

논문 19-8-12

DC와 RF Magnetron Sputtering 공법을 이용한 다층 TiO₂/Al, Cr/TiO₂ 진주안료 개발

Development of Multi-layered TiO₂/Al and Cr/TiO₂ Pearl Pigment Processed by DC and RF Magnetron Sputtering Process

정재일¹, 이정훈¹, 장건익^{1,a}
(Jae-Il Jeong¹, Jeong-Hun Lee¹, and Gun-Eik Jang^{1,a})

Abstract

For the possible application of pearl pigment, multi-layered TiO₂/Al, Cr/TiO₂ thin film were deposited on SiO₂ substrate by using sputtering method. TiO₂ and Al or Cr was selected as a possible high and low refraction material 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 TiO₂/Al, Cr/TiO₂ layers shows a wavelength range of 430 ~ 760 nm, typically color ranges between bluish purple and red. It was confirmed that this experimental result was quite well consistent with the experimental one.

Key Words : Pearl pigment, Sputtering, EMP, TiO₂/Al, Cr/TiO₂

1. 서론

고굴절 진주발색 광기능 물질은 현재 전 세계적으로 자동차, 화장품 및 모든 산업제품에 대한 디자인의 고급화 추세에 따라 수요가 날로 확대되는 첨단제품이다.

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, 결정 성장 및 제어, 쌍정 억제 그리고 응집 방지를 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 SiO₂ 판상체위에 고굴절막으로는 금속계 Al, Cr을 저굴절막으로는 세라믹계 TiO₂를 번갈아 다층으로 증착한 후 상 및 미세구조를 분석하고 색상변화를 통한 광기능 특성을 평가한 후 진주안료의

1. 충북대학교 재료공학과

(충북 청주시 흥덕구 개신동 12)

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

접수일자 : 2006. 3. 23

1차 심사 : 2006. 5. 3

2차 심사 : 2006. 6. 15

심사완료 : 2006. 7. 10

응용가능성을 최종 평가하고자 하였다. 또한 고굴절과 저굴절 층 제질과 재질 두께에 따른 색상변화 특성은 Essential Macleod Program(EMP)의 시뮬레이션을 통하여 실험 결과를 사전 예측하여, 실험 결과와의 일치 여부를 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 RF, DC sputtering 장치 개략도를 그림 1에 나타내었다.

기판은 slide glass에 SiO₂ 코팅된 판을 사용하였으며 중간 반사층으로 Cr과 Al 그리고 저굴절 물질인 TiO₂를 교차 증착하여 다층간섭효과를 극대화하고자 하였다. Cr과 Al 타겟은 99.99 % 상업용 타겟(고순도)을, TiO₂ 타겟은 99.99 % (고순도)의 TiO₂ 분말을 사용하여 직경이 2 inch, 두께 4 mm로 제작, 사용하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 70 ~ 80 mm이며 Ar을 working gas로 사용하였다. 챔버 내의 진공은 로타리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 base pressure는 1×10⁻⁴ torr, working pressure는 1.7×10⁻² torr로 유지한 후 MFC를 이용, Ar 개스에 의한 압력을 조절하였다. 증착 시 인가된 DC 및 RF power는 사용 금속에 따라 TiO₂는 RF 100 W, Cr은 DC 50 W, Al은 RF 50 W였다. 제작된 박막에 대한 상변화 및 성분 분석은 XRD, EDX를 사용하였고 입자크기 및 층 두께는 SEM과 α-STEP으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 다층 박막을 위해 제조된 TiO₂ 타겟의 XRD 분석결과이다. XRD 분석결과 TiO₂ 타겟은 불순물과 이차상이 포함되지 않은 단일상으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

그림 3은 증착 할 다층 박막의 개괄적 구조를 나타낸 그림이다. (a)는 중간층에 반사층인 Cr, (b)는 Al을 각각 10 nm로 고정하고, 반사층 상, 하부에 TiO₂를 300 nm 두께를 증착하고자 하였다.

그림 4는 SEM을 통하여 제조된 다층 박막의 단면 및 표면 사진이다. TiO₂-Cr-TiO₂ 증착한 박막은 100 nm 정도의 입도를 형성하고 약 750 nm의 두께를 형성함을 알 수 있다. 반면 TiO₂-Al-TiO₂ 다층 증착한 박막의 경우 입도는 50 nm 정도, 두께는 약 610 nm로 형성되었음을 알 수 있었다.

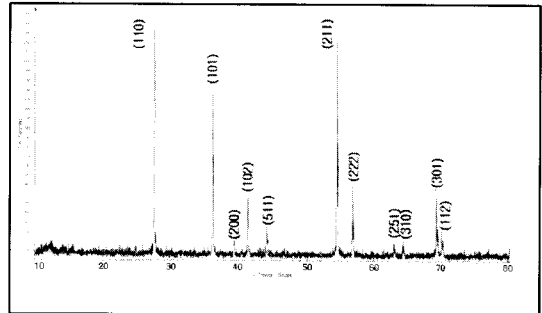


그림 2. TiO₂ 타겟의 XRD 분석 패턴.
Fig. 2. XRD diffraction patterns of TiO₂ target.

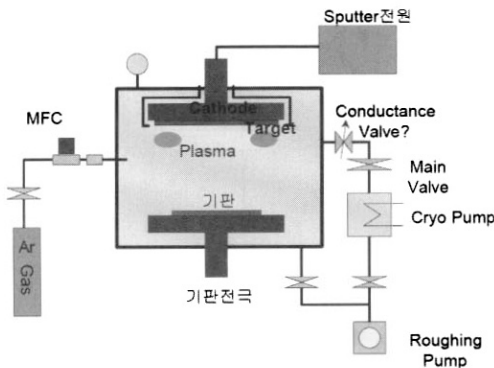


그림 1. DC와 RF sputtering 장치 개략도.
Fig. 1. A schematic diagram of the DC and RF Magnetron sputtering system.

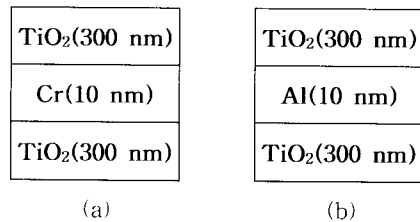


그림 3. Cr과 Al의 개략적인 다층박막.
Fig. 3. A schematic diagram of multi-layered film with Cr and Al; (a) TiO₂-Cr-TiO₂ (b) TiO₂-Al-TiO₂.

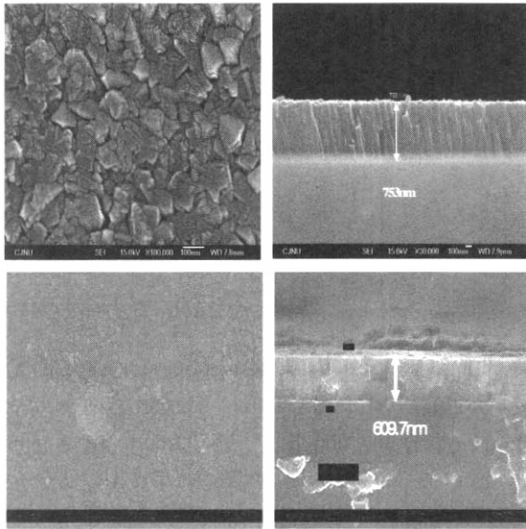


그림 4. $\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$ 박막의 SEM 이미지; (a) 표면, (b) $\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$ 박막의 단면, (c) 표면, (d) $\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$ 박막의 단면.

Fig. 4. SEM images of $\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$ thin film; (a) Surface and (b) cross sectional view of $\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$ and (c) surface and (d) cross sectional view of $\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$.

그림 5는 EMP simulation을 이용하여 중간 반사층으로 Cr과 Al의 두께를 각각 10 nm로 고정 한 후 제조될 다층박막의 광학적 특성 예측결과이다. EMP 도표값의 x 좌표는 색상을 뜻하며 y좌표는 색의 맑고 탁한 정도를 나타내는 채도이다. (a), (b)에는 Cr 반사층을 이용한 다층박막의 반사율과 투과율을 (c), (d)에는 Al 반사층을 이용, 증착한 다층박막의 반사율과 투과율 예측 결과이다. Simulation 결과 Cr 층 대입 시에는 파장대역이 480 ~ 600 nm이며, Al 층 대입 시에는 파장대역이 약간 줄어든 480 ~ 580 nm 범위를 나타내었다. 빛의 투과율과 반사율은 색상변화에 그다지 큰 변화가 없는 blue, violet, yellow, green, orange, red 등의 색상 범위를 각각 나타내었다.

그림 6(a)는 Cr을 반사층으로 (b)는 Al을 반사층으로 이용하여 제조된 다층박막을 스펙트로포토미터를 사용, 구현된 색상 실험 결과이다. 증착된 다층 pigment는 반사층으로 사용된 물질에 따라,

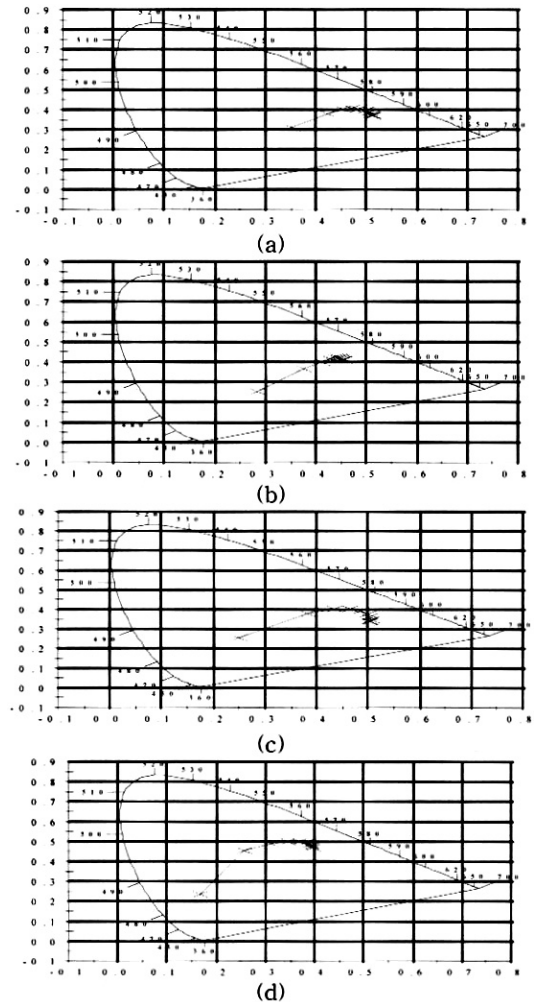


그림 5. Sputter된 층을 EMP를 사용하여 simulation한 결과 값; (a) EMP simulation을 이용한 투과율 data($\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$) (b) EMP simulation을 이용한 반사율 data ($\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$) (c) EMP simulation을 이용한 투과율 data($\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$) (d) EMP simulation을 이용한 반사율 data ($\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$).

Fig. 5. The simulation data using EMP depending on sputtered layer; (a) The transmittance data taken by EMP simulation($\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$) (b) The reflectance data taken by EMP simulation ($\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$) (c) The transmittance data taken by EMP simulation ($\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$) (d) The reflectance data taken by EMP simulation($\text{TiO}_2\text{-Al-TiO}_2$).

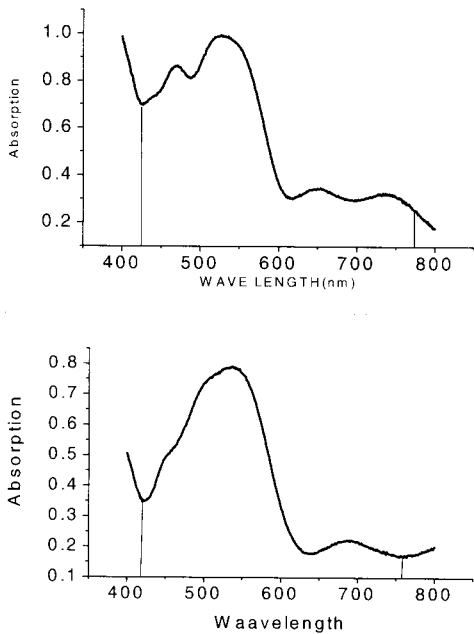


그림 6. 다층박막을 스펙트로포토미터에 의해 흡수율을 분석한 결과 값; (a) $TiO_2-Cr-TiO_2$ 와 (b) $TiO_2-Al-TiO_2$.

Fig. 6. The absorption results taken by spectrophotometer depending on sputtered layer: (a) $TiO_2-Cr-TiO_2$ and (b) $TiO_2-Al-TiO_2$.

입사되는 빛의 각도에 따라 색상이 각기 다르게 나타났다. Cr 층 대입 시 파장영역은 430 ~ 760 nm, Al 층 대입 시에는 420 ~ 760 nm 범위의 파장대를 나타내었다. 중간물질 차이에 따른 파장대의 흡수는 각기 다른 색상 차이를 가져왔으며 흡수율 및 투과율에 대해 bluish purple, purplish blue, greenish blue, green, yellowish green, yellowish orange, yellowish orange, reddish orange, red 등 색상을 보였다. 구현된 색상은 Fig. 5의 EMP simulation 결과 값과 비교 시 파장대역이 약 50 ~ 160 nm로, 약간은 넓어졌으나 주 파장대의 색상 범위를 포함하는 것으로 중간 반사층인 Cr과 Al을 교체 증착 시에도 구현되는 색상 변화는 거의 없어 동일한 결과 값을 나타낸다고 판단된다. 하지만 부분적인 파장 범위의 차는 Cr, Al

을 반사층으로 이용한 2 다층 막의 증착두께 차 및 흡수율과 투과율을 측정한 빛의 각도 차이도 부분적인 영향을 미쳤다고 판단된다.

4. 결 론

기존의 수열합성법과는 다른 DC, RF magnetron sputtering 법을 이용하여 기존의 안료보다 나노 크기를 가지며 색상이 더욱 우수한 안료 pigment 를 제조하고자 하였다. 분말을 소결과정을 통하여 타겟을 제조하였고, 이 타겟을 이용하여 박막을 제조하고 박막의 증착 층수와 중간 반사 층 물질의 변화에 따른 광 특성을 분석하고자 했다.

$TiO_2-Cr-TiO_2$, $TiO_2-Al-TiO_2$ 증착된 다층박막을 스펙트로포토미터와 EMP를 이용한 simulation 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 나타내었다. EMP 분석 결과는 430 ~ 720 nm 범위의 파장대를 가진 blue, violet, yellow, green, orange, red 등의 색상 변화를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] H.-J. Wagner and Ronald H. H. Kröger, "Adaptive plasticity during the development of colour vision", Progress in Retinal and Eye Research, Vol. 24, Iss. 4, p. 521, 2005.
- [2] D. M. Braun and R. L. Jungerman, "Broadband multilayer antireflection coating for semiconductor laser facets", Optics Lett., Vol. 20, No. 10, p. 1154, 1995.

J. of KIEEME(in Korean), Vol. 19, No. 8, August 2006.

- [3] Y. Suzuki, S Nagaoka, and Y Uenishi, "Direct monitoring of thickness and refractive index of optical thin film deposited on fiber end-face", *Optical review*, Vol. 6, No. 1, p. 77, 1999.
- [4] A. Duparre, "Light scattering of thin dielectric films", in *handbook of Optical Properties Vol I*, R. E. Hummel and K. H. Gunther Eds, Boca raton, CRC. 1995.