

고 비저항 p-Cd₈₀Zn₂₀Te의 저항성 전극형성에 관한 연구

A Study for the Ohmic Contact of High Resistivity
p-Cd₈₀Zn₂₀Te Semiconductor

최명진 국방과학연구소
왕진석 충남대학교 공대 전자공학과

Myung-Jin Choi Agency for Defense Development
Jin-Suk Wang Dept. of Electronic Eng., Chungnam University

Abstract

According to reports, it is impossible to make Ohmic Contact with high resistivity p type CdTe or CdZnTe semiconductor theoretically. But it is in need of making Ohmic Contact to fabricate semiconductor radiation detector. By electroless deposition method using gold chloride solution, we made Ohmic Contact of Au and p-Cd₈₀Zn₂₀Te which grown by High Pressure Bridgman Method in Aurora Technologies Corporation. We investigated the interface with Rutherford Backscattering Spectrometry and Auger electron spectroscopy. And we evaluated the degree of Ohmic Contact for the Au/CdZnTe interface by the I/V characteristic curve. As a result, we concluded that it showed excellent Ohmic Contact property by tunneling mechanism through the interface.

1. 서 론

최근 감마선 검출을 위한 검출소자 제작을 위하여 화합물 반도체 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지는 감마선 검출을 위하여 감마선에 의한 가스의 이온화 특성을 이용한 Geiger Muller Tube와 Si, Si(Li), Ge, HgI₂, CdTe, CdZnTe 등의 반도체를 사용한 검출소자를 제작하여 사용하고 있다. 반도체 검출소자는 우수한 에너지 분해능, 빠른 응답 특성, 다양한 응용 성능으로 소형 방사능 측정기, 방사능 동위원소를 이용한 전산화 단층촬영 장치 및 비파괴 검사 등 다양한 용도로 사용이 가능하다.¹⁾ 그러나 지금까지 사용된 반도체 물질들은 물리적인 특성에 기인하여 제작 및 사용하는데 제약이 되고 있다. Si, Si(Li) 및 Ge은 금지대 폭(band gap energy)이 작아서 사용할 때 열 충격에 의한 잡음을 제어해야 하는 단점이 있다. 그러므로 검출소자를 사용할 때 액체 질소 온도 이하로 냉각시켜거나 또는

p-n diode 구조로 검출소자를 제작하여 사용하는 방법이 있으나 diode 구조로 제작하면 방사선 검출 유효체적이 공핍층 영역(depletion layer)에 국한되기 때문에 방사능 검출 효율이 작아지는 문제점이 있다.²⁾ 또한 HgI₂는 비저항이 10¹² Ω-cm 이상으로 누설 전류가 적고 방사선 검출 효율이 우수하기 때문에 1960년 이후 현재까지 많은 연구가 진행되고 있지만 단결정 자체가 127°C에서 상변화를 일으키는 특성으로 단결정 성장의 어려움과 열적 불안정으로 경시 변화가 발생되기 때문에 방사능 검출소자로 상용화되지 못하고 있는 실정이다.³⁾ 이러한 단점이 보완된 새로운 반도체 물질은 CdTe와 CdZnTe가 있으며 이를 반도체 물질을 사용한 방사능 검출소자는 상용화되어 사용하고 있다. 그러나 고 비저항 p type CdTe와 CdZnTe에 대한 저항성 전극 형성은 이들 보다 일함수가 큰 전극 물질로 사용할 수 있는 금속이 없고 또한 접촉 전위차를 제어하는 것이 어렵기 때문에 항상 문제점이 있는 것으로 보고되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 최근 Butler 등이^{5,6)} High Pressure Bridgeman Method(HPBM)로 성장시킨 $10^{10}\Omega\text{-cm}$ 이상의 비저항을 갖는 p type $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}(x=20\%)$ 화합물 반도체와 gold chloride 수용액을 사용하여 Electroless Deposition Method로 Au 박막전극을 형성시켜 Rutherford Backscattered Spectrometer(RBS)와 Auger Spectrometer를 사용하여 계면특성을 분석하였고 Parameter Analyzer을 사용하여 전류 - 전압 특성을 분석함으로써 저항성 전극이 형성되었음을 조사하였다.

2. 실험

방사능 검출소자로 사용된 반도체 재료는 미국의 Aurora Technology Corporation(ATC)에서 High Pressure Bridgeman(HPB)법으로 성장시킨 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}(x=20\%)$ 단결정을 사용하였다. HPB법으로 단결정을 성장시키면 단결정의 직경 10cm, 무게 10Kg정도로 크고, 특정원소의 도핑없이 $10^{10}\Omega\text{-cm}$ 이상의 높은 비저항을 갖는 단결정을 얻을 수 있다. ATC에서 제작한 전기로는 1600°C까지 온도를 높일 수 있으며 단결정 성장판의 압력은 100atm까지 올릴 수 있도록 특수 제작한 것이다. CdZnTe 단결정 성장은 미리 정제하여 준비된 CdTe와 ZnTe의 비를 조정하여 성장판에 넣고 용융시켜서 단결정을 성장시키며 Zn양에 따라 단결정의 금지대폭을 변화시킬 수 있으며 고압 상태에서 결정을 성장시키므로 결합 밀도를 낮출 수 있기 때문에 높은 비저항을 갖는 양질의 단결정을 성장시킬 수 있다.

Table 1은 사용된 wafer의 특성을 나타내준다. 방사선 검출소자 제작에 사용된 웨이퍼는 HPB법으로 성장시킨 넓이 약 12 cm^2 , 두께 1mm의 p- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}(x=20\%)$ 웨이퍼(Aurora Technology Co.)로서 양면이 화학 및 기계적 연마(chemo-mechanical polishing)가 된 거울면(mirror-like surface) 상태이다. 실험에 사용하기 위한 크기로 웨이퍼를 절단하기 위하여 웨이퍼는 절단용 자지대(cutting mounter)인 탄소판 위에 왁스를 이용하여 단단하게 고정시킨다.

Table 1. Characteristics of as-grown $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}(x=20\%)$ wafer

Parameter	Comments
Growth method	High pressure Bridgeman
Sample dimension(mm)	3x3x1
Conductivity type	Nearly p-type
Surface condition	Mirror-like
Resistivity($\Omega\text{-cm}$) at 300K	1.5×10^{10}
Etch-pit-density(cm^{-2})	0.5×10^4
PL exiton linewidth(meV) at 4.2K	2.2
$\mu\tau$ value(cm^2/V)	1.2×10^{-3}

왁스를 녹일 때 사용하는 열판(hot plate)의 온도는 탄소판 한 쪽면에서 왁스가 녹을 정도(50 ~ 60°C)로 하여 웨이퍼를 올려놓는다. 이 때 온도를 70°C 이상으로 가열하면 웨이퍼 표면이 왁스나 다른 이물질에 의하여 오염될 수가 있으므로 가능한 온도는 낮고 시간은 짧게 하여야 한다. 탄소판 위에 고정된 웨이퍼는 줄 톱(wire saw, South Bay Technology Inc. Model 85)을 이용하여 $4 \times 16\text{ mm}^2$ 크기로 절단하였다. 웨이퍼를 절단한 후 웨이퍼 표면세척은 trichloroethylene(TCE), aceton, deionized H_2O , methanol 순으로 세척하였다. 이 때 웨이퍼에 묻어있는 왁스를 제거하기 위하여 TCE속에서 60-70°C로 가열하면서 약 30분 동안 세척하였다.

절단된 웨이퍼는 화학적 증착(electroless deposition)을 하기 전에 산화층을 제거하기 위하여 2% Br-MeOH 용액에 수초동안 에칭시켰다. Electroless Deposition을 하기 위하여 사용한 용액은 $\text{AuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 탈이온수에 녹여서 4% gold chrolide 용액을 만들어 사용하였고 준비된 시편을 5분 동안 담그어 Au 박막을 형성시켰다.

3. 결과 및 고찰

방사선 검출을 위한 평판구조의 Bulk형 반도체 탐지소자 제작에서 저항성 전극(ohmic contact) 형성은 매우 중요하다. 이는 방사선 검출신호의 손실과 왜곡을 방지하고 탐지유효 체적을 최대로 할 수 있기 때문이다. 그러나, $10^7 \Omega\text{-cm}$ 이상의 높은 비저항을 특성을 갖는 p-CdTe, p-CdTe(Cl) 및 CdZnTe 등은 이들보다 큰 일함수를 갖는 금속이 없기 때문에 저항성 접촉을 위한 전극 형성은 이론상 불가능하며 통상적인 방법으로는 정류성 접합(rectifier contact)이 된다. 그러므로 전극 접촉영역에 얇은 p+층(shallow p+ layer)을 형성시켜 터널링(tunneling)에 의한 외인성 저항성 접촉(extrinsic ohmic contact)이 이루어 지도록 하여야 한다. 얇은 p+층을 형성시키는 방법에는 받게(acceptor) 불순물을 물리적으로 주입하는 이온주입(ion implantation) 방법, 화학적 무전해 중착(chemically electroless deposition)법 등이 있으며 본 실험에서는 실험실에서 취급이 용이한 화학적 무전해 중착방법을 사용하였다. 일반적으로 Au는 CdTe와 CdZnTe에 대하여 받게 불순물로 알려져 있으며 de Nobel⁷이 gold chrolide 용액으로 p-CdTe에 Au전극을 형성한 이래 현재까지도 응용되고 있다.

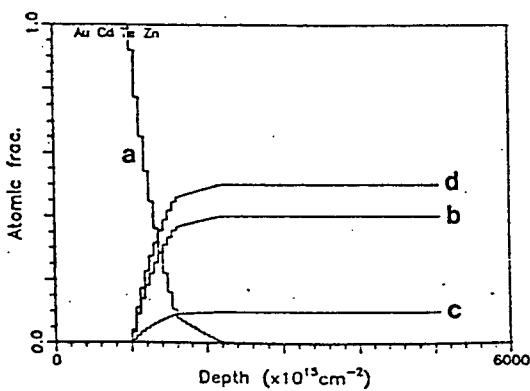


Fig. 1. RBS depth profile for the interface of Au/CdZnTe. (a)Au, (b)Cd, (c)Zn, (d)Te

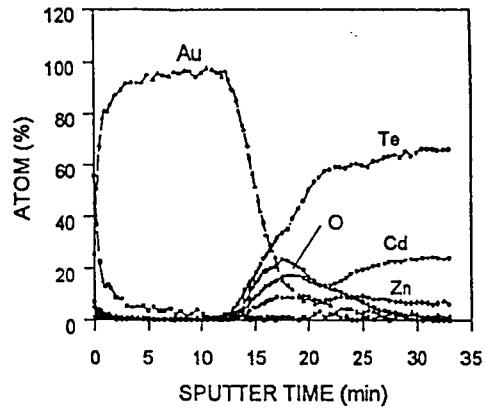


Fig. 2. Auger depth profile for the interface of Au/CdZnTe

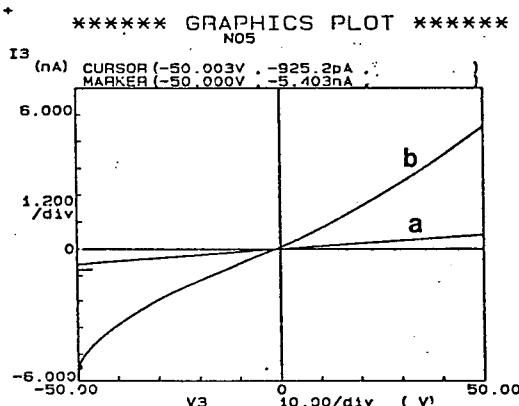


Fig. 3. Characteristic curve of Au/CdZnTe/Au device. (a) home made, (b) commercial

Fig. 1은 RBS로 분석한 그림이고 Fig. 2는 Auger depth profile로 Au원자가 CdZnTe표면에 침투되어 있음을 관찰할 수 있다. 즉, HAuCl₄가 물에 용해되면 H[AuCl₄OH]과 HCl이 되고 이 수용액에 CdZnTe웨이퍼를 넣으면 웨이퍼의 Te²⁺과 반응이 일어나 Au가 웨이퍼 표면에 석출되어 Au박막을 형성한다. 또한 이러한 화학적인 반응이 일어날 때 웨이퍼에서 유리된 Cd²⁺과 수용액속의 Cl⁻이 반응하여 CdCl₂가 되어 수용액속에 침전된다. 따라서 수용액속에 있는 CdZnTe 표면은 Cd_{vacancy}가 과도한 상태로 되며 이 vacancy에 Au원자가 치환하여 웨이퍼 표면에 p+층이 형성된다.

이와같이 Electroless Deposition법으로 p-CdTe 표면에 Au를 증착시키면 받게증심으로 작용하는 Cd_{vacancy}에 기인되어 p+층이 형성되기 때문에 터널링에 의한 저항성접촉(ohmic contact)이 이루어지며 n-CdTe에는 정류성접촉(rectifier contact)이 된다. 이러한 저항성 접촉은 Fig.3의 전류-전압 특성 곡선으로 부터 확인할 수 있다.

4. 결 론

High Pressure Brighman Method로 성장시킨 비저항 $10^{11} \Omega\text{-cm}$ 인 p-Cd₈₀Zn₂₀Te에 Electroless deposition method로 Au전극을 형성시켜 저항성 접촉을 시켰다. 이 때에 Au/p-Cd₈₀Zn₂₀Te 계면에서 Au가 p-Cd₈₀Zn₂₀Te 표면에 침투되어 얇은 p+층이 형성되고 이를 통한 tunneling 현상이 발생되어 저항성 접촉이 이루어진 것으로 판단되며 이러한 현상은 RBS와 Auger측정장비를 사용하여 표면 깊이 방향에 대한 분석으로 관찰할 수 있었으며 전류-전압 특성 곡선으로 부터 우수한 저항성 접촉이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) K. Zanio, "Semiconductor and semimetals", Vol.13, Academic Press, PP.164-186, 1978
- 2) F. Olschner et al., "New semiconductor materials for radiation detectors", ICFA Instrumental Bulletin No.7, pp.9-16, 1989
- 3) M. Schieber et al., "Vapor growth of HgI₂ by periodic source or crystal temperature oscillation", J. of Crystal Growth 33, pp.125-135, 1976
- 4) 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
- 5) J. F. Butler et al., "Cd_{1-x}ZnxTe gamma ray detectors", IEEE Trans. on Nuclear Science, Vol.39, No.4, pp.605-609, 1992
- 6) J. F. Butler et al., "Progress in Cd_{1-x}ZnxTe(CZT) radiation detectors", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.302, pp.497-506, 1993
- 7) D. de Nobel, "Phase equilibria and semiconducting properties of Cadmium Telluride", Philips Res. Repts 14, pp.361-399, 1959.