≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 1, February 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.1.006

얇은 다공 구조 박막에서의 두께에 따른 박막 저항 변화

송아리 · 김철성 · 고태준*
국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861, 136-702

(2012년 1월 16일 받음, 2012년 1월 21일 최종수정본 받음, 2012년 1월 25일 게재확정)

본 연구에서는 인산 용액 하에서 2차 양극 산화 기법에 의해 제작된 양극 산화 알루미나 기판 상에 최대 13 nm 두께의 얇은 니켈 박막을 증착하며 증착 시 박막 두께에 따라 감소하는 박막의 저항 변화를 살펴보았다. 양극 산화 알루미나 막 표면에 존재하는 미세 기공 구조를 따라 증착된 니켈 박막 역시 다공 구조의 박막으로 성장하게 되며 증착된 박막의 두께 범위 내에서 박막의 저항은 150 kΩ 이상의 값을 보이면서 박막 두께에 따른 저항의 감소가 매우 천천히 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 측정된 저항 값은 기존에 보고된 균일한 기판 상에 증착된 동일 두께의 니켈 박막에 비해 매우 큼을 볼 수 있었으며 기판 표면에 존재하는 기공 구조에 의해 핵자가 형성될 수 있는 표면 면적 비가 박막 성장을 설명하는 스미기(percolation) 현상이론에서 예측하는 임계 값보다 매우 적어 미세 기공에 의해 박막의 성장과 함께 나타나는 전자 전도 채널의 형성이 저해됨으로 이해될 수 있다. 이와 함께 기존의 박막 두께에 따른 비저항 모델과 비교해 보았을 때 미세 기공의 경계에서 나타나는 전자 산란 현상 역시 박막 저항의 증가에 기여함을 알 수 있다.

주제어 : 다공성 양극산화 알루미나, 박막 성장, 나노패터닝

I. 서 론

금속 박막의 성장은 표면에서 나타나는 대표적인 물리적 현상의 하나이며 얇은 박막에서의 전기 전도를 결정짓는 중요한 요소 중의 하나이다. 얇은 금속 박막은 이차원에서의 전자 시스템의 거동과 초전도체-절연체 전이와 같은 상전이 현상을 살펴볼 수 있게 하며 동시에 반도체 등 다양한 기술 분야에서 매우 중요한 역할을 해 오고 있다[1, 2]. 특히 비정질의 기판에 증착된 금속 박막의 경우 기판에 입사되는 금속 원자의 표면에서의 흡착은 무작위로 이루어지게 되며 박막 두께의 증가에 따라 기판 표면에 존재하는 금속 영역의 증가와 함께 박막의 전기저항의 변화를 유도하게 된다. 특히 증착 시 기판의 온도 또는 기판 표면의 형상은 박막 형성 및 이에 따른 박막의 전기 전도에 큰 영향을 미치게 된다[3].

기존의 박막 성장에 관한 연구들은 많은 경우 기판의 온도에 의해 결정되는 박막의 특성 연구에 집중되어 오고 있으며 근래 다양한 나노패터닝 기법의 개발과 함께 나노 구조를 지닌 박막의 성장 및 특성, 그리고 이를 이용한 다양한 중시계에서의 물리 현상의 탐구를 위한 노력이 시도되어 오고 있다[4, 5]. 이러한 미세 구조의 접근을 가능하게 하는 나노구조 제작방식 중의 하나로 양극산화 알루미나 막에 큰 관심을 보이고 있다. 기존의 대표적인 전자빔 패턴 방식에 비해 보다 접근이 용이한 화학적 양극산화 반응을 통해 제작되는 양극산화 알루미나 막의 경우 고집적도의 균일한 나노미터 스케일의 기공구조를 가지게 되며 기공 크기가 사용되는 전해질 등 양극산화 조건에 의해 쉽게 조절 가능하다는 장점을 가지고 있다[6].

본 연구에서는 2차에 걸친 양극산화 과정을 통해 나노미터 크기의 기공 구조를 지닌 양극 산화 알루미나 기판을 제작하고 이를 이용하여 얇은 두께의 다공 구조 니켈 박막을 증착하였다. 또한 증착 시 두께에 따라 변화하는 박막의 저항을 관찰하며 이를 통해 기판 표면에 존재하는 미세 기공 구조가 박막의 성장 및 전자 전도 채널 형성에 미치는 영향을 살펴볼 수 있었다.

II. 실험 및 이론

다공성 알루미나 기판 제작을 위하여 0.5 mm의 두께를 갖는 고순도의 평평한 알루미늄 포일(Alfar Aesar, 99.9995 %)을 25 mm × 25 mm 크기로 절단한 후 양극산화에 앞서 표면처리를 진행하였다. 고운 사포로 물리적 연마과정을 거친 후 아세톤에 넣어 7분간 초음파 세척하였으며 이 후 표면의 거칠기와 자연산화피막을 제거하기 위해, 알루미늄 포일을 양극판으로, 2.5 mm 두께의 흑연(Alfar Aesar, 99.95 %)을 음극판으로 사용하여 에탄올/과염소산 용액 안에서 18 V의 전압으로 5분간 전해 연마를 진행하였다. 양극 산화를 위해 0.2 M의 인산 용액을 전해질로 사용하였으며, 전해용액의 온도를 4 °C로 유지하기 위해 이중재킷비커에 저온항온수조를 연결하여 냉각수를 순환시켰고, 높은 전압 하에서 급격한 발열 반응이 일어나지 않도록 전류밀도는 0.1~2 mA/mm^{2}의 범

*Tel: (02) 910-4873, E-mail: tkouh@kookmin.ac.kr

위내로 유지되었다.

균일한 알루미나 다공구조를 형성시키기 위해 양극산화과정을 두 차례로 진행하였으며 알루미늄 포일과 흑연판사이의 간격을 5 cm로 유지시키고 1차 양극 산화 과정은 160 V에서

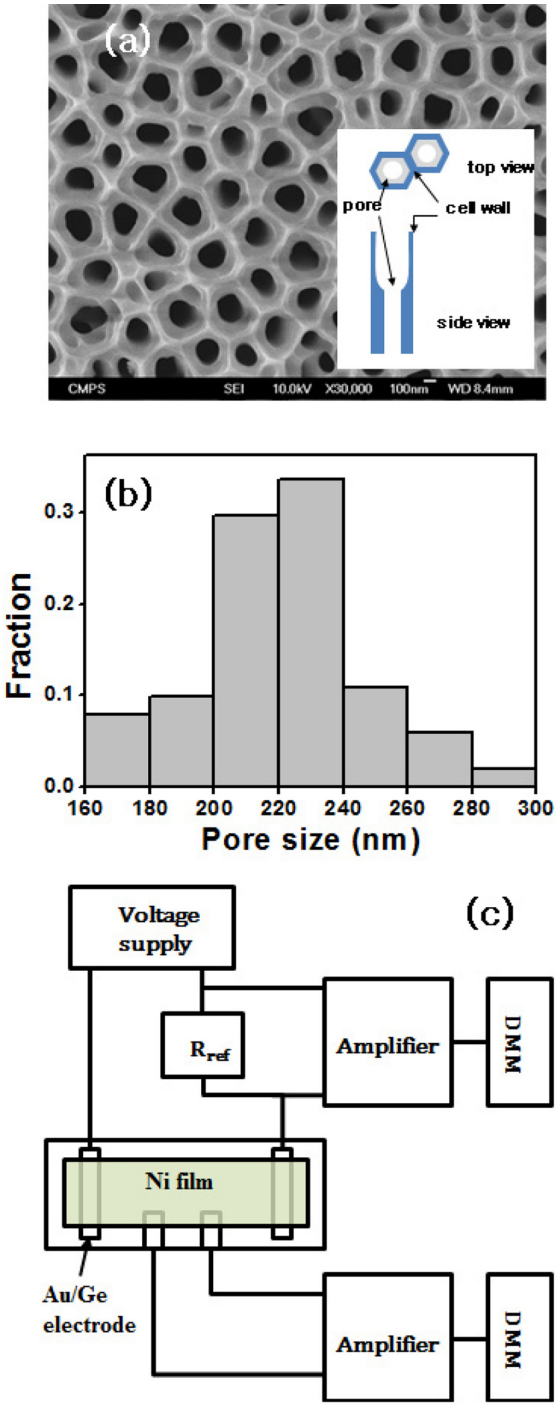

Fig. 1. (Color online) (a) Scanning electron micrograph of porous anodic alumina substrate with the schematic of the pore structure. (b) Pore-size distribution of the porous substrate. (c) Experimental setup of 4-terminal DC film resistance measurement.

한 시간 동안 진행되었다. 이후 이 과정을 통해 표면에 생성된 초기 알루미나 막은 크롬산/인산 혼합용액($Cr_2O_3 + H_3PO_4$)을 이용하여 60 °C에서 3시간 동안 담가 용출시켰다. 1차 양극산화과정을 통해 비교적 규칙적으로 형성된 알루미늄 포일 상의 기공의 흔적을 따라 2차 양극산화과정은 30분 동안 진행되었다. 마지막으로 0.1 M의 인산용액에서 화학적 식각 과정을 거쳐 기공을 확장시켰다. Fig. 1(a)는 인산 용액 하에서 2차에 걸친 양극산화 과정으로 제작된 알루미나 막을 보여주고 있다. 표면에 형성된 기공 구조는 평균 320 nm 크기의 육각형 구조의 셀 안에 평균 220 nm의 크기를 가진 기공을 포함하고 있다(Fig. 1(b)). 각각의 셀은 셀벽으로 둘러싸여져 있으며 증착 시 연속적인 박막의 형성은 셀 내부 및 셀벽의 측면이 아닌 셀벽 위에서 이루어지게 됨으로 셀벽이 기판 내에서 차지하는 면적은 매우 중요하다. 실험에 이용된 알루미나 기판에서 전체 면적에 대해 셀벽이 차지하는 면적의 비율은 Fig. 1(a)를 통해 31 %로 계산되었다.

제작된 다공성 알루미나 기판 상에 최대 13 nm 두께의 얇은 니켈 박막을 상온에서 열 증착하였다. 증착 시 증착기 내의 압력은 10^{-6} Torr로 유지되었으며 증착비율은 0.2 Å/s이었다. 증착 전 저항 측정을 위해 Au/Ge 전극이 증착되었으며 전극의 배열은 기판 상에 5 mm × 5 mm 크기의 정사각형의 박막 영역을 정의하게 된다. 증착되는 박막의 두께는 수정진동자 마이크로밸런스로 측정되었으며 약 1 Å 정도의 박막 두께가 증가할 때마다 박막의 I-V 곡선을 4-terminal DC 기법으로 측정하였고 그 기울기를 통해 박막의 저항을 결정하였다(Fig. 1(c)) 길이 l, 너비 w, 그리고 두께 d인 박막의 저항 R은 물질의 비저항 ρ를 통해 $R = \rho l/wd$로 표현되며 사전에 패터닝된 Au/Ge 전극의 배열을 통해 증착된 박막의 길이와 너비는 같게 되어 박막의 저항은 두께에만 의존하여 변화하게 된다. 모든 측정은 진공 상태에서 진행됨으로 증착된 박막 간의 계면에 생성될 수 있는 자연 산화피막 형성과 외부에 노출되어 생길 수 있는 오염을 방지할 수 있었다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2(a)는 다공성 알루미나 기판 상에 증착된 니켈 박막의 두께에 따른 박막 저항의 변화를 보여 주고 있다. 박막의 저항은 박막의 두께가 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. 비정질 기판에 증착되는 금속박막의 경우 증착 초기 기판에 도달하는 원자들이 기판 표면에 응축되면서 핵자를 형성하고 일정한 위치에 국재화 되어 고립된 섬들을 이룬다. 이러한 섬들은 박막 두께의 증가와 함께 추가적인 핵자 형성과 주변 섬들과의 융합과정을 통해 기판 상에 더욱 더 많은 면적을 차지하며 연속적인 박막을 형성하게 된다. 박막 저항의 변화

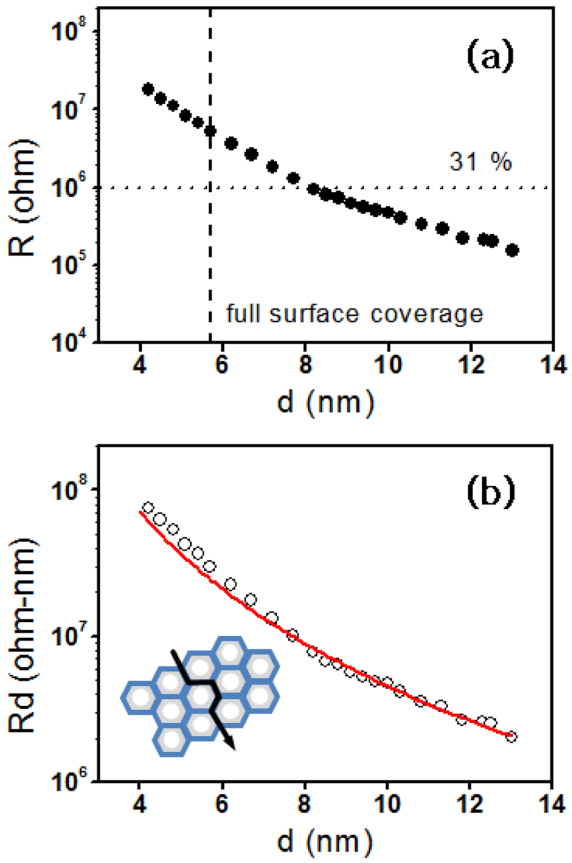

Fig. 2. (Color online) (a) Porous nickel film resistance as a function of thickness. When the full surface coverage is expected (~5.7 nm), the observed film resistance is close to the value at the surface coverage of 31 %, expected from the uniform film based on the percolation theory. (b) *Rd* as a function of film thickness above 4 nm. The solid line is a fit to $Rd = A_0 + A_1/d + A_3/d^3$ between $6 < d < 13$ nm. The inset describes the presence of the pore array limiting the formation of the continuous conduction channel.

역시 이러한 박막 성장을 통해 이해될 수 있다. 증착 초기 고립된 섬들 간의 거리가 가까워짐에 따라 박막의 저항은 급격히 감소하면서 연속적인 전자 전도 채널이 형성되며 추가적인 박막의 증착은 기판 표면상에 평행한 전도 채널 네트워크를 이루게 된다. 기판의 표면이 금속 박막에 의해 완벽히 채워진 후 최초 단일 막 위로 추가되는 박막은 전자 전도에 크게 기여하지 못함으로 박막의 저항은 완만하게 감소하기 시작한다.

이러한 박막 성장과 이에 따른 전기 전도의 변화는 스미기 현상이론으로 설명될 수 있으며 특히 금속-절연체 전이 영역 부근에서 박막 저항의 변화는 스케일링 함수를 따르게 된다 [7, 8]. 금속 박막에 의해 기판 표면이 100 %로 채워지기 전까지 전도 영역이 기판 표면 중 차지하는 면적 비는 박막의 두께, *d*에 비례함으로 박막의 저항은 스케일링 함수를 따라 $R \sim (d - d_c)^{-q}$로 표현된다. 여기서 d_c는 최초 전도 채널이 형성되는 임계두께 값이며 대략 금속박막이 기판 표면의 67 %를 차지하는 시점을 나타낸다[9, 10]. 그리고 *q*는 1.3의 보편적인 값을 가지게 되는데[11] 균일한 니켈 박막의 경우 임계두께 d_c는 3.8 nm 로 알려져 있다[12]. 이를 바탕으로 기판 표면이 완벽히 니켈 박막에 의해 덮어지는 두께는 대략 3.8 nm/0.67 = 5.7 nm 임을 예상할 수 있다.

다공성 알루미나 기판 상에 증착된 니켈 박막의 두께에 따른 박막 저항의 변화는 이러한 박막 성장의 모델을 따르고 있는 것으로 이해될 수 있으나 기존에 보고된 균일한 비정질 기판 상에 증착된 니켈 박막의 경우와는 상당한 차이를 보인다. 균일한 니켈 박막의 경우 박막의 두께가 1.5 nm가 되는 시점부터 10^7 MΩ의 저항을 보이며 급속하게 감소하기 시작하여 임계 두께인 3.8 nm에서는 5 kΩ의 저항 값을 나타낸다. 이후 박막의 저항은 천천히 감소하여 박막의 두께가 13 nm에 도달하게 되면 약 100 Ω의 박막 저항을 나타내게 된다 [12]. 이와 달리 다공구조 박막의 경우 균일한 박막에 비해 박막의 두께가 더 큰 값을 가질 때 박막 상에 전자 전도가 나타나기 시작한다. 박막의 두께가 임계두께 값을 넘어서는 약 5 nm에 이르러서야 박막이 10^7 MΩ의 저항 값을 가지며 또한 박막의 두께가 13 nm로 증가되었을 때에도 박막의 저항은 약 150 kΩ의 매우 높은 값을 나타낸다.

이러한 다공구조 박막에서의 두께에 따른 저항의 변화의 차이는 기판에 형성되어 있는 미세기공에 기인한다. 특히 표면에 존재하는 기공들은 기판 상에 박막이 성장할 수 있는 핵자형성 자리에 제한을 주게 되며 이로 인해 연속적인 전도 채널의 형성이 어려워지게 되고 균일한 박막에 비해 박막의 저항이 높은 값을 가지게 된다. 특히 본 논문에서 사용한 다공성 알루미나 기판 상에서는 연속적인 박막의 형성이 셀벽의 표면에서 이루어지므로 니켈 박막이 기판 표면을 완벽하게 덮는 순간 금속 영역이 기판 위에서 차지하는 면적 비는 31 %에 해당하게 된다. 스미기(percolation) 현상이론을 바탕으로 균일한 박막에서 보고된 두께에 따른 저항 변화를 다시 살펴보면 박막의 두께가 1.8 nm 일 때 기판 상에서의 면적비가 31 %에 이르게 되며 이 때 박막의 저항은 대략 1 MΩ의 값을 보인다. 다공 박막의 경우 기판 표면이 금속 영역에 의해 완벽하게 덮이는 5.7 nm에서 박막의 저항이 대략 5 MΩ이 되며 균일한 박막 상에서 31 %의 면적 비에서 나타나는 저항 값에 비슷함을 알 수 있다. 이는 스미기 현상이론에서 예측한 바와 같이 금속영역이 차지하는 면적비가 박막 상에서의 전기 저항을 결정짓는다.

이와 함께 박막의 두께가 충분히 증가한 후($d \geq 6$ nm) 두께에 따른 저항과 두께의 곱, *Rd* 값의 변화를 살펴보았다. 일반적으로 박막의 두께가 임계두께 값으로부터 증가함에 따라 두께 *d*에 따른 저항값 *R*은 $Rd = A_0 + A_1/d + A_3/d^3$의 관계를

따르게 된다. 본 연구에서와 같이 박막의 너비와 길이가 같을 경우 *Rd*의 관계식에서 첫 번째 항은 물질의 고유비저항을 나타내며 두께에 반비례하는 두 번째 항은 박막을 이루고 있는 결정립 간의 경계에서 나타나는 전자의 산란을 의미한다. 마지막으로 두께의 세제곱에 반비례하는 세 번째 항은 박막의 표면상에서의 거칠기에 의한 전자의 산란을 나타나게 된다. 여기서 두 번째와 세 번째 항들의 A_1과 A_3의 값들은 각각의 산란 효과의 정도를 의미한다[13]. 벌크 니켈의 고유한 비저항 값[14]을 통해 A_0의 값을 70 Ωnm로 고정하고 측정된 *Rd* 값을 위의 관계에 최소자승법으로 맞추었을 때 A_1과 A_3의 값은 각각 5.5×10^{-9} Ωnm^{2}과 4.6×10^9 Ωnm^4 임을 알 수 있었다. 매우 작은 A_1의 값은 입자 경계에 의한 산란 현상이 매우 작음을 나타내며 이는 기판의 온도, T_s와 니켈의 녹는점, T_m에 의해 결정되는 낮은 T_s/T_m~0.17 값을 통해 니켈 박막의 성장이 비정질 형태로 나타나는 Zone I 박막성장모델과 일치함을 알 수 있다[15]. 이에 반해 A_3의 값은 매우 크게 나타나는데 이는 기판 표면에서의 면적 비의 감소와 함께 추가적으로 표면에 존재하는 미세 기공에 의한 기공 경계에서의 전자 산란 현상이 나타남을 의미하며 균일한 박막을 통해 예측되어지는 저항 값(~1 MΩ)에 비해 다공 구조 니켈 박막에서 관찰된 저항(~5 MΩ)이 다소 큰 값을 보이는 이유는 이러한 미세 기공에 의한 전자 산란에 기인한 것으로 사료된다.

본 논문에서는 양극산화 기법으로 제작된 다공성 알루미나 기판 상에 얇은 니켈 박막을 증착한 후 두께에 따른 박막 저항의 변화를 살펴보았다. 두께에 따른 다공구조 박막의 저항은 박막 성장 과정에 따라 감소하는 것을 볼 수 있으나 구체적인 두께에 따른 저항의 변화는 균일한 기판에서의 박막 저항 변화와 확연히 다른 것을 확인할 수 있었다. 이러한 차이는 스미기(percolation) 현상이론에 비추어 기판 표면에 존재하는 기공에 의해 핵자 형성자리가 제한되어 전자 전도채널의 형성이 균일한 기판에 비해 쉽지 않은 것을 나타내며 동시에 기공 경계에서의 전자 산란 현상이 다공 구조에서의 박막 저항의 증가를 유도함에 기인한다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구(2011-0027219)이며 본 연구의 일부는 2012년도 국민대학교 교내연구비를 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

[1] D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, Phys. Rev. Lett. **62**, 2180 (1989).
[2] Taejoon Kouh and J. M. Valles, Phys. Rev. B **67**, 140506 (2003).
[3] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic, San Diego (1991).
[4] M. D. Stewart, Jr., Aijun Yin, J. M. Xu, and James M. Valles, Jr., Science **318**, 1273 (2007).
[5] S. M. Hollen, H. Q. Nguyen, E. Rudisaile, M. D. Stewart, Jr., J. Shainline, J. M. Xu, and J. M. Valles, Phys. Rev. B **84**, 064528 (2011).
[6] Hideki Masuda and Kenji Fukuda, Science **268**, 1466 (1995).
[7] S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **45**, 574 (1973).
[8] Aharon Kapitulnik and Guy Deutscher, Phys. Rev. Lett. **49**, 1444 (1982).
[9] G. E. Pike and C. H. Seager, Phys. Rev. B **10**, 1421 (1974).
[10] N. T. Liang, Yueh Shan, and Shou-yih Wang, Phys. Rev. Lett. **37**, 526 (1976).
[11] M. A. Dubson and J. C. Garland, Phys. Rev. B **32**, 7621 (1985).
[12] L. Cheriet, H. H. Helbig, and S. Arajs, Phys. Rev. B **39**, 9828 (1989).
[13] H.-U. Finzel and P. Wissmann, Ann. Phys. **498**, 5 (1986).
[14] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Hoboken (1986).
[15] J. A. Thornton, Annu. Rev. Mater. Sci. **7**, 239 (1977).

한국자기학회지 제22권 1호, 2012년 2월

Thickness-dependent Film Resistance of Thin Porous Film

Aree Song, Chul Sung Kim, and Taejoon Kouh*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 January 2012, Received in final form 21 January 2012, Accepted 25 January 2012)

We have observed the change in the film resistance of thin nickel film up to 13 nm, which is deposited on a porous anodic alumina substrate, prepared by two-step anodization technique under phosphoric acid. The resulting film grows as a porous film, following the pore structure on the surface of the alumina substrate, and the value of the resistance lies above 150 kΩ within the range of thickness studied here, decreasing very slowly with the film thickness. The observed resistance value is much higher than the reported value of a uniform film at the same thickness. Since the observed value of the surface coverage with the pores is smaller than the critical value, expected from the percolation theory, the pore structure limits the formation of conduction channel across the film. In addition, by comparing to the typical model of thickness-dependent resistivity, we expect that the scattering at the pore edge further increases the film resistance.

Keywords : porous anodic alumina, thin film growth, nano patterning