DC, RF Magnetron Sputtering 공법을 이용한 다층 $TiO_2/Al/TiO_2$, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 진주안료용 필름의 광학적 특성

이남일, 장건익, 정재일*, 조성윤*, 장길완*
충북대학교 신소재 공학과, CQV Co.,Ltd*

The Optical Properties of $TiO_2/Al/TiO_2$, $TiO_2/Cr/TiO_2$ Multi-layered Pearl-pigment films by DC, RF Magnetron Sputtering

Nam-il Lee, Gun-Eik Jang, Jae-Il Jeong*, Seong-Yoon Cho*, Gil-Wan Jang*
Department of advanced Materials Engineering Chungbuk National University, CQV Co.,Ltd*

Abstract : For the possible applicative pearl pigment, multi-layered $TiO_2/Al/TiO_2$, $TiO_2/Cr/TiO_2$ thin film was deposited on glass substrate by using sputtering method. TiO_2 and Al or Cr was selected as a possible high and low refraction materials at the film interface respectively. Optical properties including color effect were systematically studied in terms of different film thickness and film layers by using spectrometer. In order to expect the experimental results, the simulation program, the Essential Macleod Program(EMP) was adopted and compared with the experimental data. The film consisting of $TiO_2/Al/TiO_2$, $TiO_2/Cr/TiO_2$ layers show the wavelength range of 430 - 760nm, typically color ranges between bluish purple and red. It was confirmed that this experimental result was quite well matched with the experimental one.

Key Words : pearl pigment, sputtering, EPM, optical properties

1. 서 론

세계적으로 진주안료시장은 연평균 20%의 매년 지속적인 빠른 성장 추세에 있다 고굴절 진주발색 광기능 물질의 제조조건은 진주광택효과를 나타낼 수 있도록 얇고 균일한 평면을 가져야하며, 20 이상의 각형비(aspect ratio)와 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 하고, 15 ~ 20 μm 범위의 굴절률 그리고 내열성 및 기계적강도가 탁월하여야 한다. 이를 위해서는 원료선정 및 원료합성, sol-gel 코팅, 결정성장 및 제어, 쌍정 억제 그리고 응집방지를 위한 additive 선정과 투명도 향상에 대한 기술개발이 선행되어야 한다. 진주발색 광기능 화학물질은 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 문제가 있다. 따라서 최근에는 수열법, flux법, sol-gel법, 고분자액정 제조법, 진공증착법 등을 이용하여 기질의 성능을 고급화하기 위한 연구가 미국, 독일, 일본 등에서 활발히 진행되고 있다. [2-4]

본 연구에서는 스퍼터링 공정을 이용 투명 SiO_2 판상체 위에 고굴절막으로는 금속계 Al, Cr을 저굴절막으로는 세라믹계 Al_2O_3, TiO_2, CaF_2등을 번갈아 다층으로 증착한 후 상 및 미세구조를 분석하고 색상변화를 통한 광기능 특성을 평가한 후 진주안료의 응용가능성을 최종 평가하고자 하였다. 또한 고굴절과 저굴절 층 재질과 재질 두께에 따른 색상변화 특성을 Essential Macleod Program의 시뮬레이션을 통하여 실험 결과를 사전 예측하여, 실험 결과와의 일치 여부를 확인하고자 하였다.

2. 실 험

본 실험에서는 Al, Cr등의 금속층은 DC magnetron, TiO_2 층은 RF magnetron sputtering을 각각 사용하여 증착하였다. slid glass위에 Sputtering system을 이용하여 광택이 우수한 Cr과 중간 반사층인 Al은 약 ~ 10 nm 증착하였고, TiO_2는 약 300~380 nm 증착하였다. 증착시 인가된 DC 및 RF power는 사용 금속에 따라 Al, Cr은 약 50 W, TiO_2는 100 W로 조절하였다. 제작된 샘플은 UV-spectrometer로 흡수율을 측정하였고, SEM, α-STEP 으로 입자크기 및 층 두께를 분석하였다. 또한 고굴절과 저굴절 층 재질과 재질 두께에 따른 색상변화 특성을 Essential Macleod Program의 시뮬레이션을 통하여 실험 결과를 사전 예측하여, 실험 결과와의 일치 여부를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

그림1은 SEM을 통하여 제조된 다층 박막의 단면 및 표면 사진이다. $TiO_2/Al/TiO_2$ 다층 증착한 박막의 경우 입도는 약 50 nm, 두께는 약 610 nm로 형성 되었고, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 증착한 박막은 100 nm 정도의 입도를 형성하고 약 750 nm의 두께가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

중간층인 Al과 Cr의 독립층은 관찰되지 않았으며, 이것은 증착 두께가 매우 적어 TiO_2와의 확산에 의한 것으로 판단된다.

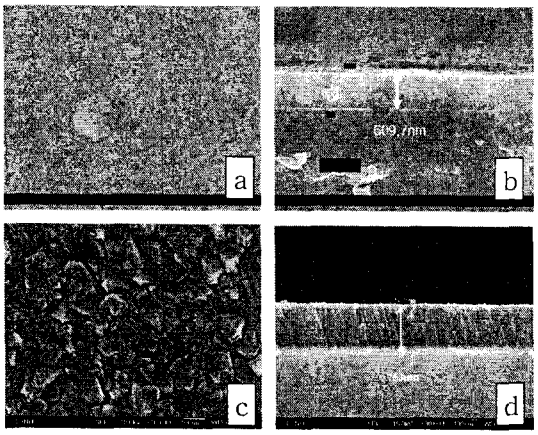

그림 1. $TiO_2/Al/TiO_2$ 필름의 (a) 표면, (b) 단면, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 필름의 (c) 표면, (d) 단면 SEM 사진.

3.2 흡수율

그림2는 제조된 다층 필름을 UV-spectrometer를 이용하여 파장대별로 흡수율을 측정한 결과이다. $TiO_2/Al/TiO_2$ 박막은 450, 520, 680 nm의 파장대역에서 피크가 형성되었으며, publish blue, greenish blue, reddish orange 등의 색상 변화를 나타내었고, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 박막은 480, 550, 650, 750 nm의 파장대역에서 피크가 형성 되었고 이에 따른 bluish purple, green, orange, red등의 색상 변화를 나타내었다.

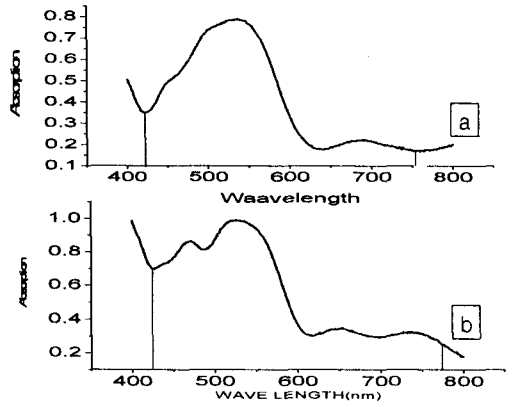

그림2. 박막에 따른 UV-spectrometer의 흡수도
(a) $TiO_2/Al/TiO_2$, (b) $TiO_2/Cr/TiO_2$

3.3 Essential Macleod Program(EMP)

그림 3은 Essential Macleod Program(EMP)을 이용하여 $TiO_2/Al/TiO_2$, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 다층 박막의 증착두께를 적용하여 시뮬레이션 결과를 나타낸다. $TiO_2/Al/TiO_2$ 필름은 420 ~ 750 nm의 파장영역대의 빛의 투과도를 나타내었고, publish blue, greenish blue, reddish orange 등의 색상변화를 나타내었으며, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 필름은 430 ~ 770 nm 파장역역대의 빛의 투과도를 나타내었고, bluish purple, green, orange, red 등의 색상 변화를 나타내었다. UV-spectrometer와 EMP 시뮬레이션 결과를 비교했을때, 흡수와 투과된 파장역역대는 약 20 nm정도의 차이를 보였고, 구현되는 색상은 동일한 결과를 나타내었다.

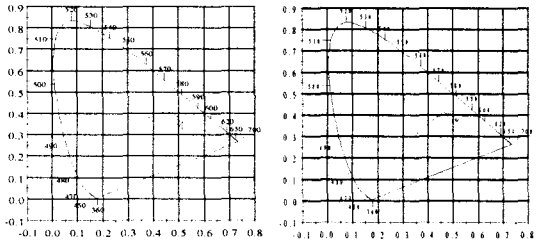

그림 3. 박막에 따른 EMP 시뮬레이션
(a) $TiO_2/Al/TiO_2$ 투과율, (b) $TiO_2/Cr/TiO_2$ 투과율

4. 결 론

$TiO_2/Al/TiO_2$ 다층 증착한 박막의 경우 입도는 약 50 nm, 두께는 약 610 nm, $TiO_2/Cr/TiO_2$ 증착한 박막은 100 nm 정도의 입도를 형성하고 약 750 nm의 두께가 형성되었다. $TiO_2/Cr/TiO_2$, $TiO_2/Al/TiO_2$ 증착된 pigment를 UV-spectrometer와 EMP를 이용한 시뮬레이션 결과 값을 비교 분석한 결과 TiO_2 증착 시 스펙트로포토미터 분석 결과는 420 ~ 770 nm 범위의 파장대를 가진 bluish purple, purplish blue, greenish blue, green, yellowish green, yellowish orange, yellowish orange, reddish orange, red 등의 색상 변화를 나타내었고. EMP 분석 결과는 420 ~ 720 nm 범위의 파장대를 가진 blue, violet, yellow, green, orange, red 등의 색상변화를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국 산업 기술재단 및 지역 혁신 양성사업의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

[1] Hans-Joachim Wagner and Ronald H.H. Kröger (2005), "Adaptive plasticity during the devopment of colour vision", Progress in Retinal and Eye Research, Volume 24, Issue 4, Pages 521-536.

[2] D. M. Braun and R. L. Jungerman(1995), "Broadband multilayer antireflection coating for smiconductor laser facets", Optics Lett., Vol. 20, No.10, pp. 1154-1156.

[3] Y. Suzuki, S Nagaoka and Y Uenishi(1999), "Direct monitoring of thickness and refractive index of optical thin film deposited on fiber end-face", Optical review, Vol.6, No.1, pp.77

[4] A. Duparre(1995), "Light scattering of thin dielectric films", in handbook of Optical Properties Vol I, R. E. Hummel and K. H. Gunther Eds, Boca raton, CRC.