

SiO₂/TiO₂/ZrO₂ 광대역 반사방지막의 제작 및 광학적 특성 분석

강만일¹ · 류지욱^{1*} · 김기원² · 김찬희² · 백영기² · 이동현² · 이성룡²

¹공주대학교 물리학과, 공주 314-701

²충남과학고등학교, 공주 314-920

(2008년 2월 27일 받음)

RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 SiO₂/TiO₂/ZrO₂ 광대역 반사방지막을 단계별로 제작하였고, 분광타원계와 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 박막의 두께, 굴절률 및 투과율 스펙트럼을 300~900 nm의 파장 영역에 걸쳐 측정 및 분석하였다. 측정 및 분석된 박막의 두께, 굴절률 및 투과율 스펙트럼을 설계값과 비교·평가한 결과 각층의 두께, 굴절률의 차이에 따른 투과율의 변화를 분석할 수 있었고, 박막의 두께보다는 굴절률과 굴절률의 분산형태가 투과율의 변화에 더 크게 기여함을 알 수 있었다.

주제어: 반사방지막, 분광타원법, RF 스퍼터링, Sellmeier, Tauc-Lorentz

I. 서 론

광학박막은 광학소자나 기관 위에 적층한 단층 또는 다층의 유전체막, 금속막, 혹은 양자의 조합에 의하여 만들어진 막으로 광파의 전파특성을 변화시키는 것을 말한다. 광학박막은 다양한 설계를 통하여 반사방지막, 레이저 반사경, 대역 필터, 편광 필터, 반투과경, 빛에너지의 선택적 흡수를 위한 박막 등으로 제작할 수 있으며[1,2], 박막의 광학적 특성을 각종 기기에서 요구되는 조건에 맞게 변화시키는 수단으로 사용되고 있다. 광학박막의 광학적, 화학적, 구조적 특성은 덩어리(bulk) 물질과는 다른데 이는 박막의 미세구조와 원소조성비가 다르기 때문이다[3]. 또한 다층 광학박막을 제작할 때 일어나는 제작상의 현실적인 문제점들에 의해 박막의 설계시 가정된 균일하고 등방적인 박막과 달리 그 광학적, 구조적 특성이 왜곡된다. 따라서 다양한 방법에 의해 제작된 광학박막의 광학적 특성이나 광학적 구조에 대한 분석이 수반되어야 한다[4-6].

제작조건에 따른 광학상수의 변화는 박막의 설계 및 제작에 있어서 알아야 할 가장 중요한 정보이다. 또한 같은 조건에서 제작된 박막이라도 광학상수를 결정하는 방법에 따라 광학상수의 값에 미세한 차이가 있을 수 있기 때문에 박막의 광학상수를 결정하기 위한 다양한 방법이 연구되고

있다[7-9]. 타원법(ellipsometry)은 박막의 광학상수와 두께를 동시에 결정하는 대표적인 방법이며, 박막을 구성하는 물질들의 광학상수를 분산관계식을 이용한 수치해석을 통하여 물질들의 광학상수를 결정하고, 물질들의 물리적인 조성비에 따라 이 값을 Bruggeman의 EMA(effective medium approximation) 이론 등에 적용하여 박막의 광학상수를 결정한다[10-15].

본 연구에서는 SiO₂/TiO₂/ZrO₂를 이용하여 7층의 광대역 반사방지막을 설계하였다. 반사방지막은 유리나 플라스틱 기관 등의 반사율을 줄이고 투과율을 증가시키는 것을 목적으로 하며 안경렌즈, 텔레비전 화면, CD나 DVD의 pickup 렌즈, 광통신에서의 화이버 단면 등 광학부품에는 없어서는 안 될 기초기술이다. 설계된 박막은 RF 스퍼터링 시스템(RF sputtering system)을 이용하여 단계별로 제작하였고, 분광타원계(spectroscopic ellipsometer)와 UV-Vis 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer)를 이용하여 박막의 두께, 굴절률 및 투과율 스펙트럼을 300~900 nm의 파장 영역에 걸쳐 측정 및 분석하였다. 또한 AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 단계별시료의 표면상태를 조사하였다. 측정 및 분석된 박막의 두께, 굴절률 및 투과율 스펙트럼을 설계값과 비교·평가하여 박막의 두께 및 굴절률의 차이가 투과율에 미치는 효과에 대해 논의하였다.

* [전자우편] jwryu@kongju.ac.kr

II. 실험방법

본 연구에서는 SiO₂/TiO₂/ZrO₂를 이용하여 7층의 단면 광대역 반사방지막을 400~900 nm의 파장 영역에 걸쳐 96 % 이상의 투과율을 목표로 설계하였고, 설계에는 Essential Macleod(Ver. 8.16) 프로그램을 사용하였다.

설계된 박막의 제작에 사용된 장치는 RF 스퍼터링 시스템(태백진공)으로 진공을 형성하고 유지시키는 진공 시스템과 타깃, RF 전원공급장치, 기판홀더, 가스 주입장치, 온도조절장치로 구성되어 있다. 박막의 제작을 위해 8.0×10⁻⁶ torr 이하까지 초기 진공상태를 만든 다음 Ar 가스를 30 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약 1.5~2.0×10⁻² torr가 되도록 하였고, 각각 SiO₂는 120 W, TiO₂는 150 W, ZrO₂는 100 W,의 RF 파워를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 스퍼터링은 상온에서 가스 유입량을 일정하게 한 상태에서 두께가 0.3 mm 두께의 cover glass 기판에 제작하였다. 다층박막의 제작에 앞서 제작에 사용된 SiO₂, ZrO₂, TiO₂의 RF 파워와 스퍼터링 시간에 따른 증착률 조사를 하였고, 이 결과를 이용하여 각 물질의 적절한 RF 파워와 박막 각 층의 스퍼터링 시간을 결정하였다. Table 1에 스퍼터링 조건을 나타내었고, Table 2에는 광대역 반사방지막의 제작조건을 나타내었다.

제작된 박막의 타원상수 측정에 이용된 분광타원계(spectroscopic ellipsometer, Jobin-Yvon, UVISSEL)는 광탄성변조기(photoelastic modulator)를 이용하여 박막

Table 1. Sputtering conditions

Target Size	4.0" disk
Base Pressure	< 8.0×10 ⁻⁶ torr
Total Gas Pressure	1.5~2.0×10 ⁻² torr
Anode-Cathode Spacing	10 cm
Working Gas	Ar(99.999 %)
Rotating Speed of Substrate	50 rpm
Substrate Temperature	room temperature
Substrate	glass

Table 2. Deposition conditions of broadband anti-reflective multi-layer thin films

Materials	AR Multi-layers	
	RF Power(W)	Sputtering Time(min)
SiO ₂	120	55, 170, 20, 285
TiO ₂	150	50
ZrO ₂	100	182, 196

에 입사하는 빛의 편광상태를 50 kHz의 진동수로 변조시키는 위상변조방식이다. 광원으로는 출력이 75 W이고 파장 영역이 260~1700 nm인 제논 아크등을 사용하였다. 광 측정장치로는 초점거리가 460 mm이고 1200 grooves/mm 격자를 갖는 분광기(Jobin-Yvon, HR 460)를 사용하였다. 시료의 표면에 대한 입사각은 65°로 하였으며 스펙트럼의 측정범위는 0.75~4.2 eV(295~1652 nm)에 걸쳐 측정하였다.

제작된 박막의 투과율은 1024 채널의 광다이오드 array detector를 장착한 UV-Vis 분광광도계(Scinco, S-3100)를 사용하여, 300 nm~900 nm의 파장영역에 걸쳐 측정하였고, 측정입사각은 0°로 고정하였다.

박막의 표면은 AFM(Park Scientific Instrument, Autoprobe-CP)을 이용하여 조사하였고, 박막 표면의 rms(root mean square) 값을 구하였다.

III. 결과 및 논의

400~900 nm에서 96 % 이상의 투과율을 갖도록 설계된 단면 SiO₂/TiO₂/ZrO₂ 광대역 반사방지막의 단계별 시료들의 타원상수에 대한 최적맞춤은 TiO₂와 ZrO₂는 Tauc - Lorentz, SiO₂는 Sellmeier, 기판으로 사용한 cover glass는 New Amorphous 분산관계식으로 수행하였다[12-15]. 각 시료들의 분석은 전 단계 시료의 분석결과를 되먹임하였다. Table 3에 두께에 대한 분석결과를 설계값과 비교하여 나타내었다. 분석결과를 설계값과 비교한 결과 ②TiO₂ 층과 ④ZrO₂ 층의 두께가 각각 +13 nm, -14.1 nm의 큰 차이를 보였고, SiO₂ 층들에서는 ⑤층에서만 +7.2 nm의 큰 차이를 보였다. Table 4에서 6까지에는 기판, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ 층의 분석에 사용된 분산관계식들의 분산변수들의 값을 각 층별로 비교하여 나타내었다. SiO₂ 층들에 대한 분산변수들의 값은 거의 비슷하였지만, ZrO₂ 층들에서는 분산변수들의 값이 비교적 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 굴절률 스펙트럼에 직접적으로 관계되며, 각 층들의 굴절률 스펙트럼을 비교한 Fig. 1에서 4까지의 결과에서 확인된다.

Table 3. Design and analysis thickness of SiO₂/TiO₂/ZrO₂ broadband anti-reflective multi-layer thin films

layers	Materials	Design Thickness (nm)	Analysis Thickness (nm)
⑦	SiO ₂	92.4	90.3
⑥	ZrO ₂	76.9	71.3
⑤	SiO ₂	5.0	12.2
④	ZrO ₂	62.6	48.5
③	SiO ₂	35.0	33.4
②	TiO ₂	16.7	29.7
①	SiO ₂	9.3	6.6
Substrate	glass	-	-

Table 4. New amorphous dispersion parameters of glass(substrate)

layers	Materials	n_{∞}	ω_g	f_j	ω_j	Γ_j
Substrate	glass	1.526	4.137	0.081	4.345	0.151

Table 5. Sellmeier dispersion parameters of SiO₂ layers

layers	Materials	A	B	λ_0
①	SiO ₂	1.988	0.074	255.0
③	SiO ₂	2.012	0.075	252.0
⑤	SiO ₂	2.015	0.082	248.5
⑦	SiO ₂	2.021	0.080	252.8

Table 6. Tauc-Lorentz dispersion parameters of TiO₂ and ZrO₂ layers

layers	Materials	E_g	ϵ_{∞}	A	E_0	C
②	TiO ₂	3.289	0.860	131.1	4.738	0.8841
④	ZrO ₂	4.300	1.002	217.9	5.858	0.0001
⑥	ZrO ₂	4.311	0.325	132.6	7.433	0.0131

Fig. 1에서 4가지에는 설계에 사용한 굴절률과 분산관계식에 의해 얻어진 기관과 각 층의 굴절률 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 설계에 사용한 굴절률은 Essential Macleod 프로그램에 내장된 굴절률이며, 각 층의 번호는 그 번호에 해당하는 단일 층을 표시한 것이다. 비교결과 기관의 굴절률은 분석값이 약간 작았으며 SiO₂ 층들의 굴절률은 전체적으로 350 nm 이상에서 설계값에 비해 0.01 정도 작았고, TiO₂ 층의 굴절률은 400 nm에서 작아지기 시작하여 장파장 쪽으로 갈수록 더 작아져 900 nm에서는 0.10 정도의 차이를 보였다. ZrO₂ 층들의 굴절률은 다른 층들에 비해 설계값과의 차이가 가장 크게 나타났다. ④ ZrO₂ 층의 경우 전체적으로 0.05 정도의 차이를 보였으나, ⑥ ZrO₂ 층에서는 장파장 쪽으로 갈수록 그 차이가 점점 증가하여, 800 nm에서는 0.11 정도의 차이를 보였다. 또한 ZrO₂ 층들 사이의 굴절률 차이도 컸고, 굴절률의 분산형태도 크게 달랐다. 이러한 이유는 ZrO₂의 두께 증가에 따른

박막의 불균질성에 의한 것으로 생각된다. ZrO₂는 박막의 표면에 가까워짐에 따라 굴절률이 작아지는 음의 불균질성이 나타난다. 이러한 불균질성은 ZrO₂의 정방정계와 단사정계의 2가지 결정계에 기인하며 박막의 응축과정에서 깊이 따른 결정계의 분포가 달라진다. 이 때문에 박막의 두께가 50 nm 이상으로 두꺼워지면 불균질성이 현저하게 나타난다[5,6]. Table 3의 결과에서 ④ ZrO₂ 층의 두께는 48.5 nm인데 비해 ⑥ ZrO₂ 층의 두께는 71.3 nm였다. 따라서 ZrO₂ 층들 사이의 굴절률과 그 분산형태의 차이는 ZrO₂의 두께 증가에 따른 박막의 불균질성의 증가에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 단계별로 제작된 SiO₂/TiO₂/ZrO₂ 광대역 반사방지막의 ①, ②, ⑥, ⑦ 시료의 1 μm×1 μm 크기의 표면에 대한 AFM 영상을 3D로 나타내었고, table 4에는 단계별시료에 대한 표면거칠기층의 rms 두께를 나타내었다. Table 7과 Fig. 5의 결과에서와 같이 전체적으로 표면의

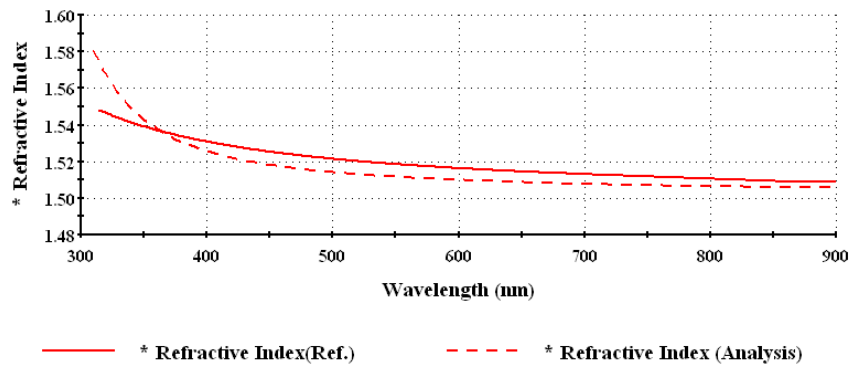


Fig. 1. Comparison of refractive index spectra of substrate (grass)

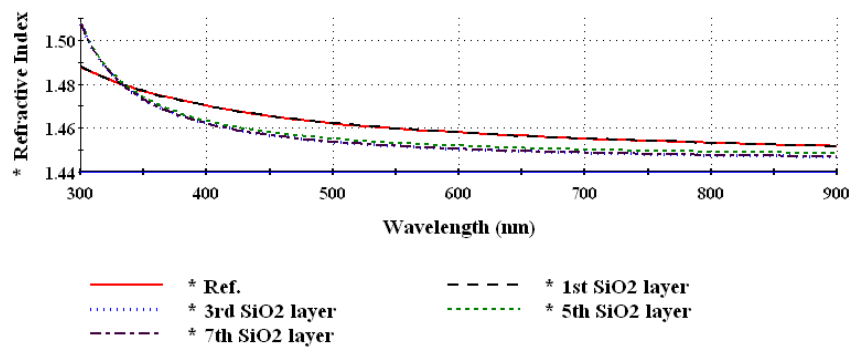


Fig. 2. Comparison of refractive index spectra of SiO₂ layers

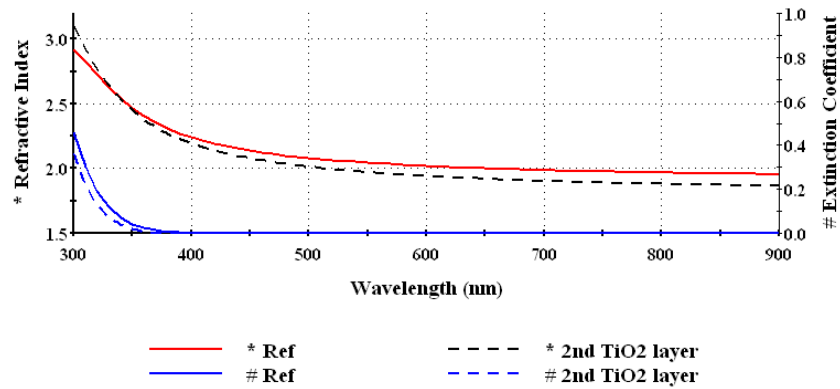


Fig. 3. Comparison of refractive index spectra of TiO₂ layer

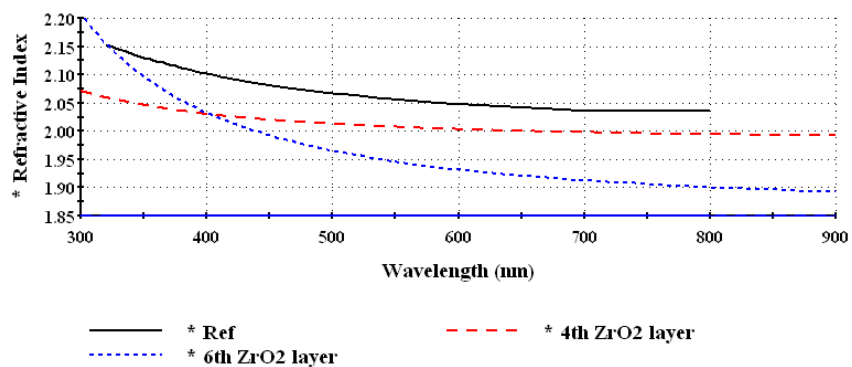


Fig. 4. Comparison of refractive index spectra of ZrO₂ layers

Table 7. Rms thickness of roughness layer of each samples

Layers	①SiO ₂	②TiO ₂	③SiO ₂	④ZrO ₂	⑤SiO ₂	⑥ZrO ₂	⑦SiO ₂
rms(nm)	0.27	0.40	0.65	0.96	1.24	1.81	2.22

상태는 매우 좋았으나, 층이 증가할수록 표면거칠기층이 증가하였고, 마지막 층인 ⑦SiO₂에서는 2.22 nm의 표면 거칠기층이 존재하였다.

Fig. 6에서 13까지는 기관과 단계별 시료들의 설계, 분석, 측정에 대한 투과율 스펙트럼을 300~900 nm의 파장 영역에 걸쳐 비교한 그림이다. 분석 투과율 스펙트럼은 분광타원계에 의해 분석된 각 층의 두께와 굴절률을 설계프로그램에 반영하여 얻은 투과율 값이며, 측정 스펙트럼은 UV-Vis 분광광도계에 의해 측정된 값이다. Fig. 6에서 13까지의 결과에서와 같이 측정스펙트럼과 분석스펙트럼은 모든 시료에서 좋은 일치율을 보여주고 있어 타원상수 분석을 통해 얻은 결과가 아주 정확함을 보여주고 있다. 측정값과 분석값의 차이는 ⑥ZrO₂ 층까지에서 가장 크게 나타났다. 이러한 결과는 앞서 논의된 ⑥ZrO₂ 층의 불균질성 때문이며, 그 결과 타원상수의 분석에서도 가장 큰 오차가 발생하여 분석값과 측정값의 차이도 가장 컸다. 또한 ZrO₂ 층의 굴절률이 370~500 nm 사이에서 급격히 작아져 굴절률의 크기와 분산형태가 설계값과 크게 달라졌고, 그 결과 370~500 nm 사이에서의 투과율의 감소가 ⑥ZrO₂ 층에서 나타나기 시작하였다.

제작된 SiO₂/TiO₂/ZrO₂ 다층박막의 투과율은 500~800 nm에서 94 % 정도의 투과율이 얻어졌다. 측정된 투과율은 기관으로 사용된 유리의 투과율 보다 약 3 % 정도 향상된 값이며, 설계값 보다는 1~2 % 정도 작은 값이다. 이러한 차이의 원인은 박막을 구성하는 각 층의 두께와 굴절률이 설계값과 차이가 생겼고, 기관으로 사용된 유리의 측정 투과율이 설계값 보다 0.5 % 정도 작았기 때문이다. 단계별로 제작된 박막의 굴절률 스펙트럼을 비교한 결과 ZrO₂ 층들의 굴절률이 설계값과 큰 차이를 보였고, 그 중 ⑥ZrO₂ 층의 굴절률의 차이가 가장 컸으며, 그 결과 투과율의 차이도 가장 크게 나타났다. 박막의 두께는 ②TiO₂ 층과 ④ZrO₂ 층에서 각각 +13 nm, -14.1 nm의 가장 큰 차이를 보였지만 가장 큰 투과율의 차이는 ⑥ZrO₂ 층에서 발생했고 투과율 스펙트럼의 분산형태도 크게 달라졌다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 박막의 두께 보다는 굴절률과 굴절률의 분산형태가 투과율의 변화에 더 크게 기여함을 알 수 있다.

⑦SiO₂ 층 위에 표면거칠기층의 존재를 고려하여 EMA 분석을 통해 얻은 표면거칠기층의 두께는 AFM에 의하여 측정된 2.2 nm 보다 4.4 nm 큰 6.6 nm였고, void 함량은

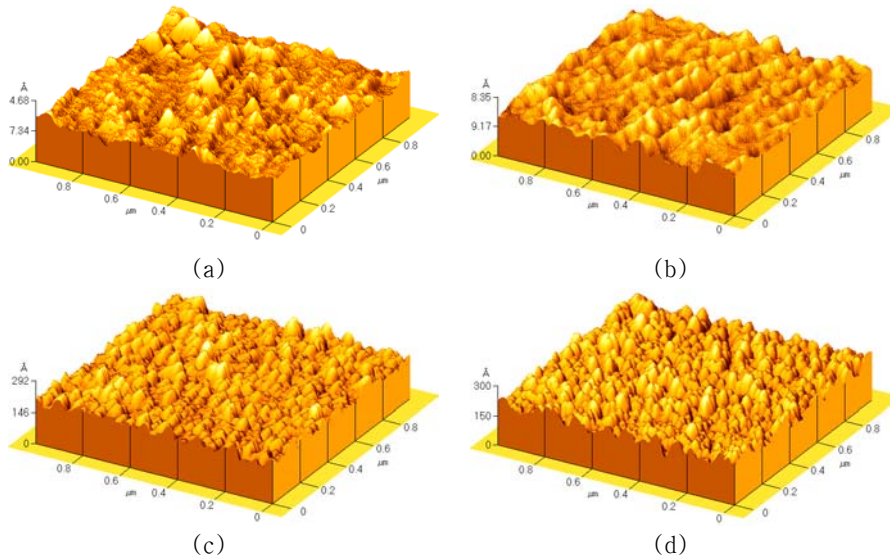


Fig. 5. AFM images of SiO₂/TiO₂/ZrO₂ broadband anti-reflective multi-layer thin films ((a) ①SiO₂, (b) ②TiO₂, (c) ⑥ZrO₂, (d) ⑦SiO₂)

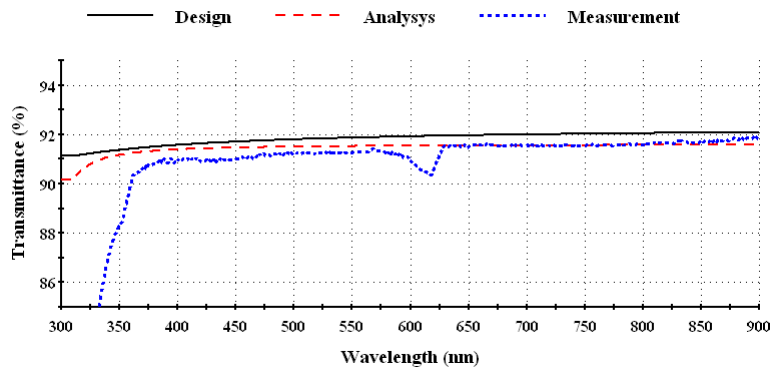


Fig. 6. Transmittance spectra of substrate(glass)

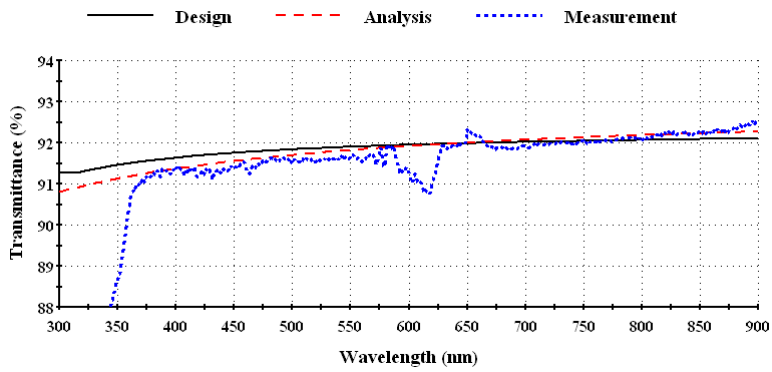


Fig. 7. Transmittance spectra up to ①SiO₂ layer

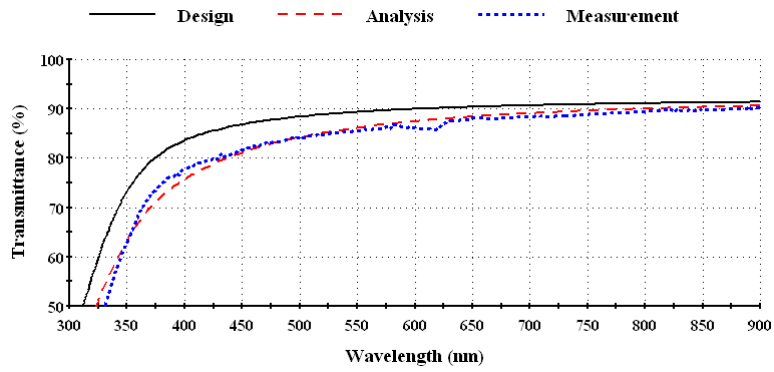


Fig. 8. Transmittance spectra up to ②TiO₂ layer

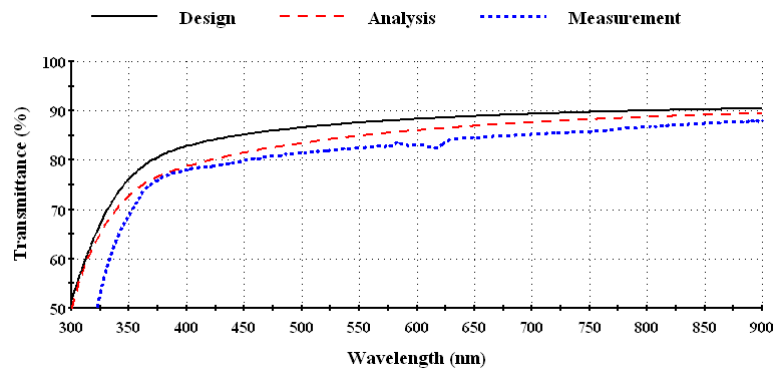


Fig. 9. Transmittance spectra up to ③SiO₂ layer

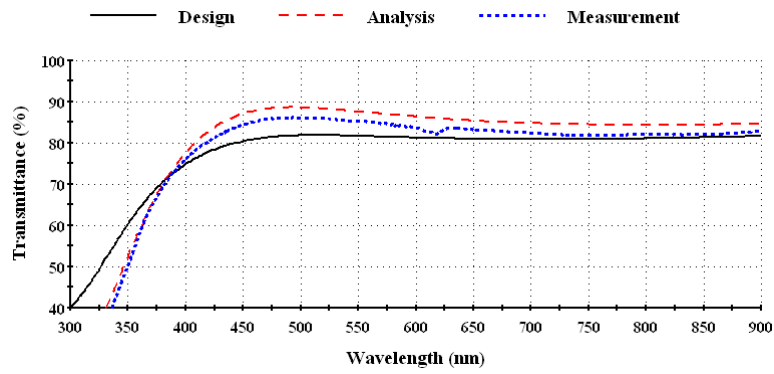


Fig. 10. Transmittance spectra up to ④ZrO₂ layer

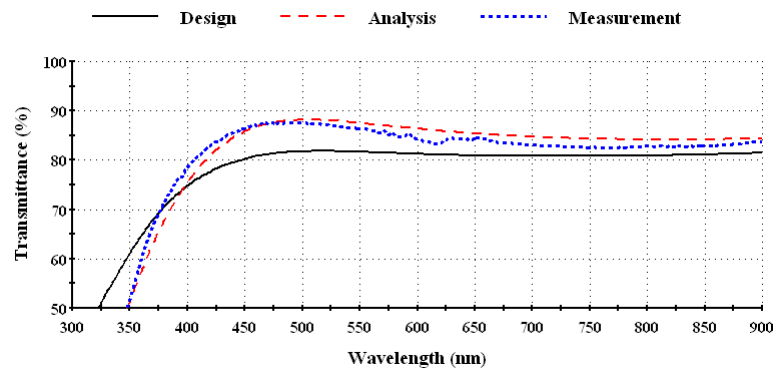


Fig. 11. Transmittance spectra up to ⑤SiO₂ layer

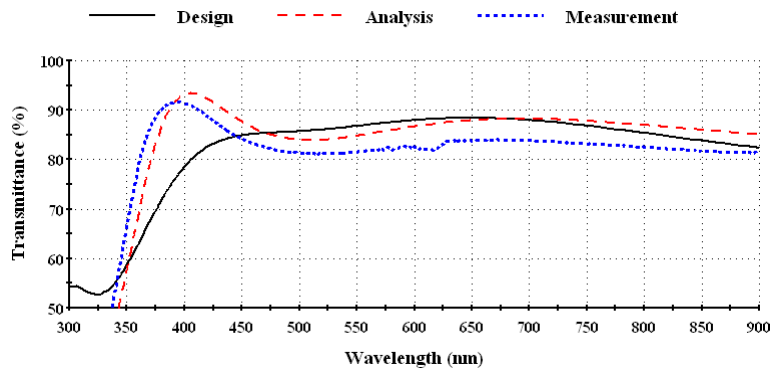


Fig. 12. Transmittance spectra up to ⑥ZrO₂ layer

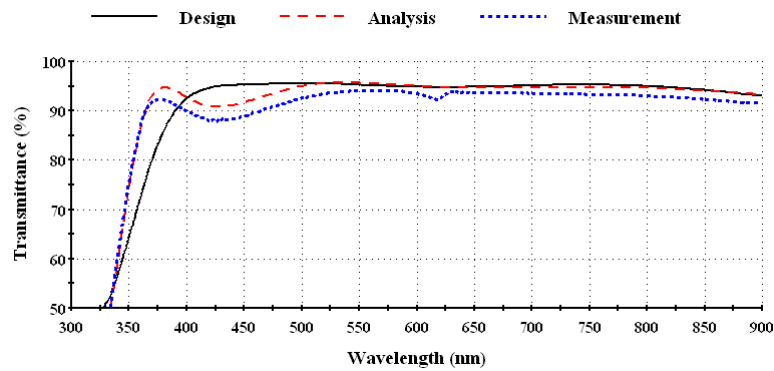


Fig. 13. Transmittance spectra up to ⑦SiO₂ layer

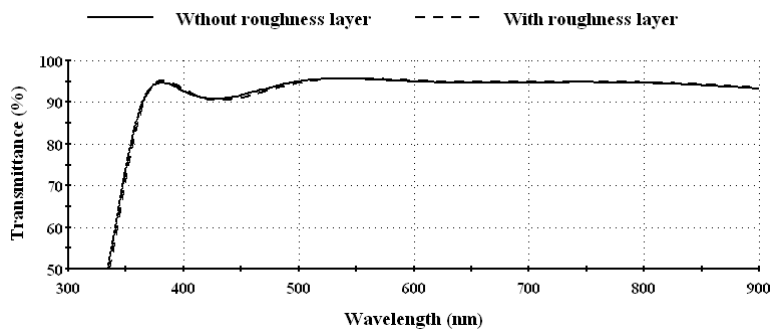


Fig. 14. Comparison on transmittance spectra of the sample according to existence and nonexistence of roughness layer

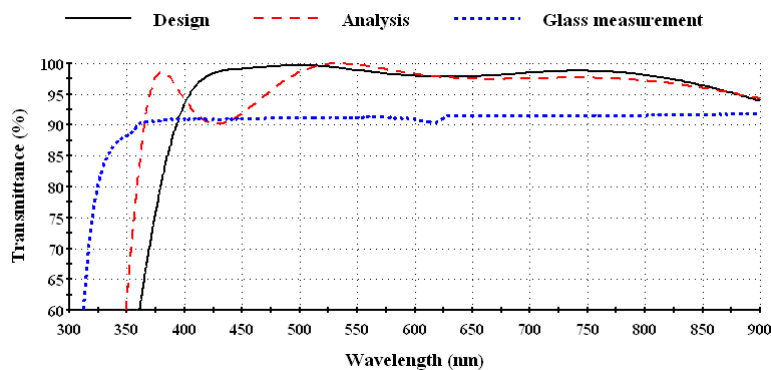


Fig. 15. Design and analysis transmittance when both side of substrate were coated by anti-reflective multi-layer thin films

40 %였으며, 510 nm의 파장에서 굴절률은 1.27로 ⑦SiO₂ 층의 굴절률 1.45 보다 0.18 작았다. Fig. 14는 ⑦SiO₂ 층 위에 표면거칠기층을 고려했을 때와 고려하지 않을 때의 투과율 스펙트럼을 비교한 것이다. 비교결과 투과율의 차이가 거의 없었다. 표면거칠기층이 투과율에 큰 영향을 주지 못한 이유는 표면거칠기층의 두께가 ⑦SiO₂ 층의 두께에 비해 아주 작기 때문으로 생각된다.

Fig. 15는 유리기판의 측정투과율과 기판의 양면에 반사방지막을 코팅했을 때의 설계, 분석 투과율을 실험결과를 바탕으로 시뮬레이션하여 비교한 그림이다. 그림에서와 같이 설계값은 400~900 nm에 걸쳐 유리 기판의 투과율과 비교했을 때 약 7 %정도 향상시킬 수 있고, 실제로 박막을 제작했을 때 500~900 nm에 걸쳐 약 6 % 정도 향상시킬 수 있음을 나타내고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 박막설계 프로그램인 Essential Macleod

프로그램을 이용하여 7층의 SiO₂/TiO₂/ZrO₂ 광대역 반사방지막을 설계하고, RF 스퍼터링 방식으로 박막을 제작하였다. 분광타원계와 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 박막의 두께, 굴절률 및 투과율 스펙트럼을 300~900 nm의 파장 영역에 걸쳐 측정 및 분석하였으며, AFM을 통해 표면 거칠기를 조사하였다. 또한 측정 및 분석된 박막의 두께, 굴절률, 투과율 스펙트럼을 설계값과 비교·평가하여 박막의 두께, 굴절률의 차이가 투과율에 미치는 효과에 대해 논의하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

단계별로 제작된 시료들의 측정 및 분석된 박막의 두께, 굴절률, 투과율 스펙트럼을 설계값과 비교·평가한 결과 각층의 두께, 굴절률의 차이에 따른 투과율의 변화를 분석할 수 있었다. 분석결과 박막의 두께보다는 굴절률과 굴절률의 분산형태가 투과율의 변화에 더 크게 기여함을 알 수 있었다.

이러한 결과들로 미루어 볼 때 보다 설계에 근접한 박막을 제작하기 위해서는 제작된 박막의 두께와 굴절률을 정확하게 분석하여 박막의 광학적 특성을 왜곡시키는 원인을 찾아내어 설계에 반영한다면 박막의 제작시에 발생하는 여러 가지 변수들을 줄일 수 있을 것이다.

감사의 말

이 논문은 한국과학재단의 2007 과학고등학교 R&E 프로그램의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- [1] C. C. Lee, Optical thin film and deposition technology, Japnaese edition (Agne Technical Center, 2002).
- [2] R. R. Willey, Practical Design and Production of Optical Thin Films (Marcel Dekker, 2002).
- [3] W. S. Choi, C. S. Kim, J. M. Jung, S. H. Han, E. J. Kim, C. W. Lee and J. H. Joo, Hankook Kwanghak Hoeji, **18**, No. 2, 171 (2007).
- [4] C. K. Hwangpo, Thin Films Optics (Tech-media, 2005).
- [5] H. Shirou, Thin Films Optics (Hongik Press, 1995).
- [6] L. I. Maissel et al., Handbook of Thin Films Technology (Mcgraw-Hill, 1970).
- [7] R. Jacobsson, Progress in Optics, Vol **5** (North-Holland, 1996).
- [8] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena (Mcgraw-Hill, 1969).
- [9] L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films (John Wiley, 1965).
- [10] D. E. Aspnes and H. G. Craighead, Appl. Opt. **25**, No. 8, 1229 (1986).
- [11] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, J. Phys. E: Sci. Instrum. **9**, No. 11, 1002 (1976).
- [12] I. S. Ahn, Ellipsometry (Hanyang University Press, 2000).
- [13] S. Y. Kim, Ellipsometry (Ajou University Press, 2000).
- [14] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry (Wiley, 2007).
- [15] G. E. Jellison, Jr and F. A. Modin, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).

The Optical Properties of SiO₂/TiO₂/ZrO₂ Broadband Anti-reflective Multi-layer Thin Films Prepared by RF-Magnetron Sputtering

M. I. Kang¹ and J. W. Ryu^{1*}

K. W. Kim², C. H. Kim², Y. K. Baek², D. H. Lee² and S. R. Lee²

¹*Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701*

²*Chungnam Science High School, Chungnam 314-920*

(Received February 27 2008)

SiO₂/TiO₂/ZrO₂ broadband anti-reflective multi-layer thin films were prepared at room temperature by RF sputtering system. Optical constants and structural properties on each layer of films were analyzed by spectroscopic ellipsometer and transmittance spectra of the films were measured by UV-Vis spectrophotometer in the range of 300~900 nm. To evaluate the films, we compared the measured and analyzed spectra with designed spectra. We investigated influence of discrepancy of thickness and refractive indices of each layer on changes of the transmittance spectra. It was found that refractive indices and shape of dispersion of deposition materials are more contributed to changes of the transmittance spectra than thickness of layer.

Keywords: anti-reflective multi-layer, spectroscopic ellipsometry, RF sputtering, Sellmeier, Tauc-Lorentz

* [E-mail] jwryu@kongju.ac.kr