

졸-겔 침지법에 의한 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 계 다공질 저반사 코팅막 제조 및 특성

김상진 · 한상목 · 신대용 · 김경남*

강원대학교 재료공학과

*삼척산업대학교 재료공학과

(1997년 6월 18일 접수)

Preparation and Characterization of Porous Low Reflective Coating Films for $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ System by Sol-Gel Dip-Coating Method

Sang-Jin Kim, Sang-Mok Han, Dae-Yong Shin and Kyung-Nam Kim*

Dept. of Mater. Eng., Kangwon Nat'l. Univ.

*Dept. of Mater. Eng., Samchok Nat'l. Univ.

(Received June 18, 1997)

요 약

$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 계 다공질 저반사 코팅막을 졸-겔법에 의하여 부분 가수분해시킨 TEOS와 $\text{Zr}(\text{O}-\text{nC}_3\text{H}_7)_4$ 의 혼합알콕 사이드용액으로부터 제조하였다. HCl과 H_2O 의 첨가량이 0.3 mole과 4 mole인 $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ 코팅막을 600°C 에서 열처리하였을 때, 비표면적은 $378 \text{ m}^2/\text{g}$, 총기공부피는 $0.254 \text{ cm}^3/\text{g}$, 평균기공경은 $30\text{-}50\text{\AA}$ 이었으며 550 nm 의 기준파장에서의 광투과율은 95.38%로, 모유리에 비하여 광투과율은 4.38% 증가하였다.

ABSTRACT

Porous low reflective coating films of $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ system were prepared from the mixed alkoxide solutions of $\text{Zr}(\text{O}-\text{nC}_3\text{H}_7)_4$ and partially prehydrolyzed TEOS by the sol-gel method using the dip-coating technique. In the case of $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ porous coating films with HCl and H_2O content was 0.3mole and 4mole, $378 \text{ m}^2/\text{g}$ of the specific surface area, $0.254 \text{ cm}^3/\text{g}$ of total pore volume, $30\text{-}50\text{\AA}$ of average pore diameter. The transmittance of $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ porous coated films was 95.38% at the wavelength of 550 nm , compared with the parent glass, the transmittance was increased with 4.38%.

Key words : Porous low reflective coating film, Sol-gel method, Dip-coating technique

1. 서 론

일반적인 유리는 약 7~10%의 반사율로 광학적인 특성을 감소시키기 때문에, 반사에 의한 손실을 줄이는 것이 유리의 광학적 응용에 있어 중요한 문제이다.^{1,3)} 즉, computer, TV 등의 각종 스크린 모니터는 가시광 영역에서 빛의 반사로 인하여 선명한 화면을 얻을 수 없다는 것이 문제가 되고 있다.^{4,6)}

유리표면의 반사율을 감소시키는 방법으로는 표면의 굴절률을 공기와 같은 1.0이 되도록 하고 내부로 들어갈수록 물질의 내부와 굴절률이 같아지도록 굴절률을 연속적으로 변화시키는 방법과 유리표면의 반사광을 상쇄시킬 수 있는 간섭막을 코팅하는 방법 등이 실용화되고 있다.^{7,8)}

전자의 방법은 균일하고 연속적인 기공률의 변화가 곤란하다는 단점을 가지고 있으나, 후자의 방법은 유리에 일련의 코팅공정만 행하면 되기 때문에 비교적 간단하고 응용범위가 넓다.

유리표면에 코팅막을 형성하는 방법으로는 sputtering법⁹⁾, evaporation법¹⁰⁾, sol-gel coating법^{11,12)} 등이 이용되고 있으며 이중 sputtering법과 evaporation법은 고진공을 유지하여야 하며 대면적의 코팅이 곤란하고 제조단가가 비싸다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 최근에 들어와 세라믹스의 제조법으로 각광을 받고 있는 sol-gel coating법은 저온에서 균질하고 고순도인 코팅막의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

Sol-gel dip coating법¹¹⁾으로 저반사 코팅막을 형성시키는 방법으로는 굴절률 차이가 큰 두개 이상의 다층 코

팅막을 제조하여 빛의 간섭효과를 이용하는 방법^{12,13)}과 저반사 조건을 만족시키는 단층 코팅막을 형성시키는 방법¹⁴⁾이 있다. 그러나 다층 코팅막의 경우, 각 코팅막의 굴절률과 두께를 정확히 조절해야 한다는 어려움과 dipping과 열처리 공정을 반복해서 행하여야 한다는 단점을 가지고 있으며^{15,16)}, 단층 코팅막의 경우에는 굴절률이 일반 유리기판 굴절률의 평균근인 1.23 정도가 되어야 하지만 실제로 이와 같은 굴절률을 가지는 물질은 존재하지 않는다.⁵⁾ 그러나 코팅막 내에 빛의 파장보다 작은 기공을 균일하게 분포시킴으로써 저반사코팅막의 조건을 만족시키지 못하는 물질이라도 다공성을 이루게 하여 저반사 조건에 근접하는 굴절률을 갖도록 하면 빛의 반사를 감소시킬 수 있다.¹⁴⁾

따라서, 본 연구에서는 저온에서 고순도, 고균질 코팅막의 제조가 가능하며 제조방법이 비교적 간단한 sol-gel dip coating법을 이용하여 유리표면에 빛의 파장보다 작은 기공을 균일하게 분포시킴으로써 단층의 저반사 조건에 근접하는 다공질의 SiO₂·ZrO₂계 저반사 코팅막을 제조 하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 혼합 졸용액의 제조

출발원료는 Si(OC₂H₅)₄(Fluka,Ltd.,Swiss), Zr(O-nC₃H₇)₄(Aldrich.Chem.Co., USA)를 사용하였고 용매로서 C₂H₅OH(Fluka,Ltd.,Swiss)를 사용하였으며 촉매로서 HCl(Hori Pharm.Co.,Japan)을 사용하였다.

본 실험에서 용액의 합성은 가수분해속도가 느린 TEOS의 가수분해를 먼저 행한 후 Zr(O-nC₃H₇)₄를 첨

Table 1. Composition of the Mixed Alkoxide Solutions

Composition of solution				Gelation time(h)
Si(OC ₂ H ₅) ₄ :Zr(O-nC ₃ H ₇) ₄ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH:HCl				
0.9~0.7 0.1~0.3	1	1	0.3	57.5
			0.03	64.3
			0.003	77.5
	2	1	0.3	46.4
			0.03	51.9
			0.003	57.4
	4	1	0.3	10.4
			0.03	13.1
			0.003	19.3
	8	1	0.3	8.4
			0.03	9.5
			0.003	10.9

H₂O:C₂H₅OH:HCl; the molar ratio of the total alkoxide.

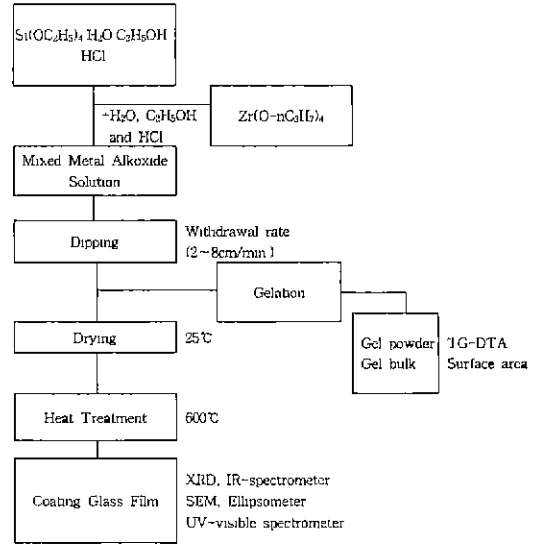


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

가하여 가수분해를 행하였다. TEOS:H₂O:C₂H₅OH 비를 1:1:1(molar ratio)로 한 후 촉매로서 HCl을 첨가하여 2시간 교반을 행하고 Zr(O-nC₃H₇)₄를 첨가하여 혼합알콕사이드용액의 가수분해를 행한 후, 잔여량의 H₂O 및 C₂H₅OH와 HCl을 첨가하여 혼합알콕사이드용액의 가수분해를 행하였으며, 사용된 조성은 Table 1에 나타났다.

2.2. 코팅 겔막 제조

기판은 일반 상용용 슬라이드 글라스(Corning glass, No. 2865, USA)를 사용하였으며 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 ① 증류수, ② 초음파 세척, ③ 증류수, ④ 세척액(HF 5Vol%, HNO₃ 32Vol%, H₂O 63Vol%), ⑤ 증류수, ⑥ 아세톤의 세척과정을 거친 후, 상온에서 dip-coater(Panasonic, Japan)를 이용하여 속도를 변화시켜 졸용액에 수직으로 침지시켰다. 침지시킬 때와 인상시킬 때의 속도는 동일하게 하였으며 유리 기판을 코팅졸용액에서 인상한 후, 상온에서 일정시간 건조를 행하고 600°C에서 30분간 유지한 후 서냉하였다. Fig. 1에 본 실험의 공정도를 보인다.

2.3. 측정 및 분석

코팅막의 열처리 조건을 수립하기 위하여 코팅시킨 후 잔여량의 졸용액을 그대로 겔화시킨 시료를 열분석 장치(Rigaku, PTC10, Japan)를 사용하여 상온에서 1000°C까지 10°C/min.의 승온 속도로 가열하였으며, 표준물질로서 α-Al₂O₃를 이용하여 대기 중에서 측정하였다. 이 결과를 바탕으로 하여 600°C에서 30분간 열처리 한 코팅막의 결정화 유무를 알아보기 위하여 X선회절분

석장치(Philips Co., PW1720, Holland)를 사용하였다. 측정조건은 2 θ 를 20~600, CuK α , Ni-filter, 30 kV 및 30 mA로 측정하였다.

코팅막의 열처리온도에 따른 구조적 변화를 알아보기 위하여 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 IR분석(Perkin Elmer, Sigma 300, USA)을 행하였고 코팅막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하기 위하여 Au를 표면에 코팅하여 주사전자현미경(Akashi, SS 130, Japan)관찰을 행하였다.

코팅막 자체 기공의 성질을 측정이 곤란하기 때문에, 졸을 얇은 필름상으로 겔화시켜 건조시킨 후, 600°C에서 30분간 열처리한 시료를 기공률 측정기(Quantachrom Co., Autosorb 1, USA)를 이용하여 N₂ 가스 흡착에 의하여 기공경과 기공률을 측정하였으며, BET법을 이용하여 비표면적을 측정하였다.

코팅막의 투과율을 측정하기 위하여 300~800 nm 범위에서 UV-Visible Spectrometer(Scinco, S-2030, Korea)를 사용하여 측정하였으며 코팅막의 두께 및 굴절률은 Ellipsometer(Gaertner Sci., L 116B-85B, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸용액의 합성 및 코팅막 제조

코팅막의 제조시 투명한 졸의 합성은 매우 중요하므로 촉매와 물의 양을 변화시켜 제조한 혼합졸 용액의 상태를 관찰한 결과, 10Z(90SiO₂·10ZrO₂), 20Z(80SiO₂·20ZrO₂)의 경우, 투명한 졸용액의 제조가 가능하였으나 30Z(70SiO₂·30ZrO₂)의 경우는 가수분해와 중축합반응이 매우 빠르게 진행되어 침전이 발생하였기 때문에 투명하고 균질한 졸용액의 제조가 불가능하였다. 10Z, 20Z의 조성에 대해서 제조한 투명한 졸용액을 도포시킨 코팅겔막에 대해 건조와 600°C에서 30분간 열처리를 행한 결과, 물의 양이 4 mole일 때 가장 양호한 상태를 보였다. 물의 양이 2 mole이하인 경우는 열처리시 겔내에 잔존하는 미반응 유기물의 연소로 인한 수축이 발생하여 코팅막 표면에 균열이 발생하였으며 8 mole이상인 경우는 가수분해와 중축합반응이 급격히 진행되어 유리기판에 도포된 코팅겔막의 두께가 증가하여 건조와 열처리시 코팅막의 표면과 내부의 수축응력의 차이가 커짐에 따라 균열에 의한 코팅막의 박리가 발생하였다.¹⁷⁾ 또한, 물의 양이 4 mole일 때 인상속도에 따른 코팅막의 상태를 관찰한 결과, 각각의 조성에 대해서 인상속도가 1, 2, 4 cm/min.일 때 균열이 없고 균질한 코팅막의 제조가 가능하였으며 같은 조건에서 HCl의 첨가량이 0.3 mole일 경우에 가장 좋은 상태의 코팅막을 얻

을 수 있었다. 8 cm/min.의 인상속도에서는 코팅막의 두께가 급격히 증가하여 건조나 열처리시 코팅막의 표면과 내부의 급격한 수축응력 차이로 인해 코팅막 표면에 균열이 발생하여 균질한 코팅막의 제조는 불가능하였다.

이와 같은 결과를 근거로 하여 본 논문에서는 10Z, 20Z의 조성에 대해 4 mole의 H₂O와 0.3 mole의 HCl의 조성을 사용하여 코팅막을 제조, 분석하였으며 이때의 기판의 인상속도는 4 cm/min.으로 고정하였다.

3.2. 열분석

코팅막의 열처리 조건을 알아보기 위하여 ZrO₂의 함량을 변화하며 물의 첨가량을 4 mole, HCl을 0.3 mole로 제조한 용액에 유리기판을 침지하여 코팅겔막을 제조하고 잔여 용액을 그대로 겔화시킨 후, 건조시킨 겔분말에 대한 열분석 결과를 Fig. 2에 보였다.

DTA곡선의 70~150°C부근의 흡열 피크는 겔의 기공내에 흡착되어 있는 수분과 유기물의 증발에 의한 것이고 250~500°C의 발열 피크는 잔존 유기물의 완전 연소에 의한 것이다. 또한, 90SiO₂·10ZrO₂, 80SiO₂·20ZrO₂ 및 70SiO₂·30ZrO₂계의 840°C, 880°C와 960°C에서 나타나는 발열 피크는 결정화에 기인한 것이다.

TGA곡선에서 무게감량은 600°C 부근까지 일어났으며 그 이상의 온도에서는 더 이상의 중량감소는 일어나

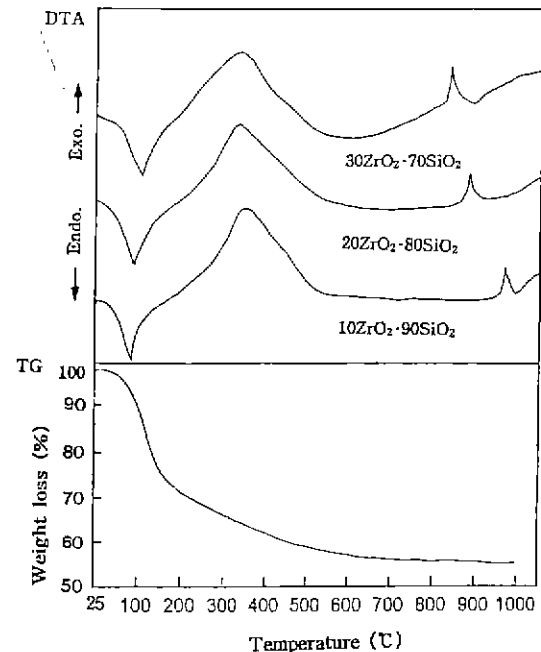


Fig. 2. TG-DTA curves of SiO₂-ZrO₂ gel with different composition.

지 않았다.

일반적으로 졸-겔 세라믹스 제조를 위한 코팅막의 열 처리는 중축합반응이 완료되는 온도에서 행하여야 하지만, 코팅막의 제조의 경우에는 형성되는 코팅막의 두께가 매우 얇아 겔내에 존재하는 수분이나 미반응 유기물의 증발이 용이하며 다공질 유리제조의 경우에 비해 저온에서 반응이 완료된다.

따라서, 본실험에서 저반사코팅막의 제조를 위한 열 처리는 열분석결과 겔내에 수분 및 유기물이 완전히 제거되는 600°C에서 열처리를 행하였다.

3.3. X선 회절 분석

코팅막의 결정화는 코팅막의 표면에서 빛의 산란을 일으켜 유리의 광학적 성질을 저하시키는 요인으로 작용하므로 비정질상태의 코팅막을 형성하는 것이 좋다. 코팅막의 결정화의 유무를 알아보기 위해서 600°C에서 30분 간 열처리하여 측정 한 XRD결과를 Fig. 3에 보인다. 90SiO₂·10ZrO₂ 코팅겔막과 600°C에서 30분간 열처리한 코팅막이 비정질상태임을 확인할 수 있었다.

3.4. 코팅막의 두께 변화

Fig. 4는 인상속도와 HCl의 첨가량 변화에 따른 코팅막의 두께변화를 나타낸 것이다. (a)에서 코팅막의 두께는 기관의 인상속도에 따라 완만하게 증가함을 알 수 있다. 이는 중합졸의 코팅인 경우, 인상 직후에 겔화 현상이 졸 내부의 축합현상과 동시에 일어나게 되므로 코팅막의 두께 변화가 큰 폭으로 변하지만 입자졸의 경우에는 축합보다 미세한 입자들의 축속에 의해서 겔화되기 때문에¹⁸⁾ 인상속도에 따른 증가폭이 완만하게 되는 것을

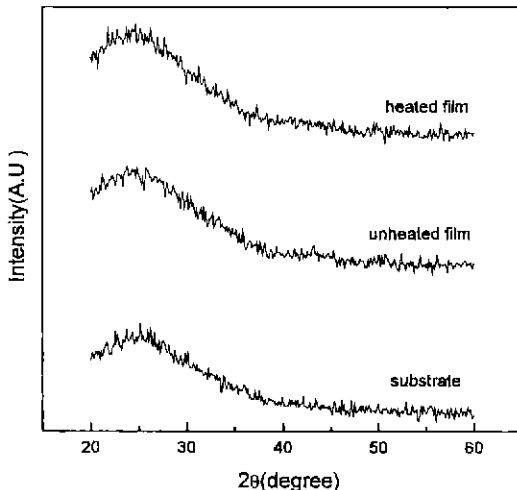


Fig. 3. XRD patterns of 90SiO₂·10ZrO₂ films.

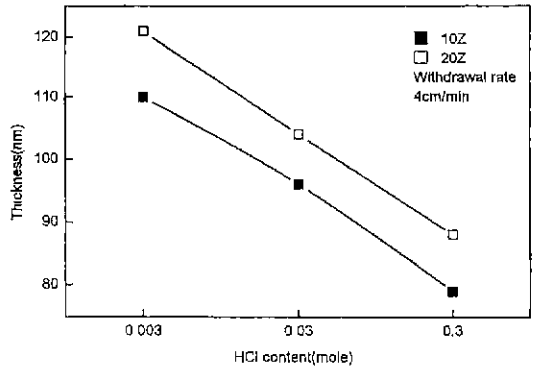
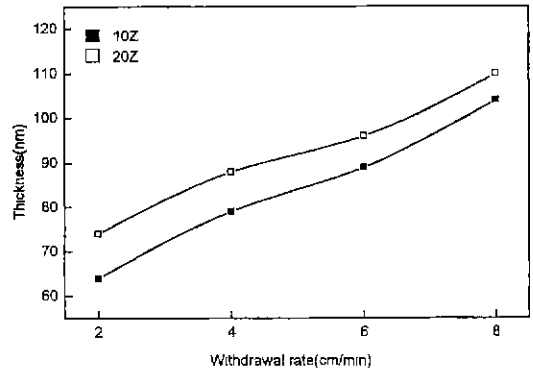


Fig. 4. Thickness changes of 10Z and 20Z coated films with (a) withdrawal rate and (b) HCl content. [heated at 600°C for 30 min., HCl:0.3 mole, H₂O:4 mole]

알 수 있다. 인상속도가 8 cm/min. 이상인 경우에는 두께가 급격히 증가하여 건조시 코팅막의 표면에 균열발생에 의한 박리가 일어나게 되어 균일한 코팅겔막을 얻을 수 없었다.

(b)는 HCl의 첨가량에 따른 코팅막의 두께 변화를 나타낸 것으로 HCl의 첨가량이 증가할수록 유리기관 표면에 더 미세한 입자졸이 형성되어 상대적으로 치밀하게 겔화되므로 코팅막의 두께도 얇게 형성됨을 알 수 있다.¹⁹⁾

3.5. 기공률 및 기공분포 측정

Fig. 5는 대기중에서 건조시킨 겔필름을 600°C에서 30분간 열처리 후, HCl의 첨가량에 따른 비표면적의 변화를 나타낸 것으로 Fig. 5와 같이 HCl의 첨가량이 증가할수록 비표면적의 값이 각각 284 m²/g, 378 m²/g 까지 증가함을 알 수 있다. 이는 위에서 설명한 것과 같이 HCl의 첨가량이 증가할수록 미세한 입자가 형성되어 유리기관 표면에서 상대적으로 미세한 기공이 균일하게 분포되어 더 치밀한 구조를 가지기 때문이다.

Fig. 6은 10Z와 20Z의 HCl의 첨가량에 따른 기공경 분포변화 곡선을 나타낸 것이다. 10Z의 조성에서 0.3

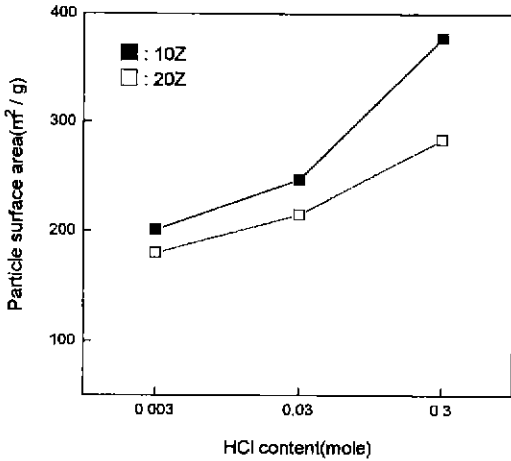


Fig. 5. Surface area change of with HCl contents. [heated at 600°C for 30 min.]

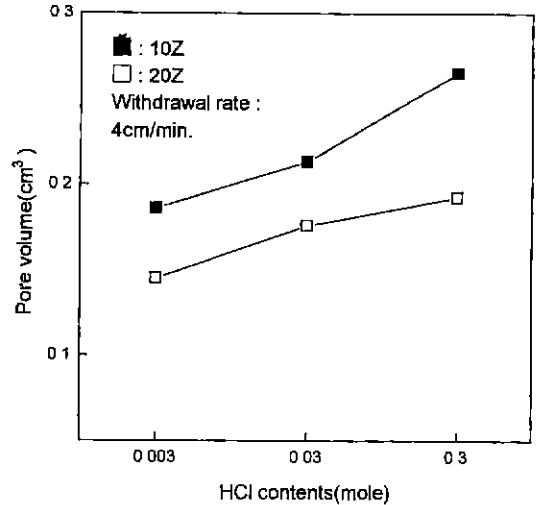


Fig. 7. Pore volume change of 10Z and 20Z coated films with HCl contents. [heated at 600°C for 30 min., H₂O:4 mole]

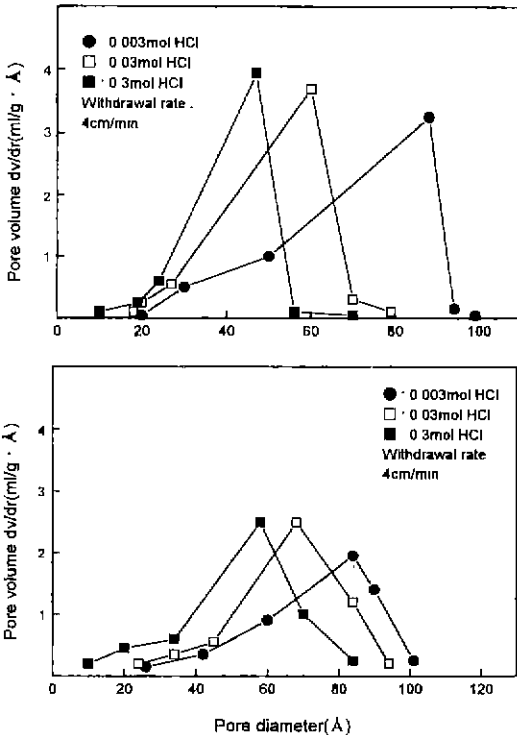


Fig. 6. Mean Pore diameter distributions with HCl contents. (a) 10Z (b) 20Z [heated at 600°C for 30 min., H₂O:4 mole]

mole의 HCl이 첨가된 경우에는 약 30~50Å 정도의 미세기공이 분포하고 있으며 20Z의 경우, 20~70Å으로 10Z에 비해서 보다 큰 기공을 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 HCl의 첨가량에 따른 총기공 부피의 변화

를 나타낸 것으로 총기공 부피의 경우, 역시 HCl의 첨가량에 따라 0.184~0.254 cm³/g, 0.143~0.183 cm³/g으로 증가하였으며 이는 미세한 기공이 코팅막 표면에 다수 분포되어 있음을 보여준다. 따라서, 80Å 이하의 기공경과 균일한 기공분포가 필요한 저반사 코팅막의 제조를 위하여는 0.3 mole의 HCl을 첨가하는 것이 가장 적합함을 알 수 있다.

3.6. IR 분석

Fig. 8은 열처리 온도에 따른 코팅막의 IR spectra 변화를 보인 것이다. 3400 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 O-H결합에 의한 것이고 열처리 온도가 증가함에 따라 OH기가 제거되어 흡수대의 세기가 감소하였다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 1200, 1080, 800 및 460 cm⁻¹의 흡수대는 증가하였는데 이는 코팅막의 표면에 SiO₂의 중합화가 형성되었음을 의미한다.²⁰⁾ 또한, Zr⁴⁺ 이온이 SiO₂ 그룹의 망목구조형으로 존재하여 나타나는 600 cm⁻¹의 흡수대의 강도가 열처리 온도의 상승과 함께 증가하였다.

3.7. 코팅막의 미세구조관찰

Fig. 9는 주사전자현미경을 이용하여 코팅막의 표면을 관찰한 것이다. (a)는 기판 표면에 형성된 코팅막을 600°C에서 30분간 열처리한 후 측정된 것으로 SEM 사진과 같이 비정질의 코팅막이 형성되었음을 관찰할 수 있다. (b)는 코팅막 단면의 SEM사진으로 유리기판 표면에 80 nm두께의 균질한 코팅막이 형성되었음을 관찰할 수 있다.

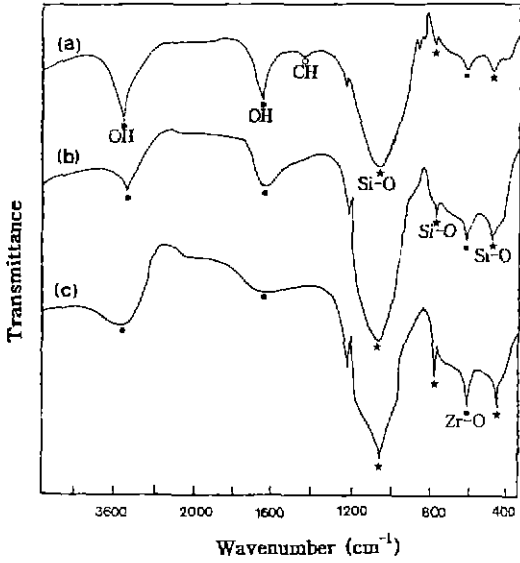


Fig. 8. IR spectra of SiO₂·ZrO₂ gels heat-treated at different temperature. (a) heated at 300°C (b) heated at 500°C (c) heated at 600°C

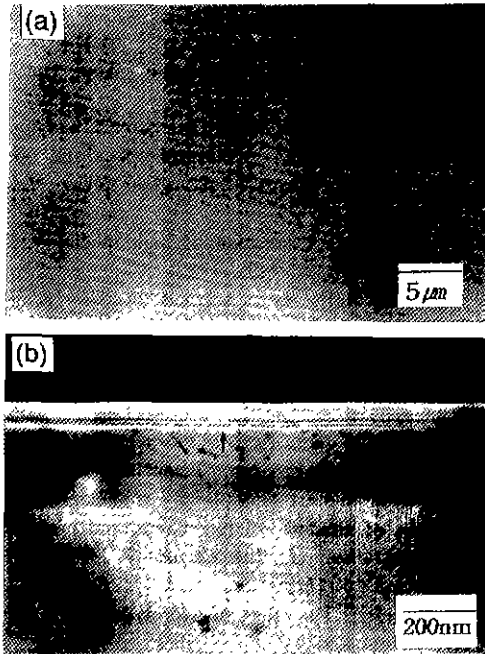


Fig. 9. SEM photographs of 90SiO₂·10ZrO₂ porous coated film. (a) surface of porous coated film (b) cross-section of coated film and substrate

3.8. 광학적 성질 측정

Fig. 10은 HCl의 첨가량에 따른 굴절율의 변화를 나

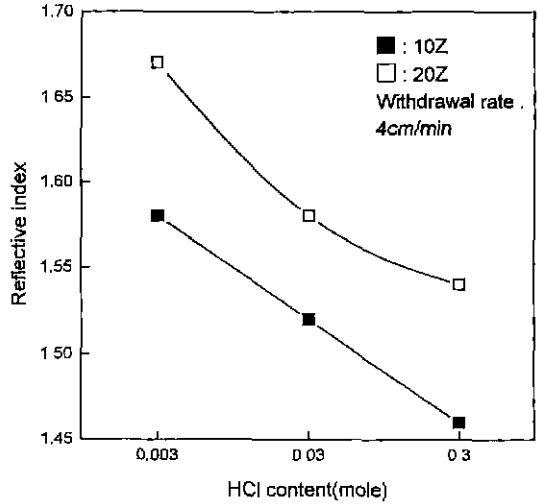


Fig. 10. Reflective index of 10Z and 20Z coated film with HCl contents. [heated at 600°C for 30 min., H₂O:4mole]

타낸 것으로 각각의 조성에서 HCl의 첨가량이 증가할수록 굴절율이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 HCl의 양이 증가할수록 미세한 입자가 형성되어 유리기판 표면에 얇고 미세한 기공이 균일하게 분포되어 있는 치밀한 코팅막이 형성되었기 때문이다. 0.3 mole의 HCl이 첨가된 경우, 10Z는 기판(굴절율:1.52) 보다 낮은 1.46, 20Z는 기판의 굴절율 보다 높은 1.54의 굴절율의 변화를 나타내었으며 20Z의 경우 더 높은 굴절율을 가지는 것은 ZrO₂의 몰비가 증가함에 따라 코팅막의 두께가 증가하고 이에 따라 상대적인 굴절율을 가지며 증가하기 때문이라고 생각할 수 있다.

Fig. 11은 각각의 조성에 대한 코팅막의 투과율을 나타낸 것으로 열처리시 투과율이 550nm의 기준 파장에서 비교해 볼 때, 10Z와 20Z의 조성으로 코팅된 기판이 각

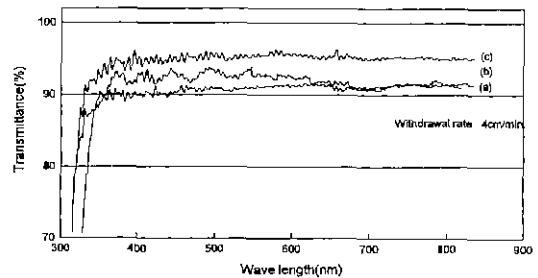


Fig. 11. UV-visible spectra of 10Z and 20Z coated films.[HCl:0.3 mole, H₂O:4 mole] (a) substrate (b) 20Z coated film after heated at 600°C for 30 min and (c) 10Z coated film after heated at 600°C for 30 min.

각 95.38%, 92.62%의 최대광투과율을 나타냄으로써 코팅되지 않은 기판의 투과율 91%에 비해서 4.38%, 1.62% 증가 하였음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 모유리 표면에 다공성의 코팅막을 형성시킴으로써 굴절율을 감소시켜 광투과율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

출발물질로서 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 $\text{Zr}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 을 사용하여 sol-gel dip coating법으로 다공질 저반사 코팅막을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저반사 코팅막의 제조시 $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ 와 $80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{ZrO}_2$ 의 경우 총 혼합알콕사이드 1 mole에 대해 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mole, HCl 0.3 mole, H_2O 4 mole일 때 투명하고 균질한 졸용액의 제조가 가능 하였으며 600°C 에서 30분간 열처리 후에도 균열이 없고 균질한 코팅막의 제조가 가능하였다. $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{ZrO}_2$ 의 경우에는 투명하고 균질한 코팅막의 제조가 불가능하였다.

2. 비표면적과 총기공부피의 변화는 HCl 의 첨가량이 0.3 mole일 때 최대값 $378 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.254 \text{ cm}^3/\text{g}$, 평균기공경 $30\sim 50 \text{ \AA}$ 로서 다공성 저반사 코팅막의 제조가 가능하였다.

3. 코팅막의 두께는 인상속도가 증가하고 HCl 의 첨가량이 감소함에 따라 증가하였으며 HCl 의 첨가량이 0.3 mole, 인상속도가 $4 \text{ cm}/\text{min}$ 일 때 $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ 는 80 nm , $80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{ZrO}_2$ 는 89 nm 의 두께를 나타내었다.

4. HCl 의 첨가량이 증가할수록 굴절율이 감소하여 $90\text{SiO}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2$ 와 $80\text{SiO}_2 \cdot 20\text{ZrO}_2$ 의 경우, 0.3 mole의 HCl 을 첨가하였을 때 1.46과 1.54이었다. 가시광 영역에서의 최대광투과율은 95.38%와 92.62%로 유리기판에 비해 투과율은 4.38%와 1.62%로 증가하여 저반사 방지막의 제조가 가능하였다.

REFERENCES

1. ニュ-ガラスハンドブック 偏執委員會, "低反射 ガラス" 334-336 in ニュ-ガラス 핸드ブック, (株)丸善, (1991).
2. S. Sakka, "졸-겔법에 의한 유리 및 여러 무기재료의 저온합성," 화학과 공업의 진보, **26**, 28 (1986).
3. 양중식, "유리 및 세라믹스 제조를 위한 졸-겔법의 응용," 요업재료의 과학과 기술, **3**, 124 (1988)
4. C. J. Brinker, "Sol-gel derived AR coatings for silicon," *Sol. Ener. Mat.*, **5**, 159 (1981).
5. R. B. Pettit, "Sol-gel bouble layer AR coatings for silicon solar cells," *Solar Cells*, **15**, 267 (1985).
6. C. S. Ashley, "Sol-gel derived AR coatings for solar receivers," *SAND* 84-0662.
7. J. T. Cox and G. Hass, "Antireflection coatings for optical and infrared optical materials." in *Physics of thin films. Academic Press, London*, Vol.2, 1964, pp. 239.
8. R. B. Pettit et al., "Antireflective films from sol-gel process," in *Sol-gel technology for thin films, fiber, preforms, electronics and specially shapes, Academic Press, London*, 1987, pp 80.
9. 유병석, 김의수, "Sputtering방법에 의한 AR코팅 유리의 개발," 유리심포지움, 제7호, 81 (1992).
10. S. Itoh, "Three layer anti-reflection film," U.S.Patent 3934916 (1986).
11. L. E. Scriven, "Physics and application of dip coating and spin coating," in *Better Ceramics Through Chemistry III.*, 1988, pp. 717-729
12. C. J. Brinker, "Sol-gel thin film formation." *J. Cer. Soc., Japan*, **99**, 862 (1991)
13. H. Dislich, "Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solution : procedures, chemical processes and products," *Thin Solid Films*, **77**, 129 (1981).
14. C. L. Nagendra, "Three layer AR coating : a new method for design and optimization," *Appl. Opt*, **22**, 4118 (1983).
15. N. J. Kredl and J. L. Rood, "Interference and optical interference coatings," in *Applied optics and optical engineering*, R. Shannon, Academic press, Vol 1, 1965, pp. 303.
16. C. J. V. Laan, "Production of high quality V-coatings," *Appl. opt.*, **21**, 2809 (1982).
17. D. I. Butts, "Influence of sol and substrate chemistry on the formation of sol-gel derived coating," *J. Non-Cryst. Solid*, **38&39**, 81 (1980).
18. M. Guyhemi, "The thickness of sol-gel silica coating obtained by dipping," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 30 (1990).
19. J. H. Lee and S. Y. Choi, "Preparation and characterization of alumina thin film by sol-gel method(II); Synthesis of alumina sol for coating and preparation of coating films," *J. Kor Ceram. Soc.*, **31**(8), 911, (1994)
20. K. D. Keefer, "The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 1984, pp.15-24.