

용액 공정 기반 NiO/ZnO계 자외선 센서용 재료 특성 연구

문성철, 이지선, 노경재, 양성주, 이성의^a

한국산업기술대학교 신소재공학과

A Study on the Material Characteristics of the NiO/ZnO Ultraviolet Sensor Based on Solution Process

Seong-Cheol Moon, Ji-Seon Lee, Kyeong-Jae No, Seong-Ju Yang, and Seong-Eui Lee^a

Department of Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 15073, Korea

(Received March 23, 2017; Revised May 15, 2017; Accepted May 22, 2017)

Abstract: Ultraviolet (UV) photodetectors are used in various industries and fields of research, including optical communication, flame sensing, missile plume detection, astronomical studies, biological sensors, and environmental research. However, general UV detectors that employ Schottky junction diodes and p-n junctions have high fabrication cost and low quantum efficiency. In this study, we investigated the characteristics of materials used to manufacture UV photodetectors in a low-cost solution process that requires easy fabrication of flexible substrates. We fabricated p-type NiO and n-type ZnO substrates with wide band gap by the sol-gel method and compared the characteristics of substrates prepared under different spin-coating and heat-treatment conditions.

Keywords: Ultra violet, Photodetector, Photovoltaic, UV detector, UV sensor, Sol-gel, Solution process, NiO/ZnO, p-n Junction, Semiconductor

1. 서론

자외선 센서는 광 통신, 화재 감지, 미사일 화염 탐지, 천문학, 생물학, 환경연구를 포함한 산업 및 군사 분야에 적용되고 있지만 [1-4], 내부광전효과에 의해 동작하는 pn접합형 광 센서의 경우 Si, Ge, GaAs와 같이 밴드갭 에너지가 작은 재료가 사용되어 가시광선 에너지에 의해 소자의 수명이 단축될 뿐만 아니라 가시광선과 적외선을 걸러내기 위한 필터가 별도로 필요하다는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 넓은 밴드갭을 갖는 재료를 사용할 경우, 밴드갭보다 낮은

에너지의 빛은 흡수하지 못하게 되고, 가시광선에 의한 노이즈 신호가 발생하지 않으며, 별도의 필터를 사용하지 않아도 된다는 장점이 있다 [5-8]. 넓은 밴드갭의 재료는 NiO, GaN, diamond, ZnO가 사용될 수 있는데, NiO는 3.7 eV의 밴드갭을 갖는 투명한 p-type 반도체로 잘 알려져 있으며, 암염구조를 나타내고, 3d8의 전자배치에서 d-d 전이가 일어나기 때문에 가시광선 영역에서의 낮은 흡수율을 갖는다 [9-11]. ZnO는 3.3 eV의 밴드갭을 갖는 친환경적인 재료로, 섬유 아연석구조를 나타내며, 합성 방법이 다양하여 많은 분야에 적용되고 있다 [12-14].

본 논문에서는 NiO와 ZnO를 Sol-gel법으로 제조하여 spin coating 공정 조건 및 열처리 조건에 따른 재료의 특성 연구를 진행하였다. 박막의 두께 및 입자사이즈는 FE-SEM 장비를 사용하여 확인하였고, 성분 분석 및 박막의 결정성 확인은 XRD 장비를 사용하였다.

a. Corresponding author; selee@kpu.ac.kr

전기적 특성 평가는 4-point probe 장비를 사용하여 조건별 면저항을 측정하였고, probe station과 I-V measurement system을 이용하여 254 nm 파장의 자외선 인가에 따른 전류 변화를 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Sol-Gel 용액 제조

NiO와 ZnO Sol 용액은 전구체로 각각 nickel acetate tetrahydrate (98%, Sigma Aldrich), Zinc acetate dihydrate (98%, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 용매는 2-Methoxyethanol (99.8%, Sigma Aldrich), 촉매는 ethanolamine (99.0%, Sigma Aldrich)을 사용해 0.5 M의 농도로 제조하였다 [15].

제조 공정은 2-Methoxyethanol 100 ml에 각 전구체를 0.05 mol 혼합하고 200 rpm으로 30분간 교반하며 용해시켜준 뒤, 교반을 하는 동시에 hot plate 온도를 60°C까지 가열하고 Ethanolamine을 0.05 mol 적하하여 투명하고 균질한 용액을 얻기 위해 2시간 동안 반응을 유지시켰으며, 제조된 용액은 24시간 동안 안정화 시켰다 [16].

2.2 UV Detector 제조

기판은 20 ohm/sq.의 면저항을 갖는 ITO glass를 사용하였으며, 5×5 cm의 사이즈로 자른 뒤 표면의 유기물이나 미세입자와 같은 이물질 제거하기 위해 아세톤과 에탄올을 이용하여 세척하였다. 하부전극으로 사용될 ITO는 설계한 패턴으로 형상을 제어하기 위해 노광공정을 진행하였는데, 감광성 용액은 AZ GXR-601 (46CP) p-type photoresist (PR)를 사용해 Spin Coater에서 500 rpm으로 5초, 2,000 rpm으로 30초 동안 코팅하였고, 110°C로 가열된 hot plate 위에서 1분간 soft bake시켰다. 노광은 mask aligner (MDA-400M, MIDAS)를 사용하여 photo mask와 PR이 도포된 기판을 정렬해준 뒤, 13.5초간 노광을 진행하였으며, PEB (post exposure bake) 공정으로 105°C로 가열된 hot plate 위에서 1분간 hard bake시켰다. 현상은 developer (MIF-300)를 사용해 기판을 1분간 담가 photo mask에 의해 빛을 받지 않은 부분의 PR은 남기고, 빛을 받은 부분의 PR은 제거될 수 있도록 진행하였다. 노광공정에 의해 PR이 패터닝된 기판은 50°C

로 가열시킨 ITO etchant (LCE-12)에 넣어 50초 동안 PR이 제거된 부분의 ITO를 제거시켰고, multi meter를 이용해 ITO가 제거되었는지 저항을 측정해본 뒤, 아세톤을 이용해 남은 PR를 박리시켜 ITO를 패터닝하였다.

하부 전극이 패터닝된 기판 위로 NiO 막을 형성하기 위해 제조한 NiO sol-gel 용액을 사용하였고, spin coater를 통해 1층, 3층, 5층으로 막을 코팅하여, 두께에 따른 특성변화를 확인하였다. 코팅 조건은 500 rpm으로 5초, 3,000 rpm으로 30초 동안 용액을 도포해준 뒤 250°C로 가열한 hot plate 위에 올려 10분간 건조시켰으며, 각 층을 형성할 때 마다 건조하는 과정을 반복하였다. 기판 위 형성된 NiO 막은 열처리 온도를 250°C, 350°C, 450°C, 550°C로 다르게 하여 소성을 진행하였고, 승온 속도를 5°C/min로 설정하고 온도 유지시간을 40분으로 하여 열처리하였다.

ZnO sol-gel 용액을 사용해 ZnO 막을 형성하는 공정은, NiO 막을 형성하는 것과 동일한 조건에서 진행하였으며, 후공정으로 열처리를 진행하지 않고 막을 형성하였다.

상부 전극으로 사용될 Al은 thermal evaporator 장비로 증착하였고, 전극 패턴이 형성된 metal mask를 기판 위에 올려 막을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성 평가 결과

그림 1에 나타난 NiO 박막의 단면 SEM images 결과로부터 열처리 온도에 따른 박막의 형상을 확인할 수 있는데, 250°C에서 열처리한 박막의 경우 149 nm의 두께를 나타내었고, 350°C에서 열처리한 박막은 22 nm 감소한 127 nm가 나타났으며, 450°C에서 열처리한 박막은 350°C에서 열처리한 박막에 비해 11 nm가 감소한 116 nm, 550°C에서 열처리한 박막의 경우 9 nm가 감소한 107 nm의 두께가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 두께 차이가 줄어드는 것을 보여주지만, 막의 두께가 계속해서 감소하고 있다는 것을 나타내었다.

또한 열처리 온도가 증가함에 따라 막을 이루는 입자 사이즈가 증가하는 경향을 확인할 수 있었는데, 이러한 결과는 그림 2에 나타난 소결 현상으로 설명할 수 있으며, 입자와 입자 사이 접합면을 중심으로 원자

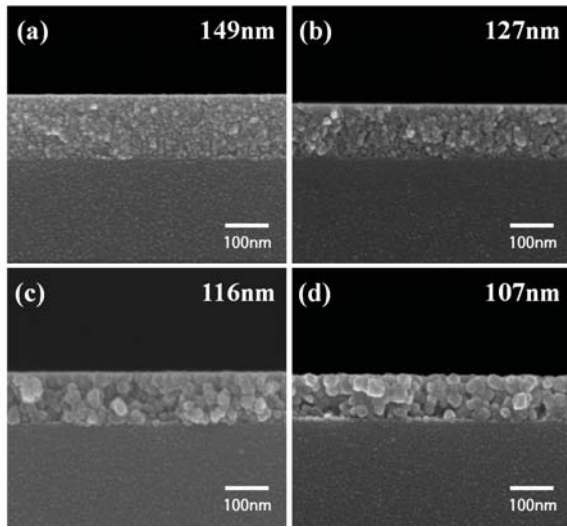


Fig. 1. SEM images of NiO thin films. Heat treatment temperature (a) 250°C, (b) 350°C, (c) 450°C, and (d) 550°C.

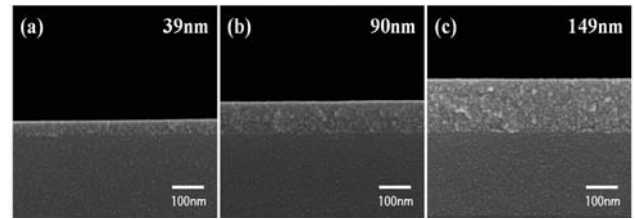


Fig. 3. SEM images of NiO thin films. Heat treatment temperature 250°C (a) 1 layer, (b) 3 layer, and (c) 5 layer.

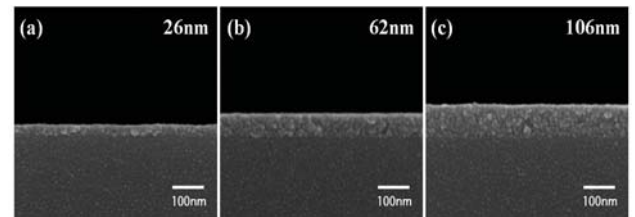


Fig. 4. SEM images of ZnO thin films. Heat treatment temperature 250°C (a) 1 layer, (b) 3 layer, and (c) 5 layer.

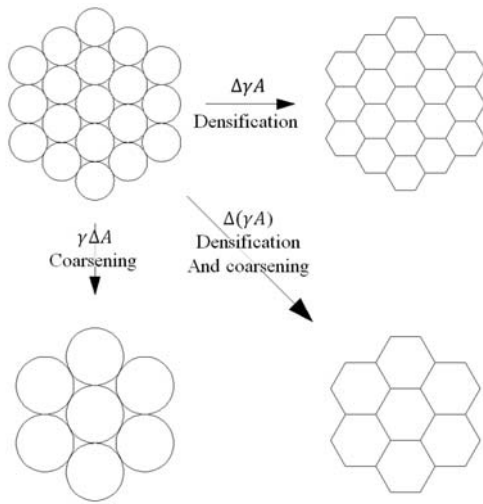


Fig. 2. Sintering process.

의 이동이 발생했기 때문에 결정립 조대화 및 고밀도화가 나타난 것으로 보여진다 [17,18].

그림 3은 250°C에서 열처리한 NiO 박막의 스펀코팅 횟수에 따른 SEM images 결과를 나타낸 것으로, 1층 코팅한 경우 39 nm의 두께를 나타내었고, 3층 코팅한 경우 51 nm 증가한 90 nm, 5층 코팅한 경우 59 nm 증가한 149 nm의 두께가 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 결과로부터 코팅 횟수가 2층 증가함에 따라 약 55 nm가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 250°C에서 열처리한 ZnO 박막의 스펀코팅 횟수에 따른 SEM images 결과를 나타낸 것으로, 1층 코팅한 박막의 경우 26 nm의 두께를 나타내었고, 3층 코팅한 경우 36 nm 증가한 62 nm, 5층 코팅한 경우 44 nm 증가한 106 nm의 두께가 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 코팅 횟수가 2층 증가함에 따라 약 40 nm가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

그림 5는 NiO 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것으로, 250°C에서 열처리한 박막의 경우 결정성이 낮지만 37.6, 43.7, 63.4°에서 회절 peak를 확인할 수 있었고, 350°C에서 열처리한 박막은 250°C에서 열처리한 박막과 결과가 비슷하지만 peak의 반가 폭이 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 450°C에서 열처리한 박막은 37.6, 43.7, 63.4, 75.7, 79.8°에서 모든 peak가 선명하게 나타난 것을 확인할 수 있는데, 350°C에서 열처리한 박막에 비해 결정성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 550°C에서 열처리한 박막의 경우 450°C에서 열처리한 박막에 비해 큰 변화는 없었지만, 높은 결정성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

전체적으로 결과를 비교해보면 열처리 온도가 450°C 일 때 결정성이 크게 증가한 것으로 보아, 350°C에서 450°C 사이의 온도에서 NiO 막이 잘 형성된다는 것을 확인할 수 있었다.

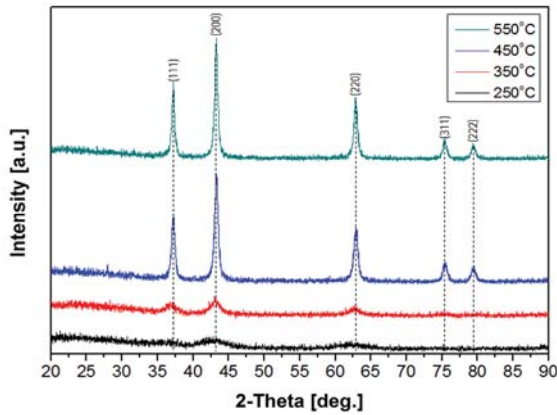


Fig. 5. XRD patterns of NiO thin films.

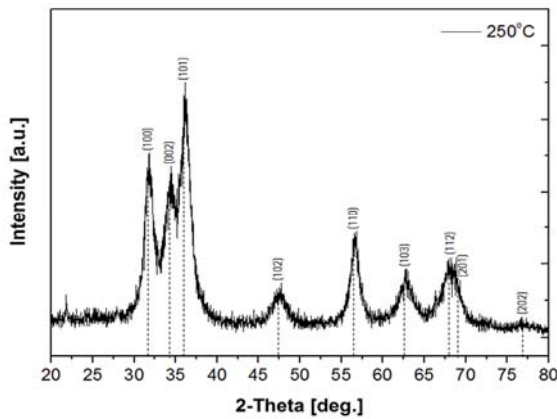


Fig. 6. XRD patterns of ZnO thin films.

그림 6은 ZnO 박막의 XRD 분석 결과를 나타낸 것으로, 250°C에서 열처리한 박막의 경우 31.8, 34.4, 36.2, 47.5, 56.5, 62.8, 67.9°에서 회절 peak를 확인할 수 있었다. 69, 76.9°에 해당하는 (201), (202)방향의 회절패턴은 확인하기 어려웠는데, 전체적으로 peak의 반가 폭이 크기 때문에 구별이 어려운 것으로 보인다.

3.2 전기적 특성 평가 결과

그림 7은 NiO 박막의 열처리 온도에 따른 자외선 인가 시의 전류 변화량을 나타낸 것으로, 박막의 열처리 온도가 250°C일 때 전류 변화량이 가장 낮게 측정되었으며, 350°C일 때 전류 변화량이 급격히 증가하여 가장 높은 변화량을 나타냈고, 다시 열처리 온도가 증

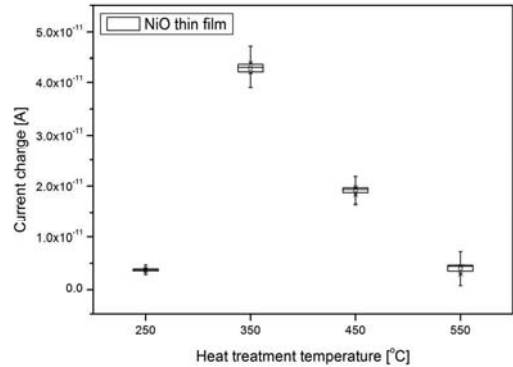


Fig. 7. Current change of NiO thin films with annealing temperature.

Table 1. Sheet resistance of NiO thin films.

Temperature (°C)	250	350	450	550
Sheet resistance (MΩ/□)	-	504.32	290.46	530.36
1 layer	-	504.32	-	-
3 layer	-	93.72	290.46	530.36
5 layer	-	51.54	205.82	357.04

가함에 전류 변화량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표 1에 나타난 면저항 측정결과와 유사한 경향을 나타내는데, 면저항이 측정되지 않았던 250°C에서 센서의 전류 변화량이 가장 낮았고, 면저항이 가장 낮게 측정되었던 350°C에서 전류 변화량 또한 가장 높게 측정되었으며, 350°C 이상의 열처리 온도에서 면저항이 점차 증가하고 전류 변화량 또한 감소한 것을 알 수 있었다.

이러한 결과는 NiO의 열처리 온도가 증가함에 따라 p-type에서 n-type으로 성질이 변화하여 다수캐리어인 홀에 비해 상대적으로 소수캐리어인 전자의 수가 증가했기 때문에 나타난 것으로 사료된다 [19].

그림 8은 NiO 박막의 적층 수에 따른 자외선 인가 시 전류 변화를 나타낸 것으로, NiO 박막이 1층 적층된 경우 0.9×10^{-8} A 부근에서 전류 변화가 나타났으며, 3층 적층된 경우에는 4.8×10^{-8} A에서 전류 변화가 나타났고, 5층 적층된 박막의 경우 9.0×10^{-8} A에서 전류 변화가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 표 1에 나타난 면저항 측정결과에서 NiO 박막의 적층 수가 증가함에 따라 면저항이 감소했기 때문인 것으로 생각된다.

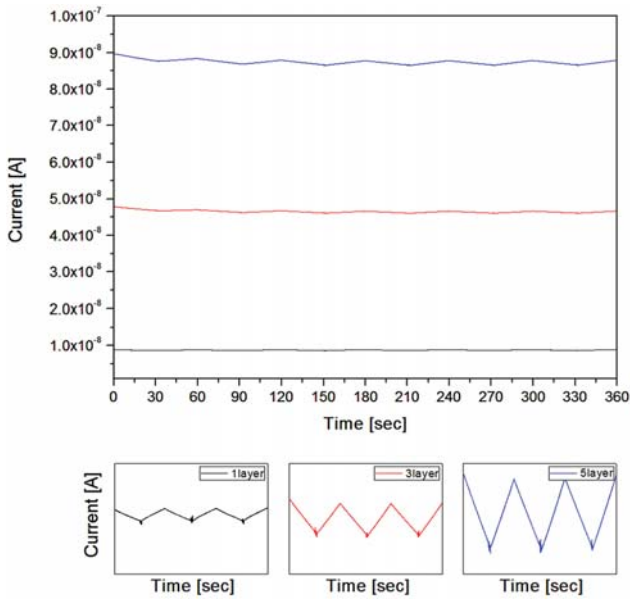


Fig. 8. Current change according to NiO thin film thickness.

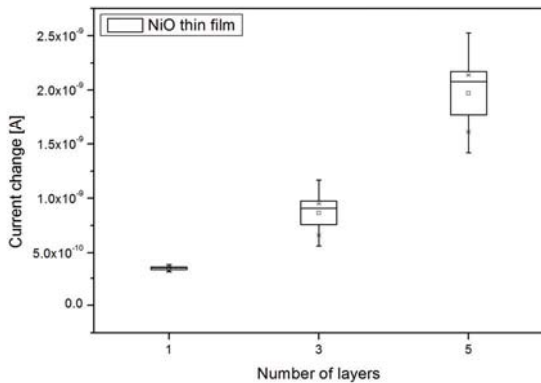


Fig. 9. Current change amount according to NiO thin film thickness.

그림 9는 NiO 박막의 적층수에 따른 전류 변화량을 나타낸 것으로, 전류 변화량 차이를 그래프로 확인할 수 있는데, 적층 수가 증가함에 따라 전류 변화량이 높아지지만 변화폭의 오차 또한 커진다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 10은 ZnO 박막의 적층 수에 따른 전류 변화를 나타낸 것으로, 그림 8에 나타난 NiO 박막의 적층 수에 따른 전류 변화 그래프와 차이를 나타내는데, 자외선을 인가하지 않을 때의 기준 전류값이 0으로 NiO 박막에서 기준 전류값이 변화했던 것과는 다른 결과가 나타났다. ZnO는 두께에 따른 면저항이 측정되지 않

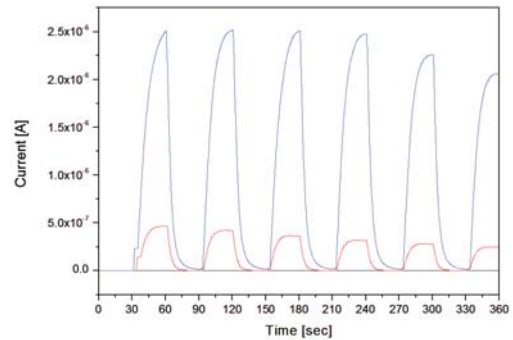


Fig. 10. Current change according to NiO thin film thickness.

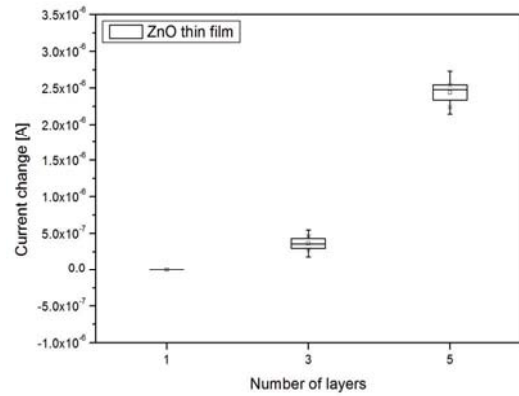


Fig. 11. Current change amount according to ZnO thin film thickness.

았는데, 이러한 이유에 의해 인가된 전압에 따라 전류 변화가 나타나지 않고, 자외선 인가에 의해서만 전류가 변화하는 특성을 나타낸 것이라 생각된다.

자외선을 인가하지 않을 때의 기준 전류값이 0이라는 것은 자외선 인가에 따라 발생하는 전류 변화에 오차로 작용할 수 있는 외부 요인이 적다는 것을 의미하며, 정밀한 센서로 사용하기에 적합한 특성을 나타낸다는 것을 예상할 수 있다. 또한 ZnO 박막의 적층 수가 증가함에 따라 전류 변화량이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 그림 11에 나타난 그래프에서 전류 변화량이 증가하였지만 그에 따른 전류 변화의 오차 범위가 크지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이는 그림 9에 나타난 NiO 박막의 전류 변화량 그래프와 비교하였을 때, NiO 박막의 적층수가 증가함에 따라 전류 변화 폭의 오차가 크게 증가하는 결과와는 대비되는 결과라는 것을 알 수 있으며, 이러한 특성 또한 자외선 센서로 사용하기에 적합하다는 것을 보여준다.

4. 결론

넓은 밴드갭의 NiO와 ZnO를 사용하여 선택적으로 자외선 파장영역의 빛을 흡수할 수 있는 자외선 센서에 대한 재료 특성 연구를 진행하였으며, SEM, XRD와 같은 장비를 사용하여 특성을 평가하였다.

구조적 특성 평가 결과로부터 NiO와 ZnO 박막의 적층 수가 증가함에 따라 두께가 증가한다는 것을 확인할 수 있었고, 열처리 온도가 증가할 경우 박막이 수축하지만, 결정성은 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 전기적 특성 평가 결과 NiO의 경우 열처리 온도가 350°C인 조건에서 면저항이 가장 낮게 측정되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 면저항이 증가하는 경향이 나타났다. 이는 NiO 박막의 열처리 온도별 자외선 센서 특성을 나타낸 결과와 유사한 경향을 따르는데, NiO의 열처리 온도가 증가함에 따라 p-type에서 n-type으로 성질이 변화하여 다수캐리어인 홀에 비해 상대적으로 소수캐리어인 전자의 수가 증가했기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 사료된다.

NiO와 ZnO의 적층 수에 따른 자외선 센서 특성은 박막의 두께가 증가함에 따라 전류 변화량이 증가하는 결과를 얻을 수 있었고, 전류가 변화하는 기준 전류값은 서로 다르게 나타났는데, ZnO의 경우 자외선을 인가하지 않을 때의 기준 전류값이 0으로 나타나 자외선 센서로 사용되기에 적합한 특성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과로부터 NiO가 5층 적층된 조건에서 350°C로 열처리할 경우 자외선 인가에 따른 전류 변화량이 가장 크다는 것을 알 수 있었으며, ZnO의 경우 5층으로 적층된 조건에서 250°C로 열처리할 경우 전류 변화량이 크고 기준 전류값이 낮아 센서의 정밀도를 높이기 좋은 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 한국연구재단의 중점연구소 사업 지원을 받아 수행된 연구임 (No. NRF-2017R1A6A1A03015562).

REFERENCES

[1] M. Razeghi and A. Rogalski, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7433 (1996).

- [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.362677>]
- [2] H. Fabricius, T. Skettrup, and P. Bisgaard, *Appl. Opt.*, **25**, 2764 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.25.002764>]
- [3] H. Ohta and H. Hosono, *Mater. Today*, **7**, 42 (2004). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00288-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00288-3)]
- [4] T. H. Moon, M. C. Jeong, W. Lee, and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.*, **240**, 280 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.149>]
- [5] M. Razeghi and A. Rogalski, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7433 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.362677>]
- [6] J. H. Edgar, *Cryst. Res. Technol.*, **30**, 910 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170300704>]
- [7] M. N. Yoder, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **43**, 1633 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1109/16.536807>]
- [8] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.371145>]
- [9] R. J. Powell and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, **2**, 2182 (1970). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2182>]
- [10] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2339 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2339>]
- [11] A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B*, **30**, 957 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.957>]
- [12] S. O'Brien, L.H.K. Koh, and G. M. Crean, *Thin Solid Films*, **516**, 1391 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.160>]
- [13] Y. Zhang, B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 131910 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1891288>]
- [14] H. Li, J. Wang, H. Liu, H. Zhang, and X. Li, *J. Cryst. Growth*, **275**, e943 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.098>]
- [15] Z. Liu, Z. Jin, W. Li, and J. Qiu, *Mater. Lett.*, **59**, 3620 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.064>]
- [16] P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, M. S. Lee, and C. C. Cheng, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3815 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.053>]
- [17] L. Ding, R. L. Davidchack, and J. Pan, *Comput. Mater. Sci.*, **45**, 247 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.09.021>]
- [18] F. F. Lange and B. J. Kellett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 735 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06209.x>]
- [19] K. I. Lee, M. Sc. *Electrical, Electronic, Optical and Local Structural Properties of NiO Thin Films* (Chungbuk National University, Cheongju, Korea, 2013) p. 22-33.
- [20] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, B. B. Haoua, and H. Ezzaouia, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **26**, 395 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.008>]
- [21] S. Sahoo, S. K. Barik, A.P.S. Gaur, M. Correa, G. Singh, R. K. Katiyar, V. S. Puli, J. Liriano, and R. S. Katiyar, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **1**, Q140 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.023206jss>]