

Jellison Modine 분산식을 이용한 ZnS의 광학상수 결정

박명희

아주대학교 나노·정보융합기술연구소

(2006년 12월 5일 받음, 2007년 1월 15일 수정본 받음)

안경렌즈의 무반사 코팅물질로 사용되는 황화아연(Zinc Sulphide : ZnS)의 단일박막을 실리콘과 슬라이드 유리 기판위에 스핀코팅방법으로 증착하였다. 박막 증착 후 가변입사각분광타원계(VASE : Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer)를 사용하여 1.5~ 0 eV 광 에너지 영역에서 타원 각(ellipsometry angle) Δ , Ψ 를 측정하였다. 이 측정결과들을 Jellison Modine 분산관계식을 사용하여 최적맞춤하고, 매개변수들을 구하여 박막의 광학상수인 굴절계수 $n(\lambda)$ 와 소광계수 $k(\lambda)$ 를 결정하였다.

주제어 : ZnS, 광학상수, VASE, Jellison Modine 분산관계식

I. 서론

ZnS(Zinc Sulphide)는 실온에서 에너지밴드갭 영역(energy band-gap range)이 3.54~ 81 eV인 UV 근처 청색영역의 직접천이형 밴드갭을 가진 반도체 물질^[1-2]으로써 다양한 원소의 도핑에 의한 여러 가지 연구가 진행되어 왔으며, 광전소자 등에 응용되기 때문에 양질의 박막을 얻기 위하여 GaAs, GaP, Si 기판위에 완충층으로 ZnS 박막을 증착하는 경우가 많다^[2-6]. ZnS와 같은 반도체를 첨가한 유리(SDG : semiconductor doped glass)는 착색유리의 일종으로 오늘날 sharp-cut용 광학필터로 많이 사용되고 있다. 유리에 첨가된 반도체는 용융, 성형 및 열처리과정을 거치면서 미세결정을 형성하여 열처리 온도와 시간에 따라 이들 결정의 크기가 달라져

SDG 유리의 광흡수단이 위치하는 파장이 달라진다. 이러한 방법으로 만들어진 착색유리가 sharp-cut용 광학필터의 기초재료가 되고 있다^[7-10].

무반사코팅(antireflection coating)은 카메라 렌즈나 정밀 광학부품 등에서 빛의 손실을 줄이기 위하여 일찍이 사용되어져 왔으며, 안경렌즈의 투과율을 증가시키기 위한 무반사 박막에도 ZnS 물질은 MgF₂, SiO₂, TiO₂ 등과 같이 유전체 다층박막의 재료로 이용되었다^[11]. 그리고 Heterojunction solar cell의 무반사코팅에도 사용되는 중요한 물질이다^[12]. ZnS는 또한 최근 OLED의 양극에 쓰이는 ITO를 대신하기 위하여 ZnS사이에 silver 등의 금속물질을 넣어 투과율을 높여 주기위한 물질로의 활용에도 연구되고 있다^[13].

현재 사용되는 몇몇 물질들의 광학상수를 결정하는 방법으로는 분광광도계법^[14], 분광타원계법 등이

사용되고 있으며, 분광타원법을 이용하여 광학적 특성을 측정하고 분산관계식을 이용하여 매개변수들을 계산하는 방법들이 많이 사용되고 있다^[15-19].

본 연구에서는 ZnS의 광학상수를 결정하기 위하여 VASE를 사용하였다. ZnS 막은 용액상태를 만들어 스핀코팅방법에 의해 실리콘기판과 슬라이드유리 위에 동시에 각각 단일박막으로 제작하였다. 박막 제작 후 VASE로 1.5~ .0 eV 광 에너지 영역에서 타원 각 Δ(Delta)와 Ψ(Psi)의 값을 측정하고, 에너지 띠 간격 이하의 에너지영역에선 광흡수가 없음을 만족하는 Jellison Modine의 분산관계식^[20]을 이용하여 ZnS의 광학 상수인 굴절계수(n : refractive index)와 소광계수(k: extinction coefficient)를 결정하였다. 박막의 두께는 단차측정기를 사용하였으며, Jellison Modine의 분산관계식을 이용하여 결정한 광학두께와 서로 비교하였다. VASE를 이용한 분석에서는 표면의 거칠기층을 고려한 공기/박막+void/박막/기층 의 4상계 분석모델을 적용하였으며, Bruggeman의 EMA(Effective Medium Approximation)를 사용하였다^[21].

II. 실험 방법

1. 시료준비 및 박막제작

ZnS 시료는 Fig. 1의 첨가연광 구조(Zinc Blende Structure)를 결정구조로 하는 가루상태의 시료를 준비하여, 다음의 과정을 거쳐 ZnS 용액을 만들었다.

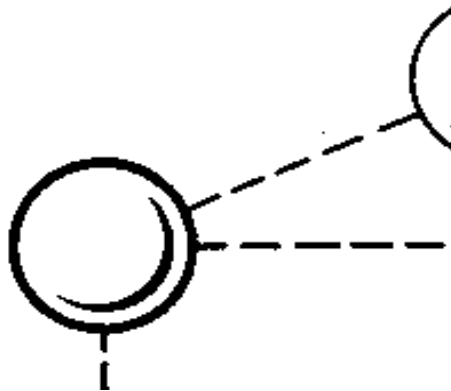


Fig. 1. crystal structure of ZnS.

먼저 바이알 1에 Zinc acetate 380 mg과 2-Methoxyethanol(2ME) 2 cc를 혼합하여 삼성코닝사의 교반기위에서 교반기온도를 125 ℃ . 하고 30~40분 정도 열처리하였다. 그리고 바이알 2에는 140 mg의 Thiourea에 2ME 2 cc를 혼합하여 흔들어 섞어 놓았다. 그런 다음 바이알 1과 2를 혼합하여 잘 섞이게 한 후, pore size 0.2 μm | 소수성 멤브레인 필터로 여과하여 용액을 만들었다.

단일박막 증착에 사용될 기판들은 Fig.2의 과정을 거쳐 준비하였다. 먼저, 얇은 용기에 증류수와 계면활성제를 100 ml : 20 ml 의 비율로 넣어 잘 섞은 후 1 inch × 1 inch 크기로 자른 슬라이드 유리와 실리콘 웨이퍼 기판을 이 용액에 넣어 세척용 솔로 20번 가랑 문질러준 다음 기판을 트위저로 잡고 증류수를 뿌려 계면활성제를 닦아내었다. 그리고 기판들을 아세톤, 2-propanol alcohol (IPA), 증류수의 순서로 각 5분씩 초음파 세척한 후, 마지막으로 질소가스로 표면의 물을 제거하였다.

ZnS 단일박막은 스핀코터(Spin coater, 제조사 WS-400A-6NPP/LITE)를 사용하여 스핀코팅방법에 의해 준비된 기판위에 피펫을 이용하여 ZnS 용액을 1 ml 정도 떨어뜨린 후, 회전시간 40초, 회전수 1600 rpm으로 하여 증착하였다. 박막 증착 후 진공상태의 오븐에서 100 ℃ . 6시간 열처리한 후 밀폐 보관하였다.

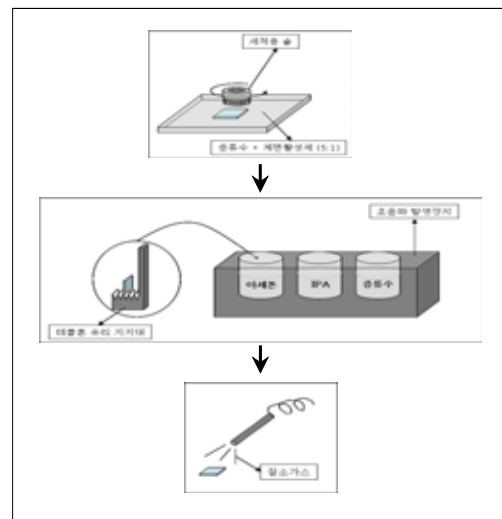


Fig. 2. washing process scheme of substrates.

2. 광학 측정

ZnS 단일박막 중 실리콘기판위에 증착한 박막에 대하여 VASE(J.A. Woollam Co.)를 사용하여, 입사각을 반도체 물질인 결정질 실리콘 기판의 pseudo-Brewster 각인 70도 근처인 65°, 70°, 75°로 하여 1.5~ .0 eV 광 에너지 영역에서 0.05 eV 간격으로 타원 각 Δ , Ψ 를 측정하였다. 입사각을 65°, 70°, 75°로 하여 측정하는 이유는 p파의 반사율이 0이 되는 입사각(Brewster angle, θ_B) 근처에서 측정 시 측정오차를 줄일 수 있기 때문이다.

또 슬라이드유리기판위에 제작된 ZnS의 단일박막은 분광광도계(Jasco사의 V-570모델)를 사용하여 300~ 00 nm 영역에서 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 그리고 박막의 광학적 특성은 Jellison Modine model을 따르며 단일박막의 표면 거칠기를 고려한 공기/박막+void/박막/기층의 4상계 모델을 적용하여 매개변수들을 최적 맞춤하였다. 광학적으로 결정한 두께가 맞는지 확인하기 위하여 단차측정기(Tencor 사의 P-10)를 사용하여 여러 번 측정하여 평균한 박막의 두께와 서로 비교하였다.

III. 실험결과 및 분석

Fig. 3은 실리콘 기판위에 증착된 박막에 대하여 각각 VASE를 사용하여 1.5~ .0 eV 광에너지 영역에서 입사각 65°, 70°, 75°에 대해 각각 Δ , Ψ 를 최적 맞춤한 결과를 나타낸 스펙트럼이다. 여기서 가로축의 파장은 광에너지를 $x(\text{nm})=1239.8/y(\text{eV})$ 식에 의해 파장으로 환산하여 나타낸 것이다. 여기서 ZnS 단일박막의 표면거칠기층의 존재가 박막두께의 정확성과 광학상수 결정에 미칠 영향을 고려하여 Bruggeman의 EMA를 사용하여 최적맞춤하였다. 이때 2층 분석모델인 4상계를 가진다고 가정하였으며, 박막의 광학적 특성은 Jellison Modine model을 만족한다고 가정하고, VASE에 의하여 측정된 Δ , Ψ 를 최적 맞춤하여 ZnS의 광학상수인 굴절계수와 소광계수를 파장에 대하여 결정하였다.

그리고 단차측정기로 측정한 평균두께 50.4 ± 2.9

nm에 비하여, 광학적으로 결정된 박막층의 두께는 49.24 ± 2.33 nm였고, EMA층의 두께는 0.73 ± 0.12 nm에 부피비가 77.0:23.0으로 최적맞춤되었다. Δ , Ψ 의 측정값에 대한 최적맞춤스펙트럼의 일치함을 보아 최적맞춤이 잘 되었음을 알 수 있다.

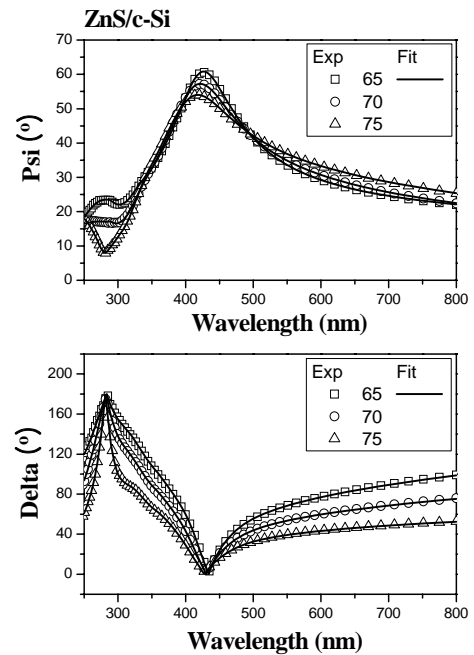


Fig. 3. comparison between measured and fitted SE spectra.

Fig. 4는 Fig.3에서의 최적맞춤에 의하여 결정된 광학상수의 파장에 대한 스펙트럼이다.

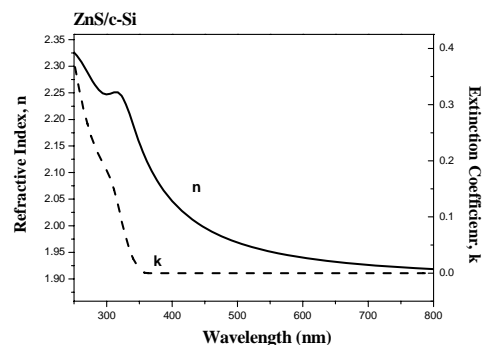


Fig. 4. optical constants determined by using Jellison Modine function.

소광계수로부터 계산된 흡수계수와 분광광도계를 사용하여 측정된 흡광도의 비교 스펙트럼을 Fig. 5

에 나타내었다.

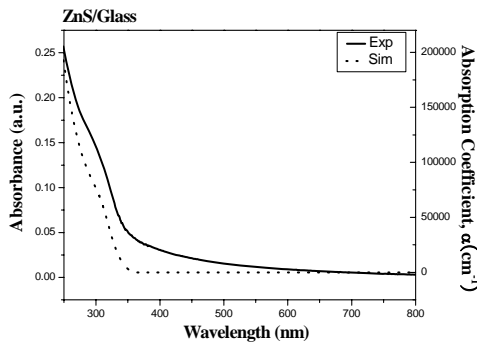


Fig. 5. relation between measured absorbance and absorption coefficient calculated from extinction coefficient.

Fig. 5에서 보면 측정된 흡광도 스펙트럼과 전산 시뮬에 의한 스펙트럼 개형이 비슷함을 확인하였다.

IV. 결론

Wide band gap 직접천이형 반도체 물질로 안경 렌즈에서의 무반사코팅 등 다양한 방면에 응용되는 ZnS 물질을 용액으로 만들어 스펙코팅방법에 의하여 증착된 박막의

광학상수를 가변입사각 분광타원해석스펙트럼을 분석하여 결정하였다. Bruggeman의 유효매질근사와 Jellison Modine 분산관계식을 이용한 다층 Fresnel 모델에 기초하여 Levenburg-Marquadt 알고리즘을 이용한 선형회귀 분석을 통하여 결정된 ZnS 광학상수의 정확성은 흡광도의 전산 시뮬과 측정 결과의 비교로부터 확인하였다. 이와 같은 분석 방법은 무기 반도체 박막의 복소굴절률을 결정하는데 많이 사용되고, 요즘에는 유기반도체 박막의 분석에도 종종 사용된다^[18]. 이번 분석으로 Jellison Modine 모델이 반도체 뿐 아니라 유전체 물질 분석에도 사용될 수 있음을 확인하였다.

위와 같은 연구로 결정된 ZnS의 광학상수는 가시광선 영역에서 안경렌즈의 투과율을 증가시키는 무반사 코팅 시 두께 조절 등의 조건을 미리 전산시뮬하여 예측 가능하며, 여러분야에 손쉽게 응용될 수

있으리라 보여진다.

참고문헌

- [1] LI Berger, BP Pamplin, "Properties of semiconductors, in R.C.Weast(ed) Handbook of Chemistry and Physics", 73rd edn., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 12-78(1993).
- [2] MY Nadeem, Waqas Ahmed, "Optical Properties of ZnS Thin Films", Turk J Phy, 24:651(2000).
- [3] MA Haase, J Qiu, JM Depuydt, and H Cheng, "Blue-green laser diodes", Appl .Phys .Lett, 59(11):1272 (1991).
- [4] CY Bang, MS Lee, TJ Kim, YD Kim, DE Aspnes, YM Yu, Byung Sung O, and YD Choi, "Above Bandgap Optical Properties of ZnS and ZnS_{1-x}Te_x Alloys Grown by Using Hot-Wall Epitaxy", J. of Kor. Phy. Soc., 39(3):462(2001).
- [5] 김태환, 구태경, 오병성, 정양준, 김창수, 유영문, 김대중, 최용대, "ZnS 완충층을 갖는 Zn_{1-x}MnxSe 단결정 박막의 구조적 광학적 특성", 새물리, 53(4):348 (2006).
- [6] A Koukitu, T Miyazawa, H .Ikeda and H .Seki, J. Cryst. Growth 123:95(1992).
- [7] T Imai, S .Fuke, H Araki and Kuwahara, J. Cryst. Growth, 94:983(1989).
- [8] 신용태, 윤수인, "CdS, CdSe, ZnS 및 ZnSe 미세결정을 이용한 Filter 용 유리의 광흡수특성", J. of Opt. Soc. of Kor., 3(1):55(1992).
- [9] DW Hall and NF Bolli, "Absorption saturation in commercial and quantum-confined CdSexS_{1-x}-doped glasses", J. of Opt. Soc. Am B, 5:1650(1988).
- [10] Liu Zhien and Cheng Jijian, "New near-infrared filter glasses coloured by bismuth and cadmium chalcogenides", J. of Non-crystalline Solids 112:180(1989).
- [11] 손영배, 김남영, 오정홍, 황보창권, 우경근, 강태수, "TiN 박막을 이용한 2층 무반사 무정전 코팅의 설계 및 증착", J. of Opt. Soc. of Kor., 11:323(2000).
- [12] Hongqi Pang, Yongbo Yuan, Yunfei Zhou, Jiarong Lian, Lingfang Cao, Jie Zhang, and Xiang Zhou, "ZnS/Ag/ZnS coating as transparent anode for organic light emitting diodes", J. of Luminescence, 122-123: 587(2007).

- [13] 서자연 논문, “구조적 불완전성이 일차원 투명금속의 투과특성에 미치는 영향”, pp. 21-62(2004).
- [14] 박종락, “투과 및 반사 스펙트럼을 이용한 콜레스테릭 액정필름의 광학상수 결정”, 한국광학회지, 15:63(2004).
- [15] R Forouhi, and I.Bloomer, “Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics”, Phys. Rev. B, 34:7018(1986).
- [16] Soonil Lee and Junegie Hong, “Comparison of Various Parameteriation Models for Optical Functions of Amorphous Materials : Application for sputtered Titanium Dioxide Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys., 39:241(2000).
- [17] Soonil Lee, Sang Youl Kim and Soo-ghee Oh., Jpn. J. Appl. Phys., 35:5929(1996).
- [18] 박명희, 계광열, 이분열, 이순일, 고근하, “청색발광 저분자 및 고분자의 복소굴절률 결정”, 새물리, 52:414(2006).
- [19] Sunghun Cho, H Lim, KS Lee, TS Lee, B Cheong, WM Kim, Soonil Lee, Thin Solid Films, 475:133 (2005).
- [20] GE Jellison, Jr. and FA Modine, Appl. Phys. Lett., 69:15(1996).
- [21] 안일신, 엘립소메트리, 한양대학교 출판부, 6장 (2000).

Determination of Optical Constants of ZnS Using Jellison–Modine Dispersion Relation

Myung–Hee Park

NT · □ Fusion Technology Institute, Ajou University

(Received December 5, 2006; Revised manuscript received January 15, 2007)

We deposited thin films of ZnS(Zinc Sulphide), in which was used antireflection coating material of glasses–lens on silicon and slide–glass substrates using spin coating method, and measured spectra of ellipsometry angles Δ and Ψ in the photon–energy range of 1.5 ~ 5.0 eV using a variable angle spectroscopic ellipsometer. The optical constants, refractive index and extinction coefficient, of ZnS were determined via the dispersion parameters extracted from the curve–fitting process based on Jellison–Modine dispersion function.

Key words : ZnS, optical constants, VASE, Jellison Modine function.