

CaF₂ 저반사 코팅된 ZnS 윈도우의 8~12 μm 적외선 영역 광학적 특성

이일주^{1,*} · 홍승찬¹ · 김병삼² · 천재경²

¹현대자동차 연구개발본부 전기전자재료개발팀
²쓰리나인 개발팀

Optical Properties of CaF₂ Anti-Reflection Coating On ZnS for 8~12 μm Infrared Region

Ill-Joo Lee^{1,*}, Seung-Chan Hong¹, Byung-Sam Kim², and Jae-Kyung Cheon²

¹Electrical & Electronic Materials Development Team, Hyundai Motor Company, Hwaseong 18280, Republic of Korea
²Development Team, Three-nine Company, Ansan 15616, Republic of Korea

Abstract: Technologies for pedestrian safety are increasingly emphasized by Automakers in advance of autonomous driving vehicles. A Night Vision System attached behind the front grille can reduce fatal accidents, especially during the nighttime, however, consumers may hesitate to adopt such systems on account of their high price. High-cost Germanium is used in commercial Night Vision System windows, and therefore replacing it with a cheaper infrared window material can lead to a more affordable system. To achieve this, Zinc Sulfide (ZnS), which has about 70% transmittance in the Long-Wavelength Infrared region of 8~12 μm, was selected for the window substrate material. In this study, we designed, fabricated and characterized a single layer cost-effective anti-reflection coating on a ZnS window substrate using Calcium Fluoride (CaF₂). The CaF₂ coating was fabricated by E-beam evaporation technique, with Quarter wavelength anti-reflection thickness (QAR). It was characterized by FT-IR, SEM and a thermal camera test module. We found that CaF₂ both side coated the ZnS window and exhibited about 10~15% higher transmittance than the ZnS window substrate. In addition the CaF₂ coating stably bonded to the ZnS substrate without any internal defects. A thermal camera based window test also showed better detection performance with the CaF₂ Coating than a bare ZnS substrate window, which was calculated using the output voltage of the microbolometer thermal sensor.

(Received April 21, 2020; Accepted May 11, 2020)

Keywords: e-beam evaporation, anti-reflection coating, night vision system, long-wave infrared

1. 서 론

최근 전세계적으로 자율주행 기술 고도화에 따라 교통사고 사망자 수를 줄이기 위해 탑승자뿐만 아니라 보행자 안전에 대한 자동차 회사의 역할이 강조되고 있다. 핵심 안전 ADAS(Advanced Driver Assistance Systems) 부품으로 레이더, 라이다, 카메라가 자율주행 자동차의 눈 역할을 하고 있지만 2018년 우버(Uber)의 자율주행 시험차로 인해 발생한 야간 보행자 사망 사고는 자율주행 기술에 대한

소비자의 심리적 불안감으로 이어졌다. [1] 또한 고령화 사회 진입으로 야간 동체 시력 저하가 높은 고령 운전자가 증가함에 따라 야간 안전 부품으로 나이트비전 시스템(Night-Vision System) 적용이 전세계적으로 증대되고 있다. 나이트비전 시스템은 차량의 외측 전방에 장착된 열화상 카메라를 통해 보행자 또는 동물을 구별해낼 수 있는 부품으로 운전자에게 디스플레이를 통해 경고하고 나아가 긴급 제동 시스템과 연계되어 차량이 능동적으로 보행자 사고를 사전에 방지할 수 있다. [2-4]

나이트비전 시스템은 그림 1과 같이 적외선을 투과 및 집광해주는 광학계 소재(윈도우, 렌즈), 투과된 적외선을 감지하여 전기 신호로 변환하는 검출기(볼로미터), 물체 형상

- 이일주: 연구원, 홍승찬: 파트장, 김병삼: 대표, 천재경: 부장
*Corresponding Author: Ill-Joo Lee
[Tel: +82-31-5172-4672, E-mail: ijlee@hyundai.com]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

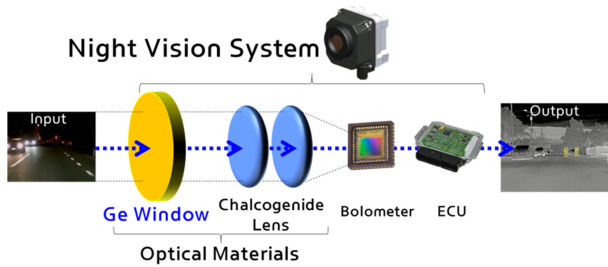


Fig. 1. Configuration of Night Vision System

인식 S/W가 내장된 ECU로 구성되어 있다. 현재 나이트비전 시스템의 최외곽 윈도우는 8~12 μm 영역 장파장 적외선(LWIR)을 투과하면서도 내부 렌즈를 보호하는 역할로 Ge(Germanium)이 적용되고 있다. Ge는 높은 경도와 적외선 영역의 안정적인 투과율로 윈도우 소재로 적합하다. 그러나 Ge는 희소 금속으로 재료비가 높아 전체 시스템 원가 상승의 요인이 된다. 또한 8~12 μm 적외선 영역에서 4.0 수준의 굴절률을 갖는 고굴절 소재로 높은 반사율을 나타내기 때문에 모재 자체의 투과율이 50%에 못 미친다.

ZnS(Zinc Sulfide)는 금속 칼코겐 화합물로 8~12 μm 적외선 영역에서 주요 흡수가 발생하지 않으며 굴절률이 2.2로 비교적 낮은 반사율을 가진다. 또한 열팽창계수가 낮아 산화막 코팅에 유리하고 열적 안정성이 우수하여 굴절률의 온도구배 (dn/dT) 수치가 낮다. 특히 ZnS는 Ge 대비 절반 이하의 원가를 가지며, ZnS의 높은 파괴 강도는 렌즈를 보호하는 윈도우 소재로 적합하여 미사일 돔(dome)과 같은 군수 분야에 활용이 되고 있다. [5,6]

그러나 ZnS는 모재 상태의 투과율이 약 70% 수준으로 카메라 성능확보를 위해서는 저반사 코팅이 필수적이다. 기존의 군수산업을 비롯한 고부가가치 산업용으로 개발된 저반사 코팅들은 다층(multi-layer) 코팅 설계를 기반으로 하기 때문에 자동차 산업 적용성 측면에서 원가 상승의 부담이 큰 기술이다. 민수용으로 사용되는 자동차 분야에서는 광학막의 단순 설계를 통한 성능과 비용의 trade-off 관계에 타협점을 찾을 필요가 있다. 굴절률이 2.2인 ZnS 기판의 반사율 저감을 위한 단층 저반사 코팅의 굴절률은 $n_{\text{coating}} = \sqrt{n_{\text{air}} \times n_{\text{substrate}}}$ 에 의해 2.2의 제곱근으로 1.48 수준에 해당한다. 이에 근접하는 코팅 소재는 금속 불화물계 물질이 주로 대표적이지만 희토류 금속 불화물(LaF₃, PrF₃, CeF₃, YbF₃ 등)은 가격이 비싸며 BaF₂는 물에 용해도가 있다. CaF₂(Calcium Fluoride)는 8~12 μm 영역에서 약 1.3~1.4수준의 굴절률을 갖는 물질로 물에 대한 용해도가 거의 없는 물질이다.

본 연구에서는 나이트비전 시스템용 경제형 ZnS 윈도우의 저반사 효과를 얻기 위해 CaF₂ 물질을 전자빔 증착법(E-beam Evaporation)을 통해 1/4 광학 파장 두께(QAR, Quarter-wavelength Anti Reflection)로 코팅하였다. 코팅의 저반사 효과를 Essential Macleod 프로그램을 통해 예측하였고 이를 실제 투과율 측정 결과와 비교 분석하였다. 나아가 열화상 카메라를 활용한 감지 성능 평가를 통해 저반사 코팅이 모듈 단위의 시스템 성능에 미치는 영향에 대해 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 CaF₂ 코팅 두께 설계

ZnS의 반사율 최소화를 위한 CaF₂의 코팅층 두께의 계산식은 다음과 같다. QAR Thickness = $\lambda_0 / (4 \times n_c)$. 여기서 λ_0 는 저반사 목표 공기 중 파장을 n_c 는 코팅의 굴절률을 의미한다. 이때 저반사 목표 (target)파장은 10.5 μm 으로 선정하였다. 그 이유는 인체가 발산하는 열에너지의 주요 파장이 10.6 μm 으로 알려져 있기 때문이다. [7] 계산을 통해 CaF₂의 QAR 두께는 1988 nm로 약 2 μm 으로 코팅되었을 때 최적의 저반사 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. Essential Macleod 프로그램(Thin Film Center Inc.)을 통해 설계된 코팅을 기반으로 투과율을 예측하기 위해 전산모사를 수행하였다.

2.2 CaF₂ 코팅 윈도우 제작

본 연구에서는 CaF₂ 저반사 코팅을 양면으로 실시하기 위해 전자빔 증착법 공정을 사용하였다. 모재는 지름 33 mm 두께 4 mm의 ZnS CVD 윈도우 (II-VI Incorporated)를 사용하였으며 이는 해외 선진사인 Veoneer의 실제 나이트비전 시스템에 적용되는 Ge 윈도우와 동일한 규격이다. 증착 물질로는 1~3 mm 입자(Granule) 형태의 타겟(4M electro-optics Co.)을 사용하였고 전처리 공정으로 제전건을 이용하여 표면의 이물 제거 작업을 진행하였다. 공정 조건은 챔버 내부 압력 1.5×10^{-5} Torr, 증착 파워 250 mA, 증착 속도 8.0 Å/s로 설정하였으며 내부 수정 진동자를 이용하여 증착 두께를 모니터링 하였다.

2.3 CaF₂ 코팅층 단면 분석

증착된 CaF₂ 코팅층의 두께를 측정하기 위해 코팅된 윈도우를 파단하여 샘플을 채취하였다. 이를 단면 수직 홀더에 장착하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Quanta 450, FEI)을 통하여 코팅층 단면을 확인하

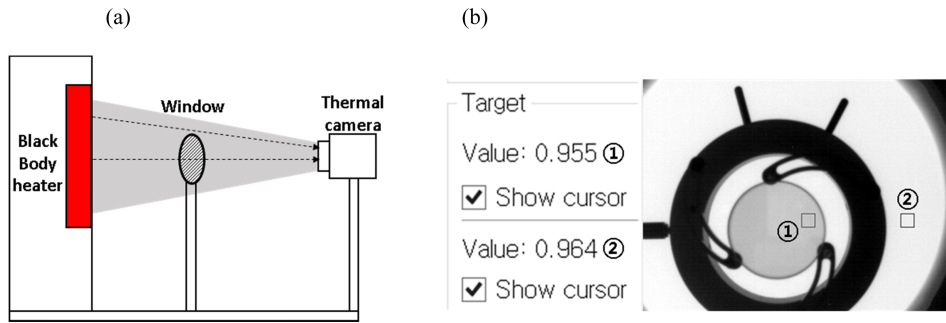


Fig. 2. (a) Schematic of thermal camera based window test (b) Output PC screen during window test (① window mounting zone, ② air zone)

었다. EDS 장비의 Point scanning 기능을 활용하여 코팅층 표면의 성분을 정성적으로 측정하였다. 8~12 μm 적외선 영역의 범위에서 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, IFS 66, Bruker)를 이용하여 수직 입사각으로 ZnS 윈도우 모재와 CaF₂ 코팅된 윈도우의 투과율을 측정하였다.

2.4 열화상 카메라 모듈 평가

제작된 윈도우의 투과 성능을 모듈 단위에서 평가하기 위해 열화상 카메라를 활용한 평가 장치를 제작하였다. 이는 그림 2(a)와 같이 실제 나이트비전 시스템과 유사한 제원으로 제작된 프로토타입 열화상 카메라(LG전자), 흑체 히터(4180 Precision IR Calibrator, FLUKE), 윈도우 장착 지그(zig)로 구성된다. 평가 방법은 25 °C의 흑체로부터 측정되는 두 지점(그림 2(b)의 1,2)의 볼로미터 전압(V_{ref1} 윈도우가 장착될 부분(그림 2(b) 지점 ①), V_{ref2} 윈도우 외부(그림 2(b) 지점 ②))를 기준 전압으로 설정한다. 윈도우를 장착하고 흑체 히터의 온도를 0 °C에서 70 °C까지 10 °C 단위로 변화시킨다. 이때 PC로 송출되는 카메라 화면상에서 윈도우 유무에 따른 두 지점(그림 2(b)의 각 전압(V_w , V_a))을 측정한다. 측정된 전압을 통해 윈도우의 투과 성능을 나타내는 관계식은 다음과 같이 정의한다. $Performance(\%) = (V_w - V_{ref1}) / (V_a - V_{ref2})$. 여기서 V_w 는 흑체의 복사에너지가 윈도우를 투과하여 측정된 전압값을 나타내며 V_a 는 윈도우 외부(지점2)로써 공기중에서의 복사에너지에 의한 전압값을 나타낸다. 즉, 윈도우의 투과율이 높을수록 V_w 가 V_a 에 대한 추종성이 높으므로 투과 성능이 우수한 것을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전산모사 예측 결과

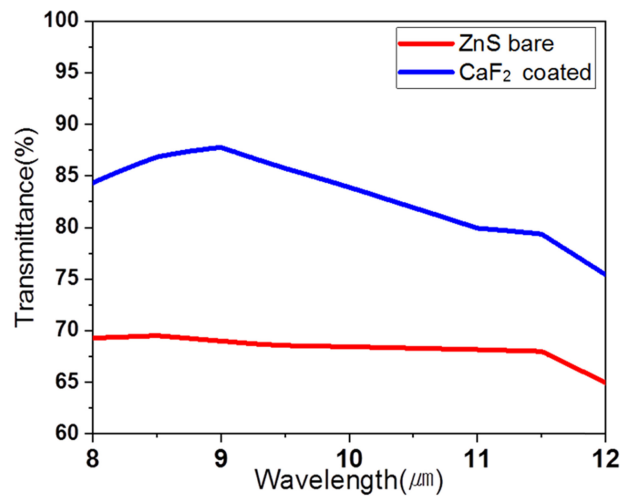


Fig. 3. Window transmittance result from simulation

그림 3은 Essential Macleod 프로그램을 사용하여 ZnS 윈도우 모재(4 mm)와 1/4 파장 두께로 CaF₂가 코팅된 ZnS 윈도우의 투과율 예측 결과이다. 제작된 윈도우 시편의 모재 두께를 반영하기 위해 ‘medium thickness’ 설계를 적용하였고 초기, 최종 매질은 공기(air)로 설정하였다. ZnS 모재의 투과율은 약 70%에 조금 못 미치는 수준으로 나타난다. ZnS의 이론적 표면 반사율은 약 14% 수준이지만 4 mm의 두꺼운 모재 두께로 인해 재료내에서 발생하는 손실이 증대되는 것으로 예상된다. 모재의 두께를 4 mm에서 1 mm로 축소하여 전산모사 예측시 약 1.5~2% 정도의 투과율이 증대된다. 또한 장파장 영역으로 갈수록 투과율이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

CaF₂가 QAR 두께로 양면 코팅된 윈도우는 ZnS 윈도우 모재 대비 8~12 μm 영역에서 투과율이 약 10~18% 증가되는 것을 확인할 수 있다. 약 9 μm 파장에서 가장 높은 저반사 효과를 나타내지만 10~12 μm 적외선 영역에서의 효과는 비교적 적은 편으로 예측된다. 이는 ZnS 모재에

의한 적외선의 흡수가 발생하여 저반사 효과가 적은 것으로 예상된다.

CaF₂의 굴절률은 1.33 수준으로 ZnS와 공기 굴절률 곱의 제곱근인 1.48에 정확하게 일치하지 않는다. 즉, ‘공기/코팅’, ‘코팅/모재’ 계면에서 발생하는 각 반사파의 세기 차이로 인해 완전한 상쇄가 이상적으로 이루어질 수 없다. 이로 인해 전체 영역의 투과율에 추가적인 손실이 발생하는 것으로 사료된다.

3.2 FT-IR 분석 결과

그림 4는 FT-IR 장비로 8~12 μm 적외선 영역에서 두 가지 윈도우의 실제 투과율을 측정된 그래프이다. ZnS 모재의 경우 8~10 μm 영역에서 약 73% 투과율을 나타내며 10~12 μm 영역에서의 흡수가 발생하여 투과율이 저하되는 것을 알 수 있다. 이는 ZnS 격자에서 발생하는 종방향 진

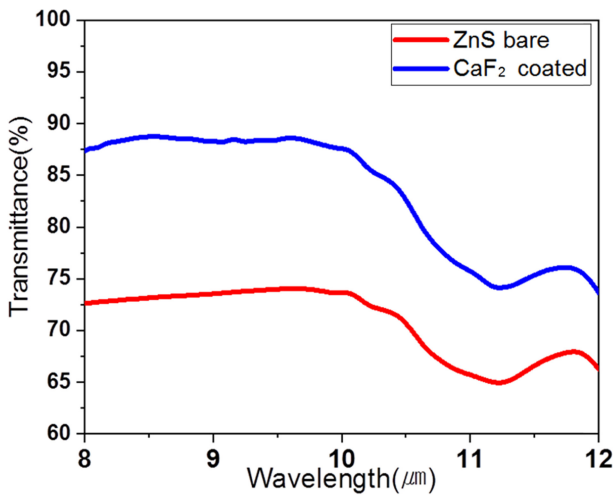


Fig. 4. Window transmittance result from FT-IR

동(Longitudinal Oscillation)과 횡방향 진동(Transverse Oscillation)의 혼합된 진동에너지(Combination band)에 의한 공명 흡수 영역으로 알려져 있다 [5].

CaF₂가 코팅된 ZnS 윈도우의 경우 8~10 μm 영역에서 약 88%의 투과율을 나타내며 모재 대비 약 15% 증대된 것을 확인할 수 있다. 그러나 10 μm 파장 이후부터 점차 투과율이 저하되어 11 μm 파장 부근에서는 약 75% 수준으로 ZnS 모재와 유사한 흡수 형태를 보인다. 이는 모재 대비 약 10%가 증대된 수준으로 앞서 설명한 모재의 공명 흡수로 인해 코팅 저반사 효과가 단파장 영역보다 비교적 낮은 것으로 판단된다.

두 가지 윈도우 사양의 FT-IR 측정 결과는 앞서서 진행한 전산모사 예측 투과율과 유사한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다만 10 μm 파장 이상의 장파장 영역에서의 적외선 흡수는 예측 결과 대비 더 도드라지게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

3.3 미세조직 관찰

그림 5(a)는 CaF₂ 코팅층의 단면 SEM 사진이다. 코팅층의 두께는 약 2.04 μm으로 QAR 목표 두께와 유사하게 증착이 이루어진 것을 알 수 있다. 또한 CaF₂ 코팅층은 ZnS 모재 계면에 박리 현상 없이 우수하게 밀착이 되어 있으며 내부에 기공과 같은 결함은 발견되지 않았다. 코팅층의 성분은 표면 EDS point 분석을 통해 Ca과 F를 정성적으로 확인하였다(그림 5(b)).

3.4 열화상 카메라 모듈 평가 결과

표 1은 각 흑체 온도에 따른 두 가지 윈도우의 볼로미터 전압 측정값(V_w)과 같은 온도 조건에서 공기 중 전압

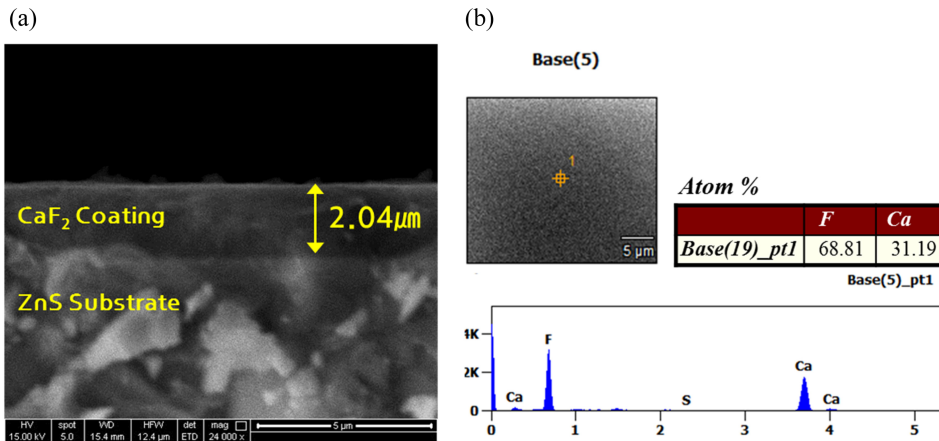


Fig. 5. (a) SEM cross-sectional micrograph of CaF₂ coating (b) EDS point analysis result of CaF₂ coating

Table 1. The result of thermal camera based window test

T(°C)	Results	ZnS	CaF ₂ coated ZnS
0 °C	V _w	0.879	0.873
	V _a	0.854	0.858
	Performance(%)	64.179	77.778
10 °C	V _w	0.897	0.890
	V _a	0.880	0.879
	Performance(%)	60.976	76.190
20 °C	V _w	0.913	0.910
	V _a	0.906	0.906
	Performance(%)	60.000	80.000
30 °C	V _w	0.931	0.932
	V _a	0.933	0.933
	Performance(%)	75.000	83.333
40 °C	V _w	0.954	0.955
	V _a	0.965	0.964
	Performance(%)	72.727	76.744
50 °C	V _w	0.978	0.983
	V _a	1.000	0.999
	Performance(%)	70.886	78.205
60 °C	V _w	1.005	1.015
	V _a	1.039	1.038
	Performance(%)	70.339	79.487
70 °C	V _w	1.032	1.046
	V _a	1.078	1.078
	Performance(%)	70.064	78.981

(V_a)을 나타내었다. 이에 대한 투과 성능은 실험 방법의 관계식에 의해 계산되었다. ZnS 모재 윈도우 사양과 대비하여 CaF₂가 코팅된 윈도우 사양의 투과 전압(V_w)이 모든 온도 조건에서 공기상의 전압(V_a)에 추종성이 높은 것으로 나타난다. 25 °C 흑체에서 측정되는 전압을 기준 전압(V_{ref})으로 설정하였기 때문에 윈도우 투과 전압(V_w)이 25 °C 이하에서는 낮을수록 25 °C 이상에서는 높을 수록 투과 성능이 우수하다. 즉, CaF₂ 코팅 시, ZnS 모재 대비 모든 온도 조건에서 카메라 모듈 단위의 윈도우 투과 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 온도에 따른 각 윈도우의 투과 성능을 나타낸 그래프이다. 흑체의 온도가 30 °C보다 저온으로 갈수록 모든 사양에서 투과 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞선 윈도우의 FT-IR 측정 결과(그림 4)에서 약 9.5 μm를 기점으로 장파장 영역에서 투과율이 저하되는 것으로 설명 가능하다. 빈의 변위법칙(Wien's displacement law)에 의한 온도별 최대 복사 파장은 다음의 식으로 계산

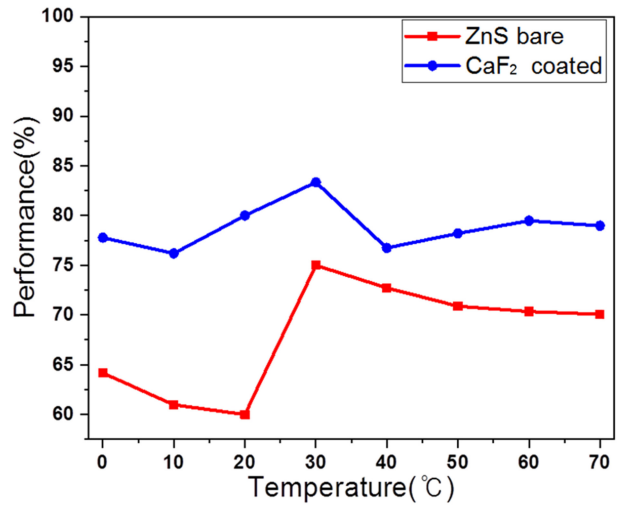


Fig. 6. Window performance result from thermal camera test

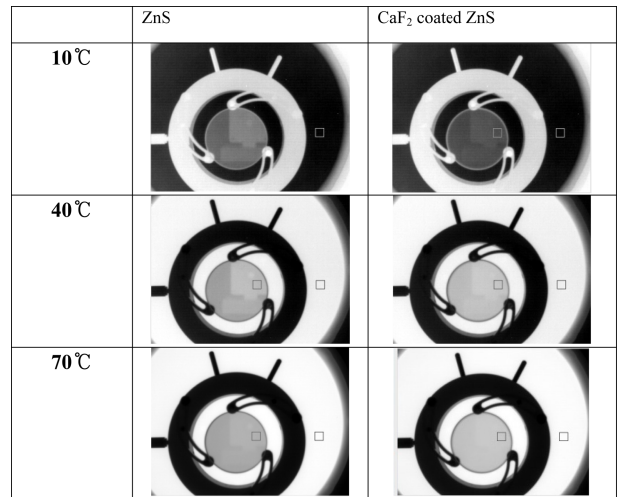


Fig. 7. Output PC screen from thermal camera test at different blackbody temperature. (Left: ZnS, Right: CaF₂ coated ZnS)

되며 30 °C의 온도를 대입하면 약 9.5 μm의 파장이 도출된다. $\lambda_{max} \cdot T = a$. 여기서 T는 흑체의 온도, λ_{max} 은 방사되는 최대 에너지 밀도 파장, a는 상수를 의미한다(2898 μm · K) [8]. 즉, 흑체의 온도가 30 °C 보다 낮은 영역에서는 ZnS 윈도우의 투과율이 떨어지게 되고 이로 인해 열화상 카메라 볼로미터의 감지 성능이 저하되는 것을 의미한다.

그림 7은 흑체의 온도별 열화상 카메라로부터 PC로 송출된 사진이다. 흑체의 온도가 올라감에 따라 배경이 고온을 의미하는 밝은 색상으로 변하게 된다. 각 윈도우의 색상을 보면 CaF₂가 코팅된 ZnS 윈도우가 ZnS 모재 윈도우 대비하여 공기를 통해 입사되는 배경과 유사한 색상을

뜨는 것을 확인할 수 있다. 즉, 투과율이 높은 CaF_2 코팅 윈도우가 장착된 열화상 카메라에서 실제 환경과 더 유사한 온도 측정 화면이 송출되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 차량용 나이트비전 시스템에 적용 가능한 경제형 ZnS 윈도우의 8~12 μm 장파장 적외선 투과율을 향상시키기 위해 전자빔 증착법을 이용하여 CaF_2 단일막 코팅을 진행하였다. CaF_2 코팅 두께는 최적의 저반사 효과를 얻기 위한 QAR 코팅 두께인 2 μm 로 설정하였다. 이에 대한 투과율 예측 그래프를 Essential Macleod 프로그램을 통해 얻을 수 있었고 이를 FT-IR 실측 결과 그래프와 비교 분석하였다. 그 결과 두 그래프에서 유사한 투과율 경향을 나타내는 것을 알 수 있었으며 단파장(8~10 μm), 장파장(10~12 μm) 영역에서 각각 15%, 10% 수준의 투과율 향상 효과를 확인할 수 있었다. 이를 열화상 카메라 모듈 평가를 통해 흑체 온도에 따른 윈도우 사양별 투과 성능을 평가하였으며 CaF_2 가 코팅된 윈도우가 장착된 사양에서 우수한 감지 성능을 확인하였다. 이와 같은 경제형 광학계 소재와 단일층 저반사 코팅은 향후 나이트비전 시스템의 원가 경쟁력을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

트비전 시스템의 원가 경쟁력을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

1. S. Levin and J. C. Wong, *Self-driving Uber kills Arizona woman in first fatal crash involving pedestrian*, <https://www.theguardian.com/technology/2018/mar/19/uber-self-driving-car-kills-woman-arizona-tempe> (2018).
2. K. Schreiner, *IEEE Comput. Graph.* **19**, 6 (1999).
3. S. H. Kim, *The Magazine of the IEIE.* **44**, 23 (1988).
4. J.-E. Källhammer, *Nature Photon.* **1**, 12 (2006).
5. D.C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes*, pp.47-60, SPIE Optical Engineering Press, California (1999).
6. A. Ghosh and A. S. Upadhyaya, *Infrared. Phys. Techn.* **52**, 109 (2009).
7. J. F. Sanchez-Marin, S. Calixto-Carrera, and C. Villaseñor-Mora, *J. Biomed. Opt.* **14**, 024006 (2009).
8. T. L. Bergman, F. P. Incropera, D. P. DeWitt, and A. S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, pp. 836-853, John Wiley & Sons, U.S (2008).