

# 蒸着條件에 따른 金屬薄膜의 光透過率

## (On the Transmittances of Thin Metal Films for the Evaporating Conditions)

李 昌 宰\*, 白 壽 鉉\*

(Chang-Jae Rhee and Su-Hyon Paek)

### 要 約

Oxygen-active 금속, 전이금속 및 oxygen-noble 금속, 즉, Al, Ti, Cr, Mn, Ni 그리고 Cu박막의 광투과율을 조사하였다.

Slide-glass위에  $6 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6}$  mbr의 압력범위와  $0.5 \sim 2 \text{ \AA} / \text{sec}$ 의 증착속도 범위에서 두께를  $85 \text{ \AA}$  내외로 하여 증착하였다.

증착속도와 진공도는 금속박막의 광학적 성질에 큰 영향을 미치며 이는 주로 산소개입에 의한 것임을 알 수 있었다. 특히 광투과율이 매우 낮다고 알려진 산소와의 친화력이 강한 금속, 즉, Al, Ti, Cr, Mn 그리고 Ni의 광투과율을 저 진공도나 느린 증착속도에 의한 증착공정으로 상당히 향상시킬 수 있었다.

### Abstract

The transmittances of active metal(Al), transition metals (Cr, Ti, Mn, Ni), and nobel metal(Cu) thin films were investigated. At the pressure range of  $6 \times 10^{-5}$  mbr and evaporation rate of  $0.5 - 2 \text{ \AA} / \text{sec}$ , the metals were evaporated with  $85 \text{ \AA}$  thickness or so on the slide glass.

We found that the evaporation rates and vacuum levels strongly influence on the optical properties of thin metal films by the reaction with oxygen.

Especially, the transmittances of the metals (Al, Cr, Ti, Mn, Ni) with strong oxygen affinity were able to be enhanced by the evaporating processes of low vacuum level or low evaporating rate.

### I. 序 論

SB(Schottky Barrier) 태양전지는 금속과 반도체 사이의 높은 포텐셜 장벽과 보다 양호한 광투과성 및 좋은 전기 전도성을 갖는 Au, Pt, Ag, Cu, Pd 등의 귀금속류를 n-형 반도체에 장벽금속으로 사용하

므로서 제작되었다.<sup>1)~3)</sup> 그러나 n-형 반도체에서 나타나는 효율의 한계성 때문에 p-형 반도체를 이용하는 SB 태양전지가 구상되었다. p-형 SB태양전지의 장벽금속으로는 전기 전도성, 제작상의 용이성 그리고 경제성을 고려하여 Al이 주로 쓰이고 있으나 보다 양호한 광투과율이 요구된다.

최근, SB태양전지의 효율을 높이는데 기여하는 포텐셜 장벽의 높이를 증가시키는 방법으로 일함수가 낮은 전이금속과 기타 산소와의 반응성이 좋은 금속이 많이 사용되고 있다.<sup>4)~10)</sup> 이들 금속은 전기 전도성과 광투과

\*正會員: 韓陽大學校 工科大學材料工學科  
(Dept. of Materials Eng., Han Yang Univ.)  
接受日字: 1985年 3月 22日

율이 낮은 단점이 있어 이중박막이나 합금박막을 만들어 증으로서 전기 전도성은 향상시킬 수 있었으나,<sup>11-15)</sup> 광투과율이 낮아서 문제시 되고 있다.

100 Å 정도의 두께를 갖는 Al박막의 광투과율은 18~20%라고 보고된 바 있고,<sup>17)</sup>  $1.0 \times 10^{-6}$  mbr인 압력에서 느린 속도로 증착시킬 경우 62%까지 광투과율을 향상시킬 수 있다고 하였다.<sup>16)</sup> 한편 금속의 광투과율은 Au, Ag, Cu 등의 금속에서 높은 값을 가지며 Al, Cr 등의 금속에서는 낮은 값을 가지나 이들 Al, Cr을 포함한 Ti, Mg과 같이 산소와의 반응성이 좋은 금속을 느린 속도로 증착함으로써 투과율을 높일 수 있다고 예측하였다.<sup>18)</sup> 따라서 증착과정이 금속박막의 광학적 성질에 큰 영향을 미친다고 하겠다.<sup>19,20)</sup> 본 연구에서는 금속박막 증착시 증착속도 및 진공도를 변화시켜 산소와의 반응성이 좋은 Al과 천이금속인 Ti, Mn, Cr 및 Ni 등의 광투과율을 조사하여 산소와의 반응성이 적은 Cu에 대한 값들과 비교 분석을 하고자 하였으며 금속박막의 증착공정중 분위기의 영향을 규명 하므로써 금속박막을 응용하는 소자개발에 기초를 마련 하고자 한다.

## II. 實 験

### 1. 시편제작

#### 가) 시편

1.2cm×7.2cm×0.095cm인 slide glass를 유기물이 제거 되도록 세척한 후 기관으로 사용하였다. 이 기관에 박막으로 증착시킬 시료의 특징은 표 1 과 같다.

표 1. 증착물질의 물리적 성질, 열원 및 형상  
Table 1. Physical properties of materials, thermal source and shape. (\*1 torr. = 1013/760mbr)

Materials	Density	Pur	M. P.	Vaporization Temp			Thermal Source	Shape
				*torr	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>		
Al	2.7	5N	660	950	1085	1280	W-filament	Rod
Cr	7.2	3N	1890	1110	1250	1430	W-boat	Granule
Ti	4.5	3N	1800	1335	1500	1715	Ta-boat	Powder
Ni	8.9	3N	1455	1200	1345	1535	heavy-W-boat	Powder
Mn	7.2	3N	1260	458	520	600	W-boat	Powder
Cu	8.9	4N	1083	998	1125	1290	W-boat	Powder

시료의 물리적 성질에 따라 열원을 선택하고 입력전원을 결정하였다.

### 나) 증착

본 실험에 사용된 증착기는 Balzers의 Bal-370model에 control system을 부착하여 구성하였다. 증착시 증착속도는 Å/min단위로 측정된 평균속도를 Å/sec로 환산하였고 동일한 증착조건으로 형성시킨 박막의 광투과율은 5%이내의 정밀도를 나타낸다. 증착과정에서 금속입자가 증발원과 기관관을 직선경로로 이동하려면  $\sim 10^{-6}$  mbr이상의 진공도를 가져야 한다는 것이 기체분자 운동론에 의하여 알려진 사실이므로 먼저 진공도를  $3 \times 10^{-5}$  mbr로 하여 0.5 Å/sec, 1 Å/sec, 1.5 Å/sec 및 2 Å/sec의 증착속도로 Al과 천이금속인 Cr과 Ti를 표 1에 표시한 열원으로 금속박막을 형성시켰다. 이들 박막의 두께는 모두 85 Å으로 하였다. 다음으로 증착속도를 1 Å/sec로 일정하게 고정시키고  $6 \times 10^{-5}$  mbr,  $3 \times 10^{-6}$  mbr,  $6 \times 10^{-6}$  mbr 및  $2 \times 10^{-6}$  mbr의 진공에서 같은 두께의 동일 금속들에 대한 금속박막을 만들었다. 또한 천이금속의 특성 비교를 위하여 Mn과 Ni에 대하여도 진공도를  $3 \times 10^{-5}$  mbr로 고정시키고 증착속도를 0.5 Å/sec, 1 Å/sec, 및 1.5 Å/sec로 변화시키면서 3종류의 박막을 만드는 한편, 증착속도를 1 Å/sec로 고정시키고 진공도를  $6 \times 10^{-5}$  mbr,  $3 \times 10^{-6}$  mbr, 및  $6 \times 10^{-6}$  mbr로 변화시키면서 3종류의 금속박막을 만들었다. 이들 박막의 두께도 역시 85 Å으로 하였다. 그러나 산소와의 반응성이 좋은 다른 금속들과 비교하기 위한 Cu박막은 진공도를  $3 \times 10^{-6}$  mbr로 고정시키고 증착속도를 0.5 Å/sec, 2 Å/sec로 하여 2종류를 만들고 증착속도를 1 Å/sec로 고정시켜  $6 \times 10^{-5}$  mbr와  $6 \times 10^{-6}$  mbr의 진공에서 2종류의 박막을 만들었다.

### 2. 광투과율 측정

광투과율은 세척한 slide glass의 광투과량에 대한 박막을 형성시킨 slide glass의 광투과량의 비로서 정의한다. 측정장치는 Junior II 6/20 model의 photospetrometer를 사용하고 여기에 설치된 광원의 파장범위내에서 가시광선을 중심으로 하여 여러가지 파장에 대한 광투과율을 측정하였다.

## III. 結果 및 討議

### 1. 증착속도에 따른 광투과율

먼저 진공도를  $3 \times 10^{-5}$  mbr로 고정시키고 증착속도를 변화시키면서 Al, Cr 및 Ti의 박막을 85 Å 두께로 만든 시편에 대한 광투과율을 여러 파장에 대해서 측정하여 본 결과, 모든 파장에 대하여 증착속도가 빠를수록 광투과율이 감소하고 있음을 볼 수 있었다. 그 대표적인 값으로서 4300 Å의 파장을 갖는 빛의 투과율을 증착속도의 함수로 그림 1에 표시하였다.

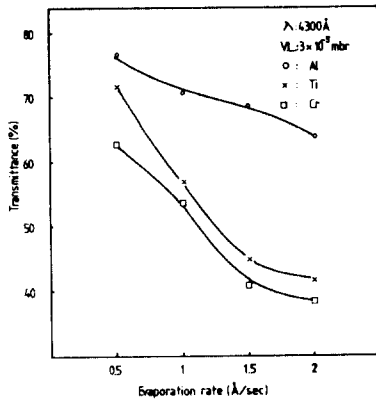


그림1. 증착속도에 대한 광투과율  
Fig.1. Transmittance vs. Evaporation rate.

이들 가운데 Cr과 Ti는 천이금속이지만 Al과 같이 산소와의 친화력이 큰 원소들이다. 따라서 증착속도에 대한 광투과율의 변화경향이 비슷하다고 하겠는데 이러한 현상은 기체분자 운동론에 의하여 설명될 수 있다. 단위 시간당 단위 면적의 기관에 증착되는 입자수에 대한 기관에 충돌하는 잔류기체 입자수와의 비를 K로 정의하며 같은 진공도에서는 증착속도에 따라 변한다. 증착속도는 증발원에서 단위 시간당 방출되는 증기입자의 수와 기관에 도착하는 증기입자의 평균속도에 의존한다.<sup>120</sup> 따라서 증착속도가 작을 때는 단위 시간당 기관에 도달하는 증기입자의 수가 적어서 잔류기체의 입자와 충돌할 가능성이 커지므로 K값이 커진다. 증착과정에서 잔류기체 입자중 금속증기 입자와 친화력이 큰 입자는 금속증기 입자와 결합된 상태로 금속

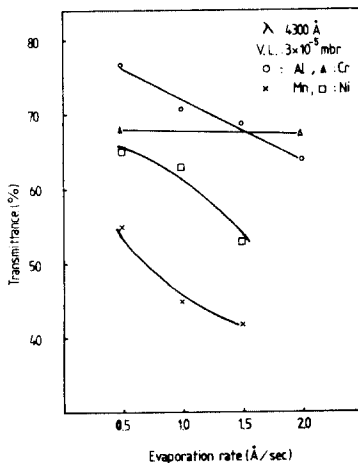


그림2. 증착속도에 대한 광투과율  
Fig.2. Transmittance vs. Evaporation rate.

박막을 형성하므로 잔류기체와의 친화력이 큰 금속을 느린 증착속도로 박막을 형성시키면 잔류기체 입자를 많이 흡수하여 광투과율이 큰 박막이 된다고 하겠다.<sup>118,120</sup> 그 이유는 잔류기체 입자가 금속증기 입자와 결합하여 금속박막 내에서 빛을 산란시키는데 주역인 자유전자를 흡수하여 결합에 기여하게 하므로서 그 수를 감소시키기 때문이며, 잔류기체와의 결합으로 야기되는 금속입자의 유동성의 감소로 인하여 증착과정에서 기관의 표면으로의 확산에 의해 조절되는 박막의 결정립 성장이 제한되어 박막 표면의 균일성이 향상되기 때문이다.<sup>121</sup> 대기 분위기중에서 금속증기 입자와 친화력이 강한 입자는 산소이므로 산소와의 친화력이 큰 Al 박막 및 천이금속인 Cr 및 Ti 박막의 광투과율이 느린 증착속도에 의한 박막형성으로 크게 증가한 것이다.

또한, 산소와의 친화력이 커서 Al의 경우와 비슷한 성질을 가질 것이 예상되는 Ni과 Mn 및 산소와의 친화력이 약한 Cu에 대한 값을 Al과 비교하여 그림2에 나타내었다.

Cu의 경우 증착속도 변화에 따른 광투과율의 변화가 무시될 정도로 작음을 알 수 있고 Ni과 Mn은 Al과 비슷한 광투과율의 변화 경향을 나타내고 있다. 따라서 산소와의 친화력이 큰 시료의 박막은 증착속도 변화에 따른 영향이 크고 친화력이 작은 시료의 박막은 영향이 없음을 알 수 있다.

2. 진공도에 따른 광투과율

증착속도를 1 Å/sec로, 박막두께를 85 Å으로 고정하여 4300 Å인 빛의 파장에 대한 3가지 금속박막의 진공도에 따른 광투과율을 그림3에 나타내었다.

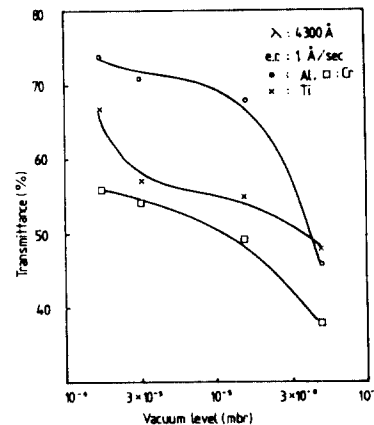


그림3. 진공도에 대한 광투과율  
Fig.3. Transmittance vs. Vacuum level.

앞에서 고찰한 증착속도의 변화에 따른 박막의 광투

과율의 변화경향과 대체로 일치하고 있음을 알 수 있다. Al, Cr, Ti 등은 모두 산소와의 친화력이 큰 원소들이지만 이들 박막은 진공도가 높을수록 산소와의 충돌 가능성이 희박하여 결합율이 감소한다. 따라서 이들 금속박막의 광투과율은 낮아질 것이다. 또한 그림 4에서 Ni와 Mn은 산소와의 결합력이 크므로 그림 3에서와 같은 경향을 보이고 있으나 Cu는 진공도 변화에 따른 광투과율의 변화가 매우 작다.

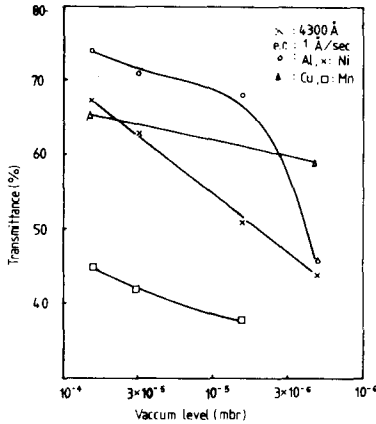


그림 4. 진공도에 대한 광투과율  
Fig. 4. Transmittance vs. Vacuum level.

이런 현상을 기체분자 운동론으로 생각하면 같은 증착속도이므로 기판에 도달되는 금속증기 입자수는 일정하지만 진공도에 따라 잔류기체의 입자수가 변하여 잔류기체 입자가 기판에 충돌하는 횟수가 변하므로 K 값이 변한다. 그 결과 산소와의 친화력이 강한 Al, Cr, Ti, Ni 및 Mn 등은 진공도가 높을수록 산소와의 결합율이 감소하여 이들 박막의 광투과율이 감소하고, 산소와의 친화력이 약한 Cu의 경우에는 광투과율의 변화가 적다고 하겠다.

3. 파장에 따른 광투과율

파장에 따른 광투과율의 특성을 설명하려는 것이 아니므로, 파장에 따른 일반적인 광투과율의 경향이 진공도가 변하므로써 어떤 현상이 일어나는가를 살펴보고자 한다. 먼저 증착속도를 1 Å/sec로 하여 만든 박막의 경우 입사광의 파장에 따른 광투과율을 그림 5에 나타내었다.

Cu 박막의 광투과율이 Al의 것보다 크다고 보고되고 있으나<sup>18)</sup> 이와같이 진공도가 낮은 조건에서는 Al에 대한 값이 Cu에 대한 값보다 모든 파장에서 5~6%나 높았으며 이는 Al이 많은 산소를 흡수한 결과라고 보

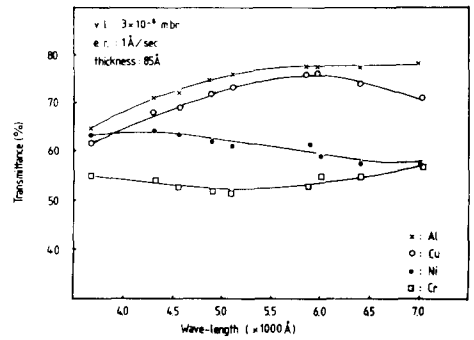


그림 5. 파장에 따른 금속박막들의 광투과율.  
Fig. 5. Transmittance of metallic films vs. Wave-length.

겠다. 또한 Al에 대한 광투과율은 지금까지 보고된 값보다 훨씬 높은 76%까지의 광투과율을 얻었다. 다른 천이금속들도 산소와의 친화력이 큰 것들로서 Al의 경우와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 한편 진공도를 높여서  $2 \times 10^{-6}$  mbr로 하였을 경우의 광투과율을 파장에 따라 그림 6에 표시하였다.

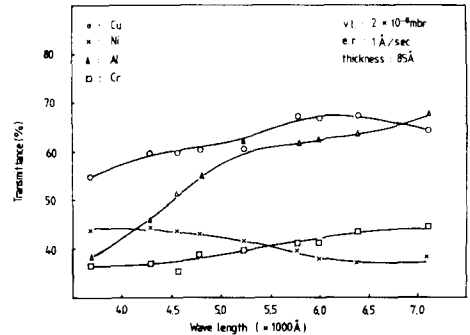


그림 6. 파장에 따른 금속 박막들의 광투과율  
Fig. 6. Transmittance of metallic films vs. Wave-length.

이와같이 진공도를 높이면 이들 모두의 광투과율이 크게 감소하며 Cu의 경우는 그 변화폭이 작은 것은 앞서 논의한 바와 같이 산소와의 친화력의 차이에 따른 결합율 감소에 기인하는 자유전자의 수의 변화와 이에 수반되는 표면의 균일성 변화 때문이라 볼 수 있다. 이때 Al 박막의 경우 5000 Å 이하의 입사파장에서 광투과율의 변화폭이 크고 Cu 박막의 경우보다 광투과율이 훨씬 작게 나타난 것은 이미 보고된 바와 같다.<sup>18)</sup>

IV. 應 用

p-형 반도체를 이용하는 SB태양전지의 장벽금속으

로 사용되는 금속박막은 광투과율이 낮은 단점이 있었으나 적절한 진공도에서 느린 증착속도로 박막을 형성시키면 광투과율을 향상시킬 수 있음을 본 연구의 결과로 알 수 있어 이들 금속박막의 광투과율이 낮은 단점을 해결할 수 있으리라 본다. 실제로 광투과율이 SB태양전지의 출력에 어느정도 영향을 미치는가를 그림 7에 나타내었다.<sup>[23]</sup>

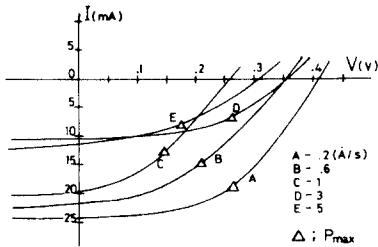


그림7. Al을 여러가지의 속도로 증착시켜 제작한 SB태양전지의 I-V 특성  
Fig.7. I-V Characteristics of samples at the different Al- evaporation rate.

SB태양전지의 장벽금속으로 Al을 택하여 박막형성시 증착속도를 0.2Å/sec~5Å/sec범위로 변화시켜 제작한 SB태양전지의 I-V특성곡선을 나타낸 것으로 증착속도를 1Å/sec 이상으로 하였을 경우에는 Isc값이 급격히 감소함을 보여주고 있으며, 그 이상의 속도에서는 증착속도 차이에 의한 Isc값의 변화가 거의 없음을 나타낸다. 따라서 SB태양전지의 제작시 적절한 진공도에서 느린 증착속도에 의한 박막 형성과정은 박막의 광투과율을 상당히 향상시키므로 광투과율과 선형적 비례관계를 갖는 Isc값을 증가시킬 수 있어 SB태양전지의 출력증가에 큰 역할을 할 것이다.

V. 結 論

이상의 실험에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 진공도 및 증착속도를 변화시켜 형성시킨 금속박막의 광투과율 측정을 통하여 증착 공정시 증착조건에 따라 광학적 성질의 변화는 산소개입에 의한 영향임을 알 수 있었다.
2. 특히 증착속도와 진공도는 산소와의 반응성이 활발한 Al, Cr, Ti 그리고 Nn등의 광투과율에 커다란 영향을 미치기 때문에 광투과율이 낮은 금속으로 알려진 이들 금속을 느린 증착속도에 의한 방법과 저 진공에서의 증착방법으로 광투과율을 크게 향상시킬 수 있었다.
3. 산소와의 반응성이 약한 금속중의 하나인 Cu 의

광투과율은 진공도나 증착속도의 영향이 매우 작음을 알았다.

4. SB태양전지 제작과정에서 천이금속 박막을 이용 하되 위에서 얻은 결과를 이용하여 광투과율이 가장 큰 경우가 되도록 하면 Isc를 증가시켜 큰 효율증대를 기대할 수 있다.

參 考 文 獻

- [1] M.V. Schneider, *Bell Syst. Tech.*, 45, 1611 1966.
- [2] David L. Pulfrey, *IEEE Trans. on E-D*, 25, 1308, 1978.
- [3] J.P. Ponpon and P. Siffert, *J. Appl. Phys.*, vol. 47, 3248, 1976.
- [4] E.J. Charlson and J.C. Lien, *J. Appl. Phys.*, vol. 46, 3982, 1975.
- [5] R.J. Stirn and Y.C.M. Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, 95, 1975.
- [6] R.B. Godfrey and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, 637, 1978.
- [7] R.B. Godfrey and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, 790, 1970.
- [8] J. Shewchun, M.A. Green, and F.D. King, *Solid-State Electronics*, vol. 17, 563, 1973.
- [9] B.L. Smith and E.H. Rhoderick, *Solid-State Electronics*, vol. 14, 71, 1970.
- [10] R.B. Godfrey and Martin A. Green, *IEEE Trans. on E-D*, vol. 27, 737, 1980.
- [11] W.A. Anderson, A.E. Delahoy, and R.A. Milano, *J. App. Phys.*, vol. 45 3913, 1974.
- [12] W.A. Anderson and R.A. Milano, *Proc. of the IEEE*, vol. 63, 206, 1975.
- [13] W.A. Anderson, A.E. Delahoy, J.K. Kim, etc., *Appl. Phys. Lett.* vol. 33, 588, 1978. W.A. Anderson, J.K. Kim, and A E. Delahoy, *IEEE Trans. on E-D*, vol.25,453, 1977.
- [15] W A. Anderson, A.E. Delahoy, and R.A. Malano, *Applied Optics*. vol. 15, 1621, 1976.
- [16] Yasuhiro Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, 301, 1978.
- [17] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*. Butter Worth, London, 167, 1955.
- [18] H.J Hovel, *J. Appl. Phys.*, vol. 47, 4968, 1976.

- [19] Georg Hass, and Elmar Ritter, *J. Vacuum Science and Tech.*, vol. 4 71, 1966.
- [20] L. Eckertova, *Physics of Thin Films*. Plenum Press, London, 30, 1977.
- [21] K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*. 196, McGraw-Hill Co., 1969.
- [22] H.J. Hovel, *Semiconductors and semi-metals*. vol. 11, 116 Academic Press.
- [23] S.H. Paek and K.S Aum, "On the AR coating method of Al-MIS(p-Si) solar Cell", *Journal of K.I.E.E.*, vol. 21, 64, 1984.
-