

논문 93-14

컬러센서를 위한 $TiO_2/Se : Te$ 이종접합의 스펙트럼 응답

禹貞玉*, 朴昱東**, 金基完**, 李宇一**

Spectral Response of $TiO_2/Se : Te$ Heterojunction for Color Sensor

Jung Ok Woo, Wug Dong Park, Ki Wan Kim, and Wu Il Lee

요 약

컬러센서를 위한 $TiO_2/Se : Te$ 이종접합을 고주파 반응성 스퍼터링법과 진공증착법을 이용하여 제작하였다. 제조된 TiO_2 막형성의 최적조건은 1000 \AA 의 TiO_2 두께에서 고주파전력 120 W , 기판온도 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 산소농도 50% 및 분위기압 50 mTorr 였다. 이 때 광투과율은 파장 550 nm 에서 85% , 저항률은 $2 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 굴절률은 2.3 이었다. 제조된 TiO_2 막은 직접천이형 에너지 밴드구조를 가지며 광학적 밴드갭은 3.58 eV 였다. 제조된 TiO_2 막을 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 열처리함으로써 광투과율이 파장 $300 \sim 580 \text{ nm}$ 범위에서 $0 \sim 25\%$ 까지 개선되었다. 또한 화학양론적 조성비를 조사하기 위하여 AES분석을 한 결과 Ti 및 O 의 조성비는 $1 : 1.7$ 로 나타났다. 한편 $Se : Te$ 막형성의 최적조건은 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 분간 열처리했을 때였다. 이러한 조건으로 제조된 $Se : Te$ 막의 광학적 밴드갭은 1.7 eV 였으며 육방정계구조의 (100) 방향 및 (110) 방향으로 $Se : Te$ 막이 결정화됨을 알 수 있었다. 1000 lux 의 조도에서 $Se : Te$ 막의 광전변환률은 0.75 였다. 또한 Se 에 Te 를 첨가함으로써 장파장영역의 분광감도가 향상되었다. $TiO_2/Se : Te$ 이종접합의 분광감도는 가시광 전영역에서 비교적 넓은 분광감도를 나타내었으며, 특히 청색영역에서 $a\text{-Si}$ 막보다 우수한 분광감도를 나타내었다.

Abstract

$TiO_2/Se : Te$ heterojunction for color sensor has been fabricated by RF reactive sputtering and thermal evaporation methods onto glass substrate. The optimum deposition condition of TiO_2 films was such that RF power was 120 W , substrate temperature was $100 \text{ }^\circ\text{C}$, oxygen concentration was 50% , working pressure was 50 mTorr for the TiO_2 film thickness of 1000 \AA . In this case, the optical transmittance of TiO_2 film at 550 nm -wavelength was 85% , resistivity was $2 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, refractive index was 2.3 , and optical bandgap was 3.58 eV . The composition ratio of O to Ti by AES analysis was 1.7 . When TiO_2 films were annealed at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min . in O_2 ambient, the optical transmittance of TiO_2 films at the wavelength range of $300 \sim 580 \text{ nm}$ was improved from 0 to 25% . When $Se : Te$ films were annealed at $190 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 min ., photosensitivity under illumination of 1000 lux was 0.75 . The optical bandgap of $Se : Te$ films was 1.7 eV . The structures of $Se : Te$ films were the hexagonal with (100) and (110) orientation. The spectral response of $a\text{-Se}$ was improved by the addition of Te , especially in the long wavelength region. The $TiO_2/Se : Te$ heterojunction showed wide spectral response, and more improved one than that of $a\text{-Si}$ film in the blue light region.

* 學生會員 : 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)

** 正會員 : 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)
(접수일자 : 1993년 2월 27일)

※ 본 연구는 센서기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었음.

I. 서 론

컬러센서는 산업용으로는 섬유의 염색, 자동차도색의 색판정 등에, 의료용으로는 장구나 피부의 색식별과 정제나 과립의 색판정 등에, 가전용으로는 가전기기 도색의 균일성과 색도선택 등에 폭넓게 사용

되고 있다.^[1] 이러한 컬러센서의 재료로는 a-Si : H,^[2,3] CdSe, CdS, TiO₂ 및 Se^[4] 등이 있다. a-Si : H, CdSe 및 CdS 등은 청색에 대한 분광감도가 낮은 반면, TiO₂는 적색쪽에 낮으나 청색쪽에 우수한 분광감도특성을 갖고 있다.^[4,5] 비정질 Se은 상온에서도 쉽게 결정화되어 광전변환특성이 나빠지는 단점이 있다.^[6] 또한 가시광영역에서 적색감도가 좋지 않으므로 Se에 Te를 첨가시켜 이 문제를 해결하고 있다.^[7] TiO₂는 유리기판과의 접착성이 좋고, 가시광영역에서의 광투과특성이 우수한 n형 반도체로서 p형인 Se와 pn접합을 형성할 수 있다.^[8-11] 따라서 TiO₂/Se : Te의 pn접합을 컬러센서의 재료로 이용할 경우 청색과 적색영역을 포함한 가시광 전영역에 걸쳐 좋은 분광감도를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 고주파 반응성 스퍼터링법으로 TiO₂막을 제조하고 제조조건에 따른 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 다음으로 진공증착법으로 Se에 Te를 첨가한 Se : Te막을 제조하여 열처리온도에 따른 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 이어서 TiO₂/Se : Te 이종접합을 이용한 컬러센서를 제작하여 스펙트럼응답특성을 조사하였다.

II. 컬러센서의 구조와 동작 원리

그림 1은 TiO₂/Se : Te 이종접합을 이용한 컬러센서의 구조도를 나타낸 것이다. 이 컬러센서는 유리기판위에 전자선 가열증착법을 이용하여 ITO투명전극이 형성되어 있으며 그 위에 고주파 반응성 스퍼터링법을 이용하여 TiO₂막위에 진공증착법으로 Se에 10 wt%의 Te가 첨가된 Se : Te막이 증착되어 있다. 또한 표면에서의 Au전극은 적색, 청색, 녹색의 3원색 필터에 합치되도록 분리되어 있다. 광입사측에는 적색, 청색, 녹색의 3원색 필터가 부착되어 있다. 이 컬러센서의 동작원리는 색을 식별하거나 판정하려는 물체로부터의 반사광이나 투과광이 3원색필터가 부착되어 있는 광입사측을 통과하면서 3원색으로 분해된다. 이 때 분해된 광이 각각 TiO₂/Se : Te 이종접합의 광다이오드에서 광의 세기에 비례하는 광전류를 발생시키게 되고 이 3원색의 광전류비를 비교함으로써 색을 식별하게 되는 것이다.

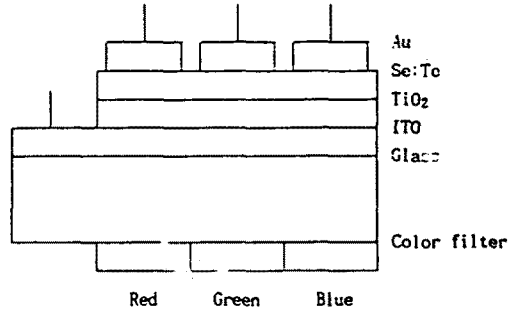


그림 1. 컬러센서의 구조도
Fig. 1. Schematic structure of color sensor.

III. 실험 및 측정

1. 시편제조

본 연구에서 제조된 TiO₂/Se : Te 이종접합의 제조공정을 그림 2에 나타내었다.

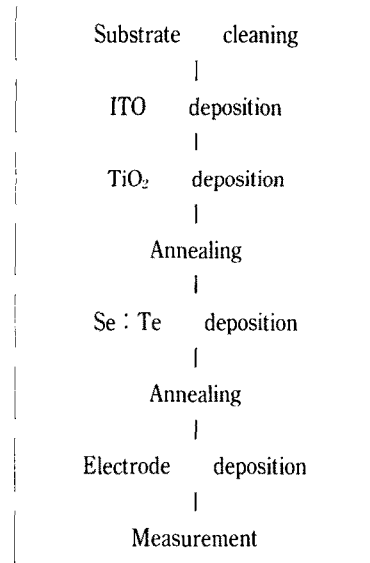


그림 2. TiO₂/Se : Te 이종접합의 제조공정
Fig. 2. Process flow for the fabrication of TiO₂/Se : Te heterojunction.

유리(Corning 2948) 기판위에 전자선 가열증착장치(Varian 3118)를 이용하여 ITO(indium tin oxide) 투명전극을 1000 Å의 두께로 증착하였다. 증착된 ITO막은 가시광영역에서 광투과율이 87~93%였고 면적

항이 12 Ω/□였다. 증착된 ITO막위에 고주파 스퍼터링장치(Anelva Co. SPF 210B)로 TiO₂막을 증착하였다. 이 때 사용한 고주파 주파수는 13.56 MHz였고, Ti 타겟(Kojundo Chemical Lab. Co.)는 직경 4인치, 순도 99.9%의 것이었다. 스퍼터링기체인 아르곤 및 반응성 산소가스는 MFC(mass flow controller)로 그 양을 조절하였으며 표 1과 같은 조건으로 TiO₂막을 제조하였다. 제조된 TiO₂막위에 진공증착법으로 Se에 10 wt%의 Te가 첨가된 Se : Te막을 증착하였다. 증착된 Se : Te막의 열처리조건에 따른 결정화 정도를 조사하기 위해 180~200 °C의 온도에서 10 °C간격으로 각각 1분간 공기중에서 열처리하였다. 이 때 열처리 과정은 제조된 시편을 전기로에 넣은 다음 상온에서부터 분당 10 °C의 상승속도로 온도를 증가시킨 후 열처리온도에 도달했을 때를 기준으로 하여 열처리 시간을 측정하였으며 냉각시는 전기로의 전류를 차단하여 자연냉각시켰다. 제조된 시편의 전기적 및 광학적 특성을 조사하기 위한 전극으로 Au를 증착하였다.

표 1. TiO₂막의 제조조건

Table 1. Deposition conditions of TiO₂ films

Parameter	Range
RF power	80~220 W
Substrate temp.	Room temp. ~300 °C
Oxygen concentration	10~70 %
Working pressure	50 mTorr
Thickness	500~2500 Å

2. 측정

제조된 막의 굴절률은 엘립소미터(Gaertner Co.)로, 두께는 α-step(Tencor Co.)으로 각각 측정하였다. 저항률은 미소전류계(Keithley 617)로 측정하였다. 광투과율은 분광광도계(Pye Unicam PU 8800)를 사용하여 측정하였으며, 광흡수계수 및 광학적 밴드갭은 측정된 투과율을 이용하여 산출하였다. 분광감도는 단색분광기(Fisher Scientific, Jarrell-Ash)를 사용하여 측정하였다. 막의 화학양론적 조성비는 AES(Auger electron spectroscopy, Perkin Elmer Co.) 분석을 통하여 구하였고, 열처리온도에 따른 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Jeol Co.)을 하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 3은 산소농도에 따른 TiO₂막의 광투과율을 나타낸 것이다. 산소농도가 10%에서 70%로 증가함에 따라 광투과율은 파장 550 nm경우 84%에서 91%로 증가하였다. 이는 증착시 TiO₂막내에 포함된 산소량의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

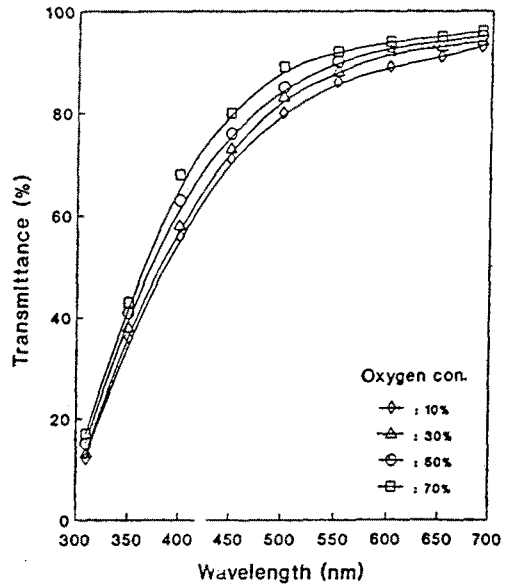


그림 3. 산소농도에 따른 TiO₂막의 광투과율
Fig. 3. Dependences of optical transmittance of TiO₂ film on oxygen concentration.

그림 4는 산소농도에 따른 TiO₂막의 저항률과 굴절률을 나타낸 것이다. 산소 농도가 10%에서 70%로 증가함에 따라 저항률은 5×10⁸ Ω·cm에서 6×10⁹ Ω·cm로 증가하였으며, 굴절률은 2.2에서 2.35로 증가하였다. 이는 막내의 산소량의 증가로 TiO₂막의 화학양론적인 조성에 더욱 가까워졌기 때문으로 생각된다.

그림 5는 열처리한 TiO₂막의 광투과율을 나타낸 것이다. 이 때 TiO₂막의 열처리온도 및 열처리시간은 각각 400 °C 및 30분이었으며 산소분위기에서 열처리하였다. TiO₂막은 열처리를 함으로써 파장 550 nm에서 광투과율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 ITO 단일막보다 ITO막위에 TiO₂막을 증착한 후 열처리했을 때 광투과율은 파장 300~580 nm범위에서 0%에서 25%

까지 증가하였다. 이 결과로부터 TiO₂막은 컬러센서의 창재료로 적합하다는 것을 알 수 있다.

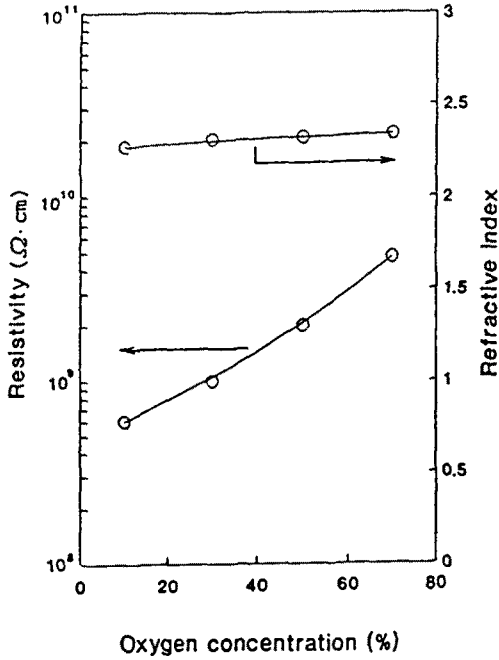


그림 4. 산소농도에 따른 TiO₂막의 저항률과 굴절률
 Fig. 4. Dependences of resistivity and refractive index of TiO₂ film on oxygen concentration.

TiO₂막의 광학적 밴드갭은 측정된 광투과율로부터 구할 수 있다. 광자에너지(hv), 에너지밴드갭(E_g) 및 광흡수계수(α)사이의 관계는 식(1)과 같다.

$$\alpha = \beta \frac{(hv - E_g)^\gamma}{hv} \quad (1)$$

여기서 hv는 광자에너지, E_g는 광학적 밴드갭, β 및 γ는 비례상수이다. 광흡수 계수 α는 시편의 표면반사가 무시될 때 광투과율을 측정함으로써 구할 수 있다. 식 (1)에서 hv와 (αhv)^{1/γ}의 관계로부터 hv축의 절편이 광학적 밴드갭이 된다. 투과광의 세기 I_t는 식 (2)와 같이 주어지며 I_t/I₀의 비가 광투과율이다.

$$I_t = I_0 \times e^{-\alpha t} \quad (2)$$

여기서 t는 시편의 두께이며 I₀는 최초의 광의 세기이다.

그림 6은 고주파 전력 120 W, 기판온도 100 °C, 산소농도 50%, 분위기압 50 mTorr에서 1000 Å의 두께로 제조한 TiO₂막의 광학적 밴드갭을 나타낸 것이다. 그림 6에서 γ를 1/2로 할 때 hv와 (αhv)²의 관계곡선이 선형관계를 만족하므로 제조된 TiO₂막이 직접천이형 밴드구조를 가짐을 알 수 있었으며, hv의 절편에서 구한 광학적 밴드갭은 3.58 eV였다.

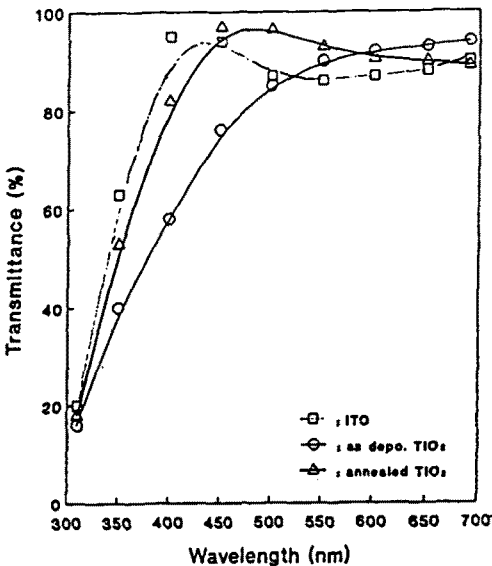


그림 5. 열처리한 TiO₂막의 광투과율
 Fig. 5. Optical transmittances of TiO₂ film annealed at 400 °C for 30 min. in O₂ ambient.

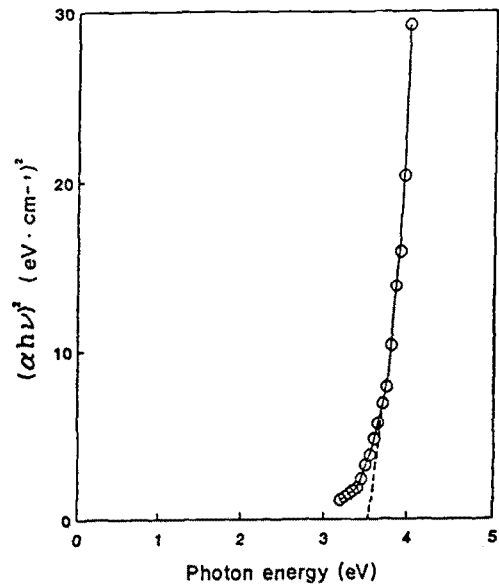


그림 6. TiO₂막의 광학적 밴드갭
 Fig. 6. Optical bandgap of TiO₂ film.

그림 7은 산소농도를 달리하여 제조된 TiO₂막의 AES 깊이방향분석을 나타낸 것이다. 이 때 시편의 제조 조건은 고주파 전력 120 W, 기판온도 100 °C, 분위기압 50 mTorr 및 두께 1000 Å였다. 산소농도가 10%에서 70%로 증가함에 따라 Ti 및 O의 조성비가 1.5에서 1.77로 개선됨을 알 수 있었다. 산소농도가 50%일 때 Ti 및 O의 조성비는 1 : 1.7로 나타났다.

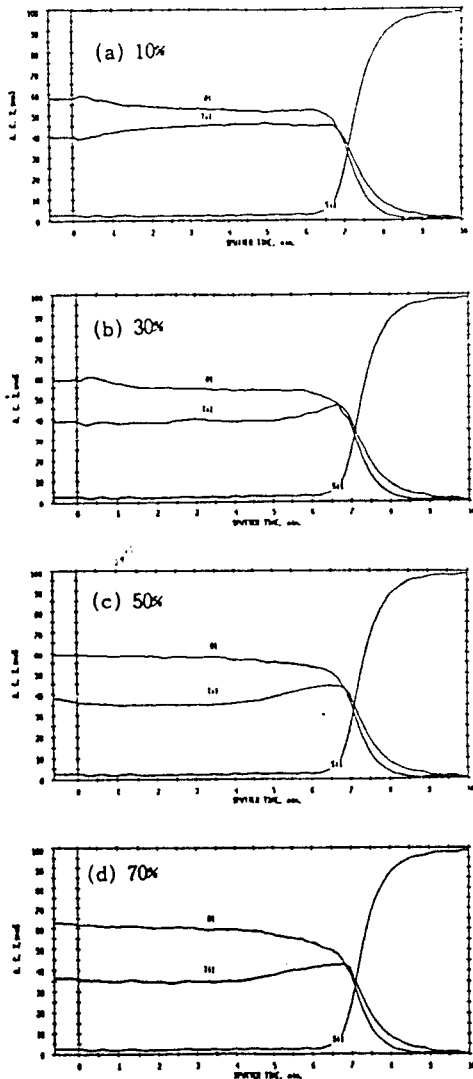


그림 7. 산소농도를 달리하여 제조된 TiO₂막의 AES 깊이방향분석: (a) 10%, (b) 30%, (c) 50%, (d) 70%
 Fig. 7. AES depth profiles of TiO₂ films deposited under different oxygen concentrations: (a) 10%, (b) 30%, (c) 50%, and (d) 70%.

그림 8은 열처리온도에 따른 Se : Te막의 J-V특성을 나타낸 것이다. 이 때 열처리온도는 180~200 °C에서 10 °C간격으로 변화시켰으며 열처리시간은 각각 1분이었다. 조사된 광의 세기는 1000 lux였다. 열처리온도가 190 °C일 때 광전변환률은 1 V의 전압에서 0.75로 가장 높은 값을 나타내었다.

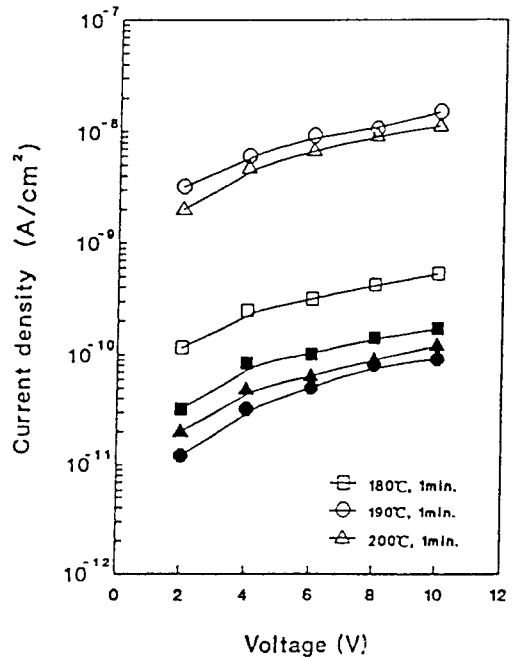


그림 8. 열처리온도에 따른 Se : Te막의 J-V특성
 Fig. 8. Dependences of J-V characteristic of Se : Te films on annealing temperature.

그림 9는 열처리온도에 따른 Se : Te막의 X-선회절도를 나타낸 것이다. 이 때 Se에 Te를 첨가한 이유는 상온에서 Se이 결정화되는 것을 방지하고 Se의 적색 감도를 개선하기 위해서였다. 열처리는 공기중에서 180, 190 및 200 °C에서 각각 1분간 행하였다. 열처리온도가 증가함에 따라 육방정계구조의 (100) 방향 및 (110) 방향으로 Se : Te막이 결정화됨을 알 수 있었다.

그림 10은 열처리온도에 따른 Se : Te막의 광학적 밴드갭을 나타낸 것이다. 열처리온도가 180~200 °C로 증가함에 따라 광학적 밴드갭은 1.75 eV에서 1.6 eV으로 낮아지는 경향을 나타냈으며 열처리온도가 190 °C일 때 광학적 밴드갭은 1.7 eV였다.

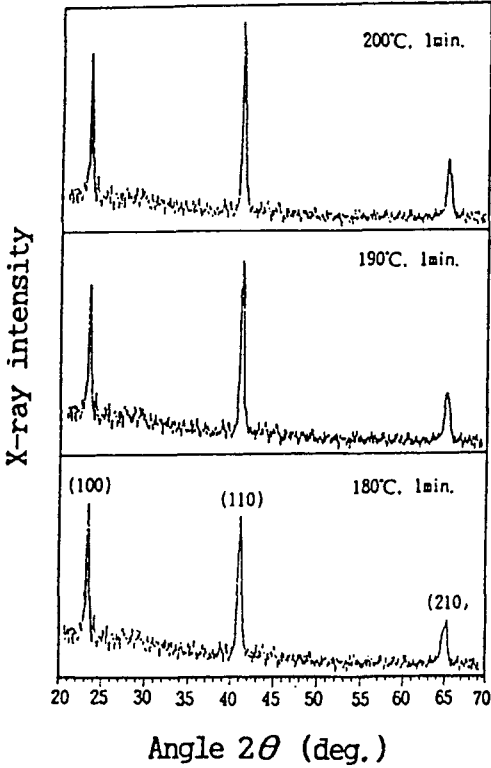


그림 9. 열처리온도에 따른 Se : Te막의 X-선 회절도
 Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Se : Te films annealed at different temperatures.

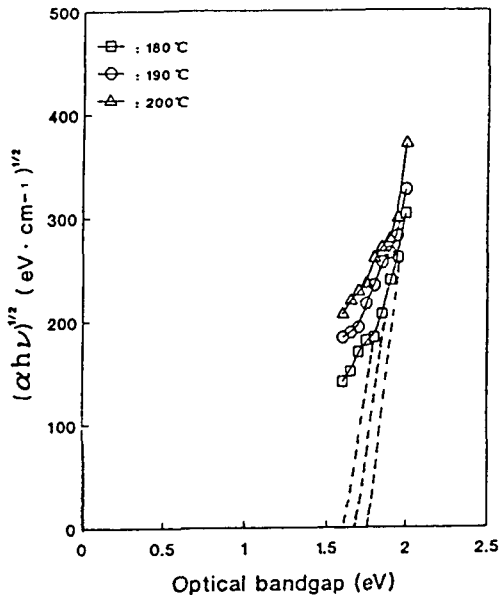


그림 10. 열처리온도에 따른 Se : Te막의 광학적 밴드갭
 Fig. 10. Dependences of optical bandgap of Se : Te films on annealing temperature.

그림 11은 Se막과 Se에 10 wt%의 Te를 첨가한 Se : Te막의 분광감도를 나타낸 것이다. 이 때 10 wt%의 Te는 기존의 연구결과로부터 얻은 값으로 적색감도를 높이기 위해 적합한 값이다.^[12] 10 wt%의 Te를 Se에 첨가함으로써 인해 분광감도의 최대치가 390 nm에서 480 nm로 이동함을 알 수 있었다. 따라서 Se에 Te를 첨가하면 장파장영역의 분광감도가 향상됨을 알 수 있었다.

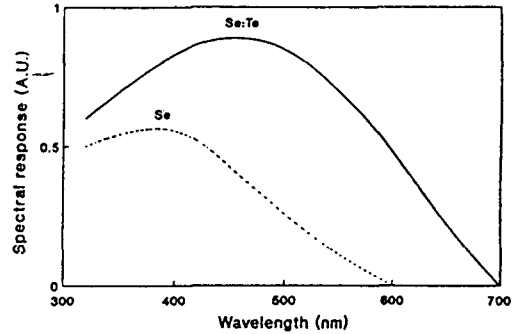


그림 11. Se막과 Se : Te막의 분광감도
 Fig. 11. Spectral responses of Se and Se : Te films.

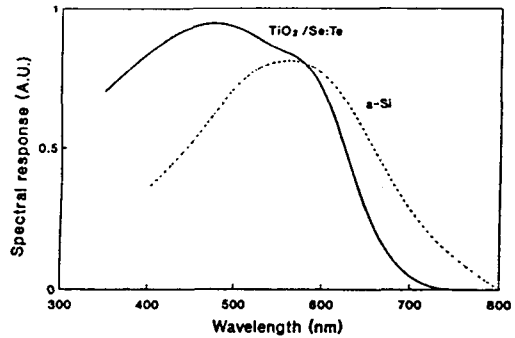


그림 12. TiO₂/Se : Te 및 a-Si의 분광감도
 Fig. 12. Spectral responses of TiO₂/Se : Te and a-Si.

그림 12는 TiO₂/Se : Te 및 a-Si의 분광감도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 제조된 TiO₂/Se : Te는 가시광 전영역에서 비교적 넓은 분광감도를 가졌다. 또한 a-Si보다 TiO₂/Se : Te가 청색영역의 분광감도가 높음을 알 수 있었다. 이것은 TiO₂ 및 ITO의 흡수단이 단파장영역에 있기 때문인 것으로 생각된다. TiO₂/Se :

Te의 장파장한계파장은 Se:Te의 금지대폭인 1.7 eV에 대응하는 파장 700 nm부근이었다. $TiO_2/Se:Te$ 이종접합의 분광감도는 파장 460 nm에서 최대치를 나타내었다.

IV. 결 론

$TiO_2/Se:Te$ 의 pn접합을 이용한 컬러센서를 제조하기 위하여 TiO_2 막을 고주파 반응성 스퍼터링법으로 제조하고 이의 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 제조된 TiO_2 막형성의 최적조건은 고주파전력 120 W, 기판온도 100 °C, 산소농도 50%, 분위기압 50 mTorr 및 두께 1000 Å였다. 이 때 광투과율은 파장 550 nm에서 85%, 저항률은 $2 \times 10^9 \Omega \cdot cm$, 굴절률은 2.3이었다. 제조된 TiO_2 막은 직접천이형 에너지 밴드구조를 가지며 광학적 밴드갭은 3.58 eV였다. 또한 TiO_2 막은 400 °C에서 30분동안 산소분위기에서 열처리함으로써 광투과율이 파장 300~580 nm 범위에서 0%에서 25%까지 개선되었다. 또한 화학양론적 조성비를 조사하기 위하여 AES분석을 한 결과 Ti 및 O의 조성비는 1:1.7로 나타났다. 한편 진공증착법으로 제조된 Se:Te막은 실온에서 증착한 후 저항률을 감소시키기 위하여 180~200 °C의 열처리온도에서 10 °C간격으로 각각 1분간 열처리하였다. 이 때 Se:Te막형성의 최적조건은 190 °C에서 1분간 열처리했을 때였다. 이러한 조건으로 제조된 Se:Te막의 광학적 밴드갭은 1.7 eV였으며 육방정계구조의 (100) 방향 및 (110) 방향으로 Se:Te막이 결정화됨을 알 수 있었다. 또한 1000 lux의 조도에서 Se:Te막의 광전변환률은 0.75였다. 또한 Se에 Te를 첨가함으로써 장파장영역의 분광감도가 향상되었다. $TiO_2/Se:Te$ 이종접합의 분광감도는 가시광전영역에서 비교적 넓은 분광감도를 나타내었으며, 특히 청색영역에서 a-Si막보다 우수한 분광감도를 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 $TiO_2/Se:Te$ 이종접합은 컬러센서에 응용될 수 있으리라 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] 相田一夫, 光部品製品活用事典, エレクトロニクス社, 東京, pp. 249-253.(昭和 61)
- [2] K. C. Chang and C. Y. Chang, "The amorphous Si/SiC heterojunction color sensitive phototransistor," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. EDL-8, pp. 64-65, 1987.
- [3] M. Weling and V. Malhotra, "Color detecting using amorphous silicon Schottky photodiode," *Sensors and Actuators*, vol. 29, pp. 195-200, 1991.
- [4] 中田 時夫, 國岡 昭夫, "青色の感度を向上させた集積型 Se カラーセンサ," *Sensor Devices*, vol. 5, no. 13, pp. 43-46, 1985.
- [5] 能口 繁, 中野昭一, "Amorphous color sensor," *Sensor Devices*, vol. 5, no. 123, pp. 35-39, 1985.
- [6] M. Shiojiri, "Crystallization of amorphous selenium films prepared by vacuum evaporation," *Japan. J. Appl. Phys.*, pp. 163-172, 1967.
- [7] E. Maryuyama, "Amorphous built-in-field effect photoreceptors," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 213-223, 1982.
- [8] M. M. Yang, "Titanium-oxide films made by rf diode sputtering from a compound target," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 1035-1041, 1987.
- [9] Takashi *et al.*, "Electronic properties of the interface between Si and TiO_2 deposited at very low temperatures," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 9, pp. 1288-1291, 1986.
- [10] H. K. Pulker *et al.*, "Refractive indices of TiO_2 films produced by reactive evaporation of various titanium oxygen phases," *Appl. Opt.*, vol. 15, no. 12, pp. 2986-2991, 1976.
- [11] K. N. Rao *et al.*, "Optical properties of electron beam evaporated TiO_2 ," *Thin Solid Films*, vol. 176, pp. 181-186, 1989.
- [12] 박상준, "진공증착된 Se-As-Te 광도전막의 특성과 그 응용," 경북대학교 석사학위논문, 1987.

 著 者 紹 介



禹貞玉

1966년 1월 27일생. 1989년 2월 영남대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1993년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1993년 3월~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과

정 재학중. 주관심분야: 컬러센서 및 TFEL 소자 등임.

朴 昱 東: 논문 93-04, p. 참조.

현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학중.

金 基 完: 논문 93-04, p. 참조.

현재 경북대학교 전자공학과 교수.



李宇一

1928년 2월 10일생. 1946년 9월~1948년 8월 서울대학교 예과 수료. 1948년 9월~1950년 11월 서울대학교 문리대 물리학과. 1954년 4월~1956년 3월 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사). 1956년 4월~1958년 3월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1962년 8월~1963년 8월 University of Washington 물리학과 졸업(이학석사). 1970년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1971년 10월~1993년 2월 경북대학교 공과대학교수. 1993년 3월~현재 경북대학교 전자공학과 명예교수, 인제대학교 전자공학과 교수.