

NiO 기반의 투명 금속 산화물 반도체 광전소자

반동균, 박왕희, 은승완, 김준동^a

인천대학교 전기공학과 광전에너지소자연구실

NiO-transparent Metal-oxide Semiconductor Photoelectric Devices

Dong-Kyun Ban, Wang-Hee Park, Seong Wan Eun, and Joondong Kim^a

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

(Received April 7, 2016; Revised May 18, 2016; Accepted May 24, 2016)

Abstract: NiO serves as a window layer for Si photoelectric devices. Due to the wide energy bandgap of NiO, high optical transparency (over 80%) was achieved and applied for Si photoelectric devices. Due to the high the high mobility, the heterojunction device (Al/n-Si/SiO₂/p-NiO/ITO) provide ultimately fast photoresponses of rising time of 38.33 μ s and falling time of 39.25 μ s, respectively. This functional NiO layer would provide benefits for high-performing photoelectric devices, including photodetectors and solar cells.

Keywords: Metal-oxide semiconductor, NiO, ITO, Heterojunction, Photoelectric device, Photodetector, Solar cell

1. 서 론

가시광영역의 투과성이 우수하고 금속과 산소의 이온 결합으로 이루어지는 금속 산화물 반도체 (metal-oxide semiconductor)는 높은 전자 이동도 (>10 cm²/Vs)를 나타내기 때문에 전자 이동도를 높이기 위한 별도의 도핑 공정이 필요로 하지 않아 공정비용 상승의 문제가 없으며, 산업 활용도가 매우 높은 물질로 다양한 전기/전자 분야와 solar cell, display, LED 등 대부분의 광전소자와 센서 응용소자에 이용되고 있다 [1].

이러한 산화물 반도체에 대표적인 물질인 NiO (nickel oxide)는 반응 속도와 민감도가 탁월한 고성능

p-type 금속 산화물로 이의 구조 특성을 이용하면 더욱 고성능의 그리고 다방면에서 활용할 반도체로서 빠른 응답속도와 전기 전도성의 개선을 구현할 수 있을 것이다. 또한 p-type 금속 산화물 반도체는 매우 드물기 때문에, 효과적인 p-type 산화물 반도체의 개발은 투명 전자소자에서 매우 중요한 사안으로 본 연구에 활용한 3.6~4.0 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 p-type 금속 산화물 NiO는 이에 의의가 있다 [2].

그리고 대부분의 광전소자는 불투명 금속 전극을 이용하고 있는데, 이는 광전소자에 빛이 투과될 수 있는 표면의 면적을 제한할 수 있다. 이를 개선하고자 불투명 금속 전극 대신 투명한 전도성 산화물 TCO (transparent conductive oxide)로서, ITO를 증착하여 광전소자 표면의 입사광량의 증대시킬 수 있었다. 그리고 광전소자에서 TCO는 큰 역할을 한다. ITO (indium tin oxide)는 TCO의 대표적인 물질로서 광학 및 전기적 특성이 매우 뛰어나다 [3-5]. 이 ITO를 NiO 윈도우 층(window layer) 위에 증착함으로써 광전소자

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

의 효율을 높였다.

본 연구에서는 n-type Si 기판 위에 금속 산화물 NiO와 ITO를 이용하여 n-Si/p-NiO/ITO 구조의 이종 접합(heterojunction)을 하여 신속한 광응답을 갖으며 전자 이동도가 우수한 광전소자를 제작하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 이용한 기판은 피라미드(pyramid) 구조로 텍스처링(texturing) 된 n type 실리콘(silicon) 기판을 사용하였으며, 연구 진행에 앞서 세정 작업을 수행하였다. Acetone, methanol, pure water 순으로 ultrasonic cleaner를 이용하여 각각 5분씩 세정하였으며 nitrogen blowing으로 건조작업을 수행하였다. 실험 진행에 있어서 필요한 증착작업을 수행하기 위하여 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하였으며, 공정 순서는 그림 1과 같다.

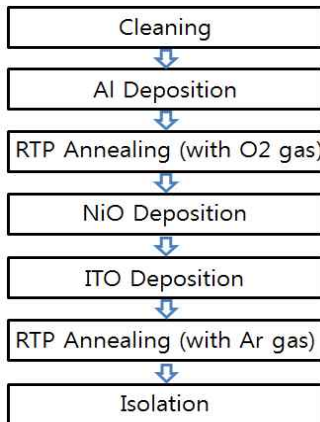


Fig. 1. Fabrication steps of devices.

세정을 마친 n-type 실리콘(silicon) 상부에는 O₂ 분위기에서 RTP (rapid thermal processing)를 이용한 어닐링(annealing) 공정을 거쳐 SiO₂ 막을 형성하여 주었다 [6]. 그리고 그 위에 NiO를 형성하기 위해 DC 스퍼터링을 이용하여 Ni 타겟에 아르곤 (Ar) 가스와 산소 (O₂)를 주입해주며 챔버(chamber) 내부에서 반응을 일으키는 reactive 방식으로 NiO를 증착하였고, 그 이후 ITO를 증착 후 Ar 분위기에서 RTP (rapid thermal processing) 어닐링 하였다. 이 실험 과정에 따른 디바이스의 접합구조는 그림 2와 같다.

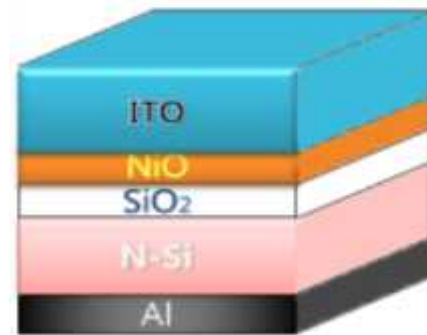


Fig. 2. Schematics of devices.

텍스처링 된 n-Si의 표면 모습과 전체적 디바이스의 구조를 관찰하기 위해 전계 방출 주사 전자 현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하였다. 또한, 전기적 특성을 알아보기 위하여 소스미터기(Keithley, 2400)를 이용하여 I-V 특성을 측정하였고, 외부의 전압 바이어스 인가 없이, 다양한 400 nm, 600 nm, 900 nm, 1,100 nm의 파장에 대해 디바이스의 광 응답을 측정하였으며, 디바이스의 투과도를 측정하여 보기 위하여 UV-vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800)을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작된 디바이스의 접합 구조는 n-Si/SiO₂/p-NiO/ITO의 구조를 가진다. 본 연구의 모든 층의 형성은 스퍼터링 방식으로 증착하여 대면적 공정이 가능하며 SiO₂의 형성과 ITO의 효율을 증가시키기 위하여 RTP를 이용한 열처리 공정을 진행하였다. 더불어 이러한 투명한 금속 전극을 활용한 광전소자는 공정상의 용이성의 장점을 가지며 입사되는 빛의 감응 면적이 넓어지는 장점을 가진다.

본 연구에서는 피라미드 구조로 텍스처링 된 n type Si을 기반으로 O₂ 분위기에서 RTP (rapid thermal processing)를 이용한 어닐링(annealing) 공정을 거쳐 10 nm 두께의 SiO₂ 막을 형성하여 주었다. 제작된 SiO₂층은 junction quality의 향상과 이후 증착되는 NiO의 Si으로의 diffusion을 감소시켜 주기에 탁월하다. 이후 그 위에 스퍼터의 타겟 물질로 니켈(Ni)을

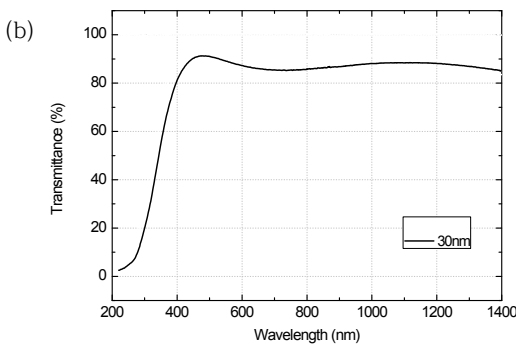
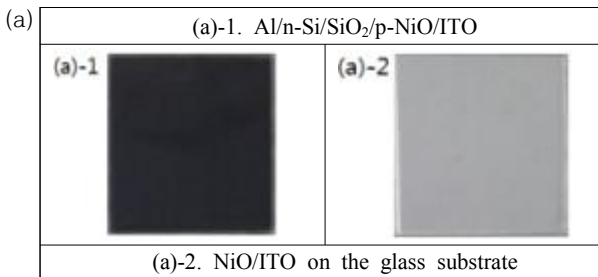


Fig. 3. (a) Image of devices and (b) transmittance of devices.

사용하고 실온(room temperature, RT)에서 아르곤 가스를 50 sccm, 산소 가스를 1 sccm 각각 공급하면서 DC power를 50 W로 인가하고 공정압력 5 mTorr에서 9분간 스퍼터링 공정을 수행하여 reactive 방식으로 제조되는 30 nm 두께의 p-type 금속 산화물 NiO 전도막을 증착하였다 [7]. 마지막으로, ITO를 50 ccm의 Ar 분위기의 상온에서 DC power를 300 W로 인가하여 3분 30초간 80 nm의 두께로 증착하였다. 또한 ITO를 증착한 이후에 RTP를 통하여 10분 동안 500°C의 온도에서 열처리 공정을 하여 주었으며 이는 TCO로서 작용하는 ITO의 효율을 높여주기 위함이다.

그림 3은 Al/Si/SiO₂/NiO/ITO의 차례로 접합된 실제 디바이스의 사진과 투과도를 나타낸다. 디바이스의 표면 색상은 보라빛에 가까운 색을 띠고 있음을 볼 수 있으며 가시광 영역에서 투과도가 80% 이상으로 확보되는 반면 자외선 영역은 효과적으로 차단되고 있음을 볼 수 있다.

이 디바이스에서 텍스처링 된 Si와 그 위에 증착된 NiO의 구조는 FE-SEM을 이용하여 표면과 단면을 관찰하였으며 그림 4는 FE-SEM 촬영 이미지이다. SEM 이미지를 보면 본 디바이스의 구성 NiO층의 두께는 약 30 nm으로 형성되어 있으며 나노 사이즈의 피라미드

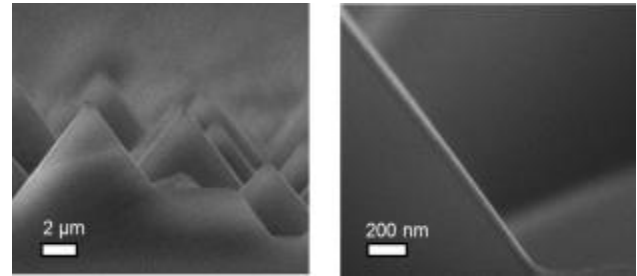


Fig. 4. FE-SEM images.

모습으로 텍스처링 된 Si 기판의 모습을 볼 수 있다. 피라미드 구조의 표면은 입사광의 반사를 줄이며 Si로 유입되는 광량을 증가시켜 주어 디바이스의 효율을 높여 줄 수 있다.

이 NiO 기반의 투명 전극 금속 산화물 반도체 광전소자 디바이스의 전류-전압 특성(I-V curve)를 측정 한 결과 그림 5(a)와 같은 그래프를 제공한다. 광전소자의 접합에 대한 품질은 주로 정류 특성에 의하여 결정된다. 이 정류 특성은 -1 V에서의 전류 값과 그리고 +1 V에서의 전류 값의 상대비로 디바이스의 정류비(rectifying ratio)를 알 수 있다.

$$\text{Rectifying ratio} = \frac{I_{at+1V}}{I_{at-1V}}$$

이 디바이스는 뚜렷한 정류 특성을 보였으며, 약 41.3의 정류비 값으로 전하 캐리어의 수집이 비교적 효과적임을 나타낸다. 그림 5(b)는 광 전류-전압 특성을 기반으로 디바이스의 광효율을 관찰하기 위하여 그래프의 양전압-음전류에 해당하는 일부분을 확대하였다.

태양전지의 효율을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

여기서 η 은 태양전지의 효율을 의미하고, J_{sc} 는 단락 전류밀도, V_{oc} 는 개방전압, FF는 fill factor(충전율 또는 곡선인자), P_{in} 은 입사된 빛의 출력에너지이며 AM1.5에서 측정된다.

측정 결과로부터 J_{sc} -0.0004 mA/cm², V_{oc} 0.173 V, FF는 20025를 확인했으며, 위 식을 기반으로 0.014%의 효율을 기록했다. 본 NiO 기반의 쇼트키 접

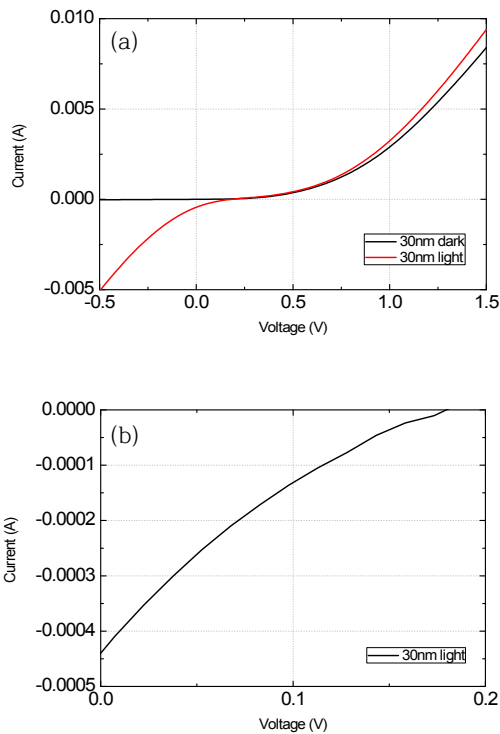


Fig. 5. (a) I-V characteristic of devices and (b) efficiency of devices.

합(Schottky junction) 디바이스의 태양전지 효율은 상대적으로 낮는데, 이는 NiO의 큰 직렬저항 때문으로 판단된다. 향후 지속된 연구를 통하여 NiO의 직렬저항을 감소시킨다면 효율을 향상시킬 수 있는 중요한 요소가 될 것으로 판단되며 전기전도성이 우수하여 광학적으로 투과도가 높은 NiO를 이용한 기능성 전면 접합이 태양전지에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

본 디바이스의 광응답 특성에 대해서 알아보기 위하여 외부의 전압 바이어스는 없이 다양한 특정 파장에 대하여 펄스형태로 디바이스에 조사(illumination)하였고, 온-오프 되는 빛에 대한 전류를 측정하였다.

그림 6은 각각 파장 400 nm 600 nm 900 nm 1,100 nm의 펄스형태의 빛에 노출 시에 디바이스에서의 광전류 응답 특성이다. 측정된 광전류 반응 상승 시간과 하강 시간은 각각 600 nm 파장에서 58.33 μ S와 63.51 μ S, 900 nm 파장에서 58.75 μ S와 57.02 μ S, 1,100 nm 파장에서 38.33 μ S와 39.25 μ S를 보였으며 1,100 nm의 파장에서 가장 신속한 상승, 하강 시간을 볼 수 있었다. 단파장인 400 nm에서의 노이즈

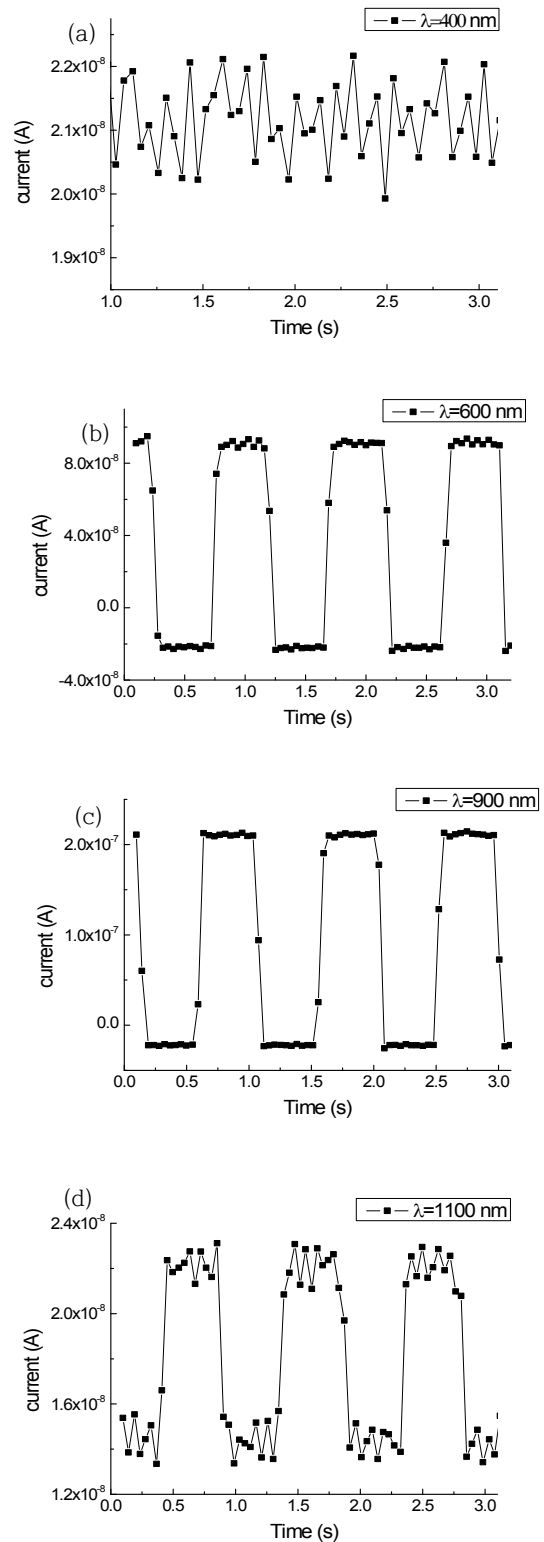


Fig. 6. Light on/off response of device at (a) 400 nm, (b) 600 nm, (c) 900 nm, and (d) 1,100 nm wavelength.

가 심한 이유는 400 nm 파장의 높은 에너지 (>3 eV)와 관련 있다. Si 물질의 밴드갭 에너지 대역폭 1.12 eV를 고려하면, 400 nm 파장의 에너지는 상대적으로 몹시 크며, Si의 표면에서만 흡수가 된다.

400 nm 파장에 대한 Si에서의 흡수 길이는 약 100 nm으로 매우 작다. 다시 말해, 단파장 400 nm의 흡수는 Si의 100 nm의 깊이에서 모두 흡수되어 쉽게 재결합으로 손실된다. 반면 적색 파장의 600 nm와 근적외선 파장 900 nm에서는 Si에서 완전한 흡수가 이루어지며 입사한 파장에 의하여 발생하는 캐리어의 포집도 효과적으로 이루어 그 결과 광전소자가 해당 파장에서 높은 감응도와 적은 노이즈 보이게 되었다.

광전류는 빛을 온-오프함으로써 매우 빠른 상승과 하강과 높은 광응답비를 보여준다. 도시된 그래프를 통하여 광응답비를 구할 수 있는데 광응답비를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{Photoresponse ratio} = \frac{I_{\text{light-on}}}{I_{\text{light-off}}}$$

광응답비(photoresponse ratio)는 600 nm의 파장에서 4.54, 900 nm의 파장에서 9.85, 1,100 nm의 파장에서 1.67을 보이며, 400 nm의 단파장에서는 디바이스의 상부층인 ITO, NiO 층에서의 흡수가 높아 실제로 Si에 흡수되는 광량(photon)이 제한적이게 될 것이다. 또한 Si의 흡수 길이는 매우 짧다. 이러한 이유로 단파장에서의 반응도는 낮아지게 된다. 1,100 nm의 장파장에서 광응답비가 낮은 이유는 광자 에너지(photon energy)를 발생시키는 광생성 캐리어(photo-generated carriers)가 상대적으로 Si 웨이퍼의 깊은 부분에서 발생하고, 이러한 광생성 캐리어가 전극에 포집되기까지의 거리가 길기 때문에 재결합(recombination)이 증가하고 광생성 전류는 감소하며 감소광 응답비는 감소하게 된다.

900 nm의 파장에서 가장 큰 광응답비가 나타난다. 이는 금속 산화물 NiO 도전 층의 전기 우수성을 증명하는 것이다. 실질적으로 이 파장 영역은 Si 재료 소자에서 매우 중요하다. 따라서 NiO 도전 층은 Si 태양전지 응용에 크게 기인할 것이다. 기존의 산화물 반도체를 이용한 광센서에 비하여 본 연구에서의 디바이스는 매우 신속한 광응답 특성을 보이는데, NiO 기반의 신개념 p-n 금속 산화물 이종접합 반도체의 제작과 특성에 대한 결과 또한 기존의 결과에 비하여 광학적, 전기적 특성을 향상하며 광전소자, 광검출기(photo

detector) 등 다양한 광전 관련 디바이스에 새로운 기술을 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 대면적 적용이 가능한 스퍼터링과 RTP만을 이용하여 디바이스를 제작하였으며, n-Si 상부에 RTP를 이용하여 어닐링을 통한 SiO₂를 형성한 후 p-NiO를 증착한 다음 ITO층을 TCO로서 증착시킨 헤테로 접합 광전소자를 제작하였다.

이러한 산화물 반도체의 광전소자는 가시광 영역에서 투과도가 80% 이상으로 확보되면서도, 자외선 영역은 효과적으로 차단되는데 이러한 특성을 이용하여 UV photodetector로 활용하였으며, 반응시간이 기존의 결과보다 매우 빠른 광감응(photoresponse)을 구현할 수 있는 것으로 확인하였다. 이는 n-Si와 헤테로 접합한 p-NiO와 그리고 TCO로서의 ITO가 광전소자의 품질을 효과적으로 증대시켰다는 것에 기인한다.

이러한 반응 속도와 민감도가 탁월한 고성능 p-type 금속 산화물인 NiO (nickel oxide)의 구조 특성을 이용한 n-Si/p-NiO/ITO 구조의 투명 전극 금속 산화물 반도체 광전소자의 개발은 가시광영역의 투과성이 높고 전기전도성이 우수하며 또한, 대부분의 광전소자에서 이용하던 불투명한 전극을 투명한 ITO로 대체함으로써 빛의 감응면적을 넓혀 광전 효율을 높일 수 있는 효과적인 광전소자 적용될 수 있는 근간기술이 될 것으로 예상된다 [8-10].

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*, **438**, 38 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.223>]
- [2] K. H. Kim, H. S. Kim, M. Patel, and J. D. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 808 (2015).

- [3] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6451 (1999).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.371708>]
- [4] T. Karasawa and Y. Miyata, *Thin Solid Films*, **223**, 135 (1993). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)9073-A](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(93)9073-A)]
- [5] 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>]
- [6] M. D. Kumar, H. K. Kim, and J. D. Kim, *Sensors and Actuators A*, **223**, 290 (2015).
- [7] C. Battaglia, S. M. de Nicolas, S. D. Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif, and A. Javey, *Applied Physics Letters*, **104**, 113902 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4868880>]
- [8] L. G. Gerling, S. Mahato, C. Voz, R. Alcubilla, and J. Puigdollers, *Appl. Sci.*, **5**, 695 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app5040695>]
- [9] K. M. Kang, J. H. Yoon, Y. C. Park, and J. D. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 276 (2014).
- [10] Z. H. Wang, S. H. Lee, D. H. Kim, J. H. Kim, and J. K. Park, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**, 1592 (2010).