

## 이온빔 보조 증착법에 의해 제작된 $\text{TiO}_2$ 박막의 광학적 특성\*

조현주 · 이홍순 · 황보창권 · 이민희 · 박대윤

인하대학교 이과대학 물리학과

(1993년 12월 23일 반음)

Ar 이온빔 보조 증착법(IBAD)으로 제작한  $\text{TiO}_2$  박막의 광학적 특성을 연구하였다. 포락선 방법으로 측정한 단층 IBAD  $\text{TiO}_2$  박막의 굴절률은 이온빔을 사용하지 않은 보통  $\text{TiO}_2$  박막보다 증가하여 bulk의 값에 보다 가까워 있으며, 진공과 공기 중에서 투과 파장 영역의 이동을 측정하여 조사한 단층 IBAD 박막의 조밀도는 보통 박막보다 현저히 증가하였다. 이온빔 보조 증착법으로 ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) 다층 박막 간섭필터를 제작하였고, 진공과 공기 중에서 각각 간섭 필터의 최고 투과 파장의 이동을 측정하였다. IBAD 간섭 필터의 파장 이동량은 보통 간섭필터에 비해 무시할 수 있을 정도로 작아 IBAD 박막의 조밀도가 증가하고 광학적으로 안정된 것을 알 수 있었다. 또한 IBAD  $\text{TiO}_2$  박막과 보통  $\text{TiO}_2$  박막 모두 원소 조성비는 정상이었으며 결정 구조는 비정질이었다.

### I. 서 론

우리 주위에서 흔히 볼 수 있는 카메라 렌즈의 무반사 코팅에서 고출력 레이저의 공진기에 적용되는 반사경에 이르기까지 빛의 간섭을 이용한 광학 박막의 코팅은 폭넓게 이용되고 있다. 대부분의 광학 박막은 진공중에서 열저항 방법이나 전자총에 의한 방법으로 증착하고 자하는 물질을 녹여서 기판위에 증착시킨다.<sup>[1]</sup> 그러나 낮은 기판온도의 비평형 상태에서 증착하는 박막의 구조는 빈공간(void)를 포함한 기둥(column) 구조를 가지고 있고, 이로 인하여 박막의 빈공간을 제외한 기둥부분의 체적과 박막의 빈공간과 기둥 부분을 합한 체적의 비로 표현되는 조밀도(packing density)는 물질의 종류와 박막이 놓여진 환경에 따라 다르기는 하나 bulk의 값인 1보다 현저히 낮은 값을 갖게 된다.<sup>[2-4]</sup> 이러한 구조를 갖은 박막이 진공중에서 제작되어 대기중에 노출되면 박막의 빈공간이 대기의 수분을 흡수하여 박막의 굴절률이 변하고, 박막의 경도와 부착력이 감소하며, 투과 파장 영역이 이동하게 되어 박막이 대기 중에 놓여진 환경과 시간이 지남에 따라 투과 특성이 변하는 단점을 나타낸다. 또한 박막의 기둥 방향이 기판과 수직하지

않으면 박막이 비등방성(anisotropic) 이어서 다층 박막 설계시에 가정하는 박막의 등방성을 벗어나게 되어 증착된 박막이 설계치와 많은 차이를 보이게 된다.<sup>[5-7]</sup>

이러한 구조적인 문제를 개선하기 위해 기판 온도를 높게하여 증착 입자들의 이동도(mobility)를 증가시키는 방법이 사용되어 왔으나, 이 방법은 기판의 온도가 물질의 용융 온도의 1/3 정도는 유지하여야 그 최대 효과를 볼 수 있다.<sup>[8]</sup> 그러나 대부분의 산화 물질의 용융점이 2000°C 이상임을 고려하면 기판의 온도를 올려서 박막을 제작하는 방법은 매우 평평한 기판위에 증착하거나 기판의 열변형 온도가 낮은 유리와 플라스틱 기판 등에 적용할 수 없다.

기판의 온도를 올리지 않고 박막의 기둥구조를 감소시키는 방법으로는 이온화된 입자가 타겟을 때려주어 높은 에너지를 갖는 증착입자가 기판에 도달하도록 하는 스퍼터링(sputtering)이나, 증착물질을 이온화하여 이온화된 물질을 기판쪽으로 가속시킴으로써 증착입자가 높은 에너지를 갖고 기판에 도달하는 이온 플레이팅(ion plating) 등이 있다. 이 방법들은 증착되는 물질이 어느 정도의 에너지(수 eV에서 수십 eV)를 가지고 기판에 도달하도록 하여, 박막의 성장과 동시에 이를 다져주는 효과(enhanced deposition)를 갖도록 하는 것이다.<sup>[9-12]</sup> 그러나 스퍼터링은 구조적인 문제 때문에 대량 생산 체제를 갖추기가 힘들고 물질의 증착속도가 느려서 다층

\* 본 연구는 1993년도 교육부 기초과학육성 연구비와 1993년도 인하대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행된 과제임.

박막을 제작하기 힘든 단점이 있으며, 이온 플레이팅의 경우는 중착물질이 쉽게 이온화될 수 있는 물질이어야 하고 이온화된 분자들을 기판쪽으로 끌어 당기기 위하여 기판에 전위차를 주어야 하기 때문에 기판의 종류에 많은 제약을 받게 된다.

이러한 일련의 문제점을 해결하는 방법의 하나로 박막이 중착되고 있는 동안 이온들로 박막에 충격(bombardment)을 주어 박막의 기둥구조를 깨뜨리는 이온빔 보조 중착법(ion-beam assisted deposition, IBAD)이 널리 사용되고 있다.<sup>[13-14]</sup> 이 방법은 중착전에 기판을 자체 세척(self-cleaning)할 수 있어 이미 많이 사용하고 있는 글로우 방전 세척을 대체할 수 있고, 박막의 중착과 동시에 박막에 이온빔을 조사하여 줌으로써 박막의 광학적 및 기계적 성질의 향상이 가능하다. 이온빔 보조 중착법에서는 중착전 기판의 불순물을 제거함으로써 박막과 기판사이의 부착력을 향상시킬 수 있으며, 성장하고 있는 박막에 이온빔의 충격을 전달해 주어 박막의 부착력, 조밀도, 응력(stress)<sup>[15]</sup> 등의 기계적 성질 뿐만 아니라, 광학 상수, 광산란 등의 광학적 성질을 개선시킬 수 있다. 또한 기존의 중착기에 별다른 구조 변화없이 이온총을 추가 장착함으로써 이온빔 보조 중착이 가능하므로 경제성도 우수하다.

이온총은 냉음극(hollow cathode)형과 열음극(hot cathode)형으로 대별된다. 이중 냉음극형은 필라멘트의 부식이 적어서 장시간 사용이 가능한 장점이 있으나 이온총의 에너지 분포가 넓고 불균일한 단점을 갖고 있다. 열음극형 이온총은 이온화된 양이온을 가속 시켜주는 장치인 그리드가 없는 end-Hall형과 그리드가 있는 Kaufman형으로 대별된다.<sup>[16]</sup> End-Hall형은 이온의 에너지는 크지 않으나 이온 전류 밀도가 크고 이온빔의 조사범위가 비교적 넓은 것이 특징이고, Kaufman형은 반대로 이온 전류 밀도는 크지 않으나 이온 에너지가 비교적 크며 그리드 광학(grid optic)계를 적절히 조절함으로써 이온빔의 조사 범위를 조절할 수 있는 장점이 있다.<sup>[17-18]</sup>

본 연구에서는 Kaufman형 이온총을 사용하여 유전체 다층 박막의 설계 및 제작시에  $\text{SiO}_2$ 와 짹을 이루어 고굴절률 박막으로 많이 사용되는  $\text{TiO}_2$ 를 이온빔 보조 중착법(IBAD)으로, 이온빔의 양이온 에너지와 전류 밀도를 조절하여 여러조건에서 박막을 중착하였다. 박막의 광학 상수와 조밀도의 변화를 측정하였으며, IBAD 박막과 이온빔을 사용하지 않고 기존의 방법으로 중착한 보통(conventional) 박막의 차이를 비교 분석하였다.

박막의 광학 상수를 측정하는 여러 방법들<sup>[19-20]</sup> 중에서 흡수가 작은 유전체 박막에 사용할 수 있는 포락선 방

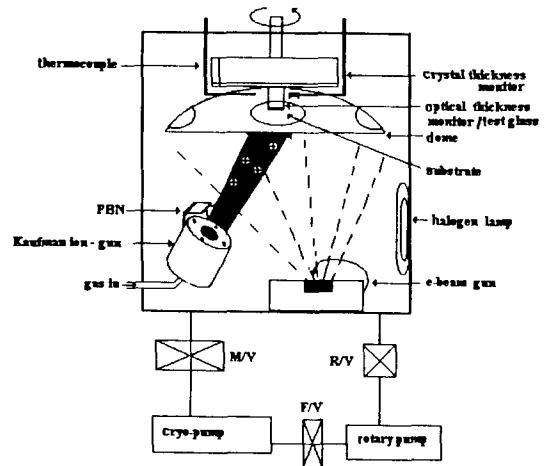


그림 1. 이온빔 보조 중착 챔버의 구조.

법을<sup>[21]</sup> 이용하여 가시광선 영역에서 광학 상수를 결정하였으며, 단층 박막의 조밀도 변화는 박막의 투과 파장 영역을 대기와 진공 중에서 측정하여 조사하였다.  $\text{TiO}_2$ 를 스페이서(spacer)층으로 하는 13층의  $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)$  혼대역 투과 필터(narrow band pass filter)를 이온빔 보조로 중착하였으며, 다층 박막의 조밀한 정도는 간섭 필터의 최고 투과 파장 이동을 대기와 진공 중에서 측정하여 조사하였고, 이를 이온빔 보조 중착하지 않은 보통 간섭 필터와 비교하였다. IBAD 박막의 원소 조성비는 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용하여, 결정 구조는 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 각각 조사하였다.

## II. 실험 장치

### 1. 이온빔 보조 중착 챔버의 구조

본 실험에 사용된 직경이 70 cm인 진공 중착 장비의 개략도가 그림 1에 나타나 있다. 진공 펌프는 회전 펌프(Edwards, E2M-80)와 cryo 펌프(CTI, CRYO-TORR 10)를 사용했으며, 진공도는 convectron gauge와 Bayard-Alpert형 ion gauge(Granville-Phillips, 307)를 사용하여 측정하였다. 챔버의 하단에는 물질을 증발시키는 전자총(Innotec, EB-8)과 열저항 장치가 있고, 그 옆에 이온빔 보조 중착을 위한 Kaufman형 이온총(Ion Tech, MPS 3000 PBN)이 기판에 대해 약 29° 기울어져 놓여있다. 이온총 상단에는 기판이 양전하로 대전되는 것을 막기 위한 중성화 장치인 plasma bridge neutralizer(PBN)이 있고, 이온총의 그리드에서 15.5 cm 떨어져 있는 shutter

위에 Faraday cup을 놓아 이온빔 전류 밀도를 측정하였다. 기판은 이온총으로부터 49 cm 높이에 있으므로 이온빔 전류 밀도를 기판의 위치에서 교정하였다. 박막의 두께 및 증착률은 챔버의 상단 중앙에 놓여있는 수정자 두께 측정기(quartz-crystal thickness monitor, Leybold, XTC/2)와 반사형 광학적 두께 측정기(optical thickness monitor, Dyn-Optics, 590)를 병행하여 사용하였다. 증착시 기판의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 할로겐 램프를 기판 하단에 설치하였으며, 온도 조절은 기판과 같은 높이에 열전쌍(thermocouple)을 놓고 이를 자동 온도 조절 장치와 연결시켜 사용하였다. 전자총을 사용할 때 챔버의 온도가 올라가서 outgas가 나오는 것을 막기 위하여 증착하기 전에 240°C에서 2시간 이상 챔버를 가열한 뒤 온도를 140°C로 낮추어 증착하였다.

그림 2는 본 실험에서 사용한 그리드 직경이 5 cm인 Kaufman형 이온총의 작동 원리와 양이온의 전류 밀도를 측정하는 Faraday cup의 작동 개요를 나타낸 그림이다. Mass flow controller(MFC)를 통하여 방전 챔버에 주입된 Ar 가스는 텅스텐 필라멘트에서 나와 양극(anode) 쪽으로 향하는 열전자와 충돌하여 이온화된 뒤, 양극 전압에 의한 척력과 가속 그리드에 걸려있는 음전압의 인력에 의하여 방전 챔버를 빠져나와 기판 쪽으로 가속되어 나간다. 기판이 양극으로 대전되는 것을 막기 위하여 PBN에서 Ar을 이온화하여 전자를 방출시키며 이때 전자의 양은 방전 챔버에서 나오는 양전하의 양보다 조금 많은 정도로 조절한다. 이온빔으로부터 15.5 cm 떨어진 곳에 놓여 있는 Faraday cup은 단면적이 0.5 cm<sup>2</sup>이고 음전하의 측정을 피하고 양이온 전류 밀도만을 측정하기 위하여 -30 V의 직류 전원이 공급되도록 구성되어 있다.

## 2. 박막의 증착

약  $8 \times 10^{-7}$  Torr의 기본 진공에서 Ar 가스를 MFC로 적당량(4 sccm)을 조절하여 이온총의 방전 챔버와 PBN 방전 챈버 속으로 각각 흐르게 하여 기판을 세척한 뒤, 산소의 부분 압력이  $3.2 \times 10^{-4}$  Torr가 되는 산소 분위기(50 sccm)에서 기판 온도  $140 \pm 20^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 TiO<sub>2</sub> 단층 박막을 전자총을 이용하여 두께가 약 400 nm 되도록 증착하였으며, 증착률은 0.3 nm/s로 일정하게 유지하였다. 양이온 에너지는 250 eV에서 750 eV 사이를 250 eV씩 증가시켰으며, 이온빔 전류 밀도는  $0 \sim 45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 변화시켰다.

(TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) 다층 박막으로는 협대역 투과 필터를 기판온도 140°C에서 증착하였다. 증착 조건은 TiO<sub>2</sub>의 증

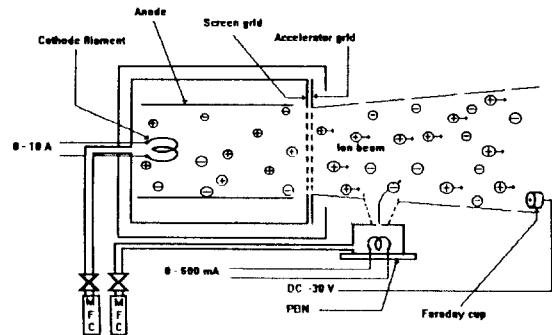


그림 2. Kaufman형 이온총의 구조 및 이온 전류밀도 측정 장치.

착률은 0.3 nm/s이고 SiO<sub>2</sub>의 증착률은 0.8 nm/s이며 산소의 부분 압력은  $1.3 \times 10^{-4}$  Torr였다. 이온빔 보조 증착 박막의 경우는 위와 같은 증착 조건에서 이온 에너지는 500 eV이고 이온빔 전류밀도는  $37.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였다. 박막의 증착률은 수정자 두께 측정기로 조절하였고 각 층의 두께는 광학적 두께 측정기를 이용하여 조절하였다.

기판은 분광 광도계와 X-선 회절 분석기에서의 측정을 위하여 슬라이드 글라스를 사용하였고, X-선 광전자분광기의 분석을 위해 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 슬라이드 글라스는 중류수로 회색을 시킨 마이크로 용액과 중류수로 각각 초음파 세척하고 3기압의 질소로 불어서 건조시킨 후, 증착전 진공 챔버 속에서 500 eV,  $65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온빔으로 약 5분간 이온빔 세척한 후 증착하였으며, 실리콘 웨이퍼도 이온빔으로 세척하였다.

## 3. 박막의 특성 조사 방법

이온빔 보조 증착 박막과 보통 박막의 광학적 특성으로는 광학 상수와 진공과 공기 중에서의 투과 영역의 변화를 측정하였다. TiO<sub>2</sub> 단층 박막의 광학 상수는 분광 광도계(Hitachi, U-2000)로 박막의 투과율을 측정한 뒤 포락선 방법을 이용하여 결정하였으며, 이온빔 보조 증착을 하지 않은 보통 박막과 이온빔 보조 증착을 한 박막의 굴절률(550 nm)을 비교하였다.

박막의 미세 구조 변화에 의한 박막의 진공과 공기 중에서 투과 파장 영역의 이동을 측정하기 위하여 그림 3과 같은 실험 장치를 이용하였다. 평행한 백색광을 진공 챔버 내의 박막에 수직으로 입사시키고, 박막을 투과한 빛을 광섬유로 단색화 장치(monochromator, Jovin Yvon, HR-320)에 들어가도록 하였으며 투과한 빛의 스펙트럼은 CCD 검출기를 이용한 광다중분석기(optical multi-chan-

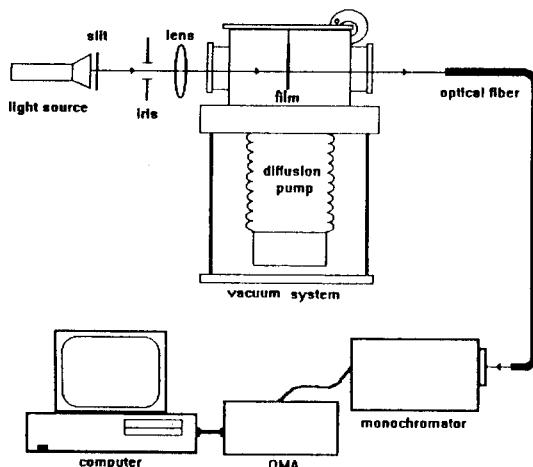


그림 3. 진공과 공기 중에서 박막의 투과 파장 영역 이동 변화 측정 장치.

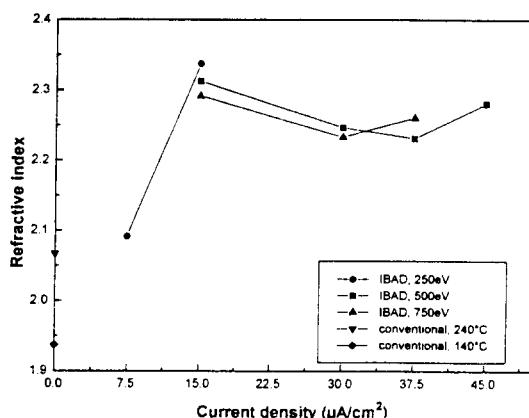


그림 4. 이온빔 전류밀도의 변화에 대한  $\text{TiO}_2$  박막의 굴절률.

nel analyser, Princeton Instruments, SMC-100)로 측정하였다. 진공 중에서 박막의 스펙트럼과 챔버에 공기를 주입한 후 박막의 스펙트럼을 비교 분석하였다.

$\text{TiO}_2$  박막의 원소 조성비(stoichiometry)와 불순물을 조사하기 위하여 X-선 광전자분광기를 이용하였으며, 박막의 결정 구조는 X-선 회절 분석기를 이용하였다.

### III. 실험 결과 및 논의

#### 1. 광학 상수

그림 4는 에너지  $E$ 가 250, 500, 750 eV일 때 이온 전류밀도  $J$ 를 0부터  $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 변화시키며 증착한  $\text{TiO}_2$  박막의 550 nm에서의 굴절률을 분포이다. 보통 박막의 경

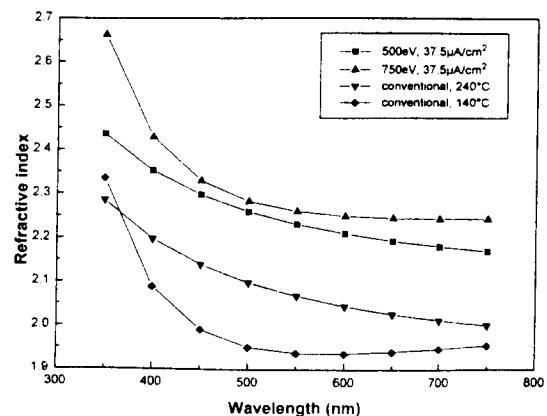


그림 5. 가시광선 영역에서의  $\text{TiO}_2$  박막의 분산.

표 1. 보통  $\text{TiO}_2$  박막과 IBAD  $\text{TiO}_2$  박막의 광학 상수 및 분산.

		$n$	$k$	$V$
Conventional $\text{TiO}_2$ Films	$T_s = 140^\circ\text{C}$	1.94	$4.2 \times 10^{-3}$	2.2
	$T_s = 240^\circ\text{C}$	2.07	$1.7 \times 10^{-3}$	4.2
IBAD $\text{TiO}_2$ Films	$E = 500 \text{ eV}$	2.23	$0.3 \times 10^{-3}$	4.6
	$E = 750 \text{ eV}$	2.26	$3.4 \times 10^{-3}$	3.0

우 기판 온도( $T_s$ )에 따라 굴절률이 다르게 나타나,  $T_s = 140^\circ\text{C}$  일 때 굴절률은 1.94이고,  $T_s = 240^\circ\text{C}$  일 때 굴절률은 2.07로 증가하였다. 한편  $T_s = 140^\circ\text{C}$  일 때 IBAD 박막의 굴절률은 보통 박막보다 크며,  $J = 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이상이면 굴절률이 2.20~2.35로 증가하였다. 즉 이온빔의 충격에 의하여  $\text{TiO}_2$  박막의 굴절률이 보통 박막보다 증가하고, 이는 기둥 구조가 감소된 보다 조밀한  $\text{TiO}_2$  박막이 증착된 것으로 판단된다. 이온총의 작동 범위 중  $E = 250 \text{ eV}$  일 때 전류 밀도는  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  보다 더 크게 증가시킬 수 없었으며,  $E = 750 \text{ eV}$  일 때 전류 밀도는  $37.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  보다 더 증가시킬 수 없었다.

그림 5에  $T_s = 140^\circ\text{C}$  와  $T_s = 240^\circ\text{C}$  일 때의 보통 박막과 비교적 빛의 흡수가 작은  $J = 37.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고  $E = 500 \text{ eV}$ , 750 eV일 때 IBAD 박막의 굴절률 분포를 가시광선 영역(350~750 nm)에서 나타내었다. 또한 박막의 분산을 나타내는  $V$  수를  $V = \frac{n_{550} - 1}{n_{350} - n_{750}}$ 로 정의하고 이를 박막의 550 nm에서의 굴절률( $n$ ), 소멸 계수( $k$ ), 분산( $V$  수)를 표 1에 비교하였다.

보통 박막의 경우  $T_s = 240^\circ\text{C}$ 에서 증착한 박막은  $T_s =$

140°C에서 증착한 박막보다 굴절률은 크고, 소멸 계수와 분산은 작다. 이는 일반적으로 보통  $\text{TiO}_2$  박막을 증착할 때 기판 온도를 약 300°C까지 증가시키는 이유와 일치하고 있다.

IBAD 박막의 굴절률은 보통 박막보다 크므로 박막의 조밀도가 이온빔 충격에 의해 증가된 것으로 판단된다.  $E=500\text{ eV}$ 일 때의 굴절률은  $E=750\text{ eV}$ 일 때보다 약간 작으며 소멸 계수는 매우 작다. 소멸 계수는  $E=500\text{ eV}$ 의 IBAD 박막이 가장 작으며,  $T_s=240^\circ\text{C}$ 일 때의 보통 박막이  $E=750\text{ eV}$ 일 때보다 작다. 박막의 분산도는  $E=500\text{ eV}$ 의 IBAD 박막이 가장 작으며,  $T_s=240^\circ\text{C}$ 일 때의 보통 박막이  $E=750\text{ eV}$ 일 때보다 작다. 이로부터 굴절률은 2.23으로 최대는 아니나 보통 박막보다 크며 소멸 계수와 분산이 작고 이온총의 작동이 원만한 이온빔 조건인  $E=500\text{ eV}$ ,  $J=37.5\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 일 때 IBAD 다층 박막 필터를 증착하였다.

이온총을 사용할 경우 이온빔의 에너지와 이온빔 전류 밀도를 독립적으로 조절할 수 있으므로, 이온빔 충격(bombardment)이 박막에 미치는 영향을 이온의 에너지 혹은 이온의 운동량으로 표현할 수 있다. 이온 에너지는 이온의 질량에 무관하고 이온빔에 의한 박막의 변화 특성(용력이 이온빔의 질량에 따라 변하므로, 이온빔 충격이 박막의 미세 구조에 영향을 주는 물리량으로 이온빔의 운동량을 사용한다<sup>[22]</sup>). 박막의 광학 상수도 미세 구조에 의해 결정되므로 본 연구에서는 광학 상수의 변화를 규격화 운동량(normalized momentum)  $P$ 로 나타내었다. 규격화 운동량  $P$ 는 증착 입자 당 이온의 운동량으로 정의되며

$$P = \gamma \sqrt{2m_i E_i}$$

로 표현된다.<sup>[23-24]</sup> 여기서  $\gamma$ 는 증착되는 입자 당 이온의 수로 이온 전류 밀도와 증착률로부터 구하여지는 상수이고,  $m_i$ 는 이온의 질량,  $E_i$ 는 이온의 에너지이다.

본 연구에서  $P$ 의 단위로는  $\text{MeV}/\text{c}$ 를 사용하였으며, 이 때  $P$ 는

$$P = 4.32 \times 10^{-2} \gamma \sqrt{2m_i E_i}$$

로 표현된다. 여기서  $m_i$ 의 단위는 원자 질량단위(atomic mass unit)이고,  $E_i$ 의 단위는  $\text{eV}$ 이며,  $c$ 는 빛의 속도이다. 한편  $\gamma = R_e/R_a$ 으로 정의된다.  $R_e = J/e$ 로 기판에 도착하는 이온의 도착율이고,  $R_a = D\rho A_e / w$ 로 기판에 도착하는 증착 입자의 도착율이며, 여기서  $D$ 는 증착 입자의 증착율,  $\rho$ 는 밀도,  $A_e$ 는 Avogadro 수,  $w$ 는 원자량이다. 이온빔을 받지 않은 보통 박막의 규격화 운동량은 정의에 의해

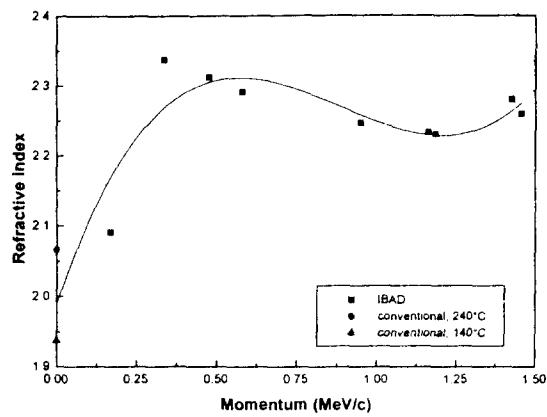


그림 6. 이온빔 운동량의 변화에 대한  $\text{TiO}_2$  박막의 굴절률.

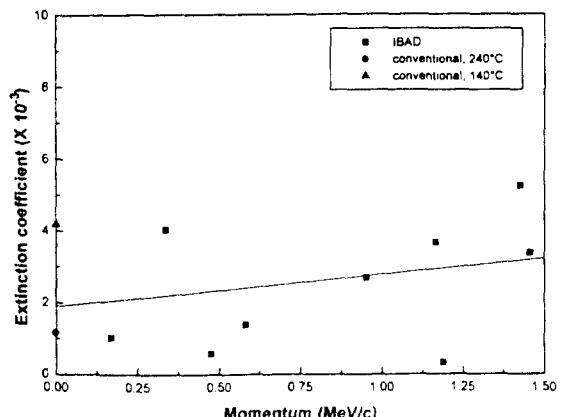


그림 7. 이온빔 운동량의 변화에 대한  $\text{TiO}_2$  박막의 소멸 계수.

$$P = 0 \text{ MeV}/\text{c}$$
이다.

본 실험에서 박막의 증착 조건과 이온빔의 변화에 따른 이온의 규격화 운동량  $P$ 는 0에서 1.45  $\text{MeV}/\text{c}$ 까지 변화시켰으며, 그림 6과 그림 7에 이온의 운동량에 대한 굴절률과 소멸 계수를 나타내었다. 그림 6에서 규격화된 운동량이 비교적 작은  $P=0.17 \text{ MeV}/\text{c}$ 일 때 IBAD 박막의 굴절률은  $T_s=240^\circ\text{C}$ 일 때 보다 약간 증가하였고, 규격화된 운동량이 0.3  $\text{MeV}/\text{c}$  이상에서 제작된 대부분의 IBAD 박막은 보통 박막보다 약 0.3 정도 증가하여 보다 bulk에 가까운 조밀한  $\text{TiO}_2$  박막이 증착된 것으로 판단된다.

이온의 운동량에 대한 소멸 계수의 변화를 그림 7에 나타내었다. 보통 박막( $P=0 \text{ MeV}/\text{c}$ )의 경우  $T_s=240^\circ\text{C}$ 에서 증착한 박막의 소멸 계수는  $T_s=140^\circ\text{C}$ 에서 증착한

박막의 소멸 계수보다 작으며,  $P$ 가 증가함에 따라 IBAD 박막의 소멸 계수는 보통 박막의 소멸 계수와 비교할 때 일부  $10^{-3}$  이하의 소멸 계수가 작은 IBAD 박막들이 있으나, 대부분의 박막들은 큰 차이를 나타내지 않았다. 빛의 흡수와 관련된 소멸 계수는 원소 조성비가 완전하지 않거나 불순물이 포함되어 있을 경우 증가한다. 본 실험에서 IBAD 박막과 보통 박막의 소멸 계수의 변화가 크지 않은 것은 두 경우의 원소 조성비와 불순물의 차이가 작기 때문으로 보인다.

그림 6과 그림 7에서도 알 수 있듯이 이온빔 충격에 의해 박막의 기둥 구조가 감소하여 일반적으로 굴절률은 증가하지만, 소멸 계수는 보통 박막과 비슷하거나 때로는 크다는 것이다. 따라서 IBAD로 광학박막을 제작하는 경우 bulk에 가까운 굴절률을 갖으며 빛의 흡수가 작은 이온빔 조건을 찾아야 할 것으로 보인다.

## 2. 투과 파장 영역의 이동 측정

### 2.1 단층 $\text{TiO}_2$ 박막

IBAD  $\text{TiO}_2$  박막의 굴절률이 증가하는 것은 이온빔의 충격에 의해 박막의 미세 구조가 조밀하여졌기 때문이다. 박막이 IBAD에 의하여 조밀해진 정도를 측정하기 위해 공기와 진공 중에서  $\text{TiO}_2$  박막의 투과 파장 영역을 그림 3과 같은 실험 장치를 이용하여 측정하였다.

그림 8과 그림 9는 각각  $\text{TiO}_2$  보통 박막과 IBAD 박막 ( $E=500 \text{ eV}, J=37.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )의 투과 파장 영역을 공기와 진공 중에서 측정한 것이다. 보통 박막의 경우 그림 8에서와 같이 진공에서  $574.4 \text{ nm} (= \lambda_0)$ 에서 나타나는 극대 투과율이 공기에 노출된 경우  $609.7 \text{ nm}$ 로 약  $35.3 \text{ nm}$  ( $=\Delta\lambda$ ) 이동하였으며, 이를 상대 이동량으로 표현하면  $\Delta\lambda/\lambda_0 = 6.1\%$ 이다. 한편  $E=500 \text{ eV}, J=37.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 Ar 이온빔 보조증착에 의하여 제작된 박막의 투과 파장 영역은 그림 9에서와 같이 진공에서  $600.3 \text{ nm}$ 의 극대 투과율이 공기 중에서는  $603.0 \text{ nm}$ 로 약  $2.7 \text{ nm}$  이동하였으며 상대 이동량은  $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0.5\%$ 이다.

IBAD 박막과 보통 박막에서 투과 파장 영역의 이동량이 다른 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 보통 박막은 기둥 구조를 가지고 있으며, 진공 중에서는 기둥과 기둥 사이의 빈공간이 진공의 굴절률이나, 공기 중에 노출될 경우 기둥과 기둥 사이로 공기 중의 습기가 흡착되어 빈공간이 습기로 채워지게 되며 빈공간의 굴절률이 습기의 굴절률로 증가하게 된다. 따라서 공기 중에서 박막의 굴절률은 증가하고 이에 따른 광경로도 증가하게 되며, 투과 파장 영역은 장파장 쪽으로 이동하게 된다. 한편 IBAD 박막은 성장하는 동안 이온빔 충격에 의하여

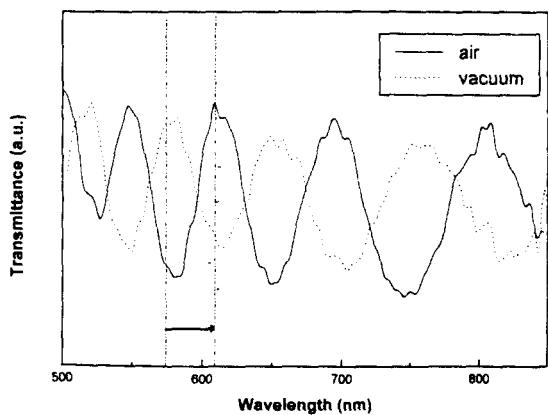


그림 8. 보통  $\text{TiO}_2$  박막의 진공과 공기 중에서 투과 파장 영역 이동 ( $\Delta\lambda/\lambda_0 = 6.5\%$ ).

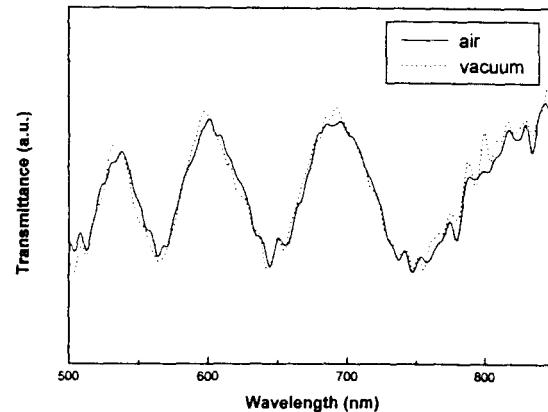


그림 9. IBAD  $\text{TiO}_2$  박막의 진공과 공기 중에서 투과 파장 영역 이동 ( $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0.5\%$ ).

기둥 구조가 거의 없어 빈공간이 박막으로 채워져 조밀한 박막으로 형성되었으므로, 공기 중 노출시 습기의 흡착이 보통 박막에 비해 현저히 작아진다. 따라서 공기와 진공 중에서의 굴절률 변화가 거의 없으며 이에 따른 투과 파장 영역의 이동이 거의 없게 된다.

### 2.2 ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) 다층 박막

이온빔 보조 증착에 의하여 조밀하여진 단층  $\text{TiO}_2$  박막의 특성을 확장하여, ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) 다층 박막 임프 필터를 증착하였으며, 다층 박막의 공기와 진공 중에서의 투과 파장 영역의 이동량을 단층 박막과 동일한 방법으로 측정하였다.

측정을 위하여 제작한( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) 다층 박막은 혼대역 투과 필터로

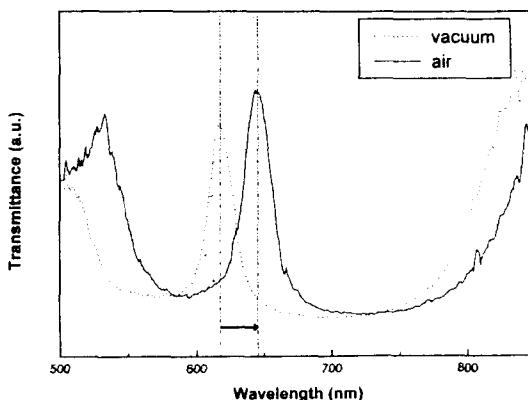


그림 10. 보통 협대역 투과필터의 진공과 공기 중에서 최고 투과 파장의 이동 ( $\Delta\lambda/\lambda_0 = 4.5\%$ ).

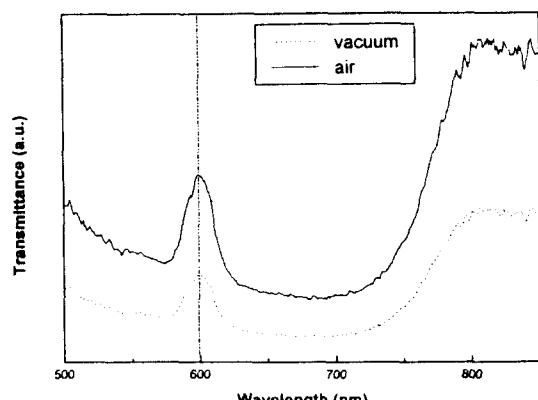
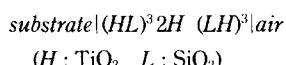


그림 11. IBAD 협대역 투과필터의 진공과 공기 중에서 최고 투과 파장의 이동 ( $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0.1\%$ ).



과 같은 구조를 갖는다. 고굴절률 박막( $H$ )은 광학적 두께가  $\lambda/4$ 인  $TiO_2$ 이고, 저굴절률 박막( $L$ )으로는  $150^\circ C$ 의 기판 온도에서 0.98의 높은 조밀도를<sup>[10]</sup> 갖는  $SiO_2$ 이며 광학적 두께는  $\lambda/4$ 이다. 협대역 투과 필터를 제작한 것은 투과 영역이 좁아 투과 파장 영역의 이동을 쉽게 측정할 수 있고, 최고 투과 파장을 결정하는  $\lambda/2$  스페이서 층으로  $TiO_2$ 를 사용하여 이온빔이  $TiO_2$ 에 주는 영향을 보다 정확하게 측정하기 위함이다.

이온빔 보조 증착하지 않은 보통 협대역 투과 필터의 공기와 진공 중에서 최고 투과 파장의 이동이 그림 10에 나타나 있다. 진공 중에서 최고 투과파장은  $617.5\text{ nm} (= \lambda)$ 이고 공기 중에서 최고 투과파장은  $645.3\text{ nm}$ 로, 최고 투과파장이  $27.8\text{ nm} (= \Delta\lambda)$  장파장 쪽으로 이동하였으며, 진공 중에서의 최고 투과파장에 대한 상대 이동량은  $\Delta\lambda/\lambda_0 = 4.5\%$ 이다. 각 층의 조밀도가 낮아 박막 중에 포함되어 있는 빈공간이 공기의 수분을 흡수하였으며, 특히 스페이서 층의 광학적 두께가 증가하여 최고 투과파장이 장파장 쪽으로 이동한 것으로 판단된다.

그림 11은  $E = 500\text{ eV}$ ,  $J = 37.5\text{ }\mu A/cm^2$ 일 때의 IBAD 협대역 투과 필터의 공기와 진공 중에서의 최고 투과파장의 이동을 나타낸 것이다. 진공 중에서 필터의 최고 투과파장은  $600.7\text{ nm}$ 이고 공기 중에서 필터의 최고 투과필터의 파장은  $601.2\text{ nm}$ 로 약  $0.5\text{ nm}$  장파장 쪽으로 이동하였으며 상대 이동량은  $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0.1\%$ 로 보통 필터에 비하여 매우 작다.

IBAD 단층 박막과 유사하게 IBAD 다층 박막의 경우에도 이온빔 보조 증착에 의하여 각 층의 조밀도가 증

가하였으므로, 진공 중의 간섭 필터가 공기에 노출되어도 최고 투과파장이 이동하지 않는 것으로 판단된다.

### 3. 원소 조성비

X-선 광전자 분광기를 이용하여  $TiO_2$  박막의 성분을 분석한 결과 중 하나를 그림 12에 나타내었다. 광대역 주사(그림 12(a))에서 박막은 Ti와 O으로만 구성되어 있으며, 이온빔으로 사용한 Ar과 이온총과 전자총에서 필라멘트로 사용한 W 및 진공펌프와 진공챔버에 의한 오염은 없었다. 그림의 C는 박막의 분석시 표면을 에칭(etching)하지 못하여 분석 챔버에 잔존하는 C가 나타나진 것으로 보인다. 그림 12의 (b)와 (c)에서와 같이 고해상도 주사한 Ti와 O를 Gaussian 곡선맞춤하여 표면의 산소를 제외하고 박막의 원소 조성비를 구하였다. 측정한 IBAD 박막과 보통 박막의 원소 조성비는 모두 Ti이 33~34%이고 O가 66~67%이었다. 즉 보통 박막의 경우 산소를 챔버에 주입시켜 주었고, IBAD 박막의 경우 이온빔 충격에 의한 O의 preferential sputtering이나 챔버의 오염이 박막에 나타나지 않았으므로 두 경우 모두 원소 조성비가 정상적인  $TiO_2$ 를 증착할 수 있었던 것으로 보인다. 단 이온의 에너지가  $750\text{ eV}$ 인 경우에는 약 1.2%의 Ar을 관측할 수 있었으며, 이는 높은 에너지의 Ar 이온이 일부 주입된 것으로 판단된다.

원소 조성비가 완전하지 않거나 불순물이 들어 있으면 광학적으로 빛의 흡수가 증가한다. 그림 7에서 IBAD 박막의 소멸 계수의 변화가 보통 박막에 비해 크지 않은 것은 두 경우 모두 원소 조성비가 정상이고 불순물의 차이가 거의 없기 때문인 것으로 판단된다.

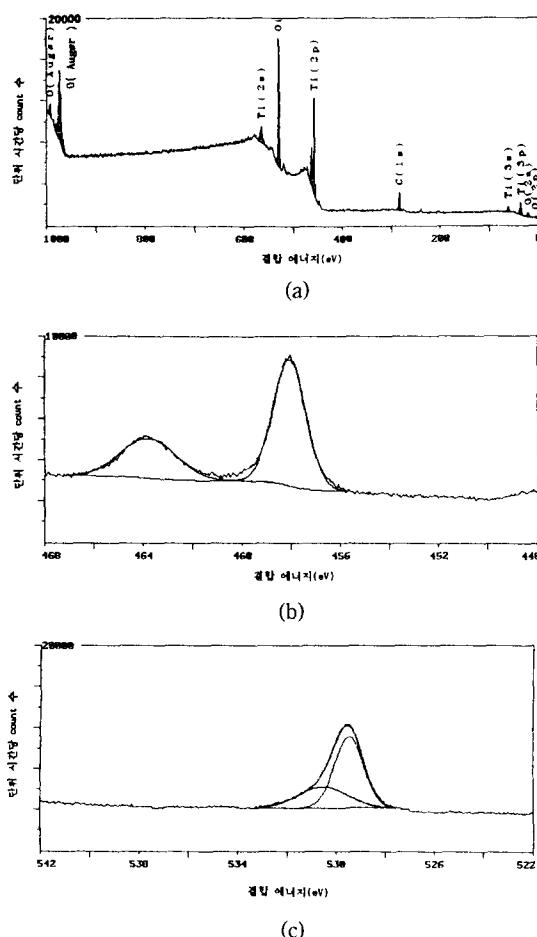


그림 12.  $\text{TiO}_2$  박막의 X-선 광전자 분석. x축: 결합 에너지(eV), y축: 단위 시간당 count 수. (a) Wide scan, (b) Ti 2p, (c) O 1s.

#### 4. 결정 구조

이온빔 충격이  $\text{TiO}_2$  박막 결정 구조에 주는 영향을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석기를 이용하였다. 참고로 140°C에서 유리 기판 위에 증착한 보통 박막을 X-선 회절 분석기에서 측정하고, 이를 300°C에서 열처리(annealing)한 후 다시 측정하였다. X-선 회절 분석기에서 측정한 결과 X선의 특정 입사각( $2\theta$ )에서 피크를 나타내지 않은 것으로 미루어 보아 IBAD  $\text{TiO}_2$  박막의 결정구조는 본 연구에서 시행한 이온빔의 에너지와 이온빔 전류 밀도 범위에서는 모두 비정질이었으며, 열처리 전과 후의 보통 박막도 모두 비정질이었다. 따라서 본 연구에서 이온빔 충격은  $\text{TiO}_2$  박막의 결정 구조에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

Kaufman 이온총에서 나오는 Ar 이온빔으로 성장하는 박막에 충격을 주어 박막의 여러 특성을 변화시킬 수 있는 이온빔 보조 증착법(IBAD)을 이용하여, 기판 온도가 비교적 저온인 140°C에서 굴절률이 보통 박막보다 크고 미세 구조가 조밀한  $\text{TiO}_2$  박막을 증착하였다. 이온의 운동량이 0.3 MeV/c 이상이면 IBAD 박막의 굴절률은 2.20~2.35로 보통 박막의 1.94 보다 크게 증가하였으며, 소멸 계수는 보통 박막과 비슷하거나 약간 증가하였다.

진공과 공기 중에서  $\text{TiO}_2$  단층 박막과  $\text{TiO}_2$ 를 스페이서로 이용한 협대역 투과 필터의 투과 파장 영역의 이동 변화는 IBAD 박막이 보통 박막보다 매우 작았다. 특히 협대역 투과 필터의 경우 IBAD 간섭필터는 최고 투과 파장의 상대 이동량이 약 0.1%로, 보통 간섭필터의 상대 이동량 4.5%에 비해 무시할 수 있을 정도였다. 따라서 IBAD 박막이 보통 박막보다 광학적으로 안정되어 있으며 박막의 미세 구조가 조밀해진 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 증착한 IBAD 박막과 보통  $\text{TiO}_2$  박막 모두 원소 조성비는 정상적인  $\text{TiO}_2$  박막이었고, 결정 구조는 비정질이었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. A. Macloed, *Thin-film optical filters*, 2nd Ed., (Adam-Hilger, Bristol, 1986).
- [2] K. H. Guenther and H. K. Pulker, "Electron microscopic investigations of cross sections of optical thin films", *Appl. Opt.*, **15**, 2992(1976).
- [3] K. H. Guenther, "Microstructure of vapor-deposited optical coatings", *Appl. Opt.*, **23**, 3806(1984).
- [4] M. G. Krishna, K. N. Rao, and S. Mohan, "Optical properties of ion assisted deposited zirconia thin films", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 3451(1992).
- [5] G. Hass, *Physics of thin films*, Vol. 8, (Academic Press, 1975), pp. 51-98.
- [6] S. Pongratz and A. Zöller, "Plasma ion-assisted deposition: A promising technique for optical coatings", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 1987(1992).
- [7] F. Flory, E. Pelletier, G. Albrand and Y. Hu, "Surface optical coatings by ion assisted deposition techniques: study of uniformity", *Appl. Opt.*, **28**, 2952(1989).
- [8] J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and

- topography of thick sputtered coatings”, J. Vac. Sci. Technol., **11**, 666(1974).
- [9] J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, and H. R. Kaufman, *Handbook of ion beam processing technology*, (Noyes Publications, New Jersey, 1989).
- [10] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, (Elsevier Science Publishers B.V., 1984).
- [11] H. K. Pulker, “Modern optical coating technologies”, SPIE **1019**, 138(1988).
- [12] H. K. Pulker, “Ion plating as an industrial manufacturing method”, J. Vac. Sci. Technol., **A10**, 1669 (1992).
- [13] C. M. Kennemore III and U. J. Gibson, “Ion beam processing for coating  $MgF_2$  onto ambient temperature strates”, Appl. Opt., **23**, 3608(1984).
- [14] M. S. Al-Robaee, L. Shivalingappa, K. N. Rao and S. Mohan, “Influence of substrate temperature on the properties of argon-ion-assisted-deposited  $CeO_2$  films”, Thin Solid Films, **221**, 214(1992).
- [15] 한성홍, 김석원, H. A. Macleod, “ $TiO_2$  박막의 두께에 따른 실시간 스트레스 측정에 관한 연구”, 한국광학회지 **4**, 260(1993).
- [16] H. R. Kaufman, J. J. Cuomo and M. E. Harper, “Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering”, J. Vac. Sci. Technol., **21**, 725(1982).
- [17] H. R. Kaufman and R. S. Robinson, *Operation of Broad-beam Sources*, (Commonwealth Scientific Corporation, 1987).
- [18] H. R. Kaufman, R. S. Robinson and R. I. Seddon, “End-Hall ion source”, J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 2081(1987).
- [19] J. M. Bennett, E. Pelletier, G. Albrand, J. P. Borgogno, B. Lazarides, C. K. Carniglia, R. A. Schmell, T. H. Allen, T. Tuttle-Hart, K. H. Guenther, and A. Saxon, “Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques”, Appl. Opt., **28**, 3303(1989).
- [20] D. P. Arndt, R. M. A. Azzam, J. M. Bennett, J. P. Borgogno, C. K. Carniglia, W. E. Case, J. A. Dbrowolski, U. J. Gibson, T. Tuttle-Hart, F. C. Ho, V. A. Hodgkin, W. P. Klapp, H. A. Macleod, E. Pelletier, M. K. Purvis, D. M. Quinn, D. H. Strome, R. Swenson, P. A. Temple, and T. F. Thonn, “Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials”, Appl. Opt., **23**, 3571(1984).
- [21] 황보창관, 진진희, 박대윤, 이민희, “포락선 방법을 이용한 흡수가 작은 박막의 광학 상수 및 두께 결정”, 한국광학회지 **3**, 1(1992).
- [22] C. K. Hwangbo, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous, and S. Y. Kim, “Ion assisted deposition of thermally evaporated Ag and Al films”, Appl. Opt., **28**, 2769(1989).
- [23] J. P. Lehan, Y. Mao, B. G. Bovard and H. A. Macleod, “Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films”, Thin Solid Films, **203**, 227(1991).
- [24] H. Windischmann, “Intrinsic stress in sputtered thin films”, J. Vac. Sci. Technol., **A9**, 2431(1991)

### Optical Properties of $TiO_2$ Thin Films Prepared by Ion-beam Assisted Deposition

H. J. Cho, H. S. Lee, C. K. Hwangbo, M. H. Lee, and D. Y. Park  
*Department of Physics, College of Science, Inha University, Inchon 402-751, Korea*

(Received: December 23, 1993)

Optical properties of  $TiO_2$  thin films prepared by ion-beam assisted deposition(IBAD) were investigated. The result shows that the refractive index of IBAD  $TiO_2$  thin films measured by an envelope method is closer to that of the corresponding bulk than that of conventionally deposited  $TiO_2$  thin films and the packing density of IBAD  $TiO_2$  thin films measured by a vacuum-to-air spectral shift of films increases drastically. The vacuum-to-air spectral shift of an IBAD ( $TiO_2/SiO_2$ ) multilayer interference filter was negligible as compared to that of a conventional interference filter and so the IBAD filter is denser and more stable optically than the conventional filter. Also it is observed that the IBAD and conventional  $TiO_2$  thin films are stoichiometric and amorphous.