

이온 보조 증착에 의해 제작된 MgF_2-TiO_2 혼합 박막의 광학적, 구조적 특성 분석*

성창민 · 반승일 · 김형근 · 김석원 · 한성홍

울산대학교 물리학과

(1997년 7월 3일 받음)

MgF_2 와 TiO_2 를 각각 다른 두 증발원으로부터 동시에 증착시켜 혼합 박막을 제작하였다. 박막의 특성을 개선시키기 위해 이온 보조 증착(IAD)을 하였다. 제작된 MgF_2-TiO_2 혼합 박막의 원소 조성비, 광학적 특성과 결정 구조를 분석하였다. 상대적 증착률을 달리하여 제작된 MgF_2-TiO_2 혼합 박막의 Mg:Ti의 조성비는 비선형적으로 변화하였으며 MgF_2 의 조성비를 상대적으로 증가시키에 따라 혼합 박막의 굴절률은 감소하였고 Drude 모델을 잘 만족함을 알 수 있었다. 그리고 MgF_2 의 조성비가 증가할수록 비정질인 TiO_2 구조 사이에 다결정질인 MgF_2 의 양이 증가하여 결정성을 갖는 박막으로 성장함을 확인하였다.

I. 서 론

최근 광·전자, 항공과 같은 첨단 기술 산업의 발전에 따라 광·전자기기가 요구하는 박막이 매우 다양해지고 있다. 이에 따라 광학 박막도 두드러진 발전을 계속하여 왔으며, 레이저 반사경, 반사 방지막, 간섭 필터, 태양광 조절막, 광도전막, 의료 기기, 광디스플레이 등 산업 전반에 걸쳐 폭넓게 이용되고 있다.^[1,2] 이러한 광학 박막은 광학 소자 위에 유전체와 금속 등으로 된 고굴절률 물질과 저굴절률 물질 혹은 중간굴절률 물질을 교대로 쌓아 서로 다른 매질 사이의 경계면에서 일어나는 반사 및 투과되는 빛의 간섭 효과를 이용하는 것이며 주로 다층의 박막계를 사용한다. 그러나 이러한 박막계는 특정한 굴절률을 나타내어야 하므로 박막 설계시 설계의 자유도가 높지 않다. 또한 자외선, 가시광선, 적외선 등 각각의 분광 영역에서 사용할 수 있는 박막 물질의 종류가 제한되어 있다. 그리고 다층 박막계의 경우 서로 다른 매질이 갖는 고유 응력으로 인하여 내구성이 저하될 수 있다.^[3,4]

따라서 두 가지 이상의 물질을 동시에 증착시킴으로써 불연속계면을 없애는 혼합 박막에 많은 관심을 가져왔으며, 이러한 혼합 박막의 연구를 통하여 기존에 사용되고 있는 박막 물질에서 볼 수 없었던 광학적, 기계적 성질을 갖는 광학 박막 제작의 가능성을 보여왔다.^[5] 혼합 박막 제작시 박막을 구성하는 서로 다른 물질들의 조성비를 조정하여 각 물질들이 갖는 고유 응력을 감소시킬 수 있으므로^[7] 수분, 열 등의 외부 환경에 대한 내구성을 강화시킬 수 있다. 그리고 기존의 두 가지 이상의 물질을 교대로 하여 설계하는 불연속 박막계의 설계 방법에 비해 설계 시간이 단축되며 두께, 층, 물질 등에 대한 제한이 없어 설계 방법의 다양성을 증가시킬 뿐만 아니라 기존의 방법으로 불가능했던 필터의 설계도 가능케 함으로써 설계 범위가 넓혀 주고

있으며^[6] 실제로 반사 영역이 좁고 고차 반사가 없는 rugate 필터 등을 설계할 수 있다.^[6] 한편 대부분 혼합 물질의 광학적 성질은 조성비에 따라 비선형적으로 변화하고 기계적 성질은 박막의 미세 구조에 대하여 의존성을 갖는다.^[10,11]

박막 제작시 이온 보조 증착(IAD)을 이용하면 증착 물질의 표면 이동도를 높이고 박막의 조밀도를 증가시킴으로써 박막 미세 구조를 개선시키고 박막의 고유 응력을 조절하여 광학 박막의 광학적, 기계적 성질을 개선할 수 있다.^[12-14] 따라서 본 연구에서는 우수한 광학적, 기계적 특성을 가진 혼합 박막을 제작하고자 이온 보조 증착을 실시하였다.

본 연구에서는 가시 영역과 근적외 영역에서 광학 필터의 다층막, 반사방지막 등에 이용되는 저굴절률 물질인 MgF_2 와 고굴절률 물질인 TiO_2 를 사용하여 동시 증착에 의한 혼합 박막을 제작하였다. 또한 이온 보조 증착에 의한 혼합 박막을 제작하기 위해 end-Hall형 이온 소스를 사용하였다. 각 물질의 증착률을 변화시켜 제작된 혼합 박막 시료에 대하여 각 물질의 몰 조성비(molar fraction)를 측정하고 광학적 특성, 결정성 등을 분석하였다.

II. 박막 시료 제작

그림 1은 본 연구에서 사용한 진공 증착기(Balzars, BAE 250T)의 내부 구성도이다. 이 진공 증착기는 진공 펌프가 터보 분자 펌프와 로터리 펌프로 이루어진 고진공 증착 시스템이다. 진공 계측기로는 피라니-냉음극 진공계를 사용하였다.

박막 시료 제작시 기본 진공도는 6×10^{-6} mbar 이었으며, 증착하기 전에 150°C 에서 한 시간 동안 챔버 내부를 가열하여 증착도중 챔버 내부의 다른 가스 발생을 방지하였고, 이온빔을 이용하여 기판을 세척하였다. 이온빔 생성시 산소 가스의 작동 분압은 4×10^{-4} mbar 이었고 이온빔 전류 밀도는 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 조절하였다. 이온빔 전류 밀도는 기판 위치에 놓여진 이온빔 전류 밀도 측정용 탐침으로 측정하였다. 또한 기판의

*이 논문은 1996년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

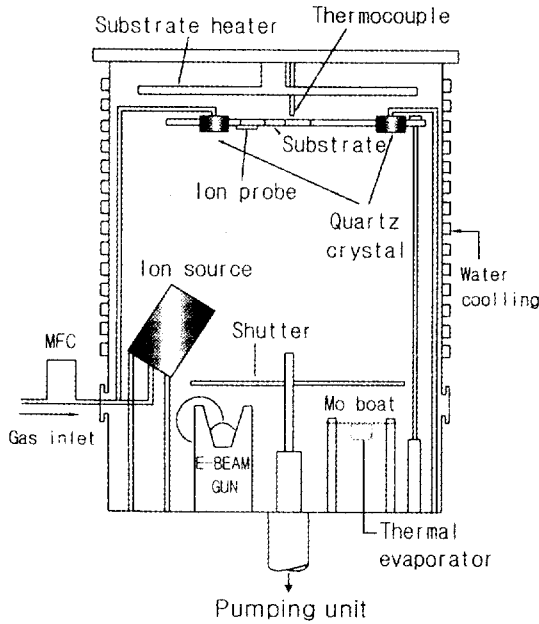


그림 1. 진공 증착기 내부 구성도.

온도는 상온으로 유지하였고, 광학 상수 결정에는 광학유리(BK-7), 결정 구조 분석과 원소 조성비 분석에는 슬라이드 글라스를 기판으로 사용하였다.

혼합 박막 시료의 제작을 위해 MgF₂는 저항가열 장치(Mo 보트)를 사용하고, TiO₂는 전자총을 사용하여 동시에 증착하였다. 각 물질의 증착률은 0.1~0.3 nm/s 범위에서 상대적으로 변화시켜 증착물질 MgF₂:TiO₂의 조성비가 달라지도록 하였다. 또한 두 증발원 사이에 그리드가 없는 end-Hall형 이온 소스를 위치시켜 산소 이온 보조 증착을 하였다. 이 end-Hall형 이온 소스는 이온의 에너지는 크지 않고 이온 전류 밀도가 크며 이온빔 조사범위가 넓은 특징을 가진다.^[15] 그리고 증착률과 두께는 Ratemeter(ORG 301)와 수정진동자 측정기(QSG 301)를 사용하여 조절하였다.

III. 박막의 특성 분석

먼저 혼합 박막 시료의 원소 조성비는 MgF₂:TiO₂의 상대적 증착률에 따른 Mg:Ti의 몰비를 EPMA(electron probe micro analyzer)를 이용하여 측정하였다.

순수 박막 시료와 각 박막 물질의 증착률에 따른 혼합 박막 시료의 광학 상수는 분광 광도계(HP, 8452A)로부터 투과율을 측정 후 흡수가 작은 유전체 박막에 알맞은 포락선 방법^[16,17]을 이용하여 결정하였다. 그리고 이온 보조 증착하지 않은 박막과 이온 보조 증착한 박막과의 광학적 성질의 변화를 알기 위해 순수 박막들의 굴절률을 비교하였고 MgF₂ 조성비 증가에 따른 굴절률 변화를 조사하였다.

또한 X선 회절 분석을 통하여 순수 박막 뿐만 아니라 각 물질의 상대적 증착률에 따라 제작된 혼합 박막의 결정 구조를 조사하였고, 이온 보조에 의한 미세 구조 변화를 보기 위해 이온 보조 증착하지 않은 MgF₂ 박막과 이온 보조 증착한

MgF₂ 박막의 결정 구조를 비교하였다. 그리고 MgF₂의 조성비에 따른 혼합 박막의 결정 구조의 변화를 조사하였다.

IV. 결과 및 논의

4.1. 혼합 박막의 원소 조성비

이온 보조 증착한 MgF₂-TiO₂ 혼합 박막의 상대적 증착률 변화에 따른 Mg:Ti의 몰비를 EPMA를 이용하여 측정한 값을 표 1에 나타내었다.

순수 박막의 경우 각각의 물질의 몰비는 100%이고, 혼합 박막의 경우 MgF₂:TiO₂의 상대적 증착률(nm/s)이 각각 0.1:0.3, 0.2:0.2, 0.3:0.1 일 때, 이들의 Mg:Ti의 몰비(%)는 각각 27:73, 49:51, 81:19로 나타났다. 따라서 혼합 박막의 원소 조성비는 상대적 증착률에 따라 변화되며 이를 변화시킴으로써 혼합 박막의 조성비를 조절 할 수 있음을 알 수 있다.

4.2. 혼합 박막의 광학적 특성

제작한 박막들의 광학 상수는 포락선 방법을 이용한 후 Cauchy식에 곡선 맞춤으로 결정하였다. 이온 보조 증착을 한 MgF₂ 박막, TiO₂ 박막 그리고 MgF₂-TiO₂ 혼합 박막의 상대적 증착률에 따른 굴절률을 그림 2(a)에 나타내었다. 이온 보조 증착을 한 순수 MgF₂ 박막, TiO₂ 박막의 Cauchy식에 맞춤한 굴절률은 550 nm 파장에서 각각 1.37, 2.10이다. 이 값들은 본 실험실에서 제작한 이온 보조 증착을 하지 않은 순수 MgF₂, TiO₂ 박막의 각각의 굴절률 1.35, 1.95 보다 크게 나타났다. 즉, 이온 보조 증착한 두 MgF₂ 박막, TiO₂ 박막의 굴절률이 이온 보조 증착하지 않은 박막보다 증가하였음을 알 수 있었다.^[12,18] 이러한 결과는 이온 보조 증착 과정에서 이온 충격에 의해 증착 입자의 기판 표면 이동도가 증가하여 조밀도가 증가한 것으로 분석된다. 즉, 이온 보조 증착으로 인하여 이온 보조 증착하지 않은 박막에 비하여 상대적으로 기동 구조가 감소됨에 따라 빈공간(void)이 적어지게 되고 이로 인하여 조밀도가 증가하여 굴절률이 상대적으로 크게 나타난 것을 알 수 있다.^[12,19,20] 결국 이온 보조 증착으로 성장된 박막은 이온 보조 증착하지 않은 박막보다 벌크 물질에 가까운 특성을 가짐을 알 수 있었다.

그리고 포락선 방법에 의해 결정된 이온 보조 증착한 MgF₂-TiO₂ 혼합 박막들의 550 nm 파장에서의 굴절률의 실험치는 MgF₂ 함유량이 27%, 49%, 81%일 때 각각 1.95, 1.76, 1.58 이었다. 즉, 혼합 박막의 MgF₂ 함유량에 따라 굴절률이 변화하

표 1. EPMA로 측정된 상대적 증착률에 따른 MgF₂-TiO₂ 혼합 박막의 Mg:Ti 몰비.

시료 No.	증착률(nm/s) MgF ₂ -TiO ₂	몰비(%) Mg:Ti
1	0.0 - 0.3	0:100
2	0.1 - 0.3	27:73
3	0.2 - 0.2	49:51
4	0.3 - 0.1	81:17
5	0.3 - 0.0	100:0

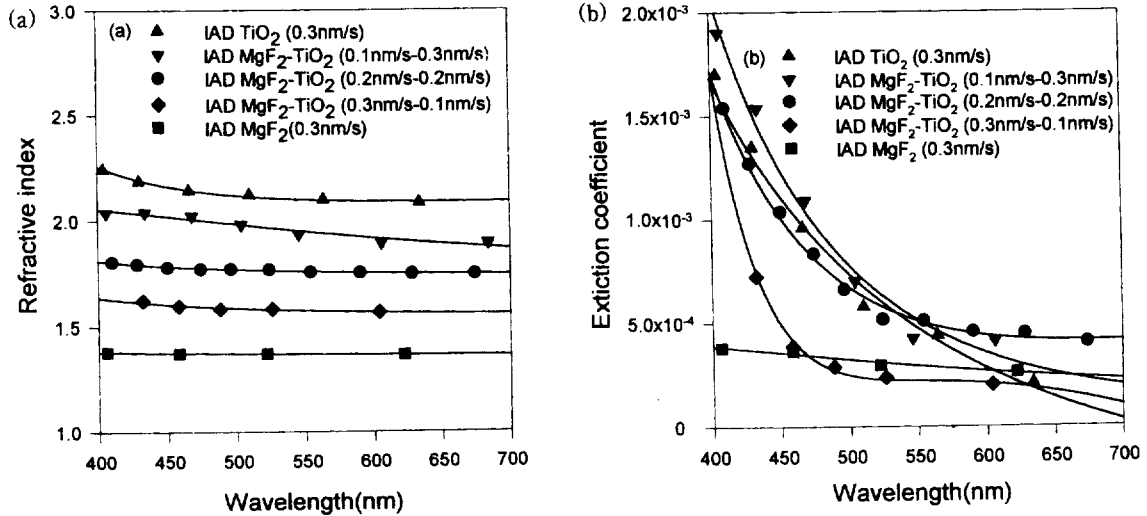


그림 2. 상대적 증착률에 따른 혼합 박막의 광학 상수. (a) 굴절률 (b) 소멸계수.

는데, MgF₂ 함유량이 증가할수록 굴절률이 점점 감소됨을 알 수 있었다. 그러나 소멸 계수는 그림 2(b)에서처럼 순수 TiO₂ 일 때 4.72×10^{-4} 이고 MgF₂ 함유량이 27%, 49%, 81%일 때 각각 5.11×10^{-4} , 5.09×10^{-4} , 2.21×10^{-4} 로 결정되었다. 또한 순수 MgF₂의 소멸 계수는 2.94×10^{-4} 이었다. 이러한 결과로 소멸 계수는 단순히 MgF₂ 함유량으로 설명될 수 없음을 알 수 있었다. 즉, 혼합 박막의 소멸 계수가 MgF₂ 함유량이 27%, 49%일 때 순수 박막보다 크며, MgF₂ 함유량이 81%일 때는 순수 박막보다 작다. 이것은 혼합 박막의 부분적인 조성비의 비균일성에 의한 것으로 분석된다.

그리고 포락선 방법으로 결정된 MgF₂ 박막과 TiO₂ 박막의 굴절률을 이용하여 아래의 Drude 식^[21] (1)으로 MgF₂ 함유량에 따른 혼합 박막의 굴절률을 계산하였다.

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

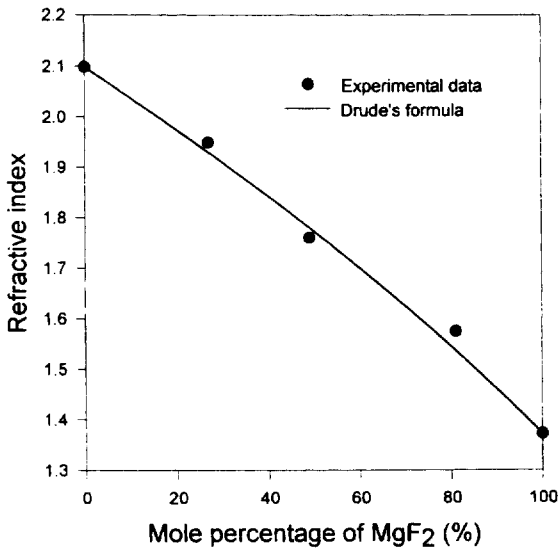


그림 3. MgF₂ 조성비에 따른 혼합 박막의 광학 상수.

여기서 x_L 과 x_H 는 각각 MgF₂와 TiO₂ 물질들의 상대적인 몰 비이고, n_L 과 n_H 은 각각 MgF₂ 박막과 TiO₂ 박막의 굴절률이다. Drude 식에 의한 혼합 박막의 550 nm 파장에서의 굴절률은 MgF₂ 함유량이 27%, 49%, 81% 일 때 각각 1.93, 1.77, 1.54로 계산되었다. 즉, 실험치가 Drude 모델에 의한 계산치와 아주 근접하는 결과를 얻었다(그림 3).

4.3. 혼합 박막의 구조적 특성

박막의 구조는 X-선 회절기를 이용하여 조사하였다. X-선 회절기의 입사 각도는 출력되는 신호의 효율성을 높이기 위해 시료 표면에 대해 2°를 유지시켰다. 그림 4(a)와 그림 4(b)에는 X-선 회절기를 이용하여 얻은 이온 보조 증착하지 않은 MgF₂ 박막의 결정 구조와 이온 보조 증착한 MgF₂ 박막의 결정 구조를 나타내었다. 이온 보조 증착하지 않은 MgF₂ 박막은 비정질이고, 이온 보조 증착한 MgF₂ 박막은 다결정질임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 이온 보조 증착에 의해 증착된 MgF₂의 광학 박막은 이온 에너지 증가로 인해 기관 상에

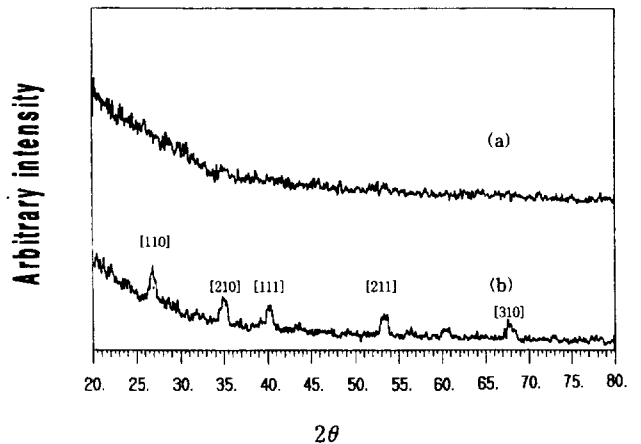


그림 4. 이온 보조 증착하지 않은 MgF₂ 박막과 이온 보조 증착한 MgF₂ 박막의 결정 구조. (a) 이온 보조 증착하지 않은 MgF₂ 박막 (b) 이온 보조 증착한 MgF₂ 박막.

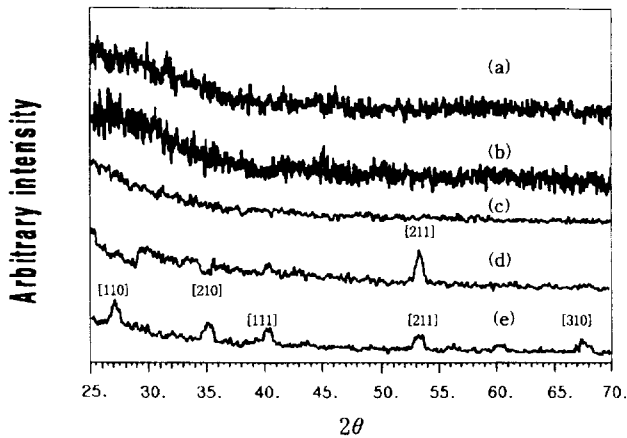


그림 5. MgF₂ 함유량에 따른 이온 보조 증착한 혼합 박막의 결정 구조. (a) 순수 TiO₂ 박막 (b) MgF₂ 27% 함유한 혼합 박막 (c) MgF₂ 49% 함유한 혼합 박막 (d) MgF₂ 81% 함유한 혼합 박막 (e) 순수 MgF₂ 박막.

서의 물질의 이동도가 높아져 박막의 미세 구조가 개선되었음을 알 수 있다.

반면, 이온 보조 증착하지 않은 TiO₂ 박막과 이온 보조 증착한 TiO₂ 박막의 결정 구조는 모두 비정질이어서 미세구조의 변화를 관측할 수 없었다.

그림 5는 MgF₂ 조성비 변화에 따른 이온 보조 증착된 혼합 박막의 결정구조를 비교한 것이다. MgF₂ 조성비는 MgF₂-TiO₂ 혼합 박막에 대해 각각 순수 TiO₂ 에서부터 MgF₂ 27%, 49%, 81%, 순수 MgF₂ 까지 변화시켰다. 그림 5(a)에서 순수 이온 보조 증착한 TiO₂ 박막의 결정 구조는 비정질 상태를 보여준다. 또한 그림 5(b)와 5(c)에서 MgF₂ 27%, 49% 함유한 이온 보조 증착한 혼합 박막의 결정 구조도 비정질 구조이다. 그러나 그림 5(d)에서 MgF₂ 81% 함유한 이온 보조 증착한 혼합 박막의 구조는 결정성을 보이는데 주 방향이 [211] 방향임을 나타내고 있다. 이들을 비교해 볼 때 MgF₂, TiO₂ 동시 증착으로 이온 보조 증착한 혼합 박막들은 MgF₂의 함유량이 감소할수록 결정 구조가 다결정질에서 주방향이 [211] 방향인 결정질로 되었다가, MgF₂의 양이 더 감소하게 되면 비정질로 변하는 것을 보여준다. 이것으로 이온 보조 증착한 혼합 박막의 미세 구조가 물질의 조성비에 의존하는 것을 알 수 있다.

V. 결 론

본 실험에서는 혼합 박막의 특성을 조사하기 위해, 이온 보조 증착을 하면서 가시 영역과 근적외 영역에서 투과도가 좋은 고굴절률 물질과 저굴절률 물질인 MgF₂와 TiO₂를 동시에 증착시키는 방법에 의해 광학 박막을 제작하여 EPMA, 분광광도계, XRD 등을 이용하여 조성비, 광학적, 구조적 특성들을 비교, 분석하였다. 이온 보조 증착된 순수 박막의 경우 이온 충격으로 인하여 이온 보조 증착하지 않은 박막보다 조밀도가 증가하여 상대적으로 벌크 물질에 근접하는 광학적 특성을 보였다. 이러한 결과는 흡착 원자의 이동도가 높아져 박막의 미세구조가 개선되어서 이로 인하여 빈공간이 줄어들었

기 때문에 분석되었다. 또한 혼합 박막의 경우, 원소 조성비는 두 물질의 상대적 증착률에 따라 비선형적으로 변함을 알 수 있었고, MgF₂ 함유량이 증가함에 따라 굴절률이 감소함을 알 수 있었고, 조성비에 따른 굴절률이 Drude 모델에 근접하는 결과를 얻었다. 그리고 순수 MgF₂ 박막일 때 다결정질이며 MgF₂ 81% 함유한 혼합 박막은 주방향이 [211] 방향인 결정질이며, MgF₂ 49%, 27% 함유한 혼합 박막의 경우 비정질임을 알 수 있었다. 이와 같이 동시 증착에 의한 혼합 박막의 제작으로 원하는 영역에서의 광학적 특성을 가지는 단층 박막을 제작할 수 있어 다층 박막과 같이 박막 층간의 경계면에서 생기는 광손실과 같은 문제점을 해결할 수 있음을 알 수 있었고, 이온 보조 증착으로 인하여 기존의 이온 보조 증착하지 않은 박막보다 광학적 특성과 구조적 특성이 향상된 광학 박막을 제작할 수 있음을 알았다.

참고문헌

- [1] F. R. Flory, *Thin Films for Optical Systems* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1995).
- [2] H. A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*, 2nd Ed. (McGraw-Hill, New York, 1986).
- [3] H. Sankur, W. J. Gunning and J. F. DeNatale, *Appl. Opt.* **27**(8), 1564(1988).
- [4] H. Sankur, W. Gunning, *J. Appl. Phys.* **66**(2), 807 (1989).
- [5] N. S. Gluck, H. Sankur, J. Heuer, J. DeNatale and W. J. Gunning, *J. Appl. Phys.* **69**(5), 3037(1991).
- [6] F. C. Ho, C. H. Lee, R. Y. Tsai, *SPIE*, **2046**, 197 (1993).
- [7] S. F. Pellicori, *Thin Solid Films*, **113**, 287 (1984).
- [8] N. S. Gluck, D. B. Taber, J. P. Heuer, R. L. Hall, W. J. Gunning, *Appl. Opt.*, **31**(28), 6127 (1992).
- [9] W. J. Gunning, R. L. Hall, F. J. Woodberry, W. H. Southwell and N. S. Gluck, *Appl. Opt.*, **28**(14), 2945 (1989).
- [10] H. O. Sankur, J. DeNatale, W. J. Gunning, *Appl. Opt.*, **30**(4), 495 (1991).
- [11] R. Y. Tsai, M. Y. Hua, C. T. Wei, *Opt. Eng.*, **33**(10), 3411 (1994).
- [12] 조현주, 이홍순, 황보창권, 이민희, 박대윤, *한국광학회지*, **5**(1), 9 (1994).
- [13] 김형근, 반승일, 김석원, 한성홍, *한국광학회지*, **8**(1), 37 (1997).
- [14] 한성홍, 김석원, H. A. Macleod, *한국광학회지*, **4**(3), 260 (1993).
- [15] M. L. Fulton, *SPIE*, **2253**, 374 (1994).
- [16] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys.*, **E 9**, 1002 (1976).
- [17] 황보창권, 진권휘, 박대윤, 이민희, *한국광학회지*, **3**(1), 1 (1992).
- [18] H. K. Pulker, *Appl. Opt.*, **18**(12), 1969 (1979).
- [19] K. H. Müller, *Phys. Rev.*, **B 35**, 7906 (1987).
- [20] H. K. Pulker, *Coatings on Glass* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [21] R. Jacobsson, in *Phys. Thin Films*, G. Hass, M. H. Francombe and R. W. Hoffman Eds. (Academic, New York, 1975), Vol. **8**, p.51.

**Characterizations of optical properties and microstructures of composite
MgF₂-TiO₂ films fabricated by ion assisted deposition**

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

(Received : July 3, 1997)

The composite MgF₂-TiO₂ films are fabricated by codepositon from two independent sources. To improve optical and mechanical properties of films, the films are prepared by ion-assisted deposition. Chemical compositions, optical properties and microstructures of the composite films were investigated. The chemical composition rates of Ti:Mg of MgF₂-TiO₂ composite films are nonlinearly varied according to the relative deposition rate. It is found that the refractive indices of the composite films decrease with increasing MgF₂ contents and can be fitted quite well with Drude's formula and that the microstructures of the composite films changes from an amorphous to crystalline with increasing MgF₂ mole fractions.