

# 金屬薄膜의 物理的 性質(I) —Physical Properties of Metal Thin Film—

## (蒸着速度에 따르는 構造變化) (Changes of Structure with Evaporation Rates)

白 壽 鉉\*, 趙 顯 春\*

(Su-Hyon Paek and Hyun Choon Cho)

### 要 約

眞空도를  $2 \times 10^{-9}$  bar로 하여 蒸着速度를 변화시키면서 두께가  $100 \text{ \AA}$ 인 Cr, Al, Mn 및 Cu 등의 金屬薄膜을 제작했다. 이들 薄膜의 薄膜抵抗 및 光 透過率과 組織 및 構造間의 關係를 比較 分析했다.

蒸着速度가 클 때 蒸着速度가 감소함에 따라 結晶粒度는 모두 감소했으나 薄膜抵抗과 光 透過率은 증가했다. 蒸着速度가 작으면 Cr과 Cu의 薄膜은 非化學量論的 酸化物을 형성하고 반면에 Al과 Mn에서는 非晶質 構造를 나타냈다.

### Abstract

The thin metal films of Cr, Al, Mn and were made in various evaporation rates with  $100 \text{ \AA}$  thickness under  $2 \times 10^{-9}$  bar vacuum level. We analyzed and discussed the relationships between changes of structure, morphology and sheet resistance, light transmittance for the corresponding evaporation rates.

As the evaporation rates were decreased at higher rates, grain sizes of all film were decreased, however both of the sheet resistance and light transmittance were increased. At lower evaporation rate, films of Cr and Cu produced non-stoi-chiometric oxides but Al an Mn showed up amorphous structures.

### I. 序 論

최근 光 素子 및 半導體 素子에 應用度가 아주 높은 金屬薄膜의 電氣的, 光學的 性質에 關한 연구가 활발하게 進行되고 있다.<sup>1,2,3</sup> 蒸着된 金屬막의 性質은 蒸着方法과 蒸着條件에 따라 크게 변한다고 알려져 있으며,<sup>4,5,6</sup> 이에 따라 薄膜의 構造와 組織을 변화시키

는 여러가지 蒸着條件의 역할을 이해하는 것이 중요하게 되었다. Sennet, Scott<sup>7</sup>와 Chopra<sup>8</sup> 등은 貴金屬類의 蒸着速度에 따르는 組織變化를 일찌기 보고한 바 있고, 1974년 G. J. Van Gurp<sup>9</sup>는 Co薄膜에 대한 電氣抵抗 및 構造의 變化를 보고하였으며, 1984년 A. Mansingh<sup>10</sup>는 Te薄膜에 대한 電氣的 性質과 組織變化를 조사하여 Shottry diodes에 적용하였다. 그러나 蒸着條件에 따라 構造變化와 性質變化間의 關係를 규명한 적은 없다.

本 研究에서는 眞空度, 基板溫度등 여러가지 蒸着環境을 고정시켜 놓고 蒸着速度만을 變化시키면서 그에 따르는 組織 및 構造變化와 物理的 性質 즉 光 透過率 및 電氣抵抗間의 關係를 규명하여 素子개발 분야에 기

\*正會員, 漢陽大學校 材料工學科  
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

接受日字: 1987年 6月 26日

(※ 本 研究는 1986年度 전반기 科學財團 研究費의 支援으로 遂行되었음.)

초자료를 제공하고 金屬薄膜의 生成技術을 향상시키고자 한다. 다만 많은 金屬中 太陽電池에 보편적으로 利用되는 遷移金屬인 Cr, Mn 및 電子素子에 많이 사용되는 Al과 Cu의 薄膜으로 제한한다.

II. 實 驗

1. 試片製作

(1) 基板

독일의 Menzel-Glaser의 Artikel-Nr. 041104인 slide glass를 基板으로 사용했으며 또한 電子廻折을 위한 基板으로는 carbon holder를 썼다. slide glass의 크기는 2.1×7.2×0.92cm이며 洗滌과정을 標準洗滌 方法에 따라 有機物을 제거한 다음, 증류수로 세척, 그 다음은 王水(HCl : HNO<sub>3</sub>=3 : 1)에서 30분 동안 처리하고 다시 증류수로 세척하여 hot-plate 위에서 건조시켰다.

(2) 試料

이 실험에 사용한 시료의 純度는 표 1 과 같다.

표 1. 시료와 그 순도

Table 1. Raw materials and their purities.

Raw material	Purity	Company
Cr	3 N	High purity chem. inst.
Mn	3 N	High purity chem. inst.
Cu	4 N	Rare metallic com.
Al	5 N	Hayashi chem.

(3) 蒸着

이 실험에 사용한 試料의 物性 및 蒸着에 필요한 熱源을 결정하여 표 2 에 수록했다. 이들 試料를 蒸着시키기 위하여 Balzer에서 제작한 Bal-370model에 制御系統을 부착시켜 蒸着機를 구성했다. 최대 人力電源이 2.2KVA인 BSA 203model의 制御裝置로 boat의 크기와 試料의 物性에 따라 人力電流를 조절하였다. 두께 조절 장치로는 QSV 301model로 石英薄膜 結晶體인 sensor가 부착되어 있다. 두께 측정은 石英薄膜에 부

표 2. 시료의 물성과 그 열원

Table 2. Physical properties of raw materials and evaporation sources.

Raw material	Melting point (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Vapor temp. (°C)	Thermal source	Shape
Cr	1890	7.2	1250	W-boat	Granule
Cu	1083	8.9		W-boat	Powder
Mn	1260	7.2	520	W-boat	Powder
Al	660	2.7	1085	W-wire	Rod

착된 金屬에 따라 密度가 다르기 때문에 미리 monitor 에 기록하여 補正하였고 蒸着速度는 Å/sec의 순간속도로 환산하였다.

모든 試片은 眞空度를 2×10<sup>-9</sup>bar로 一定하게 하고 100 Å 두께로 蒸着速度를 변화시키면서 蒸着시켰다.

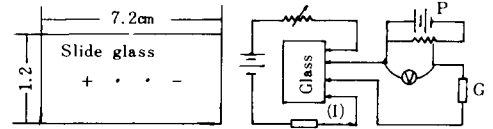
2. 測定 및 觀察

(1) 組織 및 構造

銅의 망사 위에 炭素를 蒸着시킨 후 그 위에 두께가 100 Å인 金屬薄膜을 여러 蒸着速度로 형성시켰다. 이렇게 얻은 金屬薄膜을 진공상태에서 TEM(투과 전자 현미경)을 사용하여 表面을 20만배로 확대해서 관찰하였고 같은 部位에 대해서 結晶構造를 보기 위한 電子廻折 무늬를 얻었다.

(2) 薄膜抵抗(sheet resistance)

그림 1-a에서 처럼 slide glass 상의 金屬薄膜에 간격이 같은 4 개의 金屬 probes를 접촉시켜 바깥 두점 사이에 흐르는 전류를 측정하고 안쪽 두점 사이에서 발생하는 電壓降下를 측정하여 薄膜抵抗을 계산했다. 이 장치의 構成圖를 그림 1 (b)에 표시했다. 측정은 試片의 中間을 中心으로 그 근방에서 5 번씩 측정하여 평균값을 취했다.



P : Potentiometer  
G : Galvanometer

(a) substrate (b) four point probe

그림 1. Four point probe의 개략도

Fig. 1. Schematic diagrams of the four point probe.

(3) 光 透 過 率

광 투과율은 4V-VIS-NIR spectrophotometer hitachi 330으로 측정하였으며 그 光源은 波長이 350nm 이하에서는 重水素 氣體燈을, 350nm 이상에서는 텅크 스탠燈을 사용하였다. 또한 878nm 이상에서는 detector photo cell로, 그 이하에서는 photo-multiplier 로 detector를 보정하였으며 蒸着되지 않은 slide glass를 100%의 光 透過로 하고 그에 대한 상대적 透過率을 측정하였다.

III. 結果 및 考察

1. 薄膜의 組織 및 構造變化

그림 2 에 蒸着速度가 0.3 Å/sec에서 10 Å/sec 까지 증가할 때 Cr薄膜에 대한 組織과 結晶構造 變化를 표시했다. 蒸着速度가 감소함에 따라 結晶粒度는 감소하고 있음을 보인다. 이는 islands의 成長速度가 表面擴散과 面間傳移(interface transfer)에 영향을 받는다는 Chakraverty의 理論<sup>14,15</sup>으로부터 설명된다: 蒸着速度가 느릴 경우 蒸着동안 酸素 및 다른 不純物들의 介入으로 擴散 活性化 에너지  $Q_{diff}$ 가 증가하고 擴散에 관한 Einstein의 관계식으로부터 擴散 平均거리  $\bar{x} = \sqrt{2} a \exp(Q_{des} - Q_{diff})/2kT$ 가 감소하게 될 것이다. 여기서  $Q_{des}$ 는 desorption 에너지, a는 常數, k는 Boltzmann 常數이며 T는 절대온도이다. 따라서 작은 islands가 서로 併合되기 전에 많은 安定한 작은 islands가 생겨 結晶粒度가 작은 연속薄膜이 형성된 것으로 생각된다.

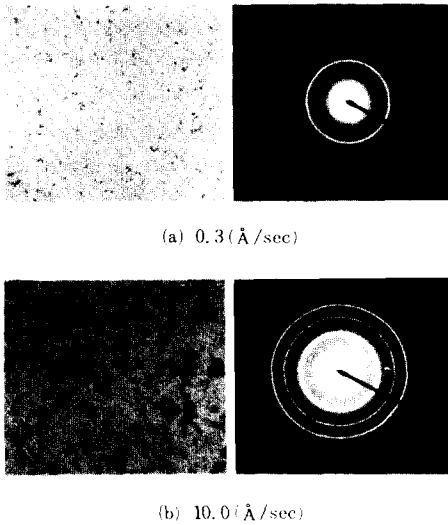


그림 2. 증착속도에 대한 Cr 박막의 구조와 조직변화  
Fig. 2. The change of structure and morphology for evaporation rate in Cr film.

電子의 廻折무늬에 의하면 蒸着速度가 증가할 때는 表面擴散이 커서 거의 安定된 結晶構造를 나타내었고 反面에 蒸着速度가 작으면 酸素 및 다른 不純物의 介入으로 表面擴散이 감소해서 安定된 結晶粒의 核이 되지 못하여 非化學量論的(monstoichiometric) 酸化物이 형성되었음을 알 수 있다.<sup>20</sup>

또한 그림 3 과 그림 4 에서는 Al과 Mn에 대해서 蒸着速度에 따른 組織과 結晶構造 變化를 각각 표시하고 있다. 이들도 증착속도가 증가할 수록 Cr에서처럼 結晶粒度는 증가하고 있음을 볼 수 있다. 한편 電子의 廻

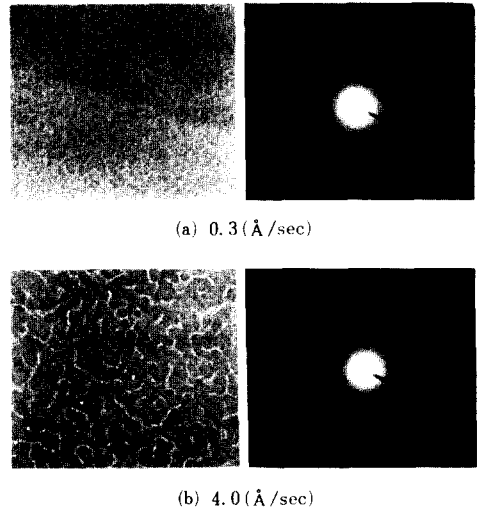


그림 3. 증착속도에 대한 Al 박막의 구조와 조직변화  
Fig. 3. The change of structure and morphology for evaporation rate in Al film.

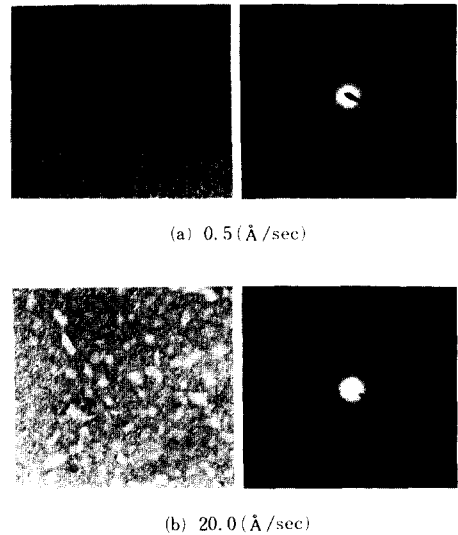
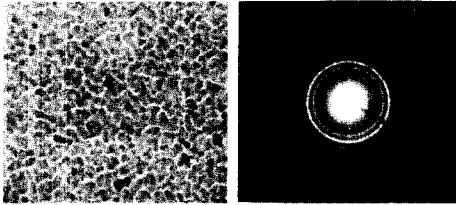


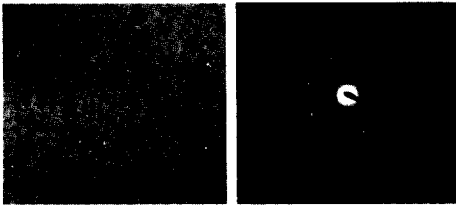
그림 4. 증착속도에 대한 Mn 박막의 구조와 조직변화  
Fig. 4. The change of structure and morphology for evaporation rate in Mn film.

折무늬에서는 蒸着速度가 작을 때 Al과 Mn은 非晶質構造를 보이며 蒸着速度가 증가함에 따라서 Al과 Mn은 모두 安定한 結晶構造를 형성하고 있으며 Mn을 특히 蒸着速度가 아주 클 때 組織上에 새로운 相을 나타내는데 이는 熱源에서 高温의 기체가 困化하기 전에 基板에서 液體상태를 갖게 되어<sup>14,15</sup> 이 液體相이 常溫의 基板에서 凝각되어 나타난 것이다.

그림 5는 Cu에 대한 것으로 증착速度에 따른 組織變化는 Cr에 대한 것과 같고 結晶構造에 있어서도 증착速度가 클 때는 Cr이 bcc인것 처럼 Cu는 fcc로 나타난다. 그러나 Cu에서 증착速度가 4 Å/sec일 때는 表面組織의 併합이 일어나는 동안 構造的 缺陷(轉位, 雙晶, 積層缺陷 등)이 일어나고 있음을 보인다. 그러나 증착速度가 작을 때는 非化學量論的 酸化物을 함유하고 있다.



(a) 0.3 (Å/sec)



(b) 4.0 (Å/sec)

그림 5. 증착속도에 대한 Cu 박막의 구조와 조직변화  
Fig. 5. The change of structure and morphology for evaporation rate in Cu film.

2. 薄膜抵抗의 變化

그림 6은 Cr과 Cu薄膜의 증착速度에 대한 sheet resistance 변화를 나타내고 있다. 증착速度가 증가할 수록 Cr과 Cu의 薄膜抵抗값이 감소하고 있음을 알 수

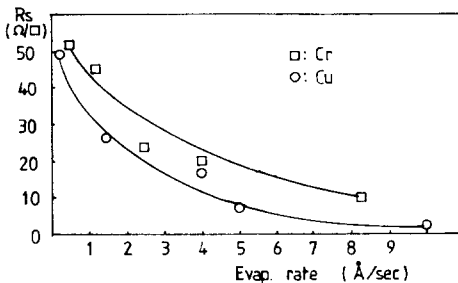


그림 6. Cr, Cu 박막에서 증착 속도에 대한 박막저항  
Fig. 6. Sheet resistances vs. evaporation rates for Cu, Cr films.

있다. 이는 金屬薄膜의 全抵抗 Rt는 증착速度에 따라 抵抗變化의 차이가 不純物과 缺陷에만 起因함을 알 수 있다. 그 이유는<sup>16,17)</sup>

$$R_t = R_b + R_i + R_d + R_n$$

에서  $R_b$ 는 理想的인 體積抵抗이고,  $R_i$ 는 不純物으로 인한 抵抗이며,  $R_d$ 는 缺陷에 의한 抵抗이고,  $R_n$ 는 薄膜 두께에 의한 表面散亂으로 인한 抵抗을 표시하는데<sup>16,17)</sup> 電荷의 平均自由行路에 대한 두께와 크기의 영향은 모두 같기 때문에 抵抗의 變化는  $R_i$ 와  $R_d$ 에만 기인한다고 하겠다. 증착速度가 작을 경우 모두 높은 抵抗값을 나타내고 있는데 이는 그림 2와 그림 5에서 알 수 있듯이 많은 結晶粒界에 의한 散亂과 증착때 介入된 不純物에 의한 散亂, 또한 酸素의 介入에 의한 電荷運搬子(carriers)의 감소로 인한 것이라고 생각된다. 한편 증착速度가 클 경우에는 併合과정에서 형성된 構造的 缺陷에 의해서만 散亂이 일어나므로 증착速度가 작을 경우보다 상대적으로 낮은 抵抗값을 나타낸다.

표 3과 표 4는 각각 Al과 Mn에 대한 薄膜抵抗을 표시한 것이다. 증착速度가 클 때는 Cr이나 Cu처럼 電氣抵抗이 감소함을 나타내고 있으나 증착速度가 작을 때는 抵抗값이 무한대로 커지는 것은 그림 3과 그림 4의 廻折무늬에서 알 수 있듯이 거의 非晶質 構造를 하고 있기 때문이다.

3. 光 透過率의 變化

그림 7은 Cr薄膜에 대해서 빛의 波長을 3,000 Å부터 15,000 Å까지 변화시키면서 증착速度에 따른 光 透過

표 3. 증착속도에 대한 Al 박막의 박막 저항변화  
Table 3. The change of sheet resistance for evaporation rate in Al film.

Evap. rate (Å/sec)	Vacu. level (mbar)	Sheet resist. (Ω/□)
0.5	$2 \times 10^{-6}$	∞
1.5	$2 \times 10^{-6}$	∞
3.0	$2 \times 10^{-6}$	46.8
4.0	$2 \times 10^{-6}$	11.6

표 4. 증착속도에 대한 Mn 박막의 박막저항 변화  
Table 4. The change of sheet resistance for evaporation rate in Mn film.

Evap. rate (Å/sec)	Vacu. level (mbar)	Sheet resist. (Ω/□)
0.3	$2 \times 10^{-6}$	∞
1.2	$2 \times 10^{-6}$	∞
5.0	$2 \times 10^{-6}$	59.8
20	$2 \times 10^{-6}$	27.2

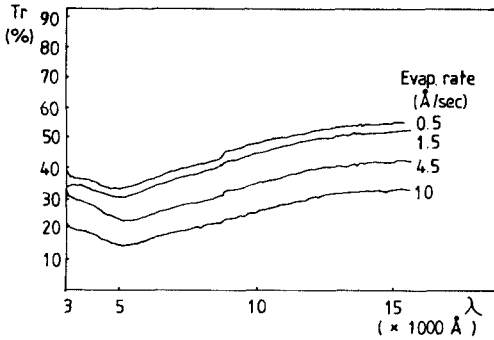


그림 7. Cr 박막의 광 투과율  
Fig. 7. Transmittance vs. wavelength for Cr film.

를 나타낸 것이다. 모든 蒸着速度에 대해서 같은 모양으로 波長이 증가함에 따라 5,000 Å 부근까지는 光透過率이 감소하다가 그 보다 더 긴 波長에 따라서는 증가함을 보인다. 5,000 Å 근처에서 光透過率이 작은 것은 Cr의 특성주파에 대한 반응이 일어나기 때문이다. 蒸着速度가 작을 수록 光透過率이 증가하고 있는 것은 Cr에 대한 組織과 廻折무늬의 변화를 표시한 그림 2에서 알 수 있듯이 非化學量論的 酸化물을 형성하기 때문이라고 하겠다.

그림 8은 Cu의 경우로써 波長이 길어짐에 따라 6000 Å 부근까지는 光透過率이 증가하다가 그보다 더 길어지면 감소한다. 이것은 Cr의 경우와 반대가 되는 현상을 보이는데 Cr은 3d 電子에 의해서 약간 큰 에너지(짧은 파장)의 흡수가 일어나지만 長波長에서는 흡수가 일어나지 않고 透過하며 Cu는 약간 적은 에너지(긴 파장)가 4s 電子에 의해서 흡수되므로 그 이상의 波長에 대해서는 光透過率이 감소한다고 하겠다. 이는 각 金屬의 特性이다. 또한 蒸着速度가 작은 경우

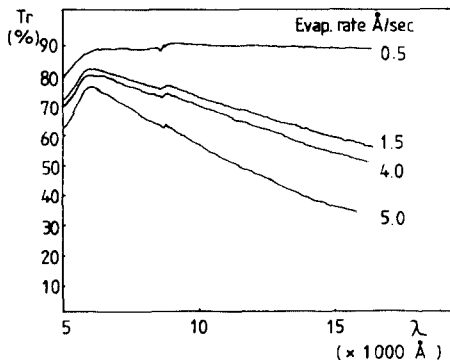


그림 8. Cu 박막의 광 투과율  
Fig. 8. Transmittance vs. wavelength for Cu films.

에는 介入된 酸化물로 인하여 波長에 따라 光透過率의 變化는 거의 없으면서 아주 큰 값이다.

한편 Cu薄膜은 可視光 領域에서 Cr薄膜보다 훨씬 높은 光透過率을 나타내고 있으며, 蒸着速度가 작을 경우 거의 90%에 이르고 있고 波長이 길어짐에 따라 光透過率이 蒸着速度에 큰 영향을 받고 있어 그 차이가 아주 커지고 있는데 이는 酸化물의 量과 4s 電子로 인한 光의 흡수에서 오는 결과라고 생각할 수 있다.

IV. 結 論

1. 結晶粒度는 蒸着速度가 감소함에 따라 Cr, Al, Mn 및 Cu薄膜 모두에서 감소한다.
2. 結晶構造는 蒸着速度가 클 때 Cr은 BCC, Cu는 FCC, Al은 FCC이지만은 Mn은 새로운 相을 형성했다.
- 또한 蒸着速度가 감소하면 Cr과 Cu는 非化學量論的 酸化물을, Al과 Mn은 非晶質 構造를 형성했다.
3. 薄膜抵抗을 蒸着速度가 감소하면 Cr, Cu, Al 및 Mn 모두에서 증가했으나 아주 작은 蒸着速度에서 Al과 Mn은 무한대로 큰 값을 보인다.
4. 光透過率은 蒸着速度가 감소함에 따라 增加하고 波長에 따라 더욱 민감한 반응을 보인다.

參 考 文 獻

- [1] Tze-Chiang chen, Tso-Ping Ma and richard C. barker: *appl. phys. Lett.*, 43 (10) (1983) 901.
- [2] G.A. Niklasson and K. Brantervik: *J. Appl. Phys.*, 59 (3) (1986) 980.
- [3] Masanori Murakami and K.K. Kim: *J. Appl. Phys.*, 56 (7) (1984) 2076.
- [4] K.L. Chopra and M.R. Randlett: *J. Appl. Phys.*, 39 (3) (1968) 1874.
- [5] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao and D. Martin: *Appl. Phys. Lett.*, 48 (10) (1986) 647.
- [6] I. Yamada, H. Inokawa and T. Takagi: *J. Appl. Phys.*, 56 (10) (1984) 2746.
- [7] R.S. Sennett and G.D. Scott: *J. Opt. Soc. Am.*, 40 (1950) 203.
- [8] G.T. Van Grp: *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 1922.
- [9] A. Mansingh and A.K. Karg: *J. Appl. Phys.*, 56 (8) (1984) 2315.
- [10] Betty, Hall and Harris: *Thin film Technology*, Van. Nostrand Reinhold Company (1968) 413.

- [11] L. Eckertova: *Physics of thin film*, plenum Press (1977) 73.
- [12] W. Bardsley, D.T.J. Hurle and J. B. Mullin: North Holland Series in Crystal Growth I, 50 (1973).
- [13] L. Eckertova: *Physics of thin film*, Plenum Press (1977) 76.
- [14] K.M. Behrnt: *J. Appl. Phys.*, 37 (1966) 3841.
- [15] L.S. Palatinik and I. Papirov: *Oriented Crystallization in Russian Moscow* (1964).
- [16] L. Eckertova: *Physics of thin film*, Plenum Press (1977) 163.
- [17] A.F. Mayadas and M. Shatzkers: *Phys. Review*, 1 (1970) 1382.
- [18] E.R. Thomson and K.R. Lawless: *Appl. Phys. Lett.*, 9 (1966) 138.
- [19] J.W. Matthews and D.L. Allinson: *Phil. Mag.*, 8 (1963) 1283.
- [20] S. G. Lee and S. H. Park: 대한전자공학회 종합 학술대회 논문집 vol. 9 No. 2, 1986. 449.
-