

전기도금법에 의한 백금 흑 수광체 제조

배성호 · 이상만 · 이문호
영남대학교 금속공학과

Preparation of Pt-Black Absorber by Electroplating

Seong-Ho Bae, Sang-man Lee and Moon-Ho lee
Dept. of Metallurgical engineering, Yeungnam University

요 약

전기 도금법으로 제조한 백금흑의 형상과 적외선 흡수특성을 XRD, SEM, IR 분광기를 사용하여 조사하였다. 금(Au)이 입혀진 알루미나 기판과 유리기판 위에 pH 1.0~1.5에서 1~5분동안 백금층을 입혔는데, 염화 백금과 아세트산 납으로 제조한 용액을 전해액으로 사용하였다. 전류밀도가 20~50mA/cm²일 때 백금흑은 수지상으로 성장하여 “나무”와 같은 형태를 보였다. 백금흑의 면적밀도가 1.3mg/cm² 이상일 때 10 μ m의 적외선에서 측정된 수광효율은 90% 이상이었다.

Abstract

Morphology and infrared absorbing characteristics of Pt-black prepared by electroplating have been investigated with XRD, SEM, and IR spectrophotometer. The Pt layer was coated on Au-coated alumina/glass substrates for 1-5 min at pH 1.0-1.5, where a solution of platinum chloride and lead acetate was used as the electrolyte. At the electrical current density of 20-50 mA/cm², the Pt-black showed a dendritic growth which was characterized by a “tree” shape. Absorptivity of above 90% at IR radiation of 10 μ m was observed for the Pt absorbing layer with an area density of ≥ 1.3 mg/cm².

I. 서 론

적외선이나 가시광선 영역에서 사용되는 광소자의 감도를 높이기 위해서는 센서소자의 감도뿐만 아니라, 수광층(light absorber)의 수광효

율이 높아야 된다. 수광층으로는 금속 박막(thin metallic film), 금속 흑(metal black), 다층박막 등이 이용되고 있다. 불투명한 금속 박막의 최대 수광효율은 표면 저항 $R_s=188\text{ohm}/\square$ 에서 0.5이지만, 무반사층을 입힐 경우에는 0.8까지 증가한다.¹⁾

1) S. Bauer, "Optical properties of a metal film and its application as an infrared absorber and as a beam splitter," Am.

전착이나 증착으로 제조한 금속 혹은 잘 부서지는 단점이 있으나, 열용량이 작고 수광효율이 1.0에 거의 필적하여 수광재로 적합한데, 이의 소재로는 백금, 니크롬, 금, 니켈, 아연, 은 등이 사용된다.²⁾ 일반적으로 수광층의 두께는 수 μm 에 이른다. 1930년대에 적외선 흡수용 전극으로 비스무스 흑(Bi-black)이 제조된 이래로,³⁾ 여러 연구자들에 의하여 귀금속 흑이나 천이금속 흑이 여러가지 방법으로 제조되어 수광체로 응용되고 있다. Atkinson은 염화백금[H_2PtCl_6]과 염산[HCl]을 전해액으로 사용하여 백금을 전착시킬 때, 전착 온도와 전착 속도에 따른 전착층의 특성 변화를 조사한 바 있으며,⁴⁾ von Henesy 등은 전해액인 염화백금에 소량의 중금속이온을 첨가하여 전기도금법으로 백금 흑을 제조하였다.⁵⁾ 백금 흑 전착층은 단위면적당 질량이 $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상일 때 95% 이상의 수광효율을 나타내는 것으로 보고되어 있다.⁶⁾

이상의 연구결과들을 종합할 때 적외선의 수광체로 적합한 백금 흑의 제조 조건은 어느 정도 제시되어 있으나, 백금 흑의 형상이나 구조와 같은 물리적 특성이 수광효율에 미치는 영향에 대해서는 자세하게 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 염화 백금을 전해액으로 사용하여 전기도금법으로 백금 흑을 제조하여 백금 흑의 조직과 구조 및 적외선 수광특성간의 상관 관계를 조사하고자 하였다.

II 실험 방법

1. 전극 형성

백금 흑 제조를 위하여 폭이 $4.5 \times 6\text{mm}$ 이고 두께가 0.5mm 인 혼성 회로 제작용 알루미늄 기판과 $0.13\text{-}0.18\text{mm}$ 의 두께를 가진 cover glass plate(Corning Glass Co.)를 기지(substrate)로 사용하였다. 전기도금시의 통전을 위하여 기지의 앞면에 두께가 30nm 인 Au 전극을 이온빔 코팅(EIKO IB-5)으로 형성시켰는데, 불필요한 부분에 Au가 코팅되는 것을 방지하기 위하여 circuit tape을 사용하였다.

2. 수광층 제조

전기도금법으로 수광 전극을 제조하는 과정을 개략적으로 나타내면 Fig. 1과 같다. 전기도금에 사용된 전해액의 화학 조성과 전해 조건은 Table 1에 나타나 있다. 전해액은 platinum chloride[H_2PtCl_6]와 lead acetate [$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 및 3차 증류수를 사용하여 제조하였으며, 도금시에 전류 밀도와 수소이온 농도[pH] 및 도금 시간은 각각 $2\text{-}50\text{mA}/\text{cm}^2$, pH 1.0-1.5, 1-5분의 범위에서 조절하였고, 도금 온도는 25°C 로 유지하였다. 양극으로는 순도 99%의 백금판(Pt plate)을 사용하였다.

3. 수광층의 형상 및 적외선 흡광 특성

X-선 회절 분석으로 수광층의 상을 확인하였다. 수광층의 표면 및 단면 조직은 주사 전자

J. Phys., 60(3) 257-261 (1992).

2) W. R. Blevin and J. Geist, "Influence of black coatings on pyroelectric detectors," Appl. Optics, 13(5) 1171-1178 (1974).

3) A. H. Pfund, "Bismuth black and its applications," J. Opt. Soc. Am., 38, 582-589 (1930).

4) R. H. Atkinson, "Electrodeposition of platinum from chloroplatinic acid" Trans. Inst. Metal Finish, 36, 7-16 (1958).

5) G. von Henesy and T. Sorniya, "ber Platinschwarz" Z. Phys. Chemie A, 171, 41-48 (1934).

6) W. Lang, K. K hl and H. Sandmaier, "Absorbing layers of thermal infrared detectors", Sensors and Actuators. A, 34, 243-248 (1992).

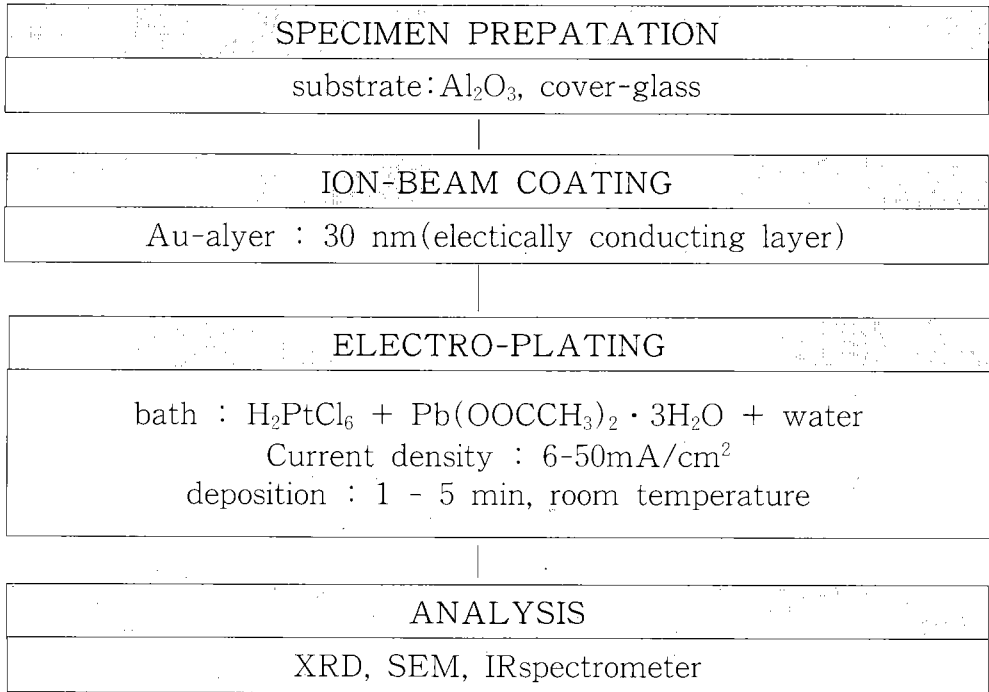


Fig. 1. A flow diagram for a Pt absorber prepared by electroplating.

현미경(Hitachi S-2500C)으로 관찰하였으며, 전
 작층의 무게는 microbalance (Shimadzu TGA)
 로 측정하였다. 적외선 분광기(Perkin Elmer)를
 사용하여 400-4000 cm^{-1} 의 파장대에서 전착된
 수광층의 반사율(R)과 투과율(T)을 측정하였

으며, $A=1-(T+R)$ 식으로부터 흡수율(A)을
 계산하였다. 이때, 반사 스펙트럼은 Au 거울을
 사용하여 교정하였다.

Table 1. Bath Composition and Electrolysis Conditions

Composition of Bath	Electrolysis Condition
<ul style="list-style-type: none"> • Platinum chloride (H_2PtCl_6 aq.) : 0.08410 M • Lead acetate ($\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : 0.00073M 	<ul style="list-style-type: none"> • pH : 1.0~1.5 • Room temperature • Current density : 1~50 mA/cm² • Time : 1~5 min • Electrode area : 0.6×0.45 cm • Cathode : • Au coated Al_2O_3/cover glass plate • Anode : platinum plate

III. 결과 및 검토

1. 음극 전류 효율과 전착 속도

이온빔 코팅으로 30nm의 금층(Au layer)을 증착시킨 혼성 회로용 알루미나 기판상에, 6 및 30 mA/cm²의 전류 밀도로 1분 동안 백금층(Pt layer)을 전착시킨 후, x-선 회절 시험을 행한 결과는 Fig. 2와 같다. 기판으로 사용된 알루미나는 2 상(α -Al₂O₃와 τ -Al₂O₃)으로 이루어진 혼

합체이며, 기판상의 금층도 확인할 수 있었다. 또한, 전착된 백금층은 비정질이 아닌 결정상으로 나타났으며, 전류 밀도가 6 mA/cm²인 경우에 비하여 30 mA/cm²일 때 백금에 대한 회절 강도가 훨씬 높았는데, 이는 전류 밀도가 증가함에 따라 생성된 백금의 양이 증가한 것을 의미한다.

백금 흑의 전착 반응은 일반적으로 다음과 같은 연속적인 전하이동 반응으로 나타낼 수 있다.

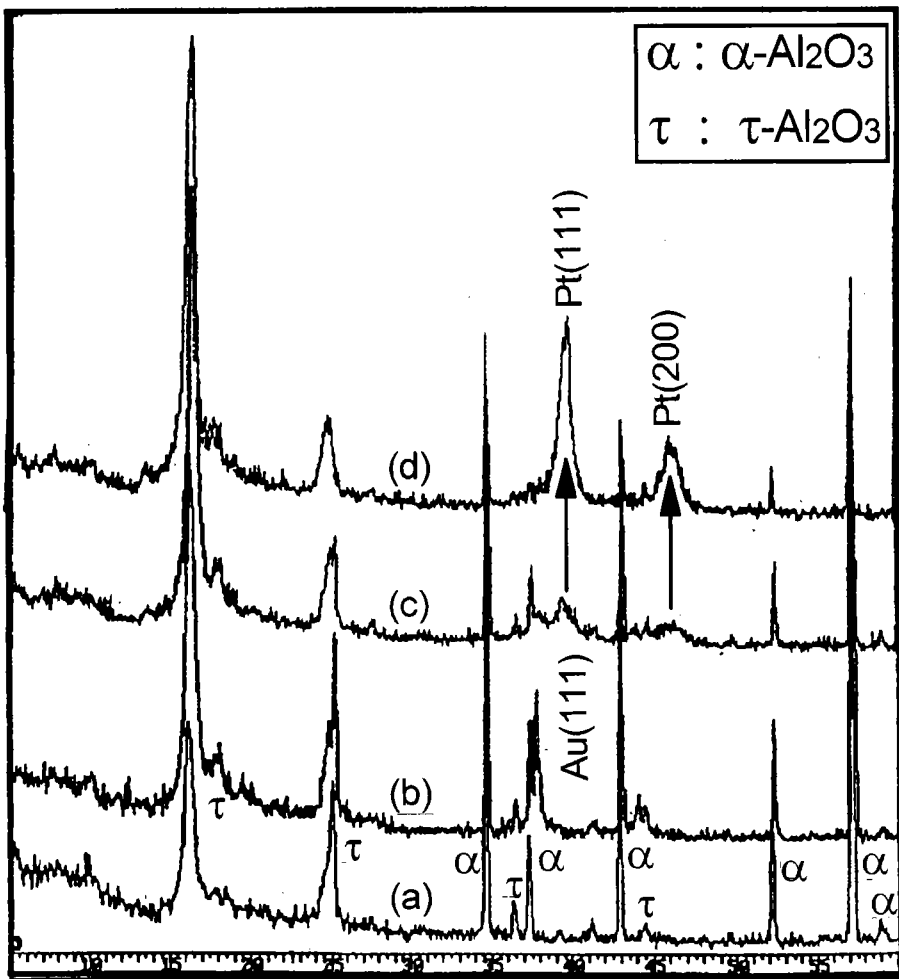


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Pt absorber, prepared on the Au-coated alumina substrate :
 (a) alumina substrate, (b) Au-coated alumina substrate (c) Pt-absorber(6mA/cm²), and
 (d) Pt-absorber(30mA/cm²).

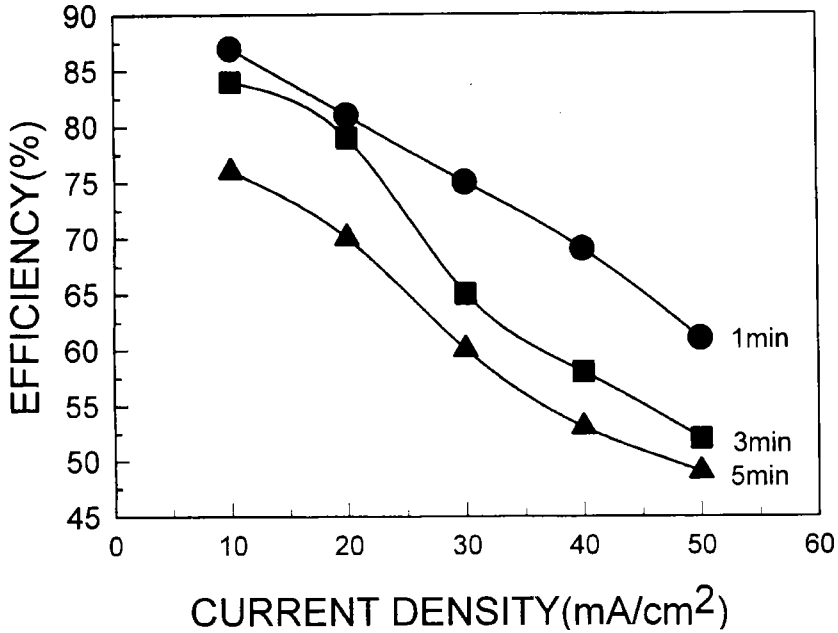
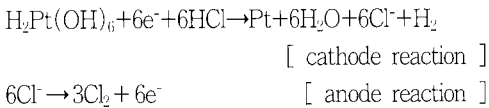


Fig. 3. Variation of cathode current efficiency with current density and plating time.

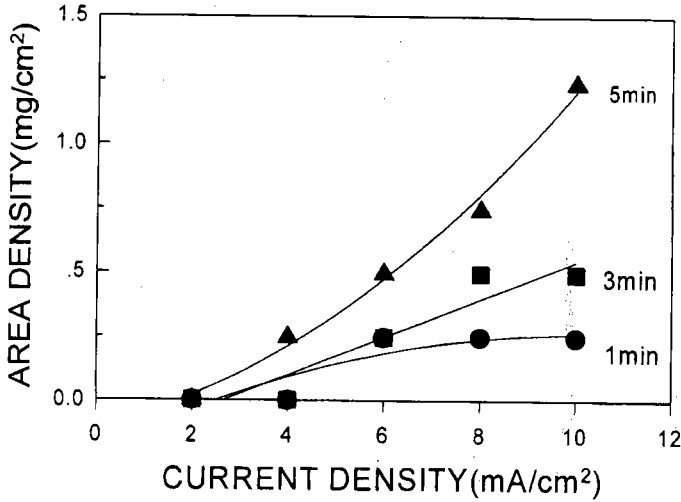


전류 효율(current efficiency)은 전기 분해의 양극 반응 또는 음극 반응에 의하여 화학 반응을 일으킬 때, 전극으로 보내진 전기량과 목적의 반응을 위하여 소비된 전기량과의 비로 정의된다. 전해 조건에 따른 음극 전류 효율의 변화는 Fig. 3과 같다. 전류 밀도가 10-50mA/cm² 일 때 음극 전류 효율은 49~87%이었는데, 이는 격리막을 사용하지 않고 염화백금을 백금으로 전기분해할 때의 음극 전류 효율과 거의 비슷하다.¹⁾ 음극 전류 효율은 전류 밀도가 증가하거나, 전착 시간이 증가함에 따라 감소하였다. 즉 전착 시간이 1분인 경우, 전류 밀도가 10 mA/cm²에서 50 mA/cm²로 증가함에 따라 음

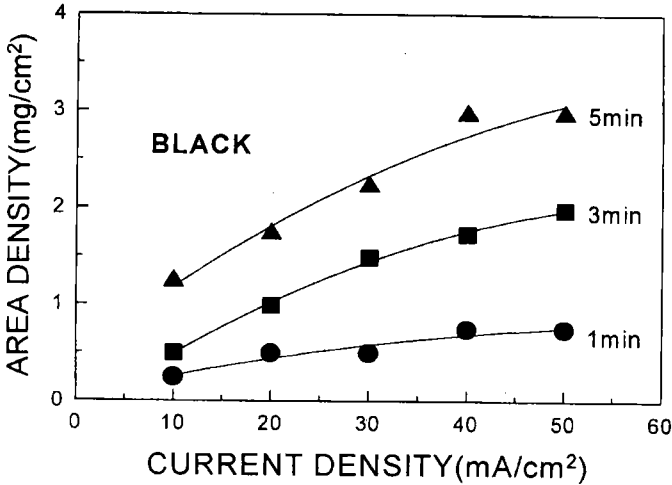
극 전류 효율은 87%에서 61%로 감소하였다. 또한, 30 mA/cm²의 전류 밀도에서, 전착 시간이 1분에서 5분으로 증가함에 따라 음극 전류 효율은 75%에서 60%로 감소하였다. 이는 Pb 나 Sn의 전기 도금에서와 같이 전류 밀도가 증가함에 따라 음극 과전압이 증가하여 금속의 전착과 더불어 수소도 발생하기 때문에 전류 효율이 저하되는 것으로 추측되나,⁷⁾ 본 연구에서는 음극 과전압을 측정하지 않았지만 수소개스의 발생은 관찰되었다.

백금의 석출 속도는 전해 조건에 따라 결정된다. 일반적으로, 인가된 옥 전압과 음극 전류 효율이 증가할 때 석출 속도가 증가하므로, 인가된 옥 전압의 조정에 의해 석출 속도가 제어될 수 있다.¹⁾ Fig. 4는 전류 밀도와 전착 시간을 변화시켜 제조한 백금층의 단위면적당 무게 변화를 나타낸 것이다. 전류가 증가하거나 전착 시간이 증가함에 따라 석출된 백금의 양은 증

7) E. Raub and H. Mull, "Fundamentals of Metal Deposition", Elsevier Pub. Co., NewYork, 1969.



(a) current density : 2~10 mA/cm²



(b) current density : 10~50mA/cm²

Fig. 4 The area density variation of the coated Pt-layer on the Au-coated alumina substrate with current density and plating time.

가하였다. 전류 밀도 2, 4, 6mA/cm²에서 1-5분 동안 전착시켰을 때 면적 밀도는 0.001-0.494 mg/cm²이었으며, 전착된 표면은 은회색을 나타내었다. 8-10 mA/cm²의 전류 밀도에서는 전착 시간에 따른 단위면적당 무게의 증가폭이 더욱 컸으며, 색상 역시 어두운 회색(1분)에서 완전한 흑색(5분)으로 변화하였다. 전착층의 색상이 흑색으로 변한다는 것은 전착층이 가시광을 대부분 흡수한다는 것을 의미한다. 높은 전류 밀

도 20-50 mA/cm²에서 1-5분 동안 전착시켰을 때 무게 증가는 0.494-2.963 mg/cm²로 나타났는데, 전착 표면은 모두 흑색이었다.

2. 백금층의 미세 조직

(1) 유리 기판을 사용한 경우

이온빔 코팅법으로 30 nm의 금층을 입힌 유리 기판 위에 6, 10, 30 mA/cm²의 전류 밀도로

1-5분 동안 전착하여 제조한 백금층의 표면 형상을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. 1분 동안 전착시킨 경우, 전체적으로 고르게 분포되어 있는 130 nm 크기의 입자층은 전착시에 전극으로 사용하기 위하여 기판에 형성시킨 금층으로 판단된다. 6 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 1분 동안 전착시킨 경우에는, 평균 크기가 약 160 nm인 일차 입자들이 여러 개 모여서 평균 크기가 270 nm인 이차 입자를 형성하여 기판의 표면에 흩어져 있다. 전착 시간이 1분에서 5분으로 증가하면, 이러한 이차 입자들이 계속 생성되어 응집체를 구성하였는데, 응집체의 크기는 700-1500 nm이었으며, 응집체들 사이에는 200-600 nm의 공간이 형성되어 개별 응집체들은 고립되어 존재하였다.

전류 밀도가 6 mA/cm^2 에서 10 mA/cm^2 로 증가하였을 때, 일차 입자는 140 nm로 크기가 감소하였지만, 이차 입자는 오히려 360 nm로 증가하였다. 이는 전류 밀도의 증가에 따라 크기는 작으나 보다 많은 수의 입자들이 모여 더욱 큰 이차 입자를 형성하였음을 의미한다. 전착 시간이 1분일 때, 전류 밀도 증가에 따라 백금의 석출 속도가 증가하여 단위표면적당 이차 입자의 수도 증가하였다. 전착 시간이 5분일 때는, 전류 밀도가 6 mA/cm^2 인 경우에 비하여 응집체들 사이의 공간이 훨씬 넓을 뿐만 아니라 응집체가 수지상으로 이루어져있어, 응집체의 크기는 거의 같지만 밀도가 낮고 표면이 거칠었다.

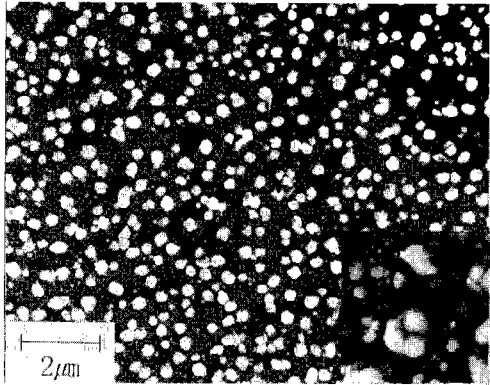
전류 밀도가 증가하여 30 mA/cm^2 일 때는 전착 시간 1분에서도 이차 입자들로 이루어진 수지상의 응집체를 관찰할 수 있다. 이때, 일차 입자와 이차 입자 및 응집체의 크기는 각각 50-100 nm, 150-400 nm, 400-800 nm이었다. 또한, 응집체 사이의 빈 공간이 300-800 nm로 비교적 넓을 뿐만 아니라 응집체들이 고립되어 있어, 전류 밀도가 10 mA/cm^2 인 경우에 비하여 백금층의 밀도가 현저하게 낮은 것으로 보인다. 전착 시간 5분에서는 응집체들 사이의 빈

공간이 대단히 넓을 뿐만 아니라 응집체들의 크기도 대단히 컸다.

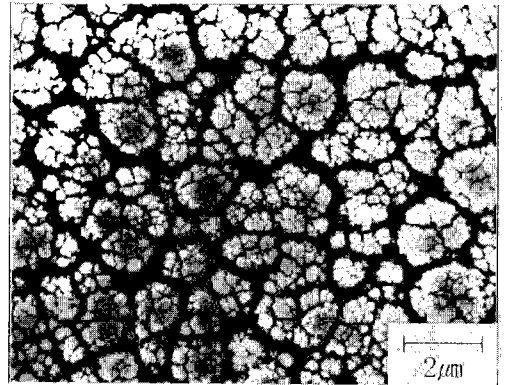
미세한 결정이 얻어지는 한계 전류 밀도 이상으로 음극 분극을 높이면, 핵생성 속도가 빨라서 음극에서는 분말형태의 금속이 석출되는데, 반응이 진행됨에 따라 음극에서의 금속 이온 공급이 불충분하거나 금속 이온 농도가 국부적으로 불균일할 때는 수지상의 결정이 생성되는 것으로 보고된바 있다.⁴⁾ 이러한 수지상은 전류 밀도 6 mA/cm^2 에서는 관찰되지 않았으나, 10 mA/cm^2 에서는 전착 시간 5분, 30 mA/cm^2 에서는 전착 시간 1분일 때 각각 관찰되었다.

유리 기판을 사용하였기 때문에 기판의 표면이 대체로 평탄하여 응집체는 표면에 균일하게 분포되어 있으며, 응집체들은 서로 접촉하지 않고 고립되어 있다. 낮은 전류 밀도에서는 일차 입자의 크기가 크고 새로운 입자의 생성 속도가 느리기 때문에, 백금의 석출 속도가 느리고 단위표면적당 입자의 수가 작으며 생성된 백금의 양도 적었다. 반면에, 높은 전류 밀도에서는 일차 입자의 크기는 작지만, 빠른 핵생성 속도로 인해서 백금의 석출 속도가 빠르고 생성된 백금의 양도 많았다.

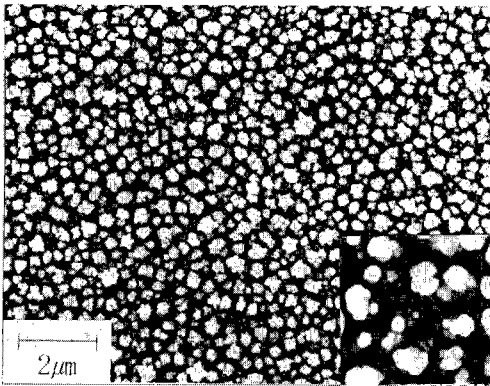
전착시간이 길어짐에 따라 석출된 일차 입자들은 표면 에너지를 줄이기 위해서 서로 응집하여 이차 입자를 형성하고, 이들 이차 입자들은 응집체를 형성하였다. 전류 밀도가 클 때는 핵생성 속도가 지나치게 빨라져서 응집체들 사이에 형성된 커다란 공간으로 인하여 기공율이 증가하였고 도금층의 밀도가 감소하였다. 또한, 수지상의 응집체가 생성되어 비교적 평탄한 도금층의 표면이 불규칙한 면으로 변하였다. 일정한 전류 밀도에서는 전착 시간이 증가하여도 일차 입자의 크기와 형태의 변화가 관찰되지 않았으므로, 석출된 입자의 성장은 일어나지 않은 것으로 생각되며, 전류 밀도가 증가할 때 석출된 백금 입자가 소멸되지 않는 임계 크기는 증가하는 것으로 나타났는데, 이들에 대한 원인은 조사하지 않았다.



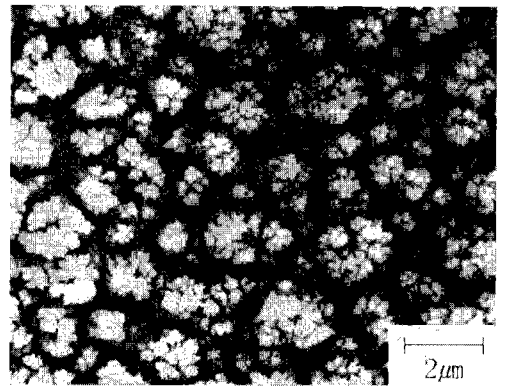
(a) $6\text{mA}/\text{cm}^2$, 1 min



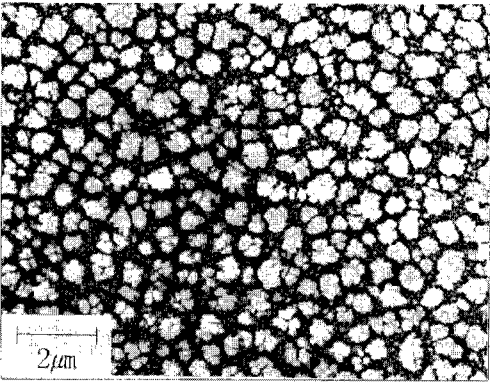
(b) $6\text{mA}/\text{cm}^2$, 5 min



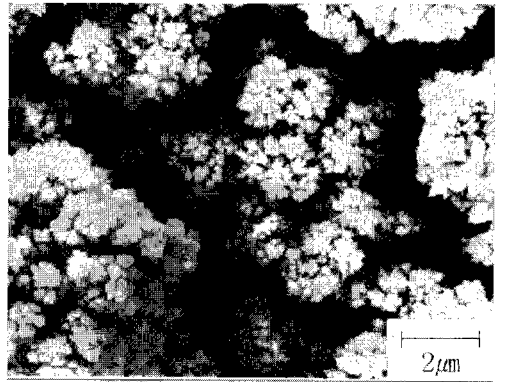
(c) $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 1 min



(d) $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 5 min,



(e) $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 1 min



(f) $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 5 min.

Fig. 5. Scanning electron micrographs for the electroplated Pt-layers on the Au-coated glass substrates, prepared with $6\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$ for 1-5 min at room temperature.

(2) 알루미늄 기판을 사용한 경우

사용된 알루미늄 기판은 Fig. 6에 나타나있는

바와 같이 결정립(grain)의 크기가 $2\ \mu\text{m}$ 이상인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 이루어져 있는데, Fig. 2의 x-선 회절 시험 결과에서 알 수

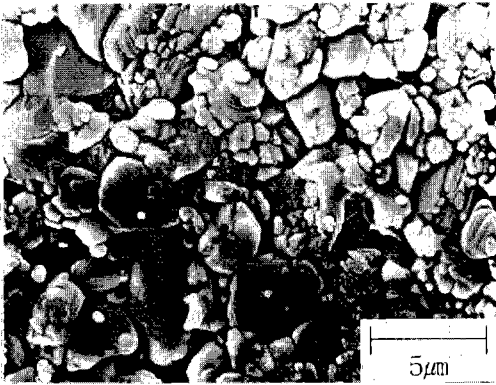


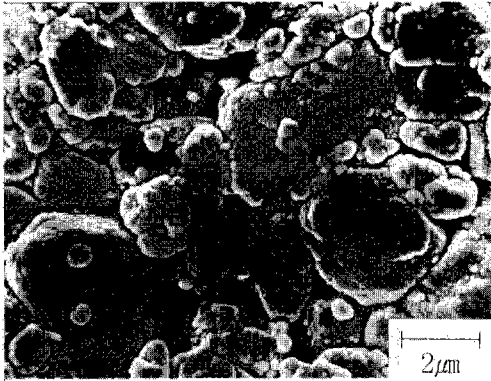
Fig. 6. A scanning electron micrograph for the electroplated Pt-layer on the alumina substrate.

있듯이 α -상과 τ -상의 양은 거의 같다. 기판이 인쇄회로용이므로 기공율이 높아서 기판의 미세 조직은 치밀하지 못하며, 표면도 평탄하지 않다. 큰 결정립의 표면은 계단 구조를 보이고 있다. 이러한 알루미늄 기판 표면에 금층을 30 nm의 두께로 입혔을 때 금층은 기판 표면에 균일하게 형성되지 않았다. 따라서, 전기 도금시에 전극으로 사용되는 금층의 두께가 불균일하여 전류 밀도가 부위에 따라 불균일할 뿐만 아니라, 국부적으로는 기판의 표면과 전류의 방향이 서로 수직을 이루지 못하여 Fig. 7에 나타나는 바와 같이 기판의 위치에 따라 석출된 백금의 양과 석출 속도가 변하였다. 아울러, 기판이 2상 혼합체로 이루어진 다정질인 점도 백금의 불균일 석출에 영향을 미쳤을 것으로 생각되나, 이점에 대해서는 더 이상 조사하지 않았다.

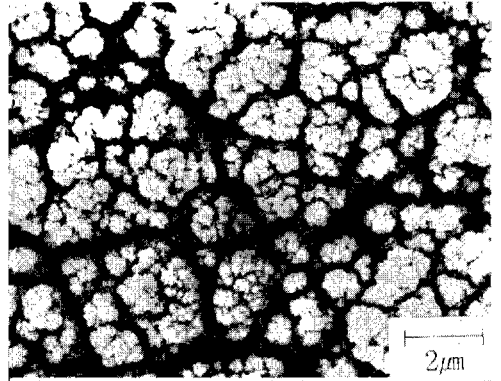
전류 밀도가 6 mA/cm²일 때는 유리 기판의 경우와 마찬가지로 백금의 석출 속도가 대단히 느려서 석출된 입자들은 기판의 표면에 비교적 균일하게 분포되어 있다. 전착 시간이 5분일 때도 백금층의 형상은 유리 기판을 사용한 경우와 유사하였는데, 다만 기판의 불균일한 표면에서 기인된 것으로 추측되는 응집체 사이의 보다 넓은 공간이 유리 기판을 사용하였을 경우와 다른 점이다.

전류 밀도가 증가하여 10 mA/cm²일 때는 전착된 부위에 따라 생성된 백금 입자의 형태가 현저하게 다르게 나타났는데, 기판재인 알루미늄의 결정립마다 전착 상태가 다를 뿐만 아니라, 동일한 결정립의 표면에서도 균일한 전착 상태를 보이지 않았다. 즉, 전착 시간이 1분인 경우에, 석출 속도가 느린 곳은 이차 입자 형태를, 석출 속도가 빠른 곳은 수지상의 응집체 형태를, 석출 속도가 아주 빠른 곳은 상당히 큰 수지상의 응집체를 각각 보여주었다. 특기할만한 것은 이러한 결과가 30 mA/cm²의 전류 밀도에서도 나타났다는 것이며, 이때는 석출된 백금의 양이 많고 입자나 응집체의 크기가 다소 증가하였다는 것이 10 mA/cm²의 경우와 다른 점이다. 전착 시간이 5분으로 증가하였을 때는 유리 기판을 사용한 경우와 전착층의 형상이 유사하지만, 응집체들 사이의 빈 공간이 훨씬 더 넓어졌을 뿐만 아니라, 수지상 응집체들의 크기가 훨씬 크고, 크기의 분포도 균일하지 않으며, 응집체 내에 빈 공간들이 훨씬 많이 존재하였다. 이와 같은 결과는 앞에서 기술한 바와 같이 전류 밀도가 불균일 하거나 기판의 표면 조건이 동일하지 못하여 기판의 부위에 따른 전류 밀도의 차이에 기인한 것으로 추측된다. 따라서, 알루미늄 기판을 사용한 경우에는 석출되는 일차 입자와 이차 입자 및 응집체의 크기와 형태 등을 확립적으로 기술하기는 어렵다.

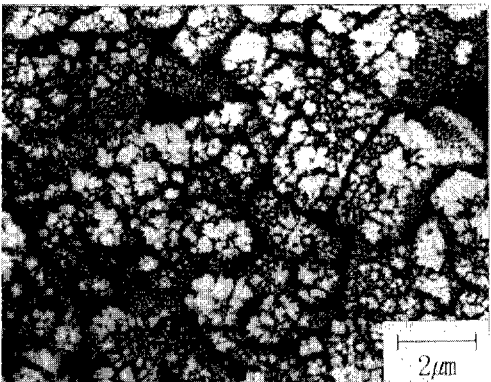
전류 밀도 2-50 mA/cm²에서 5분 동안 전착 시킨 백금층의 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다. 아래쪽에 어둡게 보이는 다공질 부위는 알루미늄 기판이며, 윗쪽의 밝은 부위는 백금층이다. Fig. 7의 결과와 같이 전류 밀도가 증가할수록 전착층의 두께는 증가하였다. 전류 밀도가 증가함에 따라 백금 입자는 우선 전착된 입자에 다중층을 형성하여 수지상 성장을 나타내며, 전착된 다른 응집체와 접촉하지 않아 전착층은 다공성을 지닐뿐만 아니라 핵생성 속도가 부위마다 달라서 표면에 심한 굴곡을 보였다.



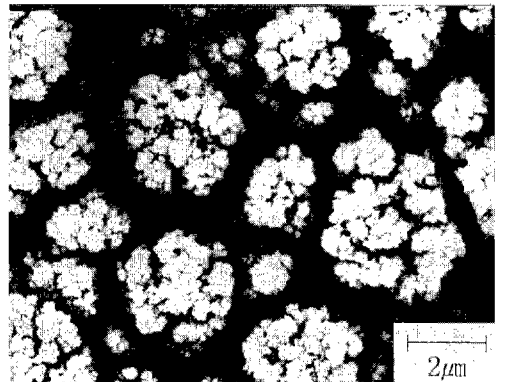
(a) $6\text{mA}/\text{cm}^2$, 1 min



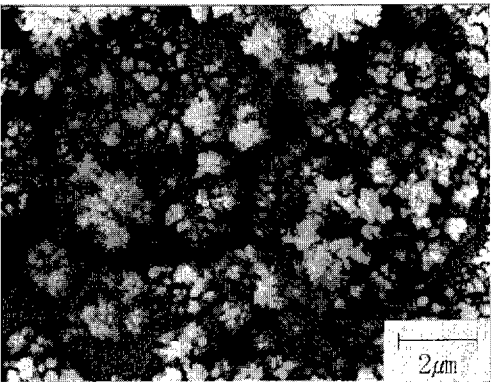
(b) $6\text{mA}/\text{cm}^2$, 5 min



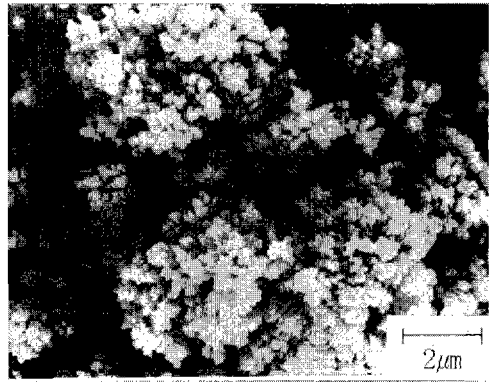
(c) $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 1 min



(d) $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 5 min,



(e) $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 1 min



(f) $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 5 min.

Fig. 7. Scanning electron micrographs for the electroplated Pt-layers on the Au-coated alumina substrates, prepared with $6\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$ for 1-5 min at room temperature

수지상의 성장은 이를 확대한 Fig. 9에서 명확하게 드러나고 있는데, 전류 밀도가 낮은 $8\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하에서는 타원형에 가까운 wing들이

보이나, $20\sim 50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서는 끝 부분이 예리하여 나뭇잎과 같은 형상을 한 wing들이 보이고 있다. 또한 개개의 wing들은 평균 크기가

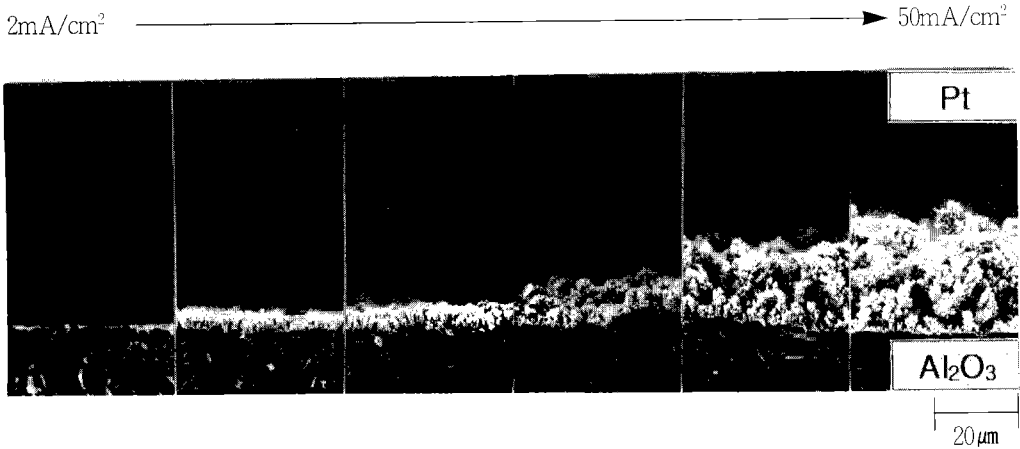


Fig. 8. The cross-sectional SEM picture of the Pt-layer on the Au-coated alumina substrates, prepared with 2-50mA/cm² for 5 min at room temperature.

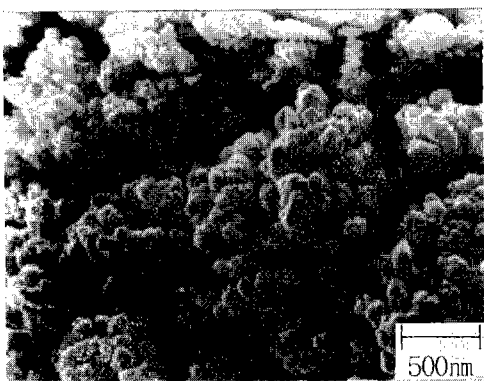
200nm인 응집체들로 구성되어 있으며, 응집체는 크기가 약 50nm인 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 음극 전류 효율이 낮은 전착 조건일 때나 불균일한 전착시에 전착 속도가 빠른 곳에서 수지상이 관찰되고, 저전류 밀도에서는 타원형에 가까운 wing을, 고전류 밀도에서는 끝부분이 예리한 나뭇잎 형상의 wing을 보이는 것으로 보아, 수지상은 음극에서 빠른 핵생성 속도로 인한 금속 이온의 불충분한 공급에 주로 기인한 것으로 보인다.

3. 수광 특성

금속 흑의 적외선에 대한 투과율(T)과 반사율(R)은 파장이 15µm 보다 작은 경우에 대체로 다음과 같이 나타난다.²⁾

$$\ln(1/T) \approx 376.7\sigma d [1 - 450(\sigma\lambda)^2], \quad R \approx 225(\sigma\lambda)^2$$

여기서 σ , d , λ 는 금속 흑의 전기 전도도, 수



(a)



(b)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of the Pt black particles, prepared for 5 min with (a) 10mA/cm² and (b) 30mA/cm².

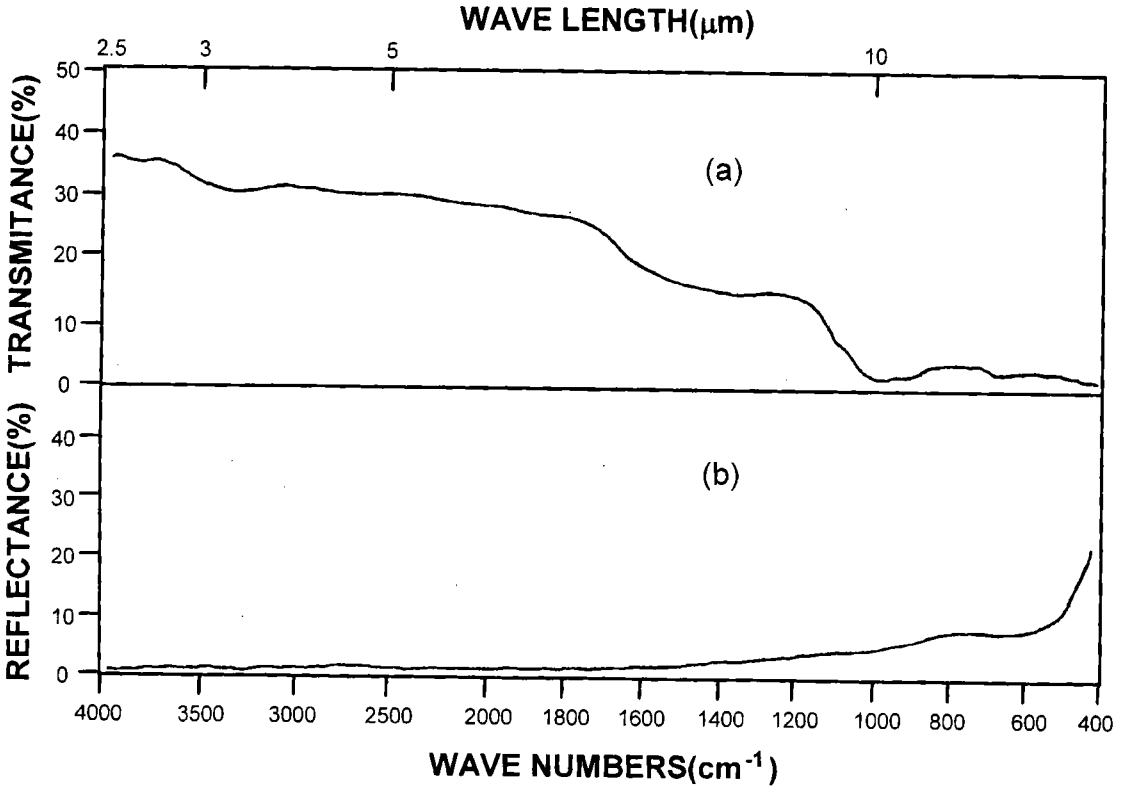


Fig. 10.

(a) IR transmittance and (b) IR reflectance of the Pt-black absorber, prepared with 30mA/cm² for 5 min.

광층(금속 흑)의 두께, 입사된 적외선의 파장을 각각 나타낸다. 따라서 수광층의 전도도와 두께가 증가할수록 투과율이 감소하며, 적외선 파장이 길어지고 전기 전도도가 증가할수록 반사율이 증가한다. 또한, 수광효율이 뛰어나기 위해서는 백금 흑 전극층이 다공질이어야 할 뿐만 아니라, 백금 입자의 크기가 수광 파장보다 작아야 한다. 앞에서의 결과들로부터 알 수 있듯이 전류 밀도가 20 mA/cm² 이상에서 5분 동안 전착시켜 제조된 백금층은 대체로 기공율이 높을 뿐만 아니라, 백금 입자(일차 및 이차 입자)의 크기는 0.5 μm 보다 작고, 수지상의 wing의 폭도 0.5 μm 보다 작기 때문에 적외선 파장대에서의 수광효율은 비교적 우수할 것으로 예측

된다.

Fig. 10은 유리 기판에 30 mA/cm²의 전류 밀도로 5분 동안 전착시켜 제조한 백금 흑의 반사율과 투과율을 적외선 분광기로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 파장이 길어질수록 반사율은 증가하여 10 μm에서 약 5%로 나타났으며, 20 μm 이상에서는 급격히 증가하였다. 이와는 달리, 파장이 증가할수록 투과율은 감소하여 10 μm에서 최소치를 나타낸후 10 μm 이상에서는 다소 증가하였다. 이러한 결과들로부터 파장 10 μm에서 측정된 백금층의 두께(면적 밀도로 나타냄)에 따른 반사율, 투과율 및 이들로 부터 계산한 흡수율(수광율)의 백금층의 면적밀도에 따른 변화를 나타낸 것이 Fig. 11이다. 면적 밀

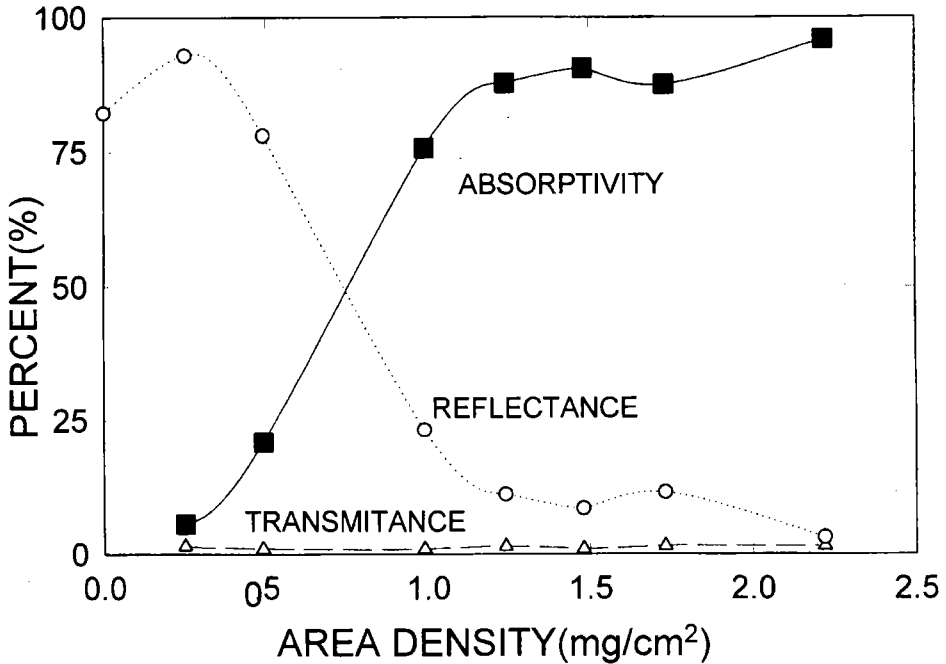


Fig. 11. Variation of transmittance, reflectance and absorptivity with area density of Pt-layer, measured at 10 μm .

도가 증가함에 따라 반사율은 서서히 감소하다가 1.0mg/cm² 전후에서 급격한 감소를 보였으나, 투과율은 면적 밀도와 무관하게 거의 0%로 나타났으므로 수광율은 반사율에 의하여 결정되었다. 수광율은 면적 밀도가 증가함에 따라 증가하였는데, 반사율과 마찬가지로 1.0mg/cm² 전후에서 급격하게 증가하였다. 면적 밀도가 1.3mg/cm² 이상일 때는 90% 이상의 우수한 수광율을 보였다.

IV. 결 론

전기도금법으로 유리와 알루미늄 기판상에 제조한 백금 흑의 형상과 조직 및 수광 특성을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 석출된 백금은 표면에너지를 줄이기 위하여 50-160nm 크기의 일차 입자들이 모여 이차 입자를 형성하고, 이들 이차 입자

들이 모여 응집체를 형성하였는데, 전류밀도가 증가할수록 일차 입자의 크기는 감소하였다.

- (2) 표면이 평활한 유리 기판을 사용하였을 때는 백금층이 균일하게 생성되었는데, 20-50 mA/cm²의 전류 밀도에서는 빠른 핵생성 속도로 인하여 수지상의 백금 흑이 형성되었다.
- (3) 알루미늄 기판은 표면이 불균일하여 석출된 백금의 양과 형태 및 석출 속도가 기판의 부위에 따라 변하였다.
- 4) 백금 흑의 면적 밀도가 1.3mg/cm 이상일 때 90% 이상의 수광율을 보였다.

후 기

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 학술연구조성비로 시행한 과제 "MCT와

GaAlAs계 장파장 적외선 센서의 수광전극 설계와 제작(ISRC 95-E-5006)의 일부임을 밝힙니다.

V. 참고 문헌

1. S. Bauer, "Optical properties of a metal film and its application as an infrared absorber and as a beam splitter," Am. J. Phys., 60(30) 257-261(1992).
2. W. R. Blevin and J. Geist, "Influence of black coatings on pyroelectric detectors," Appl. Optics, 13(5) 1171-1178 (1974).
3. A. h. Pfund, "Bismuth black and its applications," J. Opt. Soc. Am., 38, 582-589 (1930).
4. R. H. Athinson, "Electrodeposition of platinum from chloroplatinic acid" Trans. Inst. metal finish, 36, 7-16 (1958).
5. G. von henesy and T. Somiya, "Über Platinschwarz" Z. Phys. Chemie A, 171, 41-48 (1934).
6. W. Lang, K. Kühn and H. Sandamaier, "Absorbing layers of thermal infrared detectors", Sensors and Actuators. A, 34, 243-248 (1992).
7. E. Raub and h. Mull, "Fundamentals of Metal Deposition," Elsevier Pub. Co., NewYork, 1969.