

무기물 근적외선 이미지 센서 개발

TEAM. 높이(NIR Organic Photodetector Image-sensor) 날자

참여학생: 서경욱

지도교수: 김종현

목차

1. 소개

- 근적외선 유기 광센서
- 근적외선 흡수 소재
- 소자의 성능
- Diode 구조

2. 실험과정

- 용액 제조
- 소자 제작
- 성능 측정

3. 진행결과

- Diode 구조
- NIP Diode
- PIN Diode

4. 결론

- 성능 비교
- 마무리

1. 소개

▶ 근적외선 유기 광센서

유기 광센서(OPD)는 유연하고 가벼워서 플렉시블 및 웨어러블 전자제품에 응용할 수 있습니다. 그 중 근적외선 유기 광센서는 적외선 사진, 광통신 네트워크, 혈당측정, 생체 영상 등 다양한 분야에 적용 가능합니다.

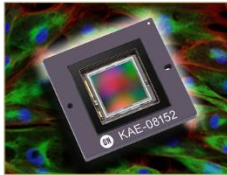
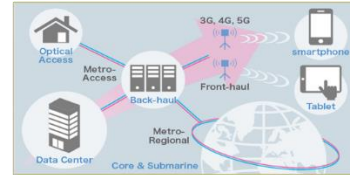


Image Sensor 실제 사진



적외선 사진
700~1000nm



광통신 네트워크
850~1620nm



Night vision 촬영 사진



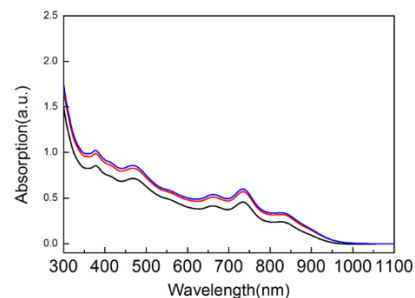
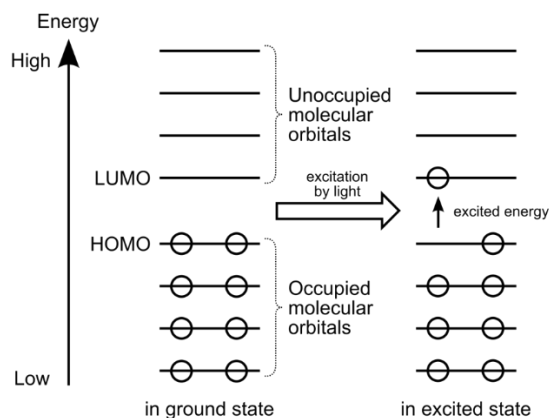
혈당 측정
600~1300nm



생체 영상
1000~1700nm

▶ 근적외선 흡수소재

HOMO(highest occupied molecular orbital)는 전자가 있는 가장 높은 에너지 단계이고, LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)는 전자가 없는 가장 낮은 에너지 단계를 말합니다. 그리고 흡광물질은 빛을 받으면 HOMO→LUMO로 전자가 이동하여 이때 발생한 전하로 인해 전류가 흐릅니다.

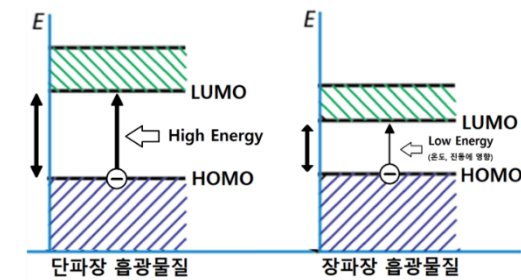


HOMO (highest occupied molecular orbital)
: 전자가 있는 가장 높은 에너지 단계
LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)
: 전자가 없는 가장 낮은 에너지 단계

빛을 받으면 HOMO→LUMO로 전자 이동

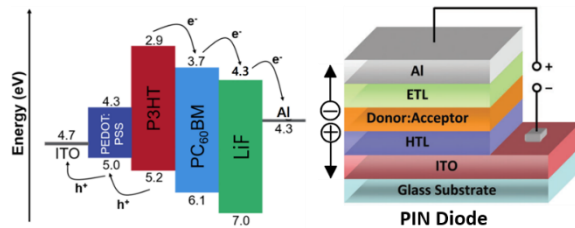


특히 근적외선 흡수 소재는 energy gap이 작아 빛 이외에도 쉽게 전자 전이가 일어나서, 빛이 없을 때 발생하는 전류인 암전류(dark current)가 발생하기 쉽습니다.



근적외선(장파장대) 흡수 소재

- ⇒ HOMO에서 LUMO의 에너지 차이 작음
- ⇒ 빛 이외 작은 에너지(열, 진동)에 의해 전자 이동 가능
- ⇒ 암전류 발생

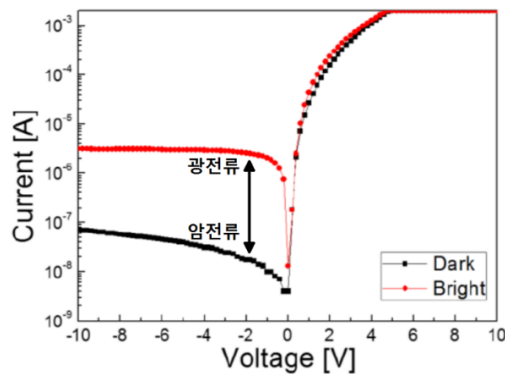


광활성층에서 전하 생성

- ⇒ 전자가 전자수송층을 따라 위로,
- ⇒ 전공이 전공수송층을 따라 아래로 이동

▶ 소자의 성능

암전류가 작을수록 빛을 받았을 때 발생하는 광전류와의 차이가 커져서 센서로써 감지하는 성능이 높아지게 됩니다. 따라서 암전류(dark current)를 낮추어 잡음(noise)을 줄이기 위한 최적화 실험을 진행하였습니다.



암전류와 광전류의 차이가 클수록 빛을 민감하게 감지. 즉, 암전류가 작을수록, 광전류가 클수록 성능 우수

암전류를 낮추어 소자의 성능향상 실험 진행

⇒ 무잡음 근적외선 광다이오드 제작

▶ Diode 구조

Diode의 구조에 따라 전하의 흐르는 방향이 결정됩니다. 그 중 NIP DIODE는 광활성층에서 생성된 전자가 전자수송층을 따라 아래로 흐릅니다. 반대로 PIN DIODE는 광활성층에서 생성된 전자가 전자수송층을 따라 위로 흐릅니다. 각 층에 표기된 물질은 이번 실험



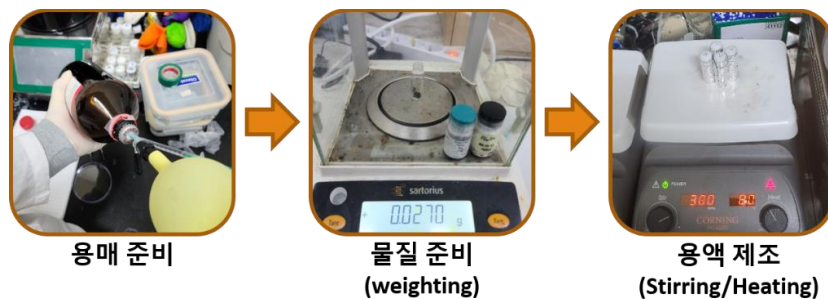
에 사용된 물질들입니다.



2. 실험과정

▶ 용액제조

우선 각 용매와 물질을 정량 준비하여 용액을 만듭니다.

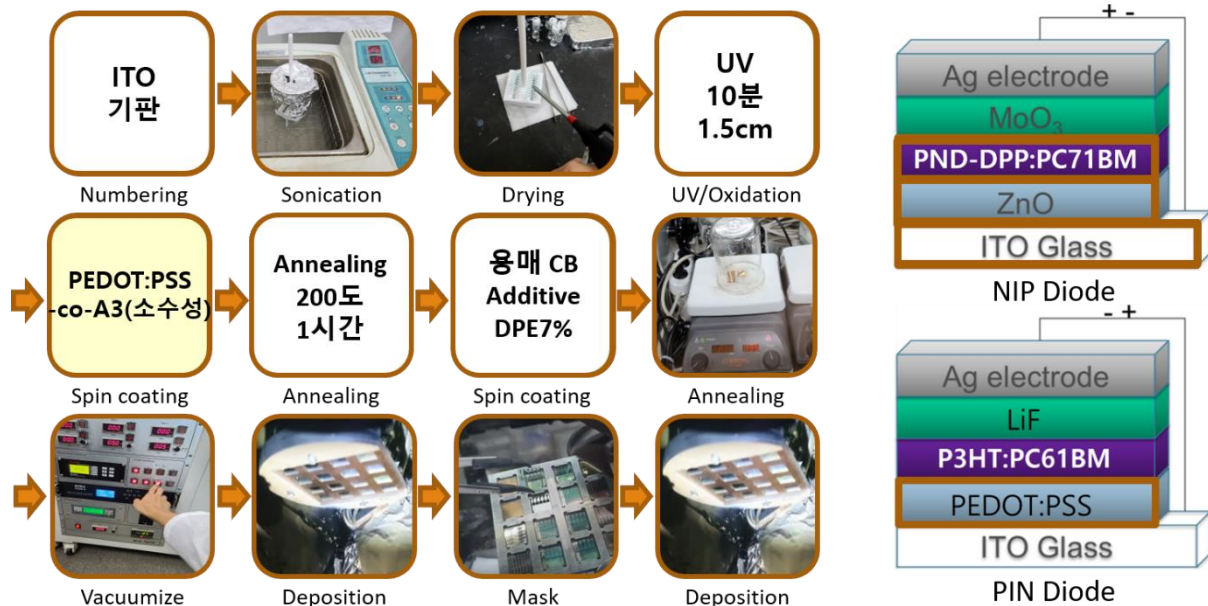


▶ 소자제작

NIP Diode 기준으로 소자 제작 과정을 설명하겠습니다. 소자제작은 먼저 Bottom electrode 기판을 세척 후 UV 처리를 합니다. 그리고 ZnO layer를 Spin coating으로 적층 후 Annealing하고, 마찬가지로 Active layer도 Spin coating으로 적층 후 Annealing합니다. 이어서 MoO₃를 증착하고, mask를 끼운 후 Ag를 증착합니다. 위 과정에서 실험을 통해 Bottom electrode 기판과 UV처리 조건, ZnO Annealing 조건, 그리고 광활성층 조성을 최적화하였습니다. 표기된 조건은 최적화가 진행된 조건입니다.

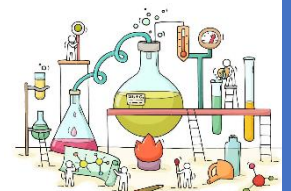
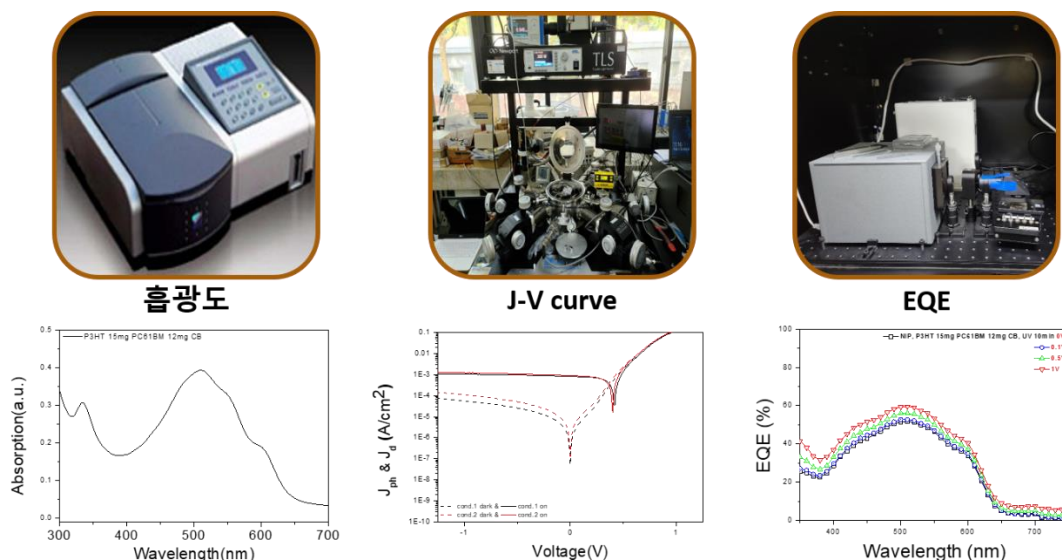


또한 PIN Diode에서는 일부 소수성을 띄도록 변형한 PEDOT:PSS-공중합체 수용액을 최적화하고 기존에 상용화된 PEDOT:PSS 수용액과 비교하였습니다.



▶ 성능측정

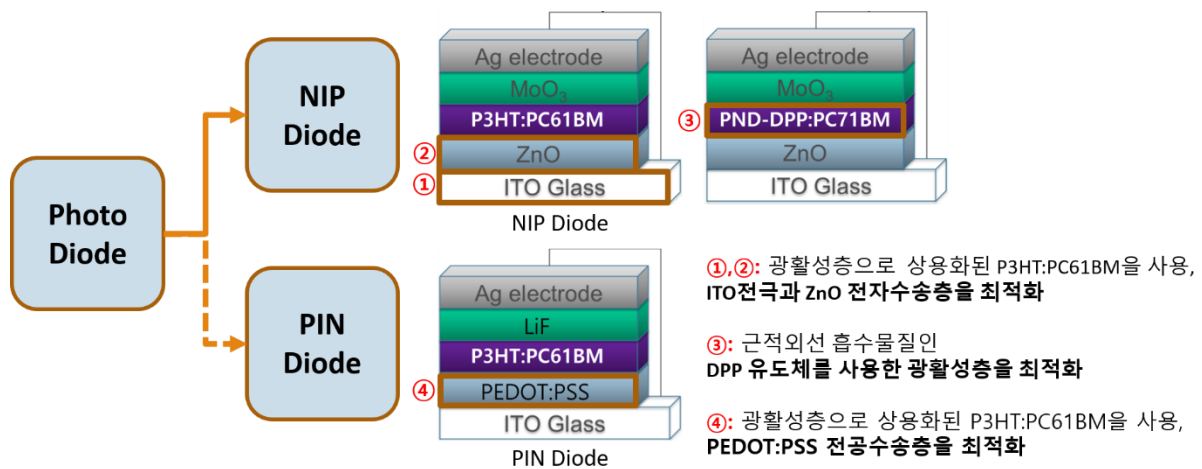
다음 장비들로 각 성능을 측정할 수 있으며, 그 중 J-V curve 측정을 통한 -0.5V에서의 암전류 값을 주로 비교하였습니다. 그리고 최종적으로 해당 측정값들로 검출도를 계산하여 성능을 비교하였습니다.



3. 진행결과

▶ Diode 최적화 부분

앞서 언급하였 듯이 광다이오드 구조는 전하의 흐름에 따라 NIP Diode와 PIN Diode로 나뉩니다. NIP Diode의 경우 광활성층으로 상용화된 P3HT:PC61BM을 사용하여 ITO/ZnO 층을 최적화한 후, 근적외선 흡수물질인 DPP유도체를 사용한 광활성층을 최적화하였습니다. 그리고 PIN Diode의 경우 마찬가지로 상용화된 광활성층으로 P3HT:PC61BM을 사용하여 PEDOT:PSS 층을 최적화하였습니다.

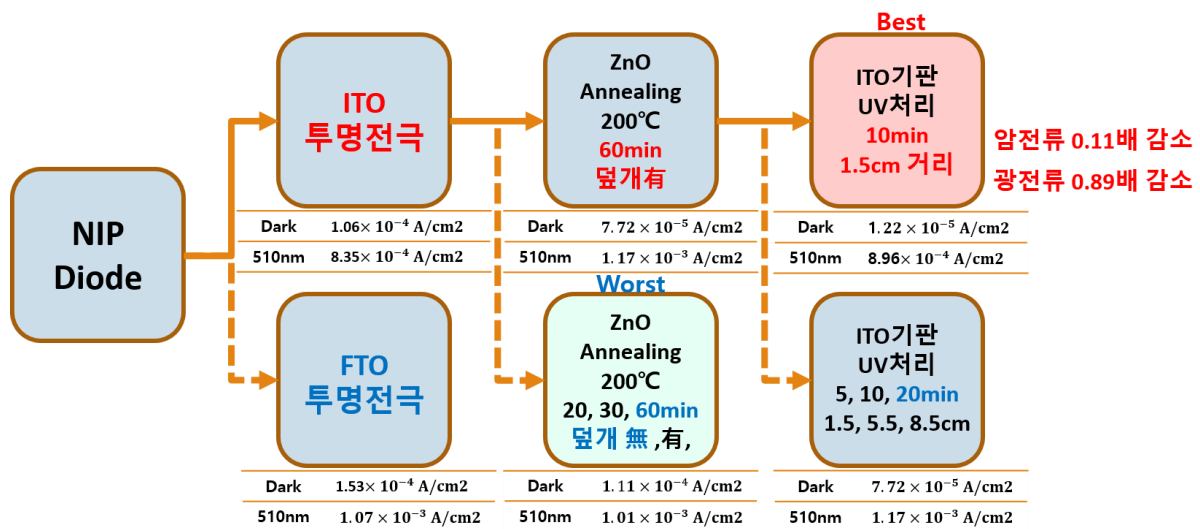


▶ ITO/ZnO layer 최적화

우선 NIP Diode에서 광센서에 적합한 암전류가 낮은 투명전극을 결정하였습니다. 그리고 전자수송층 ZnO의 열처리 조건과 ITO 투명전극의 UV처리 조건을 최적화하였습니다.

광센서에 주로 사용하는 ITO 기판과 광전지에 주로 사용하는 FTO기판을 비교하였습니다. 그 결과 ITO기판을 사용하였을 때에 암전류가 낮은 것을 확인하였으며, 광센서에 ITO가 더 적합하다고 판단하였습니다. 그리고 전자수송층으로 사용된 ZnO층의 Annealing 조건을 시간과 덮개 유무에 따라 최적화하여, 기존대비 암전류가 약 0.7배로 감소하였습니다. 이어서 ITO기판의 UV처리 조건을 시간과 거리에 따라 최적화하여, 기존대비 암전류가 0.16배로 매우 감소하였습니다.



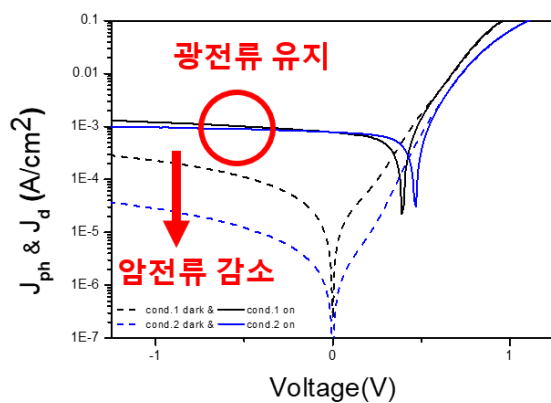


앞선 ITO/ZnO 층의 최적화를 광전류를 0.89배로 유사하게 유지하며, 암전류를 0.11배 많이 낮출 수 있었습니다.

Bottom Electrode - ITO기판 UV처리 (시간, 거리) 최적화

Electron transport layer - ZnO Annealing (시간, 덮개) 최적화

최적화 layer ⇒ 암전류 0.11배 감소, 광전류 0.89배 감소(유사값 유지)



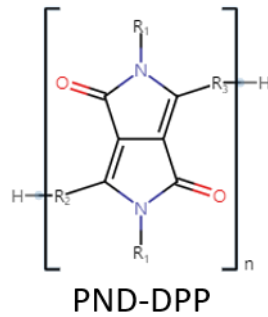
Bias(-0.5V)	Wavelength (nm)	J (A/cm ²)
Reference 60min/덮개無	dark	1.11×10^{-4}
	510	1.01×10^{-3}
10min/1.5cm	dark	1.22×10^{-5}
	510	8.96×10^{-4}

암전류 0.11배 감소
광전류 0.89배 감소(유지)

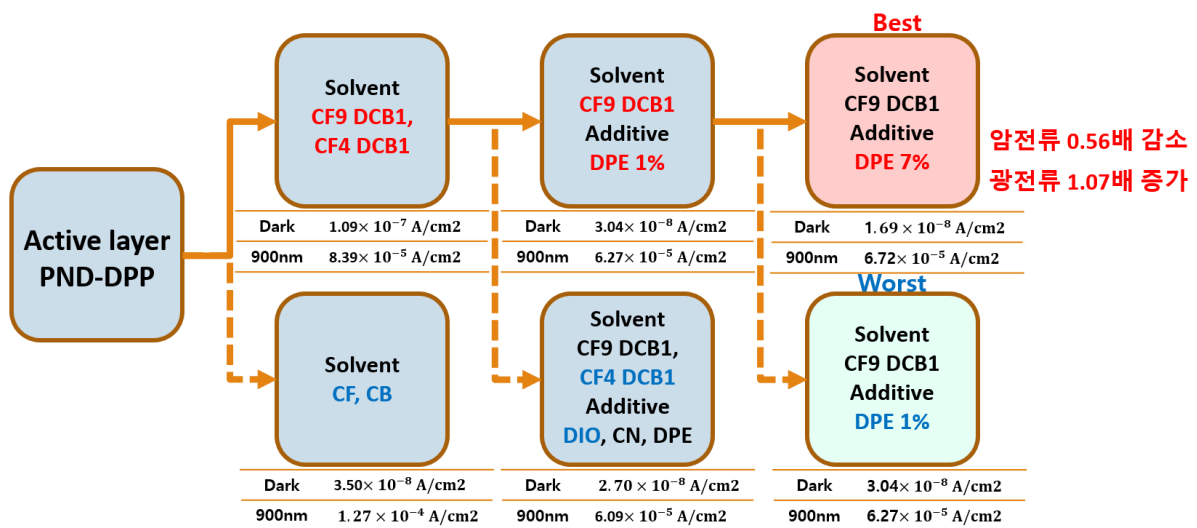
▶ 광활성층(DPP유도체) 최적화

근적외선 광활성층으로 사용된 DPP유도체(PND-DPP)의 기본 구조는 다음과 같습니다.





이어서 광활성층을 근적외선 흡수물질인 DPP유도체를 사용하여 최적화하였습니다. 용매에 따라 물질 용해도가 달라서 적층 시 물질의 농도나 두께, 점성 등이 달라지며, 첨가제에 따라 광활성층의 domain 크기에 영향을 미쳐서 전하 생성량이 달라집니다. 따라서 광활성 용액의 용매를 결정하고, 첨가제 종류 및 농도를 최적화하여 DPE첨가제 1% 대비 7%가 0.56배로 낮은 암전류를 가졌습니다.

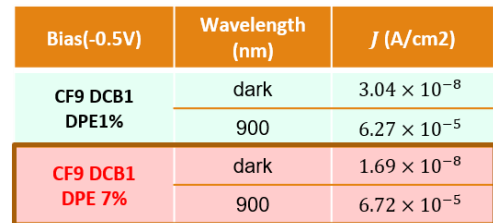


앞선 최적화를 통해 광 활성층의 광전류를 1.07배로 유지하며, 암전류를 0.56배로 낮출 수 있었습니다.

Active layer – PND-DPP 용액 (용매, 첨가제) 최적화

최적화 layer ⇒ 암전류 0.56배 감소, 광전류 1.07배 증가(유사값 유지)

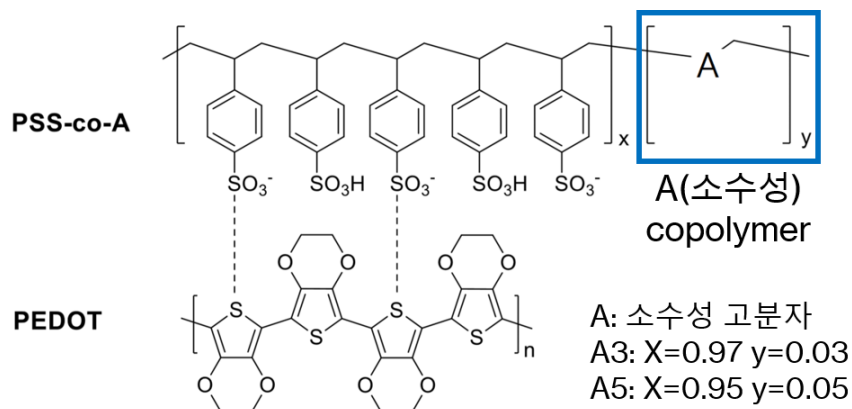




암전류: 0.56배 감소
광전류: 1.07배 증가(유지)

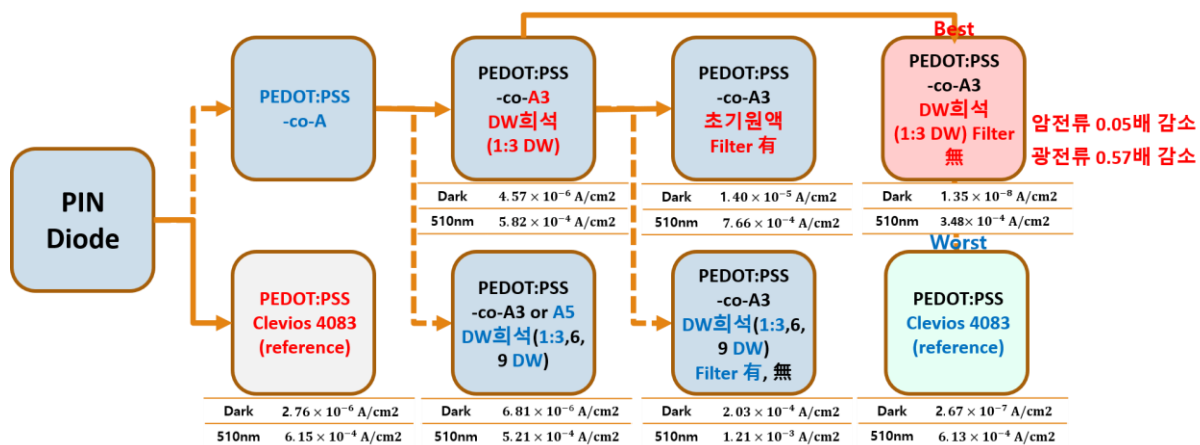
▶ PEDOT:PSS-co-A(소수성)

PIN Diode에서 전공수송층(HTL)으로 사용된 PEDOT:PSS-co-A(소수성)의 기본 구조는 다음과 같습니다.



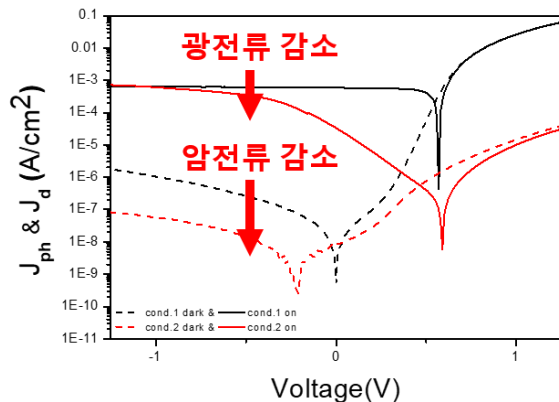
다음으로 PIN DIODE에서 전공수송층으로 많이 사용되는 PEDOT:PSS 수용액을 다루었습니다. 여기서 PSS는 PEDOT를 물에 녹이기 위한 친수성기가 달린 고분자입니다. 이 PSS에 소수성 공중합체를 형성하여 물질의 적층, film형성 등에 영향을 주었을 때의 성능을 기존 수용액(Clevios 4083)과 비교하였습니다. 또한 희석은 적층 시 점성, 두께 등에 영향을 주고, 필터는 용액 내 물질이 뭉친 부분을 풀어주거나 제거합니다. 따라서 희석비율과 필터의 사용 유무에 따라 최적화를 진행한 용액을 기존 PEDOT:PSS 수용액(Clevios 4083)과 성능을 비교하였습니다.





최종적으로 소수성 부분이 첨가된 PSS 소수성 공중합체가 기존의 수용액보다 광전류도 0.57배로 감소하였고, 그에 비해 암전류가 0.05배로 더 많이 감소하며 소자의 성능을 향상시켰습니다.

Hole transport layer - PEDOT:PSS 용액 (소수성 공중합체 비율, 희석비율, 필터) 최적화
 PEDOT:PSS-co-A(소수성) ⇒ 암전류 0.05배 감소, 광전류 0.57배 감소



Bias(-0.5V)	Wavelength (nm)	J (A/cm²)
PEDOT:PSS Clevios 4083	dark	2.67×10^{-7}
	510	6.13×10^{-4}
A3:DW (1:3)	dark	1.35×10^{-8}
	510	3.48×10^{-4}

암전류: 0.05배 감소
 광전류: 0.57배 감소

4. 결론

▶ 성능비교

근적외선(NIR) 광센서 중 무기물은 높은 검출도를 가집니다. 하지만 무기물은 공정에서 고온가열 과정이 필요하여 제작비용이 비싸고 복잡합니다. 따라서 근적외선 영역에서의



유기물 연구가 이루어지고 있습니다. 2019년도까지 세계에서 연구된 유기 광다이오드 리뷰 논문¹을 통해, 이번 파란학기 실험과 마찬가지로 동일한 NIP Diode 구조 (ITO/ZnO/DPP유도체:PC71BM/MoO3/Ag)를 갖으며 우수한 성능을 나타내는 소자와 비교하였습니다. 게다가 이 소자의 논문은 현재 파란학기 지도를 맡아주고 계신 김종현 교수님의 연구실에서 2019년도에 저술한 논문²입니다.

이를 이번에 제작한 소자의 성능과 비교해보면, 우선 암전류와 검출도 값이 해당 소자와 거의 유사한 값을 갖습니다. 이를 통해 이번 파란학기에 진행된 DPP유도체를 이용한 NIP Diode 최적화가 최신 연구 성과들에 근접한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있습니다. 또한 제 소자는 860nm보다 장파장인 900nm에서 우수한 성능을 나타내는 것으로 보아 더욱 활용도가 높은 소자입니다.

	InGaAs	PDPP-FBT	PND-DPP
Material	무기물	유기물	
특징	고온공정으로 인한 고액의 제작비용	유연함, 공정과정 간단, 공정비용 저렴.	
파장(nm)	900~1700	860	900
암전류(A/cm ²) (at -5V)	N/A	1.2×10^{-8}	1.69×10^{-8}
검출도(Jones)	$\sim 10^{12}$	3.2×10^{11}	2.95×10^{11}

장파장의 흡수

유사한 성능값
(암전류, 검출도)

▶ 향후계획

이미지센서는 카메라 렌즈를 통해 들어온 빛을 디지털 신호로 변환해 이미지로 보여주는 반도체입니다. 이번 파란학기를 통해 이 이미지 센서 내 빛을 전기신호로 바꿔주는 광다이오드를 제작하였습니다. 이번에 개발한 고성능 근적외선 유기 광다이오드를 이용하여 근적외선 이미지 센서를 개발하는 일을 김종현 교수님의 지도하에 추가적으로 진행할 계획입니다.

¹ LI, Qingyuan; GUO, Yunlong; LIU, Yunqi. Exploration of near-infrared organic photodetectors. Chemistry of Materials, 2019, 31.17: 6359-6379.

² LEE, Dae Woon, et al. Morphology and charge recombination effects on the performance of near-infrared photodetectors based on conjugated polymers. Organic Electronics, 2019, 64: 274-279.



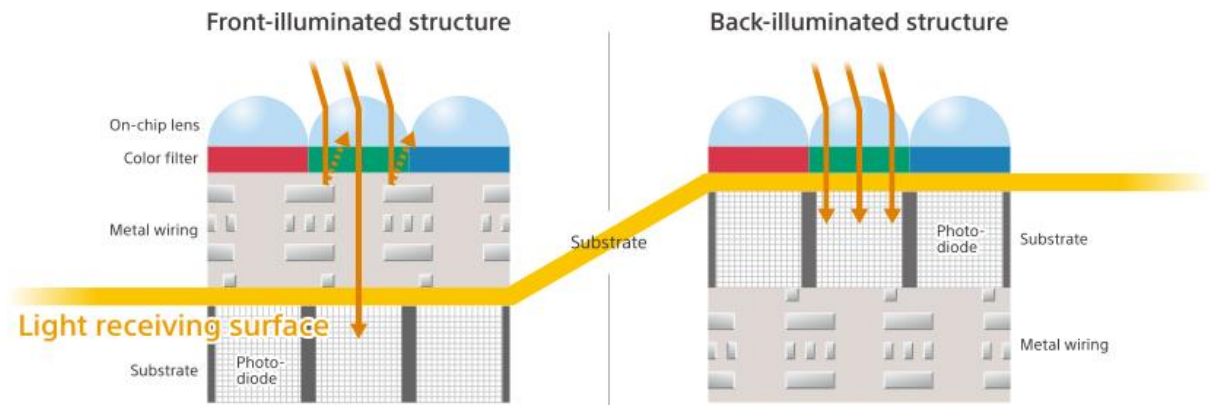


Image Sensor 내부 구조

