

TiO₂ 박막의 두께에 따른 실시간 스트레스 측정에 관한 연구

한성홍 · 김석원

울산대학교 물리학과

H. Angus Macleod

Optical Sciences Center, University of Arizona
Tucson, AZ 85721, U.S.A.

(1993년 5월 6일 받음)

실시간(*in-situ*) 스트레스 측정 간섭계를 사용하여 이온보조증착에 의해 TiO₂ 박막이 성장되는 동안에 박막내부의 스트레스를 측정하였다. 박막두께에 따른 스트레스의 변화는 이온빔에 의한 압축스트레스와 표면온도에 의해 결정되는 표면확산의 평형에 의해서 정성적으로 설명되어지며, 측정결과는 스트레스가 성장되는 박막에 전달되는 이온빔의 운동량에 따라 증가한다는 Windischmann의 모델과 일치하였다.

I. 서 론

박막이 입혀진 광학부품의 수명은 박막의 역학적 성질에 의해서 주로 결정되기 때문에 이에 대한 연구는 매우 중요하다. 일반적으로 입혀진 막의 두께가 매우 작기 때문에 박막의 광학적 성질을 나타내는데 역학적 성질이 중요하지 않다고 여기기 쉽지만 광학코팅에 의해서 형성된 박막은 아주 부서지기 쉽고 매우 큰 스트레스를 받을 수도 있으므로 이의 고찰이 갖는 의의는 크다.

박막내의 스트레스는 성장 메카니즘과 성장된 미세 구조와 밀접한 관계가 있다. 열증착에 의해 만들어진 박막들은 열역학적 평형과 동떨어진 조건에서 성장되며^[1] 원자들이 상대적으로 온도가 낮은 기판 표면에 응축되기 때문에 매우 무질서한 구조를 형성한다. 박막의 형성시 이 무질서한 구조에 의해서 발생하는 스트레스를 고유스트레스라고 한다. 고유 스트레스 외에 열에 의해서 발생하는 열스트레스는 박막층과 기판의 열팽창 차이 때문에 생기며 코팅을 실온으로 식히거나 또는 가열하는 과정에서 발생한다.^[2] 그러므로 박막에 잔류하는 스트레스는 고유스트레스, 열스트레스 그리고 박막이 코팅된 부품을 설치하는 과정 등에 의해 형성되는 외부스트레

스의 합이다. 이러한 스트레스를 피하기 위해서는 그것을 정밀하게 측정하여 변형에너지를 제어해야 한다.

성장되고 있는 박막에 이온빔을 충돌(*bombardment*)시키는 이온보조증착(*ion assisted deposition*)은 초기에는 Ge박막에서,^[3] 나중에 Fe, Mo, Nb, Ta, W 코팅에서도 스트레스를 변화시켜 줄 수 있는 가능성을 보여 주었다.^[4] 이 방법이 스트레스가 없는 박막을 만들 수 있는 몇가지 방법 중의 한 가지이지만 유전체박막의 스트레스를 실시간(*in-situ*)으로 측정하는 방법에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다. 그러므로 이온보조증착에 의해 형성된 유전체 박막의 고유스트레스에 이온의 충격변수들이 미치는 영향에 대한 연구는 시기 적절하다고 보겠다.

본논문에서는 간섭계를 이용하여 실시간으로 박막의 스트레스를 정밀하게 측정하는 방법을 기술하고 반응증착(*reactive evaporation*)과 이온보조증착에 의해 만들어진 TiO₂ 박막의 스트레스를 정성적으로 분석하고자 한다.

II. 이 론

박막이 성장하는 동안 얇은 기판의 변형을 측정하기 위하여 사용한 스트레스 측정장비는 기본 부품이 진공

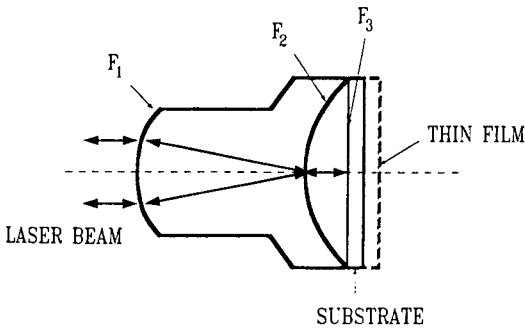


그림 1. The basic interferometer showing the incident beam and the substrate used for stress measurements.

조내에 놓여진 조그마한 간섭계이다. 그림 1은 간섭계를 보여주고 있다. 렌즈의 첫번째 곡면 F₁은 렌즈 뒷면 F₂의 수심 μm내에 초점을 맞춘다. 그림에서 보듯이 입사광의 일부는 F₂에서 반사되고 나머지는 기판쪽으로 투과하여 F₃에서 부분반사 한다. 이 부분 반사광의 일부가 F₂를 통과하여 F₁을 향하고 나머지는 F₂에서 반사하여 F₃를 향하고 이러한 과정은 되풀이 된다. F₂와 F₃ 사이에서 반사광들과 투과광들은 렌즈내에서 간섭하여 다중파가 된다. 이러한 조건에서 얻어지는 가우스광들 중 m번째의 반사광은 원통좌표계에서 다음과 같이 그 모양을 표현할 수 있다.^[5]

$$E_m(r, z) = \frac{A_m}{w_m(z_m)} \exp[-i(kz_m - \phi(z_m))] \exp\left[\frac{-r^2}{w_m^2(z_m)}\right] \exp\left[-ik\frac{r^2}{2R_m(z_m)}\right] \quad (1)$$

여기서,

$$\begin{aligned} R_m(z_m) &= z_m[1 + (z_0/z_m)^2] \\ w_m^2(z_m) &= w_0^2[1 + (z_m/z_0)^2] \\ \phi_m(z_m) &= \phi_0 + \tan^{-1}(z_m/z_0) \\ z_0 &= \pi w_0^2/\lambda \end{aligned} \quad (2)$$

이며 w_m는 가우스빔의 반경, κ는 파면벡터의 크기, λ는 매질내에서의 파장, φ₀는 가우스광 허리에서의 위상, w₀는 가우스광 허리에서의 빔의 반경(최소반경), z₀는 가우스광 허리의 z값, 그리고 A_m은 상수이다. m번째 나온 가우스광((1)식)의 진폭을 나타내는 계수 A_m은 t_{la}, r_{la}, t_{al}, r_{al}, r_{as}의 함수이다. 여기서 t_{la}와 r_{la}는 코팅된 렌즈와 공기 사이면에서의 투과계수와 반사계수를 나타내며 t_{al}과 r_{al}은

공기와 코팅된 렌즈면 사이에서의 투과계수와 반사계수를 나타낸다. 그리고 r_{as}는 기판의 반사계수를 나타낸다.^[6] 즉,

$$A_1 = r_{la} \quad (3)$$

$$A_m = t_{la} r_{as}^{m-1} r_{al}^{m-2} t_{al} \quad (4)$$

이다. 첫번째 반사파의 진폭을 1/w₀, 위상을 0으로 두어 규격화하면, 점(r, z)에서의 반사다중파 전체의 세기(intensity)는

$$I(r, z) = KE(r, z) E(r, z)^* \quad (5)$$

로 주어진다. 여기서 E(r, z) = ΣE_m(r, z_m), 기호 *는 공액 복소수를 의미하며 K는 상수이다.

식 (1)에서 식 (5)까지를 사용하여 컴퓨터 프로그램을 작성하여 전산시뮬을 하였다. 그 결과, 전산시뮬은 압축적 스트레스하에서 이루어진 결과와 같이, 기판과 렌즈 사이의 거리 d가 조금 증가할 때 간섭무늬가 중심으로 부터 밖으로 이동함을 보여준다.[그림2] d가 반파장만큼 변화할 때 간섭계에 의해 무늬 1개가 변화므로, 무늬수 m은 다음 식에 의해 기판과 렌즈 사이의 거리 변화 Δd에 관계되어 진다.

$$\Delta d = \pm m\lambda_0/2 \quad (6)$$

여기서 λ₀는 진공에서의 레이저광 파장이다. 박막층내의 스트레스는 기판의 곡률 변화 ΔC에 비례한다. 기판의 반경 h와 식 (6)을 이용하면

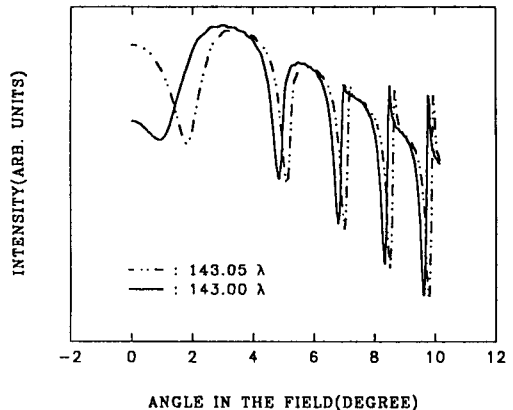


그림 2. Simulated interferogram for two values of d. The solid line is the reference (d=143λ) and the dashed line corresponds to a variation Δd=0.05 : λ (d=143.05 : λ).

$$\Delta C = m\lambda_0/h^2 \tag{7}$$

가 된다.

박막에 관한 근사식을 이용하면 스트레스와 곡률반경 사이의 관계를 아래와 같이 구할 수 있다.^[8]

$$\sigma = \Delta C \frac{t_s^2}{t_f} E_s \frac{1}{6(1-\nu_s)} \tag{8}$$

여기서 σ 는 ΔC 에 대응하는 스트레스 변화이고 E_s 는 기관의 영률, ν_s 는 기관의 Poisson's ratio, t_s 는 기관의 두께이며, t_f 는 박막두께이다. ($t_s \gg t_f$) 스트레스값이 음인 것은 압축 스트레스이고 양인 것은 인장 스트레스이다. 식(7)과 (8)을 이용하여 스트레스와 무늬수 사이의 관계를 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\sigma = m \frac{\lambda_0}{h^2} \frac{t_s^2}{t_f} E_s \frac{1}{6(1-\nu_s)} \tag{9}$$

증착되는 동안 컴퓨터에 기록되는 무늬수 m 과 증착 후 분광기에 의해 측정된 박막두께 t_f 를 이용하여 두께의 함수로서 증착중인 박막의 스트레스를 식 (9)을 이용하여 구한다. 이때 수정진동자가 장착된 두께 조절장치를 사용하여 증착률을 일정하게 함으로써 두께를 시간의 함수로 표현할 수 있다.

III. 실험

1. 시료준비

이 논문에서 보고된 모든 스트레스 측정은 두께의 전자총(11 kV)과 12 cm 그리드를 갖는 한개의 이온총, 그리고 cryo 펌프가 장착된 Balzers 760 코팅장치내에서 증착되는 동안 수행되었다. 증착률은 수정진동자 모니터에 의하여 제어되고 두께는 Balzers GSM420 광학모니터에 의하여 제어되었다. 기관은 수정램프에 의하여 가열되었고 온도는 열전대에 의하여 측정되었다. 바탕기체의 부분압은 진공조 자체 압력의 반복측정에 의하여 조절되며 이온총을 통하여 흐르는 아르곤 기체의 양은 니들밸브에 의해 조절되었다.

그림 3은 실험에 사용된 기기와 부품들의 상대적인 위치를 나타내고 있다. 이온 전류는 파라데이컵으로 측정하였다. 레이저광속은 진공조의 아래쪽 창문을 통하여 들어간 후 증착물질로부터 차단된 거울에 의해 위쪽으로 반사된다. 광원의 잡음을 줄이기 위하여 매 실험 전에 진공조 속에 설치된 창문덮개유리와 거울을 바꾸어 주었다.

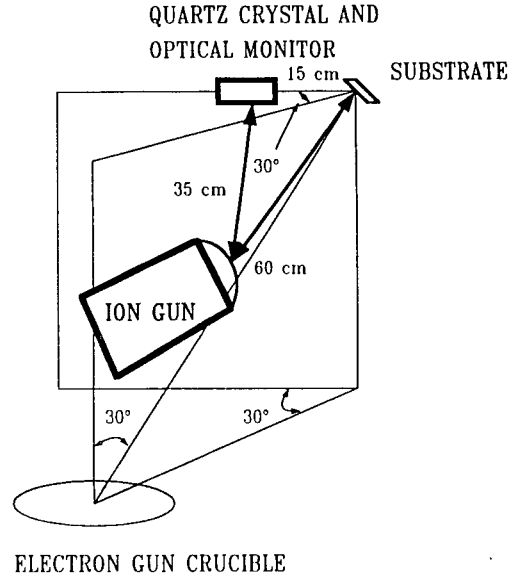


그림 3. Geometry used for the interferometer in the Balzers 760 box coater.

2. 스트레스 측정

실험장치의 개략도가 그림 4에 나타내었다. 30 mW의 헬륨네온 레이저(632.8 nm)빔을 1개의 핀홀과 2개의 렌즈로 필터링하여 평행 광속이 되게한 후 2개의 거울로 방향을 조절하여 진공챔버속에 있는 간섭계에 정확히 입사시킨다. 간섭계내에서 다중반사에 의해 형성된 반사광은 진공조밖에 위치한 광분리기에 의해 2차원 CCD 검출기에 보내지며, 이 비디오 신호는 컴퓨터에 의해 인식된다.

박막이 증착되는 동안 컴퓨터 프로그램이 간섭무늬수를 계산한다. 각각의 상(image)은 원형무늬의 중심을 수직으로 가로지르는 두 수직선을 따라 읽혀진다. 프로그램은 이 두 선을 따라 간섭무늬가 가장 밝은 위치들을 결정하고, 무늬의 직경과 중심좌표를 계산한다. 그 다음에 상은 이 점을 가로지르는 두개의 수평선과 수직선을 따라 읽혀진다. 두 인접한 상의 직경을 결정함으로써 무늬가 팽창, 수축 또는 정지상태인지를 알 수 있다.

이온에너지 효과를 조사하기 위하여 에너지를 500 eV로 일정하게 유지시키면서 이온 전류밀도를 0.16에서 1 mA/cm²까지 변화시켰다. 이온으로는 아르곤이온을 사용하였으며, 아르곤의 분압은 2×10⁻⁴ mbar이었다. 그리고 바탕기체인 산소의 분압은 이온 보조 증착을 하지 않는 경우는 5×10⁻⁴ mbar이었고, 이온 보조 증착을 할

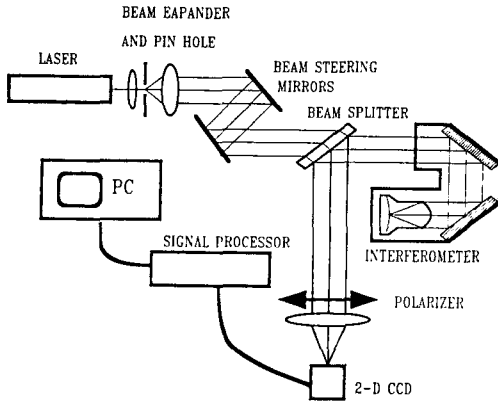


그림 4. Description of the experiment showing the various components.

경우에는 6×10^{-4} mbar이었다. 진공조내의 온도는 미리 200°C로 가열하여 온도가 안정된 후 이온총을 동작시켰다. 처음에 이온 총돌에 의해서 기판의 앞면이 뒷면보다 온도가 높으므로 이에 따른 기판내의 온도구배를 줄이기 위해 이온총이 동작한 후 2분 뒤에 셔터를 열고 증착을 시작하였다. 증착속도는 0.6 nm/s이었다.

IV. 결과 및 분석

그림 5은 여러 이온보조증착 조건내에서 만들어진 박막들에 대한 스트레스곡선을 나타내고 있다. 이온보조가 없는 경우 즉, 이온 전류 밀도가 영($j=0$ mA/cm², ○ 표시)인 경우에 인장 스트레스를 나타내며, 박막 두께가 nm일 때 스트레스가 250 MPa로 극대값을 갖고 두께가 증가함에 따라 120 MPa에 접근함을 알 수 있다. 그리고 낮은 이온 총돌 조건일 때 즉, 이온 전류 밀도가 0.16 mA/cm²(△ 표시)인 경우도 인장 스트레스를 나타내며, 두께가 증가함에 따라 200 MPa의 스트레스에 접근한다. 전류 밀도가 0.32 mA/cm²인 경우와 이보다 큰 이온 전류 밀도로 보조증착을 할 경우에는 두께가 증가함에 따라, 박막이 형성되는 동안 압축 스트레스값들이 극대값을 지난 후 상대적으로 낮은 값으로 접근한다. 이들 경우에는 이온 전류 밀도가 클수록 스트레스의 극대값이 크며 접근값의 크기도 크다. 박막의 두께가 100 nm일 경우 성장조건에 따라 250 MPa와 -1250 MPa 사이의 스트레스를 가질 수 있음을 보여주며 박막의 역학적 성질이 이온보조증착의 조건에 의하여 크게 좌우됨을 알 수 있다.

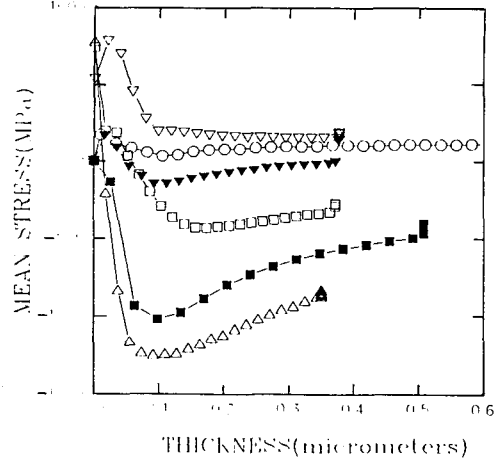


그림 5. Effect of the ion current intensity j on the mean stress versus thickness in TiO₂ thin film deposited on silicon by IAD. Ion energy 500 eV, chamber temperature 200°C.
○: $j=0$ mA/cm², ▽: $j=0.16$ mA/cm², ▼: $j=0.32$ mA/cm², □: $j=0.48$ mA/cm², ■: $j=0.80$ mA/cm², △: $j=1.02$ mA/cm².

아주 얇은 박막에서의 스트레스에 대한 해석은 쉽지 않으나, 두께 변화에 따른 스트레스의 변화는 이온 총돌조건에 따라 박막을 증착하는 동안에 도달하는 스트레스의 극대값과 접근값으로 특징지어진다.

박막내의 고유스트레스에 관한 설명 중 Hoffman에 의하여 제안된 낱알경계완화모델(grain boundary relaxation model)은 Pulker에 의한 증착 박막에 성공적으로 적용되었다.^[7,8,9] 그리고 이와 유사한 낱알경계보이드축소모델(grain boundary void shrinkage model)로 Doerner와 Nix, Raj와 Ashby가 증착 박막내에 인장 스트레스의 발생을 예측하였다.^[10,11] 이에 따르면 낱알경계 내에 있는 보이드들은 낱알경계를 따라 물질의 지속적인 증착과 확산에 의해 작아지므로 본래 상태로 복원되기 위한 인장 스트레스가 발생한다.

이온보조증착에 의하여 만들어진 TiO₂ 박막은 고온상태의 상을 갖는 구조를 가지고 성장하기 시작한다. 그리고 박막의 낮은 열전도도 때문에 성장이 계속되는 동안 박막의 위쪽 끝면의 냉각 효율은 낮아서,^[12] 증착이 계속되는 동안 박막 표면의 온도가 높아짐에 따라 박막 표면에서 위쪽에서의 확산이 더욱 활발해진다. 이런 낮은 온도상로의 변화는 밀도의 증가를 동반하므로, 낱알경계축소모델에서와 유사한 물질의 완화를 기대할 수

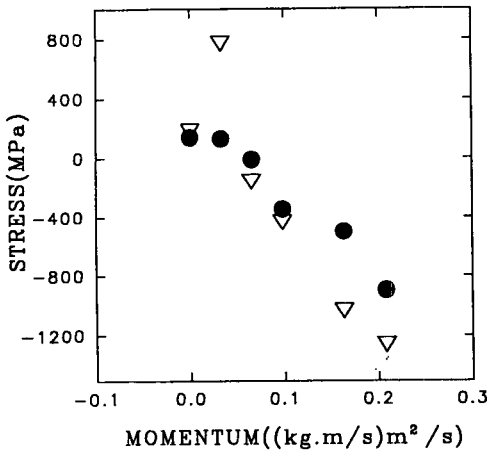


그림 6. Maximum stress and asymptotic stress as a function of momentum transferred by the incoming ions to the growing films.
▽: maximum stress, ●: asymptotic stress.

있을 것이다. 코팅이 고체 기판에 부착되어 있기 때문에, 부피의 감소는 장력 방향으로의 탄성 변형에 의하여 보상되어야 한다.

그러므로 스트레스 증가분은 이러한 인장 성분과 연속적인 이온 충돌에 의한 압축 성분의 합이다. 이러한 상변화는 스트레스를 감소시키고 스트레스 증가분을 0에 가까이 가게 한다. 즉, 두께가 증가함에 따라 접근값을 갖는다.[그림 5] 그림 6은 그림 5에서의 스트레스의 극대값과 접근값을 충돌 이온의 운동량의 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 충돌 이온에 의해 박막에 전달되는 운동량이 클수록 스트레스의 극대값과 접근값이 커짐을 알 수 있다. 이 결과는 이온에 의하여 성장중인 박막에 전달되는 이온의 운동량에 따라 스트레스가 커진다고한 Windischmann의 설명과 일치한다.^[13]

V. 결 론

여기서 제시된 스트레스 측정기법은 증착하는 동안 스트레스 정보를 얻거나 변형에너지를 조절하는데 아주 좋은 방법이다. 우리는 TiO₂ 박막내의 스트레스 존재를 연구하기 위하여 스트레스미터를 사용하였고 보조적으로 사용된 이온빔의 충돌조건을 변화시킴으로써 스트레스를 조절할 수 있다는 것을 알았고 스트레스가 두께에 따라서 변한다는 것도 확인했다. 또한 코팅과 기판, 그들 접합면의 열적 성질을 포함하는 두께에 따른 스트레스의

변화에 대하여 정성적으로 설명하였다. 보다 정량적인 결과를 얻기 위해서는 더 많은 실험과 해석이 필요할 것이다.

감사의 글

스트레스 현상에 대해서 많은 토론을 해 주신 Plummer Precision Optics의 Bertrand G. Bovard와 University of Sydney의 David McKenzie, 기본간섭계를 대여해 준 OCLI, 그리고 Xavier Colonna de Lega를 지원해 준 Essilor에 감사드린다. 또한 본 연구를 지원해준 한국 과학재단과 교육부에 감사드린다.

참 고 문 헌

- [1] L. J. Lingg, *Lanthanide Trifluorides: structure, composition, and optical properties* (Ph.D. Dissertation, University of Arizona, 1989).
- [2] Y. Mao, *Environmental and thermo-mechanical stability of thin films for optical applications* (Ph.D. Dissertation, University of Arizona, 1990).
- [3] E. H. Hirsh and I. K. Verga, *The effect of ion irradiation on the adherence of germanium films*, *Thin Solid Films* **52**, 445 (1978).
- [4] B. Window, F. Sharples and N. Savvides, *Plastic flow in ion-assisted deposition of refractory metals*, *J. Vac. Sci. and Technol.* **A6**, 2333 (1988).
- [5] A. Kogelnik and T. Li, *Laser beam and resonators*, *Proc. IEEE* **54**, 1312 (1966).
- [6] H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*, 2nd ed. (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [7] R. W. Hoffman, *The mechanical properties of thin condensed films*, *Physics of Thin Films Vol. 3* (Academic Press, New York and London, 1966) p. 211.
- [8] H. K. Pulker and J. Maser, *The origin of mechanical stress in vacuum-deposited MgF₂ and ZnS films*, *Thin Solid Films* **59**, 65 (1979).
- [9] R. W. Hoffman, *Stresses in films: the relevance of grain boundaries and impurities*, *Thin Solid Films* **34**, 185 (1976).
- [10] M. F. Doerner and W. D. Nix, *Stresses and deformation processes in thin films on substrates*, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **14**, 225 (1988).
- [11] R. Raj and M. F. Ashby, *Integrular fracture at elevated temperature*, *Acta Metall.* **23**, 653 (1975).

- [12] J. C. Lambropoulos, M. R. Jolly, C. A. Amsden, S. E. Gilman, M. J. Sinicropi, D. Diakomihalis and S. D. Jacobs, *Thermal conductivity of dielectric thin films*, J. Appl. Phys. **66**, 4230 (1989).
- [13] H. Windischmann, *An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering*, J. Appl. Phys. **62**, 1800 (1987).

In-situ Measurements of the Stress in TiO₂ Thin Films

Sung Hong Hahn and Sok Won Kim

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

H. Angus Macleod

Optical Sciences Center, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, U.S.A.

(Received: May 6, 1993)

An in-situ stress measurement interferometer is constructed and used to measure the intrinsic stress in TiO₂ thin films during their growth by ion-assisted deposition. It is found that the stress increases with the momentum transferred by the ion beam to the growing film and is fairly well agreed with Windischmann's model. The variation of the stress with thickness is qualitatively explained in terms of the balance between the compressive stress produced by the ion beam and the surface diffusion determined by the surface temperature.