論文95-32A-9-15

투과전자현미경에 의한 HgCdTe/양극산화막/ZnS 계면 특성에 관한 연구

(TEM Study on the HgCdTe/Anodic oxide/ ZnS Interfaces)

鄭 鎭 元 *, 金 在 默 *, 王 鎭 錫 **

(Jin-Won Jung, Jae-Mook Kim and Jin-Suk Wang)

요 약

최근 심도깊게 연구되고 있는 HgCdTe 표면보호 처리기술의 한 방법인 양극산화법으로 H_2O_2 용액에서 성장시킨 양극산화막 위에 ZnS를 열증착시킨 이중구조의 절연막에 대한 투과전자현미경(TEM)분석을 실시하였다. HgCdTe 위에 성장시킨 자연산화막의 구조는 비정질상태이었으나, 그 위에 ZnS를 열증착한 산화막의 구조는 미세결정으로 바뀌었으며 또한 ZnS막과 산화막 사이에는 약 150Å 정도 두께의 ZnO막으로 판단되는 새로운 계면층이 형성되어있음이 확인되었다. ZnS막과 새로 형성된 계면막 및 양극산화막의 화학적 구성성분을 확인한 결과, 특히 Zn는 산화막끝까지 깊숙히 침투해있는 반면에 Hg는 HgCdTe 벌크에서 산화막표면쪽으로 가면서 급격한 감소변화를 보여주고 있어 ZnS를 열증착시킨 산화막의 구조는 ZnS 증착이전의 산화막과는 다른 구조를 이루고 있는 것으로 판단되었다. 이러한 ZnO막으로 판단되는 새로운 계면층의 형성 및 변경된 산화막의 구조 등은 HgCdTe MIS소자의 C-V 측정결과 확인된 상당히 많은 양의 양전기 고정전하(positive fixed charges)를 유발시키는 결함 또는 결함유도 역할을 하는 것으로 생각되었다.

Abstract

We have analyzed the double insulating layer consisting of anodic oxide and ZnS through TEM experiments. The use of double insulating layer for HgCdTe surface passivation is one of the promising passivation method which has been recently studied deeply and the double insulating layer is formed by the evaporation of ZnS on the top of anodic oxide layer grown in H_2O_2 electrolyte. The structure of anodic oxide layer on HgCdTe is amorphous but the structure of oxide layer after the evaporation of ZnS has been changed to micro-crystalline. The interface layer of 150Å thickness has been found between ZnS and anodic oxide layer and is estimated to be ZnO layer. The results of analysis on the chemical components of ZnS, the interface layer and anodic oxide layer have showed that Zn has diffused into the anodic oxide layer deeply while Hg has been significantly decreased from HgCdTe bulk to the top of oxide layer. The formation of ZnO interface layer and the change of structure of anodic oxide layer after the evaporation of ZnS are estimated to be defects or to induce the defects which might possibly affect the increase of the positive fixed charges shown in C-V measurements of HgCdTe MIS.

* 正會員, 國防科學研究所
(Agency for Defense Development)

** 正會員, 忠南大學校 電子工學科
(Dept. of elec. Eng., Chung Nam University)

接受日字: 1995年4月29日, 수정완료일: 1995年8月29日

Ⅰ. 서 론

지금까지는 적외선 탐지소자로 광전도형소자(Photoconductor device)가 많이 사용되고 있으나 차세대 소자로 불리는 모노리틱 적외선 초점면 배열소자(Monolithic infrared focal plane array)는 금속-절연막-반도체의 광다이오드소자(Metal insulator semiconductor photodiode)의 응용을 필요로 하며, 이러한 MIS 소자는 절연막의 구조 및 특성과 절연막과 HgCdTe와의 계면특성에 의해 그 성능이 크게 좌우된다.

HgCdTe 보호막처리기술의 한 방법으로 HgCdTe와의 양호한 계면형성을 위하여 상온에서 양극산화법에 의하여 얇은 양극산화막을 성장시키고 그 위에 유전물질인 ZnS를 두껍게 증착시켜 이중구조를 갖는 MIS 절연막을 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

지금까지의 연구결과에 따르면 양극산화막의 결정은 비정질상태이고 열적으로 상당히 불안정한 것으로 보고되고 있다.[2][3] 양극산화막과 ZnS의 이중구조절연막 형성을 위하여서는 양극산화막 위에 ZnS 유전층을 열진공 증착법으로 성장시켜야 하는 것이 일반적인데 이때에 HgCdTe 기판온도가 100℃ 부근까지 상승할 가능성이 높다.[4] 따라서 ZnS 증착 도중에 양극산화막 화학조성 및 결정특성의 변화 가능성이 매우 많으며, 최종적으로 HgCdTe MIS 소자의 전기적 특성은 이 변화된 양극산화막 및 계면층 특성에 의하여 결정될 것으로 사료된다. 그러나 지금까지는 ZnS가 증착된 이중구조 상태의 절연막 구성 및 계면특성에 대한 연구는 보고된 바가 없었으며 대단히 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 HgCdTe 기판 위에 H_2O_2 용액에서 양극산화법으로 양극산화막을 성장시킨 시편과 그 위에 ZnS막을 열증착시킨 시편 각각에 대하여 양극산화막 및 계면의 특성을 비교 분석하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 양극산화막 성장

실험에 사용된 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 재료는 SSR(Solid State Recrystallization) 방법에의 의해 성장시킨 직경 10mm 시편으로서, x=0.22, 반송자 농도는 $7x10^{15}cm^{-3}$인 P형이었다. TCE, 아세톤 및 메타놀에 세척하고 1%의 브롬메타놀(Br-methanol)에 1분간 담구어 화학식각을 실시한 HgCdTe 시편을 사용하여 상온에서 H_2O_2 용액을 이용하여 양극산화법으로 350 Å정도 두께의 산화막을 성장시켰다.

2. ZnS막 증착

한국진공에서 제작한 열증착기를 사용하여 몰리브덴 기판(Mo boat)에 ZnS 조각을 놓고 기화시켜 박막을 증착시켰다. 증착조건은 참고문헌 [4]의 연구결과에 의거한 것으로서 증착시 진공도는 $2-3x10^{-6}$Torr 였으며 증착속도는 최초 두께 500Å 까지는 0.5Å/초를 유지하고, 그 다음부터는 서서히 증가시켜 3Å/초를 유지하였으며, 증착두께는 진공증착실내의 두께측정기로 확인하였다. 5000Å정도의 ZnS 박막을 증착시킨 후에는 박막증착후 바로 꺼내어 공기중에 노출시키면 가열된 상태의 ZnS 박막이 수분을 흡수하여 균열이 발생할 수 있는 점을 고려하여 24시간 진공실내에 그대로 둔 다음 꺼내었다.

3. 투과전자현미경 분석

사용된 투과현미경은 JEOL 4000FX로서 전자빔 가속전압은 400kV이었다. 산화막층 및 계면층 단면에 대한 고분해능 사진을 촬영하여 미세구조 특성을 분석하였으며, 직경 20Å 미세전자빔을 사용한 에너지분산형 스팩트럼(EDS) 분석을 통하여 화학조성 변화를 정밀 분석하였다. 단면 TEM시편 제작방법은 두 조각의 시편을 박막이 마주보도록 하여 에폭시로 접착한 다음 60℃에서 충분히 경화시켰다. 샌드위치 형태의 시편 단면을 1mm 두께로 절단하여 물리적 미세연마방법으로 10μm 두께가지 연마한 다음 이온연마기로 최종 연마하였다. 이온연마시 가속전압은 4KV, 빔 입사각도는 10도 이었으며 이온연마에 따른 결함발생을 최소화하기 위해 액체질소를 사용하여 저온을 유지하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

그림1은 MCT(Mercury-Cadmium-Telluride) 위에 양극산화막만을 성장시킨 시편에 대한 단면 TEM 조직사진이다. 전체적으로 약350Å 두께의 양극산화막이 균일하게 성장되어 있으며 고분해능사진 (High Resolution TEM Micrograph) 관찰 및 미소회절패

턴 (μ-diffraction pattern) 분석결과 비정질상태인 것이 확인되었다. 특히 일부 구간에서는 투과전자현미경 관찰도중 산화막이 점차 결정화되면서 그 두께가 변화하였다. 이는 전자빔 가속전압이 400KV로 다소 높아서 관찰도중 발생한 열이 불안정한 상태의 양극산화막 미세구조를 변화시킨 것으로 생각된다.

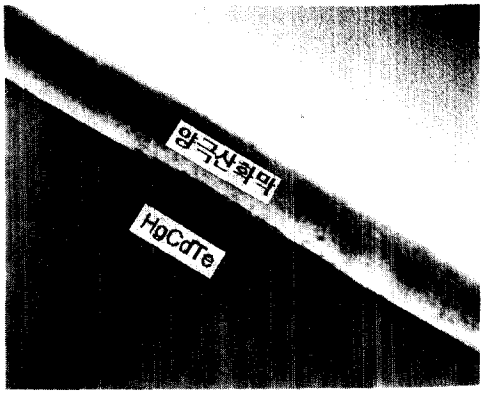


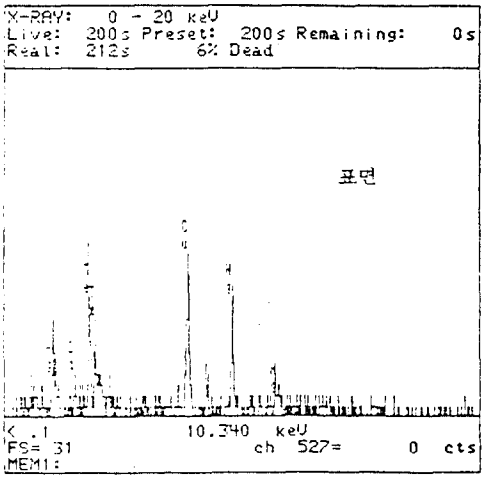
그림 1. HgCdTe/양극산화막의 TEM 사진
Fig. 1. TEM Micrograph of HgCdTe/Anodic oxide layer.

주사투과전자현미경(STEM)의 직경 20Å미세전자빔을 사용하여 양극산화막층의 표면인접부위, 중앙부위, MCT기판 인접부위, MCT기판 각각에 대한 화학성분을 분석한 결과가 그림2에 나타나 있다.

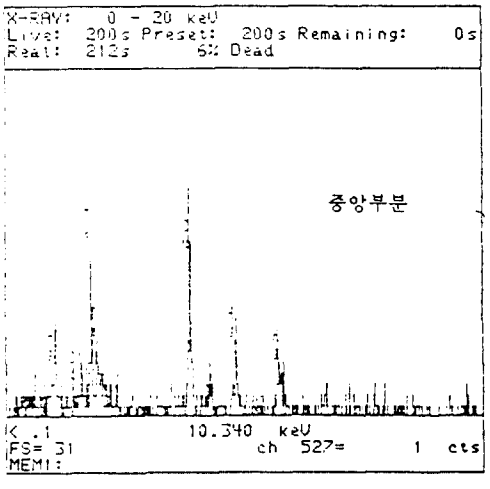
전체적으로 볼 때 Te농도는 산화막이나 MCT기판이나 별 차이를 나타내지는 않았으나 Cd 함량은 산화막층에서 다소 감소하였으며, Hg 함량은 MCT기판에 비해 상당한 감소 현상을 보였으나 산화막층 깊이에 따른 농도 변화를 크게 발견할 수 없었다.

본 실험에 사용한 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 검출기는 Be 윈도우형으로 Na (원소번호11번)이하 경량원소를 검출할 수 없기 때문에 산화물임에도 불구하고 산소Peak는 나타나지 않고 있으며 Cu Peak는 시편을 고정시킨 Cu 그리드(grid) 및 시편 받침대(holder) 에서 나온 것으로 시편 성분과는 관련이 없다.

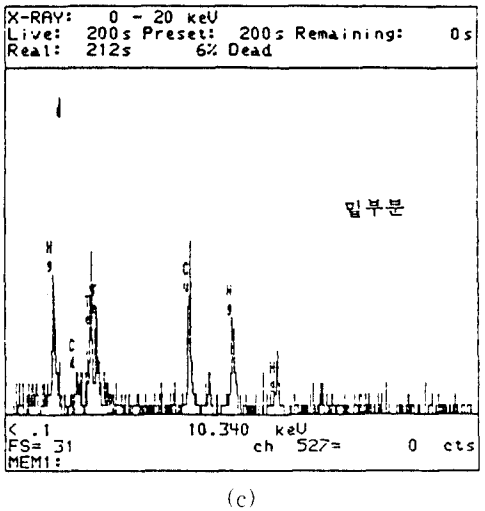
그림3은 자연산화막 위에 ZnS층을 약 5000Å두께로 열증착 시킨 이중구조 시편에 대한 단면 TEM 조직사진이다. MCT 기판 내부에 미세 석출물 등 점결함에 의한 미세응력장들이 균일하게 분포되어 있는 반면에 양극산화막과의 계면에서 약1000Å깊이까지는 미세응력장이 없는 지역이 존재하고 있다.



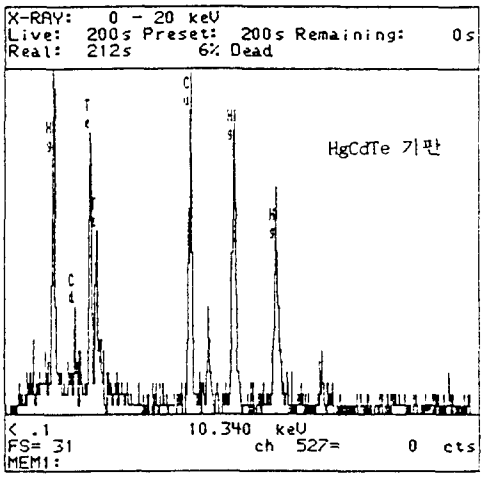
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 2. 산화막 구성성분 (HgCdTe/산화막)
(a) 표면 (b) 중아부분 (c) 밑부분
(d) HgCdTe 기판

Fig. 2. Composition of anodic oxide layer (HgCdTe/Anodic oxide) (a) surface (b) center (c) bottom (d) HgCdTe

이는 H_2O_2 용액에서 양극산화법으로 성장시킨 산화막의 주성분은 TeO_2[5] 인 점과 H_2O_2 용액에서 산화막 성장은 금속은 용액으로 나오는 반면 산소는 HgCdTe 속으로 들어가는 현상, 즉 산소의 확산에 의하여 성장되는 점[6],[7]을 고려할 때 이것은 고상재결정(Solid State Recrystallization) 방법으로 제조한 MCT 내부의 미세한 Te 석출물[8],[9] 들이 점결함 형태로 존재하고 있다가 양극산화막 생성 도중에 표면 인접부위 Te 석출물들이 산화막 내부로 확산해 들어간 결과인 것으로 판단된다.

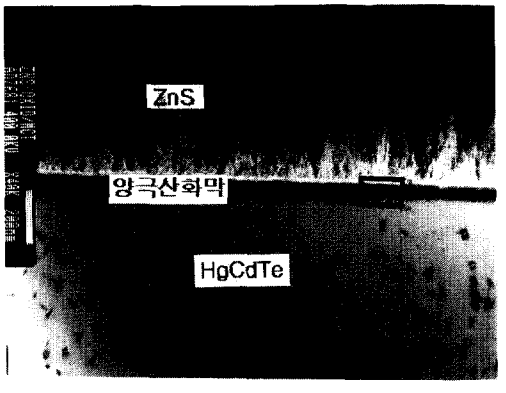


그림 3. HgCdTe/양극산화막/ZnS막의 TEM 사진
Fig. 3. TEM Micrograph of HgCdTe/Anodic oxide/ZnS layer

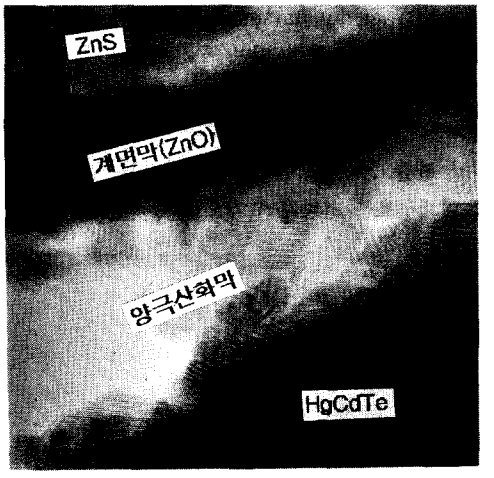
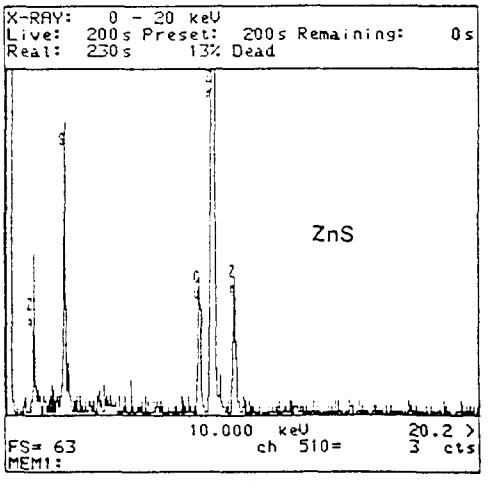


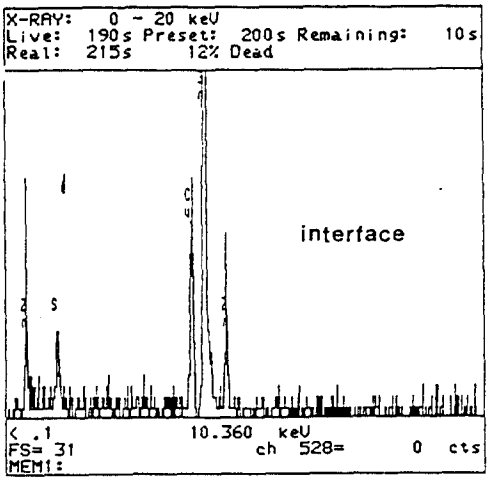
그림 4. HgCdTe/양극산화막/ZnS 계면
Fig. 4. Interface of HgCdTe/Anodic oxide/ZnS

그림4는 그림3의 사각형으로 표시한 계면부위에 대한 고분해능 사진이다. ZnS를 증착시킨 후의 양극산화막은 모두 직경 100Å이내의 미세결정을 이루고 있어 그 구성 성분이 변해있음을 알 수 있고 이는 ZnS의 침투 및 ZnS 증착시에 발생한 진공증착실내의 온도상승에 기인된 것으로 추정된다.

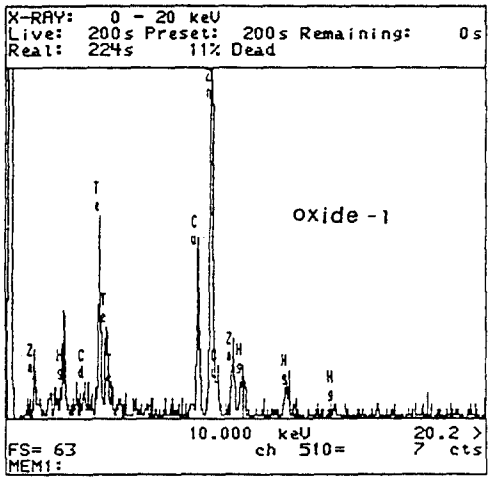
특히 양극산화막과 ZnS막 사이에 약 150Å정도 두께의 새로운 계면층 형성이 확인되었고, 이는 국내외를 통하여 투과전자현미경 사진으로는 최초의 계면층 확인으로 그 중요성을 가지며 ZnO막으로 판단되었다. 또한 직경 50Å정도의 구멍들이 ZnS 쪽 계면을 따라서 관찰되어 ZnS막 증착 초기에 바람직하지 못한 계면반응이 있었음을 알 수 있었다.



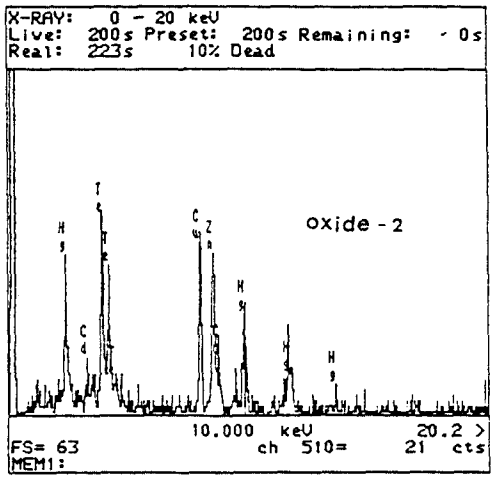
(a)



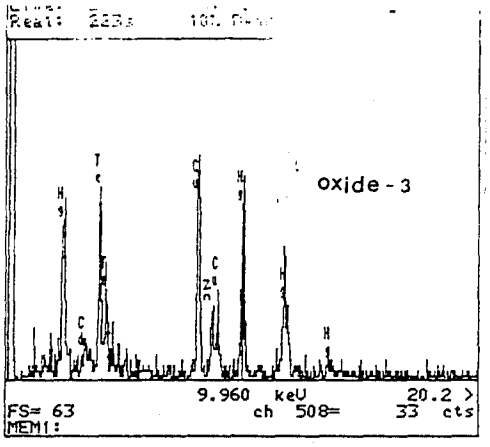
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 5. ZnS 계면 및 산화막 부위에 따른 구성 성분
a) ZnS b) 계면 c) 산화막 표면
d) 산화막 하단

Fig. 5. Compositions of ZnS, interface and oxide regions
a) ZnS b) interfce c) top of oxide layer d) center of oxide layer
e) bottom of oxide layer

그림5에는 ZnS막, 계면층 및 양극산화막 각 부위에 대한 화학성분 분석결과가 나타나 있다. 그림5의 b)에서 보는바와 같이 ZnS막과 양극산화막사이 계면층에서 S 함량이 ZnS막에 비해 크게 감소하였는데 이것은 대부분의 Zn이 ZnO 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 그 근거로 Zn은 농도 구배를 이루면서 양극산화막 안쪽 깊숙이 침투되어 있는 반면에 확산계수가 Zn보다 큰 S는 산화막내에서 검출되지 않는 점을 들 수 있다. 즉 ZnO가 ZnS보다 열역학적으로 더 안정하기 때문에 ZnS막 증착 초기에 양극산화막 표면에 흡착된 Zn 원자가 S 원자보다 산소원자와 우선적으로 결합하려는 경향이 존재하며, 이것이 구동력으로 작용하여 양극산화막 내부에 불안정한 상태로 존재하고 있던 산소원자가 산화막 표면으로 확산되어 나오고, Zn 원자 일부는 산화막 내부로 확산되어 들어가서 ZnO막를 형성한 것으로 생각된다. 실제로 X선 광전자 분광법(XPS)으로 시편 깊이에 따른 화학성분을 분석한 결과 그림6에서 보는 바와같이 새로 형성된 계면층 부근에서 Zn과 함께 상당량의 산소가 검출되었다. 이러한 계면반응은 ZnS막의 접착력을 저하시키고 특히 산화막 내에 산소원자 빈자리를 많이 생성시켜서 이것이

MIS 소자 제조후 양전기를 띄는 고정전하(positive fixed charge) 결함으로 작용할 가능성이 높은 것으로 생각된다.

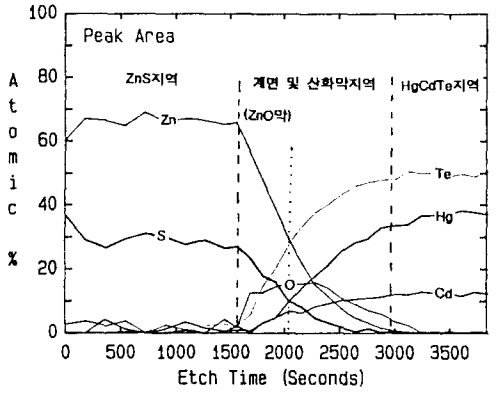


그림 6. XPS 깊이에 따른 측면도
Fig. 6. Depth composition profile of XPS

양극산화막 내부 Te 및 Cd 농도 분포는 그림2의 ZnS막 증착 이전과 크게 차이가 없는 반면, Hg는 산화막 표면 쪽으로 가면서 감소현상을 나타내고 있으며, 이는 열에 민감한 Hg가 ZnS막 증착시에 약 100℃ 정도의 상승된 온도에 의하여 진공증착실 내부로 기화된 결과인 것으로 판단된다. p형 HgCdTe 시편을 사용하여 양극산화막과 ZnS막의 이중구조 절연막을 갖는 HgCdTe MIS를 만들어 80K 에서 C-V 측정을 해본 결과, 양전기를 띄는 고정전하가 대략 $10^{12}/cm^2$ 정도로서 비교적 많은 양이 확인되었다. H_2O_2용액에서 양극산화법으로 성장시킨 양극산화막의 열적 불안정성, ZnS 열진공증착시에 온도상승에 기인된 Hg의 결합파괴 가능성 및 ZnS 보다 ZnO가 열역학적으로 더욱 안정한 점등을 고려할 때 위에 기술된 내용과 같은 계면반응은 쉽게 일어날 수 있는 것으로 생각된다., 따라서 양극산화막 위에 ZnS를 열증착시에 진공증착실내의 온도를 가능한 낮추는 방법 및 전자빔증착방법(Electron beam evaporation)으로 ZnS를 산화막 위에 증착시키는 방법과 산화막대신 황화막을 양극산화법으로 성장시켜 그 위에 ZnS막을 증착시키는 방법 등이 HgCdTe MIS 소자의 전기적 특성을 개선시키는데 기여할 것으로 기대된다.

Ⅳ. 결 론

투과전자현미경(TEM)을 이용하여 MCT 기판 위에 H_2O_2 용액에서 양극산화법으로 산화막을 성장시킨 시편과 성장된 양극산화막위에 ZnS막을 열증착 시킨 시편 각각에 대하여 양극산화막 및 계면층 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온에서 성장된 양극산화막은 비정질 구조로 열적으로 불안정한 상태이다.
2. ZnS 증착후 양극산화막은 직경 100Å이내의 미세결정들로 바뀌었으며 양극산화막과 ZnS막 사이에 약 150Å정도 두께의 새로운 계면층이 형성되었다.
3. 화학성분 정밀분석 결과 새로운 계면층은 ZnO가 주성분으로 ZnS 증착초기에 Zn 원자가 자연산화막 내부로부터 나온 산소원자들과 우선적으로 결합하여 생성된 것으로 판단된다.
4. ZnS 증착후 Zn이 선택적으로 자연산화막 내부 깊숙이 확산되어 있는 반면, Hg는 산화막 표면 쪽으로 가면서 급격한 농도 감소를 나타내었다. 이는 Hg가 ZnS 증착시 상승된 온도에 의하여 증착실 내부로 기화된 결과인 것으로 판단된다.
5. 양극산화막과 ZnS막 사이의 계면반응은 ZnS막 접착력을 저하시키고 특히 산화막 내에 산소 원자 빈자리를 많이 생성시켜서 이것이 MIS 제조후 양전기 고정전하 결함으로 작용할 가 능성이 매우 높은 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1] S. P. Bucher, G. D. Davis, W. A. Beck and N. E. Byer, "Interface properties and surface leakage of (HgCd)Te photodiodes", MML-TR-81-39C report. July 1981.

[2] Y. Nemirovsky and G. Bahr, "Passivation of mercury cadmium telluride surfaces", J. Vac Sci. Technol., A7(2), pp.450-459. Mar/Apr. 1989.

[3] C. M. Stahle, C. R. Helms, and A. Simons, "Thermal stability of the anodic oxide/Hg1-xCdxTe interface", *J. Vac. Sci. Technol.*, B5(4), pp.1092-1096. Jul/Aug. 1987.

[4] HgCdTe 적외선 감지소자의 제작에 관한 연구 (Ⅰ-Ⅶ), 국방과학연구소 및 한국과학기술원,

pp.104-116, 1992년 12월.

[5] 정진원, 왕진석, "MCT 표면보호를 위한 양극 산화막 성장", 한국전기전자재료학회지 Vol. 8, NO.2, pp.324-328, 1995.

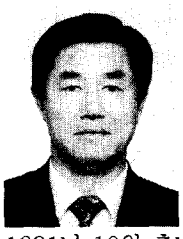
[6] R. L. Strong, J. M. Anthony, B. E. Grade, J. A. Keenan, E. Norback, L. W. Lix, and C. R. Helms, "Composition and growth mechanism of anodic dxide on Hg(1-x)CdxTe", *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(4), pp.1992-1997, 1986.

[7] R. L. Strong, "Growth mechanism of anodic oxide and sulfide film on HgCdTe", *J. Vac. Sci. Technol.*, *A*(5)4, pp.2003-2008, 1987.

[8] 제3회 HgCdTe 반도체 Conference Proceedings, 국방과학연구소 및 한국과학기술원, pp.185, 1992년월.

[9] S. Cole, G. P. Carey, J. A. Silberman, W. E. Spicer, and J. A. Wilson, "Surface and bulk defects in Hg1-xCdxTe", *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(1), pp. 206-211, 1985.

저 자 소 개



鄭 鎭 元(正會員)

1967년 2월 육군사관학교 졸업(이학사). 1982년 6월 미해군대학원 졸업(물리학 석사). 1986년 8월 미콜ㄹ라도주립대학 대학원 전자공학과 박사과정 수료. 1991년 10월 충남대학교 전자공학과 박사과정 수료. 1987년 9월 ~ 현재 국방과학연구소 선임연구원

金 在 默(正會員)

1971년 연세대학교 금속공학과 졸업(공학사). 1973년 연세대학교 금속공학과 졸업(공학석사). 1986년 Illinois 주립대학교 박사. 1973년 ~ 현재 국방과학연구소

王 鎭 錫(正會員)

1972년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 2월 연세대학교 전자공학과 졸업(석사). 1981년 2월 연세대학교 전자공학과 박사(공학박사). 1982년 ~ 1983년 7월 미국 Penn. State Univ. Post-doctor과정수료. 1975년 ~ 현재 충남대학교 전자공학과 교수