

화학기상증착법에 의한 TiO_2 박막의 구조 및 전기적 특성에 관한 연구

최상준* · 이용의 · 조해석 · 김형준

서울대학교 공과대학 무기재료공학과, 151-742

※ 현재 금성일렉트론 반도체 제 8연구실

Characterization of Structure and Electrical Properties of TiO_2 Thin Films Deposited by MOCVD

Sang Joon Choi*, Yong Eui Lee, Hae Seok Cho, Hyeong Joon Kim

Dept. of Inorgan. Mat. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

※ present address : GoldStar Electronics Co., LTD.

초 록 Titanium oxide (TiO_2) 박막을 금속 알콕사이드 물질인 $Ti(OC_3H_7)_4$ (titanium isopropoxide)를 이용하여 p-Si(100) 기판위에 상압 화학 기상 증착법으로 증착시켰다. TiO_2 박막의 증착기구는 단순경계층 이론으로 잘 설명되었으며, 화학반응 지배 기구 영역에서 결보기활성화 에너지는 18.2kcal/mol 이었다. 증착된 박막은 250°C 이상에서 anatase 상의 결정질 박막이었으며, 고온에서 열처리를 했을 경우에 rutile 상으로 전이하였다. 박막의 상전이에에는 열처리 온도외에도 열처리 시간과 박막의 두께가 영향을 미쳤다. 정전용량-전압특성을 조사해 본 결과 전형적인 MOS 다이오드구조의 특성을 보였으며, 비유전율 상수는 약 80 정도였다. 제조한 TiO_2 박막의 열처리 공정 후에는 정전용량이 감소하였으며, 첨가물을 사용한 박막은 열처리 전과 같았다. 이때 V_{FB} 는 -0.5~1.5V였다. 전기전도 특성을 알아보기 위하여 전류-전압특성을 조사하였으며 증착된 박막의 전도기구는 hopping mechanism이었다. 전기적 특성을 개선하기 위해서 후열처리 방법과 박막 증착시 Nb, Sr을 첨가하였으며, 모두 누설전류의 감소와 정전파괴전압의 증가를 가져왔다.

Abstract TiO_2 thin films were deposited on p-Si(100) substrate by APMOCVD using titanium isopropoxide as a source material. The deposition mechanism was well explained by the simple boundary layer theory and the apparent activation energy of the chemical reaction controlled process was 18.2kcal/mol. The as-deposited films were polycrystalline anatase phase and were transformed into rutile phase after post-annealing. The post-annealing time and the film thickness as well as the post-annealing temperature also affected the phase transition. The C-V plot exhibited typical characteristics of MOS diode, from which the dielectric constant of about 80 was obtained. The capacitance of the annealed film was decreased but those of the Nb or Sr doped films were not changed. I-V characteristics revealed that the conduction mechanism was hopping conduction. The post-annealing and the doping of Nb or Sr cause to decrease the leakage current and to increase the breakdown voltage.

1. 서 론

고집적화와 고속도화를 추구해 온 반도체 소자의 제조 기술은 기존의 재료를 사용해서 는 소자가 가져야 하는 성능을 만족시킬 수 없는 단계에 이르렀다. 전기적으로 캐패시터 와 트랜지스터의 조합으로 구성되는 기억소자 에서 cell이 차지하는 면적이 감소되면 한개의

캐패시터에 축적될 수 있는 전하의 양이 너무 적어 기억소자의 역할을 할 수 없게 된다. 이를 극복하는 방법으로써 절연막의 두께를 줄여서 정전용량을 증가시키는 방법이 있으나 절연막의 두께가 너무 얇아지면 결함밀도와 누설전류의 양이 증가하게 되고 정전파괴전압 이 낮아지며, α -입자에 의한 정전파괴와 soft error를 발생시키는 등 여러가지 문제점이 있

는 것으로 알려져 있다. 이를 해결하기 위해 trench 공정이나 stacked cell 구조의 사용이 연구되고 있으나 이 역시 공정이 복잡해지고, 소자구조자체도 복잡해지는 단점이 있다. 이러한 연구와 더불어 비유전율상수가 크고, 누설 전류가 작으며, 정전파괴전압이 큰 새로운 유전재료의 개발이 활발히 연구되고 있다.

TiO₂ 박막은 높은 유전율 상수와 우수한 화학적 안정성, 광학적 투광성, 높은 굴절율등을 갖고 있어서 optical coating, beam splitter, anti-reflection coating등에 사용되어져 왔다.^{1,2)} 또한 넓은 화학적 안정성과 비화학 양론상영역을 가지고 있어서 산소분압에 따라 다른 전기적특성을 보이기 때문에 고온 산소 센서로도 연구되고 있다.³⁾ TiO₂박막의 유전율 상수는 박막이 25-86으로 현재 사용하고 있는 실리콘 산화막의 3.9에 비해 7-25배 정도 크기 때

문에 작은 면적과 두꺼운 박막을 사용해도 충분한 유전용량을 얻을 수 있다.⁴⁾ 그러나 유전 박막으로는 사용하기에는 너무 큰 누설전류와 낮은 정전파괴전압특성을 가지고 있기 때문에 이러한 특성을 개선할 필요가 있다.

본 실험에서는 금속 알콕사이드물질인 titanium isopropoxide를 사용하여 상압화학기상 증착법으로 TiO₂ 박막을 증착하였으며 이때 박막의 증착기구와 유전적 전기적 특성을 조사하였다. 또 유전박막으로 사용하고자 할 경우 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 큰 누설전류와 낮은 정전파괴전압특성을 개선하기 위하여 후열처리 공정과 첨가물을 사용하였다.

2. 실험방법

금속유기물 상압화학기상증착법으로 TiO₂박막을 증착하기 위해서 그림 1과 같은 상압

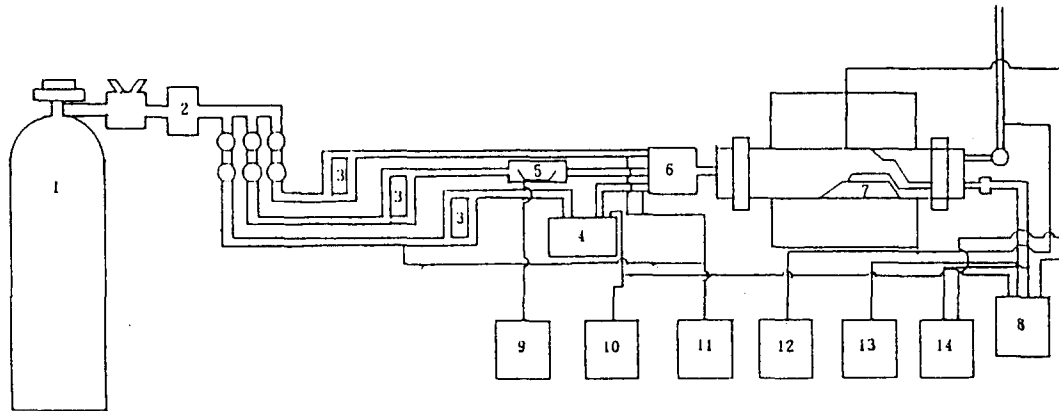


Fig. 1 Schematic diagram of the APMOCVD system for deposition of the TiO₂ thin films. (1) Ar gas cylinder, (2) silica gel, CaCl₂ powder, (3) flowmeter, (4) evaporator 1, (5) evaporator 2, (6) gas mixer, (7) susceptor, (8) thermocouple cold junction, (9) evaporator 2 temperature controller, (10) evaporator 1 temperature controller, (11) inlet gas line temperature controller, (12) exhaust gas line temperature controller, (13) substrate temperature controller and (14) furnace temperature controller.

기상화학장치를 설계, 제작하였다. 반응가스 및 희석가스로 Ar을 사용하였으며, 기판으로는 p-Si(100)을 사용하였다. 증착실험은 전달가스와 희석가스의 유량을 400, 3600 SCCM으로 각각 고정시키고, 기판의 온도와 원료물질의 온도를 변화시키면서 행하였다. 전기적 특성을 규명하기 위해서 제조한 TiO₂ 박막을 기판온도 250°C, Ti(OC₂H₅)₄의 온도 65°C, 반응가스 및 희석가스의 유량 400, 3600 SCCM의 조건에서 10분간 증착하였으며, 이때 얻은 박막의 두께는 약 100nm였다. 불순물을 첨가

한 TiO₂박막 증착시에는 Nb, Sr의 전달가스의 유량을 1~2 SCCM으로 유지하였으며 기판온도 300°C에서 5분간 증착하였다. 이때 박막의 두께는 100~120nm였다. 첨가제의 원료물질의 온도는 Nb(OC₂H₅)₄의 경우 100°C로, Sr(TMHD)₂의 경우 170°C로 유지하였다.

또한 산소분위기에서 700~1000°C의 온도영역으로 30, 60분간 열처리를 하였다. 상전이에 대한 고찰을 하기 위하여 열처리한 박막은 250°C에서 증착된 anatase 상의 박막으로서 500, 1000, 2000, 10000 Å으로 두께를 다

르게 하였으며, 전기적, 유전적 특성의 변화를 알아보고자 열처리한 박막은 250°C에서 10분간 증착한 anatase 상의 박막이었다.

박막의 유전적, 전기적 특성을 분석하기 위하여 박막 위에 Al 전극을 진공증발법으로 증착하였으며, Al 전극과 박막과의 부착력을 증진시키며, ohmic contact을 형성하기 위하여 전극 증착시 150°C로 박막을 가열하였다. 이때 사용한 전극은 직경이 0.1, 0.2mm인 두 종류의 dot를 사용하였다. 정전용량-전압특성은 Micromanipulator Co.의 MM 410 C-V plotting system을 사용하였으며, 측정주파수는 1MHz였다. 또한 전류-전압특성은 HP 4145B Semiconductor Parameter Analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TiO₂ 박막의 증착거동 및 결정상 분석

그림 2는 총유량 4000 SCCM일 경우의 온

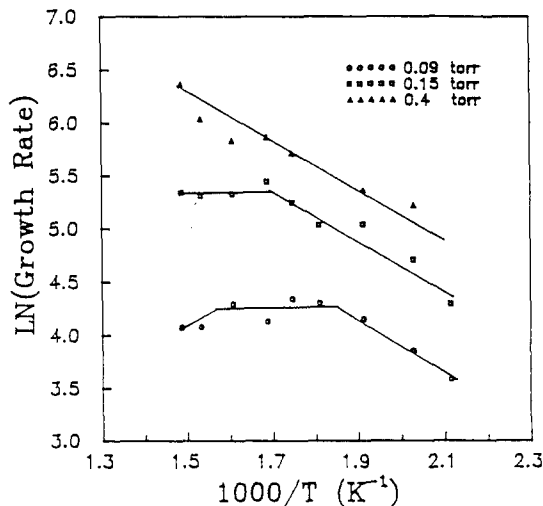


Fig. 2 Change of the Ln(growth rate) as a function of reciprocal temperature under different reactant gas partial pressures.

도에 따른 성장속도를 나타낸 것이다. 증착속도가 온도에 대하여 지수함수적인 관계를 갖는 화학반응지배영역과 온도에 대하여 거의 의존성을 보이지 않는 물질전달지배영역과 온도가 높아짐에 따라 기상에서 일어나는 동종 핵생성반응에 의하여 증착속도가 감소하는 영역을 잘 보여주고 있다. 한편 원료물질의 분압이 높아질수록 각각의 반응지배영역에서 모

두 증착속도가 증가하며, 이로 인하여 반응지배기구가 화학반응지배영역에서 물질전달지배영역으로 전이되는 온도가 증가하고 있음은 알 수 있다. 이러한 현상은 황철성등²⁾에 의해서도 이미 보고된 바 있다. 화학반응지배영역에서 계산한 겉보기 활성화에너지는 18.2kcal/mol이었다. Yokozawa등³⁾은 본 실험에서 사용한 것과 동일한 원료로 TiO₂ 박막을 증착하여 반응기내에 산소가 포함되어 있지 않은 경우 36kcal/mol, 산소가 포함되어 있을 경우에 6.5kcal/mol이었음을 발표하였다. 한편, Siefering³⁾의 실험결과에 의하면 원료물질이 서로 충돌하여 중간형태를 형성한 다음 다시 TiO₂로 분해되며, 이때 중간형태의 분해반응에 따라서 acetone과 hydrogen 또는 propylene과 hydrogen이 반응 부산물로 형성된다는 보고를 하였다. 분해반응의 활성화 에너지는 원료물질의 분해반응에 따라서 8.3-36kcal/mol의 범위의 값을 가졌다. 이때 전달가스나 반응가스는 사용하지 않았으며 Yokozawa의 실험결과와는 다른 경향을 보여준다. 본 실험에서 구한 18.2kcal/mol의 겉보기활성화에너지는 앞의 두 결과와 비슷한 값이다. 이때 원료물질의 분해반응은 원료물질의 가열온도(반응분압), 전체 압력, 전달가스, O₂ 수증기등의 요소에 의하여 영향을 받으며, 또한 앞서 설명했던 화학기상증착반응의 여러 단계들의 대부분이 열적활성화 반응이고 이때 어떤 단계의 반응이 전체반응을 지배하느냐는 반응단계에 따라 달라지게 되기 때문에 겉보기활성화 에너지는 다른 연구자들의 값과 약간의 차이를 보일 수 있다.

그림 3은 갓 증착한 TiO₂ 박막과 열처리했을 경우의 XRD 회절패턴의 변화를 나타낸 것이다. 이때 열처리에 사용된 박막의 두께는 약 1 μ m였다. 증착시 기관의 온도가 250°C의 경우에는 anatase상의 결정질 박막이 증착되었으며, 증착박막을 800°C 이상의 온도에서 열처리했을 경우에는 열처리전 anatase상이었던 박막이 모두 고온상인 rutile상으로 전이하였음을 알 수 있다. 또한 열처리온도가 높아짐에 따라 rutile(110) 피크가 다른 것에 비해서 상대적으로 점점 강해짐을 알 수 있었다. 이

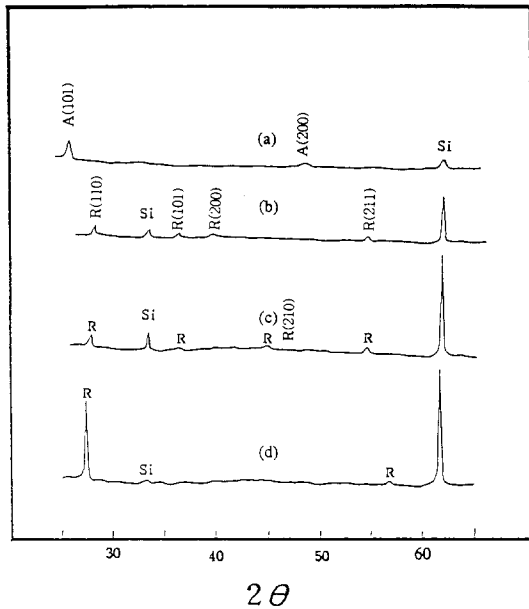


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the TiO_2 thin films (a) as-deposited at 250°C and post-annealed at (b) 800°C (c) 900°C and (d) 1000°C .

로부터 800°C 이상의 온도에서 열처리를 했을 경우 모두 rutile로 상전이가 일어나며 열처리 온도가 올라감에 따라서 특히 (110) 방향으로 우선배향됨을 알 수 있었다. 증착된 박막의 상전이는 열처리 온도 뿐만이 아니라 박막의 두께에 따라 상전이 온도가 다르게 나타나는 것은 Siefering³⁾과 Hsu⁶⁾에 의해서도 보고된 바 있고 TiO_2 이외의 경우에는 Ag_2Te , Ag_2Se , quartz, K_2SO_4 등에서도 보고된 바 있다.^{7,8)} Siefering에 의하면 증착된 박막의 두께에 따라서 비정질, anatase, rutile상으로 결정구조가 바뀔을 발표하였다. 그러나 Hsu에 의하면

두께에 따른 결정구조의 변화가 거의 없지만 두꺼운 박막일수록 상전이 온도가 높았다고 보고하였다. 본 TiO_2 박막의 열처리 실험의 경우에서도 박막의 두께에 따라서 상전이 온도가 다르게 나타났으며 박막의 두께가 얇을 경우에는 상전이가 일어나지 않았다. 이를 확인해 보기 위해 박막의 두께를 50, 100, 200nm로 달리하면서 1000°C 에서 30분간 열처리하였으며 열처리 박막의 XRD결과를 그림 4(a-c)에 나타내었으며, 1시간 열처리하였을 경우를 그림 4(d-e)에 나타내었다. 30분간 열처리했을 경우에 박막의 두께가 50, 100nm로 얇을 경우 상전이가 일어나지 않았거나 anatase상과 rutile상이 함께 존재하였다. 반면 두께가 200nm인 박막은 anatase상이 모두 rutile상으로 전이했음을 알 수 있다. 열처리 시간을 1시간으로 증가시켰을 경우에는 두께에 관계없이 모두 rutile상으로 전이했음을 알 수 있다. 이는 박막 내에 축적되는 응력과 각 상간의 specific surface energy와 interfacial energy의 차이, 또한 표면과 계면이 전체 에너지에서 차지하는 비율의 증가에 의한 것으로 생각된다.^{7,8)}

3-2. 정전용량-전압특성

MOS(Metal-Oxide-Semiconductor) 구조로 형성된 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 의 유전적 특성을 조사하기 위하여 정전용량-전압특성을 측정하였다. 열처리전, 후와 Nb, Sr을 첨가했을 때의 정전용량-전압특성으로부터 각각의 경우에 대하여 accumulation 영역에서 측정한 최대 정전용량 값으로 계산한 유전율 상수와 specific capacitance를 표1에 나타내었다. 비유전율 상수는

Table 1. Summary of the specific capacitances, dielectric constants and flat band voltages of various TiO_2 thin films.

	Specific Capacitance ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	ϵ_r	V_{FB} (V)
as-deposited	0.7 (± 0.18)	80 (± 20)	0.28 (± 0.40)
annealed at 700°C	0.43 (± 0.04)	52 (± 5)	0.08 (± 0.48)
at 800°C	0.38 (± 0.08)	44 (± 9)	
at 900°C	0.28 (± 0.03)	34 (± 3)	
at 1000°C	0.16 (± 0.01)	20 (± 1)	
Nb-doped	0.44 (± 0.06)	70 (± 11)	0.94 (± 0.20)
Sr-doped	0.37 (± 0.05)	60 (± 10)	1.43 (± 0.37)

열처리전과 Nb, Sr을 첨가했을 경우에 모두 비슷한 값을 가짐을 알 수 있었다. 특히 열처리전의 경우에는 80정도로 기존의 SiO₂박막의 비유전율상수의 3.9보다 약 20배정도 큰 값을 가지기 때문에 유전적 특성만을 고려할 경우에는 SiO₂에 비하여 매우 우수함을 알 수 있었다. 비유전율 상수가 본 실험과 같이 큰 편차를 가지는 이유로는 기판과 박막사이의 불안정성과 박막 자체의 불균일성, Al 전극의 불균일성과 접촉문제등에 의한 것이라고 생각된다. 또한 박막과 기판사이의 계면준위와 박막내부의 전하상태를 알아 볼 수 있는 V_{FB}는 열처리전, 후 모두 -0.5~0.5V사이의 값을 가

지며, 불순물이 첨가된 박막은 이보다 약간 큰 값(-0.5~1.5V)을 가졌다. 전극과 기판사이의 일함수 차이는 대략 -0.9~-1.0V의 값을 가지므로, V_{FB}값으로부터 박막내부에는 음전하가 존재함을 알 수 있었다. 열처리후의 V_{FB}가 약간 감소하였으며, 이것은 열처리시 박막내에 존재하는 전기적 포획 결함양식등이 열처리를 통하여 소멸 혹은 감소하면서 나타나는 현상이라고 생각된다. 한편 불순물이 첨가된 경우에 V_{FB}가 모두 약간씩 증가하였으며 이는 불순물을 첨가할 경우 박막 내부의 불순물에 의한 음전하가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 하지만 본 실험에서 각각의 전하들

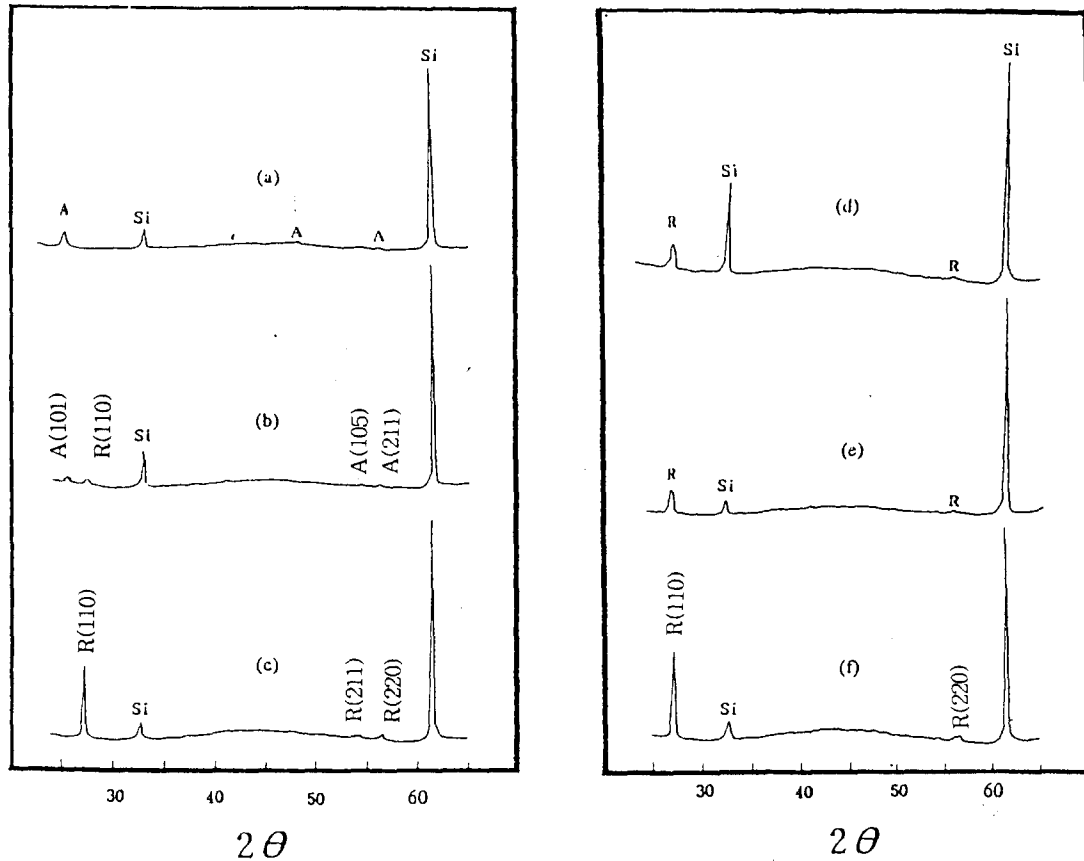


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the TiO₂ thin films post-annealed at 1000°C, 30min with thickness of (a) 50nm, (b) 100nm, (c) 200nm and 1000°C, 1hr with the thickness of (d) 50nm, (e) 100nm and (f) 200nm.

이 어떤 형태로 얼마나 존재하는 지는 밝혀낼 수 없었다. 한편, 열처리한 박막의 경우 정전용량이 감소하는 경향을 보이는데 이는 전술

한 계면 산화막의 성장에 의한 것이라고 생각된다. 이때, 감소된 유전용량으로부터 계면산화막의 두께를 계산할 수 있으며, 본 실험에

서 계산된 값은 약 50~100 Å 정도였다.

3-3. 전류-전압특성

TiO₂ 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.^{9,10,11)} 이러한 전도기구에 의한 전류는 외부에서 가해지는 전장에 대하여 전류 밀도가 직선적으로 비례하는 ohmic current의 특성을 보인다. 그림 5는 박막의 전류-전압특성을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 logJ와 logE의 그래프 기울기가 1인 직선을 이루고 있는 결과로부터 TiO₂ 박막의 전기전도기구는 이미 보고된 바와 같이 hopping current에 의한 것임을 알 수 있다. 0.1MV/cm의 전장을 가했을 때의 누설전류는 1.0(±0.24) × 10⁻² A/cm²이었으며, 정전과피전압은 0.04(±0.011) MV/cm였다. 증착된 박막의 전기적 특성은 박막내부에 존재하는 전자들과 산소공공을 감소시킴으로써 개선할 수 있다. 그러므로 증착된 박막의 전기적 특성을 개선하는 쉬운 방법으로 우선 고온 열처리를 고려할 수 있다. 전술한 바와 같이 열처리를 행하였을

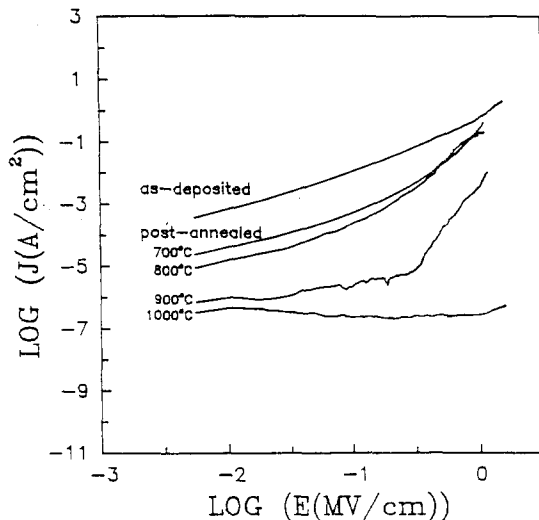
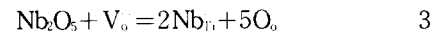
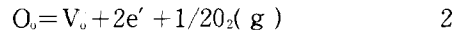
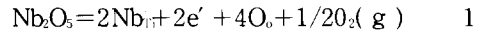
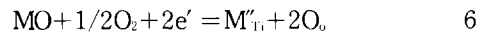
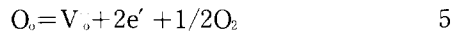


Fig. 5 Current-Voltage characteristics of the as-deposited TiO₂ thin films and the post-annealed TiO₂ thin films at 700~1000°C.

경우 누설전류가 감소하였고 감소하는 정도는 열처리온도가 증가할수록 커졌다. 이는 TiO₂ 박막의 고체반응속도가 매우 느려서 평형상태를 얻기가 매우 힘들기 때문이라고 생각할 수 있다. 즉, 열처리온도가 높아질수록 고체반응속도가 빨라져서 비화학양론상 영역이 평형상태에 가까워지고 박막내부의 결함 농도가 줄어들기때문에 누설전류가 감소하게 되고, 정전과피전압역시 증가하게 되는 것이다. 한편, 열처리 중에 성장하는 계면산화막도 누설전류와 정전과피전압특성에 영향을 미치게 된다. 그 밖에 열처리에 따른 박막의 치밀화와 rutile상으로의 상전이라도 역시 영향을 미치게 된다. 박막의 전기적 특성을 개선하는 방법으로 열처리외에 불순물을 첨가하는 방법을 생각할 수 있다. 만약 TiO₂와 같은 산소결핍산화물에 Ti⁴⁺보다 전자가 높은 Nb₂O₅를 첨가했을 경우에는



의 관계식에 의해서 전자의 농도는 증가하며, 산소공공은 감소하게 된다. 그러나 Ti⁴⁺보다 전자가 낮은 +2가의 금속산화물인 MO를 첨가했을 경우에 양이온이 Ti자리로 치환되면



의 관계식에 의해서 전자의 농도는 감소되며 산소공공은 증가하는 효과를 주게 된다. Nb₂O₅의 경우 Nb⁵⁺의 이온반경이 0.69 Å으로 Ti⁴⁺의 0.64 Å과 비슷한 관계로 미량의 Nb산화물은 Ti에 고용되어 solid solution을 형성함이 알려져 있다. 그러나 SrO의 경우에는 Sr²⁺의 이온반경이 1.27 Å으로 Ti⁴⁺보다 약 2배 정도 크기때문에 Ti자리로 치환되지 못하며, 따라서 주로 계면에 석출되어 SrTiO₃상을 형성하게 된다.^{9,10,11)}

Hopping 전기전도기구에서 누설전류에 영향을 끼치는 인자로는 전하나르케(charge carrier) 농도와 hopping거리이다. 따라서 불순물을 첨가하는 경우에 산소공공과 전자의 농도 변화는 곧 누설전류의 변화로 나타날 것이다.

따라서 본 실험에서는 첨가불순물을 Nb⁵⁺, Sr⁺²로 선택하여 각각의 효과를 알아보려고 하였다. 그림 6에 이의 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 Nb와 Sr이 첨가되었을 경우 모두 누설전류가 감소하였으며, 정전과피전압이 증가하였다. 일반적으로 TiO₂에 Ti⁺⁴보다 낮은 첨가물을 사용했을 경우 전자의 농도가 감소하여 전기전도도가 감소하며, 전자가 높은 불순물을 첨가한 경우에는 전자의 농도가 증가하여 전기전도도가 증가한다는 보고가 있다.⁽¹¹⁾ 그러나 산화물 내에서 전자의 농도 변화보다 산소공공의 농도 변화가 더 큰 영향을 주는 경우에는 반대의 결과가 보고되기도 하였다.^(10, 12) 그러나 본 실험에서는 위에서 살펴본 바와 같이 서로 반대 효과를 줄 것이라고 예상했던 Nb, Sr의 첨가가 동일한 효과를 나타냈으며, 이는 전기전도도기에 전자와 산소공공이 모두 참여한 결고라고 생각되어진다. 만약 Nb가 Ti자리를 치환한다고 가정하면 위의 식 1, 2가 성립한다.⁽¹³⁾

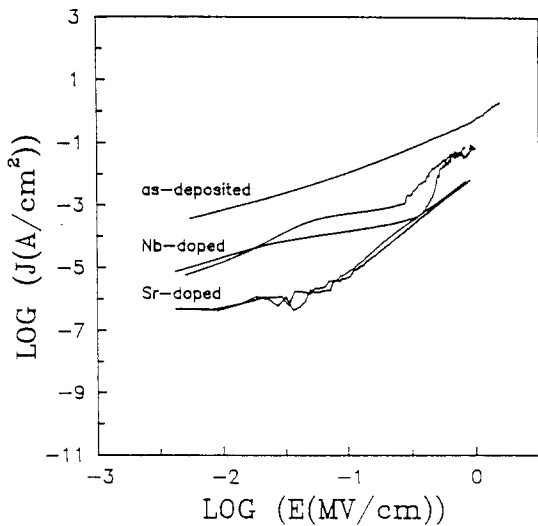


Fig. 6 Current-Voltage characteristics of the as-deposited TiO₂ thin films and Nb, Sr doped TiO₂ thin films.

또한 전하의 중성조건을 만족시키기 위해 각각의 전하들이 다음의 관계를 만족하게 된다.

$$[Nb_{Ti}] + 2[V_o] = n \quad 7$$

하지만 외부에서 첨가된 Nb의 양이 intrinsic하게 존재하는 산소공공의 양보다 훨씬 크

기 때문에 위의 관계식은 다음과 같이 변형된다.

$$[Nb_{Ti}] \gg 2[V_o] \quad 8$$

그러므로 박막내부의 전하의 농도는 첨가된 Nb의 농도와 같게 된다.

$$n \approx [Nb_{Ti}] \quad 9$$

한편, 박막내부에는 산소의 산화, 환원반응에 의하여 다음의 관계가 성립되며, 이러한 관계식으로부터 박막내부에 존재하는 산소공공의 양을 치환된 Nb의 양과 산소분압, 온도의 함수로 구할 수 있다.

$$K_R(T) = [V_o] n^2 Po_2^{1/2} \quad 10$$

$$[V_o] = n^{-2} Po_2^{-1/2} K_R(T) \\ = [Nb_{Ti}]^{-2} Po_2^{-1/2} K_R(T) \quad 11$$

전기전도도는 각각의 전하의 농도와 mobility의 곱으로 나타난다. 앞에서 살펴본 바와 같이 전하의 농도는 첨가된 Nb의 농도와 같으며, 포획준위의 역할을 하는 산소공공의 농도가 mobility에 미치는 영향은 다음과 같을 것이다. 즉 일반적으로 알려진 mobility의 관계식에서 포획준위의 농도는 pre-exponential 항에 포함되어 있을 것이며, 이때 mobility는 포획준위농도의 m승에 비례한다고 가정할 수 있다. 그리하여, 전하의 농도와 mobility를 외부에서 첨가된 Nb의 농도에 관한 식으로 바꿀수 있으며 따라서, Nb가 첨가되기전, 후의 전기전도도의 변화를 역시 Nb농도가 포함된 식으로 바꿀 수 있다.

$$\sigma = \sum n_i e \mu_i = n_e \mu_e + p e \mu_h \quad 12$$

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_t/kT) \propto [V_o]^m (m \geq 0) \quad 13$$

$$\sigma_1/\sigma_2 = (n_e \mu_1)/(n_e \mu_2) \\ = (n_e [V_o]^m)/([Nb_{Ti}]^{2m+1} Po_2^{m/2} K_R^m(T)) \\ = ([Nb_{Ti}]/[Nb_{Ti}])^{2m-1} \quad 14$$

여기서 $[Nb_{Ti}] c^{2m-1} = (Po_2^{-m/2} K_R^m(T))/(n_e [V_o]^m)$ 이다.

그러므로 첨가된 Nb의 농도와 특정한 농도 $([Nb_{Ti}] c^{2m-1})$ 의 크기에 따라서 전기전도도가 증가하거나 감소하게 된다. 물론, 이러한 결과는 전하의 mobility가 포획준위의 농도와 무관하다면 전기전도도의 변화는 전하의 농도변화와 같

게 된다. 따라서 본 실험에서와 같이 나타난 결과는 Nb가 TiO_2 에 고용되면서 전하나르계의 역할을 하는 전자의 농도는 증가하지만 포획준위의 역할을 하는 산소공공의 농도가 동시에 감소하면서 전자의 mobility가 감소하여 누설전류가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

앞에서도 언급한 바와 같이 Sr을 첨가했을 경우에는 Sr이 주로 계면에 석출되면서 이차상을 형성하게 되며^{9,10,11} 증착시의 산소분압이나 이차상의 Sr/Ti의 비율에 따라서 전자의 농도가 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 하지만 본 실험에서는 이러한 이차상의 형성여부를 확인할 수 없었으며 다만 전류-전압특성의 변화로부터 유추할 수 있을 뿐이다. Nb보다 Sr을 첨가했을 경우가 누설전류가 더욱 많이 감소하였지만 Nb와 Sr이 박막내부로 유입된 양은 단순

히 전달가스의 유량에만 의존하지 않으며 원료물질의 가스분압과도 밀접한 관계를 갖는다. 하지만 원료물질의 가스분압이 아직 알려지지 않고 있기 때문에 박막내부에 첨가된 농도를 비교할 수는 없으며 따라서 Sr의 첨가효과가 더 크다는 결론을 내릴 수는 없다. 표 2에는 0.1MV/cm의 전장을 가했을 경우의 누설전류와 정전과피전압을 나타내었다. 열처리전과 후 그리고 불순물 첨가한 박막의 기울기가 모두 1인 것으로 보아 전기전도도기구는 모두 hopping mechanism인 것을 알 수 있었다. 이때, 1000°C에서 열처리한 박막의 전류-전압특성은 측정장비인 HP4145B semiconductor analyzer의 측정 한계범위를 벗어났기 때문에 기울기가 0인 그래프를 얻었다.

Table 2. Summary of the current densities and breakdown voltages of various TiO_2 thin films.

	Current density at 0.1MV/cm (A/cm ²)	Breakdown Voltage(MV/cm)
as-deposited	$1.0(\pm 0.24) \times 10^{-2}$	0.04(±0.011)
annealed at 700°C	$8(\pm 2.4) \times 10^{-4}$	0.178(±0.008)
at 800°C	$1.9(\pm 0.33) \times 10^{-4}$	0.23(±0.013)
at 900°C	$2.8(\pm 0.64) \times 10^{-6}$	0.71(±0.060)
at 1000°C	$5.5(\pm 0.21) \times 10^{-7}$	1.1(±0.50)
Nb-doped	$2.2(\pm 0.64) \times 10^{-4}$	0.37(±0.078)
Sr-doped	$6(\pm 1.1) \times 10^{-6}$	0.54(±0.013)

4. 결 론

1. $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 이용한 TiO_2 박막의 증착기구는 단순경계층이론으로 잘 설명되며, 화학반응 지배 기구 영역에서 결보기활성화 에너지는 18.2kcal/mol이었다. 가스분압이 증가할수록 증착속도가 증가하였으며, 화학반응 지배영역에서 물질전달 지배영역으로의 증착반응기구의 전이 온도가 증가하였다.

2. 증착된 박막은 XRD분석 결과 저온(200°C)에서 비정질 박막이었으며, 그 이상의 온도에서는 anatase상의 박막이 증착되었다. 열처리를 하였을 경우 800°C 이상에서 rutile상으로 전이하였다.

3. 정전용량-전압 특성의 경우 증착된 박막은 전형적인 MOS 다이오드구조의 특성을 보이며 비유전율상수는 80정도였으나, 누설전류가

크며 정전과피전압이 낮았다. V_{FB} 의 측정에 의해서 박막내부와 계면에 음전하가 존재함을 알 수 있었다.

4. 열처리한 박막은 박막내부의 결함양식의 감소로 인하여 누설전류가 감소하고 정전과피전압이 최고 2MV/cm까지 증가하였으며 V_{FB} 가 감소하였으나, 열처리시엔 성장한 계면산화막으로 인해 정전용량이 감소하였다.

5. TiO_2 증착시 Nb, Sr을 첨가함으로써 정전용량의 손실이 없이 누설전류를 감소시키고 정전과피 전압을 증가시킬 수 있었다.

5. 참고문헌

1. T. Fuyuki and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., 25 (9) 1288~1291 (1986).
2. M. Yokazawa, H. Iwasa and I. Teramoto, Jpn. J. Appl. Phys., 7, 96~97 (1968).

3. K.L. Siefeling and G.L. Griffin, J. Electrochem. Soc., 137 (3) 814~818 (1990).
4. T. Fujiki, T. Kobayashi and H. Matsunami, J. Electrochem. Soc., 135 (1) 248~250 (1988)
5. C.S. Hwang and H.J. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., 27 (4) 539~549(1989).
6. L.S. Hsu, R. Rujkorakarn, J.R. Sites and C.Y. She, J. Appl. Phys., 59 (10) 3457~3480 (1986).
7. Sharma S.K., J. Mater. Sci., 4 189~192 (1969).
8. V. Damodara Das and D. Karunakaran, J. Phys. Chem. Sol., 46 (5) 551~558 (1985).
9. M.F. Yan and W.W. Rhodes, Appl. Phys. Lett. 46 (15) 536~537(1982)
10. J.M. Wu and C.J. Chen, J. Mater. Sci., 23, 4117~4164 (1988).
11. K.Kobayashi, M. Takata and Y. Fujimura and S. Okamoto, J. Appl. Phys., 60 (12) 4191~4194 (1986).
12. L.E. Hollander J. Appl. Phys., 33 (12) 3421~28 (1962).
13. S.A. Long, J. Am. Ceram. Soc., 54 (10) 515~518 (1971).