

ZnO/TiO₂ 박막 제작과 유전율 특성

Electric Permittivity Properties and ZnO/TiO₂ Thin Film Fabrication

김창석*, 최창주*, 이우선*, 오무송**, 김태성***, 김병인****

(Chang-Suk Kim*, Choi-Chang Ju*, Woo-Sun Lee*, Moo-Song Oh**, Teh-Sung Kim***, Byung-In Kim****)

Abstract

In this study, ZnO is evaporated to be coated on n-type Si wafer substrate. Refractive coefficient of thin film that is evaporating TiO₂ onto ZnO increases linearly as thickness is getting thinner to have high value and high angle and it satisfies theoretical equation $I(x)=I_0 \exp(-\alpha x)$ theory that represents the strength of photon energy advancing through ZnO thin film. And dielectric constant of TiO₂ thin film evaporated onto ZnO is high and ϵ_2 is smaller than ϵ_1 . The specimen TiO₂ thin film evaporated onto ZnO has much higher dielectric constant when photon energy is increased.

Key Words : Refractive coefficient, dielectric constant, photon energy

1. 서 론

반도체 소자는 써어지 전압 또는 이상 전압에 대하여 저 전압 써어지 흡수기의 개발이 요구되고 있다.^[1] ZnO 소자는 집적 회로 분야에서 신 재료로 반도체성, 광전도성, 형광성 및 압전성을 이용한 개발에 널리 이용되고 있다. 결정소자에 의한 전도기구는 온도 의존성,^[2] 첨가물의 효과,^[3] 열화현상,^[4] 입계층의 역할 등을 설명할 수 있어야 하는데, 최근에는 ZnO를 이용 하여 박막화에 대한 연구가 끊임없이 진행되고 있다. 한편 TiO₂은 Ti와 O가 반응하여 TiO₂ 박막을 형성하고 TiO₂와 결합된 다층박막의 경우 온도에 강하고 조밀한 박막을 제작할 수 있어 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 ZnO와 그 위에 TiO₂를 RF 스퍼터링법을 이용하여

증착하였다. 반도체성 기능소자로 응용되는 ZnO/TiO₂ 박막의 신뢰성 및 재현성을 증대시키기 위하여 본 연구를 수행 하였다.

2. 본 론

2.1 ZnO 반도체 특성

반도체성 산화물인 ZnO는 에너지 밴드 갭이 3.4[eV]이고, 전도대로부터 0.05[eV] 아래에 도우너 준위가 존재하는 n형 반도체이다. 또 ZnO는 1000[°C] 이상에서는 Zn 원자가 O 원자보다 약 0.1[atom%] 많은 산화물로 존재한다.^[5] ZnO 입계층은 절연층으로 구성하고 순수 도우너는 입계층의 포획지대로 이동하여 장벽높이 ϕ_B 를 형성한다.^[6] ZnO의 순수 도우너가 빠져나간 자리는 양(+)으로 대전된 공간전하 영역을^[7] 형성한다.

2.2 ZnO의 물리적 특성

순수한 ZnO의 결정구조^[8] 육방정계의 우르쯔(Wurtzite)^[9] 광형 결정구조의 결정체다. 격자 정수 (a)는 3.224[Å], (c)는 5.19[Å]이며 축비(c/a)는 1.60이며 원자간 거리는 1.95~1.98[Å] 이다. 열에 안정하고, 융점은 2000[°C] 이상이다. 또한 승화점은

* : 조선대학교 공과대학 전기제어공학부

** : 조선대학교 전자정보공과대학 컴퓨터공학부

*** : 전남대학교 명예교수

**** : 송원대학 전기과

광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 공과대학

전화 : 062) 230-7023 Fax : 062-230-7020

E-mail : caskim@mail.chosun.ac.kr

1720[°C]이고 도우너 준위에 치환 가능한 원소를 도핑 시키면, 기능소자로 응용될 수 있다.^[10]

그리고 ZnO 결정소자는 아래 식에서 설명된다.

$$\text{ZnO} = \text{Zn}_i + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \quad (1)$$

$$\text{ZnO} = \text{Zn}_{zn} + \text{V}_o + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \quad (2)$$

여기서 Zn_{zn} 은 Zn의 격자자리에 Zn을 의미한다. 한편,

$$\text{Zn}_{zn} = \text{Zn}_i + \text{V}_{zn} \quad (3)$$

여기서 V_{zn} 은 역셉터로서 작용한다.

2.3 TiO₂ 물리적 특성

공기 속에서 무색분말로 생성열은 218.4[kcal/mol]이고 용점은 1855[°C]이며 3000[°C] 이상에서 분해하여 착색되며 냉수 및 온수에 녹지 않는다. 온도가 높은 진한 청산에 녹아서 TiOSO₄가 되고 연마제, 의약품 및 화장품 원료로 용도가 다양하다.

2.4 TiO₂ 반도체 특성

TiO₂ 결정구조는 결정크기가 60nm되는 금홍석까지 변화시킬 수 있다. 스퍼터링에 의한 비정질 TiO₂가 진공 증착의 경우보다 높고 결정크기가 클수록 작다.^[11] 유전체 박막의 접착력이 높은 특성이 있다.

2.5 광자 에너지 특성

Δx 에서 흡수되는 광양자는 $\alpha F(x)\Delta x$ 이며 α 는 비례 상수이며 광의 연속성으로부터

$$F(x + \Delta x) - F(x) = [dF(x)/dx] \Delta x = -\alpha F(x)\Delta x$$

또는 $-dF(x)/dx = \alpha F(x)$ (4)

여기서 부(-)의 부호는 x 방향의 광속 감소를 의미한다. $x=0$ 에서 $F(x) = F_{ph}$ 인 경계조건을 쓰면

$$\exp F(x) = F_{ph} (-\alpha x) \quad (5)$$

따라서 광이 반도체를 투과하는 양은

$$F_t = F(d) = F_{ph} \exp(-\alpha d) \quad (7)$$

여기서 d 는 반도체의 두께다.

3. 실험 및 방법

3.1 시편제작

실험에서는 시료마다 기판 온도를 220[°C]로 하여 3.34[A/sec] 증착속도로 두께가 다른 2개의 시편을 제작하였다. 그리고 ZnO 위에 증착한 TiO₂는 12.5 [min] 증착하고 반응 가스는 아르곤을 사용하였다. 증착조건은 표 1에 나타냈다

Table. 1. Measurement and equipment

Parameter	Condition	Remark
Vacuum[torr]	less than 10^{-4}	
Gas pressure	3 [mm torr]	
Target(T) [inch]	ZnO - 4 TiO ₂ - 4	
Substrate(S)	Si (n.100)	
S-T distance	100 [mm]	
Input power [W]	ZnO - 300 TiO ₂ - 250	
Sputter time [min]	ZnO - 5. 20 TiO ₂ - 12.5	
Substrate temp	220 [°C]	all
Deposition rate [Å/sec]	ZnO - 3.34 TiO ₂ - 2	
Thin film thickness [Å]	ZnO:1000. 4000 TiO ₂ :1500	

4. 실험결과 및 분석

4.1 복소유전율의 박막 두께의 의존성

그림 1에서 그림 4는 시료에 입사파장을 증가시켰을 때 유전율 특성은 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 와 $\epsilon_2 = 2nk$

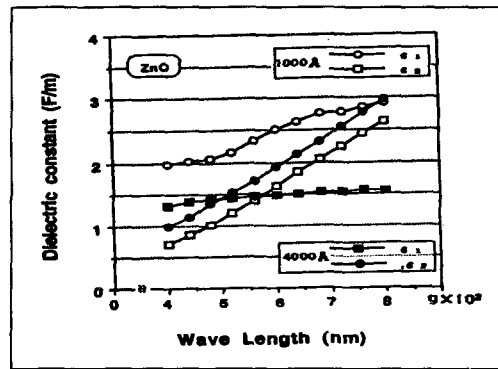


Fig. 1. Dielectric constant ϵ_1, ϵ_2 of ZnO film (1000[Å], 4000[Å]) by increasing wave length.

이론을 만족하고 있다. 그림 1에서는 ϵ_1 값이 400[nm] 때 1.91, 800[nm] 에서는 2.92이었고, ϵ_2 은 400 [nm]에서는 0.71, 파장이 증가한 800[nm]에서는 2.63 이고 기울기는 허수부 ϵ_2 가 1.92인 반면에 실수부 ϵ_1 은 0.95로 ϵ_2 가 더 큰 기울기를 갖고 변화 하

였다. 그리고 유전율 편차는 400 [nm]에서는 1.26, 고 파장대에서는 0.29로 적었다. ZnO 박막 두께가 4000[Å]인 경우에는 ϵ_1 의 변화 편차는 ϵ_2 의 1.43에 비해 적은 0.23의 크기를 갖고 변화 하였으며 ϵ_1 과 ϵ_2 의 편차는 저 파장 영역에서는 0.32가, 고 파장대인 800[nm]에서는 편차가 1.43이었다. 그림 2는 ZnO 위에 TiO₂를 증착한 경우로 1000 [Å] 경우 400[nm]에서 ϵ_1 은 0.70, ϵ_2 는 1.85이며

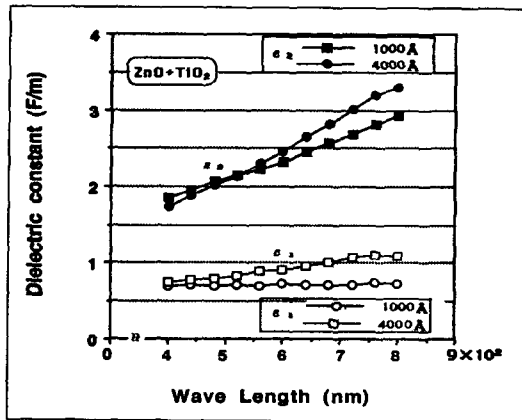


Fig. 2. Dielectric constant ϵ_1 , ϵ_2 of ZnO+TiO₂ film (1000[Å], 4000[Å]) by increasing wave length.

고 파장대에서는 ϵ_1 은 0.73, ϵ_2 는 2.93이 되어 증가변화는 ϵ_1 이 0.3, ϵ_2 는 1.08이었다. 4000[Å]의 경우에는 400[nm]에서 ϵ_1 은 0.75, ϵ_2 는 1.75로 되어 편차는 1.00이 발생하고 800[nm]에서 ϵ_1 은 1.08, ϵ_2 는 3.30이 되어 그 편차는 2.22이었다. 그림 3은 두께가 4000[Å]인 ZnO와 그 위에 TiO₂를 증착한 시료의 유전율 특성을 표시한 것으로 ϵ_1 은 입사파장이 400[nm]에서 ZnO만의 시료는 1.32, TiO₂를 증착한 시료는 0.75로 되어 상호편차는 0.57이 되었다. 그리고 800[nm]에서는 ZnO 박막은 1.55, TiO₂를 증착한 시료로 1.08이 되어 두 시료의 편차는 0.47로 거의 같은 기울기를 갖고 변화 하였다. ϵ_2 은 400[nm]에서 ZnO만의 시료는 1.00이고, TiO₂를 증착시킨 시료는 1.75로 편차는 0.75이고 파장이 증가하여 800[nm]에서 ZnO박막은 1.97의 변화 편차를 갖고 2.97이고, TiO₂를 증착시킨 시료는 0.56의 편차를 갖고 3.01이 되었으며 두 시료 모두 800[nm]에서 0.33의 상호 편차가 되었다.

그림 4에서 ZnO에 TiO₂를 증착한 1000[Å]인 박막

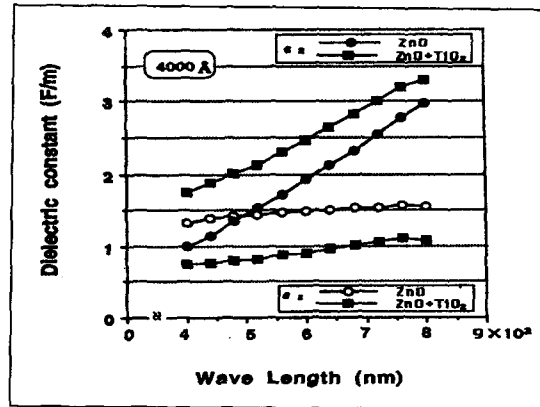


Fig. 3. Dielectric constant ϵ_1 , ϵ_2 of ZnO, ZnO+TiO₂ film (4000[Å]) by increasing wave length.

유전율을 비교한 것으로 TiO₂를 증착한 박막의 유전율 ϵ_1 은 적고 ϵ_2 는 더 큰 값이었다.

ZnO 위에 TiO₂를 증착한 경우 복소유전율의 실수부 ϵ_1 은 파장이 증가함에 따라 변화가 거의 없는

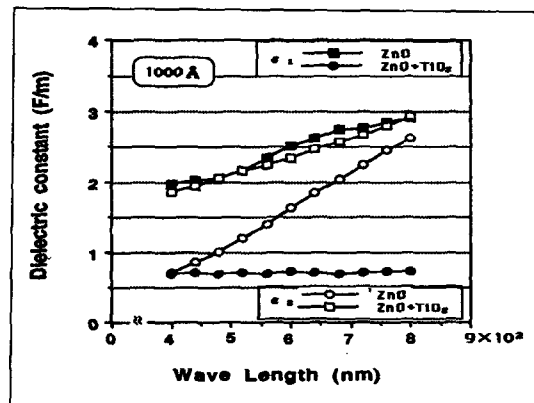
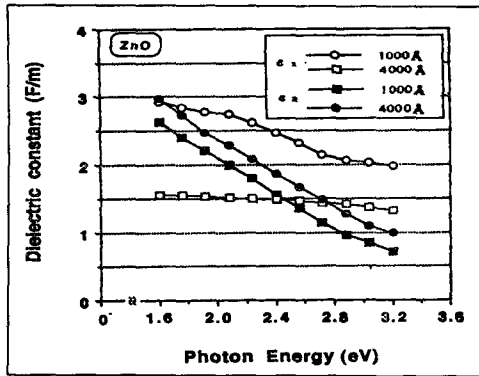


Fig. 4. Dielectric constant ϵ_1 , ϵ_2 of ZnO, ZnO+TiO₂ film (1000[Å]) by increasing wave length.

이유는 ZnO가 반도체로서 광이 입사되면 쌍극자 분극이 발생하여 유전율 변화가 적었다.

4.2 포톤 에너지 증가에 따른 유전율 특성

시료에 광자 에너지를 1.6[eV]에서 0.16[eV] 간격으로 3.2[eV]까지 증가시켰을 때 두께별 (1000[Å], 4000[Å])로 유전율 특성을이다. 그림 5는 ZnO만을 증착한 1000[Å], 4000[Å]의 복소유전율 특성으로 Fig. 5. Dielectric constant ϵ_1 , ϵ_2 of ZnO film



(1000[Å], 4000[Å]) by increasing photon energy.

1000[Å]에서는 1.6[eV]에서 실수 ϵ_1 은 2.92, 허수부 ϵ_2 는 2.63이고 복소유전을 상호편차(ϵ_1 과 ϵ_2)는 0.25값을 갖고, 광자 에너지를 증가시켜 3.2[eV]에서

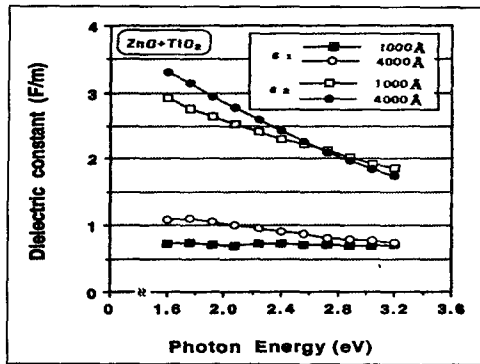


Fig. 6. Dielectric constant ϵ_1, ϵ_2 of ZnO+TiO₂ film (1000[Å], 4000[Å]) by increasing photon energy.

ϵ_1 은 1.97, ϵ_2 는 0.71로서 복소유전을 편차는 1.26으로 증가하였다. 4000[Å]에서도 1000[Å]에서와 같은 특성이었는데 1.6[eV]에서 ϵ_1 은 1.55, ϵ_2 는 2.97이었고 유전을 편차는 1.42이었다. 그리고 3.2[eV]에서는 ϵ_1 은 1.32, ϵ_2 는 1.00으로 되어 유전을 편차는 0.32이었는데 두께가 작은 1000[Å]이 두꺼운 4000[Å]보다 유전을 실수부(ϵ_1)와 허수부(ϵ_2) 값이 더 크므로 같은 광자 에너지대의 편차도 더 컸다. 그림 6은 ZnO 박막 위에 TiO₂ 막을 증착한 경우의 복소유전율 특성으로 1000[Å]와 4000[Å]에서 모두 유사한 특성이었으며 복소유전율 값의 크기만 달랐는데 1000[Å]의 경우 1.6[eV]에서는 ϵ_1 은 0.73, ϵ_2

는 2.93으로 상호 편차는 2.20이었다. 3.2[eV]에서는

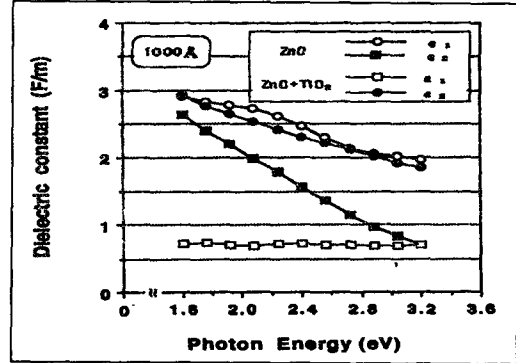


Fig. 7. Dielectric constant ϵ_1, ϵ_2 of ZnO,ZnO+TiO₂ film (1000[Å]) by increasing photon energy.

ϵ_1 은 0.71, ϵ_2 는 1.86으로 복소유전을 상호 편차는 1.15이었다. 4000Å인 경우 1.6[eV]에서 ϵ_1 은 1.08, ϵ_2 는 3.01의 유전율으로 상호편차는 1.07값을 갖고, 3.2[eV]에서는 ϵ_1 은 0.75, ϵ_2 는 1.75의 값이 나타나 유전을 상호편차는 1.00으로 증가하였다.

그림 5와 그림 6은 ZnO 박막과 ZnO위에 TiO₂를 증착한 박막의 ϵ_1 값은 두께가 얇을 수록 초기에는 컸

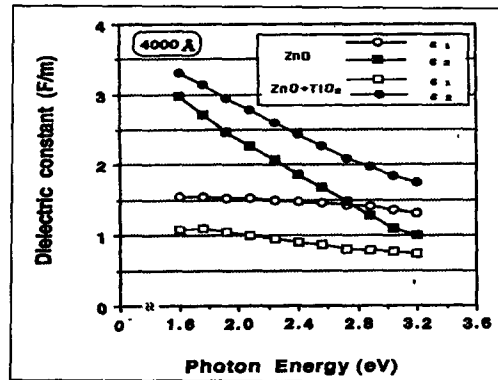


Fig. 8. Dielectric constant ϵ_1, ϵ_2 of ZnO,ZnO+TiO₂ film (4000[Å]) by increasing photon energy.

으며 광자 에너지가 증가하면 감소하였다. TiO₂를 증착한 시료가 ϵ_2 값이 큰 반면 ϵ_1 값은 더 작은 값이었는데 그 이유는 ZnO 두께가 얇을 수록 TiO₂가 ZnO내에 확산거리가 짧게 되므로서 캐리어 이동이 활발하게 되어 ϵ_1 값이 감소함을 보였다.

그림 7은 ZnO 박막 두께가 1000[Å]의 시료에 TiO₂를 증착하는 것과 하지 않는 경우의 복소유전을 특성으로 허수부 ϵ_2 는 ZnO 박막과 ZnO위에 TiO₂를 증착시킨 시료가 비슷한 기울기의 유전을 값이었다. 그림 8은 ZnO 박막 두께가 4000[Å] 경우 허수부 ϵ_2 는 ZnO 박막 위에 TiO₂를 증착시킨 시료가 더 큰 유전을 값이었다.

그림 7와 8에서는 ZnO와 ZnO/TiO₂ 박막의 ϵ_1 과 ϵ_2 를 비교한 그림으로 ZnO/TiO₂ 막의 복소유전 값은 ϵ_2 가 더 컸다. 여기서 ϵ_2 과 ϵ_1 는 90° 위상차를 갖고 유전 에너지의 유전손실에 관계한다.

5. 결 론

본 연구에서는 반도체성 산화물인 ZnO와 결정장용인 TiO₂를 이용하여 Si+ZnO와 Si+ZnO+TiO₂ 박막을 제작하여 유전을 및 광자에너지 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZnO 박막에 TiO₂를 증착한 경우 복소유전 값을 비교하면 허수부인 ϵ_2 값이 두께에 관계없이 높게 나타나고 선형적으로 증가하였다.
2. ZnO 시료의 경우 저 파장대서는 금지대의 캐리어 단위밀도가 높아져 유전을 허수값 ϵ_2 가 적고 파장이 증가에 따라 큰 값으로 선형적으로 증가하였다.
3. 광자 에너지 증가에 따른 ZnO 복소유전은 두께가 얇은 것이 더 큰 값을 갖고 TiO₂를 증착하므로써 페르미 준위가 높아져 금지대가 증가하여 두께가 두꺼운 것이 더 큰 유전을 값이 나타났다.
4. 광자 에너지 증가에 따른 복소유전 허수부 ϵ_2 는 ZnO 박막 위에 TiO₂를 증착시킨 시료가 더 큰 유전을 값이 나타났는데 물질에 입사된 광은 박막 내의 결정과 상호작용에 의해 흡수되어 이 흡수는 시료의 두께에 비례하기 때문에 TiO₂ 박막이 더 큰 값이 되는 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. R. Hamann, S.A.Miske, I.B. Johnson and A.L.Courts, "A Zinc Oxide Varistor Protective System for Series Capacitors", IEEE Trans. Power Appara. Sys., Vol. PAS-99, No. 5, pp. 929-937, 1981.
- [2] H.R. Philipp, "High-temperature Behavior of ZnO-based Ceramic Varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 1, pp. 383-389, 1979.
- [3] Marija Trontel, J.D. Kolar and V. Kravec, "Influence of Additives on Varistor Microstructures", Advanced Ceramics, Vol. 1, pp. 107-116, 1981.
- [4] Kazuo Eda, Atsushi Iga and Michio Matsuoka, "Degradation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 51, No.5, pp. 2678-2684, 1980.
- [5] W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, NY. pp. 891-895, 1975.
- [6] L.F. Lou, "Semiconducting Properties of ZnO-Grain-Boundary-ZnO Junction in Ceramic Varistors" Appl. Phys. Lett., Vol. 3-6, No. 7, pp. 570-572, 1980.
- [7] T.L. Tansley et al., "Conductivity of Si-ZnO p-n and n-n Heterojunction", J. Appl. Phys., Vol. 55, No. 2, pp.454-458, 1984.
- [9] K.I. Hagemark and P.E. Toren, "Determination of Excess Zn in ZnO," J. Electrochem. Soc., Solid-state Sci. Technol., Vol. 122, No. 7, 992, 1975.
- [10] W.E.Addison, "Structural Principle in Inorganic Compounds," pp 57, Wiley, New York, 1953.
- [11] Tapan K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, pp. 1817-1814, 1990.
- [12] W.T. Pawiewicz et al., SPIE 325, pp. 105-106, 1982.