

이온빔보조증착으로 제작한 저굴절률 SiO_xF_y 광학박막의 특성 연구

이필주 · 황보창권

인하대학교 이과대학 물리학과

(1998년 4월 2일 받음, 1998년 5월 15일 수정본 받음)

CF_4 이온빔보조증착법으로 굴절률이 유리보다 낮은 SiO_xF_y 박막을 제작하고 광학적, 구조적 및 화학적 특성을 연구하였다. End-Hall 이온총의 양극전압의 감소에 따라 SiO_xF_y 박막의 굴절률은 1.455에서 1.394까지 변화하였으며, 이온빔 전류밀도의 증가에 따라서 굴절률은 1.462에서 1.430까지 변화하였다. XPS와 FT-IR 분석으로부터 SiO_xF_y 박막의 F양이 증가함에 따라 Si-O 결합은 파수가 높은 쪽으로 이동하였고, F이 약 8.5 at.%인 SiO_xF_y 박막은 OH 결합이 매우 감소하였으며, 박막 표면의 F이 대기중의 H_2O 와 결합하여 탈착되는 것을 알았다. SiO_xF_y 박막의 용력은 0.3 GPa 이하의 압축용력이었으며, 결정 구조는 비정질이었다. SiO_xF_y 박막의 응용으로서 SiO_xF_y 박막과 흡수층 Si 박막을 이용하여 2층 반사방지막을 제작하였다.

I. 서 론

빛의 간섭현상을 이용하는 다층 광학박막은 높은 굴절률과 낮은 굴절률의 두 물질을 교대로 진공 증착하여 제작하며, 박막 설계시 층수를 줄이기 위해서는 두 물질의 굴절률 차이가 커야한다.^[1] 유리가 기판일 경우 가시광선 영역에서 높은 굴절률 물질로는 ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , ZnS , HfO_2 등 여러 물질이 있으나, 낮은 굴절률 물질은 MgF_2 , Na_3AlF_6 , SiO_2 와 같이 선택 폭이 매우 제한되어 있다. MgF_2 와 Na_3AlF_6 는 굴절률이 각각 1.38, 1.35로 작으나 상대적으로 조밀도가 낮고 용력이 커 기계적 특성이 떨어지는 단점이 있으며, SiO_2 는 MgF_2 와 Na_3AlF_6 에 비해 기계적 특성은 좋으나 굴절률이 1.46으로 상대적으로 큰 단점이 있다.

두께에 따라 굴절률을 변화시키는 불균일(inhomogeneous) 굴절률 박막은 구성 원소들 사이의 화학적 원소조성비를 변화시켜 제작할 수 있다.^[2,3] 불균일 박막 제작시 굴절률 조절 폭이 크면 두께를 얇게 할 수 있으며 파장영역이 넓은 반사 필터를 제작할 수 있는 이점이 있다. 높은 굴절률대의 불균일 박막으로는 SiO_xN_y , AlO_xN_y , ZrO_xF_y 등의 연구가 진행되었으며 증착 조건에 따라 각각 0.40, 0.13, 0.23의 굴절률 변화 폭이 보고되었으나,^[4-6] SiO_xF_y 같은 저굴절률대의 불균일 박막은 많은 연구가 수행되지 않았다. 또한 SiO_xF_y 와 SiO_xN_y 를 함께 사용하면 불균일 광학필터 제작시 넓은 파장대에서 굴절률의 선택폭이 커지고, 박막의 두께를 감소시킬 수 있을 것이다.

열저항법이나 전자빔을 이용하여 제작하는 물리적증기증착법(physical vapor deposition)의 경우 결합력이 약한 원소들은 서로 반응을 잘하지 못하므로, 이를 보완하기 위한 방법으로 반응 이온빔보조증착법(reactive ion beam assisted deposi-

tion)이 이용되고 있다. 이온빔보조증착법은 이온의 높은 에너지와 운동량을 기판에서 진공증착법으로 성장하는 증착 입자에 전달하여 주는 방법이다. 이온빔보조증착법을 이용하면 낮은 온도에서도 박막의 결합력을 향상시킬 수 있고 박막의 조밀도를 증가시키므로 박막의 경도를 강하게 할 수 있다. 또한 증착전 이온빔을 이용한 기판 세척은 기판과 증착 물질의 접착력을 증가시킬 수 있으며, 사용하는 이온의 양을 조절하여 새로운 화학적 조성을 갖는 박막을 제작할 수 있다.

Gibson 등은^[4] 열저항법을 이용하여 ZrF_4 를 증발시키고, 산소를 이온총에 주입한 이온빔보조증착으로 ZrO_xF_y 박막을 증착하였으며, 굴절률을 1.52에서 1.8까지 변화시켰다. ZrF_4 에 O를 첨가하여 O의 원소조성비가 증가할 수록 ZrO_xF_y 박막의 굴절률은 ZrF_4 굴절률인 1.5로부터 증가하기 시작하여, ZrO_2 의 굴절률인 2.2까지 가능하다.

산화박막에 F을 첨가하면 산화박막보다 굴절률을 낮출 수 있으므로, SiO_2 에 F을 첨가하면 SiO_2 의 굴절률인 1.46보다 작게 할 수 있다. SiO_xF_y 박막은 기판이 유리인 경우 굴절률이 낮은 광학박막으로 사용할 수 있다. 화학적 증기 증착법으로 제작하는 SiO_xF_y 박막은 반도체 분야에서 유전상수가 작은 박막으로 사용하기 위해 많은 연구가 진행되었으나,^[7-10] SiO_xF_y 박막을 가시광선 영역에서 굴절률이 낮은 광학박막으로 이용하기 위해 이온빔보조증착법으로 제작하는 것은 저자가 아는 한 처음일 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 낮은 이온에너지와 높은 이온빔 전류밀도의 end-Hall 이온총에 CF_4 가스를 주입하여 F이 함유된 이온빔을 발생시켰다. 산소분위기 속에서 전자총에 의해 증착되고 있는 Si 박막에 CF_4 이온빔을 충돌시켜 oxyfluoride 박막을 이온빔보조증착하였으며, SiO_xF_y 박막의 광학적, 구조적 및 화학적 특성을 조사하였다.

흡수층을 이용한 2층 반사방지막은 컴퓨터나 TV 모니터 화면 선명도를 증가시키기 위해 사용될 수 있으며, 얇은 금속 혹은 TiN 박막과 유전체 박막의 2층구조로 간단히 반사율과 정전기를 줄일 수 있다.^[11] 본 연구에서는 SiO_xF_y 박막의 응용으로서 흡수박막인 Si 박막과 굴절률이 낮은 SiO_xF_y 를 이용하

*본 연구는 1997년도 기초과학 학술연구조성비(거점연구 BSRI-97-2429)지원, 1996년도 인하대학교 연구년지원, 1997년도 인하대학교 연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

여 2층 반사방지막을 제작하였으며, 반사율을 측정하여 설계 값과 비교하였다.

II. 실험

회전펌프(Edwards)와 cryo펌프(Cryo-Torr 10)를 이용한 직경 700 mm 진공챔버의 기본진공은 9×10^{-7} 이하였다.^[12] 증착 물질로 크기 3~5 mm, 순도 99.99%의 Si(S-1047, Cerac)을 전자빔(Innotech)으로 증발시켰으며, 증착중 기판 온도는 할로젠 램프를 이용하여 150°C로 유지하였다. 수정진동자 두께측정기(XTC/2, Leybold Inficon)로 측정된 박막의 증착률은 약 1 Å/s이었으며, 박막의 두께는 약 600 nm를 증착하였다. 분위기 가스로는 산소를 주입하였으며 MFC(GFC1000, Ion Tech)를 이용하여 압력은 2.0×10^{-4} Torr를 유지하였다. 이온빔보조 증착을 위해 직경 6 cm의 end-Hall 이온총에 1.8 sccm의 CF₄ 가스를 주입하였다. 박막의 굴절률을 조절하기 위한 방법으로는 이온빔 전류밀도를 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 유지하며 80~110V까지 10V 간격으로 이온총의 양극전압을 변화시키는 방법과 양극전압을 100V로 유지하며 50~200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 간격으로 이온빔 전류밀도를 변화시키는 방법을 이용하였다.

기판으로는 슬라이드 글라스와 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 슬라이드 글라스는 증착 후 포락선 방법을 이용한 박막의 광학 상수 측정과 XRD를 이용한 박막의 결정 분석에 사용하였으며, 실리콘 웨이퍼는 박막의 응력 측정과 화학적 분석을 위하여 XPS와 FT-IR에 사용하였다.

III. 실험 결과 및 논의

3.1. 광학적 특성

그림 1은 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 이온빔 전류 밀도에서 이온총의 양극 전압을 80~110V까지 10V씩 변화시킨 SiO_xF_y 박막과 100 V의 양극 전압을 유지하면서 50~200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 이온빔 전류 밀도를 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 씩 변화시킨 박막의 굴절률과 소멸계수를 포락선방법을 이용하여 측정한 것이다. 그림 1-(a)에서와 같이 양극전압 80 V와 110 V에서 SiO_xF_y 박막의 굴절률은 550 nm에서 각각 1.394와 1.455이었으며, 양극전압이 증가할수록 굴절률이 증가하는 경향을 나타내었다. 이온빔 전류밀도의 증가에 따른 굴절률 변화는 그림 1-(a)에서와 같이 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지는 굴절률이 1.462에서 1.430까지 낮아지나, 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상으로 증가시키더라도 굴절률이 더 이상 감소하지 않았다. 이온총의 양극전압과 이온빔 전류밀도 변화에 따라 각각 0.061과 0.031의 굴절률 변화폭을 얻을 수 있었으며, 양극전압 변화에 따른 굴절률 변화폭이 더 크게 나타났다.

SiF₄, SiH₄, O₂ 가스를 이용하여 Remote Plasma Chemical Vapor Deposition방법으로 제작한 SiOF 박막의 굴절률은 SiF₄의 주입량에 따라 1.388에서 1.428까지 변화하였으며,^[7] tetraethoxysilane(TEOS), C₂F₆, O₂ 가스를 이용하여 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition방법으로 제작한 SiO_xF_y 박막은 C₂F₆ 가스의 주입량에 따라 약 1.395에서 1.452까지 변화하였다.^[13] SiF₄ 혹은 C₂F₆ 가스의 주입량의 증가에 따라 박

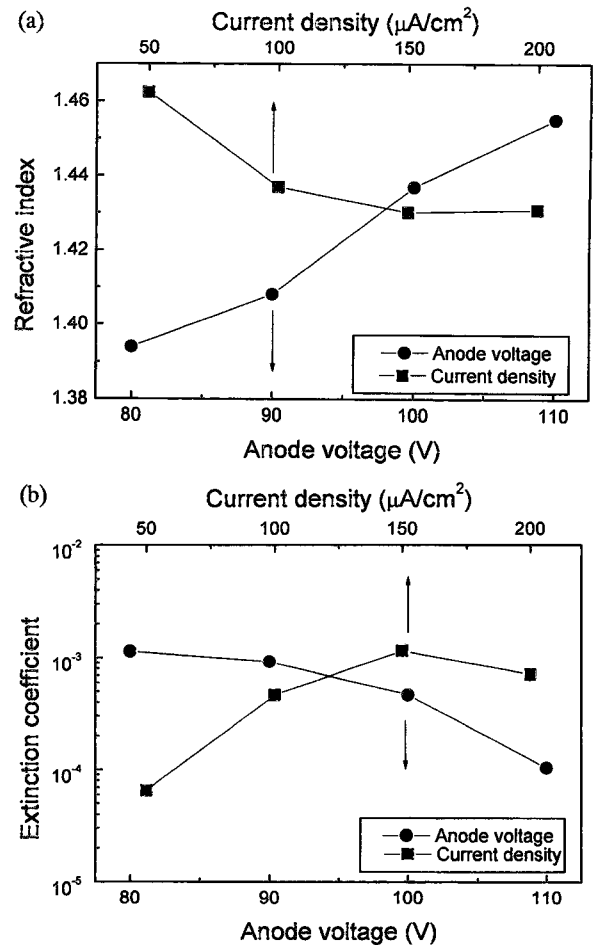


그림 1. 양극전압과 이온빔 전류밀도의 변화에 따라 제작한 SiO_xF_y 박막의 (a)굴절률과 (b)소멸계수: 이온총의 양극 전압의 변화에 따라서 굴절률은 1.394에서 1.455까지, 이온빔 전류밀도의 변화에 따라서는 1.462에서 1.430까지 조절할 수 있었다. 소멸 계수는 10^{-3} 이하로 매우 작았다.

막 내에 F의 양이 많아지므로 굴절률이 작아진 것이다.^[14] 이온빔보조증착을 이용한 본 실험의 굴절률 변화폭도 화학적증기증착 방법으로 제작한 SiO_xF_y 박막의 굴절률 변화폭과 유사하다.

그림 1-(b)에 이온총 양극전압과 이온빔 전류밀도 변화에 따른 박막의 소멸 계수를 나타내었다. 대부분 박막의 소멸 계수가 10^{-3} 이하로 낮으므로, SiO_xF_y 박막을 흡수가 작고 굴절률이 낮은 광학박막으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다. CF₄ 이온을 사용하므로 박막내에 C가 포함되어 흡수가 클 것으로 기대되었으나, 그림 1-(b)에서와 같이 소멸계수가 매우 작으므로 C의 양은 무시할 수 있을 정도로 여겨진다.

3.2. 구조적 특성

XRD 분석으로부터 모든 SiO_xF_y 박막은 비정질이었다. 주인물질인 SiO₂ 박막이 비정질이고 주입된 F 양이 매우 작으므로 SiO_xF_y 박막도 비정질일 것으로 생각된다. 그림 2는 양극전압과 이온빔 전류밀도의 변화에 따른 SiO_xF_y 박막의 응력

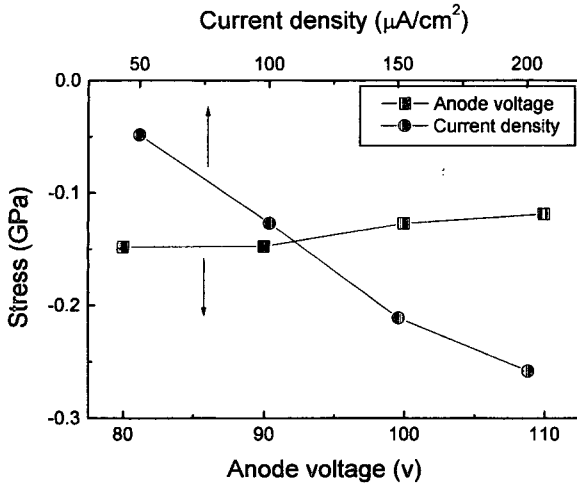


그림 2. 양극전압과 이온빔 전류밀도의 변화에 따라 제작한 SiO_xF_y 박막의 응력: 양극전압의 변화에서는 응력이 거의 변하지 않았으며 이온빔 전류 밀도의 변화에 따라서는 0.26에서 0.05 GPa의 압축 응력을 나타내었다.

을 측정된 것으로, 모두 0.3 GPa 이하의 낮은 압축 응력을 나타내었다. 양극전압의 증가에 따라서는 약 0.15 GPa로 압축 응력이 거의 변하지 않았으며, 이온빔 전류밀도 증가에 따라서는 압축응력이 0.05에서 0.26 GPa까지 증가하였다. 이온빔 보조증착법으로 제작된 박막들은 보통증기증착법으로 제작된 박막에 비해 조밀하기 때문에 일반적으로 압축응력을 나타내는 것으로 알려져있다.^[15] 본 실험의 경우도 이온빔 충돌에 의하여 이러한 효과가 나타난 것으로 기대된다.

SiO_xF_y 박막의 응력은 제작조건에 따라 변화가 크다. LPCVD 방법으로 제작한 SiO_xF_y 박막은 인장응력이 50 MPa로 매우 낮았으며,^[16] PECVD법으로 제작한 박막은 인장 응력이 1 GPa 이하이고 굴절률이 1.412까지 감소하였다.^[17] ECR을 이용하여 TEOS , C_2F_6 , O_2 가스로 제작한 SiO_xF_y 박막은 F 양이 증가함에 따라 압축응력이 0.15GPa로부터 0.09 GPa로 감소하고 굴절률은 1.42까지 감소하였다.^[18] 본 실험에서 이온빔보조증착으로 제작한 SiO_xF_y 박막은 굴절률이 1.394이고 압축응력은 0.3 GPa이하이므로, 굴절률이 낮으면서 기계적으로 안정된 특성을 나타내는 것으로 보인다.

3.3. 화학적 특성

3.3.1 FT-IR 분석

그림 3은 전자총으로 증착한 SiO_2 박막과 이온빔 전류밀도 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 와 양극 전압 80 V와 110 V에서 제작한 SiO_xF_y 박막을 FT-IR을 이용하여 분석한 것이다. SiO_2 박막에서는 810 cm^{-1} 에서 Si-O, 940 cm^{-1} 에서 Si-OH, 1080 cm^{-1} 에서 Si-O 결합, 3400 cm^{-1} 에서 H-OH 결합 피크가 측정되었다. H를 이온으로 사용하지 않은 본 실험에서 발견된 OH 결합은 박막이 진공 중 혹은 공기 중에 노출된 후 H_2O 와 반응하여 생긴 것으로 판단된다. 110 V의 SiO_xF_y 박막은 SiO_2 박막의 스펙트럼과 거의 유사하므로, 화학적 특성이 SiO_2 박막과 거의 같고, F 양이 매우 작을 것으로 기대된다. 따라서 광학적 특성도 SiO_2 박막과

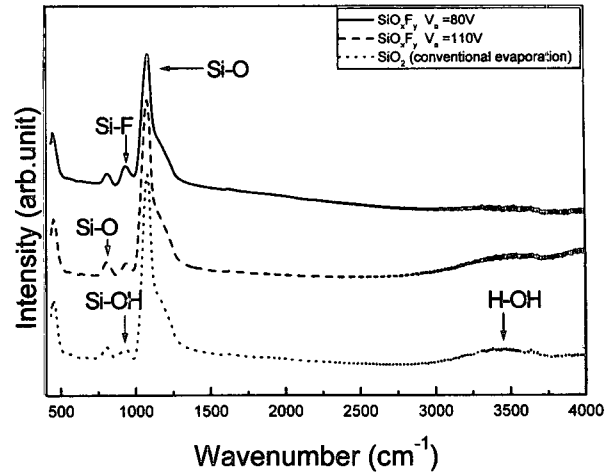


그림 3. SiO_2 와 SiO_xF_y 박막의 FT-IR 스펙트럼: SiO_xF_y 박막은 940 cm^{-1} 의 Si-OH 결합이 사라지고 930 cm^{-1} 근처의 Si-F 결합 피크가 생겼으며, 3400 cm^{-1} 근처의 H-OH 결합 피크 피크가 현저히 줄었다.

유사할 것이며, 이는 그림 1-(a)에서 양극전압 110 V SiO_xF_y 박막의 굴절률이 1.455로 SiO_2 박막의 굴절률에 가까운 것과 일치하고 있다. 양극전압 80 V의 SiO_xF_y 박막은 940 cm^{-1} 와 3400 cm^{-1} 의 OH 결합이 거의 없어지고, 930 cm^{-1} 에서 Si-F 결합 피크가 나타났으며, Si-O 결합이 1084 cm^{-1} 이동하였다.

그림 4는 FT-IR 분석에서 양극전압 감소에 따라 1080 cm^{-1} 근처의 Si-O 결합 피크가 높은 파수로 이동하는 것을 측정된 것이다. 이는 양극 전압이 감소할수록 박막내에 F 양이 증가하고 전기적 음성이 강한 F에 의해 Si-F 결합이 증가함에 따라, 약한 결합 상태의 Si-O 결합이 감소하고 Si-O 결합이 높은 파수 쪽으로 이동하는 것으로 판단된다.^[16,19,20] 양극전압이 감소함에 따라 Si-F 결합이 증가하는 것은 그림 1에서 낮은

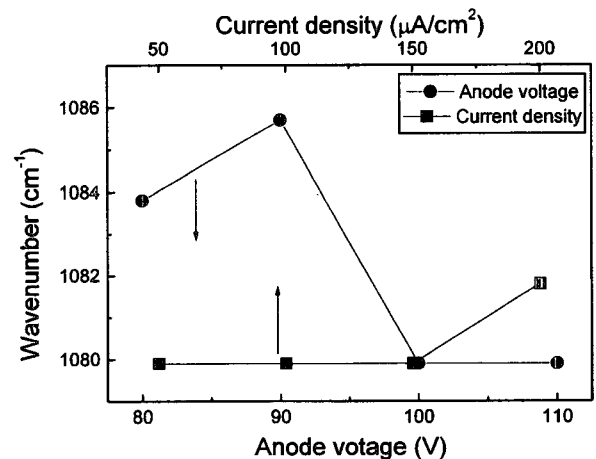


그림 4. 양극전압과 이온빔 전류밀도의 변화에 따라 제작한 SiO_xF_y 박막의 Si-O 결합 피크의 이동: 양극전압이 감소할수록 1080 cm^{-1} 근처의 Si-O 결합 피크가 높은 파수로 이동하였고, 이온빔의 전류밀도의 증가에 따른 Si-O 결합 피크는 거의 이동하지 않았다.

양극전압에서 굴절률이 감소하는 것과 일치하고 있다.

이온빔의 전류 밀도의 증가에 따라 Si-O 결합 피크 파수는 거의 이동하지 않았다. 이는 이온빔 전류 밀도가 증가하여도 박막내에 F 양이 크게 변하지 않기 때문이며, 그림 1-(a)에서 이온빔 전류 밀도가 증가하여도 굴절률이 크게 변하지 않는 것과 일치하고 있다.

80 V 양극전압의 박막에서 Si-OH와 H-OH 결합이 감소하였으므로 박막이 수분 침투에 강해졌을 것으로 판단된다. 이는 F가 OH와 반응하여 OH 결합을 감소시켰거나, 이온빔의 운동량 전달에 의하여 박막의 다공성(porosity)이 감소하고 박막이 보다 조밀해졌기 때문일 것이다.^[16,21]

3.3.2. XPS 분석

XPS 분석에서는 5 kV, 5 mA의 Ar 이온을 이용하여 SiO_xF_y 박막의 표면과 박막을 1, 5, 10, 20, 30분을 에칭 할 때마다 성분비를 조사하였다. 30분 에칭후 탐침법으로 측정된 박막의 에칭 두께는 약 4000 Å이었다. 그림 5는 양극전압 80 V와 110 V에서 제작한 박막을 30분간 에칭한 후 넓게 주사한 F 1s, O 1s, Si 2p 피크이며, 각각 690 eV, 563 eV, 106 eV에서 관측되었다.^[7,13,21] 양극전압 80 V에서 제작한 박막은 690 eV 부근에서 F 1s 피크를 뚜렷이 관찰할 수 있으나 양극전압 110 V인 박막은 주위 배경과 구분하기 힘들 정도로 피크가 작다. 이는 그림 1-(a)에서 양극전압 80 V인 SiO_xF_y 박막의 굴절률이 가장 낮은 것은 F 양이 가장 많기 때문이고, 양극전압 110 V SiO_xF_y 박막의 굴절률이 SiO_2 와 거의 같은 것과 일치하고 있다.

CF_4 는 매우 안정된 물질이어서 이온화를 시킬 경우 대부분이 CF_3^+ 로 구성되어 있으며, 본 실험에서와 같이 약 100 eV의 CF_3^+ 가 박막 표면과 충돌하면 C와 F가 분리되어 박막과 반응하여 결합을 이루는 것으로 알려져 있다.^[22] 본 실험에서 C 1s 피크는 F 1s 피크에 비해 기기의 분해능 내에서 관찰하기가 매우 힘들 정도로 작았다. 이와 같이 SiO_xF_y 박막에서 C가 매우 작은 것을 Sawada 등은 C가 O_2 와 반응하여 기체로

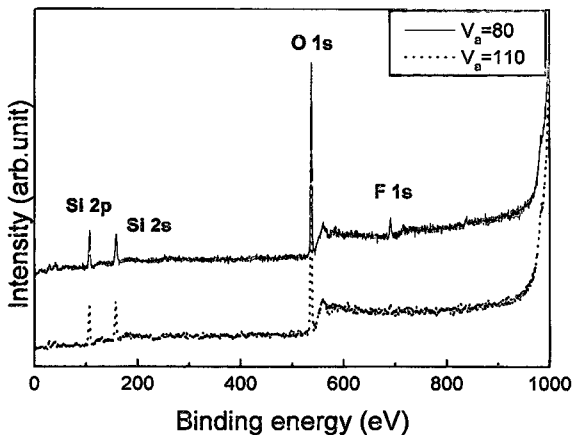


그림 5. 양극전압 80 V와 110 V의 SiO_xF_y 박막을 30분간 에칭한 후 XPS로 측정된 광대역 주사 스펙트럼: 80 V 양극전압에서 제작한 박막은 690 eV 부근에서 F 1s 피크를 뚜렷이 관찰할 수 있으나, 110 V 양극전압의 박막은 F 1s 피크가 매우 작다.

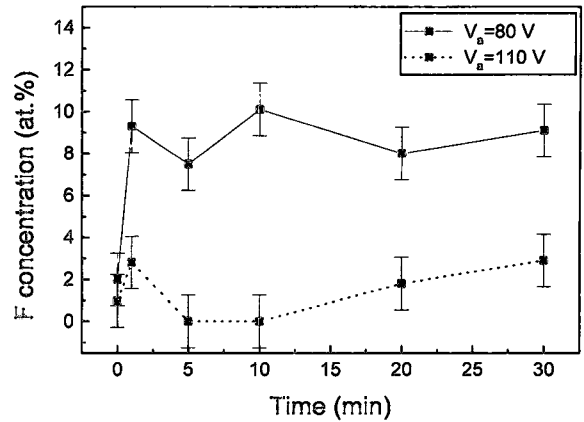


그림 6. 80 V와 110 V의 양극전압에서 제작한 SiO_xF_y 박막을 각각 표면과 1, 5, 10, 20, 30분 에칭한 후 XPS로 측정된 F의 깊이 변화: 80 V와 110 V 양극전압 박막의 F양은 각각 약 8.5 at.%와 1.5 at.%이고, 표면에서는 F의 탈착 현상이 나타났다.

CO_x 결합을 이루어 진공 펌프에 의해 챔버 밖으로 나가기 때문이라고 설명하였으며, 본 실험에서도 이와 같은 현상이 나타나 C의 양이 매우 작은 것으로 판단된다.^[21]

양극전압이 증가하면 CF_3^+ 의 에너지가 증가하고 Si과의 반응이 촉진되어 F양이 증가할 것으로 기대되었으나 본 실험에서는 오히려 감소하여 그림 1-(a)에서와 같이 굴절률이 증가하는 현상을 나타내었다. 이는 이온 에너지가 증가함에 따라 CF_3^+ 이온빔이 박막의 F를 선택적(preferential)으로 스퍼터링시켜 F이 감소하였거나, 이온빔 내에 CF_2^+ , CF^+ 등이 많아져 F양이 감소하였기 때문인 것으로 보인다.

그림 6은 표면, 1, 5, 10, 20, 30분 에칭한 후 양극전압 80 V와 110 V 박막의 F의 양을 측정된 것이다. 양극전압 80 V의 박막의 경우 깊이에 따른 F의 양은 약 8.5 at.%이며, 이온빔보조증착에 의하여 박막 내부에 F이 비교적 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 110 V의 박막은 F이 약 1.5 at.%로 매우 낮으며 F의 깊이 변화가 매우 크다. F의 변화가 큰 것은 이온빔이 안정되지 않았거나, 선택적 스퍼터링에 의하여 F이 불균일하게 감소한 것으로 여겨진다.

양극전압 80 V의 SiO_xF_y 박막은 표면에서 F이 약 2 at.%로 박막 내부에 비해서 매우 작으며, 110 V 박막도 표면의 F이 내부에 비해 매우 작다. 이러한 현상을 규명하기 위하여 Sawada는 XPS를 이용하여 대기 노출 전과, 1주일간 대기중 노출 후 박막의 F 양을 측정하였다.^[21] 대기 노출 후 박막 표면의 F 양은 노출 전에 비해 약 40%가 감소하였으며, 이는 박막 표면의 F이 대기중의 H_2O 와 반응하고 HF 결합을 이루어 탈착(desorption)되었기 때문이라고 보고하였다. 본 실험의 결과도 같은 경향을 나타내고 있는 것으로 판단된다.

3.4. 흡수층을 이용한 2층 반사방지막

SiO_xF_y 박막의 응용으로서 흡수층 Si 박막과 굴절률 1.394의 SiO_xF_y 박막을 이용하여 (공기/ SiO_xF_y /Si/유리)와 같은 반사방지막을 설계, 제작하였다. Si 박막과 SiO_xF_y 박막의 두께는 반

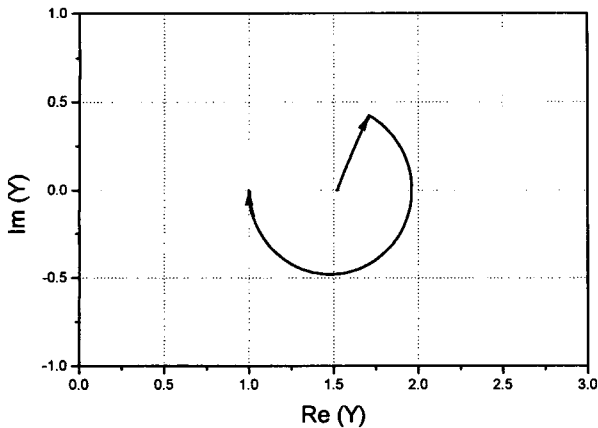


그림 7. 유리 기판 위에 두께 2.3 nm Si 박막과 두께 125 nm SiO_xF_y 박막으로 설계하였을 때의 어드미턴스 그림

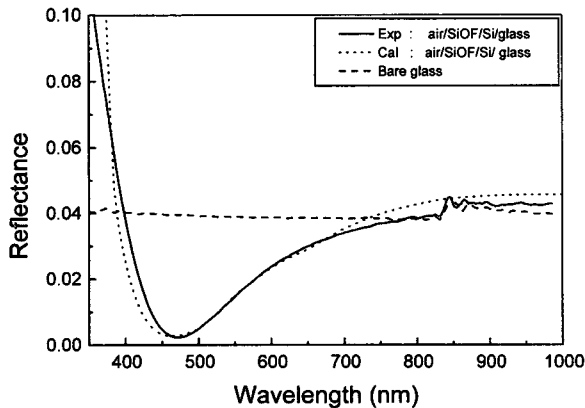


그림 8. 흡수층을 이용한 2층 반사방지막(공기/SiO_xF_y/Si/유리)의 반사율과 곡선맞춤한 반사율.

사율이 0이 되도록 어드미턴스그림을 이용하여 결정하였다.

광학 어드미턴스가 Y인 박막의 반사율 R은 $R = \left| \frac{\zeta_0 - Y}{\zeta_0 + Y} \right|^2$ 로

주어지며, η_0 는 입사매질의 어드미턴스이다.^[1] 박막의 어드미턴스 Y가 입사매질의 어드미턴스 η_0 와 같으면 반사방지 조건인 R=0이 된다. 기준파장 510 nm에서 Y=1이 되는 Si 박막과 SiO_xF_y 박막의 두께는 각각 2.2 nm와 115 nm였으며, 그림 7은 박막두께의 증가에 따른 어드미턴스 Y의 변화이며, 기판 유리의 굴절률인 실수축 1.52에서 출발한 Y가 1.0에 도달하는 것을 보여주고 있다.

그림 8의 실선은 제작한 2층 반사방지막의 반사율이다. 기준 파장 510 nm 보다 낮은 475 nm에서 R=0.02로 가장 낮은 반사율을 나타내었다. 점선은 실험치에 맞추기 위하여 Si의 두께를 1.9 nm로 전산모의하였을 때의 반사율이며, 비교적 측정치와 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. Si 박막의 두께는 수정진동자로 맞추었으나 두께가 매우 얇아 정확히 맞추는 것이 어려웠으며, SiO_xF_y 박막은 광학두께측정기로 반사율이 최소일 때에 증착을 멈추었다. 본 실험에서는 Si 박막 증착후 Si 증착물질을 바꾸지 않고 이온빔보조증착 SiO_xF_y 박막을 증착

하여, 저굴절률 SiO_xF_y 박막이 흡수층 2층 반사방지막에 응용 가능함을 보여주었다. Si 박막대신 TiN 박막을 이용하면 가시광선 영역에서 반사방지막의 파장영역을 넓힐 수 있다.^[11]

V. 결 론

CF₄ 이온빔 보조증착법으로 굴절률을 유리보다 낮게 조절할 수 있는 SiO_xF_y 박막을 제작하였으며 박막의 광학적, 기계적, 화학적 특성을 분석하였다. 이온총의 양극전압과 이온빔 전류밀도의 변화에 따라 굴절률을 각각 1.455~1.394, 1.462~1.430 사이를 조절할 수 있었다. 박막의 굴절률 변화폭은 양극전압 변화에 따른 변화폭이 이온빔 전류밀도 변화에 따른 변화폭보다 0.029 크게 나타났다. FT-IR 측정에서는 양극전압이 감소할수록 1080 cm⁻¹ 근처의 Si-O 결합 피크가 높은 파수 쪽으로 이동하였으며, XPS 분석에서는 양극전압 80 V와 110 V에서 제작한 SiO_xF_y 박막의 F양이 각각 8.5 at.%와 1.5 at.%이었으며, 박막 표면의 F은 탈착되어 양이 감소하였다. 따라서 양극전압의 감소에 따라 SiO_xF_y 박막의 F 양이 증가하고 굴절률이 감소하는 것으로 판단된다. 모든 SiO_xF_y 박막은 0.3 GPa 이하의 비교적 낮은 압축응력을 나타내었으며, XRD 측정으로부터 박막의 결정구조는 비정질이었다. SiO_xF_y 박막과 Si 박막으로 2층 반사방지막을 제작하여, SiO_xF_y 박막의 응용과 흡수 물질을 이용한 2층 반사방지막의 제작 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- [1] H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*, 2nd ed., (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [2] J.A. Dowrowolski and S. Lowe, "Optical thin film synthesis program based on the use of Fourier transforms", *Appl. Opt.* **17**, 3039-3050 (1978).
- [3] 조현주, 이종오, 황보창권, "Fourier 변환을 이용한 불균일 굴절률 Rugate 필터의 설계", *한국광학회지* **6**, 245-256 (1995).
- [4] U.J. Gibson and K.D. Cornett, "Thin-film waveguides of zirconium oxyfluoride with variable refractive index produced by ion-beam-assisted deposition", *Opt. Lett.* **20**, 2201-2203 (1995).
- [5] H.J. Cho, I.G. Yu and C.K. Hwangbo, "Inhomogeneous optical SiO_xN_y thin films prepared by ion assisted deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* **B121**, 137-140 (1997).
- [6] P.G. Synder, Y. Xiong, J.A. Woollam, G.A. Aljumaily and F.J. Gagl, "Graded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry", *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 1462 (1992).
- [7] S.M. Lee, M. Park, J.T. Bark and J. Jang, "Low Dielectric Constant Fluorinated Oxide Films Prepared by Remote Plasma Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1579-1582 (1996).
- [8] T. Tamura, Y. Inoue, M. Satoh, H. Yoshitaka and J. Sakai, "Characterization of stable fluorine-doped silicon

- oxide film prepared by biased helicon plasma chemical deposition", *Jpn. J. Appl. of Phys.* **35**, 2526-2529 (1996).
- [9] S. Takeishi, H. Kudoh, R. Shinohara, A. Tsukune, Y. Satoh, H. Miyazawa, H. Harada and M. Yamada, "Stabilizing dielectric constants of fluorine-doped SiO_2 films by N_2O -plasma annealing", *J. Electrochem. Soc.* **143**, 381-385 (1996).
- [10] P.W. Lee, S. Mizuno, A. Verma, H. Tran, and B. Nguyen, "Dielectric constant and stability of fluorine-doped plasma enhanced chemical vapor deposition SiO_2 thin films", *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2015-2019 (1996).
- [11] Y. Zheng, K. Kikuchi, M. Yamasaki, K. Sonoi and K. Uehara, "Two-layer wideband antireflection coatings with an absorbing layer", *Appl. Opt.* **36**, 6335-6338 (1997).
- [12] H.J. Cho and C.K. Hwangbo, "Optical inhomogeneity and microstructure of ZrO_2 thin films prepared by ion-assisted deposition", *Appl. Opt.* **35**, 5545-5552 (1996).
- [13] T. Usami, K. Shimokawa and M. Yoshimaru, "Low dielectric constant interlayer using fluorine-doped silicon oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 408-412 (1994).
- [14] H. Kudo, R. Ahinomara, S. Takeishi, N. Awaji and M. Yamada, "Densified SiOF film formation for preventing water absorption", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1583-1587 (1996).
- [15] H.K. Pulker, "Mechanical properties of optical thin films", in *Thin Films for Optical Systems*, ed. F.R. Flory, (Marcel Dekker, New York, 1995).
- [16] T. Homma, "Fluorinated interlayer dielectric films in ULSI multilevel interconnections", *J. Non-Crystalline Solids*, **187**, 49-59 (1995).
- [17] B.K. Hwang, J.H. Choi, S. Lee, K. Fujihara, U.I. Chung, S.I. Lee and M.Y. Lee, "Elimination of Al line and via resistance degradation under HTS test in application of F-doped oxide as intermetal dielectric", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1588-1592 (1996).
- [18] D.R. Denison, J.C. Barbour and J.H. Burkhart "Low dielectric constant, fluorine-doped SiO_2 for intermetal dielectric", *J. Vac. Technol.* **A14**, 1124-1126 (1996).
- [19] S.W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada and H. Komiyama, "Preparation of low-dielectric-constant F-doped SiO_2 films by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1468-1473 (1996)
- [20] H. Miyajima, R. Katsumata, Y. Nakasaki, Y. Nishiyama and N. Hayasaka, "Water absorption properties of F-doped SiO_2 films using plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 6217-6225 (1996).
- [21] M. Sawada, Y. Nakagami, T. Shirafuji, Y. Hayashi and S. Nishino, "Preparation of stable F-doped SiO_2 thin films from $\text{Si}(\text{NCO})_4/\text{SiF}_4/\text{O}_2$ gas mixtures using a conventional capacitively coupled RF plasma source", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4911-4916 (1997).
- [22] J.W. Coburn, H.F. Winters, and T.J. Chuang, "Interface interactions in plasma etching", *J. Appl. Phys.* **48**, 3532-3540 (1977).

Preparation of low refractive index SiO_xF_y optical thin films by ion beam assisted deposition

F.J. Lee and C.K. Hwangbo

Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 2, 1998, Revised manuscript received May 15, 1998)

SiO_xF_y optical thin films of lower refractive indices than glass substrates were fabricated by the CF_4 ion beam assisted deposition method and the optical, structural and chemical properties of them were investigated. Refractive index of SiO_xF_y films was varied from 1.455 to 1.394 by decreasing the anode voltage or from 1.462 to 1.430 by increasing the current density of end-Hall ion source. FT-IR and XPS analyses show that as the F concentration increases, the Si-O bond at 1080 cm^{-1} shifts to higher wavenumber, the OH bonds are reduced drastically, and the fluorine atoms at the air-film interface are desorbed out by reacting with H_2O in the atmosphere. SiO_xF_y thin films are amorphous by the XRD analysis and have the compressive stress below 0.3 GPa. As an application of SiO_xF_y thin films a two-layer antireflection coating was fabricated using a SiO_xF_y film as a low refractive index layer and a Si film as an absorbing one.