로파일링은 박막의 표면(또는/및 벌크)에 산소의 존재 및 화학적 조성의 변화를 연구하기 위해 수행되었다. O1s 피크의 결합 에너지 위치는 531.45 eV로 나타났으며, 표면 산화(Cu_2O 및 CuO)가 없음을 알 수 있다. 도 9 내지 도 13를 참조하면, 깊이 프로파일링 분석은 5 내지 10 nm 이내의 CuI 박막의 표면에만 산소가 존재하는 것을 보여주는 반면, 벌크 CuI 박막의 경우 산소 피크의 부재가 관찰되었다. 도 14를 참조하면, Cu 및 I 원소의 코어 레벨 스펙트럼(core level spectra)의 결합 에너지 위치의 오른쪽 시프트는 이전에 보고된 문헌과 일치하는 가공 조건을 갖는 CuI 박막의 화학 조성의 변화를 나타낸다. I-rich 화학 조성물은 "GB" 조건에서 처리된 CuI 박막에 대해 얻어졌다. 반면, 도 10 내지 도 13, 도 15를 참조하면, FH-0h, FH-1h 및 FH-3h 조건에서 처리된 CuI 박막에서 Cu-rich 화학 조성이 관찰된다. 도 15를 참조하면, 제조된 CuI 박막의 화학적 조성비(I/Cu)는 GB, FH-0 h, FH-1 h, FH-3 h 조건에서 각각 1.06 ± 0.01, 0.94 ± 0.04, 0.83 ± 0.03 및 0.73 ± 0.05로 확인되었다. 도 15는 Cu 박막의 요오드화 과정에서 CuI 박막의 I/Cu 비율에 미치는 다양한 분위기(RH % 수준)의 영향을 명확하게 실험한 것이다. 이러한 XPS 분석의 깊이 프로파일링은 "GB"와 "FH"로 지칭되는 다양한 분위기와 요오드화 공정 전 주변 조건에서의 Cu 박막의 유지 시간이 CuI 박막의 화학적 조성에 영향을 미친다는 결론을 도출한다. O 피크의 고해상도 피팅 XPS 스펙트럼은 Cu 박막의 표면에 OH^-기(~532 eV) 및 산소 분자(O^{2-})가 존재함을 보여준다. Cu 박막으로의 요오드 확산 속도는 막의 표면에 산소 및 OH^- 이온과 같은 높은 전기 음성도 원자가 존재하기 때문에 지연될 수 있으며, 이는 화학적 조성비(I/Cu)를 감소시킨다(도 15). Cu 및 CuI 박막의 피크 분석은 제어된 분위기(즉, 글로브 박스) 하에서의 요오드화 공정이 I-rich(또는 Cu vacancy(V_{Cu}))-기반 CuI 박막으로 이어지는 반면, 흄 후드에서 처리된 CuI 박막은 Cu-rich(또는 iodine vacancy(V_I) 및 Cu vacancy(V_{Cu}))) 특성을 산출함을 보여준다. GB, FH-0 h, FH-1 h, FH-3 h 조건에서의 스퍼터링 시간에 따른 화학적 조성을 하기 표 3 내지 6(표 3: GB, 표 4: FH-0h, 표 5: FH-1h, 표 6: FH-3h)에 정리하였다.

표 3

[0128]

Sputter time (s)	Cu (atomic (%))	I (atomic (%))	I/Cu ratio	O (atomic (%))	Si ((atomic (%))
0	48.93	51.06	1.043	1.6	0
15	48.13	51.86	1.077	0.517	0
30	48.33	51.66	1.068	0.01	0
60	48.26	51.73	1.072	0	0
120	48.21	51.7811	1.073	0	0
180	48.49	51.50	1.061	0	0
240	48.69	51.30	1.053	0	0
300	48.87	51.12	1.046	0	0
360	48.46	51.53	1.063	0	0
420	46.79	49.90	1.066	3.31	0
450	38.80	43.08	1.110	11.67	6.45
480	30.07	36.30	1.207	22.49	11.12
510	20.33	23.53	1.157	35.01	21.10

표 4

[0129]

Sputter time (s)	Cu (atomic (%))	I (atomic (%))	I/Cu ratio	O (atomic (%))	Si(atomic (%))
0	48.99	47.97	0.978	3.03	0

15	50.6	47.59	0.940	1.81	0
30	51.97	47.90	0.921	0.128	0
60	51.51	48.53	0.942	0.00	0
120	51.97	48.14	0.926	0	0
180	51.23	48.82	0.953	0	0
240	51.63	48.37	0.936	0	0
300	51.61	48.45	0.938	0	0
360	51.70	48.31	0.934	0	0
420	49.43	46.63	0.943	2.53	1.45
450	45.79	37.007	0.808	9.60	7.59
480	39.13	28.83	0.736	20.00	12.04
510	29.51	18.00	0.610	33.69	18.79

표 5

[0130]

Sputter time (s)	Cu (atomic (%))	I (atomic (%))	I/Cu ratio	O (atomic (%))	Si(atomic (%))
0	52	43.2	0.83	4.8	0
15	53.6	44	0.82	2.4	0
30	54.8	45.06	0.82	0.14	0
60	54.02	45.98	0.85	0.001	0
120	54.64	45.35	0.82	0	0
180	54.26	45.82	0.84	0	0
240	54.04	45.97	0.85	0	0
300	54.26	45.30	0.83	0	0
360	54.54	45.82	0.84	0	0
420	52.36	42.97	0.82	2.9346	1.8
450	44.09	37.00	0.83	8.845	10.253
480	38.13	29.83	0.78	21.0064	14.0409
510	30.54	19.00	0.62	31.534	19.012

표 6

[0131]

Sputter time (s)	Cu (atomic (%))	I (atomic (%))	I/Cu ratio	O (atomic (%))	Si(atomic (%))
0	54.00	40	0.74	6.00	0
15	56.10	41.09	0.73	2.8	0
30	58.11	41.67	0.71	0.21	0
60	57.18	42.81	0.74	0.03	0
120	57.90	42.09	0.72	0	0
180	58.78	41.21	0.70	0	0
240	57.63	42.36	0.73	0	0
300	58.25	41.74	0.71	0	0
360	57.16	42.83	0.74	0	0
420	55.36	41.43	0.74	2.16	1.1
450	49.5	37	0.74	7.27	6.25
580	40.13	31.83	0.79	18.00	10.04
510	32.54	21.30	0.65	29.23	17.01

[0133] 도 16은 다양한 공정 조건(GB, FH-0 h, FH-1 h, FH-3 h)으로 제조된 CuI 박막의 표면 모폴로지(morphology)를 도시한 것이다. 도 16을 참조하면, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지는 대략 서브미크론 결정립(submicron grain)을 갖는 다결정 박막을 보여주어 가공 조건에 관계없이 밀도가 높고 작은 표면 특징을 나타냈다. 도 17을 참조하면, 단면 FE-SEM 이미지는 제조된 박막의 조밀하고 컴팩트(compact)한 특징을 더욱 확인할 수 있다. 단면 현미경 사진으로부터 제조된 CuI 박막의 두께(GB(도 17의 (a)) 및 FH-3 h(도 17의 (b)))는 180~190 nm 범위에서 확인되었으며, 이는 초기 Cu 두께(tCu ~ 50 nm)와 비교하여 CuI(즉, tCuI ~ 4 tCu)의 이론적으로 추정된 두께(tCuI)와 일치한다.

[0135] 박막 조성의 정량적 분석을 위해 에너지 분산형 X선 분광법(EDS)과 CuI 박막의 원소 맵핑(elemental mapping)을 수행하여 XPS 깊이 프로파일링 분석을 검증하였다.

[0136] 도 18 내지 도 22를 참조하면, 원소 맵핑 특성은 글로브 박스 내의 박막(GB)과 비교하여, 흄후드 내에서 제조된 CuI 박막(FH-0 h, FH-1 h 및 FH-3 h)이 더 높은 Cu 함량을 보여준다. 도 23을 참조하면, 제조된 CuI 박막의 화학적 조성비(I/Cu)는 GB, FH-0 h, FH-1 h, FH-3 h에서 각각 1.07 ± 0.05, 0.99 ± 0.07, 0.87 ± 0.08 및 0.78 ± 0.05로 확인되었다. EDS 분석으로부터 얻은 화학 조성은 XPS 깊이 프로파일링 데이터와 일치한다(도 15 및 표 7 참조).

표 7

[0137]

	Chemical composition from EDS analysis			Chemical composition from XPS depth profile analysis		
	Cu (atomic (%))	I (atomic (%)	I/Cu ratio	Cu (atomic (%))	I (atomic (%)	I/Cu ratio
GB	48.13±1.86	51.87±1.45	1.079±0.058	48.32±0.57	51.34±0.54	
FH-0h	50.21±2.59	49.79±2.02	0.994±0.074	51.06±1.00	48.074±0.58	
FH-1h	53.47±3.89	46.53±1.79	0.874±0.080	53.85±0.90	44.94±1.08	
FH-3h	56.14±2.29	43.86±2.02	0.782±0.055	57.04±1.40	41.72±0.81	

[0139] 요오드화 동안 CuI 박막의 화학적 조성 및 표면 형태학은 어닐링 온도, CuI 두께 및 초기 전구체, 증착 속도/전력, 증착 분위기(N_2/Ar)을 포함한 가공 방법 및 그 매개 변수에 의해 높은 영향을 받을 것이라는 것이 이전 연구에서 보고되었다. 마찬가지로, 본 발명은 다양한 분위기에서 Cu 박막의 요오드화가 제조된 CuI 박막의 화학적 조성 및 표면 형태를 변화시킬 수 있음을 밝혀냈다. 다양한 공정 조건으로 제조된 CuI 박막에서 발생 가능한 결함 상태를 분석하기 위해 CuI 박막의 정상 상태 상온(steady-state room temperature) PL을 350-800 nm 파장 범위에서 측정하였습니다. 이전 보고에 따르면, 410 nm 부근의 PL 방출 피크는 주로 원자가 밴드 대 전도 밴드 전이와 관련되어 있으며, 700 내지 800 nm 부근의 방출 피크는 CuI 박막에서 전도 밴드(conduction band)로의 결함 보조 자유 캐리어 전이(defects-assisted freecarrier transition)에 기여하는 요오드 공공 결함(vacancy defect) 상태의 집단(population)을 나타낸다.

[0141] 도 24를 참조하면, PL 피크 비율(즉, (trap-to-band transition)(at 700-800 nm) 대 (band-to-band trasition(at 410 nm))은 FH-0 h, FH-1 h 및 FH-3 h에 대해 각각 0.20, 0.37 및 0.53으로 추출되었다. 전체적으로 대기조건에서 Cu 박막의 유지시간이 0 시간에서 3 시간으로 증가함에 따라 PL 피크비와 함께 700~800nm에서의 피크강도 증가 경향이 관찰된다. 이는 CuI 박막에서 요오드 공공이 증가하는 것과 관련성이 크다는 것을 시사하며, 이는 이전의 보고와 일치한다. 또한 제조된 CuI 박막의 광학 밴드갭을 공정 조건에 따라 측정된 흡광도 스펙트럼과 Tauc plot을 도 25에 도시하였다. Tauc plot(도 25)에서 광 밴드갭을 2.96 eV 내지 3.02 eV로 추출하였으며, 이는 대기 조건에서 Cu의 보유시간에 관계없이 광 밴드갭이 유사한 범위에 있음을 보여준다.

[0143] 다양한 공정 조건으로 제작된 CuI 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해, 제작된 CuI 디바이스(적용예 1)의 Dark I-V 특성을 측정하여 도 26에 도시하였다. 도 26을 참조하면, 암전류는 인가된 바이어스 전압 범위(-3V ~ 3V) 내에서 선형적으로 증가하여 소스/드레인 전극(Ni)과 CuI 층 사이에 Ohmic 접촉이 형성됨을 입증한다. 이러한 거동은 간단한 Mott 이론에 기초한 추정된 쇼트키 장벽 높이(Schottky barrier height)(~0.16 eV ~ 0.22 eV, 도 27 참조)에 의해 더욱 뒷받침된다. GB에 대한 암전류와 비교하여, FH-0 h, FH-1 h, FH-3 h의 암전류 레벨은 최대 2.3배, 23배, 50배까지 현저하게 감소하였다. 암전류의 감소는 Cu(또는 I) 함량의 증가(또는 감소)로서 현저하게 관찰되며, 이는 Fh-0 h, FH-1 h 및 FH-3 h 조건으로 처리된 CuI 박막에서 요오드 공공(iodine vacancy)(V_I)에 대한 트랩 레벨(trap level)의 증가로 이어진다.

[0144] 도 28에서 암전류 감소의 메커니즘을 이해하기 위해 GB, FH-1 h 및 FH-3 h 기반 CuI 디바이스에서 트랩 상태 및 그 캐리어 분포가 에너지 밴드 다이어그램에서 제안된다. CuI 박막의 전기 전도도와 연관성이 높은 암전류는 준비된 CuI 디바이스에서 Cu 공공(V_{Cu}), 요오드 공공(V_I) 및 부분적으로 다른 결함(Cui, CuI, ICu)과 같은 트랩 레벨을 제어함으로써 변조될 수 있다. V_{Cu}는 다양한 결함 상태 중에서 I-rich와 Cu-rich 기반 CuI 박막 모두에서 형성 에너지(~25 meV)가 낮아 주요 결함 중 하나로 보고되고 있다. V_{Cu}는 acceptor-like 상태로 작용하여 음이온화된 트랩 상태($V_{Cu} \rightarrow V_{Cu}^{-} + h^{+}$ (1))가 되어 상온에서도 정공(hole)이 쉽게 발생하여 p형 CuI 박막이 형성된

다(도 28의 (a)). 마찬가지로, V_I는 donor-like states로 작용하고 외부 바이어스(bias)와 빛의 조명 하에서 자유 전자를 생성함으로써 양(positively)으로 이온화된 트랩 상태($V_I \rightarrow V_I^+ + e^-$ (2))가 된다. V_I는 전도대(conduction band)(E_c) 아래 1.2 eV에 위치한다(도 28의 (b)). V_{Cu}와 V_I의 트랩 레벨은 CuI 디바이스의 어두운 조건(dark condition)에서 다수 캐리어로서 정공의 집중을 결정하도록 되어있다. 도 24의 PL 분석은 V_I의 트랩 상태가 증가함에 따라 전자의 집단(population)이 증가할 수 있음을 보여준다. 따라서, 생성된 전자는 원자가 전도(valence conduction)에서 자유 정공 캐리어(free hole carrier)와 재결합하여 디바이스 내의 정공 농도(즉, 암전류)를 더 높게 감소시킬 수 있다(FH-3 h, 도 28의 (c)). 식 (1)은 CuI 막의 V_I 및 V_{Cu} 결함을 보상하면서 암전류의 제어를 나타낸다.

[0145] [식 (1)]

[0146] $$xV_{Cu} + yV_I \rightarrow xV_{Cu}^- + yV_I^+ + (x - y)h^+$$

[0147] 식 (1)에서, x는 V_{Cu}와 그 이온화 상태(V_{Cu}^-)의 농도이고, y는 V_I와 그 이온화 상태(V_I^+)의 농도이다.

[0149] 또한, 도 29 및 도 30에서, 청색, 녹색, 적색 LED와 어두운 조건 하에 2 단자형(twoterminal) CuI 광검출기(PD; photodetector)(CuI 디바이스 기반)의 PDP(photodetection properties)에 대한 화학적 조성의 영향을 체계적으로 분석하였다. CuI 박막의 Cu-rich 조성이 증가함에 따라 Blue, Green, Red-LED 하에서 광전류(I_{ph})의 향상이 관찰되었다(도 29의 (b) 및 (c), 도 30).

[0151] 도 31을 참조하면, I_{ph}의 향상은 I-rich CuI(도 31의 (a)) 및 Cu-rich CuI(예를 들어, FH-3, 도 31의 (b))를 갖는 디바이스(GB)에 대응하는 에너지 밴드 다이어그램의 도식으로 설명하였다. 도 31의 (a)에 나타낸 바와 같이, 광 조명(light illumination) 하의 GB 기반 CuI 디바이스의 경우, 광 캐리어는 주로 전도 대역(conduction band)으로의 V_{Cu}-보조 전이를 포함하여 대역간 전이(band-to-band transition)에 의해 생성되어, 많은 수의 정공과 연관된 작은 광전류 생성으로 이어진다. 한편, 도 31의 (b)에 나타낸 바와 같이, 광 조명하의 FH-3 h 기반 CuI 디바이스에 따르면, 전도 대역을 향한 V_I-보조 전이를 통한 초과 캐리어 생성은 CuI 박막에 V_I의 많은 집단(population)으로 인한 낮은 정공 농도로 인해 큰 광전류로 이어질 수 있다.

[0152] 광전류(Iph), 감광성(photosensitivity)(S_{ph}), 비검출률(specific detectivity)(D_{ph}), 선형동적범위(linear dynamic range)(LDR), 잡음등가전력(noise equivalent power)(NEP) 등의 PDP의 추출내역은 도 30 및 도 32에 명시되어 있다. 광전류 증가 경향(도 29 참조)은 바이어스 전압(bias voltage)이 증가함에 따라 관찰되었으며, 이는 광전도(photoconductive) 메커니즘과 일치한다. 455 내지 656 nm의 가시광선 조명 하에서 CuI 디바이스가 선명한 광반응을 보이는 것을 실험적으로 확인하였다(도 29 참조). 또한, 추출된 PDP는 청색(455 nm)에서 다른 파장에 비해 높은 수준이며(표 7), 이는 광흡수 계수 스펙트럼(light absorption coefficient spectrum)의 특성과 일치한다(도 25 참조). 모든 파장에 대응하는 FH-0h, FH-1h, FH-3h CuI 디바이스에 대한 PDP의 향상은 V_I의 증가 추세와 일치하였다(도 32 참조). 이는 CuI 디바이스의 광 밴드갭 내의 결함 상태(V_I, Cu_i 등)에 기인한다. 구체적으로, 적색 LED 하에서 PDP의 개선은 도 24와 같이, PL 분석과 일치하는 CuI 광 밴드갭의 중간 갭 결함(V_I)이 존재하기 때문일 수 있다. 최대 I_{ph}(1.46 μA), I_{ON}/I_{OFF}(5.61), S_{ph}(437.94 ± 50.67)%, D_{ph}((7.97 ± 0.72) X 10^{10} Jones), LDR((15.68 ± 2.68) dB), NEP((2.24 ± 0.0189) X 10^{-13} $WHz^{-1/2}$)가 관찰되었으며, 이는 더 높은 Cu-rich 화학 조성과 관련이 있을 것으로 추측된다. 다른 샘플의 PDP는 표 8에 나와 있다. 이러한 결과는 화학적 조성이 CuI PD의 PDP에 영향을 미친다는 것을 입증한다. 이전에 CuI PD들의 성능을 향상시키기 위한 CuI 두께 및 어닐링 온도의 역할이 문헌에 보고된 바 있다. 표 8은 광원으로 LED(청색: 455 nm, 녹색: 530 nm, 적색: 656 nm)에 따른 광검출 특성을 정리한 것이다.

표 8

[0154]

Sample	I/Cu ratio	Light source	S_{ph}(%)	I_{on}/I_{off}	D_{ph} ($x10^{10}$ Jones)	NEP($x10^{-13}$ $pWHz^{-1/2}$)	LDR(dB)	t_r/t_d(s)

GB	1.079 ±0.058	455nm	25.00±0.64	1.28	2.85±0.14	7.57±0.68	2.12 ±0.36	0.81±0.01/0.86 ±0.02
GB	1.079 ±0.058	530nm	6.5±0.45	1.06	0.68±0.01	32.9±3.5	0.53 ±0.01	0.67±0.02/0.80 ±0.03
GB	1.079 ±0.058	656nm	3.00±0.18	1.03	0.32±0.01	52.95 ±12.43	0.25 ±0.03	0.76±0.01/0.76 ±0.01
FH-0h	0.994 ±0.074	455nm	40.30±4.56	1.35	3.26±0.15	8.4±0.91	2.62 ±0.42	0.94±0.04/0.95 ±0.03
FH-0h	0.994 ±0.074	530nm	18.00±0.73	1.12	0.93±0.02	33.02 ±2.24	1.008 ±0.062	0.89±0.03/0.90 ±0.04
FH-0h	0.994 ±0.074	656nm	8.00±0.57	1.08	0.42±0.04	49.35 ±5.67	0.68 ±0.07	0.90±0.04/0.86 ±0.05
FH-1h	0.874 ±0.080	455nm	130.86 ±18.52	2.38	4.38±0.37	6.4±0.87	7.53 ±0.52	2.11±0.23/2.12 ±0.48
FH-1h	0.874 ±0.080	530nm	40.00±6.74	1.30	1.41±0.16	24.06±2.5	3.25 ±0.45	1.23±0.37/1.51 ±0.24
FH-1h	0.874 ±0.080	656nm	15.00±3.34	1.13	0.63±0.04	36.6±6.54	2.09 ±0.23	1.42±0.25/1.20 ±0.43
FH-3h	0.782 ±0.055	455nm	437.94 ±50.67	5.61	7.97±0.72	3.33±0.45	15.68 ±2.68	3.70±0.56/3.21 ±0.50
FH-3h	0.782 ±0.055	530nm	120±24.46	2.20	2.25±0.58	12.08 ±1.87	6.94 ±1.12	2.55±0.47/2.37 ±0.54
FH-3h	0.782 ±0.055	656nm	50±13.70	1.70	0.94±0.01	22.01 ±3.56	4.32 ±0.38	3.06±0.43/1.93 ±0.36

[0156] 순수한 CuI (즉, CuI 박막의 비헤테로 구조)를 기반으로 한 PD(unpatterned CuI-based photodetector)와 비교하여, Cu-rich 화학 조성을 갖는 CuI 디바이스에 대한 가장 높은 PDP가 보고되었다.

[0158] 준비된 CuI 디바이스의 광응답 시간 및 감쇠 시간은 각각 도 32의 (c)(광응답 시간) 및 도 30의 (d)(감쇠 시간)에 도시되어 있으며, GB 기반 CuI 디바이스의 경우 더 빠른 응답/ 감쇠 시간이 관찰되었다. GB 기반 PD 디바이스에 따라, 빠른 응답 시간(t_r)/붕괴 시간(t_d)은 Blue LED(455 nm)의 경우 (0.81 ± 0.01) s/(0.86 ± 0.02) s, Green LED(536 nm)의 경우 (0.67 ± 0.02) s/(0.80 ± 0.03) s, Red LED(656 nm)의 경우 (0.76 ± 0.02) s/(0.76 ± 0.01) s로 각각 추정되었다. 그러나, GB, FH-0h, FH-1h 디바이스에 비해 FH-3h 기반 디바이스에서 느린 t_r/t_d 값이 관찰되었다(도 32의 (c)). 각각의 FH-1h 및 FH-3h 디바이스에 대한 느린 t_r/t_d 값은 주로 Cu_i 및 기타와 같은 가능한 결함 후보 중 요오드 공공(V_I) 때문이다. 또한, 열 안정성은 실질적인 PD 적용에 있어 필수적인 FOM(Force of Forces) 중 하나이다.

[0159] 주변 조건에서 298 내지 373 K 범위의 동작온도에서 Blue LED 조명 하에서 준비된 CuI PD(GB)의 동적 스위칭 거동을 평가하였다. 측정된 동적 스위칭 주기를 통해 최대 373 K의 디바이스 신뢰도를 확인할 수 있다(도 33). 정규화된 광전류(I_{ph})는 1에서 0.3으로 감소한 반면, t_r(또는 t_d) 값은 (0.81 ± 0.01)s(또는 (0.86 ± 0.02)s)에서 (0.92 ± 0.03)s(또는 (0.98 ± 0.05)s로 증가한 반면, 기판 온도는 298에서 373 K로 증가했다(도 33). I_{ph}의 감소는 결함-매개성 캐리어(defects-mediated carrier) 생성으로 인한 과도한 캐리어의 증가 가능성에 의해 야기되는 디바이스에 대한 증가된 암전류와 관련이 있다. 기판 온도가 증가함에 따라 CuI PD의 t_r/t_d 값이 감소하는 것은 V_I, V_{Cu}, Cu_i 등과 같은 결함의 이동이 가속화되고 작동 온도가 높은 CuI 디바이스에서 비방사성(nonradiative) 재결합이 증가하기 때문일 수 있다.

[0160] 종래의 포토리소그래피와 CuI 박막의 공정 적합성을 평가하기 위해, DI water, acetone, IPA 및 developers(PR, SU8)에 해당하는 종래의 용매에 노출된 후 물리적 특성화를 통해 CuI 박막의 안정성을 체계적으로 조사하였다. 이들은 종래의 포토리소그래피 동안에 자주 사용되는 대표적인 용매들이다.

[0161] 또한, 포토리소그래피 기반의 패터닝, 습식 에칭, PR 박리(stripping) 등 CuI 어레이 제작 시 각 단계에 따라 CuI 박막의 물리적 특성을 평가하였다. 그 이후, 식각된 CuI 디바이스의 광검출(photodetection) 및 서미스터(thermistor) 특성을 평가하여 그 성능을 비교하였다.

[0162] GB 기반 CuI 박막을 아세톤, 이소프로판올, 탈이온수(DI water), PR 현상액(PR developer) 및 SU8 현상액(SU8 developer)과 같은 포토리소그래피 극성 용매에 공정의 통상적인 시간(< 2 min) 동안 침지시켜 박막의 구조적(structural), 형태적(morphological) 및 화학적 조성에 미치는 영향을 분석하여, 도 34 내지 도 36에 분석결과를 도시하였다. XRD, XPS, FE-SEM 분석 결과, CuI 박막의 결정상(crystal phase)과 표면 형태(surface morphology)는 극성 용매와 현상액에 2 분(min)간 노출된 후에도 뚜렷하게 변화하지 않는 것으로 나타났다(도 34의 (a) 내지 (d)). 한편, 도 34의 (e) 및 (f), 표 9를 참조하면, XPS 및 EDS 데이터의 EDS 맵핑 및 화학 조성(원자%) 분석은 용매 및 SU8 현상액 노출 후 화학 조성의 미세한 변화를 나타냈다. 이에 반해, CuI 박막의 화학적 조성은 PR 현상액 노출 직후에 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다(도 34의 (f), 도 35, 도 36 및 표 9 참조). 이러한 결과는 CuI 박막이 노출 시간이 제한되는 조건에서 DI water, IPA, acetone과 같은 기존 용매와 호환됨을 시사한다. 그러나, CuI 박막은 용액 내의 희석된 TMAH에 기인하는 종래의 PR 현상액(예를 들어, MIF 300)으로 쉽게 분해될 수 있다. 따라서 현상 시간(development time)을 포함한 현상 단계(development step)의 공정 조건은 신뢰성 있는 광검출 및 서미스터 특성을 달성하는 데 매우 중요하다. 표 9는 포토리소그래피 극성 용매의 2 분(min) 동안의 침지에 따른 GB(CuI 박막)의 화학적 조성을 정리한 것이다.

표 9

[0163]

Elements	Point1	Point2	Point2	Average (From EDS analysis)
	As prepared films			
Cu	48.34	48.94	48.92	48.73±0.27
I	51.66	51.06	51.08	51.26±0.26
	After CuI films exposure to IPA solvent for 2min			
Cu	48.92	48.33	48.77	48.78±0.24
I	51.08	51.67	51.23	51.15±0.25
	After CuI films exposure to acetone solvent for 2min			
Cu	48.69	48.43	47.96	49.12±0.30
I	51.31	51.57	52.04	51.50±0.30
	After CuI films exposure to DW water solvent for 2min			
Cu	48.57	48.54	48.44	48.51±0.05
I	51.43	51.46	51.56	51.48±0.05
	After CuI films exposure to SU8 developer for 2min			
Cu	48.77	48.82	48.53	48.36±0.12
I	51.23	51.18	51.47	51.64±0.31
	After CuI films exposure to PR developer for 2min			
Cu	46.77	46.82	46.53	46.70±0.32
I	53.23	53.18	53.47	53.29±0.32

[0164] 실시예 1의 CuI 박막(GB)을 이용한 상기의 적용예 1의 "1. CuI 식각 공정"에 따른 XRD 패턴을 도 37에 도시하였으며, 표면 FE-SEM 이미지 및 원소 맵핑을 도 38에 도시하였으며, XPS 분석결과를 도 39에 도시하였다. 도 37을 참조하면, XRD 분석 결과 CuI 박막의 식각 후에도 결정상이 지속 가능한 것으로 나타났다. 도 38을 참조하면, 원소 맵핑에 의해 CuI 박막의 패턴 영역에서 Cu와 I의 균일한 분포를 확인하였다. 도 39를 참조하면, 식각된 CuI 박막의 XPS 깊이 프로파일링 분석은 CuI 박막의 표면에서 검출된 산소를 제시한다(도 39, 도 40 및 표 10 참조). 표 10은 실시예 1의 CuI 박막(GB)을 이용한 상기의 적용예 1의 "1. CuI 식각 공정"에 따른 XPS 깊이 프로파일을 정리한 것이다.

표 10

[0166]

Sputter time (s)	Cu (atomic (%))	I (atomic (%))	I/Cu ratio	O (atomic (%))	Si(atomic (%))
0	42.6	51	0.74	6.4	0
15	44	53.2	0.73	2.8	0
30	46.22	52.8	0.71	0.98	0
60	46.25	53.5	0.74	0.043	0
120	46.557	53.4	0.72	0	0
180	46.5	53.5	0.70	0	0
240	46.4	53.6	0.73	0	0
300	46.3	53.7	0.71	0	0

360	46.4	53.6	0.74	0	0
420	42.97	52.36	0.74	2.9346	1.8
450	37	47.09	0.74	8.845	7.253
480	29.83	38.13	0.79	21.0064	14.0409
510	19	30.54	0.65	31.534	19.012

[0167] 실시예 1의 CuI 박막(GB)을 이용한 상기의 적용예 1의 "2. SU8 패시베이션"에 따른 CuI 박막에 대한 XPS 분석은 도 41 및 도 42에 도시하였다. 피팅된 고해상도 XPS 분석 결과, 945 내지 947 eV에서 약간의 피크가 나타났다(도 42의 (b) 참조). 이것은 CuI 박막의 표면에 산화물(Cu_2O)이 형성될 가능성을 확인합니다(도 42의 (c) 및 (d) 참조). SU8 박막(SU8 film)의 캡슐화(encapsulation) 후, 개구된 영역에 식각된 CuI 박막에서의 원소 맵핑은 화학적 조성이 현저하게 변화지 않는 것을 보이며(도 43 및 도 44)Fig. 5(f-g) and Figure S27), 제조된 CuI 박막과 대비하여, 용매 및 현상액에서 CuI 박막의 안정성으로부터 얻은 데이터에 부합한다(도 34). 소스/드레인 전극으로서 리소그래피(lithography)를 통해 Ni(60 nm)를 증착한 후 리프트 오프(lift-off) 공정을 수행했다(도 45 참조).

[0168] 식각된 CuI 디바이스의 광검출 및 서미스터 특성을 체계적으로 분석하였다. 도 46의 (a)는 전기 측정 시스템과 연결된 청색 LED의 조명 하에서 2단자(two-terminal) CuI PD 어레이의 개략적인 예시를 보여준다. 식각 후 CuI 디바이스의 전기적 특성을 조사하기 위해 다양한 공정 조건에 대응하여 암(또는 조명)(dark (or illumination)) 하에서 I-V 측정을 수행하였다. 대표적인 어두운 I-V 곡선은 도 46의 (b)에 표시되어 있다. 식각된 CuI 디바이스의 암전류는 식각되지 않은 순수한 디바이스에 비해 증가했다(도 46의 (b)). 도 46의 (b) 삽도(inset)에서 식각 후 암전류의 %증가율은 GB, FH-0h, FH-1h, FH-3h에 해당하는 28.57, 37.5, 41.2, 48.16으로 관찰되었다. 또한, 식각 후, 조명 하의 I-V 전류((도 46의 (c))를 평가하여, 도 46의 (c)의 삽도에 광전류의 %감소율을 표시했다. 모든 디바이스는 식각 후에도 광반응을 보이며, GB, FH-0h, FH-1h, FH-3h 공정 조건 기반 CuI 디바이스는 광전류 %의 추세가 지속적으로 -16.11%, -19.20%, -24.75%, -31.25%로 감소한다. 이는 포토리소그래피 동안 공기 중의 소프트 베이킹(T = 110 ℃) 및 기타 후속 습식 공정에 의해 야기될 수 있으며, 이는 산소의 흡수 및 CuI 박막의 표면에 천연 Cu 산화물(Cu_2O)의 형성으로 이어질 수 있다(도 42). 이전의 보고들에 따르면, 산소는 V_I를 패시베이션시킬 수 있으며, 인터스티탈(Cu_i) 또는 구리 공공(V_{CU}) 사이로 치환될 수 있으며, CuI 박막에서 추가적인 수용 결함(accepter defect)을 생성한다. 따라서, 이러한 결함은 CuI 박막에서 정공 캐리어 농도를 향상시킬 수 있으며, 식각된 CuI 디바이스에 대해 증가된 암전류가 뒤따를 수 있다.

[0169] 적용예 1(실시예 1, 실시예 2-1 내지 2-3의 CuI 박막 이용)에서의 7X7 어레이의 PD 화소(pixels)는, 식각(적용례 1의 "*1. CuI 박막의 식각 공정*") 후의 디바이스 성능 및 균일성을 평가하기 위해 제작된다. 도 46의 (d) 및 (e)는 청색 LED 광원에 의해 조명되는 PD 어레이에 대한 광 응답의 균일성, 대응하는 R_{ph} 및 D_{ph}를 나타내기 위한 위치에 대한 통계적 분포 및 색상 맵핑을 도시하고 있으며, 그 외의 파라미터들은 표 11에 정리하였다. 청색 LED 하에서 식각된 소자의 S_{ph}, R_{ph}, D_{ph}, NDPR, NEP, LDR의 평균은 (213 ± 47.49)%, (232 ± 38.32) mA/W, (4.56 ± 0.62) X 10^{10} Jones, (5.13 ± 0.21) X 10^{5} W^{-1}, (4.90 ± 0.45) X 10^{-13} $WHz^{-1/2}$, (10.45 ± 1.35) dB로 나타났다. 이러한 결과는 식각 가능한 금속 할로겐화물(CuI) 디바이스의 실현 가능성과 디바이스의 균일성을 확인해준다.

표 11

[0170]

Sample code	Light source	S_{ph} (%)	I_{on}/I_{off}	D_{ph} ($X10^{10}$ Jones)	NEP($X10^{-13}$ $pWHz^{-1/2}$)	LDR (dB)
GB	455nm	15.46±0.64	1.15 ±0.13	2.02±0.34	12.12±0.38	1.24 ±0.37
FH-0h	455nm	39.90±5.23	1.40 ±0.29	3.31±0.28	8.76±0.42	2.92 ±0.46
FH-1h	455nm	92±15.42	1.87 ±0.58	3.56±0.39	7.58±0.56	5.45 ±0.64
FH-3h	455nm	213±47.49	3.13 ±0.56	4.56±0.62	4.90±0.45	10.45 ±1.35

[0172] 단기 신뢰성 시험을 위해, 식각된 CuI 디바이스(즉, GB, FH-3 h)를 240 시간 동안 글로브 박스에 보관하였다. 저장된 디바이스의 I-V 특성은 상온에서 격일로 455 nm의 어두운 곳과 조명 아래에서 측정되었다. 각 GB 및 FH-3h에 대한 디바이스의 D_{ph} 보유율 78% 및 72%는 D_{ph}에 대한 로우 데이터(raw data)로부터 추출되었다(도 46의 (f)).

[0173] 추정 수명(estimated lifetime)은 도 46의 (f)의 곡선 외삽(extrapolation)을 통해 GB의 경우 1114시간, FH-3h 기반 디바이스의 경우 866시간으로 추출되었다. 이러한 열화는 유기 및 무기 하이브리드 층과 결합된 최첨단 캡슐화(encapsulation) 및 기타 대안적인 방법을 채택함으로써 개념적으로 방해될 수 있는 수분 또는 산소의 침투에 기인하는 것으로 추정된다.

[0175] *3.1 Temperature sensor/thermistor applications*

[0176] 유연한 온도 센서/서미스터는 의료 모니터링, 가정, 제조 산업 및 기타 전자 장치 방열 모니터링, 사물 인터넷(IoT) 애플리케이션에서의 주변 온도 측정을 위한 웨어러블 디바이스 애플리케이션에서 엄청나게 요구된다. 서미스터 재료의 성능은 온도 저항 계수(temperature coefficient of resistance; TCR) 및 재료 상수(materials constant)(열지수(B)), 높은 검출 해상도 및 빠른 응답 시간으로 평가된다.

[0177] SiO_2 기판 상의 식각되지 않은(B/P) 및 식각된(A/P) CuI 디바이스(FH-0h)의 서미스터 특성은 Cyro-probe 스테이션으로부터 25 K의 step size로 298 K에서 393 K까지의 온도 범위에서 I-V 특성을 측정하여 평가되었다(도 47의 (a) 내지 (c)). 식각된 CuI 디바이스의 광학적 이미지는 도 47의 (a)와 같으며, 온도에 의존하는 I-V 곡선은 CuI/Ni 계면 사이의 명확한 오믹 접촉을 설명한다(도 47의 (b) 및 (c)). B/P(또는 A/P) CuI 디바이스의 경우 암전류가 ~0.156 μA(또는 0.625 μA)에서 ~5.49 μA(또는 34.07 μA) 값으로 증가하는 반면, 온도는 298K에서 393K로 증가하는 것으로 나타났다(도 47의 (b) 및 (c)). 이러한 결과는 CuI 디바이스의 NTC(Negative Temperature Coefficient) 거동을 나타내고 있으며, 도 47의 (d)는 핫 플레이트 온도 상승에 따른 비선형 저항 거동을 나타내고 있다. CuI 서미스터의 저항은 298 K에서 ~32.747 Mω(또는 ~ 8.121 Mω)에서 393 K에서 ~0.912 Mω(또는 ~ 0.152 Mω)로 감소한다(도 47의 (d)). 식 (2) 내지 (4)은 서미스터 파라미터(TCR(%) 및 B(K)), 온도 및 소자의 저항 사이의 관계를 나타낸다.

[0178] [식 (2)]

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{2kT}\right) = R_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

[0179]

[0180] [식 (3)]

$$\ln(R) = \ln(R_0) + \frac{E_a}{2kT} = \ln(R_0) + \frac{B}{T}$$

[0181]

[0182] [식 (4)]

$$TCR(\%) = \frac{\frac{dR}{R}}{dT} = -\frac{B}{T^2}(\%K^{-1}) or -\frac{E_a}{T^2}$$

[0183]

[0184] 식 (2) 내지 (4)에서, R은 저항, Ea는 열 활성화 에너지, k는 볼츠만 상수, TCR은 저항의 온도 계수, 재료 상수(열지수 B(K))는 서미스터의 감도를 정량화한 것이다.

[0185] ln(R) 및 1/T 플롯의 기울기는 NTC 서미스터의 중요한 성능 지수(figure-of-merit)인 열 지수(즉, 재료 상수 B)를 제공한다. 식각되지 않은 CuI 디바이스와 식각된 CuI 디바이스의 평균 B(또는 TCR(%)) 값은 (4020 ± 469) K(또는 -(4.52 ± 0.52) %), (3990 ± 440) K(또는 -(4.45 ± 0.46) %)로 각각 추정된다(표 12 및 표 13). 표 12는 SiO_2 기판(적용예 1)에서의 식각되지 않은 CuI 디바이스의 성능지수를 정리한 것이며, 표 13은 SiO_2 기판(적용예 1)에서의 식각된 CuI 디바이스의 성능지수를 정리한 것이다.

표 12

[0186]

Number of samples	Substrate	Temperature detection range [K]	Thermal index (K)	TCR(%)@293K
Device1	Si/SiO_2	293-393	3362	3.78
Device2	Si/SiO_2	293-393	3614	4.07
Device3	Si/SiO_2	293-393	4632	5.21
Device4	Si/SiO_2	293-393	4132	4.65
Device5	Si/SiO_2	293-393	4362	4.912
Average			4020±469	4.52±0.52

표 13

[0187]

Number of samples	Substrate	Temperature detection range [K]	Thermal index (K)	TCR(%)@293K
Device1	Si/SiO_2	293-393	4345	5.00
Device2	Si/SiO_2	293-393	4407	4.96
Device3	Si/SiO_2	293-393	3668	4.13
Device4	Si/SiO_2	293-393	3442	3.87
Device5	Si/SiO_2	293-393	3624	4.19
Device6	Si/SiO_2	293-393	3890	4.49
Device7	Si/SiO_2	293-393	4554	5.24
Average			3990±440	4.45±0.46

[0189] 패턴화되지 않은 CuI 박막(실시예 3) 기반 서미스터는 유연한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판(제조예 2)에 구현되었으며, B 및 TCR(%) 값의 평균은 (3846 ± 427) K 및 -(4.32 ± 0.47) % 유연한 CuI 디바이스로 계산된다(도 47의 (e), 표 14). 표 14는 PET 기판(제조예 2)에 적용된 식각되지 않은 CuI 박막의 성능지수를 정리한 것이다.

표 14

[0190]

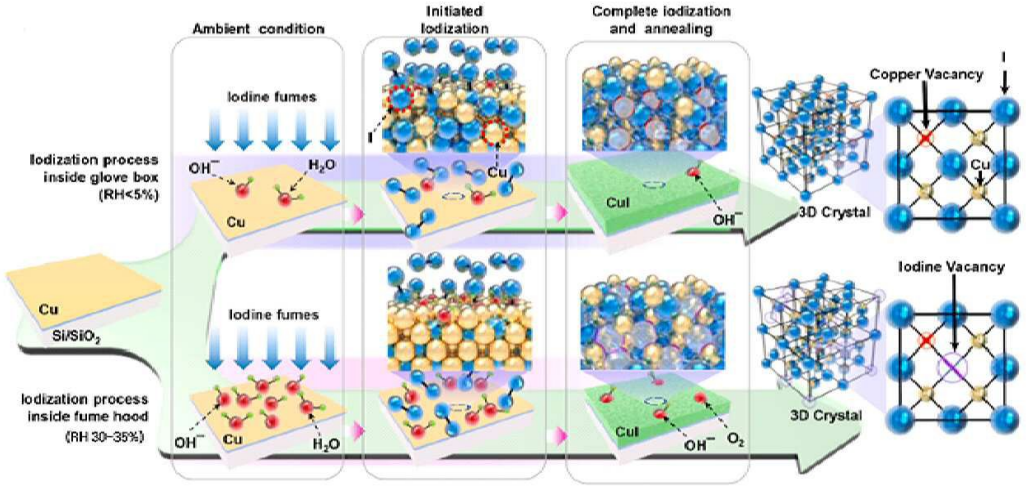
Number of samples	Substrate	Temperature detection range [K]	Thermal index (K)	TCR(%)@293K
Device1	PET	293-393	4424	4.97
Device2	PET	293-393	3704	4.17
Device3	PET	293-393	3724	4.19
Device4	PET	293-393	3474	3.91
Device5	PET	293-393	4434	4.99
Device6	PET	293-393	3218	3.62
Device7	PET	293-393	3921	4.41

[0191] 견고하고 유연한 기판의 CuI 서미스터 파라미터는 유기, 전도성 고분자 및 탄소 재료보다 훨씬 크며 다른 무기 재료의 값 범위도 유사하다. CuI 박막의 패턴성과 저온 가공성은 생체의료 및 의료 모니터링 및 기타 잠재적 응용을 위한 웨어러블 온도 배열의 실현 가능성을 나타낸다.

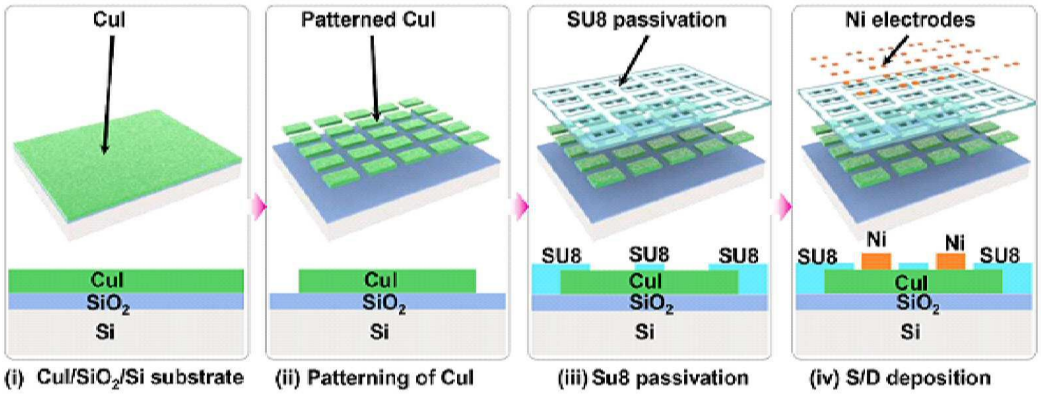
[0193] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지 만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하 고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

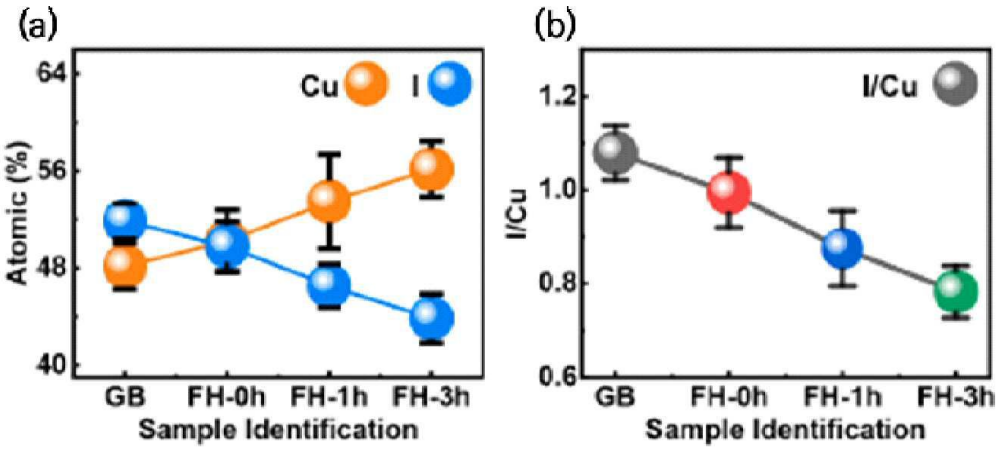
도면1a



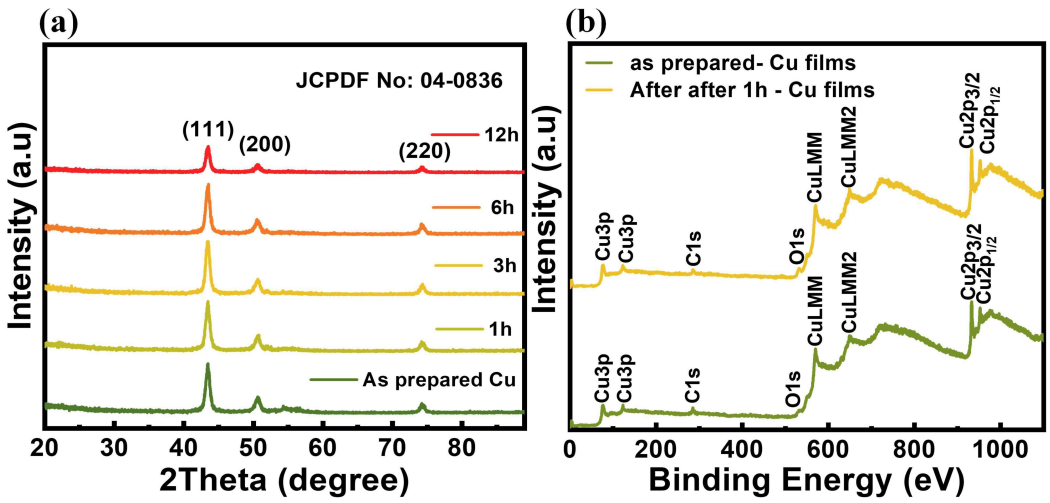
도면1b



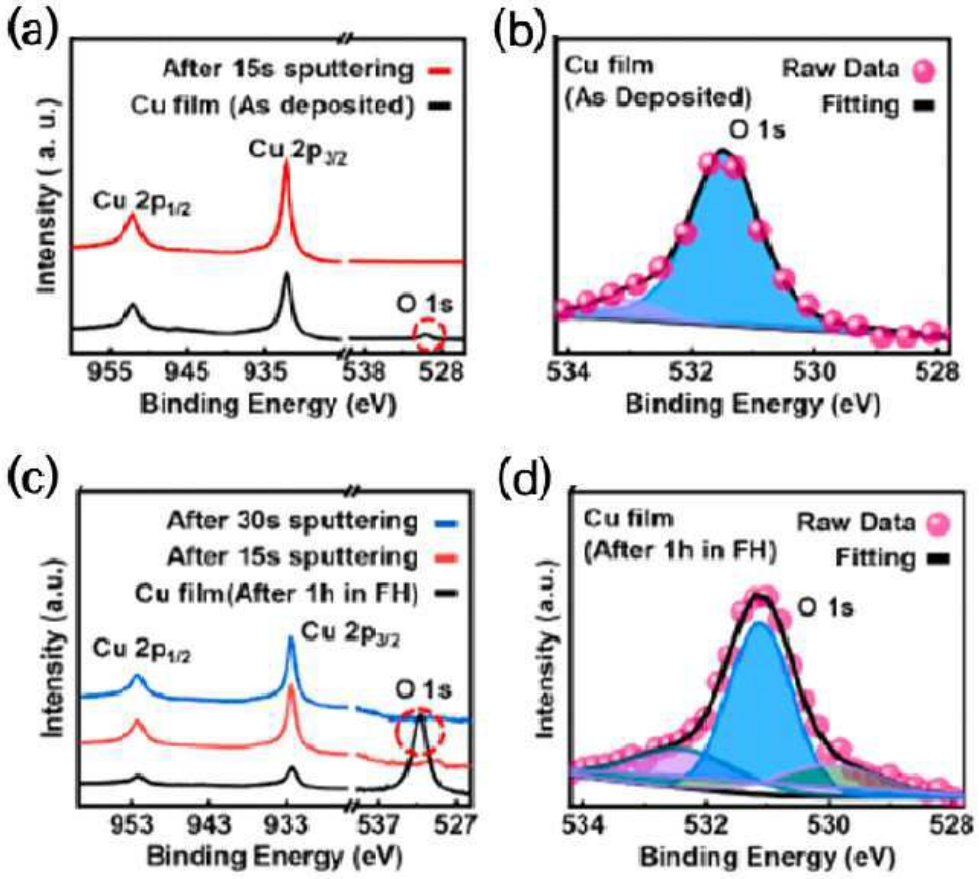
도면2a



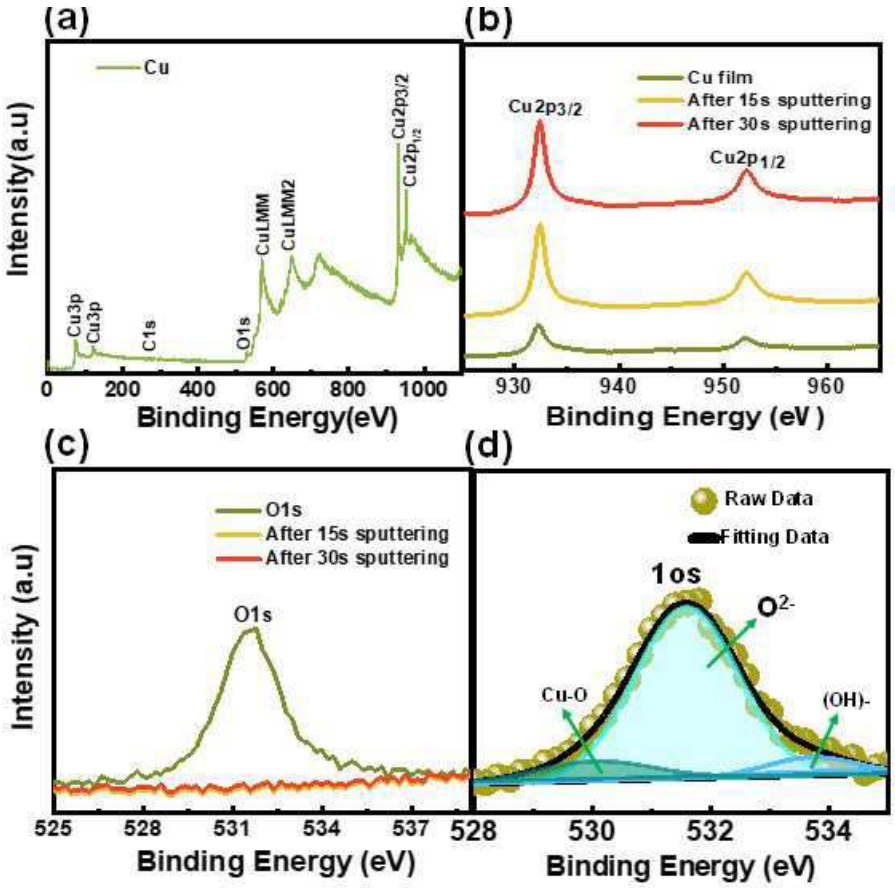
도면2b


(a)
JCPDF No: 04-0836
(111)
(200)
(220)
12h
6h
3h
1h
As prepared Cu
Intensity (a.u)
20 30 40 50 60 70 80
2Theta (degree)
(b)
as prepared- Cu films
After after 1h - Cu films
Cu3p
Cu3p
C1s
O1s
CuLMM
CuLMM2
Cu2p3/2
Cu2p1/2
Intensity (a.u)
0 200 400 600 800 1000
Binding Energy (eV)

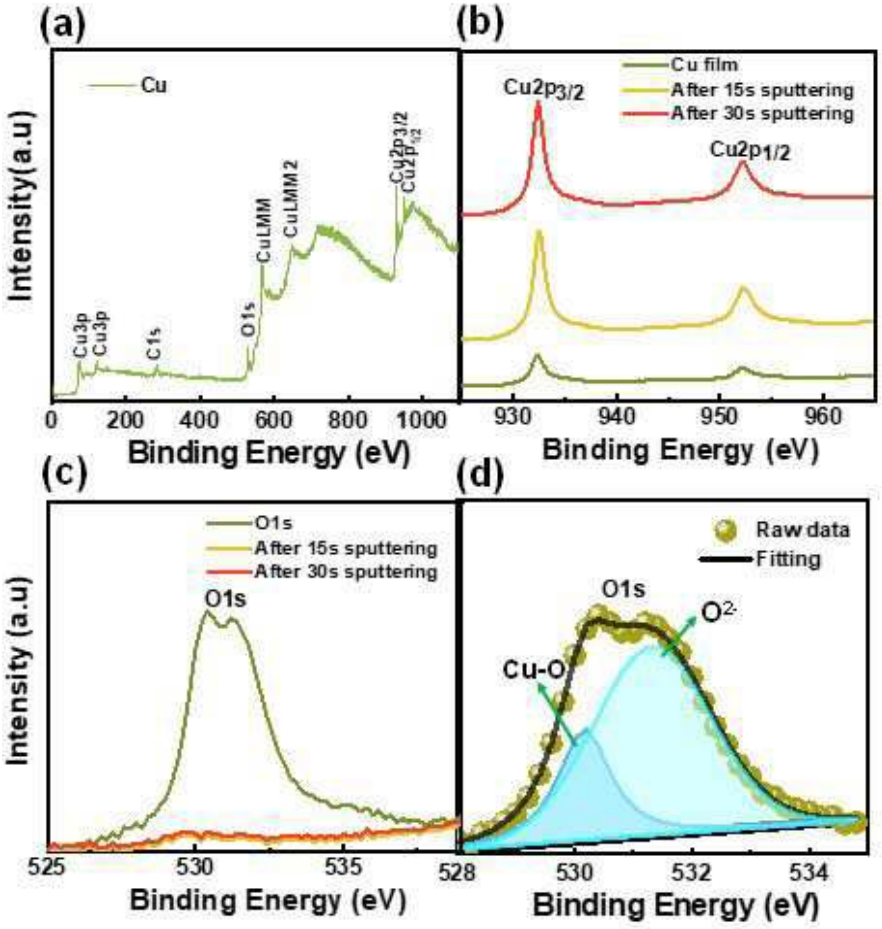
도면3


(a)
After 15s sputtering
Cu film (As deposited)
Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
O 1s
Intensity (a. u.)
955 945 935 538 528
Binding Energy (eV)
(b)
Cu film
(As Deposited)
Raw Data
Fitting
O 1s
534 532 530 528
Binding Energy (eV)
(c)
After 30s sputtering
After 15s sputtering
Cu film(After 1h in FH)
Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
O 1s
Intensity (a.u.)
953 943 933 537 527
Binding Energy (eV)
(d)
Cu film
(After 1h in FH)
Raw Data
Fitting
O 1s
Intensity (a.u.)
534 532 530 528
Binding Energy (eV)

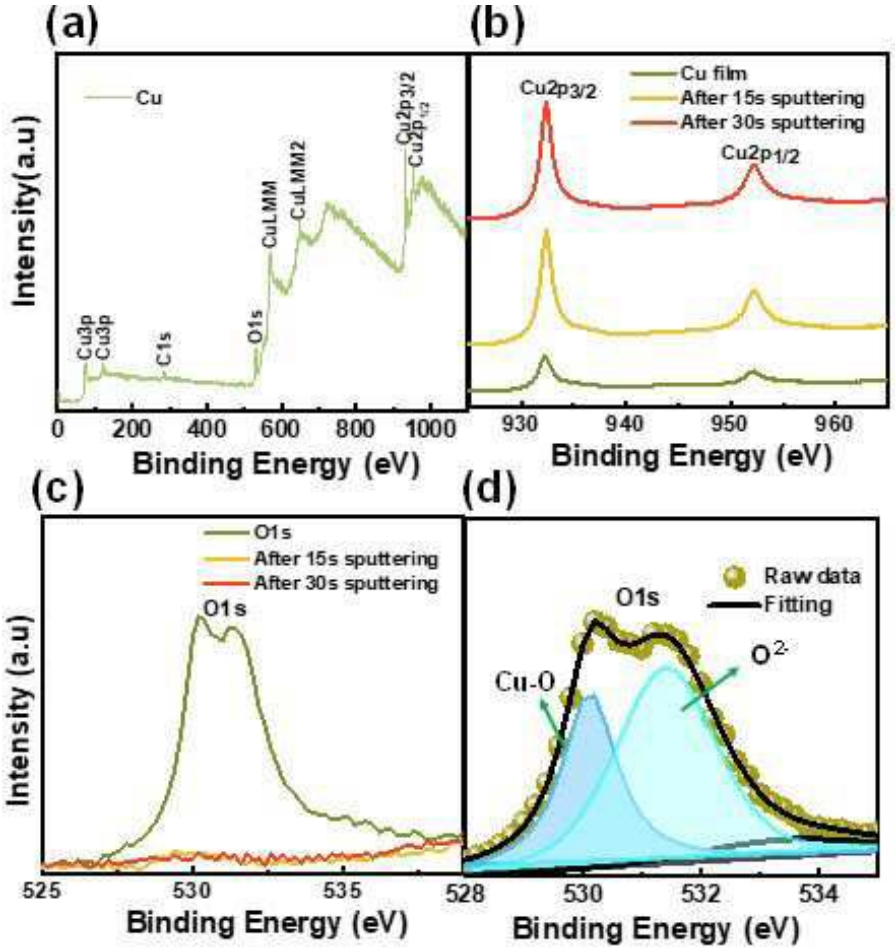
도면4


(a)
Cu
Intensity(a.u)
Cu3p
Cu3p
C1s
O1s
CuLMM
CuLMM2
Cu2p3/2
Cu2p1/2
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy(eV)
(b)
Cu film
After 15s sputtering
After 30s sputtering
Cu2p3/2
Cu2p1/2
930
940
950
960
Binding Energy (eV)
(c)
O1s
After 15s sputtering
After 30s sputtering
Intensity (a.u)
O1s
525
528
531
534
537
Binding Energy (eV)
(d)
Raw Data
Fitting Data
1os
O2-
Cu-O
(OH)-
528
530
532
534
Binding Energy (eV)

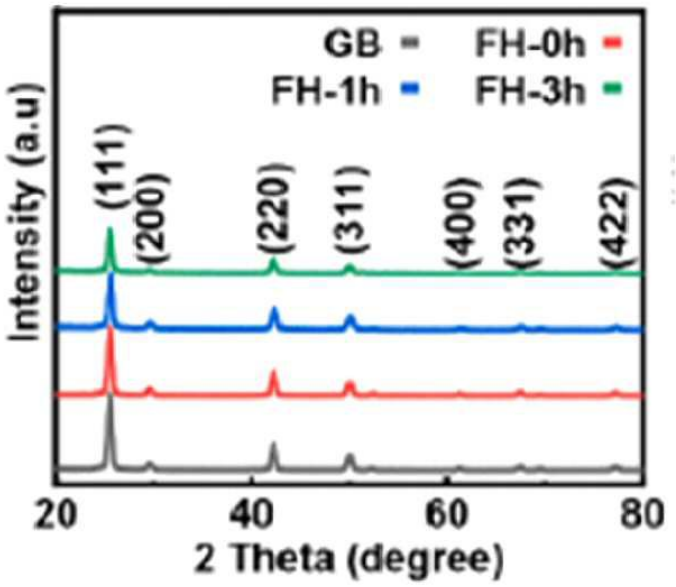
도면5


(a)
Cu
Intensity(a.u)
Cu3p
Cu3p
C1s
O1s
CuLMM
CuLMM2
Cu2p3/2
Cu2p1/2
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)
(b)
Cu film
After 15s sputtering
After 30s sputtering
Cu2p3/2
Cu2p1/2
930
940
950
960
Binding Energy (eV)
(c)
O1s
After 15s sputtering
After 30s sputtering
O1s
Intensity (a.u)
525
530
535
Binding Energy (eV)
(d)
Raw data
Fitting
O1s
O2-
Cu-O
528
530
532
534
Binding Energy (eV)

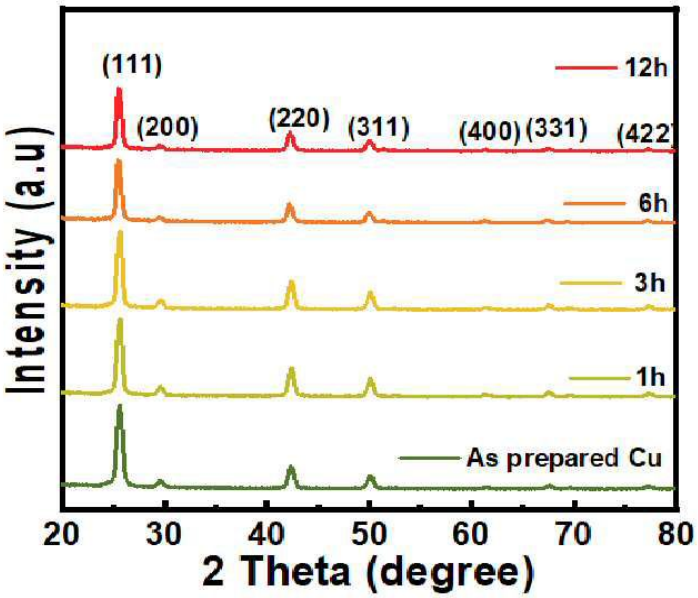
도면6


(a)
(b)
Cu
Intensity(a.u)
Cu3p
Cu3p
C1s
O1s
CuLMM
CuLMM2
Cu2p3/2
Cu2p1/2
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)
Cu2p3/2
Cu film
After 15s sputtering
After 30s sputtering
Cu2p1/2
930
940
950
960
Binding Energy (eV)
(c)
(d)
O1s
After 15s sputtering
After 30s sputtering
O1s
Intensity (a.u)
525
530
535
Binding Energy (eV)
Raw data
Fitting
O1s
O2-
Cu-O
528
530
532
534
Binding Energy (eV)

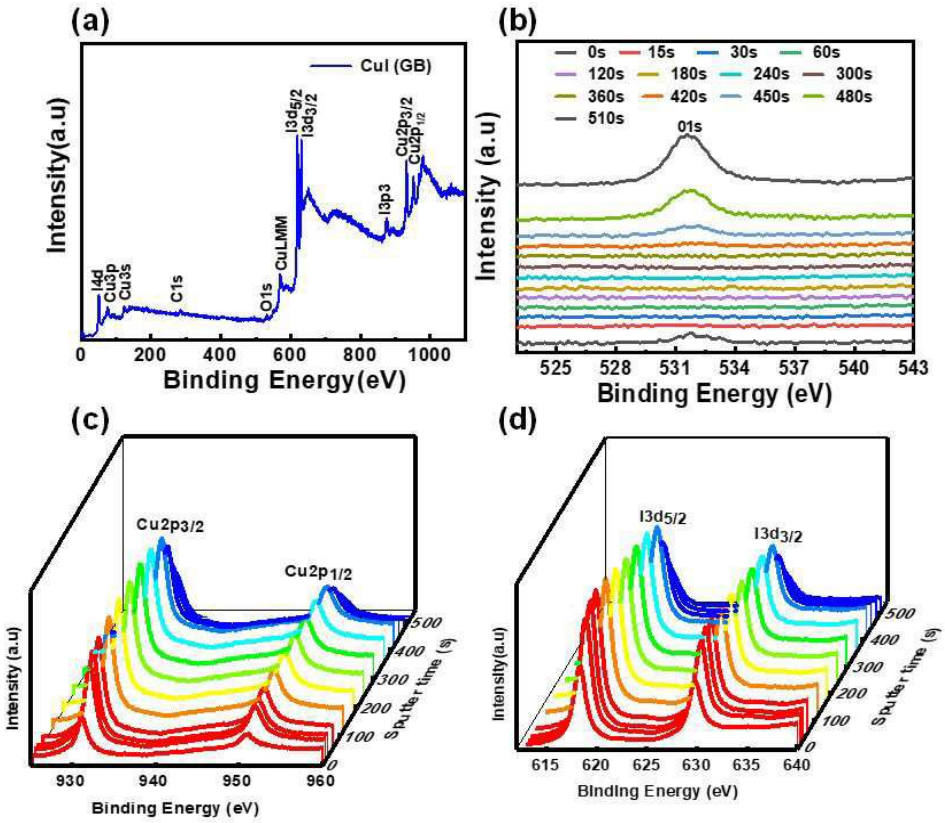
도면7


GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Intensity (a.u)
(111)
(200)
(220)
(311)
(400)
(331)
(422)
20
40
60
80
2 Theta (degree)

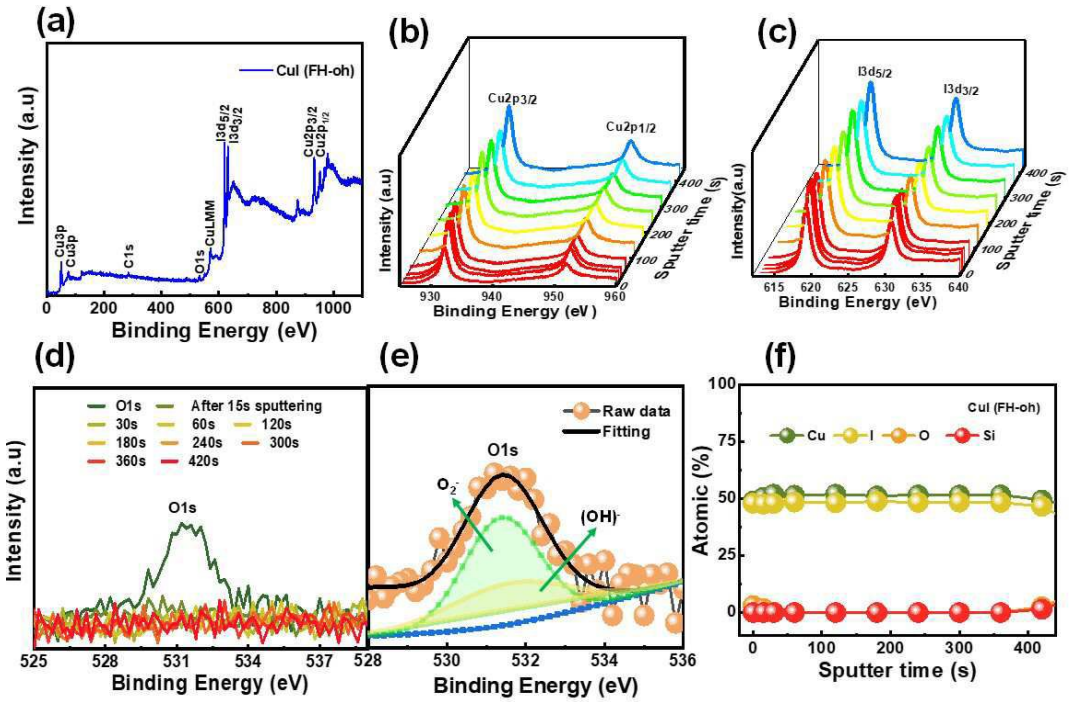
도면8


(111)
(200)
(220)
(311)
(400)
(331)
(422)
12h
6h
3h
1h
As prepared Cu
Intensity (a.u)
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta (degree)

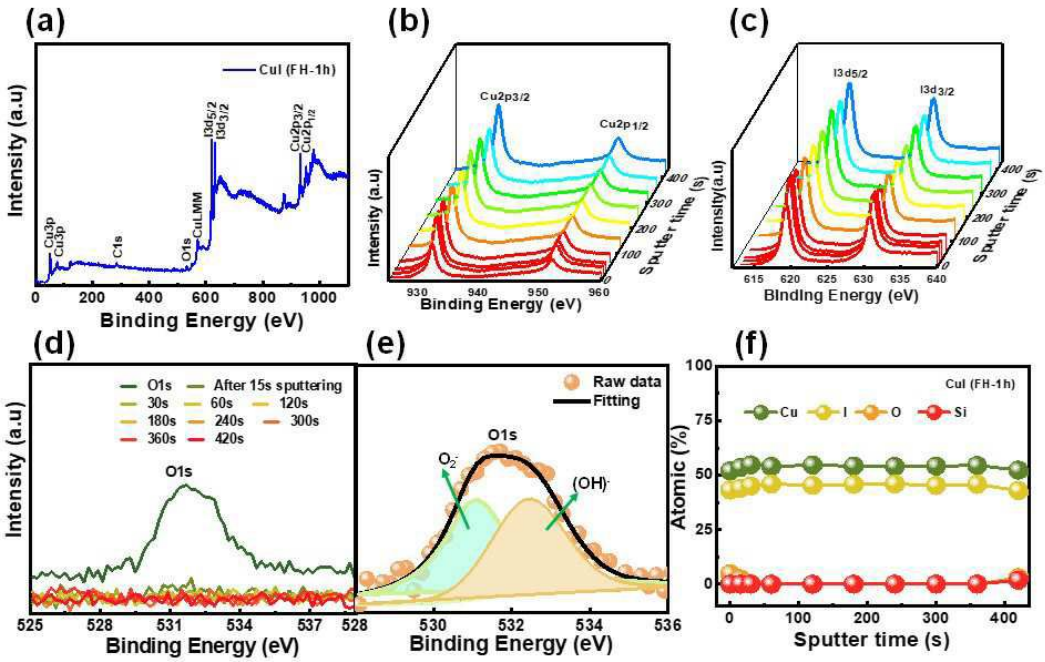
도면9


(a)
CuI (GB)
Intensity(a.u)
I4d
Cu3p
Cu3s
C1s
O1s
CuLMM
I3d5/2
I3d3/2
I3p3
Cu2p3/2
Cu2p1/2
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy(eV)
(b)
0s
15s
30s
60s
120s
180s
240s
300s
360s
420s
450s
480s
510s
01s
Intensity (a.u)
525
528
531
534
537
540
543
Binding Energy (eV)
(c)
Cu2p3/2
Cu2p1/2
Intensity (a.u)
Sputter time (s)
0
100
200
300
400
500
930
940
950
960
Binding Energy (eV)
(d)
I3d5/2
I3d3/2
Intensity(a.u)
Sputter time (s)
0
100
200
300
400
500
615
620
625
630
635
640
Binding Energy (eV)

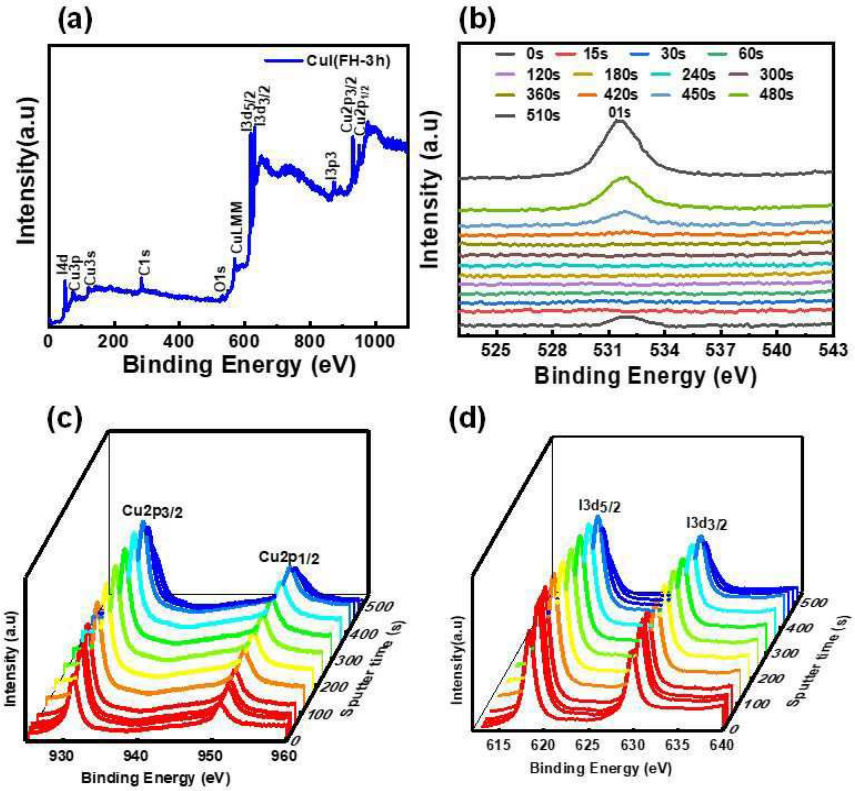
도면10


(a)
CuI (FH-oh)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(b)
Cu2p3/2
Cu2p1/2
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Sputter time (s)
(c)
I3d5/2
I3d3/2
Intensity(a.u)
Binding Energy (eV)
Sputter time (s)
(d)
O1s
After 15s sputtering
30s
60s
120s
180s
240s
300s
360s
420s
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(e)
Raw data
Fitting
O1s
O2-
(OH)-
Binding Energy (eV)
(f)
CuI (FH-oh)
Cu
I
O
Si
Atomic (%)
Sputter time (s)

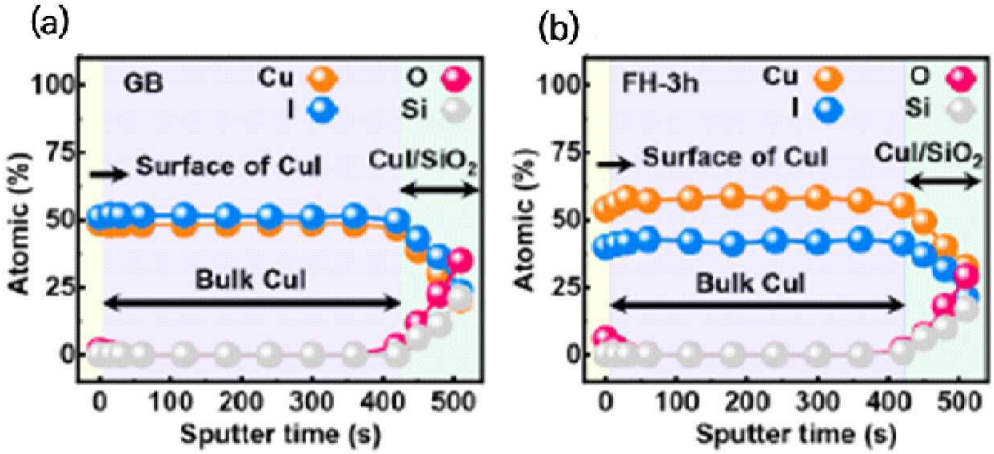
도면11


(a)
CuI (FH-1h)
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(b)
Cu2p3/2
Cu2p1/2
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
Sputter time (s)
(c)
I3d5/2
I3d3/2
Intensity(a.u)
Binding Energy (eV)
Sputter time (s)
(d)
O1s
After 15s sputtering
30s
60s
120s
180s
240s
300s
360s
420s
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(e)
Raw data
Fitting
O1s
O2-
(OH)-
Binding Energy (eV)
(f)
CuI (FH-1h)
Cu
I
O
Si
Atomic (%)
Sputter time (s)

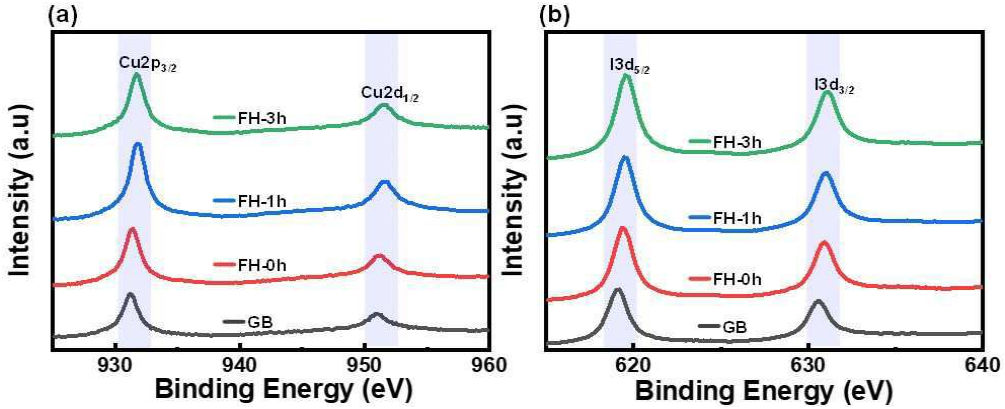
도면12


(a)
CuI(FH-3h)
Intensity(a.u)
I4d
Cu3p
Cu3s
C1s
O1s
CuLMM
I3d5/2
I3d3/2
I3p3
Cu2p3/2
Cu2p1/2
Binding Energy (eV)
(b)
0s 15s 30s 60s
120s 180s 240s 300s
360s 420s 450s 480s
510s
01s
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(c)
Cu2p3/2
Cu2p1/2
Intensity (a.u)
sputter time (s)
Binding Energy (eV)
(d)
I3d5/2
I3d3/2
Intensity(a.u)
sputter time (s)
Binding Energy (eV)

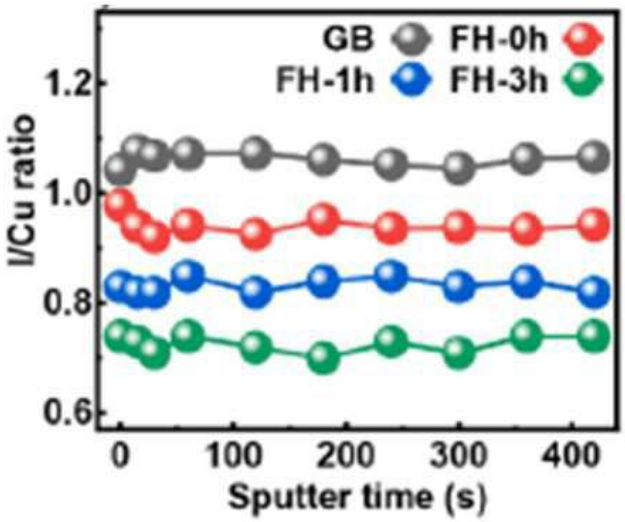
도면13


(a)
GB
Cu
O
I
Si
Surface of CuI
CuI/SiO2
Bulk CuI
Atomic (%)
Sputter time (s)
(b)
FH-3h
Cu
O
I
Si
Surface of CuI
CuI/SiO2
Bulk CuI
Atomic (%)
Sputter time (s)

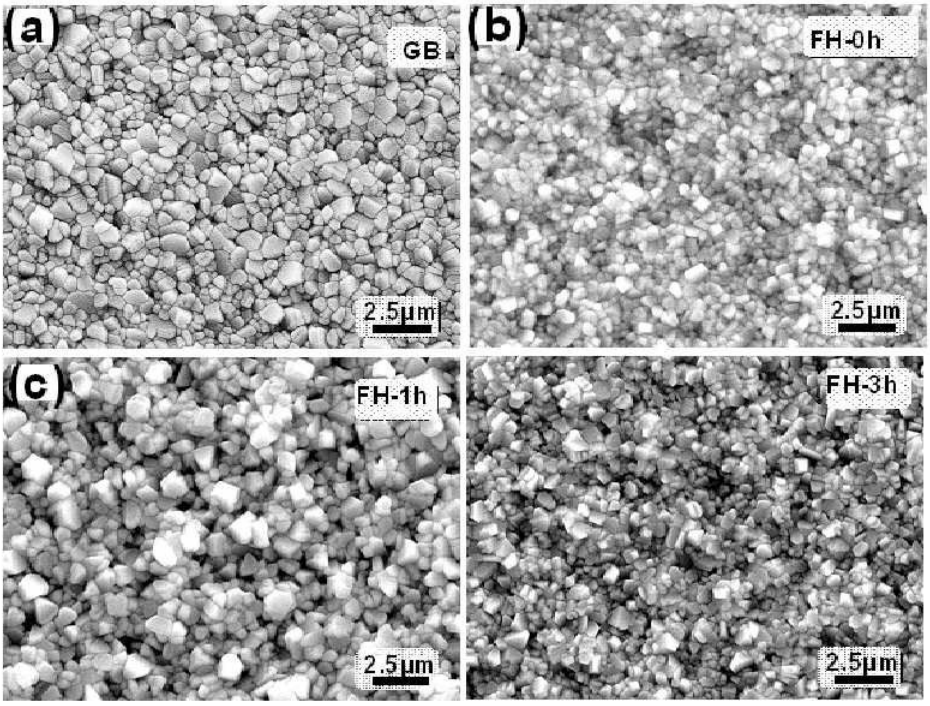
도면14


(a)
Cu2p3/2
Cu2d1/2
FH-3h
FH-1h
FH-0h
GB
Intensity (a.u)
930
940
950
960
Binding Energy (eV)
(b)
I3d5/2
I3d3/2
FH-3h
FH-1h
FH-0h
GB
Intensity (a.u)
620
630
640
Binding Energy (eV)

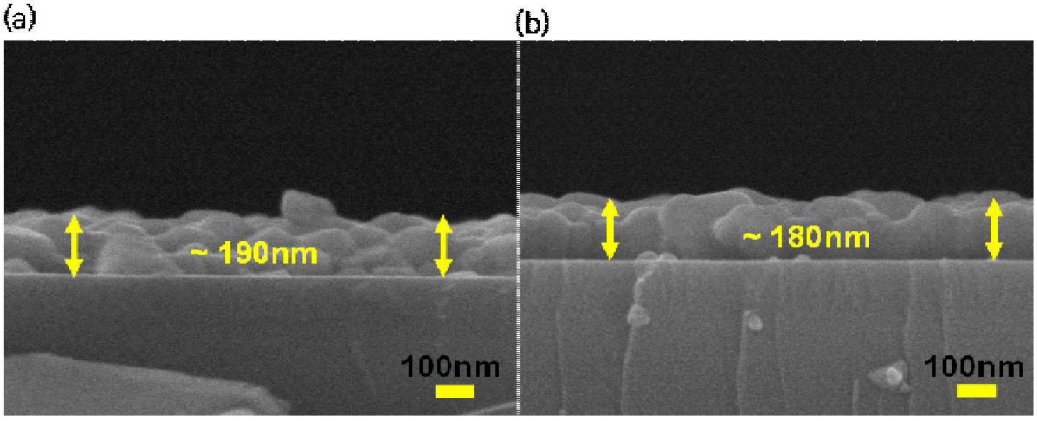
도면15


GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
I/Cu ratio
1.2
1.0
0.8
0.6
0
100
200
300
400
Sputter time (s)

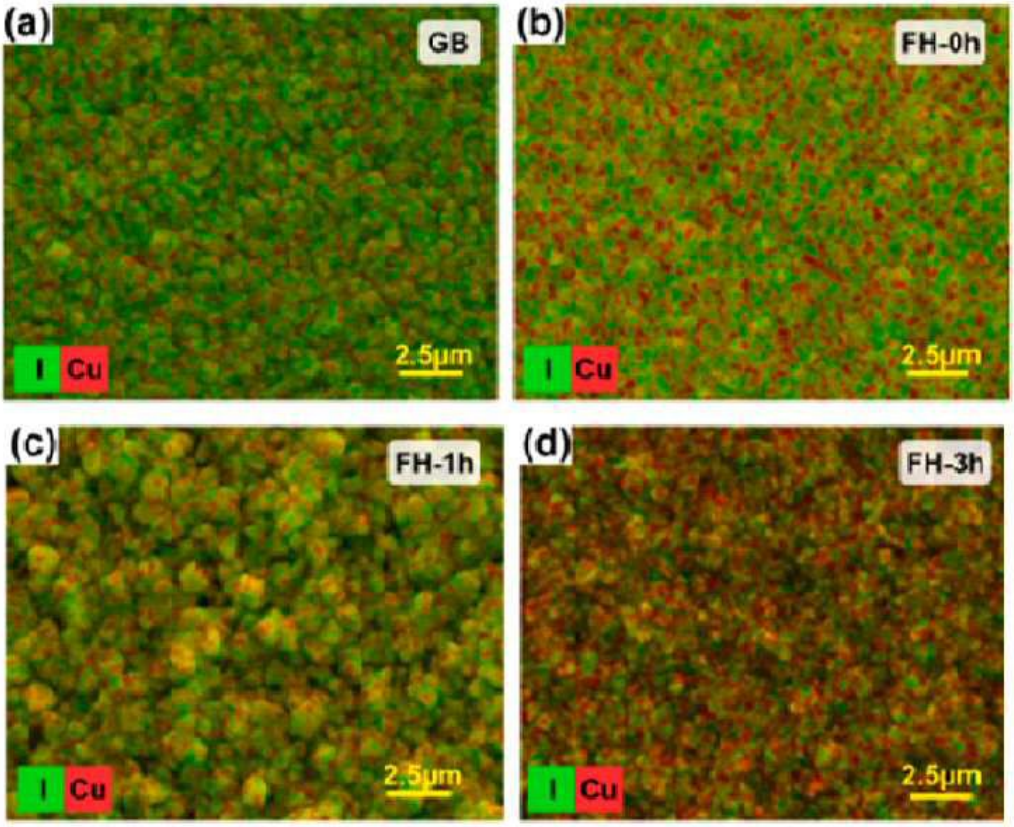
도면16


(a)
GB
2.5μm
(b)
FH-0h
2.5μm
(c)
FH-1h
2.5μm
FH-3h
2.5μm

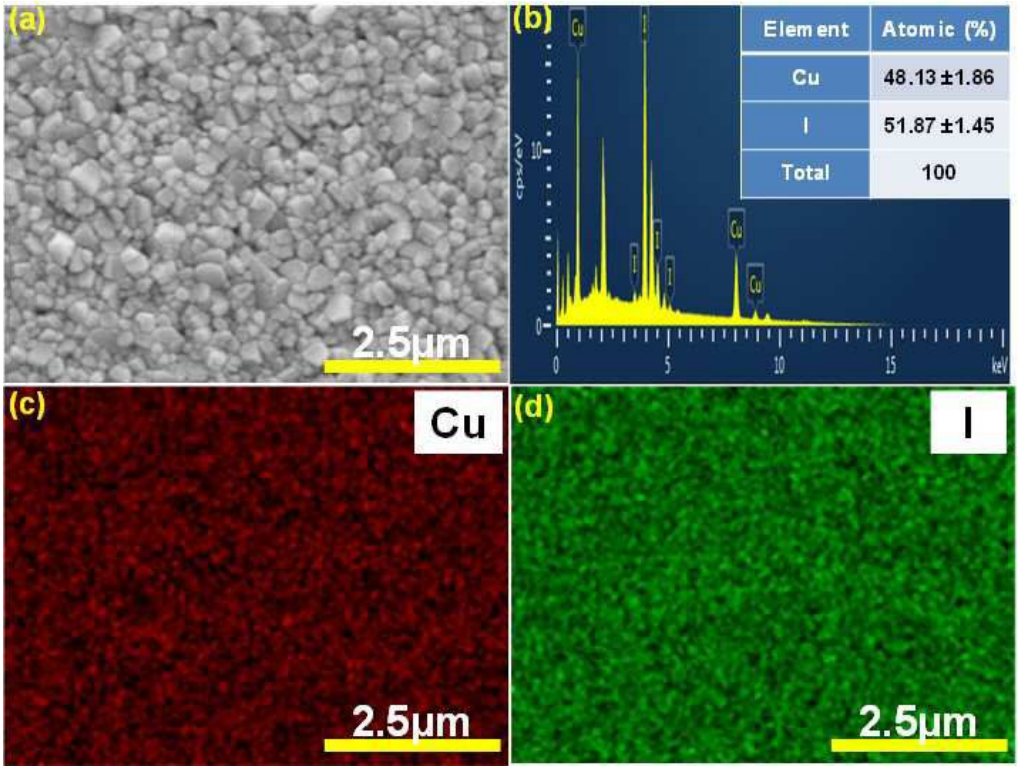
도면17


(a)
(b)
~190nm
100nm
~180nm
100nm

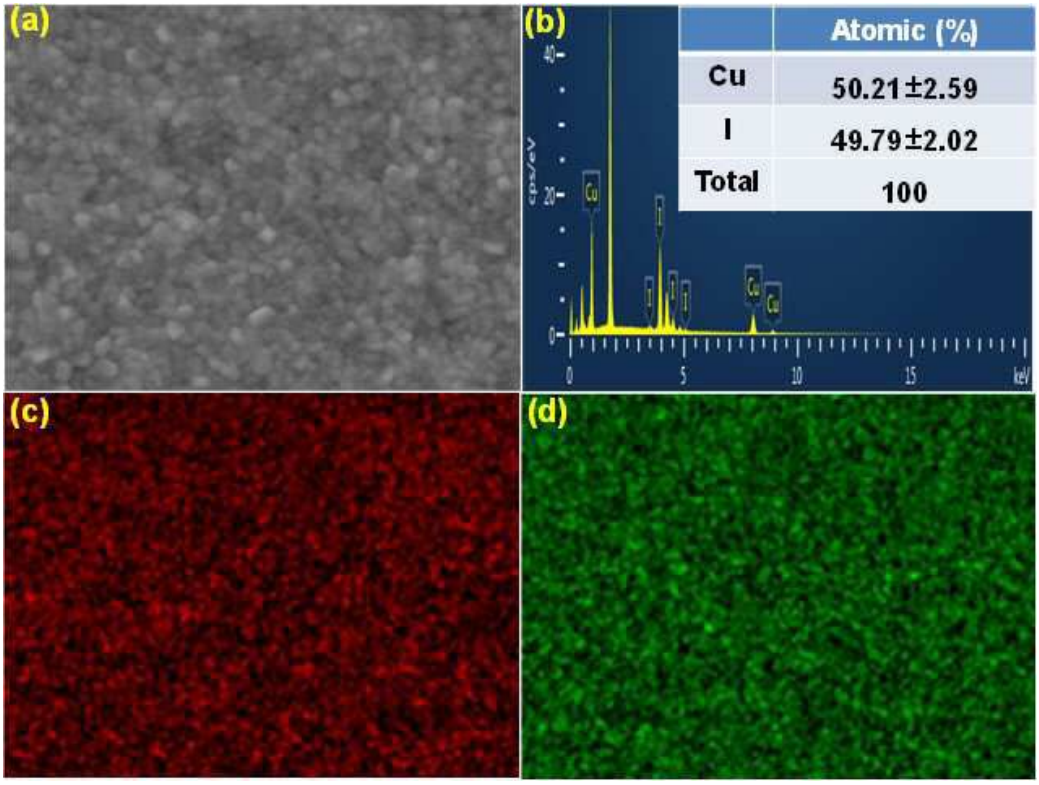
도면18


(a)
GB
I Cu
2.5μm
(b)
FH-0h
I Cu
2.5μm
(c)
FH-1h
I Cu
2.5μm
(d)
FH-3h
I Cu
2.5μm

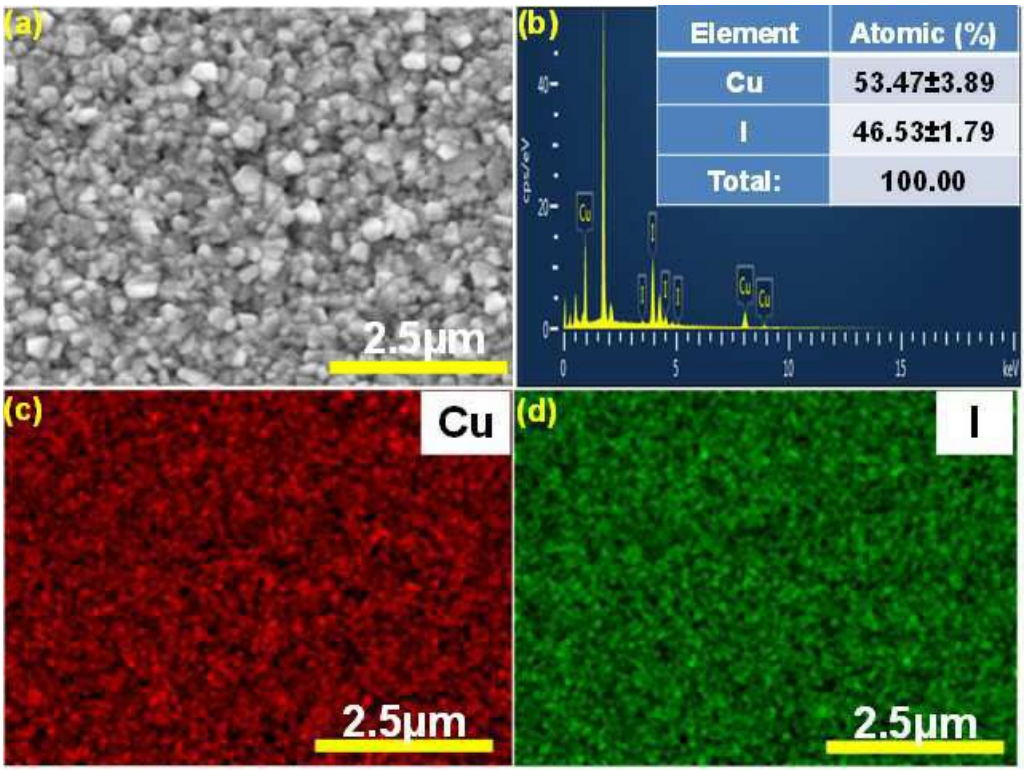
도면19


(a)
2.5μm
(b)
Element
Atomic (%)
Cu
48.13 ±1.86
I
51.87 ±1.45
Total
100
cps/eV
keV
(c)
Cu
2.5μm
(d)
I
2.5μm

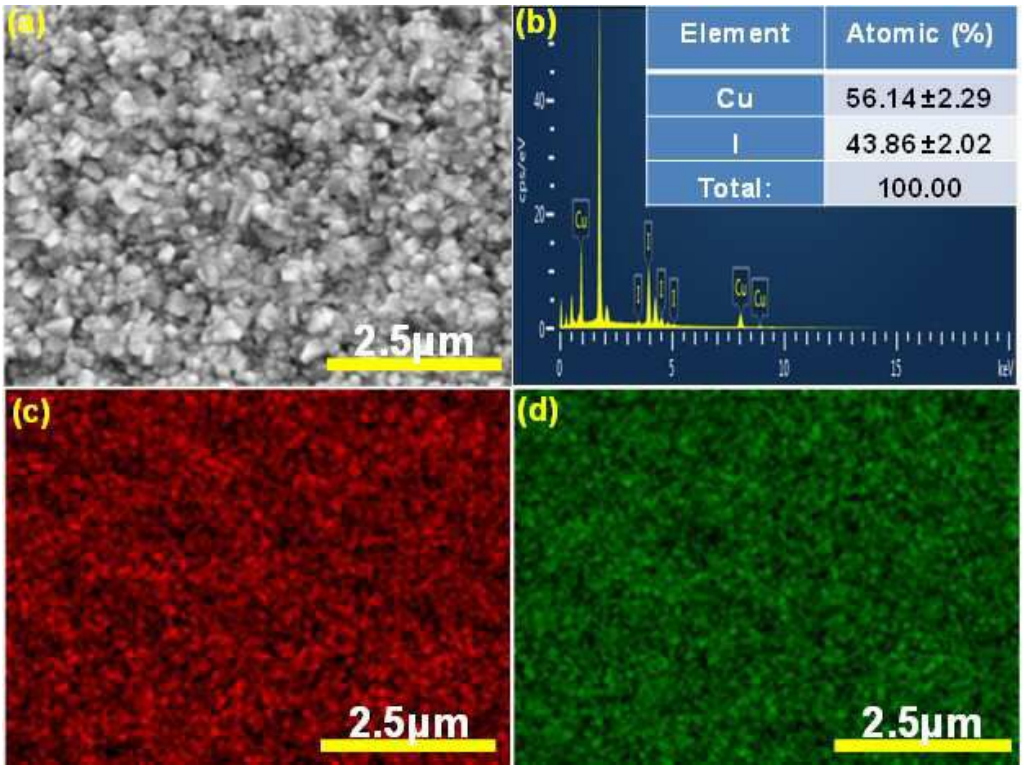
도면20


(a)
(b)
Atomic (%)
Cu
50.21±2.59
I
49.79±2.02
Total
100
cps/eV
keV
(c)
(d)

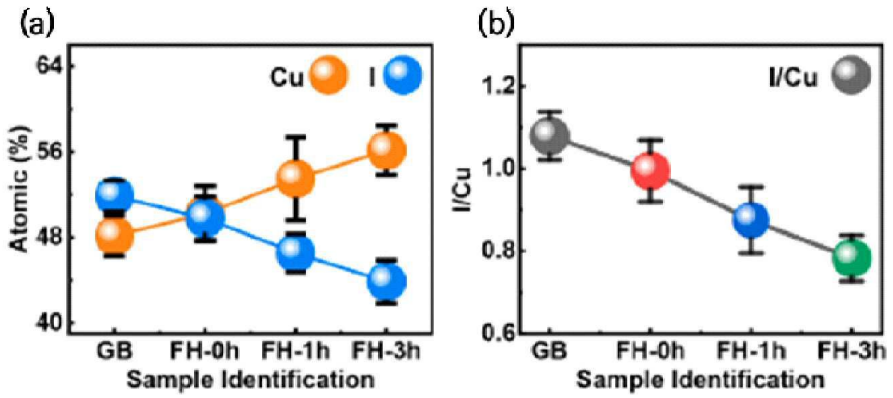
도면21


(a)
2.5μm
(b)
Element
Atomic (%)
Cu
53.47±3.89
I
46.53±1.79
Total:
100.00
cps/eV
keV
(c)
Cu
2.5μm
(d)
I
2.5μm

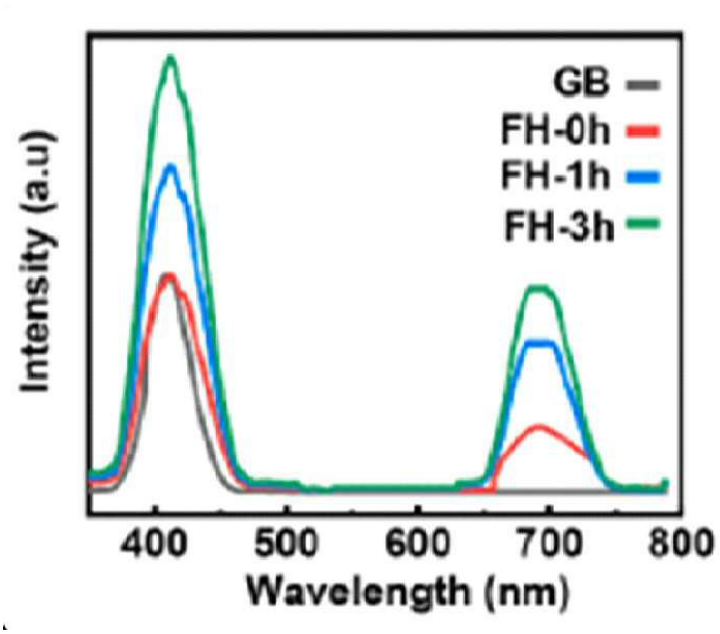
도면22


(a)
2.5μm
(b)
Element
Atomic (%)
Cu
56.14±2.29
I
43.86±2.02
Total:
100.00
cps/eV
keV
(c)
2.5μm
(d)
2.5μm

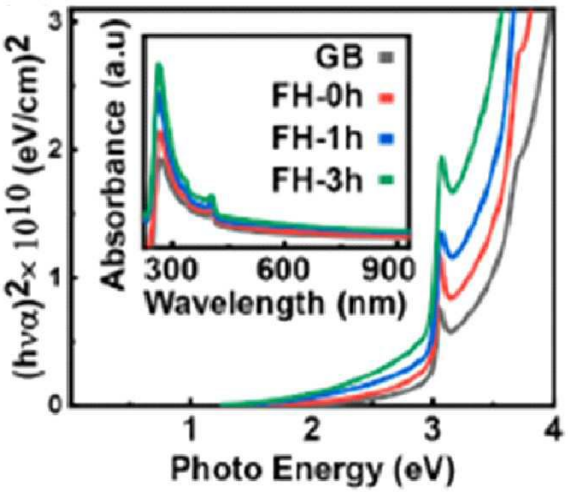
도면23


(a)
Cu
I
Atomic (%)
64
56
48
40
GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Sample Identification
(b)
I/Cu
I/Cu
1.2
1.0
0.8
0.6
GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Sample Identification

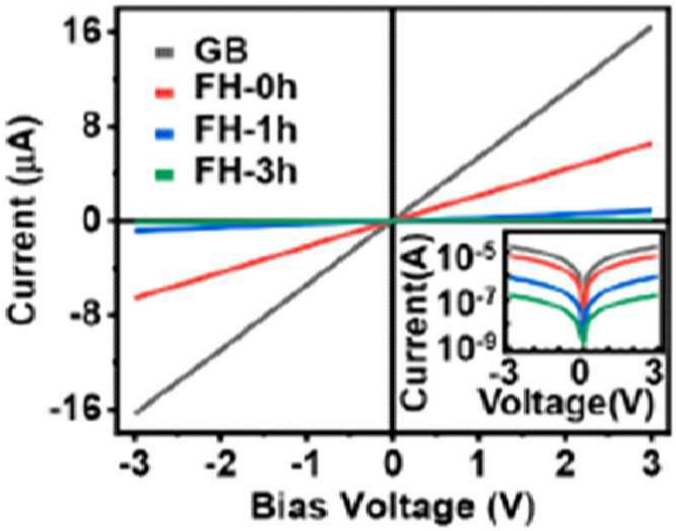
도면24


GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Intensity (a.u)
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

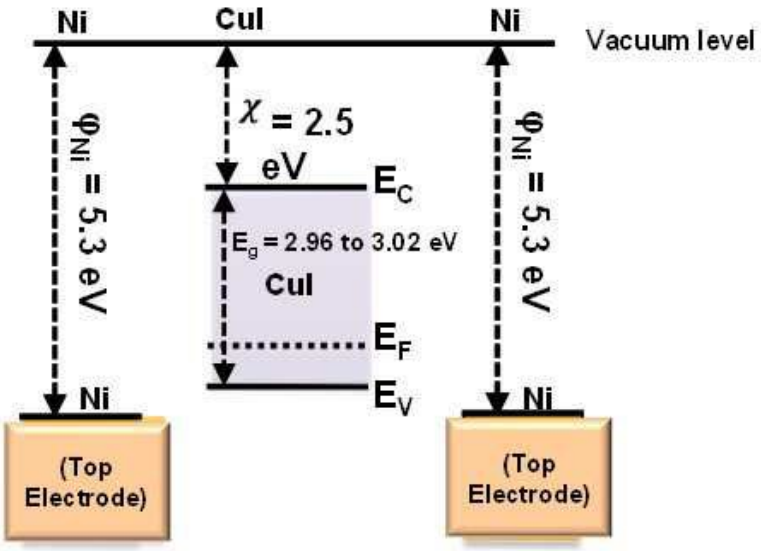
도면25


GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Absorbance (a.u)
300
600
900
Wavelength (nm)
(hνα)2x 1010 (eV/cm)2
0
1
2
3
1
2
3
4
Photo Energy (eV)

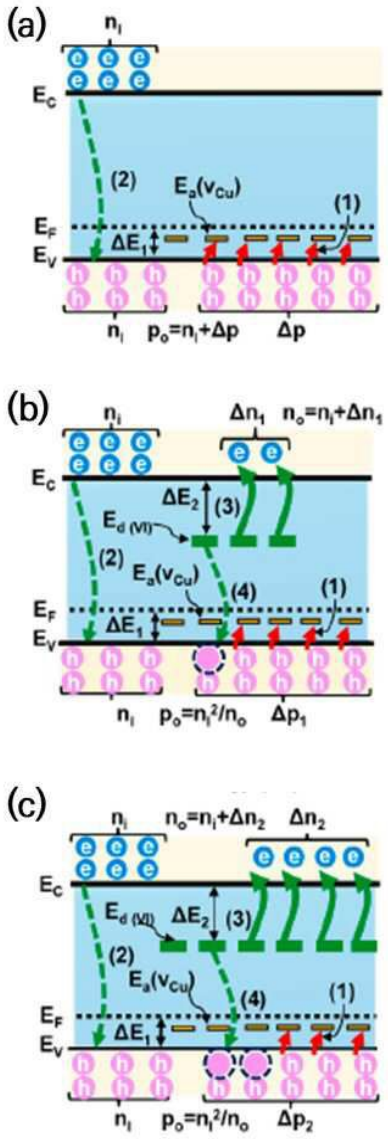
도면26


GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Current (μA)
Bias Voltage (V)
Current(A)
Voltage(V)

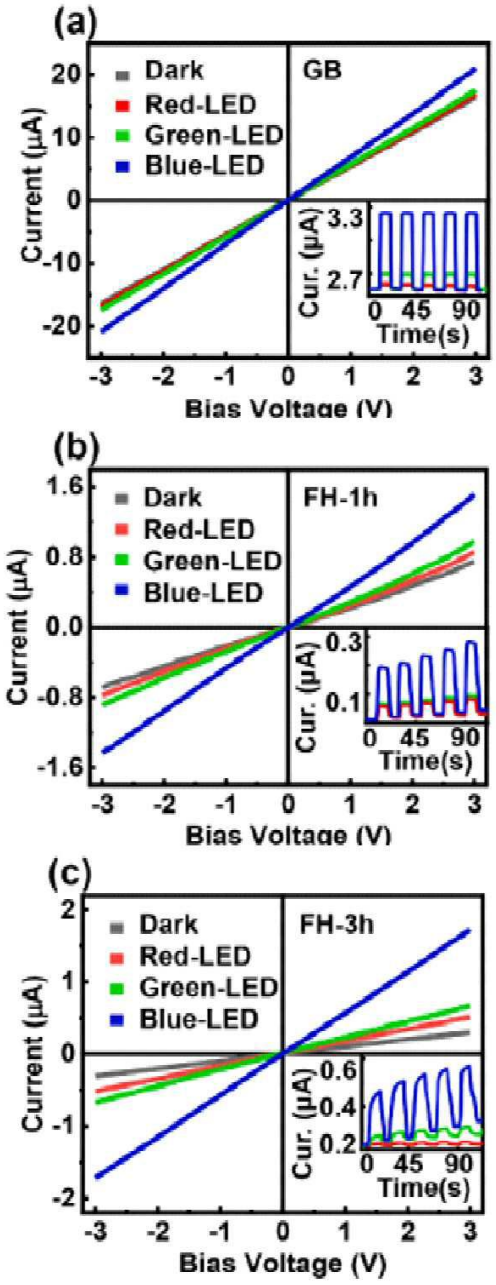
도면27


Ni
CuI
Ni
Vacuum level
χ = 2.5 eV
E_C
E_g = 2.96 to 3.02 eV
CuI
E_F
E_V
Φ_Ni = 5.3 eV
Φ_Ni = 5.3 eV
Ni
Ni
(Top Electrode)
(Top Electrode)

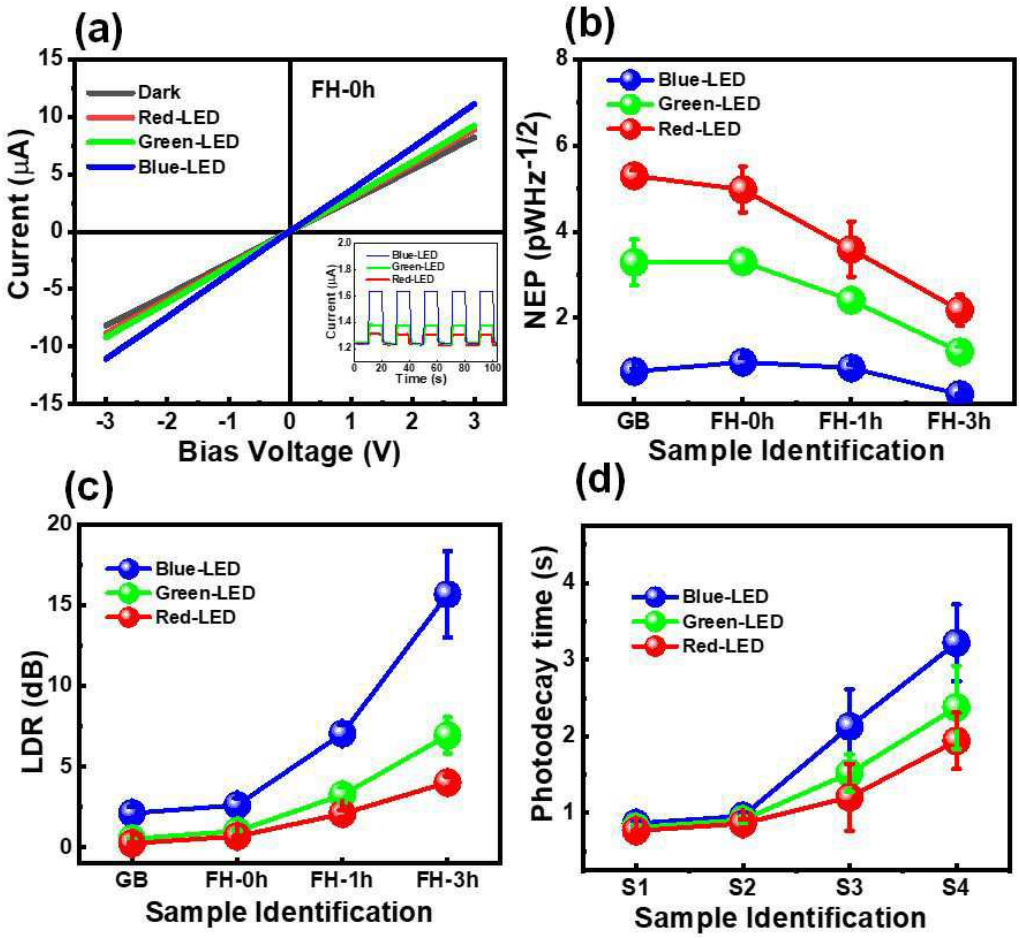
도면28


(a)
n_i
E_C
(2)
$E_a(v_{Cu})$
(1)
E_F
ΔE_1
E_V
n_i
$p_o=n_i+\Delta p$
Δp
(b)
n_i
Δn_1
$n_o=n_i+\Delta n_1$
E_C
ΔE_2
(3)
$E_{d\ (VI)}$
(2)
$E_a(v_{Cu})$
(4)
(1)
E_F
ΔE_1
E_V
n_i
$p_o=n_i^2/n_o$
Δp_1
(c)
n_i
$n_o=n_i+\Delta n_2$
Δn_2
E_C
$E_{d\ (VI)}$
ΔE_2
(3)
(2)
$E_a(v_{Cu})$
(4)
(1)
E_F
ΔE_1
E_V
n_i
$p_o=n_i^2/n_o$
Δp_2

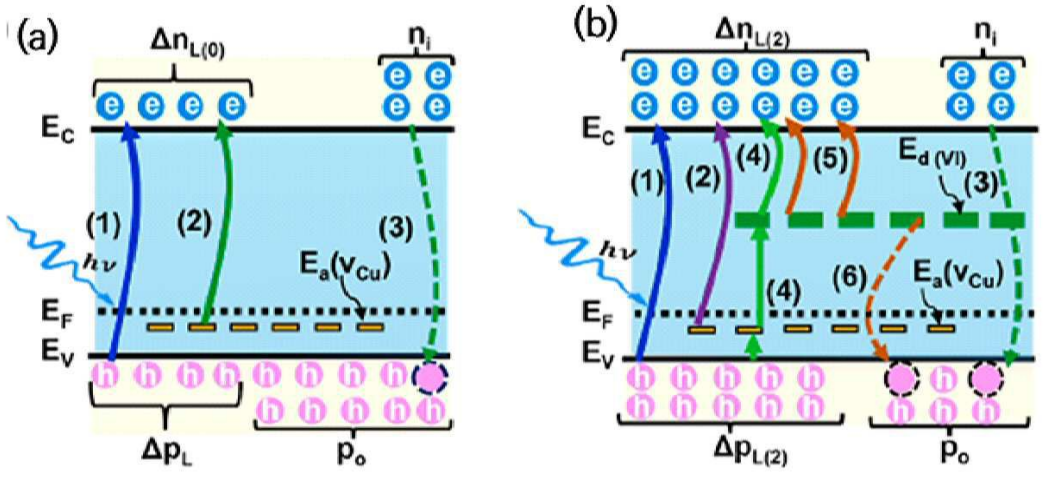
도면29


(a)
Dark
Red-LED
Green-LED
Blue-LED
GB
Current (μA)
Cur. (μA)
Time(s)
Bias Voltage (V)
(b)
FH-1h
(c)
FH-3h

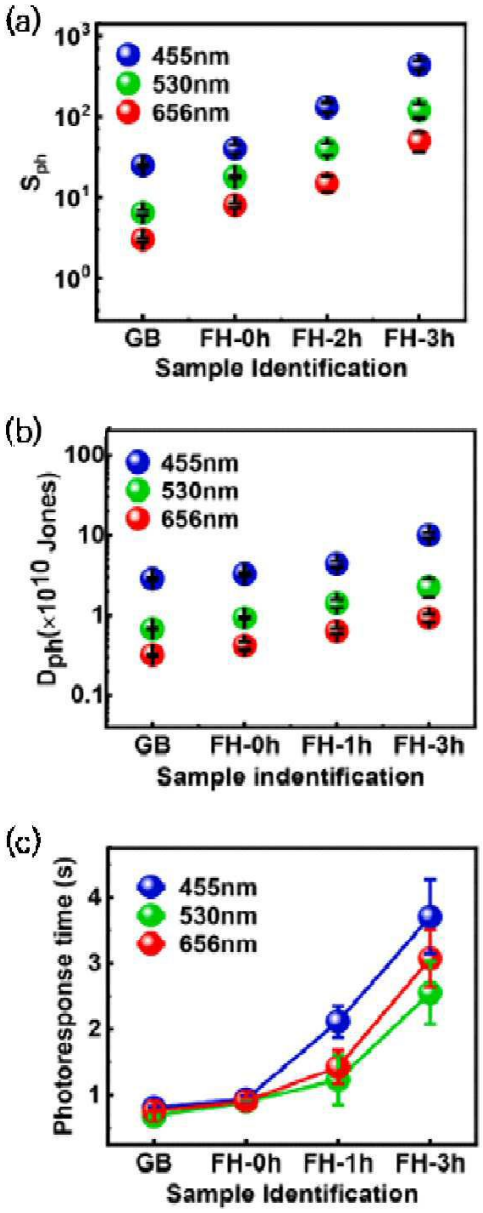
도면30


(a)
FH-0h
Dark
Red-LED
Green-LED
Blue-LED
Current (μA)
Bias Voltage (V)
Time (s)
(b)
NEP (pWHz-1/2)
GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Sample Identification
(c)
LDR (dB)
(d)
Photodecay time (s)
S1
S2
S3
S4

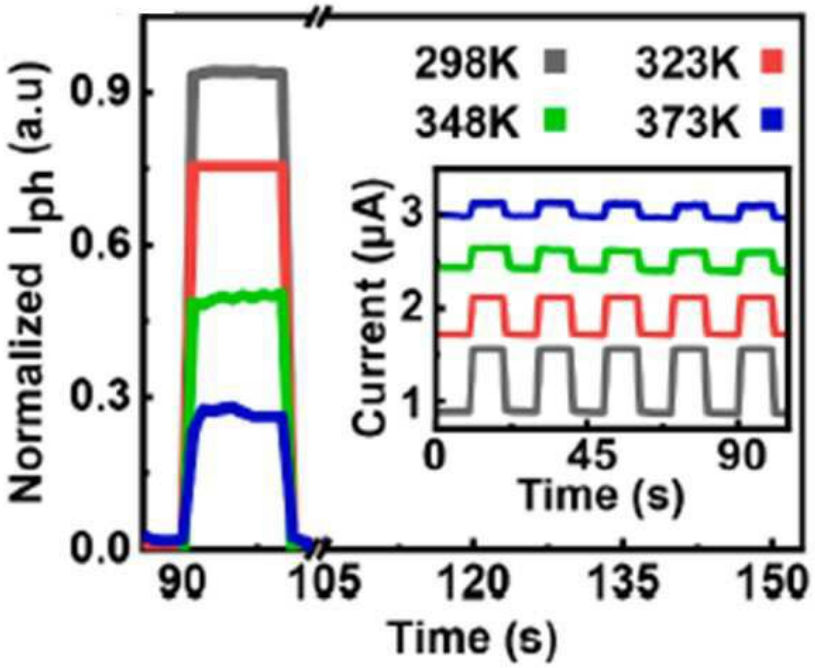
도면31


(a)
(b)
Ec
EF
Ev
hν
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
Ea(vCu)
Ed (VI)
ΔpL
po
ΔpL(2)

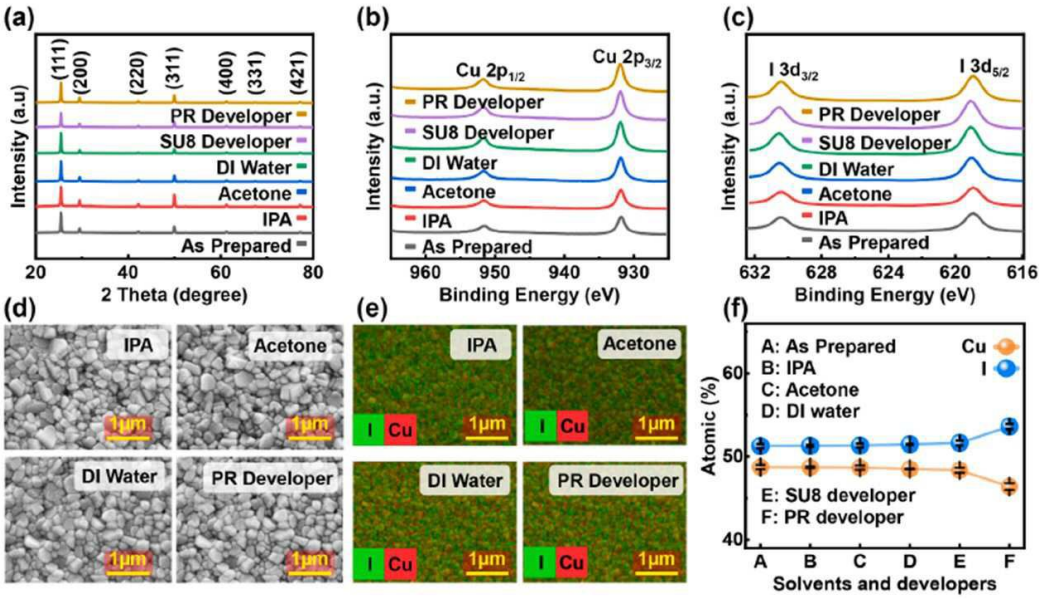
도면32


(a)
10^3
10^2
10^1
10^0
S_{ph}
455nm
530nm
656nm
GB
FH-0h
FH-2h
FH-3h
Sample Identification
(b)
100
10
1
0.1
$D_{ph}(\times 10^{10}$ Jones)
455nm
530nm
656nm
GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Sample indentification
(c)
Photoresponse time (s)
4
3
2
1
455nm
530nm
656nm
GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Sample Identification

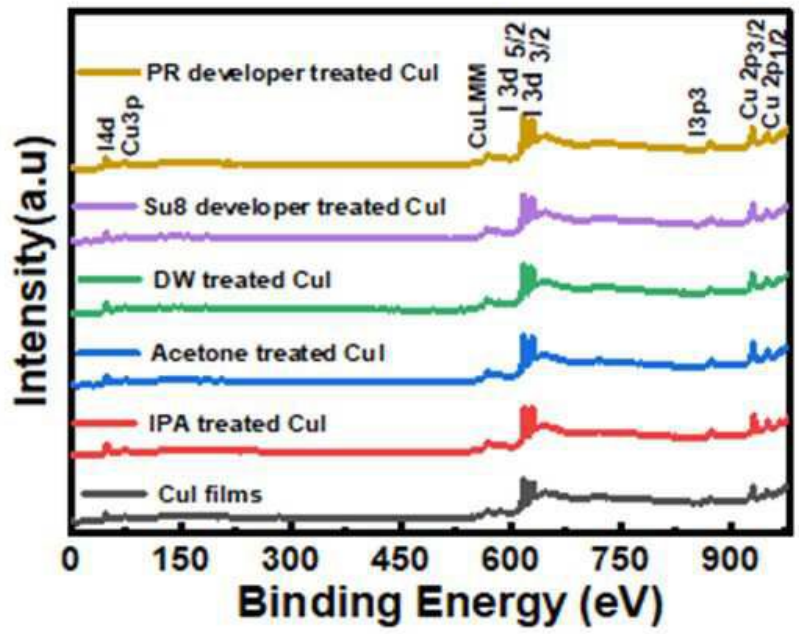
도면33


298K
323K
348K
373K
Normalized Iph (a.u)
0.9
0.6
0.3
0.0
90
105
120
135
150
Time (s)
Current (μA)
3
2
1
0
45
90
Time (s)

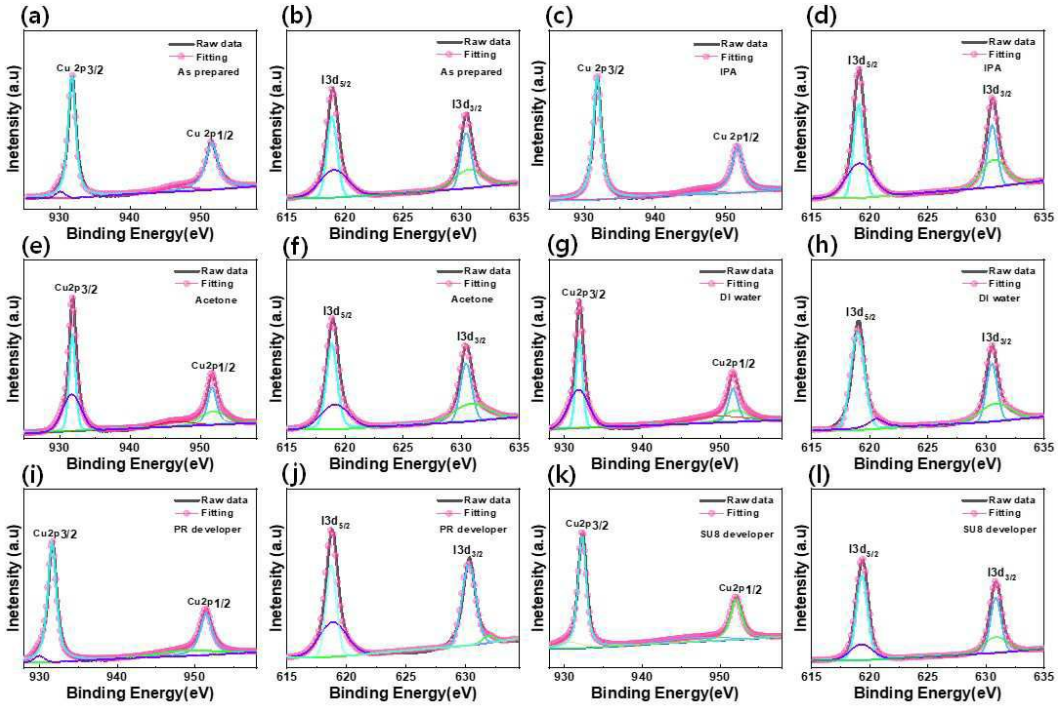
도면34


(a)
(111)
(200)
(220)
(311)
(400)
(331)
(421)
Intensity (a.u.)
PR Developer
SU8 Developer
DI Water
Acetone
IPA
As Prepared
20
40
60
80
2 Theta (degree)
(b)
Cu 2p1/2
Cu 2p3/2
Intensity (a.u.)
PR Developer
SU8 Developer
DI Water
Acetone
IPA
As Prepared
960
950
940
930
Binding Energy (eV)
(c)
I 3d3/2
I 3d5/2
Intensity (a.u.)
PR Developer
SU8 Developer
DI Water
Acetone
IPA
As Prepared
632
628
624
620
616
Binding Energy (eV)
(d)
IPA
Acetone
DI Water
PR Developer
1μm
(e)
IPA
Acetone
DI Water
PR Developer
I
Cu
1μm
(f)
A: As Prepared
B: IPA
C: Acetone
D: DI water
E: SU8 developer
F: PR developer
Cu
I
Atomic (%)
60
50
40
A
B
C
D
E
F
Solvents and developers

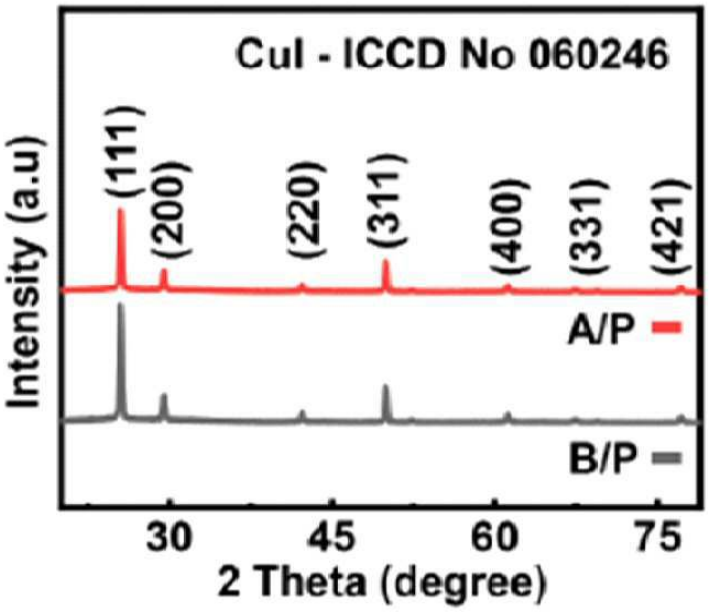
도면35


PR developer treated CuI
Su8 developer treated CuI
DW treated CuI
Acetone treated CuI
IPA treated CuI
CuI films
I4d
Cu3p
CuLMM
I 3d 5/2
I 3d 3/2
I3p3
Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
Intensity(a.u)
0
150
300
450
600
750
900
Binding Energy (eV)

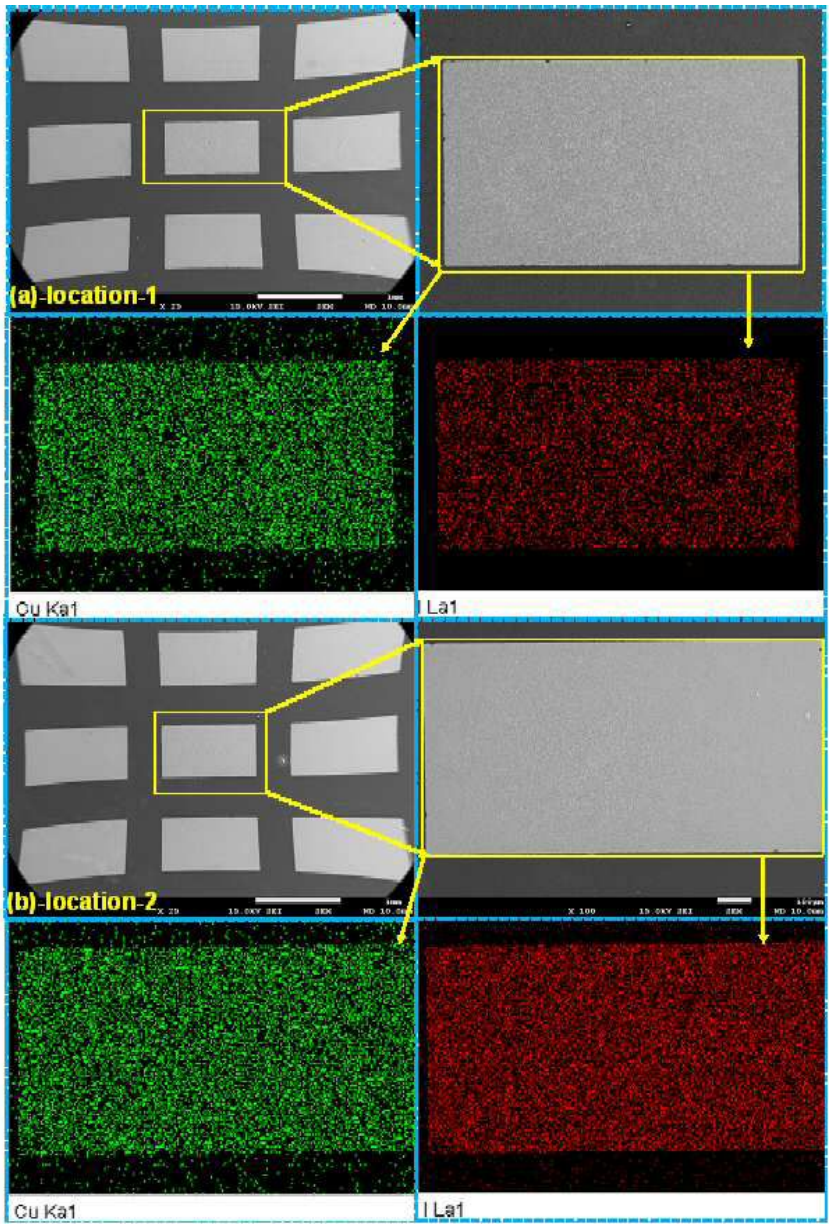
도면36


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
(l)
Raw data
Fitting
As prepared
Acetone
IPA
DI water
PR developer
SU8 developer
Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
Cu2p3/2
Cu2p1/2
I3d5/2
I3d3/2
Inetensity (a.u)
Binding Energy(eV)

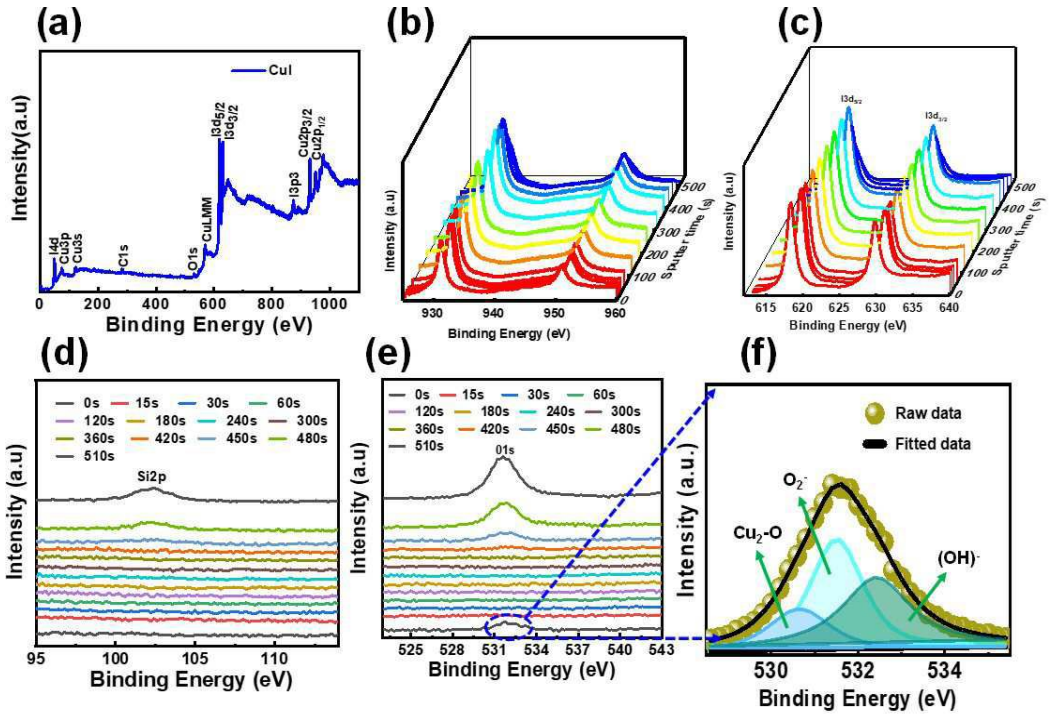
도면37


CuI - ICCD No 060246
(111)
(200)
(220)
(311)
(400)
(331)
(421)
A/P
B/P
Intensity (a.u)
30
45
60
75
2 Theta (degree)

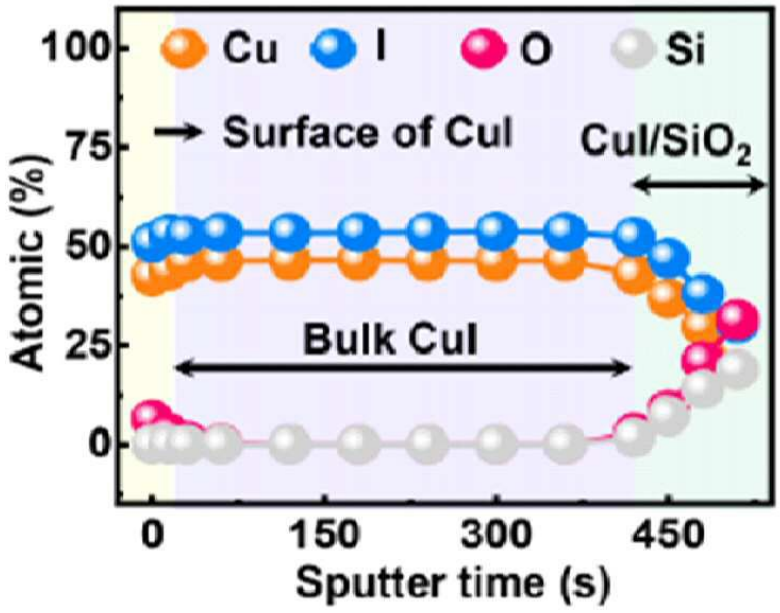
도면38



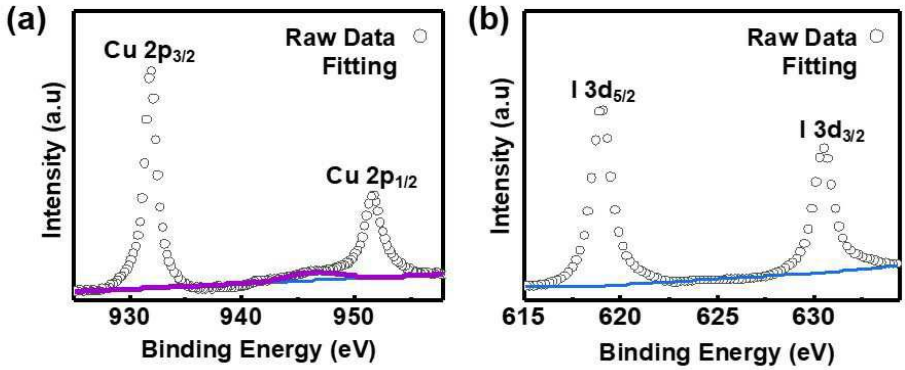
도면39


(a)
CuI
Intensity(a.u)
Binding Energy (eV)
(b)
Intensity (a.u)
Sputter time (s)
Binding Energy (eV)
(c)
Intensity (a.u)
Sputter time (s)
Binding Energy (eV)
(d)
0s 15s 30s 60s
120s 180s 240s 300s
360s 420s 450s 480s
510s
Si2p
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(e)
0s 15s 30s 60s
120s 180s 240s 300s
360s 420s 450s 480s
510s
O1s
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
(f)
Raw data
Fitted data
O2-
Cu2-O
(OH)-
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

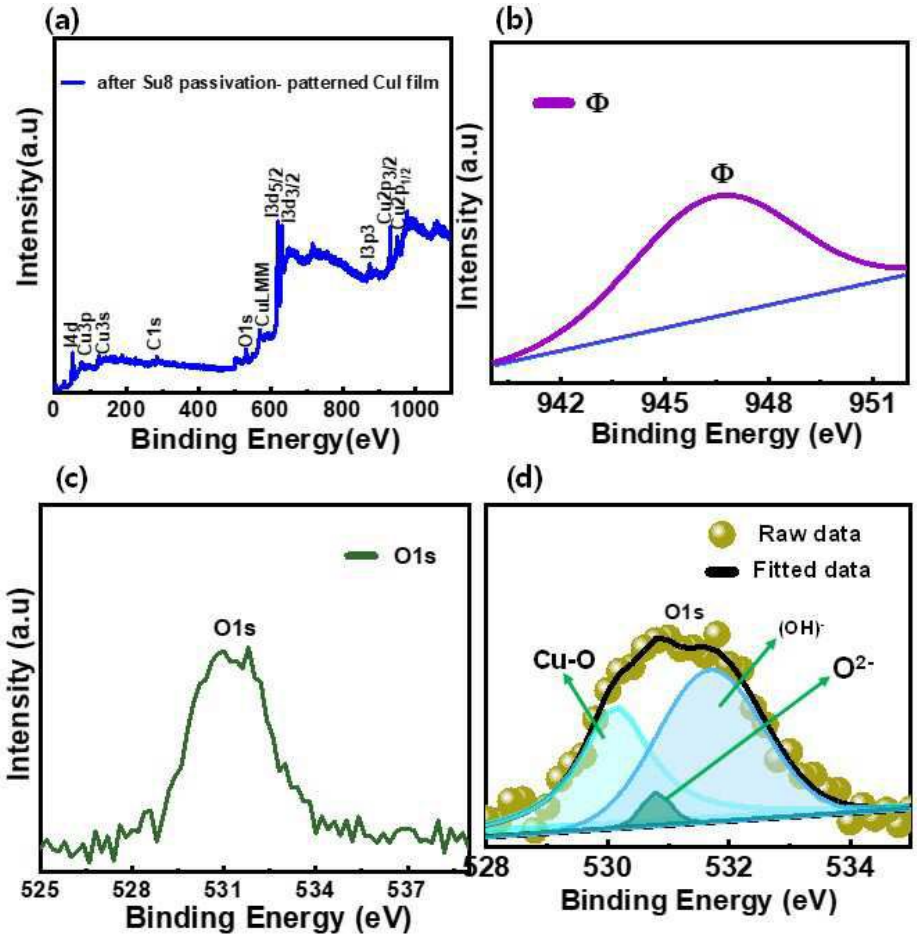
도면40


Cu
I
O
Si
Surface of CuI
CuI/SiO2
Bulk CuI
Atomic (%)
Sputter time (s)

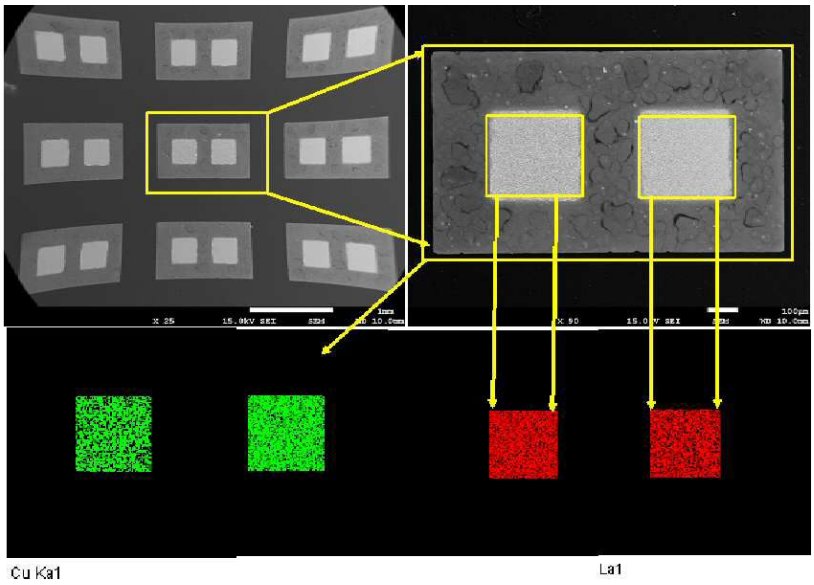
도면41


(a)
Cu 2p3/2
Raw Data
Fitting
Cu 2p1/2
Intensity (a.u)
930
940
950
Binding Energy (eV)
(b)
Raw Data
Fitting
I 3d5/2
I 3d3/2
Intensity (a.u)
615
620
625
630
Binding Energy (eV)

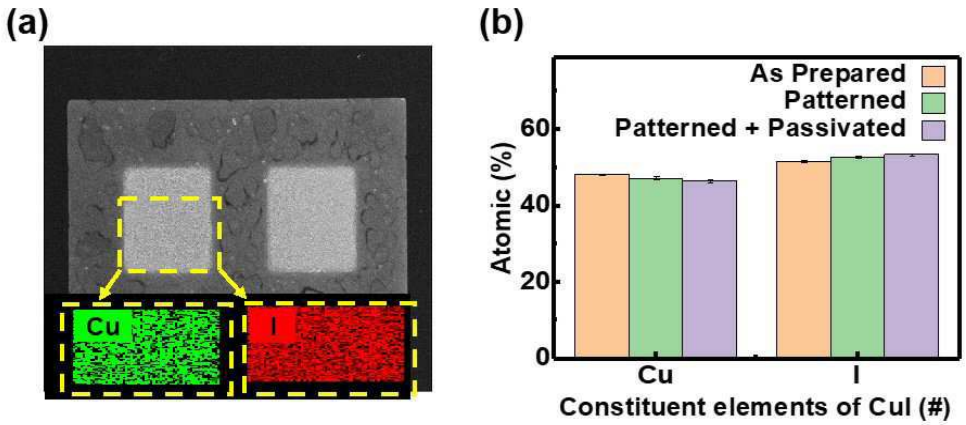
도면42


(a)
after Su8 passivation- patterned CuI film
Intensity(a.u)
I4d
Cu3p
Cu3s
C1s
O1s
CuI MM
I3d5/2
I3d3/2
I3p3
Cu2p3/2
Cu2p1/2
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy(eV)
(b)
Φ
Φ
Intensity (a.u)
942
945
948
951
Binding Energy (eV)
(c)
O1s
O1s
Intensity (a.u)
525
528
531
534
537
Binding Energy (eV)
(d)
Raw data
Fitted data
O1s
(OH)-
Cu-O
O2-
528
530
532
534
Binding Energy (eV)

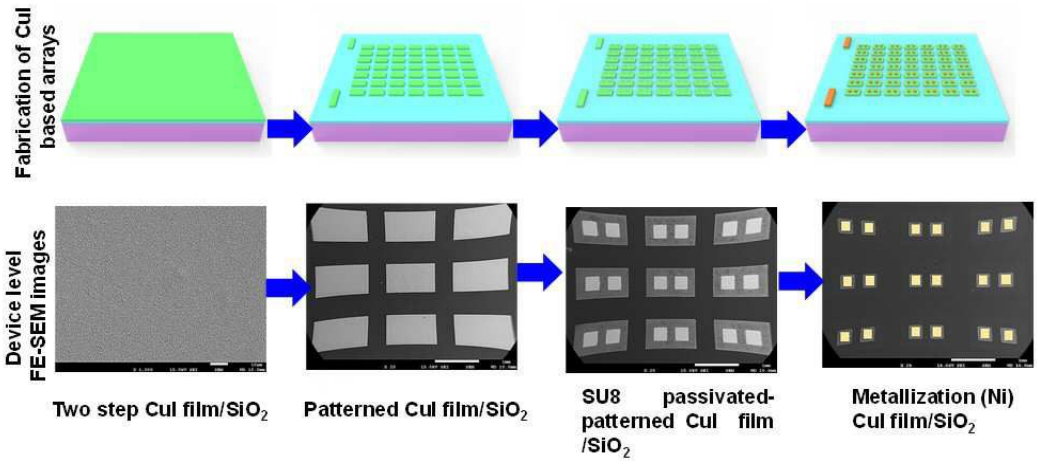
도면43



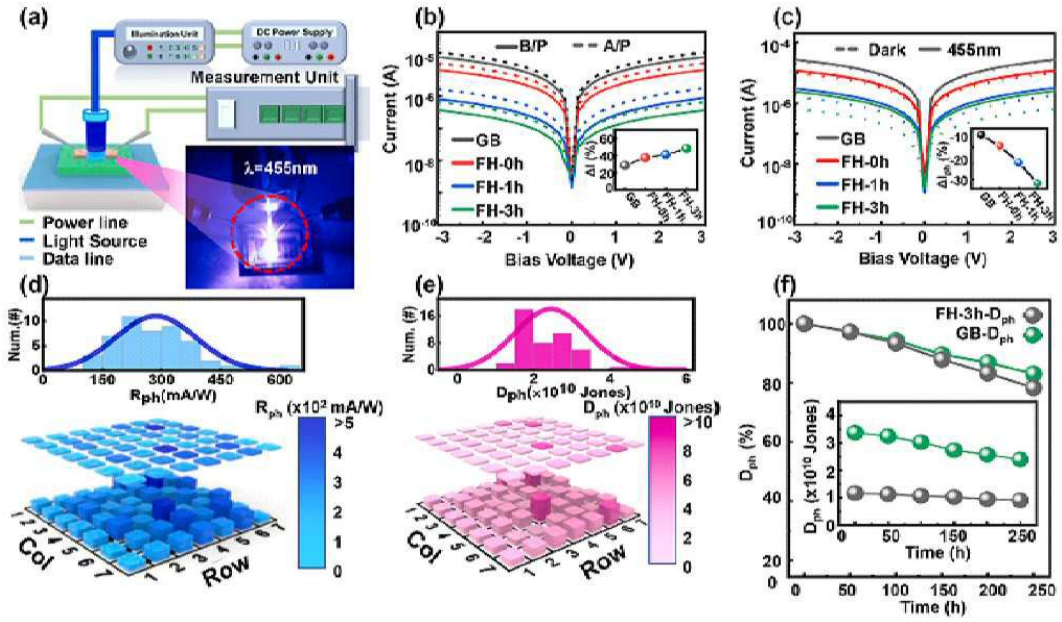
도면44



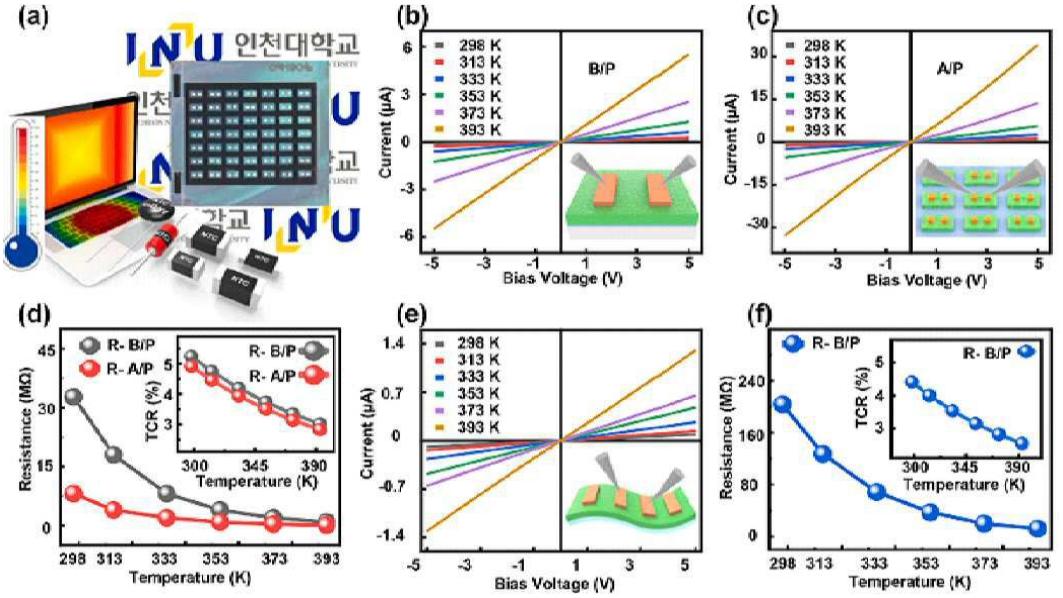
도면45



도면46


(a)
Measurement Unit
λ=455nm
Power line
Light Source
Data line
(b)
B/P
A/P
GB
FH-0h
FH-1h
FH-3h
Current (A)
Bias Voltage (V)
(c)
Dark
455nm
Current (A)
Bias Voltage (V)
(d)
Num.(#)
Rph(mA/W)
Rph (x10² mA/W)
Col
Row
(e)
Num. (#)
Dph(×10¹⁰ Jones)
Dph (x10¹⁰ Jones)
(f)
FH-3h-Dph
GB-Dph
Dph (%)
Dph (x10¹⁰ Jones)
Time (h)

도면47


(a)
인천대학교
(b)
298 K
313 K
333 K
353 K
373 K
393 K
B/P
Current (μA)
Bias Voltage (V)
(c)
A/P
(d)
R- B/P
R- A/P
Resistance (MΩ)
TCR (%)
Temperature (K)
(e)
(f)