



Nb seeding이 Ag 박막 성장모드에 미치는 영향에 대한 열역학적인 고찰

변응선^{a*}, 김동호^a, 전상조^b

^a한국기계연구원 표면기술연구센터, ^b국방기술품질원 합정센터

Thermodynamics Consideration of Growth Mode of Silver Islands by Transition Metal Seeding

Eungsun Byon^{a*}, Dong-Ho Kim^a, Sang-Jo Jeon^b

^aSurface Engineering Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials,
 Changwon 641-010, Korea

^bShipbuilding Center, Defense Agency for Technology and Quality, Seoul 130-650, Korea

(Received December 11 2006 ; accepted February 14 2006)

Abstract

For low-emissivity application on window glass, coalescence of thin film silver islands is crucial for high transmittance in the visible and high reflectance in the infrared. It is well known that the underlayer affects the growth mode. In this work, the effect of the underlayer on the growth of silver films deposited by filtered cathodic vacuum arc is discussed. While a nominal 0.1 nm niobium underlayer has promoted the coalescence of silver islands, a 0.2 nm layer did not show these features. From a thermodynamic approach, Nb seeding less one monolayer is considered to reduce the surface energy between the silver atoms and Nb/TiO₂ surface, resulting the change of its growth from 3D islands to 2D-layer modes. If the seed layer exceeds one monolayer, however, a rougher surface is formed because the surface energy of Nb itself is superior to that of Nb-TiO₂. The onset of silver layer on the roughened Nb surface is required more silver.

Keywords: Thin film, Filtered cathodic vacuum arc, Coalescence, Nb seeding, Low-emissivity

1. 서 론

Low-emissivity (low-e) 유리코팅기술이 활발히 연구되고 적극적으로 활용되는 이유는 지구 온난화에 관련된 전 세계적인 에너지 절약과 효율적 이용방안 마련을 위한 노력이 있기 때문이다. 전 세계 전기에너지 생산규모는 1993년에서 2000년까지 연평균 약 6.5%, 2000년에서 2010년까지 연평균 약 5.3% 증가할 것으로 보고되고 있으며, 이와 함께 유가상승 등의 문제로 인하여 선진국에서는 에너지 절약문제에 대한 심각성을 자각하고 주거 및 산업 건축물의 에너지효율에 관한 법적 규제를 통해 기능성 유리의 사용을 유도하고 있다.

유리에 광필터 기능을 가지는 광기능성 박막을 코팅하게 되면 겨울철에는 실내의 난방기구에서 발생하는 적외선을 반사하여 차단하고 여름철에는 실외에서 태양열로부터 발생하는 복사열을 실내로 들어오는 것을 차단하여 단열성을 높이는 역할을 하게 된다. 또한 이러한 기능성 유리는 태양광의 가시광선은 70% 이상 투과하도록 하여 일과시간에 전등사용을 최대한 억제하고 쾌적한 사무환경을 조성하는 수단으로 활용가능하다.

Low-e 유리는 Glass - Metal Oxide - Silver - Blocker - Metal Oxide의 기본적인 구조를 가지고 있는데, 여기서 Ag 층과 Blocker로 사용되는 금속박막은 15 nm 이하의 두께로 코팅되며 산화막은 50 nm 이하로 코팅하여 사용하고 있다¹⁾. 산화물 기판상에서 Ag의 성장은 Volmer-Weber 모드, 즉 Ag island가

*Corresponding author. E-mail : esbyon@kmail.kimm.re.kr

먼저 형성되고 이들의 합체 (coalescence)를 통해 연속적인 막을 형성하는 과정을 거치게 된다. 따라서 빠른 Ag island의 합체는 우수한 광학적 품질을 갖는 기능성 유리코팅에 있어서 매우 중요한 요소가 된다.

기존의 low-e coating은 대부분 스퍼터링법을 이용하여 증착하고 있는데²⁾, 이 방법은 대면적, 대량생산이 가능하다는 장점을 가지고 있으나, 입사이온의 에너지가 낮아 Ag island 합체 및 기타 하지층을 형성하는데 필요한 임계두께가 크며, 따라서 광투과도 감소 및 표면 어울림 등의 결함이 발생한다는 단점이 있다.

이를 개선하기 위하여 저자들은 입사이온의 에너지가 스퍼터링에 비해 10배 가량 큰 진공아크 공정을 이용하여 위 임계두께가 스퍼터링의 13 nm에 비해 작은 8 nm에서 일어남을 보고한 바 있다³⁾. 또한 Ag의 젖음성 향상과 임계두께의 저하를 위해 산화물층 위에 Nb을 수 monolayer 증착하면 더 빨리 Ag의 합체가 일어남을 관찰하였다⁴⁾. 각 시편에 대해 Ag island의 합체를 나타내는 임계두께, Ag Island의 크기 분포 및 표면 거칠기를 각각 측정하고, 공칭두께 0.1 nm의 Nb를 증착한 시편에서는 임계두께가 낮고 매우 평탄한 박막을 얻을 수 있는데 반해, 공칭두께 0.2 nm Nb를 증착한 시편에서는 오히려 임계두께 및 표면 거칠기가 크게 증가함을 알 수 있었다.

본 논문에서는 Ag/Nb/TiO₂ low-e 박막을 합성할 때 Nb 천이금속층의 두께가 Ag island 합체에 미치는 영향을 열역학적 고찰을 통해 설명하고자 한다.

2. 실험방법

슬라이드 글라스 위에 TiO₂ 박막을 50 nm 스퍼터 코팅한 후, Nb 천이금속층과 Ag 층을 진공아크법에 의해 증착하였다. 실험에 사용된 장치 및 상세한 합성 조건은 저자들의 이전 논문에 상세히 보고하였다^{3,4)}.

진공아크 방전은 고순도의 Nb 또는 Ag 봉(직경 6.25 mm)과 내경 25 mm의 동관사이에 다음과 같은 순서로 발생시켰다. 양극펄스 전원으로 부터 양극과 음극사이에 아크전류가 인가됨과 동시에 촉발 펄스가 인가되어, 먼저 촉발전극과 음극사이에 작은 아크를 형성한다. 즉 일시적으로 진공절연을 파괴하게 되어 전자의 흐름을 일으키게 된다. 이 과정이 심화되어 아크방전이 일어나고 양극과 음극 간 전류는 수백 A에 이르게 되며, 동시에 음극은 국부적 용융에 의해 급격한 증발 및 강력한 플라즈마 제트

가 형성된다. 아크전류 펄스는 직육면체 형태로 진폭 1.2 kA 펄스폭 600 μs 그리고 펄스 반복율은 1.6 pps였다.

아크소스는 90° 각도의 개방형 전자석 필터를 부착하여 증착에 불필요한 거대입자(macroparticle)를 제거하였다. 음극 표면의 아크 스팟으로부터 방출되는 금속 플라즈마가 90° 전자석 필터 내부로 주입되면, 이온화된 금속 이온과 전자들은 자장의 영향을 받아 필터를 따라 휘어지게 되나, 이온화되지 않은 거대입자들은 직선운동을 하게 되므로 플라즈마로부터 쉽게 제거되어, 완전히 이온화된 금속 플라즈마가 기판에 도달(필터 출구로부터 150 mm에 위치), 천이금속층 또는 Ag 박막을 형성하게 된다. 반응챔버는 1.0×10⁻⁴ Pa 이하까지 cryogenic 펌프로 진공배기 되었으며 증착시 별도로 가스를 공급하지 않았다.

박막의 증착속도는 상대적으로 두꺼운 박막을 증착한 후 알파스텝으로 그 두께를 측정하고 다음 인가한 펄스수로 나뉘 구하였다. Ag island의 합체는 저자들의 이전 논문에 기술한 바와 같이 in-situ 면저항 측정법을 통해 결정하였다^{3,4)}. TiO₂/glass 기판위에 25 mm×25 mm 크기의 마스크를 올려놓고, 기타 부위는 Ag를 1 μm 두께로 스퍼터 코팅하였다. 이후 마스크를 제거하고 접촉패드 양단에 전극을 연결한 다음 Keithley 177 미세 저항측정기를 이용해 Ag 코팅두께 (별도로 언급이 없는 경우 nominal thickness를 의미함)에 따른 면저항 변화를 측정하여, 저항의 급격한 저하가 일어나는 두께를 Ag island의 합체가 일어나는 임계두께로 정의하였다.

3. 실험결과

TiO₂/glass 기판위에 진공아크법으로 Ag를 코팅하

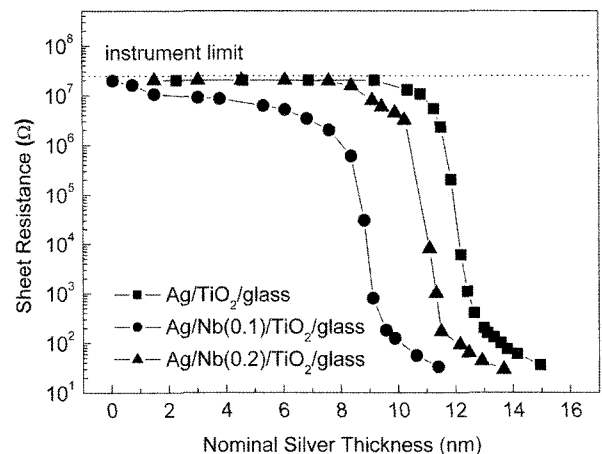


Fig. 1. Evolution of sheet resistance of silver films as a function of transition metal seed layer.

면서 면저항 변화를 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. Ag 코팅두께에 따른 면저항의 변화는 그림에서 보는 바와 같이 세 영역으로 구분되어 있다. 1) Ag 클러스터 또는 island가 개별적으로 분산되어 분포하는 영역 (높은 면저항을 보임), 2) 서로 인접한 island 사이에 short-link conduction이 시작되는 영역 (면저항의 저하가 급격히 일어남), 3) 연속적인 박막 (continuous film)이 형성되어 면저항이 금속 Ag의 면저항에 근접하는 영역.

두 접촉패드사이에 증착된 박막의 두께가 임계두께를 초과하면 Ag island의 합체에 의해 면저항이 크게 낮아지는데, Nb을 0.1 nm 증착한 경우 증착하지 않은 시편에 비해 임계두께가 13 nm에서 8 nm로 크게 감소하였다. 하지만 Nb을 0.2 nm 증착한 경우 오히려 임계두께가 10.5 nm로 증가하였다.

또한 증착 후 Ag 박막의 표면 거칠기도 Ag/Nb (0.1 nm)/TiO₂시편의 경우 Ra 0.65 nm로 Nb을 증착하지 않은 경우 (Ra 2.2 nm) 보다 낮은 값을 보였으나, 0.2 nm의 Nb을 증착한 경우 Ra 2.33 nm로 면저항의 경우와 마찬가지로 크게 증가하였다.

4. 고 찰

그림 1의 결과로부터, 천이금속 seed층이 Ag Island 합체에 미치는 영향은 두께에 따라 다른 경향을 보였으며, 작은 양의 seed층만이 빠른 Ag Island 합체와 평탄한 표면 형성에 기여함을 알 수 있었다.

박막의 성장형태는 열역학적 또는 동역학적인 조건에 의해 좌우된다. 하지만 낮은 온도에서의 증착이나 증착입자의 유량이 매우 클 경우를 제외하고는 성장모드는 대개 열역학적 조건에 의존한다. 따라서 열역학적 평형상태 하에서의 박막의 성장모드는 다음과 같은 요인에 의해 결정된다고 할 수 있다⁵⁾.

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{metal}} + \gamma_{\text{metal-substrate}} - \gamma_{\text{substrate}} \quad (1)$$

여기에서 γ_{metal} , $\gamma_{\text{metal-substrate}}$ 및 $\gamma_{\text{substrate}}$ (J/m²)는 금속표면, 금속/TiO₂ 및 TiO₂ 기판의 자유에너지이다. 만일 $\Delta\gamma > 0$ 이면, 금속은 3차원적으로 성장하게 되며 $\Delta\gamma < 0$ 이면 2차원적인 성장모드를 보이게 된다.

TiO₂ 기판위에 금속박막의 성장모드를 분석하기 위해서는 다음과 같은 가정이 필요하다. 1) 대부분 금속의 표면 자유에너지(0.1-4.0 J/m²)는 TiO₂ (110)의 표면 자유에너지(0.3-0.4 J/m²)보다 높다. 본 연구에 사용된 Nb의 경우 표면 자유에너지가 약 2.7

J/m²이므로⁶⁾ 식 (1)을 이용하여 성장모드를 분석하는 것은 가능하다. 2) γ_{metal} 은 금속/금속간 상호작용하는 힘을 나타내는 것으로서 금속의 승화열 (heat of sublimation, $-\Delta H_{\text{s. of metal}}^0$)로 근사할 수 있다⁵⁾. 3) 산화막 표면에서의 금속산화반응을 제외한 금속/TiO₂ 상호작용과 계면응력을 무시한다면, 금속산화물의 생성열(heat of formation, $\Delta_f H_{\text{oxide of M}}^0$)은 $\gamma_{\text{metal-substrate}}$ 의 크기를 대표한다고 가정한다.

따라서 그림 2에 나타낸 바와 같이 TiO₂ 기판상에서 금속의 성장모드는 $-\Delta H_{\text{s. of metal}}^0$ 과 $\Delta_f H_{\text{oxide of M}}^0$ 의 상대적 크기차이에 의해 3D island (구역 I), 2D layer (구역 II) 및 천이영역 (구역 III)으로 나누어진다. 본 연구에 사용된 Ag의 경우 3D island 모드로 성장함을 알 수 있다.

한편, TiO₂ 기판 상에 천이금속 Nb을 seeding한 경우 기판의 표면은 100% Nb 또는 TiO₂로 구성되어 있지 않고 Nb와 TiO₂가 혼합되어 있는 표면이므로, Nb이 차지하는 면적비(f)를 가정하면 식 (1)은 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$\gamma_{\text{Ag-substrate}} = \gamma_{\text{Ag-Nb}} \cdot f + \gamma_{\text{Ag-TiO}_2} \cdot (1-f)$$

$$\gamma_{\text{substrate}} = \gamma_{\text{Nb}} \cdot f + \gamma_{\text{TiO}_2} \cdot (1-f)$$

$$\Delta\gamma = (\gamma_{\text{Ag}} + \gamma_{\text{Ag-TiO}_2} - \gamma_{\text{TiO}_2}) - f(\gamma_{\text{Nb}} - \gamma_{\text{Ag-Nb}} + \gamma_{\text{Ag-TiO}_2} - \gamma_{\text{TiO}_2}) \quad (2)$$

식 (2)를 k/mol 단위를 갖는 표면에너지 변화로 근사하면 다음과 같다.

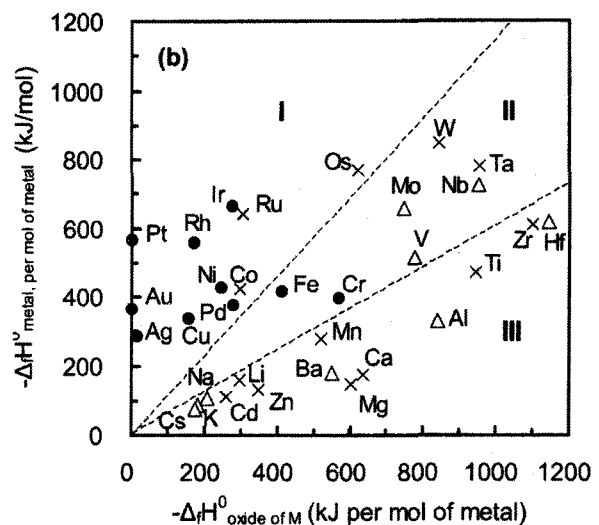


Fig. 2. Description of the growth modes of metals on TiO₂(110) - modified from Fig. 4 in Ref. 5, in which ● and ▲ represent experimentally observed 3D island and 2D layer growth modes, respectively; and × represents the metals whose growth modes have not been determined.

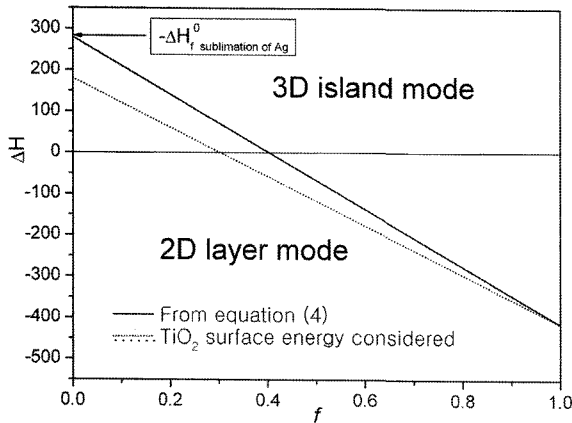


Fig. 3 Change of surface energy in Ag deposition as a function of the coverage of Nb seeds. Solid lines from eq. (4) can be changed into dot-lines by considering the effect of TiO₂ surface energy.

$$\Delta H = (-\Delta_f H_{s, \text{ of Ag}}^0 + \Delta_f H_{\text{oxide of Ag}}^0) - f(\Delta_f H_{s, \text{ of Nb}}^0 - \Delta_f H_{\text{Ag-Nb}}^0 + \Delta_f H_{\text{oxide of Ag}}^0) \quad (3)$$

$\Delta_f H_{\text{oxide of Ag}}^0$ 는 0에 가깝기 때문에 식 (3)은 아래와 같이 정리된다.

$$\Delta H = (-\Delta_f H_{s, \text{ of Ag}}^0) - f(\Delta_f H_{s, \text{ of Nb}}^0 - \Delta_f H_{\text{Ag-Nb}}^0) \quad (4)$$

식 (4)와 문헌으로부터 구한 열역학 자료($-\Delta_f H_{s, \text{ of Ag}}^0 \sim 280 \text{ kJ/mol}$, $-\Delta_f H_{s, \text{ of Nb}}^0 \sim 719 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{\text{Ag-Nb}}^0 \sim 25$)⁷⁾로부터 Nb seed/TiO₂ 기판위에 Ag를 증착할 때의 ΔH 를 계산할 수 있다.

그림 3은 Nb seed의 표면적에 따른 Ag 표면에너지 변화를 계산하여 도시한 것이다. 여기에서 $\Delta H > 0$ 이면 Ag는 3D island 모드로 성장할 것이며, $\Delta H \leq 0$ 이면 2D-layer 모드로 성장하게 된다. 따라서 매우 적은 Nb seed가 증착된 경우 Ag의 성장모드는 순수 TiO₂ 기판과 유사하게 3D island 모드로 성장하나, Nb seed의 양이 증가하여 $f > 0.4$ 이상이 되면 Ag 박막은 2D-layer 모드로 성장하게 된다. 한편, 식 (4)는 TiO₂ 표면에너지(γ_{TiO_2})의 영향이 고려되어 있지 않다. 하지만 실제로는 기판인 TiO₂ 표면은 일정한 표면에너지를 가지고 있어 기판과 증착물질인 Ag 사이의 상호작용이 존재하게 되므로 이를 고려하여야만 한다. 그림 3의 점선은 TiO₂ 표면에너지를 고려하여 재계산한 표면에너지 변화로서, 3D에서 2D 성장모드로의 변화가 일어나는 임계 Nb 표면적이 약 0.3으로 감소하였다.

이상의 열역학적 고찰을 통해 TiO₂ 기판 표면에 Nb를 소량 seed로 증착하게 되면 성장모드가 3D-island 모드에서 2D-layer 모드로 바뀌게 되며,

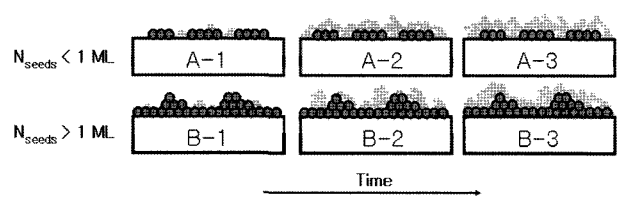


Fig. 4. Conceptual sketches for the effect of Nb seeding on Ag layer deposition.

이로 인해 매우 평탄한 표면형상을 가질 뿐만 아니라 Ag 박막의 면저항 임계두께가 적어짐을 알 수 있었다.

하지만 그림 1에서는 Nb의 seed 양이 0.2 nm로 증가하게 되면 오히려 Ag 박막의 면저항 임계두께가 증가하고 표면이 거칠어 졌다. 이것은 금속 seed 메카니즘과는 다른 상황으로 판단되어 진다. 이를 그림 4에 도식적으로 나타내었다. 즉, 1 단원자층 이하의 극소량의 Nb seed가 존재하는 상황에서는 (그림 4의 A-1) 앞서 기술한 열역학적 메카니즘에 의한 Ag의 2D-layer 성장모드 효과가 우선적이나 (그림 4의 A-2, 3), seed의 양이 1 단원자층 이상이 될 경우 Nb 자체의 표면에너지 효과가 우세해 지므로 Ag의 2D-layer 성장모드 효과가 다소 감소될 수 있다. 그림 4의 B-1과 같이 Nb seed의 양이 1 단원자층을 넘게 되면 Nb 자체의 표면에너지에 의해 Nb 원자들이 3D island 모드로 성장을 하기 시작한다. 따라서 그림 4의 A-1에 비해 거친 표면을 형성하게 되고 이로 인해 면저항 임계두께의 증가 및 표면거칠기 증가가 수반된 것으로 판단된다.

5. 결 론

Ag/Nb/TiO₂ low-e 박막의 합성시 Nb seeding 및 seed의 양이 Ag 층의 성장모드에 미치는 영향을 열역학적인 관점에서 고찰하였다. TiO₂ 기판 표면에 Nb를 소량 seed로 증착하게 되면 성장모드가 3D-island 모드에서 2D-layer 모드로 바뀌게 되며, 이로 인해 매우 평탄한 표면형상을 가질 뿐만 아니라 Ag 박막의 면저항 임계두께가 적어짐을 알 수 있었다. Nb의 seed 양이 증가하게 되면 seed 자체의 표면에너지 효과가 우세해 지므로 Nb 원자들이 3D island 모드로 성장을 하기 시작한다. 따라서 거친 표면을 형성하게 되고 이로 인해 면저항 임계두께의 증가 및 표면거칠기 증가가 수반된 것으로 판단된다.

참고문헌

1. G. B. Smith, G. A. Niklasson, J. S. E. M. Svensson,

1. C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 59 (1986) 571.
2. M. Arab, *Thin Solid Films*, 381 (2001) 15.
3. Eungsun Byon, Tomas W. H. Oates, Andre Anders, *Appl. Phys. Lett.*, 82(10) (2003) 1634.
4. Andre Anders, Eungsun Byon, Dong-Ho Kim, Kentaro Fukuda, Sunnie H.N. Lim, *Solid State Comm.*, 140 (2006) 225.
5. Minghui Hu, Suguru Noda, Hiroshi Komiyama, *Surf. Sci.*, 513 (2002) 530.
6. L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *Surf. Sci.*, 411 (1998) 186.
7. O. Jin, B. X. Liu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 114 (1996) 56.