

# Selenium박막의 광학적 특성연구

## A Study on the Optical Characteristics of Selenium Thin Film

논문
9-1-7

허창수\*, 오영주\*

(Chang-Su Huh, Young-Ju Oh)

### Abstract

In this study, Selenium device was fabricated by vacuum evaporation method with the substrate temperature at room temperature and its electrical and optical properties were investigated to be used in optical device. The film properties largely depended on the transmittance and annealing time, and improved with aging owing to stress release. We found that the photocurrent of the films increase linearly with light illumination. As a result, Selenium device made by this method yielded a short circuit current density of 10.5mA/cm<sup>2</sup>, an open circuit voltage of 390mV.

**Key Word(중요용어)** : Optical property(광학적 특성), Vacuum evaporation(진공증착법), Short circuit current density(단락전류밀도), transmittance(투과율).

### 1. 서 론

최근 반도체 기술이 급속히 발전함에 따라 마이크로프로세스를 기초로 한 정보 기술이 크게 성장하고 있어 이에 따른 각종 센서에 관한 관심이 높아지고 있으며 이러한 센서중에서도 광을 전기 신호로 변환하는 광센서는 가전제품, 광통신등 여러 분야에서 그 이용 범위가 급속히 확대되고 있는 실정이다.

이에 따라 고체박막재료를 주종으로 한 저렴하고 고성능의 광디바이스 개발이 초점이 되어 재료적인 측면에서 새로운 이용 가능한 대상의 연구가 요구되고 있다.

Selenium은 VI족의 원소 반도체로 1873년 Willoughby Smith가 광전효과를 처음 발견하여 1920년경부터 정류기 또는 습도센서등에서 이용되어 왔지만 그 역사에 비해 아직까지 연구가 광범위하게 진행되지 않은 물질이다. 그러나 Selenium은 금지대의 상태 밀도와 표면 상태 밀도가 낮고 캐리어의 수명시간(Lifetime)이 긴 우수한 광학적 특성들을 가지며<sup>(1,2)</sup> 특히 분광 감도가 인간의 시각도와 일치하는 특징을 가지기 때문에 최근 카메라 노출

계와 비디콘등에 이용되고 있고,<sup>(3)</sup> 온점이 210℃ 정도로 낮아서 양산시 제조경비를 절감할 수 있는 잇점때문에 1980년대 이후에 C. H. Champness, Akio Kunioka등에 의해 보다 저가의 광디바이스 제작에 이용될 재료로 연구되어져 왔다.

Selenium의 증착방법에는 진공증착법, 스파터링법, 분무법과 CVD법등 여러 방법들이 있으나 본 연구에서는 진공증착법을 이용하여 p형 silicon기판위에 Tellurium을 100Å 두께로 증착시킨 후 그 위에 창의 재료로 Selenium을 1μm이하로 증착시키고 박막의 열처리 효과와 광학적 특성들을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 진공증착장치는 배기 속도 160[L/min]인 유희전 펌프와 10<sup>-5</sup>torr까지 배기가 가능한 유희산 펌프로 구성되어 있다. 시편의 두께는 chamber내에 설치된 shutter를 이용하여 증착 시간을 조절하는 방법으로 제어하였으며 이를 박막형성후에 SEM과 ellipsometer를 사용하여 확인하였고 thermocouple을 설치하여 증발원과 기판의 온도를 측정하였다.

#### 2.2 박막의 제작

\* : 인하대학교 공대 전기공학과

접수일자 : 95. 8. 15

심사완료 : 95. 10. 26

### 2.2.1. Si wafer처리

본 실험에서는 광디바이스에서 출력 특성을 제한하는 재결합중심의 수를 최소화시키기 위해서 비저항이  $1-2[\Omega \cdot \text{cm}]$ 인 p형 Silicon wafer를 사용하였다. 먼저 시편의 제작과 특성평가를 용이하게 하기 위해서 wafer를  $1 \times 2\text{cm}^2$ 의 크기로 잘라내고 micro액으로 조음과 세척을 하고 증류수로 행군 다음에 중성세제로 씻기지 않은 탄백질과 같은 잔유분순물을 제거하기 위해  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 1:2:7의 비율로 섞은 용액에 10분간 함침시켰다. 그 후 시편을 증류수로 깨끗이 세척한 다음 HF와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 비율이 1:50용액에 담그어  $\text{H}_2$ 성분과 Si wafer표면의  $\text{Si}_2\text{O}$ 막을 제거한 후 증류수로 행군하여 시편의 세척 공정을 마쳤다.

### 2.2.2. Te층과 Se층의 형성

Se은 그 특성상 직접 Si wafer위에 증착시킬 경우에는 증착막의 결합력이 약해서 안정된 박막을 얻기가 어렵고 필연적으로 많은 수의 계면준위들이 발생할 수 있기 때문에<sup>(2)</sup> 본 실험에서는 먼저 Se과 동일한 hexagonal형 구조를 가지는 Tellurium (99.999%)을 100Å 두께로 증착시켰다. 이 때 Te박막의 두께를 100Å으로 형성한 이유는 100Å 이하의 박막을 증착시킬 경우에는 두께를 제어하기가 어려워서 재현성이 좋지 않고 실험결과 막의 두께가 두꺼울수록 광투과율과 단락전류등의 특성이 저하되었기 때문이다. 이렇게 형성된 Te박막은 공기 중에서 48시간 동안 유지시킨 후에  $140^\circ\text{C}$ 에서 5분간 열처리시켰다. 다음 공정으로 우리는 셀렌을 증착시켰는데 셀렌은  $100^\circ\text{C}$ 이상의 기판온도에서 증착되는 경우에는 많은 수의 기공들을 포함하는 회백색 박막을 형성하여 박막의 출력 특성이 떨어지므로 증착시에 기판온도를 상온으로 유지시켰고 Se층이 두꺼워질수록 박막의 직렬저항은 증가하므로  $1\mu\text{m}$ 이하의 막을 형성시켰다.

### 2.2.3. 열처리 및 전극부착

일반적인 셀렌 광기구에서 가장 문제가 되는 것은 비정형 Se층의 높은 저항이 기구의 효율을 제한한다는 것이므로 셀렌을 광디바이스의 재료로 이용할 때에는 기구의 내부저항을 줄이기 위해서 결정화된 형태가 필수적이다.<sup>(3)</sup> 그러나 Se박막은 열처리에 의해 결정화되는 동안 deformation을 일으킬 수 있으므로 본 실험에는 이 사항에 주안점을 두어서 Al전극을 증착시킨 후에 셀렌을 Te층과 Al전극 사이에 샌드위치하여  $180^\circ\text{C}$ 에서 5분 간격

으로 열처리를 시행하여 최적 조건을 도출해 낼 수 있었다. 이 때  $180^\circ\text{C}$ 의 조건에서 열처리를 시행한 이유는 셀렌device는 용접 이하므로 가능한 높은 온도에서 열처리하는 것이 좋은 성능을 보였지만 셀렌의 증착온도가 낮은 관계로  $180^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서는 박막이 재 증착하기 쉽기 때문이다. 이렇게 제작된 박막은 광학적인 특성을 평가하기 위해서 Silver Paste로 lead선을 연결하여 최종적으로 완성시켰으며 이를 그림 1에 나타내었다.

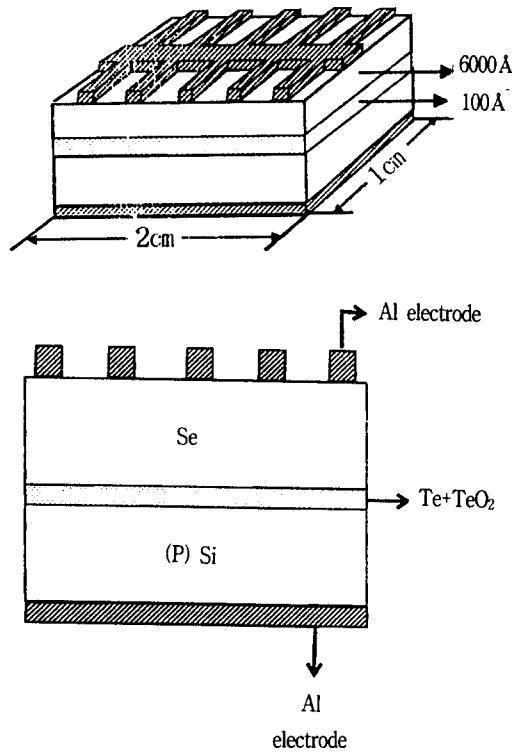


그림 1. Se 박막의 구조  
Fig. 1. Structure of Se thin film.

### 2.3. 측정

Selenium박막에서 광투과율과 분광응답특성 측정은 spectrophotometer(SHIMUZU Co., UV/VIS-260, Japan)를 사용하였고, 암상태 일 때 다이오드로서의 특성을 알아보기 위해서 curve tracer (Kokuyo Electric Co, LTD, 일본)을 이용하였다. 또한 열처리에 의한 박막의 결정학적인 상태를 조사하기 위해서 X-ray source는  $\text{CuK}\alpha$ , filter는 Ni이고 가속전압 및 전류는 40KV, 25mA인 측정 조건에서 X-ray diffractometer(Philips사, PW 1710)

를 이용하였다. 광기구로서의 특성을 평가하는 데는 재현성이 중요하므로 이를 위해서 자연광 대신 텅스텐 램프를 사용하여 파워미터로 입사강도 (50mW/cm<sup>2</sup>)를 측정된 다음 광을 박막에 수직하게 조사시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 박막의 구조와 광투과율

위와 같이 제작된 박막은 이중접합의 반도체 사이에 절연층이 삽입된 SIS (semiconductor-insulator-semiconductor) 구조로 해석할 수 있다. Te 박막은 공기 중에서 매우 조밀하고 결함이 없는 Te와 동질의 TeO<sub>2</sub> 산화막을 형성하고 이 산화막은 노출 시간에 따라 투과율이 향상되는 특성을 가지고 있으므로<sup>(4)</sup> 본 실험에서는 실리콘기판위에 Tellurium을 증착시킨 다음 형성된 박막을 공기 분위기에서 노출시켜 인위적으로 15Å 정도의 산화막을 성장시킨 후 이 Te막을 짐착매개체로서의 역할뿐만 아니라 절연층으로 이용하였는데 이 절연층은 다수 carrier의 터널링을 막아 주고 소수 carrier의 주입 비율을 증가시켜주기 때문에 Se 박막을 같은 조건으로 제작했을 때 Te층이 없는 박막보다 Te층이 삽입된 디바이스가 개방전압이 높아지는 특성을 보였다.

Selenium 박막에서 Te와 Se층은 입사광이 접합에 도달할 때까지 광의 감소를 최소화시켜야만 접합 부근에서 캐리어를 발생시키는 일을 크게 할 수 있고 표면의 dead layer를 줄여서 보다 양호한 출력 특성을 기대할 수 있다. 그래서 본 실험에서는 증착되지 않은 투명 glass와 Te와 Se층을 형성시킨 박막에 동시에 400~1000nm까지의 변화하는 파장의 빛을 조사하여 박막의 투과율을 조사하였고 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서 a) 곡선은 Se층의 두께가 6000Å b) 곡선은 10000Å일 때인데 실험결과 증착된 박막의 두께가 얇아질수록 투과율이 증가하는 경향을 보였고 박막은 400~600nm 부근에서 큰 흡수율을 보였는데 이는 셀렌의 흡수 상수가 이 파장 영역에서 큰 수치를 가지기 때문이다. 또한 전체 두께가 6000Å일 경우 700nm 이상에서 60% 이상의 투과율을 보였고 10000Å일 때보다 좋은 출력 특성을 얻을 수가 있었는데 이는 투과율의 증가로 인하여 접합 계면에서 캐리어의 생성율이 커지고 셀렌층의 두께가 얇아짐에 따라 박막의 직렬저항이 감소하는 효과로 인해 이에 큰 영향을 받는 단락전류가 증가하기 때문이다.<sup>(5)</sup>

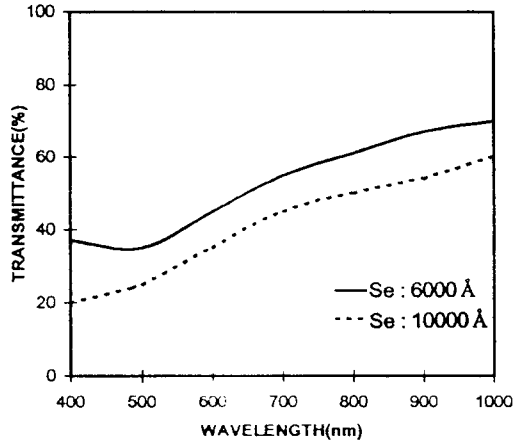
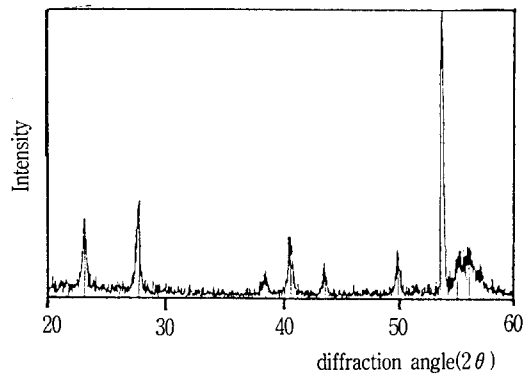
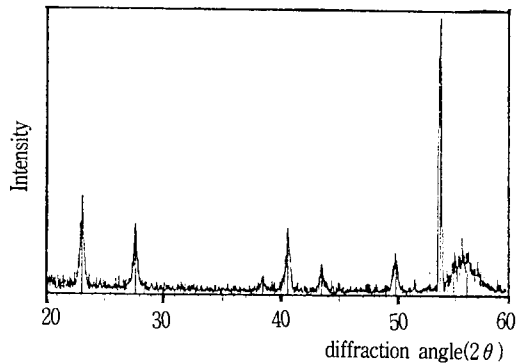


그림 2. Se 박막의 광투과율

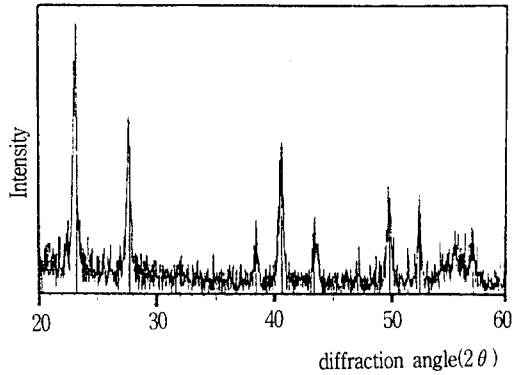
Fig. 2. Optical transmission of Se thin film.



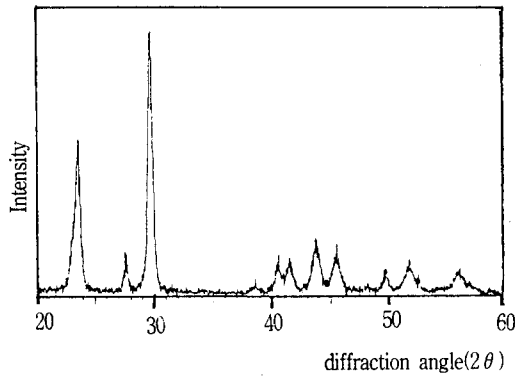
(a) 비열처리



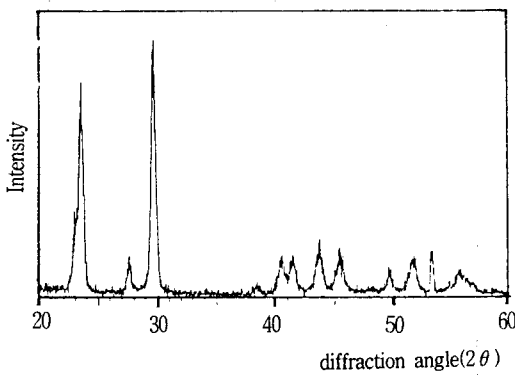
(b) 140°C 5분 열처리



(c) 140°C 10분 열처리



(d) 180°C 5분 열처리



(e) 180°C 10분 열처리

그림 3. 박막의 열처리에 따른 X선 회절무늬  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of thin film.

### 3.2 열처리 효과

그림 3은 Te층의 열처리에 의한 박막 성장을 알아보기 위해서 X선회절분석을 시행한 결과이다.

그림 3(a)에서 볼 수 있는 것처럼 열처리를 가하지 않은 Te박막은 Si wafer의 피크치에서 최대 강도를 보이지만 동시에 다결정 Te고유의 (100), (101)면에 대응하는 피크도 나타나며 이는 비정질의 형태로 증착되어도 상온에서 공기중에 노출되면 쉽게 결정화하는 Te박막의 Self-annealing 효과에 의한 것으로 사료된다.<sup>14)</sup>

또한 그림3(b,c)에서는 열처리시간이 증가할수록 2θ가 23° 인 (100)면에 대응하는 회절 peak가 성장해 나가는 것을 볼 수 있으며 이는 Te박막이 c축이 기판에 평행한 방향으로 우선적으로 결정성장을 이룸을 밝힌 Wen-Yaung Lee의 보고와 일치한다.<sup>(6,7)</sup> 하지만 5분 이상의 열처리에서는 결정이 여러 방향으로 무질서하게 성장해 나가는 것을 볼 수 있으며 박막의 제조 결과 그 특성 또한 저하되었다.

다음에 140°C에서 5분간 열처리한 Te박막위에 Se를 증착시킨 후 열처리 시간을 변화시킨 결과인 그림 3(d,e)을 보면 27.5° 부근에서 Te에 의한 피크가 미세하게 관찰되고 29.705° 부근에 존재하는 Se의 고유의 피크를 관찰할 수 있으며 Te박막의 경우처럼 열처리 정도에 따라 23.5에서 존재하는 (100)방향에서의 회절 peak가 성장함을 알 수 있었다. 열처리에 따라 결정이 성장한다는 것은 grain의 크기 D의 증가를 의미하고 저항률은 다음 식과 같이 표시되므로

$$\rho = \rho_0 [1 + 3/2(R/(1-R))\lambda_0/D] \quad (1)$$

{여기서 R : 전자의 내부 grain boundary에서의 반사율, λ : 평균자유행정, D : grain의 크기.} 결과적으로 결정성장에 따라 저항률은 감소하고 이에 따라 전도도는 증가한다.<sup>(8,9)</sup>

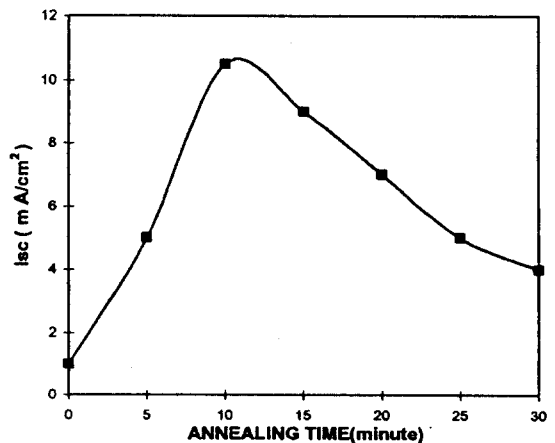


그림 4.1. 단락전류의 열처리 시간의존성  
Fig. 4.1. Annealing time dependence of short circuit current.

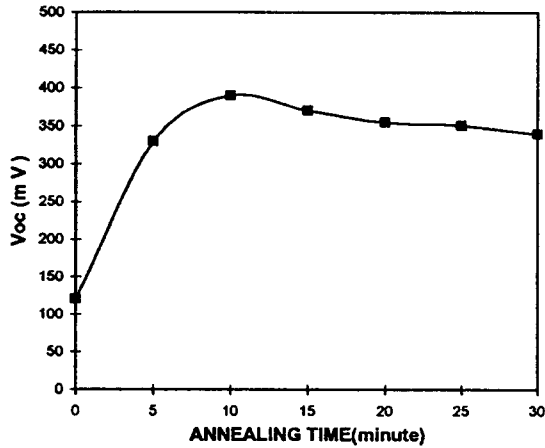


그림 4.2. 개방전압의 열처리 시간의존성  
Fig. 4.2. Annealing time dependence of open circuit voltage.

그림 4는 열처리 온도를 180°C로 일정하게 하고 시간만을 변화시켰을 때 출력 특성의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 박막의  $I_{sc}$  및  $V_{oc}$ 는 일정 시간 열처리에 따라 증가하다가 임계점에 이르러서 감소한다.

이 Se는 원소 반도체로서 각각의 저항률의 차이가 대단히 큰 비정형 Se, 적색결정형 Se, 그리고 금속결정형 Se의 세 가지 형태가 존재하는데 본 실험에서는 기판온도를 상온으로 유지하여 Se를 증착시켰으므로 저항률이  $10^{10} \Omega \cdot m$ 로 높은 비정형 Se박막이 형성되었고 열처리에 의해 저항률이  $10^3 \Omega \cdot m$ 의 회색 빛의 금속결정형으로 변환되었기 때문에 단락전류 및 개방전압은 열처리를 통해서 크게 증가하였다고 생각된다.<sup>(5)</sup> 그러나 과도한 열처리를 시행한 Selenium박막은 열처리하는 동안 셀렌 자체가 수축을 일으켜서 Se층의 바리 또는 crack이 심화될 수 있고<sup>(3)</sup> 또한 oxide층의 변화에 따라 접합 특성이 변화될 수 있으므로 10분 이상의 열처리는 디바이스의 출력 특성에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 사료된다.

### 3.3. 박막의 경일효과

열처리를 후에 박막은 비교적 낮고 불안정한 출력 특성들을 보였다. 그러나 박막을 상온에서 보관하였을 때 우리는 시간에 따라 점진적으로 단락전류와 개방전압등 특성이 향상되어 10일 이후에 안정됨을 알 수 있었고 이의 실험적 결과를 그림 5

에 나타내었다. 일반적으로 selenium과 tellurium박막의 결정화 과정은 온도, 화학적인 오염, 광의 조사 등의 여러 요인들에 의해 크게 영향받고 적당한 열처리 과정을 통해서도 쉽게 제거될 수 없는 stress를 수반하여 박막의 전기적, 구조적인 성질에 좋지 않은 영향을 미친다.<sup>(5,10,11)</sup> 대부분 박막내에 존재하는 stress는 cell의 광학적 특성을 제한하게 되는데 본 실험에서 시간에 따라 성능이 향상된 원인은 selenium의 결정화 시에 체적의 변화에 기인하는 stress가 점차로 제거되기 때문이라고 생각된다.<sup>(10,12)</sup>

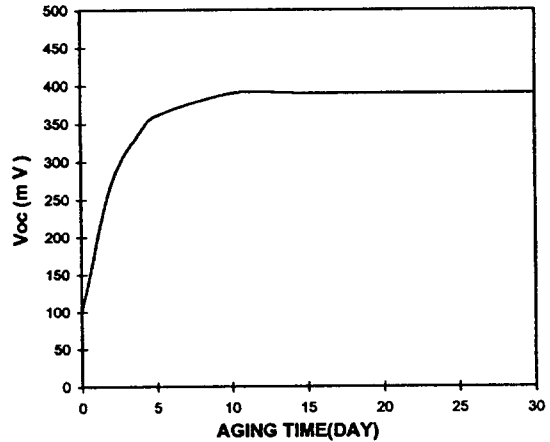


그림 5.1. 단락전류의 경일효과  
Fig. 5.1. Aging effect in short circuit current.

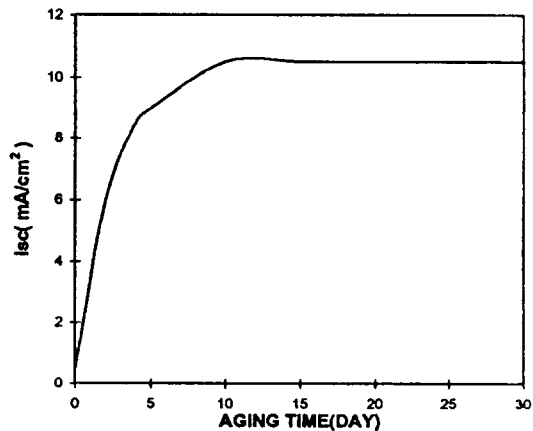


그림 5.2. 개방전압의 경일효과  
Fig. 5.2. Aging effect in open circuit voltage.

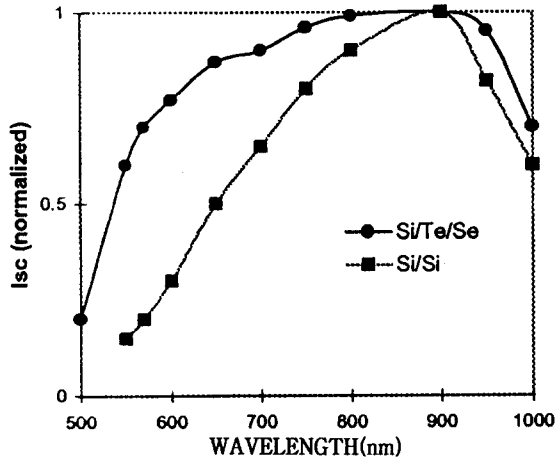


그림 6. 단락전류의 광응답 특성  
Fig. 6. Spectral sensitivity of short circuit current.

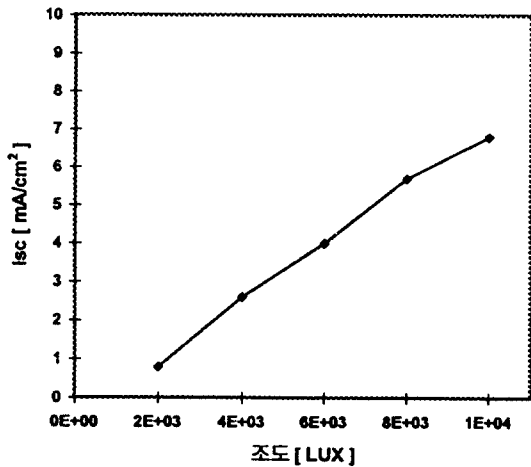


그림 7. 단락전류의 조도의존성  
Fig. 7. Spectral sensitivity of short circuit current.

### 3.4. 단락전류의 광응답 특성과 조도의존성

그림6에서 볼 수 있듯이 Selenium박막의 분광감응도는 500-1000nm에 걸쳐 광범위한 응답을 보이며 p-n접합 Si/Si 포토다이오드와 비교했을 때 550nm부근에서 분광응답의 peak를 보이는 selenium에 의해 단파장 부근의 광응답특성이 증가함을 알 수 있는데 이는 동종접합 실리콘 디바이스의 경우와는 달리 두개의 광흡수단을 가지는 이종접합의 전형적인 특성이다. 또한 그림 7은 광원으로 텅스텐 램프를 이용하여 조도를 변화시켰을 때 단락전류의 변화를 측정된 그래프인데 그림

에서 볼 수 있듯이 1000~10000lx사이의 조도 범위에서 단락전류가 선형적으로 증가함을 볼 수 있었고 이러한 특성으로부터 박막을 광도전 특성 검출기 또는 조도계의 센서등으로 활용하는 것이 가능하다.

### 4. 결 론

본 실험에서는 p형 Si위에 Te를 질연층으로 삽입하고 그 위에 원소 반도체 Se를 증착시킴으로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Tellurium층의 두께가 100Å일 때 최적의 단락전류와 개방전압을 얻을 수 있었다.
- (2) Selenium박막은 가시광선 영역의 광응답이 우수하였다.
- (3) Si wafer위에서 Te, Se박막은 기판에 평행한 (100)면으로 방향을 이루는 결정으로 형성되었다.
- (4) 박막의 정일효과에 의해 10일 이후에 안정된 출력력을 보였다.
- (5) 완성된 박막을 180°C에서 10분간 열처리했을 때  $I_{sc}$ 는 10.5mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$ 는 390mV의 특성을 얻었으며 또한 조도에 따라 단락전류의 증가가 좋은 직선성을 이루므로 광센서로서의 이용이 가능하다. 또한 광응답이 태양에너지 밀도가 높은 파장 영역에서 우수함을 볼 때 앞으로 투과율에 관한 연구가 보다 진행되고 반사방지막을 형성하여 표면에서의 반사율과 재결합을 줄인다면 광센서 및 태양전지 등으로 활용 가능한 보다 높은 효율의 광디바이스를 얻을 수 있으리라 사료된다.

■ 본 연구는 1994년도 인하대학교 교내 연구비지원으로 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. Hideo ITO, Masayoshi Oka, Toshio OGINO, "Selenium Thin Film Solar Cell." Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21 Supplement 21-22, pp 77-81, 1982.
2. C. H. Champness, S. Fukuda and S. Jatar, "Investigation on a Se-CdO photovoltaic cell." Solar Energy Materials 5 pp 391-401, 1981.
3. Hideo ITO, Masayoshi Oka, Toshio OGINO, "Selenium Thin Film Solar Cell." Jpn. J. Appl.

- Phys., Vol. 23, No. 6, pp 719-725, 1984.
4. P. F. Carcia, F. D. Kalk, and P. E. Bierstedt, " Stability of Te-Cu amorphous alloy thin films for optical recording." J. Appl. Phys. Vol. 64, No. 4, pp 1671-1678, 1988.
  5. Akio Kunioka and Tokio Nakada, " High-Efficiency Selenium Photovoltaic Solar Cells." Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21 Supplement 21-22, pp 73-75, 1982.
  6. Katsuro Okuyama and Yasuji Kumagai, " Grain growth of evaporated Te films on a heated and cooled substrate." J. Appl. Phys. Vol. 46, No. 4, pp 1473-1477, 1975.
  7. Wen-Yaung Lee and R. H. Geiss, " Degradation of thin tellurium films." J. Appl. Phys. Vol. 54, No. 3, pp 1351-1357, 1983.
  8. N.S.Chang & J.R.Sites. J. Appl, Phys, Vol. 49, No. 9, pp 4833-4837, 1979.
  9. Thin Solid Films, pp. 704-711, 1990.
  10. J. S. Vermaak and J. Petruzzello, " Amor-phous to crystalline phase transformation and growth of thin Te-Se films." J. Appl. Phys. Vol. 53, No. 10, pp 6809-6816, 1982.
  11. S. O. Kasap, B. Pollischuk, and Viswanath Aiyah, "Drift mobility relaxation in a-Se.", J. Appl. Phys., Vol. 67, No. 4, pp 1918-1922, 1990.
  12. R. B. Stepens, " Stress-enhanced crystalli-zation in amorphous selenium films." J. Appl. Phys. Vol. 51, No. 12, pp 6197-6200, 1980.
- 

**지자소개**



**허창수**

1955년 1월 27일생. 1981년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1983년 인하대학교 대학원 졸업(석사). 19987년 인하대학교 대학원 (공박). 1988-1993년 한국전기연구원 기능재료연구실 실장. 1996년 현재 인하대학교 공대 조교수.



**오영주**

1970년 8월 28일생. 1994년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1996년 현재 인하대학교 대학원 전기공학과 석사과정.