

진공증착된 Zn박막의 seed layer에 따른 구조와 특성

Structures and properties of vacuum-evaporated Zn thin films with various seed layers

민복기*, 김인성*, 송재성*, 이병윤†, 박경엽†, 위상봉§
(B. K. Min*, I. S. Kim†, B. Y. Lee†, K. Y. Park†, S. B. Wee§)

Abstract

The effect of the constituent elements and their composition of the seed layer on the properties of the evaporated Zn thin films was investigated. It was carried out by the analysis of the preferred orientation and the grain size, and the corrosion characteristics. Seed layers were prepared by evaporation of Al and AlCu respectively, and here the Cu content as additives of the source materials of seed layers were designed 5 a/o to 20 a/o. The values of full width at half maximum (FWHM) of the (002) x-ray diffraction peaks of Zn decreased by increasing the amount of the additives on Al seed layer, as a results, the grain sizes also decreased. In order to characteristics of Zn thin films evaporated on the various seed layers, electrical resistivity changes with a function of time at the temperature of 40°C and the relative humidity of 80%, as a result, the relative resistivity changes were increased by decreasing the grain size and the FWHM values of (002) peaks of Zn.

Key Words(중요용어) : zinc, vacuum evaporation, metallized, capacitor, corrosion

1. 서론

기술의 발전과 더불어 모든 전기·전자기기 또는 부품의 경박단소화 및 고성능화에 대한 요구에 부응하는 새로운 제품들이 속속 등장하고 있다. 캐패시터의 경우에 있어서도 예외는 아니어서 줄곧 사용되어 오던 paper-foil 또는 plastic film-foil 캐패시터의 구조가 발전하여 금속막 증착필름 캐패시터가 출현한지도 이미 수십 년이 되었다. 이러한 금속막 증착 필름 캐패시터는 전극으로서의 역할을 하는 금속 증

착막의 두께가 전극 foil의 그것에 비해 월등히 얇기 때문에 부피 및 무게를 줄일 수 있고, 또한 자기치유(self-healing) 특성이 있어 내구성과 안정성이 뛰어나다는 장점이 있다. 그러나 한편으로는 이러한 특성을 충분히 나타내게 하기 위해서는 금속막 증착에 있어서의 신뢰성 확보가 중요하다.[1]

근래에 이르러 캐패시터의 유전체로는 polyester (PE), polyethylene terephthalate(PET), polycarbonate (PC), polypropylene(PP) 등의 고분자 필름이 주로 사용되나, 경우에 따라서는 paper가 사용되기도 한다. 금속증착필름은 이러한 유전체 필름에 전기전도가 양호하고 증착이 용이한 금속인 Al, Zn, Al/Zn 또는 이를 포함하는 적절한 금속을 진공증착법으로 수 백Å 정도의 두께로 얇게 증착한 것이다. 현재에는 위에 열거한 것들 중에서도 Zn 증착 필름이 그 용점이 낮고 적절한 전기전도도를 갖고 있어 자기치유 능력이 다른 것들에 비해서 뛰어나며, 따라서 캐

* 한국전기연구소 박형전기소자 T.F.T.
(경남 창원시 성주동 28-1
Fax: 055-280-1590
E-mail : bkmin@keri.re.kr)

† 한국전기연구소 신전력기기 연구그룹

§ 한국기술교육대학교 정보기술공학부
(충남 천안시 병천면 가전리 307번지)

패시터 운전중에 발생할 수 있는 캐패시턴스 손실이 적다는 등의 이유로 월등히 많이 생산되고 있다.

그러나 Zn는 그 자체만으로는 고분자 필름 상에 증착하는 것이 쉽지 않고, 더불어 Al 증착막에 비하여 대기 중의 수분과 산소에 의해서 부식되는 경향이 강하다[2,3]. 따라서 대량으로 생산되는 Zn 증착 필름의 보관 및 유통과정 또는 제품생산공정을 거치는 사이에 증착막의 산화가 일어나거나 또는 산화될 수 있는 분위기를 내포하게 된다면 제품의 신뢰성이 크게 위협받게 될 것이며, 따라서 보다 안정적인 Zn 증착 필름을 제조하는 것이 요구된다.

일반적으로 금속재료의 부식은 그 재료의 미세구조와 밀접한 관계가 있으며, 박막에 있어서는 특히 그러하다. 한편 박막의 제조 시에 그 증착 조건을 달리 함으로써 미세구조의 변화를 피할 수도 있으리라고 예측된다.

따라서 본 연구에서는 Zn 박막을 증착하기에 앞서 기판에 각각 다른 조성의 seed layer를 먼저 형성함에 의해 그 위에 증착되는 Zn 박막에서 나타날 수 있는 미세구조의 변화를 조사하고자 하였다. 또한 Zn 증착 박막에 대한 가속 부식실험을 행함으로써 각각의 조건에 대한 부식 특성을 고찰하고, 나아가서는 내식성 향상 방안을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

박막의 제조는 진공증착장비(HUS-5GB, Hitachi)를 이용하였으며, 증발원(heating source)으로는 텅스텐 boat와 BN(Boron Nitride)를 사용하였다. Zn 박막을 증착시키기 위해 앞서 씨앗층(seed layer)으로서 Al만 있는 경우와, Al에 Cu가 각각 5, 10 및 20 a/o 첨가된 모재를 사용하여 증착하였다.

이렇게 형성된 각각의 seed layer 위에 Zn 박막을 역시 진공증착법으로 형성하였다. 이때 진공 챔버 내에 증발원을 2개 놓아 먼저 seed layer를 증착시킨 후 바로 Zn 박막을 제조하는 방법을 적용하였다.

각각 박막 제조에 사용된 Zn, Al, Cu는 모두 99.99% 이상의 순도를 갖는 재료들이었으며, 기판으로는 PET 필름과 함께, 각종 분석의 편이를 위하여 21×21 mm²의 조각 Si wafer를 동시에 사용하였다.

증착된 Zn 박막의 두께는 500Å~800Å 정도이었다. 그러나 seed layer의 두께는 측정이 곤란하였으며, 면저항(sheet resistivity) 측정이 되지 않는 것으로 보아 연속적인 막으로 형성되지 않는 것으로 보인다. 박막시료의 두께 측정에는 surface profiler (α -step 500, Tenco Instruments)를 사용하였다.

박막의 구조 분석은 X-ray diffraction (XRD)으로

행하였고, SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 박막 표면의 미세형상을 관찰하였다. XRD의 경우 Cu K α 선을 이용하였다.

제조된 Zn 박막의 부식 특성은 박막의 면저항의 변화를 측정함으로써 간접적인 정보를 얻고자 하였다. 이때 대기 중에서의 산화에는 장시간이 소요되므로, 온도 40°C 및 상대습도 80%의 열악한 조건에서 방치시키면서 시간에 따른 박막의 전기저항을 측정함으로써 박막의 산화에 대한 상대적인 평가지표로 활용하고자 하였다.

박막의 전기저항은 4단자 방식을 이용하여 측정(755601 Digital Resistance Meter, YOKOGAWA)하였다. 단자간 거리는 1.5 mm인 것을 사용하였으며, 단자의 압력은 항상 일정하도록 조절된 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Seed layer의 조성이 변화함에 따라서 증착되는 seed layer의 미세구조에 변화가 있을 것으로 예측되며, 이와 더불어 그 위에 증착되는 Zn 박막의 미세구조에도 영향이 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서 설정한 seed layer 재료인 Al과 Cu는 용융점이 서로 다르며 증기압 또한 다르다. 그 결과로 초기에 정한 조성대로 증발재료 모재를 제조하여 증착하더라도 형성되는 박막의 조성과는 차이가 나게 된다. 표 1에 제조된 seed layer에 대하여 조성 분석한 결과를 나타내었다. 또한 이후 본 논문 서술의 편이를 위하여 각 시료에 부여한 명칭을 함께 나타내었다.

표 1. 각각의 seed layer에 대한 정량 분석 결과.

Table 1. Quantitative analysis results of Al and Cu for seed layers

note	aimed composition	analysed composition
M0	Al only	Al only
M1	5 a/o Cu - Al	2.4 a/o Cu - Al
M2	10 a/o Cu - Al	4.0 a/o Cu - Al
M3	20 a/o Cu - Al	12.2 a/o Cu - Al

본 연구에서 선정된 seed layer 재료인 Al과, 첨가 원소로 선정된 Cu 및 금속증착막 재료인 Zn의 물리적 성질을 표 2에 나타내었다.

표 2. Seed layer 원소 및 Zn의 원소 특성

Table 2. Characteristics of the seed layer elements and Zn

	결정 구조	원자 반경 (Å)	Bond length (Å)	Cell Parameter (Å)	Electrical resistivity [$\mu\Omega\text{-cm}$]
Al	FCC	1.25	2.84	4.05	2.65
Cu	FCC	1.35	2.56	3.61	1.7
Zn	HCP	1.35	2.67	2.66(4.95)	5.9

각각의 seed layer 위에 Zn 박막을 증착하였으며, 이때 증착된 두께는 500Å ~ 800Å 정도이었다. Zn는 용융온도도 419°C로 낮고, 증기압도 높기 때문에 증발원의 온도를 약 700°C 정도로 유지하여야 하며, 진공조 내의 진공도를 2×10^{-3} Torr 정도로 하여 증착하였다.[4]

증착된 Zn 박막의 구조 분석을 위하여 X-선 회절 실험을 하였으며, 그림 2에 대표적인 회절 패턴을 나타내었다. 회절 패턴에서 나타난 바와 같이 (002) peak가 강하게 나타나고 있으며, 이는 일반적으로 박막에서 흔히 나타나는 우선배향 성장의 결과라 할 수 있다.

그림 2에 나타난 시료 이외에도 모든 시료가 같은 양상으로 우선배향성을 나타내고 있으며, 따라서 각 시료에 대한 (002) peak로부터 구조적인 정보를 상대적으로 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

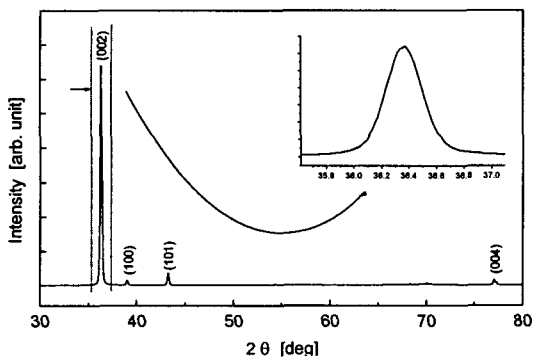


그림 2 Zn 증착 박막의 X-ray 회절 패턴

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of evaporated Zn thin film

또한 이들 각각의 seed layer 위에 증착된 Zn 증

착막의 (002) 회절 peak들로부터 FWHM을 구하여 표 3에 나타내었으며, 이를 그림 3에도 나타내었다..

표 3. 각각의 seed layer 위에 증착된 Zn 박막의 (002) 회절 peak에서의 반가폭

Table 3. The values of the FWHM values of the (002) peaks of the Zn thin films evaporated on each seed layers

note	seed layer	FWHM (deg)
M0	Al only	0.3305
M1	2.4 a/o Cu - Al	0.3651
M2	4.0 a/o Cu - Al	0.3652
M3	12.2 a/o Cu - Al	0.3871

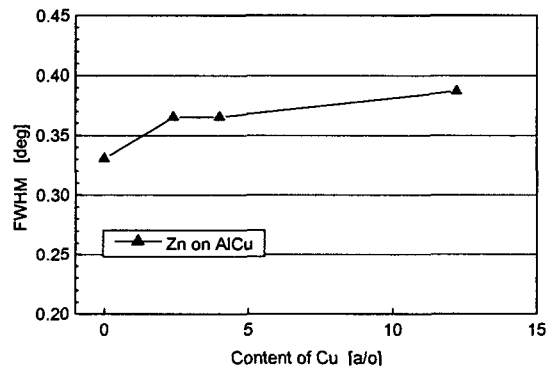


그림 3 Seed layer의 조성에 따른 Zn 증착 박막에서의 (002) 회절선의 반가폭 변화

Fig. 3 FWHM value changes of evaporated Zn thin films with the Cu content of the seed layer

그림 4에는 증착 박막을 온도 40°C, 상대습도 80%인 대기 조건에서 방치하면서 시간의 경과에 따라 전기저항의 변화를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 FWHM이 큰 시료가 시간에 따라 저항의 변화가 크게 나타나고 있으며, 또한 seed layer에 Cu가 첨가되지 않은 것(M0)에 비하여 Cu가 첨가된 경우(M1,M2,M3)가 그 위에 증착된 Zn 박막의 전기저항의 변화가 적었다. 즉 이는 부식이 더디게 진행된다는 것을 의미하는 것으로 볼 수 있다.

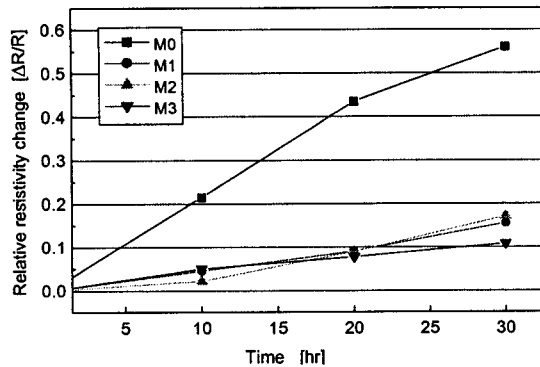


그림 4 seed layer상에 증착된 Zn 박막에서의 시간에 따른 전기저항의 변화(40°C, 80% 상대습도 조건에서).

Fig. 4 Relative resistivity changes with aging time under the condition of 40°C and relative humidity of 80% for evaporated Zn thin films on the noted seed layers.

Scherrer 식[5]에 따르면 입자크기(grain size)는 FWHM 값에 반비례한다. 따라서 본 저항 변화의 결과로부터 입도가 작은 쪽이 부식이 덜 되는 것이 된다. 이 결과는 Inturi 등[6]이 연구한 결과와 일치하는 것으로, 비록 그들은 304 스테인레스강 박막의 부식 특성에 대한 연구이기는 하나 입자가 작아지면 입계가 증가하게 되고 따라서 부식되기 쉬운 곳의 면적이 넓어지기 때문에 그만큼 분산되기 때문에 결과적으로 부식의 진행이 더디다고 하는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 금속막 증착 캐패시터의 증착재로 널리 사용되고 있는 Zn 박막의 대기 산화에 대한 내식성의 향상 방안의 하나로 Zn 박막의 증착에 앞서 seed layer를 도입하고, 또한 seed layer에 결정구조상 조밀격자 구조를 가지고 있으며, 전도도가 좋은 Cu를 기존의 seed layer 재료인 Al에 소량 첨가함으로써 그 위에 증착되는 Zn 박막의 미세구조의 변화를 유도하고 따라서 부식특성을 개선하고자 하였다.

Seed layer인 Al에 Cu가 첨가된 경우 그렇지 않은 경우보다 저항증가가 상당히 줄었으며, 그 차이는 시간이 경과할수록 컸다. X-선 회절 결과로부터 Cu가 첨가된 경우 그 위에 증착되는 Zn 박막의 입도가 감소하였으며, 이러한 입도의 감소는 입계의

증가로 이어지며, 이것은 부식이 진행될 수 있는 site를 분산시키는 결과가 되므로 전반적으로 고르게, 그러나 더디게 부식이 진행되는 결과로 이어진다고 보여진다.

참고 문헌

- [1] A. Tomago, T. Shimizu, Y. Iijima, and I. Yamauchi, "Development of Oil-impregnated All Polypropylene Film Capacitor", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-12, pp.293-300, 1977.
- [2] D.G. Shaw, S.W. Cichanowski, A. Yializis, "A Changing Capacitor Technology - Failure Mechanisms and Design Innovations", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-16, No. 5, pp.399-413, 1981 Oct.
- [3] 이형직 역, "박막프로세스의 기초", 반도체출판사, p.38, 1992
- [4] R.V. Stuart, "Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering", ACADEMIC Press, p.68, 1983
- [5] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., p.102, 1978
- [6] R.B. Inturi and Z. Szklarska-Smialowska, "Localized Corrosion of Nanocrystalline 304 Type Stainless Steel Films", Corrosion, Vol. 48, No. 5, pp.398-403, 1992 May