

## CaF<sub>2</sub> 두께 변화에 따른 ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층 박막의 광특성

### Optical Characteristics of ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu with Different Optical Thickness of CaF<sub>2</sub> Layer

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

#### Abstract

Layered ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu film was deposited on glass substrate by using evaporation method. ZnS and CaF<sub>2</sub> were chosen as high and low refractive materials. Cu was used as mid-reflective layer. Reflectance with different optical thickness of CaF<sub>2</sub> ranging from 0.25  $\lambda$  to 0.5  $\lambda$  were systematically investigated by using spectrophotometer. In order to expect the experimental results, the simulation program, the Essential Macleod Program(EMP) was adopted and compared with the experimental data. Based on the results taken by spectrophotometer, the ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu multi-layered thin film show the maximum reflectance of 80 % at 625 nm (0.25  $\lambda$  in CaF<sub>2</sub>) and 42 % at 660 nm (0.5  $\lambda$  in CaF<sub>2</sub>) respectively. As compared with the experimental results and simulation data, it was confirmed the experimental data is well matched with the EMP data.

**Key Words** : ZnS, Multi-layered thin films, EMP, CaF<sub>2</sub>, Reflectance

#### 1. 서론

최근 Film 위에 다층박막을 입혀 재질의 다양한 광특성 변화를 제품에 적용하는 연구가 광범위하게 진행되고 있다. LCD 표면이나 스키 안경 표면에 AR(Anti Reflect) film을 붙여 빛의 표면 반사를 억제하거나 차단하는 데에 활용하기도 하며 진주안료의 경우 재질의 굴절을 차를 이용하여 다양한 색상효과를 구현 함으로써 위조지폐, 화장품, 차량 등 외장 도색재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 제품의 재료들은 고 투과율 뿐만 아니라 내열성, 내습성, 내약품성, 방염성 등의 특성을 지녀야 한다. 또한 사용된 재질의 굴절률과 두께, 입도 및 표면 균일성 등에 따라 다양한 형태의 광특성 변화가 관찰되고 있다. 특히 재질의 굴절률에 따른 광 특성변화가 가장 뚜렷함에 따라 현재 대체 물질

개발을 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[1-6].

본 연구에서는 재질의 층간 반사효과를 증진시키기 위한 방안으로 고굴절물질, 저굴절물질, 반사층으로 구성된 다층막을 제조한 후, 선행연구를 통하여 반사율 변화에 가장 민감한 저굴절물질의 광학두께를 변화하며 광특성의 변화를 체계적으로 분석하고자 하였다. 본 연구에서는 고굴절 물질로는 굴절율이 2.38의 ZnS를 저굴절 물질로는 1.40인 CaF<sub>2</sub>를 선정하였다. 또한 실험 전 EMP (Essential Macleod Program)을 활용하여 다층막의 특성을 사전에 설계함으로써 실험에 따른 결과치와 설계치의 차이를 비교, 분석하고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 EMP 시뮬레이션 및 다층 박막의 제조

실험에 따른 결과와 설계값을 비교, 분석하고자 다층박막의 증착에 앞서 다층막의 층상구조를 설정한 후, EMP(Essential Macleod Program)을 통한 다층막의 특성을 사전 평가하였다. 표 1은 물질에 따른 교차 증착의 순서이다. 다층막의 증착을

1. 충북대학교 신소재공학과

(충북 청주시 흥덕구 개신동 12)

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

접수일자 : 2009. 4. 21

1차 심사 : 2009. 5. 20

심사완료 : 2009. 6. 16

위해 진공 증착 장비로는 thermal evaporator (저항가열기)가 사용되었다. 저항가열기는 필라멘트의 저항열을 이용하여 재질을 증발 증착하는 방식으로 장치가 비교적 간단하고 용융점이 낮은 재료 (예: Al, Cu, Ag, Au 등)의 증착에 유리하여 대량 생산에 많이 적용되고 있다. 개략적인 저항 가열식 진공증착기의 구조를 그림 1에 나타내었다. 챔버내 진공은 rotary pump와 diffusion pump를 이용, 조절하였으며 막의 증착은 텅스텐 보트 내의 증착 재료를 가열하여 제조 하였다. Chamber 위쪽에 고정식 substrate가 장착되어 있으며, 증착 두께 조절은 Sigma Instrument사의 SQM-160 thickness monitor controller가 사용되었다. 또한, convection gauge (Granville-philips model 275001)와 ion gauge (Granville-philips model 307001)를 이용하여 Chamber내의 진공도를 측정하였다.

표 1. 증착 물질의 광학 물성과 막의 층상 배열.  
Table 1. The stacking sequence and optical properties of deposition materials.

Layer	Material	Refractive index	Optical thickness ( $\lambda$ )	Physical thickness (nm)
1	ZnS	2.38	0.25	53.59
2	CaF <sub>2</sub>	1.40	0.25 / 0.50	91.07 / 182.14
3	ZnS	2.38	0.25	53.59
4	Cu	0.84	0.11	70.00
5	ZnS	2.38	0.25	53.59
6	CaF <sub>2</sub>	1.40	0.25 / 0.50	91.07 / 182.14
7	ZnS	2.38	0.25	53.59
Substrate	glass	1.54	total	466.50

박막 제조를 위한 기관은 75 (H) × 25 (W) × 1.1 (T) (mm)크기의 slide glass를 사용하였으며, evaporator의 boat는 10 (H) × 100 (W) × 0.5 (T) (mm) 크기의 기본형 텅스텐 boat가 사용되었다. Chamber의 진공은 rotary pump와 diffusion pump를 사용하여  $3 \sim 5 \times 10^{-5}$  torr의 압력을 유지시켜 주었다. 박막은 고굴절 유전 물질인 ( $n \geq 2.1$ ) ZnS(99.99 %, 고순도 화학연구소), 저굴절 유전 물질인 ( $n \leq 1.8$ ) CaF<sub>2</sub>(99.9 %, 고순도 화학연구소), 반사층으로 금속인 Cu(99.99 %, 고순도 화학연구소)를 교차 증착하여 제조 되었다. 특히, 저굴절 물질인 CaF<sub>2</sub>는 광학적 두께 0.25  $\lambda$ 와 0.5  $\lambda$ 로 두께를 다르게 증착하여 그에 따른 다층 박막의 광학적 특성을 평가하였다. 이는 사전 EMP simulation 결과 저굴절 물질의 두께 변화가 색상 변화에 가

장 민감한 것으로 나타났기 때문에 고굴절 물질층의 두께는 0.25  $\lambda$ 로 고정하고 저굴절 물질의 두께만 변화시켰다. 표 2는 각 물질의 물리적 특성 및 증착 조건을 나타내었다.

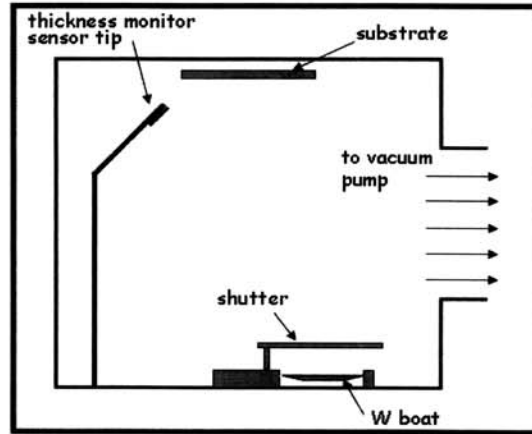


그림 1. 저항 가열식 진공증착 장비의 개략도.  
Fig. 1. A schematic of a thermal evaporator system.

표 2. 증착 물질의 증착 조건.  
Table 2. Evaporation conditions of various materials.

material	purity (%)	melting point (°C)	deposition rate (Å/s)	layer thickness (nm)	working pressure (Torr)
ZnS	99.99	1830	5.5	53.59	$3 \sim 5 \times 10^{-5}$
CaF <sub>2</sub>	99.9	1360	34.5	91.07	
			34.5	182.14	
Cu	99.99	1083	2.0	7.00	
			10.0	70.00	

### 2.2 박막의 특성 분석

제조된 박막의 표면 형상을 관찰하기 위하여 Nanoscope IIIa 모델의 Atomic Force Microscope (AFM)을 이용하였다. 박막의 표면 미세구조 관찰을 위해 JEOL 사의 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)을 이용하여 분석하였다. 각 다층 박막의 광학적 특성 분석을 위해 MINOLTA CM-3600d spectrophotometer를 이용하여 가시광선 대역(350 ~ 750 nm)의 반사율, 색상, a\*b\*값을 분석하였다. 또한, 두께에 따른 원소의 분포를 분석하기 위하여 PHI 700 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 이용 depth profile을 하였다.

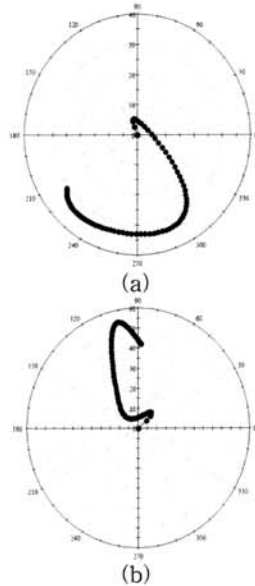


그림 2. EMP를 이용하여 설계한 CaF<sub>2</sub>의 광학두께 변화에 따른 ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층막의 CIE L\*a\*b\*표와 Chroma의 상관관계 : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

Fig. 2. CIE L\*a\*b\* Hue & Chroma correlation by EMP simulation depending on optical thickness of CaF<sub>2</sub> in the ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu multi-layered film : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 EMP 시뮬레이션

ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층 박막 중 CaF<sub>2</sub> 광학적 두께를 입사 파장 510 nm를 기준으로 0.25 λ, 0.5 λ로 각각 분류한 후 가시 영역 파장대인 350 ~ 750 nm 범위 내에서 EMP 시뮬레이션을 실행하였다. 그림 2는 CIE L\*a\*b\*표색계에 0° ~ 90°의 각도에서 조명한 후 반사될 때의 구형 색상 시뮬레이션 결과이다. CaF<sub>2</sub> 0.25 λ 다층 박막은 0°에서 blue green, 45°에서 blue purple, 60°에서 purple, 80°에서 gray 색상을 나타내었고, CaF<sub>2</sub> 0.5 λ 다층 박막은 0°에서 yellow, 45°에서 yellow green, 60°에서 gray, 80°에서 orange의 색상을 나타내었다. CaF<sub>2</sub> 0.5 λ 다층 박막의 a\*b\* 절대값은 55로 36의 값을 나타낸 0.25 λ 다층 박막 보다 19 높은 채도 값을 나타내었다. 이 결과는 색상을 사람 눈으로 인식할 때 채도가 높은 CaF<sub>2</sub> 0.5 λ의 박막이 더욱 뚜렷한 색으로 인식된다는 것을 알 수 있었다.

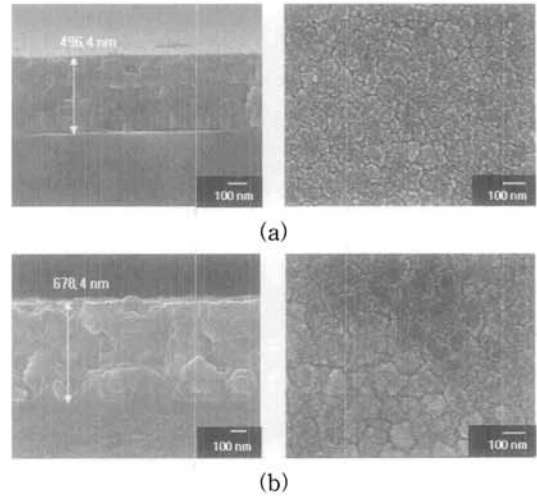


그림 3. ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층박막에서 CaF<sub>2</sub> 광학두께 변화에 따라 제조된 다층막의 단면 SEM 사진 : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

Fig. 3. Cross-sectional and surface SEM image depending on optical thickness of CaF<sub>2</sub> in the ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu multi-layered film : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

#### 3.2 미세구조 분석

다층 박막의 미세 구조적 특성을 분석하기 위하여 SEM과 AFM을 측정하였다. 그림 3과 그림 4는 박막의 단면과 표면의 미세구조 및 표면 거칠기를 각각 SEM 및 AFM을 통해 관찰한 사진이다. 광학두께 0.25 λ CaF<sub>2</sub> 박막은 486.4 nm의 두께, 설계 값과 약 30 nm 정도의 두께 차이를 보였으며, 약 50 ~ 80 nm의 입도가 형성됨이 확인되었다. 광학두께 0.5 λ CaF<sub>2</sub> 박막은 678.4 nm의 두께, 설계 값과 약 40 nm 정도의 두께 차이를 보였으며, 약 100 ~ 150 nm의 입도가 형성되었다. CaF<sub>2</sub> 0.25 λ에 비해 입도 크기는 약 50 nm 증가하였다. AFM을 통한 광학두께 0.25 λ CaF<sub>2</sub>의 표면 거칠기 R<sub>ms</sub>값은 14.7 nm, 광학두께 0.5 λ CaF<sub>2</sub>의 표면 거칠기 R<sub>ms</sub>값은 26.0 nm로 광학두께 0.25 λ CaF<sub>2</sub>에 비해 약 12 nm 증가함을 확인하였다.

그림 5는 ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층 박막의 AES depth profile 결과이다. sputter rate는 0.52 nm/sec이다. 광학두께 0.25λ, 0.5λ CaF<sub>2</sub> 다층 박막은 중간 반사층을 기준으로 각각 약 250 nm, 약 325 nm 두께로 증착이 이루어졌으며, 층과 층 사이에 특히 n<sub>3</sub>인 ZnS 층에서 ZnS, CaF<sub>2</sub>, Cu 간의 확산이 크게 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이는 ZnS의

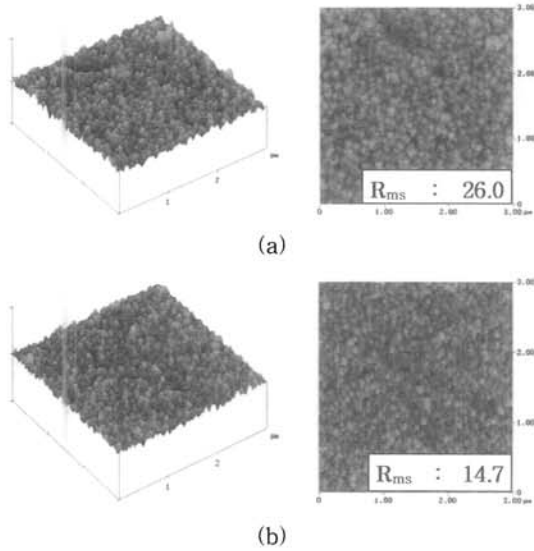
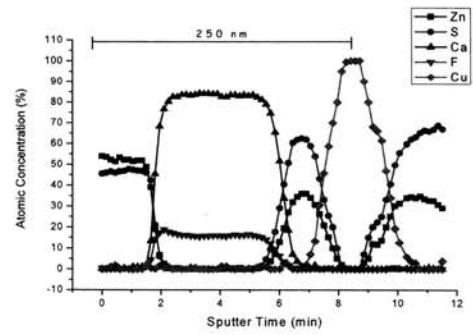


그림 4. ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층박막에서 CaF<sub>2</sub> 광학두께 변화에 따라 제조된 다층막의 표면 AFM 이미지 : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.  
 Fig. 4. AFM images in the ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu multi-layered film depending on optical thickness of CaF<sub>2</sub> : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

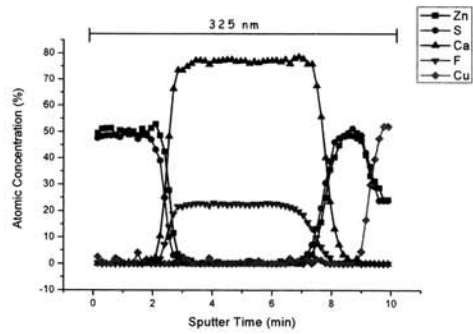
결정성의 결여와 비교적 높은 온도의 녹는점에 의한 박막에 잔류하는 열량에 기인하는 것으로 판단된다. 확산에 의한 depth profile 기울기는 표면층보다 중간층에서 완만함을 볼 수 있는데, 이는 중간층 물질들의 증착 시 생기는 열에 의한 온도가 표면의 층간 온도 보다 높기 때문으로 판단된다.

### 3.3 광학적 특성

ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층 박막 중 CaF<sub>2</sub> 광학적 두께를 입사 파장 510 nm를 기준으로 0.25 λ, 0.5 λ로 분류한 후 가시 영역 파장대인 350 ~ 750 nm 범위 내에서 spectrophotometer를 이용하여 반사율을 측정하였다. 박막은 0 ~ 45° 범위의 확산 조명을 8° 수광 방식으로 측정하였다. 그림 6은 가시 영역 파장대의 반사율을 보여주고 있다. CaF<sub>2</sub> 0.25 λ 다층 박막은 625 nm에서 약 80%의 최대 반사율을 나타내었으며, CaF<sub>2</sub> 0.5λ 다층 박막은 660 nm에서 약 42%의 최대 반사율을 나타내었다. CaF<sub>2</sub> 0.25 λ 다층 박막은 purple 색상을 보였으며, CaF<sub>2</sub> 0.5 λ 다층 박막 역시 purple 색상을 나타내었다. 이것은 EMP 시뮬레이션의 45° 색상과



(a)



(b)

그림 5. ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층박막에서 CaF<sub>2</sub> 광학두께 변화에 따라 제조된 다층막의 AES depth profile : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

Fig. 5. AES depth profiles of CaF<sub>2</sub> in ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu multi-layered film depending on optical thickness : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

비교했을 때 채도가 증가한 유사한 색상 결과를 나타내며, 약간의 색상과 채도 차이는 박막의 두께와 표면 거칠기에 의한 것으로 판단된다.

## 4. 결론

ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층 박막의 350 ~ 750 nm 파장 대역의 spectrophotometer 분석 결과 CaF<sub>2</sub> 0.25 λ 다층 박막은 625 nm에서 약 80%의 최대 반사율을 나타내었으며, CaF<sub>2</sub> 0.5 λ 다층 박막은 660 nm에서 약 42%의 최대 반사율을 나타내었다. 하지만 가시광선의 반사 파장대역에서는 0.25 λ나

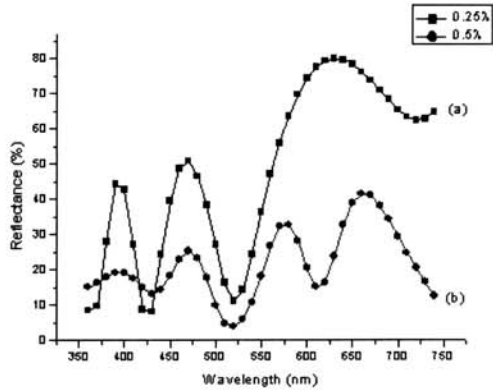


그림 6. CaF<sub>2</sub> 광학두께 변화에 따라 제조된 ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu 다층 박막의 광도계로 측정 한 반사율 변화 : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

Fig. 6. Reflectance of CaF<sub>2</sub> in ZnS/CaF<sub>2</sub>/ZnS/Cu multi-layered film as a function of optical thickness measured by spectrophotometer : (a) 0.25 λ and (b) 0.5 λ.

0.5 λ 광학 두께의 다층 박막 모두 파장대와 관계 없는 동일한 purple 색상을 보였다. 사전 EMP simulation과 비교 시 0.25 λ의 경우 purple계열의 색상과 유사한 결과를 나타냈지만 0.5 λ의 경우 yellow계열의 색상이 아닌 purple계열의 색상이 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 2008년도 충북대학교 학술연구 지원 사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

### 참고 문헌

- [1] 주식회사 인터내셔널 필, “진주안료 재조용 코팅 조성물의 제조방법”, 대한민국 공개특허, 10-2007-0099922, 2007.
- [2] 주식회사 인터내셔널 필, “인조진주의 제조방법”, 대한민국 공개특허, 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] 김준식, 장강재, 장건익, “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 광학 특성”, 전기전자재료학회논문지, 21권, 7호, p. 665, 2008.
- [6] 김준식, 장건익, “EMP 시뮬레이션을 활용한 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr 다층박막의 광특성”, 전기전자재료학회논문지, 21권, 4호, p. 376, 2008.