

ITO 나노와이어 기반의 투명 산화물 반도체 광전소자

김현기, 김홍식, Malkeshkumar Patel, 김준동^a

인천대학교 전기공학과 광전에너지소자연구실

ITO Nanowires-embedded Transparent Metal-oxide Semiconductor Photoelectric Devices

Hyunki Kim, Hong-Sik Kim, Malkeshkumar Patel, and Joondong Kim^a

Photoelectric and Energy Device Application Lab (PEDAL), Department of Electrical Engineering,
 Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received October 18, 2015; Accepted November 4, 2015)

Abstract: Highly optical transparent photoelectric devices were realized by using a transparent metal-oxide semiconductor heterojunction of p-type NiO and n-type ZnO. A functional template of ITO nanowires (NWs) was applied to this transparent heterojunction device to enlarge the light-reactive surface. The ITO NWs/n-ZnO/p-NiO heterojunction device provided a significant high rectification ratio of 275 with a considerably low reverse saturation current of 0.2 nA. The optical transparency was about 80% for visible wavelengths, however showed an excellent blocking UV light. The nanostructured transparent heterojunction devices were applied for UV photodetectors to show ultra fast photoresponses with a rise time of 8.3 mS and a fall time of 20 ms, respectively. We suggest this transparent and super-performing UV responder can practically applied in transparent electronics and smart window applications.

Keywords: Transparent photoelectric devices, ITO nanowires, NiO, ZnO, Heterojunction

1. 서론

금속과 산소의 이온결합으로 이루어지는 금속 산화물 반도체 (metal-oxide semiconductor)는 전기전도성이 우수하고 가시광영역의 투과성이 높기 때문에, 다양한 분야에서 활발한 연구가 진행 중이다. 대부분의 산화물 반도체는 높은 전자 이동도 ($>10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 나타내기 때문에 전자 이동도를 높이기 위한 별도의 도

핑 공정을 필요로 하지 않아 공정비용 상승의 문제가 없으며, 우수한 균일도로 대면적 구현이 가능한 장점을 지닌다 [1,2]. 게다가 3 eV 이상의 넓은 밴드갭을 가지기 때문에 가시광의 흡수가 거의 일어나지 않아 투명 소자 제작이 가능하다 [3]. 이러한 산화물 반도체 중에 가장 대표적인 물질인 ZnO (zinc oxide)는 높은 전기 전도도와 넓은 밴드갭 에너지 ($\sim 3.4 \text{ eV}$) n-type 반도체 특성을 가지며, 지구상에 풍부하게 존재하기 때문에 다른 산화물 반도체에 비해 비교적 가격이 낮다. 또한, 인체에 무해하다는 장점들로 많은 주목을 받고 있기 때문에 스피ن 트로닉스, 광전소자, 태양전지, 센서 응용소자에 널리 사용된다 [4,5]. 반면, p-type 산화물 반도체는 매우 드물어서, 완전한 투명 광전 소자

a. Corresponding author; joonkim@incheon.ac.kr

(transparent photoelectric devices)를 구현하기 위해서는 효과적인 p-type 산화물 반도체의 개발이 매우 시급하고 중요한 사안이다 [6,7].

이러한 투명한 광전소자에서, TCO (transparent conductive oxide)는 큰 역할을 한다. ITO (indium tin oxide)는 TCO의 대표적인 물질로서 광학 및 전기적 특성이 매우 뛰어나다 [8-10]. 본 연구에서는 필름 형태보다 더 많은 이점을 가지는 나노구조의 ITO를 이용하여 그 성능을 향상시키고자 하였다 [11,12].

본 연구에서는 완전 투명한 광전소자를 구현과 효과적인 소자 특성을 위해 ITO 나노와이어 기반의 n-type ZnO/p-type NiO의 이종접합 (heterojunction)에 대한 연구를 진행하였다. 3.6~4.0 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 NiO (nickel oxide)를 사용하여 능동적인 광전소자로 p-type 산화물 반도체로 이용하였으며, n-type ZnO 접합한 헤테로 접합의 투명 광전소자를 구현하였다. NiO와 ZnO의 헤테로 접합 구조는 매우 안정적이며 높은 속도의 성능을 보여주고 UV (ultraviolet) 포토디텍터로서 매우 중요한 역할을 한다. 투명한 광전소자는 빛이 이종접합의 후방부까지 도달하여, 효과적인 광전소자를 구현할 수 있었다.

2. 실험 방법

본 실험에서 이용한 기판은 두께 500 μm , 지름 100.0 mm의 쿼츠 기판을 사용하였으며, 실험 진행에 앞서 세정 작업을 수행하였다. Acetone, methanol, pure water순으로 각각 5분씩 ultrasonic cleaner를 이용하여 세정하였으며, nitrogen blowing으로 건조작업을 마쳤다. 실험에 필요한 금속 및 금속 산화물을 증착하기 위해 마그네트론 스퍼터링 시스템 (magnetron sputtering system, SNTEK)을 이용하였으며, 개략적인 공정 순서는 그림 1과 같다.



Fig. 1. Fabrication steps of ITO NWs-embedded n-type ZnO/p-type NiO heterojunction photoelectric device.

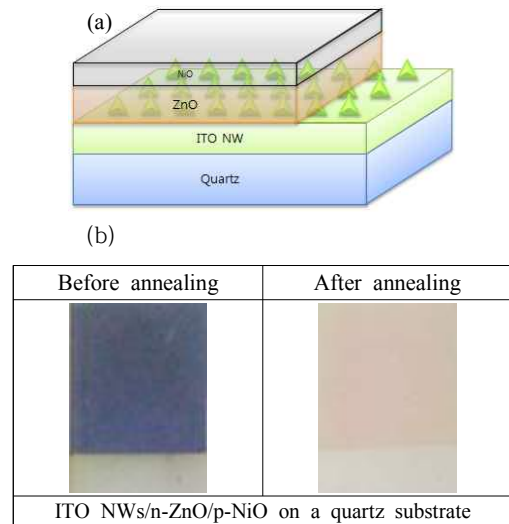


Fig. 2. (a) Schematics of ITO NWs/n-ZnO/p-NiO on a quartz substrate, (b) photo images of ITO NWs/n-ZnO/p-NiO/quartz with and without RTP treatment.

세정을 마친 쿼츠 기판 위에 DC 스퍼터링을 이용하여 ITO NW를 성장시켰으며, 그 위에 n형의 ZnO를 RF 스퍼터링을 이용하여 증착하였다. p형의 NiO를 위해, Ni을 먼저 DC 스퍼터링을 이용하여 ZnO 필름 위에 증착하였으며, 그 후에 NiO 형성을 위해 O_2 분위기에서 RTP (rapid thermal processing) 어닐링하였다. 이 실험 과정에 따른 디바이스의 헤테로 접합구조는 그림 2(a)와 같다. 우리는 ITO NW의 형태 및 전체 디바이스 구조를 관찰하기 위해 전계 방출형 주사 현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM_7800F)를 사용하였다.

또한, 디바이스의 광학적 특성을 보기위해 UV-vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800)을 이용하여 투과도를 측정했다. 전기적 특성을 보기 위한 I-V 특성 측정은 소스미터기 (Keithley, 2400)로 수행하였다. 광응답 장비 (WonA Tech, ZIVE SP1)를 이용하여 365 nm의 펄스형태의 UV 광 조사 (light illumination) 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서의 헤테로 접합은 쿼츠 기판 위에 ITO NWs/n-ZnO/p-NiO의 구조를 가진다. 본 연구의 모든 층의 형성은 대면적 공정이 가능한 스퍼터링 방식으로 증착하

였으며, NiO 형성을 위해 후 열처리 공정을 진행하였다. 그림 2(b)는 쿼츠 기판 위에 NiO/ZnO/ITO NW의 헤테로 접합의 실제 디바이스의 사진을 보여준다. 그림 2(b)는 열처리 전과 후의 사진으로서, 열처리 후에 디바이스의 투과도가 상당히 향상되는 것을 알 수 있다. 게다가 이러한 투명 광전소자는 인위적인 금속 전극의 형성이 필요치 않으므로, 빛의 감응 면적이 넓고 공정상의 용이성의 장점을 가진다.

3.1 ITO NW 성장

본 연구에서는 ITO NWs가 형성된 층을 기반으로 하여, n-ZnO/p-NiO 접합을 형성하였다. 스퍼터링 방식만을 이용하여 ITO NW를 성장시키는 방식은 대면적 적용이 가능한 효과적인 나노구조 형성 방식이다. ITO NW 성장을 위해, Ni을 템플릿으로 이용하였다. 50 sccm의 Ar 분위기의 상온에서 DC power를 사용하여 5 nm의 Ni을 증착시켰다. 기판 위의 Ni을 나노구조 형성을 위해 550°C의 온도에서 10분 동안 전열처리 했으며, 그 위에 600°C에서 ITO를 20분 동안 DC 스퍼터링하여 ITO NW를 성장시켰다.

그림 3은 실제로 성장시킨 ITO NW를 FE-SEM을 이용하여 촬영한 이미지이다.

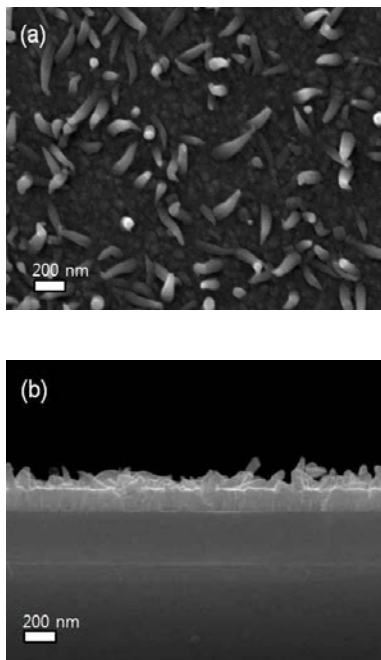


Fig. 3. Morphology of grown ITO NWs. (a) top view, (b) cross-sectional view.

3.2 NiO/ZnO의 증착 및 RTA 공정

ITO NWs (140 nm)/n-ZnO (260 nm)/p-NiO (32 nm) 구조를 형성하기 위해, 쿼츠 기판 위에 ITO NWs 성장된 층 위에 RF (radio frequency) 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하여 ZnO를 증착시켰다. 50 sccm의 Ar 분위기의 상온에서 RF-300 W로 30분 동안 진행했다. 이와 유사하게, Ni을 50 sccm의 Ar 분위기의 상온에서 DC-50 W로 15분 동안 증착했다. 마지막으로, NiO의 형성을 위해서 RTA (rapid thermal annealing) 공정을 O_2 가스 분위기에서 500°C로 20분 동안 진행하였다. 이 디바이스의 전체 구조는 FE-SEM을 사용하여 관찰하였다.

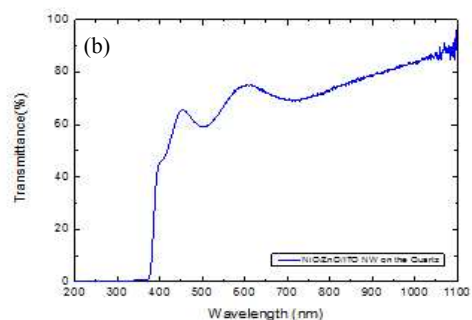
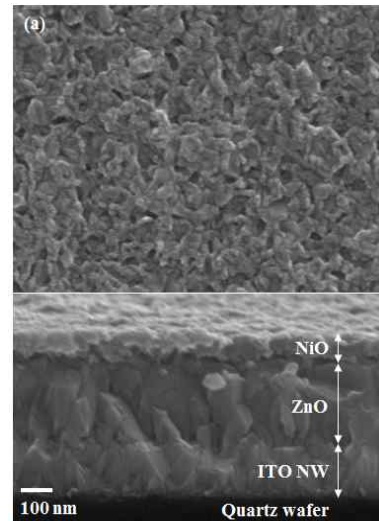


Fig. 4. (a) FE-SEM images and (b) transmittance of ITO NWs/n-ZnO/p-NiO heterojunction device.

쿼츠 기판 위에 성장된 ITO NWs/n-ZnO/p-NiO 헤테로 접합 디바이스의 표면 형태와 층들의 구조는

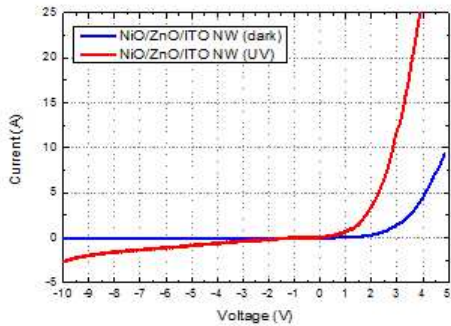


Fig. 5. I-V characteristic of ITO NWs/n-ZnO/p-NiO heterojunction device.

그림 4(a)에서와 SEM image와 같다. 나노 스케일 구조의 본 디바이스는 ITO NW 층이 약 140~150 nm, ZnO층이 약 200 nm, 그리고 NiO 층이 약 60 nm로 구성되어 있다. 본 디바이스의 투과도를 측정할 결과 그림 4(b)와 같은 그래프를 제공한다. 가시광 영역인 400~800 nm 범위에서는 80%에 가까운 투과율을 보였다. 반면, 400 nm 이하의 파장에 대해서는 0에 가까운 투과율을 보였다. 이는 NiO/ZnO/ITO NW의 헤테로 접합 디바이스가 해당 파장 (UV 영역)에 대해서 매우 높은 흡수 반응한다는 것을 알 수 있다.

이 헤테로 접합의 I-V 특성은 그림 5에 도시된다. 광전 소자의 접합 품질은 주로 정류 특성에 의해 결정되는데, -1 V에서의 전류 값과 +1 V에서의 전류 값의 비로 디바이스의 정류비 (rectifying ratio)를 계산할 수 있다 [13].

$$Rectifying\ ratio = \frac{I_{at+1V}}{I_{at-1V}} \quad (1)$$

이 금속 산화물 헤테로 접합 디바이스는 명확한 정류 특성을 보였으며, 약 0.2 nA의 상당히 낮은 역방향 포화 전류와 약 275의 정류비 값을 제공한다. 이것은 실질적으로, 전하 캐리어 수집이 상당히 효과적임을 나타낸다. 또한, 이러한 비선형 I-V 특성을 갖는 다이오드 동작은 열전자 방출 모델 (thermionic emission model)로 설명할 수 있다 [14]. 열전자 방출 이론에 따르면, 전류는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right] \quad (2)$$

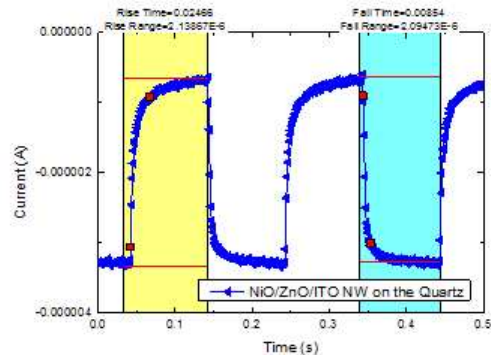


Fig. 6. Photoreponse of heterojunction under pulsed UV light ($\lambda=365$ nm) illumination.

여기서 I_0 는 포화전류 (saturation current)이며, k 는 볼츠만 상수, n 은 이상 계수, T 는 절대온도, q 는 전자의 전하량, 그리고 V 는 인가된 전압이다. ITO NWs/n-ZnO/p-NiO 헤테로 접합 디바이스의 광응답 특성에 대해서 UV 광원을 펄스형태로 조사 (illumination) 하였다.

그림 6은 3 mW/cm^2 의 전력밀도를 가지는 파장 365 nm의 펄스형태의 UV 광에 노출 시에 헤테로 접합 디바이스에서의 광전류 응답 특성이다. 광전류는 UV 빛을 온-오프함으로써 매우 빠른 상승과 하강을 보여준다. 측정된 광전류 반응 상승 시간과 하강 시간은 각각 8 mS와 20 mS를 보였다. 기존의 산화물 반도체 UV 센서, 특히 ZnO 기반의 포토디텍터들의 광반응 속도는 수초 단위의 매우 낮은 결과 (Al/ZnO/NiO/ITO/Glass의 경우 1.7-9 s, Quartz/ITO/NiO/ZnO/Al의 경우 1.4-6.4 s)를 보여준다 [15]. 반면, 본 연구에서의 디바이스는 매우 빠른 응답 특성을 보이는데, 이는 고품질의 p-n 금속 산화물 이종접합 다이오드 특성에 기인하는 것으로 특히, 나노구조의 효과적인 적용을 이용하여, 광전 특성을 향상하고 투명한 광전소자를 구현할 수 있는 효과적인 방법이 될 것으로 판단된다.

이러한 결과는 다양한 형태의 투명 광전소자와 스마트 윈도우 등 다양한 분야에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 대면적 적용이 가능한 스퍼터링 방법만을 이용하여 ITO NW를 성장시켰으며, 그 상부에 n-ZnO/p-NiO 형태의 헤테로 접합 광전소자를 제작하

였다. 이러한 산화물 반도체의 광전소자는 가시광 영역에서의 투과도가 80% 이상으로 확보되면서도, 자외선 영역은 효과적으로 차단하는데, 이러한 특성을 이용하여, UV photodetector로 활용하였으며, 반응시간이 수 mS로 기존의 결과보다 매우 빠른 광감응(photoresponse)을 구현할 수 있는 것으로 확인하였다. 이는 ITO 나노와이어가 광반응 면적을 효과적으로 증대시키는 형상제어 기법에 기인한다. 또한, 이러한 ITO NWs/n-ZnO/p-NiO 헤테로 접합 디바이스는 매우 낮은 역포화 전류 (0.2 nA)를 가지면서도 우수한 정류비 (275) 특성으로 실제적인 UV감응에서 매우 진보된 결과를 도출하는 기반이 되는 것으로 판단된다.

이러한 투명 광전소자의 개발은 투명전자 분야 및 스마트 윈도우 등 다양한 분야에 적용될 수 있는 근간 기술이 될 것으로 예상된다.

감사의 글

The authors acknowledge the financial support of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning, in a grant funded by the Ministry of Knowledge and Economy (KETEP-20133030011000).

REFERENCES

- [1] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **486**, 38 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.223>]
- [2] C. J. Kim, S. W. Kim, J. H. Lee, J. S. Park, S. I. Kim, J. C. Park, E. H. Lee, J. C. Lee, Y. S. Park, J. H. Kim, S. T. Shin, and U. I. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 252103 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3275801>]
- [3] H. S. Kim, M. Patel, H. K. Kim, J. Y. Kim, M. K. Kwon, and J. D. Kim, *Mater. Lett.*, **160**, 305 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.142>]
- [4] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2963 (1994). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.112478>]
- [5] W. I. Park, J. S. Kim, G. C. Yi, M. H. Bae, and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5052 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1821648>]
- [6] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1029 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1598624>]
- [7] H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **445**, 317 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01178-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01178-7)]
- [8] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Christey, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6451 (1999). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.371708>]
- [9] T. Karasawa and Y. Miyata, *Thin Solid Films*, **223**, 135 (1993). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90737-A](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(93)90737-A)]
- [10] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, and K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1403 (1990). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.576890>]
- [11] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, *Nature Materials*, **4**, 366 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1368>]
- [12] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Liu, S. L. Shi, Y. G. Wang, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 201907 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2203941>]
- [13] H. S. Kim, J. H. Yun, H. H. Park, M. D. Kumar, and J. D. Kim, *Mater. Lett.*, **148**, 174 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.090>]
- [14] R. K. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **41**, 614 (2009).
- [15] M. Patel, H. S. Kim, and J. D. Kim, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500232 (2015).
- [16] J. H. Yun, E. Lee, H. H. Park, D. W. Kim, W. A. Anderson, J. Kim, N. M. Litchinitser, J. Zeng, J. Yi, M. M. Kumar, and J. Sun, *Scientific Reports*, **4**, 6879 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep06879>]
- [17] J. Kim, J. H. Yun, H. Kim, Y. Cho, H. H. Park, M. M. D. Kumar, J. Yi, W. A. Anderson, and D. W. Kim, *Scientific Reports*, **5**, 9256 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep09256>]