

## 칼코게나이드 As-Ge-Se-S 박막에서 홀로그래피 격자의 에칭 특성

### **Etching characteristics of holographic grating on chalcogenide As-Ge-Se-S thin films**

박종화<sup>\*</sup>, 박정일<sup>\*</sup>, 나선웅<sup>\*</sup>, 손철호<sup>\*</sup>, 신경<sup>\*</sup>, 이영종<sup>\*\*</sup>, 정홍배<sup>\*</sup>,  
Jong-Hwa Park<sup>\*</sup>, Jeong-il Park<sup>\*</sup>, Sun-Woong Na<sup>\*</sup>, Chul-Ho Son<sup>\*</sup>,  
Kyung Shin<sup>\*</sup>, Young-Jong Lee<sup>\*\*</sup>, Hong-Bay Chung<sup>\*</sup>

#### **Abstract**

Amorphous As-Ge-Se-S thin films have been studied with the aim of identifying optimum etching condition which can be used to produce holographic grating structure for use as diffractive optical elements. In this study, holographic gratings have been formed using He-Ne laser(632.8nm), and fabricated by the method of wet etching using NaOH etchant with various concentration(0.26N, 0.33N, 0.40N). The diffraction efficiency was obtained by +1st order intensity of the diffracted beam. The formed grating profiles were observed by atomic force microscope and showed that the expected grating profile could be achieved by controlling the etching time. Over-etching resulted in under-cutting of the grating lines. The highest 1st order diffraction efficiency for these gratings was about 5.05%

**Key Words :** As-Ge-Se-S thin film, Holographic grating, Etching, Diffraction efficiency

#### **1. 서 론**

최근 정보통신의 급격한 발달로 인하여 광통신, 이동통신 기술 및 이와 관련된 광소자, 광부품의 수요와 기술 개발의 필요가 대두되고 있다.

특히 광부품 소자중에서 회절격자 소자는 일반적인 굴절(refractive), 반사(reflective) 특성을 응용한 소자로써 제작이 용이하고, 대량생산이 가능하며, 저 가의 제작비를 갖는 등의 장점을 갖고 있다. 또한 가시광 영역부터 적외선 영역까지의 광장대역에 걸쳐 넓은 응용범위를 갖고 있어, 이에 대한 연구가 집중되고 있다.[1]

회절격자의 제작에는 여러 방법이 있으나 특히

홀로그래피 방법으로 제작된 소자는 기계적으로 형성된 재래식 소자에 비해 제작이 용이하고, 일정한 격자간격과 높은 분해능을 얻을 수 있는 장점이 있다[2]. 따라서 홀로그래피 방법은 기존의 재래식 광학 소자를 대체하는 방법으로 광범위하게 사용되고 있고 회절격자 뿐만 아니라 렌즈, 거울 및 광학필터 등의 제작에도 응용되고 있다.

그러나 이러한 회절격자와 같은 광학소자의 제작에 안정한 재료의 범위는 극히 제한되어 있고 따라서 이를 재료의 개발이 필요하게 되었다. 최근까지 고분해능과 relief 구조 형성 등의 용이로 유기물 포토레지스트 재료가 주로 사용되었으나 재료가 용액(solution)형태로 제작되어야 하고 대부분의 이러한 재료들은 소자의 안정성 및 취급에 문제점을 나타내고 있다. 반면 칼코게나이드 재료는 열증착방법으로 쉽게 제작이 가능하며 적외선 투과 재료로 잘 알려져 있고, 광통신의 광장대역에서 다양한 광유기 혼

\* 광운대학교 전자재료공학과

(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-943-3590)

E-mail : hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* 여주대학 전자공학과

상을 가지고 있다. 또한 회절 소자 제작을 위해 칼코게나이드 층에 안정적인 embedded 또는 surface relief 구조를 형성시킬 수 있으며[1], 이외에도 홀로그래피, 집적광학(integrated optics), 리소그래피 분야에서 사용되기에 적당하여 많은 연구가 진행되고 있다.

칼코게나이드 홀로그래피 회절 격자는 다른 후공정 없이 소자로 쓰일 수 있으나 높은 회절효율 등에 보다 나은 광특성과 광통신의 광장 영역에서의 작동을 위해 뚜렷하고 더 깊은 격자구조를 가져야만 한다. 이 깊은 구조를 생산하기 위해 적당한 etchant가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 우수한 광유기 이방성과 안정성을 갖는 As-Ge-Se-S계 비정질 칼코게나이드 박막[3][4]을 이용하여 홀로그래피 회절 격자를 형성하고, 형성된 격자의 wet 에칭을 통하여 회절 소자로써 쓰이기 위한 격자 구조의 최적 조건을 산출하였다. 또한 이를 이용하여 미세렌즈와 필터, 편광기 등의 광소자로서 응용성을 찾고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Sample 제작

본 연구에 사용된 비정질 칼코게나이드 박막은  $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{50-x}\text{S}_x$ ( $x=0, 25, 35$  at.%)중 최대 가역적 광구조적 변화(reversible photostructural transformation)를 갖는  $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ 의 박막을 선택하였다.[3] As-Ge-Se-S계 비정질 벌크는 진공 봉입하여 전기로에서 충분히 반응하도록 한 후 Water quenching 방법을 사용하여 제작하였다.[5] 칼코게나이드 박막은 corning glass 위에 열진공증착기(thermal vacuum evaporator)를 이용하여 약  $2 \times 10^{-6}$ Torr의 진공도에서  $0.98\mu\text{m}$ 의 두께를 갖도록 제작하였고, 두께 및 광학상수는 N&K Analyzer (NKT 1200)를 사용하여 측정하였다.

### 2.2 홀로그래피 격자 형성과 에칭

그림 1은 홀로그래피 격자 형성을 위한 장치도를 나타내고 있다. 두 입사빔은 (P:P) 편광상태를 유지하였고 격자 형성은 He-Ne Laser( $632.8\text{nm}:23\text{mW}$ )를 사용하였다. 회절효율은 +1st의 회절빔 세기를 실시간으로 측정하여 다음식으로 구하였다.

$$\eta = \frac{I_{1st}}{I_o} \times 100(\%)$$

두 기록빔 사이의 각  $2\theta$ 는 격자 간격  $1.82\mu\text{m}$ 을 얻기위해  $20^\circ$ 로 하였다. 레이저 빔의 세기는 샘플 입사 전에 측정되었고  $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 를 유지하였다. 격자의 에칭은 NaOH 수용액으로  $0.26\text{N}, 0.33\text{N}, 0.40\text{N}$  농도로 변화시키며 수행하였으며, 에칭시간에 따른 회절효율을 측정하였다.

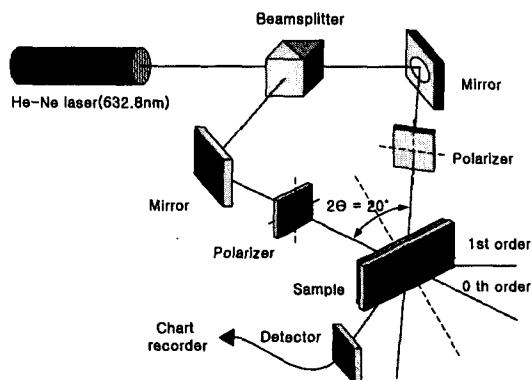


그림 1. 홀로그래피 격자 형성을 위한 장치도

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 세기 편광 홀로그래피 방법을 이용하여 두 기록빔이 (P:P) 편광 상태일 때 시간에 따른 회절효율을 측정한 결과이다. 약 500초 부근부터 회절효율은 급격히 증가하여 2000초 이후에는 최대로 포화되는 것을 관찰할 수 있다. 1st order의 세기에 의해 구해진 최대 회절효율은 약 0.93%였다.

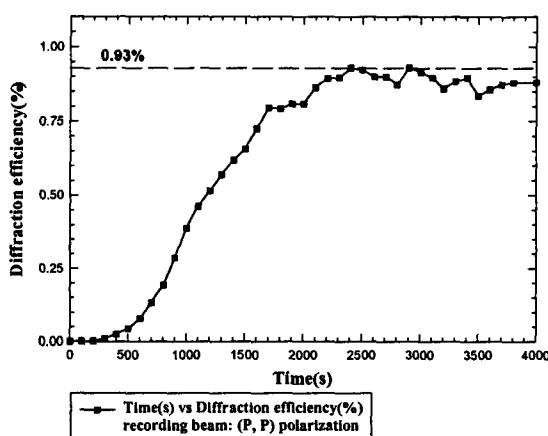


그림 2. (P,P)편광 기록빔에 의한 시간에 따른 회절효율

그림 3은 0.26N NaOH로 에칭하였을 때 에칭시간에 따른 회절효율의 변화를 측정한 결과이다. 초기 20초까지는 회절효율이 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 낮은 농도의 에칭용액의 영향으로 형성된 격자의 embedded 부분과 relief 부분의 용해속도가 확연히 차이 나지 않으며 결과적으로 전체적인 에칭효과가 일어나 격자구조가 뚜렷하지 않게 되는 것으로 사료된다. 하지만 약 60초 후 선택적인 에칭으로 격자 구조가 뚜렷해지고, 지속적인 회절효율의 증가를 보였다. 140초 에칭하였을 때 초기값의 약 5배 증가한 5.05%의 최대회절효율을 보였다. 그후 과에칭(over etching)에[1] 의해 격자의 소멸이 일어나고 회절효율은 점점 감소하였다.

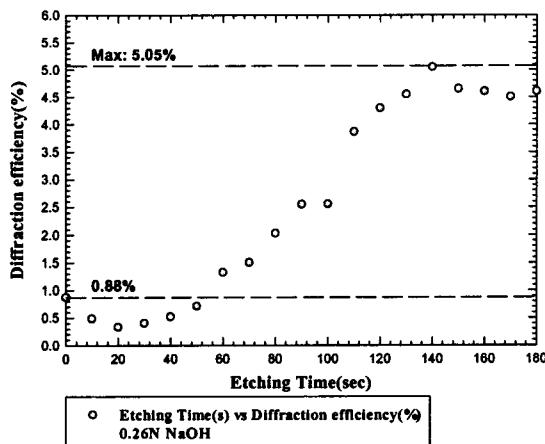


그림 3. 에칭시간에 따른 격자의 회절효율  
(0.26N NaOH)

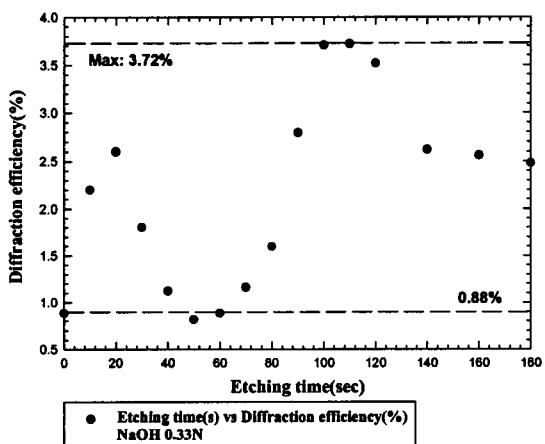


그림 4. 에칭시간에 따른 격자의 회절효율  
(0.33N NaOH)

그림4는 0.33N NaOH 용액으로 에칭하였을 때 에칭시간에 따른 회절효율의 변화이다. 0.26N NaOH용액으로 에칭하였을 때와는 달리 20초에서 증가 현상을 보였고 그후 50초까지 감소현상을 보였다. 초기 증가 현상은 높은 농도의 에칭 용액으로 인해 강한 반응성을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 그 후 에칭시간이 증가하면서 0.26N NaOH로 에칭했을 때와 같이 일정한 에칭속도를 유지하면서 embedded 부분과 relief 부분의 에칭되는 정도의 차이가 확연해지고, 회절효율의 증가를 보이는 것으로 사료된다. 110초 부근에서 초기값의 4배 이상인 3.72%의 최대 회절효율을 보였으며, 110초 후에는 과에칭으로 인한 격자의 소멸로 회절효율의 감소현상을 나타내었다.

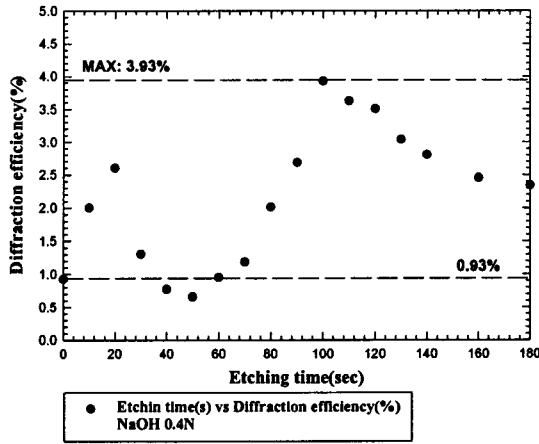


그림 5. 에칭시간에 따른 격자의 회절효율  
(0.4N NaOH)

그림5는 0.4N NaOH로 에칭하였을 때의 회절효율 측정결과이다. 이는 0.33N NaOH로 에칭하였을 때와 비슷한 결과를 보였으며 최대 회절효율을 보이는 시간은 그림(4)(5)의 두 결과와 비교하였을 때 가장 빠른 100초였다. 이 때의 회절효율 값은 3.93%로 초기값보다 약 4배 증가한 값이다.

그림 6은 (P:P) 편광상태의 기록빔에 의해 형성된 격자와 이를 0.26N NaOH로 140초 에칭한 후 AFM(atomic force microscope)으로 측정한 사진이다. 그림 6(a)는 홀로그래프 방법으로 형성한 격자의 사진을 보여주고 있다. 에칭을 하지 않은 격자의 표면 변화(surface modulation)는 뚜렷하게 보이지는 않으나 약 1.8 $\mu\text{m}$ 격자주기를 확인할 수 있다. 그림(b)는 형성된 격자를 0.26N NaOH로 140초 에칭한 사진이다. 에칭효과로 뚜렷한 격자의 구조를 확인할 수 있다.

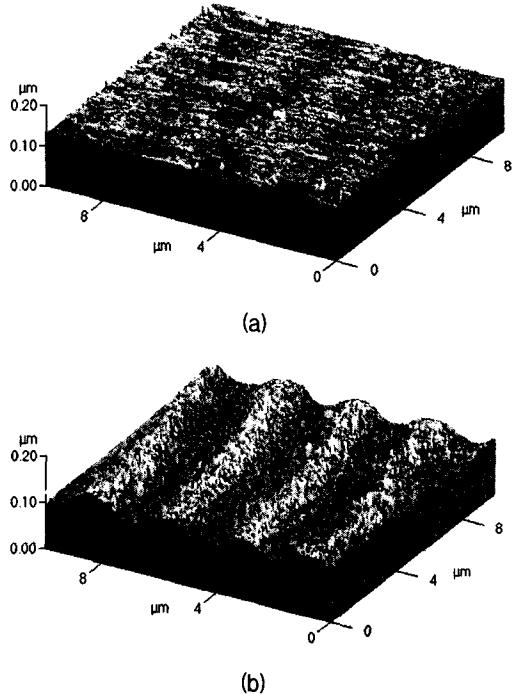


그림 6. (P:P) 편광상태의 기록빔에 의해 형성된 격자의 AFM 사진  
 (a) 에칭전  
 (b) 에칭후(0.26N NaOH)

#### 4. 결 론

본 연구에서는 우수한 광유기 이방성(PA) 특성을 나타내는 비정질 칼코게나이드  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에 홀로그래피 격자를 형성한 후  $NaOH$  용액의 농도와 에칭시간에 따른 격자의 구조와 회절효율 특성을 고찰하였다. 0.26N의  $NaOH$ 로 140초간 에칭 하였을 때 최대의 회절효율 5.02%값을 얻을 수 있었으며 이는 에칭전 격자의 회절효율값의 약 5배 높은 값이다. 에칭용액의 농도가 높아 질수록 최적의 광특성을 갖는 격자 구조 형성 시간은 짧아졌으며 에칭 시간을 오래 하면 과에칭으로 인한 격자의 소멸이 일어나 회절효율이 감소하는 현상을 보였다.

에칭 시간과 농도 조절을 함으로써 광학 소자로 응용할 수 있는 격자구조를 만들 수 있으며, 이는 편광기, 필터, 렌즈등의 제작을 하는데 기반이 될 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2000-041-E00162)

#### 참고 문헌

- [1]. M. Vlcek, P.J.S. Ewen, T. Wagner, "High efficiency diffraction gratings in As-S layers", J. of Non-Cryst. Solids, V. 227-230, pp. 743-747, 1998
- [2]. R. R. Gerke, T. G. Dubrovina, P. A. Dmitrikov, M. D. Mikhailov, "Obtaining holographic diffraction gratings on light sensitive layers of chalcogenide glasses by dry etching", J. Opt. Technol., V. 64, N. 11, pp.1008-1012, 1997
- [3]. J. Y. Chun, S. H. Park, H. Y. Lee and H. B. Chung, "Estimation of the anisotropy magnitude in amorphous  $As_{40}Ge_{10}Se_{35}S_{15}$  thin f films by an interference method", J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng., V. 11, N.9, pp.749-751, 1998
- [4]. S. H. Park, J. Y. Chun, H. Y. Lee, H. B. Chung, "The relaxation and elimination characteristics of polarization-photoinduced dichroism in obliquely deposited amorphous chalcogenide thin films", J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng., V. 11, N. 10, pp.891-896, 1998
- [5]. C. H. Yeo, S. J. Jang, J. I. Park, H. Y. Lee, H. B. Chung, "The measurement on diffraction efficiency in polarization holography using amorphous chalcogenide thin films" J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng., V. 12, N. 12, pp.1192-1197, 1999
- [6]. T. V. Galstyan, J. F. Viens, A. Villeneuve, K. Richardson, M. A. Duguay, "Photoinduced self-developing relief gratings in thin film chalcogenide  $As_2S_3$  glasses", J. of Lightwave Technol., V. 15, N. 8, pp.1343-1347, 1997