용액공정용 광센서의 개발현황

Research Trend of Solution Processable Photodetector

정대성 | Dae Sung Chung
School of Chemical Engineering and Material Science, Chung-Ang University,
47, Heukeok-ro, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea
E-mail: dchung@cau.ac.kr

1. 서론

용액공정이 가능한 반도체 소재 - 파이공액구조의 유기 반도체 혹은 콜로이드 나노입자 -의 가장 대표적인 응용영역은 유기태양전지와 집적회로내 스위칭 소자의 광·전기 활성층이다. 하지만 최근 이러한 유기반도체 혹은 콜로이드 나노입자 제조기술의 비약적 발전으로 인하여 이들의 또 다른 주요 응용분야로 각광받고 있는 것이 용액공정 기반의 광센서이다. 광센서는 전통적으로 광학통신, 원거리 센싱, 각종 스펙트로스코피 그리고 이미징 분야에서 핵심 부품으로 적용되는 소자로서, 적용분야에 따라 다양한 파장영역에 대한 감광능력이 요구되며 따라서 기존의 벌크 반도체에 비해 흡광영역을 비교적 자유롭게 조절할 수 있는 유기 반도체 혹은 콜로이드 나노입자가 크게 강점을 가질 수 있는 분야이다.

특히, 콜로이드 나노입자의 경우 나노스케일에서의 정밀 크기 조절을 통해 가시광 영역으로부터 원적외선 영역까지 흡수할 수 있어 리간드 케미스트리의 고도발전에 힘입어 광센서로의 적용에 대한 선도연구가 성공적으로 진행되어왔다.[1] 유기 반도체 역시 태양전지 등의 발전에 힘입어 광범위한 파장영역에 대응이 가능하면서도 전하수송능력이 뛰어난 고분자 반도체 소재들이 개발되어 광센서에의 응용에 대한 진입장벽이 낮아진 상태이다.[2] 무엇보다 이러한 유기반도체/나노입자의 경우 흡광영역을 아주 좁게 하여 R/G/B에 대한 선택적 흡광이 역시 가능하여, 기존의 수평집적형 컬러필터 기반 Si 광센서를 대체할 수 있는 핵심소재로 최근 각광받고 있다.[3]

그렇다면 고품질 비디오 이미징, 지표관측용 고해상도 카메라, 군사목적용 다파장 촬영기기 등의 고부가가치 산업에 적용될 수 있는 광센서의 조건이 무엇인지 간략하게 살펴보도록 하겠다. 첫째로, 광신호를 노이즈 신호로부터 구분해낼 수 있는 감광도(responsivity)가 높아야 한다. 감광도가 높은 광센서는 극히 약한 세기의 광신호에 대응할 수 있어 우주 및 군사과학에 활용도가 높다. 둘째로, 휴대폰의 동영상 촬영 등을 담당하기 위해서 인간의 눈의 깜빡임보다 빠른 속도로 신호를 처리할 수 있어야 한다. 즉, 광전류의 잔존시간이 수십 밀리초 이내여야 하는 것으로 전자공학의 용어로 대역폭이 50 Hz 이상이어야 한다. 마지막으로 작은 휴대용 전자기기 등에 사용되기 위하여 고집적도를 가지면서도 저온/저가 공정이 가능해야 한다. 전통적인 Si 포토다이오드는 고온공정 및 집적도의 한계로 인하여 상기의 목표를 만족시키지 못하며, 따라서 최근 10여 년에 걸쳐 서서히 콜로이드 나노입자 및 유기 반도체에 기반한 광센서 연구가 수행되어져 왔다. 본 글에서는 이러한 용액공정 광센서 연

Author

정대성

2005 POSTECH 화학공학과 (학사)
2010 POSTECH 화학공학과 (박사)
2010-2012 Department of Chemistry, University of Chicago (Post-Doc.)
2012-2013 동아대학교 조교수
2013-현재 중앙대학교 조교수

구의 현황과 전망에 대해 다루도록 하겠다.

2. 본론

2.1 광센서의 구동 메커니즘

광센서는 크게 두가지 소자로 구분될 수 있다.[4] 포토다이오드와 포토컨덕터가 그것으로, 서로 상반된 소자구조를 가지면서 각각 나타내는 광·전기적 특성 역시 상이하여 적용분야의 필요에 따라서 다양하게 적용되고 있다. 먼저 포토다이오드의 경우 그림 1의 좌측에 나타나 있듯이 p형 반도체와 n형 반도체 간의 p/n접합에 의해 구동된다.

Reverse bias가 인가된 p/n 접합에서 발생하는 공간전하영역의 에너지 밴드의 기울기에(energy band bending) 의해 전자·정공 쌍이 분리되게 되며 이렇듯 분리된 전하가 광신호로 변환되게 된다. 해당 소자구조는 양극/음극 모두에서 전하의 주입이 불가능하며 따라서 p/n 반도체 내부에서 생성된 광전하만 광신호로 변환되게 되어 감광도가 대체로 낮으며 광전류 이득이 1 이상이 될 수가 없다. 하지만 동시에 band bending에 의해 아주 효과적으로 광전하가 분리되기에 대체적으로 빠른 반응속도를 지닌다. 상기에서 언급된 감

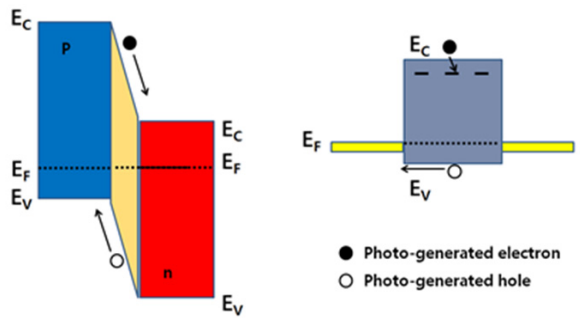

그림 1. Schematic description on the different operating mechanism between (left) photodiode and (right) photoconductor.

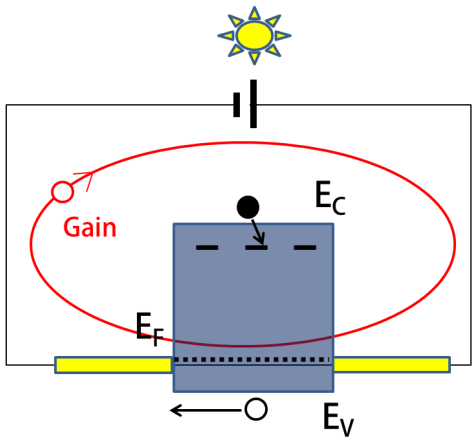

그림 2. Photoconductive gain-generating mechanism of photoconductor.

광도, 반응속도 그리고 노이즈 신호 등을 종합한 광센서의 figure-of-merit이 정의되어 있으며 흔히 specific detectivity (D^*)로 불리는데 다음과 같은 방정식에 의해 결정된다.

$$D^* = \frac{\sqrt{AB}\,R}{i_n}$$

해당 식에서 A는 소자의 면적, B는 대역폭, R은 감광도 그리고 i_n은 노이즈 커런트를 의미하며 대표 단위는 $cm \cdot Hz^{1/2}W^{-1}$ 혹은 Jones 이다. 현재 상업화된 벌크 반도체 기반의 포토다이오드들은 구동 온도와 파장영역에 따라 10^{12} ~ 10^{14} Jones의 성능을 나타내고 있다.

포토컨덕터는 포토다이오드와 달리 그림 2에 표현된 바와 같이 단일 반도체 소재와 전극으로 구동된다. 핵심 메커니즘은 전략적으로 삽입된 트랩에 의해 한 종류의 전하를 구속시키고 그 구속시간동안 다른 종류의 전하가 회로를 순환하게 되면서 발생하는 광전류이득을 극대화하는 것이다.

즉, 광신호의 입사가 종료된 이후에도 전하 구속시간에 따른 광전류의 발생이 가능하여 대체로 늦은 반응속도를 가지게 되지만, 광전류 이득 메커니즘에 의하여 아주 약한 세기의 입사광에 대해서도 반응할 수 있는 특징을 가지게 된다. 현재 상업화된 포토컨덕터의 경우 역시 포토다이오드와 유사한 D^* 값을 나타내고 있다.[5]

2.2 용액공정 기반 포토다이오드의 개발 현황

앞서 설명한 바와 같이 포토다이오드는 에너지레벨의 bending에 의한 전자/정공의 분리에 기초하고 있으며 따라서 유기 반도체를 적용할 경우 p/n 접합이 주로 적용되고 나노입자의 경우에는 Schottky 접합이 주로 적용된다. 고분자 반도체 소재를 적용한 포토다이오드의 기념비적 연구결과는 A. J. Heeger 그룹에 의해 2009년 사이언스지에 발표되었으며 300 nm에서 1450 nm 까지 대응할 수 있는 p/n 접합기반 고분자 포토다이오드가 제시되었다.[2] 보고 당시 D^* 값은 최고 10^{12} Jones가 넘는 것으로 나타났으나, 해당 값은 노이즈 커런트를 단순히 암전류에서 추출한 결과로 실제로는 더 낮은 값일 것으로 추정된다. 이후 다양한 연구그룹에서 p/n 접합 기반 포토다이오드 연구에 대해 박차를 가하였는데 유기태양전지의 연구 동향과는 달리 주로 암전류의 억제에 초점이 모여졌다. X. Gong 그룹에서는 2013년 anode와의 계면에 MoO_3를, cathode와의 계면에 새롭게 개발된 수용성 고분자 소재를 도입함으로써 최고 10^{12} Jones의 D^* 값을 보고하였다.[6] 하지만 역시 실제 노이즈 분석을 바탕으로 한 결과가 아니라는 한계가 있다. 국내에서도 꾸준히 관련 연구가 진행되었으며 유기 반도체 소재 기술의 발전에 힘입어 최근에는 세계적 수준에 근접한 성능이 보고되고 있다.[7]

콜로이드 나노입자 포토다이오드의 경우는 p/n 접합의 어려움으로 인하여 주로 Schottky 접합에 의존하고 있으며 이 경우 유기 포토다이오드에 비해 상대적으로 성능이 우수하다. 해당 연구의 기념비적 연구결과는 2008년 토론토 대학의 E.H. Sargent 그룹에 의해 보고된 PbS 나노입자 포토다이오드이다.[8] p형 반도체 소재인 PbS와 Al 전극간의 Schottky 접합에 의해 발생한 공간전하 영역이 전하 분리의 핵심 메커니즘이며 10^{11} Jones의 D^* 값이 보고되었다. 이 경우는 노이즈 전류가 실제로 측정되어 적용되었기 때문에 앞서 언급한 고분자 포토다이오드 성능보다 우수한 결과라고 할 수 있다. 역시 해당 연구그룹에 의해 우수한 성능이 지속적으로 보고되고 있으며 2014년 현재 Si 다이오드에 비해 월등한 성능이 이미 실험실 규모에서 검증되었다.[9]

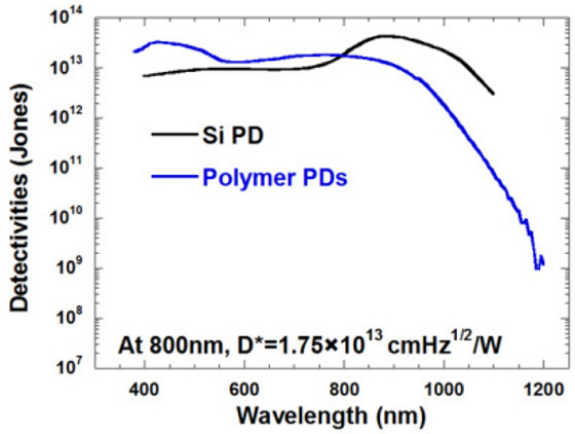

그림 3. One of the representative research results of polymer photodiode published in this year.[6]

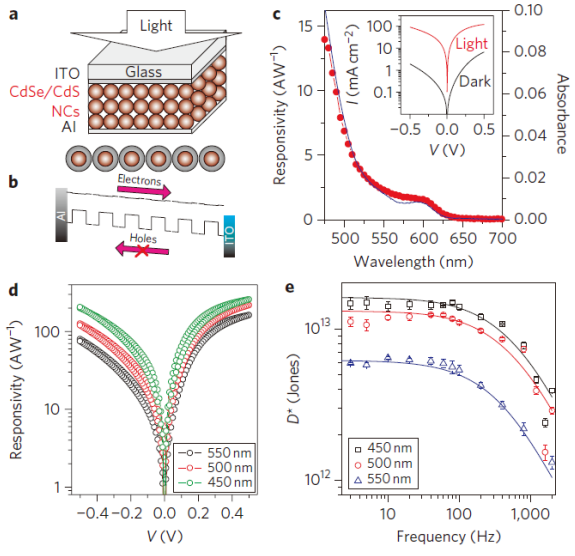

그림 4. (a) The schematic structure of nanocrystal–photoconductor, (b) The photoconductive gain generating mechanism, (c) Responsivity versus wavelenght, (d) Responsivity versus bias, (e) Detectivity versus light frequency.

2.3 용액공정 기반 포토컨덕터의 개발현황

포토컨덕터는 전략적으로 삽입된 트랩에 의한 광전류 이득의 발생이 핵심메커니즘으로서, 높은 전하이동도를 가지며 트랩 삽입이 상대적으로 손쉬운 콜로이드 나노입자에서 유기 반도체 소재에 비해 좋은 성능이 관측되고 있다. 2007년 E. H. Sargent 그룹은 PbS 나노입자의 표면 리간드의 화학적 구조를 조절하여 전하 트랩에 의한 구속시간을 체계적으로 변환, 비약적으로 높은 광전류 이득을 발생시킴과 동시에 10^{13} Jones의 높은 D^* 값을 보고한 바 있다.[1] 하지만 이러한 리간드에 의한 전하 구속 메커니즘은 재현이 힘들 뿐만 아니라 안정성 역시 결여되기 때문에 보다 근본적으로 나노입자 구조 자체에 의한 광전류 이득에 대한 연구개발이 이어져 왔고 해당 결과는 2011년 시카고 대학의 D. V. Talapin 그룹에 의해 보고되었다.[10] 해당 연구에서는 나노입자의 코어/쉘 구조를 이용하여 전략적으로 한 종의 전하만 구속시켜 광전류 이득을 발생시켰으며 이 때 도입된 무기 리간드에 의해 10^4 이상의 광전류 이득을 보고하였다.

한편 유기 반도체로 구성된 포토컨덕터 역시 보고되고 있다. 상대적으로 유기 반도체 기반의 포토컨덕터의 연구가 미진한 이유는 기본적으로 전략적 트랩 사이트의 삽입이 어려운데 있으며 또한 유기 반도체 소재의 낮은 전하 이동도 역시 주요 원인이 된다. 하지만 최근 들어 기본적인 폴리티오펜과 PCBM의 블렌드에 기초한 포토컨덕터에서 10^{11} Jones의 D^* 값이 보고된데 이어서 고분자 반도체 소재와 CdSe 나노입자의 블렌드를 통해 역시 유사한 성능의 포토컨덕터가 보고되었다.[11,12] 이러한 유기 포토컨덕터의 부분적인 성공은 고분자 반도체 소재의 높은 벌크 전하 이동도에 기인한다고 볼 수 있으며, 최근에는 diketopyrrolopyrrole 계열의 높은 전하 이동도를 가지는 반도체 소재를 이용하여 세계최초로 10^5 이상의 광전류 이득을 가지는 포토컨덕터 역시 국내 연구진에 의해 보고되었다.[13]

3. 결과 및 토론

산업계에서는 주요 이미징 소자에서의 픽셀 사이즈의 소형화 경쟁이(1 μm 이하) 가속화되고 있다. 이미 일본의 주요 대기업에서는 유기 반도체 기반의 수직집적 이미지 센서를 통하여 상당 수준 픽셀 사이즈의 소형화가 달성된 상황이며 이에 따라 전세계적으로 벌크 반도체가 아닌 나노 반도체 소재를 활용한 광센서에 대한 관심이 고조되고 있다.

앞서 살펴본 포토다이오드와 포토컨덕터로 대표되는 광센서의 주요 구동 메커니즘에서 확인할 수 있듯이, 반도체 소재가 얼마나 빨리, 효과적으로 광전류를 운송할 수 있느냐가 핵심이다. 즉, 포토다이오드의 경우는 빠른 반응, 즉 광대역폭에서의 응용이 중요하게 요구되기 때문에, 또한 포토컨덕

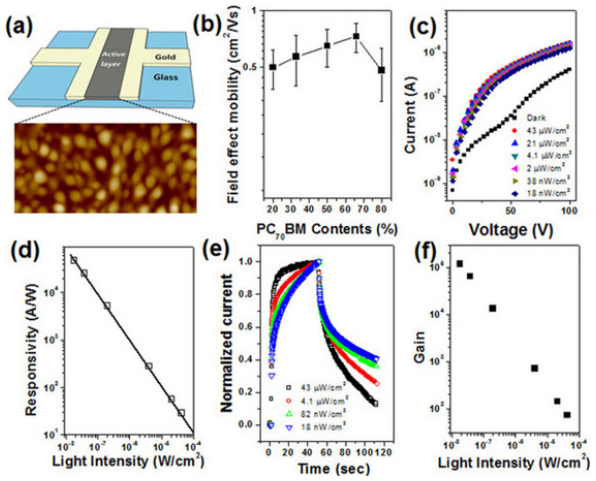

그림 5. (a) The schematic device structure of polymer photoconductor, (b) Measured hole mobility as a function of blend ratio, (c) Photocurrent versus bias, (d) Responsivity versus light intensity, (e) Transient photocurrent as a function of light intensity, (f) Gain versus light intensity.

터의 경우는 높은 광전류 이득을 구현하기 위해 높은 전하 이동도가 요구된다. 다시 말해, 포토다이오드와 포토컨덕터 모두에서 최근까지 용액공정 반도체 소재의 응용이 제한된 주된 요인은 소재자체의 낮은 전하 이동도라고 할 수 있다. 하지만 앞서 살펴본 바와 같이, 유기 반도체 분야 그리고 나노입자 분야 모두에서 이미 고분자 소재의 합성 기술의 급격한 발전 및 나노입자 표면 리간드 합성 기술의 발달에 힘입어 10 cm^2/Vs 이상의 높은 전하 이동도가 구현된 바, 많은 광 · 전자 소자 전문가에 의한 용액공정 포토다이오드, 포토컨덕터의 활발한 개발이 전망된다.

4. 결론

지금까지 용액공정이 가능한 유/무기 반도체 소재에 기반한 광센서의 개발현황에 대해 기술하였다. 상대적으로 높은 전하 밀도 및 전하 이동도에 근거하여 콜로이드 나노입자에 기반한 포토다이오드 및 포토컨덕터의 개발이 선행적으로 수행되어 왔으나, 최근의 고분자 소재 개발기술에 힘입어 고분자 기반의 광센서 개발 역시 활발히 이루어져 이미 Si 등 벌크 소재에 기반한 광센서와 유사한 성능 수준에 이르렀다. 이러한 용액공정 기반의 나노 반도체 소재들은 픽셀의 소형화라는 산업계의 관심에 부합할 수 있는 원천소재가 될 수 있으며 따라서 지속적인 한계의 연구개발이 이루어질 것으로 기대된다.

참고문헌

1. G. Konstantatos, J. Clifford, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nature Photon.*, **1**, 531 (2007).
2. X. Gong, M. H. Tong, Y. J. Xia, W. Z. Cai, S. M. Ji, Y. Cao, G. Yu, C. L. Shieh, B. Nillson, and A. J. Heeger, *Science*, **325**, 1665 (2009).
3. H. Seo, S. Aihara, T. Watabe, H. Ohtake, T. Sakai, M. Kubota, N. Egami, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 024103 (2011).
4. G. Konstantatos and E. H. Sargent, *Proc. IEEE.*, **97**, 1666 (2009).
5. D. A. R. Barkhouse and E. H. Sargent, *IEEE Photon. J.*, **2**, 265 (2010).
6. H. Xiaowen, Y. Dong, F. Huang, X. Gong, and Y. Cao, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 6537 (2013).
7. D.-S. Leem, H.-H. Lee, K.-B. Park, S.-J. Lim, K.-S. Kim, Y. W. Jin, and S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 043305 (2013).
8. J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nature Nanotechonol.*, **4**, 40 (2008).
9. J. Das, K. B. Cederquist, A. A. Zaragoza, P. E. Lee, E. H. Sargent, and S. O. Kelley, *Nature Chem.*, **4**, 642 (2013).
10. J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung, and D. V. Talapin, *Nature Nanotechnol.*, **6**, 348 (2011).
11. T. K. An, C. E. Park, and D. S. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 193306 (2013).
12. D. S. Chung, H. Kong, *Opt. Lett.*, **38**, 2814 (2013).
13. S. Park, B. T. Lim, B. Kim, H. J. Son, and D. S. Chung, *Sci. Rep.*, **4**, 5482 (2014).