

열증착방법에 의해 제조된 Si(100)/X(500 Å)/Zn(1000 Å) 이중박막 성장에 관한 연구

A Study on the growth of Si(001)/X(500 Å)/Zn(1000 Å) double layers deposited by thermal evaporation process.

신동원*, 정순중, 이동윤, 민복기, 정원섭*, 송재성

(Dong won Shin*, Soon Jong Jeong, Dong Yoon Lee, Bok Ki Min, Won Sub Jeong*, Jae Sung Song)

Abstract

Zinc films have been deposited onto various buffer layers, Al, Al-Cu, Ag and Ag-Al, by vacuum evaporation method in order to investigate the film microstructure and its consequence on the film growth. Zn films were grown onto Al buffer layers with faster rates than on Ag buffer layers, because of the presence of preferred growth orientation. Especially, in the Zn film formation on the Ag layers, intermetallic compounds AgZn was formed to cause the different growth orientation from Zn film obtained on the Al layers.

Key Words : Thermal evaporation, X-Ray diffraction, Multilayer, Zinc, Crystalline structure

1. 서 론

교류용 캐패시터는 장기간 절연지를 유전체로 해서 발전해 왔지만 '70년대 초기부터 플라스틱 필름이 많이 채용되기 시작하였다. 당초에는 전극에 금속박을 이용한 NH식(Non Healing Type)이었는데, 그 후 증착막을 전극으로 한 SH식(Self Healing Type)이 주류가 되어 소형 경량화에 크게 기여하였다.

MF 캐패시터의 유전체로서는 많은 플라스틱 필름이 제안, 채용되고 있으며 폴리프로필렌(PP) 필름,

폴리에틸렌텔레프탈레이트(PET) 필름이 범용성을 가지고 널리 사용되고 있다.

금속화 필름 캐패시터의 최대 특징은 자기회복작용(Self Healing)이다^[1]. 즉, 절연 필름 전면에 걸쳐 전기적 결함을 완전히 제거하는 것은 불가능하므로 금속박과 함께 감겨지는 NH식 캐패시터는 전극간에 2배 이상의 절연지 또는 필름을 이용하지 않으면 안 되지만 금속화 필름 캐패시터는 증착막이 0.05 μ m로 대단히 얇으며 절연 필름 내의 전기적 결함부에서 미소방전이 일어나자마자 증착막이 순간적으로 비산, 결함점 주위의 절연이 회복된다. 일반적으로 이 현상은 수십 μ s 이하의 단시간에 완료되고 방전 에너지도 근소하여 캐패시터의 정전용량이나 유전체 손실($\tan \delta$)에 영향을 미치는 일은 없다.

최근에는 증착막을 더 얇게 함으로써 자기회복(SH) 작용시의 방전 에너지를 억제하여 절연 필름에 주는 손실을 극소로 하고 단위 두께당 내전압(필름

한국전기연구원 전자기소자그룹

(경남 창원시 성주동 28-1 한국전기연구원)

* 부산대학교 금속공학과

(부산시 금정구 장전동 산30번지)

E-mail : kaien@home.metal.pusan.ac.kr

전위경도:V/μm)을 향상시키는 기술도 확립되어 콘덴서 소형 경량화에 크게 기여하고 있다^[2].

이러한 금속화 필름 캐패시터에 사용되는 증착금속은 일반적으로 Al, Zn 또는 이들의 합금이 사용된다. Al 증착은 자기회복성(SH성)이 우수하여 양호한 절연성능이 계속 확보되지만 경시적인 정전용량 감소가 약간 크다. Zn 증착은 경시적인 정전용량 감소는 작지만 자기회복 작용시 증착금속의 클리어링성에 문제가 있으면 절연저항 저하를 초래하는 경우도 있다. 양자의 장점을 살리고자 Al, Zn 합금의 증착도 채용되고 있지만 캐패시터 사용 기기의 특성 및 요구기능(내전압, 전류값, 사용온도, 주파수 등)에 대해서 가장 효과적이라고 생각되는 증착금속 선정과 유전체 필름의 조합이 불가결하다.

필름의 미세구조는 접착력, 전기저항 및 내식성과 같은 물리적·화학적 성질에 영향을 미치는 중요한 인자의 하나로 고려되어 지고 있다. 필름 증착에서는 필름의 핵생성과 성장이 결정립 크기와 우선성장배향 변화와 같은 미세구조에 영향을 미친다. 실제로, buffer layer의 종류에 따라 필름의 성장과 미세구조는 변화하게 된다^[3]. 하지만 이러한 buffer layer에 의해 영향을 받는 Zn 필름의 성장이 중요함에도 불구하고, buffer layer에 따른 Zn 필름의 미세구조와 성장에 대해서 알려진 바가 거의 없다.

그리하여, 본 실험에서는 Al 외에도 금속화 필름 캐패시터에 전극재료로써 많이 사용되고 있는 재료인 Ag와 그 합금을 buffer layer로 사용하고, 그 위에 Zn을 증착한 이중 박막 구조를 가지는 금속화 필름 전극에 관해 연구를 통해 buffer layer에 따른 Zn 필름의 미세구조와 성장에 대해 알아보려고 하였다.

Si wafer 위에 500Å의 두께로 buffer layer를 증착하고, 그 위에 Zn을 1000Å의 두께로 증착한 후 XRD 회절실험을 통해 Zn의 우선배향방향과 결정립 크기를 측정하였으며, SEM을 이용해 표면형상을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 Buffer layer 조성

본 실험에서 사용된 buffer layer의 조성을 표 1에 나타내었다. 상용적으로 많이 사용되는 금속화 필름 캐패시터용 전극재료인 Al과 Ag를 buffer layer로 사용하였고, 합금원소의 첨가에 따른 Zn의 결정립 크기의 변화를 알아보기 위해 Al과 Ag에 각각 20 a/o씩의 Cu와 Al을 첨가하였다.

Buffer Layer	Al	Al80Cu20	Ag	Ag80Al20
--------------	----	----------	----	----------

표 1. Buffer Layer 조성

2.2 열증착실험

로터리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 10⁻⁵ torr까지 배기하였고, buffer layer로 사용된 금속은 Mo crucible에서 저항가열하여 증착하였고, Zn은 BN(Boron Nitride) crucible 내에 장입한 후 crucible 주위에 텅스텐 와이어를 저항가열하여 증착하였다. Substrate는 21×21mm (100) Si wafer를 사용하였으며, shutter를 이용, 증착시간을 조절하여 buffer layer와 Zn layer를 각각 목표하는 500Å, 1000Å의 두께로 증착하였다. 증착된 박막의 두께는 표면 단차 측정기(a-step)을 이용하여 측정하였다.

2.3 X-Ray 회절실험과 시료 표면 관찰

각 buffer layer에 따라 Zn의 우선배향방향을 알아보기 위해 2θ는 25~90° 범위에서, 0.05° step으로 step당 20초의 시간으로 step scan하여 XRD 회절실험을 행하였다. 측정된 데이터는 Pseudo-voigt 법으로 fitting하였고, 이때의 G.O.F(Goodness of Fitness)값은 1.424 ~ 1.814의 값으로 fitting되었다.

FE-SEM(Field Emission- Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4700)을 이용하여 가속전압은 15kV, 배율은 ×40K, WD는 20mm 내외로 표면형상을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al, Ag buffer layer 위에서 Zn 필름의 성장 속도

Zn 필름 성장에 대한 buffer layer의 영향을 관찰하기 위하여 Al과 Ag의 buffer layer 위에 증착되는 Zn 필름의 성장속도를 측정하였다. 실제 substrate 역할을 하는 buffer layer는 Zn 필름의 우선배향에 영향을 줄 수 있다. Al 위에서의 Zn 필름은 9~10Å/s의 속도로 증착되었으며 이는 Ag 위 Zn 필름의 성장속도 2~5Å/s 보다 매우 높았다. 이러한 다른 buffer layer 위에서 서로 Zn 필름의 성장속도가 나타나는 것은 필름들이 다른 우선배향을 가지고 성장하기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 X-Ray 회절실험

Al, Ag buffer layer 위에 Zn을 증착한 시편들의

XRD 회절패턴을 그림 1, 2에 나타내었다.

Al buffer layer의 경우 Si wafer에 fcc 구조를 가지는 Al은 (111) 피크를 보여준다. 그 위에 증착된 Zn은 hcp 구조의 최조밀면인 (002) 피크와 (100), (101) 피크가 함께 있는 것이 관찰되었다.

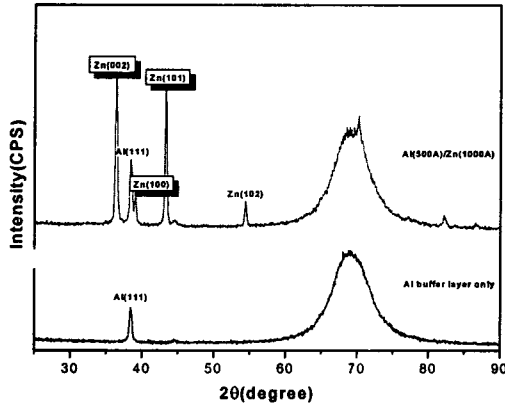


그림 1. Al(500Å)/Zn(1000Å) XRD 데이터

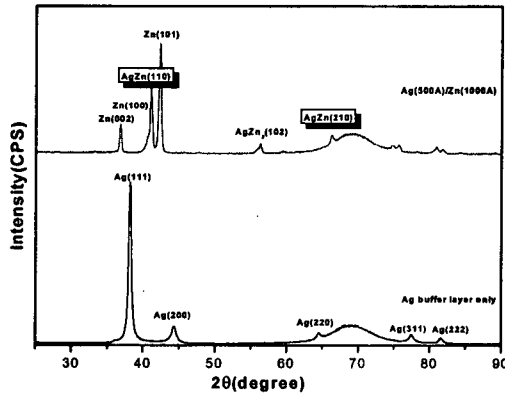


그림 2. Ag(500Å)/Zn(1000Å) XRD 데이터

또 Al과 Zn간의 금속간 화합물은 발견되지 않았다. Al에 20 a/o의 Cu를 첨가한 경우에도 Al에서는 (111) 주피크가 관찰되고, Zn의 주피크는 (002)이었다. 그러나 Ag buffer layer 위에 Zn을 증착한 시편의 XRD 데이터를 나타낸 그림 2.에서 볼 수 있듯이 Ag는 fcc의 최조밀면인 (111) 피크가 관찰되었으며, Zn과 상호작용으로 인해 AgZn(cubic, $a_0=7.635\text{Å}$), AgZn₃(Tetragonal, $a_0=2.822\text{Å}, c_0=4.427\text{Å}$)와 같은 금속간 화합물을 생성함을 알 수 있다. 또, Al의 경

우와는 다르게 Ag 위에 Zn에서는 (002) 피크가 상대적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

각 시편의 경우 우선배향을 상대적으로 평가하기 위해 X-ray 패턴에서 관찰된 피크를 사용하여 다음의 식을 이용하였다^[4].

$$(POQ)_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\left(\frac{I_{hkl}}{\sum_{hkl} I_{hkl}}\right) (FWHM_{hkl}) \left(\sum_{hkl} I_{hkl}\right)}$$

그림 3에서, Al-based buffer layer의 경우는 Zn은 최조밀면인 [002] 방향으로 성장함을 알 수 있으나 Ag-based buffer layer의 경우는 [002], [100], [101] 방향이 혼합되어 관찰되었다.

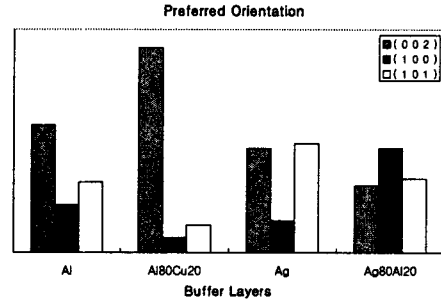


그림 3. Buffer Layer 종류에 따른 우선배향정도

필름의 우선배향에 영향을 미치는 핵생성과 성장 방향은 buffer layer와 필름 사이의 계면에너지, 실험 온도에 따른 과포화도, 오염 및 결함에 의해 제공된 우선 핵생성 site와 관련이 있는 것으로 알려지고 있다^[5].

본 연구에서 수행하였던 동일한 실험조건하에서는 계면에너지가 필름의 우선배향도와 성장속도에 큰 영향을 미치는 주요한 인자로 생각된다.

(111) 기지조직을 가진 Al 위에서는 우선배향된 (002) 조직의 Zn이 성장되었는데, 이는 Al의 (111)면에서의 원자간거리가 Zn (002)면의 원자간거리와 matching이 잘되기 때문인 것으로 사료된다.

Ag 위에서 증착된 Zn 필름에서는, Zn과 Ag간의 상호작용으로 인해 새로이 생성된 AgZn 화합물에 의해 계면에너지가 변화하게 된다^{[6][7]}. 그 계면에너지는 2차원 lattice matching 분석으로 이들 금속간의 계면에너지를 상대적으로 평가할 수 있다. 이러한 2차원 mismatching 분석을 이용하면 AgZn의 (110)면은 Zn의 (101), (002), (100)면과 mismatching

정도가 비슷하며 이로 인하여 혼합된 조직이 생성되는 것으로 사료된다. 하지만 Zn 필름의 두께가 증가함에 따라(2000Å) 점차적으로 (002) 배향조직이 X-ray 패턴 상에서 관찰되었으며 이는 계면에너지보다 Zn의 표면에너지가 두꺼운 필름의 성장의 주요한 인자로 작용하기 때문인 것으로 사료된다^[8].

또한, Scherrer eqn.을 이용한 각 시편의 Zn 결정립 크기를 측정된 결과, 합금원소의 첨가로 인해 각각의 경우 결정립은 아주 미소한 정도의 변화만이 관찰되었다.

3.3 박막의 미세구조 관찰 및 접착력 측정

FE-SEM을 이용하여 관찰한 시편의 표면형상을 관찰하였다. Al buffer layer의 경우보다는 Ag buffer layer 위에 Zn을 증착한 경우의 시편에서 치밀하게 증착된 Zn을 볼 수 있다. 또한, Ag-based buffer layer의 경우 Ag와 Zn간의 상호 작용으로 인해 금속간 화합물이 형성되고 이로 인해, Al-based buffer layer의 경우보다 훨씬 높은 접착강도를 나타내었다.

4. 결 론

본 실험에서는 Al, Al-Cu, Ag, Ag-Al buffer layer 위에 Zn을 진공 열증착하여 여러 가지 buffer layer가 Zn의 우선배향방향과 결정립 크기, 표면형상에 미치는 영향을 관찰하였다.

Zn의 성장속도는 계면에너지에 영향을 받는 우선배향방향에 크게 영향을 받는 것이 관찰되었다. 접착력 특성은 계면사이의 새로운 상의 생성에 의해 영향을 받았다.

Al-based buffer layer에서 Zn은 최조밀면인 (002)면에서 성장하였고, Ag-based buffer layer에서는 특정한 우선배향방향은 관찰되지 않았으나, AgZn와 같은 금속간 화합물이 관찰되었다.

또 Zn의 두께를 증가시켰을 경우, Ag의 경우 두께가 얇았을 때 존재되었던 우선배향이 [002] 방향으로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

Zn의 결정립 크기를 변화시키기 위해 Al, Ag에 각각 Cu와 Al을 20a/o를 첨가하였으나, 캐패시터의 물성에 큰 영향을 미칠 정도의 결정립 크기의 변화는 없었다.

참고 문헌

- [1] A. Tomago, T. Shimizu, Y. Iijima and I. Yamaguchi, IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-12, pp293-300, 1977
- [2] 鈴木 速二, "필름 콘덴서와 그 사용사례", 월간전기기술, 99년 10월호, pp46-48, 1999
- [3] D. B. Knorr, S. M. Merchant, M. A. Biberger, J. Vac. Sci. Technol. B 16(5), 1998
- [4] F. Paraguay D., J. MOrales, W. Estrada L., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Thin Solid Films, vol. 366, pp16-27, 2000
- [5] J. L. Robins, Applied Surface Science, vol. 33/34, pp379-394, 1988
- [6] A. Zur and T.C., McGill, J. Appl. Phys. vol. 55, pp378, 1984
- [7] A. S. Yapsir, C. H. Choi and T. M. Lu, J. Appl. Phys. vol. 67. pp796, 1990
- [8] S. A. Dregia, R. Banerjee, and J. L. Fraser, Scripta Materialia, Vol. 39, No. 2. pp217-223, 1998