

## 이온 보조 증착에 의한 ZnS 광학 박막의 광학적, 구조적 특성과 환경적 안정성 개선에 관한 연구\*

김형근 · 반승일 · 김석원 · 한성홍

울산대학교 물리학과

(1996년 10월 14일 받음)

Ar 이온 보조 증착(IAD)에 의해 제작된 ZnS 박막의 광학적 특성, 환경적 안정성, 결정성을 기존의 보통 박막과 비교 분석하였다. IAD 박막은 보통 박막에 비해 상대적으로 높은 굴절률과 낮은 소멸 계수를 나타내었고, 습도(85%)와 온도(150°C)에 대한 안정성 테스트 결과 수분 감소와 온도 의존성이 현저히 감소되어 이들 환경에 대하여 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이온 충격에 의해 박막의 조밀도가 증가되어 내부 미세구조가 개선되므로서 대기중의 수분 흡착 감소에 기인한 것으로 분석된다. 또한 X선 회절 실험 결과 보통 박막은 전형적인 박막의 비정질 구조를 나타낸 반면 IAD 박막은 결정질의 구조를 나타내었다.

### I. 서 론

광학 박막은 광·전자 산업의 성장과 함께 레이저 반사경, 간섭 필터, 의료 기기, 태양광 조절막 등에 폭넓게 이용되고 있고 점차로 제품이 고급화됨에 따라 온도, 수분 등의 환경 변화에 대한 광학적, 기계적 특성의 안정성과 내구성이 요구되고 있다.<sup>[1-3]</sup>

현재 산업체, 연구실 등에서 가장 널리 사용되는 광학 박막의 제작 방법은 보트나 전자총을 이용한 PVD<sup>[4]</sup>(physical vapor deposition)방법이다. 그러나 PVD 방법을 이용할 경우 박막의 특성은 제작시의 증착 조건에 크게 영향을 받고,<sup>[5,6]</sup> 증착 입자의 운동 에너지가 0.01~0.1eV 정도로 매우 낮기 때문에 기판위에서 증착 입자의 이동도가 낮아 자유롭게 이동하지 못하고 빈공간을 포함하는 다공성의 기둥미세구조를 형성한다.<sup>[7,8]</sup> 기둥미세구조의 영향으로 벌크물질에 비해 박막의 밀도는 작아지고 굴절률이 달라진다. 따라서 광학적 두께가 달라지므로 설계시 목적으로하는 박막과는 광학적 특성이 다른 박막이 제작된다. 이러한 원인은 박막이 대기중에 노출될 때 모세관 현상에 의해 기둥사이의 빈공간으로 대기 수분이 흡착되기 때문이다.<sup>[9,10]</sup> 또한 기둥구조는 수분, 열 등에 의해 부착력이 감소되거나 균열의 원인이 되어 외부 환경에 대한 내구성이 약화되고 수명이 단축되는 결과를 초래한다.<sup>[11]</sup>

이와 같은 문제점을 해결함으로써 박막의 특성을 개선하기 위해 기판을 가열하는 방법이 사용된다. 그러나 효과적인 기판의 가열 온도는 박막 물질 용점의 약 1/3이므로 용점이 높은 대부분의 금속 산화물에는 적용하기 어렵고, 변형 온도가 낮은 광학 유리, 플라스틱, 반도체 등의 기판을 사용할 경우 기판을 높은 온도로 가열하기 어려우므로 이 방법은 적당하

지 못하다.<sup>[12,13]</sup> 따라서 기판을 가열하지 않고도 높은 기판 온도 효과를 얻을 수 있는 이온 보조 증착(ion-assisted deposition ; IAD)이 연구되고 있다.<sup>[7,14]</sup>

IAD는 박막이 성장하는 동안 낮은 에너지의 증착 입자를 높은 에너지를 갖는 이온으로 충격을 줌으로써 입자의 이동도를 증가시켜 기둥구조를 억제하고 기판과의 부착력을 강화하기 위한 방법이다. 또한 굴절률 증가, 흡수 감소, 광산란 감소, 박막 밀도 증가, 응력 조절, 구조 변화, 외부 환경에 대한 내구성 강화 등을 꾀할 수 있어서 박막의 광학적, 기계적, 화학적 특성을 개선할 수 있다. 그리고 기둥구조를 감소시킬 수 있는 스퍼터링, 이온 플레이팅 등에 비해 박막제작시 고려해야 할 제약이 적고 작동이 간편하며 기존의 장비에 간단히 추가 설치하여 사용할 수 있어서 경제적이므로 활용가치가 크다.<sup>[10,15-21]</sup>

본 연구에서는 박막 물질로 광학 박막, 반도체 박막, LED 등에 사용되고 있고 가시영역에서 고굴절률 물질로 적외 영역에서 저굴절률 물질로 사용되며 유전체 다층박막의 필터 제작시 MgF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>, Ge 등과 짝을 이루어 사용되는 ZnS<sup>[2,12]</sup>(CERAC, 99.99%)를 사용하였다. 또한 IAD 박막을 제작하기 위해 이온 빔의 조사 영역이 넓고, 이온 보조 증착시 조작이 간편하고, 제작이 용이하며 IAD 이외에도 IBC(ion beam cleaning), 반응 증착, 에칭 등에 이용할 수 있는 end-Hall 이온 소스<sup>[7,22]</sup>를 사용하였다. 이온 보조 증착된 IAD 박막과 기존의 진공 증착방법으로 제작한 보통박막을 비교하여 광학적 특성, 환경에 대한 박막의 안정성, 결정성 등을 분석함으로써 이온 보조증착에 의한 박막 특성의 개선에 관하여 연구하였다.

### II. 실험방법

#### 2.1. 박막 시료 제작

그림 1은 본 연구에서 사용한 진공 증착기(BALZERS, BAE 250T)의 내부 구조이다. 진공 펌프는 로터리 펌프(DUO 016 B)와 터보분자 펌프(TPH 330)로 이루어진 고진공

\* 이온 소스의 제작과 이온 보조 증착에 도움을 주신 인하대학교 황보창권 교수님과 조현주씨께 감사를 드립니다.

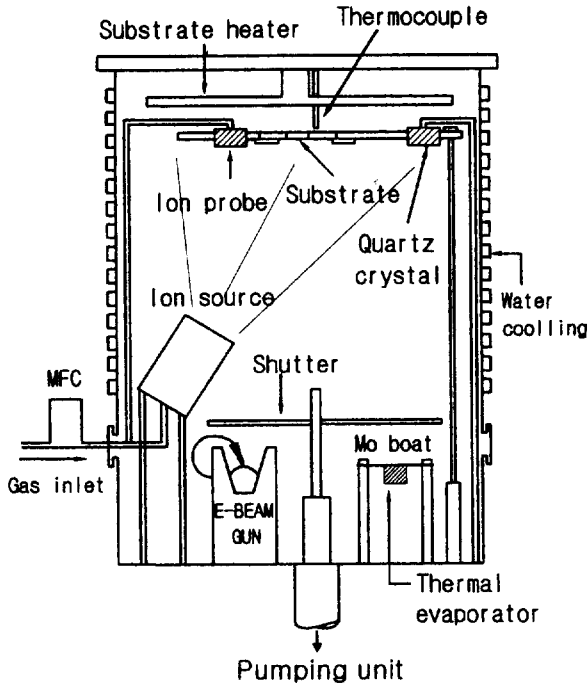


그림 1. 진공 증착기의 내부 구조.

용 시스템이다. 진공 계측기로는 피라니-냉음극 진공계(PKG 020)를 사용하였다. 박막 시료의 제작을 위해 전자총(3 kW)을 사용하였고, 수정 진동자 두께 측정기(QSG 301)를 이용하여 박막의 두께를 측정하였다. 또한 증착률은 수정 진동자를 이용한 ratemeter(QRG 301)를 사용하여 제어하였고 0.5~0.7 nm/s로 유지하였다.

이온 보조 증착을 하지 않은 보통 박막은 상온의 기판온도와 진공도  $6 \times 10^{-6}$  mbar의 증착 조건에서 제작되었다. IAD 박막은 본 실험실에서 제작한 end-Hall 이온 소스를 이용하였고 이온빔 축이 기판을 향하도록 하였으며 기판과 수직으로 15 cm 하단에 이온 소스를 설치하였다.<sup>[23]</sup> 기본 진공은  $6 \times 10^{-6}$  mbar 이었고, 이온빔 생성에 사용된 Ar 가스의 작동 분압은  $5 \times 10^{-4}$  mbar 이었다. 또한 증착 전에 기판을 이온빔으로 세척한 후 이온 보조 증착을 하였으며 이때의 이온 전류 밀도는  $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이었다. 이온 전류 밀도를 기판의 위치에서 이온 전류 밀도 측정용 탐침으로 측정하면서 이온 소스의 전력을 조절하였다. 기판으로는 광학 상수 결정에는 광학유리(BK-7)를 사용하였고 습도, 온도 테스트와 X선 회절 분석에는 현미경용 슬라이드 글라스를 사용하였다.

### 2.2. 박막의 특성 조사

분광 광도계(HP, 8452A)를 통하여 IAD 박막과 보통 박막의 투과율을 400~800 nm 파장에서 측정한 후 Manificier 등에 의해 개발된 포락선 방법<sup>[24]</sup>을 이용하여 광학 상수를 계산하였다.

외부 환경에 대한 박막의 안정성을 조사하기 위하여 습도와 온도 테스트를 실시한 후 각각 테스트 전과 후의 투과 스펙트럼을 비교 분석하였다. 습도 테스트는 상대 습도 85%, 온

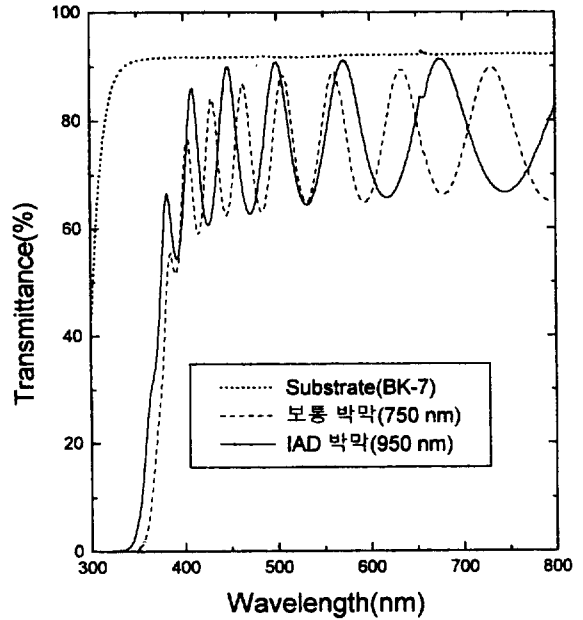


그림 2. ZnS IAD 박막과 보통 박막의 투과 스펙트럼.

도  $35^\circ\text{C}$ 를 유지하며 5시간 동안 실시하였고, 온도 테스트는  $150^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하며 5시간 동안 실시하였다. 또한 X선 회절 실험(Rigaku, GDX-1193A)을 통하여 IAD 박막과 보통 박막의 결정 구조를 조사하였다.

### 3. 결과 및 논의

그림 2는 IAD 박막과 보통 박막의 파장에 따른 투과율을 나타낸 것이다.  $\lambda/4$ 의 정수배에서 나타나는 최대, 최소의 투과율로부터 각 극값들을 연결하는 포락선을 구하고, 두 포락선에 의해 알 수 있는 최대, 최소 투과율로부터 다음 식을 이용하여 각 극값에 대한 굴절률을 계산하였다.

$$n = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_0^2 n_s^2}} \quad (1)$$

여기서  $S = \frac{1}{2}(n_0^2 + n_s^2) + 2n_0 n_s \left[ \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)} \right]$  이고,

$n_0$ 는 공기의 굴절률,  $n_s$ 는 기판의 굴절률,  $T_{\max}(\lambda)$ 와  $T_{\min}(\lambda)$ 는 각 극값의 파장에 대한 최대, 최소 투과율을 나타낸다. 또한 계산된 각 극값의 굴절률로부터 식(2)의 Cauchy 분산식<sup>[25]</sup>을 이용하여 곡선 맞춤함으로써 전 파장에 대한 굴절률을 계산하였으며 소멸계수는 식(3)을 이용하여 계산하였다.

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 + D/\lambda^6 \quad (2)$$

$$k = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln \alpha \quad (3)$$

여기서  $\alpha = \frac{C_1 [1 - (T_{\max} T_{\min})^{1/2}]}{C_2 [1 + (T_{\max} T_{\min})^{1/2}]}$ ,

$$C_1 = (n + n_0)(n_s + n),$$

$$C_2 = (n - n_0)(n_s - n),$$

식(1)로부터 계산된 IAD 박막과 보통 박막에 대한 굴절률을 그림 3에 나타내었다. 식(2)로부터 계산된 IAD 박막과 보통 박막의 굴절률은 550 nm 파장에서 각각 2.37과 2.34이었고, 소멸계수는 각각  $6.9 \times 10^{-4}$ 와  $5.3 \times 10^{-3}$ 이었다. 그림 3과 같이 IAD 박막은 보통 박막에 비해 전 영역에서 굴절률이 큼을 알 수 있고, 벌크(bulk) 형태의 ZnS(cubic)<sup>[26]</sup>의 경우 500~600 nm 파장에서 2.36~2.38의 굴절률을 갖는데 이에 근접하는 굴

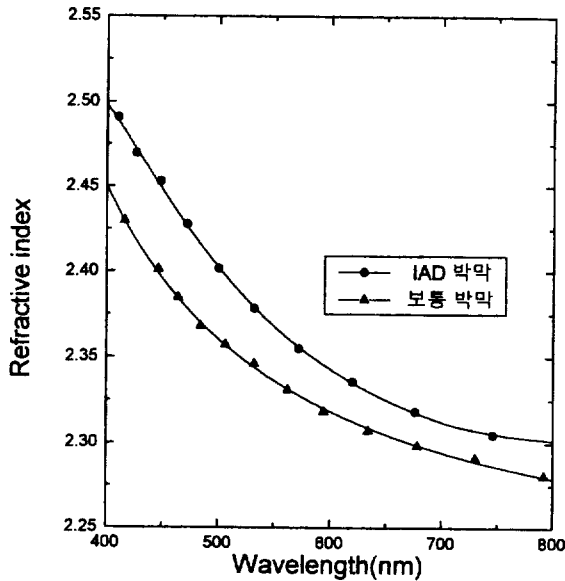


그림 3. IAD 박막과 보통 박막의 파장에 따른 굴절률.

절을 나타내었다.

이러한 결과는 IAD 과정에서 이온 충격에 의해 증착 입자의 이동도가 증가됨으로써 조밀도가 증가한 것으로 판단된다. 조밀도와 굴절률의 관계를 나타낸 선형 근사식<sup>[27]</sup>에 의하면 조밀도가 클 수록 굴절률이 커짐을 알 수 있는데 조밀도가 증가된 IAD 박막의 굴절률이 상대적으로 크게 나타난 것으로 분석할 수 있다. 또한 소멸계수의 경우 IAD 박막의 표면 거칠기가 감소하여 광산란 손실이 감소하였으며 빈공간에 흡착된 수분에 의해 일어나는 흡수가 감소함으로써 상대적으로 작게 나타난 것으로 분석된다.

그림 4의 (a)와 (b)는 각각 보통 박막과 IAD 박막에 대한 습도 테스트 전, 후의 투과 스펙트럼을 나타내었다. 각 시료에 대한 습도 테스트 전의 투과 스펙트럼 측정은 박막 제작 직후에 이루어졌는데 그 이유는 박막의 빈공간에 수분이 완전히 흡착되는 시간은 72시간 또는 그 이상이 소요되기 때문이다<sup>[10]</sup> 그림 4의 (a)와 같이 보통 박막의 경우는 습도 테스트 후에 투과 스펙트럼의 극값이 장파장 쪽으로 이동하였고 테스트 전에 비해 투과율이 전체적으로 낮아진 결과를 나타내었다.

이러한 결과는 기둥구조 사이의 빈공간에 수분이 흡착되어 굴절률이 달라졌고 흡착된 수분층에 의한 광의 흡수로 인해 투과율이 감소한 것으로서 K. H. Guenther<sup>[28]</sup>의 결과와 일치하는 것이다. 반면 그림 4의 (b)와 같이 IAD 박막의 경우는 테스트 전과 후에 파장 이동이 거의 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 이는 증착전 기판의 이온빔 세척과 증착중 이온 충격에 의해 박막-기판, 입자-입자 사이의 부착력이 강화되었고 빈공

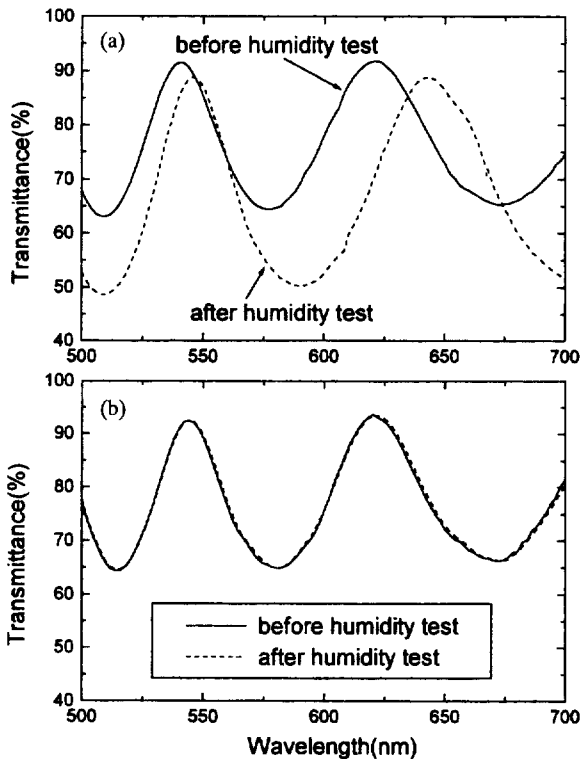


그림 4. 보통 박막 (a)와 IAD 박막 (b)에 대한 습도 테스트 전, 후의 투과 스펙트럼(R.H. 85%, 5 hrs).

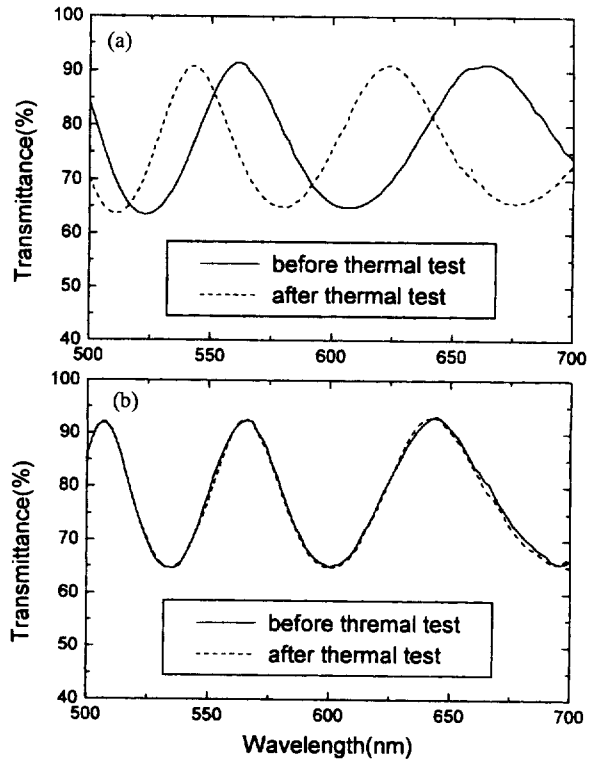


그림 5. 보통 박막 (a)와 IAD 박막 (b)에 대한 온도 테스트 전, 후의 투과 스펙트럼(150°C, 5 hrs).

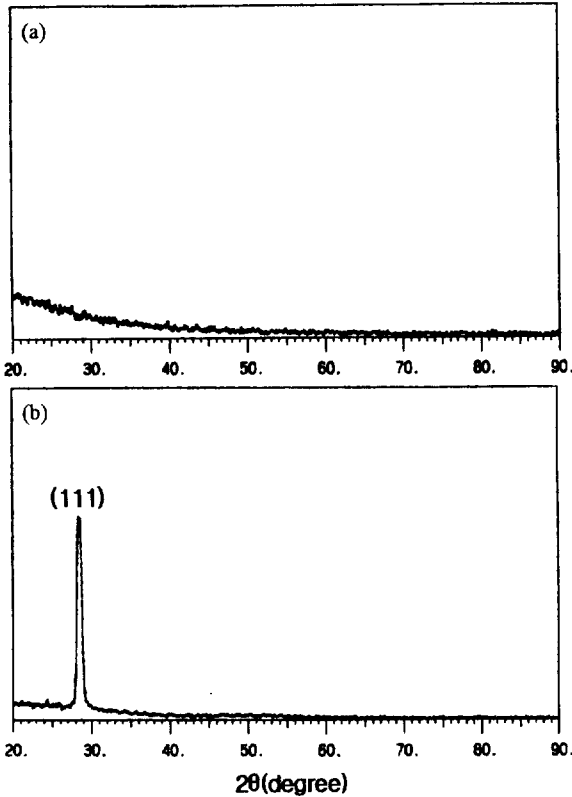


그림 6. 보통 박막 (a)와 IAD 박막 (b)의 X선 회절 스펙트럼.

간이 감소하여 수분 흡착이 거의 일어나지 않았기 때문에 습도 테스트 전, 후의 광학적 특성이 변하지 않은 것으로서 IAD 박막은 수분 환경에 대하여 안정성이 크게 강화된 박막으로 성장된 것으로 분석된다.

그림 5의 (a)와 (b)는 두 박막 시료에 대한 온도 테스트 전, 후의 투과 스펙트럼을 나타낸다. 각 시료에 대한 온도 테스트 전의 투과 스펙트럼 측정은 박막의 빈공간에 대한 수분흡착을 고려하여 박막 제작 후 대기중에 4일 동안 노출시킨 후 이루어졌다. 박막의 온도 안정성은 박막이 입혀진 광학소자의 적합성에서 중요한 요소이고, 특히 광학적 특성의 온도 의존성은 협대역 필터, 레이저 반사경과 같은 정밀한 응용에 있어서 매우 중요하게 다루어져야 한다.<sup>[10]</sup>

그림 5의 (a)와 같이 보통 박막의 경우는 테스트 후에 투과 스펙트럼의 극값이 단파장 쪽으로 크게 이동한 결과를 나타내었다. 이것은 온도의 증가로 인해 빈공간의 수분이 탈착되어 나타나는 현상이며 열처리 효과에 의해 불안정한 기둥 미세구조가 변화하면서 광학적 특성이 달라진 것으로 분석된다. 그러나 그림 5의 (b)와 같이 IAD 박막의 경우는 습도 테스트의 결과와 마찬가지로 온도 테스트 전과 후의 파장 이동이 거의 없는 결과를 나타내어 온도 의존성이 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이미 이온 보조 증착 과정에서 일어나는 국부적인 열처리(thermal spike) 효과<sup>[22]</sup> 때문으로 분석된다.

그림 6의 (a)는 보통 박막의 X선 회절 스펙트럼을 나타내고 그림 8의 (b)는 IAD 박막의 X선 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다. 보통 박막은 진공 증착에 의해 제작된 박막의 전형적인

비정질 스펙트럼을 나타내고 있으나 IAD 박막은 (111)면의 방향을 가진 zinc blende의 결정 구조임을 알 수 있다. 진공 증착된 박막이 결정 구조를 갖는 것은 박막 제작시 기판을 박막 물질 용점의 0.45배 이상으로 가열하거나 이온 보조 증착을 할 경우에 나타나는 결과이다.<sup>[27,29]</sup> 또한 Hayashi 등<sup>[30]</sup>은 진공 증착법으로 유리 기판위에 제작한 zinc blende 박막을 열처리하면 기판에 평행한 (111)면의 방향을 가지는 구조가 된다고 하였다. 따라서 ZnS IAD 박막이 (111)면 방향의 결정 구조를 갖는 이유는 IAD 과정에서 이루어지는 열처리 효과 때문에 박막의 미세 구조가 변화된 것이다. 이로 인하여 IAD 박막의 특성이 결정질의 벌크 형태에 근접하는 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

박막의 미세구조를 변화시켜 기존의 진공 증착 방법으로 제작되는 광학 박막의 특성을 개선하기 위하여 이온 보조 증착을 하였고, 제작된 IAD 박막과 보통 박막에 대하여 광학적 특성, 환경에 대한 안정성, 결정성을 비교 분석하였다.

IAD 박막의 경우 보통 박막에 비해 상대적으로 높은 굴절률과 낮은 소멸계수를 나타내었다. 이러한 결과는 IAD 과정에서 이온 충격에 의해 증착 물질의 이동도가 증가하여 빈공간이 감소한 결과로서 조밀도가 증가한것에 기인한다. 또한 보통 박막은 상대습도 85%에서 5시간 경과 후 수분의 흡착에 의해 투과 파장의 이동, 투과율의 감소 등 광학적 특성이 변하면서 수분에 민감함을 나타내었고, 온도 변화(150°C)에 의해 광학적 특성이 변하면서 온도 의존성을 나타내었다. 그러나 동일한 조건에서 IAD 박막은 습도와 온도 테스트 결과 투과 파장의 이동이 거의 없어 수분, 온도 환경에 대하여 안정성을 갖는 결과를 나타내었다. 이와 같이 이온 보조 증착에 의해 박막의 밀도와 부착력이 증가하여 수분 감도(moisture sensitivity)와 온도 의존성을 줄일 수 있었다. 그리고 IAD 과정에서 이루어지는 열처리 효과에 의해 박막 미세구조의 변화를 유도하여 박막의 광학적 특성과 외부 환경에 대한 안정성, 내구성 등을 개선할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 IAD 방법을 이용할 경우 기존의 진공 증착에 의해 제작되는 보통 박막에 비해 우수한 품질의 광학 박막을 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. L. Chopra, I. Kaur, *Thin Film Device Applications*, Plenum Press, 1983.
- [2] W. C. Herrmann and D. E. Morton, *Appl. Opt.*, **32**(28), 5673(1993).
- [3] F. R. Flory, *Thin films for optical systems*, Marcel Dekker Inc., 1995.
- [4] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 2nd Ed., McGraw-Hill, 1986.
- [5] F. López and E. Bernabéu, *Thin Solid Films*, **191**, 13(1990).

- [6] E. Ritter, *Appl. Opt.*, **20**(1), 21(1981).
- [7] L. A. Stelmace, C. T. Thurman and G. R. Thompson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 37/38**, 787(1989).
- [8] K. H. Guenther, *Appl. Opt.*, **23**(21), 3806(1984).
- [9] P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacey and W. G. Sainty, *Appl. Opt.*, **22**(1), 178(1983).
- [10] K. H. Guenther, *Appl. Opt.*, **23**(20), 3612(1984).
- [11] S. M. Edlou, A. Smajkiewicz and G. A. Al-Jumaily, *Appl. Opt.*, **32**(28), 5601(1993).
- [12] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., 1992.
- [13] C. M. Kennemore III and U. J. Gibson, *Appl. Opt.*, **23**(20), 3608(1984).
- [14] P. J. Martin, W. G. Sainty, R. P. Netterfield, D. R. Mckenzie, D. J. H. Cockayne, S. H. Sie, O. R. Wood and H. G. Craighead, *Appl. Opt.*, **26**(7), 1235(1987).
- [15] C. K. Hwangbo, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous and S. Y. Kim, *Appl. Opt.*, **28**(14), 2769(1989).
- [16] M. S. Al-Robaee, G. N. Subbanna, K. N. Rao and S. Mohan, *Vacuum*, **45**, 97(1994).
- [17] S. D. Jacobs, A. L. Hrycin and K. A. Cerqua, *Thin Solid Films*, **144**, 69(1986).
- [18] S. G. Saxe, M. J. Messerly, B. Bovard, L. Desandre, F. J. Van Milligen and H. A. Macleod, *Appl. Opt.*, **23**(20), 3633(1984).
- [19] P. J. Martin, R. P. Netterfield and W. G. Sainty, *J. Appl. Phys.*, **55**(1), 235(1984).
- [20] 한성홍, 김석원, *한국광학회지*, **4**(3), 260(1993).
- [21] 조현주, 이홍순, 황보창권, 이민희, 박대윤, *한국광학회지*, **5**(1), 9(1994).
- [22] J. J. Cuomo, S. M. Rosnagel and H. R. Kaufman, *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Noyes Publication, 1989.
- [23] 김형근, 석사학위 청구논문, 울산대학교, 1996.
- [24] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys., E* **9**, 1002(1976).
- [25] C. L. Carniglia, K. N. Schrader, P. A. O'Connell and S. R. Tuenge, *Appl. Opt.*, **28**, 2902(1989).
- [26] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solid*, Academic Press Inc., 1985.
- [27] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [28] K. H. Guenther, R. Menningen and C. A. Burke, *Proc. Soc. photo-opt. Instrum. Eng.*, **399**, 246(1983).
- [29] M. L. Fulton, *SPIE*, **2253**, 374(1994).
- [30] K. Suzuki, Y. Ema and T. Hayashi, *J. Appl. Phys.*, **60**(12), 4215(1986).

## A Study on the Improvement of Optical, Structural Properties and Environmental Stability of ZnS Optical Thin Films Prepared by Ion-assisted Deposition

Hyeong Geun Kim, Seung Il Ban, Sok Won Kim and Sung Hong Hahn  
*Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

(Received: October 14, 1996)

The optical property, the environmental stability and the crystallization of ZnS thin films prepared by ion-assisted deposition (IAD) were investigated and compared with those of conventional electron-beam deposited thin films. The humidity(R.H. 85%) test and the thermal(150°C) show that the IAD films have relatively higher refractive index, smaller extinction coefficient and environmentally more stable than the conventional films. It is believed to originate from the reduced adsorption of moisture which reflect the increased packing density and the improved microstructure by ion bombardment. XRD experiments also confirm that conventionally grown films have an amorphous in comparison with the crystalline structured IAD films.