

Nanocomposite 이용한 NFR Media 커버층 특성연구

Nanocomposite Cover-layer for NFR Media

김진홍[†], 이준석*, 서정교**

Jin-Hong Kim[†], Jun-Seok Lee* and Jeong-Kyo Seo**

Abstracts

TiO₂ nanoparticles are added into UV curable resin to increase the refractive index of the cover-layer which is laminated on the media for cover-layer incident NFR. High refractive index is required for the cover-layer operating for the solid immersion lens optics with high effective numerical aperture. The eye-pattern could be achieved from the cover-layer coated 20 GB ROM disc in which the refractive index of the cover-layer was 1.75, but the gap servo was unstable due to the rough surface of the cover-layer. Even though the light loss due to the nanoparticles is not serious, the rough microstructure is developed by adding the nanoparticles in the organic binder material. To achieve smooth surface for the stable gap servo, some special techniques should be added, for example the solubility of the nanoparticles should be enhanced by the optimization of the surface of the nanoparticles.

Key Words: Nanocomposite, Cover-layer, refractive index, nanoparticle, NFR

1. 서 론

광디스크 기술 발전의 기본적인 방향은 빠른 속도로 늘어나는 정보를 저장할 수 있도록 기록 밀도를 향상시키는데 있다고 볼 수 있고, 더불어 정보 전송 속도의 증가도 중요한 것으로 여겨진다. 디지털 TV 를 포함하여 성숙되고 있는 디지털 환경은 정보저장기술 발전을 가속시키고 있는 것이 사실이다. 최근에는 디지털 TV 에 대응하기 위한 15~25 GB 의 저장용량을 갖는 광기록 기술들이 시장에 등장하고 있다. [1, 2] 또한, 더 높은 기록밀도로 차세대 광기록 기술에 대한 준비도 진행되고 있다. [3-5] 그 중 근접장광기록 기술(Near-Field Optical Storage)이 가장 가능성 있는 차세대 기술 중 하나라고 볼 수 있다. 이 근접장 기술은 SIL (Solid Immersion Lens)을 적용하여 광학계의 개구수(NA_{EFF})를 늘이는 기술이다. [6]

최근, 이 근접장 기술은 SIL 과 디스크 간의 Gap 을 조절하는 Gap servo 근접장 기술로 발전

하고 있다. 특히 Gap servo 는 디스크 표면에서 반사되는 빛의 편광 특성과 SIL 의 위치에 따른 Coupling 특성을 이용하여 조절하는 기술로 Gap 을 수십 nm 이내로 조절한다. [7] 근접장 기술은 주로 First surface recording [8] 으로 인식되는 경향이 많았으나, 최근 First surface recording 의 오염이나 열 문제 등의 단점을 보완하기 위해 커버층을 코팅하여 커버층 입사 형(Cover-layer incident) 근접장 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. [9] 이 커버층 입사 형의 경우, 레이저 빔의 초점을 이동시킬 수 있는 기능과 더불어 다층구조 개념을 구현할 수 있고, 따라서 기록용량을 향상시킬 수 있는 장점도 있게 된다. [10]

커버층의 두께는 수 μm 정도로 유지되는데, 투명하고 두께가 균일 해야 할 뿐 아니라 굴절률이 광학계의 NA_{EFF} 와 조화될 수 있어야 한다. 특히 기록밀도 향상을 위해 NA_{EFF} 를 크게 할 때, 커버층의 굴절률도 따라서 커져야 한다. 통상 UV 경화수지를 광디스크의 커버층으로 사용하는 데, 이 커버층의 굴절률을 향상시키기 위한 가장 적절한 방법으로 고 굴절률을 갖는 나노 입자를 유기계 수지에 섞는 방법을 들 수 있다. 나아가서 커버층의 기계적 특성도 고려되어야 한다.

본 논문에서는 TiO₂ 나노 입자를 UV 경화수지에 첨가하여 근접장 광디스크용 커버층을 제조

[†] LG 전자기술원
E-mail : jinhkim@lge.com

* LG 전자기술원

** LG 전자 DS 연구소
논문접수일 (2007년 1월 12일)

하였고, 그 광학적 특성 및 미세구조에 관해 논의 하고자 한다.

2. 실험방법

근접장 광디스크용 UV 경화수지 커버층의 굴절률은 고 굴절률을 가진 나노 입자를 유기 수지에 첨가 함으로서 올릴 수 있었는데, 본 연구과정에서는 평균 8 nm 크기의 Anatase 상의 TiO₂ 나노 입자를 첨가하였다. 이 나노 입자 물질은 굴절률이 2.5 정도로 충분히 높고 가시광 영역에서 투과도가 큰 장점이 있기 때문에 선택되었다. UV 경화 수지는 아크릴 계통의 Monomer 및 Oligomer 등을 위주로 하고 광 개시제 등의 첨가물을 넣은 물질로 구성되었다. 스펀코팅 시의 두께 조절에 영향을 미치는 커버층 물질의 Viscosity 는 솔벤트의 양으로 조절하였고, 두께 및 균일성 확보를 위해 Viscosity 와 회전속도를 조절하여 최적화하였다. 코팅 후 커버층 물질에 포함된 솔벤트를 제거하기 위해 UV 노광과정 전에 80°C, 15 분간 건조시켰고, UV 노광은 15 초 동안 유지시켰다.

스핀코팅 과정에 코팅용 수지를 기판의 가운데 위치시키는 Center dosing 방식을 적용하는 경우, 전 영역에 걸쳐 균일한 두께 분포를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있지만, 광디스크의 경우 중심부에 구멍이 있기 때문에 이 방식의 적용은 어렵다. [11] 따라서 특별한 기술을 적용하지 않는 한, 전 영역에 걸쳐 균일한 두께를 얻기에는 한계가 있고, 특히 디스크의 가운데 영역의 반지름 방향으로의 두께 균일성이 떨어지게 된다.

커버층의 광학적 특성 중 빛의 투과도와 반사도는 Spectrophotometer 를 이용하여 측정하였고, 이 반사도를 Fourier transformation 하여 코팅된 커버층의 두께를 구하였다. 굴절률은 Si wafer 상에 코팅된 커버층을 Spectroscopic ellipsometer 를 이용하여 측정하였다. 한편 커버층의 표면 구조는 AFM 을 이용하여 관측하였고, 커버층 내의 나노 입자 분산 정도는 TEM 을 이용하여 관측하였다.

3. 결과 및 논의

렌즈에 의해 집속된 레이저 빔의 크기는 회절 법칙에 따르고, 그 크기는 다음과 같은 Rayleigh 한계에 의해 결정된다. [12]

$$D = 1.22 \frac{\lambda}{NA} \tag{1}$$

여기서 λ 는 레이저의 파장이고 NA 는 Objective lens 의 개구수이다. NA 는 SIL 을 사용하였을 경우, NA_{EFF} 로 대체될 수 있고,

$$NA_{EFF} = n_{SIL} \sin \theta \tag{2}$$

로 표현된다. 여기서 n_{SIL} 은 SIL 의 굴절률이고, θ 는 광축과 최 외곽 광선 간의 각도이다. 공기중의 경우 최대 NA 는 1 을 넘지 못하지만, SIL 을 적용한 경우 NA_{EFF} 는 1 보다 클 수 있어 기록밀도를 더 향상시킬 수 있게 된다. [6]

First surface 근접장 광기록의 경우, SIL 면에 형성된 초점에 의한 근접장이 디스크 면으로 Coupling 되기 위해서는 Gap 이 일반적으로 $\lambda/4$ 이하로 충분히 좁아야 한다. 한편, 커버층 입사의 경우는 좁은 Gap 에서는 근접장이 유지되고 초점면을 커버층 아래의 기록면으로 이동시키기 때문에 디스크 표면에 형성된 레이저 빔의 크기는 커버층의 두께에 비례하여 수 μm 이상 커진다. 따라서 앞에서 언급한 오염 및 열 등의 문제에 훨씬 둔감해지고 실용가능성이 있는 시스템으로 구현될 수 있다고 보는 것이다. [9]

한편, 이 커버층 입사 형 근접장 구조에서 커버층의 굴절률이 NA_{EFF} 보다 커야 근접장이 커버층으로 Coupling 된다. Fig. 1 은 굴절률이 n_{SIL} 인 반구형 SIL 과 굴절률이 n_{Cover} 인 커버층이 Gap 을 무시하고 밀착된 경우 빛의 입사 및 굴절을 보이고 있다. 이 때 빛의 굴절관계에 의한 Snell 법칙은,

$$n_{Cover} \sin \theta_t = n_{SIL} \sin \theta \tag{3}$$

으로 표현되고, 여기서 θ 와 θ_t 는 각각 SIL 입사 및 커버층으로 투과된 최 외곽 광선과 광축이

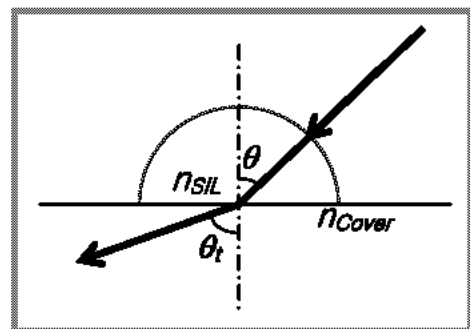


Fig. 1 Refraction of light between SIL and cover-layer.

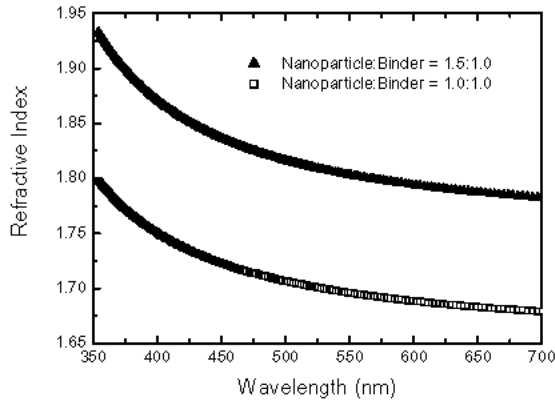


Fig. 2 Refractive index as a function of wavelength for two different nanocomposite cover-layers.

만드는 각도이다. 위의 Eq. (3)에서 NA_{EFF} 와 n_{Cover} 의 관계를 얻을 수 있는데, 우선 우변은 Eq. (2)에 의해 NA_{EFF} 가 되고, 근접장이 커버층에 Coupling 되는 조건인 $\sin\theta_1 \leq 1$ 를 적용시키면,

$$n_{Cover} \geq NA_{EFF} \quad (4)$$

와 같은 관계를 얻을 수 있다. 즉, 이 조건에서 커버층의 굴절률이 기판 밀도와 비례관계에 있는 NA_{EFF} 보다 클 때, SIL에서 형성된 근접장이 커버층으로 Coupling 됨을 알 수 있게 된다.

통상적인 UV 경화수지의 굴절률은 1.5~1.6 정도이고 Fig. 2는 UV 경화수지에 첨가한 TiO_2 나노 입자의 양을 달리한 두 샘플의 굴절률 측정 결과이다. 나노 입자와 수지의 무게비가 1:1일 때와 1:1.5일 때의 굴절률 값으로 나노 입자의 첨가 비율이 높은 경우에는 405 nm 파장에서 1.85 이상의 큰 굴절률을 얻을 수 있음을 볼 수 있다. 한편, 입자와 수지의 무게비가 1:1일 때는 같은 파장에서 약 1.75의 굴절률을 얻었다. 커버층의 굴절률이 1.75 정도일 때, 광학계의 NA_{EFF} 는 1.7 정도까지는 적용가능 할 것으로 여겨진다.

한편, 무게비 1:1 정도까지 나노 입자를 첨가하였을 때, 나노 입자를 첨가하지 않은 경우에 비하여 약 10% 정도의 굴절률이 증가하였다. TiO_2 의 굴절률이 2.5 정도임을 감안하면, 산술적 평균으로는 약 2.0 정도의 값을 보여주어야 함에도 불구하고 증가된 굴절률의 크기는 충분치 않은 값이다. 그 원인으로서는 나노 입자 크기가 줄어들면서 커버층 내에 빈 공간의 형성이 많아지게 되거나, 코팅 후 건조과정에 솔벤트 증발에 따른 공간의 형성 등을 생각해 볼 수 있겠다.

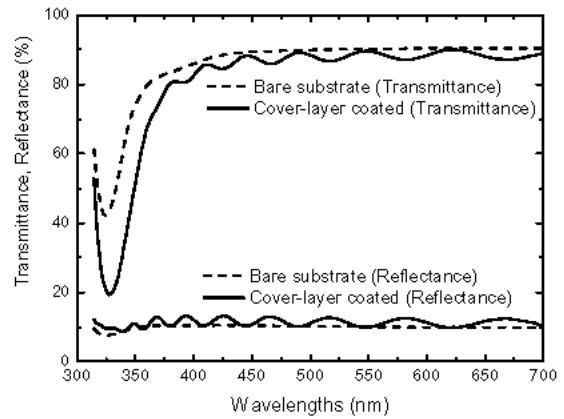


Fig. 3 Transmittance and reflectance for bare and cover-layer coated substrate as a function of wavelength.

100 GB/층의 용량을 얻기 위해서 NA_{EFF} 는 1.8 정도 되어야 하고 이 경우, 커버층의 굴절률은 1.9 정도가 되었을 때 충분히 안정성 있는 근접장 Coupling이 일어난다고 볼 수 있다. 앞의 나노 입자 첨가량과 굴절률의 관계가 선형적이라고 보았을 때, 405 nm 파장에서 굴절률 1.9를 얻기 위해서 첨가해 주어야 하는 나노 입자와 수지의 무게비는 대략 1.75:1 정도로 산출된다.

Fig. 3은 폴리카보네이트 기판과 굴절률 1.75 커버층이 3 μm 폴리카보네이트 기판상에 코팅된 샘플의 파장에 따른 투과도 및 반사도 측정 결과이다. 먼저 반사도의 경우는 UV 및 가시광선 전 영역에서 커버층 유무에 관계없이 큰 차이가 관측되지 않고 10% 정도를 유지하는 것으로 보인다. 다만 커버층이 코팅된 경우는 커버층에 의한 간섭 현상 때문에 수% 정도의 반사도 변화가 관측될 뿐이다.

투과도의 경우, 가시광 영역에서는 반사도의 경우와 마찬가지로 커버층 샘플은 간섭효과 정도가 관측될 뿐 두 샘플의 투과도 차이는 거의 없는 것으로 여겨지지만, 파장이 짧아지면서 두 샘플간의 투과도 차이는 현저해 짐을 볼 수 있다. 특히, UV 영역에서는 커버층 유무와 무관하게 투과도가 크게 떨어질 뿐 아니라 두 샘플간의 차이도 커지고 있음을 볼 수 있다. 즉, 기판이나 커버층 모두 UV 영역의 흡수가 큰 것을 알 수 있고, 특히 UV 영역에서 커버층에 의한 흡수가 더 많이 늘어남을 볼 수 있다.

광촉매 특성이 없는 TiO_2 나노 입자를 이용하였을 뿐 아니라 UV 경화 시간도 충분하였지만, 커버층에서 어느 정도 UV 흡수가 있는 것으로 여겨진다. 본 기술 적용 파장대인 405 nm 영역에서는

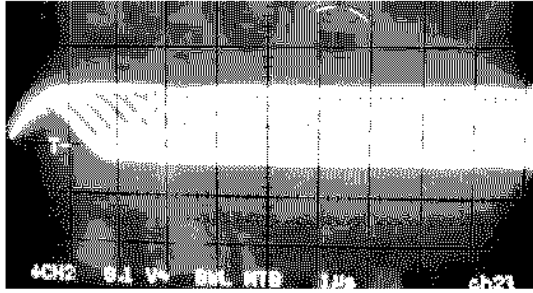
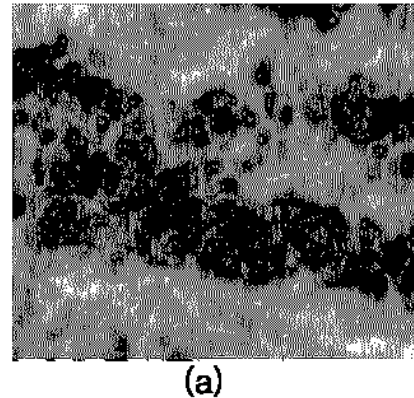


Fig. 4 Eye-pattern of cover-layer coated 20 GB ROM disc.

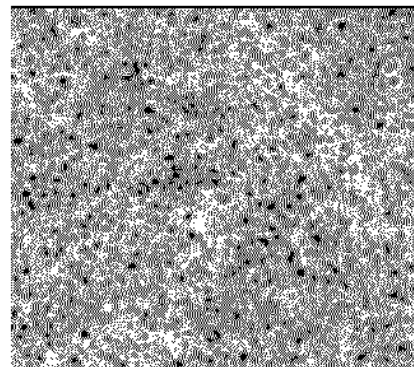
전체적으로 85% 정도의 투과도를 보이고 커버층에 의한 두 샘플간의 투과도 차이는 2~3% 임을 알 수 있다.

흡수와 더불어 빛의 손실에 중요한 요인인 산란도 고려될 필요가 있을 것이다. 왜냐하면, 나노 입자 자체의 크기는 충분히 작아서 산란의 원인이 되지는 않겠지만, 여러 입자들이 뭉쳐지게 되면 산란의 원인으로 작용할 수 있기 때문이다. 다만 장파장 영역에서 두 샘플간의 투과도 차이가 간섭 효과 정도 인 것을 감안한다면, 본 샘플의 산란 효과는 그다지 크지 않은 것으로 추측된다.

Fig. 4 는 20 GB 용량의 ROM 디스크 상에 굴절률 1.75 인 커버층을 3 μm 두께로 코팅한 디스크에서 얻은 Eye-pattern 이다. 실험과정에 사용한 디스크의 밀도는 근접장 기술을 적용하지 않아도 될 정도일 뿐 아니라 사용한 광학계의 NA_{EFF} 는 1.45 로 커버층의 굴절률에 대해 최적화되지 않은 상황이었다. 그렇지만, NA_{EFF} 보다 커버층의 굴절률이 큰 경우는 근접장이 커버층으로 Coupling 하는 기본 구도에 문제가 없기 때문에 커버층의 특성 확인에는 유용할 수 있는 것으로 여겨진다. 그림의 재생신호에서 Eye 가 선명하게 열린 것으로 보아 재생과정 중 커버층의 광학적인 기능은 정상적인 것으로 여겨진다. 이 과정에서 감지할 수 있었던 문제점은 재생 신호가 연속적으로 얻어지지 않는다는 점이었다. 그 원인은 재생을 위한 Servo 가 불안정 하였기 때문으로 여겨지며, 커버층의 표면상태가 이러한 영향을 미치고 있는 것으로 추측된다. 즉, 커버층의 표면에서 반사되는 빛에 의해 Gap servo 를 하는 과정에 거친 커버층의 표면이 만드는 문제로 여겨진다. Gap servo 의 불안함도 문제이지만, 거친 커버층의 표면은 30 nm 정도로 조절되는 렌즈와 커버층 간에서 충돌 등의 문제를 일으킬 수가 있기 때문이다.



(a)



(b)

Fig. 5 AFM surface morphology of (a) nanocomposite cover-layer and (b) conventional organic cover-layer. The scanning area is $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ for both samples.

따라서 Servo 나 충돌 등의 문제를 일으키지 않을 정도로 충분히 Smooth 커버층 표면을 얻어야 한다.

커버층 표면 상태를 확인하기 위해서 AFM 으로 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ 의 영역을 Scanning 한 표면 형상을 Fig. 5(a) 에 보였다. 한눈에 보아도 거친 표면을 보이고 있음 알 수 있고, 위치에 따라 조금씩 차이는 있었지만, 표면 거칠기의 rms 값과 최고 값은 각각 2~3 nm 와 20~30 nm 정도 이었다. 이러한 거친 표면의 원인은 일단 나노 입자를 첨가하면서 생긴 것으로 여겨지는데, 이를 단순한 방법으로 확인하기 위해 Fig. 5(b) 에 나노 입자를 첨가하지 않은 기존의 UV 경화수지의 표면 형상과 비교해 보았다. 그림 (b) 의 경우, 표면 거칠기의 rms 값과 최고 값은 각각 0.8~0.9 nm 와 8~9 nm 정도 이었다. 또한, 나노 입자를 첨가한 커버층의 경우, 그 표면 거칠기는 첨가하는 나노 입자의 양에 비례하여 커지고 있음을 관측한 바 있다.

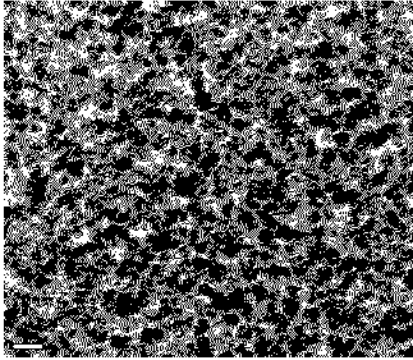


Fig. 6 Cross-sectional TEM image of nanocomposite cover-layer.

따라서, Nanocomposite 커버층의 거친 표면은 나노 입자들에 의해 형성된 미세구조의 반영이라고 볼 수 있을 것이다. 개개의 독립적인 나노 입자에 의한 미세구조도 원인이 될 수 있겠으나 주된 원인은 나노 입자들의 응집(Aggregation) 이라고 봐야 할 것이다. 따라서 이러한 응집에 의한 문제를 제거하기 위해서는 유기 수지 속에서 나노 입자들의 분산 특성이 향상되어야 하고, 이를 위한 기본적인 방안으로 나노 입자들의 표면 개질에 의한 용해성을 향상시키는 것으로 볼 수 있을 것이다.

Fig. 6 은 커버층 내의 나노 입자들의 분산된 상태를 관측하기 위한 TEM 단면 사진이다. 사진에서 검은 반점으로 나타난 부분들이 TiO₂ 나노 입자들인데, 전체적으로 분산된 상태는 그다지 나쁘지 않은 것으로 여겨진다. 다만, 부분적으로 여러 나노 입자들이 응집되어 있는 모습을 볼 수 있고, 이러한 응집된 나노 입자들에 의해 거친 표면 상태가 형성되는 것으로 여겨진다.

4. 결론

Solid immersion lens 를 이용하여 높은 개구수의 근접장 광기록 기술에 적합한 디스크용 커버층을 나노 입자가 첨가된 UV 경화수지를 이용하여 제조하고 특성을 분석하였다. 커버층의 굴절률은 TiO₂ 나노 입자의 양에 비례하여 커졌고, 유기 수지와 무기 입자의 무게비가 1:1 일 때 405 nm 의 파장에서 1.75 의 값을 얻을 수 있었으며 이 굴절률은 광학계의 개구수 1.7 정도까지 적용 가능하다. 이 커버층을 적용한 20 GB 용량의 ROM 디스크에서 선명한 Eye-pattern 을 얻을 수 있었지만, 거친 커버층 표면에 의해 Servo 상태는 불안정하였다. 거친 표

면은 나노 입자의 첨가에 의해 생긴 것으로 보이며, TEM 단면 사진을 통해 나노 입자들의 응집 상태를 확인하였다. 커버층의 표면 상태를 개선하기 위해서는 나노 입자들의 분산 특성을 향상시켜야 할 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 LG 화학기술연구원 홍영준 박사님과 임상혁 박사님의 많은 도움으로 진행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] T. Nishihara, R. Kojima, N. Miyagawa and N. Yamada, 2005, "High-Transmittance Phase-Change Media with TiO₂ Film for Rewritable Dual-Layer Blu-ray Discs", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.44, pp.3037-3041.
- [2] N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura, 2004, "Media Technologies of 20 GB Single-Layer Rewritable Phase-Change Disc for HD DVD System", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.43, pp.4978-4982.
- [3] M. Shinoda, K. Saito, T. Ishimoto, T. Kondo, A. Nakaoki, N. Ide, M. Furuki, M. Takeda, Y. Akiyama, T. Shimouma and M. Yamamoto, 2005, "High-Density Near-Field Optical Disc Recording", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.44, pp.3537-3541.
- [4] K. T. Arai, K. Kurihara, T. Nakano, J. Tominaga and C. Rockstuhl, 2006, "Carrier-to-noise ratio enhancement of super-resolution near-field structure disks by Ag nanostructure", Appl. Phys. Lett. Vol.88, pp.051104.
- [5] Y. Tomita, K. Furushima, K. Ochi and K. Ishizu, 2006, "Organic nanoparticle (hyperbranched polymer)-dispersed photopolymers for volume holographic storage", Appl. Phys. Lett. Vol.88, pp.071103.
- [6] B. D. Terris, H. J. Mamin, and D. Rugar, W. R. Studenmund and G. S. Kino, 1994, "Near-field optical data storage using a solid immersion lens", Appl. Phys. Lett. 65, pp.388-390.
- [7] Tsutomu Ishimoto, Kimihiro Saito, Masataka Shinoda, Takao Kondo, Ariyoshi Nakaoki and Masanobu Yamamoto, 2003, "Gap Servo System for a Biaxial Device Using an Optical Gap Signal in a Near Field Readout System", Jpn. J. Appl. Phys, Vol.42, pp.2719-2724.
- [8] Jin-Hong Kim, Dae-Eun Kim and Ho-Jong Kang, 2003, "Head-Disk Interface in Near-Field Recording Disks", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42 pp.2746-2748.
- [9] Takeshi Yamasaki, Tomomi Yukumoto, Kim Sunmin, Tsutomu Ishimoto, Nakaoki Ariyoshi Friedrich-Karl Bruder, Rafael Oser and Karlheinz Hildenbrand, 2006,

“Evaluation of Top Coated Media for Near-Field Optical disc System of NA 1.84”, ISOM Tech. Dig. pp. 284-285.

- [10] J. M. A. van den Eerenbeemd, D. M. Bruls, C. A. Versvuren and F. Zijp, 2006, “Toward Multi-Layer Near Field Recording System, Dual-Layer Recording Results”, ISOM Tech. Dig., pp.66-67.
- [11] M. Ro, K. Lee, C. Park, H. Park and I. Park, 2005, “Optical Disc for Small Form Factor Optical Drive”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.44 pp.3601-3604.
- [12] M. H. Kryder, 1985, “Magneto-optic recording technology”, J. Appl. Phys. Vol.57 pp.3913-3918.