

졸-겔 스피노팅법에 의한 반사방지 및 정전기방지 복층막의 제조 및 특성

이준종 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 11월 13일 접수)

Preparation and Characterization of Anti-reflective and Anti-static Double Layered Films by Sol-Gel Spin-Coating Method

Jun-Jong Lee and Se-Young Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received November 13, 1996)

요 약

졸-겔 스피노팅법을 이용하여 VDT 기판에 반사방지 및 정전기방지 복층막을 코팅하고 코팅졸과 젤분말의 특성 및 코팅막의 전기적, 광학적, 기계적 특성을 조사하였다. 1층막은 복층막의 간섭조건을 만족시키는 굴절율을 얻기 위해 투명 전도성 재료인 ATO(Antimony doped Tin Oxide) 졸과 SiO₂ 졸을 몰비 68:32로 혼합한 ATO-SiO₂ 복합졸을, 2층막에는 저굴절율의 SiO₂ 졸을 사용하였다. 각 코팅막을 450°C에서 30 분간 열처리하였을 때 잔류 유기물은 완전히 제거되었다. ATO막의 표면저항은 3 mol%의 Sb 첨가시 약 $6 \times 10^7 \Omega/\square$ 로 최소를 나타내었고 SiO₂ 졸과의 혼합시 약 30 mol%까지는 표면저항이 완만히 증가하다가 그 이후에는 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, 간섭조건을 만족시키는 조성인 32 mol%에서는 약 $3 \times 10^8 \Omega/\square$ 를 나타내었다. 복층막의 반사율은 550 nm의 기준파장에서 약 0.64%를 나타내었으며 광투과율은 약 3.20% 증가하였다. 복층막의 미소경도는 약 471.4 kg f/mm²로 코팅하지 않은 VDT 기판의 경도와 유사한 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Anti-reflective and anti-static double layered films were prepared on the VDT panel by sol-gel spin-coating method. Their electrical, optical, and mechanical properties were investigated. The outer SiO₂ film with low refractive index was coated over the inner ATO(Antimony-doped Tin Oxide)-SiO₂ film which was prepared by mixing ATO sol with SiO₂ at molar ratio of 68:32 to satisfy the interference condition of double layers. The heat treatment was conducted at 450°C for 30 min where residual organics were completely removed. The sheet resistance of ATO single layer showed the minimum value of $6 \times 10^7 \Omega/\square$ at 3 mol% addition of Sb-and that of SiO₂/ATO-SiO₂ increased slightly with increasing SiO₂ mol% up to 30 mol%, and then increased steeply to the value of $3 \times 10^8 \Omega/\square$ at 32 mol%. The reflectance of double layered films was about 0.64% at the wavelength of 550 nm and the transmittance increased about 3.20%. The hardness of double layered films was almost the same as that of uncoated VDT panel. 471.4 kg · f/mm².

Key words : Sol-gel, Spin-coating, Antistatic, Antireflective, Sheet Resistance, Reflectance, Hardness

1. 서 론

정보통신기술이 고도로 발달함에 따라 인간은 보다 나은 환경에서 간편하게 일을 하게 되고, 이에 부수적으로 TV나 컴퓨터 등 VDT(Visual Display Terminal)의 수요가 기하급수적으로 증가하고 있다. 그러나 이러한 VDT는 인체 공학적인 측면에서 볼 때 해결하여야 할 몇가지의 문제점을 가지고 있다. 첫째는 VDT 표면에 축적되는 정전기적

전하로, 보다 큰 CRT(Cathode-Ray Tube)에 대한 요구가 증가함에 따라 최근에 매우 심각한 문제로 대두되고 있다. 대면적을 가진 CRT의 양극은 약 30 kV에 달하는 고압 작동에너지를 가지고 있으므로 CRT의 on/off 시 VDT 표면에 전기적 하전이 발생하고, 이러한 고압으로 인해 작은 먼지입자들이 부착하여 해상도가 떨어질 뿐만 아니라 사 용시 전기적 충격(shock)의 위험성이 있다. 이러한 문제점은 VDT 표면에 전도성을 가진 산화물막을 입혀서 전하를

이 축적되지 않고 빠르게 빠져나가도록 하는 방법을 통해 해결할 수 있다.¹²⁾ 이때 정전기방지 효과를 나타내기 위한 막의 전도성의 척도는 일반적으로 표면저항(sheet resistance)값으로 나타내는데 이 표면저항값이 낮을수록 전하가 축적되지 않고 빠져나가는 시간이 짧아지므로 정전기 방지 효과가 더 크다고 할 수 있다. 보고³⁶⁾에 따르면 코팅하지 않은 VDT panel의 표면저항값은 $10^{12}\sim 10^{13} \Omega/\square$ 정도를 나타내는데 이 경우 CRT 내에서 약 30 kV의 고압에 의해 발생한 전하는 수 백초까지 panel 표면에 축적되어 남아있게 되지만, 전도성 막을 입혀 표면저항값이 $10^{10}\sim 10^8 \Omega/\square$ 를 갖게되면 1초내에 축적된 전하가 panel을 빠져나가게 되어 정전기방지 효과를 나타내게 된다. 전도성 산화물막의 코팅시 가장 중요한 인자는 막의 전도성과 광투과성을 들 수 있는데 이러한 두 요구조건을 만족시키는 투명 전도성 코팅물질로는 ATO(Antimony doped Tin Oxide)와 ITO(Indium Tin Oxide) 및 AZO (Aluminium doped Zinc Oxide) 등을 들 수 있다.^{6,7)} 이 중에서 전도성으로 볼 때는 ITO와 AZO막이 우수한 성능을 나타내지만 제조공정이 까다롭고 제조원가가 비싸서 대량생산시 생산원가를 높게 되며 막의 내화학성이 다소 떨어지는 단점을 가지고 있다. 한편 ATO 막의 경우 코팅막의 제조시 표면저항값은 대체로 ITO나 AZO막에 비해 떨어지지만 내화학성이 우수하고 SnCl₄, SbCl₅와 같은 저렴한 무기염을 사용하여 코팅용액을 제조할 수 있어 정전기방지막을 위한 대량생산에 적합하다고 할 수 있다.

둘째는 VDT 표면으로부터 빛의 반사에 의한 스크린 해상도의 저하로, 사용자가 화면을 더 편하고 선명하게 보기 위해서는 이러한 표면에서의 빛의 반사를 줄여야 한다. VDT 한쪽 표면에서의 반사율은 약 4~5%를 나타내는데 이러한 빛의 반사는 굴절율이 다른 막을 교대로 코팅하여 코팅막과 기판과의 계면에서 반사되는 빛의 간섭효과를 통해 쉽게 제거될 수 있으며, 복층막의 경우 간섭원리를 통해 이론적으로 표면 반사율이 0이 되도록 하는 각 코팅막의 굴절율과 두께의 관계는 아래와 같다.⁸⁻¹¹⁾

$$n_1/n_2 = (n_s)^{1/2} \quad (1)$$

$$n_1 \times t_1 = \lambda_0/4 \quad (2)$$

$$n_2 \times t_2 = \lambda_0/4 \quad (3)$$

여기서 n_1 과 t_1 은 1층막의 굴절율과 두께, n_2 와 t_2 는 2층막의 굴절율과 두께, n_s 는 기판의 굴절율(VDT 기판인 경우 약 1.54)이며 λ_0 는 간섭막이 필요로 하는 기준파장으로서 일반적으로 가시영역에서 분광도가 가장 큰 550 nm를 기준으로한다. 이 식에 따라 적절하게 조절된 굴절율과 두께를 지닌 고굴절율의 전도성 ATO계 막을 VDT 위에 코팅하고 이 위에 SiO₂ 같이 저굴절율을 갖

는 2층막을 코팅하게 되면 VDT의 두 문제점인 정전기 및 반사를 동시에 제거할 수 있을것으로 기대된다.

이러한 전기 광학용 코팅막을 제조하는 방법에는 스퍼터링(sputtering)법,¹²⁾ 진공증착(evaporation)법,¹³⁾ 열분무(spray pyrolysis)법,¹¹⁾ 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD)법,¹⁵⁾ 졸-겔 침지코팅(dip coating) 또는 스핀코팅(spin coating)법¹⁶⁾ 등이 있으나 스퍼터링법이나 CVD법은 장비가 고가이고 대면적의 코팅에 부적합하므로 열분무법이나 졸-겔 코팅법에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 특히 졸-겔법은 제조비용이 저렴하며, 조성의 제어가 용이하고, 간단한 공정으로 코팅용액을 제조할 수 있으며, 스핀코팅법은 대면적을 가진 VDT 기관의 한쪽면에 균일한 코팅막을 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 졸-겔법으로 ATO와 SiO₂ 코팅용 졸 및 굴절을 보정을 위한 ATO-SiO₂ 복합졸을 제조하여 코팅에 적합하고 안정한 졸의 제조조건을 규명하고자 하였으며 스핀코팅을 통해 복층막을 제조하여 조성 및 열처리조건에 따른 코팅막의 특성과 정전기방지 및 반사방지 효과를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용 졸의 제조

ATO 졸의 출발물질로는 tin(IV) chloride(SnCl₄, 99%)와 antimony pentachloride(SbCl₅, 99%, Aldrich, USA)를 사용하였고, 용매는 2차 증류수, 촉매로는 암모니아수(NH₃OH, Duksan Chem. Co. Inc., Korea)를 각각 사용하였다. SnCl₄를 증류수에 혼합한 후 상온에서 교반하면서 SbCl₅의 첨가량을 0~10 mol%로 변화시켜 가며 첨가하였고 암모니아수를 천천히 적하하여 백색 졸 입자를 형성시켰다. 합성된 졸에 잔류하는 NH₄⁺ 및 Cl⁻ 이온의 효과적인 제거 및 졸 입자의 재용해와 Ostwald ripening 현상¹⁷⁾에 의한 입자의 과대성장을 억제하기 위하여 투석막(Dialysis Membrane, Spectra/por-M.W. Cut off 3500, USA)을 이용하여 2차 증류수로 잔류이온들을 투석 제거하였다. 투석은 증류수의 pH가 일정하게 될 때 까지 반복하였으며 Cl⁻ 이온의 완전한 제거는 AgNO₃(0.5 M)를 적하하였을 때 침전이 형성되지 않는 것으로 확인하였다. 투석처리된 수화졸은 용매인 물의 표면에너지가 높아 코팅에 적합치 않기에 물에 에탄올로 50 vol% 치환하여 최종 농도 0.1 M의 코팅용 ATO 졸을 합성하였다.

실리카 졸 제조용의 SiO₂ 공급원으로 TEOS(Tetra Ethly Ortho Silicate, Si(OC₂H₅)₄, Aldrich, USA)를, 용매로는 에탄올(Oriental Chemical Co., Korea)을, 가수분해

Table 1. Typical Compositions Used to Prepare 100 ml Coating Sols and Typical Values of pH, Initial Viscosity η_i , and Particle Size.

Coating sol	SnCl ₄	SbCl ₅	TEOS	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	pH	Initial viscosity(cP)	Particle size(nm)
	ml	ml	ml	ml	ml			
ATO	1.15	0.05	-	49.35	49.45	7.1	1.72	3-15
ATO-SiO ₂	0.815	0.035	1.35	24.25	73.55	6.2	1.65	6-24
SiO ₂	-	-	4.5	1.5	94	1.2	1.52	-

용 물은 2차 증류수를, 그리고 분산제로는 HNO₃(Duksan Chem. Co. Inc., Korea)을 각각 사용하였다. TEOS와 에탄올을 몰비 1:10으로 혼합하여 상온에서 30 분간 교반한 후 2차 증류수를 TEOS와의 몰비 4로 첨가하여 2 시간 동안 재교반을 통해 가수분해반응을 시켰으며 촉매로 질산을 첨가하여 졸의 pH를 1.2로 유지하였다. 합성된 졸은 과량의 에탄올을 첨가하여 코팅에 적합한 농도로 희석하였다.

ATO-SiO₂ 복합졸은 제조한 ATO 졸과 SiO₂ 졸을 혼합하여 제조하였다. 복합 코팅용액의 조성비는 ATO 졸의 농도인 0.1 M과 같은 농도로 SiO₂ 졸을 제조하여 이들의 혼합 부피비를 통해 조절하였으며, 이때 질산을 촉매로 사용한 SiO₂ 졸을 혼합할 경우 두 졸의 pH 차에 의해 침전이 일어났기 때문에 촉매인 질산을 첨가하지 않은 SiO₂ 졸을 사용하여 60°C에서 24 시간 동안 혼합하였다. 본 연구에서 제조한 코팅용 졸의 조성 및 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 코팅막의 제조

코팅기판으로는 VDT panel (Corning, 16-6PCS)을 사용하였으며 4×4×1.3 cm³의 크기로 절단하여 코팅면을 CeO₂ 미분말로 grinding한 후 초음파 세척기 (ultrasonic cleaner)와 에탄올을 이용하여 세척하였다. 세척과정을 거친 기판을 항온기에서 예열(기판 표면온도가 40° 유지)한 후 스펀코터(spin coater, ABLE Coating M/C, Japan)에 장착하여 스펀속도를 변화시켜 가며 회전하는 동안 각각의 코팅졸을 비이커로 3 ml 적하하여 1 분간 코팅하였다. 복층막에 앞서 ATO 막과 ATO-SiO₂ 막의 물성을 비교 관찰하기 위하여 각각의 코팅막을 입힌 후 다른 온도에서 열처리하였고, 복층막의 코팅시는 열처리온도를 450°C로 고정하여 30분간 행하였다. 열처리된 ATO-SiO₂ 막 위에 같은 방법으로 SiO₂막을 코팅하여 450°C에서 재 열처리하였다. 본 연구에서의 졸 제조 및 코팅공정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 측정 및 분석

졸이 안정하게 분산되는 pH 영역과 등전점(Isoelectric point ; IEP)을 알아보기 위하여 제조한 졸과 VDT

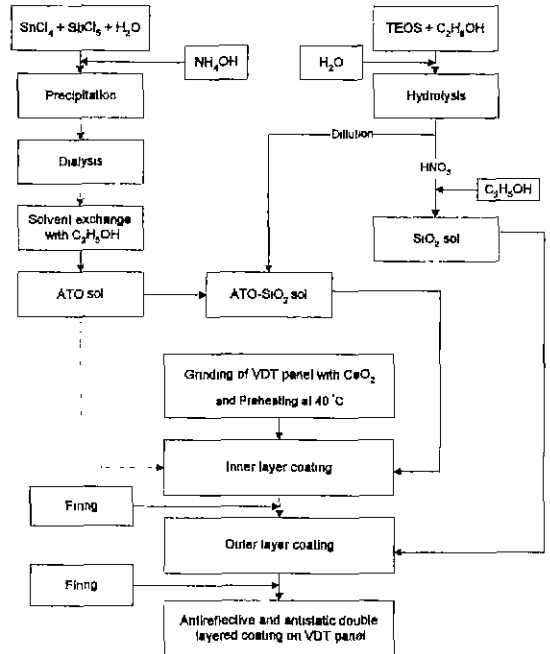


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

기판 분말의 pH 변화에 따른 전기이동도 변화를 전기이동도 측정기(Zeta-sizer 4.0, Malvern, England)를 이용하여 측정하였으며, 레이저 입도 분석기(Autosizer, Malvern, England)와 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope ; TEM, 200KV, Philips, Netherlands)을 이용하여 졸의 입도분석을 행하였다. 온도변화에 따른 코팅막의 열거동 및 상전이 특성을 조사하여 최적의 열처리 조건을 알아보기 위하여, 각각의 졸을 항온기에서 진조시켜 젤 분말을 형성한 후 중량/시차열분석(TG/DTA 92, Setaram, France)을 행하였다.

주사전자현미경(Scanning electron microscope : SEM, Hitachi, H600, Japan)을 사용하여 코팅면의 상태를 관찰하였으며 열처리온도 변화에 따른 코팅막의 상변화를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석(D-Max III X-ray Diffractometer, Rigaku, Japan)을 행하였다 (Target : CuK α , Filter : Ni, Power : 30 kV-10 mA, Scanning speed : 8°/min, Full scale : 800 cps). 코팅막

의 굴절율과 두께는 ellipsometer(Auto EL II, part No. A9819, Rudolph, USA)를 이용하여 파장 632.8 nm에서 측정하였다. 코팅막의 표면저항(sheet resistance)은 표면저항 측정기(MCP-200, Japan)를 사용하여 측정하였으며 광투과율 및 표면반사율을, 파장 400~700 nm 범위에서 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (UV3100, Shimazu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 열처리온도에 따른 코팅막의 표면미소경도 변화를 측정하기 위하여 Vickers Microhardness Tester (MXD-CX 3E, Matsuzawa, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 졸과 겔 분말의 특성

Fig. 2는 합성한 각각의 코팅용 졸 및 기판으로 사용된 VDT 기판을 분해한 분말의 pH에 따른 전기이동도 측정결과이다. ATO 졸의 등전점(IEP, Isoelectric point)은 문헌¹⁸⁾에서 나타나는 SnO₂의 등전점인 4~4.5 보다 낮은 3.4 였으며 이 pH 이상에서는 큰 (-)값의 표면전하를 나타내었다. 이러한 특성으로 인하여 ATO 졸

은 산성영역 보다는 pH 6 이상에서 안정하였으며 실제로 ATO 졸 제조시 암모니아의 적하를 통해 졸 입자를 침전시킬 때 pH=2에서 4 사이에는 아주 큰 응집도를 나타내었고 투석에 의해 전혀 재분산(peptization)이 일어나지 않았기 때문에 본 연구에서는 pH=11까지 과량의 암모니아를 첨가한 후 투석을 통해 pH를 7.5까지 낮추어 안정하게 재분산된 ATO 졸을 얻을 수 있었다. 이러한 ATO 졸의 재분산 특성에 영향을 미치는 또 하나의 인자는 졸의 농도였으며 0.12 M 이상에서는 전기이동도 증후 두께의 감소로 인해 전혀 재분산이 일어나지 않았으므로 0.1 M까지가 재분산의 한계농도인 것으로 생각된다. 한편 합성된 ATO 졸의 pH에 해당되는 VDT 기판의 표면전하도 (-)값을 나타내기 때문에 같은 전하에 의한 반발력으로 인한 코팅성의 저하가 우려되었으나 코팅전 기판의 예열처리를 통해 졸과 기판과의 흡착성을 높여서 코팅하였으므로 표면전하의 문제가 큰 영향을 미치지 않았다. ATO-SiO₂ 졸의 등전점은 pH=3.1로 ATO 졸보다 약간 낮은 값을 나타내었으며 전기이동도의 분포는 ATO 졸과 거의 유사하게 나타났고 SiO₂ 졸의 등전점은 pH=2.6을 나타내었다.

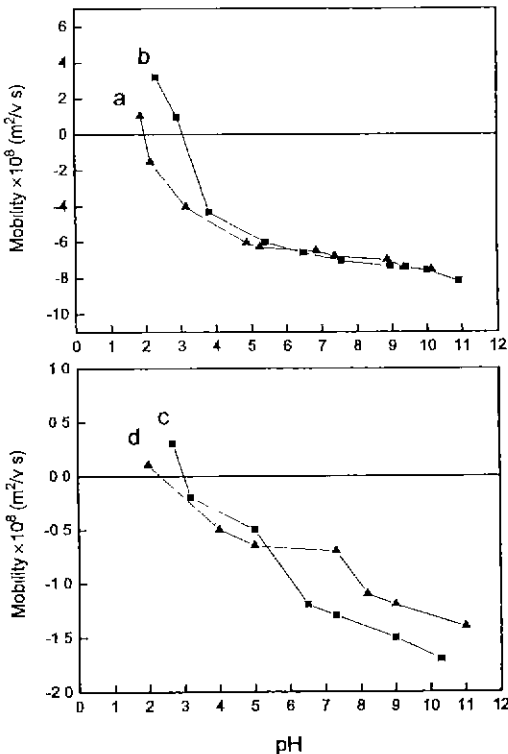


Fig. 2. Electrophoretic mobility changes with pH. (a) VDT panel powder (b) ATO sol (c) ATO-SiO₂ sol (d) SiO₂ sol

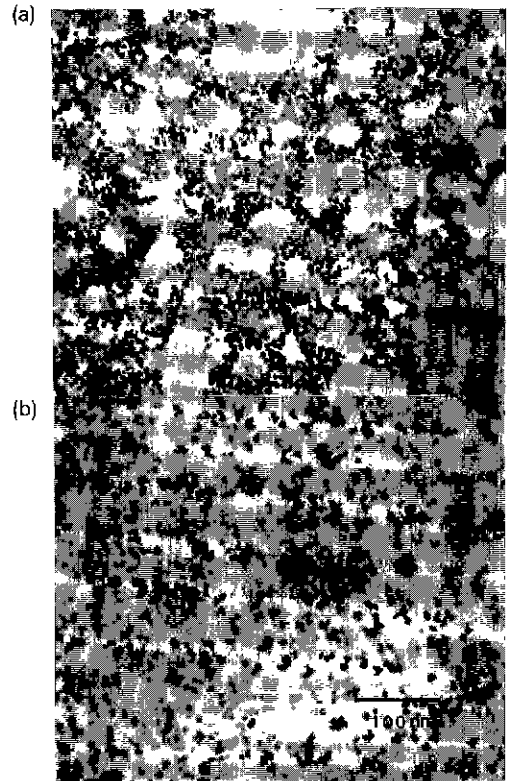


Fig. 3. Transmission electron micrographs of sol. (a) ATO sol (b) ATO-SiO₂ sol

Fig. 3은 합성한 ATO와 ATO-SiO₂ 졸을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰한 결과이다. (a)는 ATO 입자졸의 사진으로 평균입경 7 nm 내외의 크기를 갖는 구형 입자들이 표면에너지를 통해 망목을 형성하고 있는 것으로 나타났으며 약 3~15 nm의 입도분포를 나타낸 입도분석 결과와도 잘 일치하고 있다. (b)인 ATO-SiO₂ 졸의 경우 평균입경 10 nm 내외의 약간 증가한 크기의 ATO 졸입자가 축합구조인 SiO₂ 졸 내에 잘 분산된 것을 볼 수 있다. 이는 ATO 졸과 SiO₂ 졸의 혼합시 SiO₂ 졸의 용매인 저 유전상수의 에탄올 함량이 고 유전상수인 물의 양보다 상대적으로 증가하여 ATO 입자간의 전기이중층 두께를 감소시키고 근접한 입자간의 응집을 유발하여 입자크기가 다소 증가하였으나 축합구조인 SiO₂ 졸이 ATO 입자들의 더 이상의 응집을 방해하는 shield 역할을 하여 전체적인 졸의 분산성은 증가한 것으로 판단된다. 또한 이러한 졸의 미세구조는 코팅막의 열처리단계에서 치밀화 거동에 큰 영향을 줄 것으로 생각된다.

코팅막의 원하는 미세구조와 물성을 얻는데 있어서 각 코팅막의 제조 후의 열처리 단계는 매우 중요하다. 본 연구의 복층막은 전기적 광학적 특성을 요구하는 것이므로 이러한 특성을 나타내기 위해서는 우선 치밀한 막이 얻어져야 하며 또한 각 코팅막의 굴절률과 두께가 정밀하게 제어되어야 한다. 졸-겔법에 의해 제조되는 코팅막은 이러한 특성들이 열처리온도에 크게 의존하므로 재현성 있는 코팅막을 얻기 위해서는 열처리온도에 따른 코팅막의 거동을 주의깊게 관찰하여 최적의 열처리조건을 결정해야 한다. 따라서 열처리온도에 따른 코팅막의 거동을 간접적으로 알아보고 적합한 코팅막의 열처리온도를 정하기 위하여 제조한 ATO 및 ATO-SiO₂ 졸과 SiO₂ 졸 용액을 항온기에서 건조시켜 겔 분말을 얻은 후 시차열분석 및 중량분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. ATO 겔 분말의 경우 약 190°C 부근에서 흡착수의 증발에 따른 흡열 피크가 나타나고 있으며, 약 336°C 부근에서 비정질 겔의 결정화에 따른 발열 피크가 나타나는 것으로 보아 ATO 겔의 결정화는 이 온도 부근에서 온도 증가와 함께 서서히 진행되는 것으로 보인다. 이처럼 저온에서 결정화가 일어나는 것은 졸의 입자가 10 nm 이하의 미세한 크기를 갖고 있어 비표면적과 반응성이 크기 때문인 것으로 생각된다. 중량분석에 따르면 겔 분말의 대부분의 중량감소는 250°C 이하에서 흡착수의 제거와 함께 일어났으며 400°C부터는 거의 일정하였고 600°C까지 약 12%의 무게감소를 나타내었다. ATO-SiO₂ 겔 분말도 비슷한 열거동과 중량감소를 나타내었으나 ATO 겔에서 나타났던 결정화 피크는 나타나지 않았는데 SiO₂ 첨가가 ATO 입자간의 반응성을 감소시켜 결

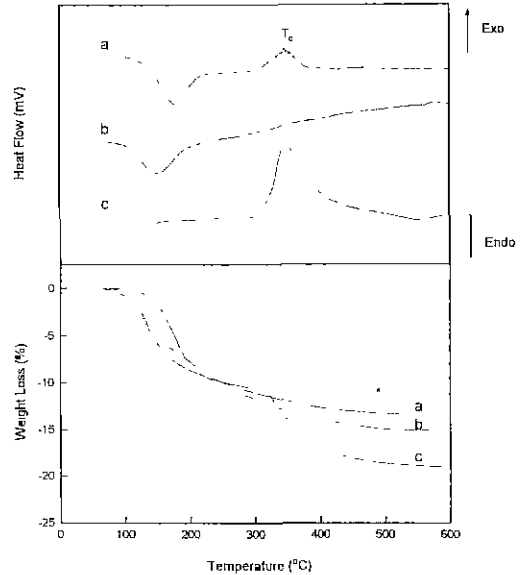


Fig. 4. TG/DTA curves of (a) ATO, (b) ATO-SiO₂, and (c) SiO₂ gel.

정화온도를 고온으로 이동시킨 것으로 여겨진다. SiO₂ 겔에서는 용매인 알코올의 휘발에 의한 130°C 부근의 흡열 피크와 TEOS의 미반응 에탄올기의 연소에 의한 발열 피크가 348°C에서 나타났다. 중량곡선은 150°C와 310°C에서 2회에 걸쳐 커다란 감소현상을 나타내었으며 420°C부터 거의 일정하게 유지되었고 총 무게감소는 약 18.5%로 ATO계 겔 분말보다 큰 중량감소를 나타내었다. 열분석 결과를 통해 코팅막의 열처리온도는 흡착수 및 잔류 유기물이 거의 제거되는 450°C가 적당할 것으로 판단하여 이 온도를 열처리온도로 결정하였다.

3.2. 코팅막의 특성

Fig. 5는 VDT 기관에 각각의 코팅액으로 단층 코팅막을 입힌 후 다른 온도에서 열처리하여 측정된 X-ray 회절분석 결과이다. ATO 막의 경우 300°C의 열처리온도에서부터 SnO₂의 rutile 구조인 cassiterite 결정상의 (110), (101), (211) 주 결정면에 대한 회절피크가 나타나고 있으나 피크의 크기로 판단할 때 코팅막은 결정분율이 적은 비정질상으로 존재한다고 생각되며 450°C에서 열처리된 막의 경우 피크가 분명하게 드러나고 있어 막의 결정화가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있다. 시차열분석의 결과에서 ATO 겔의 최대결정화 속도를 나타내는 피크가 336°C에서 관찰되었으므로 ATO 막의 X-ray 회절분석 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. 한편 ATO-SiO₂ 막은 300°C의 열처리온도까지 비정질상을 유지하였으며 450°C의 온도에서 결정피크를 나타내었으므로 SiO₂의 첨

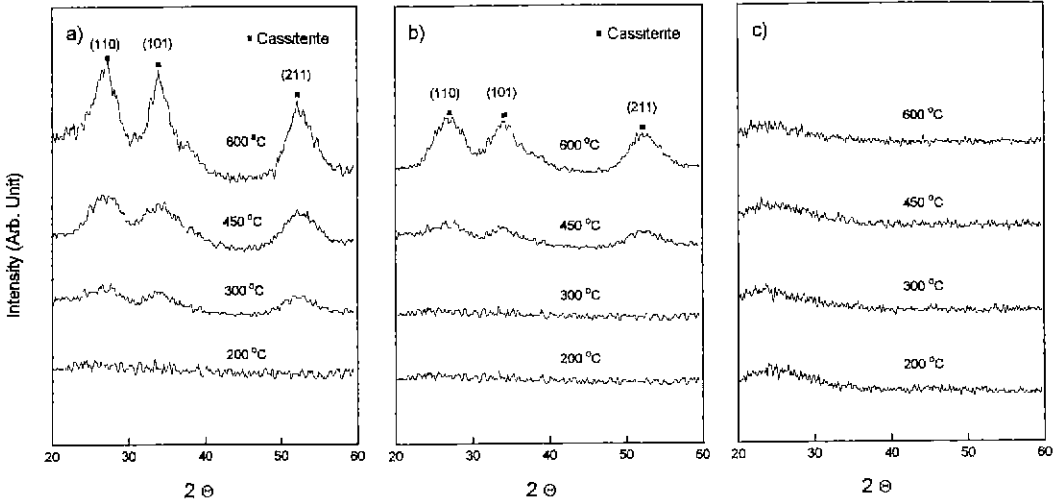


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of a) ATO, b) ATO-SiO₂, and c) SiO₂ films with various heating temperature.

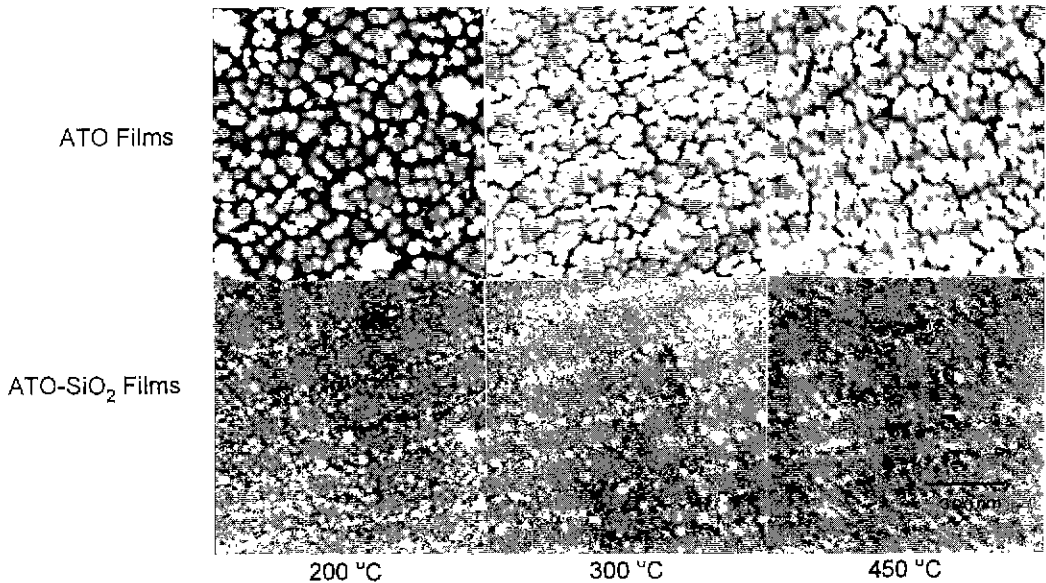


Fig. 6. Scanning electron micrographs of ATO and ATO-SiO₂ films at various heating temperature.

가가 ATO 막의 결정화를 지연시키는 것으로 생각할 수 있다. SiO₂ 막의 경우는 600°C의 열처리시까지 비정질상을 유지하였다.

전기이동도측정 결과에서 나타났듯이 VDT 기판과 ATO 줄의 동일 표면전하에 따른 코팅성 저하를 우려되었으나 CeO₂ 분말을 이용하여 VDT의 표면에 미세한 홈을 내어 줄의 흡착성을 증가시켰으며 코팅전 예열처리를 하였기 때문에 균질한 코팅막을 얻을 수 있었다. 하지만 스프인코팅은 원형의 기판에 적합한 방법이므로 VDT 기판

의 네 모서리부분은 회전시 원심력의 차이로 인하여 얼룩이 발생하였다. 또한 VDT는 평판이 아닌 곡률을 가지고 있기 때문에 코팅부위에 따라 막의 미세한 두께차가 일어날 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서의 모든 측정은 코팅된 기판의 중심 원형부를 기준으로 하였다.

Fig. 6은 ATO 및 ATO-SiO₂ 코팅막의 열처리온도에 따른 표면구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. a)의 ATO 막은 원형의 줄 입자들이 3차원적으로 배열되어 있으며 열처리온도가 증가할수록

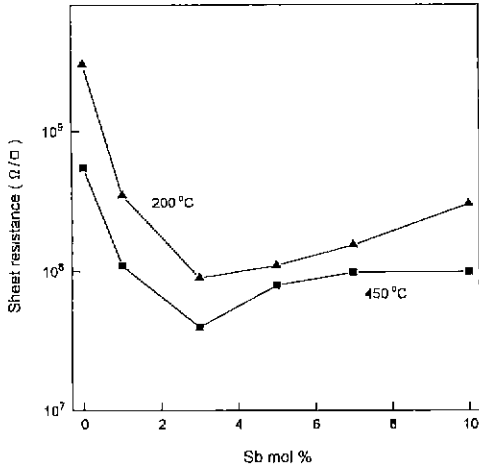


Fig. 7. Variation of sheet resistance of ATO films with various amounts of Sb.

응집되는 모습을 나타내고 있다. 450°C의 열처리시에도 응집된 입자들 사이의 기공들이 존재하여 완전한 치밀화가 이루어지지 않았다. 코팅막을 구성하고 있는 입자크기는 약 40 nm로 졸 상태에서의 입자크기보다 상당히 증가하였는데 이는 코팅시 용매의 휘발에 따른 입자성장애 기인하는 것으로 보인다. b)의 ATO-SiO₂ 막의 미세구조는 ATO 막과 상당히 다른 모습을 나타내었다. 200°C의 열처리온도에서는 다소 거친 표면에 응집된 졸 입자들이 나타났으나 열처리온도가 증가하면서 조대한 입자들이 사라지고 점차 매끄러운 막이 형성되었다. 450°C의 열처리에는 거의 치밀한 구조를 나타내고 있는데 이는 중축합구조인 SiO₂가 ATO 입자간의 결합제 역할을 하여 이처럼 치밀한 미세구조를 갖는 막을 형성하게 하는 것으로 보인다.

Fig. 7은 막두께 75 nm인 ATO 코팅막의 Sb 첨가량과 열처리온도에 따른 표면저항값의 변화를 측정된 결과이다. 코팅막의 표면저항은 Sb가 첨가되면서 낮아지다가 3 mol%의 첨가시 각 열처리온도에서 최소를 나타내었으며 그 이상의 첨가시에는 다시 증가하였다. 이는 원자가 +5가인 Sb가 +4가인 Sn과 치환되면서 생성된 잉여 전자들로 인해 전자 이동자(carrier)의 농도를 증가시켜 막의 전도성을 증가시켰으나 4 mol% 이상의 첨가시에는 SnO₂ 구조의 무질서도를 증가시켜 전자 이동자들의 이동도(mobility)가 감소되어 전도성이 다시 감소하는 것으로 여겨진다. 따라서 ATO계 코팅졸의 Sb 함량은 표면저항의 최저치를 나타내는 3 mol%가 최적이라고 판단하였다.

Fig. 8은 SiO₂ 첨가량에 따라 450 °C에서 열처리된 ATO-SiO₂ 코팅막의 표면저항 및 굴절율의 변화를 측정된 결과이다. 코팅막의 굴절율은 저굴절율을 갖는 SiO₂ 함량

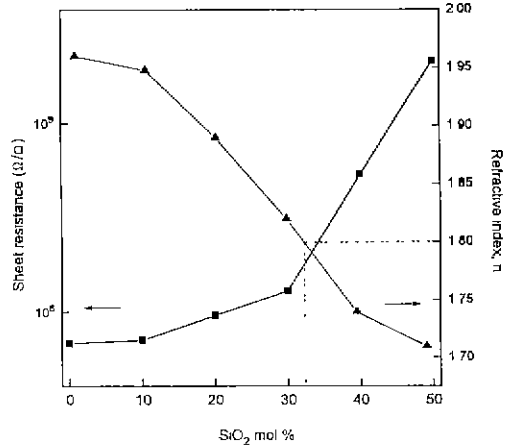


Fig. 8. Variation of sheet resistance and refractive index of ATO-SiO₂ films with contents of SiO₂. (heat-treatment : at 450°C for 30 min)

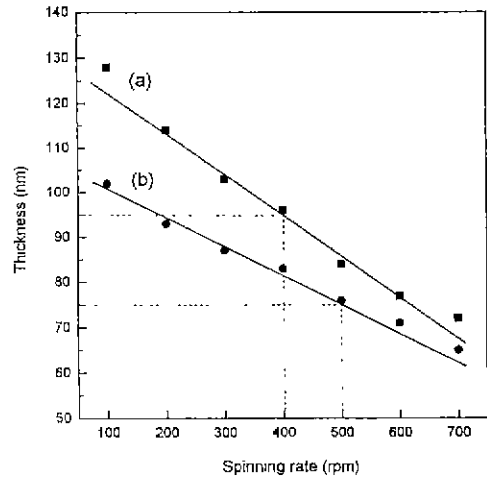


Fig. 9. Thickness changes of SiO₂ and ATO-SiO₂ films with spinning rate (a) SiO₂ film (b) ATO-SiO₂ film

이 증가함에 따라 감소하였으며 복층막에서 1층막의 간섭조건에 필요한 1.8의 굴절율은 SiO₂ 32 mol%에서 얻을 수 있었다. 코팅막의 표면저항은 처음 30 mol%의 SiO₂ 첨가시까지 완만한 증가를 나타내었으며 이 후부터 급격하게 증가하였는데 절연성 SiO₂의 소량 첨가시에는 코팅막의 치밀도가 오히려 증가하여 전도성의 큰 감소가 나타나지 않은것으로 생각된다. 한편 복층막의 조성에 해당되는 32 mol% SiO₂ 함량에서의 표면저항은 약 3×10⁸ Ω/□를 나타내어 VDT 기판에 축적되는 정전기적 전하를 제거할 수 있는 전도성을 나타내었다.

스펀코팅에서 코팅막의 두께를 지배하는 인자로는 졸

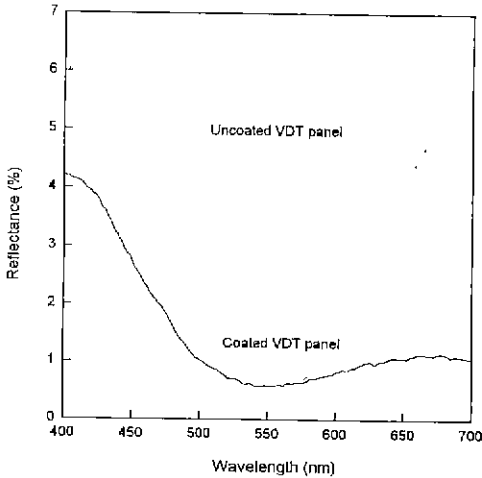


Fig. 10. Reflectance of $\text{SiO}_2/\text{ATO-SiO}_2$ double layered films.

의 농도, 점도, 밀도, 용매의 휘발속도와 열처리온도 및 회전각속도 등을 들 수 있다.¹⁹⁾ 본 연구에서는 다른 모든 인자들을 고정시키고 스피코팅 회전각속도 변화에 따라 코팅막의 두께를 조절하고자 하였다. 또한 코팅기판으로 사용한 VDT는 자체의 무게 때문에 수 천 rpm의 빠른 회전각속도에 의한 코팅이 어려웠으므로 코팅율을 저농도로 희석하여 수 백 rpm 이하의 저속코팅으로도 간섭조건을 만족시키는 두 코팅막의 두께를 얻을 수 있도록 하였다. Fig. 9는 스피코팅의 회전각속도에 따른 코팅막의 두께변화를 측정된 결과이다. ATO-SiO_2 및 SiO_2 코팅막 모두 회전각속도가 증가함에 따라 막두께는 거의 선형적으로 감소하였으며 약 500과 400 rpm에서 각각 원하는 두께의 코팅막을 얻을 수 있었다.

Fig. 10은 열처리된 $\text{SiO}_2/\text{ATO-SiO}_2$ 복층막의 표면반사를 측정결과를 나타내고 있다. 코팅전 VDT 기판의 표면반사율은 약 4.4%였고 복층막으로 코팅된 VDT 기판의 반사율은 400~700 nm의 파장범위에서 0.64~4.2%의 분포를 나타내어 전체적인 반사율을 크게 감소시켰다. 최소반사율은 540~560 nm 파장범위에서 약 0.64%를 나타내었는데 간섭조건을 만족하는 복층막의 이론반사율은 550 nm 파장에서 0이 되어야 하지만 평판이 아닌 VDT 기판으로는 막두께의 정밀한 제어가 쉽지 않았기 때문에 이러한 오차를 나타낸 것으로 생각된다. 하지만 현 VDT의 반사방지 효과를 1~1.2% 이하의 반사율로 규정하고 있다는 점을 고려할 때 $\text{SiO}_2/\text{ATO-SiO}_2$ 복층막은 VDT 기판의 시각적 방해물 거의 일으키지 않는 우수한 반사방지효과를 나타내고 있다고 할 수 있다.

Fig. 11은 ATO, ATO-SiO_2 단층막 및 $\text{SiO}_2/\text{ATO-SiO}_2$ 복층막으로 코팅된 VDT 기판의 광투과율을 파장

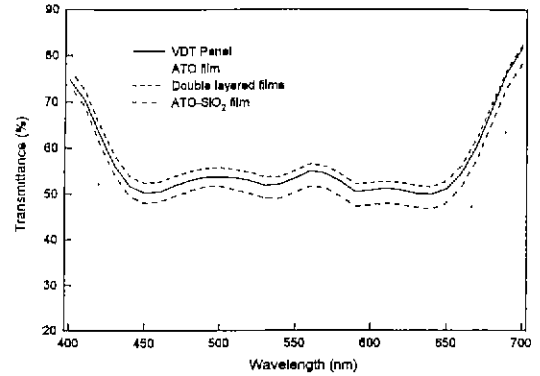


Fig. 11. Transmittance of uncoated and coated VDT panel.(heated at 450°C for 30 min)

Table 2. Comparison of Vickers Hardness of VDT Panel and Films Prepared with Heating Temperature. (Unit : $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$)

Sample \ Temp.	200°C	300°C	450°C
VDT Panel	473.8		
ATO Film	376.5	381.3	396.4
ATO-SiO ₂ Film	411.7	425.5	437.8
SiO ₂ Film	448.5	456.5	471.4

400~700 nm의 범위에서 측정된 결과이다. VDT 기판의 투과율은 기준파장 550 nm를 기준으로 약 53%를 나타내었고 이러한 VDT의 투과율을 감안하여 계산된 ATO막의 투과율은 79.6%를 나타내었으며 ATO-SiO_2 막은 약 93%의 상대적으로 높은 투과율을 나타내었다. 앞선 X선 회절분석에서 ATO-SiO_2 막의 경우 450°C 의 열처리시 결정상의 존재가 확인되었고 이러한 결정상에 의한 광산란 등의 광손실이 우려되었으나, 투과율 측정 결과로 미루어볼 때 450°C 의 열처리온도에서는 광산란을 일으킬수 있는 크기의 결정성장이 이루어지지 않은 것으로 판단되며, 또한 SiO_2 의 첨가로 인해 치밀한 구조를 갖는 코팅막이 형성된 것이 이러한 투과율 증가의 원인이 되는 것으로 생각된다. 한편 $\text{SiO}_2/\text{ATO-SiO}_2$ 복층막의 투과율은 약 3.20% 증가하였으며 간섭현상에 의해 감소된 반사율과 잘 일치하였다.

Table 2는 VDT 기판위에 코팅한 ATO, ATO-SiO_2 및 SiO_2 막의 Vickers hardness 측정결과이다. 코팅막의 미소경도는 열처리온도에 따라 증가하였고 SiO_2 , ATO-SiO_2 , ATO막의 순으로 높은 경도치를 나타내었으며 SiO_2 막을 450°C 로 열처리했을때 가장 높은 $471.4 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 를 나타내었다. 코팅되지 않은 VDT 기판의 경도

는 약 473.8 kg f/mm²를 나타내었고 복층막 경도는 2층 막인 SiO₂막에 의해 결정되므로 본 연구의 SiO₂/ATO-SiO₂ 복층막의 경도는 VDT 기관의 경도와 거의 비슷한 값을 갖는 것으로 판단된다.

4. 결 론

졸-겔 스펀코팅법으로 제조한 반사방지 및 정전기방지용 SiO₂/ATO-SiO₂ 복층막에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 투석법을 이용하여 평균입경 약 7 nm인 미세한 ATO 입자졸을 합성하였고 32 mol%의 SiO₂ 졸과 혼합하여 SiO₂의 중축합구조에 ATO 입자가 분산된 ATO-SiO₂ 복합졸을 합성하였다.

2. ATO-SiO₂ 막의 굴절율은 SiO₂ 함량이 증가함에 따라 감소하여 32 mol%에서 간섭조건을 만족시키는 약 1.8의 굴절율을 얻을 수 있었으며, ATO-SiO₂ 및 SiO₂ 막의 두께는 회전각속도 500과 400 rpm에서 각각 약 75 nm와 95 nm였다.

3. ATO 막의 표면저항은 열처리온도가 증가할수록 감소하였으며 450°C에서 Sb 3 mol% 첨가시 6×10⁷ Ω/□으로 최소를 나타내었다. ATO-SiO₂ 막의 표면저항은 SiO₂ 함량이 증가함에 따라 증가하였고 32 mol%의 첨가시 3×10⁸ Ω/□를 나타내었다.

4. SiO₂/ATO-SiO₂ 복층막의 반사율은 기준파장인 550 nm에서 약 0.64%로 최소였으며 광투과율은 약 3.20% 향상되었다.

5. SiO₂/ATO-SiO₂ 복층막의 미소경도는 약 471.4 kg f/mm²로 코팅하지 않은 VDT 기관의 경도와 유사하였다.

감사의 글

본 연구는 (주) LG 전자의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. Ono, Y. Ohtani, K. Hiratsuka and T. Morimoto, "A New Antireflective and Antistatic Double-layered Coating for CRTs," *SID 92 DIGEST*, 511-513
 2. H. S. Tong and G. Prando, "Hygroscopic Ion-induced Antiglare/antistatic Coatings for CRT Applications,"

SID 92 DIGEST, 514-516.
 3. Yoshishige Endo, Masahiko Ono, Toshihiro Yamada, "An Antireflective and Antistatic Coating for CRTs Using Ultra-Fine Particles," *SID 91 DIGEST*, 53-56.
 4. H. Kawamura, Y. Tomita, T. Kawamura, M. Miyazaki, K. Kobara, "A New Anti-static Anti-reflection Coating for CRTs Using Ultrafine Particles," *SID 93 DIGEST*, 209-212
 5. U.S. Patent. 5,169,565.
 6. M. Cable and J. M. Parker, *High-Performance Glasses*, p 76, Blackie, Glasgow and London (1991).
 7. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *J. Non-Cryst. Solids*, 102, 1-46 (1983).
 8. M. Onodera, H. Matsuda, H. Mori, and T. Ito. "A color Display Tube with a High-contrast and Anti-reflection Coating," *SID 94 DIGEST*, 823-826.
 9. T. Kawamura, H. Kawamura, K. Kobara, "Antireflection Coating for Inner Surface of CRT Faceplate," *SID 91 DIGEST*, 49-52.
 10. 윤태일, 최세영, 이용근, 이재호, "Sol-Gel 침지법에 의한 SiO₂-TiO₂계 저반사 박막의 제조 및 특성," *요업학회지*, 30(9), 775-783, (1993).
 11. L.C. Klem, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, pp. 49-138, Noyes Publications, 1988.
 12. F. C. Stedile and B. A. S. De Barros, Jr., "Characterization of Tin Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering," *Thin Solid Films*, 170, 285-291 (1989).
 13. D. W. Lane, J. A. Coath, K. D. Rogers, B. J. Hunnikin and H. S. Beldon, "Optical Properties and Structure of Thermally Evaporated Tin Oxide Films," *Thin Solid Films*, 221, 262-266 (1992).
 14. Chitra Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale and V. G. Bhide, "Structural Properties of SnO₂:F Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique," *Thin Solid Films*, 164, 261-264 (1988).
 15. J. Melsheimer and D. Ziegler, "Thin Tin Oxide Films of Low Conductivity Prepared by Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, 109, 71-83 (1983).
 16. N.D.S. Mohallem and M.A. Aegerter, "Multilayer SiO₂ and TiO₂ Coatings on Glasses by Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 526-530 (1988).
 17. C. J. Brunker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990
 18. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, Inc., 1995.
 19. Bornside, "Spin coating. One-dimensional Model," *J Appl. Phys.* 66(11), 1 December 1989, 5185-5193.