

MgF₂/Cr/MgF₂, MgF₂/Cu/MgF₂, MgF₂/Al/MgF₂ 다층박막의 광학적 특성

장강재*, 장건익

충북대학교 재료공학과

The Optical Properties of MgF₂/Cr/MgF₂, MgF₂/Cu/MgF₂, MgF₂/Al/MgF₂ Multi-Layered Thin Films

Kang-Jae Jang*, Gun-Eik Jang

Department of Advanced Material Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 31, 2007 ; accepted October 26, 2007)

Abstract

MgF₂/Cr/MgF₂, MgF₂/Cu/MgF₂ and MgF₂/Al/MgF₂ multi-layered thin films were fabricated by evaporation system. MgF₂ and Cr(Cu, And Al) was selected as a low refractive index material and mid reflector layer, respectively. Optical properties including color effect were systematically studied in terms of different film layer by using spectrophotometer. Experimental results were compared to the simulation result. The films consistings of MgF₂/Cr/MgF₂, MgF₂/Cu/MgF₂, MgF₂/Al/MgF₂ multi-layered thin films showed wavelength range of 430~780 nm, typically color range between greenish yellow and orange at view angle of 45°. It was confirmed that this experimental result was well matched with simulation result.

Keywords: MgF₂/Cr/MgF₂, MgF₂/Cu/MgF₂, MgF₂/Al/MgF₂, Pearl-pigment, Evaporation

1. 서 론

고굴절 진주발색 광기능 물질은 현재 전 세계적으로 자동차, 화장품 및 모든 산업제품에 대한 디자인의 고급화 추세에 따라 수요가 날이 증가하고 있는 고급 첨단 재료이다.

진주 안료 시장은 연평균 약 20%의 지속적인 빠른 성장 추세에 있다. 고굴절의 진주발색 광기능성 물질의 제조 조건은 진주광택 효과를 낼 수 있는 얇고 균일한 표면을 가져야 하며 20 이상의 각형 비(aspect ratio)를 가지고 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 하며, 15~20 μm 범위의 굴절률을 갖고 내열성 및 기계적 강도가 우수해야 한다. 이를 위해서는 원료의 선정 및 원료의 합성, sol-gel 코팅, 결정성장 및 제어, 쌍정 억제 그리고 응집 방지를 위한 additive 선정과 투명도 향상에 대한 기술개발 및 균일한 표면제어 등이 선행되어야 한다. 진주발

색 광기능 화학 물질은 현재까지 비교적 수급과 제조가 용이한 천연운모, 합성운모, lead carbonate 및 BiOCl을 주로 사용하였다¹⁾. 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 표면균일성 등 기질의 성능을 고급화하기 위한 연구가 미국, 독일, 일본 등에서 활발히 진행되고 있다²⁻⁴⁾.

본 연구에서는 저항가열 진공증착 장비를 이용하여, 투명 SiO₂ 판상체 위에 중간 반사층막으로는 금속계 Cr, Cu, Al을 저굴절 막으로는 MgF₂를 번갈아가며 다층으로 장착한 후 증착된 상의 미세구조를 분석하고 광기능적 특성을 평가한 후 진주안료로서의 응용가능성을 평가하고자 하였다. 또한 저굴절 층의 재질과 재질의 두께, 반사층에 따른 색상변화의 특성을 Essential Macleod Program(EMP)의 시뮬레이션을 통하여 실제 실험 결과와 일치하

*Corresponding author. E-mail : nautilus@dreamwiz.com

는지 여부도 확인하고자 하였다.

2. 실험

기판은 slide glass 위에 SiO₂ 코팅된 기판을 사용하였으며 중간반사층으로 Cr, Cu와 Al, 그리고 저굴절 물질인 MgF₂를 교차 증착하여 다층박막간의 간섭효과를 극대화 하고자 하였다. 중간 금속반사층은 각각 Cr(99.9%, 고순도화학), Cu(99.99%, 고순도화학), Al(99.999%, RND Korea)의 커팅와이어 및 구형 소스를 사용하였고, 저굴절 물질인 MgF₂(99.9%-up, 고순도화학) 분말을 프레스하여 잉고트 형태로 분쇄하여 사용하였다. 보트와 기판사이의 거리는 약 30 cm이며 작업진공은 약 1×10⁻⁵ torr였다. 또한 박막의 제작이전에 EMP를 이용한 시뮬레이션으로 색구현 및 광특성을 사전 예측하였다. EMP (Essential Macleod Program)는 굴절률, 소별계수, 물리적 두께와 그에 따른 광학두께의 환산 등 각 물질의 고유 물리광학적인 특성을 바탕으로 하여 활용한다. 이는 구현색상, CIE L*a*b* 표색계상의 채도 및 명도 등의 색 특성 등을 사전에 예측하여 실제 실험에서 증착하게 될 박막이 색구현을 예측하여 실제 다층박막의 증착에 있어서의 오차 및 시행착오를 줄이며 실험의 효율적인 진행을 하였다. 또한 EMP를 이용한 사전 예측 값과 측정값을 통한 실험값의 대조를 통한 오차의 수정 등 시뮬레이션과 실제 실험결과의 대조를 통한 프로그램의 효과적인 활용을 하였다.

그림 1은 CIE L*a*b* 표색계이다.

표색계 좌표상의 +a* 값은 빨간색방향, -a* 값은 초록색방향, +b* 값은 노란색방향, -b* 값은 파란색 방향으로 각각 서로 보색계열 색상을 표시하게 되며 그 값의 증가에 따라 채도 값이 증가하게 된다. 이에 따라 중앙부는 아주 낮은 채도값으로 무색이다. 제작된 다층박막에 대한 상변화 및 성분의 분석은 XRD, EDX를 사용하였고, 입자크기 및 증착층의 두께는 SEM과 a-step을 이용하였다. 광특성 분석은 주광 하에서의 육안관찰 및 수치화를 위한 spectrophotometer를 사용하였다.

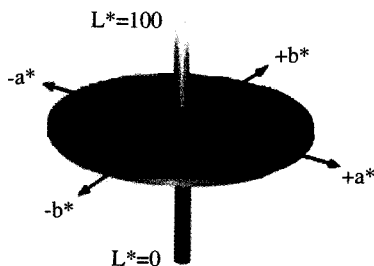


Fig. 1. The CIE L*a*b color space.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 증착 할 다층 박막의 개괄적 구조를 나타낸 그림이다. 그림 2의 (a), (b), (c)는 각각 중간 금속반사층 Cr, Cu, Al의 두께가 10 nm, 저굴절 물질인 MgF₂의 두께가 250 nm인 다층박막을 증착하고자 하였다.

MgF ₂ (250nm)	MgF ₂ (250nm)	MgF ₂ (250nm)
Cr(10nm)	Cu(10nm)	Al(10nm)
MgF ₂ (250nm)	MgF ₂ (250nm)	MgF ₂ (250nm)
(a)	(b)	(c)

Fig. 2. A schematic sequence of multi-layered thin films with Cr, Cu, Al: (a) MgF₂/Cr/MgF₂, (b) MgF₂/Cu/MgF₂, (c) MgF₂/Al/MgF₂.

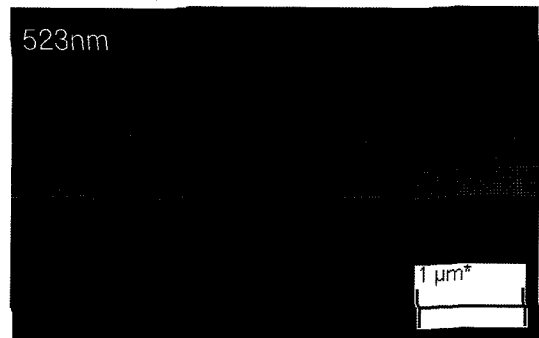


Fig. 3. A cross-sectional image of MgF₂/Cr/MgF₂ multi-layered thin films.

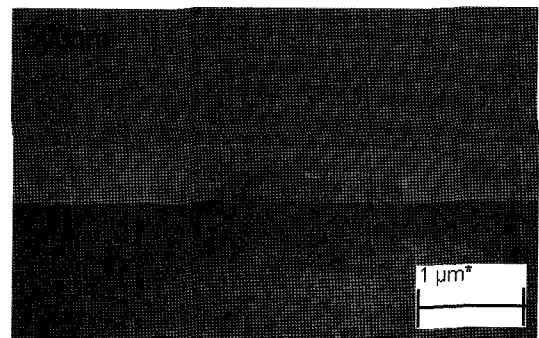


Fig. 4. A cross-sectional image of MgF₂/Cu/MgF₂ multi-layered thin films.

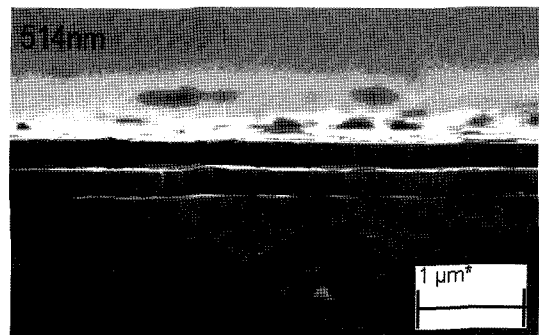


Fig. 5. A cross-sectional image of MgF₂/Al/MgF₂ multi-layered thin films.

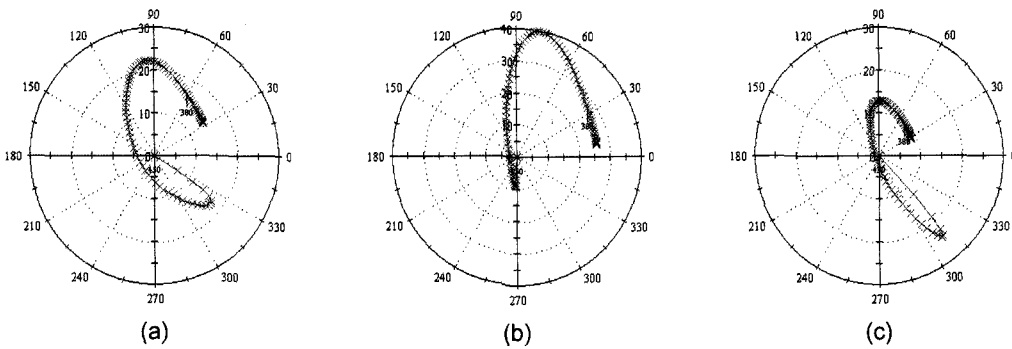


Fig. 6. The simulation result using EMP depending on evaporation layers: (a) $MgF_2/Cr/MgF_2$, (b) $MgF_2/Cu/MgF_2$, (c) $MgF_2/Al/MgF_2$.

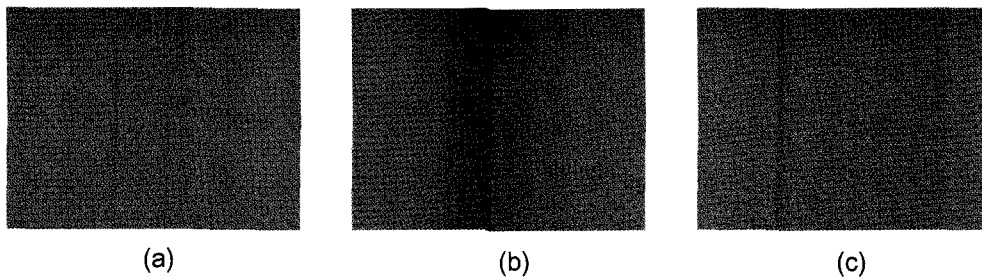


Fig. 7. The simulation result using EMP: color patch: (a) $MgF_2/Cr/MgF_2$, (b) $MgF_2/Cu/MgF_2$, (c) $MgF_2/Al/MgF_2$.

그림 3~5는 SEM을 통하여 제조된 다층 박막의 단면을 촬영한 사진이다. 증착된 박막은 Cr, Cu, Al 각각 두께 약 520 nm, 500 nm, 514 nm로 형성되었다. 이는 설계값 약 510 nm와 10 nm 이내의 비교적 정확한 두께로 증착되었다.

그림 6과 7은 EMP를 이용하여 제조할 다층박막의 광학적 특성을 예측한 시뮬레이션 결과이다.

그림 6은 각 다층박막 모두 각도에 따른 큰 색변화를 나타내며 빨간색 및 초록색 계통의 노란색을 주로 보인다. 그림 7은 EMP를 이용한 증착 박막의 실제 구현 색상의 예상 컬러 패치이다. L^*a^*b 표색계 상의 데이터와 마찬가지로, 0~90°의 시야각도 변화에 따라 큰 색구현 차이를 보이며 노란색 계통의 색을 나타낸다.

그림 8과 9는 스펙트로포토미터로 측정한 반사율 값 및 CIE L^*a^*b 표색계 상의 좌표이다. 그림 8에서 약 480 nm에서 750 nm 대역에서 약 40% 가량의 최대 반사율을 보이며, 600 nm 대역의 초록색-

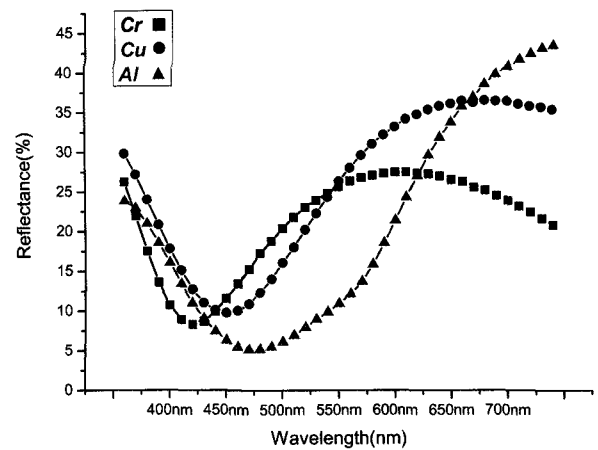


Fig. 8. Reflectance of MgF_2/Cr , Cu , Al/MgF_2 multi-layered thin films.

노란색-빨간색 계통의 색구현을 나타낸다. 이는 EMP 시뮬레이션에서 나타난 +b* 방향의 주 컬러인 노란색 구현 결과와 동일하다. 그림 9는 시각 약 45°에서의 색구현 측정 및 측정된 a^* , b^* 값을 CIE

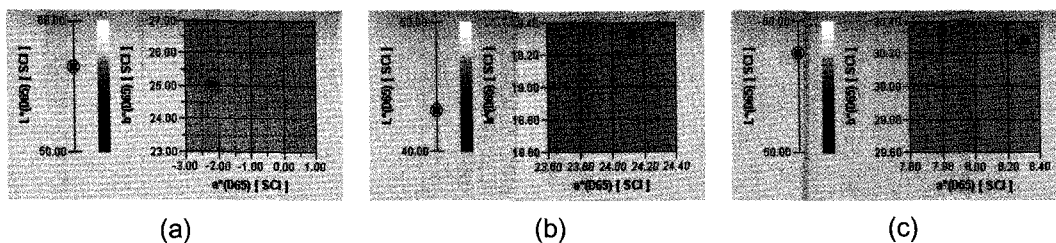


Fig. 9. The color position of CIE L^*a^*b color space: (a) $MgF_2/Cr/MgF_2$, (b) $MgF_2/Cu/MgF_2$, (c) $MgF_2/Al/MgF_2$.

L*a*b 표색계 좌표상에 나타낸 부분 그림이다. 표색계 좌표상에서 b* 값이 약 20~30가량으로 노란색이 주를 이루며 중간 금속반사층 물질에 따라 a* 양쪽 방향으로 약간씩 이동되었다. 이는 동일한 저굴절률 물질에 각각 다른 반사층을 사용하므로써 반사층에서의 반사 및 다층 박막으로의 입사 과정에서 굴절과 분산에 따른 빛의 파장변화에 따른 구형 색의 변화로 판단된다.

4. 결 론

기존의 수열합성법과는 다른 저항가열 진공증착 장비를 이용한 다층 박막의 증착으로 기존의 안료보다 작은 나노 크기를 가지며 색상구현이 더욱 우수한 pearl-pigment를 제조하고자 하였다. 높은 순도의 금속 반사층을 저굴절물질 사이에 증착하여 반사율을 높이고 그 금속층의 변화에 따른 광특성의 변화를 분석하고자 하였다.

EMP 시뮬레이션 설계를 통한 $MgF_2/Cr/MgF_2$, $MgF_2/Cu/MgF_2$, $MgF_2/Al/MgF_2$ 을 각각 증착시킨 다층박막을 스펙트로포토메터로 광특성을 분석하고 그 측정 결과값을 EMP를 이용한 시뮬레이션 결과와 비교 분석하여 시뮬레이션의 신뢰도 및 추후 실험에 적용 시 보정치 등을 검증하고자 하였다. 본 다층박막의 증착 시 약 480 nm~750 nm 대역의 노란색-빨간색-초록색 계통의 색을 나타내었다. 또한 샘플에 따른 색구현의 변화는 입사된 빛이 굴절 및 분산이 일어날수록 파장대가 변화하는 특성에 있어서 각각 다른 굴절률 및 반사율 값을 갖는 중간 반사층의 역할에 따른 것으로 판단된다. 이 측정 결과는 시뮬레이션 결과와 거의 유사한 값을 가진다.

후 기

본 연구는 2006년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Hans-Joachim Wagner, Ronald H.H. Kröer, Adaptive Plasticity During the Development of Colour Vision, Progress in Retinal and Eye Research, 24(4) (2005) 521-536.
2. D. M. Braun, R. L. Jungerman, Broadband Multilayer Antireflection Coating for Semiconductor Laser Facets, Optics Lett., 20(10) (1995) 1154-1156.
3. Y. Suzuki, S. Nagaoka, Y. Uenishi, Direct Monitoring of Thickness and Refractive Index of Optical Thin Film Deposited on Fiber End-face, Optical Review, 6(1) (1999) 77.
4. A. Duparre, Light Scattering of Thin Dielectric Films, in Handbook of Optical Properties Vol I, R. E. Hummel, K. H. Gunther Eds, Boca Raton, CRC, (1999).
5. T. Tani, Metal Oxide Powder Synthesis by the Emulsion Combustion Method, J. Mat. Res., 13(5) (1998) 1099-1102.
6. Stéphane Bertaux, Peter Reynders, Jean Marc Heintz, Martin Lerch, "New (oxy)Nitride Pearlescent Pigments", Materials Science and Engineering B, In Press, Corrected Proof, Available Online, 4 (2005).
7. M. Ohring, The Material Science of Thin Films, San Diego, Academic, (1992).
8. H. A. Macleod, Thin Film Optical Filter, Adam Higer, London, (1969).
9. 조재홍, 장수, 황보창권, 조두진, 광학, fourth edition, 서울, 두양사, (2002).
10. 한국광학회 대구 경북지회, 광학의 기초, 두양사, (2003).