



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0097942
(43) 공개일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/08 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/08 (2013.01)
H01L 31/022466 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0015411

(22) 출원일자 2019년02월11일

심사청구일자 2019년02월11일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김준동

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

아바스 소하일

인천광역시 연수구 아카데미로 119(송도동)

(74) 대리인

특허법인가산

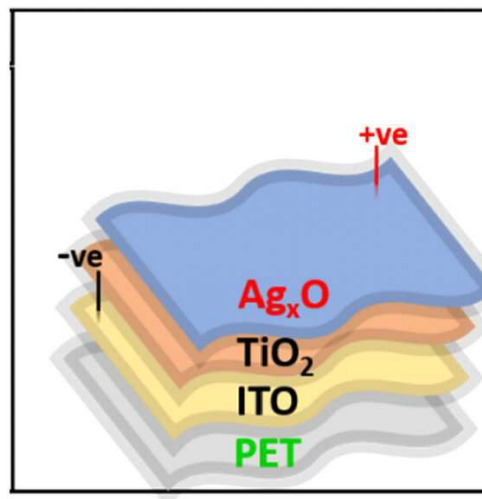
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 포토디텍터 및 그 제조 방법

(57) 요약

포토디텍터 및 그 제조 방법을 제공한다. 상기 포토디텍터는 투명 유연 기관, 상기 투명 유연 기관 상의 산화 티타늄막 및 상기 산화 티타늄막 상에서 상기 산화 티타늄막과 직접 접하는 산화 은막을 포함하되, 상기 투명 유연 기관, 상기 산화 티타늄막 및 상기 산화 은막은 전체적으로 플렉서블하고, 투명하다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 31/032 (2013.01)

H01L 31/03926 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201801620001

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자사업

연구과제명 투명 태양광 발전 플랫폼 구축

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

투명 유연 기관;

상기 투명 유연 기관 상의 산화 티타늄막; 및

상기 산화 티타늄막 상에서 상기 산화 티타늄막과 직접 접하는 산화 은막을 포함하되,

상기 투명 유연 기관, 상기 산화 티타늄막 및 상기 산화 은막은 전체적으로 플렉서블하고, 투명한 포토디텍터.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 산화 은막은 AgO 및 Ag_2O 를 모두 포함하는 포토디텍터.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 산화 은막의 상부 또는 상기 산화 티타늄막의 하부에 접하는 투명 전도막을 더 포함하는 포토디텍터.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 투명 전도막의 두께는 10 내지 1000nm인 포토디텍터.

청구항 5

투명 유연 기관 상에 투명 전도막을 스퍼터링하여 형성하고,

상기 투명 전도막 상에 티타늄 금속을 아르곤(Ar)과 산소(O_2)의 비율이 1:1 내지 100:1에서 리액티브 스퍼터링하여 산화 티타늄막을 형성하고,

상기 산화 티타늄막 상에 은 금속을 아르곤(Ar)과 산소(O_2)의 비율이 1:1 내지 100:1에서 리액티브 스퍼터링하여 산화 은막을 형성하는 것을 포함하되,

상기 투명 유연 기관, 상기 투명 전도막, 상기 산화 티타늄막 및 상기 산화 은막은 투명한 포토디텍터 제조 방법.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 산화 은막을 스퍼터링하는 것은 상온(room temperature) 내지 300°C 이하의 온도에서 스퍼터링을 하는 것을 포함하는 포토디텍터 제조 방법.

청구항 7

제5 항에 있어서,

상기 산화 티타늄막을 형성하는 것은,

상기 투명 전도막의 상면의 일부에 테이프를 부착하고,

상기 산화 티타늄막을 상기 투명 전도막 상에 형성하고,

상기 테이프를 제거하여 상기 산화 티타늄막의 일부를 노출시키는 것을 포함하는 포토디텍터 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토디텍터 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토디텍터는 광전자 장치로서, 1905년 아인슈타인에 의해서 밝혀진 광전효과의 원리에 따라 동작한다. 일반적으로, 포토디텍터는 2개의 콘택 전극 사이에 샌드위치된 활성막을 포함한다. 상기 활성막은 광 포톤 에너지를 흡수하고, 전자 홀 쌍을 생성하는 광반응 물질이다. 빛에 의해서 유도된 광생성 캐리어는 콘택 전극에 수집되어 광 유도 전류 흐름을 외부 회로로 제공한다.

[0003] 포토디텍터는 의료용, 군수품, 우주 탐사, 화염 감지, 진보된 통신 및 환경 모니터링에 널리 사용되어 왔다. 따라서, 신소재 및 간단한 제조 기술에 의한 상온에서의 낮은 제조 비용이 들고, 가볍고, 플렉서블하고, 투명한 포토디텍터의 생산은 매우 큰 관심을 받아왔다.

[0004] 나아가, 투명하고 플렉서블한 포토디텍터는 웨어러블 전자기기, 피부 센서 및 이식가능한 생물학적 장치들을 혁신할 수 있다. 그러나, 높은 투명도와 더 나은 기계적 유연성을 가지면서도 광전자적으로 효율적인 성능을 가지는 포토디텍터를 구현하는 것은 아직 매우 큰 도전이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제 10-2018-0081338호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 완전히 투명하고 플렉서블한 포토디텍터를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 완전히 투명하고 플렉서블한 포토디텍터의 연속적인 스퍼터링 공정을 통한 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 포토디텍터는 투명 유연 기판, 상기 투명 유연 기판 상의 산화 티타늄막 및 상기 산화 티타늄막 상에서 상기 산화 티타늄막과 직접 접하는 산화 은막을 포함하되, 상기 투명 유연 기판, 상기 산화 티타늄막 및 상기 산화 은막은 전체적으로 플렉서블하고, 투명하다.

[0010] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 포토디텍터 제조 방법은 투명 유연 기판 상에 투명 전도막을 스퍼터링하여 형성하고, 상기 투명 전도막 상에 티타늄 금속을 아르곤(Ar)과 산소(O₂)의 비율이 1:1 내지 100:1에서 리액티브 스퍼터링하여 산화 티타늄막을 형성하고, 상기 산화 티타늄막 상에 은 금속을 아르곤(Ar)과 산소(O₂)의 비율이 1:1 내지 100:1에서 리액티브 스퍼터링하여 산화 은막을 형성하는 것을 포함하되, 상기 투명 유연 기판, 상기 투명 전도막, 상기 산화 티타늄막 및 상기 산화 은막은 투명하다.

[0011] 기타 실시예들의 구체적 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0013] 즉, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 포토디텍터는 높은 투명도와 플렉서블한 특성을 가지면서도 높은 반응도와 검출능을 가지는 포토디텍터이다.

[0014] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 포토디텍터를 설명하기 위한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 제조 방법을 설명하기 위한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 구조를 설명하기 위한 개념도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 제조 방법의 세부 사항을 정리한 표이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 Ti의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 Ag의 XPS 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 Ag_xO 에서의 AgO 및 Ag_2O 의 존재를 설명하기 위한 XPS 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 밴드 다이어그램이다.

도 9는 본 발명의 비교예 1의 단면을 설명하기 위한 SEM(scanning electron microscopy) 이미지이다.

도 10은 도 9의 A 부분의 평면을 설명하기 위한 SEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 자외선에 대한 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 비교예 1 내지 3의 -1V 바이어스 전압에서 자외선에 대한 과도 광반응을 설명하기 위한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 투과도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 2, 4 및 5의 자외선에 대한 과도 광반응을 설명하기 위한 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예 2의 투과도 및 반사도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예 2의 흡광도를 설명하기 위한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예 2의 암 조건 및 자외선 펄스 조건에서의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 18는 도 17의 세미 로그 표현이다.

도 19는 본 발명의 실시예 2의 암 조건 및 다양한 빛의 세기에서의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실시예 2의 100회부터 500회까지 벤딩을 실시하여 매 100회마다 측정한 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시예 2의 -1V의 바이어스 및 자외선 입사 조건에서의 광반응을 설명하기 위한 그래프이다.

도 22는 본 발명의 실시예 2의 -1V의 바이어스 및 자외선 입사 조건에서 빛의 세기에 따른 광전류를 설명하기 위한 그래프이다.

도 23은 본 발명의 실시예 2의 반응도 및 검출능을 설명하기 위한 그래프이다.

도 24는 본 발명의 실시예 2의 NPDR(normalized photocurrent to dark current ratio) 및 NEP(noise equivalent power)를 설명하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓일 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 광대역 포토디텍터를 설명한다.
- [0023] 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 포토디텍터를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0024] 도 1을 참조하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 포토디텍터는 투명 유연 기관(100), 투명 전도막(200), 산화 티타늄막(300) 및 산화 은막(400)을 포함한다.
- [0025] 투명 유연 기관(100)은 완전히 투명한 기관일 수 있다. 투명 유연 기관(100)은 빛이 투과할 수 있다. 투명 유연 기관(100)은 플렉서블(flexible)할 수 있다. 즉, 투명 유연 기관(100)은 자유롭게 휘어지고 다시 원래대로 복원될 수 있다. 예를 들어, 투명 유연 기관(100)은 PET(polyethylene terephthalate)를 포함할 수 있다.
- [0026] 투명 전도막(200)은 투명 유연 기관(100) 상에 위치할 수 있다. 투명 전도막(200)은 투명 유연 기관(100)과 직접적으로 접할 수 있다. 투명 전도막(200)은 빛이 투과할 수 있는 투명한 막일 수 있다. 투명 전도막(200)은 예를 들어, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-Doped Tin Oxide), AZO(Aluminum Zinc Oxide) 및 금속 나노와이어 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 투명 전도막(200)의 두께는 10 내지 1000nm일 수 있다. 단, 본 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 산화 티타늄막(300)은 투명 전도막(200) 상에 위치할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 투명 전도막(200)과 직접적으로 접할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 예를 들어, TiO_2 를 포함할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 n타입 도전형을 가질 수 있다.
- [0029] 산화 은막(400)은 산화 티타늄막(300) 상에 위치할 수 있다. 산화 은막(400)은 산화 티타늄막(300)과 직접적으

로 접할 수 있다. 산화 은막(400)은 예를 들어, Ag_xO 를 포함할 수 있다.

- [0030] 이 때, Ag_xO 의 x 는 1 또는 2일 수 있다. 즉, 산화 은막(400)은 바이페이즈(biphase) 산화물일 수 있다. 산화 은막(400)은 AgO 와 Ag_2O 를 모두 포함할 수 있다. 이러한 바이페이즈 산화물인 산화 은막(400)은 높은 투과도를 가지고, p타입 도전형을 가질 수 있다. 산화 은막(400)은 또한, 알갱이가 있는 입상 구조(granular)일 수 있다. 이러한 입상 구조를 통해서 산화 은막(400)의 전기적 광학적 특성이 향상될 수 있다.
- [0031] 상술한, 투명 유연 기관(100), 투명 전도막(200), 산화 티타늄막(300) 및 산화 은막(400)은 모두 투명하고, 플렉서블한 특징을 가질 수 있다. 따라서, 투명 유연 기관(100), 투명 전도막(200), 산화 티타늄막(300) 및 산화 은막(400)이 포함된 포토디텍터는 전체적으로 투명하고, 플렉서블할 수 있다.
- [0032] 상기 설명에서는 투명 전도막(200)이 투명 유연 기관(100)과 산화 티타늄막(300) 사이에 위치한 것으로 서술하였으나, 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 포토디텍터는 이에 제한되지 않는다.
- [0033] 즉, 투명 전도막(200)은 상술한 것처럼 산화 티타늄막(300)의 아래에 위치할 수도 있고, 산화 은막(400) 상에 위치할 수도 있다. 또한, 투명 전도막(200)은 산화 티타늄막(300)의 아래 및 산화 은막(400)의 위에 모두 위치할 수도 있다.
- [0034] 이하, 도 1을 참조하여, 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 포토디텍터 제조 방법을 설명한다. 상술한 실시예와 중복되는 부분은 간략히 하거나 생략한다.
- [0035] 먼저 투명 유연 기관(100)을 제공한다.
- [0036] 투명 유연 기관(100)은 투명하고, 플렉서블할 수 있다. 투명 유연 기관(100)은 스퍼터링 공정에 앞서서 메탄올과 증류수에 의해서 순차적으로 세척될 수 있다.
- [0037] 이어서, 투명 전도막(200)을 형성한다.
- [0038] 투명 전도막(200)은 투명 유연 기관(100) 상에 형성될 수 있다. 투명 전도막(200)은 ITO, FTO, AZO 및 금속 나노와이어 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 투명 전도막(200)은 DC 스퍼터링에 의해서 증착될 수 있다. 상기 DC 스퍼터링은 산소와 아르곤이 공급될 수 있다.
- [0039] 이어서, 산화 티타늄막(300)을 형성한다.
- [0040] 산화 티타늄막(300)은 투명 전도막(200) 상에 형성될 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 예를 들어, TiO_2 를 포함할 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 리액티브 스퍼터링에 의해서 증착될 수 있다. 상기 리액티브 스퍼터링은 역시 산소(O_2)와 아르곤(Ar)이 공급될 수 있다. 산화 티타늄막(300)은 Ti 타겟을 이용하여 스퍼터링될 수 있다. 산소가 따로 공급되어 반응하므로 TiO_2 막이 형성될 수 있다. 이 때, 아르곤과 산소의 비율은 1:1 내지 100:1일 수 있다.
- [0041] 투명 전도막(200)은 전극으로 사용되므로 상면의 일부가 노출될 필요가 있다. 따라서, 산화 티타늄막(300)은 투명 전도막(200)의 상면 중 일부에만 형성될 수 있다. 이를 위해서, 투명 전도막(200)의 상면 중 일부에 테이프를 부착하고, 산화 티타늄막(300)을 형성할 수 있다. 이후에 상기 테이프를 제거하면 투명 전도막(200)의 상면 중 일부는 외부로 노출되고, 일부는 산화 티타늄막(300)으로 덮힐 수 있다.
- [0042] 이어서, 산화 은막(400)을 형성한다.
- [0043] 산화 은막(400)은 산화 티타늄막(300) 상에 형성될 수 있다. 산화 은막(400)은 예를 들어, Ag_xO 를 포함할 수 있다($x=1, 2$). 즉, 산화 은막(400)은 바이페이즈 산화물로서, AgO 와 Ag_2O 를 모두 포함할 수 있다.
- [0044] 산화 은막(400)은 마그네트론 스퍼터링(리액티브 스퍼터링)에 의해서 증착될 수 있다. 산화 은막(400)은 상기 마그네트론 스퍼터링의 시간이 길어질수록 두껍게 형성될 수 있다. 산화 은막(400)의 두께는 상기 마그네트론 스퍼터링의 시간에 비례할 수 있다. 이 때, 산화 은막(400)의 두께는 10 내지 1000nm일 수 있다.
- [0045] 상기 마그네트론 스퍼터링은 산소와 아르곤을 공급하여 수행될 수 있다. 상기 아르곤과 산소의 비율은 1:1 내지 100:1일 수 있다. 상기 마그네트론 스퍼터링은 상온(room temperature) 내지 300℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0046] 도 1에서 설명된 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 포토디텍터 및 그 제조 방법의 성능과 효과는 추후에 실험예를

통하여 자세히 설명한다.

[0048] 실시예 1-Ag_xO(4nm)/TiO₂/ITO(570nm)/PET

[0049] PET 기판을 메탄올 및 증류수로 순차적으로 세척하고, 스퍼터링 머신 상에 안착시켰다. 이후 순차적으로, ITO막, TiO₂막 및 Ag_xO막을 증착하였다. ITO막의 상면의 일부를 노출시키기 위해서 ITO막 상면의 일부에 테이프를 부착하고, TiO₂막을 증착한 뒤에 테이프를 제거하였다. Ag_xO막은 30초간 증착하였다. 이에 따라서, Ag_xO막의 두께는 4nm로 증착되었다. TiO₂막은 40nm로 증착되었고, ITO막은 570nm로 증착되었다.

[0051] 실시예 2-Ag_xO(8nm)/TiO₂/ITO(570nm)/PET

[0052] Ag_xO막을 60초간 증착하여 Ag_xO막의 두께는 8nm로 증착된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0054] 실시예 3-Ag_xO(16nm)/TiO₂/ITO(570nm)/PET

[0055] Ag_xO막을 120초간 증착하여 Ag_xO막의 두께는 16nm로 증착된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0057] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 제조 방법을 설명하기 위한 개념도이고, 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 구조를 설명하기 위한 개념도이다. 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 제조 방법의 세부 사항을 정리한 표이다.

[0058] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 포토디텍터는 PET 기판을 스퍼터링 머신에 안착시키고, 산소와 아르곤을 공급한 상태에서 ITO막, TiO₂막 및 Ag_xO막을 순차적으로 증착시킨다. 산소는 공급되고 있으므로, TiO₂막은 Ti를 타겟으로 스퍼터링하고, Ag_xO막은 Ag를 타겟으로 스퍼터링할 수 있다.

[0059] 도 3을 참조하면, ITO막은 n타입의 TiO₂막의 전자가 전송되는 막일 수 있고, Ag_xO막은 홀(hole)이 전송되는 막일 수 있다.

[0060] 도 4를 참조하면, 실시예 1 내지 3의 포토디텍터의 제조 방법의 세부사항을 모두 확인할 수 있다.

[0062] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 Ti의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트라이고, 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 Ag의 XPS 스펙트라이다. 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 Ag_xO에서의 AgO 및 Ag₂O의 존재를 설명하기 위한 XPS 스펙트라이다.

[0063] 도 5를 참조하면, 450 내지 468eV의 범위의 바인딩 에너지에서, Ti²⁺ 상태(454.9-455.2 eV) 및 Ti⁰ 상태(453.7-454.2 eV)의 Ti 2p_{3/2} 피크와 달리 Ti 2p 피크들(2p_{1/2} 및 2p_{3/2}에 대해서 각각 5eV만큼 차이나는 464.6eV 및 458.8eV에 위치)은 Ti⁴⁺ 상태에 매우 잘 매치된다.

[0064] 도 6을 참조하면, 450 내지 468eV의 범위의 바인딩 에너지에서, 산화 은의 구성을 나타내는 Ag 3d_{3/2} 및 Ag 3d_{5/2}의 2개의 피크가 나타난다. 산화 은의 화학적 특성은 피크의 피팅 및 Ag 3d_{5/2} 및 0 1s 피크의 디컨볼루션(deconvolution)에 의해서 조사된다. 0.5eV의 정확한 차이를 가지는 367.1 및 367.6 eV에서의 Ag 3d_{5/2} 피크는 AgO와 Ag₂O의 공존을 의미한다.

[0065] 도 7을 참조하면, 530.1 및 528.3eV의 0 1s 피크의 광전자 스펙트라는 각각 89 및 11%의 AgO 및 Ag₂O의 존재를 확인시켜준다. 반면에, 532eV에 대응하는 피크는 산소 결합 또는 흡수된 물에 관련된 부분이다.

- [0067] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3의 밴드 다이어그램이다.
- [0068] 도 8는 조명에 의한 ITO측면에서부터의 기본 전하 전송 메커니즘을 도시하였다. TiO_2 는 3.2eV의 밴드갭을 가지고, Ag_xO 는 약 2.8eV의 직접 밴드갭을 가진다. 이러한 Ag_xO 의 밴드갭은 흡수 스펙트럼에서 기본 흡수 엣지(fundamental absorption edge)에 영향을 끼친다(도 27 참조).
- [0069] 에너지 밴드갭보다 높은 에너지를 가지는 광자는 이중 접합($\text{Ag}_x\text{O}/\text{TiO}_2$)에서 전하 캐리어를 여기(excite)시킨다. 상기 이중 접합에 대한 외부 전압의 인가는 전기장을 유도하고, 이는 홀들을 산화 은막의 방향으로, 전자들을 그 반대인 ITO막의 방향으로 움직이게 한다.
- [0071] **비교예 1- $\text{Ag}_x\text{O}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(40\text{nm})/\text{FTO}/\text{Glass}$**
- [0072] FTO막으로 코팅된 유리 기판 상에 실시예 1과 동일하게 TiO_2 막을 형성하고, Ag_xO 막을 30초간 증착하여 Ag_xO 막의 두께는 4nm로 증착하였다.
- [0074] **비교예 2- $\text{Ag}_x\text{O}(8\text{nm})/\text{TiO}_2(40\text{nm})/\text{FTO}/\text{Glass}$**
- [0075] Ag_xO 막을 60초간 증착하여 Ag_xO 막의 두께는 8nm로 증착된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0077] **비교예 3- $\text{Ag}_x\text{O}(16\text{nm})/\text{TiO}_2(40\text{nm})/\text{FTO}/\text{Glass}$**
- [0078] Ag_xO 막을 120초간 증착하여 Ag_xO 막의 두께는 16nm로 증착된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 하였다.
- [0080] 도 9는 본 발명의 비교예 1의 단면을 설명하기 위한 SEM(scanning electron microscopy) 이미지이고, 도 10은 도 9의 A 부분의 평면을 설명하기 위한 SEM 이미지이다.
- [0081] Ag_xO 의 두께의 역할을 조사하면, 최적의 광전자 성능을 제공할 수 있다. 이를 위해서, 실시예 1 내지 3은 각각 30, 60 및 120초 동안 증착 시간을 가지고, 각각 4, 8 및 16nm의 두께의 Ag_xO 막을 포함한다. 그 외의 다른 파라미터는 모두 동일하게 하였다.
- [0082] 도 9 및 도 10을 참조하면, Ag_xO 막의 표면은 입상구조(granular)임이 명백하게 나타난다.
- [0084] **실험예 1**
- [0085] 비교예 1 내지 3의 Ag_xO 막의 두께에 따른 전기적 특성을 조사하였다.
- [0086] 도 11은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 자외선에 대한 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다. 도 23은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 -1V 바이어스 전압에서 자외선에 대한 과도 광반응을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0087] 도 11을 참조하면, 자외선(365nm , $6\text{mW}/\text{cm}^2$) 조건에서의 실시예 1 내지 3의 전류 전압 특성을 측정하였다. 도 12를 참조하면, 일시적인 자외선(365nm , $6\text{mW}/\text{cm}^2$) 조건에서 실시예 1 내지 3의 광반응을 측정하였다. 실시예 1 및 2는 실시예 3에 비해서 아주 좋은 광전류를 보여주었다.
- [0089] **실험예 2**
- [0090] 실시예 1 내지 3의 Ag_xO 막의 두께에 따른 광학적 특성을 조사하였다.

- [0091] 도 13은 본 발명의 비교예 1 내지 3의 투과도를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0092] 도 13을 참조하면, 실시예 1 내지 3은 가시 광선 영역에서 모두 좋은 투과를 보여주었고, 평균 투과도는 증착 시간에 반비례함을 보여주었다. $\text{Ag}_x\text{O}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 구조의 포토디텍터에서는 일반적으로 60초의 증착 시간당 8nm의 두께의 Ag_xO 막이 형성될 수 있다.
- [0094] **실시예 4- $\text{Ag}_x\text{O}(8\text{nm})/\text{TiO}_2/\text{ITO}(95\text{nm})/\text{PET}$**
- [0095] ITO막의 증착 시간을 조절하여 ITO막의 두께를 95nm로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 하였다.
- [0097] **실시예 5- $\text{Ag}_x\text{O}(8\text{nm})/\text{TiO}_2/\text{ITO}(190\text{nm})/\text{PET}$**
- [0098] ITO막의 증착 시간을 조절하여 ITO막의 두께를 190nm로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 하였다.
- [0100] **실험예 3**
- [0101] 유사하게, ITO막의 두께에 따른 실시예 2, 4 및 5의 광학적 특성을 조사하였다.
- [0102] 도 14는 본 발명의 실시예 2, 4 및 5의 자외선에 대한 파도 광반응을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0103] 도 14를 참조하면, 실시예 2가 실시예 4 및 5에 비해서 더 나은 광반응을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0105] **실험예 4**
- [0106] 실시예 2의 광학적 특성을 알아보기 위해서 투과도, 반사도 및 흡광도를 측정하였다.
- [0107] 도 15는 본 발명의 실시예 2의 투과도 및 반사도를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0108] 도 15를 참조하면, 실시예 2의 평균 투과도는 $300 < \lambda < 400 \text{ nm}$ 및 $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$ 에서 각각 5% 및 70%로 기록되었다. 이는 사람의 눈이 감지할 수 있는 파장 영역이 필터링되는 것에 반해서 자외선의 효과적인 활용이 가능함을 의미한다.
- [0109] 유사하게, 800-1400nm의 범위에서 81%의 높은 평균 투과도는 실시예 2의 장치가 근적외선 범위에서 민감하지 않음을 입증한다. 따라서, $T+R+A=1$ (T는 투과도, R은 반사도, A는 흡광도)의 공식에 따라서, 고성능 투명 자외선 포토디텍터는 높은 흡광도(자외선 영역에서 낮은 반사도를 가지므로)를 가질 수 있고, 이는 가시 광선 영역에서의 동작과 반대일 수 있다.
- [0110] 도 16은 본 발명의 실시예 2의 흡광도를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0111] 도 16을 참조하면, 실시예 2의 포토디텍터는 높은 흡광도 프로파일을 보여준다. 실시예 2의 포토디텍터는 가시 광선 영역에서 투명하고, 자외선 영역에서 높은 흡광도를 가질 수 있다. 따라서, 실시예 2의 포토디텍터는 광대역에 대하여 광학적으로 투명한 광전자 센서로서 강력한 이점을 가질 수 있다.
- [0113] **실험예 5**
- [0114] 실시예 2의 전기적 특성을 확인하기 위해서 전류 전압 특성을 측정하였다.
- [0115] 도 17은 본 발명의 실시예 2의 암 조건 및 자외선 펄스 조건에서의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이고, 도 18은 도 17의 세미 로그 표현이다.
- [0116] 도 17 및 도 18을 참조하면, -1.5V 내지 1.5V의 범위에서 암 조건(dark)과 자외선 입사 조건(365nm, $6\text{mW}/\text{cm}^2$)에서 전류 전압을 측정하였다. 도 29는 세미 로그 표현으로서, 실시예 2의 포토디텍터가 광생성된 전하 캐리어의 분리를 위해서 외부 전압이 필요하다는 것을 보여준다.

- [0117] 10Hz의 펄스 주파수의 자외선 입사 조건에서는 실시예 2의 포토디텍터는 높은 광전류 값으로 반응하고, 이는 그 후에 바이어스 전압이 증가됨에 따라 증가된다. 양전압 및 음전압 모두에서의 광전류의 구조적인 증가는 서로 다른 전압과 빛의 세기로 장치를 사용하는 데 복수의 선택사항을 제공한다. 그 중 하나는 정확하고 정밀한 포토디텍션을 위하여 더 높은 전압을 선택하는 것이다. 그러나, 더 높은 전압에서의 광전류의 증가는 동시에 암전류의 증가를 불러와서 포토디텍터의 성능(예를 들면 검출능(Jones))을 저하시킬 수 있다.
- [0118] 도 19는 본 발명의 실시예 2의 암 조건 및 다양한 빛의 세기에서의 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0119] 도 19를 참조하면, 1kHz의 주파수에서 빛의 세기에 따른 전류 전압 특성이 측정되었다. 효율적인 포토디텍터는 입사하는 빛의 세기가 커질수록 더 큰 광전류로 동작하고, 입사하는 빛의 세기가 작아지면 더 작은 광전류로 동작한다. 본 발명의 실시예 2의 포토디텍터는 상술한 것과 같은 방식으로 0.9 내지 $6\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 동작한다. 이는 도 19에서 암전류(Dark)로부터 컬러 라인이 점차 시프트되는 것으로부터 알 수 있다.
- [0121] **실험예 6**
- [0122] 일반적으로, MFT(mechanical flexibility test)는 웨어러블, 벤더블(bendable) 및 휴대용 광전자 응용 장치 중 플렉서블 장치에 대해서 수행될 수 있다. 상기 테스트에서, 기계적인 견고함은 현저한 변경 없이 복수의 벤딩 사이클을 견디는 것으로 판단된다. 따라서, 실시예 2의 포토디텍터의 MFT는 10mm의 곡률로 500 사이클의 벤딩이 수행되었다.
- [0123] 도 20은 본 발명의 실시예 2의 100회부터 500회까지 벤딩을 실시하여 매 100회마다 측정한 전류 전압 특성을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0124] 도 20을 참조하면, 보라색 라인(Pristine)은 벤딩 전의 실시예 2의 특성을 의미하고, 나머지 라인은 연속적인 벤딩 이후의 특성을 의미한다. 실시예 2의 포토디텍터는 500번의 벤딩 이후에도 매우 작은 변화만을 가지고 반복가능한 결과를 도출한다. 이는 실시예 2의 포토디텍터의 전기적 성능에 대한 견고함을 알려준다.
- [0126] **실험예 7**
- [0127] 본 발명의 실시예 2의 포토디텍터의 펄스 광에 대한 성능을 확인하였다. 포토디텍터 성능의 중요한 수치는 -1V의 낮은 바이어스 전압의 자외선 조건에서 분석될 수 있다.
- [0128] 도 21은 본 발명의 실시예 2의 -1V의 바이어스 및 자외선 입사 조건에서의 광반응을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0129] 도 21을 참조하면, 계산된 라이즈 타임(광전류가 평균 피크 값의 10%에서 90%까지 도달한 시간) 및 폴 타임(광전류가 평균 피크 값의 90%에서 10%까지 도달한 시간)은 각각 287ms 및 361ms이다.
- [0130] 도 22는 본 발명의 실시예 2의 -1V의 바이어스 및 자외선 입사 조건에서 빛의 세기에 따른 광전류를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0131] 도 22를 참조하면, 더 낮은 빛의 세기에서의 광전류의 구조적인 감소가 확인된다. 즉, 도 22에서는 빛의 세기와 비례하는 반응을 확인할 수 있다.
- [0132] 반응도($R=J_p/P_{in}$; 여기서, J_p 는 광전류 밀도이고, P_{in} 은 단위 면적 당 입력 파워이다.) 및 검출능($D=R\sqrt{2\cdot q\cdot J_d}\sqrt{2\cdot q\cdot J_d}$; 여기서, q 는 전자의 전하이고, J_d 는 암전류 밀도이다.)은 포토디텍터의 성능 파라미터이다. 더 높은 반응도는 더 높은 광전류를 유도한다. 유사하게 더 높은 검출능을 가지는 장치는 더 낮은 암전류를 가진다.
- [0133] 따라서, 효율적인 포토디텍터는 더 높은 값의 R과 D를 가질 수 있다.
- [0134] 도 23은 본 발명의 실시예 2의 반응도 및 검출능을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0135] 도 23을 참조하면, 본 발명의 실시예 2의 포토디텍터는 입사광의 세기가 $6\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 323mA/W의 높은 반응도와, 4.2×10^8 Jones의 검출능을 가진다.

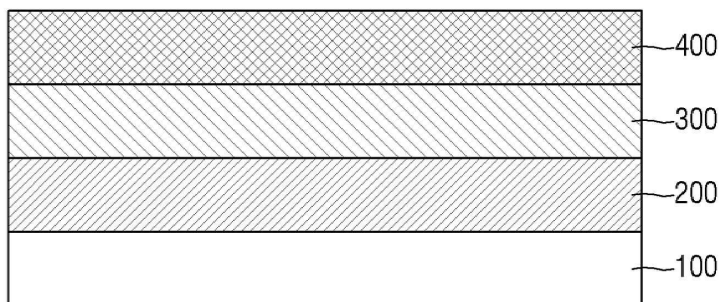
- [0136] 또 다른 성능의 수치는 NPDR(normalized photocurrent to dark current ratio, $NPDR=R/I_d$; 여기서, I_d 는 암전류) 및 NEP(noise equivalent power, $NEP=I/(NPDR\sqrt{2q/I_d}\sqrt{2q/I_d})$)이다.
- [0137] 도 24는 본 발명의 실시예 2의 NPDR 및 NEP를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0138] 도 24를 참조하면, 본 발명의 실시예 2는 $6mW/cm^2$ 에서 NPDR은 $176W^{-1}$ 이고, NEP는 $2.3 \times 10^{-9} W/Hz^{1/2}$ 이다. 상기 NEP 값은 본 발명의 실시예 2의 포토디텍터가 나노와트 레벨의 빛의 세기를 감지할 수 있음을 나타낸다.
- [0139] 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 고성능 및 투명 포토디텍터는 대면적 스퍼터링 방법을 사용함에 따라서 제공된다. 나아가, 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 포토디텍터의 투명 금속 산화물 접합은 상온에서 형성되고, 이러한 특징은 높은 내구성을 가지는 플렉서블한 응용 장치에의 적용 가능성은 높여준다.
- [0140] 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

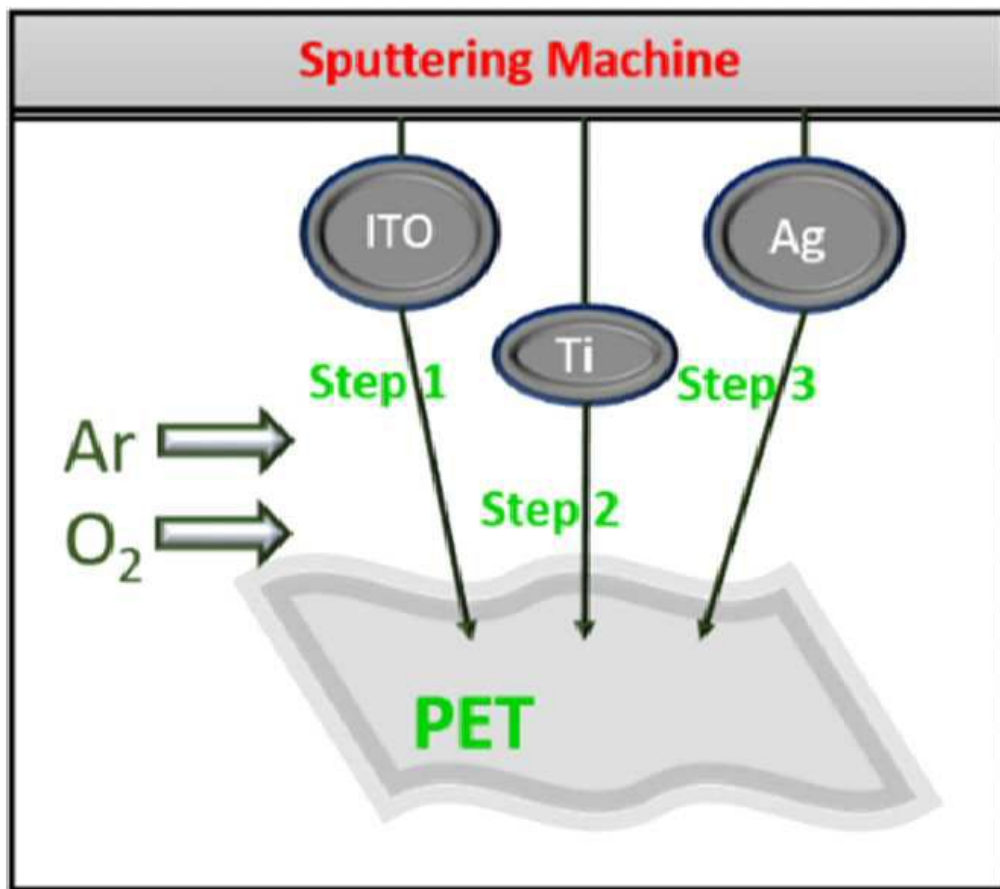
- [0141] 100: 투명 유연 기판 200: 투명 전도막
300: 산화 티타늄막 400: 산화 은막

도면

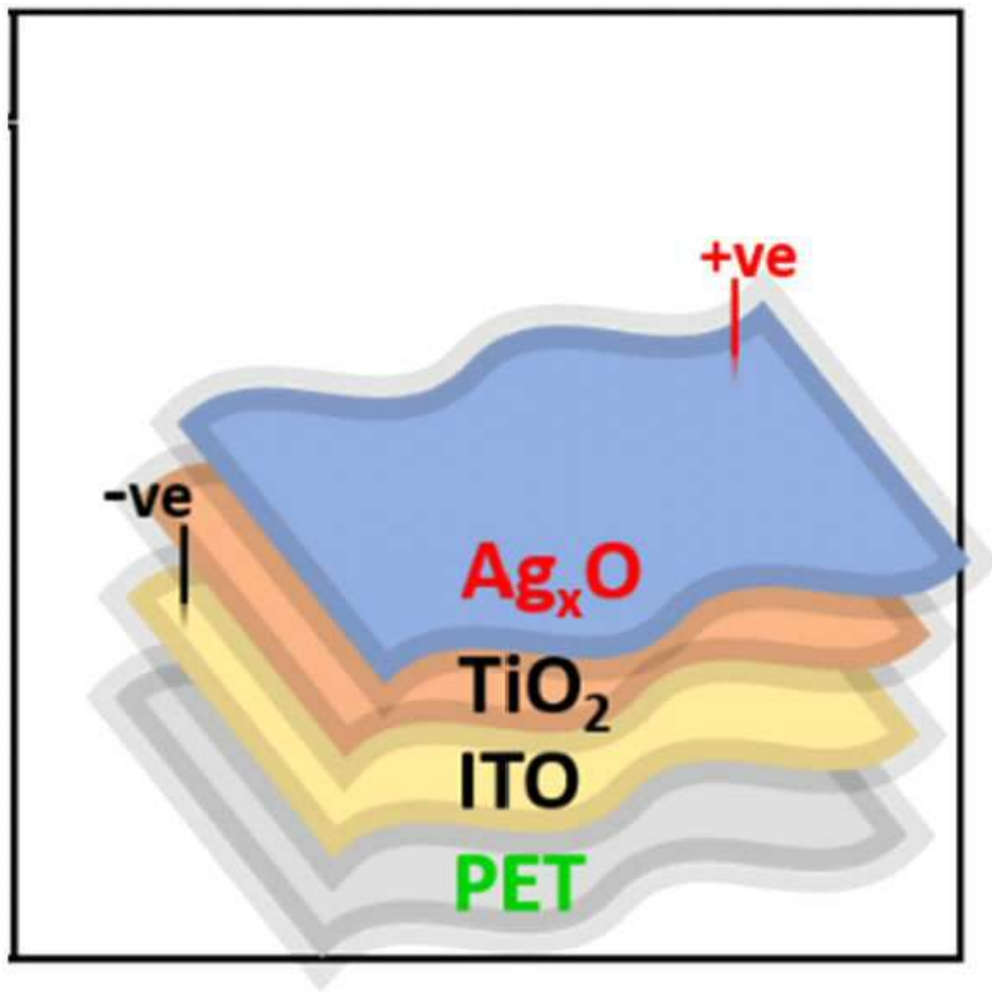
도면1



도면2



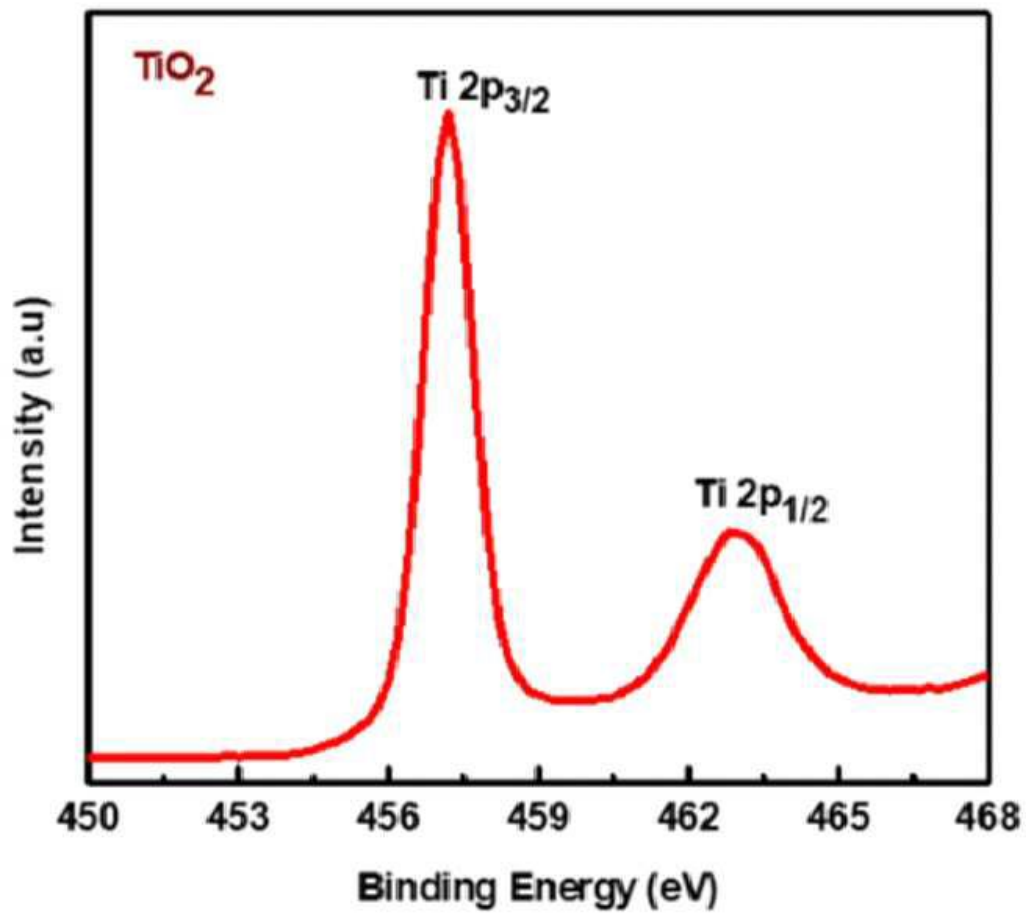
도면3



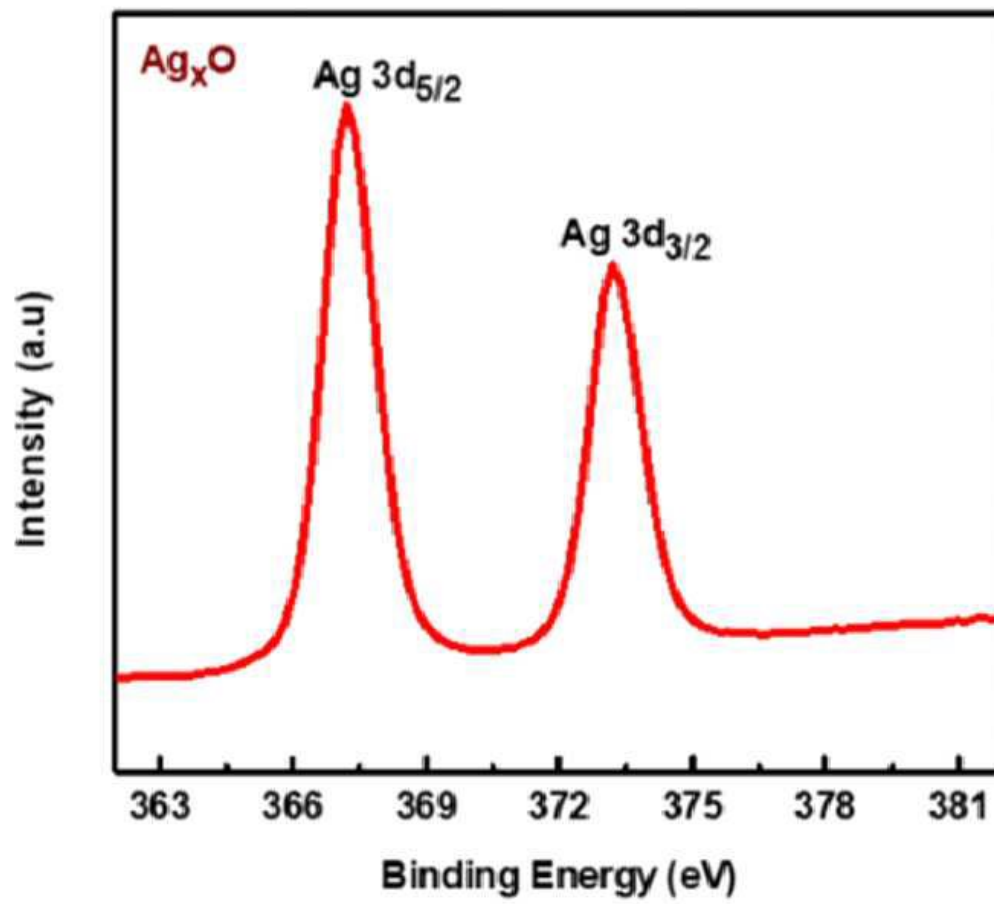
도면4

Fabrication Steps	Deposited Layer	Sputter Target (99.99%, TASCO)	Power (Watt)	Working pressure (mTorr)	Ar:O ₂ (sccm)	Time (sec)	Thickness (nm)
1st	ITO	ITO	DC=300	5	30:0.3	1800	570
2nd	TiO ₂	Ti	DC=300	5	30:5	1200	40
3rd	Ag _x O	Ag	RF=100	5	20:10	30, 60, 120	4, 8, 16

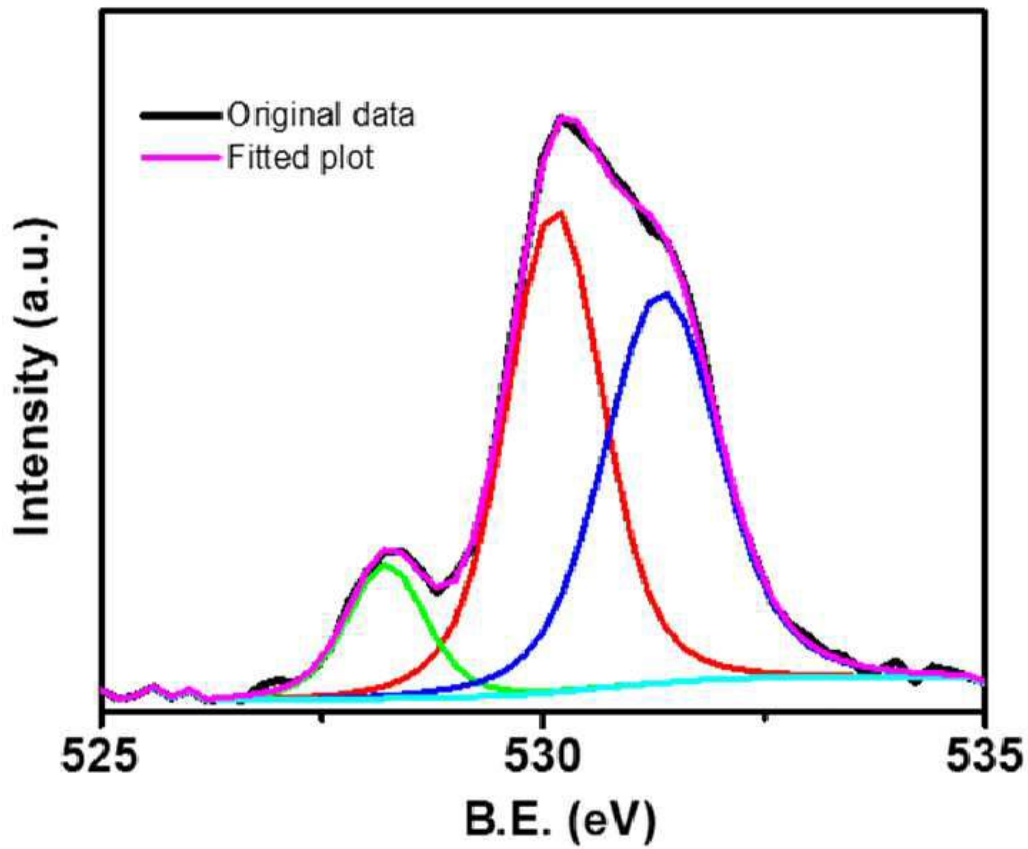
도면5



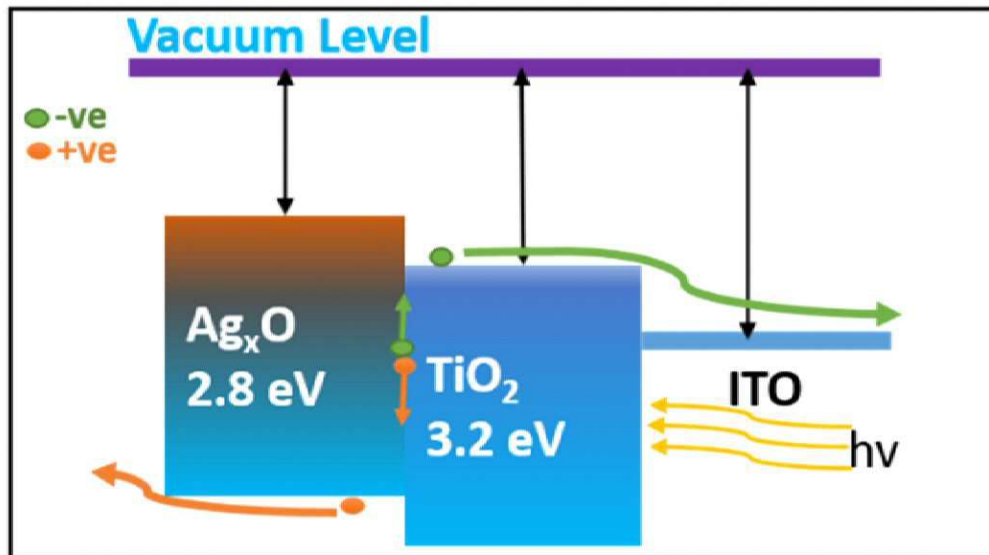
도면6



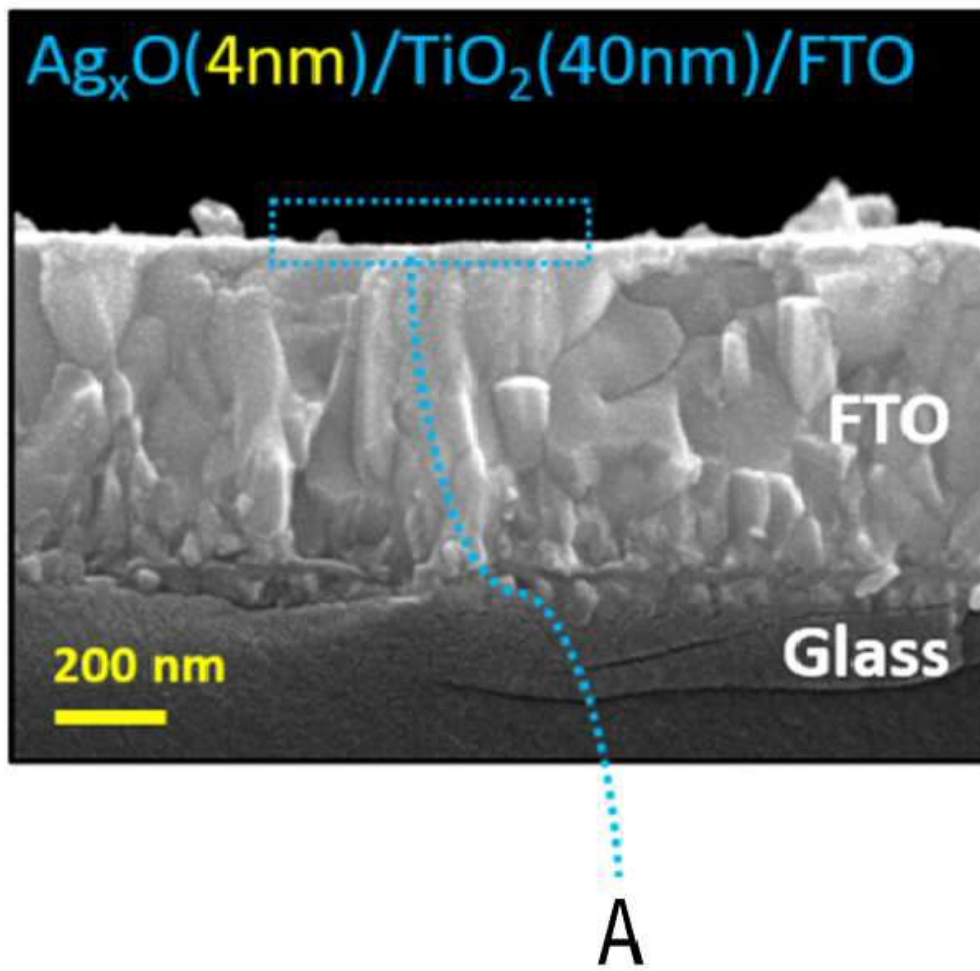
도면7



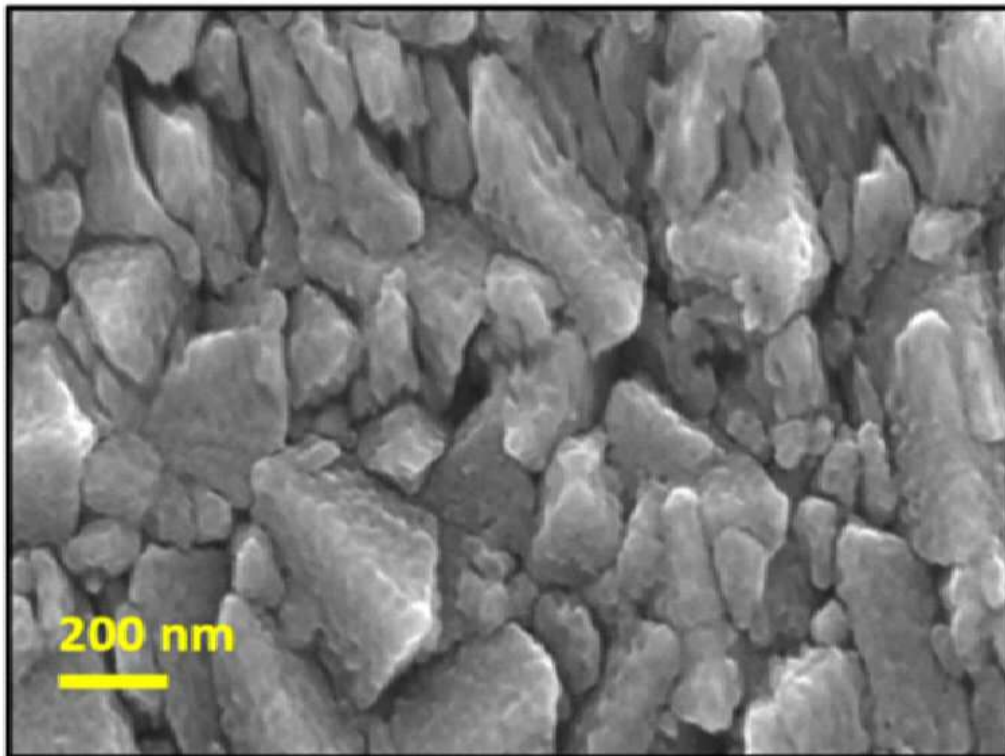
도면8



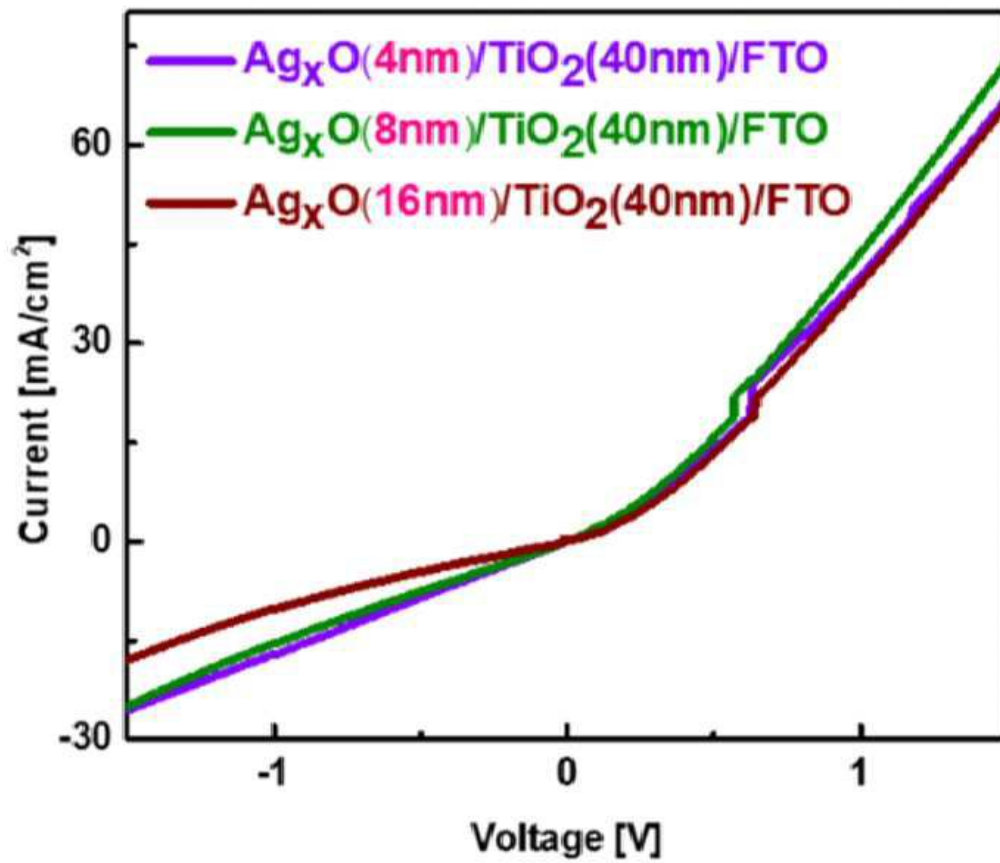
도면9



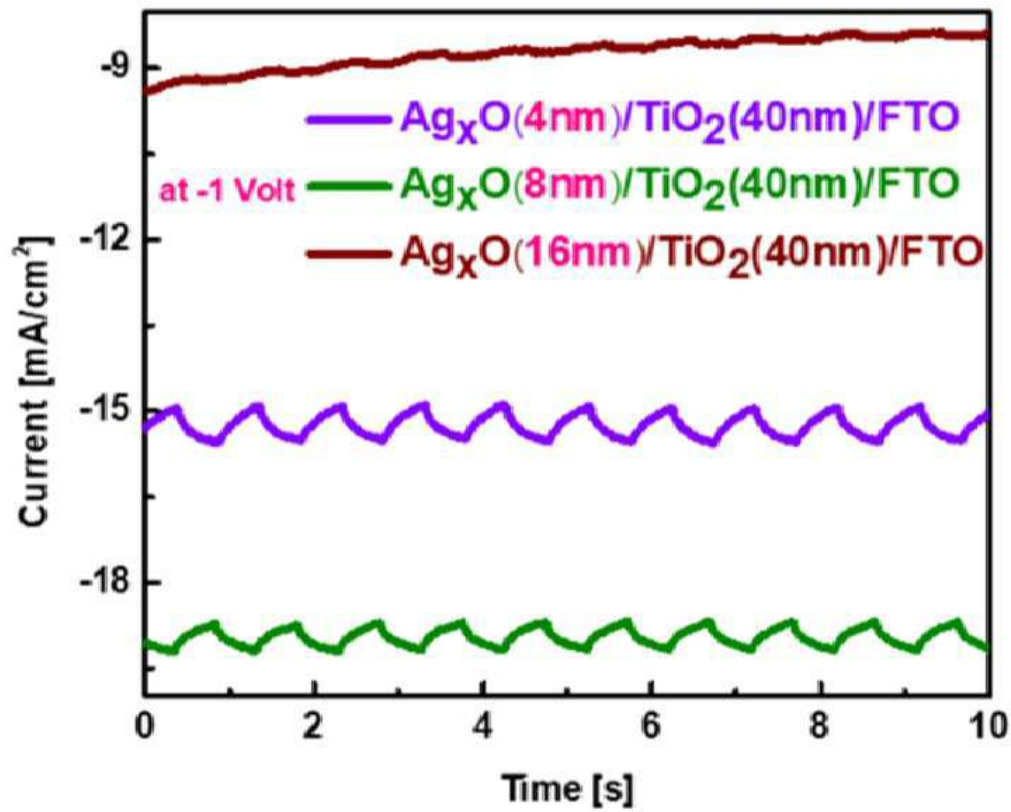
도면10



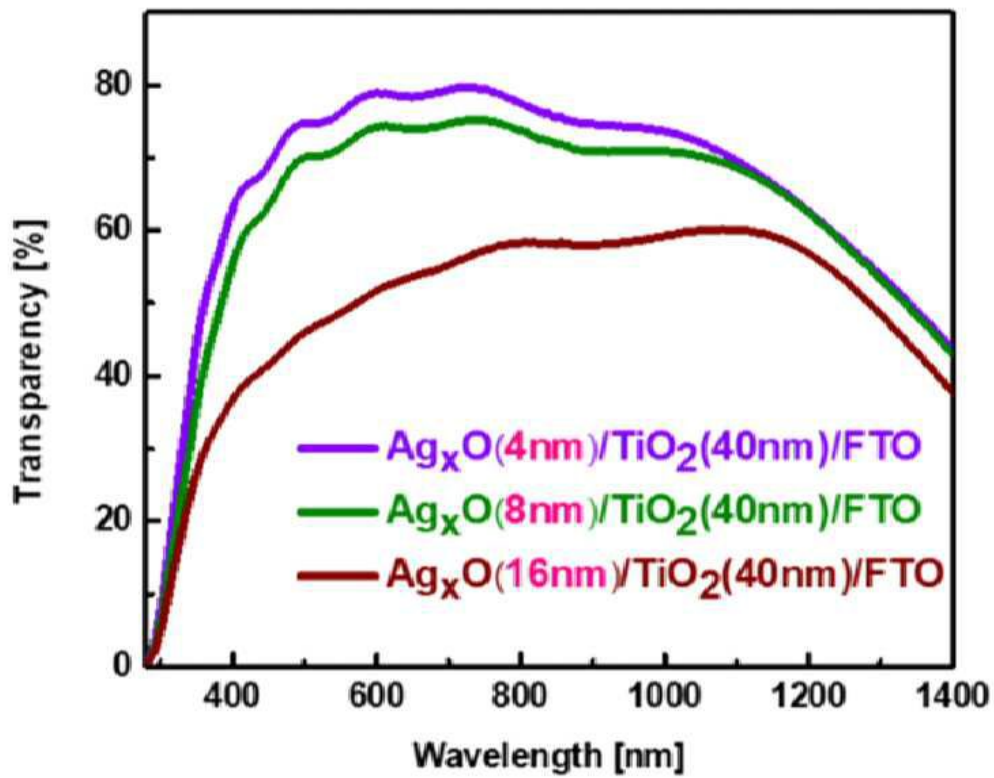
도면11



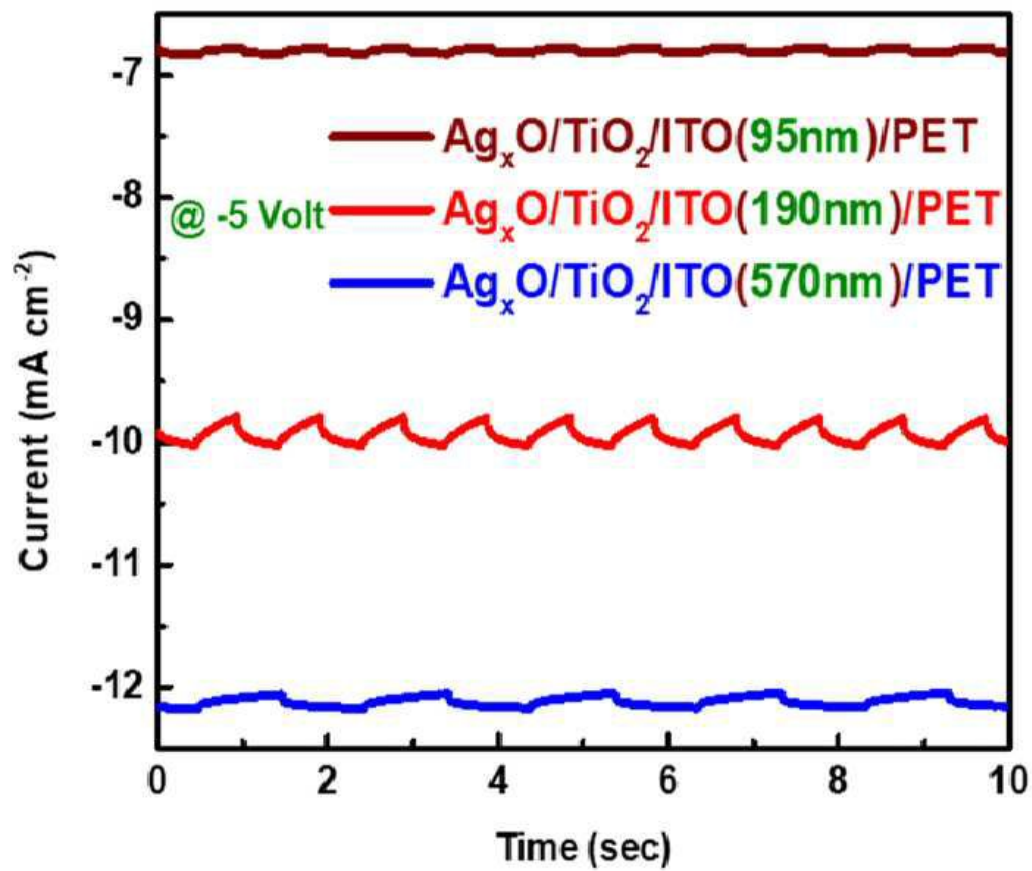
도면12



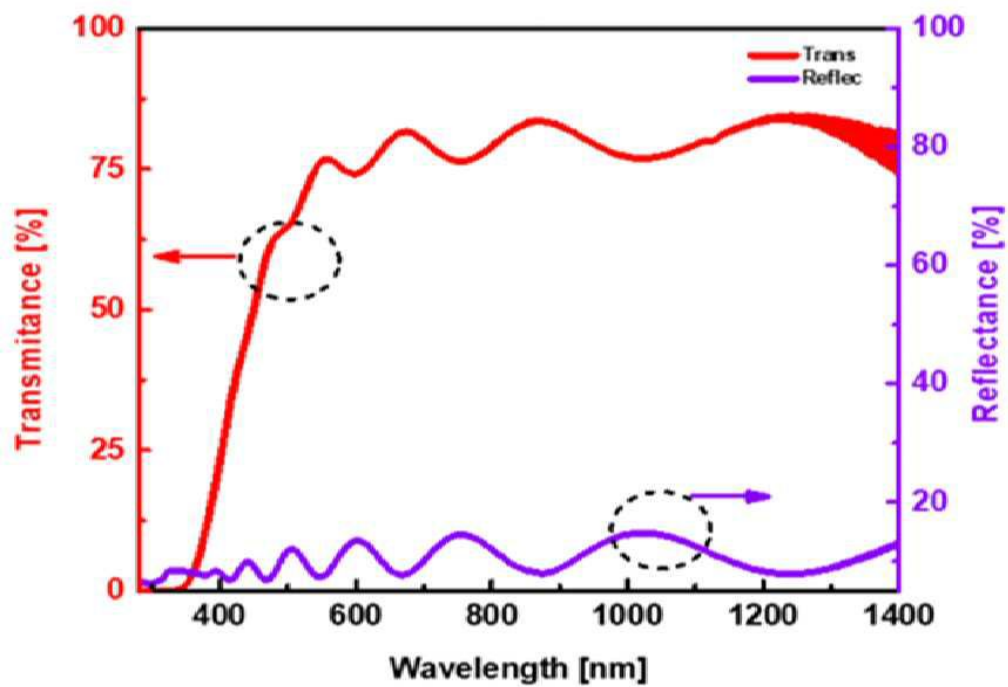
도면13



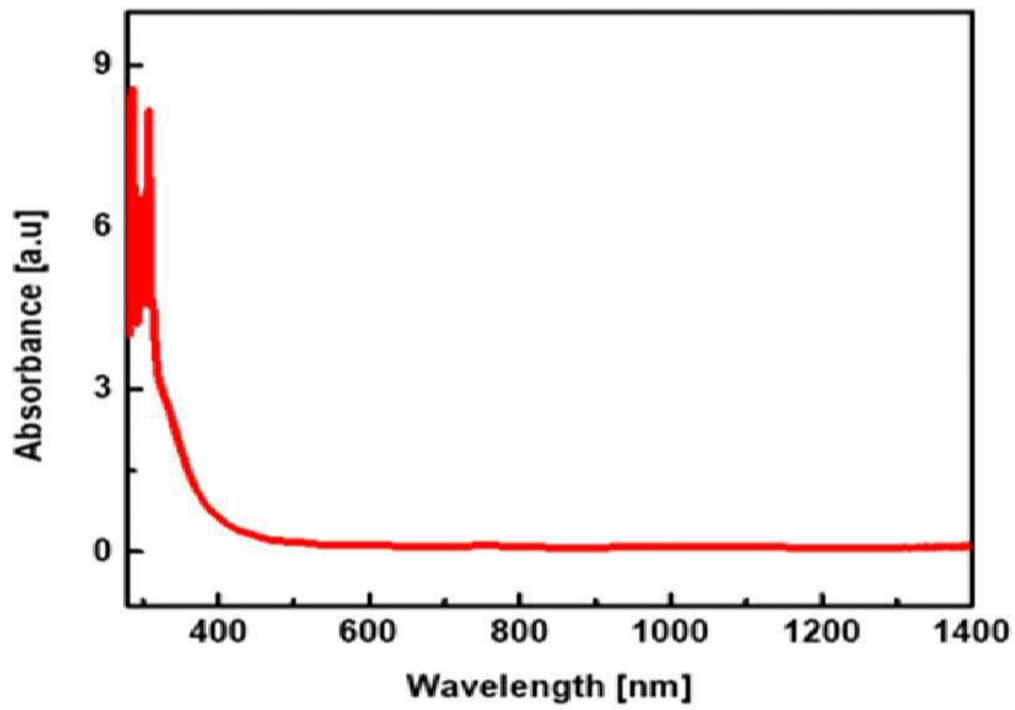
도면14



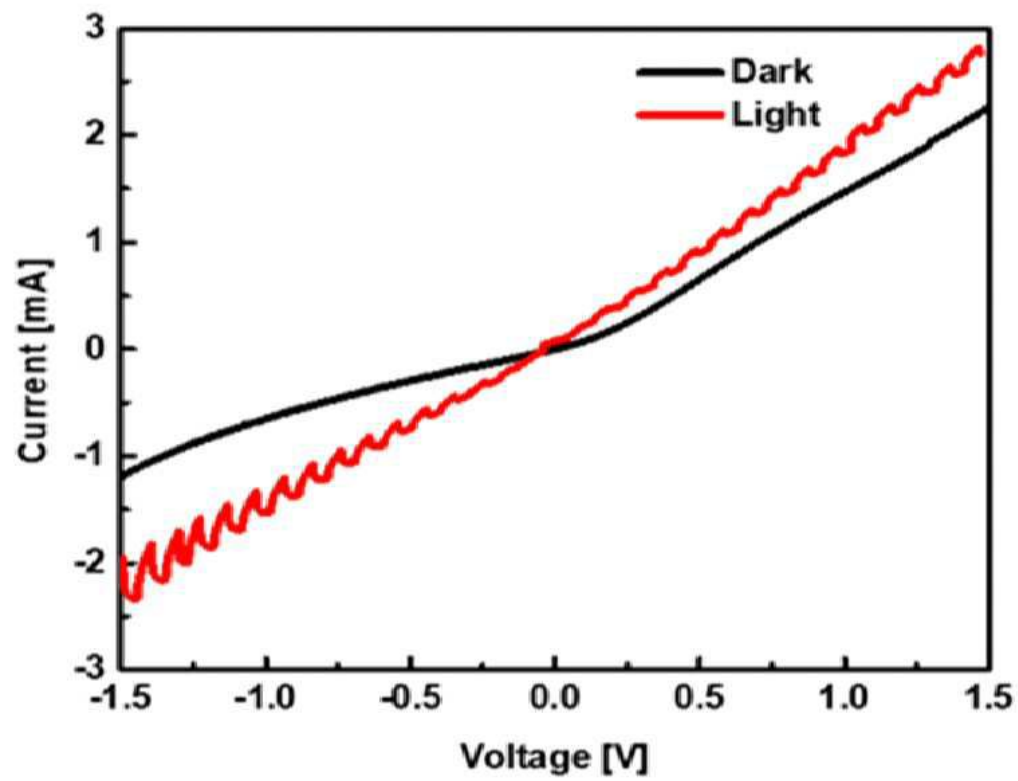
도면15



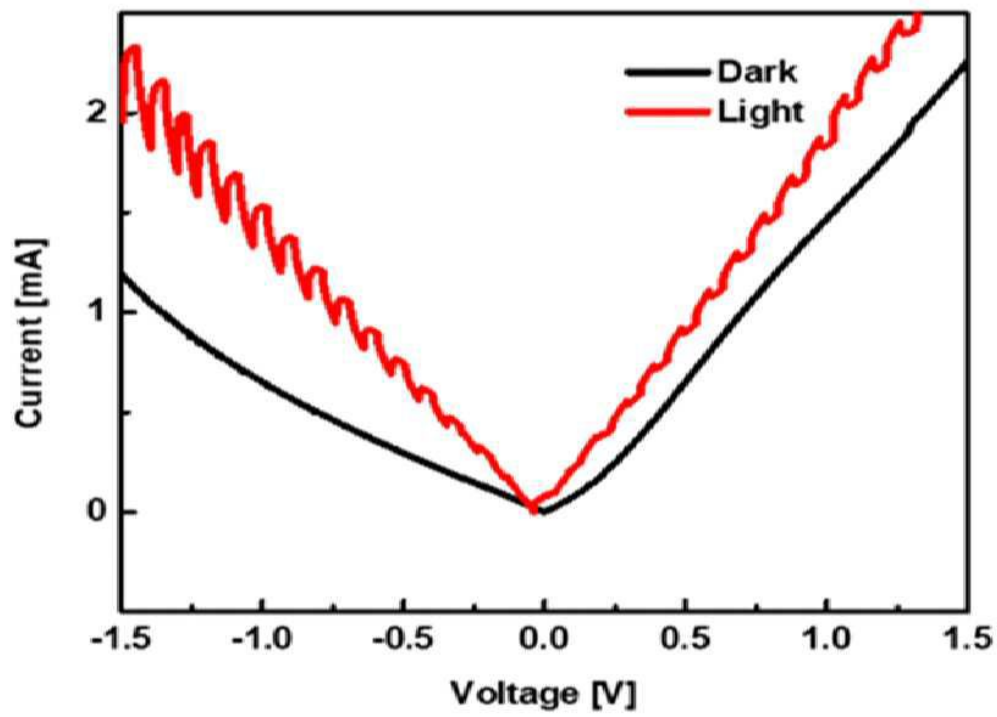
도면16



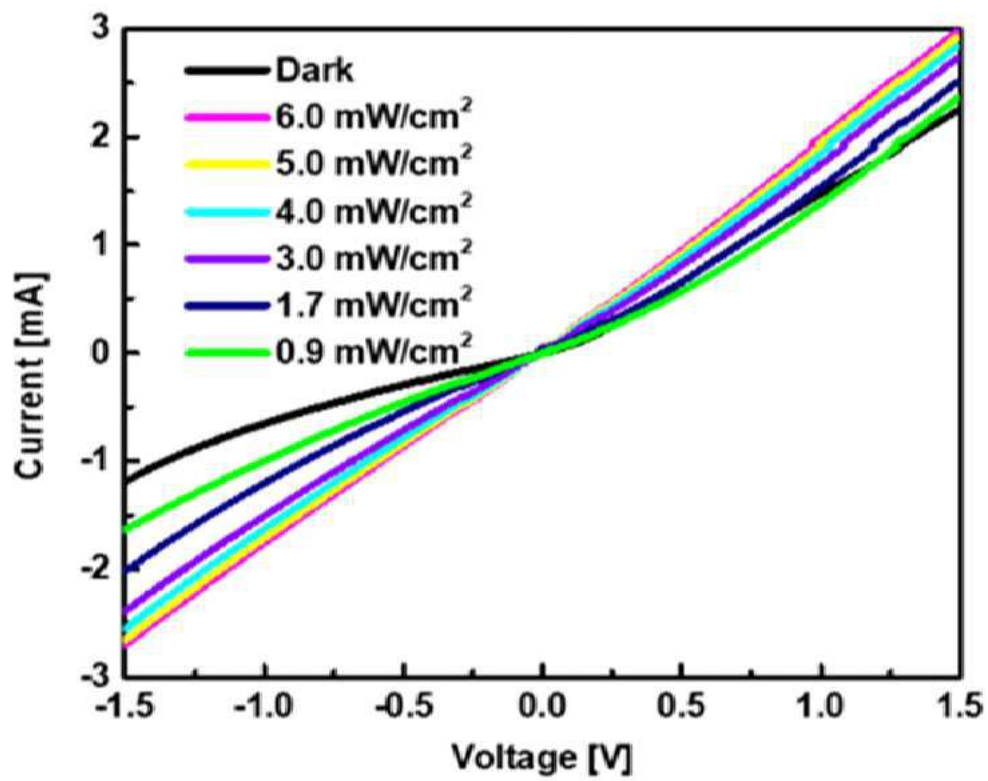
도면17



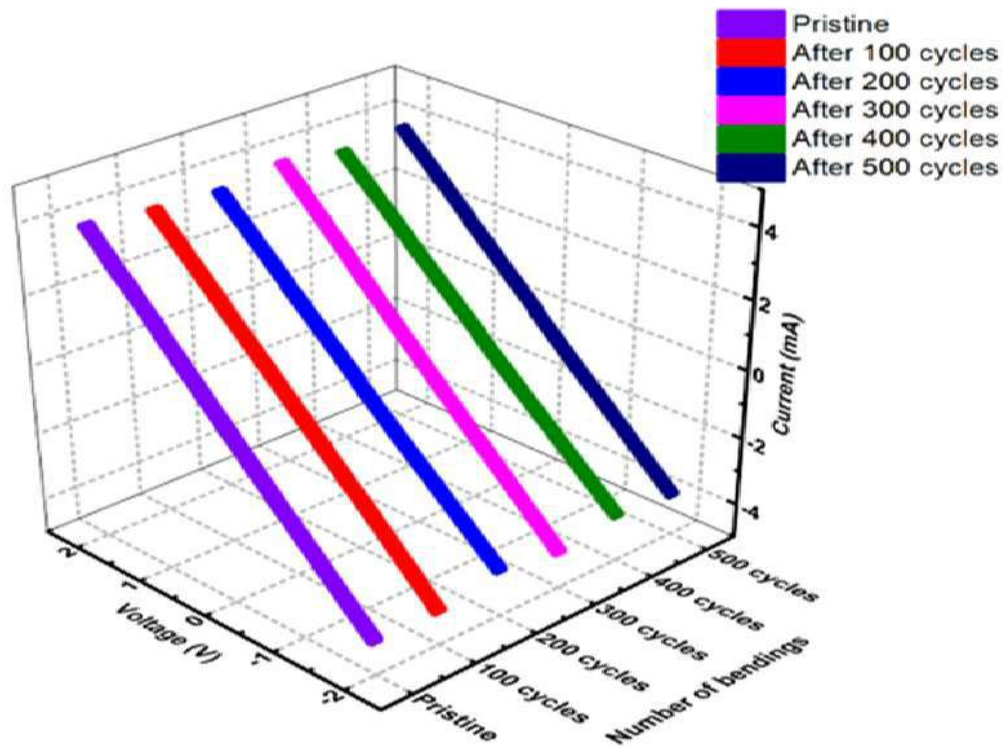
도면18



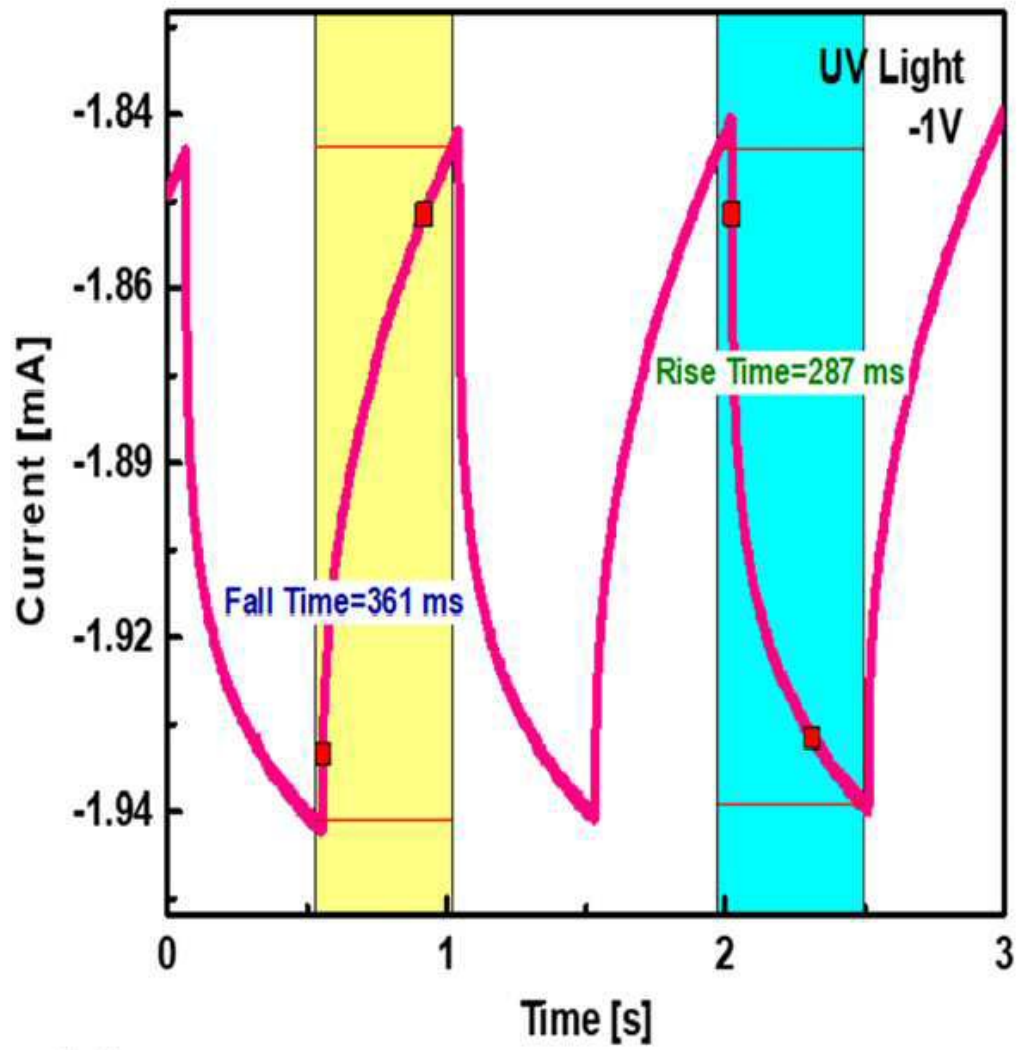
도면19



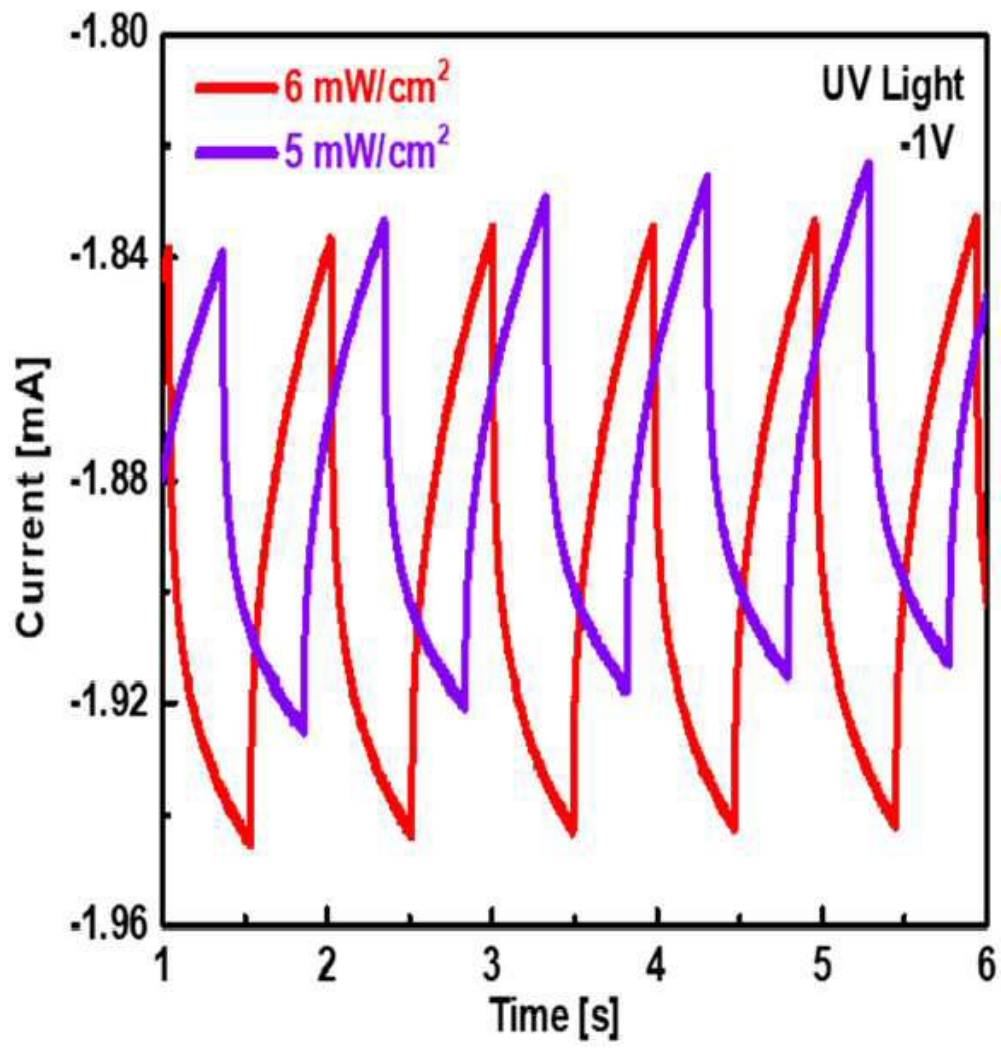
도면20



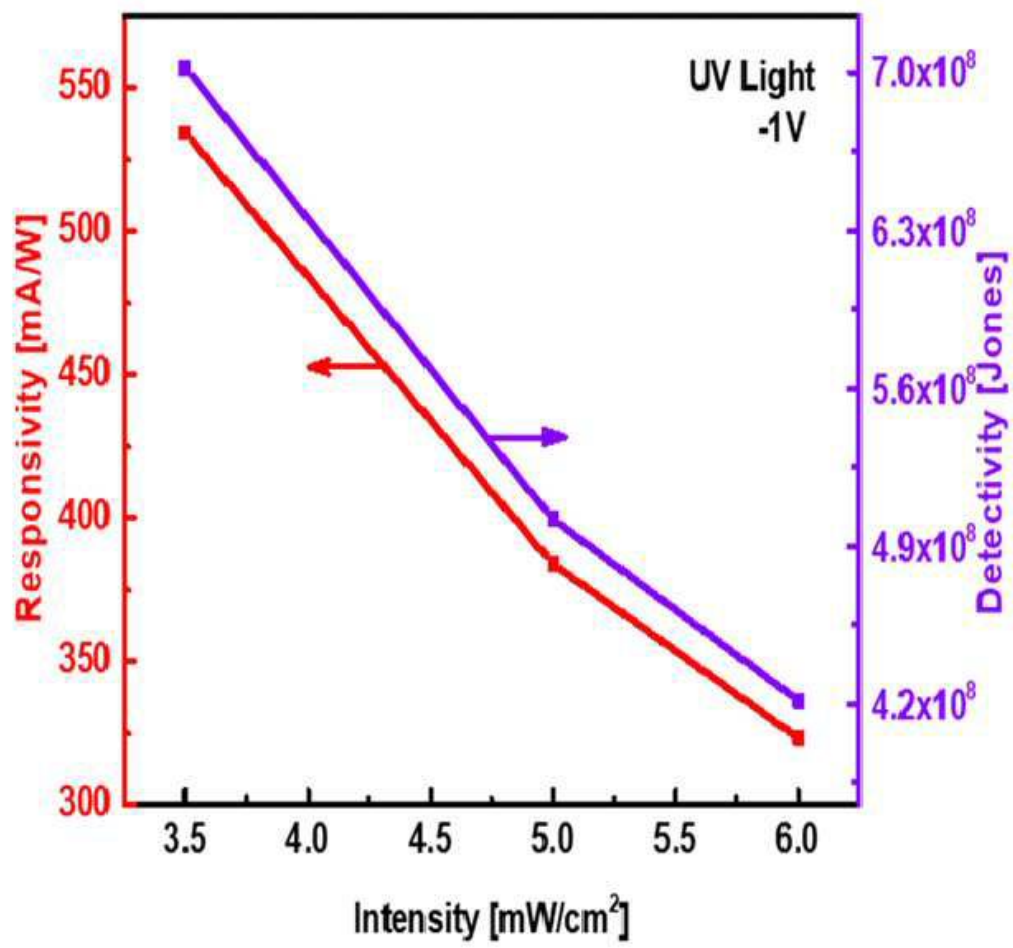
도면21



도면22



도면23



도면24

