

Se, As 및 Te을 이용한 高感度 多層 光導電膜의 제작 및 그 응용 (Fabrication of High Sensitive Photoconductive Multilayer Using Se, As and Te and its Application)

朴 基 徹*, 李 健 一*, 金 基 完*

(Ki Cheol Park, Kuhn Il Lee and Ki Wan Kim)

要 約

Se를 기본물질로 하고 As와 Te를 첨가물질로 하는 촬상관용 多層構造 光導電膜을 제조하여 各層 및 多層膜의 電氣的, 光學的 特性을 조사하였다. α -Se膜은 우수한 光導電 特性을 갖고 있으나 결정화로 인한 熱的 안정도의 결여 및 赤色感度 부족이라는 촬상관용으로서의 결정적인 단점을 가진다. 本 研究에서는 As 및 Te를 첨가하여 이들 단점들을 해결하였다. 그리고 As 및 Te 첨가량에 대한 Se膜의 電氣 및 光學的 特性을 조사하여 촬상관에 적합한 As 및 Te의 첨가량을 구하였다. 이와함께 높은 感度, 낮은 殘像 등의 특성을 갖는 차단형 光도전막을 제조하기 위하여 Se-As/Se-As-Te/Se-As/Se-As/Sb₂S₃ 구조의 다층 光도전막을 제조하였다. 그리고 이것을 이용하여 촬상관을 구현하고 그의 동작 특성을 측정하였다.

Abstract

The photoconductive multilayer of Se-As (hole blocking layer)/Se-As-Te (photoconductive layer)/Se-As (layer for supporting hole transport)/Se-As (layer for controlling total capacitance)/Sb₂S₃ (electron blocking layer) was fabricated and its electrical and optical properties were investigated.

The photoconductive multilayer is made of evaporated α -Se as the base material, doped with As and Te to prevent the crystallization of α -Se and to enhance red sensitivity, respectively.

The multilayer with good image reproducibility has the following deposition conditions. The first layer has the thickness of 250Å at the deposition rate of 250Å/sec. The second layer has the thickness of 800Å at the deposition rate of 250Å/sec. The third layer has the thickness of 125Å at the deposition rate of 250Å/sec. The fourth layer has the thickness of 1700Å under the Ar gas ambient of 50×10^{-3} torr.

The image pick-up tube, employing this multilayer demonstrates the following characteristics. The photosensitivity is 0.8, the resolution limit is above 300TV line, and the decay lag is about 7%. And spectral response covers the whole visible range. Therefore the application to color TV camera is expected.

*正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

接受日字: 1987年 12月 14日

(※ 본 연구는 1985년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의한 것임.)

I. 서 론

Se를 기본물질로 하는 갈코게나이드류 非晶質 반도체는 대체로 P형 반도체로서 熱電力, 光起電力, 光導電性이 우수한 특성을 갖고 있다.^[1] 1951년 P. K. Weimer는 α -Se을 이용하여 光도전형 撮像管을 구

현하였으나 결정화로 인한 열적 안정도결여 및 적색 감도의 부족등으로 실용화 되지는 못하였다.^[4,5] 이러한 결점을 해결하기 위해 Se에 As를 첨가하여 결정화로 인한 熱的安定度의 결여를 해결할 수 있으며 Te를 첨가하여 적색감도를 향상시킬 수 있다.^[4,5] 이와함께 Se를 기본 물질로 하는 칼코게나이드류 非晶質 반도체는 Indium-Tin-Oxide (I. T. O.)나 SnO₂와 같은 透明導電膜과 整流性 접촉을 하므로 注入形撮像管에^[6,7] 비해 구조상의 잇점들 즉 高感度, 低殘像 등의 특성을 갖는 차단형 촬상관에^[6,7] 적합한 재료이다. 본 연구에서는 정공 및 전자를 효과적으로 차단할 수 있는 그림 1 과 같은 구조를 갖는 광도전막을 제조하였다. 여기서 제 1 층인 Se-As층은 I. T. O.와 정류성 접촉을 함으로써 정공주입을 효과적으로 차단하는 층이다. 제 2 층인 Se-As-Te층은 主光 캐리어 생성층의 역할을 수행하며 제 3 층인 Se-As층은 광 캐리어 생성층에서 발생한 정공의 이동을 전자 주사층으로 쉽게 이동시키는 층이다. 제 4 층인 Se-As층은 막의 靜電容量을 조절하는 층이며 제 5 층인 Sb₂S₃층은 전자빔에 의한 전자의 주입을 차단하는 역할을 수행하는^[5,8,9] 층이다. 이때 α-Se의 결정화를 방지하기 위하여 As를 첨가하였고 Te는 赤色感度를 향상시키기 위하여 첨가된다.

As와 Te의 첨가비에 따른 각층의 電氣的 및 光學的 특성을 조사하여 As와 Te의 첨가효과를 밝혔다. 그리고 이들 특성에 근거하여 최적조건하에서 광도전막을 제조하고 촬상관을 구현하여 그 동작특성을 구하였다.

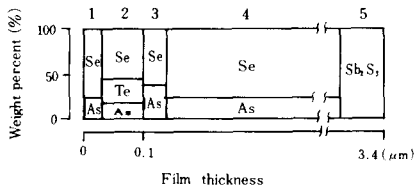


그림 1. 다층 광도전막의 구조 및 조성
Fig. 1. Structure and composition of photoconductive multi-layer.

II. 실험 및 측정

1. 試片의 製造

그림 2는 시편의 製造工程圖를 나타낸 것이다. 현미경용 슬라이드 글라스 (corning 7056)를 세척한 후 이를 기판으로 사용하였다. 먼저 투명전극인 I. T. O.

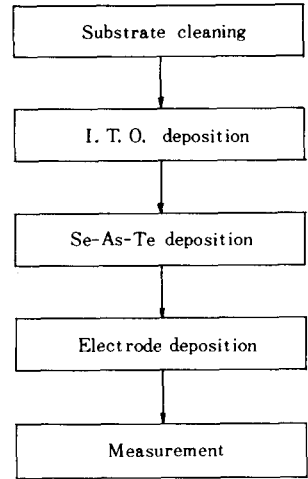


그림 2. 시편의 제조공정도
Fig. 2. Flow chart of experiment.

막을 電子線加熱蒸着法으로 약 1000Å의 두께로 증착시켰다. 이때 可視光 領域에서의 透過率은 87~99%였고 面抵抗은 12Ω/□였다.^[10] 먼저 As와 Te 첨가에 따른 특성을 구하기 위하여 Se-As, Se-Te 및 Se-As-Te막을 두께 6000Å 및 250Å/sec의 증착률로 진공증착 하였으며 다음에 그림 1과 같은 造成 및 構造를 갖는 다층구조 광도전막을 표 1과 같은 제조조건 하에서 차례로 진공증착 하였다.

Se-As(정공주입 차단층)/Se-As-Te(주광캐리어 생성층)/Se-As(정공의 이동을 도와주는 층)/Se-As(정전용량 조절층)다층막은 초기진공도 1×10⁻⁶Torr 에서 one pumping down 방식으로 제조되었으며 Sb₂S₃,

표 1. 다층광도전막의 증착조건
Table 1. Deposition conditions for photoconductive multi-layer.

layer	thickness (Å)	material (g)	
1	250	Se : 0.0117 As : 0.0013	dep. rate : 250 Å /sec
2	800	Se : 0.03 As : 0.0025 Te : 0.0175	dep. rate : 250 Å /sec
3	125	Se : 0.0098 As : 0.0042	dep. rate : 250 Å /sec
4	32000	Se : 1.5 As : 0.1	
5		Sb ₂ S ₃ : 0.1	vacuum : 50mTorr

(전자주입 차단층)는 아르곤분압 5×10^{-2} Torr 에서 증착 되었다. 이때 사용된 시료들은 99.999%의 純度를 가지고 있으며 증착시스템은 Varian 3117 증착기를 사용하였다. 두께 및 증착률은 두께조절용 모니터(Sloan MDC9000)를 사용하여 조절하였다.

2. 試片의 測定

그림 3은 시편의 특성을 측정하기 위한 단면구조도이다. 光電變換率은 고저항미터계(H. P. 4320)를 사용하여 照度에 따른 抵抗변화를 測定하여 구하였으며 抵抗率은 아래식에 의해 구하였다.

$$R = \rho \frac{\ell}{s} \quad (1)$$

여기서 R은 저항값, ρ 는 저항률, s는 전극의 단면적이고 ℓ 은 막의 두께를 나타낸다. 靜電容量은 automatic capacitance bridge(H. P. 471A)로 측정하였으며 유전상수는 다음식으로 구하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / \ell \quad (2)$$

한 편 분광감도계(Pu 8800 UV/Visible spectrophotometer)로 光透過率을 측정하여 다음 식들에서 吸收係數와 光學的 밴드갭을 구하였다.

$$\alpha(\lambda) = (\ln \frac{1}{T}) / \ell \quad (3)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_0) \quad (4)$$

여기서 $\alpha(\lambda)$ 는 파장에 따른 흡수계수, $h\nu$ 는 입사광의 에너지, E_0 는 광학적 밴드갭 그리고 C는 관계상수이다.

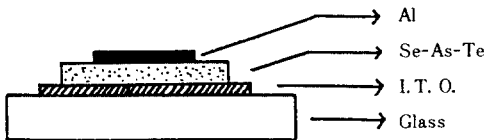


그림 3. 시편의 단면도
Fig. 3. Schematic cross section of the fabricated sample.

3. 제조된 촬상관의 동작특성 측정

최저조건에서 제조된 광도전막은 전자총관(Toshiba CO.)에 봉입하여 기존제품인 CCTV용 카메라(동양정밀 CO.)에 장치하여 광전변환특성, I-V 특성, 분광감도특성, 해상도 그리고 잔상특성등을 측정하였다.

그림 4는 동작특성을 측정하기 위한 블록다이어그램이다.

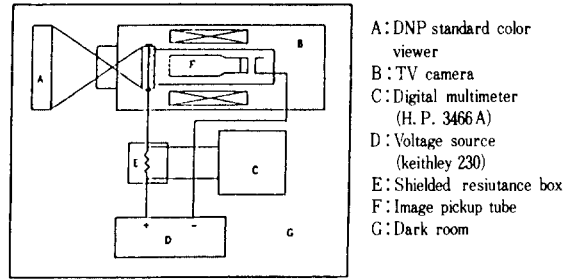


그림 4. 촬상관의 동작특성 측정 구조도
Fig. 4. Block diagram for the measurement of image pick-up tube.

III. 결과 및 고찰

1. α -Se광도전막의 특성

그림 5는 α -Se막의 熱的安定度를 조사하기 위하여 제조된 시편의 熱處理溫度에 따른 暗抵抗率과 光電變換率의 변화를 나타낸 것이다. 이때 熱處理는 공기중에서 10분간 행하여졌다. 열처리온도가 증가함에 따라 光電變換率과 抵抗率이 급격하게 떨어짐을 알 수 있다.

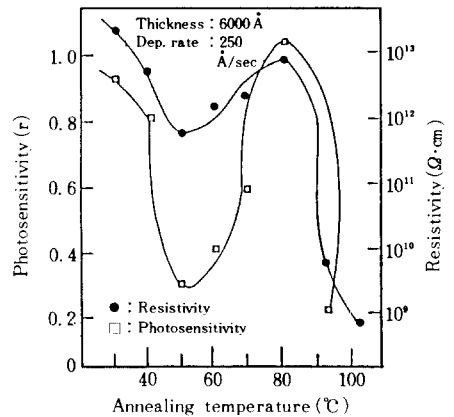


그림 5. 열처리 온도에 대한 광전변환률과 암저항률의 변화
Fig. 5. Photosensitivity and dark resistivity of α -Se annealing temperature.

이것은 α -Se이 결정화 되었기 때문인데 그림 6의 열처리온도에 따른 X-線回折分析圖 및 그림 7의 열처리 온도에 따른 SEM表面사진으로부터 50°C에서 육방정계구조(hexagonal structure)를 갖고 <101>, <100>

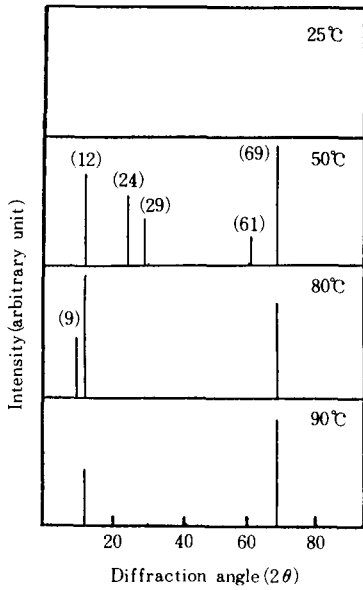
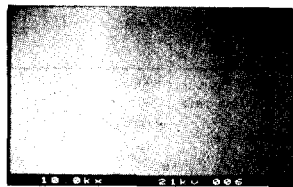
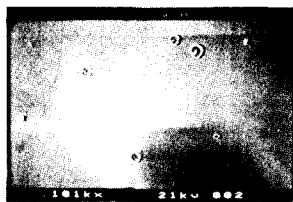


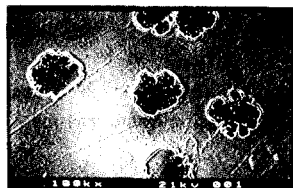
그림 6. 열처리 온도에 대한 X-선 회절분석도
 Fig. 6. X-ray diffraction patterns of α -Se under various annealing temperatures.



(a) 50°C



(b) 80°C



(c) 100°C

그림 7. 열처리 온도에 대한 α -Se 박막의 SEM 표면사진
 Fig. 7. SEM microphotographs of α -Se thin film under different annealing temperatures.

방향을 비롯한 여러방향으로 결정성장함을 알 수 있으며 90°C에서는 주로 <101> 및 <100> 방향으로 결정성장 하였다.

이와같이 저항률이 감소된 부분에서는 원래의入射光에 비례하는 信號電流를 내지 못하고 상대적으로 큰 신호전류가 흐르게 되어 모니터상의 화면에 白點현상이 나타난다.

그림 8은 α -Se막의 分光感度特性을 나타낸 것으로 천연색 촬상관용으로는 적색감도가 부족함을 알 수 있다.

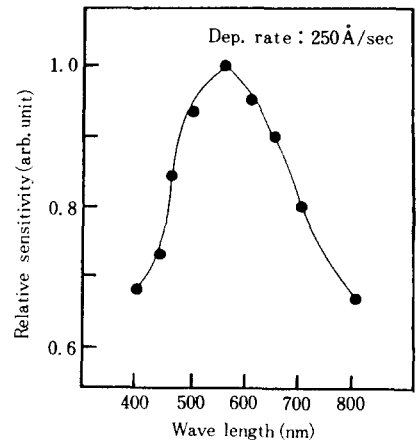


그림 8. α -Se의 분광감도특성
 Fig. 8. Spectral response of α -Se thin film.

2. Se-As膜의 特性

α -Se膜의 결정화는 As, Sb, Si 및 P등을 첨가함으로써 해결가능한 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 本 研究에서는 As를 첨가하여 결정화를 방지하였다.

그림 9는 Se에 As를 무게비로 첨가한 경우의 光電變換率의 변화를 나타낸 것이다. 10wt. % 첨가기까지는 光電變換率이 1로 유지되었다.

그림 10은 Se에 10wt. %의 As를 첨가하였을 때 열처리온도에 따른 光電變換率과 暗抵抗率의 변화를 나타낸 것이다. 100°C 까지 안정된 특성을 나타내었다.

이러한 결정화 방지효과는 첨가된 As가 Se과 3차원 공유결합을 하기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

그림 11은 As첨가량에 따른 光學的 밴드갭의 변화를 나타낸 것이다. As가 첨가됨에 따라 光學的 밴드갭이 좁아짐을 알 수 있다.

3. Se-Te膜과 Se-As-Te膜의 特性

그림 12는 Te첨가량에 따른 光學的 밴드갭의 변화

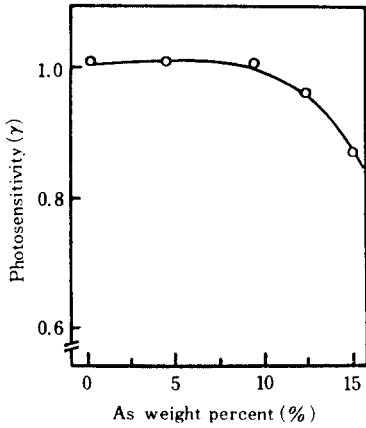


그림 9. Se-As막의 As첨가량에 대한 광전변환률의 변화

Fig. 9. Photosensitivity vs. As weight percent of Se-As layer.

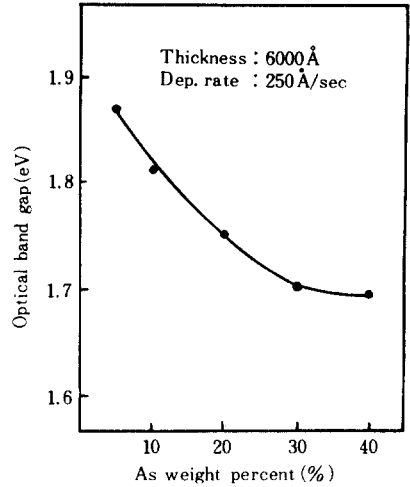


그림 11. Se-As막의 As첨가량에 대한 광학적 밴드갭의 변화

Fig. 11. Optical band gap vs. As weight percent of Se-As layer.

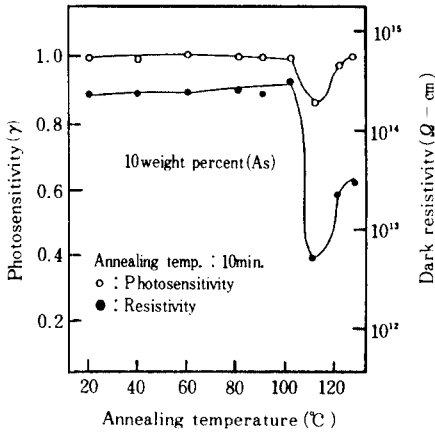


그림 10. Se-As(10wt.%)막의 열처리 온도에 따른 광전변환률과 암저항률의 변화

Fig. 10. Photosensitivity and dark resistivity vs. annealing temperature of Se-As layer.

를 나타낸 것이다. Te첨가량의 증가에 따라 광학적 밴드갭이 좁아짐을 알 수 있으며 赤色感度が 향상됨을 확인할 수 있다.

그림 13은 Se-As(wt.%)막의 Te첨가에 따른 光電變換率과 暗抵抗率의 변화를 나타낸 것이다. Te를 30wt.% 첨가한 경우 광전변환률은 0.79, 암저항률은 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

그림 14는 Se-Ae(10wt.%)막의 Te첨가량에 따른 分光感度特性의 최대치이동을 나타낸 것으로 Te량이

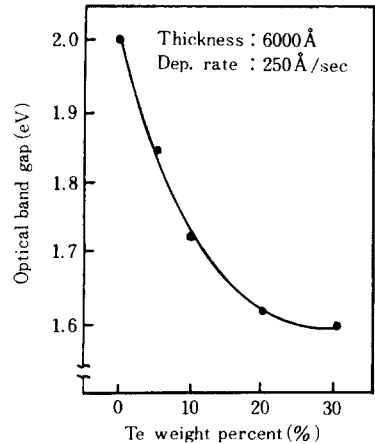


그림 12. Se-Te막의 Te첨가량에 대한 광학적 밴드갭의 변화

Fig. 12. Optical band gap vs. Te weight percent of Se-Te layer.

증가함에 따라 최대치가 長波長쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 그림 12의 결과와도 일치하며 750nm 까지의 파장을 갖는 광을 흡수하기 위해서는 30wt.%의 Te첨가가 필요하다.

4. 撮像管의 動作特性

그림 15는 製造된 撮像管의 光電變換特性을 나타낸 것이다. 光電變換率(γ)는 面照度에 따른 信號電流의

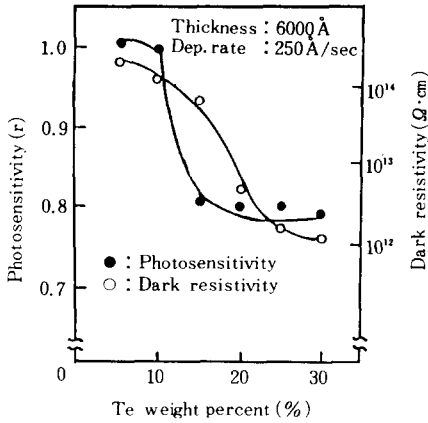


그림13. Se-As(10wt. %)-Te막의 Te첨가량에 따른 광전변환률과 암저항률의 변화

Fig. 13. Photosensitivity and dark resistivity vs. Te weight percent of Se-As-Te monolayer.

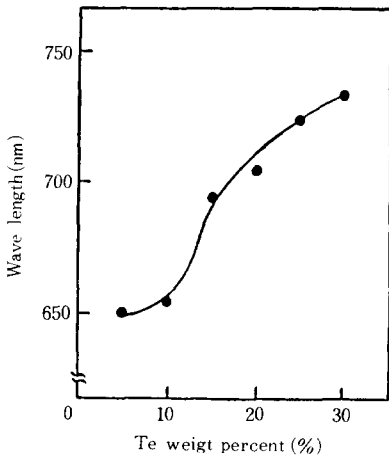


그림14. Se-As-Te막의 Te첨가량에 대한 분광감도 특성의 최대치 변화

Fig. 14. Maximum wavelength of spectral response vs. Te weight percent of Se-As-Te monolayer.

변화를 나타내며 다음 식으로 정의된다.

$$\gamma = \Delta \log(\text{Amp.}) / \Delta \log(\text{lux}) \quad (5)$$

測定된 γ 는 0.8이었으며 이때 인가전압은 50V였다.

그림16은 印加電壓에 따른 信號電流와 暗電流의 변화를 나타낸 것이다. 이때 面照度는 10lux였다. 暗電流는 40V 이상에서는 포화되어 I. T. O.와 전자빔주

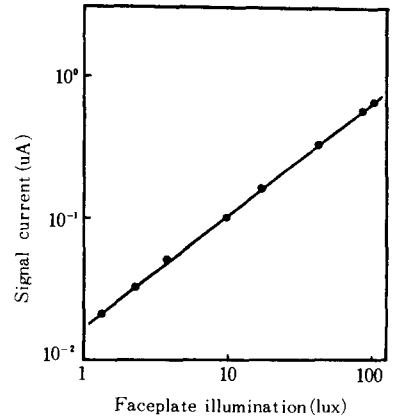


그림15. 촬상관의 광전변환특성

Fig. 15. Light-transfer characteristic of the image pick-up tube.

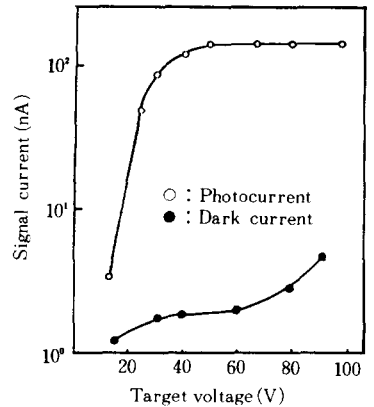


그림16. 촬상관의 I - V 특성

Fig. 16. I-V characteristic of the image pick-up tube.

사측으로 부터의 캐리어 注入이 효과적으로 遮斷됨을 알 수 있다. 50V에서 信號 전류대 暗전류의 비는 약 180정도였다.

그림17은 한계解像圖 特性을 나타낸 것이다. 해상도는 光導電膜의 특성뿐만 아니라 전자총과 카메라 회로에 의해서도 크게 영향을 받는다. 사용된 CCTV 限界解像圖는 300TV line 정도였다. 한계해상도는 EIAJ(electronic industries association of Japan) 규격의 테스트차트A를 촬영하여 측정하였다. 측정된 한계해상도는 300TV line 이상이었다.

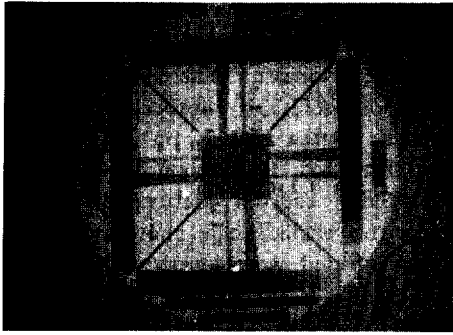


그림17. 촬상관의 한계해상도
Fig. 17. Resolution limit of the image pick-up tube.

그림18은 殘像特性을 나타낸 것으로 入射光을 순간적으로 차단한 세번째 field(1/20sec)에서의 信號電流의 감소비로 정의된다. 측정된 殘像은 7% 정도였다.

그림19는 分光感度特性을 나타낸 것으로 可視光 전 영역을 포함함을 알 수 있다.

그림20은 모니터상의 화면에 재현된 상을 나타낸 것이다.

IV. 결 론

α -Se膜의 結晶化방지 및 赤色感度개선을 위하여 As와 Te를 무게비로 각각 첨가하였다. 첨가량에 따라 膜의 電氣 및 光學的 特性은 크게 영향을 받았다. α -Se膜은 상온에서 조차 시간이 경과함에 따라 결정화되어 膜의 전기 및 광학적 특성이 나빠지나 10wt. %의 As를 첨가함으로써 110°C 까지 결정화가 일어나

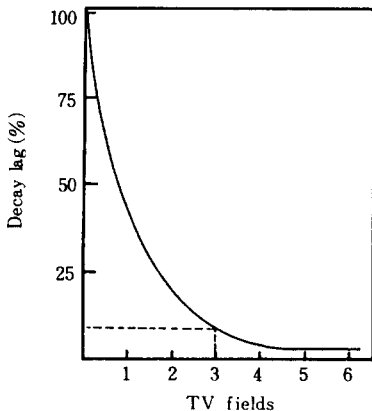


그림18. 촬상관의 잔상특성
Fig. 18. Decay lag of the image pick-up tube.

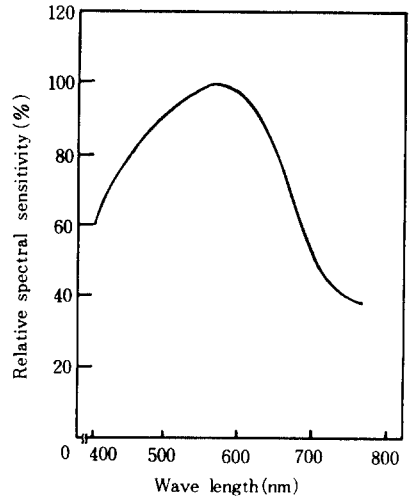


그림19. 촬상관의 분광감도특성
Fig. 19. Spectral response of the image pick-up tube.

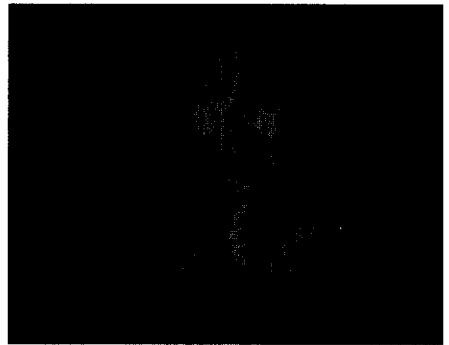


그림20. 재현된 상
Fig. 20. Reproduced image on the screen.

지 않고 열적으로 안정되었으며 30wt. %의 Te를 첨가함으로써 Te가 첨가되지 않은 경우보다 광학적 밴드갭이 2.0eV부터 1.6eV로 감소하여 적색감도가 향상됨을 알 수 있다. 표 1의 제조조건하에서 製造된 光導電膜으로 撮像管을 製造하고 그 동작특성을 구하였다. 제조된 膜은 효과적으로 注入정공 및 電子를 차단하였으며 측정된 光電變換率은 0.8, 限界解像圖는 300TV line 그리고 殘像은 7% 정도로 撮像管用 전자총에 봉입하여 그 特性을 測定한 것을 고려하면 비교적 우수한 特性을 나타내었다.

参 考 文 献

- [1] Z.U. Borisova, *Glassy semiconductor*, Plenum Press. New York and London, pp. 1-4, 1981.
- [2] Paul H. Keck, "The electrical properties of selenium coating" *Phys. Rev.* 41, pp. 53-55, 1951.
- [3] P.K. Weimer, S.V. Forgue and R.B. Goodich "The vidicon photoconductive camera tubes," *Electronics* 23, pp. 70, 1950; *RCA Review* 12, pp. 306, 1951.
- [4] 제376호 대한민국 특허청 특허공보 "광도전성 촬상관 타게트," pp. 149-154, 1979.
- [5] N. Goto, Y. Isozaki, Koshidra, E. Maryama, T. Hirai and T. Fujita "SATICON: a new photoconductive camera tube with Se-As-Te," *IEEE Trans.* ED-21, pp. 662-666, 1974.
- [6] 村田隆之, 撮像素子の先端技術集成經營システム研究所, 東京, pp. 103-127, 昭和59.
- [7] 二宮輝雄, 長谷川伸, 撮像工學エロス社, 1985.
- [8] K. Shidara, N. Goto, E. Maruyama, T. Hirai, and Y. Nonaka, "The advanced composition of SATICON photoconductive target." *IEEE Trans.*, EDL-2, pp. 101-102, 1981.
- [9] Y. Taniguch, H. Yamamoto, S. Horigome, S. Saito and E. Maruyama, "A highly sensitive chalcogenide photoconductor in a near-infrared wave length region", *J. Appl. Phys.* 52, pp. 7261-7269, 1981.
- [10] 이동훈, 박기철, 박창배, 김기완, "I. T. O 투명도전막의 전기, 광학적 특성 및 그 응용" 전자공학회지 23, pp. 80-87, 1986.
- [11] G.D. Cedy et. al, "Optical characterization of amorphous silicon hybrid films," *Solar Cell*, 2, pp. 227-243, 1980.
- [12] Z.U. Borisova, *Glassy semiconductor*, Plenum Press, New York and London, pp. 51-53, 1984.