

ZnS/Na₃AlF₆/ZnS/Cr 다층 박막의 광학적 두께 변화에 따른 광특성

김준식, 장강재, 장건익
충북대학교 신소재공학과

The optical properties of ZnS/Na₃AlF₆/ZnS/Cr multi-layered thin film with different optical thickness

Jun-Sik Kim, Gang-Jae Jang and Gun-Eik Jang
Department of Materials Engineering, Chungbuk National University

Abstract : Multi-layered thin films of ZnS/Na₃AlF₆/ZnS/Cr were deposited on glass substrate by evaporation process. ZnS and Na₃AlF₆ were selected as high and low refractive index material, and additionally Cr was chosen as mid reflective layer respectively. The multi-layered thin films were prepared in terms of different optical thickness and different stacking sequence and layers. The optical properties were systematically characterized with different optical thickness of Na₃AlF₆ especially 0.25λ and 0.5λ. In order to expect the experimental result, the simulation program, the Essential Macleod Program(EMP) was adopted. Based on the results taken by spectrophotometer at viewing angle 45°, the ZnS/Na₃AlF₆/ZnS/Cr multi-layered thin film shows purple colour range in 0.25λ, bluish green in 0.5λ, red purple in 0.75λ and purple in 1.0λ respectively.

Key Words : Na₃AlF₆, EMP, Spectrophotometer, Pigment, Multi-layer

1. 서론

고굴절의 진주발색 광기능성 물질의 제조 조건은 진주광택 효과를 낼 수 있는 얇고 균일한 표면을 가져야 하며 20 이상의 각형비(aspect ratio)를 가지고 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 하며, 15~20μm 범위의 굴절률을 갖고 내열성 및 기계적 강도가 우수해야 한다. 이를 위해서는 원료의 선정 및 원료의 합성, sol-gel코팅, 결정성장 및 제어, 쌍정 억제 그리고 응집 방지를 위한 additive 선정과 투영도 향상에 대한 기술개발 및 균일한 표면제어 등이 선행되어야 한다. 진주발색 광기능 화학 물질은 현재까지 비교적 수급과 제조가 용이한 천연운모, 합성운모, lead carbonate 및 BiOCl을 주로 사용하였다.^[1] 그러나 이들 물질은 굴절률이 낮고 면이 평탄하지 못하며 입도분포가 균일하지 못해 금속 및 금속산화물 코팅 시 진주광택이 뛰어나지 못하다는 문제를 가지고 있다. 따라서 최근에는 수열법, Flux법, sol-gel법, 고분자액정 제조법, 진공증착법 등을 이용하여 입도 및 표면 균일성 등 기질의 성능을 고급화하기 위한 연구가 미국, 독일, 일본 등에서 활발히 진행되고 있다.^[2-4]

본 연구에서는 evaporation 공정을 이용하여 다양한 색 변화를 갖는 진주 안료의 설계 및 개발을 위한 기능성 다층박막을 제조 및 평가 하고자 하였다. 새로운 광특성의 진주안료를 개발하기 위하여 EMP(Essential Macleod Program)시뮬레이션 프로그램을 이용, 실험에 앞서 ZnS/Na₃AlF₆/ZnS/Cr 다층박막을 설계 및 반사에 따른 광특성을 예측하고 특히 색상 변화의 주된 역할을 하는 것으로 알려진 Na₃AlF₆ 저굴절물질의 광두께 변화를 통한 색구현 및 광특성을 예측하여 실제 진주안료의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

다층 박막은 고굴절 유전 물질인($n \geq 2.1$) ZnS(99.99%, 고순도 화학연구소), 저굴절 유전 물질인($n \leq 1.8$) Na₃AlF₆(고순도 화학연구소), 중간 금속 반사층으로 Cr(99.9%, 고순도 화학연구소)을 교차 증착하여 제조되었다. 특히 저굴절 물질인 Na₃AlF₆는 박막 설계 기준 파장 510nm에서 광학적 두께를 0.25, 0.5, 0.75 그리고 1.0λ로 각각 두께를 다르게 증착하여 그에 따른 다층박막의 광학적 특성을 평가하였다. Table. 1은 물질에 따른 교차증착의 설계와 특성을 나타내었다.

표 1. The stacking sequence and optical properties of deposition material

Layer	Material	Refractive index	Optical thickness(λ)	Physical thickness(nm)
1	ZnS	2.379	0.25	53.59
2	Na ₃ AlF ₆	1.35	0.25, 0.5, 0.75, 1.0	94.44/188.89 283.33/377.78
3	ZnS	2.379	0.25	53.59
4	Cr	0.838		70
5	ZnS	2.379	0.25	53.59
6	Na ₃ AlF ₆	1.35	0.25, 0.5, 0.75, 1.0	94.44/188.89 283.33/377.78
7	ZnS	2.379	0.25	53.59
substrate	glass		total	473.24/662.13 851.02/1039.91

3. 결과 및 고찰

그림 1은 저굴절 물질 Na₃AlF₆를 Evaporator로 증착한 후 100 °C, 200 °C, 300 °C에서 각각 2시간 후열처리한 XRD

분석결과이다. 열처리 온도가 100, 200, 300 °C로 증가 할 수록 결정성이 향상 되는 것을 확인 할 수 있었다.

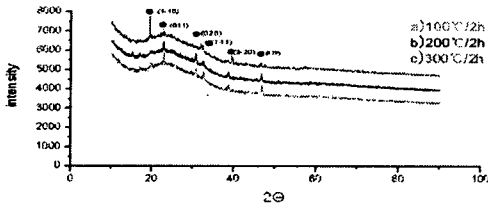


그림 1. XRD patterns of Na_3AlF_6 at various heat treatment conditions : (a) 100 °C/2h, (b) 200 °C/2h and (c) 300 °C/2h.

그림 2은 $\text{ZnS}/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{ZnS}/\text{Cr}$ 다층박막의 AES depth profile 분석 결과이다.

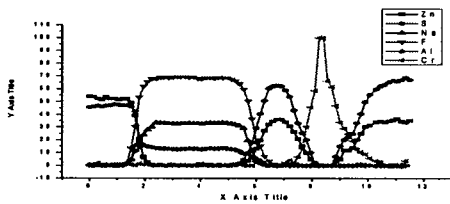


그림 2. AES depth profile of $\text{ZnS}/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{ZnS}/\text{Cr}$ multi-layered thin films.

그림 3는 CIE $L^*a^*b^*$ 색 공간에서 0°~90° 각도에서 조명된 후 반사 될 때의 구현색상 시뮬레이션과 관찰각도 45°에서 측정된 spectrophotometer 결과이다.

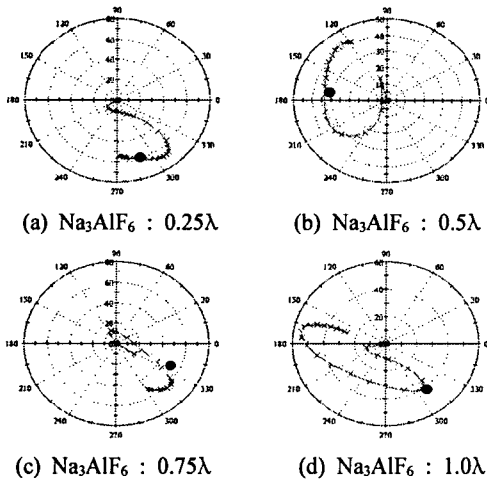


그림 3. A comparison of $\text{ZnS}/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{ZnS}/\text{Cr}$ multi-layered thin films color with CIE $L^*a^*b^*$ color space as a function of optical thickness of Na_3AlF_6 : (a) 0.25λ , (b) 0.5λ , (c) 0.75λ and (d) 1.0λ .

저굴절 물질 Na_3AlF_6 의 두께가 0.25λ 인 경우 다층 박막은 0°일 때 blue, 45°일 때 purple, 60°일 때 red purple을 나타내었고 이것은 400nm에서 80%, 700nm에서 60%인 반사율 측정값과 동일한 색구현을 나타내었다. 0.5λ 의 경우

0°일 때 yellowish green, 45°일 때 green, 60°일 때 bluish green의 색구현을 보였고, 반사율 측정결과 bluish green을 띄는 500nm에서 60%의 값으로 유사한 결과를 나타내었다. Na_3AlF_6 0.75λ 의 경우 모든 각도 범위에서 purple을 띄며 채도 변화만 나타내었다. spectrophotometer 측정 결과는 450nm에서 35%와 650nm에서 50%의 반사율을 보이며 red purple의 색구현으로 동일한 결과를 확인할 수 있었다. 1.0λ 의 광학 두께에서 0°일 때 green, 45°일 때 greenish blue, 60°일 때 purple을 나타내어 475nm에서 45% 그리고 625nm 30%의 반사율을 보이며 purple을 나타낸 결과 값과 측정 각도에 있어 약간의 차이를 보였다.

그림 4는 입사 기준파장 510nm를 기준으로 하여 Na_3AlF_6 의 광학적 두께를 0.25, 0.5, 0.75 그리고 1.0λ 로 변화시키면서 가시영역 파장대인 350~750nm의 범위에서 spectrophotometer를 이용한 반사율 측정값이다.

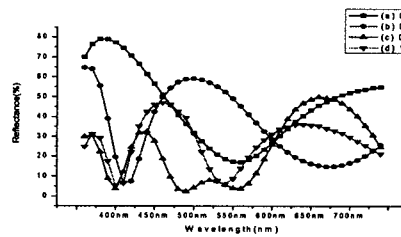


그림 4. Reflectance of Na_3AlF_6 in $\text{ZnS}/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{ZnS}/\text{Cr}$ multi-layered thin films as a function of optical thickness measured by spectrophotometer : (a) 0.25λ , (b) 0.5λ , (c) 0.75λ and (d) 1.0λ .

4. 결론

$\text{ZnS}/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{ZnS}/\text{Cr}$ 다층박막은 막의 색구현은 앞선 EMP 시뮬레이션 결과를 바탕으로 저굴절 재료 물질의 두께와 중간 금속 반사층의 종류에 따라 변화 되었다. 각 박막은 대표적으로 purple과 green의 색상을 나타내었지만 각각의 다층 박막 별로 채도 차이 및 spectrophotometer 측정 범위인 45°외의 관찰각도 변화에 따른 인식으로 느낄 수 있는 색의 변화는 더욱 다양하였다.

참고 문헌

- [1] Hans-Joachim Wagner and Ronald H.H. Kröger : Adaptive plasticity during the development of colour vision, Progress in Retinal and Eye Research, Volume 24, Issue 4(2005) 521-536.
- [2] D. M. Braun and R. L. Jungerman : Broadband multilayer antireflection coating for semiconductor laser facets, Optics Lett., Vol. 20, No. 10(1995) 1154-1156.
- [3] Y. Suzuki, S Nagaoka and Y Uenishi : Direct monitoring of thickness and refractive index of optical thin film deposited on fiber end-face, Optical review, Vol. 6, No. 1(1999) 77.
- [4] A. Duparre : Light scattering of thin dielectric films, in handbook of Optical Properties Vol I, R. E. Hummel and K. H. Gunther Eds, Boca raton, CRC(1999)