

혼합 ZnS-SiO₂ 광학 박막의 제작 및 특성 분석*

성창민 · 이경진 · 류태욱 · 정종영 · 김석원 · 한성홍

울산대학교 물리학과

(1998년 2월 19일 받음, 1998년 4월 2일 수정본 받음)

동시증착법을 이용하여 ZnS와 SiO₂를 증착시켜 혼합 박막을 제작하고, 제작된 ZnS-SiO₂ 혼합 박막의 광학적 특성과 결정구조를 분석하였다. 혼합 박막의 Zn:Si의 원소조성비에 따른 광학적 특성은 Drude 모델을 잘 만족함을 알 수 있었다. 이러한 혼합 박막의 굴절률 특성을 이용하여 단층의 무반사코팅을 설계·제작하였다. 한편, 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막은 비정질 구조를 보였으며, 이온 보조 증착한 혼합 박막은 Zn의 함유량이 43.0%, 56.6%일 때 결정질 구조를 보였다.

I. 서 론

새로운 광·전자기기들은 현재 존재하는 물질들로 제작된 광학 박막이 가질 수 없는 광학적·기계적 특성들을 요구하기도 한다.^[1] 이에 따라 원하는 광학적 특성을 얻기 위해 다층 박막이 이용되어 왔다. 그러나 이러한 다층 박막은 증착 물질 선택의 한계로 인하여 박막 설계시 낮은 설계의 자유도, 복잡성과 긴 설계의 시간 뿐만 아니라 다층 박막 제작의 어려움, 계면에서의 원하지 않은 광손실 등으로 인하여 초기 박막 설계와 다른 분광 특성을 나타내고, 각 층 사이의 잔류 응력으로 인하여 공기, 강한 복사 또는 열적 충격에 노출되었을 때 박막의 수명이 크게 단축된다는 단점이 있다.^[2] 이러한 한계를 극복하기 위한 혼합 박막의 연구는 그들의 독특한 광학적, 기계적 특성의 기본적인 이해와 광학 코팅으로서의 이들 박막에 대한 실제적 응용의 관점에서 상당히 주목을 받아왔다.

현재까지 혼합 박막을 제작할 때 주로 두 물질 이상을 동시에 증착시키는 방법이 사용되어 왔으며, 이러한 증착 물질들의 동시증착으로 어느 한 물질이 가지지 못하는 특성들을 가지는 혼합 박막을 제작할 수 있음이 알려졌다.^[3] 즉, 둘 또는 그 이상의 물질을 섞음으로써 굴절률, 소멸계수, 응력, 저항력, 표면거칠기 등 박막의 여러 특성들을 변화시킬 가능성이 기대된다.^[4] 특히, 혼합 박막의 광학적 특성들은 기판의 위치, 상대적 증착률에 따라 결정되는 물질의 조성비에 크게 좌우되므로 이들 물질의 조성비를 변화시킴으로써 광학상수를 조절할 수 있다. 따라서 제한된 광학상수를 가진 물질의 조성비를 조절하여 고에너지 레이저 반사경, 자외선, 가시광선, 적외선 필터의 무반사 코팅 등에 맞는 광학상수를 얻을 수 있다. 그리고 혼합 박막의 기계적 특성 변화는 미세구조에 의존하며, 그 미세구조 또한 증착 온도, 잔류가스압력, 증착률, 화학 결합력, 표면이동도 등과 같은 다양한 변수들의 영향을 받는다.^[6]

한편, 일반적으로 상온 기판에 PVD(physical vapour deposition)방법으로 제작된 유전체 박막들은 증착 입자의 낮은

이동도로 인한 기동 미세 구조 형성과 대기에 노출시 낮은 조밀도에 의한 수분 흡수로 인하여 벌크보다 낮은 광학적, 구조적, 기계적 특성들을 가진다.^[7,8] 즉, 박막의 수분 흡수는 박막의 광학적 두께를 증가시켜 굴절률을 변화시키고 광산란과 흡수 증가와 같은 광학적으로 불안정한 상태를 초래하며, 기동 구조로 인한 박막의 낮은 조밀도는 내구성을 저하시키고 응력을 증가시키는 문제점들이 있다. 특히 유전체 물질은 증발하는 동안 열에 의해 두 가지 또는 그 이상의 원소로 분리되어 원소 조성비(stoichiometry)가 원래의 증착 물질과 달라진다. 이러한 문제점들은 고 에너지를 갖는 입자를 이용한 이온 충격과 기판온도 상승 등의 방법에 의해 굴절률 증가, 흡수 감소, 광 산란 감소, 응력 조절, 박막의 부착력 증대, 외부 환경에 대한 내구성 강화, 수명 연장 등의 광학적, 기계적 특성 개선이 가능하게 된다.^[9,10] 따라서 본 논문에서는 이러한 특성 개선을 위해 이온 보조 증착(ion-assisted deposition; IAD)을 하였다.^[11]

본 논문에서는 광학 박막의 코팅에 자주 쓰이는 물질인 ZnS, SiO₂를 사용하였다. 먼저 이온 보조하지 않은 순수 ZnS 박막과 SiO₂ 박막 그리고 이온 보조 증착한 순수 ZnS 박막과 SiO₂ 박막을 제작하여 이들의 광학 상수와 결정성을 분석하였다. 다음으로 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막과 이온 보조 증착한 혼합 박막을 제작하여 이들의 광학 상수를 결정하고 결정성 변화를 비교 분석하였다. 또한 이 혼합 박막의 광학적 특성을 이용하여 단층의 무반사 코팅을 설계·제작하였다.

II. 혼합 박막의 제작

본 논문에서 기판으로 슬라이드 글라스와 Ge을 사용하였다. 슬라이드 글라스는 광학상수 결정을 위해 그리고 Ge은 X-선 회절분석과 EPMA(electron probe micro analyzer) 측정을 위해 각각 사용하였다.

본 실험에서 사용한 진공증착기는 로터리 펌프와 터보 분자 펌프로 이루어진 고진공 장비(BAE 250T)이다. 진공 계측기로 피라니 게이지와 냉음극 게이지를 사용하였다. 박막 물질을 증발시키기 위해 SiO₂에는 3kW 전자총, ZnS에는 열 저

*본 연구는 1997학년도 울산대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

항 가열 장치를 사용하였고, 기관의 온도를 측정하기 위해 K-형 열전대를 기관에 근접시켜 사용하였으며, 기관의 가열을 위해 기관 히터를 사용하였다. 박막의 두께와 증착 속도를 조절을 위해 BALZERS사의 수정 진동자 두께 모니터(QSG 301)와 Sycon사의 STM-100을 사용하였다. QSG 301은 SiO₂ 박막, STM-100은 ZnS 박막의 증착율과 두께 모니터링에 각각 사용하였다.

이온 보조 증착을 하기 위하여 이온 소스의 빔 축이 기관을 향하도록 하였고 기관과 18 cm를 유지시켰다. 기본 진공은 8×10^{-6} mbar 이었고, 증착전 150°C에서 한시간 가량 챔버 내부를 가열하여 증착 과정에서 발생하는 열에 의한 챔버 내부 다른 물질에 의한 가스의 발생을 방지하였다. 그리고 이온빔 세척을 실시하였다. 이온빔 생성에 사용되는 산소 가스의 작동 압력은 2×10^{-4} mbar 이었고, 박막 제작시 증착율은 0.2~0.8 nm/s를 유지하였다. 또한 IAD 박막 제작시 이온빔 전류 밀도는 100~150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 실시하였다.

III. 박막 분석

먼저 혼합 박막 시료의 원소 조성비를 EPMA를 이용하여 측정하였다. 순수 박막 시료와 각 박막 물질의 조성비에 따른 혼합 박막 시료의 광학 상수는 분광 광도계(HP 8453)로부터 투과율을 측정 후 흡수가 작은 유전체 박막에 알맞은 포락선 방법^[12]을 이용하여 결정하였다. 그리고 포락선 방법으로 결정된 순수 박막의 굴절률을 이용하고, EPMA를 이용하여 측정된 조성비를 이용하여 아래의 Drude 식^[13]에 의해 Zn의 함유량에 따른 혼합 박막의 굴절률을 계산한 다음 측정된 굴절률과 비교하였다.

$$n^2 = n_H^2 x_H + n_L^2 x_L \quad (1)$$

여기서 x_H 과 x_L 은 각각 Zn와 Si의 상대적인 몰 비이고, n_H 과 n_L 은 각각 ZnS 박막과 SiO₂ 박막의 굴절률이다. 그리고 단층의 무반사 코팅의 경우, 분광광도계를 이용하여 무반사 코팅 전 Si 기관의 반사율과 무반사 코팅후의 반사율을 각각 측정하였다.

또한 X선 회절기를 사용하여 이온 보조 증착하지 않은 순수 SiO₂ 박막, ZnS 박막, 혼합 박막과 이온 보조 증착한 순수 SiO₂ 박막, ZnS 박막, 혼합 박막의 결정 구조를 조사하였다.

IV. 결과 및 논의

4.1. 광학적 특성

이온 보조 증착하지 않은 SiO₂ 박막의 굴절률은 기준 파장 600 nm에서 1.44이었고 소멸계수는 2.05×10^{-3} 이었다. 그러나, 이온 보조 증착한 SiO₂ 박막의 굴절률은 이온 보조 증착하지 않은 SiO₂ 박막보다 큰 1.46이었으며 소멸계수는 2.19×10^{-3} 이었다. 즉, 이온 보조 증착한 SiO₂ 박막의 굴절률이 이온 보조 증착하지 않은 SiO₂ 박막의 굴절률보다 크게 나타났으며 소멸계수는 거의 변화가 없었다. 이것은 박막 성장 중 산소 이온빔 충격으로 인하여 기관에서 증착 물질의 이동도가

표 1. 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 Zn:Si 구성비

Sample No.	1	2	3
Zn:Si	52.9:47.1	28.6:71.4	15.6:84.4

표 2. 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 Zn:Si 구성비

Sample No.	1	2	3
Zn:Si	56.6:43.3	43.0:57.0	23.0:77.0

증가되고 이로 인해 빈 공간이 감소하여 박막의 조밀도가 상대적으로 향상된 것으로 분석된다. 이온 보조 증착하지 않은 ZnS 박막은 기준 파장인 600 nm에서 2.36의 굴절률을 나타내었고, 소멸계수는 2.65×10^{-3} 이었다. 반면 이온 보조 증착한 ZnS 박막의 굴절률은 2.31이었고 소멸계수는 3.65×10^{-3} 이었다. 이들의 굴절률을 비교해보면, 이온 보조 증착하지 않은 ZnS 박막의 굴절률이 이온 보조 증착한 박막보다 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 SiO₂ 박막의 결과와는 달리 일반적으로 알려진 이온 보조로 인한 굴절률 증가의 효과가 나타나지 않고 반대로 굴절률이 감소한 것을 보여준다. 이것은 산소를 이용한 이온 보조 증착으로 인하여 ZnS 박막이 성장 도중 Zn가 기관에서 S와 결합하지 않고 부분적으로 산화된 박막이 형성되는 구조적 결합이 발생하여 흡수가 증가된 것으로 분석된다.^[14]

표 1과 표 2에는 EPMA를 사용하여 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막과 이온 보조 증착한 혼합 박막의 Zn와 Si의 구성비를 나타내었다.

이온 보조 증착하지 않은 순수 박막과 혼합 박막의 굴절률을 그림 1에 나타내었다. Zn의 함유량이 많을수록 굴절률이 큼을 알 수 있다. 순수 ZnS, SiO₂ 박막의 600 nm에서의 굴절률은 2.36, 1.44이며 Zn의 함유량이 52.9%, 28.6%, 15.6%인 혼합 박막의 굴절률은 600 nm에서 각각 2.01, 1.76, 1.63 이

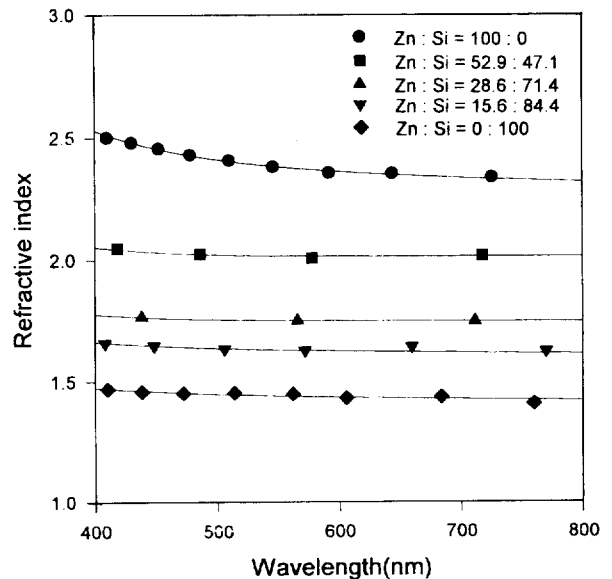


그림 1. 포락선 방법으로 결정된 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 굴절률.

다. 그림 2에는 Zn의 함유량에 따른 600 nm에서의 굴절률 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 굴절률은 Zn의 함유량에 따라 선형적으로 변하지 않고, Drude 모델에 아주 근접하는 결과를 보인다. 또한 ZnS 박막, SiO₂ 박막의 600 nm에서의 소멸계수는 2.65×10^{-3} , 2.05×10^{-3} 이며 Zn의 함유량이 52.9%, 28.6%, 15.6%인 혼합 박막의 소멸계수는 600 nm에서 각각 3.00×10^{-3} , 3.64×10^{-3} , 1.87×10^{-3} 이었다. 즉, 소멸계수도 굴절률과 마찬가지로 Zn의 함유량에 따라 선형적으로 변하지 않았다.

또한 그림 3에 이온 보조 증착한 순수 박막과 혼합 박막의 굴절률을 나타내었다. 이온 보조 증착한 순수 ZnS 박막, SiO₂

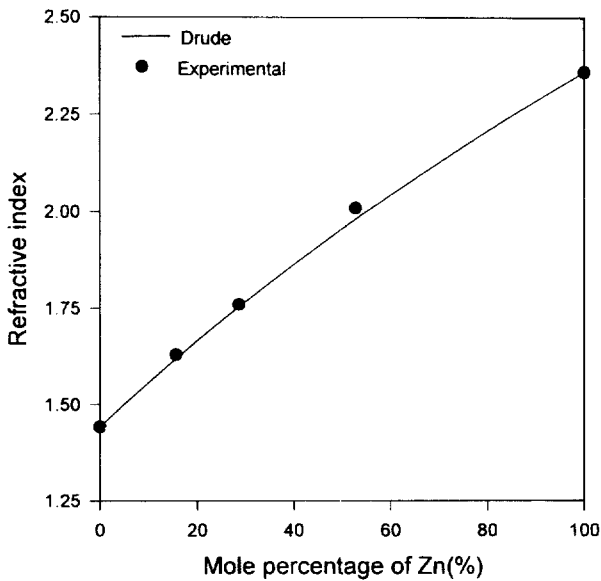


그림 2. 포락선 방법으로 결정된 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 Zn 함유량에 따른 굴절률.

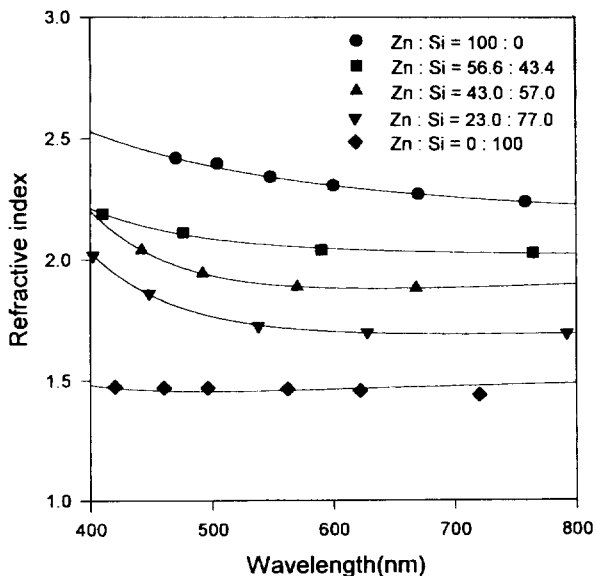


그림 3. 포락선 방법으로 결정된 이온 보조 증착한 혼합 박막의 굴절률.

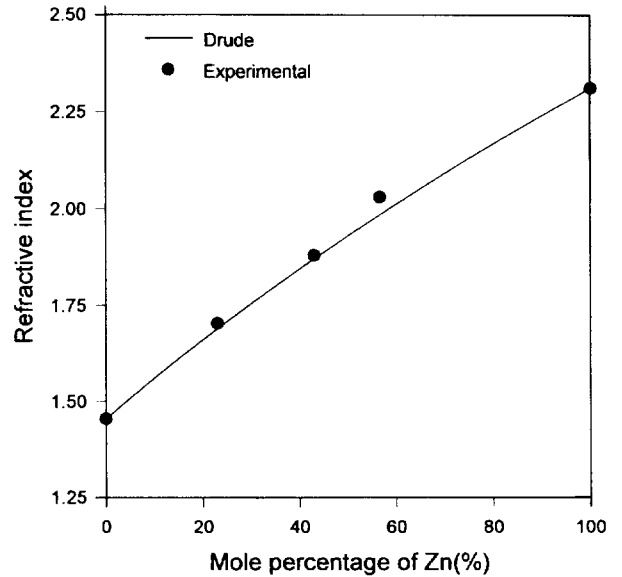


그림 4. 포락선 방법으로 결정된 이온 보조 증착한 혼합 박막의 Zn 함유량에 따른 굴절률.

박막의 600 nm에서의 굴절률은 2.31, 1.46이며 Zn의 함유량이 56.6%, 43.0%, 23.0%인 혼합 박막의 굴절률은 600 nm에서 각각 2.03, 1.88, 1.70이다. 그림 4는 Zn의 함유량에 따른 600 nm에서의 굴절률 변화를 나타내었다. 이온 보조 증착한 혼합 박막의 굴절률도 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 경우와 같이 Zn의 함유량에 따라 거의 Drude 모델을 만족함을 알 수 있다. 이온 보조 증착한 순수 ZnS 박막, SiO₂ 박막의 600 nm에서의 소멸계수는 3.65×10^{-3} , 2.19×10^{-3} 이며 Zn의 함유량이 56.6%, 43.0%, 23.0%인 혼합 박막의 소멸계수는 600 nm에서 각각 6.19×10^{-3} , 4.91×10^{-3} , 4.55×10^{-3} 이었다. 이러한 결과로 이온 보조 증착한 혼합 박막의 소멸계수가 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 소멸계수보다 큰 것을 알 수 있다. 이것은 이온빔 충격으로 인하여 상대적으로 가벼운 Si가 Zn보다 더 많이 sputter-out되어 Zn의 함유량이 Si의 함유량보다 상대적으로 증가하여 흡수가 증가한 것으로 분석된다.

4.2. 무반사 코팅

본 논문에서는 Drude 모델에 따라 굴절률이 변화하는 이온 보조 증착한 혼합박막을 이용하여 한층의 무반사 코팅을 설계, 제작하였다. 어드미턴스(admittance)가 Y인 박막계(박막-기판)의 공기중에서의 반사율은 다음과 같이 주어진다.

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^* \quad (2)$$

여기서 η_0 는 공기중에서의 어드미턴스이며, *는 공액복소수를 표시한다.^[15]

무반사 코팅의 제작에 있어 기판으로는 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 무반사 코팅 영역은 solar cell 등에 많이 사용되는 가시광 영역으로 정하였고 기준 파장 600 nm에서 설계하였다. 설계에 사용한 실리콘 웨이퍼의 600 nm에서의 복소굴절률은 $3.95 - i0.0244$ 이다. 따라서 그림 5의 어드미턴스로부터 무

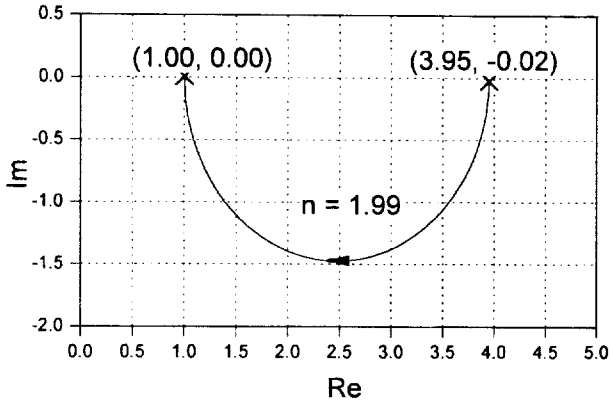


그림 5. 실리콘 웨이퍼 위에 증착한 한 층 무반사 코팅의 어드미턴스.

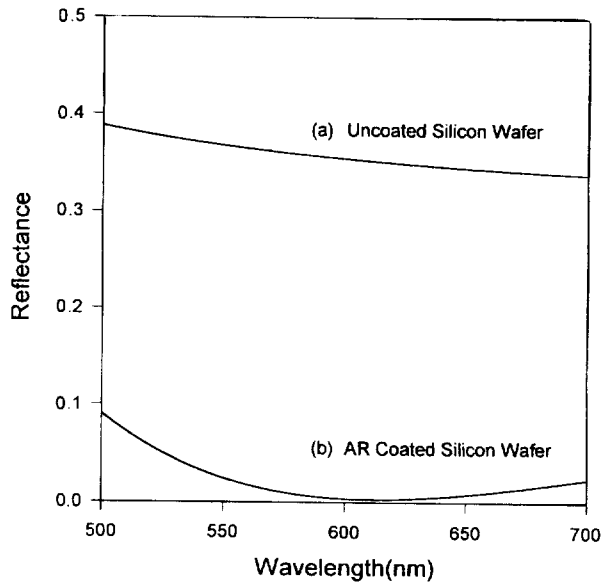


그림 6. 실리콘 웨이퍼의 분광반사율. (a) 무반사 코팅 하지 않은 경우. (b) 한 층 무반사 코팅한 경우.

반사 코팅 층의 600 nm에서의 굴절률은 1.99이었고, 박막의 두께는 75 nm이었으며, 설계한 무반사 코팅의 600 nm에서의 반사율은 0.0095%이었다.

실리콘 웨이퍼의 분광반사율과 제작한 무반사 코팅의 분광 반사율을 그림 6에 나타내었다.

무반사 코팅의 분광반사율 측정 결과 600 nm에서의 반사율이 0.35%로 나타났다. 반사율이 설계치보다 약간 크게 나타난 것은 혼합 박막의 증착시 박막의 광학상수와 두께가 약간 다르게 증착된 것으로 분석된다.

4.3. 구조적 특성

이온 보조 증착하지 않은 SiO₂ 박막과 이온 보조 증착한 SiO₂ 박막의 XRD 패턴을 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 SiO₂ 박막은 이온 보조 증착하지 않은 박막이나 이온 보조 증착한 박막 모두 비정질 특성을 나타내었다.

이온 보조 증착하지 않은 ZnS 박막과 증착률에 따라 이온

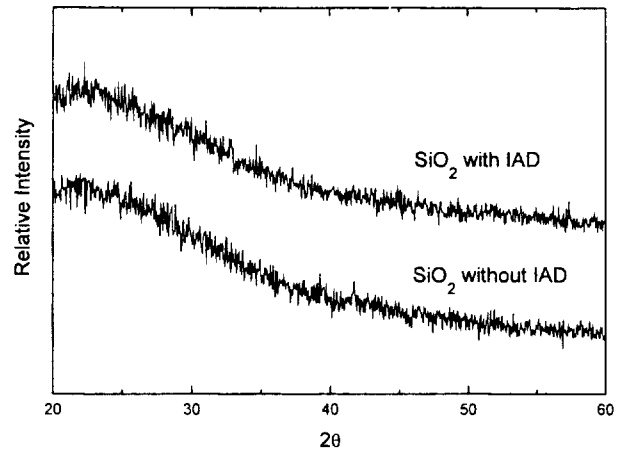


그림 7. 이온 보조 증착하지 않은 SiO₂ 박막과 이온 보조 증착한 SiO₂ 박막의 XRD 패턴.

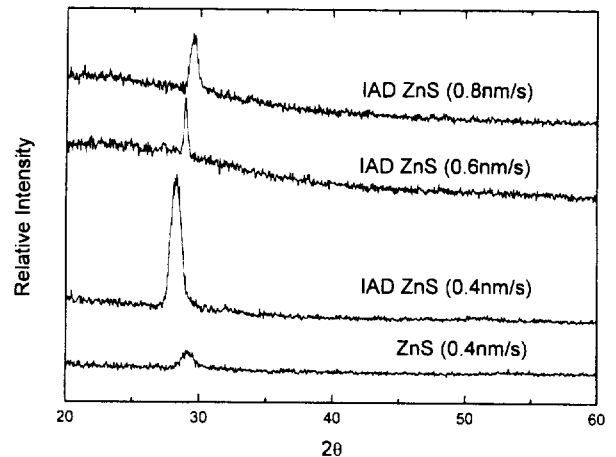


그림 8. 증착률에 따른 ZnS 박막의 XRD 패턴.

보조 증착한 ZnS 박막의 XRD패턴을 그림 8에 나타내었다. ZnS는 결정구조가 cubic과 hexagonal 구조를 가지는 이방성 물질이다. 본 논문에서 제작한 이온 보조 증착하지 않은 ZnS 박막과 증착률을 달리하여 이온 보조 증착한 ZnS 박막 모두가 주 피크의 방향이 [111]인 cubic구조의 결정성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이온 보조 증착한 박막이 이온 보조 증착하지 않은 박막보다 피크의 강도가 세게 나타났으며, 이온 보조 증착한 경우에도 증착률이 상대적으로 낮을수록 피크의 강도가 세게 나타났다. 즉, 이온 보조한 경우 증착입자들의 증착률이 낮을수록 결정질을 많이 포함하고 있음을 알 수 있다.

그림 9는 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 XRD 측정 결과이다. 그림에서 보듯이 모든 혼합 박막이 비정질 구조임을 알 수 있다. 반면 그림 10은 이온 보조 증착한 혼합 박막의 XRD 측정 결과인데, Zn의 함유량에 따라 결정구조가 변화함을 알 수 있다. 즉 Zn의 함유량이 23%일 때는 비정질 구조이나 43.0%, 56.6% 일 때 결정 구조를 포함하고 있음을 알 수 있다. 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막과 비교해 볼 때, 이온 충격으로 인해 S가 떨어져 나가고 상대적으로 Zn의 함유

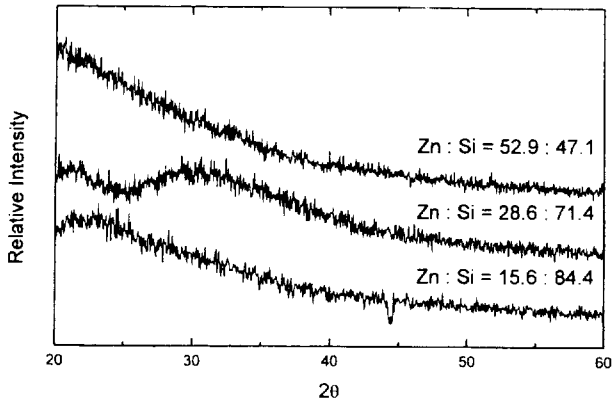


그림 9. 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 XRD 패턴.

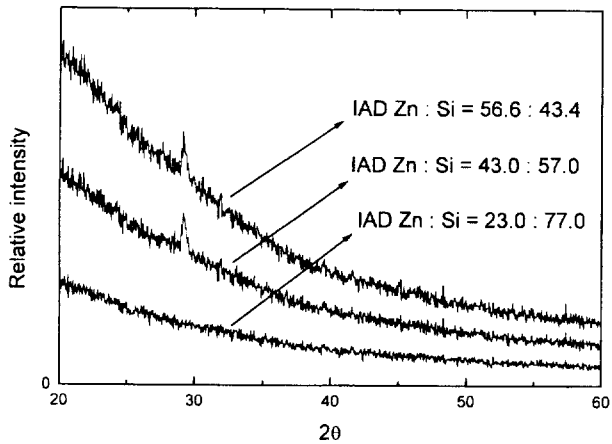


그림 10. 이온 보조 증착한 혼합 박막의 XRD 패턴.

량이 많아져서 구조적 결함이 발생한 것으로 판단된다.

V. 결 론

이온 보조 증착하지 않은 SiO₂ 박막, ZnS 박막과 이온 보조 증착한 SiO₂ 박막, ZnS 박막을 제작하여 광학적 특성과 결정성을 비교, 분석하였다. 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막의 경우, 굴절률은 혼합 박막의 굴절률 모델인 Drude 모델을 만족하는 결과를 얻었으며, 소멸계수는 순수 박막보다 약간 증가하였다. 그리고 이온 보조 증착한 혼합 박막의 굴절률 변화

도 Drude 모델에 따라 변화함을 알 수 있었다. 반면, 소멸계수는 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막보다 증가하였다. 이러한 혼합 박막의 굴절률 변화를 이용하여 단층의 무반사 코팅을 설계, 제작하였으며, 그 결과 무반사 코팅의 반사율이 600 nm에서 0.35%가 됨을 알 수 있었다. 결정구조는 순수 SiO₂ 박막은 비정질 구조이었고 순수 ZnS 박막은 결정질을 포함하고 있다. 이온 보조 증착하지 않은 혼합 박막은 모두 비정질 구조인 반면 이온 보조 증착한 혼합 박막은 Zn의 함유량이 43.0%, 56.6% 일 때 결정질 구조를 포함하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 동시 증착에 의한 혼합 박막의 제작은 원하는 광학적 특성을 얻기 위한 물질 선택과 박막 설계를 자유롭게 할 수 있고 층수를 줄일 수 있어 이로 인한 박막 이용 영역의 확대와 광산업에서의 우수한 박막의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] H. Kobayashi and H. Terui, *Appl. Opt.*, **22**, 3121 (1983).
- [2] K. N. Tu, J. W. Mayer and L. C. Feldman, *Electronic Thin Film Science* (Macmillan, 1992).
- [3] F. C. Ho, C. H. Lee and R. Y. Tsai, *SPIE*, **2046**, 197 (1993).
- [4] S. Chao, C. K. Chang and J. S. Chen, *Appl. Opt.*, **30**, 3233 (1991).
- [5] H. Demiryont, *Appl. Opt.*, **24**, 2647 (1985).
- [6] H. Sankur and W. Gunning, *J. Appl. Phys.*, **66**, 807 (1989).
- [7] M. Ohring, *The materials Science of Thin Films* (Academic Press, Inc. 1992).
- [8] K. H. Guenther, *Appl. Opt.*, **23**, 3086 (1984).
- [9] M. L. Fulton, *SPIE*, **2253**, 374 (1994).
- [10] 조현주, 이홍순, 황보창권, 이민희, 박대운, *한국광학회지*, **5**, 9 (1994).
- [11] P. J. Martin, H. A. Macleod, *Appl. Opt.*, **22**, 178 (1983).
- [12] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys.*, **E 9**, 1002 (1993).
- [13] Ronald R. Willey, *SPIE*, **2262**, 14 (1994).
- [14] J. A. Ruffner, M. D. Himel, *Appl. Opt.*, **28**, 5209 (1989).
- [15] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters* (Macmillan, 1986).

The fabrication and characterization of composite ZnS-SiO₂ optical films

Chang Min Sung, Kyung Chin Lee, Tae Uk Ryu, Jong Young Jung,

Sok Won Kim and Sung-Hong Hahn

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received February 19, 1998, Revised manuscript received April 2, 1998)

The ZnS-SiO₂ composite films were fabricated by codeposition from two independent sources. The optical properties and microstructures of these composite films were investigated. The refractive indices of the composite films were compared those by Drude's formula and showed a good agreement. It showed that microstructures of composite films are an amorphous. But microstructures of composite films with ion assisted deposition are changed from an amorphous to crystalline with increasing Zn mole fractions. We designed and fabricated a single layer antireflection coating on the crystalline silicon substrate using the refractive index of the composite films.