

HgCdTe 기판의 황화 처리에 따른 보호막 특성 향상

김진상, 윤석진, 강종윤, 서상희*

한국과학기술연구원 박막재료 연구센터, 나노소재 프론티어 연구개발사업단*

Sulfide treatment of HgCdTe substrate for improving the interfacial characteristics of ZnS/HgCdTe heterostructure

Jin-Sang Kim, Seok-Jin Yoon, Chong-Yoon Kang, Sang-Hee Suh*

Korea Institute of Science and Technology, Center for Nano Structured Materials and Technology*

Abstract

The results of numerous studies in III-V semiconductors show that sulfur treatment improves the electrical parameters of III-V compound devices. In this article, we examine the effects of sulfidation of HgCdTe surface on the interfacial characteristics of metal-ZnS-HgCdTe structures. Different from sulfidation in III-V material, S can not be act as an impurity because II-S compounds (ZnS, CdS) generally used as passivant for HgCdTe. Our studies of sulfur-treatment on HgCdTe surface show that sulfur agent forms the S-S, II-S bonds at the surface layer. These bonds are very effective to improve the electrical properties of ZnS layer on HgCdTe by reducing the possibility of native oxides formation. After the sulfidation process, MIS capacitors of HgCdTe show great improvement in electrical properties, such as low density of fixed charge and reduced hysteresis width.

1. 서 론

고성능 적외선 감지소자로 사용되는 $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ 의 에너지 밴드갭은 77K에서 0.1eV로 매우 작아서 반도체의 표면 전위의 휘어짐(Surface potential band bending) 정도가 재료 자체의 에너지 밴드갭에 대등하게 되어 표면을 심하게 축척(accumulation) 혹은 역전(inversion)시켜 결국 소자의 성능을 크게 떨어뜨리는 원인이 된다[1]. 따라서 반도체 재료의 표면을 passivation하여 표면의 고정전하량, 트랩, 등을 최대한 억제하여야 한다. 특히 p-n 다이오드를 기본으로 하는

2차원 열상 어레이의 경우 표면누설 전류는 소자의 가시거리, 감지도, 등의 특성을 결정적으로 제한하는 요소이다[2].

HgCdTe 반도체 소자의 표면 보호막 물질로는 ZnS, CdS, CdTe 등이 널리 사용되며 열증착 혹은 전자빔 증착법을 많이 사용하고 있다. HgCdTe 재료의 성장과 소자의 제작 공정은 독립적으로 이루어짐으로 HgCdTe 표면은 대기 중 노출로 인해 자연 산화막이 형성된다. 이러한 자연 산화막은 반도체의 표면에 높은 밀도의 고정전하량, 트랩 등을 유발시키는 원인으로 작용하게 된다. 통상적으로

보호막을 형성하기 전 HgCdTe 기판의 자연 산화막 제거를 위한 습식식각을 행하지만 이 경우에도 단시간이지만 기판의 대기중 노출은 피할 수 없으며 따라서 자연 산화막의 형성은 피할 수 없다.

본 연구에서는 ZnS 표면보호막을 형성하기 전에 HgCdTe 기판을 습식 식각하고 황화 시킴으로 자연 산화막의 형성을 억제하고자 하였다. 이러한 황화처리는 GaAs 기판의 표면처리 공정으로 널리 보고되고 있다[3]. GaAs 와는 달리 HgCdTe에서의 경우 보호막 물질이 ZnS 이므로 S 처리로 인한 불순물의 영향을 배제할 수 있다. 형성된 보호막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 MIS 구조를 제작하여 C-V 측정을 행하였다. 또한 HgCdTe 표면과 ZnS 계면의 결합 상태를 알아보기 위하여 XPS 분석을 행하였다.

2. 실험

기판으로는 MOVPE 법으로 GaAs 기판 위에 성장된 n-형 전도도를 갖는 $Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$ 웨이퍼를 사용하였다. 기판은 유기물 세척 후 0.3%의 브롬-메탄올 용액에 약 1분 정도 식각하여 표면의 자연 산화막을 제거하였다. 기판의 황화 처리는 $(NH_4)_2S_x$ - 메탄올 용액에 5분간 담그어서 행하였다. 열 증착기를 사용하여 ZnS를 초당 1Å의 속도로 3000Å 두께로 증착하였다. MIS 소자의 게이트 금속으로는 금(Au)을 사용하였다. C-V 특성은 1MHz 주파수로 77K 에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

HgCdTe 기판을 0.3% 브롬-메탄올 용액으로 1분간 에칭한 시료와 이를 다시 20% $(NH_4)_2S_x$ -메탄올 용액에 5분간 담근 시료의 표면의 XPS 분석결과 각 피크의 상대적인 강도의 비를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 탄소 및 산소의 피크의 강도가 브롬-메탄올 용액으로 식각만 한 경우에 비해서 황화 처리를 한 시료의 경우 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 HgCdTe의 구성 물질인 Hg, Cd, Te 각각의 코아레벨 피크의 강도는 식각만 한 경우에 비해서 더 커졌음을 알 수 있다. 이는 황화 처리를 통하여 표면의 자연산화물 형성

이 억제되었음을 말해 주고 있다.

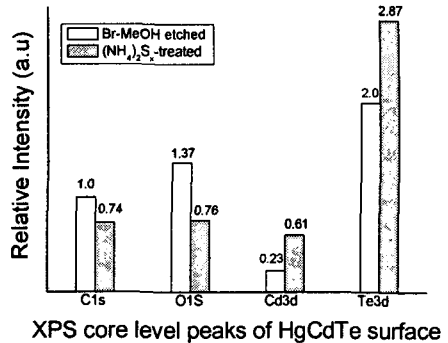


그림 1. The relative intensity of C1s, O1s, Cd3d, and Te3d XPS core level peaks of the HgCdTe surface after Br-methanol etching and $(NH_4)_2S_x$ treatment.

따라서 이러한 황화 처리는 이후 증착되는 ZnS와 HgCdTe 기판 계면에서의 불순물 형성을 억제하는 역할을 할 것으로 여겨진다.

HgCdTe 기판의 황화 처리가 ZnS 보호막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 그림 1에 언급한 두 가지의 기판을 동시에 ZnS 증착 챔버에 장입하고 ZnS를 증착하여 MIS 구조를 제작한 후 C-V 특성을 살펴보았으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림2에서 C-V 특성은 두 경우 모두 n-형 반도체의 전형적인 고주파 특성을 나타내고 있다. 특히 기판을 황화 처리한 경우에는 히스테리시스의 폭이 식각만 한 경우와 비교하여 크게 줄어들었음을 알 수 있다. C-V 특성에서 히스테리시스는 slow states 농도에 의존하며 광전압형 소자의 잡음을 크게한다[1]. Ariel[4] 등은 HgCdTe에서 히스테리시스는 기판 표면의 자연 산화막에 의해 유발됨을 보고되고 있다. 그림 2의 히스테리시스의 폭으로부터 계산한 slow states 밀도는 각각 $5.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $7.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 황화처리된 기판을 사용하였을 경우 약 7배 정도 줄었다. 또한 황화 처리를 통하여 flat band 전압이 4.2V에서 2.1V로 줄어들어 HgCdTe와 보호막간의 고정 전하량이 2배 정도 줄어든 것을 알 수 있다.

이러한 실험 결과를 통하여 볼 때 HgCdTe 기

판의 황화 처리는 자연 산화막의 억제 뿐 아니라 고정전하량의 감소를 가져와 보호막의 특성을 크게 향상시켰음을 알 수 있다. 이 결과는 그림 1에서 보인 결과와 잘 일치하고 있다.

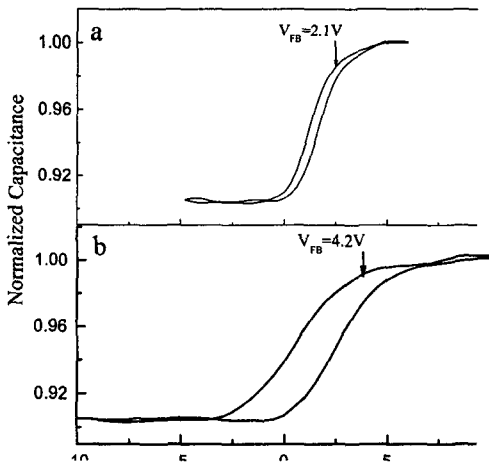


그림 2. C-V curves of MIS capacitors fabricated on n-type HgCdTe surface (a) etched with 0.3% Bromine in methanol solution, and (b) treated with 20% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ methanol solution for 5 min.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 를 이용한 황화 처리된 기판 및 ZnS의 계면에서의 결합 상태를 관찰하기 위해서 황화 처리된 시료 및 처리하지 않은 시료위에 100Å 두께의 ZnS를 증착하고 이를 스퍼터링 하여 식각 하면서 S2p 코어레벨의 XPS 분석을 행하였다. 그림 3은 두 시료의 표면 및 계면에서의 S2p XPS 피크를 보여주고 있다. ZnS 표면에서의 S2p 피크는 전적으로 Zn-S의 결합에 의한 것으로 계면에서의 피크 특성을 분석하기 위한 표준으로 생각할 수 있다. 표면에서의 S2p 피크는 두 시료에서 동일 형태를 보였으며 spin-orbit splitting에 의해 $E_{b1}=161.8\text{eV}$, $E_{b2}=163.0$ 로 분리되었다. 161.8 및 163.0eV의 결합에너지에 갖는 피크는 ZnS의 $S_{2p_{3/2}}$, $2p_{1/2}$ 피크로 여겨진다[5].

그림 3의 계면에서의 S2p 피크는 두 시료에서 각기 다른 형태를 보이고 있다. 여기서 ZnS 및 HgCdTe 계면은 스퍼터링 하면서 XPS 분석을 할 때 기판의 주 구성 물질인 Hg의 피크가 나타나는 것으로 판단하였다. 황화 처리를 하지 않은 시료의

경우 표면 및 계면에서의 XPS 피크가 동일한 형태를 나타내어 계면에서 Zn-S 이외의 결합이 형성된 것으로는 판단되지 않는다.

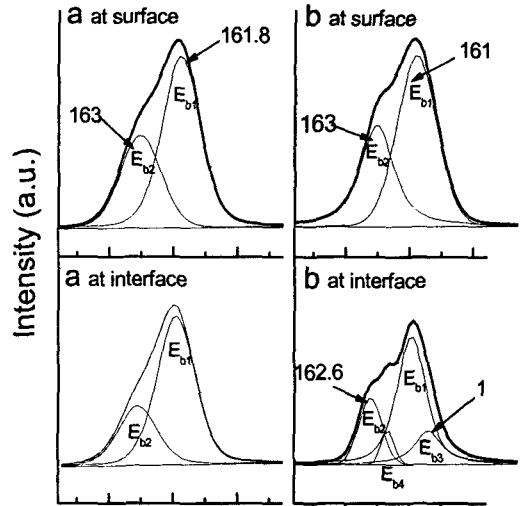


그림 3. XPS narrow scan spectra for S2p peaks of ZnS on Br-etched HgCdTe(a) and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ treated HgCdTe substrates(b). XPS signals from interface were determined by appearance of Hg signal of ZnS/HgCdTe structure.

황화 처리된 기판을 사용한 경우 그림 3b에서 보는 바와 같이 표면에서 보이던 Zn-S 결합에 의한 E_{b1} , E_{b2} 피크 이외에 $E_{b3}=161.4$, $E_{b4}=162.6\text{eV}$ 의 피크가 나타나고 있다. 이들 피크 또한 spin-orbit splitting에 의해 E_{b1} , E_{b2} 에서와 동일하게 1.2eV의 에너지 간격을 나타내고 있다. Qiao[6] 등은 CdS 및 ZnS의 XPS 분석 결과 S2p_{3/2} 피크의 위치는 Cd-S의 경우가 Zn-S에 비하여 -0.3eV 낮은 에너지에 위치하고 있음을 보고하고 있다. 이들의 결과에 비추어 볼 때 새로이 형성된 피크는 Cd-S에 의한 것으로 추측된다. 즉, HgCdTe 기판을 자연산화막 제거를 위해 식각하고 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 용액에 담그었을 HgCdTe를 구성하고 있는 Cd와 용액 중의 S가 결합된 것으로 여겨진다. 이들은 이 후 시료가 대기중에 노출 되었을 때 시료의 산화를 억제하는 역할을 한 것으로 여겨진다. 황화 과정에서 Cd-S 결합 이외에 Hg-S의 결합이 형성되었을 가능성도 현재로서는 배제할 수 없다.

또한 장시간 시료를 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 용액에 담그었을

경우 시료의 표면에 노란색의 S가 석출되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이 경우 시료를 진공 증착기에 장입하고 장시간 진공 배기함으로써 제거할 수 있었다. 이상의 실험 결과를 통하여 불 때 HgCdTe 기판의 황화 처리는 HgCdTe의 표면에 S-S 혹은 II-S (CdS or HgS) 화합물을 형성하여 자연산화막 형성을 억제하는 보호막으로 작용하게되며 또한 계면에서의 불순물의 유입을 억제하는 역할을 한 것으로 여겨진다.

Zhao-Yang Nie, Yan-Zhi Lin, and Xiao-Ming Chen, Journal of Solid State Chemistry 166 (2002) 4

4. 결 론

HgCdTe 표면을 황화 처리한 후 ZnS 보호막을 형성 하였을 때 계면의 slow states 밀도, 고정 전하량 등이 크게 줄어들었음을 알 수 있었다. 통상적으로 II-S 화합물 (ZnS, CdS)은 HgCdTe를 기반으로 하는 적외선 소자의 보호막 물질로 널리 사용되고 있다. 따라서 ZnS 물질을 증착하기 전에 기판을 황화 처리할 때 유입되는 S는 III-V 화합물에서와는 달리 불순물로 작용되지 않는다. HgCdTe 기판은 황화 처리 과정에서 얇은 S-S, II-S 결합을 형성하고 이들은 불순물의 유입이나 산화막의 형성을 억제하는 역할을 하였음을 C-V 및 XPS 분석 결과 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 민군겸용 기술 개발 사업으로 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] A. Rogalski, Infrared Phys. 28 (1988) 139
- [2] Y. Nemirovsky, D. Rosenfeld, R. Adar, A. Kornfeld, J. Vac. Sci. Technol. A 1 (1983) 1749
- [3] Y. Nannichi, J. Fan, H. Oigawa, A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2367
- [4] V.Ariel, V.Garber, D. Rosenfeld and G. Bahir, J. Electron. Mater. 24. 1169 (1995)
- [5] T. Vdovenkova, A Vdovenkov, R. Tornqvist, Thin Solid Films, 343-344 (1999) 332.
- [6] Zheng-Ping Qiao, Gang Xie, Jun Tao,