

Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au구조의 전기적 특성 및 방사선 탐지 특성



The Electrical and Radiation Detection Properties of Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au Structure

최명진*, 왕진석*

(Myung-Jin Choi, Jin-Suk Wang)

Abstract

Bulk type radiation detector of Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au structure using Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) wafer(3x4x1 mm³) grown by high pressure Bridgman method has been developed. We etched wafer surfaces with 2% Br-methanol solution and coated gold thin film on the surfaces by electroless deposition method for 5 min. in 4% HAuCl₃ · 4H₂O solution. Initial etch rates of Cd, Zn and Te were 46%, 12% and 42% respectively. After etched, The surface of wafer was slightly revealed to Te rich condition. The leakage current was increased with etch time, but it didn't exceed 3nA at 50volt. The thickness of Au film was about 100nm by Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS).

The resolution were 6.7% for 22.1 keV photon from ¹⁰⁶Cd and 8.2% for 59.5 keV photon from ²⁴¹Am. The radiation detector such as Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au structure was more effective to monitor the low energy gamma radiation.

Key Word(주요용어): Radiation Detector(방사선 탐지소자), Electroless Deposition(화학적 도포), Ohmic Contact(저항성 접촉), High Resistivity(고 비저항)

1. 서 론

방사능 탐지용 반도체 소자는 가스를 이용한 탐지소자(전리함, 비례 계수관 및 Geiger Muller Tube)와 섬광기보다 우수한 탐지능, 빠른 응답 특성, 공간 분해능 그리고 반 영구적 수명 등의 장점이 있기 때문에 방사선을 이용한 전산화 단층 촬영, 개인용 선량계 및 비파괴 검사 등에 폭넓게 사용할 수가 있다.^{1,2)}

초기의 방사선 탐지소자로는 Ge 및 Si를 사용하였으나 이는 금지대 폭이 0.67eV 및 1.11eV 로 작기 때문에 누설전류를 감소시키기 위하여 액체 질소 온도 이하로 냉각시켜 사용해야 하는 단점이

있다. 상온에서 냉각장치 없이 방사능을 탐지하기 위한 탐지소자는 CdTe(Eg=1.58eV), GaAs(Eg=1.42eV) 및 HgI₂(Eg=2.13eV)와 같이 금지대 폭이 큰 반도체 재료를 선택하여야 하며 이와 관련된 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2,3)}

CdTe을 사용한 탐지소자는 CdTe 단결정 성장시 Cd의 빈자리에 기인하여 누설전류가 크게 된다. 이 누설전류를 감소시키기 위한 방법으로 CdTe 단결정 성장시 Cl을 불순물로 첨가하여 Cd 빈자리로 생각되는 받게(accepter)결함을 보상한 CdTe(Cl)단결정을 만들거나 또는 고압 상태에서 CdTe와 ZnTe을 용융시켜 CdZnTe와 같이 고 비저항 특성을 갖는 단결정을 만들어 사용한다. 비저항이 작은 CdTe 단결정을 사용할 때에는 pin 구조, n⁻p구조의 다이오드 형태 및 MOS 구조등으로 탐지소자를 제작하여 누설 전류를 감소시켜 신호 대 잡음비를 향상시키고 있다. 최근의 연구 경향은 고 비저항을 갖는 CdZnTe 반도체를 사용하

*: 충남대학교 전자공학과

접수일자 : 1996년 11월 7일

심사완료 : 1996년 12월 30일

여 탐지소자의 전체 체적을 방사선 탐지 유효 체적으로 사용할 수 있는 bulk 형 탐지소자 제작으로 탐지능의 재현성 향상 과 제작공정의 단순화를 통한 양산성을 높이고 있다.^{4,5)}

CdZnTe는 평균 원자번호와 밀도가 50 및 6g/cm³로 커서 방사선 검출 효율이 높고 Zn이 20% 첨가된 Cd₈₀Zn₂₀Te는 금지대 폭이 1.6eV(300K)로 상온에서 냉각시키지 않고 안정적으로 작동할 수 있으며 10¹¹ Ω-cm이상의 큰 비저항을 나타내는 특징을 갖고 있다. 그러나, 고 비저항(>10⁷ Ω-cm)의 p-CdTe와 CdZnTe는 이들보다 큰 일함수를 갖는 금속이 없고, 접촉 진위차를 제어하기 어렵기 때문에 전극 형성을 위한 저항성 접촉이 항상 문제가 되어 오고 있다.⁶⁾

저항성 접촉을 위하여 금속 중에서 일함수가 큰 Au와 Pt을 사용한 증착법, 스퍼터링 및 electroless deposition법 등 많은 연구를 시도하고 있다. p-CdTe의 저항성 접촉을 위하여 electroless deposition법에 의한 Au박막 형성은 De nobel에 의하여 처음 소개되었고 현재까지도 많은 분야에서 사용되고 있다.⁷⁾

CdTe을 모 재료로 Hg 또는 Zn이 첨가된 반도체 웨이퍼는 화학적 에칭에 따라 표면 상태가 변화하고 이는 전극형성 및 소자의 특성에도 큰 영향을 미친다. 일반적으로 웨이퍼의 산화층을 제거하기 위하여 사용되는 Br-MeOH용액은 표면 산화층뿐만 아니라 모 재료의 원소까지도 에칭되어 표면이 Cd 또는 Te 과잉인 상태로 변한다.⁸⁾

본 연구에서는 최근 Butler등^{3,5)}에 의하여 개발된 high pressure Bridgman(HPB)법으로 성장시킨 10¹¹ Ω-cm이상의 비저항을 갖는 CdZnTe웨이퍼를 모 재료로 Br-MeOH용액에 에칭하여 방사선 탐지소자를 제작한 후 탐지소자의 전기적인 특성과 방사선 탐지특성에 대하여 기술하였다.

2. 실험

2.1. 실험 준비

HPB법으로 성장시킨 넓이 약 12 cm², 두께 1mm의 p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 웨이퍼 (Aurora Technology Co.)를 wire saw을 이용하여 4 x16 mm²크기로 절단 한 후 trichloroethylene(TCE), acetone, deionized H₂O, methanol 순으로 세척하였다. 이 때 TCE는 왁스를 제거하기 위하여 30분 동안 가열하면서 웨이퍼를 세척하였다.

절단된 웨이퍼는 electroless deposition을 하기

전에 2% Br-MeOH 용액에 30초, 1분, 5분 그리고 20분 동안 에칭시켰다.

2.2. 탐지소자 제작

Electroless deposition 을 하기 위하여 사용한 용액은 AuCl₃·4H₂O를 탈이온수에 녹여서 4% gold chloride 용액을 만들어 사용하였고 준비된 시편을 5분 동안 담그어 Au 박막을 형성시켰다. 탐지소자 제작을 위하여 Au가 도포된 시편을 wire saw 로 3 x 4 mm²크기로 절단한 후 시편 준비와 동일한 방법으로 세척한 후 건조시켰다. 절단된 시편은 transistor 나이 위에 절연용 유리를 위치시키고 그 위에 놓아 양면에 gold wire(Φ 1mm)을 carbon paste로 접착시켜 전극을 만들었다. 그림 1은 제작된 탐지소자의 개략도이다.

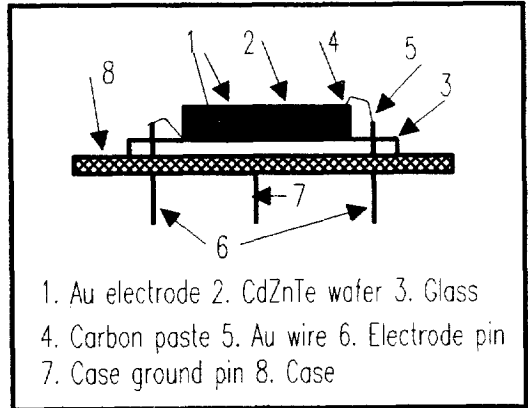


그림 1. 제작된 탐지소자의 개략도

Fig. 1. The diagram of Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) device structure

2.3. 측정

Cd₈₀Zn₂₀Te 모재료의 광학적 투과도 측정은 Infrared spectrophotometer를 사용하였고 에칭된 표면은 전자현미경으로 관찰하였으며 Au 박막의 양상은 RBS로 조사하였다. 표면의 에칭되는 양은 Ion coupled plasma spectrometer 로 측정하였으며, 탐지소자의 전기적 특성은 parameter analyzer (HP 4145B)와 전류 측정기 (Keithley 617)을 사용하여 측정하였고 방사선 검출특성은 그림 2와 같이 전치 증폭기(eV product, 550V), 주 증폭기 (Tennelec spectroscopy amp.), 고전압 공급기 (Tennelec TC950)와 파고 분석기인 MCA (Tennelec PCA-1000)등으로 이루어진 감마선 분광장치를 이용하였다.

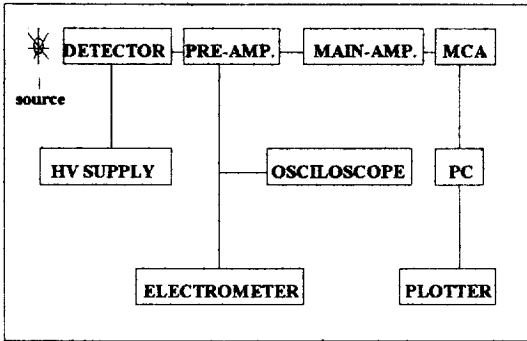


그림 2. 방사능 측정시스템의 개략도
Fig. 2. Block diagram of radiation detection system

3. 결과 및 고찰

3.1 p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 모재료의 특성

HgCdTe는 파장 10.6 μm의 적외선 검출을 위한 탐지소자로 사용되고 있다. HgCdTe epitaxial성장을 위한 기판재료로 사용하기 위한 기판재료는 적외선 투과특성이 65%이상일 때 좋은 재료로 평가된다. 그림 3은 p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)기판의 적외선 투과특성으로 67%이상의 좋은 적외선 투과특성을 나타내 방사능 탐지소자뿐만 아니라 HgCdTe epitaxial성장용 기판 재료로 사용될 수 있음을 보여주고 있다.⁹⁾

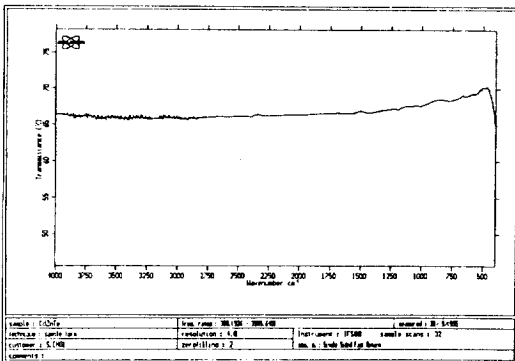


그림 3. p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 기판의 적외선 투과 특성
Fig. 3. The IR transmittance of p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) wafer

2% Br-MeOH 용액에 p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 표면을 에칭했을 때 각 원소의 에칭되는 양을 Ion

coupled plasma spectrometer 로 측정하면 그림 4와 같다. p-Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 단결정의 구성원소인 Cd:Zn:Te에 대한 구성비율 40:10:50에서 에칭 후 에칭되는 양에 따라 에칭비율을 계산하면 46:12:42로 되어 표면상태는 약간의 Te과다 상태로 판단된다. 이러한 결과는 CdTe⁸⁾와 HgCdTe¹⁰⁾를 Br-MeOH용액으로 표면을 에칭했을 때와 같다.

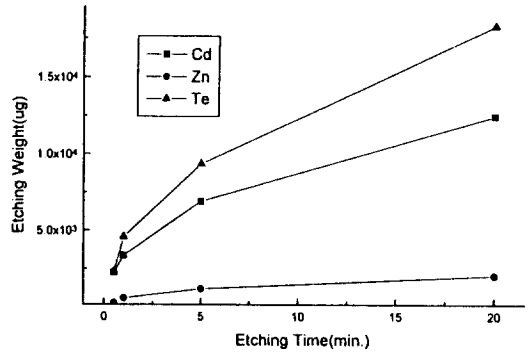


그림 4. 2%Br-MeOH 용액에서 에칭시간에 따른 Cd, Zn 및 Te의 에칭량
Fig. 4. Etch weight vs. time of Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) in 2% Br-MeOH solution

CdTe인 경우 단결정 성장시 Cd의 증기압이 크기 때문에 단결정내에 Cd빈자리가 많이 발생되며 이는 누설전류를 크게하는 요인으로 작용하게 된다. 이러한 Cd빈자리 발생을 억제하기 위한 방법으로 단결정 성장시 Cl을 불순물로 첨가하여 Cd 빈자리로 생각되는 받개(accepter)결함을 보상한 CdTe(Cl)단결정을 성장시키거나 또는 고압 상태에서 CdTe와 ZnTe을 용융시켜 CdZnTe와 같은 단결정을 성장시켜 고 비저항 특성을 얻음으로서 누설전류를 제어할 수 있다고 판단된다.^{3,4,5)}

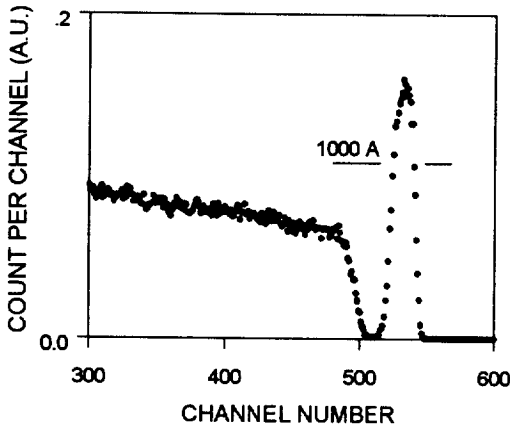
3.2 전기적 특성

평판 구조를 갖는 bulk 형 탐지소자 제작에서 저항성 전극형성은 매우 중요하다. 이는 방사선을 탐지할 때에 탐지신호의 왜곡이나 신호크기의 감소를 방지할 수 있을 뿐만 아니라 체적 전체를 탐지 유효 체적으로 사용할 수가 있어 탐지 효율을 높일 수 있기 때문이다.

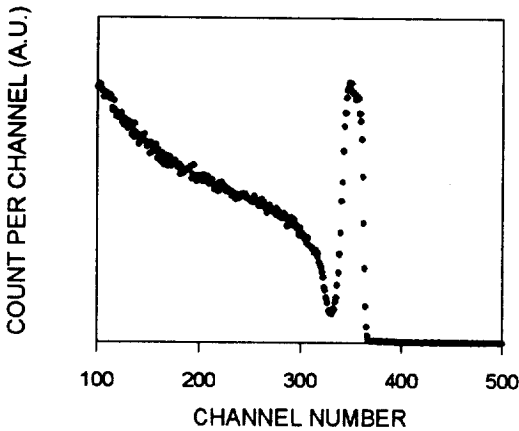
Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)웨이퍼를 HAuCl₃·4H₂O 수용액과 반응시키면 웨이퍼 표면에 Au에 의한 고 농도의 p+층이 형성되어 방사능에 의하여 생성된 전자-홀쌍자가 터널링 효과에 의하여 전극으로 이동이 발생되기 때문에 저항성 접촉이 이루어지는 것

으로 판단된다.

그림 5는 thermal evaporation 방법과 electroless deposition 방법으로 Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 표면에 Au박막을 형성시킨 후 RBS로 조사한 그림으로 electroless deposition 방법을 사용했을 때 Au 박막층과 Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)표면의 계면에서 일부 겹쳐진 양상으로부터 Au가 Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)표면 내부로 일부 침투되었음을 예측할 수가 있다.



(a) Thermal evaporation method



(b) Electroless deposition method

그림 5. Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) 기판 위에 형성된 Au 박막의 RBS 측정결과

Fig. 5. The RBS spectra of Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%) structure (a) Thermal evaporation, (b) Electroless deposition method for 5 min.

그림 6은 Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)표면을 2% Br-MeOH 용액을 사용하여 에칭시간에 따른 누설전류의 양을 나타낸 그림이다. 반도체 표면의 산화층을 제거하기 위하여 사용되는 Br-MeOH 용액은 산화층 뿐만 아니라 Cd, Te 및 Zn을 에칭해 내기 때문에 표면에 의한 누설전류가 점차 커지게 되는 것으로 판단되며 표면의 산화층을 제거하기 위하여 2% Br-MeOH 용액을 사용할 때 수 초 동안 에칭하는 것이 효과적임을 알 수 있다. 또한 제작된 탐지소자의 I/V 특성에 대한 직성선으로부터 좋은 저항성 접촉이 형성되었음을 알 수 있으며 인가전압 50V에서 누설전류는 3nA 이하였다. 그림 7은 8x8x1.6 mm³ bulk 형 Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au 구조에 대하여 인가전압 100V일 때 온도 변화에 따른 누설전류(I_l)를 나타낸 것으로 식 (1)을 이용하면 활성화 에너지를 계산할 수가 있다.¹¹⁾

$$\ln(I_l/T^2) = \ln(A_c A^{**}) - q(\phi_{Bn} - V_f)/kT \quad (1)$$

여기서 k는 Boltzmann 상수, A_c는 전기적 단면을 나타내고 q(φ_{Bn} - V_f)는 활성화 에너지를 나타내며 273K < T < 373K인 온도조건에서 전위장벽의 크기 φ_{Bn}과 Richardson 상수 A^{**}는 온도와 무관하게 일정하므로 그림 7에서 활성화 에너지는 0.38eV로 계산된다.

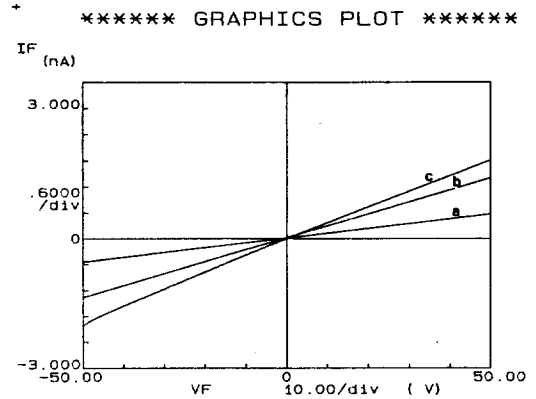


그림 6. 표면 에칭에 따른 Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au 구조의 누설전류 크기

Fig. 6. Leakage current vs. surface etching time of Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au device (a) 0.5 min. (b) 1 min. (c) 5 min.

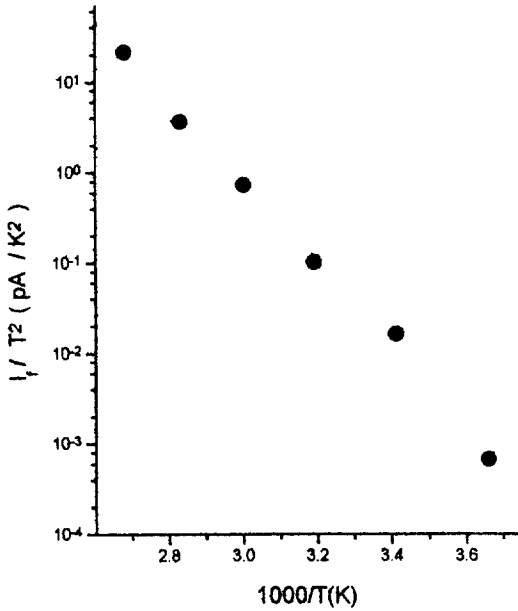


그림 7. 온도 변화에 따른 Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au 구조의 누설전류
 Fig. 7. Leakage current vs. temperature of Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au device

3.3 방사선 탐지특성

방사선에 의하여 생성된 전하운반자의 수집효율 (η)은 탐지소자가 평판 구조이고 방사선에 의해 생성된 전자와 정공에 대한 $\mu\tau$ 값의 차이가 클 경우 Hecht의 관계식은 $\mu\tau$ 값이 큰 단일 전하 운반자의 식 (2)와같이 근사 시킬 수 있다.¹²⁾

$$\eta = \mu\tau E(1 - \exp(-d/\mu\tau E)) \quad (2)$$

$$\lambda = \mu\tau V/d \quad (3)$$

여기서 μ 는 전하 운반자의 이동도($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$), τ 는 전하 운반자의 수명(sec)이고, 탐지소자가 평판 구조일 때 두께가 d(mm)이면 식(2)에서와 같이 탐지 효율은 $\mu\tau$ 와 전계 E로 관계시킬 수 있으며 식(3)과 같이 전하 운반자의 평균 자유 행로(λ)에 비례함을 알 수 있다. 방사선 탐지소자의 모재료에 의하여 특정지워지는 $\mu\tau$ 값은 방사선 탐지 효율을 나타내주며 전하 운반자의 평균 자유 행로보다 탐지소자의 두께가 두꺼울 경우 탐지 효율의 저하를 초래한다. 즉, $\mu\tau$ 값이 클수록 방사선 탐지 효율이 좋아지며 Cd₈₀Zn₂₀Te의 $\mu\tau$ 값은 약 $0.2 \times 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ 정도로 인가전압 50V일 때 탐지소자의 최적 두께는 1mm가 됨을 알 수 있다.¹²⁾

그림 2의 방사선 측정장치를 이용하여 표준 방사선원인 ¹⁰⁹Cd 와 ²⁴¹Am에 대한 탐지특성을 분석하였다. 그림 8과 그림 9는 각각 ¹⁰⁹Cd와 ²⁴¹Am에 대한 탐지특성을 나타낸 것으로 그림 8에서 ¹⁰⁹Cd의 22.1keV인 단일 K- α 피크의 FWHM은 6.7%

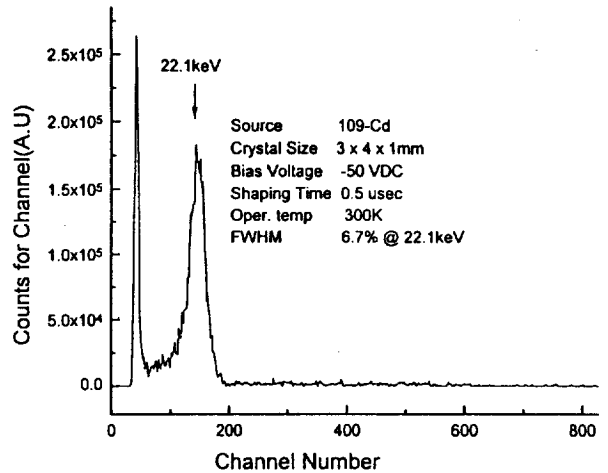


그림 8. Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au 소자의 ¹⁰⁹Cd 표준선원의 스펙트럼

Fig. 8. Photon spectrum from ¹⁰⁹Cd obtained using a 3 x 4 x 1 (mm³) Cd_{1-x}Zn_xTe (x=20%) detector

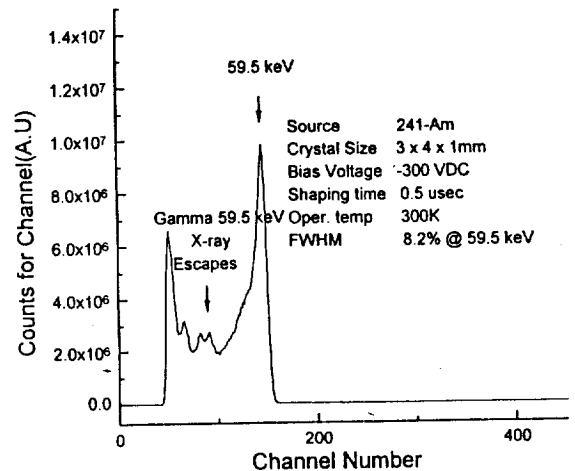


그림 9. Au/Cd_{1-x}Zn_xTe(x=20%)/Au 소자의 ²⁴¹Am 표준선원의 스펙트럼

Fig. 9. Photon spectrum from ²⁴¹Am obtained using a 3 x 4 x 1 (mm³) Cd_{1-x}Zn_xTe (x=20%) detector

를 나타내며 또한 그림 9에서 ²⁴¹Am의 59.5keV 감마선의 photoelectric absorption peak와 두 개의 X-ray escape 피크를 관찰할 수 있는 양호한 스펙트럼을 보여주고 있으며 59.5keV 감마선에 대한 FWHM은 8.2%을 나타냈다. 표준선원인 ⁶⁰Co (1.17MeV, 1.33MeV)와 ²²Na(1.27MeV)같은 높은 에너지의 감마선에 대하여 감마선 탐지현상은 관찰할 수 있었으나 감마선 피크는 관찰 할 수가 없었다. 이는 감마선 에너지가 클수록 탐지소자의 유효 체적내에서 흡수되는 양이 작고 거의 대부분 탐지소자를 투과하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

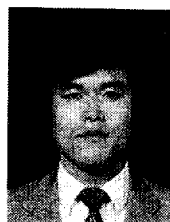
2% Br-MeOH용액으로 Cd₈₀Zn₂₀Te웨이퍼를 에칭시키면 산화층 뿐만 아니라 Cd, Zn 및 Te 원소가 에칭되면서 표면은 약간의 Te 파잉 상태로 되었다. 또한 에칭시간에 따라 표면에 의한 누설전류의 양이 증가하는 경향을 보였으며 인가전압 50V에서 누설전류의 양은 3nA 이하로 방사능 탐지소자로 이용할 수 있음을 보였다. Cd₈₀Zn₂₀Te의 $\mu\tau$ 값이 $0.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}$ 로서 인가전압 50V에서 탐지효율을 극대화하기 위한 최적의 탐지소자 두께는 1mm였다. ¹⁰⁹Cd와 ²⁴¹Am 동위원소의 방사선 탐지에서 FWHM은 각각 22.1 keV에서 6.7%, 59.5keV에서 8.2%을 나타내 낮은 에너지 방사능 탐지에 높은 분해능을 나타내었다. 이들 결과로부터 HPB법으로 성장시킨 $10^{11} \Omega\text{-cm}$ 이상의 고 비저항 Cd₈₀Zn₂₀Te는 방사능 측정기 및 동위원소를 이용한 전산화 단층 촬영장치와 비파괴 검사등 다양한 용도의 방사선 탐지소자로 응용이 가능하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. K. Zanio, "Semiconductor and semimetals Vol.13, Cadmium Telluride", Academic Press,

pp.164-186, 1978.
 2. L. Verger et al, "CdTe detectors responses to pulsed X-rays: Comparison of different materials", Mat.Res.Soc. Symp. Proc. Vol.302, pp.169-182, 1993.
 3. J. F. Butler et al, "Progress in Cd_{1-x}Zn_xTe (CZT) radiation detectors", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.302, pp.497-506, 1993.
 4. M. Cuzin, "CdTe in photoconductive applications: Fast detector for metrology and X-ray imaging", Nucl.Instr.Meth. A322, pp.341-351, 1992.
 5. J. F. Butler et al, "Cd_{1-x}Zn_xTe gamma ray detectors", IEEE Transactions on Nuclear Science", Vol.39, No.4, pp.605-609, 1992.
 6. S. Mergui et al, "Thermal annealing of Au deposited contacts on high resistivity p-type CdTe nuclear detectors", Nucl.Instr.Meth. A322, pp.375-380, 1992.
 7. D. de Nobel, "Phase equilibria and semi-conducting properties of Cadmium Telluride", Philips Res. Repts 14, pp.361-399, 1959.
 8. Z. Sobiesierski et al, "Photoluminescence as a probe of semiconductor surface: CdTe and CdS", J. of Crystal Growth 101, pp.599-602, 1990
 9. 정중현, "국내에서의 MCT 연구", 제1회 HgCdTe Conference, 1990.
 10. 김충기 외, "ZnS/p-HgCdTe의 계면특성을 개선시키기 위한 표면처리", 제3회 MCT Conference, 1992.
 11. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, p.285, 1981.
 12. 최명진 외, "CdZnTe 감마선 검출기에서 전하 운반자의 평균 자유행로가 검출기 특성에 미치는 영향", 한국 물리학회 응용물리, Vol.9, No.4, pp.556-561, 1996.

저자소개



최명진

1955년 9월 21일생. 1977년 2월 인하대 졸업. 1984년 8월 건국대 화학과 석사. 1992년 2월 충남대 전자공학과 석사. 1995년 2월 충남대 전자공학과 박사과정 수료. 현재 국방과학연구소 선임연구원.



왕진석

1945년 6월 23일생. 1971년 2월 연세대 전기공학과 졸업. 1974년 2월 연세대 전자공학과 석사. 1981년 2월 연세대 전자공학과(공학). 1982년 8월-1983년 7월 Penn. State Univ. : Post-doctor. 1975년-현재 충남대 전자공학과 교수.