Journal of Convergence for Information Technology
Vol. 10. No. 8, pp. 137-143, 2020
e-ISSN 2586-4440
DOI : https://doi.org/10.22156/CS4SMB.2020.10.08.137

이산화규소 증착된 스테인레스 기판위에 형성된 은 금속 박막의 급속 열처리에 대한 효과

김경보
인하공업전문대학 금속재료과 교수

Rapid Thermal Annealing for Ag Layers on SiO2 Coated Metal Foils

Kyoung-Bo Kim
Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Inha Technical College

요 약 SiO2 증착된 금속 호일 기판에 형성된 은 금속 박막의 급속 열처리에 대한 물리적 및 화학적 특성 영향을 조사하였다. 은 박막을 150도에서 550도까지 온도를 변화시키며, 각 온도에서 20분 동안 급속 열처리를 진행하였다. 550도에서 표면 거칠기와 저항이 급격하게 증가하는 현상을 발견하였다. 따라서 550도의 열처리 온도 샘플에 대해 조성 분석 기법을 사용하였고, 은 필름 표면에 산소 (O) 및 실리콘 (Si) 원자가 존재함을 확인하였다. 박막의 광학적 특성인, 전체 반사율은 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 특히 550도에서 공정을 진행한 박막은 박막 및 기판 표면으로부터의 다중 반사에 의한 광학적 간섭으로 인해 정현파 특성을 나타냄을 확인하였다. 이러한 현상은 급속 열처리 동안 SiO2 층으로부터 Si 원자의 외부 확산에 기인한 것이다. 본 연구 결과는 다양한 플렉서블 광전자소자의 기판으로 사용할 수 있는 가능성을 제공한다.

주제어 : 은 박막, 이산화규소, 급속 열처리, 금속 호일, 광학 및 전기적인 특성

Abstract This study examined the effects of rapid thermal annealing (RTA) on the physical and chemical characteristics of thin silver (Ag) layers on SiO2 coated metal foils. Ag layers were annealed at various temperatures of the range between 150 °C and 550 °C for 20 min. The surface roughness and resistivity are increased at the annealing temperatures of 550 °C. We also found that oxygen (O) and silicon (Si) atoms exist at the Ag film surface by using compositional analysis in the annealing temperatures of 550 °C. The total reflectance is decreased with increasing temperature. These phenomena are due to an out-diffusion of Si atoms from SiO2 layers during the RTA annealing. The results offer the possibility of using it as a substrate for various flexible optoelectronic devices.

Key Words : Ag, SiO2, Rapid thermal annealing, Metal foil, Optical and electrical properties

1. 서론

귀금속 박막[1-3]은 최근 촉매[4], 광학[5] 및 바이오 센싱[1]의 현대 전자 및 광자 시스템에 적용되었다 [6]. 이전 연구에서 은 나노 입자의 크기와 모양, 박막의 표면 거칠기는 Ag 층의 광학적 또는 전기적 특성에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다 [7,8]. 유전체 기판에 형성된 은막은 표면 분자의 적외선 흡수를 향상시킨다 [9]. 나노 입자의 크기, 내부 및 표면의 구조 및 구성은 전체적인 특성을 결정한다.

금속 호일 또는 폴리머 시트는 일반적으로 롤 투롤 공정을 적용하여 유연 전자 소자 제작에 사용된다[10,11]. 특히, 금속 시트는 폴리머 기판과 비교하여 더 높은 내화학적 안정성 및 낮은 열 저항과 같은 많은 장점을 갖는

*This work was supported by INHA TECHNICAL COLLEGE Research Grant in 2020

*Corresponding Author : Kyoung-Bo Kim(kbkim@inhatc.ac.kr)

Received July 10, 2020
Revised August 4, 2020
Accepted August 20, 2020
Published August 28, 2020

다. 또한, 수증기 및 산소가 기판을 통해 이동하는 것을 방지하기 위해 패시베이션 재료가 필요하지 않다.

샘플에 열을 가하기 위하여 급속열처리(RTA: Rapid Thermal Annnealing) 기술을 사용하였으며, 이 기술은 열처리에 사용되는 furnace 장비보다 원하는 온도까지 빨리 상승시키고 하강시키는 장점을 가지고 있어 반도체 기술에서 많이 활용되고 있다.

본 논문은 SiO_2 증착된 금속 시트에 Ag 층을 형성한 후 급속열처리하여 은 박막의 빛(광학)과 전기 특성에 대한 연구를 수행하였다. Ag 층의 표면 형태는 어닐링 온도에 따른 형상을 관찰하였으며, Ag/SiO_2/Metal 구조의 전기 및 광학 특성을 분석하기 위해 저항 및 광학 반사도를 측정하였다. 연구 내용들은 최근 다양하게 연구되고 있는 4차 산업의 중요한 부품인 광센서를 제작하기 위한 박막으로 응용 및 융합가능하다.

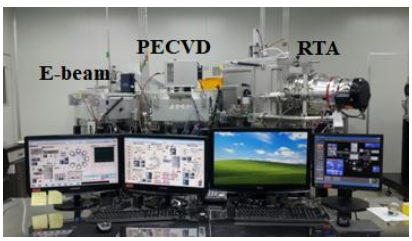


Fig. 1. Equipment system consisted of E-beam, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), and RTA.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Ag 및 SiO_2 층의 증착을 위해 127㎛ 두께의 금속 호일을 사용하였다. 이 금속 호일을 사용한 이유는 현재 양산되는 금속 소재 중에서 가장 낮은 거칠기 특성을 나타내어 실제 태양 전지 생산에 이용되었기 때문이다.

Fig. 1은 연구를 수행하기 위한 실험장치도로 다양한 장비가 load lock을 중심으로 연결된 클러스터 시스템이다. 다음은 샘플을 제작하기 위한 실험과정이다.

모든 샘플은 산소플라즈마에 의해 처리되었다. 산소플라즈마를 사용한 반응성 이온 에칭 프로세스는 금속 증착 전에 가능한 표면 오염을 제거하는데 매우 효과적이었다. 3.9Pa (즉, 30mTorr)의 내부압력, 20도의 온도 및 300W 파워로 5분 동안 진행하였다. 다음으로, 어닐링 전에 SiO_2 및 Ag 층을 형성하기 위해, 화학 기상 증착 (PECVD) 및 전자빔 증발 (E-beam evaporation) 기술에 의해 1μm SiO_2와 100nm Ag가 증착되었다.

SiO_2 증착장비인 CVD 시스템에는 평행판 전극이 장착되었고, 두 전극의 면적과 간격은 각각 400cm^2와 2cm다. 100mW/cm^2의 전력 밀도를 상부 전극에 적용하고 하부 전극을 접지시켰다. SiO_2를 형성하기 위한 소스 물질은 SiH_4 가스이다. 공정 압력 및 기판 온도는 각각 2Torr와 300도였다.

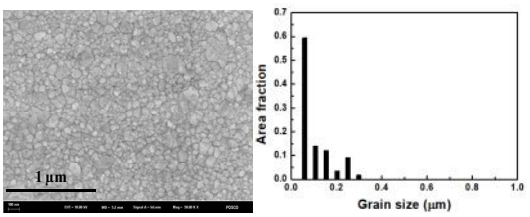
Ag 박막 형성을 위한 전자빔 장비는 150keV로 전자를 가속시켰으며, SiO_2 코팅 후 바로 이온 빔 공정을 진행하였다. 기본 챔버 압력은 1×10^{-7}Torr이고 작동 압력은 5×10^{-5} Torr다. 증착은 상온에서 수행되었다.

다음으로 샘플들을 열처리하기 위해 급속 열 어닐링을 수행하여 전체 공정을 완료한다. RTA의 가열 속도는 8.5도/초로 설정되었으며 온도의 정확도는 2도 이내다. 베이스 챔버 압력은 1×10^{-4}Torr다. 온도에 따른 Ag 막의 영향성을 확인하기 위해 20 분 동안 150도, 250도, 350도, 450도, 550도 수행되었다.

3. 실험 결과

3.1 열처리 조건에 따른 Ag 박막 특성

SiO_2/금속 기판상에 형성된 Ag의 주사 전자 현미경 (SEM: Scanning Electron Microscopy) 결과가 Fig. 2 (a)에 있다. 은을 포함한 귀금속(noble metals)은 산화된 표면에서 3D 섬 모드로 성장되는 것으로 보고 되었다 [12]. Ag 층은 Fig. 2(b)와 같이 입자 크기가 30nm에서 350nm의 범위에서 나타낸다. 인접한 입자들 사이에 공극이 관찰되지 않으며, 이러한 결과는 조밀하고 연속적인 Ag 막을 형성하는 것을 의미한다.



(a) (b)

Fig. 2. (a) SEM top-view image and (b) electron backscatter diffraction (EBSD) distribution graphs showing surface grain sizes of as-deposited film on SiO2 deposited metal substrates.

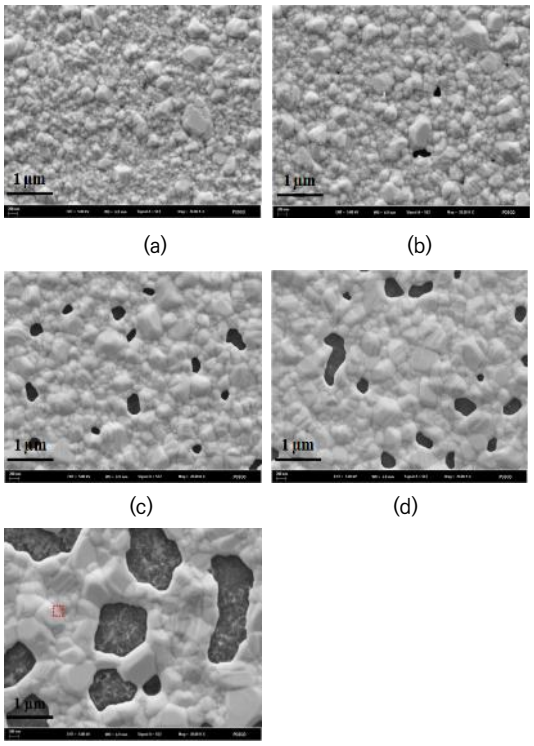


Fig. 3. SEM top-view images of Ag layers on SiO2 formed metal substrates after the annealing process at (a) 150, (b) 250, (c) 350, (d) 450, and (e) 550 oC.

Fig. 3(a)-(e)는 RTA 처리 후 시편 표면 입자의 SEM 이미지를 나타낸다. 열처리된 Ag 층은 매우 불규칙적이고 고립된 홀 형태를 나타내며, 이는 산소 함유 환경에서 Ag 원자의 높은 표면 확산에 기초하여 설명될 수 있다 [13]. 많은 작은 입자들이 보여지며, 이는 아마도 기계적 응력과 표면 산화 효과의 완화에 기안하는 것으로 보인다.

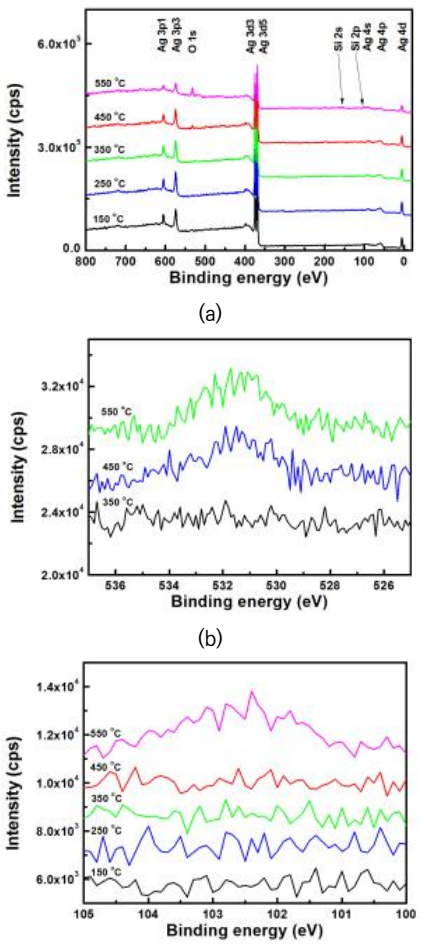


Fig. 4. XPS spectra of (a) Ag films annealed at 150, 250, 350, 450, and 550 oC in the range of 0-800 eV, (b) showing O1s peaks of Ag films annealed at 350, 450, and 550 oC, and (c) showing Si2p peaks of Ag films annealed at 150, 250, 350, 450, and 550 oC.

저온 영역(150도에서 450도)에서, 입자의 응집이 발생하기 때문에 어닐링 온도가 올라감에 따라 입자 사이즈가 증가하는 것으로 관찰되었다. 박막이 250도에서 열처리될 때, 입자가 분리되기 시작하고 갭이 형성되었다. 또한, 이들 입자는 다양한 크기의 3 차원 섬으로 응집되었다. 최대 입자 크기의 미묘한 증가가 관찰되지만, 450도까지는 큰 변화가 발견되지 않았다. 그러나 550도에서는 간극 크기가 급격하게 증가함을 알 수 있다.

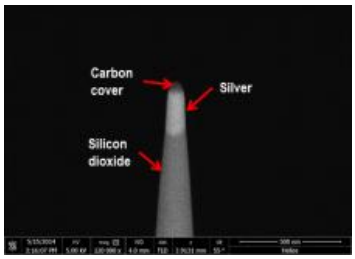
Ag 막과 기판 사이의 화학 반응을 조사하기 위해, Fig. 4에서와 같이 XPS 광전자 분석법 (XPS: X-ray

Photoelectron Spectroscopy) 분석을 사용하였다. 300μm × 700μm의 분석 영역을 사용하여 고해상도 스펙트럼을 추출하였다.

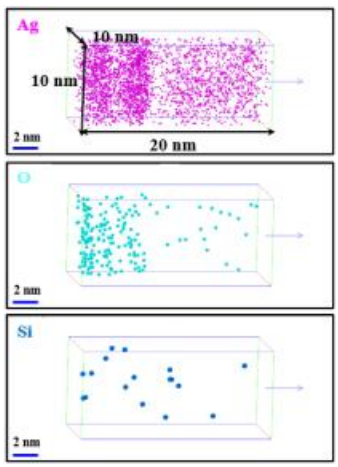
저온 영역 (150도에서 450도)에서 XPS 피크들은 Ag를 나타낸다. 특히, 368.15eV 및 374.15eV에서 Ag3d의 2 개의 특징적인 피크는 은 박막을 의미한다. 그러나, 550도의 온도에서, Si2s 및 Si2p 피크가 관찰되었다. 또한, 450도 이상의 어닐링 온도 후에 O1s 피크이 나타났다.

참고문헌 14와 15에 따르면, Fig. 4(a) 및 4(b)에서처럼 531eV 근처의 에너지는 Ag의 4d와 혼성화 된 산소 2p 궤도에 기인한 것이다. Ag4d 궤도가 친 핵성 산소에 대한 O-Ag 결합에 상당히 기여한다고 설명할 수 있다. Fig. 4(c)의 550도 온도 결과를 보면 대략 102 eV 피크에서의 Si2p는 SiO_2 유형 [16]의 실리콘 산화물의 존재와 연관된다. 명백히, Ag 층으로의 어떤 원소의 일부 확산이나 Ag 및 Si의 일부 산화가 발생했음을 예상할 수 있다. 그러나, 분석 영역이 SiO_2 표면을 덮기에 충분히 크기 때문에, Si2p 스펙트럼의 일부는 노출된 기판상의 SiO_2 층에 의해 기인될 수 있다. XPS 방법은 다양한 온도에서 처리된 은 층의 표면 형태 정보를 설명하기에 충분하지 않다. 따라서, 550도에서 어닐링된 Ag 층에서 Si, O 및 Ag 원자의 상세한 분포를 조사하기 위해 원자 프로브 단층 촬영 (APT: Atom Probe Tomography) 분석을 추가로 수행하였다. APT는 원자 규모 (약 0.1-0.3nm 깊이 및 측면 0.3-0.5nm)에서 화학 성분을 3D 이미징하는 재료 분석 기술이다. Fig. 5(a)는 팁에 형성된 분석용 샘플을 나타낸다. 10nm × 10nm의 분석 영역은 Fig. 3(e)에서 빨간색 점선으로 되었다. 표면으로부터의 분석 깊이는 20nm이다. Fig. 5(b)는 샘플에서 Ag, O 및 Si 원자의 농도 분포를 보여준다. 결과는 Si 원자가 어닐링 된 Ag 막에 있다는 것을 증명한다.

귀금속 박막을 전자소자 및 광소자의 금속막으로의 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 이들 모든 응용에서, 금속 층의 표면 거칠기는 태양 전지, 유기 발광 다이오드 또는 디스플레이 응용 분야에서 균일성과 관련된 소자 특성에 영향을 준다. 특히, 높은 표면 조도는 국부적인 높은 전기장을 생성함으로써 재료의 특성을 악화시킬 수 있다. SiO_2 증착 된 기판상에서의 RTA 공정에 의한 Ag 층의 표면 거칠기 효과를 관찰하기 위해, Veeco 500-L 장비를 이용한 비접촉 3D 프로파일러 측정을 수행하였다.



(a)



(b)

Fig. 5. (a) Specimen for APT analysis. A carbon layer was coated at the tip. (b) Three dimensional reconstruction with iso-concentration surfaces of silver, oxygen, and silicon for the Ag sample annealed at 550 oC (See the red line mark in Fig. 2(e)).

Fig. 6의 모든 샘플은 0.5mm × 0.25mm의 면적으로 측정되었다. 열처리되지 않은 Ag/SiO_2/금속 호일의 표면 거칠기는 약 201nm였다. 어닐링 온도가 150에서 450도로 증가할 때 거칠기는 227nm에서 247nm로 비교적 완만하게 증가하였다. 그러나, 550도에서 962 nm로 급격하게 증가하였다. SEM, XPS 및 3D 프로파일러 분석으로부터 유도된 Ag 막 특성 결과는 어닐링 온도에 의존하며, 특히 550도에서는 다른 경향을 보인다.

3.2 열처리된 Ag 박막의 전기 및 광특성

다양한 온도에서 처리된 은 나노구조 층의 전기적

특성을 Fig. 7에 나타내었다. 150도에서 450도의 온도에서 측정된 재료 저항은 거의 동일하다. 그러나 어닐링 온도가 550도로 증가하면 저항률은 0.92μm·cm로 증가하는 것이 관찰된다. XPS 및 APT 분석에서 설명된 바와 같이, 어떤 원소가 Ag 물질로 확산하였으며, 또한 산화가 발생했기 때문이다.

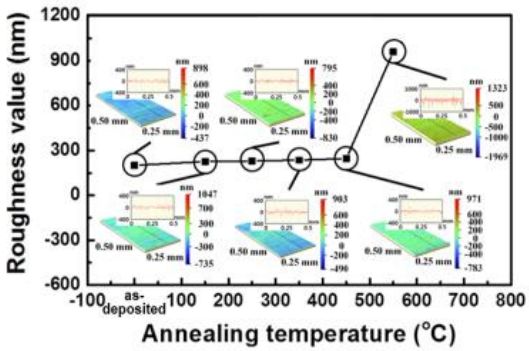


Fig. 6. Surface roughness showing the morphology of 3D profile images for Ag films as-deposited and annealed at 150, 250, 350, 450, and 550 oC in a scanning area of 0.5 × 0.25 mm.

3D 프로파일러로 밀리미터 정도의 표면이 측정되지만 측정 결과가 전체 영역의 표면 거칠기를 반영할 수 없다. 따라서 cm 정도의 표면적에 대한 조도를 모니터링하는 방법으로 총 (Total) 및 확산 (Diffusion) 반사율 측정법이 있다. 측정 영역의 직경은 약 2cm였다. Fig. 8은 다양한 온도에서 20분 동안 어닐링된 박막의 총 반사율 (정반사 반사율과 확산 반사율의 합)을 나타낸다. 근적외선 파장에서 반사율은 매우 높으며, 가시광선 영역에서 감소하고 자외선으로 영역으로 가면 상당히 감소한다. 특히, 550도 어닐링 온도에서는 반사율이 크게 떨어지며, 또한 정현파 진동을 나타낸다. 이 진동은 필름 및 기판 표면으로부터 발생된 다중 반사의 광학적 간섭에 의해 야기된 것이다. 150도와 250도에서 증착 및 어닐링된 막의 경우, 막과 기판 사이에 광학적 간섭이 없으며, 반사율은 높다. 그러나, 350도 및 450도 열처리된 박막의 경우, 반사 스펙트럼은 더 작은 진폭을 갖지만 진동을 유지한다. 550도와 350-450도 사이의 간섭 진동 강도의 차이는 Ag 필름의 산화와 Ag 입자와 입자 사이의 갭에 기인한 것이다.

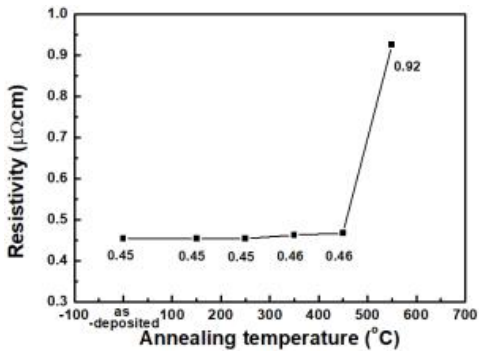


Fig. 7. Electrical resistivity for Ag films as-deposited and annealed at 150, 250, 350, 450, and 550 oC.

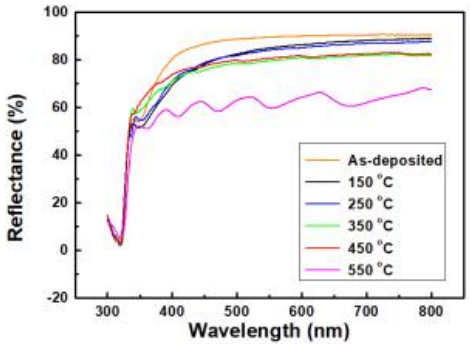


Fig. 8. Reflectance for Ag films as-deposited and annealed at 150, 250, 350, 450, and 550 oC.

4. 결론

이 연구는, 열처리에 의한 은 박막의 구조 (크기 및 형상)의 변화에 대한 것이다. 온도가 250도에서 550도로 증가할 때, 갭 크기의 증가가 관찰되었다. 550도 어닐링 온도에서 갭 크기 및 표면 거칠기가 급격하게 증가하는 현상이 발생한다. 또한, Ag 층의 전기적 및 광학적 특성을 측정하였고, 어닐링 온도가 증가함에 따라 저항률이 증가하였으며, 550도에서 어닐링된 막은 박막 및 기판 표면으로부터 야기된 다중 반사의 광학적 간섭으로 인해 정현파 진동에 의한 반사 효과를 나타냈다. 이러한 변화는 SEM, XPS 및 3D 프로파일러 분석으로부터 알 수 있듯이, 열처리로 인한 Si 원자의 확산 및 Ag 산화 때문이다.

연구내용들은 스마트팩토리, 무인자동차, 드론 등 광센서가 적용되는 분야에서 광소자의 재료로 나 플렉서블 AMOLED 디스플레이에 응용이 가능할 것이다[17,18].

REFERENCES

[1] J. García-Serrano, A. G. Galindo & U Pal. (2004). Au-Al2O3 nanocomposites: XPS and FTIR spectroscopic studies. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 82(1-2),* 291-298.
DOI : 10.1016/j.solmat.2004.01.026

[2] A. J. Groszek, E. Lalik & J. Haber. (2010). Heats of interaction of hydrogen with gold and platinum powders and its effect on the subsequent adsorptions of oxygen and noble gases. *Applied Surface Science, 256(17),* 5498-5502.
DOI :10.1016/j.apsusc.2009.12.122

[3] K. T. Butler, P. E. Vullum, A. M. Muggerud, E. Cabrera & J. H. Harding. (2011). Structural and electronic properties of silver/silicon interfaces and implications for solar cell performance. *Physical Review B, 83,* 235307.
DOI : 10.1103/PhysRevB.83.235307

[4] C. Yu, K. Yang, W. Zhou, Q. Fan, L. Wei & J. C. Yu. (2013). Preparation, characterization and photocatalytic performance of noble metals (Ag, Pd, Pt, Rh) deposited on sponge-like ZnO microcuboids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74(12),* 1714-1720.
DOI : 10.1016/j.jpcs.2013.06.014

[5] P. Melpignano, C. Cioarec, R. Clergereaux, N. Gherardi, C. Villeneuve & L. Datas. (2010). *Organic Electronics*, *11(6),* 1111-1119 .
DOI : 10.1016/j.orgel.2010.03.022

[6] T. Ghodselahi, S. Arsalani & T. Neishaboorynejad. (2014). Synthesis and biosensor application of Ag@Au bimetallic nanoparticles based on localized surface plasmon resonance. *Applied Surface Science, 301,* 230-234.
DOI : 10.1016/j.apsusc.2014.02.050

[7] J. Lv. (2013). Effect of wettability on surface morphologies and optical properties of Ag thin films grown on glass and polymer substrates by thermal evaporation. *Applied Surface Science, 273,* 215-219.
DOI : 10.1016/j.apsusc.2013.02.015

[8] A. Inberg, P. Livshits, Z. Zalevsky & Y. Shacham-Diamand. (2012). Electroless deposition of silver thin films on gold nanoparticles catalyst for micro and nanoelectronics applications. *Microelectronic Engineering, 98,* 570-573.
DOI : 10.1016/j.mee.2012.06.020

[9] H. Nakashima, Y. Sasaki, R. Osozawa, Y. Kon, H. Nakazawa & Y. Suzuki. (2013). Surface enhanced infrared absorption spectra on pulsed laserdeposited silver island films. *Thin Solid Films, 536,* 166-171.
DOI : 10.1016/j.tsf.2013.03.032

[10] D. A. van den Ende, R. Hendriks & R. Cauchois. (2014). Large area photonic flash soldering of thin chips on flex foils for flexible electronic systems: In situ temperature measurements and thermal modelling. *Electronic Materials Letters, 10,* 1175-1183.
DOI : 10.1007/s13391-014-4222-3

[11] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova & S. Wagner. (1999). Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics. *Applied Physics Letters, 74(8),* 1177-1179.
DOI : 10.1063/1.123478

[12] R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu & S. Watanabe. (2014). Effects of nanosecond-pulsed laser irradiation on nanostructure formation on the surface of thin Au films on SiO_2 glass substrates, *Applied Surface Science, 289,* 274-280.
DOI : 10.1016/j.apsusc.2013.10.149

[13] I. C. Chen, B. Y. Cheng, W. C. Ke, C. H. Kuo & L. C. Chang. (2013). Improved light reflectance and thermal stability of Ag-based ohmic contacts on p-type GaN with La additive. *Superlattices and Microstructures, 57,* 51-57.
DOI : 10.1016/j.spmi.2013.02.002

[14] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky & H. Petersen. (1989). *Physical Review B,* 40(8), 5715-5723.
DOI : 10.1103/PhysRevB.40.5715

[15] T. Shedel-Niedrig, X. Bao, M. Muhler & R. Schlögl. (1997). Surface-embedded oxygen: Electronic structure of Ag(111) and Cu(poly) oxidized at atmospheric pressure. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, *101(7),* 994-1006.
DOI :10.1002/bbpc.19971010703

[16] A. Toneva, Ts. Marinova & V. Krastev. (1999). XPS investigation of aSi : H thin films after light soaking. *Journal of Luminescence, 80(1),* 455-459.
DOI :10.1016/S0022-2313(98)00147-1

[17] K. B. Kim, J. P. Lee, M. J. Kim & Y. S. Min. (2019). Trend of Crystallization Technology and Large Scale Research for Fabricating Thin Film Transistors of AMOLED Displays. *Journal of Convergence for Information Technology, 9(5),* 117-124.
DOI : 10.22156/CS4SMB.2019.9.5.117

[18] K. B. Kim, J. P. Lee, M. J. Kim & Y. S. Min. (2019).

Characteristics of Excimer Laser-Annealed Polycrystalline Silicon on Polymer layers. *Journal of Convergence for Information Technology, 9(3),* 75-81.
DOI : 10.22156/CS4SMB.2019.9.3.075

김 경 보(Kyoung-Bo Kim) [정회원]

· 2000년 8월 : 포항공과대학교 신소재공학과(공학박사)
· 2000년 8월 ~ 2001년 5월 : 포항공과대학교 신소재공학과(박사후연구원)
· 2001년 5월 ~ 2004년 8월 : 나이넥스(차장)
· 2004년 8월 ~ 2008년 12월 : 삼성디스플레이(책임연구원)
· 2009년 1월 ~ 2014년 11월 : 포스코(전문연구원)
· 2014년 11월 ~ 2016년 2월 : 한국생산기술연구원(전문위원)
· 2016년 3월 ~ 현재 : 인하공업전문대학 금속재료과 교수
· 관심분야 : Solar Cell, Display, LED, Metal processing
· E-Mail : kbkim@inhatc.ac.kr