

## Optical properties of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films deposited by electron beam process with and without ion-beam source

M.K. Song<sup>†</sup>, W.S. Yang\*, S.W. Kwon\*\*, H.M. Lee\*, W.K. Kim\*, H.Y. Lee\*, D.H. Yoon\*\* and Y.S. Song

*Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University, Goyang 412-791, Korea*

*\*Nano-Bio Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-816, Korea*

*\*\*School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkunkan University, Suwon 440-746, Korea*

(Received June 1, 2007)

(Accepted July 14, 2007)

**Abstract** The SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films for the multilayer interference filter application were manufactured by electron beam process. In case of electron beam process with ion source, the anode current was controlled by gas volume ratio of O<sub>2</sub> and Ar. Substrate temperature of electron beam deposition without ion source was increased from 100 to 250°C with 50°C increment. The surface roughness values of SiO<sub>2</sub> thin films was most low value at 200°C substrate temperature and 0.2 A anode current respectively. And the surface roughness values of TiO<sub>2</sub> thin films was most low value at room temperature and 0.2 A anode current respectively. The refractive index of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films to be deposited with ion source was usually lower than that of thin films without ion source.

**Key words** e-Beam, Ion beam assisted deposition

## 전자빔 증착시 이온빔 보조증착 장비의 사용에 따른 SiO<sub>2</sub> & TiO<sub>2</sub> 박막의 광학적 특성

송명근<sup>†</sup>, 양우석\*, 권순우\*\*, 이형민\*, 김우경\*, 이한영\*, 윤대호\*\*, 송요승

한국항공대학교 항공재료공학과, 고양, 412-791

\*전자부품연구원 나노바이오센터, 성남, 463-816

\*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2007년 6월 1일 접수)

(2007년 7월 14일 심사완료)

**초 록** 다층간섭필터 제작을 위한 SiO<sub>2</sub> & TiO<sub>2</sub> 박막을 electron-beam을 이용하여 제작하였다. 이온빔 보조증착 장비를 이용한 경우, 아르곤 가스와 산소 가스의 비율에 따라 양극전류를 변화시키며 증착하였고, 전자빔만을 사용한 경우에는 100~250°C까지 50°C 간격으로 온도를 조정하여 증착하였다. SiO<sub>2</sub> 박막의 경우 표면거칠기는 200°C와 양극전류 0.2 A에서 가장 낮은 값을 보였으며, 굴절률은 이온빔 보조 장치를 사용한 박막이 전자빔만을 사용하여 증착한 박막보다 전체적으로 0.1 정도 낮았다. TiO<sub>2</sub>의 경우 표면거칠기는 상온과 양극전류 0.2 A에서 가장 낮으며, 굴절률은 이온빔 보조 증착장치를 사용한 박막이 전자빔만으로 증착한 경우보다 전체적으로 낮은 값을 나타내었다.

### 1. 서 론

광학 박막의 코팅은 광학기기, 디스플레이, 간섭필터, 카메라 렌즈 등 우리 주위에서 폭넓게 이용되고 있다. [1, 2] 전자빔 기상 증착법에 의하여 증착된 박막의 경우 증착 입자의 낮은 이동도에 의해 빈 공간을 포함하는 다

공성의 기공 미세구조를 형성한다. 이런 구조의 박막은 대기중에 노출시 굴절률이 변하고 시간이 지남에 따라 수분, 열 등의 영향으로 박막의 부착력 감소에 따른 투과광 영역의 이동으로 투과특성이 변하는 단점을 가진다[3]. 이러한 구조적 문제 해결을 위해 본 연구에서는 챔버내의 증착온도를 높여 입자들의 이동도를 높이는 방법과 이온빔 보조 증착법으로 박막의 성장동안 높은 에너지의 이온빔을 낮은 에너지의 증착 입자에 충돌시켜 입자의 이동도를 증가시키는 방법을 사용하였다[4, 5]. 기판온도를 증가시키는 방법은 산화물질의 용융점이 대

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-300-0058

Fax: +82-2-3158-3770

E-mail: smin1227@hanmail.net

부분 2000°C 이상임을 고려할 때 매우 평평한 기판위에 증착하거나 기판의 열변형 온도가 낮은 기판에는 적용할 수 없는 단점을 가진다. 이러한 단점을 극복할수 있는 방법은 이온빔 보조 증착법을 사용하는 것인데, 이 방법은 증착전 기판을 세척하여 줄 수 있고 박막이 증착되고 있는 동안 이온들로 박막에 충격을 주어 박막의 기동구조를 깨뜨리는 효과를 얻을 수 있다. 또한 반응가스를 사용할 시에는 증착층의 화학적 조성까지도 조절 할 수 있다[6]. 본 연구에서는 저굴절률 물질인 SiO<sub>2</sub>와 고굴절률 물질인 TiO<sub>2</sub>를 온도증가에 의한 방법과 이온빔 보조 증착법으로 각각 증착하여 박막의 광학적 특성을 AFM(Atomic Force Microscope), Ellipsometer, UV/Vis/Nir spectrometer 를 사용하여 측정하였다[7].

## 2. 실험 방법

### 2.1. System schematic

3인치 glass와 4인치 Si 기판 위에 TiO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub>를 증착시켰다. Glass 기판은 오염을 줄이기 위해서 기판홀더에 장착하기 전에 전처리를 하고, 기판 표면의 파티클 및 금속불순물 제거를 위해 아세톤에서 10분간 세척 후 80°C의 NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O(1 : 1 : 5) 용액에서 30분 동안 초음파세척, 순수 린스후 다시 80°C의 HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (1 : 1 : 6) 용액에서 30분 동안 초음파세척, 순수 린스를 거쳐 스핀 드라이 공정을 통해 시편 준비를 마무리 하였다. Si 기판의 경우는 120°C piranha 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4 : 2)에서 15분 세척한 후 순수 린스 및 스핀 드라이 공정을 통하여 준비하였다.

증착조건은 회전속도 20 rpm/min 이며 전자빔 증착의 경우 기판온도는 상온부터 250°C까지 변화를 주었고, 이온빔 보조 증착의 경우는 아르곤과 산소가스의 비율에 따라 양극전류를 변화시키며 증착하였다. 전자빔 증착의 진공도는 약 3.3×10<sup>-6</sup> torr이며, 보조 이온 빔을 이용한 막의 증착은 기본 진공도 약 3.3×10<sup>-6</sup> torr, 가스의 주입

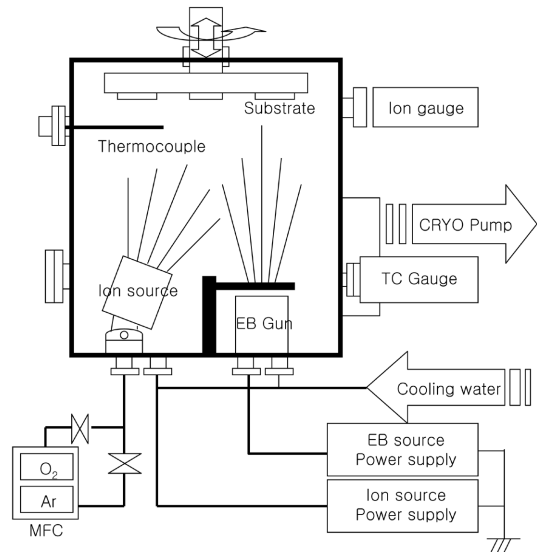


Fig. 1. System schematic.

에 의해 공정 진공도는 약 4×10<sup>-4</sup> torr였다. 증착 속도는 0.5 Å/sec, 박막의 두께는 모두 100 nm로 증착하였다. 이온총은 열음극형 End-Hall type 으로 이온의 에너지는 크지않으나 이온 전류밀도가 크고 이온빔의 조사범위가 비교적 넓은 것이 특징이다. 자세한 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 상온에서부터 250°C까지 온도 변화를 주어 SiO<sub>2</sub> 박막을 증착 하였으며, 대체적으로 온도를 증가시킬수록 입자의 이동도가 활발해져 표면 거칠기가 개선되는 것을 확인 할 수 있었다. 상온에서의 표면 거칠기 (RMS [Rq])는 가장 큰 값인 2.837 nm를 나타냈으며, 200°C의 조건에서 증착된 막의 경우는 0.1625 nm의 가장 작은 값을 나타내었다.

Fig. 3은 보조 이온 빔을 이용하여 양극 전류를 변화시키며 증착 하였으며, 박막의 표면 거칠기(RMS [Rq])

Table 1  
Deposition conditions of SiO<sub>2</sub> & TiO<sub>2</sub> thin films

Materials	Condition					
IBAD	SiO <sub>2</sub>	Ar/[Ar + O <sub>2</sub> ]	1	1	1	0.9
		anode current (A)	0.1	0.2	0.3	0.1
	TiO <sub>2</sub>	anode voltage (V)	30	50-44	54	75
		Ar/[Ar + O <sub>2</sub> ]	1	1	1	0.9
ebeam	SiO <sub>2</sub>	anode current (A)	0.1	0.2	0.3	0.1
		anode voltage (V)	50~65	82~65	70~140	77
	TiO <sub>2</sub>	Room Temp.	100°C	150°C	200°C	250°C

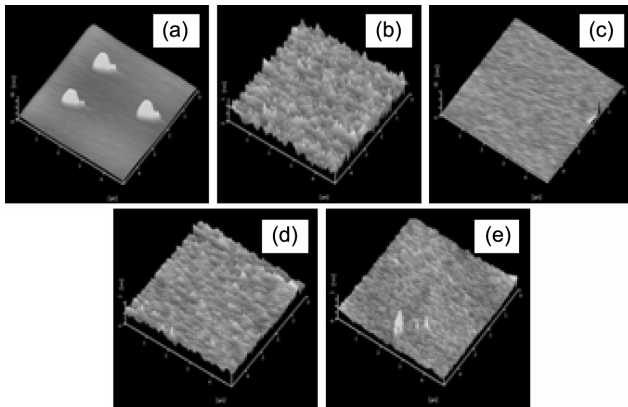


Fig. 2. AFM micrography of SiO<sub>2</sub> thin films without ion beam source. (a) Room temp, Rms [Rq] = 2.837 nm; (b) 100°C, Rms [Rq] = 0.1876 nm; (c) 150°C, Rms [Rq] = 0.2719 nm; (d) 200°C, Rms [Rq] = 0.1625 nm; (e) 250°C, Rms [Rq] = 0.1871 nm.

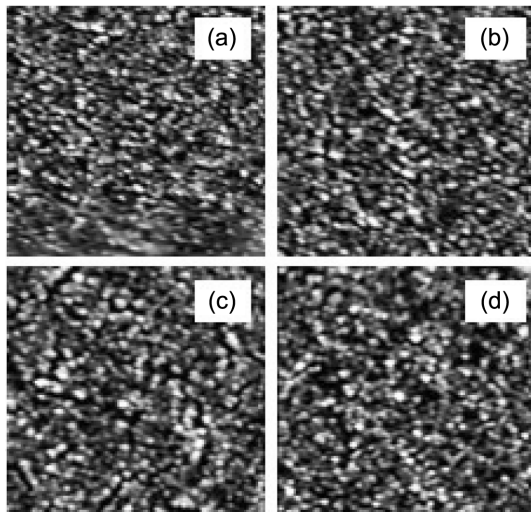


Fig. 3. AFM micrography of SiO<sub>2</sub> thin films with ion beam source. (a) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, A.C = 0.1 Rms [Rq] = 1.874 nm; (b) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, A.C = 0.2 Rms [Rq] = 1.060 nm; (c) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, A.C = 0.3 Rms [Rq] = 1.843 nm; (d) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 0.9, A.C = 0.1 Rms [Rq] = 1.107 nm.

는 0.1 Å와 0.3 Å의 조건에서 성장된 막이 각각 1.874 nm와 1.843 nm로 0.2 Å와 Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 0.9, 0.1 Å의 조건에서 성장된 막의 표면 거칠기인 1.060 nm과 1.107 nm보다 거친 표면을 갖는 것을 확인하였다. 보조 이온빔을 이용할 경우 아르곤 가스만을 주입하여 양극전류 0.2 Å의 조건 하에서 증착된 SiO<sub>2</sub> 막이 가장 매끄러운 표면을 나타냄을 확인하였다.

Fig. 4에서와 같이 기판 온도 변화에 따른 SiO<sub>2</sub> 막의 굴절률 변화는 상온과 100°C부터 200°C까지는 1.44~1.48 사이의 거의 같은 분포를 나타내었으며, 200~250°C의 기판온도에서 증착된 막의 굴절률은 1.46~1.50 사이의 분포를 나타내었다. 그러나 250°C의 조건에서 성장시킨 막의 굴절률은 200°C의 조건에 비해서 500~1000

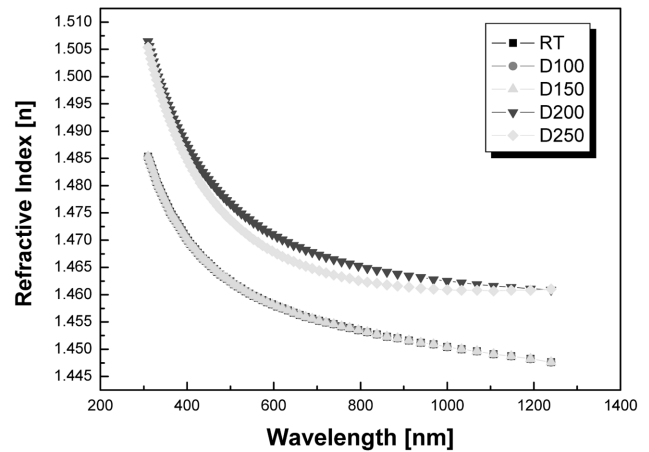


Fig. 4. Refractive index of SiO<sub>2</sub> thin films without ion beam source.

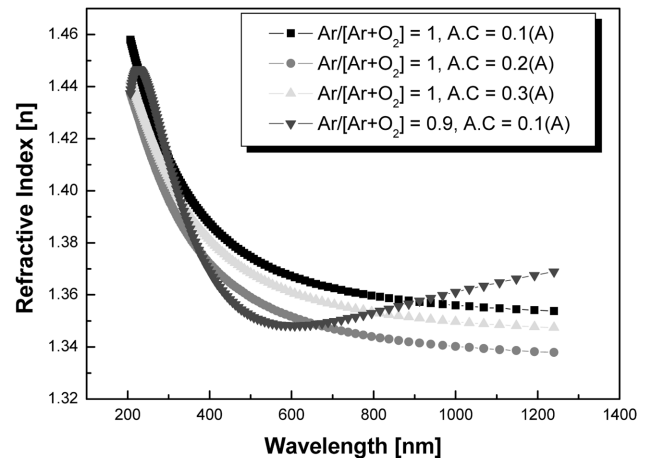


Fig. 5. Refractive index of SiO<sub>2</sub> thin films with ion beam source.

nm의 구간에서는 더 작은 값을 나타내었다. 따라서 SiO<sub>2</sub> 박막의 전자빔 증착의 경우 기판 온도의 증가에 따라 굴절률이 증가함을 알 수 있었으며, 특히 150°C의 온도를 기점으로 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

보조 이온빔을 이용하여 가스의 유량비와 전류의 변화에 따른 결과는 Fig. 9에 보이는 것과 같이 가스 비율 Ar/[Ar + O<sub>2</sub>]가 1이고 양극전류를 0.1~0.3 Å로 증가시켰을 경우 0.1 Å의 조건에서는 1.36~1.46, 0.2 Å의 조건에서는 1.34~1.44, 0.3 Å의 조건에서는 1.35~1.44 사이의 분포를 나타내었다. 굴절률의 분포가 0.3 Å 보다 0.2 Å에서 약간 높게 나타나는 것은 가스와의 반응에 의해 형성된 이온의 밀도가 많은 차이가 나지 않아 기판에 충돌하는 이온의 영향이 비슷하기 때문이라고 생각 되어진다. Ar/[Ar + O<sub>2</sub>]가 0.9이고 양극전류를 0.1 Å의 조건에서 성장된 SiO<sub>2</sub> 박막의 경우 굴절률의 분포가 앞선것과 다른 경향을 나타내었다. 아르곤 가스만을 이용했을 경우 짧은 파장 대에서 장파장대로 이동하면서 굴절률이

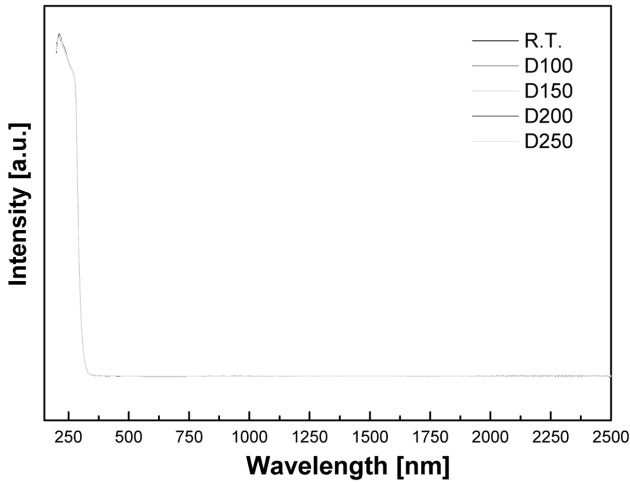


Fig. 6. UV/Vis/NIR spectrum analysis of SiO<sub>2</sub> thin films without ion beam source.

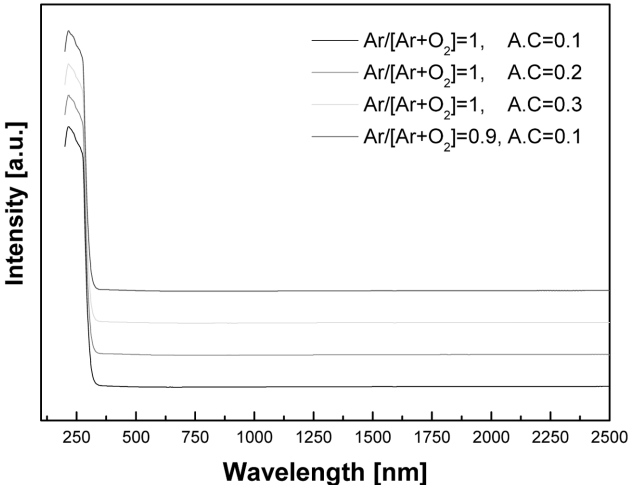


Fig. 7. UV/Vis/NIR spectrum analysis of SiO<sub>2</sub> thin films with ion beam source.

감소하는 경향을 나타내었으나 이 경우는 굴절률이 감소하다 장파장대로 이동하면서 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 400~650 nm의 파장 대에서 약 1.35의 값을 나타냈으며 650 nm 이상의 파장에서는 굴절률이 서서히 증가하여 1200 nm에서는 1.37의 값을 나타내었다. 이러한 원인은 O<sub>2</sub>의 주입에 의해 앞선것과 다른 구조 및 조성의 SiO<sub>2</sub> 막이 형성되어졌기 때문이라고 생각되어진다. 결론적으로 이온 보조 빔을 이용할 경우 전자 빔만을 이용하여 형성된 SiO<sub>2</sub> 막에 비해 전체적으로 약 0.1 정도 낮은 굴절률 분포를 갖는 막이 형성됨을 확인하였다.

Fig. 6은 성장조건에 관계없이 모든 SiO<sub>2</sub> 박막들의 반사율은 낮은 값을 보여주며, 이는 이들 박막들로부터 조건과 관계없이 산란과 흡수에 의한 광학적 손실이 없음을 나타낸다. Fig. 7은 보조 이온 빔으로 증착된 막의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있는데, 일반적으로 박막과

기판의 흡수 스펙트럼 사이의 편차는 박막의 균일성을 반영해준다. 즉, 균일한 박막의 경우 박막반사율의 최소치는 기판반사율과 정확히 일치할 것이며 불균일의 정도가 클수록 박막 반사율의 최소치와 기판반사율 사이의 편차는 더욱 증가할 것이다. 따라서 이온 보조 빔을 이용하여 증착된 막은 이온 빔 조건에 따라 박막의 균일성에 영향을 미침을 알 수 있었다.

Fig. 8의 경우 온도가 증가할수록 표면 거칠기(RMS [Rq])는 약간씩 증가되는 경향을 나타내었으며, 상온에서 증착된 막이 0.1318 nm로 가장 낮았고 250°C 조건에서 증착된 막의 경우 0.2054 nm로 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 9는 아르곤 가스 100 sccm의 유량에서 0.2 A를

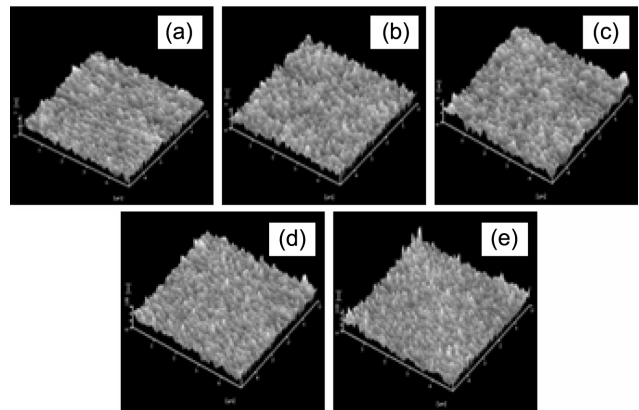


Fig. 8. AFM micrography of SiO<sub>2</sub> thin films without ion beam source. (a) Room temp, Rms [Rq] = 0.1318 nm; (b) 100°C, Rms [Rq] = 0.1463 nm; (c) 150°C, Rms [Rq] = 0.1424 nm; (d) 200°C, Rms [Rq] = 0.1679 nm; (e) 250°C, Rms [Rq] = 0.2054 nm.

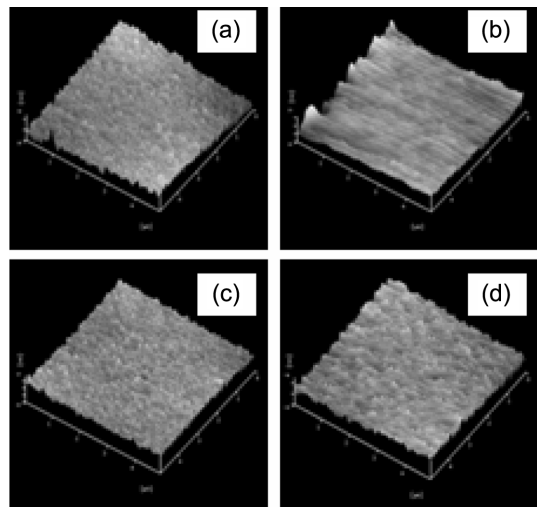


Fig. 9. AFM micrography of TiO<sub>2</sub> thin films with ion beam source. (a) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, A.C = 0.1 Rms [Rq] = 0.6118 nm; (b) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, A.C = 0.2 Rms [Rq] = 0.2711 nm; (c) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, A.C = 0.3 Rms [Rq] = 0.4567 nm; (d) Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 0.9, A.C = 0.1 Rms [Rq] = 0.4197 nm.

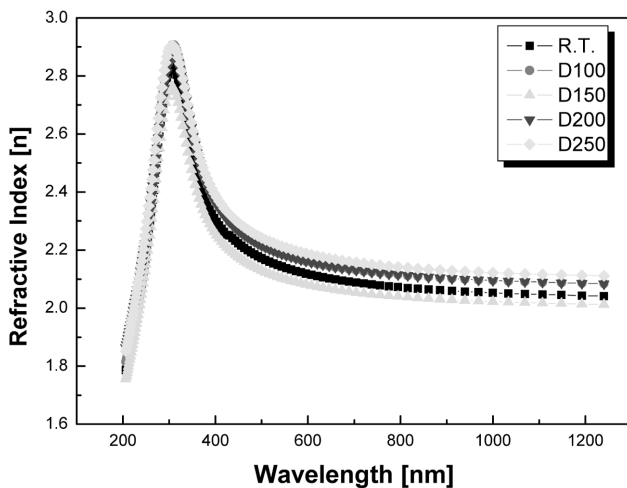


Fig. 10. Refractive index of TiO<sub>2</sub> thin films without ion beam source.

인가한 경우 0.2711 nm로 가장 낮은 값을 나타내었으며, 같은 가스 조건 하에서 0.1 A를 인가할 경우 0.6118 nm로 상대적으로 표면이 거친 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 Ar + O<sub>2</sub>의 조건에서는 아르곤 가스만 반응 시킨 것보다 같은 전류 값에서 표면의 거칠기가 개선 되어진 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 10에 보이는 것과 같이 기판 온도 변화에 따른 전자 빔을 이용한 TiO<sub>2</sub> 막의 굴절률 max 값은 약 2.9이었으며, min 값은 약 2.0이었다. 기판온도의 증가에 따라 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었으며, 150°C의 온도에서 증착시킨 박막의 경우 350 nm에서 약 2.7을 나타냈으며 장파장 쪽으로 굴절률이 감소하여 1200 nm 대에서는 약 2.0을 나타내었다. 250°C의 온도에서는 200 nm 대에서 약 1.75로 낮았으나 350 nm까지 굴절률이 약 2.9로 급격히 상승한 후 서서히 감소하여 1200 nm에서는 약 2.1을 나타내었다. 상온과 200°C 조건에서 증착시킨 막의 경우 400 nm 이후 굴절률의 분포가 150°C와 250°C의 조건에서 성장시킨 막이 갖는 굴절률 분포의 중간 정도의 값을 보여주고 있다. 전체적으로 온도가 증가 할수록 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었으며, 350 nm 파장에서 가장 높은 값을 보인 후 서서히 장파장 쪽으로 이동하면서 굴절률이 감소하는 경향을 보였다. Fig. 11은 Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1, 양극 전류를 0.1 A, 0.2 A, 0.3 A로 인가한 박막과 Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 0.9의 비율로 가스를 주입하면서 양극전류를 0.1 A 인가한 박막 간에 굴절률 분포가 전체 측정 파장에 걸쳐 크게 차이가 남을 알 수 있었다. 주입 가스 비율이 Ar/[Ar + O<sub>2</sub>] = 1이고, 양극 전류를 0.1 A, 0.2 A, 0.3 A 인가한 박막의 경우 350 nm 대에서는 굴절률이 2.35 정도로 모두 거의 같은 값을 나타냈으며 400 nm 이후 양극전류 0.1 A를 인가하여 형성된 막의 경우는 0.2 A와 0.3 A를 인가한 것보다 굴절률

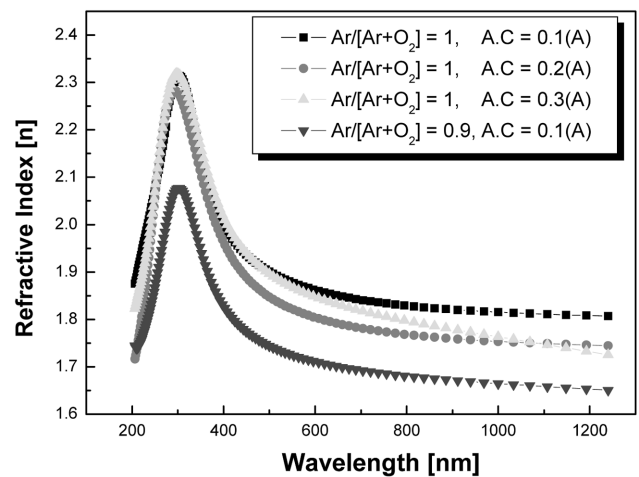


Fig. 11. Refractive index of TiO<sub>2</sub> thin films with ion beam source.

감소의 폭이 적어 1200 nm에서 약 1.85를 나타내었다. 양극 전류 0.2 A와 0.3 A의 경우는 1200 nm에서 1.75 정도의 비슷한 값을 보이고 있으나 400~900 nm 범위에서는 0.2 A를 인가한 박막이 0.5 정도 적은 값을 보였다. 아르곤 가스만을 사용한 것과 아르곤, 산소 가스를 혼합한 가스를 사용하여 0.1 A의 전류를 인가시켜 TiO<sub>2</sub> 막을 성장 시킨 경우 전체 파장영역에 대해 많은 굴절률 차이가 나타났으며, 이러한 원인으로는 아르곤 가스를 이용한 이온 빔의 경우 산화 막 증착 시 박막의 조밀성 및 밀도에 많은 영향을 미치지만 산소가스를 같이 주입할 경우 막 조성의 변화에서 기인하는 것을 보인다. 전체적으로 TiO<sub>2</sub> 막의 경우 보조 이온빔을 이용하지 않고 기판 온도의 변화를 통해 더 높은 굴절률을 얻을 수 있었다.

Fig. 12, 13 모두 약 350 nm에서 흡수가 시작되었다.

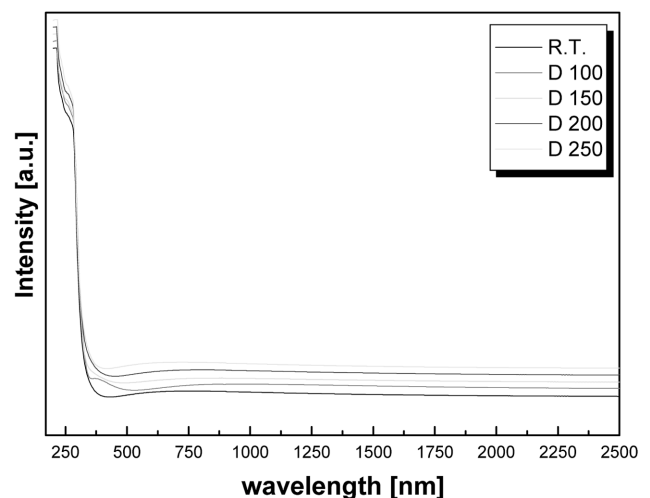


Fig. 12. UV/Vis/NIR spectrum analysis of TiO<sub>2</sub> thin films without ion beam source.

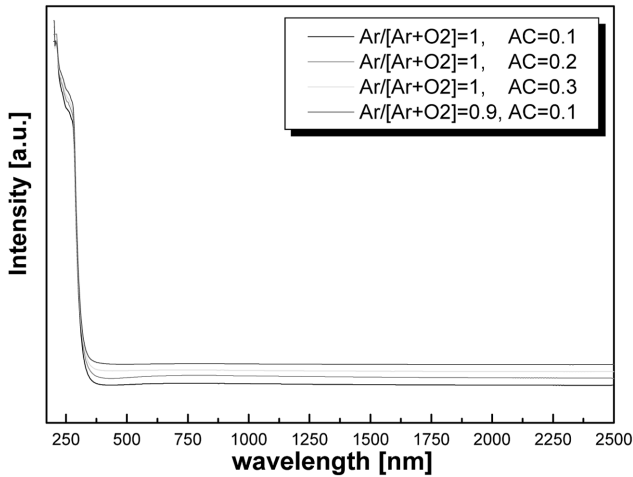


Fig. 13. UV/Vis/NIR spectrum analysis of  $\text{TiO}_2$  thin films with ion beam source.

100~2500 nm 파장 대에서 막의 흡수율을 측정된 결과 약 500 nm의 파장대역 이상에서 증착 조건에 따라  $\text{TiO}_2$  박막간에 흡수율 차이를 나타내었다. 전자 빔을 이용한 막의 경우 기판 온도의 증가에 따라 흡수율이 증가되었으며, 보조 이온 빔을 이용한 경우 양극 전류의 증가에 따라 막의 흡수율이 증가되었다. 산소가스를 같이 주입한 경우와 아르곤 가스만을 주입하여 0.1 A의 같은 전류를 인가한 경우, 산소가스를 주입하여 증착된 막의 흡수율이 더욱 크게 나타났다.

#### 4. 결 론

기판의 온도를 변화시키며 증착한  $\text{SiO}_2$  &  $\text{TiO}_2$  박막과, 이온빔 보조증착 장비를 이용하여 양극전류를 변화시키며 증착한  $\text{SiO}_2$  &  $\text{TiO}_2$  박막의 광학적 특성을 비

교 분석하였다.  $\text{SiO}_2$  박막의 경우 표면거칠기는  $200^\circ\text{C}$ 에서 0.1625 nm, 양극전류 0.2 A에서 1.060 nm로 측정되었으며, 굴절률은 이온빔 보조 장치를 사용한 박막이 전자빔만을 사용하여 증착한 박막보다 전체적으로 0.1 정도 낮았다.  $\text{TiO}_2$  박막의 경우 표면거칠기는 상온에서 0.1318 nm 양극전류 0.2 A에서 0.2711 nm의 값을 나타내었다. 굴절률은 이온빔 보조 증착장치를 사용한 박막이 전자빔만으로 증착한 경우보다 전체적으로 낮은 값을 나타내었다. 측정된 박막의 굴절률, 거칠기, 흡수율 차이는 증착온도에 따른 입자 이동도 차이와 이온빔 전류밀도의 차이에 따라 결정되어 진다. 이런 박막의 굴절률 불균일도, 거칠기 등을 해결하기 위해서는 이온빔 보조 장비의 전압, 전류, 이온 생성 가스, 증착온도 등을 더 변화시킬 필요가 있다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] D. Pramanik, *Semicond. Int.* 11 (1988) 94.
- [ 2 ] K.H. Guenther, "Microstructure of vapor-deposited optical coatings", *Appl. Opt.* 23 (1984) 3806.
- [ 3 ] M.G. Krishna, K.N. Rao and S. Mohan, "Optical properties of ion assisted deposited zirconia thin films", *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (1992) 3451.
- [ 4 ] F. Richter, H. Kupfer, P. Schlott, T. Gessner and C. Kaufmann, "Optical properties and mechanical stress in  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  multilayer", *Thin Solid Films* 389 (2001) 278.
- [ 5 ] C.K. Hwangbo, *Thin film optics* (Dasung, 2001), pp. 151-272.
- [ 6 ] W. Kern and D.A. Poutinen, *PCA Review* 31 (1970) 187.
- [ 7 ] *Thin film and their applications in optoelectronics*, Ch. 1, pp. 150, *Optronics*, Japan (1993).