

논문 21-7-13

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr 다층박막의 광학적 두께에 따른 광학특성

### The Optical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr Multi Layered Thin Film depending on the Optical Thickness

김준식<sup>1</sup>, 장강재<sup>1</sup>, 장건익<sup>1,a</sup>  
(Jun-Sik Kim<sup>1,a</sup>, Gang-Jae Jang<sup>1</sup>, and Gun-Eik Jang<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Multi-layered thin films of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Cr, Al were deposited on glass substrate by evaporation process. As high and low refractive index material, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> were selected and additionally Cu, Al and Cr were chosen as mid reflective layer respectively. Optical properties including reflectance were systematically studied depending on optical thickness of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> especially 0.25 λ and 0.5 λ. In order to expect the experimental result, the simulation program, the Essential Macleod Program(EMP) was adopted and compared with the experimental data. Based on the results taken by spectrophotometer at viewing angle 45°, the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu show the colour rage between red and orange in 0.25 λ and green and purple in 0.5 λ respectively. When the Al was used as mid reflective layers in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, typical yellow colour and mixed colour between green and purple were appeared in 0.25 λ and 0.5 λ of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> respectively. As compared the experimental result to simulation data, it was found out that the experimental data is relatively well matched with the EMP simulation data.

**Key Words** : Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EMP, Pigment, Multi-layer

#### 1. 서론

진주 안료란 천연 진주처럼 인간의 눈으로 볼 때 무지개 빛, 금속 빛 등 진주 빛을 띄는 안료물질을 말한다. 이것은 반사면이 갖고 있는 직접적인 색의 구현이 아닌 입사광이 여러 각도로 반사, 굴절됨에 따른 것으로 반사면이 한 가지 색을 가지고 있더라도 관찰하는 각도에 따라 다양한 색변화를 나타낸다. 고굴절의 진주 발색 광기능성 물질의 제조 조건은 진주 광택효과를 낼 수 있는 얇고 균일한 표면을 가져야 하면 20 이상의 각형비(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 위해 additive 선정과 투명도 향상에 대한 기술개발 및 균일한 표면제어 등이 성행되어야 한다. 진주발색 광기능 화학 물질은 현재까지 비교적 수급과 제조가 용이한 천연운모, 합성운모, lead carbonate 및 BiOCl을 주로 사용하였다. 그러나 이들 물질은 굴절률이 낮고 면이 평탄하지 못하고 입도분포가 균일하지 못해 금속 및 금속 산화물 코팅 시 진주광택이 뛰어나지 못하다는 문제를 가지고 있다[1,2]. 따라서 최근에는 수열법, Flux법, sol-gel법, 고분자액정 제조법, 진공증착법 등을 이용하여 입도 및 표면 균일성등 기질의 성능을 고급화하기 위한 연구가 미국, 독일, 일본 등에서 활발히 진행되고 있다[3-5].

본 연구에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr 다층박막의 광특성을 EMP(Essential Macleod

1. 충북대학교 신소재공학과

(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 12)

a. Corresponding Author : gejang@chungbuk.ac.kr

접수일자 : 2008. 5. 1

심사완료 : 2008. 5. 18

Program) 시뮬레이션을 이용하여 사전 예측하고 이후 실험을 통하여 시뮬레이션 결과치와 상호 비교하고자 하였다. 특히 색상 변화의 주된 역할을 하는 것으로 알려진  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  저굴절물질의 광두께를 변화시키면서 실제 진주안료로의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

### 2. 실험

실험의 진행에 있어 박막 제작에 우선하여 EMP(Essential Macleod Program)를 활용한 시뮬레이션으로 박막의 설계 및 광학적 특성 예측을 실시하였다.

표 1은 사용한 다층막의 구조와 물리적 두께를 0.25, 0.5  $\lambda$ 의 광학적두께로 변환한 설계도이다. 다층 박막은 유리 기질위에 2.91의 굴절률을 갖는 고굴절 물질인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 저굴절물질인  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  그리고 반사층인 Cu, Cr, Al(99.9%, 고순도화학)로 구성되어 증착되었으며 빛의 간섭효과를 최대한으로 얻고자 뒷면에 고굴절 저굴절 반사층 순서로 총 7층을 증착 하였다.

표 1. 증착물질의 층상 순서 및 광학적 성질.  
Table 1. The stacking sequence and optical properties of deposition material.

Layer	Material	Refractive index	Optical thickness( $\lambda$ )	Physical thickness(nm)
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.91	0.25	43.81
2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	1.35	0.25, 0.5	94.44/188.89
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.91	0.25	43.81
4	Cu, Al, Cr	0.838, 0.70, 2.72		70
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.379	0.25	43.81
6	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	1.35	0.25, 0.5	94.44/188.89
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.91	0.25	43.81
substrate	glass		total	434.12/623.02

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 저굴절 물질  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 를 Evaporator로 증착한 후 100  $^\circ\text{C}$ , 200  $^\circ\text{C}$ , 300  $^\circ\text{C}$ 에서 각각 2시간 후열처리한 XRD 분석결과이다. 열처리 온도가 100, 200, 300  $^\circ\text{C}$ 로 증가 할수록 결정성이 향상 되는 것을 확인 할 수 있었다.

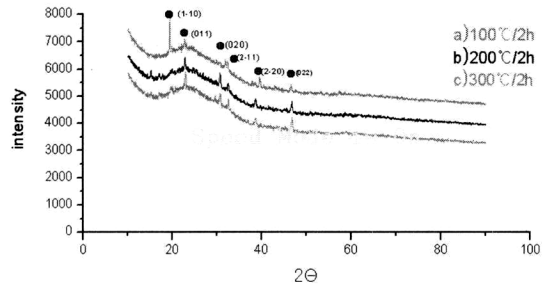


그림 1.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  저굴절 물질을 Evaporator로 증착한 후 100  $^\circ\text{C}$ , 200  $^\circ\text{C}$ , 300  $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 후열처리한 XRD 분석결과.

Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  at various heat treatment conditions : (a) 100  $^\circ\text{C}/2$  h, (b) 200  $^\circ\text{C}/2$  h and (c) 300  $^\circ\text{C}/2$  h.

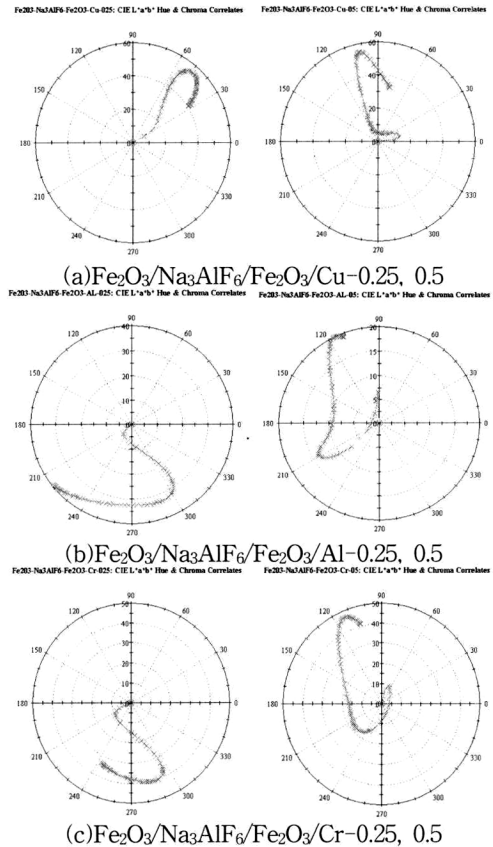
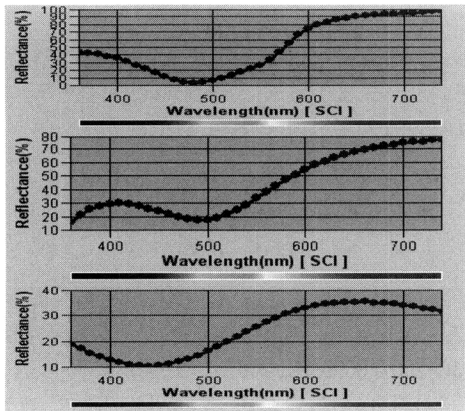


그림 2. EMP 설계 프로그램을 활용하여 CIE  $L^*a^*b^*$  색 공간에 반사 시의 구현색상을 파장 대 별로 시뮬레이션 한 결과.

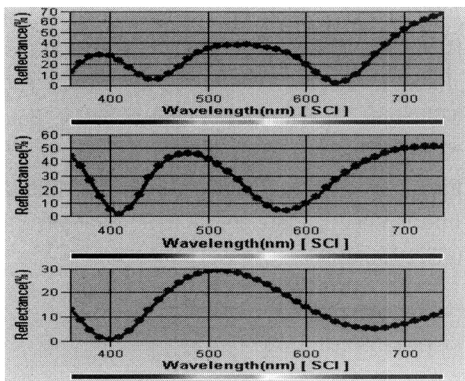
Fig. 2. Simulation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ , Al, Cr multi-layerde thin film with CIE  $L^*a^*b^*$  color space by EMP.

그림 2 는 실험 전 EMP 설계 프로그램을 활용하여 CIE L\*a\*b\* 색 공간에서 0°~90° 각도에서 반사 시의 구현색상을 파장 대 별로 시뮬레이션 한 결과이다.

그림 3은 입사 기준파장 510 nm를 기준으로 하여 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 광학적 두께를 0.25 λ, 0.5 λ로 변화시키면서 가시영역 파장대인 350~750 nm의 범위에서 spectrophotometer를 이용한 반사를 측정값이다.



(a)Cu, Al, Cr



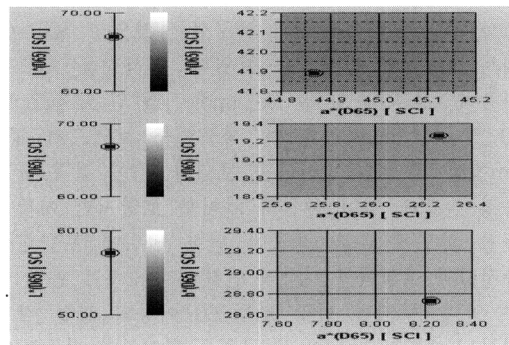
(b)Cu, Al, Cr

그림 3. Spectrophotometer를 이용 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 광학적 두께를 0.25 λ, 0.5 λ로 변화시킴에 따라 측정된 반사를 변화.

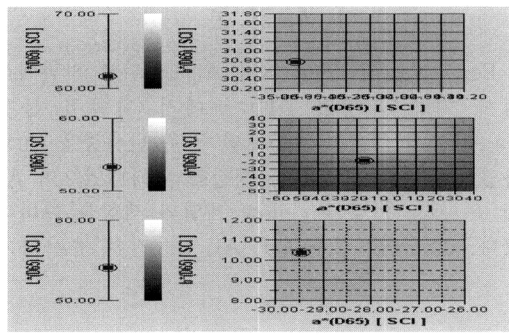
Fig. 3. Reflectance of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr multi-layered thin films as a function of optical thickness measured by spectrophotometer (a) 0.25 λ (b)0.5 λ.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr 다층 박막 중 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 광학적 두께를 입사 기준 파장 510 nm를 기준으로 하여 0.25 λ, 0.5 λ 분류하여 가시광 영역 파장대인 350~750 nm 범위 내에서 EMP 시뮬레이션을 실시하였다.

그림 4는 관찰각도 45°에서 측정된 spectrophotometer 결과이다. 저굴절 물질 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 두께가 0.25 λ, 반사층을 Cu로 사용하였을 경우 다층 박막은 0°에서 orange 색상을, 45°일 때 yellow색상을, 60°일때 orange와 red의 혼합색상을 나타내



(a) Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> : 0.25 λ Cu, Al, Cr



(b) Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> : 0.5 λ Cu, Al, Cr

그림 4. Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 광학적 두께변화에 따른 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr 박막의 spectrophotometer 분석 결과.

Fig. 4. A comparison of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr spectrophotometer as a function of optical thickness of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> : (a)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr - 0.25 λ, (b)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al, Cr - 0.5 λ.

었으며 600~700 nm에서 90 %의 최대 반사율을 나타내었다. 반사층을 Cr으로 한 경우 0°일 때 orange 색상, 45°일 때 yellow 색상, 60°일 때 dark orange 색상을 각각 나타내었고 600~700 nm에서 35 %의 최대 반사율을 나타내었다. 반사층을 Al을 사용하였을 경우 0°일 때 yellow 색상, 45°일 때 yellow 색상, 60°일 때 yellow와 green의 혼합 색상을 나타내었고 600~700 nm에서 70 %의 최대 반사율을 나타내었다. 두께가 0.5  $\lambda$ 이고 반사층을 Cu로 사용하였을 경우 0°일 때 purple, 45°일 때 green, 60°일 때 green의 색구현을 보였고, 550 nm에서 40 %의 반사율을 보였다. 반사층을 Cr으로 하였을 경우 0°일 때 purple, 45°일 때 greenish blue, 60°일 때 green의 색구현을 보였고 500 nm에서 30 %의 반사율을 보였다. 반사층을 Al으로 사용하였을 경우 0°일 때 purple, 45°일 때 purple, 60°일 때 blue violet의 색구현을 보였으며 480 nm에서 48 %의 반사율을 보였다. 비록 결과 값과 측정 각도에 있어 약간의 차이를 보였지만 이것은 관찰 각도에 따른 색구현 변화 범위에 포함되어 측정값과 실질적인 시각적 인식과의 오차로 판단 할 수 있다. 두께별 박막 모두 60°이상의 관찰 각도에서는 채도가 낮아져 색 구현을 확인하기 힘들었다.

#### 4. 결론

$Fe_2O_3/Na_3AlF_6/Fe_2O_3/Cu, Al, Cr$  다층 박막에서 입사 기준 파장을 510 nm에서 저굴절 물질  $Na_3AlF_6$ 의 두께가 0.25  $\lambda$ 인 경우 반사층을 Cu로 하였을 경우 red orange 색상을 나타내었으며 Al, Cr은 채도가 낮고 yellow 계열의 색상을 나타내었다. 0.5  $\lambda$ 인 경우 Cu, Al, Cr 거의 유사하게

green-purple계통으로 색상을 각각 나타내었으며 500 nm 근방에서 30~50 %의 반사율 값을 나타내었다.

EMP 시뮬레이션 결과 다층 박막의 색구현은 저굴절 재료 물질의 두께와 중간 금속 반사층의 종류에 따라 변화되었다. 각각의 다층 박막 별로 채도 차이 및 spectrophotometer 측정 범위인 45°외의 관찰각도 변화에 따른 인식으로 느낄 수 있는 색의 변화는 더욱 다양하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년도 충북대학교 학술연구 지원 사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 주식회사 인터내셔널 필, "인조진주 제조용 코팅 조성물의 제조방법", 대한민국 공개특허, 10-2007-0099922, 2007.
- [2] 주식회사 인터내셔널 필, "인조진주의 제조방법", 대한민국 등록특허, 10-0746161, 2007.
- [3] Flex Products, "High Chroma Multilayer Interference Platelets", US Patent, No. 05569535, 1996.
- [4] Flex Products, "Methods of Heat-treating Multilayer Interference Platelets", US Patent, No. 05570847, 1996.
- [5] Flex Products, "High Chroma Multilayer Interference Platelets", US Patent, No. 05571624, 1996.