

광음향 효과를 이용한 2층 무반사 코팅막의 열확산도 측정

권경업 · 최문호 · 김석원 · 한성홍

울산대학교 물리학과

김종태

부경대학교 사진정보공학과

(1998년 8월 13일 받음, 1998년 10월 28일 수정본 받음)

최근 고출력 에너지를 가진 레이저가 개발됨에 따라 레이저에 사용되는 반사경은 높은 열충격에도 견디며 효율적으로 냉각되어야 하므로 열확산도가 큰 광학박막의 연구가 중요하다. 본 연구에서는 굴절률이 다른 두 물질 MgF_2 와 ZnS 의 증착 속도를 10 \AA/s , 20 \AA/s 로 하고, 증착시 기판온도를 50°C , 100°C , 150°C , 200°C 로 각각 다르게 하여 2층의 무반사막을 증착한 후 광음향효과를 이용하여 박막면에 수직인 방향의 열확산도를 측정하였다. 시편 설계시 각 물질의 광학적 두께는 광원인 Ar^+ 레이저($\lambda = 514.5 \text{ nm}$)광에 대하여 MgF_2 는 $5/4\lambda$ 이고, ZnS 는 λ 가 되도록 하였고, 제작된 시료에 입사하는 광의 주파수를 변화시키며 시료에서 발생하는 광음향신호의 크기를 측정하여 증착조건이 다를 때의 열확산도를 구하였다. 그 결과 증착속도가 10 \AA/s 일 때와 기판온도가 150°C 일 경우에 열확산도가 가장 큰 값을 나타내었다.

I. 서 론

광음향효과(photoacoustic effect)는 빛의 강도를 주기적으로 변조시켜 물질에 입사시키면 이로부터 음파가 발생하는 현상을 말하는데, 이 현상은 A. G. Bell^[1]에 의하여 1880년에 처음 발견된 후, 1881년에 Bell,^[2] Tyndall,^[3] 및 Roentgen^[4] 등이 기체, 액체 및 고체 등에서의 광음향 실험을 통하여 확인하였다. 그 후 1970년대에 들어와서 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 광음향 효과는 광음향 분광학,^[5,7] 광음향 현미경^[8-10] 뿐만 아니라 여러 가지 물질에서의 상전이 연구^[11-12] 등에 많이 이용되어 왔다. 특히 1976년에 A. Rosencwaig와 A. Gersho^[13]에 의하여 고체에서의 광음향 효과에 대한 이론이 정립된 이후 고체시료에 대한 광음향 실험이 크게 활기를 띠게 되고, 그 중에서도 특히 박막이나 박판의 열물성 측정분야에 많은 응용 및 노력이 이루어졌으며, 최근에 이르러 높은 열충격에도 견디며 효율적으로 냉각이 되어야 하는 조건을 만족하는 고출력 레이저 반사경과 같은 다층 광학박막에서의 열특성 연구에 필수적으로 이용되는 현상이다.

잘 알려진 바와 같이 광학박막은 성장방법이나 성장시의 주변환경(기판온도, 진공도, 증착속도 등)에 따라 구조가 천차만별이므로 같은 화학적 성분으로 이루어진 광학박막이라 하더라도 그 열적성질이 반드시 동일하지는 않다. 또한 전자부품이나 기계부품의 소형화 및 경량화에 따라 산업적으로 많이 쓰이거나 학술적으로 큰 관심을 가진 다층박막의 열적인 문제에 대한 연구는 별로 시도된 바가 없으며 박막이 다층화

되면 단층때와는 달리 여러 개의 경계면이 생기게 되며 이들의 열적경계조건을 결정하는 것도 관심의 대상이다. 박막의 열특성에는 열전도도, 열확산도, 비열, 잠열, 융점 등 많은 성질들이 포함되지만 광학박막재료의 내열 충격성을 지배하는 것은 열전도도, 비열 및 열확산도이다. 열확산도와 비열, 밀도를 알면 열전도도를 구할 수 있으므로 최근에는 열확산도 측정연구들이 활발해지고 있다.^[14] 박막형태의 시료는 기판에서 분리된 경우 등 단독으로는 부스러지기 쉬운 경우가 많아서 시편의 취급 및 유지에 많은 주위가 필요하므로 측정중 박막의 물리적 성질에 영향을 주지 않는 측정법이 필요하다. 따라서 bulk의 열물성을 측정하는 일반적인 측정법은 박막에 적용될 수 없고, 레이저광을 이용한 정밀한 측정법이 사용되어야 한다.

본 연구에서는 광음향효과를 이용한 열확산도 측정장치를 제작·구성하고 증착조건들(증착속도, 기판온도, 층수)을 각각 다르게 하여 제작한 2층 무반사 코팅시편의 박막면에 수직인 방향의 열확산도를 정량적으로 측정하여 박막의 미세구조와 열확산도와의 상관관계를 알아보았다.

II. 이 론

2.1. 광음향신호의 크기

광음향신호는 시료로부터 주위 기체로의 주기적인 열흐름에 의하여 발생되고, 여러 경계층에서의 주기적인 온도 변화에 의하여 기체가 주기적으로 팽창, 수축을 하게 되며 cell 내의 나머지 부분의 기체에 대하여 음향 피스톤의 역할을 하게 되므로, 이 음향 신호가 기체를 통하여 전달되게 된다.

기판에 두 층 이상의 박막이 입혀져 있을 때, 각 층의 경계

이 연구는 97년도 한국과학재단 연구비지원에 의한 결과임 (과제번호:971-0206-020-2).

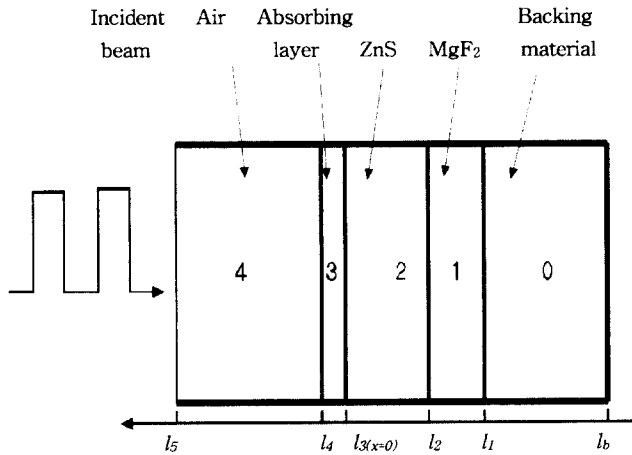


그림 1. Cross sectional view of five-layer model.

면에서의 반사와 간섭현상은 매우 복잡하게 나타난다. 그림 1은 5개의 서로 다른 층, 즉 기판은 0, 증착된 유전체 물질은 1~2째 층, 흡수를 높이기 위해 사용된 graphite는 3번째 층, 그리고 공기층은 4번째 층으로 구성되어져 있다. 각 층에서의 열파의 간섭 및 반사효과에 의한 시편표면 온도^[15] $T_s(x=0, t)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$T_s(0, t) = E_3(t) \frac{p_3 + h_3}{p_3 + p_4} \frac{A_3 W_3 (1 - e^{-b_3}) - B_3 (e^{-u_1} - e^{-b_1})}{A_3 + r_{3,4} B_3 e^{-u_1}} \quad (1)$$

여기서

$$p_i = \sigma_i k_i \quad (\text{단, } \sigma_i = (1 + j) \left(\frac{\omega \rho_i C_i}{2k_i} \right)^{1/2} \text{ 이며 } j = \sqrt{-1}) \quad (2)$$

$$u_i = 2d_i \sigma_i \quad (u_i: \text{시편의 열적 두께}) \quad (3)$$

$$r_{i,i+1} = (p_i - p_{i+1}) / (p_i + p_{i+1}) \quad (r_{i,i+1}: \text{경계면에서의 반사계수}) \quad (4)$$

$$h_i = \beta_i k_i \quad (k_i: \text{열전도도}) \quad (5)$$

$$b_i = d_i (\sigma_i + \beta_i) \quad (b_i: \text{시편의 광학적 두께}) \quad (6)$$

$$W_i = (h_i - p_i) / (h_i + p_i) \quad (7)$$

$$E_i(t) = h_i / (h_i^2 - p_i^2) Q(t) \quad (8)$$

$$A_3 = 1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-u_1} + (r_{1,2} + r_{0,1} e^{-u_1}) r_{2,3} e^{-u_2} \quad (9)$$

$$B_3 = (1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-u_1}) r_{2,3} + (r_{1,2} + r_{0,1} e^{-u_1}) e^{-u_2} \quad (10)$$

이다.

식(3)과 식(6)은 무차원 상수로서 시편의 열적 두께와 광학적 두께를 나타내고, 식(9)와 식(10)에서 $r_{i,i+1}$ 는 i 층과 $i+1$ 층에서 열파의 반사계수이다. 만약 각 층의 열확산도를 비롯한 정보들을 이미 알고 있다면, 입사광의 주파수에 따른 시편 표면 온도 $T_s(x=0, t)$ 는 식(2)~식(10)을 이용하여 계산할 수 있다. 시료를 밀폐된 광음향셀 속에 고정시키고 변조된 광을 입사시키면 시료표면의 온도변화에 의해서 셀 내부의 공기의 수축 팽창의 반복에 의한 광음향신호가 발생하게 된다.

2.2. 파라미터 추정법(Parameter Estimation)

파라미터 추정법은 가능한 한 모든 data point들을 사용하여 실험결과를 분석하는 통계적 수단이며 실험결과로부터 거기에 관련된 각 파라미터들의 값을 역으로 추출해내는 과정이므로 inverse problem 이라고 부르기도 한다. 식(1)을 이용하여 파라미터 추정을 하게되면 층수가 많아서 파라미터의 갯수가 늘어나게 되므로 바람직하지 않다. 식(1)에서 $T_s(x=0, t)$ 는 광음향 신호에 비례하므로 이것을 다시 식(11)의 A에 대입하면 흡수층을 포함한 3층의 시편을 단일 시편으로 취급한 열확산도를 구할 수 있다. 이 결과는 각 층에서의 열파의 간섭 및 반사의 효과를 이미 고려하였기 때문에 측정하고자 하는 시편의 유효 열확산도인 것이다.

불투명한 단일 층 박막이 기판에 입혀져 있을 때 기판을 backing 물질이라고 하면 전면여기법에서 광음향신호의 크기는 Rosencwaig-Gersho(R-G) 이론에서 다음과 같이 유도된다.^[16, 17]

$$A = \frac{A_0}{2Y^2} \left[\frac{\{(1+g)e^Y + (1-g)e^{-Y}\}^2 \cos^2 Y + \{(1+g)e^Y - (1-g)e^{-Y}\}^2 \sin^2 Y}{\{(1+g)e^Y - (1-g)e^{-Y}\}^2 \cos^2 Y + \{(1+g)e^Y + (1-g)e^{-Y}\}^2 \sin^2 Y} \right]^{1/2} \quad (11)$$

여기서

$$g = \varepsilon_b / \varepsilon_s \quad (b = \text{backing 물질, } s = \text{single layer film}) \quad (12)$$

$$\varepsilon_i = k_i / \sqrt{\alpha_i} \quad (\varepsilon_i: \text{열발산도, } \alpha_i: \text{열확산도, } k_i: \text{열전도도}) \quad (13)$$

$$f_c = \alpha_i / d_i^2 \quad (d_i: \text{시편의 두께}) \quad (14)$$

$$Y = \sqrt{\pi f / f_c} \quad (f_c: \text{특성 주파수}) \quad (15)$$

이다.

파라미터 추정은 식(11)로 표현되는 광음향신호의 크기에서 f_c 와 g , 그리고 A_0 파라미터들의 최적값을 구하는데 사용되며 여기서 추정되어진 최적 파라미터들은 식(12)과 식(13)에 의해서 열발산도와 열확산도로 환산되어진다. 본 연구에서는 Dennis[18] 등에 의해서 개발되어진 비선형 파라미터 추정알고리즘인 NL2SOL을 사용하였다.

III. 실험장치 및 방법

3.1. 시편제작

본 연구에 사용된 박막시편은 유리기판(coming glass)위에 진공증착법으로 제작하였다. 시편을 제작하기 전 유리기판을 간단히 세척하고 진공증착기 내에 설치한 후 증착을 하였다. 이때의 진공도는 약 10^{-6} mbar 이며 증착속도와 기판온도를 제외한 모든 조건은 각 시편에 대해 동일하게 유지되도록 하였다. 측정에 사용된 박막은 굴절률이 다른 두 물질 MgF_2 ($n_2 \approx 1.38$)와 ZnS ($n_2 \approx 2.35$)를 기판온도(50, 100, 150, 200°C)와 증착속도(10, 20Å/s)를 각각 다르게 하여 2층의 무반사막을 증착하였다. 각 물질의 광학적 두께는 광원인 Ar^+ 레이저($\lambda=514.5$ nm) 광에 대하여 MgF_2 는 $5/4\lambda$ 이고, ZnS 는 λ 가 되도록 하였고, 시편의 구조는 Air/ZnS/MgF₂/Glass 이다. 증착시 수정진동자 두께모니터(QSG 301)를 MgF_2 및 ZnS 박막의 증착속도와 두께

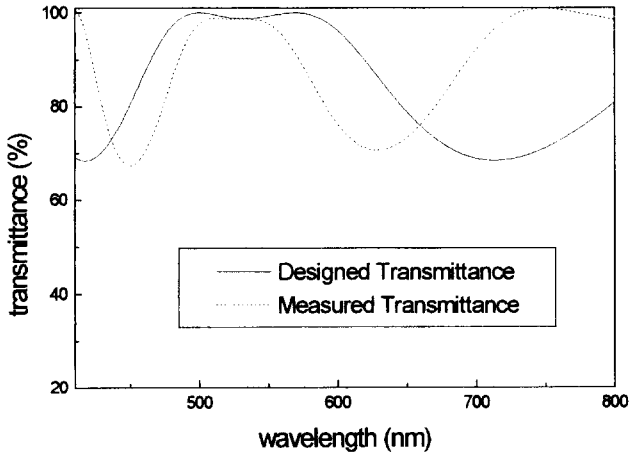


그림 2. The plots of the transmittance versus the wavelength of two-layer AR coating system.

모니터링에 사용하였다. 그림 2에서 두 층에 대한 박막설계치와 측정치에 대한 투과율을 나타내었다. 설계치에 비해 측정치의 무반사 대역폭이 좁아졌음을 보이는데 이는 두께 조절 오차등에 의한 것이라 생각된다. 광음향 신호측정시 시편표면의 레이저광의 흡수를 높이기 위해 흡수층인 액체 graphite를 두께 $0.1 \mu\text{m}$ 이하가 되도록 균일하게 도포시켰다.

3.2. 실험장치구성

열확산도를 측정하기 위한 실험장치는 그림 3에 나타내었다. 광원으로는 Ar^+ 레이저를 사용하였고, 이 레이저빔은 AOM(Acousto-optical modulator)에 의해서 주파수가 수 Hz에서 수 kHz로 변조된 후 빔 확대기에서 확대되고 렌즈와 iris에 의해서 시편표면에 입사하게 되며, 빔을 흡수한 시료로부터 음파가 발생하게 된다. 광음향신호의 감지와 증폭을 위해서 감도가 40 mV/Pa 인 마이크로폰(B&K 2639)과 프리앰프(EG&G 5113)를 사용하였으며 dual phase lock-in amp(EG&G 5110)를 신호분석용으로 사용하였다. 또한 그림 3에는 광

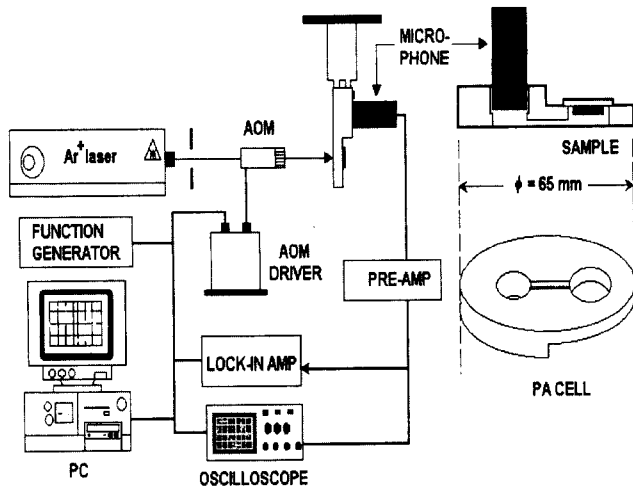


그림 3. Schematic diagram of the experimental setup and the design of a photoacoustic cell.

음향셀의 내부구조도 나타내었다. 산란광과 background 잡음을 최소화하기 위하여 흡수를 무시할 수 있는 plexiglass로 셀을 제작하였다. 셀에는 2개의 chamber가 있는데 하나는 시편 장착용이고 또 하나는 마이크로폰 설치용이다. 두 chamber는 가는 통로(channel)로 연결되어 있어 광을 흡수한 후 발생하는 음향신호가 통로를 지나 마이크로폰으로 검출된다.

IV. 결과 및 논의

그림 4는 증착속도가 10 \AA/s 이고 기판온도가 150°C 일 때 제작된 단일 층 및 두 층의 시료에서 발생하는 광음향신호의 크기 변화를 변조주파수에 대해서 나타낸 결과를 보여주고 있다. 광음향 신호의 크기는 chopping 주파수가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보이는데 이것은 R-G 이론^[13]에 의하면 광음향 신호의 크기가 ω^{-1} 에 비례하기 때문이다. 그림에서 보듯이 MgF_2 및 ZnS 단일 층 시료보다 두 층 시료의 광음향신호가 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 두 층 시료일 경우 각 층의 경계면 (Air-ZnS , ZnS-MgF_2 , $\text{MgF}_2\text{-Substrate}$) 사이의 열파의 반사현상이 시편내부에서 서로 보강 간섭을 일으켜 단일 층 시료일 때보다 광음향신호가 크게 발생하는 것으로 해석할 수 있다.

단일 층 및 두 층에 대해 광음향신호의 크기 변화를 직접 대입한 파라미터 추정치에 의해 얻어진 결보기 열확산도 값을 표 1과 2의 2, 3, 4열에 나타내었고, 이미 확보된 MgF_2 및 ZnS 단일 층의 열특성 정보를 식(1)에 대입하여 거기서 얻어진 $T_s(x=0,t)$ 를 식(11)에 A대신 대입시켜 파라미터 추정법을 이용하여 얻은 유효 열확산도 값을 표 1과 2의 5열에 나타내었다. 표 1에서 증착속도가 20 \AA/s 일 때보다는 10 \AA/s 일 경우 큰 열확산도를 보였다. 이러한 결과는 증착속도가 낮은 경우에 박막의 원소 조성비가 증가하고 박막미세구조의 grain size가 작아지며 균일하게 증착되고 증착속도가 증가할수록 증착물질의 이동도가 작아져 박막의 빈공간 등이 증가하고 기공률(porosity)이 커지면서 상대적으로 빈공간의 부피비가 증가되어 나타난 결과로 분석된다.

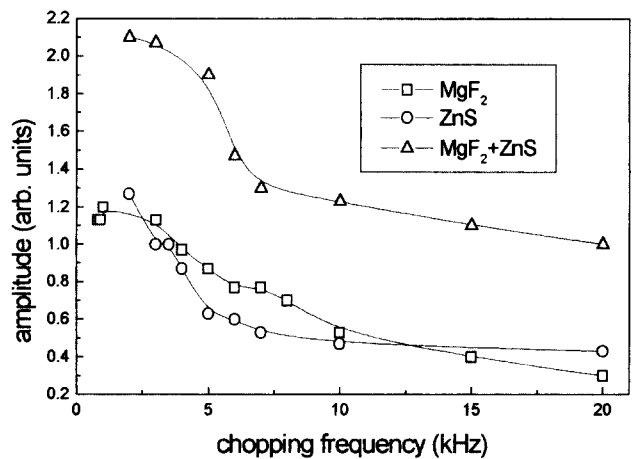


그림 4. The amplitude of PA signal as a function of modulation frequency (evaporation speed: 10 \AA/s).

표 1. 단일 층 및 두 층에서의 열확산도(기판온도 : 150°C)
단위 : $\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

증착속도 (Å/s)	단일 층		두 층의 겉보기 열확산도	두 층의 유효 열확산도
	MgF ₂	ZnS		
10	5.45	1.31	7.96	9.72
20	4.38	1.37	5.14	8.14

표 2. 단일 층 및 두 층에서의 열확산도(증착속도 : 10 Å/s)
단위 : $\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

기판온도 (°C)	단일 층		두 층의 겉보기 열확산도	두 층의 유효 열확산도
	MgF ₂	ZnS		
50	4.98	1.78	3.70	3.79
100	6.47	1.39	6.79	4.64
150	5.45	1.31	7.96	9.72
200	4.64	1.30	9.97	8.37

그리고 표 2에는 증착속도가 10 Å/s 일 경우의 박막증착시 기판온도변화에 대한 열확산도값을 나타내고 있는데 앞에서 설명한 바와 같이 단일 층 일 경우보다는 두 층 일 경우의 열확산도값이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 두 층의 시편을 단일 시편으로 취급하여 측정된 겉보기 열확산도와 이미 측정된 각 층의 열확산도를 바탕으로 계산한 유효 열확산도가 서로 $\pm 20\%$ 정도의 차이를 보이는 것은 박막들의 경계면에서의 열파의 반사, 간섭에 의한 효과로 생각되어 진다.

그림 5에는 박막 증착시 증착속도가 10 Å/s 일 때의 기판온도 변화에 대한 열확산도 값을 나타내었다. 기판온도가 낮은 박막이 열확산도가 작게 나타났고, 기판온도가 증가할수록 열확산도가 크게 나타나다가 기판의 온도가 150°C를 넘어서면서 다시 감소함을 볼 수 있다.

또한 그림 6은 증착속도가 10 Å/s 이고 증착시의 기판온도가 50°C 일 때와 150°C 일 때의 시편단면의 전자현미경(SEM) 사진으로 기판의 온도에 따라 입도(grain size)가 변하는 것을 알 수 있다. 이는 기판내부에서 높은 열에너지를 갖

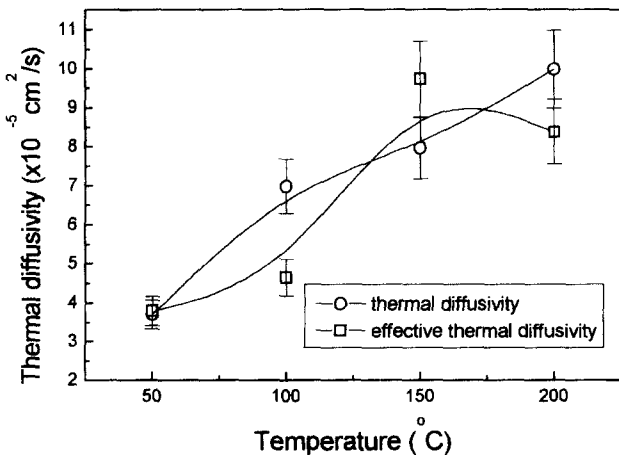
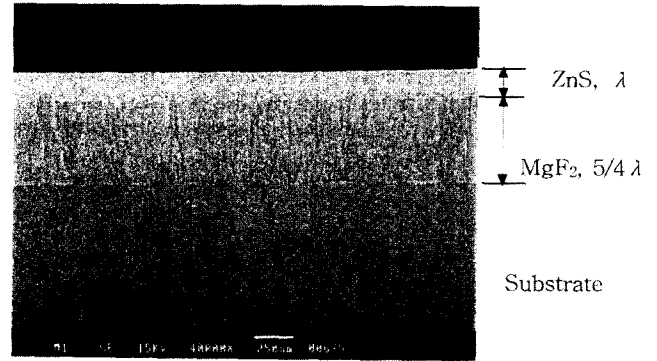
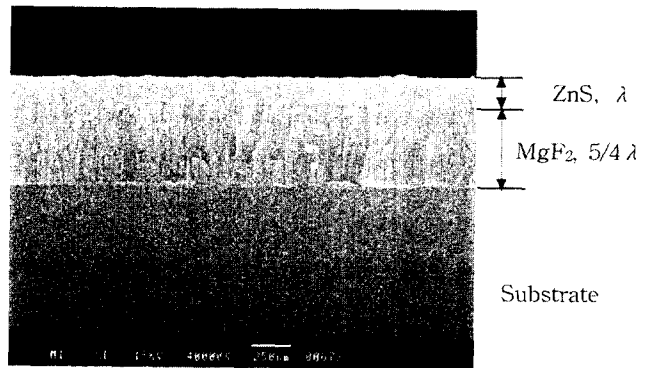


그림 5. Thermal diffusivity of the two layer sample coated in the different substrate temperature (evaporation speed : 10 Å/s).



(a) Substrate temperature 50 °C



(b) Substrate temperature 150 °C

그림 6. Cross-sectional micrograph of two-layer thin film for different substrate temperature (evaporation speed : 10 Å/s).

는 분자들의 빠른 유동이 증착물질이 달라붙는 면과 증착물질을 강하게 응집시킬 뿐만 아니라 기판온도가 50°C일 경우보다 150°C일 경우 큰 기동형 미세구조를 만든다고 할 수 있다. 그리고 기판온도가 더 높아지게 되면 박막이 들뜨게 되어 측정이 불가능하게 되었다.

V. 결 론

박막의 열적성질을 측정하기 위하여 광음향효과를 이용한 열확산도 측정장치를 제작하고, 박막의 미세구조와 열확산도와의 상관관계를 알아보기 위하여 광학용 2층 박막을 증착조건을 다르게 하여 유리기판에 증착한 후 시료의 박막면에 수직인 방향의 열확산도를 측정된 결과 기판의 온도가 증가할수록 열확산도가 증가하다가 150°C를 넘어가면서 감소하고, 증착속도가 10 Å/s 일 때 최대치를 보였다. 이는 전자현미경으로 촬영한 결과 증착물질의 입도차에 의한 것으로 확인되었다. 광음향효과를 이용한 박막의 열확산도 측정은 분석방법과 광음향셀의 개선을 통해 광학박막 뿐만 아니라 반도체 박막의 열확산도 측정에도 상당한 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

앞으로 다른 박막물질들이나 2층 외의 다층 광학박막이 증착된 시료의 열확산도를 측정하기 위한 연구, 박막증착시의 기판온도나 증착속도 외의 요인이 박막의 열적성질에 미치는 영향 그리고 박막의 굴절률을 측정하고 이를 이용하여

porosity를 계산하여 박막의 미세구조와의 상관관계를 정량적으로 밝히는 연구 및 이미 확보되어 있는 박막면에 평행한 방향의 열확산도 측정자료와 비교하여 방향에 따른 구조변화와 측정값의 변화를 조사하는 연구도 시도해야 할 것이라 생각한다.

참고문헌

- [1] A. G. Bell, Am. J. Sci. **20**, 305 (1880).
- [2] A. G. Bell, Phil. Mag. **11**, 510 (1881).
- [3] J. Tyndall, Proc. R. Soc. London. **31**, 307 (1881).
- [4] W. C. Roentgen, Phil. Mag. **11**, 308 (1881).
- [5] C. K. N. Patel and R. J. Kerl, Appl. Phys. Lett. **30**, 578 (1977).
- [6] M. J. Adams and G. F. Kirkbright, Analyst. **102**, 281 (1977).
- [7] 이호성, 송양섭, 정낙삼, 새물리, **28**, 24 (1988).
- [8] A. Rosencwaig and G. Busse, Appl. Phys. Lett, **36**, 725 (1980).
- [9] A. Rosencwaig, J. Opsal, and D. L. Willenbord, Appl. Phys. Lett. **43**, 166 (1983).
- [10] R. S. Quimby, Appl. Phys. Lett. **45**, 1037 (1984).
- [11] P. Korpiun and R. Tilgner, J. Appl. Phys. **51**, 6115 (1980).
- [12] 박용환, 박사학위 청구논문, 연세대, 서울 (1991).
- [13] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. **47**, 64 (1976).
- [14] 김석원, 한국광학회지, **2**, 219 (1991).
- [15] J. Baumann and R. Tilgner, J. Appl. Phys. **58**, 1982 (1985).
- [16] R. T. Swimm, Appl. Phys. Lett. **42**, 955 (1983).
- [17] P. Charpentier, F. Lepoutre, and L. Bertrend, J. Appl. Phys. **53**, 608 (1982).
- [18] J. E. Dennis, Jr., M. D. Gay, and R. E. Welsch, Trans. on Math. Software, **7**, 348 (1981).

Thermal diffusivity measurement of tow-layer ar-coating systems using photoacoustic effects

K. U. Kwon, M. H. Choi, S. W. Kim, and S. H. Hahn

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

J. T. Kim

Department of Photographic Science & Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Received August 13, 1998, Revised manuscript received October 28, 1998)

As the development of ultrahigh power laser system, the laser mirrors must require high-resistant and effectively cooled. So, the study for the optical multilayer systems having large thermal diffusivity become important. In this study, we designed and fabricated two-layer anti-reflection (AR) optical coating samples, in different evaporation conditions of coating speeds (10, 20 Å/s) and substrate temperatures (50, 100, 150, 200°C), using two dielectric materials of MgF₂ and ZnS which have different refractive indices and measured the through-plane thermal diffusivity by using photoacoustic effect. The optical thicknesses of MgF₂ and ZnS layer were fixed as $5/4\lambda$ ($\lambda=514.5$ nm) and λ , respectively, and the thermal diffusivity of the samples fabricated in the different conditions was obtained from the measured amplitude of photoacoustic signals by changing chopping frequency of Ar⁺ layer beam. The results told us that the thermal diffusivity of the sample fabricated in the condition of 10 Å/s and 150°C showed the largest value.