(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0110849
(43) 공개일자 2020년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/06 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
C23C 14/54 (2018.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/0623 (2013.01)
C23C 14/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0030295
(22) 출원일자 2019년03월18일
심사청구일자 2019년03월18일

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

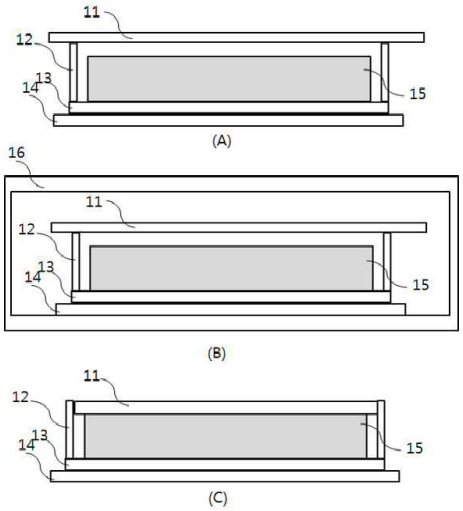
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **투명 황화주석 박막의 제조방법, 투명 황화주석 박막, 이를 이용한 투명 태양전지**

(57) 요 약

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

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/541 (2013.01)
H01L 31/022466 (2013.01)
H01L 31/0326 (2013.01)
H01L 31/186 (2013.01)
H01L 31/1884 (2013.01)
(72) 발명자
파텔 말케시 쿠마르
인천 연수구 컨벤시아대로 252번길 30 1501동 2005호 (송도동, 송도더샵퍼스트파크)
김홍식
충청남도 천안시 동남구 터미널9길 59 (신부동, 대림한들아파트 APT 201동 401호)

명 세 서

청구범위

청구항 1

투명 황화주석 박막의 제조방법으로서,

SnS_X를 포함하는 소스물질을 배치하는 단계;

상기 소스물질의 상측에 상기 소스물질을 성막할 기판을 배치하는 단계; 및

상기 소스물질을 가열하여 상기 기판의 상기 소스물질을 바라보는 측의 일면에 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 성막하는 가열성막단계;를 포함하고,

가열성막단계에서는 상기 소스물질과 기판 사이의 거리를 0 내지 4㎜ 사이로 유지하는, 투명 황화주석 박막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 가열성막단계는 100° C이상 600° C 이하의 범위의 기설정된 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 투명 황화주석 박막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 가열성막단계는 300° C이상 500° C 이하의 범위의 기설정된 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 투명 황화주석 박막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 가열성막단계는,

실온에서 점진적으로 가열온도를 기설정된 온도 범위로 상승하는 단계;

상기 기설정된 온도 범위로 유지하면서 가열을 수행하는 단계; 및

점진적으로 상기 기설정된 온도범위에서 가열온도를 하강하는 단계;를 포함하는, 투명 황화주석 박막의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 가열성막단계에서는,

상기 소스물질 및 상기 기판의 상기 소스물질이 성막되는 면 사이의 공간은 10^{-3} Torr 내지 2 Torr 범위의 압력이 유지되는, 투명 황화주석 박막의 제조방법.

청구항 6

투명 황화주석 박막으로서,

SnS_x를 포함하는 소스물질을 배치하는 단계;

상기 소스물질의 상측에 상기 소스물질을 성막할 기판을 배치하는 단계; 및

상기 소스물질을 가열하여 상기 기판의 상기 소스물질을 바라보는 측의 일면에 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 성막하는 가열성막단계;에 의하여 제조되고,

가열성막단계에서는 상기 소스물질과 기판 사이의 거리를 0 내지 4㎜ 사이로 유지하는, 투명 황화주석.

청구항 7

투명태양전지로서,

제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되는 정공수송층; 상기 정공수송층 위에 배치되는 광흡수층; 상기 광흡수층 위에 배치되는 전자수송층; 및 제2전극층을 포함하고,

상기 광흡수층은, 상기 정공수송층 혹은 전자수송층의 일면과 0 내지 4㎜ 사이의 간격으로 SnS_x을 포함하는 소스물질을 배치하고, 상기 소스물질을 가열하여 상기 정공수송층 혹은 전자수송층의 일면에 성막된 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 포함하는, 투명태양전지.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 정공수송층은 NiO를 포함하는 P-type 산화물 반도체를 포함하고,

상기 전자수송층은 TiO_2를 포함하는 N-type 산화물 반도체를 포함하고,

상기 제1전극층은 투과성을 가지는 전도체를 포함하는 , 투명태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 투명 황화주석 박막의 제조방법, 투명 황화주석 박막, 이를 이용한 투명태양전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다양한 기판에 적용될 수 있고, 웨이퍼 스케일의 2차원 황화주석(SnS) 물질을 두께와 밴드갭을 정밀하게 조절하여 기판 상에 형성할 수 있는, 투명 황화주석 박막의 제조방법, 투명 황화주석 박막, 이를 이용한 투명태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

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

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

[0007] 한편, 2 차원 (2D) 재료를 기반으로 하는 차세대 전자 및 에너지 디바이스의 비약적인 발전은 다양한 실용적인 기판에서 가변 두께 및 밴드 갭을 갖는 웨이퍼 스케일의 건식 2D 반도체에 의하여 구현될 수 있다.

[0008] 이와 같은 2D 반도체의 구현을 위하여 종래의 접근법은 대부분 화학 기상 증착 (CVD) 또는 에피택셜 성장을 기반으로 하며, 특정 촉매 기판과 폴리머, 혹은 버블 등을 이용하여 타겟 기판으로의 습식 전달에 의하여 이루어진다.

[0009] 임의의 기판에 2D 반도체를 제조하기 위한 다른 물리 기상 증착(Physical Vapor Depostion) 및 직접 성장 방법은 약 1000° C의 온도를 필요로 하거나, 제조되는 결과물의 전하 캐리어의 이동도가 낮고 제한된 커버리지 및 밴드 갭과 같은 불만족스러운 성능을 가지는 경우가 대부분이다.

[0010] 즉, 종래의 2D 재료에 의한 반도체 물질 제조 방법에 대한 접근법들은 웨이퍼 스케일 기판에 대한 정확하고 균일한 두께 및 밴드 갭 제어가 어려웠기 때문에 한계가 있었고, 따라서, 공정이 건식에서 진행되며 보다 간단한 공정으로 2D 반도체 물질을 제조하는 것이 요구되어 왔다.

[0012] 한편, 황화주석 (tin (II) Sulfide, SnS) 는 무독성의 미네랄 재료로 알려져 왔다. Sn 은 S 와 반응하여 갈색의 고체 SnS 를 형성하고, 이와 같은 SnS는 물에 녹지 않는 물질에 해당한다.

[0013] 2차원 구조를 갖는 황화주석의 경우 물 속에서 초음파 박리를 통하여 원자적으로 얇은 반도체 황화주석층을 형성할 수 있었다.

[0014] 이와 같은 2차원 구조의 황화주석층은 적은 층을 가지고, 벌크 결정 구조보다 넓은 광학적 밴드갭(1.5eV 이상)을 가지고 또한 높은 흡수계수 (10^4 cm^{-1}) 등의 유리한 광학적 특징을 가짐으로써 태양광 장치 등에 있어서 적용 가능성이 시사되어 왔다.

[0015] 2차원 구조의 황화주석층은 황화주석의 단위셀에서 Sn 과 S는 서로 공유결합을 형성하고 있고, 1:1의 비율로 2차원 격자 구조를 형성할 수 있다.

[0016] 또한 2차원 구조의 SnS는 고유한 비등방성 특성을 가지고 있고, 2차원 구조의 SnS의 라만 스펙트럼에는 결정 구조의 독특한 특징이 나타난다. 따라서 SnS층의 두께, 각도 및 온도에 따라 달라지는 Raman 특성이 다양한 종류의 비등방성 광학적 특성을 설명할 수 있다.

[0017] 그러나, 종래의 기술에서는 SnS 의 박막층 혹은 층을 형성하는 과정에서 어려움이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1869337 B1 “황화주석 박막 및 그 형성 방법, 박막 태양전지 및 그 제조방법” (2016.4.27 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 다양한 기판에 적용될 수 있고, 웨이퍼 스케일의 2차원 황화주석(SnS) 물질을 두께와 밴드갭을 정밀하게 조절하여 기판 상에 형성할 수 있는, 투명 황화주석 박막의 제조방법, 투명 황화주석 박막, 이를 이용한 투명태양전지을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 투명 황화주석 박막의 제조방법으로서, 황화주석(SnS)을 포함하는 소스물질을 배치하는 단계; 상기 소스물질의 상측에 상기 소스물질을 성막할 기판을 배치하는 단계; 및 상기 소스물질을 가열하여 상기 기판의 상기 소스물질을 바라보는 측의 일면에 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 성막하는 가열성막단계;를 포함하고, 가열성막단계에서는 상기 소스물질과 기판 사이의 거리를 0 내지 4mm 사이로 유지하는, 투명 황화주석 박막의 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 가열성막단계는 100° C이상 600° C 이하의 범위의 기설정된 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 가열성막단계는 300° C이상 500° C 이하의 범위의 기설정된 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 가열성막단계는, 실온에서 점진적으로 가열온도를 기설정된 온도 범위로 상승하는 단계; 상기 기설정된 온도 범위로 유지하면서 가열을 수행하는 단계; 및 점진적으로 상기 기설정된 온도범위에서 가열온도를 하강하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 가열성막단계에서는, 상기 소스물질 및 상기 기판의 상기 소스물질이 성막되는 면 사이의 공간은 10^{-3} Torr 내지 2 Torr 범위의 압력이 유지될 수 있다.

[0028] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는, 투명 황화주석 박막으로서, 황화주석(SnS)을 포함하는 소스물질을 배치하는 단계; 상기 소스물질의 상측에 상기 소스물질을 성막할 기판을 배치하는 단계; 및 상기 소스물질을 가열하여 상기 기판의 상기 소스물질을 바라보는 측의 일면에 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 성막하는 가열성막단계;에 의하여 제조되고, 가열성막단계에서는 상기 소스물질과 기판 사이의 거리를 0 내지 4mm 사이로 유지하는, 투명 황화주석을 제공한다.

[0030] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는, 투명태양전지로서, 제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되는 정공수송층; 상기 정공수송층 위에 배치되는 광흡수층; 상기 광흡수층 위에 배치되는 전자수송층; 및 제2전극층을 포함하고, 상기 광흡수층은, 상기 정공수송층 혹은 전자수송층의 일면과 0 내지 4mm 사이의 간격으로 황화주석을 포함하는 소스물질을 배치하고, 상기 소스물질을 가열하여 상기 정공수송층 혹은 전자수송층의 일면에 성막된 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 포함하는, 투명태양전지를 제공한다.

[0031] 본 발명의 몇 실시예에서는, 상기 정공수송층은 NiO를 포함하고, 상기 전자수송층은 TiO_2를 포함하고, 상기 제1전극층은 은나노선(AG nanowire, AgNW) 혹은 Au를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 원자 수준에서 얇은 재료의 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석층을 전자 및 에너지 디바이스에 적용할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 두께와 밴드 갭을 조절할 수 있는 웨이퍼 스케일의 다양한 기판에 적용될 수 있는 2D 황화주석(SnS) 반도체층을 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 재사용이 가능한 고체 SnS 소스물질과 인접한 다양한 기판 사이에 주석과 황의 증기를 고밀도로 형성하여, 다양한 크기의 타겟기판에 2차원 물질의 결정성을 가지고 균일한 SnS 박막을 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 습식 공정이 아닌 건식 공정에 의하여 웨이퍼 스케일의 크기와 높은 투광성을 갖는 2D 반도체를 균질하게 제조함으로써, 높은 에너지효율을 갖는 광전지 장치(photovoltaic device)를 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 황화주석 박막을 제조하는 설비를 개략적으로 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석을 포함하는 소스물질을 제조하는 설비를 개략적으로 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 기판에 황화주석을 포함하는 소스물질의 단면 및 표면 모폴로지를 도시하는 사진을 도시한다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 황화주석 박막을 제조하는 과정에 대해서 개략적으로 도시한다.

도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 투명 황화주석의 특성에 대한 실험 결과를 도시한다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 투명 황화주석에 대한 균질한 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 7은 본 발명의 몇 실시예에 따라 하나의 소스물질로 다수 제조된 투명 황화주석을 도시한다.

도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 기판과 소스물질의 거리 변화에 따라 제조된 투명황화주석들을 도시한다.

도 9는 본 발명의 실시예들의 정공이동성 및 정공밀도에 대한 실험결과를 도시한다.

도 10은 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 태양전지모듈에 대해 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 다양한 실시예들 및/또는 양상들이 이제 도면들을 참조하여 개시된다. 하기 설명에서는 설명을 목적으로, 하나 이상의 양상들의 전반적 이해를 돕기 위해 다수의 구체적인 세부사항들이 개시된다. 그러나, 이러한 양상(들)은 이러한 구체적인 세부사항들 없이도 실행될 수 있다는 점 또한 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 인식될 수 있을 것이다. 이후의 기재 및 첨부된 도면들은 하나 이상의 양상들의 특정한 예시적인 양상들을 상세하게 기술한다. 하지만, 이러한 양상들은 예시적인 것이고 다양한 양상들의 원리들에서의 다양한 방법들 중 일부가 이용될 수 있으며, 기술되는 설명들은 그러한 양상들 및 그들의 균등물들을 모두 포함하고자 하는 의도이다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "양상", "예시" 등은 기술되는 임의의 양상 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되지 않을 수도 있다.

[0041] 더불어, 용어 "또는"은 배타적 "또는"이 아니라 내포적 "또는"을 의미하는 것으로 의도된다. 즉, 달리 특정되지 않거나 문맥상 명확하지 않은 경우에, "X는 A 또는 B를 이용한다"는 자연적인 내포적 치환 중 하나를 의미하는 것으로 의도된다. 즉, X가 A를 이용하거나; X가 B를 이용하거나; 또는 X가 A 및 B 모두를 이용하는 경우, "X는A 또는 B를 이용한다"가 이들 경우들 어느 것으로도 적용될 수 있다. 또한, 본 명세서에 사용된 "및/또는"이라는 용어는 열거된 관련 아이템들 중 하나 이상의 아이템의 가능한 모든 조합을 지칭하고 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 또한, "포함한다" 및/또는 "포함하는"이라는 용어는, 해당 특징 및/또는 구성요소가 존재함을 의미하지만, 하나 이상의 다른 특징, 구성요소 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0043] 또한, 본 명세서에서 명백하게 다른 내용을 지시하지 않는 “한” 과, “상기” 와 같은 단수 표현들은 복수 표현들을 포함한다는 것이 이해될 수 있을 것이다.

[0044] 또한, 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 및/또는 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

[0045] 또한, 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 또한, 본 발명의 실시예들에서, 별도로 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기

서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명의 실시예에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 황화주석 박막을 제조하는 설비를 개략적으로 도시한다.

[0050] 도 1의 (A)에는 소스물질(15)이 배치될 수 있는 소스기판(13); 상기 소스기판(13)에 대한 가열을 수행하는 히터부(14); 소스물질의 상면에 배치되는 성막할 기판(11); 및 상기 성막할 기판(11)을 지지하는 지지대(12)가 도시되어 있다.

[0051] 도 1의 (A)에서는 상기 기판(11); 상기 지지대(12) 및 상기 소스기판(13)이 형성하는 공간이 밀폐된 상태에서 상기 가열부(14)를 통하여 상기 소스물질(15)을 가열함으로써, 상기 소스물질(15)을 상기 기판(11)의 일면에 성막할 수 있다.

[0052] 상기 지지대(12)는 상기 기판(11)을 지지하는 역할 뿐만 아니라, 상기 소스물질(15)와 상기 기판(11) 사이의 공간을 밀폐하는 기능을 수행한다.

[0054] 도 1의 (B)에서는 도 1의 (A)와 제조설비의 주요 구성들이 동일하지만, 추가적으로 챔버(16)을 더 포함한다. 도 2의 (B)에서는 상기 챔버(16)가 밀폐되고, 결과적으로, 상기 소스물질(15)와 상기 기판(11) 사이의 공간이 밀폐된다.

[0056] 도 1의 (C)에서는 도 1의 (A)와 제조설비의 주요 구성들이 동일하지만, 기판(11)이 자중으로 상기 소스물질(15)과 접촉을 하고, 상기 기판(11)과 상기 소스물질(15) 사이의 공간이 밀폐되는 구성을 도시한다.

[0058] 본 발명의 실시예들에 따른 투명 황화주석 박막의 제조방법은 도 1에 도시된 구성을 갖는 제조설비에서 제조될 수 있다.

[0059] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 황화주석 박막의 제조방법은, 황화주석(SnS)을 포함하는 소스물질을 배치하는 단계; 상기 소스물질의 상측에 상기 소스물질을 성막할 기판을 배치하는 단계; 및 상기 소스물질을 가열하여 상기 기판의 상기 소스물질을 바라보는 측의 일면에 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 성막하는 가열성막단계;를 포함한다.

[0060] 즉, 도 1의 (A), (B)와 같은 배치에서 소스물질(15)을 황화주석(화학식 SnS로 표시되는 물질을 본 명세서에서 '황화주석'이라 지칭한다)을 포함하는 물질로 하고, 상기 황화주석과 상기 기판 사이의 간격을 미세하게 조정한 후에, 상기 황화주석이 위치하는 공간을 밀폐하여 가열한다.

[0061] 한편, 본 발명의 다른 실시예에서는, 황화주석(SnS, tin(II) sulfide)뿐만 아니라 화학식 SnS_2로 표기되는 황화주석(IV)를 포함하는 포함하는 소스물질을 이용할 수도 있다. 바람직하게는 황화주석(SnS)를 포함하는 소스물질을 이용하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고 SnS_X 로 표현되는 물질을 포함하는 소스물질을 이용할 수도 있다.

[0063] 바람직하게는, 가열성막단계에서는 상기 소스물질(15)과 기판(11) 사이의 거리를 0 내지 4㎜ 사이로 유지한다. 이와 같은 소스물질과 기판 사이의 거리를 상당히 가깝게 유지한 상태에서, 가열함으로써 상기 소스물질과 기판 사이에서의 전달이 이루어지게 된다.

[0064] 바람직하게는 상기 소스물질(15)는 도 2를 참조하여 후술하는 방법에 의하여 제조된 2D SnS 물질을 포함한다.

[0066] 바람직하게는, 상기 가열성막단계는 100° C이상 600° C 이하의 범위의 기설정된 온도로 가열하는 단계를 포함한

다. 가열성막단계의 온도가 100° C 미만인 경우에는 소스물질(15)로부터 기판(11)으로의 물질전달이 발생하지 않고, 온도가 600° C 초과인 경우에는 SnS 와 S가 증발하여 없어지거나 기판에 대한 변형이 발생할 수 있다.

[0068] 더욱 바람직하게는, 상기 가열성막단계는 300° C이상 500° C 이하의 범위의 기설정된 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 이와 같은 온도범위에서는 기판에 보다 2차원 SnS층이 안정적으로 균질하게 성막될 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 가열성막단계는 400° C이상 480° C에서 이루어질 수 있다.

[0070] 바람직하게는, 실온에서 점진적으로 가열온도를 기설정된 온도 범위로 상승하는 단계; 상기 기설정된 온도 범위로 유지하면서 가열을 수행하는 단계; 및 점진적으로 상기 기설정된 온도범위에서 특정온도로 가열온도를 하강하는 단계;를 포함한다. 즉, 한번에 가열을 하고 바로 가열부(14)를 끄는 것이 아니라 점진적으로 온도를 높이고, 상기 가열부(14)에서 점진적으로 온도를 낮춤으로써 보다 균질하고 안정적으로 2D SnS층을 상기 기판(11)에 성막할 수 있다.

[0072] 바람직하게는, 상기 가열성막단계에서는 상기 소스물질 및 상기 기판의 상기 소스물질이 성막되는 면 사이의 공간은 10^{-3} Torr 내지 2 Torr 범위의 압력이 유지한다. 이는 상기 도 3을 참조하여 설명하는 본 발명에 따른 소스물질로부터의 기판으로의 2D 상태의 SnS를 전달하는 과정을 더욱 원활하게 할 수 있다.

[0074] 상기와 같이 본 발명의 실시예들에 따른 투명 황화주석 박막은 황화주석(SnS)을 포함하는 소스물질을 배치하는 단계; 상기 소스물질의 상측에 상기 소스물질을 성막할 기판을 배치하는 단계; 및 상기 소스물질을 가열하여 상기 기판의 상기 소스물질을 바라보는 측의 일면에 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 성막하는 가열성막단계;에 의하여 제조되고, 가열성막단계에서는 상기 소스물질과 기판 사이의 거리를 0 내지 4㎜ 사이로 유지한다.

[0076] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석을 포함하는 소스물질을 제조하는 설비를 개략적으로 도시한다.

[0077] 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에서는 도 1에서의 소스물질을 준비하기 위하여 고주파 전압(RF) 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 황화주석층을 기판 상에 성장시킨다. 도 2의 기판(9)에 성장하는 황화주석층은 도 1의 소스물질에 포함되는 황화주석에 해당할 수 있다. 바람직하게는, 상기 도 2의 기판(9)에서 성장하고, 상기 도 1의 소스물질에 해당하는 황화주석은 2차원 물질의 구조를 갖는다.

[0078] 구체적으로, 내부에 기판(9)가 장착되며 내벽에 접지전압을 공급받는 챔버(1), 챔버(1) 내부에 위치하며 외부로부터 고주파 전압(5)을 공급받는 스퍼터 건(3), 스퍼터 건(3) 상부면에 위치한 자석(2), 스퍼터 건(3) 하부면에 위치한 타겟물질(4), 타겟 물질(4)을 부착 지지하는 건 벽(6), 상기 기판(9)을 가열하는 가열부(10), 및 상기 챔버(1) 내부의 기체를 외부로 배출하는 펌프부(미도시)를 포함한다.

[0080] 이하, 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 황화주석층의 제조설비의 동작에 대하여 설명하도록 한다.

[0081] 먼저, 챔버(1) 내부에는 아르곤 가스 등을 포함하는 희가스가 주입된다. 이 후, 주입된 아르곤 가스는, 스퍼터 건(3)에 인가된 고주파 전압(5)에 의해 기체 방전을 일으킴으로써, 아르곤 가스 플라즈마(7)로 변환된다. 이때, 챔버(1) 내부 즉, 타겟물질(4)과 웨이퍼(9) 사이의 공간에는 스퍼터 건(3) 상부면에 위치한 자석(2)에 의해 자계가 형성되어 있다.

[0082] 기체 방전에 의해 생성된 아르곤 가스 플라즈마(7)는, 챔버(1) 내부에 형성되어 있는 자계의 경로를 따라 타겟 물질(4) 쪽으로 이동함으로써, 건 벽(6) 상에 고정된 타겟 물질(4)의 표면과 물리적으로 충돌한다.

[0083] 그에 따라, 타겟 물질(4)의 표면으로부터는 증착 물질(8)이 방출되고, 이러한 증착 물질(8)은, 챔버(1) 하부면에 위치한 웨이퍼(9) 표면에 증착되어 웨이퍼(9) 상에 박막을 형성한다.

[0085] 도 2에 도시된 황화주석층 제조설비를 이용한 본 발명의 일 실시예에 따른 황화주석층의 제조방법은 챔버(1) 내에 황화주석(IV)(SnS_2)을 포함하는 타겟물질(4)과 처리해야할 기판(9에 상응)을 배치하고, 챔버(1) 내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정을 포함한다.

[0086] 여기서, 본 발명에서는, 상기 기판(9)의 하면에는 가열부(10)가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열한다.

[0087] 이와 같은 방식으로 단일 공정으로 기판(9) 상에 2차원 구조를 갖는 황하주석층을 안정적으로 형성시킬 수 있다.

[0088] 이후, 본 발명에서는 희가스의 도입을 유지하면서, 기판을 100° C이하로 냉각한다. 본 발명에서는 상기와 같은 공정만으로 추가적인 공정, 예를들어 통상적인 화학물리적 기체를 이용한 방법에서와 같은 설퍼화(SULFURIZATION) 없이 기판위에 박막의 황화주석층을 형성할 수 있다.

[0090] 바람직하게는, 상기 스퍼터링공정은 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 해당하고, 상기 타겟물질(4)에는 고주파 전력이 인가되고, 상기 타겟물질(4)의 상기 기판측의 반대측에 자기장을 형성시킬 수 있는 자석부재를 배치한다.

[0091] 더욱 바람직하게는 상기 타겟물질(4)에 인가되는 RF 전력은 30~70W 범위에 해당한다. 이와 같은 전력 범위에서 상기 황화주석층의 성장을 안정적으로 도모할 수 있다.

[0093] 바람직하게는, 상기 기설정된 온도범위는 250° C 내지 500° C이고, 더욱 바람직하게는 상기 기설정된 온도범위는 250° C 내지 425° C이다.

[0094] 250 ° C 이하에서는 결정의 성장이 어렵고, 500° C 이상인 경우에는 황화주석층이 열분해에 의하여 소실될 수 있다.

[0095] 본 발명에서는, 상기 가열부의 가열온도를 제어함으로써, 상기 황화주석층의 SnS의 결정 성장방향 및 두께를 제어할 수 있다.

[0096] 전술한 바와 같이 황화주석층의 결정의 성장방향 및 두께에 따라서 다양한 광학적 특성, 전기적 특성, 광전자적 특성을 발휘할 수 있고, 해당 목적에 맞는 특성을 갖는 황화주석층을 정밀하게 제조하기가 매우 어려웠다. 본 발명에서는 상기 가열부의 온도만을 제어함으로써, 최종적으로 생성된 황화주석층의 광학적 특성, 전기적 특성, 광전자적 특성를 제어할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0098] 바람직하게는, 상기 스퍼터링 공정 중에 상기 챔버내의 압력은 3 ~ 20 mTorr 범위로 유지된다. 이와 같은 챔버내의 압력 범위를 유지함으로써 보다 안정적으로 황화주석층을 상기 기판 상에 형성 및 성장시킬 수 있다.

[0100] 상기와 같은 방법으로 형성된 상기 기판의 표면에 성장된 황화주석층은 2차원(2D) 물질 구조를 가진다. 본 명세서의 2차원 물질 혹은 2D 물질은 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 지칭하는 판상형 구조의 결정구조를 갖는 물질, 예를들어 그래핀 등을 포함하는 개념으로 이해되어야 할 것이다.

[0101] 더욱 상세하게는, 상기 기판의 표면에 성장된 상기 황화주석층은 사방정형(orthorhombic) 구조를 가지고, 격자 파라미터 a는 2 ~ 6 Å 이고, 격자 파라미터 b는 9 ~ 13 Å이고, 격자 파라미터 c는 2 내지 6 Å이 될 수 있다. 이와 같은 결정구조는 후술하는 광학적, 전기적, 및 광전자적 특성에 있어서 유리한 효과를 발휘할 수 있도록 한다.

[0103] 상기 스퍼터링 공정에서, 챔버 내에서는 상기 기판의 가열에 의하여 $2SnS_2$ ---- > $2SnS + S_2$ 의 반응이 이루어지고, 상기 S_2는 지속적으로 상기 챔버 외부로 배출된다.

[0104] 본 발명의 일 실시예에서는 균질한 황화주석층을 기판상에 형성시키기 위하여 황화주석(IV, SnS_2)의 열분해 과정에서 생성되는 S_2 를 공기펌프부에 의하여 아르곤가스와 같이 배출한다. 이와 같은 구성에 의하여 높은 순도의 황화주석층을 기판상에 형성할 수 있다.

[0106] 본 발명에서는 전술한 바와 같이 챔버 내에 황화주석(IV)을 포함하는 타겟물질과 처리해야할 기판을 배치하고, 챔버내에 희가스를 도입하고, 상기 타겟물질에 전력을 인가하여 스퍼터링에 의하여 상기 기판의 표면에 황화주석층을 성장시키는 스퍼터링 공정에 의하여 제조되는 황화주석층으로서, 상기 기판의 하면에는 가열부가 배치되어, 상기 스퍼터링 공정 중에 기설정된 온도범위로 상기 기판을 가열하는, 황화주석층을 제조할 수 있다.

[0108] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 기판에 황화주석을 포함하는 소스물질의 단면 및 표면 모폴로지를 도시하는 사진을 도시한다.

[0109] 바람직하게는, 본 발명의 투명 황화주석 박막을 제조하는 데 사용되는 소스물질은 하기의 과정에 의하여 제조될 수 있다.

[0110] 구체적으로, 소스물질은 SnS 고체소스로서, SnS_2 를 포함하는 타겟물질로부터 In-Situ 상 구조 전이에 의해 3인치 Si 웨이퍼 위에서 직접 성장되었다. 구체적으로, SnS_2 입자 (SnS2, 99.999 %, iTASCO, TSNALT0027)로 구성된 2 인치 타켓물질을 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 스퍼터링을 하였다. 스퍼터링 공정에서 RF 전력은 50W이고, 50sccm로 Ar을 주입하였고, 6mTorr의 작동압력에서 300 ℃의 온도로 1 시간의 지속 시간으로 가열하였다. 스퍼터링 중에 기판은 5 rpm으로 회전되었다.

[0111] 도 3에 도시된 바와 같이 소스물질의 SnS는 수직으로 성장한 측단면도를 가진다.

[0113] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 투명 황화주석 박막을 제조하는 과정에 대해서 개략적으로 도시한다.

[0115] 본 발명에서는 2D 재료를 박막으로 기판에 성막(혹은 전달)하기 위한 새로운 방법을 제안한다. 본 발명의 실시예들에 따르면 투명 태양전지 모듈을 구현하기 위한 웨이퍼 스케일의 2D SnS 박막을 제조하는 효율적인 건식 방법을 제공할 수 있다.

[0116] 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 투명 황화주석 박막을 제조하는 방법은 소스물질로서 스퍼터 증착으로 준비된 재사용 가능한 고체 SnS 소스를 사용하다.

[0117] 본 발명에 따른 방법에서는 도 4의 (a)에서와 같이 성장 및 이동을 동시에 발생시킬 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 실시예들에 따르면 고밀도로 갇혀있는 SnS 증기를 고체의 SnS 소스물질로부터 추출하고, 소스기판의 SnS 물질을 포함하는 소스물질을 소스물질의 상측에 배치된 어떠한 다양한 물질의 기판에 결정질 2D 레이어를 균일하게 성장시킬 수 있다.

[0118] 이와 같은 본 발명에 따른 성장 과정은 에피택시 또는 촉매 반응을 포함하지 않고, 고체 SnS를 포함하는 소스물질과 기판 사이에서 적절한 공정 온도 (100 내지 600℃, 바람직하게는 300℃ 내지 500℃, 더욱 바람직하게는 400 ℃ 내지 480℃)에서 주석(Sn) 및 황(S)의 높은 증기압을 이용하여 소스물질에 매우 인접하게 배치된 기판에 2D SnS를 전달 및 성장시킬 수 있는 방법이다.

[0119] 본 발명에서는 소스물질에 대한 가열시간을 조절함으로써, 두께 (0 ~ 5nm의 범위) 및 밴드갭 (1.3 ~ 2.8Ev의 범위)를 조절할 수 있으며, 위의 범위에서는 기판 상에 웨이퍼 스케일에 걸쳐 균일하게 2D 투명 SnS층을 성막할 수 있다.

[0120] 본 발명의 실시예들에 의하여 제조된 투명 2D SnS막은 다양한 디바이스 아키텍처에서 투시(see-through)가 가능한 양면 동작 모드에서 빠르고 안정적으로 동작할 수 있는 광대역의 광전지를 구현할 수 있다.

[0122] 도 4의 (a)에서 Si 웨이퍼(도 1의 소스기판에 상응) 상에 SnS의 스퍼터링 증착에 의해 0.5 내지 3㎛, 바람직하

게는 약 1.5㎛ 두께의 재사용이 가능한 SnS 고체 소스물질이 준비된다. 이와 같은 소스물질의 단면 및 표면 형태는 도 3에 도시되어 있다.

[0123] 다양한 기판이 본 발명에 따른 투명 황화주석 박막 제조방법에 적용이 가능하지만 비정질 유리 웨이퍼가 본 발명의 설명 및 실험에서 사용되었다.

[0125] 도 4의 (a)에서와 같이 유리 기판와 고체 SnS 소스 사이의 접촉은 유리 기판 자체의 중량으로 인해 이루어 질 수 있다. SnS 소스물질은 승온되어 400 ℃ 내지 480 ℃의 온도 범위, 바람직하게는 450 ℃의 온도가 유지되고 10^{-3} Torr 내지 2 Torr, 바람직하게는 10^{-2} Torr 로 유지되는 진공 챔버 내에서 밀도가 높은 증기를 형성한다.

[0126] 이와 같이 제조된 무정형 유리 위의 웨이퍼 스케일의 결정질 SnS의 층은 도 4의 (a)의 우측 개념도에서와 같이 균질하게 형성한다. 이는 도 6을 참조하여 더욱 상세하게 설명하도록 한다.

[0128] 본 발명의 방법에서는 SnS의 밴드 갭과 두께가 서로 연관되어 있고, 본 발명에서는 기판에 성막되는 SnS 박막의 두께와 밴드갭은 가열 어닐링 시간에 의하여 결정된다.

[0129] 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이, 소스물질의 상부에 위치하는 기판상의 최종 SnS 막은 상기 기판을 들어올림으로서 간단하게 취득할 수 있고, Sns 소스물질은 재사용이 될 수 있다. 본 발명에 따르면 한번 공정에 이용된 SnS 소스물질이더라도 다시 동일한 공정을 진행하여 재사용할 수 있다.

[0130] 또한 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이 본 발명에서는 초기에는 기설정된 제1온도로 점진적으로 온도를 상승시키고, 기설정된 온도로 일정시간을 유지하고, 이후 기설정된 제2온도로 온도를 하강시킨다.

[0131] 본 발명에서는 기설정된 온도로 유지되는 일정시간의 조절에 의하여 웨이퍼 스케일 SnS 막의 두께 및 이에 따른 밴드갭을 조절할 수 있다.

[0132] 본 발명에 따른 투명 황화주석막의 제조방법에서는 비정질 유리기판을 기준으로 모든 범위에서 5 % 미만의 두께 편차가 발생하였다. 또한, 기판을 금속 (Cu, Ti, ITO, Ag, Ni) 또는 절연 재료 중 하나로 사용하는 경우에도, 본 발명의 방법에 따르면 기판에 형성된 SnS 막의 두께 등은 유사한 결과를 보였다.

[0133] 이와 같이 본 발명에 따른 박막 제조방법은 기판 독립적인 특성을 가지고 이는 비 에피택셜 특성을 가짐을 알 수 있다.

[0135] 이와 같은 본 발명에 따른 박막 제조방법은 도 4의 (a)의 우측그림에서와 같이 두 기판 사이의 공간에서, SnS의 증기상과 기판상의 SnS막 사이의 승화와 증착의 평형에 기인한다.

[0136] 구체적으로, 유리 등의 어느 정도 밀도가 있는 기판과 SnS 소스물질 사이의 접촉에 의해 상기 기판과 소스물질은 상당히 근접한 상태에 배치된다. 이와 같은 배치상태는 SnS 증기가 고체상태 SnS로의 승화 및 증착 사이의 평형 상태에서 고압으로 유지 될 수 있는 이상적인 공간이 형성된다.

[0137] SnS 소스물질과 유리 기판 사이의 다른 거리에서 2D SnS 필름의 제조에 대해서는 도 8이 도시하고 있다.

[0138] 450° C의 온도는 진공 환경 내의 SnS 고체물질의 승화 온도 보다 약간 높은 온도에 해당하고, 이와 같은 온도 범위에서는 SnS 고체물질의 비가역적 감소 또는 상변화를 방지할 수 있다.

[0139] 특정온도 (450 ℃) 및 압력 (10^{-2} Torr)에서 SnS의 화학양론적 승화 및 증착 특성은 도 6에서와 같은 기판상의 다양한 SnS 막의 라만 분광법으로 확인할 수 있다.

[0140] 이와 같이 본 발명의 실시예들에 따르면 기판에 형성된 SnS 막의 결정성 및 균질성을 도모할 수 있다.

[0142] 도 4의 (D)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실험결과에 따르면 가열이 계속됨에 따라 기판에 형성되는 SnS막의 두께가 증가하고, 약 8분 내지 10분 사이에서 SnS막이 400 nm의 두께가 되었을 때 급격한 막의 두께의 변화가 발생한다. 이는 SnS 증기와의 평형에서의 증착 속도에 대한 승화 속도의 비율에서의 시프트에 의해 설명 될 수

있다.

[0143] 근접 영역에 한정된 증기는 먼저 깨끗한 유리 웨이퍼 상에 SnS 막의 성장을 유도하고 성장 속도는 기판 온도가 450 ℃에 가까워 질수록 증가한다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 유리 기판상의 SnS의 두께가 증가함에 따라 보다 효율적인 승화가 타겟 유리기판상의 SnS로부터 발생한다. 결과적으로, 순 성장률은 승화와 증착 사이의 평형이 이루어지고 10 분의 프로세스가 지난 후에 감소하게 된다.

[0145] 자외선 (UV)에서 근적외선 (NIR)에 이르는 넓은 파장 범위의 실용적인 광전지의 동작을 위한 투명한 2D 반도체는 웨이퍼 스케일 형상에서 균형있는 전기 및 광학 특성을 필요로 한다.

[0146] 도 9에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의해 제조된 다양한 두께 (10 ~ 15 nm)의 2D SnS 막의 홀 측정은 p형 특성을 나타낸다.

[0147] 10^{17}cm-3의 정공 캐리어 밀도 및 10$cm^{2}V^{-1}S^{-1}$의 정공 이동도는 실온 (T = 300K)에서 측정되었다

[0149] 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 투명 황화주석의 특성에 대한 실험 결과를 도시한다.

[0150] 본 발명에 따라 유리 기판 위에 형성된 큰 면적을 갖는 크기의 결정질 SnS 막은 도 5의 (A) 및 (B)에서와 같은 투과율 및 흡수 스펙트럼을 갖는다.

[0151] 또한 본 발명에 의하면 균질한 층을 가지기 때문에 밴드 갭의 광역 튜닝은 5nm에서 20nm까지의 SnS 두께의 함수로서 조절이 가능하다.

[0152] 도 5의 (C)에서는 흡광도 스펙트럼으로부터 추출된 2.8eV 내지 1.3eV의 유효 밴드 갭이 도시되어 있다. 555 nm의 파장에서 60 % 이상의 투과율이 일반적으로 투명한 광전지 응용 분야에 필요하기 때문에, 본 발명에서는 가열시간을 조절하여 SnS 박막을 20 nm보다 얇게 형성한다면 충분히 투명한 광전지를 구형할 수 있다.

[0154] 도 5의 웨이퍼 스케일 2D 반도체의 최적화 된 전기적 및 광학적 특성과 함께, 본 발명은 다양한 기판에 2D SnS 재료를 형성할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0155] 따라서, 기존의 기판 의존적인 합성보다는 임의의 기판상의 웨이퍼 스케일의 2d 재료를 건식으로 트랜스퍼를 수행할 수 있기 때문에 보다 넓은 범위에 적용이 가능하다.

[0156] 본 발명의 실시예들에 따르면 ITO 전극 패턴을 갖는 유리기판에도 성공적으로 2D 투명 SnS 막을 형성할 수 있었다.

[0158] 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 투명 황화주석에 대한 균질한 라만 스펙트럼을 도시한다.

[0159] 도 6에서는 3 인치의 크기를 갖는 유리기판에 본 발명의 실시예에 따라 SnS막을 형성하였다. 도 6에 도시된 바와 같이 SnS막은 전체적으로 투명한 특성을 가지고 다양한 지점에서 얻어진 라만 스펙트럼은 본 발명에 따라 형성된 2D 반도체 물질의 균일성을 보여준다.

[0160] 특히, 도 6에서와 같이 본 발명에 따르면 SnS_2 또는 Sn_2S_3와 같은 다른 물질이 스펙트럼에서 검출되지 않는 균질한 막을 형성할 수 있다.

[0162] 도 7은 본 발명의 몇 실시예에 따라 하나의 소스물질로 다수 제조된 투명 황화주석을 도시한다.

[0163] 구체적으로 도 7에서는 기설정된 온도(450° C)에서 10분의 가열을 수행하여 SnS 막을 기판상에 성막하고, 동일한 소스물질을 이용하면서 기판을 교체하여 다시 기판상에 SnS 막을 성막하였다.

[0164] 도 7에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 소스물질을 재사용할 수 있는 효과를 가지고 있고, 또한 재사용을 하더라도 넓은 범위에 2D 투명 SnS막을 균질하게 형성할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0166] 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 기판과 소스물질의 거리 변화에 따라 제조된 투명황화주석들을 도시한다.

[0167] 도 8에 도시된 바와 같이 본 발명에서는 소스물질과 기판 상의 거리를 0 내지 4mm 로 유지하고 가열을 하여야 기판과 소스물질 사이의 공간에서의 효율적인 승화(sublimation)와 증착(deposition)의 평형을 유도하여 소스물질로부터 기판으로 물질을 이송할 수 있다.

[0169] 도 9는 본 발명의 실시예들의 정공이동성 및 정공밀도에 대한 실험결과를 도시한다.

[0170] 도 9에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의해 제조된 다양한 두께 (10 ~ 15 nm)의 2D SnS 막의 홀 측정은 p형 특성을 나타낸다.

[0171] 10^{17}cm-3의 정공 캐리어 밀도 및 10$cm^2V^{-1}S^{-1}$의 정공 이동도는 실온 (T = 300K)에서 측정되었다

[0173] 도 10은 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 태양전지모듈에 대해 도시한다.

[0174] 본 발명의 일 실시예에 따른 투명태양전지는 제1전극층; 상기 제1전극층 위에 배치되는 정공수송층; 상기 정공수송층 위에 배치되는 광흡수층; 상기 광흡수층 위에 배치되는 전자수송층; 및 제2전극층을 포함한다.

[0175] 상기 광흡수층은 도 1 내지 도 9를 참조하여 설명하였던 투명 2D SnS막에 해당한다. 이와 같은 상기 광흡수층은, 상기 정공수송층 혹은 전자수송층의 일면과 0 내지 4mm 사이의 간격으로 황화주석(SnS)을 포함하는 소스물질을 배치하고, 상기 소스물질을 가열하여 상기 정공수송층 혹은 전자수송층의 일면에 성막된 웨이퍼 스케일의 2D 황화주석 박막을 포함한다.

[0177] 바람직하게는, 상기 정공수송층은 NiO를 포함하고, 상기 전자수송층은 TiO_2를 포함하고, 상기 제1전극층은 AgNW 혹은 Au를 포함한다.

[0179] 도 10의 (A)는 상기 실시예에 따라 제조된 6mW의 전력 (20mA)을 제공하여 팬을 작동시킬 수 있는 전술한 본 발명의 실시예들에 따른 2D SnS막을 포함하는 태양전지모듈을 도시한다.

[0180] 바람직하게는 상기 SnS층은 80 nm 두께의 TiO^2 를 기판으로 하여 성막되었다. 이후, NiO은 나노 와이어 (AgNW) 또는 금 (Au) 전극으로 증착하였다.

[0181] 도 10의 (B)에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 투명 태양전지 모듈은 유기 또는 페로브스카이트 재료로는 실현하기 어려운 3 개월을 초과하는 기간 동안 안정적으로 동작하고, 상대적으로 많은 양의 전력 (6mW)의 생성을 투명 태양 전지로 수행할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0182] 또한, 도 10의 (C) 및 (D)에 도시된 바와 같이 층의 구성을 달리하여도 양호한 투과율 및 전력생산효율을 보임을 알 수 있다. 본 발명에 따른 SnS 층을 갖는 투명 태양전지 모듈은 높은 가시광의 투과 성질을 가지고 있다. 또한, 도 4의 (D)는 365 nm의 파장의 광이 조사될 때의 70 mW/cm^2의 세기를 가질 때의 전류 밀도 (J) 및 전압을 도시한다.

[0184] 도 10에 도시된 본 발명의 실시예들에 따른 투명 태양전지의 전력 변환 효율 (PCE)과 평균 가시 광선 투과율 (AVT)은 AgNW 전극을 이용하는 경우에 각각 5 % (PCE) 및 56 % (AVT)를 나타내고, 금(Au) 전극을 이용하는 경우에 각각 13 %(PCE) 및 26%(AVT)를 나타냈다. 또한 SnS 층의 유효 PN 접합은 1.09의 다이오드 이상 계수 (diode ideal factor)를 가진다.

[0185] 한편, 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 SnS층을 포함한 태양전지모듈은 그렇지 않은 태양모듈보다 적어도 4배 이상의 좋은 전기적 특성을 보였다.

[0186] 이와 같은 현상은 본 발명에 따라 제조된 SnS의 균형잡힌 빛-물질 상호작용과 기존 장치에서의 단락회로(short circuit)의 효과적인 예방에 기인한다.

[0187] 따라서, 본 발명에 따라 형성된 2D 투명 SnS층은 실용적인 전력생산이 가능한 투명한 태양전지 모듈을 구현함으로써, 태양전지모듈이 건물이나 차량의 창문에 통합되는 것을 가능하게 한다.

[0189] 미래의 에너지 및 전자 장치 응용에는 2D 재료를 포함하는 새로운 하이브리드 구조가 필요하다. 2D 재료에 대한 다양한 연구가 있었지만, 고온, 유해한 습식 공정 및 수동 또는 미묘한 기계 공정에 의하여 기존의 방법에서의 성장 및 이송 기술은 2D 재료의 실제 산업적 적용을 어렵게 하였다.

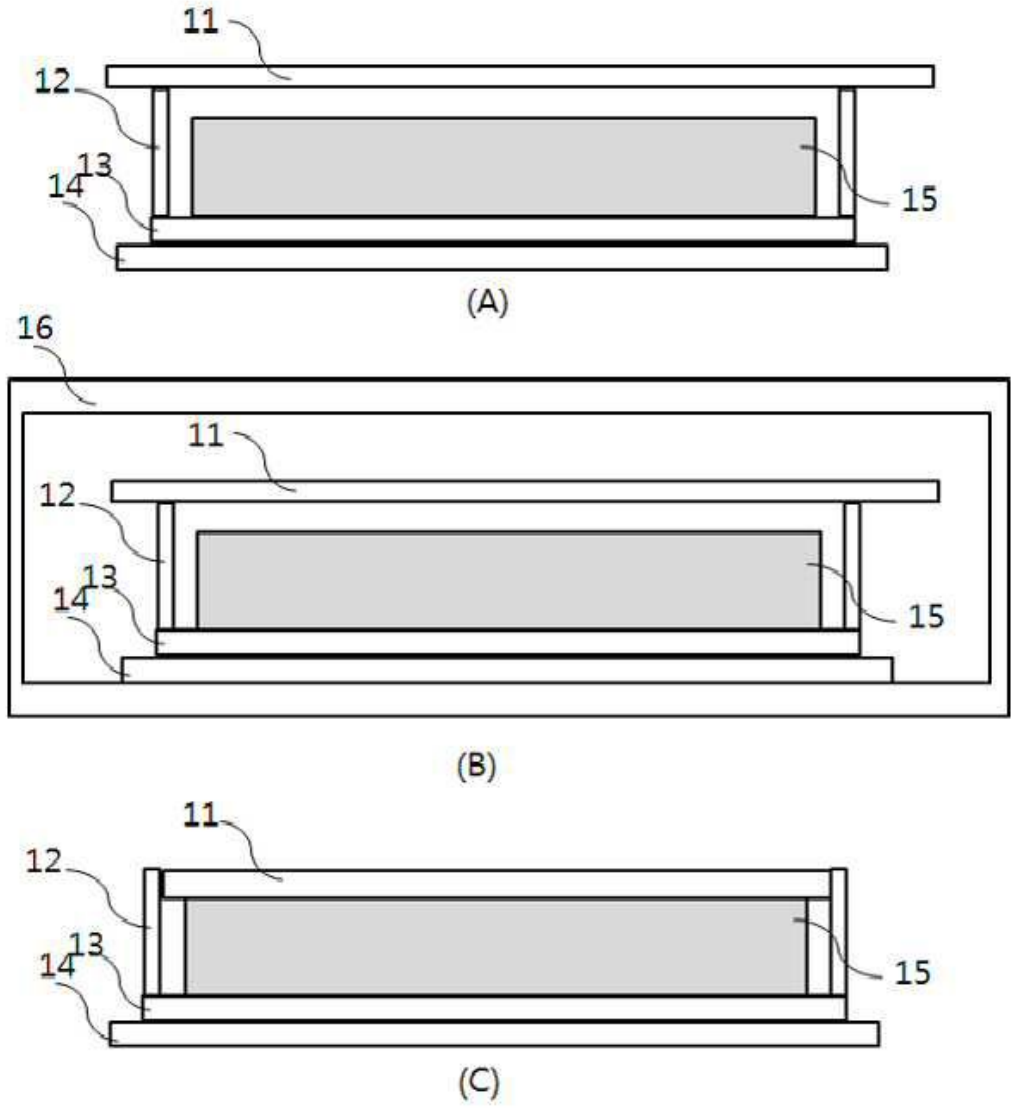
[0190] 그러나, 본 발명에서는 2D 호환 물질의 웨이퍼 스케일 박막을 제조하기 위한 새로운 방법을 제공함으로써, 위와 같은 장벽을 극복할 수 있다.

[0191] 본 발명에 따른 박막 제조방법은 결정성이 있고 웨이퍼 스케일로 기판에 독립적이며 안정적인 반데르발스 2D 재료의 박막을 자동 건조 방식으로 제조할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

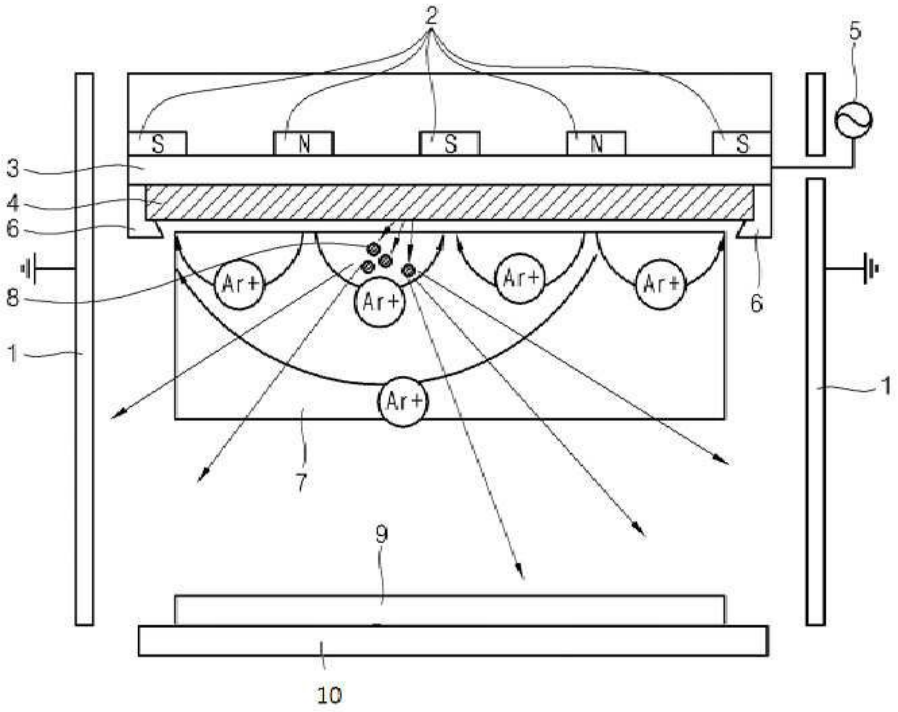
[0193] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

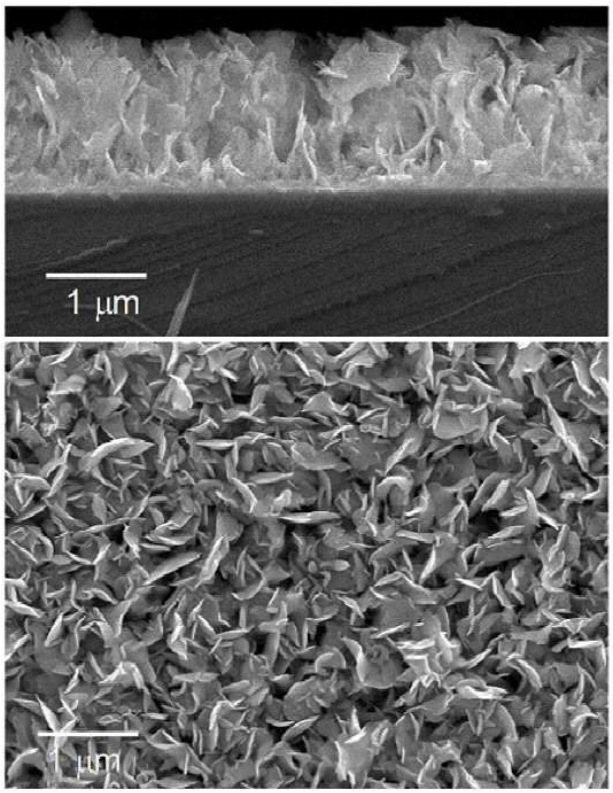
도면1



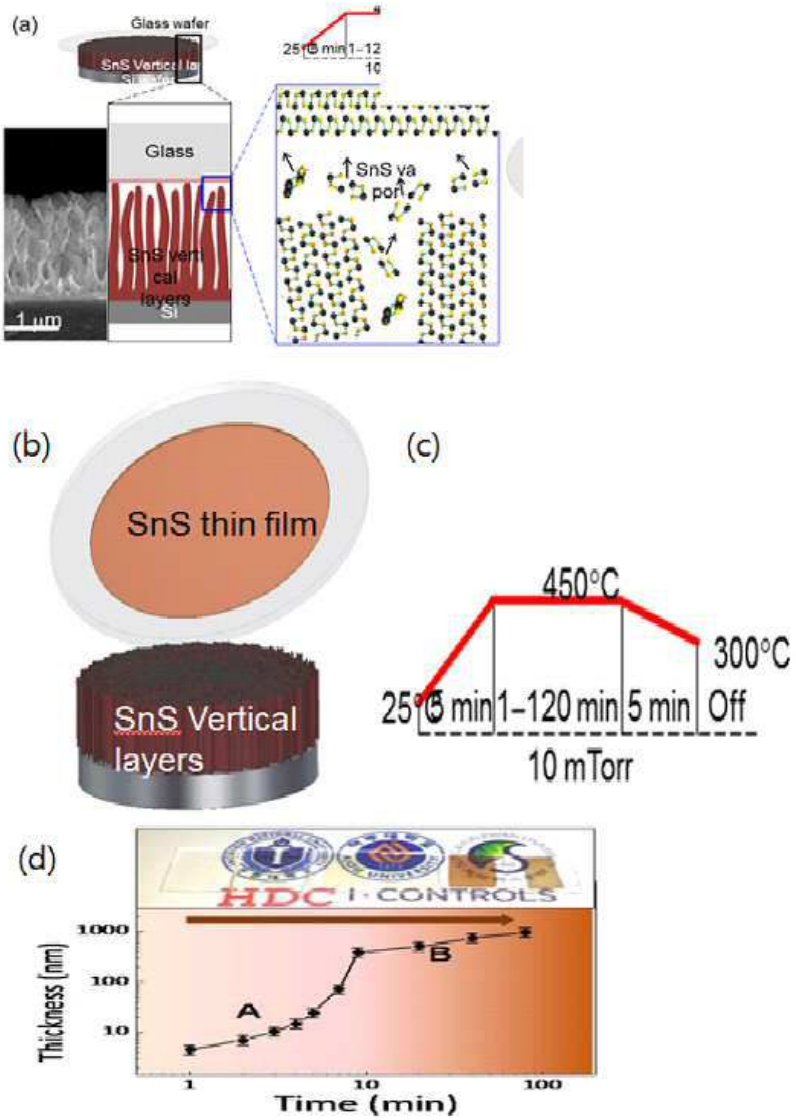
도면2



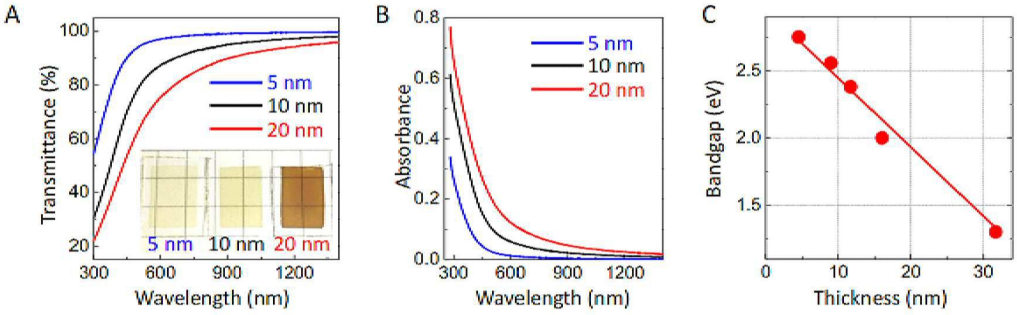
도면3



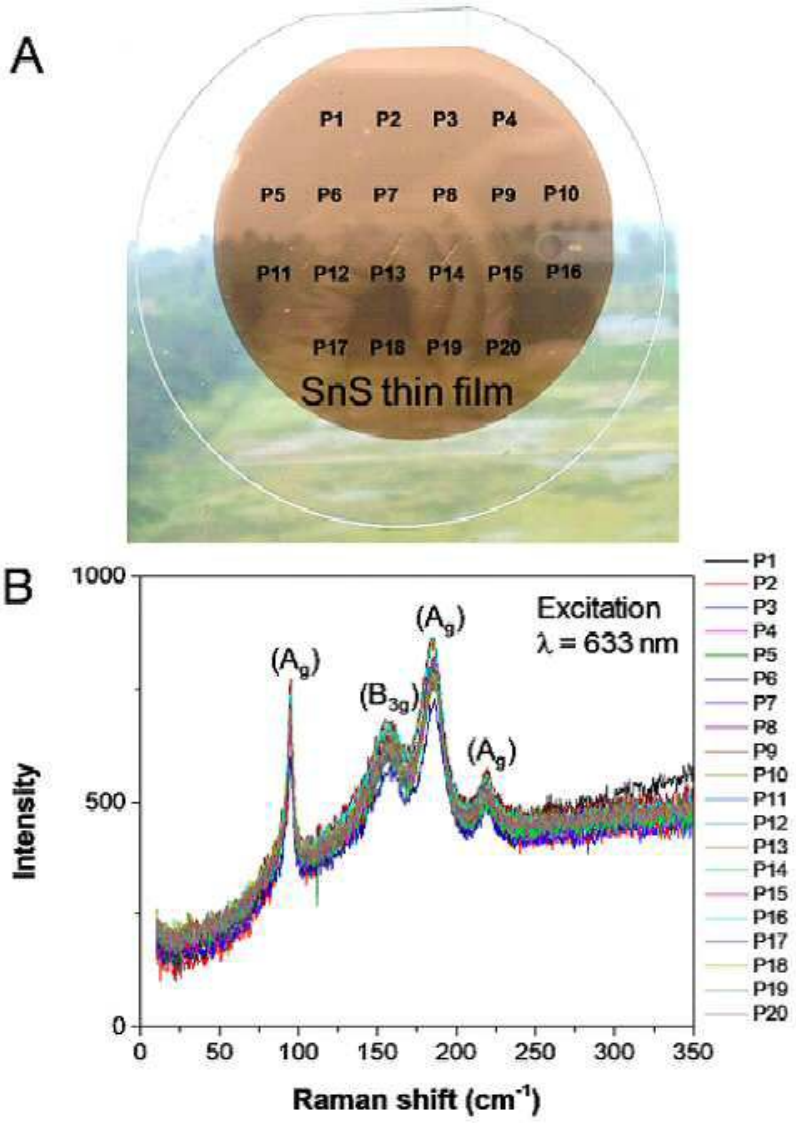
도면4


(a)
Glass wafer
Glass
SnS vertical layers
Si
1 μm
(b)
SnS thin film
SnS Vertical layers
(c)
450°C
300°C
25°C
5 min
1-120 min
5 min
Off
10 mTorr
(d)
HDC i-CONTROLS
Thickness (nm)
Time (min)
A
B

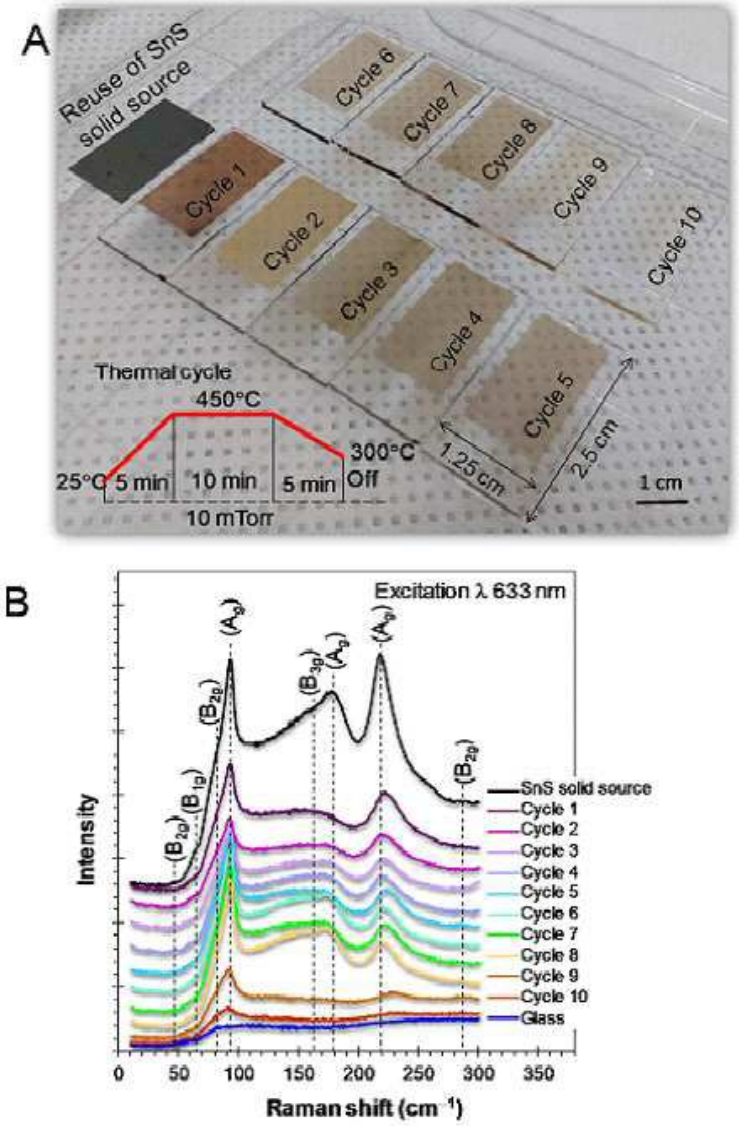
도면5


A
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
5 nm
10 nm
20 nm
B
Absorbance
Wavelength (nm)
C
Bandgap (eV)
Thickness (nm)

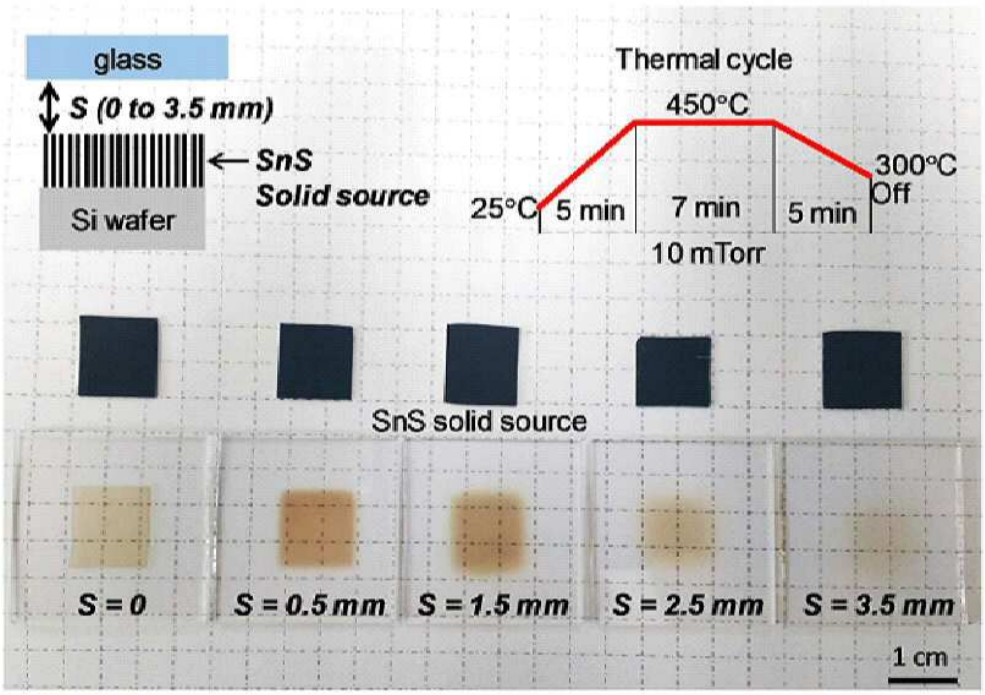
도면6


A
P1 P2 P3 P4
P5 P6 P7 P8 P9 P10
P11 P12 P13 P14 P15 P16
P17 P18 P19 P20
SnS thin film
B
Excitation
λ = 633 nm
(Ag)
(B3g)
(Ag)
(Ag)
Intensity
1000
500
0
0 50 100 150 200 250 300 350
Raman shift (cm-1)
P1 P2 P3 P4 P5 P6 P7 P8 P9 P10 P11 P12 P13 P14 P15 P16 P17 P18 P19 P20

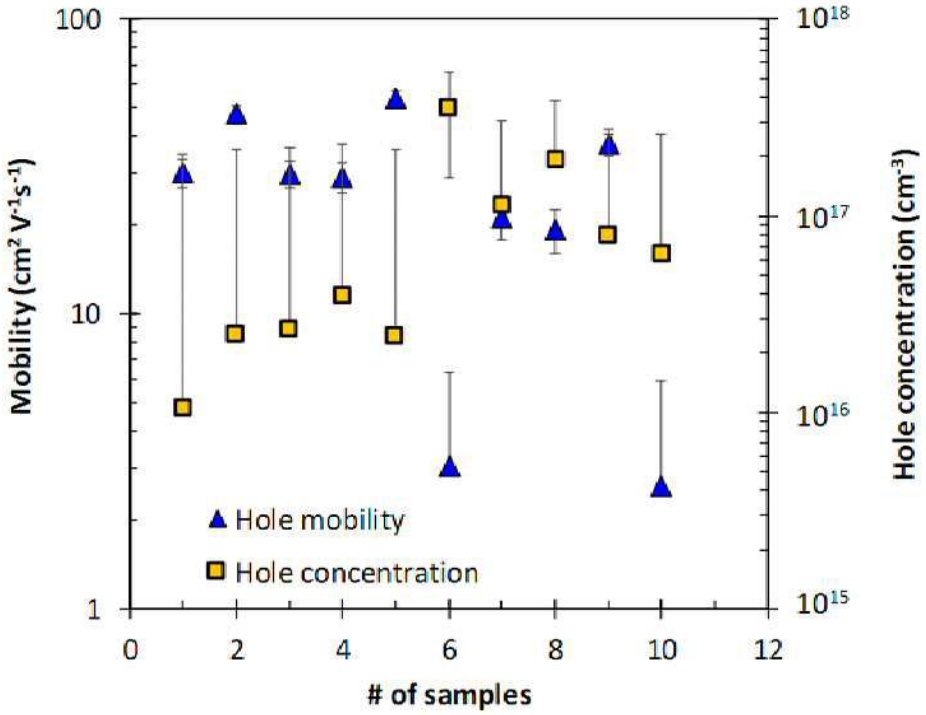
도면7


A
Reuse of SnS solid source
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Cycle 4
Cycle 5
Cycle 6
Cycle 7
Cycle 8
Cycle 9
Cycle 10
Thermal cycle
450°C
300°C
25°C
5 min
10 min
5 min
Off
10 mTorr
1.25 cm
2.5 cm
1 cm
B
Excitation λ 633 nm
Intensity
Raman shift (cm⁻¹)
SnS solid source
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Cycle 4
Cycle 5
Cycle 6
Cycle 7
Cycle 8
Cycle 9
Cycle 10
Glass

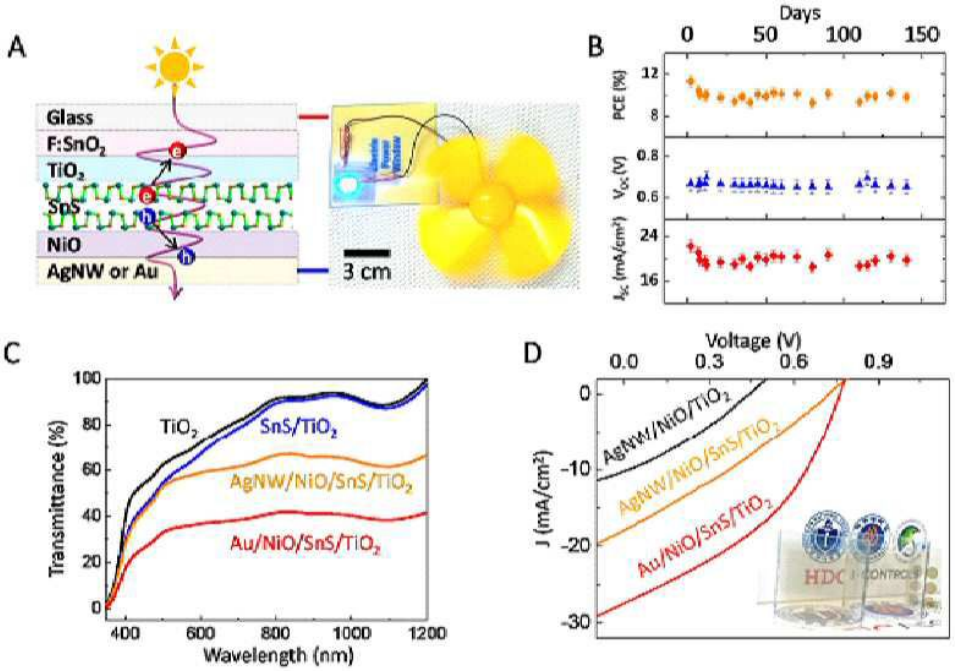
도면8


glass
S (0 to 3.5 mm)
SnS
Solid source
Si wafer
Thermal cycle
450°C
25°C
5 min
7 min
5 min
300°C
Off
10 mTorr
SnS solid source
S = 0
S = 0.5 mm
S = 1.5 mm
S = 2.5 mm
S = 3.5 mm
1 cm

도면9


Mobility (cm² V⁻¹s⁻¹)
Hole concentration (cm⁻³)
100
10
1
10¹⁸
10¹⁷
10¹⁶
10¹⁵
0
2
4
6
8
10
12
# of samples
Hole mobility
Hole concentration

도면10


A
Glass
F:SnO2
TiO2
SnS
NiO
AgNW or Au
3 cm
B
Days
0
50
100
150
PCE (%)
12
8
Voc (V)
0.8
0.6
Jsc (mA/cm²)
24
16
C
Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
TiO2
SnS/TiO2
AgNW/NiO/SnS/TiO2
Au/NiO/SnS/TiO2
400
600
800
1000
1200
Wavelength (nm)
D
Voltage (V)
0.0
0.3
0.6
0.9
J (mA/cm²)
0
-10
-20
-30
AgNW/NiO/TiO2
AgNW/NiO/SnS/TiO2
Au/NiO/SnS/TiO2