

유리표면에 진공증착된 금박막의 전기전도도의 습도 의존성

이동영 · 박현수
전남대학교 무기재료공학과
(1987년 4월 28일 접수)

Humidity Dependence of Electrical Conductivity of Vacuum Evaporated Au Films on Glass

Dong-Young Lee and Hyun-Soo Park
Dept. of Inorganic Mat. Eng., Chonnam National University
(Received April 28, 1987)

요 약

Soda-lime 유리위에 진공증착된 금박막에 있어서 annealing 시간, 상대습도, 온도에 따른 전기전도도를 측정하여 박막의 안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

금박막의 미세조직과 결정구조는 주사 전자현미경과 X-선 회절분석 시험하였다.

박막은 annealing 시간과 온도가 증가함에 따라 증착동안 생성된 결함이 이동되거나 소멸되어 전기전도도는 증가했으나 상대습도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하였다.

X-선 회절분석과 주사 전자현미경 관찰 결과 금 이외의 화합물을 관찰할 수 없었다.

ABSTRACT

The vacuum evaporated Au films on soda-lime glasses were measured by the electrical conductivity with the variation of the annealing time, relative humidity, and temperature.

Au films structures were observed by scanning Electron Microscope and X-ray Diffractometer.

As the annealing time and temperature increased, the electrical conductivity was increased due to the migration or annihilation of defects, but the electrical conductivity was decreased as with the relative humidity increased.

Au films by XRD and SEM examination showed the negligible effect of chemical reactions.

I. 서 론

박막기술은 반사와 투과필터, 반도체, 반사 방지 막 태양전지, LSI, Laser, photoconduction layer, bolometer, cryotron과 magnetic memory chip 등^{1,2)} 여러분야에 걸쳐 첨단기술로서 각광을 받고 있다.

박막은 bulk 보다 많은 vacancy와 void 형태의 비정형 결함을 갖고 있어 구조적으로 불안정하기때문에 쉽게 물리적·화학적 변화를 받는다.¹⁻¹²⁾

Narayandas¹³⁾ 등은 은박막의 결합밀도의 두께 의존성에 대하여 연구하였으며, Nakaharr¹⁴⁾ 는 박막내의 미세기공이 물리적 성질에 미치는 영향을 검토하였다.

Kinbara¹⁵⁾ 등은 증착된 금속박막은 초기에 높은 비저항을 보이며 이 비저항은 시간이 지남에 따라 비가역적으로 감소하며 종국에는 bulk 상태의 비저항 값에 까지 접근한다고 하였다. 비저항의 변화 원인은 규칙적인 결정구조로 향하는 단계적인 박막구조의 변화와 구조내의 distortion의 소멸때문이라고 했다. Hill¹⁶⁾ 은 tunneling 과 열전자 방출이 박막의 고유형태의 특성, 온도, 금속-기판 결합등의 성질에 의존한다고 하였다.

지금까지 여러 연구자에 의하여 박막의 열처리¹⁷⁾, 두께^{18, 19)}, 온도²⁰⁻²⁴⁾, 증착조건^{25, 26)} 등에 관한 연구가 있었으나 공기중에 노출되었을때 박막의 안정성에 대한 연구는 아직 미흡한 단계이다. 그러므로 본 실험에서는 금박막의 annealing* 시간, 상대습도, 온도에 따른 전기전도도를 측정하여 그 영향을 검토하였다.

II. 실험

본 실험에서 사용된 기판은 미국 Corning Glass사의 soda-lime (2947) 유리이며, 이 기판을 25 × 35 × 1(mm)의 크기로 절단하여 2.5% NaOH 용액에 10분간 침적시킨 후 초음파 세척기에서 이온교환수로 20분간 세척하였다. 세척된 유리를 건조로에서 110°C로 1시간 동안 건조시켜 그 위에 99.99%의 금을 발열체인 tung-

sten metal basket 에 걸어 5×10^{-5} torr 의 진공도로 유지시킨 후 일정한 두께로 증착하였다. 증착된 박막의 두께는 Fig.1에 나타냈으며 측정부분을 100nm로 전극부분을 200nm로 증착하였다. 실험장치는 Fig. 2에 나타냈다.

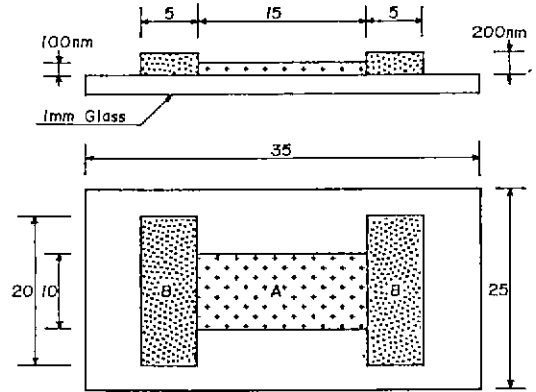
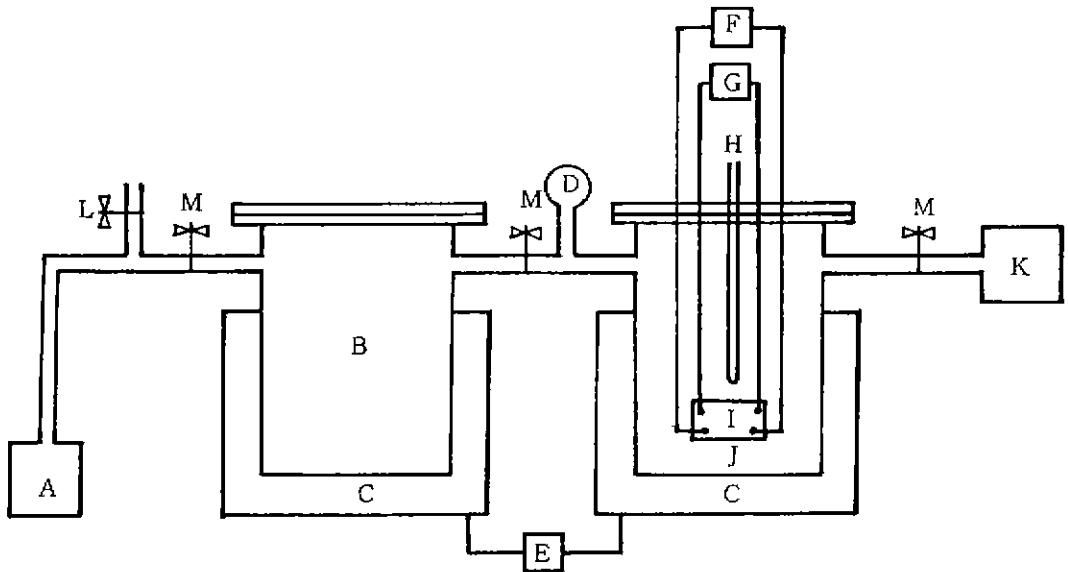


Fig. 1. Dimension of the test specimen for the evaporated films on glass. A : measured part, B: electrode part (unit : mm).



- | | | |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| A : Rotary Pump | E : Controller (Temperature) | I : Specimen |
| B : Humidity Source | F : Power Source | J : Reaction Chamber (Brass) |
| C : Furnace | G : Digital Multimeter | K : Manometer |
| D : Vacuum Gauge | H : Thermocouple | L : Vent Valve |
| | | M : Valve |

Fig. 2. Experimental apparatus for measuring the electrical conductivity of specimens.

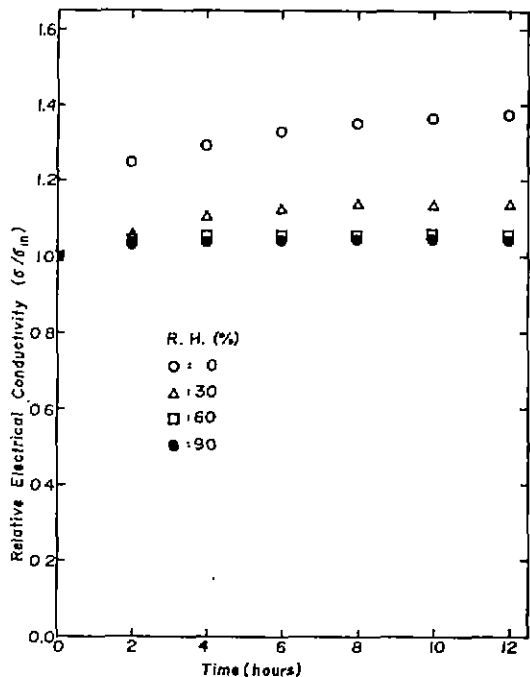


Fig. 3. Time dependence of the relative electrical conductivity of Au films annealed 24 hours at 25°C as a function of relative humidity at 50°C.

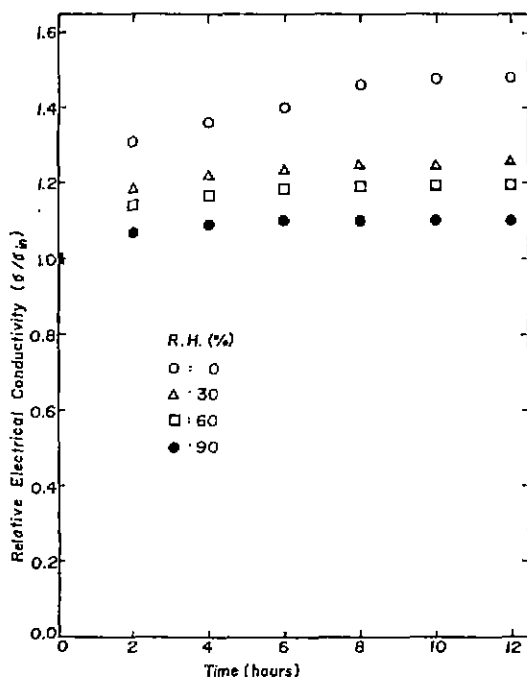


Fig. 4. Time dependence of the relative electrical conductivity of Au films annealed 24 hours at 25°C as a function of relative humidity at 70°C.

증착된 박막의 두께는 Na-D ray 광간섭계로 측정하였으며, 미세조직과 결정구조는 주사 전자현미경 (가속전압 15KV)과 X-선 회절분석기 (CuK α , Ni filter 35KV-15mA)로 분석하였다.

시편의 전도도 측정은 4-probe 방법²⁷⁾으로 하였으며 AC 4V-60Hz 입력전원을 시편에 공급하여 실험하였다.

상대습도는 습도 공급원 내의 이온교환수의 수증기를 반응장치에 공급하여 조절하였다. 수증기의 압력은 수은압력계로 측정하였으며, 상대습도가 0%인 경우는 진공펌프로 10⁻² torr를 유지시켜 측정하였다. 온도를 50, 70, 90°C로 일정하게 유지시키면서 2시간 간격으로 12시간 동안 측정하였다.

시편의 전도도는 다음식에 의하여 구하였다.

$$\sigma = LI / AV$$

여기서 σ 은 전기전도도, L은 측정시편의 길이, I는 시편에 흐르는 전류, A는 박막의 단면적, V는 시편에 걸어준 전압이다.

III. 결과 및 고찰

1. Annealing 시간이 전기전도도에 미치는 영향

상대습도와 온도가 일정할때 시간에 따른 금박막의 전도도를 Fig. 3, 4, 5에 나타냈다. 온도가 일정할때 시간이 증가함에 따라 전도도는 증가했으며 상대습도가 0%일때 상대전기전도도는 37~53% 증가했다.

Vand²⁸⁾는 응축과정동안 생성된 많은 격자결함의 소멸함에 time decay 이론을 공식화 했으며 초기 전도도 증가현상은 박막 증착동안 생성된 구조적 결함, lattice vacancy, interstitial atom등의 결함들이 surface atom mobility, defect migration이 일어나 박막내에서 원자의 재배열 현상에 의해 저항이 감소된다고 하였다.

박막의 격자결함은 항상 bulk 보다 많고 박막내의 결함들은 annealing과 aging에 의해 소멸된다.^{13,14)} 금속 박막의 비저항은 시간에 따라 비가역적으로 감소하며 마지막으로 bulk의 비저항과 같은 값으로 접근한다. 상온에서 박막내의 결함들이 소멸하는 데 걸리는 시간은 약 10¹⁰년 이상 소요된다.²⁹⁾

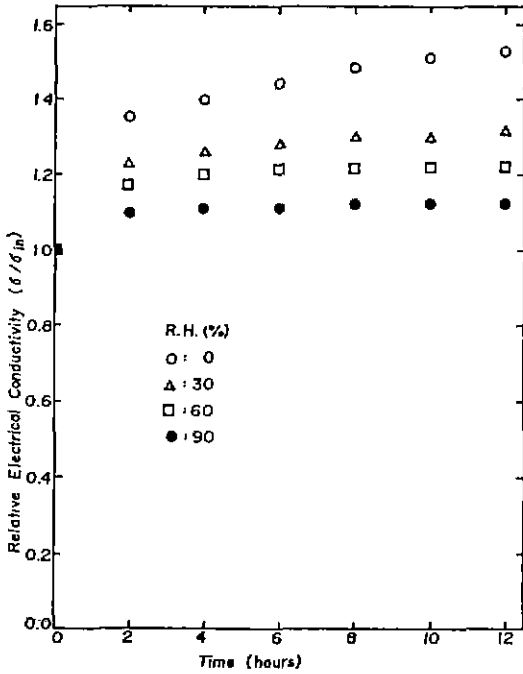


Fig. 5. Time dependence of the relative electrical conductivity of Au films annealed 24 hours at 25°C as a function of relative humidity at 90°C.

상온에서 excess vacancy 들은 박막내에서 여러가지 가능한 방법에 의해 이동되거나 소멸된다. 그러므로 vacancy 들은 시간이 증가함에 따라 빨리 또는 천천히 이동되거나 소멸되어 전기전도도는 증가한다.

박막내에서 excess vacancy 가 소멸되는 모형을 도시하면 Fig.6(a)와 같다. 이 vacancy 는 (1)박막표면, (2) void, (3) 전위, (4) 입계등으로 이동하여 소멸된다.

Void의 성장은 excess vacancy 의 소멸에 기인한다.²⁶⁾

2. 상대습도와 온도가 전기전도도에 미치는 영향

Fig. 3, 4, 5 에서와 같이 상대습도가 증가함에 따라 전도도 증가량은 감소하였다. 전도도 감소원인은 박막의 표면에 수증기와 산소등이 흡착되거나 박막내에 존재하는 결함과 입자계면을 통하여 수증기가 확산되어 결함의 이동을 억제하기 때문이라고 생각된다. 이에 대한 보충은 Fig.7에 나타났다.

상대습도가 0.90% 일때 박막내의 vacancy 가 소멸되는 모형을 Fig.6에 나타냈다. Vacancy 는 시간에 따라 하나 둘 이동하여 소멸된다. 상대습도가 0% 일때 시간에 따라 vacancy 가 많이 소멸되는 반면에 90% 일때는 많은 vacancy 가 남아 있다. Vacancy 는 비

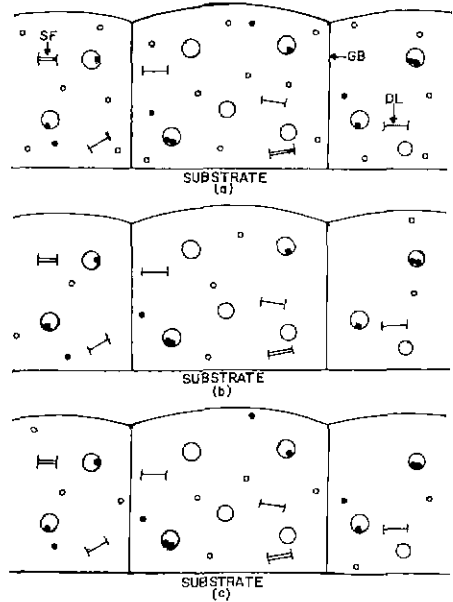


Fig. 6. A schematic diagram showing process that excess vacancies are annihilated in the thin; films. GB, grain boundary; DL, dislocation SF, stacking fault; o, vacancy; •, impurity; O, void. (a) initial, (b) after annealed at relative humidity 0%, (c) after annealed at relative humidity 90%.

교적 저온에서 움직이며 소멸된다. Vacancy 는 박막의 물리적인 성질에 영향을 주며 소멸하는 동안 시간에 따라 물리적인 성질이 변한다. 즉 상대습도가 증가함에 따라 결함의 이동에 억제하여 전기전도도에 영향을 미친다. Fig. 3, 4, 5 를 비교해 볼 때 온도가 상승함에 따라 전도도는 증가했다. 전도도 증가 원인은 증착동안 생성된 결함이 온도가 상승함에 따라 더욱 더 빨리 이동되거나 소멸되어 원자들이 재배열하기 때문이다.

25°C 와 250°C 에서 annealing 한 후 상대습도 60% 온도 50°C 로 일정할 때 시간에 따른 금박막의 전도도를 Fig.7에 나타냈다. 25°C 에서 24시간 annealing 한 결함이 있는 시편은 상대습도가 0% 일때 보다 전도도가 감소되었으나, 250°C 에서 6시간 annealing 한 결함이 거의 없는 시편은 거의 변화가 없었다. 즉 박막은 상대습도의 영향을 받아 상대습도가 증가함에 따라 결함의 이동을 억제하여 전도도를 감소시킨다. 또 더 높은 온도에서 annealing 할수록 외부 조건에 의한 물리적·화학적 변화를 받지 않고 보다 더 안정한 배열을 이룰 것으로 생각된다.

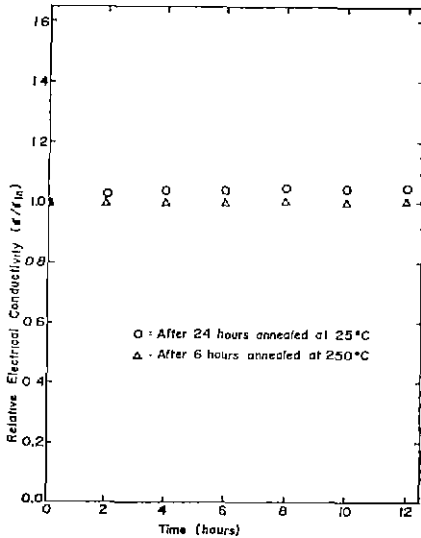


Fig. 7. Time dependence of the relative electrical conductivity of Au films annealed for the relative humidity (60%) at 50°C.

Table 1 은 박막내의 vacancy 농도에 따른 이론 비저항과 밀도의 변화를 보여준다. Vacancy, 전위, stacking fault 의 저항효과는 각각 $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm/at\%$ ¹⁰⁾ ($2 \sim 4$) $\times 10^{-12} \Omega \cdot cm^2/dislocation$ ³⁰⁾, ($3 \sim 10$) $\times 10^{-25} \Omega \cdot cm^3/cm^{30}$ ³⁾ 이며 전위와 stacking fault 의 저항효과는 매우 작으므로 무시한다. Fig.3 에서 상대습도가 0% 인 경우 초기 비저항은 $10.30 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ 이었으며 12 시간 후 비저항은 $7.52 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ 이었다. Table 1 의 이론치와 상대습도 0% 일때의 실험치를 비교하여 vacancy 농도를 구하면 초기에는 7.45 at %이고 12 시간 후에는 4.67 at % 이다. 여기서 R_{thin} 은 박막의 이론 비저항이며 ρ_{thin} 은 박막의 이론밀도이다.

3. 주사 전자현미경 관찰과 X-선 회절분석 시편의 미세조직과 화합물의 존재 여부를 알아보기 위해 주사 전자현미경과 X-선 회절분석 시험하였다.

초기 시편과 Fig.3 의 실험을 행한 시편(0.90%)의 주사 전자현미경 관찰 사진을 Fig.8에 나타냈

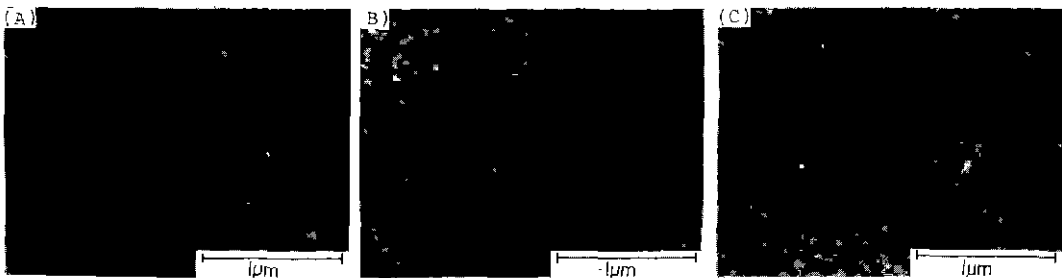


Fig. 8. Scanning electron micrographs of vacuum evaporated Au films after exposed 12 hours at 50°C and relative humidity; (A) initial, (B) 0%, (C) 90%.

Table 1. Theoretical resistivity and density for the vacancy concentration in thin Au films

number of vacancies/unit cell	vacancy concentration (at %)	$R_{thin} (\Omega \cdot cm)$	$\frac{R_{thin}}{R_{bulk}}$		$\rho_{thin} (g/cm^3)$	$\frac{\rho_{thin}}{\rho_{bulk}}$	
			R_{thin}	R_{bulk}		ρ_{thin}	ρ_{bulk}
1/8	12.50	15.35×10^{-6}	5.39	16.90	0.87		
1/16	6.25	9.10×10^{-6}	3.19	18.11	0.94		
1/32	3.13	5.98×10^{-6}	2.10	18.72	0.97		
1/64	1.56	4.41×10^{-6}	1.55	19.02	0.98		
1/228	0.78	3.63×10^{-6}	1.27	19.17	0.99		
1/256	0.39	3.24×10^{-6}	1.14	19.24	0.996		

bulk resistivity at 50°C (R_{bulk}): $2.85 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$

bulk specific density: $19.32 g/cm^3$

$R_{thin} = R_{bulk} + R_{vacancy}$

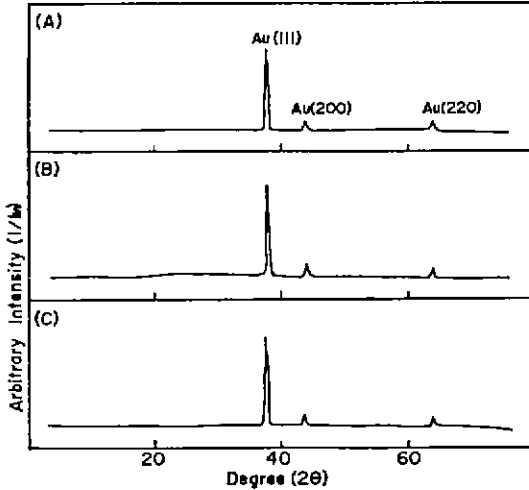


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Au films after exposed 12 hours at 50°C and relative humidity; (A) initial, (B) 0%, (C) 90%.

다. 이들의 박막표면에서 다른 물질을 관찰할 수 없었으며, 90% 일때 보다 0% 일때 조지의 골들이 약간 커지거나 많아졌다. 이는 excess vacancy 등의 결함이 경계면으로 소멸되었기 때문인 것으로 생각된다.

초기 시편과 Fig. 3의 실험을 행한 시편(0, 90%)의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 90% 일때 보다 0% 일때 더 안정한 배열을 이루어 peak intensity는 약간 더 높았으며 다른 물질의 peak는 나타나지 않았다. 주사 전자현미경과 X-선 회절분석 결과에서도 알 수 있듯이 전도도 변화는 박막내의 미세 구조에 영향을 받는다고 할 수 있다.

VI. 결 론

유리표면에 진공증착된 금박막의 annealing 시간, 상대습도, 온도에 따른 전기전도도의 측정 결과는 다음과 같다.

박막은 annealing 시간이 증가함에 따라 증착동안 생성된 결함이 이동되거나 소멸되어 전기전도도는 증가했다.

박막은 상대습도가 증가함에 따라 박막표면에 수증기등이 흡착되어 결함의 이동을 억제하므로 전기전도도는 감소했으나, 온도가 상승함에 따라 결함이 더 빨리 이동되거나 소멸되어 전기전도도는 증가했다.

“감사의 글”

본 연구는 한국과학재단의 연구비에 의해 수행되었으며 과학재단 관계자 여러분께 감사드립니다.

REFERENCE

1. Kasturi L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
2. L. I. Maissel and R. Glang, "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill Company, New York (1970).
3. T. J. Coutts, "Electrical Conduction in Thin Metal Films", Elsevier Sci. Pub. Com., Amsterdam (1974).
4. D. S. Herman and T. N. Rhodin, "Electrical conduction between Metallic Micropores", *J. Appl. Phys.*, **37**, 1594-1602 (1966).
5. Thorwald Andersson, "Resistance Variation and Field Effects in Thin Gold Films after Growth in an Electric Field", *J. Appl. Phys.*, **47**, 1752-1756 (1976).
6. L. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall, London (1966).
7. S. Norrman, Yu. Kulyupin and T. Andersson, "The Adsorption of Gold on Glass Surfaces", *Thin Solid Films*, **67**, L49-L51 (1980).
8. R. Abermann and R. Koch, "Internal Stress of Thin Silver and Gold Films and Its Dependence on Gas Adsorption", *Thin Solid Films*, **62**, 195-208 (1979).
9. N. E. Holm and O. Christensen, "IR Analysis of Water Absorption in Optical Multilayer Structures", *Thin Solid Films*, **67**, 239-244 (1980).
10. K. Tanaka and M. Iwata, "Effect of Water Vapor on the Switching Phenomena in Silver Thin Films Produced by Electroforming", *Thin Solid Films*, **81**, L85-L87 (1981).
11. D. L. Lessie and E. R. Crosson, "Nordheim Dependence in the Electrical Resistivity of Surface-Contaminated Thin Metal Films", *J. Appl. Phys.*, **59**, 504-512 (1986).

12. V. Damodara Das and M. S. Murali Sastry, "Influence of Residual Gases and Surface Contaminants on the Aging Behavior of Island Silver Films", *J. Appl. Phys.*, **59**, 3184-3188 (1986).
13. K. Narayandas, M. Radhakrishnan and C. Balasubramanian, "Thickness Dependence of Defect Density in Silver Films", *Thin Solid Films*, **67**, 357-364 (1980).
14. S. Nakahara, "Microporosity in Thin Films", *Thin Solid Films*, **64**, 149-161 (1979).
15. A. Kinbara and Y. Sawatari, "The Decay in Electrical Resistance in Evaporated Gold Films", *Japan. J. Appl. Phys.*, **4**, 161-164 (1965).
16. R. M. Hill, "Electrical Conduction in Ultra Thin Metal Films", *Proc. Roy. Soc. A*, **309**, 377-395 (1969).
17. W. M. Kane, J. P. Spratt and L. W. Hershinger, "Effects of Annealing on Thin Gold Films", *J. Appl. Phys.*, **37**, 2085-2089 (1966).
18. L. L. Kazmerski and Diane M. Racine, "Growth, Environmental, and Electrical Properties of Ultrathin Metal Films", *J. Appl. Phys.*, **46**, 791-795 (1975).
19. T. Andersson and C. G. Granqvist, "Morphology and size Distributions of Island in Discontinuous Films", *J. Appl. Phys.*, **48**, 1673-1678 (1977).
20. C. A. Neugebauer and M. B. Webb, "Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films", *J. Appl. Phys.*, **33**, 74-82 (1962).
21. Charles Feldman, "Temperature Dependence of Resistance of Thin Metal Films", *J. Appl. Phys.*, **34**, 1710-1714 (1963).
22. Kiyohiko Uozumi, "Non-Ohmic Conductance of Discontinuous Thin Gold Films", *J. Appl. Phys.*, **89**, 45-48 (1982).
23. S. Norrman and T. Andersson, "Temperature Dependence Conductivity of Discontinuous Gold Films on Glass Substrates", *Thin Solid Films*, **89**, 65-71 (1982).
24. R. B. Belser and W. H. Hicklin, "Temperature Coefficients of Resistance of Metallic Films in the Temperature Range 25° to 600°C", *J. Appl. Phys.*, **30**, 313-322 (1959).
25. M. V. Belous and C. M. Wayman, "Temperature Changes in Thin Metal Films during Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.*, **38**, 5119-5124 (1967).
26. J. G. Skofranick and W. B. Phillips, "Morphological Changes in Discontinuous Gold Films following Deposition", *J. Appl. Phys.*, **38**, 4791-4795 (1967).
27. A. F. Mayadas, "Intrinsic Resistivity and Electron Mean Free Path in Aluminum Films", *J. Appl. Phys.*, **39**, 4241-4245 (1968).
28. V. Vand, "A Theory of the Irreversible Electrical Resistance Changes of Metallic Films Evaporated in Vacuum", *Proc. Phys. Soc.*, **55**, 222-246 (1943).
29. J. R. Lloyd and S. Nakahara, "Void Growth in the Early Stages of Aging and Electromigration", *J. Appl. Phys.*, **48**, 5092-5095 (1977).
30. 日本學術振興會海膜 第131委員會, "ハンドブック, オーム社, 東京(1983).