

원자층 증착법의 성장온도에 따른 산화아연 기반 투명 유연 자외선 검출기의 광전류에 대한 연구

최종윤¹, 이건우², 나영채², 김정현¹, 이재은¹, 최지혁¹, 이성남^{1,2} 

¹ 한국산업기술대학교 나노반도체공학과

² 한국산업기술대학교 IT반도체융합공학과

A Study on the Growth Temperature of Atomic Layer Deposition for Photocurrent of ZnO-Based Transparent Flexible Ultraviolet Photodetector

Jongyun Choi¹, Gun-Woo Lee², Young-Chae Na², Jeong-Hyeon Kim¹, Jae-Eun Lee¹,
Ji-Hyeok Choi¹, and Sung-Nam Lee^{1,2}

¹ Department of Nano & Semiconductor Engineering, Korean Polytechnic University, Siheung 15073, Korea

² Department of IT Semiconductor Convergence Engineering, Korean Polytechnic University, Siheung 15073, Korea

(Received August 18, 2021; Revised September 6, 2021; Accepted September 15, 2021)

Abstract: ZnO-based transparent conductive films have been widely studied to achieve high performance optoelectronic devices such as next generation flexible and transparent display systems. In order to achieve a transparent flexible ZnO-based device, a low temperature growth technique using a flexible polymer substrate is required. In this work, high quality flexible ZnO films were grown on colorless polyimide substrate using atomic layer deposition (ALD). Transparent ZnO films grown from 80 to 200 °C were fabricated with a metal-semiconductor-metal structure photodetectors (PDs). As the growth temperature of ZnO film increases, the photocurrent of UV PDs increases, while the sensitivity of that decreases. In addition, it is found that the response times of the PDs become shorter as the growth temperature increases. Based on these results, we suggest that high-quality ZnO film can be grown below 200 °C in an atomic layer deposition system, and can be applied to transparent and flexible UV PDs with very fast response time and high photocurrent.

Keywords: Photodetector, Zinc oxide, Atomic layer deposition, Flexible substrate, Colorless polyimide

산화아연 기반의 광 검출기는 3.37 eV의 넓은 밴드 갭 에너지, 60 meV의 엑시톤 결합 에너지 및 높은 열 전도성으로 인해 자외선 검출기의 반도체 재료로 주목받고 있다 [1-3]. 대부분의 산화아연 기반의 광 검출기는 사파이어,

실리콘, 유리와 같이 취성이 있는 단단한 기판을 사용하여 제작된다 [3-5]. 그러나 최근 웨어러블 및 플렉시블 디스플레이 등에 적용 가능한 투명하고 유연한 광전소자의 수요가 의료, 헬스케어, 항공우주, 군사 분야에서 증가하고 있으며, 이에 따라 인체에 무해하면서도 유연성이 높은 플렉시블 광전 소자에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다 [1-3,6,7]. 이러한 연구들은 주로 폴리머 기판에 적합한 저온공정을 달성하기 위하여 플라즈마를 활용한 고주파 플라즈마 스퍼터 장치 혹은 플라즈마 화학 기상 증착 장

✉ Sung-Nam Lee, snlee@kpu.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

치들을 통하여 박막을 성장시킨다 [1-3,8,9]. 그러나 플라즈마로 인한 플라즈마 데미지는 박막의 품질을 저해하는 요소로써 작용하여 고품질의 반도체 박막을 형성하는 데 치명적이다 [10]. 하지만 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)의 경우 플라즈마를 사용하지 않으면서도 전구체의 주입, 질소 기체의 퍼지를 반복하여 원자층을 쌓아 올리는 방식으로 저온에서도 자기제한적 성장을 통한 높은 균일도와 두께 정밀도 및 단차 피복성이 우수한 고품질의 반도체 박막의 성장이 가능하다 [11-15]. 이에 착안하여 본 연구에서는 녹는점 및 유리전이 온도가 매우 높아 고온에서도 수치 안정성이 뛰어나며 투명한 무색 폴리이미드(colorless PI, CPI)를 기판을 사용하여 산화아연 기반의 자외선 검출기 박막을 원자층 증착장치를 이용하여 성장하였다. 특히, 200°C 이하의 저온공정에 따른 산화아연의 박막 특성과 자외선 검출기의 특성을 분석하였다 [13,16].

산화아연 박막은 CN1사의 Atomic-Classic 원자층 증착기를 사용하여 무색 폴리이미드 기판 위에서 성장되었다. 원자층 증착장치의 반응로에 무색 폴리이미드를 장입 후 성장온도를 80°C에서 200°C 사이로 변화하여 온도에 따른 산화아연 박막 특성을 연구하였다. 이때, 질소 퍼지 유량은 1,200 sccm의 일정한 유량을 유지하였고, 아연과 산소의 전구체로 DEZn와 H₂O가 사용되었다. 이때, DEZn와 H₂O의 주입시간을 2.0초로 유지하였으며, 질소 가스를 사용하여 1.0초 동안의 퍼지를 실시하였다. 이 DEZn 주입 - 질소 퍼지 - H₂O 주입 - 질소 퍼지의 순으로 250회 반복하여 산화아연 박막을 성장하였다. 이후, 성장된 산화아연/폴리이미드 템플릿에 하드마스크를 이용하여 그림 1에서 보여주듯이, 금속-반도체-금속 구조의 광 검출기를 제작하였다. 이때 사용된 금속 전극은 열 증발기를 이용하여 40 nm의 알루미늄 전극을 증착하였다.

무색 폴리이미드 기판 위에 성장된 산화아연 박막의 표면 특성을 분석하기 위하여 원자 힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 사용하여 성장온도에 따른 산화아연

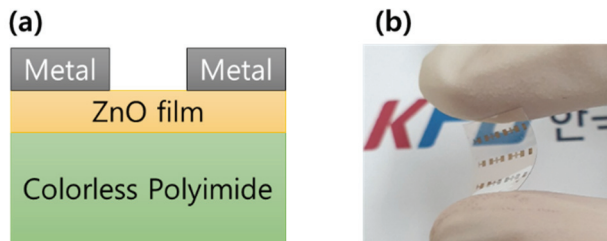


Fig. 1. Cross-sectional schematic (a) and photograph (b) for ZnO-based metal-semiconductor-metal (MSM) ultraviolet photodetectors fabricated by a hard masking process.

반도체 박막의 표면 구조 변화를 비교 분석하였다. 광학적 특성 분석을 위하여 광 여기 발광(photoluminescence, PL)과 UV-Visible 분광계를 사용하여 자외선 검출기 특성에 영향을 줄 수 있는 밴드갭 및 광 여기 발광 특성을 체계적으로 분석하였다. 또한, 금속-반도체-금속 광검출기 구조를 이용하여 자외선 검출기의 특성을 산화아연 박막의 성장 온도에 따라 분석하였다. 특히, 산화아연 박막 성장온도에 따른 자외선 광검출기의 암전류, 자외선 전류 및 광검출 전류 등의 특성을 체계적으로 분석하였다.

그림 2(a)는 무색 폴리이미드 기판을 사용하여 원자층 증착법으로 산화아연 박막을 80°C에서 200°C까지 성장온도를

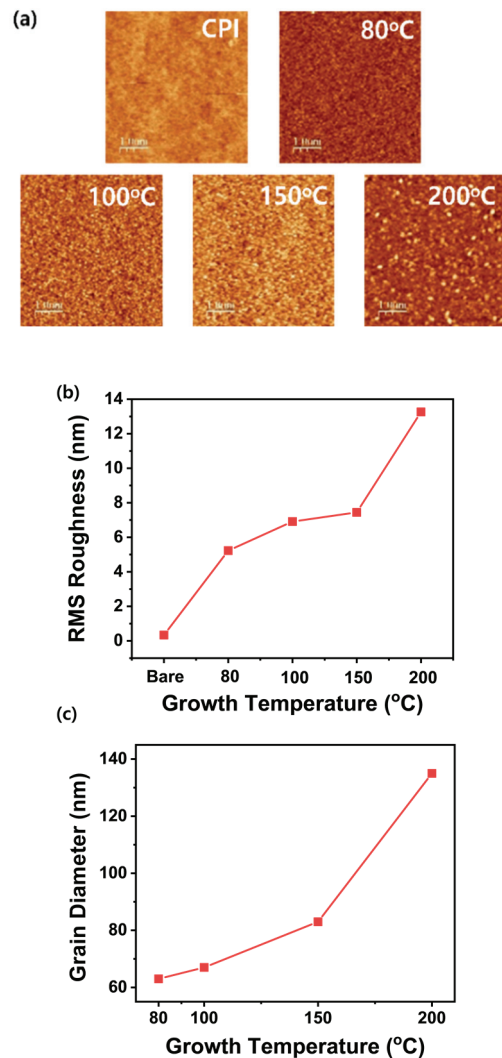


Fig. 2. (a) AFM images of ZnO films grown on colorless polyimide substrates with different growth temperatures from 80 to 200°C, (b) the surface root mean square roughness, and (c) average surface grain size of ZnO films as a function of growth temperature.

변화함에 따른 표면 구조를 원자 힘 현미경을 이용하여 측정한 사진들이다. 산화아연 박막이 성장되지 않은 무색 폴리이미드 기판은 매우 깨끗하고 평평한 표면 구조를 나타내고 있다. 하지만 원자층 증착법을 이용하여 산화아연이 성장된 박막의 표면 구조는 매우 작은 표면 결정립이 관찰되었다. 또한, 성장온도가 증가함에 따라서 표면 결정립의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)와 (c)는 원자 힘 현미경 분석을 통하여 박막 성장온도가 증가할수록 성장된 ZnO 박막의 표면 거칠기 및 표면 결정립의 크기를 나타내었다. 이 결과로부터, 표면 거칠기는 성장온도가 80°C에서 200°C로 증가함에 따라서 5.23 nm에서 13.26 nm로 증가하였고, 표면 결정립의 크기도 63 nm에서 135 nm까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 150°C 이상의 박막 성장 조건에서 ZnO 박막의 표면 거칠기 및 표면 결정립의 크기가 더욱 크게 증가하는 것을 확인하였다. 이로 ZnO 박막은 150°C 이하의 성장온도에서는 표면 결정립이 성장온도에 따라 선형적으로 증가하고, 150°C 이상으로 성장온도가 증가함에 따라 원자층 증착법에서 표면 흡착 원자의 이동성이 급격히 증가하여 100 nm 이상의 큰 표면 결정립을 형성한 것으로 판단된다 [17].

그림 3(a)는 무색 폴리이미드 기판과 이 기판 위에 각기 다

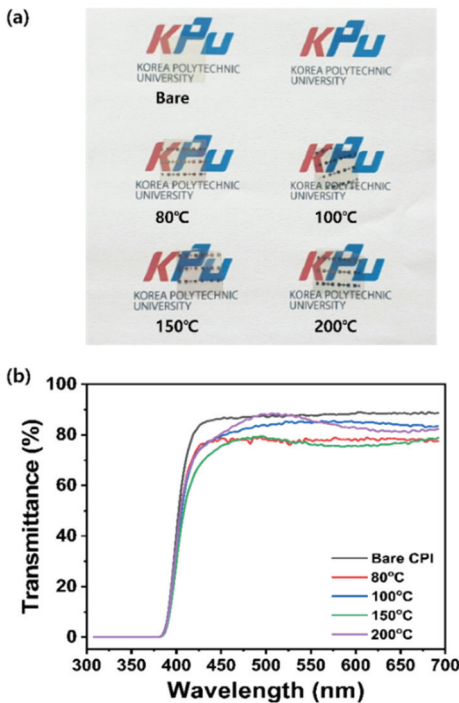


Fig. 3. (a) The overall image of the whole samples and non-deposited bare CPI film and (b) transmittance of the fabricated samples under different growth temperature and a non-deposited bare CPI film.

른 온도에서 성장된 산화아연 박막의 사진이다. 이 사진에서 보여주듯이 성장온도에 상관없이 모든 샘플이 뒷면의 글자를 명확하게 보여줄 수 있을 정도로 투명한 박막이 성장되었음을 알 수 있다. 그림 3(b)는 각기 다른 성장온도에서 성장된 산화아연/폴리이미드 템플릿의 광투과도를 UV-Visible 분광계를 사용하여 측정된 스펙트럼이다. 산화아연 박막이 성장됨에 따라 투과도는 감소하였지만, 각각의 4가지 온도조건에서 성장시킨 산화아연 기반의 광 검출기의 투과도를 분석한 결과 모든 광 검출기의 투과도가 70% 이상의 매우 높은 투과도를 유지하는 것을 확인하였다.

그림 4는 각기 다른 성장온도에서 성장된 산화아연 박막에 대한 포토루미네선스 스펙트럼을 나타내었다. 이때, 사용된 광원은 266 nm 레이저 광원을 사용하여 산화아연/무색 폴리이미드 기판 샘플에 조사하여 PL 측정하였다. 150°C 미만의 성장온도에서 제작된 산화아연 박막은 밴드 엇지 발광 및 깊은 준위 발광이 관찰되지 않았다. 이는, 성장온도가 낮기 때문에 비정질의 산화아연 박막이 성장됨에 따라 광여기 발광이 관찰되지 않은 것으로 판단된다. 하지만 성장온도가 150°C 이상으로 증가함에 따라 그림 4에 보여주듯이 산화아연 박막의 밴드갭과 일치하는 370 nm 영역에서 관찰되기 시작하였으며, 성장온도가 200°C로 증가함에 따라 산화아연 박막의 PL 세기가 크게 증가하였다. 또한, 산화아연 박막의 성장온도가 증가할수록 산소 공공이 원인으로 추정되는 500~550 nm 영역의 불순물 준위의 발광세기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다 [18]. 이는 산화아연 박막 성장온도가 증가함에 따라 표면 흡착 원자의 표면 이동도가 증가하기 때문에 표면 결정립의 크기가 증가하여 결정립계와 관련된 결정결함이 감소해 전체적인 박막의 표면 결정성이 향상됨에 따라 결정 결함의 감소에 의한 광발광의 증가로 판단된다.

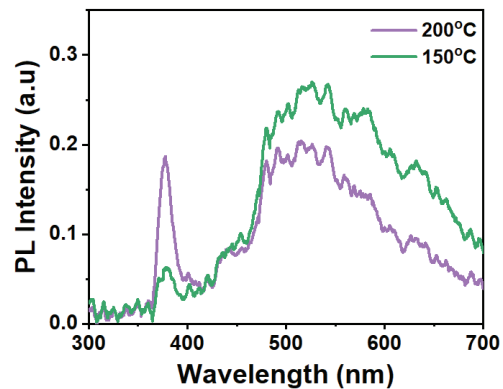


Fig. 4. PL spectra of ZnO film on colorless polyimide substrates grown at 150°C and 200°C in the ALD system.

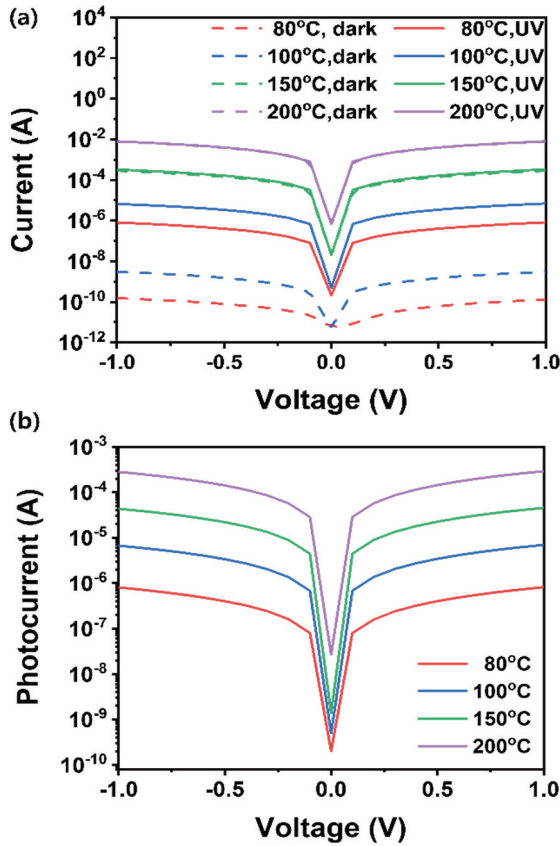


Fig. 5. (a) Log scaled I-V curves of dark (dot line) and UV currents (solid line) for ZnO-based photodetectors grown at the different growth temperatures, (b) the photocurrent of photodetectors as a function of bias from -1.0 V to +1.0 V. The photocurrent (I_{photo}) is calculated by subtracting I_{dark} from I_{UV} ($I_{photo} = I_{UV} - I_{dark}$).

무색 폴리이미드 기판 위에 성장된 산화아연 박막을 이용하여 금속-반도체-금속 구조의 자외선 검출 센서의 특성을 측정하고자 암실에서 소자에 -1.0 V에서 1.0 V를 인가한 후 암전류를 측정하였고, 이후 소자에 365 nm 파장의 자외선을 60초 동안 조사한 후 전류를 측정하여 그림 5(a)에 각각 나타내었다. 그 결과 박막의 성장온도가 증가할수록 암전 상태에서의 암전류값이 증가하는 것을 확인하였다. 이는, 박막의 성장온도가 증가하면서 산화아연 박막의 점결함에 의한 진성 캐리어 농도가 증가하고, 이에 따라 박막의 전도도가 증가하기 때문으로 판단된다 [15,19]. 또한, 365 nm 광여기에 따라 자외선 전류와 암전류의 차이로 계산된 광전류($I_{photo} = I_{UV} - I_{dark}$)도 성장온도 증가에 따라 함께 증가하였다. 이는, 표면 결정성의 향상으로 산화아연 박막의 광여기 특성이 그림 4에서 보여주듯이 향상하였기 때문으로 판단된다.

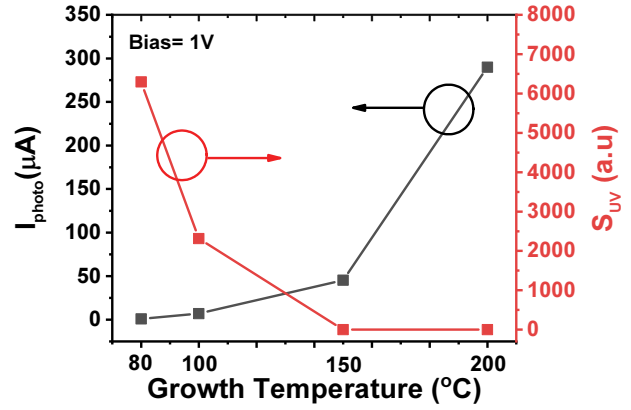


Fig. 6. Photocurrent (I_{photo}) and photosensitivity (S_{UV}) of ZnO-based photodetector as a function of ZnO growth temperature. Photocurrent and photosensitivity were measured at a bias of +1.0 V bias.

그림 6은 무색 폴리이미드 기판 위에 성장된 산화아연 박막을 이용한 자외선 검출기의 광전류 및 광반응도를 성장온도의 함수로 나타낸 그래프이다. 이는, 산화아연 박막의 성장온도가 증가할수록 자외선 조사 시의 광전류값은 크게 증가하지만, 광민감도는 반대로 감소하는 현상을 나타내고 있다. 박막 성장온도 증가에 따라 광민감도의 감소는 광전류의 증가량보다 암전류의 증가량이 더욱 크기 때문에 광민감도는 감소하는 것으로 판단된다. 또한, 80°C에서 성장된 산화아연 광 검출기는 낮은 광전류량에도 불구하고, 약 6,300의 매우 높은 광민감도 값을 나타내고 있다. 본 연구에서의 광민감도(photosensitivity, S_{UV})는 다음과 같은 식 (1)을 통하여 계산되었다 [8,20].

$$S_{UV} = \left[\frac{I_{UV} - I_{dark}}{I_{dark}} \right] \quad (1)$$

그림 7(a)~(d)는 산화아연 박막의 성장온도가 각각 80, 100, 150 및 200°C로 변화함에 따라 시간에 따른 자외선 반응도를 나타내었다. 성장온도가 증가함에 따라 자외선 노출 시 광전류의 증가가 확인되었으며, 최대 광전류에 도달하는 시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다. 세부적인 성장온도에 따른 자외선 센서의 반응 속도를 분석하기 위하여 자외선 센서들의 자외선 조사 시 반응 그래프를 식 (2)를 이용하여 피팅, 상승 및 하강시간을 계산하여 그림 7(e)에 나타내었다 [21].

$$I_{photo} = I_{dark} + A_1 \exp(t/\tau_1) + A_2 \exp(t/\tau_2) \quad (2)$$

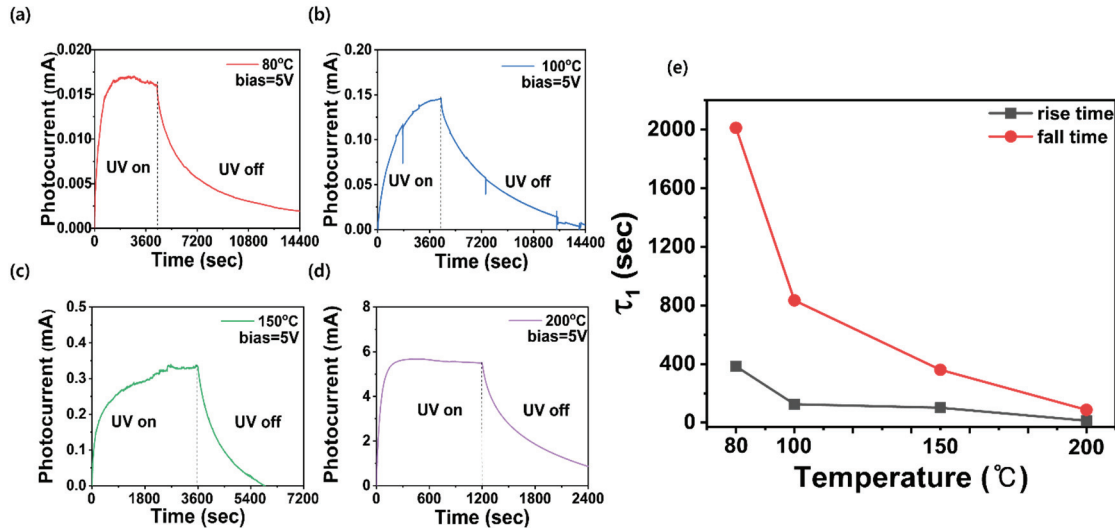


Fig. 7. Time dependent photocurrent of ZnO-based photodetectors grown at (a) 80, (b) 100, (c) 150, and (d) 200°C. (e) The rise and fall time of the photodetector as a function of growth temperatures.

5.0 V의 전압이 인가된 상태에서 시간에 따른 광전류값을 측정한 결과, 박막의 성장온도가 증가할수록 상승시간과 하강시간이 매우 빠르게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 80°C에서 성장된 산화아연 자외선 센서의 상승시간은 384초에서, 200°C에서 성장된 자외선 센서는 12.8초로 크게 감소되었다. 또한, 80°C에서 성장된 산화아연 센서의 하강시간보다 200°C에서 성장된 자외선 센서의 하강시간이 2,011초에서 87초로 매우 크게 감소되었다. 이는, 150°C 이상의 고온에서 성장된 산화아연 검출기가 자외선 조사에 따른 표면 산소의 탈착 반응이 빠르게 진행되고, 이에 따라 박막 내의 공핍 영역이 빠르게 감소하기 때문에 자외선 반응에 따른 광전류의 증가가 빠르게 나타남으로 광반응 상승시간이 감소하는 것으로 판단된다.

정리하자면, 본 연구에서는 원자층 증착법을 이용하여 유연하고 투명한 무색 폴리이미드 기판 위에 산화아연 박막을 80~200°C에서 성장시켰다. 성장온도가 증가함에 따라 표면 결정립 및 거칠기가 증가하고 포토리미네선스의 밴드갭 발광이 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 금속-반도체-금속 구조의 높은 투과도를 가진 자외선 검출기를 구현하였다. 산화아연 박막 성장온도가 증가함에 따라 광검출기의 광전류는 증가하지만, 광민감도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 시간에 따른 반응 속도를 확인한바 성장온도가 80°C에서 200°C로 상승함에 따라 상승시간이 31.6배 및 하강시간이 23.1배 단축되는 것을 확인하였다. 이 결과로부터, 우리는 원자층 증착법을 이용하여 200°C 이하의 온도에서 높은 광전류 및

빠른 반응 속도를 갖는 투명하며 플렉시블 산화아연 자외선 검출기를 얻을 수 있었다.

ORCID

Sung-Nam Lee

<https://orcid.org/0000-0002-4800-5199>

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 한국연구재단에서 주관하는 중견연구 과제(NRF-2020R1A2C1009630)의 지원으로 수행된 연구 결과입니다.

REFERENCES

- [1] J. H. Mun, H. J. Lee, S. H. Lee, T. S. Yoon, S. H. Han, and D. H. Kim, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 10922 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02181>]
- [2] S. J. Young, Y. H. Liu, M.D.N.I. Shiblee, K. Ahmed, L. T. Lai, L. Nagahara, T. Thundat, T. Yoshida, S. Arya, H. Furukawa, and A. Khosla, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 3522 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00556>]
- [3] S. Bai, W. Wu, Y. Qin, N. Cui, D. J. Bayerl, and X. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4464 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101319>]
- [4] K. Liu, M. Sakurai, and M. Aono, *Sensors*, **10**, 8604 (2010). [DOI:

- <https://doi.org/10.3390/s100908604>]
- [5] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *J. Cryst. Growth*, **225**, 110 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(01\)00830-2](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(01)00830-2)]
- [6] D. Lee, M. L. Seol, G. Motilal, B. Kim, D. I. Moon, J. W. Han, and M. Meyyappan, *ACS Sens.*, **5**, 1028 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b02544>]
- [7] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03090>]
- [8] Y. Duan, M. Cong, D. Jiang, W. Zhang, X. Yang, C. Shan, X. Zhou, M. Li, and Q. Li, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1900470 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201900470>]
- [9] J. Sun, D. A. Mourey, D. Zhao, and T. N. Jackson, *J. Electron. Mater.*, **37**, 755 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0362-7>]
- [10] H. K. Kim, D. G. Kim, K. S. Lee, M. S. Huh, S. H. Jeong, and K. I. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 183503 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1923182>]
- [11] S. M. George, *Chem. Rev.*, **110**, 111 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900056b>]
- [12] S. H. Lee, S. B. Kim, Y. J. Moon, S. M. Kim, H. J. Jung, M. S. Seo, K. M. Lee, S. K. Kim, and S. W. Lee, *ACS Photonics*, **4**, 2937 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01054>]
- [13] G. B. Lee, S. H. Song, M. W. Lee, Y. J. Kim, B. H. Choi, *Appl. Surf. Sci.*, **535**, 147731 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147731>]
- [14] A. J. Karttunen, L. Sarnes, R. Townsend, J. Mikkonen, and M. Karppinen, *Adv. Electron. Mater.*, **3**, 1600459 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600459>]
- [15] H. Li, D. Han, Z. Yi, J. Dong, S. Zhang, X. Zhang, and Y. Wang, *IEEE Trans. Electron Devices*, **66**, 2965 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2915625>]
- [16] L. Petti, N. Müenzenrieder, C. Vogt, H. Faber, L. Büthe, G. Cantarella, F. Bottacchi, T. D. Anthopoulos, and G. Tröster, *Appl. Phys. Rev.*, **3**, 021303 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4953034>]
- [17] X. T. Hao, J. Ma, D. H. Zhang, Y. G. Yang, H. L. Ma, C. F. Cheng, and X. D. Liu, *Mater. Sci. Eng. B*, **90**, 50 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00828-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00828-5)]
- [18] Manju, M. Jain, S. Madas, P. Vashishtha, P. Rajput, G. Gupta, M. U. Kahaly, K. Özdoğan, A. Vij, and A. Thakur, *Sci. Rep.*, **10**, 17364 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74436-8>]
- [19] A. Rezk and I. Saadat, *IEEE Electron Device Lett.*, **40**, 240 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2019.2890831>]
- [20] D. K. Kwon, S. J. Lee, and J. M. Myoung, *Nanoscale*, **8**, 16677 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c6nr05256h>]
- [21] H. Li, J. Huang, Q. Zheng, Y. Zheng, *Vacuum*, **172**, 109089 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109089>]