

비정질 As-Ge-Se-S 박막에서 선택적 에칭을 통한 2차원 엠보싱형 홀로그램 제작

論 文
55C-7-4

2- Dimensional Embossing Type Hologram Fabrication in Amorphous As-Ge-Se-S with the Selective Etching

李 其 南* · 鄭 鴻 倍†
(Ki-Nam Lee · Hong-Bay Chung)

Abstract - In this paper, we investigated the selective etching rate of amorphous As-Ge-Se-S thin film due to the photoexpansion effect and fabricated the 2-dimensional embossing type diffraction grating. We measured the thickness change with the etching time among NaOH solution after forming 1-dimension diffraction grating. As a results, we found that the selective etching rate were 2.5Å/s, 3.3Å/s, 3.9Å/s where NaOH solution concentration were 0.26N, 0.33N, 0.36N, respectively. Also after the formation of 2-dimensional diffraction grating by the 90° degree of circulation on the formed 1-dimensional diffraction grating, we etched selectively during 60sec, among 0.26N NaOH solution and obtained 2-dimensional embossing diffraction grating. As the results of AFM (Atomic Force Microscopy), we confirmed the formation of distinct embossing type 2-dimensional diffraction grating hologram, successfully.

Key Words : As-Ge-Se-S 박막, 2차원 홀로그램, 엠보싱, 선택적 에칭, NaOH

1. 서 론

최근 정보통신의 급격한 발달로 인하여 광통신, 이동통신 기술 및 이와 관련된 광소자, 광부품의 수요와 기술 개발의 필요가 대두되고 있다. 특히 광 부품소자 중에서 회절격자 소자는 일반적인 광의 굴절, 반사특성을 응용한 소자로서 제작이 용이하고, 대량생산이 가능하며, 저가의 제작비를 갖는 등의 장점을 갖고 있다. 또한 가시 광 영역부터 적외선 영역까지의 파장대역에 걸쳐 넓은 응용범위를 갖고 있어, 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 회절격자의 제작에는 여러 방법이 있으나 특히 홀로그래픽 방법으로 제작된 소자는 기계적으로 형성된 재래식 소자에 비해 제작이 용이하고, 일정한 격자간격과 높은 분해능을 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서 홀로그래픽 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 필요하고 특성이 안정된 재료의 범위는 현재까지 극히 제한되어 있고 따라서 이들 재료의 새로운 개발이 필요하게 되었다. 최근까지 고 분해능과 릴리프(relief) 구조 형성 등의 용이성으로 인해 유기물 포토레지스트 재료가 주로 사용되었으나 재료가 용액(solution)형태로 제작되어야 하며 대부분의 이

러한 재료들은 소자의 안정성 및 취급에 문제점을 나타내고 있다. 반면 칼코게나이드 재료는 열 증착방법으로 쉽게 제작이 가능하며 적외선 투과 재료로 잘 알려져 있고, 광통신의 파장대역에서 다양한 광유기 현상을 가지고 있다. 또한 회절 소자 제작을 위해 칼코게나이드 층에 안정적인 임베드(embedded)형 또는 표면릴리프(surface relief)형 구조를 형성시킬 수 있으며 [1-2], 이외에도 홀로그래피, 집적광학, 리소그래피 분야에서 사용되기에 적당하여 많은 연구가 진행되고 있다. 비정질 칼코게나이드 박막의 광 팽창에 따른 광 팽창 효과는 박막 표면에 릴리프형 격자형성에 있어서 중요한 역할을 한다. 그림 1은 칼코게나이드 박막에서 광 팽창 효과에 의한 박막표면 릴리프 격자 형성을 나타내고 있다.

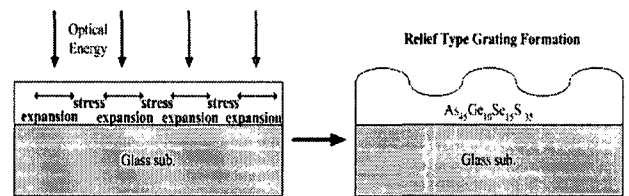


그림 1 광 팽창에 의한 릴리프 격자 형성
Fig. 1 Relief type grating formation by the photo-expansion effect

As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 칼코게나이드 박막의 이러한 체적팽창의 근본 원인은 정확하게 알려지지 않았으나 상호 원자적 또는 분자적 점유공간에 영향을 미치는 p궤도 전자들의 영향으로 판단되고 있다. 이러한 광 팽창 원인에 대해서 Shimakawa 등[3]은 정공 확산에 의한 쿨롱 반발력에서 그 원인을 찾고

† 교신저자, 正會員 : 광운대 전자재료공학과
E-mail : hbchung@kw.ac.kr

* 正會員 : (주) 신영프래시전
接受日字 : 2006年 3月 21日
最終完了 : 2006年 5月 9日

있다. 즉, 광 조사에 의해 노출된 영역의 정공들은 광에 노출이 되지 않는 영역으로 확산하게 되고 따라서 광 노출영역은 음으로 하전되므로 쿨롱 반발력에 의한 공간적 팽창이 이루어진다고 보고하고 있다. 그러나 Tanaka등[4]은 Shimakawa 등[3]이 제시한 정공 확산에 의한 광 팽창 원인에 대해 1mm 이상의 거리에서 정공이 확산되는 것은 어렵다고 판단하여 광 노출에 의한 전자 정공 쌍의 생성에 대한 결합 구조의 혼란에서 그 원인을 찾고 광 에너지값 이하의 광 에너지를 조사하였을 경우에도 칼코게나이드 재료의 광 에너지값 에너지를 조사할 때 발생하는 광 팽창 효과보다 큰 팽창 효과를 얻을 수 있었다고 보고하였다. 칼코게나이드 홀로그래픽 회절격자는 후 공경 없이 광학소자로 쓰일 수 있으나 높은 회절효율 등의 보다 우수한 광 특성과 광통신의 파장 영역에서의 작동을 위해 뚜렷하고 더 깊은 격자 구조를 가져야만 한다. 깊은 격자구조소자를 제작하기 위해서는 적당한 에칭용액이 필요하게 요구된다.

따라서 본 연구에서는 우수한 광유기 이방성과 안정성을 갖는 As-Ge-Se-S계 비정질 칼코게나이드 박막을 이용하여 홀로그래픽 회절격자를 형성하고, 형성된 격자의 선택적인 습식에칭방법을 통하여 회절 소자로서 사용하기 위한 격자 구조의 최적 조건을 산출 하였으며 이를 통하여 2차원 엠보싱형 홀로그래프를 제작하여 AFM으로 확인하고자 한다.

2. 실험

본 연구에 사용된 비정질 칼코게나이드 박막은 $As_{40}Ge_{10}Se_{50-x}S_x$ ($x = 0, 25, 35$ at.%) 중 최대 가역적 광구조적 변화를 갖는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 박막을 선택하였다 [5-7]. As-Ge-Se-S계 비정질 벌크는 진공 봉입하여 전기로에서 충분히 반응하도록 한 후 급냉 방법을 사용하여 제작하였다. [5] 칼코게나이드 박막은 corning glass 위에 열 진공증착기를 이용하여 약 2×10^{-6} Torr의 진공도에서 $0.4 \mu m$ 의 두께를 갖도록 제작하였고, 두께 및 광학상수는 N&K Analyzer (NKT 1200)를 사용하여 측정하였다. 홀로그래픽 격자 형성은 단색 광원의 간섭에 의한 간섭무늬를 기록 매질에 기록함으로써 격자를 형성하는 방법이다. 그림 2는 홀로그래픽 격자 형성을 위한 장치도를 나타내고 있다. 격자 형성은 He-Ne Laser($\lambda=632.8nm$)를 사용하였다. 빔은 선형 편광 분리기(Beamsplitter, BS)를 지나 두 개의 기록빔으로 나누어지고, 거울면으로부터 반사된 후 각각 두개의 편광기에 의해 (P:P) 편광상태로 박막에 입사되어 간섭현상에 의해 박막에 홀로그래픽 격자가 형성된다. 투과형 홀로그래피 기록 방식에 의해 1차원 격자를 형성시킨 후 2차원 엠보싱 형태의 격자를 형성시키기 위해서 제작된 1차원 격자를 90° 회전시켰다. 격자를 형성시킨 부분을 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 측정 하였다. 두 기록빔 사이의 각 2θ 는 Bragg 방정식에 의해 20° 로 하였다. 레이저 빔의 세기는 박막입사 전에 측정되었고 $2.5 mW/cm^2$ 를 유지하였다.

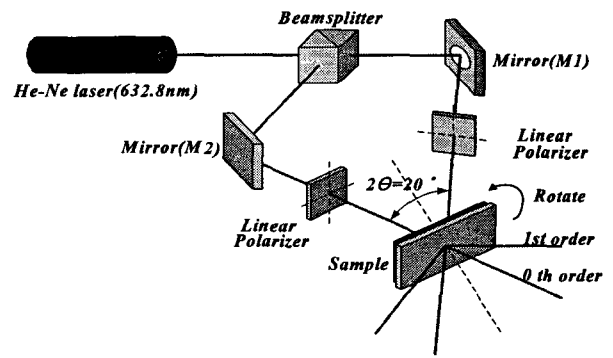


그림 2 홀로그래피 격자 형성을 위한 장치도
Fig. 2 Schematic diagram for the formation of holographic grating

격자의 에칭을 수행하기에 앞서 박막의 선택적인 에칭을 조사하였다. 에칭용액으로는 NaOH 수용액을 이용하였고 0.26N, 0.33N, 0.36N 농도로 변화시키며 수행하였으며 에칭 시간에 따른 에칭되는 두께의 변화를 측정하였다. 위 실험으로 얻어진 결과를 토대로 회절격자의 선택적인 에칭실험을 진행하였다. 또한 회절격자를 형성시킨 후 선택적인 에칭을 본 실험에 적용하기 위하여 그중 가장 완만한 에칭율을 보이는 0.26N NaOH 용액으로 60초간 선택적인 에칭을 수행하여 에칭된 박막의 표면을 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 측정하여 2차원 엠보싱형 홀로그래프의 형성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3는 박막의 레이저빔에 노출된 영역과 노출되지 않은 영역의 에칭 시간에 따른 두께 변화를 나타내는 그림이다. 그림 3에서 나타난 바와 같이 레이저빔노출여부에 따라 비정질 박막에서 알칼리 용액의 용해속도차를 발생시켜 선택적인 에칭이 일어난다. 노출되지 않은 영역은 거의 에칭 현상이 일어나지 않았으며 노출된 영역에서는 용액의 농도에 따라 에칭율에 차이를 보인다. 이러한 현상은 광에 노출

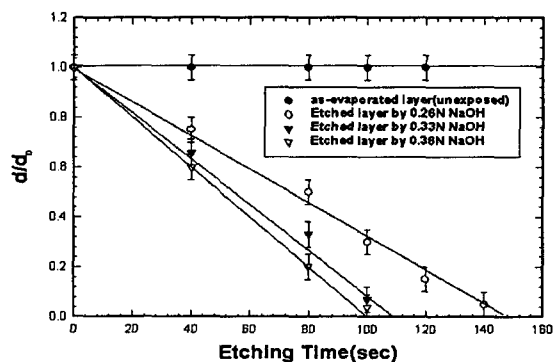


그림 3. 에칭시간에 따른 두께변화
Fig. 3 Thickness change with the etching time

되지 않으면 NaOH 수용액에 전혀 반응을 하지 않지만 광에 노출이 되면 Tanaka 등[4]이 제시한 전자 정공 쌍의 생성에 대한 결합 구조의 혼란에 의한 광 팽창효과에 의해 부피가 팽창되어 NaOH 수용액에 반응하는 것으로 사료되며 광 팽창효과에 의해 레이저빔 노출영역과 노출되지 않은 영역간의 더 큰 두께차를 발생시킴으로서 보다 큰 굴절률 차를 일으키게 되고 이에 따라 에칭 된 격자는 높은 회절효율을 나타낼 것으로 판단된다. 그림 3에서 보면 두께와 에칭 시간에는 선형적인 관계가 있음을 알 수 있다. 그림 3의 기울기로부터 에칭율을 결정하기 위해 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막은 400Å으로 제작되었으며 40분 동안 P-편광된 레이저빔을 조사하였다. 레이저빔에 노출된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 에칭율은 전혀 에칭이 되지 않는 레이저빔이 노출되지 않은 박막과 비교하여 그림 3에서 보는 바와 같이 크게 나타나며 이는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 표면에서 NaOH 용액의 선택적인 에칭에 기인한 결과라고 사료된다. 그림 3로 부터 구해진 에칭율은 NaOH 용액의 농도가 0.26N, 0.33N, 0.36N 일 때 각각 2.5Å/s, 3.3Å/s, 3.9Å/s 이었다. 이로써 에칭용액의 농도를 증가 시킴에 따라 에칭율을 증가시킬 수 있음을 볼 수 있다. 이러한 선택적인 에칭율의 차이가 나타나는 것은 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 칼코게나이드 박막이 덩글링 본드를 포함한 그물망 구조로 되어 있어 나타난 것으로 판단된다. 이러한 구조에 광에너지를 조사할 경우 박막 구조내의 C_1^0 결합 부분에서 광 에너지를 흡수함으로써 여기 상태가 되고 다른 결합 C_1^0 에 전자를 전달하게 되어 C_1^- , C_3^+ 결합 쌍이 생성된다. 이렇게 생성된 결합 쌍들의 상호작용뿐만 아니라 그물망 구조의 층간 반데르발스 상호작용에 의하여 공유결합 길이가 증가하므로 광팽창 효과가 발생하는 것으로 사료된다. 그림 4는 Tanaka에 의해 제안된 광팽창모델[4]을 나타

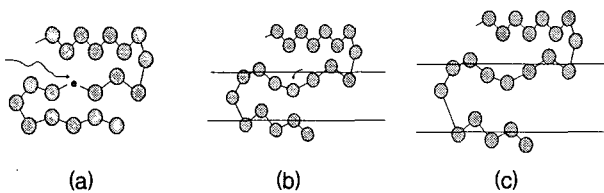


그림 4 제안된 광팽창 모델[4]
 (a) 광 여기에 의한 정공쌍 발생 (b) 결합 변형
 (c) 공간 확장 발생
Fig. 4 Proposed models photoexpansion model[4]
 (a) A photon excites an electron-hole pair
 (b) Bond twisting occurs
 (c) Intermolecular relaxation follows

낸 것으로 광 조사에 의한 전자 정공 쌍이 생성되고 이로 인한 결합각의 변화 등 결합 구조의 혼란으로 이어져 큰 광팽창 효과가 발생함을 나타내고 있다.

그림 5는 세기 편광 홀로그래피 방법을 이용하여 두 기록빔이 (P:P) 편광 상태일 때 시간에 따른 회절효율을 측정 한 결과이다. 약 500초 부근부터 회절효율은 급격히 증가하여

2000초 이후에는 최대로 포화되는 것을 관찰할 수 있다. 이때 1st order의 세기에 의해 구해진 최대 회절효율은 약 0.93%였다.

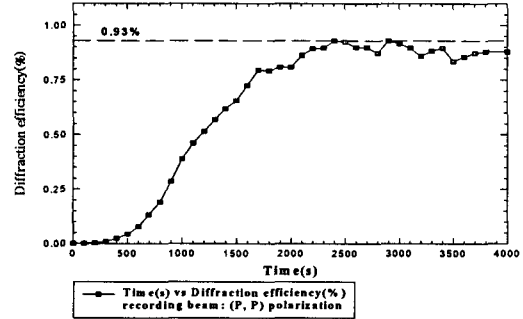


그림 5 (P:P)편광 기록빔에 의한 시간에 따른 회절효율
Fig. 5 Diffraction efficiency with the time by (P:P)-polarized recording beam

그림 6은 0.26N NaOH 용액으로 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

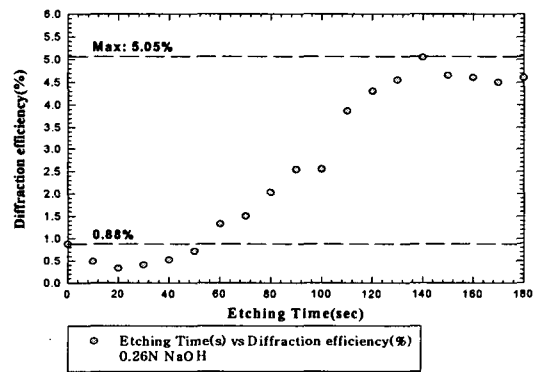


그림 6 에칭시간에 따른 격자의 회절효율(0.26N NaOH)
Fig. 6 Grating diffraction efficiency with the etching time (0.26N NaOH)

않게 되는 것으로 사료된다. 하지만 약 60초 후 선택적인 에칭으로 격자 구조가 뚜렷해 지고, 지속적인 회절효율의 증가를 보였다. 140초 에칭 하였을 때 초기값의 약 5배 증가한 5.05%의 최대회절효율을 보였다. 그 후 과에칭(over etching)에 의해 격자의 소멸이 일어나고 회절효율은 점점 감소하였다. 따라서 본 실험에서는 제안된 광팽창모델을 확인하기 위해 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 칼코게나이드 박막이 갖는 광에너지갭($E_{opt}=2.04$ eV)보다 약간 적은 He-Ne 레이저의 광에너지($E_{opt}=1.97$ eV)를 높은 회절격자효율을 나타내는 (P:P)

편광된 광으로 조사하여 홀로그래픽 간섭 패턴을 기록하여 표면 자기 형성 릴리프 격자(Surface relief type grating)를 그림 7와 같이 얻을 수 있었다.

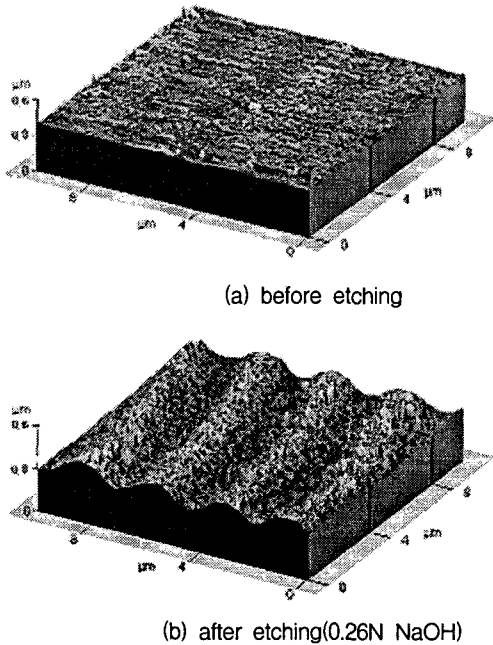


그림 7 (P:P) 편광상태의 기록빔에 의해 형성된 1차원 격자의 AFM 사진

Fig. 7 AFM topography of the 1-dimensional grating formation by (P:P) polarized recording beam

그림 7은 (P:P) 편광상태의 기록빔에 의해 형성된 1차원 격자와 비교적 에칭율이 완만한 기공기를 보이는 0.26N NaOH로 60초 에칭한 후 AFM(atomic force microscope)으로 측정된 사진이다. 그림 7(a)에서는 에칭을 하지 않은 격자의 표면 변화(surface modulation)는 뚜렷하게 보이지는 않으나 격자의 형성을 확인할 수 있다. 본 실험에서는 그림 3에서 얻은 에칭율을 이용하여 형성된 격자를 0.26N NaOH로 60초로 에칭한 후 표면을 측정된 결과 그림 5(b)와 같이 뚜렷한 격자의 구조를 확인할 수 있다. 이러한 현상은 에칭으로 인해 깊은 격자구조를 가지게 되어 뚜렷한 표면 릴리프 격자의 모습을 나타낸 것으로 보인다.

그림 8은 2차원 홀로그래픽 격자를 형성시킨 박막의 표면 AFM 사진을 나타낸 것이다. 그림 8(a)는 칼코게나이드 박막에 1차원 격자를 형성시키고 난 후 다시 형성된 박막을 90도 회전 시켜서 2차원 격자를 형성시킨 박막의 AFM 사진이며 그림 8(b)는 형성된 격자를 0.26N NaOH로 60초 에칭한 후의 표면사진이다. 그림 8(a)의 회절빔들의 패턴을 보면 2차원 격자가 형성은 되었지만 박막의 표면에서는 한 축 방향으로만 격자가 형성 된 것으로 보인다. 이는 두 축의 격자가 박막의 표면의 같은 위치에 생성 된 것이 아니라 한 축의 격자는 박막표면에 생성되었지만 다른 한 축의 격자는 박막내부에서 생성되는 체적특성을 갖기 때문으로 사료된

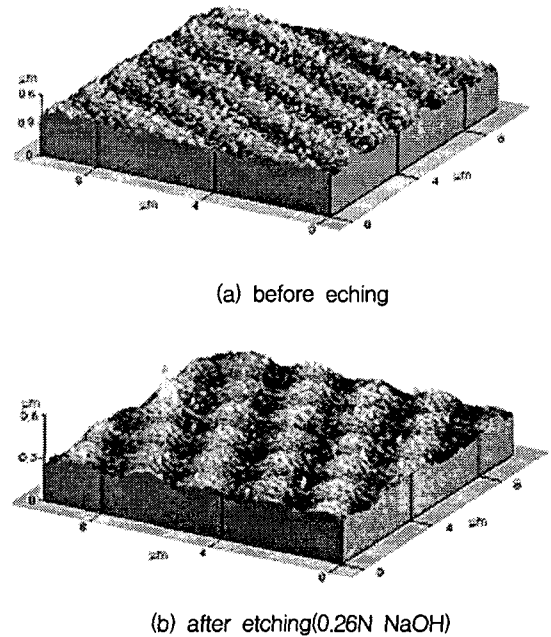


그림 8. 2차원 홀로그래픽 격자형성에 의해 형성된 박막의 AFM 사진

Fig. 8 AFM topography of the 2-dimensional grating formation

다. 이러한 회절격자 이미지를 보이는 박막을 선택적인 에칭을 하고 난 후에는 그림 8(b)에서 나타난 것 처럼 그림 8(a)에서보다 뚜렷한 엠보싱 형태의 회절격자를 보여준다. 이는 앞서 설명한 광팽창모델에 의해 칼코게나이드 박막내부에 결합 쌍들이 생성되고 결합길이가 변화하게 되어[8] 박막의부피차이가 생겨 박막의 에칭속도 차에 의해 발생하는 현상으로 사료된다. 즉 칼코게나이드 박막이 에칭되면서 박막 내부에 형성되었던 격자들이 확연히 드러나 2차원 엠보싱형태로 형성된 격자들을 확인할 수 있었다. 그러나 박막 두께에 따라 표면에 2차원 격자가 형성되지 않고 박막내부에 형성되어 표면에 2차원 격자가 생성되지 않는 경우도 실험에서 나타나 박막두께에 따라 또 선택적인 에칭율에 따라 더욱 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 비정질 칼코게나이드 박막의 선택적 에칭을 통한 2차원 엠보싱형 홀로그램 제작을 위한 연구로 비정질 As-Ge-Se-S 박막의 에칭율에 대하여 관찰해 보았다. 선택적인 에칭율은 NaOH 용액의 농도가 0.26N, 0.33N, 0.36N 일 때 각각 2.5Å/s, 3.3Å/s, 3.9Å/s 이었으며 이에 따라 에칭용액의 농도의 증가에 따라 에칭율이 증가됨을 알 수 있었다. 또한 엠보싱 형태의 홀로그램을 제작하기 위하여 광감도가 우수한 칼코게나이드 박막을 이용하여 2차원 형태의 홀로그래픽 격자를 형성 시켰다. 1차원 격자 형성 후 형성된 격자를 90° 회전시켜 다시 격자를 형성 시켰으며 각각 0.26N NaOH 용액으로 60초간 에칭을 수행하였다. 에칭 전에 형성된 2차원 홀로그래픽 격자는 1차원 홀로그래픽 격자

와 같은 구조를 띠고 있으나 에칭 후에는 엠보싱 형태의 2차원 격자가 제작되었음을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 정보통신부 대학 ITRC 육성 지원사업(IITA-2005-C1090-0502-0038) 의 3DRC 연구지원으로 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] M. Vlcek, P. J. S. Ewen, T. Wagner, "High efficiency diffraction gratings in As-S layers", J. of Non-Cryst. Solids, Vol. 227-230, p. 743, 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, Vol. 64, No. 11, p.1008, 1997

[3] K. Shimakwa, "In-situ photoexpansion measurement of amorphous As₂S₃ films :Role of photo carriers", Applied physics letters, Vol. 74, No. 15, p. 2119, 1999.

[4] K. Tanaka, "Sub-gap excitation effect in As₂S₃ glass", J. of Non-Cryst. Solid, Vol. 266-269, p. 889, 2000.

[5] J. Y. Chun, S. H. Park, H. Y. Lee and H. B. Chung, "Estimation of the anisotropy magnitude in amorphous As₄₀Ge₁₀S₃₅Se₁₅ thin films by an interference method", J. of KIEEME, Vol. 11, No. 9, p. 749, 1998

[6] 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 KIEEME, Vol. 11, No. 10, p.891, 1998

[7] 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 KIEEME, Vol. 12, No. 12, p. 1192, 1999

[8] S. R. Elliott, "Physics of Amorphous Materials", pp. 392-398, 1990.

저 자 소 개



이 기 남 (李 其 南)

1976년 02월 10일생. 2002년 광운대 전자재료공학과 졸업. 2005년 동 대학원 전자재료공학과 졸업. 2005년~현재 (주) 신영프레스 시전 주임연구원
Tel : 02-2109-7943
Fax : 02-807-6757
E-mail : knlee@shinyoung.co.kr



정 흥 배 (鄭 鴻 倍)

1951년 1월 19일생. 1973년 연세대 전기공학과 졸업. 1980년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1978년~현재 광운대 전자재료공학과 교수
Tel : 02-940-5165
Fax : 02-943-3590
E-mail : hbchung@kw.ac.kr