

# 반응성 스퍼터링으로 제작된 $Si_xO_y-Si_xN_y$ 적층구조의 반사방지 코팅 응용

김창조<sup>a,b</sup> · 이봉주<sup>c</sup> · 신백균<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>인하대학교 전기공학부, 인천 402-751

<sup>b</sup>아텍시스템 부설연구소, 인천 403-030

<sup>c</sup>남서울대학교 전자공학과, 천안 331-707

(2010년 5월 6일 받음, 2010년 7월 27일 수정, 2010년 9월 13일 확정)

본 논문에서는 반응성 스퍼터링(Reactive Sputtering) 공정으로  $Si_xO_y$  박막과  $Si_xN_y$  박막을 4층 구조로 적층하고 400~700 [nm]의 가시광 영역에서 빛의 반사를 줄이기 위한 반사방지 코팅(Anti-Reflection Coating)으로의 응용 가능성을 조사하였다. 스퍼터링 타겟으로 6 [inch] 직경의 Si 단결정을 사용하였고, 반응성 스퍼터링 가스는  $Si_xO_y$  박막 증착에서 Ar과  $O_2$ 를,  $Si_xN_y$  박막 증착에서는 Ar과  $N_2$ 를 사용하였으며, 스퍼터링 파워로는 DC pulse를 사용하였다. 1,900 [W] DC pulse power에서 Ar: $O_2$ =70:13 [sccm]의 반응성 스퍼터링으로 2,3 [nm/sec]의 증착률과 1,50의 굴절률을 보이는  $Si_xO_y$  박막을 제작하였고, Ar: $N_2$ =70:15 [sccm]의 반응성 스퍼터링으로 1,8 [nm/sec]의 증착률과 1,94의 굴절률을 보이는  $Si_xN_y$  박막을 제작하였다. 이 두 종류의 박막을 이용해서 시뮬레이션을 통해 4층 구조의 반사방지 코팅 구조를 설계한 후, 설계결과에 따라 각 박막의 두께를 순차적으로 변화시켜 증착하였다. 4층 구조  $Si_xO_y-Si_xN_y$ 의 반사도 측정 결과 550 [nm] 대역에서 1.7 [%]의 반사와 400 [nm]와 650 [nm] 영역에서 1 [%]의 반사를 보였으며, 가시광 영역에서 성공적인 “W” 형태의 반사방지 코팅 특성을 보였다.

**주제어** : 반응성 스퍼터링,  $Si_xO_y$ ,  $Si_xN_y$ , 굴절률, 반사방지 코팅

## I. 서 론

반사방지 (Anti-Reflection: AR) 코팅은 빛의 반사를 줄이고 투과를 높이기 위한 것으로, 투과특성이 요구되는 소재의 표면에 소재보다 굴절률이 높은 재질과 낮은 재질을 적층함으로써 전체 가시광 영역의 투과를 높이거나, 임의 파장의 빛을 선택적으로 투과 또는 반사시킨다. 이는 채광성을 높이기 위한 건축용 유리, 그리고 태양전지의 효율 증대를 위해 많이 사용되고 있다 [1]. 또한, CRT, LCD, 편광판 및 PDP 등의 디스플레이 전면판에 반사방지층을 제작하여 화면의 표면반사를 억제하여 반사광을 저감하는 목적으로도 이용된다. 전통적으로 AR 코팅이 가장 많이 이용되어온 분야는 광학분야인 안경렌즈 부분인데, 고가의 안경렌즈에서는 진공 증착법(Vacuum Evaporation)을 사용하여 굴절률 2.2 이상의 재질(예를 들어  $Al_2O_3$  또는  $TiO_2$  등)과 굴절률 1.45의  $SiO_2$ 를 적층하여 AR 코팅을 제작하고 있다 [2-4].

AR 코팅을 제작하는 기술은 이 밖에도 화학기상증착법

(Chemical Vapor Deposition: CVD), 스펀코팅법(Spin Coating), 스퍼터링법(Sputtering) 등 여러 가지가 있다. 진공증착법으로 AR 코팅을 제작하는 것은 대량으로 제품을 생산하는데 장점이 있으나, 두 가지 굴절률을 갖는 재료를 동시에 코팅하는 것이 어렵다는 점과 초기 투자비용이 높은 단점이 있다. 이 외에도 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방식을 사용하여 TEOS 등의 액상 소스를 통한  $SiO_2$  등의 증착도 연구된 바 있고 [2], 스펀코팅(Spin Coating)을 이용한 AR 코팅에 대한 연구도 있으나 [3,5], 본 연구에서는 반응성 스퍼터링 방식으로  $Si_xO_y$ 와  $Si_xN_y$  박막을 이용해 AR 코팅을 제작하였다.

반응성 스퍼터링은 Ar 가스를 이용한 일반적인 스퍼터링 방식과 달리 제작하고자 하는 산화막 또는 질화막에 따라  $O_2$ 와  $N_2$ 의 가스를 유입하는 방식으로, 진공증착법에 의한 박막에 비해 증착막의 내구성이 우수하고, 소재와 박막 간 접착력이 우수한 장점이 있다. 또한 하나의 Si 단결정 타겟을 이용할 수 있으며, 반응성 가스인  $O_2$ 와  $N_2$ 의 교차

\* [전자우편] shinsensor@inha.ac.kr

유입을 통해 굴절률 1.45~1.5의 SiO<sub>x</sub> 박막과 1.9~2.0의 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막을 증착할 수 있어 초기 투자비가 감소되고, 박막의 두께 변화를 통해 green, red, blue, gold, yellow 등의 다양한 색상을 구현할 수 있는 장점이 있다. 박막 자체를 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> 형태로 증착하여 AR 코팅 제작할 수도 있으나, 질소 또는 산소의 점차적인 감소 또는 증가를 공정 중에 진행하게 되므로 제어에 어려움이 있다 [6]. 반응성 스퍼터링에 사용될 수 있는 스퍼터링 파워의 종류로는 DC, DC pulse, RF 등이 있다 [7]. DC의 경우 도체 타겟 표면이 산소 또는 질소에 의해 유전특성을 갖게 되면 스퍼터링을 할 수 없는 단점이 있어 이를 보완하기 위해 pulse 기능이 첨가된 DC pulse 파워를 사용하였다. RF의 경우 가스 활성화화를 통한 반응성에는 유리하나 DC pulse에 비해 증착률이 낮은 단점이 있다.

본 논문에서는 DC pulse 파워를 이용한 반응성 스퍼터링(Reactive Sputtering) 공정으로 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막과 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막 단층들을 제작하여 굴절률을 조사하고 Macleoad 시뮬레이터로 최적의 굴절률을 갖는 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 4층구조의 AR 코팅을 설계한 후, 설계결과에 따라 각 박막의 두께를 순차적으로 변화시켜 증착한 4층 구조 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 400~700 [nm] 가시광 영역에서 빛의 반사를 줄이기 위한 AR 코팅으로의 적용 가능성을 조사하였다.

## II. 실험 및 결과

### 1. Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막의 조건 설정

산소가스를 이용한 산화막 증착 시 적합한 산소유량을 설정하기 위해서 가장 먼저 산소유량 증가에 대한 천이영역(Transition Range)을 설정하여야 한다. 천이영역은 반응성 스퍼터링에 사용되는 타겟 표면이 가능한 고유 특성을 유지한 상태에서 유입된 산소와 반응하여 형성된 산화물이 모재에 증착되는 시점으로, 원하는 박막의 굴절률 및 증착속도를 구현할 수 있는 기준 영역이 된다. 천이영역을 설정하는 실험은 다음의 순서에 의해 진행되었다. 먼저 DC pulse 파워의 조건을 설정하였다. DC pulse의 경우 주파수를 0~350 [kHz]까지 변화시킬 수 있고, 주파수에 따른 리버스 타임(reverse time)을 0~4.5 [μs]로 변화시킬 수 있다. DC pulse 파워 자체의 많은 변수 중, 본 실험에 사용된

파워의 설정값은 전력 1,900 [W], 주파수 350 [kHz], 리버스 타임 1.1 [μs]이었다. 주파수의 범위를 90 [kHz], 150 [kHz] 등으로 변화시켜 보았으나, 반응성 스퍼터링시 타겟 표면의 아크 발생률이 가장 적은 조건은 pulse를 350 [kHz]로 설정했을 때였다. 다음으로 Ar의 유량을 70 [sccm]으로 고정하였다. 이 상태에서 산소가스의 유입 없이 스퍼터링을 진행한 경우, 1,900 [W] DC pulse 파워에서 보이는 전류값은 3.85 [A]였으며, 산소의 유입량을 1 [sccm] 간격으로 25 [sccm]까지 증가시킨 결과 산소유입량 25 [sccm]에서 약 8.27 [A]의 전류값이 형성되었다. 전류값은 파워써플라이에 표시되는 전체 유입 파워에 대한 전류값이었다. 산소 유입에 따른 공정압력은 2.3 [mTorr]에서 3.4 [mTorr]까지 증가하였다.

Fig. 1에 보이는 것처럼, 산소유입량 13~14 [sccm] 구간에서 급격한 전류변화가 측정되는데, 이 구간이 메탈 리치(Metal Rich) 영역에서 산소 리치(Oxygen Rich)영역으로 변화되는 천이영역으로, 이 구간의 산소유량을 사용하면 적합한 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>박막을 증착할 수 있다. 산소유량을 14 [sccm]으로 선택한 경우, Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>박막의 굴절률을 1.45에 가까운 값으로 제어할 수 있겠으나, 높은 전류값에 기인한 발열과 박막 내부의 산소 과포화로 인해 증착률이 급격히 낮아지는 단점이 있어, 산소유입량은 13 [sccm]으로 결정하였다.

### 2. Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 조건 설정

질소가스를 이용한 질화막 증착 시 적합한 질소유량을 설정하기 위해서는 앞서 산소유량을 결정한 것과 동일하게 질소유량 증가에 대한 천이영역을 설정해야 한다. 산화물의 조건 설정과 동일하게 DC pulse 파워는 1900 [W], Ar

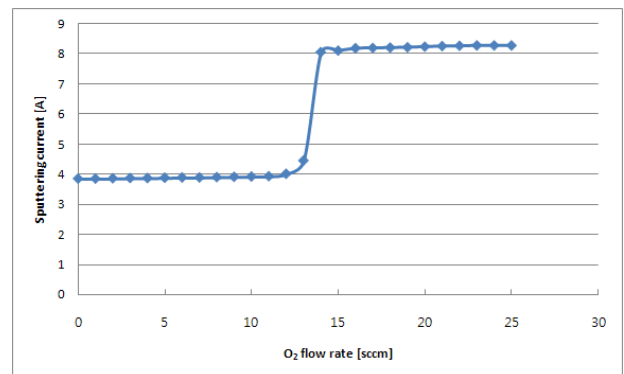


Figure 1. Variable sputtering current with O<sub>2</sub> flow rate.

유량은 70 [sccm]을 사용하였는데, 이는 AR 코팅 시, 가스의 변화만을 통해 산화막과 질화막을 증착하기 위해서였다. 이 상태에서 질소가스의 유입 없이 스퍼터링을 진행한 경우, 1900 [W] DC pulse 파워에서 보이는 전류값은 산화물 조건 설정 시와 동일하게 3.85 [A]였으며, 질소의 유입량을 1 [sccm] 간격으로 25 [sccm]까지 증가시킨 결과 질소 유입량 25 [sccm]에서 약 4.8 [A]의 전류값이 형성되었다. DC pulse 파워의 주파수 및 리버스 타임 역시 동일하게 설정하였다. 질소 가스 유입에 따른 공정압력은 2.3 [mTorr]에서 3.6 [mTorr]까지 증가하였다.

Fig. 2에 보이는 것처럼, 산소유입량에 대한 전류값 변화와는 달리, 질소유입량의 변화에 대해 전체 구간에서 급격한 전류변화가 측정되지 않는데, 이것은 Si 단결정 타겟을 사용 시, 산화막 형성이 질화막 형성보다 잘 이루어지기 때문이다. 따라서 이 구간에서 메탈리치 영역과 질소리치 영역으로 변화되는 천이영역을 설정하는 것은 매우 어려운 상황이다. 하지만 Fig. 3에 보이는 것처럼 약간의 기울기 변화가 보이는 질소유량 15 [sccm]을 질화막에 대한 질소유량으로 결정하였다. 13 [sccm]과 14 [sccm]의 질소유량도 사용할 수 있지만, 이 경우 박막 내부에 금속성분이 포함되어 투과도가 감소하고 빛의 흡수가 있었다.

### 3. $\text{SiO}_x$ 박막과 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 박막의 투과도, 굴절률 및 증착률

UV visible과 알파스텝을 이용해  $\text{SiO}_x$  박막과  $\text{Si}_x\text{N}_y$  박막의 투과도 및 증착률을 측정하였다. Fig. 4에 400~1,000 [nm]의 파장 범위에서 각 박막의 투과도에 대한 결과를 나타내었다.  $\text{Si}_x\text{O}_y$  박막의 경우 굴절률 1.5 이하로 모재로 사용한 글래스(굴절률 1.52)보다 낮은 굴절률을 보이므로, 글

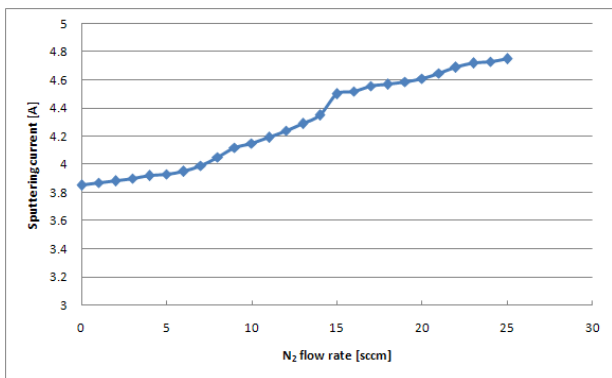


Figure 2. Variable sputtering current with  $\text{N}_2$  flow rate.

래스의 투과도보다 높은 투과값이 나오고  $\text{Si}_x\text{N}_y$  박막의 경우 굴절률 1.9 이상으로 글래스보다 낮은 투과도를 보인다. 두 경우 모두 글래스 위에 증착되었으므로,  $\lambda/2$ 의 파장대에서는 글래스 계면과의 접촉 투과도를 보이게 된다.

Fig. 4에서 검은색 라인은 bare 글래스의 투과도이고, 위쪽의 붉은색 라인과 아래쪽의 붉은색 라인은 각각  $\text{Si}_x\text{O}_y$  박막과  $\text{Si}_x\text{N}_y$  박막의 투과도를 측정한 결과이다. 박막의 굴절률은 Fig. 4의 투과도 결과를 토대로 계산으로 구할 수 있는데, 굴절률을 계산하는 방법은 아래와 같다.

#### 3.1. $\text{Si}_x\text{O}_y$ 박막의 굴절률 계산

$\text{Si}_x\text{O}_y$  박막의 투과도 측정 결과에서, 글래스의 투과도와 맞닿은 부분은  $\lambda/2$ , 글래스 투과도보다 높은 부분은  $\lambda/4$ 가 된다.  $\lambda$ 는 측정 파장 대역으로 Fig. 4에서는 400 [nm]부터 1,000 [nm]가 된다.

$\lambda/2$ ,  $\lambda/4$ 가 나타나는 파장대역에서 측정된 투과값을 Macleod 시뮬레이터에 입력하여 계산하면, 굴절률을 얻을 수 있는데, 이렇게 하여 구한  $\text{Si}_x\text{O}_y$  박막의 굴절률은 1.5였다.

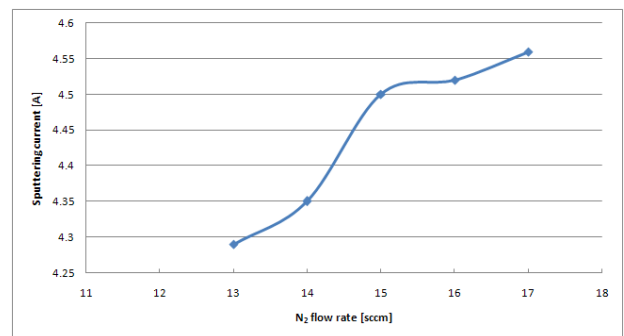


Figure 3. Variable sputtering current with  $\text{N}_2$  flow rate between 13 and 17 [sccm].

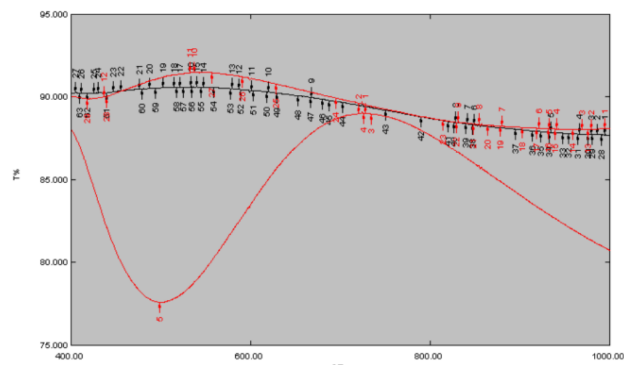


Figure 4. Transmittance of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{Si}_x\text{N}_y$  thin films.

### 3.2. Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 굴절률 계산

Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 투과도 측정 결과에서, λ/2, λ/4 가 나타나는 파장대역에서 측정된 투과값을 Macleod 시뮬레이터에 입력하여 계산하면 굴절률을 얻을 수 있는데, 이렇게 하여 구한 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 굴절률은 1.94였다.

알파스텝을 이용하여 증착률을 측정한 결과, Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막은 2.3 [nm/sec], Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막은 1.8 [nm/sec]의 값을 보였다.

### 4. Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막과 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 AR 설계

분석된 결과를 토대로 Macleod 시뮬레이터를 이용해 AR 코팅을 디자인한 결과, Fig. 5에서 보이는 것처럼

Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막과 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 4층 구조로 형성된 AR 설계가 가능하였다.

Fig. 5에 보인 결과를 토대로 글래스 위에 적층하는 순으로, 제1층의 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막은 16초(28 [nm]), 제2층의 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막은 6초(14 [nm]), 제3층의 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막은 53초(95 [nm]), 그리고 제4층의 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 박막은 36초(83 [nm])를 증착하였다. 시뮬레이터를 통해 설계된 각 층의 두께는 측정된 증착률을 토대로 계산된 시간만큼만 증착시켰을 때, 정확히 그 두께로 증착되는 경우는 극히 드문 사항으로, 몇 차례의 튜닝 작업이 필요하였다. 또한 한 번의 공정을 통해 4층을 적층하게 되므로, 각 층의 두께가 시뮬레이션의 결과로 얻어진 두께와 정확히 일치하는지에 대한 분석은 본 실험에서 사용한

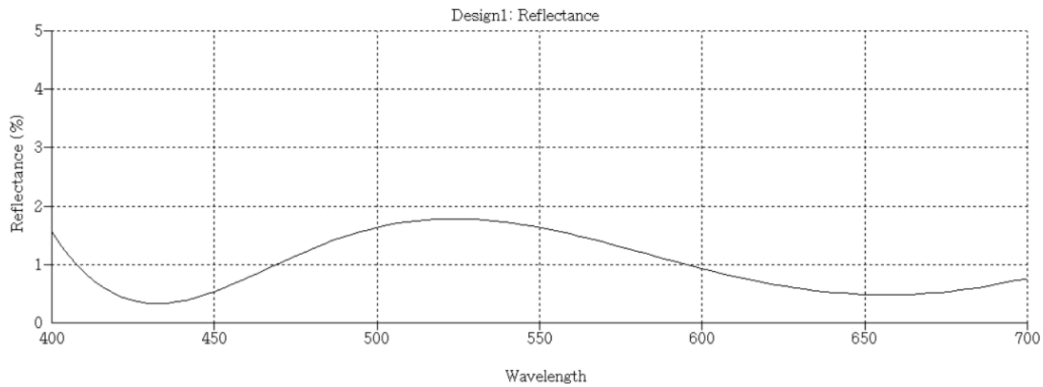


Figure 5. AR design using Macleod simulator.

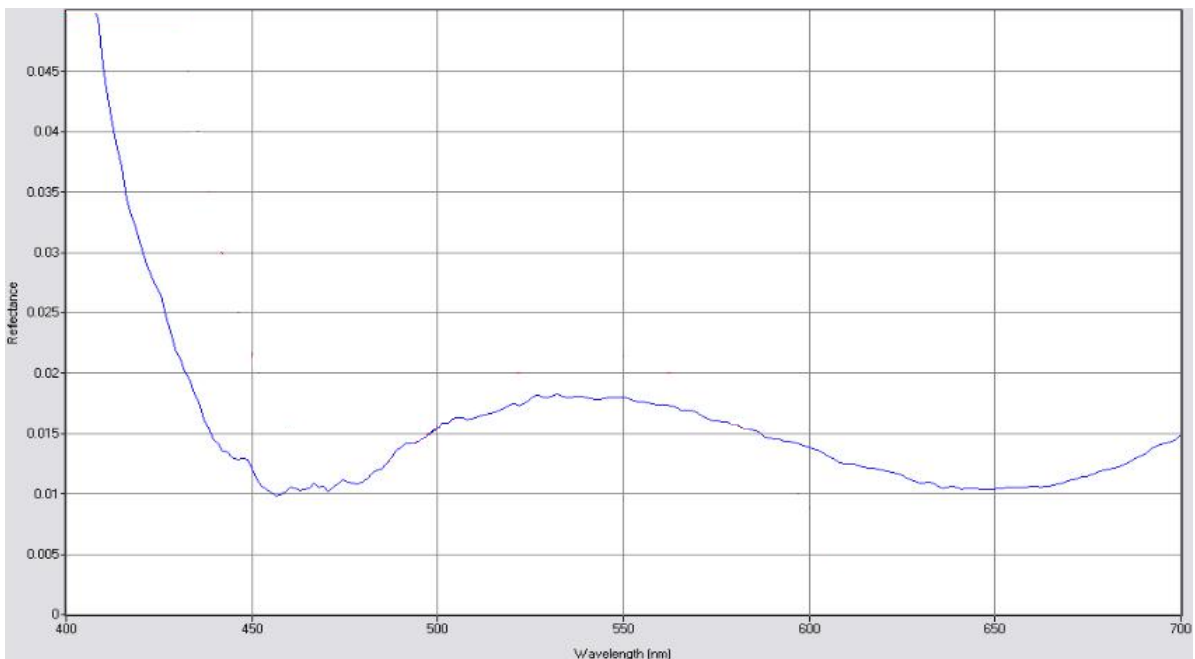


Figure 6. A result of AR coating.

장비의 시스템에서는 불가능하였다. 다만 전체 두께를 측정했을 때(4층 증착 전 글래스 일부분에 마스크링 작업) 시뮬레이션 결과에서 얻어진 전체 두께 220 [nm]에서 약 10~15 [nm] 정도의 오차가 있었다.

### 5. $\text{Si}_x\text{O}_y$ 박막과 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 박막의 AR 결과

Fig. 6에 AR 코팅에 대한 측정 결과를 나타냈다. 반사도 측정은 *Film Metrics*사의 F-20 모델을 사용하였다. F-20 모델은 반사도 측정 전용 계측기로, 백색광을 측정하고자 하는 부분에 조사하고, 반사되어 나오는 백색광을 센서가 받아들여 반사도를 측정하도록 되어 있다. 이 결과는 Fig. 5에 보이는 시뮬레이션 결과와 비교적 잘 일치하였다. 반사도가 1% 정도 떠있는 상태에서 측정이 된 것은 글래스의 한쪽 면만 코팅을 한 후 측정하였기 때문에 AR 코팅이 진행되지 않은 반대면의 반사가 영향을 주어 나타난 것이다.

## III. 결 론

반응성 스퍼터링을 이용한  $\text{Si}_x\text{O}_y$  박막과  $\text{Si}_x\text{N}_y$  박막의 4층 적층을 이용한 AR 코팅을 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1)  $\text{Si}_x\text{O}_y$  박막의 반응성 스퍼터링 공정은 산소의 유량에 매우 민감하며, 산소유량 증가에 대한 천이영역이 분명히 나타나므로, 공정조건에서 산소유량을 설정하는 기준이 분명하였다.

(2)  $\text{Si}_x\text{N}_y$  박막의 반응성 스퍼터링 공정은 질소의 유량에 민감하지 않았으며, 이에 따라 질소유량 증가에 따른 천이영역이 분명히 나오지는 않았지만, 좁은 질소유량 구간에서 전류값의 변화를 통해 기본적인 질소유량을 설정할 수

있었다.

(3) 시뮬레이션을 통한 디자인을 토대로, 각 박막의 두께를 시간별로 제어하여 증착한 결과, 시뮬레이션에 잘 일치하는 AR 결과를 얻을 수 있었다. 이는 반응성 스퍼터링이 막의 두께를 제어함에 있어 비교적 정밀한 제어가 가능함을 알 수 있었다.

(4) 4층 구조  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{-Si}_x\text{N}_y$  의 반사도 측정 결과 550 [nm] 대역에서 1.7 [%]의 반사와 400 [nm]와 650 [nm] 영역에서 1 [%]의 반사를 보였으며, 가시광 영역에서 성공적인 “W” 형태의 반사방지 코팅 특성을 보였다.

## 참고문헌

- [1] T. Rosencrantz, H. Bulow-Hubea, B. Karlssona, and A. Roosb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **89**, 249 (2005).
- [2] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, and J. Joseph, *J. Non-Cryst. Solids* **216**, 77 (1997).
- [3] D. Saygin Hinczewski, M. Hinczewski, F. Z. Tepehan, and G. G. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 181 (2005).
- [4] M. I. Kang, J. W. Ryu, K. W. Kim, Y. K. Baek, D. H. Lee, and S. R. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **17**, 138 (2008).
- [5] R. Pareek, A. S. Joshi, P. D. Gupta, P. K. Biswas, and S. Das, *Opt. Laser Technol.* **37**, 369 (2005).
- [6] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach, and K. Goedicke, *Surf. Coat. Technol.* **180**, 616 (2004).
- [7] W. K. Yang, J. H. Joo, Y. W. Kim, and B. J. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **19**, 46 (2010).

## Anti-Reflection Coating Application of $\text{Si}_x\text{O}_y$ - $\text{Si}_x\text{N}_y$ Stacked-Layer Fabricated by Reactive Sputtering

Tzang Jo Gim<sup>a,b</sup>, Boong-Joo Lee<sup>c</sup>, and Paik-Kyun Shin<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*School of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751*

<sup>b</sup>*Research Center A-Tech system, Incheon 403-030*

<sup>c</sup>*Department of Electronics Engineering, Namseoul University, Cheonan 331-707*

(Received May 6, 2010, Revised July 27, 2010, Accepted September 13, 2010)

In this paper, anti-reflection coating was investigated for decreasing the reflection in visible range of 400~650 [nm] through four staked layers of  $\text{Si}_x\text{O}_y$  and  $\text{Si}_x\text{N}_y$  thin films prepared by reactive sputtering method. Si single crystal of 6 [inch] diameter was used as a sputtering target. Ar and  $\text{O}_2$  gases were used as sputtering gases for reactive sputtering for the  $\text{Si}_x\text{O}_y$  thin film, and Ar and  $\text{N}_2$  gases were used for reactive sputtering for the  $\text{Si}_x\text{N}_y$  thin film. DC pulse power of 1900 [W] was used for the reactive sputtering. Refractive index and deposition rate were 1.50 and 2.3 [nm/sec] for the  $\text{Si}_x\text{O}_y$ , and 1.94 and 1.8 [nm/sec] for the  $\text{Si}_x\text{N}_y$  thin film, respectively. Considering the simulation of the four layer anti-reflection coating structure with the above mentioned films, the  $\text{Si}_x\text{O}_y$ - $\text{Si}_x\text{N}_y$  stacked four-layer structure was prepared. The reflection measurement result for that structure showed that a "W" shaped anti-reflection was obtained successfully with a reflection of 1.7 [%] at 550 [nm] region and a reflection of 1 [%] at 400~650 [nm] range.

Keywords : Reactive sputtering,  $\text{Si}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , Refractive index, Anti-reflection coating

\* [E-mail] shinsensor@inha.ac.kr