

전자빔 증착법에 의한 TiO₂ 박막 및 Al₂O₃/TiO₂ 박막의 전기적 특성

류현욱, 박진성*

조선대학교 에너지자원신기술연구소, 조선대학교 신소재공학과*

Electrical Properties of TiO₂ and Al₂O₃/TiO₂ Thin Films Deposited by E-beam Evaporation

Hyun-Wook Ryu and Jin-Seong Park*

RIERT Chosun Uni., Dep. of Advanced Materials Engineering Chosun Uni.*

Abstract

전자빔 증착법(e-beam evaporation)을 이용하여 TiO₂ 박막과 Al₂O₃/TiO₂ 이중박막을 제조한 후, 800 °C 공기 중에서 열처리하여, 알루미늄이 층의 유무에 따른 두 박막의 전기전도 특성과 100 ppm CO 가스에 대한 반응 특성을 고찰하였다. 알루미늄이 층이 증착되지 않은 순수한 TiO₂ 박막의 전기 전도도(in dry air)는 100 °C-500 °C 온도범위에서 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 알루미늄이 층이 증착된 Al₂O₃/TiO₂ 이중박막보다 높은 전도도를 나타내고 있으나, 약 300 °C 이상의 온도에서는 Al₂O₃/TiO₂ 이중박막의 전기 전도도가 급격히 증가하여 TiO₂ 박막의 전기전도도 보다 더 높은 값을 나타내었다. 또한 온도에 따른 CO 가스 감도(sensitivity)는 TiO₂ 박막의 경우 400 °C까지는 서서히 증가하여 그 이상의 온도에서 급격히 감소하였으나, Al₂O₃/TiO₂ 이중박막은 250 °C에서 감도가 급격히 증가하여 최대값을 나타내었으며, 350 °C에서 감도가 급격히 감소하는 특성을 나타내었다.

Key Words : TiO₂ thin film, Al₂O₃/TiO₂ thin film, E-beam evaporation, Electrical properties

1. 서 론

TiO₂ 박막은 높은 유전상수, 화학적 및 열적 안정성, 높은 굴절률, 그리고 높은 광투과율을 지닌 매우 유용한 재료로 잘 알려져 있다. 따라서 TiO₂는 높은 유전상수로 인해 전자소자용 재료로 활용이 가능하지만[1], 큰 누설전류와 낮은 정전과피전압특성을 가지고 있어서, 최근에는 PZT나 혹은 BST 등의 perovskite 물질이 새로운 전자소자용 유전물질로서 연구가 더욱 활발한 실정이다[2]. 그러나 TiO₂ 박막은 전기화학적 특성과 광화학적 특성이 우수하기 때문에 전자소자용 재료 이외에도 광촉매 재료나 전극재료[3,4]로서 많은 활용이 기대되고 있다.

일반적으로 각종 반도체 소자의 표면 혹은 계면에서 일어나는 현상들은 그 소자의 물리적, 전기적 특성에 큰 영향을 미친다. 특히 표면/계면에서는 결정의 주기적 배열이 중단되어 dangling bond가 형

성됨으로서 에너지갭 내에 국부적 에너지 준위를 형성하게 된다. 이러한 표면 혹은 계면에 대기로부터 산소나 기타 가스가 흡착되는 경우, 표면/계면의 페르미 준위가 변화된다. 다결정 반도체를 이용한 가스센서는 화학센서의 일종으로 이러한 가스흡착에 따른 표면/계면에서의 페르미 준위의 변화가 가져오는 전위장벽의 변화로 인한 전기저항의 변화를 이용한다. 이러한 *n*-형 반도체 다결정 가스센서에 CO, H₂ 등이 환원성 가스가 흡착되면 기흡착된 산소와 결합하면서 표면/계면에서의 페르미 준위를 증가시켜 표면/계면 주위에 형성되는 전위장벽의 크기를 감소시키게 되어 다결정의 전기저항을 감소시킨다.

TiO₂는 비화학양론적 결합의 *n*-형 반도체로 고온 및 낮은 산소분압에서 산소이온이 TiO₂에서 빠져나와 결정 내에 산소빈자리 (oxygen vacancy) 또는 침입형 티타늄 (titanium interstitial)을 형성하

기 때문에, 고온이나 산소분압이 감소함에 따라서 TiO_2 의 전기저항이 급격히 감소하는 특성을 보인다 [5]. 따라서 본 연구에서는 TiO_2 박막의 표면에 매우 얇은 Al_2O_3 층을 증착하여 이 알루미늄 층이 TiO_2 박막의 온도에 따른 전기전도 특성과 CO 가스에 대한 반응 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

전자빔 증착기(e-beam evaporator)를 이용하여 Al_2O_3 절연막이 증착된 Si(100) 기판 위에 TiO_2 박막과 그 위에 연속적으로 Al_2O_3 막을 증착한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 이중막을 각각 증착하였으며, 증착시 TiO_2 막의 두께는 약 200 nm로 하였다. 증착된 TiO_2 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 박막을 공기중 800 °C에서 30 분간 열처리하였다. Al_2O_3 절연막 역시 전자빔 증착기로 Si(100) 기판위에 약 200 nm 두께로 증착한 후 공기중 900 °C에서 1시간 열처리하여 형성시켰으며, 전기적 특성을 측정하기 위한 기판은 절연막 위에 Au 전극을 스크린 프린팅후 800 °C에서 열처리하여 사용하였다. 전자빔 증착을 위한 출발물질

로는 고순도 TiO_2 및 Al_2O_3 분말 (99.9%, Aldrich) 을 가압 성형하여 소결한 것을 각각 사용하였으며, 박막의 증착 두께는 thickness monitor (TM-350, Maxtek Inc., USA)를 이용하여 조절하였다.

제조된 박막의 상분석, 계면에서의 조성변화 및 미세구조 등은 XRD, AES depth profile, FE-SEM 으로 각각 분석 및 관찰하였으며, 온도에 따른 전기저항과 CO 가스에 대한 반응 특성은, 외부에 heater가 연결된 밀폐된 석영관 내에 전극과 Pt wire가 연결된 박막을 장착하고 미소가스유량계 (MFC)로 dry air 및 CO 가스 유량을 정밀 제어하여 반응관 내에 유입시켜 그에 따른 전기저항의 변화를 PC에 연결된 Multimeter (HP-344014A)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 증착된 TiO_2 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 박막의 열처리 전후의 XRD 결과를 나타내었다. 열처리 전의 박막들은 Si(100) 기판에 의한 피크 외에 결정상 피크가 나타나지 않아 비정질상태임을 나타내고 있으나, 800 °C에서 30분간 열처리한 TiO_2 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 박막의 경우 모두 anatase상 피크만 확인되고 있으며 Al_2O_3 절연층 및 최상층에 의한 알루미늄 피크나 제2상에 의한 피크는 나타나지 않고 있다. 특히 anatase 결정상 피크의 경우 (004)면($2\theta = 37.8^\circ$)으로 우선배향된 박막으로, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 이중막의 경우 (004)면의 피크 강도가 상대적으로 낮아 Al_2O_3 층에 의해 입성장이나 상전이가 억제되었음을 알 수 있다. 그림 2에 나타난 800 °C에서 열처리한 TiO_2 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 박막의 표면과 단면의 미세구조에서도 Al_2O_3 최상층에 의해 TiO_2 층의 입성장이 억제되고 있음을 확인할 수 있으며, 또한 절연층과 TiO_2 층과의 계면이 뚜렷히 구분되고 있어 열처리에 의해 절연층과 TiO_2 층과의 반응이나 기타 영향을 받지 않았음을 나타내고 있다.

① 일반적으로 TiO_2 박막의 경우 비화학양론상에 의하여 생성된 산소 공공(vacancy)과 전자들에 의하여 전류가 전도되며, 전도기구는 산소공공을 포획준위(trap site)로 하여, 각 포획준위사이로 전자들이 움직여서 전류가 흐르게 되는 두께 제한 전류양식인 hopping mechanism으로 밝혀져 있다[6]. 따라서 TiO_2 박막의 전기적 성질은 (1) TiO_2 격자 결합인 산소공공과 (2) TiO_2 박

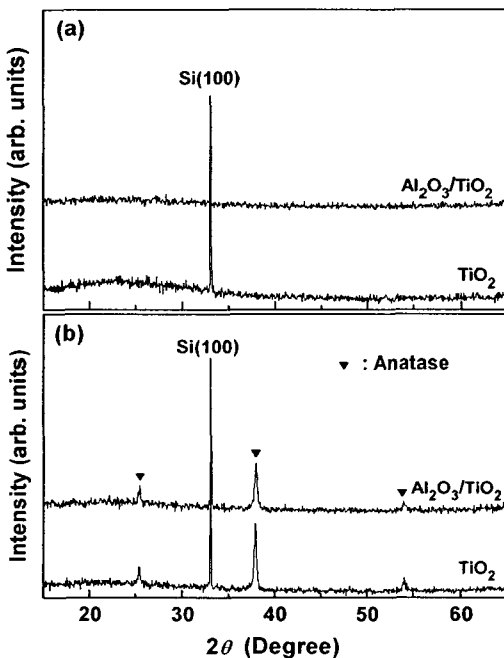
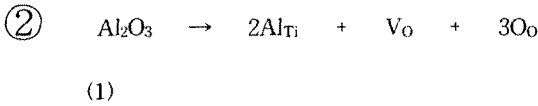


그림 1. TiO_2 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 박막의 (a) 열처리 전과 (b) 800 °C 열처리 후의 X-선 회절패턴.

막 표면에서의 산소의 흡·탈착에 의해서 변화
 게 될 것이다. 800 °C에서 열처리한 TiO₂ 박막
 과 Al₂O₃/TiO₂ 이중막의 온도에 따른 전기전도
 도 변화를 그림 3에 나타내었다. 두 박막 모두
 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하고 있으
 나, Al₂O₃/TiO₂ 이중막의 경우에는 낮은 온도영
 역에서 TiO₂ 박막에 비해 전도도가 낮은 특성을
 보이고 있으며 특히, 약 300 °C 이상에서 급격한
 전도도 증가를 나타내고 있다. 이러한 온도증가
 에 따른 전기전도 특성의 차이는 Al₂O₃ 최상층
 의 존재 및 그에 따른 박막의 미세구조와 밀접
 한 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉 입성장이
 억제된 Al₂O₃/TiO₂ 이중막의 경우, 더 넓은 표
 면적으로 인해 표면에 흡착된 산소가 많게 되어
 낮은 온도 영역에서는 TiO₂ 박막보다 더 낮은
 전도도를 나타내지만, 300 °C 이상이 높은 온도
 영역에서는 반응 (1)에서와 같이 Al₂O₃ 최상층
 에 의해 생성된 산소 공공으로 인해 온도가 증
 가함에 따라 전기전도도가 급격히 증가하는 것
 으로 판단된다.



③ 이와 같이 전도도 특성이 다른 두 박막의 CO
 가스에 대한 전기저항의 변화를 온도에 따라 측
 정하였다. 그림 4는 800 °C에서 열처리한 TiO₂
 및 Al₂O₃/TiO₂ 박막의 100 ppm CO 가스에 대
 한 전기저항 반응 특성을 공기 중에서 전기저항
 값에 대한 CO 가스에 대한 전기저항 값의 비
 (R_{air}/R_{CO})로 나타낸 것이다. 일반적으로 CO 가
 스 등과 같은 환원성 가스는 산화물 반도체 표
 면에 흡착되면 입자의 표면이나 입체 내의 흡착
 산소와 반응하여 흡착산소를 탈착시키는데, 이
 때 흡착 산소에 포획되어 있던

④

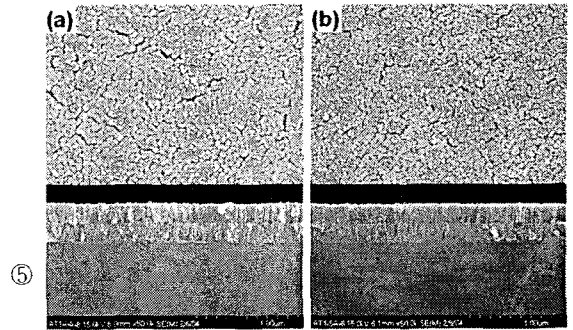


그림 2. 800 °C에서 열처리한 TiO₂ 및 Al₂O₃/TiO₂
 박막 표면 및 단면의 전자현미경 사진.

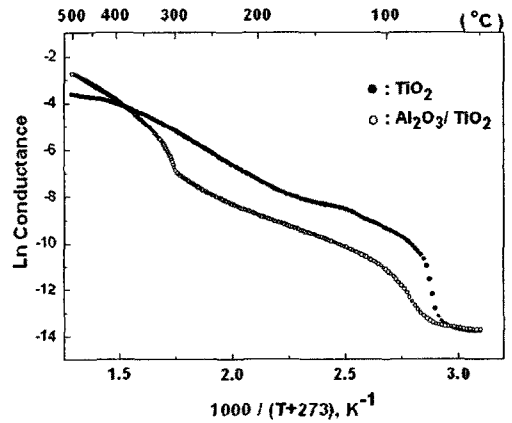


그림 3. 800 °C에서 열처리한 TiO₂ 및 Al₂O₃/TiO₂
 박막의 온도에 따른 전기전도도.

⑥ 전자들이 입자 내로 돌아가 전위장벽이 낮아짐
 으로서 전기저항이 감소하게 된다. TiO₂ 박막은
 400 °C 까지 감도(sensitivity)가 증가하여 최대
 값을 나타내고, 그 이상의 온도에서는 감도가
 감소하고 있는 반면, Al₂O₃/TiO₂ 이중막은 250
 °C에서 감도가 급격히 증가하여 최대값을 보이
 고 300 °C, 350 °C 에서는 감도가 급격히 감소
 하는 특성을 보이고 있다. 이는 Al₂O₃/TiO₂ 이
 중막의 경우 300 °C 이하의 저온 영역에서
 TiO₂ 막에 비해 공기중 저항 값(R_{air})이 더 크지
 만, 300 °C 이상에서 저항값이 급격히 감소하는
 전기전도 특성에 기인한 것으로, Al₂O₃/TiO₂
 이중막이 순수한 TiO₂ 박막에 비해 낮은 온도
 영역에서 CO 가스에 대한 감도 특성을 크게 향
 상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

⑦

4. 결 론

TiO₂ 및 Al₂O₃/TiO₂ 이중박막을 전자빔 증착법을 이용하여 제조하였으며, 800 °C 공기 중에서 열처리하여 알루미늄 층의 유무에 따른 두 박막의 온도에 따른 전기적 특성과 CO 가스에 대한 감도 특성을 고찰하였다. 순수한 TiO₂ 박막과 Al₂O₃/TiO₂ 이중막의 공기 중에서의 전기 전도도는 100 °C-500 °C 온도범위에서 모두 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하였으나, Al₂O₃/TiO₂ 이중막의 경우에는 낮은 온도영역에서 TiO₂ 박막에 비해 전도도가 낮은 특성을 보였으며 특히, 약 300 °C이상에서 급격한 전도도 증가를 나타내었다. 또한 온도에 따른

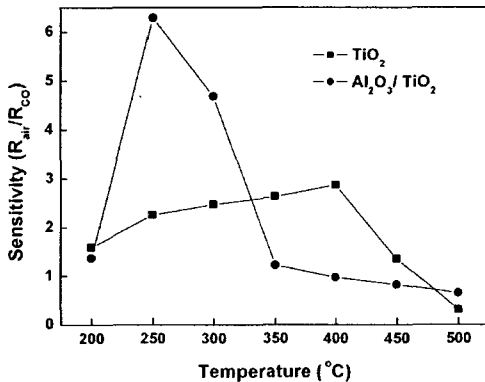


그림 4. 800 °C에서 열처리한 TiO₂ 및 Al₂O₃/TiO₂ 박막의 100ppm CO 가스에 대한 감도특성.

CO 가스 감도는 TiO₂ 박막의 경우, 400 °C까지는 서서히 증가하여 그 이상의 온도에서 급격히 감소하였으나, Al₂O₃/TiO₂ 이중막은 250 °C에서 감도가 급격히 증가하여 최대값을 나타내었으며, 350 °C에서 감도가 급격히 감소하는 특성을 나타내었다. 따라서 Al₂O₃ 최상층이 도핑된 Al₂O₃/TiO₂ 이중막이 순수한 TiO₂ 박막에 비해 낮은 온도 영역에서 CO 가스에 대한 감도 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며 (KRF-2002-005-D00012), 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] I. S. Lee, J. W. Kim, C. J. Youn, S. K. Park and Y. B. Hahn, "Preparation and characterization of TiO₂ thin films by PECVD on Si substrate", Korean J. Chem. Eng., Vol 13, No.5, p 473, 1996.
- [2] R. Dat, D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, and A. I. Kingon, "Polycrystalline La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ ferroelectric capacitors on platinized silicon with no polarization fatigue", Appl. Phys. Lett., Vol 64, No.20, p.2673, 1994.
- [3] L. Kavan, M. Gratzel, J. Rathousky, and A. Zukal, "Nanocrystalline TiO₂ (anatase) electrodes: surface morphology, adsorption, and electrochemical properties", J. Electrochem.Soc. Vol.143, No.2, p.394, 1996.
- [4] N. Ozer, "Reproducibility of the coloration processes in TiO₂ films", Thin solid Films, Vol.214, No.2, p.17, 1992.
- [5] M. H. Kim and U. G. Paik, "Defect structure and electrical properties of nonstoichiometric rutile", Korean J. of Mat. Res., Vol.6, No.12, p.1213, 1996.
- [6] K. Kobayash, M. Takata, Y. Fujimura and S. Okamoto, "Investigation of trapping states in a Nb-doped rutile by admittance spectroscopy", J. Appl. Phys., Vol.60, No.12, p.4191, 1986.