

Sb₂S₃ 薄膜의 光導電特性 및 그 應用

(Photoconductive Property and Its Application of Sb₂S₃ Thin Film)

尹榮燾*, 朴基徹*, 崔圭萬*, 金基完*

(Young Hoon Yun, Ki Cheol Park, Gyu Man Choi and Ki Wan Kim)

要 約

眞空蒸着法을 사용하여 Sb₂S₃ 薄膜을 제조하고 그 電氣 및 光導電特性을 조사하였다. Sb₂S₃ 緻密膜은 250Å/sec의 증착률에서 제조했을 때 最大의 光감도를 나타내었으며, Sb₂S₃ 多孔膜은 0.2torr의 아르곤분압에서 0.3µm/sec의 증착률로 제조했을 때 1.5의 최소유전상수값을 나타내었다.

TV camera 촬상관에 적합한 光도전막의 구조적 특성을 알아보기 위해 두께비 B/A를 변화시키면서 Sb₂S₃ 多層膜을 제조하였다. 이 때 A는 多孔膜과 微粒膜을 합한 두께이며 B는 微粒膜의 두께이다. 결과로서 光감도는 60%의 두께비에서 최대치를 나타내었다.

Abstract

Sb₂S₃ thin films were fabricated by vacuum evaporation of compound Sb₂S₃ at a pressure of 10⁻⁵ torr, and in argon ambient. Then, their electrical and photoconductive properties were investigated. The Sb₂S₃ glass-layer showed maximum photosensitivity at the deposition rate of 250Å/sec, and Sb₂S₃ porous layer had minimum dielectric constant of 1.5 at the deposition rate of 0.3 µm/sec and argon partial pressure of 0.2 torr.

Sb₂S₃ multi-layers were prepared at the different thickness ratio (B/A) to find the proper structural property suited for camera pick-up tube. Here, A is the sum of the thickness of Sb₂S₃ porous layer and Sb₂S₃ fine grain layer, and B is the thickness of Sb₂S₃ fine grain layer. As a result, photosensitivity had a peak value at the thickness ratio (B/A) of 60%.

I. 序 論

1951년 Cope¹⁾등에 의해 眞空蒸着한 Sb₂S₃ 薄膜을 撮像管用 光導電膜에 응용하기 위한 研究가 발표된 이래 Sb₂S₃ 膜의 光導電特性에 관한 많은 研究가 활발히 進行되어 왔다.^{2,4)}

일반적으로 撮像管에 사용되는 光導電膜은 다음과 같은 특성을 지녀야 한다.

- 1) 감도가 높아야 한다.
- 2) 해상도가 높아야 한다.
- 3) 잔상이 작아야 한다.

이러한 특성을 만족하는 구조는 치밀막-다공막-미립막으로 되어 있다. 치밀막은 광전변환특성에 주로 관계되는데 비유전율이 크므로 치밀막으로만 光도전막을 제조할 경우 잔상이 증가하는 문제가 있으므로¹⁾ 이러한 문제를 해결하기 위해 다공막을 만들어 준다. 다공막의 비유전율은 치밀막의 1/10정도이다.

그리고 비저항은 해상도와 관계되는데, 비저항이 작으면 光도전막 표면에 분포된 화소의 charge들이 쉽

*正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook National Univ.)
接受日字: 1986年 2月 28日

게 이동하므로 해상도저하의 원인이 된다. 다공막과 미립막은 막 자체의 비저항을 증가시키는 역할을 하여 해상도 특성을 개선시켜 준다.

Sb₂S₃막막은 안티몬과 황을 coevaporation^[5]하거나 化合物 Sb₂S₃를 眞空蒸着^[1] 혹은 flash evaporation^[6] 하는 등의 方法에 의해 얻어지는데 증착시 眞空度 및 증착률은 膜의 구조와 電氣的인 特性에 큰 영향을 미친다.^[3,7]

本 論文에서는 化合物 Sb₂S₃를 眞空증착하여 膜을 제조하였다. 이때 蒸着率, 두께 및 아르곤분압을 변화시키면서 Sb₂S₃ 緻密膜과 多孔膜을 제조하고 各 膜의 제조시 증착률, 두께 및 아르곤 분압에 따른 光感度, 暗抵抗率 및 誘電率의 변화를 조사하였다. 그리고 조사한 各 膜의 特性을 撮象管用 光導電膜에 응용하기 위하여 緻密膜-多孔膜-微粒膜의 구조를 갖는 Sb₂S₃ 多層膜을 제조하고 이의 電氣 및 光導電特性을 조사하였다.

II. 實驗 및 測定

1. 實驗

그림 1은 素子の 제조공정도를 나타낸 것이다. 基板은 corning 7059 유리를 사용하였다. 各 工程에서 사용한 mask는 사진식각법으로 銅板을 부식시켜 제조하였다.

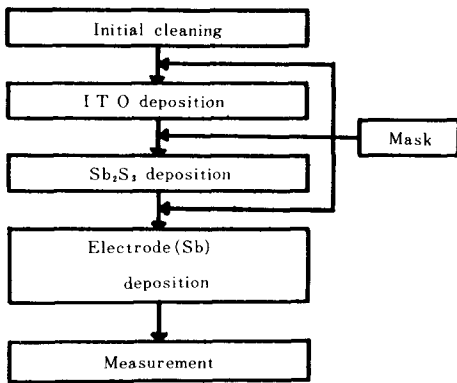


그림 1. 소자의 제조공정도
Fig. 1. Process sequence.

透明電極은 ITO(Indium Tin Oxide)를 電子線加熱 蒸着法(electron beam evaporation)을 사용하여 증착하였으며 이때 증착된 透明電極은 面抵抗이 12Ω/□, 가시광선영역에서의 광투과율은 87~99%였고 두께는 1000Å이었다. Sb₂S₃ 緻密膜은 眞空度 10⁻⁵ torr에서, 多孔膜은 初期眞空度を 10⁻⁵ torr로 한 뒤 아르곤가스

를 주입하여 0.1~0.5 torr 사이에서 蒸着하였다. 그리고 多層膜제조시 微粒膜은 緻密膜과 같은 조건으로 蒸着하였다. 증착시 두께 및 증착률은 두께조절용 모니터(Sloan MDC 9000)를 사용하여 조절하였다. 마지막으로 上部電極은 Sb₂S₃와 抵抗性접촉을 갖는 안티몬을 眞空증착법으로 蒸着하였다.

2. 測定

그림 2는 제조된 시편의 측정구조도이다. 제조된 素子の 照度에 따른 光導電特性은 高抵抗미터기를 使用하여 照度에 따른 저항변화를 측정하여 조사하였다.

暗抵抗率은 式 $R = \rho \cdot d / s$ 를 이용하였으며 誘電率은 靜電容量 C를 측정하고 式 $C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d$ 를 이용하여 구하였다. 이때 ρ 는 암저항율, S는 전극면적, d는 두께, ϵ_0, ϵ_r 는 각각 진공의 유전율 및 비유전율을 나타낸다.

제조된 素子の 分光感度和 吸收스펙트럼은 spex monochrometer와 digital dual beam spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

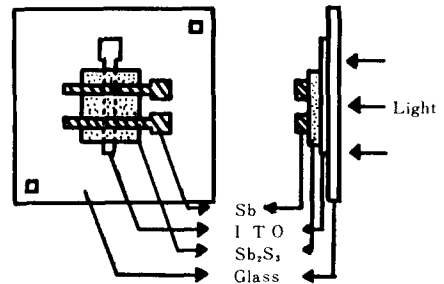


그림 2. 제조된 시편의 측정구조도
Fig. 2. A schematic diagram for measurement.

III. 結果 및 考察

1. 緻密膜의 特性

照度에 따른 光電流의 변화를 그림 3에 나타내었다. 高照度에서는 低照度에서보다 진류변화 기울기가 더 감소했는데 이것은 照度가 증가함에 따라 自由搬送子の 再結合確率이 커지기 때문이다.^[11,12] 이때 제조된 측정시편의 단면적은 2.25mm²이었으며 광원으로는 색온도 2856°K인 표준 lamp를 사용했다.

증착률에 따른 相對光感度を 그림 4에 나타내었다. 蒸着率이 증가함에 따라 感度は 증가하여 250Å/sec에서 最大에 이르렀다가 다시 감소하였다.

그림 5는 蒸着率에 따른 暗抵抗率의 변화를 나타낸 것이다. 증착률이 증가함에 따라 暗抵抗率은 거의 선형적으로 증가하였다.

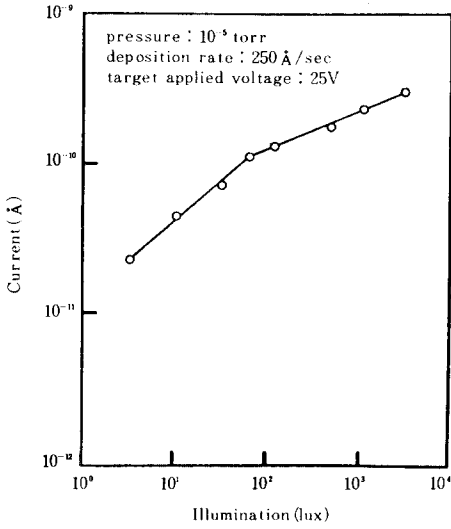


그림 3. 照度에 따른 光電流의 변화
Fig. 3. Photocurrent vs. illumination.

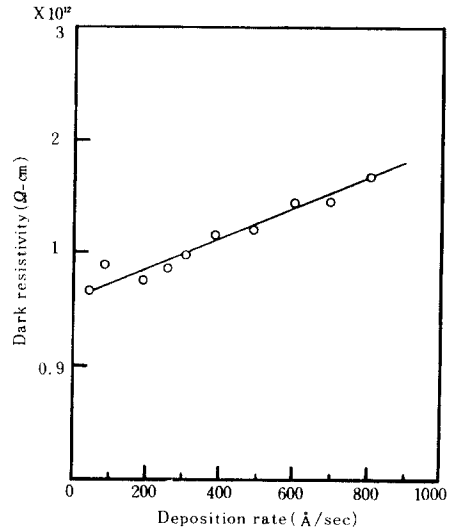


그림 5. 증착률에 따른 암저항율의 변화
Fig. 5. Dark resistivity vs. deposition rate.

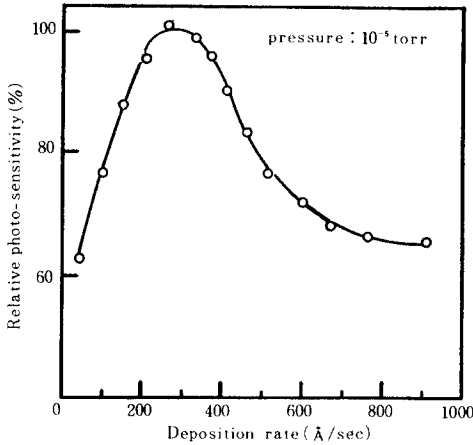


그림 4. 증착률에 따른 상대광감도
Fig. 4. Relative sensitivity vs. deposition rate.

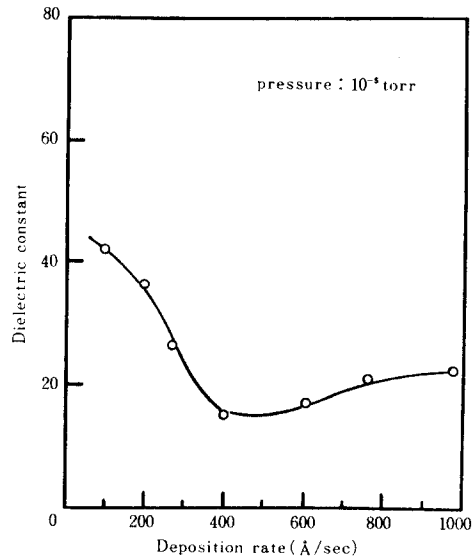


그림 6. 증착률에 따른 유전상수의 변화
Fig. 6. Dielectric constant vs. deposition rate.

그림 6은 蒸着率에 따른 誘電率의 변화를 나타낸 것이다. 400 Å/sec까지는 증착률을 증가시키기에 따라 誘電率은 감소하지만 그 이상에서는 약 20정도로 거의 변화가 없었다.

그림 7은 Sb₂S₃緻密膜의 두께에 따른 吸收스펙트럼을 나타낸 것이다. 두께가 감소함에 따라 吸收端이 짧은 波長으로 이동함을 알 수 있다.

그림 8은 Sb₂S₃緻密膜의 分光感도를 나타낸 것이다. 이때 測定에 사용한 薄膜의 두께는 1000 Å 이었다. 5000 Å의 波長에서 最大 感度を 나타내었으며 이것은 吸收

端과 일치하는 것이다.¹¹⁾

2. 多孔膜의 特性

그림 9는 蒸着率에 따른 誘電率의 변화를 나타낸 것이다. 0.3 μm/sec의 증착률에서 최소치 1.5를 나타내었다.

그림 10은 아르곤분압에 따른 誘電率의 변화를 나타

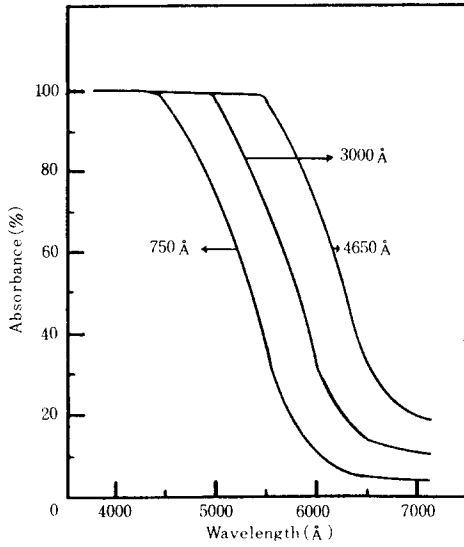


그림 7. Sb₂S₃치밀막의 두께에 따른 흡수스펙트럼.
Fig. 7. Absorbance spectrum of Sb₂S₃ glass-layer.

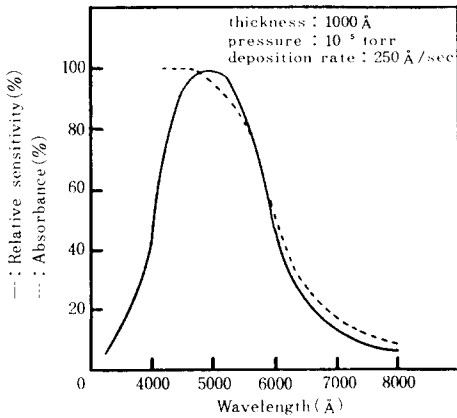


그림 8. Sb₂S₃치밀막의 분광감도특성
Fig. 8. Spectral response of Sb₂S₃ glass-layer.

낸 것이다. 0.2torr까지는 아르곤분압이 증가함에 따라 유전율이 감소하여 최소치 1.5에 이르렀다가 다시 증가하여 약 2.5정도로 일정하게 된다.

그림11은 아르곤분압에 따른 暗抵抗率의 변화를 나타낸 것이다. 0.2torr까지는 아르곤분압에 비례하여 暗抵抗率이 증가하여 7×10¹²Ω·cm에 이르렀다가 그 이상에서는 감소하였다.

3. 多層膜의 特性

그림12는 Sb₂S₃多層膜의 단면도를 나타낸 것이다. 여기서 A는 多層膜과 微粒膜을 습한 두께이며 B는 微

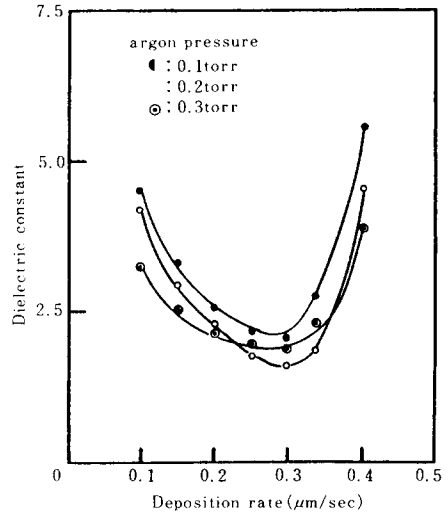


그림 9. 증착률에 따른 유전율의 변화
Fig. 9. Dielectric constant vs. deposition rate.

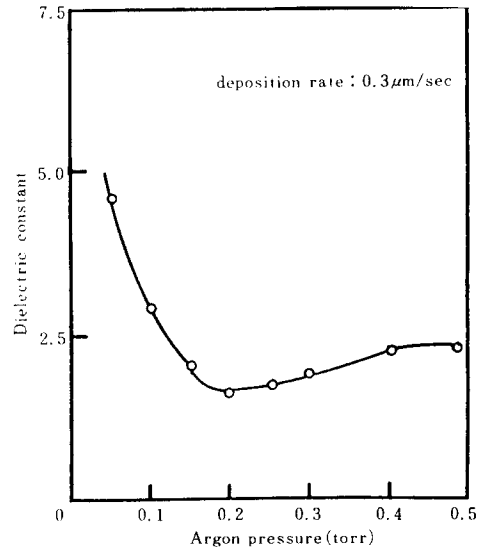


그림 10. 아르곤분압에 따른 유전상수의 변화
Fig. 10. Dielectric constant vs. argon pressure.

粒膜만의 두께를 나타낸다.

그림13은 두께비(B/A)의 변화에 따른 상대광감도를 나타낸 것이다. 두께비가 60%일때 가장 좋은 광감도를 나타내었다.

TV camera 撮像管用 光導電膜에 적합한 특성, 이를테면 10¹²Ω·cm 이상의 높은 暗抵抗率과 700~1500 pF/cm² 정도의 靜電容量^{7,12,13} 등을 얻기 위하여 緻密

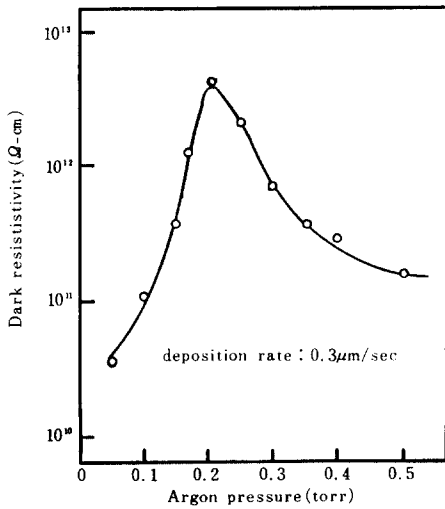


그림 11. 아르곤분압에 따른 암저항율의 변화
Fig. 11. Dark resistivity vs. argon pressure.

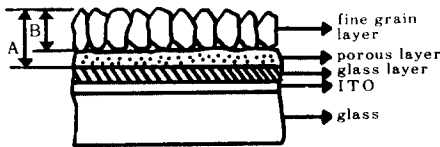


그림 12. Sb₂S₃ 다층막의 단면도
Fig. 12. Cross sectional view of Sb₂S₃ multilayer.

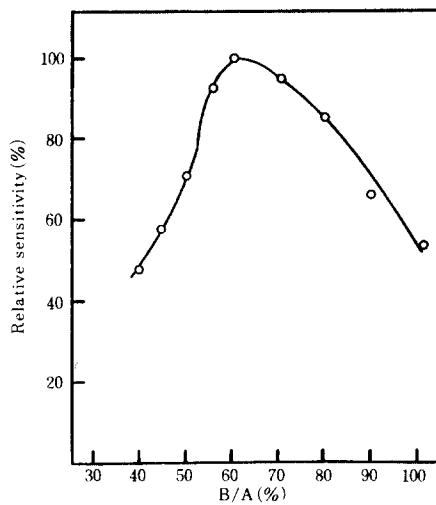


그림 13. 두께비 (B/A)에 따른 상대광감도
Fig. 13. Relative sensitivity vs. thickness ratio of B to A.

膜 및 多孔膜의 특성과 그림 13의 結果를 분석하여 표 1 과 같은 조건으로 치밀막-다공막-미립막의 구조를 갖는 Sb₂S₃ 多層膜을 제조하고 전류-전압곡선, 분광감도 등을 조사하였다. 이때 제조된 素子의 暗抵抗率은 $5 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$ 였고 靜電容量은 1600pF/cm^2 이었다.

그림 14는 표 1의 조건으로 제조한 Sb₂S₃ 다층막의 인가전압에 따른 暗電流와 光電流의 변화곡선을 나타낸 것이다. 암전류대 전압곡선은 $I \propto V^2$ 의 형태를 가지며 이것은 공간전하제한전류(space charge limited current)에 의한 電氣傳導를 의미한다.^{11,13} 반면에 光電流는 전압에 대하여 線型的으로 나타났다.¹¹

그림 15는 표 1의 조건으로 제조한 Sb₂S₃ 다층막의 分光感도를 나타낸 것이다. 5000\AA 의 波長에서 最大의 감도를 보여주었으며 Sb₂S₃ 緻密膜의 分光感도와 거의 일치함을 알 수 있었다.

표 1. Sb₂S₃ 다층막 제조를 위한 조건
Table 1. Conditions for Sb₂S₃ multilayer fabrication.

layer \ condition	pressure (torr)	deposition rate (Å/sec)	thickness (Å)
glass	10^{-5}	250	1000
porous	0.2 (Ar)	3000	6000
fine grain	10^{-5}	250	9000

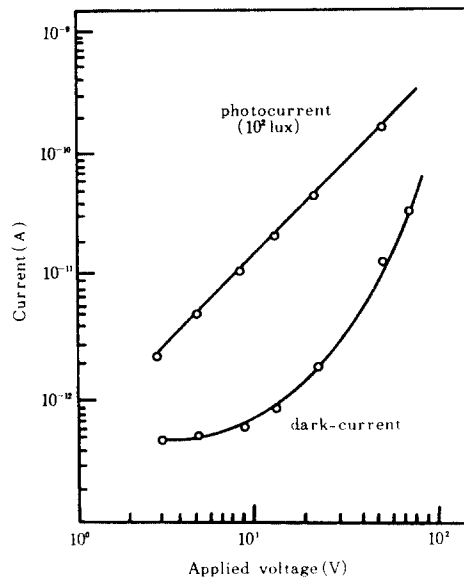


그림 14. Sb₂S₃ 다층막의 인가전압에 따른 전류변화
Fig. 14. Current vs. applied voltage of Sb₂S₃ multilayer.

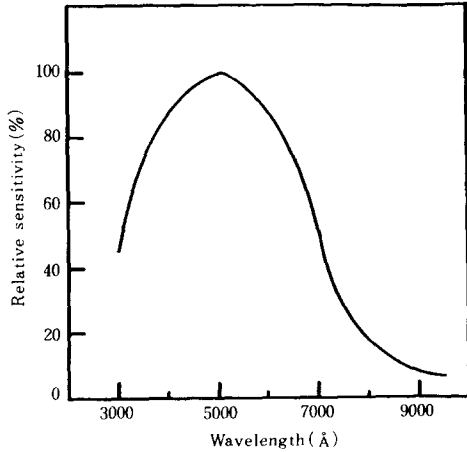


그림 15. Sb₂S₃ 다층막의 분광감도특성
Fig. 15. Spectral response of Sb₂S₃ multilayer.

4. X-線 분석 및 SEM 촬영

그림 16은 제조된 시편을 X-線 회절기(Jeol LTD/Japan DXGERP 12)를 사용하여 분석한 것이다. 그 결과로서 眞空蒸着한 Sb₂S₃ 薄膜은 비정질임을 알 수 있었다.

그림 17은 Sb₂S₃ 다층막의 단면을 SEM 촬영한 것으로 치밀막위에 증착된 多孔膜과 多孔膜위에 형성된 微粒膜이 명확히 구별되어 성장했음을 알 수 있었다.

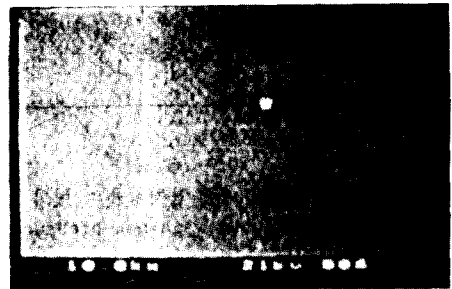
그림 18은 Sb₂S₃ 치밀막과 미립막의 표면을 SEM 촬영한 것이다. (a)는 치밀막을 (b)는 미립막을 촬영한 것이다. 치밀막이 균질하게 성장했음을 관찰할 수 있



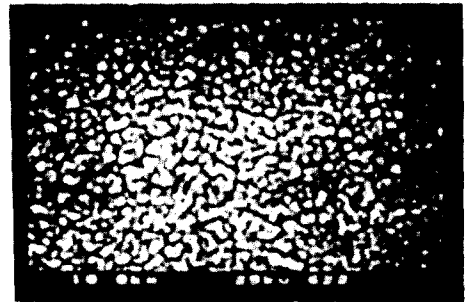
그림 16. X-선 회절분석
(a) Sb₂S₃ 분말
(b) Sb₂S₃ 막막
Fig. 16. X-ray diffraction patterns.
(a) Sb₂S₃ powder.
(b) evaporated Sb₂S₃ thin films.



그림 17. Sb₂S₃ 다층막의 SEM 단면촬영도
Fig. 17. Scanning electron micrograph of Sb₂S₃ multilayer-cross section view.



(a)



(b)

그림 18. Sb₂S₃ 치밀막과 미립막의 SEM 표면 촬영도
(a) 치밀막 (b) 미립막
Fig. 18. Scanning electron photomicrograph of (a) glass layer and (b) fine grain layer.

으며 다층막 위에 성장한 미립막은 그 grain size가 0.2~0.4 μm의 크기를 가지는 것으로 나타났다.

IV. 結 論

眞空蒸着시킨 Sb₂S₃ 緻密膜은 250 Å/sec의 증착률에서 最大의 光感度を 나타내었으며 暗抵抗率은 증착률에 비례하여 증가하였다.

Sb₂S₃ 多孔膜은 0.3 μm/sec의 증착률과 0.2 torr의 아르곤압력에서 最少의 유전상수를 가졌으며, 이때 값은 1.5였다. 또한 0.2 torr의 아르곤압력에서 暗抵抗率은 7 × 10¹² Ω · cm였다. 각 膜의 電氣 및 光學的 特性

의 결과를 이용하여 多孔膜과 微粒膜을 습한 두께(A)와 微粒膜의 두께(B)의 비(B/A)를 변화시키면서 多層膜을 제조하였다. 두께비(B/A)가 60%일때 가장 좋은 특성을 나타내었다.

이상의 결과를 토대로 緻密膜은 250Å/sec로 1000Å, 多孔膜을 0.2torr의 아르곤압력에서 0.3μm/sec로 6000Å, 微粒膜을 250Å/sec로 9000Å의 두께로 Sb₂S₃ 多層膜을 제조하였다. 이때 暗抵抗率은 $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 靜電容量은 1600pF/cm²이었으며 分光感度は 5000Å의 波長에서 最大를 나타내었다.

參 考 文 獻

- [1] A.D. Cope, S.V. Fergue and R.R. Goodrich, "Properties of some photoconductors, principally antimony tri-sulfide," *RCA review*, vol. 12, pp. 335-349, 1951.
- [2] B.H. Vine, R.B. Janes and F.S. Veith, "Performance of the vidicon, a small developmental television camera tube," *RCA review*, vol. 13, pp. 3-10, 1952.
- [3] A.D. Cope, "A miniature vidicon of high sensitivity," *RCA review*, vol. 17, pp. 460-468, 1956.
- [4] M.J. Chockalingam, K.N. Rao, N. Rangarajan and C.V. Suryanarayana, "Studies on sintered photoconductive layers of antimony tri-sulfide," *J. Phys. D: Appl. Phys.* vol. 3, pp. 1641-1644, 1970.
- [5] J. George and M.K. Radhakrishnan, "Electrical conduction in coevaporated antimony tri-sulfide films," *Solid state communications*, vol. 33, pp. 987-989, 1980.
- [6] J. George and M.K. Radhakrishnan, "Space-charge limited current in antimony tri-sulfide films," *Phy. Stat. Sol.*, vol. 31, pp.375, 1969.
- [7] P.K. Weimer, "Television camera tubes," *A research review, Advances in electronics in electron physics*, vol. 13, pp. 387, 1960.
- [8] J.P. Mitchell and D.G. Denure, Thin solid films, vol. 16, pp. 285, 1973.
- [9] A. Rose, "Performance of photoconductors," *Proceedings of the IRE*, vol. 43, pp. 1681-1682, 1955.
- [10] R.H. Bube, Photoconductivity of solid, Robert E. Krieger, Co., New York pp. 273-302, 1978.
- [11] P.K. Weimer, S.V. Fergue and R.R. Goodrich, "The vidicon-photo-conductive camera tube," *Electronics*, vol. 23, pp. 70-73, 1950.
- [12] S.A. Ochs and P.K. Weimer, "Some new structure-type targets for the vidicon-an analysis of their operation," *RCA review*, vol. 19, pp. 49, 1958.
- [13] T. Budinas, P. Mackus, A. Smilga and J. Viscakas, "Space-charge limited current in vitreous antimony tri-sulfide films," *Phys. stat. sol.*, vol. 31, pp. 375, 1969.