

MoO₃ 기반 실리콘 이종접합 IR 영역 광검출기 개발

박왕희^{1,2}, 김준동^{1,2,a}, 최인혁^{3,b}

¹ 인천대학교 차세대융합에너지중점연구소 광전에너지소재연구실

² 인천대학교 전기공학과

³ 한국전력공사 전력연구원

MoO₃/p-Si Heterojunction for Infrared Photodetector

Wang-Hee Park^{1,2}, Joondong Kim^{1,2,a}, and In-Hyuk Choi^{3,b}

¹ Photoelectric and Energy Device Application Lab, Multidisciplinary Core Institute for Future Energies, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

² Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

³ KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, Daejeon 34056, Korea

(Received May 10, 2017; Revised June 14, 2017; Accepted June 25, 2017)

Abstract: Molybdenum oxide (MoO₃) offers pivotal advantages for high optical transparency and low light reflection. Considering device fabrication, n-type MoO₃ semiconductor can spontaneously establish a junction with p-type Si. Since the energy bandgap of Si is 1.12 eV, a maximum photon wavelength of around 1,100 nm is required to initiate effective photoelectric reaction. However, the utilization of infrared photons is very limited for Si photonics. Hence, to enhance the Si photoelectric devices, we applied the wide energy bandgap MoO₃ (3.7 eV) top-layer onto Si. Using a large-scale production method, a wafer-scale MoO₃ device was fabricated with a highly crystalline structure. The MoO₃/p-Si heterojunction device provides distinct photoresponses for long wavelength photons at 900 nm and 1,100 nm with extremely fast response times: rise time of 65.69 ms and fall time of 71.82 ms. We demonstrate the high-performing MoO₃/p-Si infrared photodetector and provide a design scheme for the extension of Si for the utilization of long-wavelength light.

Keywords: MoO₃, p-type silicon, Photoresponse, IR, Photodetector

1. 서론

광검출기는 생체 의학에서부터 광학 저장 장치에 이르기까지 다양한 응용 분야에 필수적인 광전자 장치이다 [1]. 반도체 기반의 자외선, 가시광 및 적외선 범위의

의 광검출기는 실리콘 기반의 광검출기 장치로 발전했다 [2]. 기존의 실리콘 기반의 광검출기는 850 nm보다 짧은 파장에서 높은 응답성을 나타내는데 응답성을 보다 높이기 위해서는 긴 흡수 영역이 필요하다 [3]. 가장 일반적인 반도체인 실리콘은 1.1 eV의 간접 밴드갭을 가지기 때문에 근적외선 어플리케이션에 부적합하다 [3-5]. 따라서 상대적으로 높은 밴드갭을 갖는 금속 산화물 반도체와 실리콘의 이종 접합으로 적외선에서도 높은 응답성을 갖는 광검출기를 제작하여야 한다. 적외선 광검출기는 광통신, 열 이미징 및 센서 네트워크의 중요한 하나의 요소이며, 최근에는 원격외선 이

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

b. Corresponding author; inhyukchoi@kepcoco.kr

Copyright ©2017 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.

미징 및 실온에서의 작동에서 사용 가능하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 850 nm 이하에서 높은 응답성을 나타내는 광검출기의 파장 스펙트럼을 확장하면 천문학, 국방, 의료 진단 및 위성지도 작성 분야에 도움이 된다 [6].

금속 산화물 반도체중 하나인 산화 몰리브덴(MoO_3)은 산소 결핍이 있는 n형 반도체로서 3.2 eV의 밴드갭을 갖는다 [7]. MoO_3 은 매우 높은 일함수를 갖는데, 이는 태양 전지, 유기 전자 장치등의 흡수체 물질에 있는 정공 수집에 유리하여 고성능을 위한 hall contact으로 광범위하게 연구되고 있다 [8,9]. 또한 아주 높은 녹는 점, 전기 전도도, 인성을 가져 촉매, 센서, 포토크로믹, 일렉트로크로믹 재료 등과 같은 고급 응용 분야에 사용된다 [10].

본 실험에서는 MoO_3 와 p type 실리콘간의 p-j 접합을 형성하고 전면 및 후면의 전극으로 Al을 이용하여 Al/ MoO_3 /p-si/Al 구조의 산화물 반도체-반도체 이종 접합 IR 광검출기를 제작하였으며, MoO_3 의 광학 특성, 물질 특성 및 광검출기의 전기적 특성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 MoO_3 의 광학적 특성을 분석하기 위해 투명한 glass 기판과 광검출기를 제작하기 위해 두께 525 μm 의 p-type 실리콘을 사용했다.

실험 공정에 앞서 두 기판은 ultrasonic cleaner를 이용하여 acetone, methanol, di water의 차례로 세정 작업을 각각 5분씩 진행한 후 nitrogen blowing으로 건조 작업을 진행했다.

본 실험에서 사용 된 모든 금속 및 금속 산화물은 magnetron sputtering system을 이용하여 PVD 방식으로 증착했다. 공정 순서는 그림 1에 도식화하였다.

MoO_3 의 경우에는 스퍼터링 타겟을 몰리브덴(Mo)으로 하여 p-type 실리콘과 glass 기판에 증착한 후, RTP (rapid thermal processing)을 통해 MoO_3 가 형성되게 하였다.

그 후에 p-type 실리콘 기판 후면 및 전면 전극으로 알루미늄(Al)을 증착하였으며, 전면 전극을 증착할 경우에는 새도우 마스크(shadow mask)를 이용했다. 마지막으로 Isolation 작업을 거쳐 1 cm^2 면적의 광검출기를 완성했다.

광검출기에 형성된 MoO_3 의 두께를 확인하기 위해

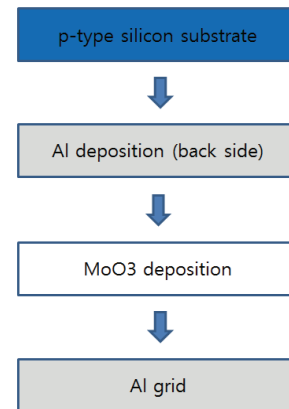


Fig. 1. Fabrication steps of Al/ MoO_3 /p-si/Al heterojunction IR photodetector.

전계 방출형 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하였고, MoO_3 의 광학적 특성을 확인해 보기 위해 UV-vis spectro photometer (UV-2600)를 사용하여 투과율과 반사율을 측정했다. 또한 광검출기의 전기적 특성 및 광응답을 확인하기 위해 Keithly, LED, 광응답 장비(WonA, ZIVE SP1)를 이용했다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 본 실험의 MoO_3 의 SEM image로써 p-type 실리콘 위에 증착된 MoO_3 의 단면도를 보여 준다. MoO_3 는 비정질 형태로 약 673 nm가 형성됐다. 후면 및 전면 전극으로 사용된 Al의 두께는 약 100 nm 및 150 nm이다. 그림 2(b)는 Al/n- MoO_3 /p-type si/Al 구조 광검출기의 실제 사진과 도식도이다.

전면 및 후면 전극으로는 내식성과 전기전도성이 좋은 Al을 사용하였으며 전면 전극을 증착할 때에는 새도우 마스크(shadow mask)를 사용했다. 이는 최대한 많은 빛이 MoO_3 표면으로 조사가 될 수 있게끔 하기 위함이다.

본 실험에서의 MoO_3 는 Magnetron sputtering system을 이용하여 Mo를 p-type 실리콘, glass 기판 위에 증착하고 RTP (rapid thermal processing)을 이용하여 산소(O_2)를 주입하며 고온에서 급속열처리공정(550°C, 10분)을 통해 형성하였다. 이는 XRD와 JCPDS 분석을 통하여 확인하였다.

그림 3은 본 실험에서 제작한 MoO_3 의 XRD 그래프이다.

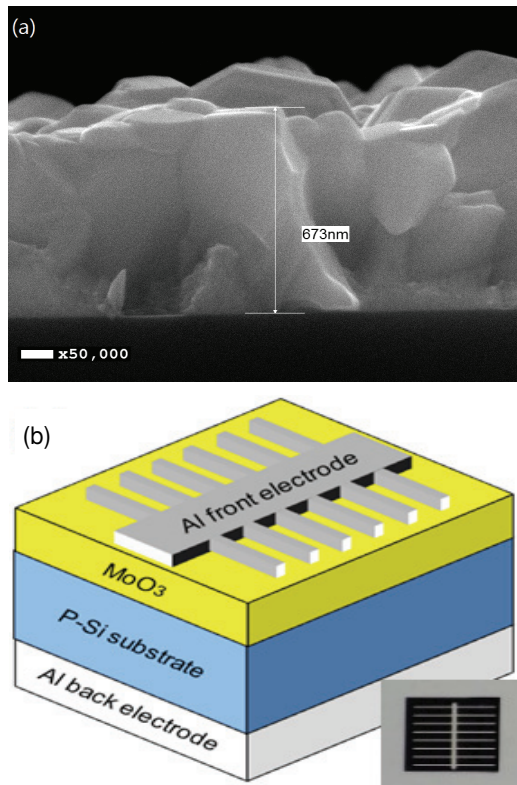


Fig. 2. (a) FE-SEM image and (b) schematics of Al/MoO₃/p-si/Al heterojunction IR photodetector.

XRD 그래프를 보았을 때 약 12.76, 25.66, 38.92에서 메인 peak을 갖는다. 이는 기존 MoO₃의 XRD peak과 매칭이 된다 [JCPDS(85-2405)].

광검출기는 빛을 전기로 변화시켜 주는 장치이기 때문에 암 상태에서는 하나의 평평한 다이오드로 볼 수 있다. 이는 빛이 조사될 때에는 빛의 세기가 약간이라도 변동이 되면 소자에 잡음(noise)이 일어나 값을 측정하기 어렵지만 암 상태 I-V 측정에서는 빛에 의해 생성된 캐리어가 아닌 전지적 방법으로 회로에 캐리어가 주입되게 되므로 보통 광전 소자의 접합 품질은 dark I-V 특성에 의해 결정되며 일반적으로 소자의 정류비를 구하여 판단하게 된다. 정류비는 -0.5 V의 역방향 바이어스 전압을 걸었을 때의 전류 값(86.24 μ A)과 +0.5 V의 정방향 바이어스 전압을 걸었을 때의 전류 값(1.08 mA)의 비로 계산할 수 있으며 수식은 다음과 같다.

$$Rectifying\ ratio = \frac{I_{at+0.5V}}{I_{at-0.5V}} \quad (1)$$

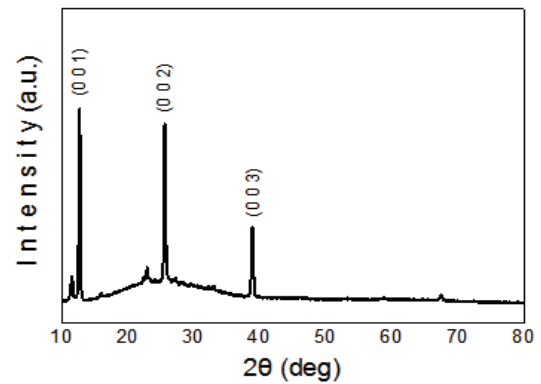


Fig. 3. XRD pattern of Al/MoO₃/p-si/Al heterojunction IR photodetector.

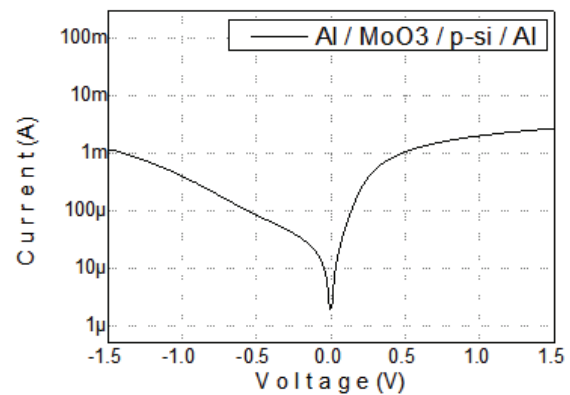


Fig. 4. Dark I-V property of Al/MoO₃/p-si/Al heterojunction IR photodetector.

그림 4는 Al/n-MoO₃/p-type si/Al 구조 광검출기의 dark I-V 곡선을 나타내며 그래프의 y축인 전류는 semilog plot으로 표현하여 나타냈다. 본 실험의 광검출기의 정류비는 약 12.523로 아주 명확한 정류 특성을 보인다. 이것은 n-type MoO₃와 p-type si 간의 p-n 접합의 접합 품질이 우수하여 캐리어 수집이 매우 효과적이라는 것을 나타낸다.

그림 5(a)와 (b)는 본 Al/MoO₃/p-si/Al 소자에 증착된 MoO₃의 투과율과 반사율이다. 그림 5(a)의 그래프에서 확인할 수 있듯이 투과율이 자외선에서부터 급격히 낮아지고, 그림 5(b)의 그래프에서의 반사율은 평균적으로 모든 파장에서 16.80% 정도의 낮은 반사율을 보인다. 이는 빛의 자외선 영역은 MoO₃ 박막에서 흡수가 되고 가시광 및 적외선 영역은 MoO₃ 박막을 투과하여 n-MoO₃와 p-si의 p-n 접합부에 빛이 조사

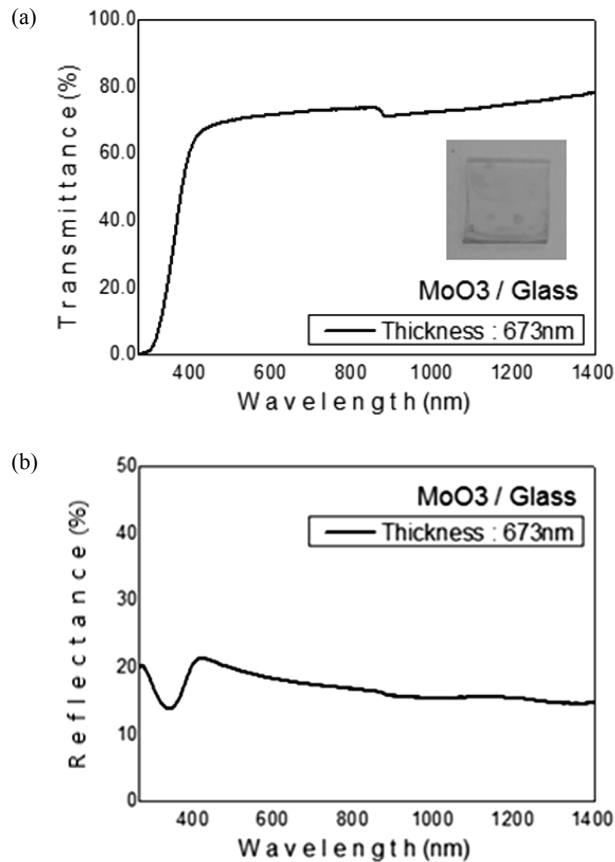


Fig. 5. (a) Transmittance and (b) reflectance of Al/MoO₃/p-si/Al heterojunction IR photodetector.

가 되는 것을 의미한다. 따라서 이 파장에서의 빛이 광전효과를 일으키고 이때에 광전류가 흐르게 되어 광검출기로서 작동을 하게 되는 것이다.

광응답은 초기 전류와 광반응 전류, 즉 암 상태에서의 전류와 빛이 조사 될 때의 전류의 비로서 정의되며, 수식은 다음과 같다.

$$\text{Photoresponse ratio} = \frac{I_{\text{light}}}{I_{\text{dark}}} \quad (2)$$

그림 6(a)와 (b)는 각각 900 nm, 1,100 nm의 빛의 파장에서 광응답을 나타낸 그래프로 광응답, 상승 시간, 하강 시간은 표 1과 같이 나타난다.

광응답은 각각 4.15, 3.79으로 본 실험의 Al/MoO₃/p-si/Al 산화물 반도체-반도체 접합 소자가 IR 영역에서 광반응을 명확히 한다는 것을 의미한다. 또한 이 범위에서의 평균 상승시간은 65.69 ms, 하강 시간은

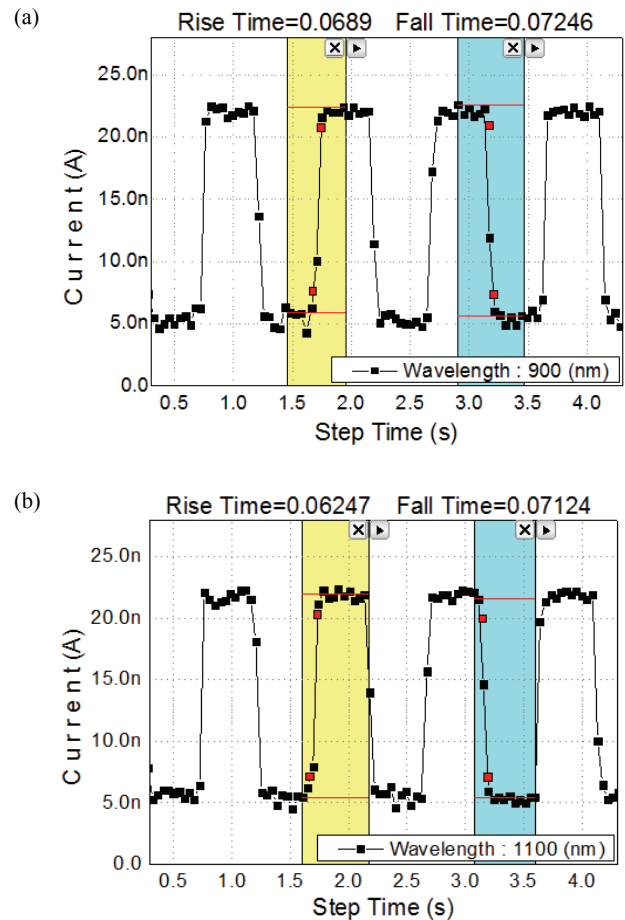


Fig. 6. Photoresponse from Al/MoO₃/p-si/Al heterojunction IR photodetector (a) $\lambda = 900$ nm and (b) $\lambda = 1,100$ nm.

Table 1. Photoresponses, rise time, and fall time of Al/MoO₃/p-si/Al heterojunction IR photodetector.

| Structures | Wave length [nm] | Photoresponse ratio | Rise time [ms] | Fall time [ms] |
|------------------------------|------------------|---------------------|----------------|----------------|
| Al/MoO ₃ /p-si/Al | 900 | 4.15 | 68.90 | 72.46 |
| ZnO/SnS/NiO/ITO[11] | UV | 66.43 | 130.38 | 70.56 |
| Al/MoOx/p-si/Al[12] | 1,100 | 1.47 | 61.72 | 71.28 |

71.85 ms로 상당히 빠른 광응답 속도 특성을 갖는다. 표 1에서 정리된 것과 같이, MoO₃ 기반 소자는, ZnO 광전소자 [11]와 비교하여서 장파장대의 동작이 가능한

장점을 가지는 것으로 확인되며, 기존의 Si 기반 광전 소자 [12]에 비해서는 광응답비를 증대시킬 수 있는 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 magnetron sputtering system을 이용하여 전면 및 후면 전극으로는 내식성과 전기전도성이 뛰어난 Al을 사용하였으며, 높은 투과율과 낮은 반사율을 갖는 n-type 산화물 반도체 MoO₃와 p-type 실리콘의 p-n junction을 이용한 Al/MoO₃/p-si/Al 구조의 산화물 반도체-반도체 이종접합 기반의 IR 광검출기를 제작하고 MoO₃의 물질적 특성과 광검출기의 전기 및 광학적 특성을 분석하였다.

MoO₃는 Mo을 증착한 후 고온에서 산소와 반응시켜 형성하였으며 이는 XRD로 확인하였다. 이러한 MoO₃의 반사율은 전파장에 걸쳐 약 16.80%의 낮은 반사율을 보였으며 단파장 이상부터는 약 72.94%의 투과율을 보였다. 이에 따라 본 실험에서 제작한 Al/MoO₃/p-si/Al 이종접합 IR 광검출기의 상부에 빛이 조사되더라도 단파장 이상의 빛은 MoO₃를 투과하여 MoO₃와 p-type 실리콘의 p-n junction에 의해 만들어진 공핍영역에 도달할 수 있고 이에 따라 광전효과에 의해 광전류가 흐르게 되고, 이 전류는 전면 및 후면 Al 전극에 의해 전류가 흐르게 된다.

파장이 900 nm일 때의 광응답은 4.15, 1,100 nm일 때의 광응답은 3.79으로 IR 영역에서 우수한 광응답을 확인했으며, 이 범위에서의 평균 상승시간은 65.69 ms, 하강 시간은 71.85 ms로 상당히 빠른 광응답 속도를 보인다.

높은 투과율과 낮은 반사율을 갖는 MoO₃의 특성을 이용한다면 광검출기를 포함한 광전소자 제작에 있어 가장 보편적인 Si 혹은 다른 산화물 반도체, 금속물질 간의 접합 연구에 있어 매우 큰 이점으로 작용할 것이다.

감사의 글

The authors acknowledge the financial support of the Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF) of Korea by the

Ministry of Education (NRF-2015R1D1A1A01059165) and Incheon National University. I. -H Choi also appreciates the funding support by through KEPCO for researches on transmission lines and insulators.

REFERENCES

- [1] J. M. Shieh, Y. F. Lai, W. X. Ni, H. C. Kuo, C. Y. Fang, J. Y. Huang, and C. L. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 051105 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2450653>]
- [2] H. S. Bae, M. H. Yoon, J. H. Kim, and S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5313 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1633676>]
- [3] E. Chen and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 753 (1997). [DOI: <http://doi.org/10.1063/1.118270>]
- [4] O. M. Nayfeh, S. Rao, A. Smith, J. Therrien, and M. H. Nayfeh, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **16**, 1927 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LPT.2004.831271>]
- [5] J. M. Choi and S. Im, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 435 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.152>]
- [6] M. Zyaei, H. R. Saghai, K. Abbasian, and A. Rostami, *Opt. Commun.*, **281**, 3739 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.03.036>]
- [7] D. Mutschau, K. Holzner, and E. Obermeier, *Sens. Actuators, B*, **36**, 320 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80089-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80089-5)]
- [8] J. Bullock, D. Yan, A. Cuevas, Y. Wan, and C. Samundsett, *Energy Procedia*, **77**, 446 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.063>]
- [9] C. Zhao, Z. Liang, M. Su, P. Liu, W. Mai, and W. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25981 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09492>]
- [10] J. Zhou, N. S. Xu, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **15**, 1835 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200305528>]
- [11] W. H. Park, D. K. Ban, H. Kim, H. S. Kim, M. Patel, J. H. Yoo, and J. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 445 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.7.445>]
- [12] W. H. Park and J. D. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 720 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.11.720>]
- [13] W. S. Choi, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12**, 267 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.4.267>]