

RF Sputtering으로 제작한 ZnO 박막의 Photon Energy 특성

The Photon Energy Characteristics of ZnO Thin Film Fabricated by RF Sputtering

김병인*·김원배*·정성교*·김덕태**·최영일***·김형곤***·송찬일****

Byung-In Kim*·Won-Bae Kim*·Seong-Gyo Chung*·Duck-Tae Kim**·Young-il Choi***·Hyung-Gon Kim***·Chan-Il Song****

Abstract

This study evaporates ZnO layer thickness differently with RF sputtering method on Si Wafer(n-100). This study is performed to examine the characteristics of photon energy and dielectric loss according to the thickness of ZnO and increase the reliability and reproduction of ZnO thin film. It is confirmed that the variation of electric Permittivity by frequency is resulted from the formation of particles within thin film, the particle size and the polarization on grain boundary. Peak of electric Permittivity value of thin film has slower and less value in early low wavelength by the coulomb force involved in carrier combination according to the increase of frequency. Reversal of electric Permittivity values is induced by dipole polarization shown in the dielectric of thin film. Complex electric constant (ϵ_1, ϵ_2) has larger peak values as its thickness is thinner and then it is larger according to the increase of frequency. Electric Permittivity by photon energy has large value in imaginary number and is reduced exponentially by the increase of carrier density according to that of photon energy.

의 역할로 설명되는데, 이것의 제 특성을 만족하는데 미흡한 실정인바, 최근에는 반도체성인 ZnO 박

1. 서 론

ZnO 소자는 집적 회로 분야에서 신 재료로 반도체, 광전도성, 형광성 및 압전성을 이용한 개발에 널리 이용되고 있다. 이 ZnO 소자는 써어지 전압 또는 이상 전압에 대하여 저 전압 써어지 흡수기로서 개발에 응용되고 있다.^[1] 소자에 의한 전도기구는 온도 의존성,^[2] 첨가물의 효과,^[3] 열화현상,^[4] 입계층

막화 연구가 끊임없이 진행되고 있다. 본 연구에서는 Si wafer(n-100) 위에 ZnO의 두께를 다르게 RF Sputtering법으로 박막을 제작하여, ZnO막 두께에 따른 photon energy가 유전율 특성에 미치는 영향을 고찰하여 ZnO 유전체 박막의 응용 영역을 설정 및 제시한다.

* : 송원대학 디지털전기정보과
광주시 서구 광천동 199-1
전화 062)360-5829
E-mail kibyin@songwon.ac.kr

** : 동아인재대 전자과

*** : 조선이공대학 전기학과

**** : 조선대학교 공과대학 전기공학과

2. 관련 이론

2.1 ZnO 반도체 특성

에너지 밴드갭이 3.4[eV] ZnO는 전도대로 부터 도우너 준위가 0.05[eV] 아래에 존재하는 n형 반도체이다. 1000[°C] 이상에서는 Zn 원자가 O 원자보다 0.1[atom%] 많은 산화물로 존재한다.^[5] ZnO 입자는 프렌켈(Frenkel) 결함에 의한 도우너 준위를 형성하고 입계층은 절연층으로 구성한다. 순수 도우너는 입계층의 포획지대로 이동하여 장벽높이 ϕ_B 를 형성한다.^[6] ZnO의 도우너가 빠져나간 공간에는 양(+)으로 대전된 공간전하 영역을^[7] 형성한다. 이 영역에는 자유전자가 존재하지 못하여 공핍층 100[Å]의 두께를 형성한다.

2.2 ZnO의 물리적 특성

순수한 ZnO는 상온에서 wurtzite 구조^[8]를 갖으며, 아연과 산소간의 결합 양식은 이온결합과 공유결합을 같이 갖고 있으며 결정 구조를 그림 1^[9]에 나타냈다.

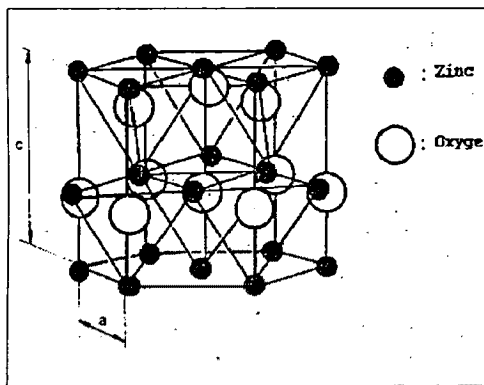


Fig. 1. Ionic positions in cubic perovskite ZnO

C축과 수직을 이룬 zinc plane 상에는 Zn^{2+} 이온들이 노출되어 있고 oxygen plane 상에는 O^{2-} 이온들이 노출되어 있으므로 C축 방향으로 극성이 존재한다. 이러한 물리 화학적 성질을 Table 1에 나타냈다. ZnO는 에너지 밴드갭이 3.2eV이고, 전도대로 부터 0.05eV 아래에 donor 준위가 존재하는 n형 반도체^[10]이다. 1000°C에서는 화학양론이 깨지면서 Zn 원자가 O 원자 보다 약 0.1atom% 많은 비화학양론적 산화물로 존재한다.^[11]

Table 1. Physical Properties of ZnO.

Crystal Structure	Hexagonal Wurtzite
Lattice Parameter	a:3.2426[Å], c:5.1948[Å] c/a:1.602
Bond Distance	Zn-O:1.94[Å]
Ionic Radius	Zn^{2+} :0.70[Å], O^{2-} :1.32[Å]
Melting Point	2000[°C]
Sublimation Point	1720[°C]
Electron Mobility	100[cm/volt · sec]
Molecular Weight	81.38[g/mole]
Density	5.606[g/cm³]
Dielectric constant	$\epsilon = 8.5[24 \times 10^{10} \text{Hz}]$
Resistivity	$10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
Band gap	3.4[eV]

ZnO 바리스터는 Table 2에서 비오염성을 갖는 소자임이고 ZnO 바리스터 연구는 2성분계(ZnO-SnO₂, ZnO-TiO₂, ZnO-SiO₂) 세라믹스에서 부터 시작되었다. 그후 Delaney^[12]는 유전 특성을 연구 중 비직선 특성을 발견하였다.

Table 2. Characteristics Comparison of Various Kinds of Varistors.

Varistor character.	SrTiO ₃	ZnO	SiC	BaTiO ₃	TiO ₂	Zener-Diode
Varistor origin	Grain Boundary			Elect.-Sintered ZnO Interface	PN Junction	
Varistor(V) Voltage	5~1000	8~9000	20~500	0.8~3	7~32	2~300
Nonlinear (α) exponent	3~7	20~100	5~15	10~20	~2	6~150
Surge Capability	large	large	medium	small	small	small
Application	Noise Absorber	Light Arrestor	Spark elimination		Standard Voltage	
	OverVoltage Protector Voltage Stabilizers				Voltage Stabilizer	

2.3 광자 에너지 특성

반도체에 광자(Photon)을 조사시키면 광은 박막의 결정과 상호작용에 의해 일부는 투과하거나 흡수되어 점차 감소되어 간다. 박막내 어느 점에서 입사광의 강도가 I_0 인 광이 x 거리만큼 진행한 경우

광의 강도 $I(x)$ 는

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

로 나타낸다.

여기서 α 는 흡수율이며 단위는 cm^{-1} 이다.

광이 반도체를 투과하는 양은

$$F_t = F(d) = F_{ph} \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

로 표시한다. d 는 반도체 두께다.

강유전체에서 유전상수(dielectric Permittivity)와 유전손실(dielectric loss)이 특성상 중요한 인자이다. dielectric 체에 주파수 ω 를 가하면 복소유전상수는 다음과 같이 주파수에 의존함을 알 수 있다.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - j \epsilon_2(\omega) \quad (3)$$

여기서 실수부 $\epsilon_1(\omega)$ 은 유전상수를 의미하고 허수부 $\epsilon_2(\omega)$ 은 유전손실(dielectric loss)과 관련한다.

3. 실험 및 방법

본 실험에서는 시료마다 기판 온도를 $220[^\circ\text{C}]$ 로 하여 증착속도 $3.34[\text{\AA}/\text{sec}]$ 로 ZnO는 $5[\text{min}]$ 과 $20[\text{min}]$ 으로 각각 증착하여 두께가 다른 2개의 시편을 제작하였다.

그리고 ZnO 위에 증착한 Al은 $12.5[\text{min}]$ 으로 증착하였으며 이 때 반응 가스로는 아르곤 가스를 사용하였다. 증착조건은 표 3에 나타냈다. 그리고 Sputtering chamber 개략도를 그림 2에 나타냈다.

Table 3. Measurement and equipment

Parameter	Condition
Vacuum	less than 10^{-4} [torr]
Gas pressure	3 [mm torr]
Target(T)	ZnO-4 [inch] Al - 4 [inch]
Subst ate(S)	Si (n.100)
S-T d stance	100 [mm]
Input power	ZnO - 300 [W] Al- 250 [W]
Sputter time	ZnO-5. 20 [min] Al - 12.5 [min]
Substrate temp	220 [°C]
Deposition rate	ZnO-3.34 [$\text{\AA}/\text{sec}$] Al - 2 [$\text{\AA}/\text{sec}$]
Thin film thickness	ZnO-1000[\AA] 4000[\AA] Al - 1500[\AA]

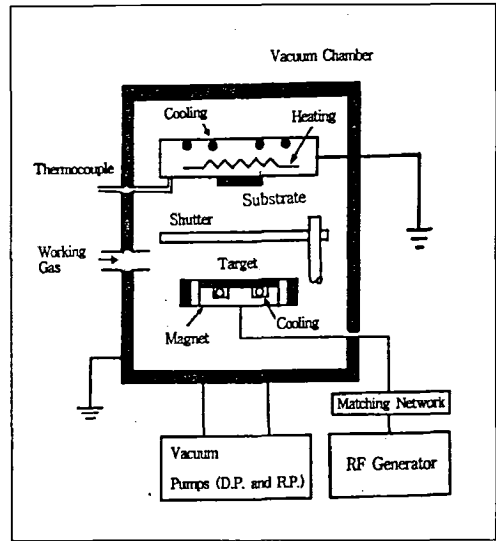


Fig. 2. Schematic diagram of the sputtering chamber

시료 구조는 그림 3에, 실험순서 과정도는 그림 4에 나타냈다. 측정장비는 Rudolph (USA)사의 Spectroscopie Ellipsometer(S-200)를 사용하였다.

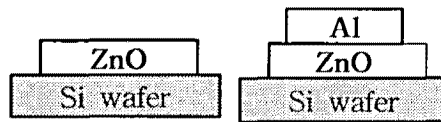


Fig. 3. The structure of fabricated sample

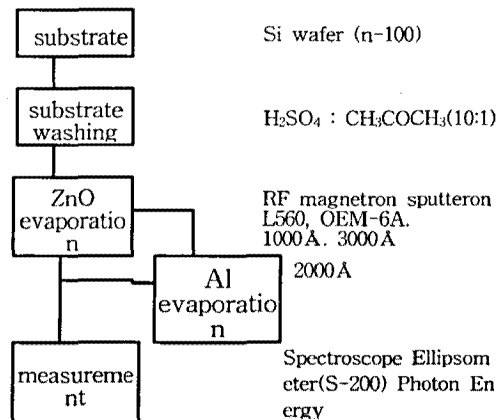


Fig. 4. Flow chart of experimental procedure

4. 실험결과 및 분석

RF sputtering 방법으로 Silicon wafer(n-100)위에 ZnO를 1000Å와 4000Å의 두께로 증착한 시료에 xe-Arc을 고정시키고 Photon Energy를 2.1[eV]에서 0.1[eV]씩 증가시켜 2.4[eV] 까지 증가시키

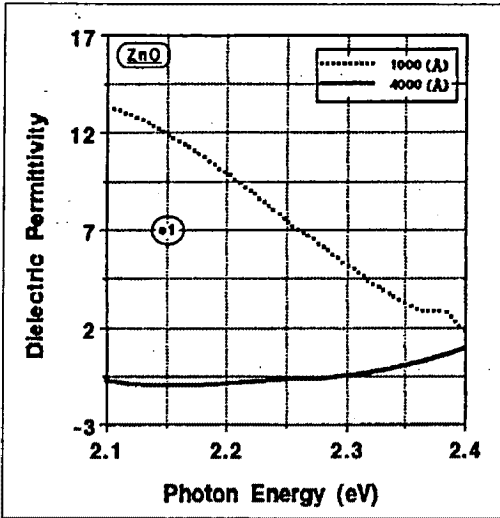


Fig. 5. Dielectric Permittivity ϵ_1 of ZnO Film (1000Å, 4000Å) by Increasing Photon Energy

면서 Spectroscopie Ellipsometer (SE-200)를 이용하여 유전율 특성을 측정하였다.

이때 Xe-Arc의 Photon Energy 변화에 따른 유전율은 유전율을 설명하는 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 과 $\epsilon_2 = 2nk$ 이론을 만족하고 있다.

그림 5~11은 Photon Energy 증가에 따른 유전율 변화를 나타내고 있다.

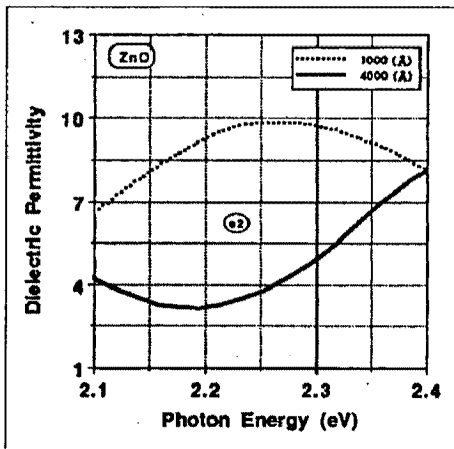


Fig. 6. Dielectric Permittivity ϵ_2 of ZnO Film (1000Å, 4000Å) by Increasing Photon Energy

그림 5와 그림 6은 ZnO 만을 증착한 시료 1000Å와 4000Å의 유전율에 미치는 Photon Energy 의존성을 나타낸 것으로 그림 5에서 유전율 실수 (ϵ_1) 값은 초기에는 4000Å 막보다 얇은 1000Å의 시료가 큰 값이 나타나다가 Photon Energy가 증가함에 따라 두께가 얇은 1000Å의 시료가 더 큰 값이 났다. Photon Energy가 증가함에 따라 1000Å의 시료는 크게 감소하고 4000Å의 시료는 작은 기울기를 갖고 증가 한 후 Photon Energy가 2.4[eV]에서 거의 같은 값이 나타났다. 그리고 막막의 흡수율에 관계되는 유전율 허수 (ϵ_2) 특성은 Photon Energy가 증가함에 따라 1000Å막은 증가를 하고 4000Å막은 감소 하다가 Photon Energy가 증가함에 따라 시료 1000Å는 증가 하다가 감소하고 4000Å는 감소하다가 증가하는 즉 최대 및 최소 값을 갖고 반전하여 증가 하다가 Photon Energy가 2.4[eV]에서 둘다 8.0 값이 나타났다. ZnO과 같은 유전체는 충만대와 전도대의 간격이 보통 5[eV] 이상이어서 전자는 쉽게 이동하지 않으며, 빛 Energy가 여기 되기 위해서는 Energy가 높고 짧은 자외선을 필요로 한다. 또한 순수 ZnO에 불순물이 존재하면 충만대와 전도대 사이에 천이 되는 준위상태가 되기 때문에 가시광선의 Energy를 흡수하게 된다.

막막에 빛이 입사되면 전자는 여기 상태로 되며, 가전자대에 존재하고 있는 전자는 전도대로 이동하게 된다. ZnO과 같은 유전체는 아몰피스 상태에서 유전율은 두께가 얇을 수록 큰 값을 나타내고 광자 에너지 증가에 따라 점차 감소하는 현상

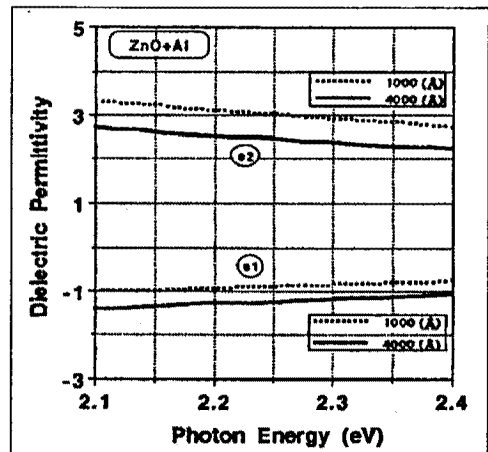


Fig. 7. Dielectric Permittivity ϵ_2 ϵ_1 of ZnO+Al Film (1000Å, 4000Å) by Increasing Photon Energy

은 ZnO 박막에 입사된 Photon Energy가 증가하면 흡수된 빛이 에너지 밴드에서 일부는 재복사하고 일부는 복사되지 않고 열로서 소실되는데 이 열이 전도대의 전자와 가전자대의 정공의 캐리어 이동을 활발하게 하여 직접전자의 상태 밀도가 높게 됨에 따라 흡수계수에 비례한 유전율이 감소하고 있음을 알 수 있다.

그림 7에는 ZnO위에 Al을 증착시킨 ZnO+Al 막의 두께 1000Å와 4000Å의 유전율 ϵ_1 과 ϵ_2 를 나타낸 특성으로 유전실수 ϵ_1 는 음(-)의 값을 갖는 값이 나타나고 두께가 두꺼운 4000Å의 시료가 더 큰 값으로 나타났으며, 허수부 ϵ_2 는 두께가 얇은 1000Å 막이 더 큰 값이 나타나고 Photon Energy가 증가함에 따라 감소함이 나타났다.

이렇게 저 Photon Energy에서 유전율이 크게 나타나고 Photon Energy가 증가함에 따라 작은 값

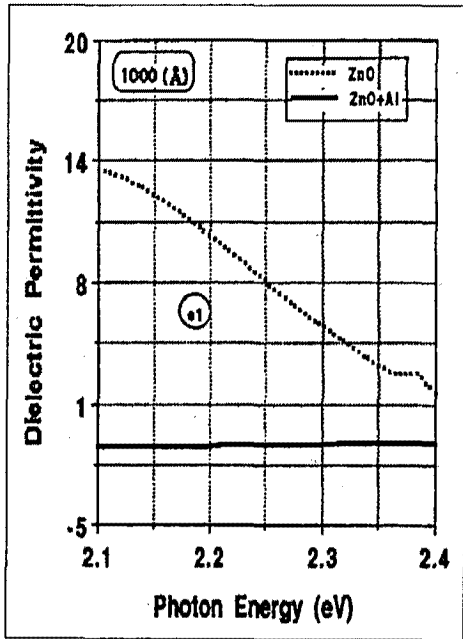


Fig. 8. Dielectric Permittivity ϵ_1 of ZnO and ZnO+Al Film (1000 Å) by Increasing Photon Energy

이 나타나고 있는데 그 이유는 ZnO 층에 Photon Energy가 투과되면 전도대의 전자와 가전자대의

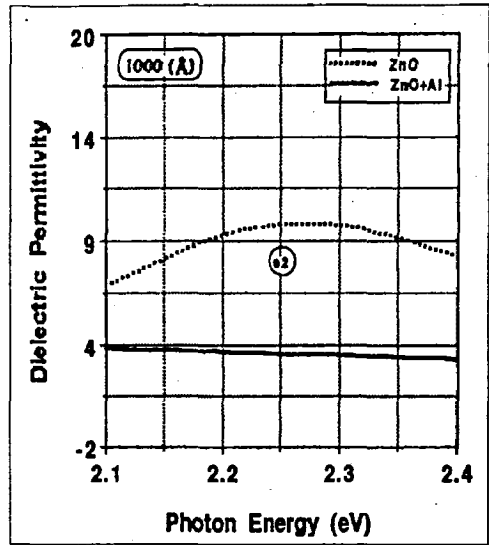


Fig. 9. Dielectric Permittivity ϵ_2 of ZnO and ZnO+Al Film (1000 Å) by Increasing Photon Energy

정공사이에 작용하는 쿨롱력에 의해 저과장에서는 금지대의 캐리어 단위밀도가 높기 때문에 광흡수가 크게 나타나고 Photon Energy가 증가함에 따라 정공과 전자사이에 작용하는 쿨롱력에 의해 단위밀도가 낮기 때문에 광흡수가 감소하기 때문

이다. 그리고 유전실수부 ϵ_1 이 부(-)의 값을 갖는 것은 ZnO가 유전체로서 Photon Energy가 투과되면 쌍극자 분극이 발생하기 때문이다. 그림 8과 그림 9는 ZnO과 ZnO+Al 시료의 유전율 ϵ_1 과 ϵ_2 를 나타낸 특성으로 실수부 ϵ_1 는 ZnO 만을 증착한 시료가 저 Photon Energy에서 더 큰 값이 나타났으며 Photon Energy 증가에 따라 감소하고 ZnO 위에 Al을 증착한 ZnO+Al 시료는 초기에는

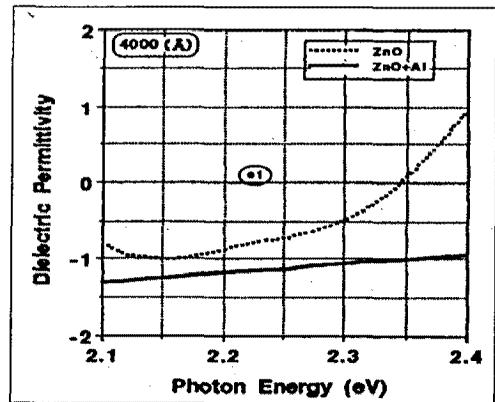


Fig. 10. Dielectric Permittivity ϵ_1 of ZnO and ZnO+Al Film (4000 Å) by Increasing Photon Energy

-1.6 값이 나타났으며 Photon Energy가 증가하여도 거의 같은 값이 나타났다. 복소유전율 허수부도 Zn ϵ_2 O 만을 증착한 시료가 더 큰 값이 나타나고 ZnO+Al 시료 역시 Photon Energy가 증가하여도 거의 같은 값이 나타났는데 시료 ZnO+Al는 ϵ_2 의 값은 실수부 ϵ_1 와 달리 양(+)의 값을 가졌다. 여기서 ϵ_1 을 입사각의 전자와 같은 위상에서 진동하는 유전 응답 성분의 크기로 나타낸다. 복소유전율 중 흡수율에 기여하는 허수부 ϵ_2 값도 유전체인 ZnO 막의 두께가 얇을 수록 초기에는 큰 값을 나타냈으나 광자에너지 증가에 따라 점차 감소되면서 반대로 작은 값이 나타났다.

이것은 ZnO 박막이 광 에너지 증가에 따라 정공과 전자 캐리어 운동이 활발하게 되어 막이 얇을 수록 금지대 밴드 갭이 더 적어지기 때문이다. 유전율 실수부 ϵ_1 과 허수부 ϵ_2 의 관계에서 순수한 유전체는 초기에는 큰 값을 나타내고 광자에너지의 증가에 따라 작은 유전율 값을 나타내고 있다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 광자가 순수 유전체에 입사되면 초기에는 정공과 전자의 상호작용이 활발하여 유전율 값이 크게 나타나고 Photon Energy가 증가하면 캐리어 단위밀도가 높게되어 값이 감소하게 된다.

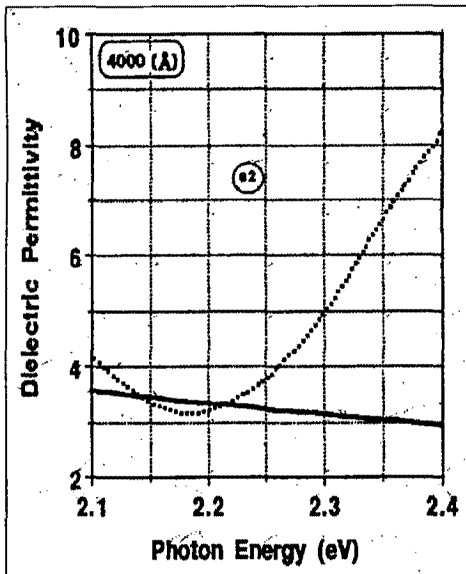


Fig. 11. Dielectric Permittivity ϵ_2 of ZnO and ZnO+Al Film (4000Å) by Increasing Photon Energy

광자에너지 값이 증가에 따라 대체로 같은 크기의

유전율 허수부 ϵ_2 를 나타낸 것은 Al은 광반사성을 갖고 있으며 페르미준위가 높기 때문에 금지대가 증가하게되어 작은 값이 나타나고 있다.

ϵ_1 과 ϵ_2 를 비교하면 ϵ_1 값은 두께가 두꺼울 수록 초기에 크게 나타났으나 광자 에너지가 증가하면 감소함이 나타났고, ϵ_2 값도 두께가 두꺼울 수록 중간 작은 값이 나타나고 Al을 증착 하지 않는 박막은 감소했다. 그것은 ZnO 두께가 두꺼울 수록 Al이 ZnO 내에 확산 거리를 길게 가짐으로서 캐리어 이동이 활발하게 되어 단위 밀도를 높게 하여 광흡수로 설명된 ϵ_2 값이 감소함을 잘 나타내고 있다.

5. 결론

본 연구에서는 반도체성인 ZnO 박막을 제작하여 유전율 특성에 Photon Energy 의존성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

이와 같이 Photon Energy에 의해 ZnO 박막이 광반사 및 흡수특성 얻을 수 있어 광 센서 및 적외선 감지기의 광소자 응용이 가능하다고 판단된다.

- [1] Photon Energy 증가에 따라 ZnO막의 두께가 얇을 수록 초기에는 큰 값이 나타나고 점차 지수 함수적으로 감소하였다. 그리고 두꺼운 박막일 수록 유전율 ϵ_2 값은 큰 값이 나타났다.
- [2] ZnO가 유전체로서 Photon Energy가 조사되면 쌍극자 분극발생되어 복소유전율 실수부인 ϵ_1 이 부(-) 값이 나타났다.
- [3] ZnO 박막 상부에 Al을 증착한 박막의 유전율 ϵ_1 은 두께가 얇을 수록 큰 값이 나타나고 ϵ_2 는 적은 값이 나타났다.
- [4] 복소유전율 실수부 ϵ_1 은 Photon Energy의 전자와 같은 위상에서 진동하는 유전응답 성분의 크기로 나타났다.
- [5] 에너지 흡수와 유전손실과 관계되는 ϵ_2 는 ϵ_1 와 90° 의 위상차를 갖고 있으며, Joule 열 발생에 의한 유전에너지의 유전손실에 관계함을 알았다.

References

- [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. Krasevec, "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.
- [8] W.E.Addison, "Structural Principle in Inorganic Compounds," pp 57, Wiley, New York, 1953.
- [9] FRANS C.M.VAN DE POL, "Thin-Film ZnO-Properties and Applications,"Ceramic Bulletin, 69(12), 1959-1965(1990)
- [10] A.R.Hutson, J.Phys.Chem.Solids.8, 467-472 (1959).
- [11] W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd Ed., pp.891-895, John Wiley & Sons, New York, NY(1975).
- [12] R.A.Delaney and H.D.Kaiser, "Polycrystalline Zinc Oxide Dielectrics," J.Electrochem. Soc., 114(8), 833(1967).