論文 88-25-7-9

금속박막의 물리적 성질 -Ⅱ-
-금속박막형성과 물성에 미치는 산소의 영향-

(Physical Properties of Thin Metal Films -Ⅱ-)
(-Effect of Oxygen on Thin Metal Film Formation and Physical Properties-)

李 世 景*, 白 壽 鉉*

(Se Gyoung Lee and Su Hyon Paek)

要 約

고진공, 고속과 저진공, 저속에서 Cr, Cu, Al을 증착시켜 박막저항 및 광 투과율을 측정하였으며, TEM(transmission electron microscopy)을 사용하여 미세구조와 회절무늬를 관찰하였고, AES (auger electron spectroscopy)로써 박막내의 산소함량을 조사했다. AES 분석결과로 미세구조, 박막저항, 광 투과율간의 관계를 토의하였다. 고진공, 고속에서 증착된 박막들이 저진공, 저속에서 증착된 박막들에 비해서 박막내의 산소 함량이 적음을 알았으며, 고진공 고속인 경우가 결정질 구조 및 큰 결정입도를 갖는 박막이 형성되었고, 낮은 박막저항과 낮은 광 투과율을 나타냄을 알았다.

Abstract

Films of Cr, Cu, and Al were deposited by the evaporation technique at the high vacuum level-high evaporation rate and the low vacuum level-low evaporation rate. We measured sheet resistance and light transmittance, and observed microstructure and diffraction pattern by TEM, and investigated oxygen content in thin film by AES. We discussed the relations among microstructure, sheet resistance, and light transmittance with AES data. We found that the films deposited at the high vacuum level-high evaporation rate have small oxygen content in thin film comparing to the films deposited at the low vacuum level-low evaporation rate, and that the films having crystalline structure and larger grain size were formed in the case of the high vacuum level-high evaporation rate and they showed lower sheet resistance and lower light transmittance.

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

接受日字 : 1988年 4月 12日
(※ 본 연구는 1986년도 전력기 과학재단 연구비의 지원으로 수행되었음.)

Ⅰ. 서 론

최근 금속박막을 응용한 광 소자 및 반도체 소자의 개발이 크게 진전됨에 따라 박막의 물성 중 전기적, 광학적 성질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있

다.[1~3] 금속박막의 물성은 증착조건에 따른 구조와 조직상의 차이, 증착시 금속 입자와 잔류기체간의 상호작용에 의해 변화한다. 이 가운데 특히 산소가 큰 영향을 끼치므로, 이 산소에 관한 연구가 크게 중요성을 띠게되었다. Caswell 및 Schwarz는 각각 In, Cr박막에서 잔류기체 중 산소가 전기적 성질에 영향을 끼쳐서, 산소가 많게되면 여러성질이 나빠진다고 보고하였고,[4,5] Melmed 및 Budo 와 Caswell 은 각각 Cu, Sn 박막에서 산소의 양이 많게되면 작은 결정입도의 박막이 형성된다고 보고하였으며,[6,7] 이창새, 조현춘, 김경구 및 백수현등은 변환시킨 증착조건에 따라 제작된 금속박막의 물성이 변화하는 것을 산소의 영향으로 추정하였다.[8~10] 그러나 이들 연구에서는 제작된 박막에 대한 실제적인 산소분석 결과를 제시하지 못했다. 따라서 본 실험에서는 잔류기체의 양과 잔류기체와 작용할 수 있는 빈도에 연관되는 진공도 및 증착속도를 뚜렷이 구분되게 고진공, 고속과 저진공, 저속으로 대별하여, MIS 태양전지에 보편적으로 사용되는 Cr, Al, Cu 를 증착시켜 박막저항과 광 투과율을 측정하였다. 이들 물성과 미세구조 및 회절무늬와의 관계를 AES (auger electron spectroscopy) 를 이용하여 얻은 박막에 내재하는 산소함량 분석결과로 규명하여 금속박막의 성질조절에 대한 기본자료를 제공하고자 한다.

Ⅱ. 실 험

1. 시편제작

미립형 시료인 Cr(순도 99.999%)과 분말형 시료인 Cu(순도 99.99%)는 W-boat를 사용하는 증착기(BAL 370)로, 막대형 시료인 Al(순도 99.99999%)은 전자선 가열 증착기(varian NRC 836)로, 물성 및 산소분석을 위해서는 초음파 세척을 한 유리기판(Menzel Glaser Art. No. 041104) 위에, 또한 미세구조 및 회절무늬의 관찰을 위해서는 직경 3.0mm의 200mesh copper grid위에 carbon을 증착시킨 기판위에 모두 100Å 두께로 증착시켰다. 이때 증착조건은 상온에서 진공도 $2.6\sim7.5\times10^{-6}$mbr, 증착속도 10 Å/sec 이상의 고진공, 고속과, 진공도 $1.1\sim6.5\times10^{-5}$mbr, 증착속도 1 Å/sec 이하의 저진공, 저속으로 하여 각 시료당 시편을 4 개씩 제작하였다. 두께조절은 석영 결정체두께 조절기(QSG301 및 ADS 985-7009)로 하였고, 증착속도는 100Å박막이 형성되는 시간을 측정하여 구한 평균속도로 결정하였다. 그리고 진공도는 증착하는 동안의 진공도로 나타냈다.

2. 측정 및 분석

Four point probe(kokusai electric VR-30B)를 사용하여 박막저항을 측정하였으며, 광 투과율은 Spectro photometer(varian cary2300)를 사용하여 빛의 파장이 5000Å~15000Å인 범위에서 증착되지 않은 기판의 광 투과율을 기준으로 놓고 증착된 기판 각각의 상대적인 광 투과율을 측정하였다. 또한 미세구조는 가속전압을 160kv로한 투과 전자 현미경으로 표면을 15만배 확대하여 관찰하였고, 같은 부위에서 구조분석을 하기위하여 전자회절무늬를 조사하였다. 그리고 박막내의 산소함량은 수 원자층의 두께에서도 수소와 헬륨을 제외한 모든 성분을 표면층으로부터 감지할 수 있는 Auger Electron Spectroscopy(AES, perkin-elemer PHI 548)를 사용하여 $\sim10^{-7}$mbr 이상의 상태에서 Argon을 sputtering하여 표면에서 박막내부에 이르는 AES depth profiling을 하여 박막물질과 산소와의 상대적인 at.% (atomic percent)로써 분석하였다.

Ⅲ. 결 과

1. 박막저항

표에 각 증착법에 따른 박막들의 박막저항을 나타냈다. 그 저항값들은 일반 bulk 상태의 저항값과는 큰 차이를 보였으며, 저진공, 저속보다 고진공, 고속에서 제작된 박막들의 저항값이 작게 나타났다. 또한 표에 나타낸 "-"표시는 1000KΩ/□까지 측정할 수 있는 Four point probe의 한계 범위를 넘어선 값이다.

표 1. 고진공, 고속과 저진공, 저속의 경우에 대한 Cr, Cu, Al의 박막저항

Table 1. Sheet resistance of Cr, Cu and Al films for the high vac. level-high evap. rate and the low vac. level-low evap. rate (Ω/□).

	high vac. level high evap. rate	low vac. level low evap. rate
Cr	567	4340
Cu	77.5	-
Al	5.5	50.3

2. 광 투과율

그림1,2,3에는 각각 Cr, Cu, Al의 광 투과율을

5000 Å ~ 15000 Å 사이의 빛의 파장영역에 나타냈다. 8000 Å에서 불연속이 나타난 것은 측정할 때 광원을 바꾸었기 때문이다. 시료 모두 저진공, 저속에서 제작된 박막들이 더 높은 광 투과율을 나타냈다. Cr, Al은 약 20%, Cu는 약 12%정도가 고진공, 고속보다 저진공, 저속에서 제작된 박막들이 증가된 광 투과율을 보여주고 있으며, Cu 가 Cr이나 Al에 비해 높은 광 투과율을 나타낸 것은 기존문헌과 일치하는 결과이다.[11]

3. 미세구조 및 회절무늬

그림4,5,6은 (a)고진공, 고속과, (b)저진공, 저속의 경우에 각각 제작된 Cr, Cu, Al 박막들을 TEM 을 사용하여 얻은 미세구조 및 회절무늬이다. 시료 모두가 (b)의 경우에 비해서 (a)의 경우에 결정입도가 크며, 비교적 연속성이 좋은 박막이 형성된 것을 볼 수 있으며, 또한 회절무늬가 뚜렷하므로 보다 안정한 금속결정구조를 나타내고 있다. 그리고 각 미세구조에 불규칙한 상태로 검게 나타난 표면결함을 볼 수 있다.

4. AES에 의한 금속박막내의 산소함량 분석

그림 7 은 AES profile로 (a)고진공, 고속과 (b)저진공, 저속으로 제작된 박막의 sputter time에 대한

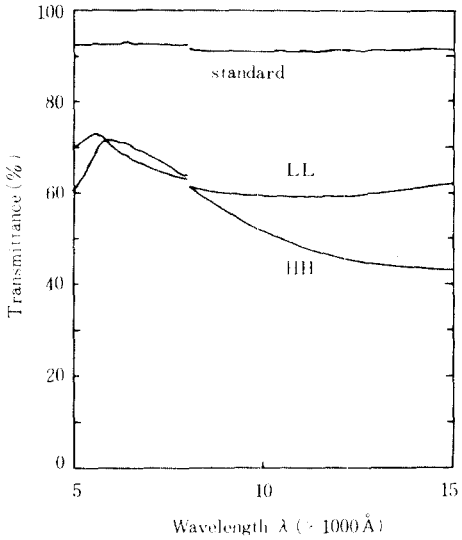


그림 2. C_u 박막에 대한 파장에 따른 광 투과율
HH : 고진공, 고속 LL : 저진공, 저속
Fig. 2. Transmittance vs. wavelength for C_u films.

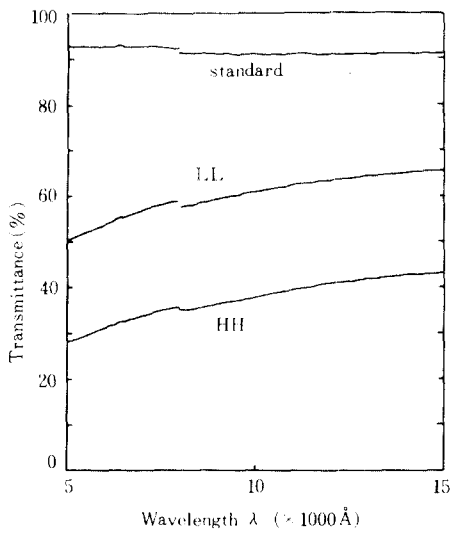


그림 1. C_r 박막에 대한 파장에 따른 광 투과율
HH : 고진공, 고속 LL : 저진공, 저속
Fig. 1. Transmittance vs. wavelength for C_r films.

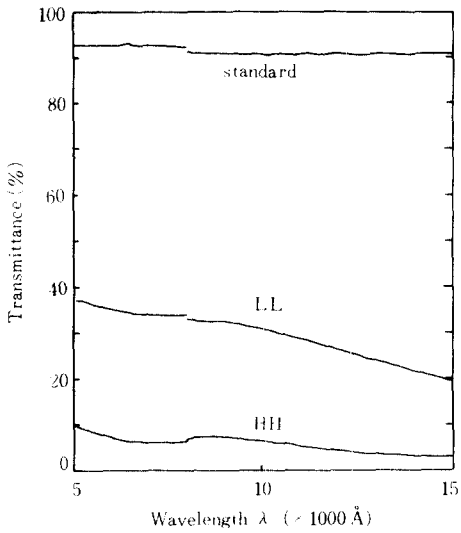


그림 3. Al 박막에 대한 파장에 따른 광 투과율
HH : 고진공, 고속 LL : 저진공, 저속
Fig. 3. Transmittance vs. wavelength for Al films.

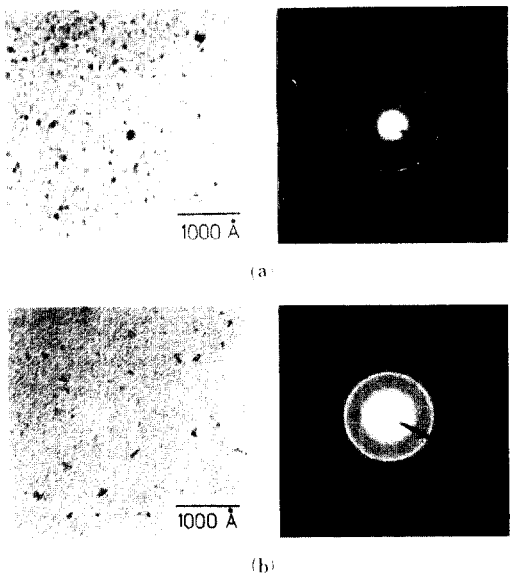


그림 4. C_r 박막의 미세구조 및 회절무늬
(a) 고진공, 고속 (b) 저진공, 저속

Fig. 4. Transmission electron micrographs and diffraction patterns for the C_r film.
(a) high vacuum level-high evaporation rate.
(b) low vacuum level-low evaporation rate.

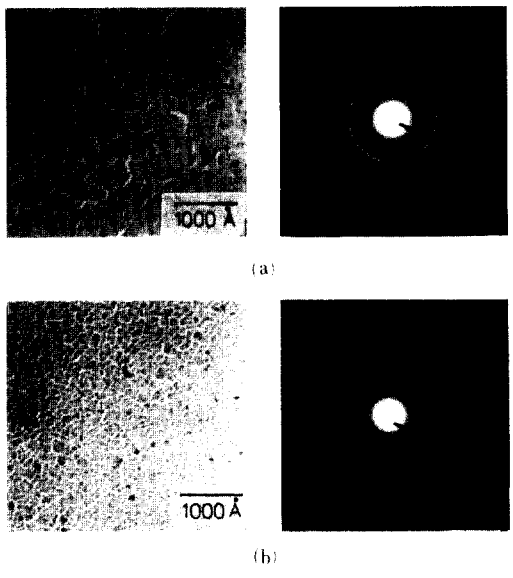


그림 5. Cu박막의 미세구조 및 회절무늬
(a) 고진공, 고속 (b) 저진공, 저속

Fig. 5. Transmission electron micrographs and diffraction patterns for Cu film.
(a) high vacuum level-high evaporation rate.
(b) low vacuum level-low evaporation rate.

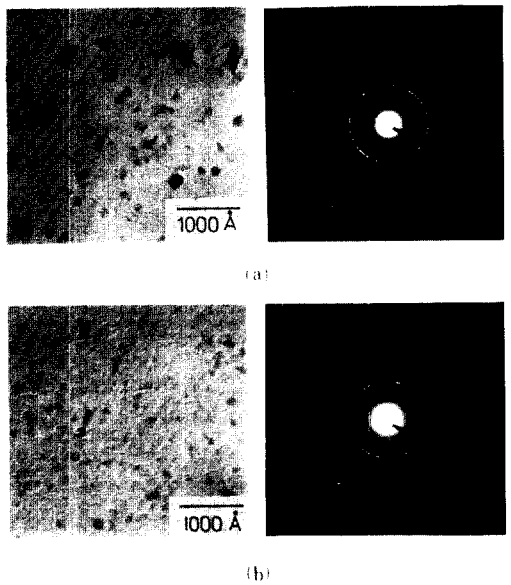


그림 6. Al 박막의 미세구조 및 회절무늬
(a) 고진공, 고속 (b) 저진공, 저속

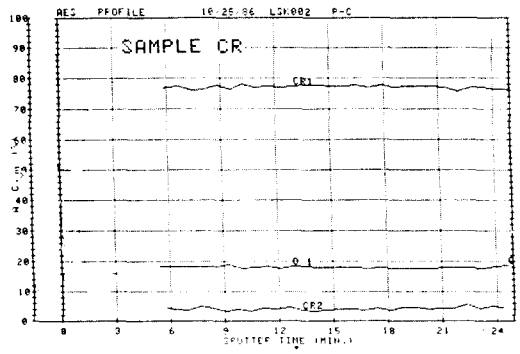
Fig. 6. Transmission electron micrographs and diffraction patterns for Al film.
(a) high vacuum level-high evaporation rate.
(b) low vacuum level-low evaporation rate.

Cr과 산소와의 상대적인 at.%를 나타내고 있다. 증착된 박막이 증착기 외부로 노출되었을 때 대기중의 산소에 의한 영향을 피하기 위하여 약 6분정도 가 경과된 결과로부터 나타냈다. 또한 CR1과 CR2로 시료 Cr이 표현되고 있는데 이는 Cr의 auger spectra에 peak가 두개로 나타난 것, 즉 전자천이의 selection rule에 따라 다른 doublet이 있어 생긴 것이므로 그 어느것이 영향도 무시할 수 없어서 동시에 나타냈다. (b)의 경우가 (a)의 경우보다 Cr에 대한 박막내의 평균 산소함량이 많게 나타났다.

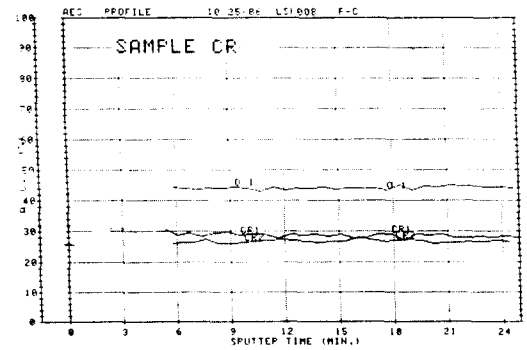
그림8,9에는 Cu와 Al박막의 AES profile을 나타냈다. 역시 전자 spin level상의 차이로 각 시료를 1,2로 표시하였으며, Cr과 마찬가지로 저진공, 저속에서 제작 된 박막에 내재하는 평균산소함량이 더 많게 나타났다.

Ⅳ. 고 찰

그림7,8,9로부터 저진공, 저속에서 제작되는 박막들에 내재하는 산소의 양이 많다는 사실을 알게 되었으므로 이 산소분석결과로 박막형성과정과 그에



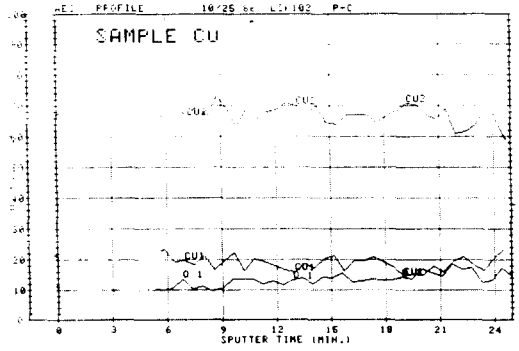
(a)



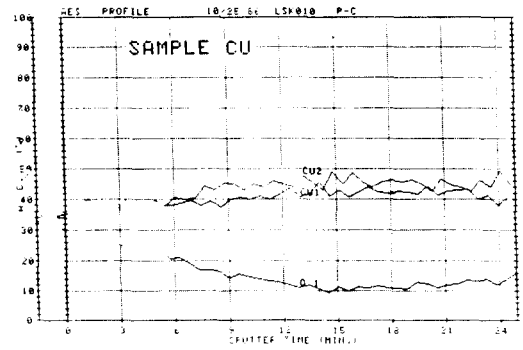
(b)

그림 7. Cr 박막의 AES profiles
(a) 고진공, 고속 (b) 저진공, 저속

Fig. 7. AES profiles of Cr films.
(a) high vacuum level-high evaporation rate.
(b) low vacuum level-low evaporation rate.



(a)



(b)

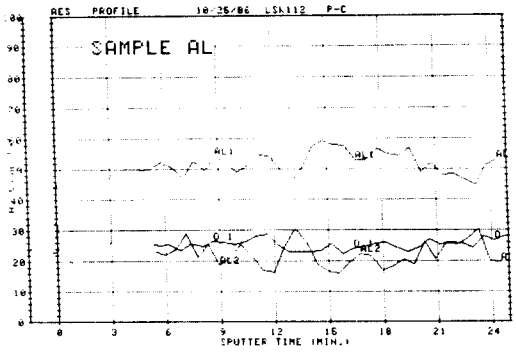
그림 8. Cu 박막의 AES profiles
(a) 고진공, 고속 (b) 저진공, 저속

Fig. 8. AES profiles of Cu films.
(a) high vacuum level-high evaporation rate.
(b) low vacuum level-low evaporation rate.

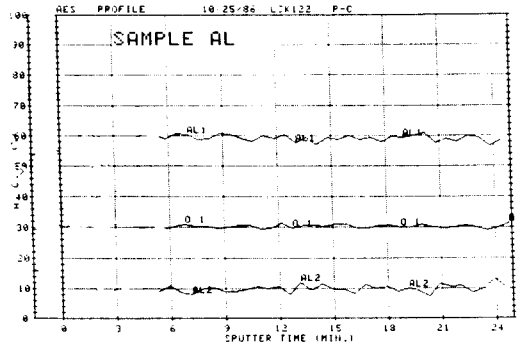
따른 미세구조 및 회절무늬의 변화와 물성변화, 그리고 이들간의 관계를 살펴보자.

1. 결정구조와 조직

저진공, 저속의 박막은 증착속도가 느리므로 기판에 도달되는 입자수가 적고, 그 desorption 활성화 에너지가 작아서 입자가 기판에 머무를 평균시간이 짧다. 또한 AES 결과로 알고있듯이 산류하는 산소의 양이 많아 느린 증착속도로 증착되는 입자와 결합하는 빈도가 크게 되므로, 완전히 흡착되지 못한 입자들의 에너지와 기판에너지에 기인한 표면확산이 산소의 개입에 의해서 감소된다. 즉 Einstein 관계식[12] ($\bar{x}=\sqrt{2}\cdot a\cdot\exp\{(Qdes-Qd)/2kT\}$, 여기서 a는 표면위의 jump 거리, Qd는 표면확산 jump의 활성화 에너지, Qdes는 desorption 활성화 에너지, k는 볼쯔만 상수, T는 절대온도)으로 표현되는 평균확산거리 $\bar{x}$가 줄어든다. 그러므로 입자들이 기판에서 재증발하게될 확률이 적은 쌍(pairs)을 적은 수로 형성하게 되어, 이들의 적은 표면 유동성에 의해 몇몇 입자들로 이루어지는 핵들이 약간의 성장단계로 들어선 집합체인 islands가 크기는 작고, 그 수는 많게 분포된다. 그리고 계속되는 충돌입자에 의해 성장되고, 유동성이 적은 관계로 이들간의 병합이 적게 일어나 결정입도는 작고, 불연속적인 박막을 형성하게 되었다. 한편 회절무늬가 뚜렷하지 못한것은 산소가 금속입자들과 결합하여 박막에 내재하게되어



(a)



(b)

그림 9. Al 박막의 AES profiles
(a) 고진공, 고속 (b) 저진공, 저속

Fig. 9. AES profiles of Al films.
(a) high vacuum level-high evaporation rate.
(b) low vacuum level-low evaporation rate.

금속격자를 왜곡시켰기 때문이다. 이와 달리 고진공, 고속의 경우에는 AES 결과로 알고있듯이 금속입자와 결합할 수 있는 산소의 양이 적고, Qdes가 크며, 기판에 도달되는 입자의 수가 많으므로 흡착되려는 입자들의 표면 확산이 활발히 일어난다. 따라서 islands 간의 유동이 커서 병합이 많이 이루어져 결정입도가 크고, 비교적 연속성이 좋으며, 안정한 금속결정구조를 갖는 박막을 형성하게 되었다.

미세구조상에 검게 나타나는 부분이 보인다. 이들이 저진공, 저속의 경우에는 작은 크기로, 고진공, 고속의 경우에는 큰 크기로 아주 불규칙하게 분포된 점을 미루어 볼 때 박막이 대기 중에 노출되었을 때 산화되어 나타난 금속산화물로 추정된다. 실제로 Cu 박막이 대기 중에 노출되었을 때 산화되어 Cu와 Cu_2O가 불규칙하게 mixture 형태로 분포되어 나타난다고 보고된 바 있다.[13]

2. 박막저항

박막저항은 bulk 상태와는 달리 $R_{film}=R_{ideal\ bulk}+R_{impurity}+R_{imperfection}+R_{thickness}$ 로 표현된다.[14] 박막의 두께가 전자의 평균자유행로보다 짧으면 표면에서의 산란에 의해 그 저항값이 $R_{thickness}$에 주로 의존하게 된다. 그러므로 실험에 제작된 시료들이 모두 제작된 박막의 두께 100 Å보다 긴 전자의 평균자유행로를 갖고 있어서 앞선 표에 나타난 박막저항값이 일반 bulk상태의 저항값보다는 크게 나타났다. 또한 증착조건에 따라 박막저항이 변화된 것은 박막의 두께 및 측정온도가 일정하므로 $R_{impurity}$ 와 $R_{imperfection}$에 의존함을 알 수 있다. AES 분석결과로 저진공, 저속으로 제작되는 박막내에 산소가 많이 존재하므로, 이 경우에 증착시 금속입자와 결합되는 산소가 많아 박막형성 후에 박막내에는 많은 산화물이 형성된다. 이는 회절무늬가 뚜렷하지 못하다는 사실, 즉 산소가 금속격자내에 존재하여 격자를 왜곡시켜 안정한 금속결정구조로 되지 못한 것으로 알 수 있다. 이와같은 불순물 산소로 인한 산화물의 존재는 전하 운반자인 자유전자의 수를 감소시켜 박막저항을 증가시키며, 한편 미세구조에 나타난 불연속성, 결정입도가 작음에 기인하는 다수의 boundaries의 영향등에 의해서 박막저항값은 크게 나타났다. 반면에 고진공, 고속인 경우에는 이런 산소의 영향이 크게 줄어들고, 단지 병합과정에서 생기는 hole과 구조적 결함등에만 의존하므로 상대적으로 낮은 박막저항값을 나타냈다.

3. 광 투과율

저진공, 저속의 경우로 제작된 박막내에는 많은 산화물이 존재하게 된다. 일반적으로 순수한 금속은 입사광선의 광자와 자유전자간의 상호작용력이 커서 자유전자가 이들 광자를 산란시켜 투과성이 떨어지지만, 산화물이 많이 내재하는 박막의 경우에는 산화물로 인해 광을 산란시키는 자유전자의 수가 줄어든다. 즉 자유전자와 입사광선의 광자와의 상호작용력이 줄어들어 광 투과율이 높게 나타났다. 또한 그림 2에서 고진공, 고속으로된 Cu 박막이 파장이 길어질수록 광 투과율이 감소하는 현상을 볼 수 있는데 이는 Cu의 고유한 성질이 장파장 흡수에 기인한 것이다.

V. 결 론

1. 고진공, 고속에서 제작된 박막이 저진공, 저속에서 제작된 박막보다 박막에 내재하는 산소의 함량이 적음을 확인하였다.

2. 산소의 영향을 적게 받는 고진공, 고속에서 제작된 박막이 안정한 결정구조를 나타냈으며, 연속성이 좋고, 결정입도가 큰 박막이 형성되었다.

3. 저진공, 저속에서 제작된 박막이 산소의 영향을 많이 받아서 박막내에 산화물이 많이 형성되어 이들 산화물에 의해서 박막저항이 크게 나타났으며, 역시 광 투과율도 높게 나타났다.

參 考 文 獻

[1] L.C. Olsen, D.L. Barton, and W. Miller, "Physical structure of Al-pSi metal-insulator semiconductor solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 12, pp. 6393-6398, Dec. 1980.

[2] W.A. Anderson, A.E. Delahoy, J.K. Kim, S.H. Hyland, and S.K. Dey, "High-efficiency Cr-MIS solar cells on single and polycrystalline silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 7, pp. 588-590, Oct. 1978.

[3] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K.L. Chopra, "Electrical and Optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb + F)," *J. Appl. Phys*, vol. 53, no. 3, pp. 1615-1621, Mar. 1982.

[4] H.L. Caswell, "Effect of Residual Gases on the Properties of Indium Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 12, pp. 264-2645 Dec. 1961.

[5] Helmut Schwarz, "Relation of Rate and Duration of Evaporation to Background Pressure for the Peposition of Thin Films in Vacuum," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7, pp. 2053-2056, Jul. 1963.

[6] A.J. Melmed, "Influence of Adsorbed Gas on Surface Diffusion and Nucleation," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 275-279, Jan. 1966.

[7] Y. Budo and H.L. Caswell, "Influence of Oxygen on the Surface Mobility of Tin Atoms in Thin Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 3, pp. 644-647, Mar. 1964.

[8] 이창재, 백수현, "증착 조건에 따른 금속박막의 광 투과율," 전자공학회지, 제22권, 제6호, pp. 7-12, 11, 1985.

[9] 조현춘, 백수현, "증착 속도에 따른 금속박막의 구조변화에 관한 연구," 전자공학회 추계 종합 학술대회 논문집, 제 8 권, 제 2 호, pp. 3-8, 11, 1985.

[10] 김경구, 백수현, "증착조건이 Cr 박막에 특성에 미치는 영향," 전자공학회 추계 종합 학술대회 논문집, 제 8 권, 제 2 호, pp. 105-108, 11, 1986.

[11] H.J. Hovel, "Transparency of thin films on semiconductor substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 11, pp. 4968-4970, Nov. 1976.

[12] K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena.* McGraw-Hill New York, p. 140, 1969.

[13] S. Santucci, P. Picozzi, and L. Paoletti, "Oxidation effect on the optical properties of copper discontinuous films," *Applied Optic*, vol. 22, no. 20, pp. 3201-3203, Oct. 1983.

[14] K.L. Chopra, L.C. Bobb, and M.H. Francombe, "Electrical Resistivity of Thin Single-CCrystal Gold Films," *J. Appl. Phys.* vol. 34, no. 6, pp. 1699-1702, Jun. 1963. *

著 者 紹 介

白 壽 鉉(正會員)

1933年 8月 20日生. 1957年 4月 공군사관학교. 1962年 2月 서울대학교 물리학과 졸업 (이학사). 1968年～1970年 미국 Univ. of Utah. 이학석사학위 취득. 1971年～1974年 미국 Univ. of Utah. 공학박사 학위취득. 1977年～1980年 공군사관학교 교수. 현재 한양대학교 재료공학과 교수. 주관심분야는 고온초전도체에서 T_c 및 J_c를 향상시키는 것과 반도체 Device에서 Gate 전극으로 사용될 가능성이 큰 Silicide막의 물리적특성의 향상과 아울러 제안 Thin film 분야에 대해 연구를 하고 있다.

李 世 景(正會員)

1961年 10月 10日生. 1985年 2月 한양대학교 재료 공학과 졸업. 1987年 2月 한양대학교 대학원 재료공학과 공학석사 학위취득. 주관심분야는 금속박막임.