

논문 15-1-9

PEDOT를 이용한 CRT용 반사방지 및 대전방지 코팅

An Antireflection and Antistatic Coatings for CRTs using PEDOT

김태영*, 김종은*, 이보현*, 서광석*, 김진열**

(Tae-Young Kim*, Jong-Eun Kim*, Bo-Hyun Lee*, Kwang S. Suh*, and Jin-Yeol Kim**)

Abstract

A method for designing antireflection (AR) and antistatic (AS) coating layer by the use of conducting polymer as an electrically conductive transparent layer is proposed. The conducting AR coating is composed of four-layer with alternating high and low refractive index layer: silicon dioxide ($n=1.44$) and titanium dioxide ($n=2.02$) prepared at low temperature by sol-gel method are used as the low and high refractive index layer, respectively. The poly(3,4-ethylenedioxythiophene) which has the surface resistivity of $10^4 \Omega/\square$ is used as a conductive layer. Optical constant of each ARAS coating layers such as refractive index and optical thickness were measured by the spectroscopic ellipsometer and from the measured optical constants the spectral properties such as reflectance and transmittance were simulated in the visible region. The reflectance of ARAS films on glass substrate was below 1 %R and the transmittance was higher than 95 % in the visible wavelength (400-700 nm). The measured AR spectral properties was very similar to its simulated results..

Key Words : Antireflection, Antistatic, Multi-layer thin film, Sol-gel method, PEDOT

1. 서론

일반적으로 AR 코팅은 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 등의 투명한 재료를 유리나 플라스틱 기판 위에 얇은 코팅막을 입혀 빛의 반사를 최소화하는 방법으로, 최근 TV, 컴퓨터 모니터 스크린으로 사용되는 CRTs(cathode ray tubes) 또는 FPD(flat panel display)의 AR 성능 개선에 대한 관심이 높아지고 있다. AR 효과를 얻기 위해서는 공기-코팅층 경계에서 반사된 빛이 코팅층-기판의 경계에서 반사된 빛과 소멸간섭을 일으켜야 하는데 이를

위해 다음의 조건을 만족해야 한다: (i) 두 경계에서 반사된 빛의 강도가 같아야 한다. 즉, $n_0/n_f = n_f/n_s$ 또는 $n_f = \sqrt{n_0 n_s}$ 가 되어야 하며 여기서 n_0 , n_f , n_s 는 각각 공기, 코팅층, 기판의 굴절률을 나타낸다. (ii) 두 경계에서 반사된 빛의 광경로차가 소멸간섭을 일으키도록 선택되어야 하므로 코팅층의 광학두께는 매질내에서의 빛파장의 1/4, 즉 Quarter Wavelength Thickness (QWT)를 만족해야한다[1,2]. 이러한 AR 코팅을 하였을 때 가시광선 영역(400~700 nm)에서 0.8 %R 이하의 반사율을 갖는 것이 바람직한데, 단층막(single-layer)으로 코팅층을 형성하였을 경우에는 조건 (ii)를 만족한다 하더라도 조건 (i)을 만족시키기가 불가능하다. 그 이유는 유리기판의 반사율이 대략 1.5이므로 조건 (ii)에 따라 AR 코팅재료의 굴절률이 약 1.22가 되어야 하는데 현재까지 알려진 저굴절률 재료 중 가장

* : 고려대학교 재료공학과
(서울시 성북구 안암동 5-1,
Fax : 02-927-4546
E-mail: thomas75@korea.ac.kr)

** : 한양대학교 화학과
2001년 9월 11일 접수, 2001년 10월 10일 1차심사완료
2001년 10월 25일 2차심사완료, 2001년 11월 13일 3차
심사완료

낮은 것이 약 1.35이기 때문으로, 따라서 단층박막으로는 원하는 반사율을 얻기 힘들고 다층박막(multi-layer)을 형성하는 것이 AR 효율이 좋은 것으로 보고되고 있다[3,4].

이러한 AR 코팅외에 TV, 컴퓨터와 같은 전자 제품은 전자파에 의한 오작동이 발생할 수 있어 최근에는 거의 모든 컴퓨터 모니터용 CRT에 대전방지 및 전자파차폐를 규정화하고 있는 추세이다. 따라서 ARAS 코팅박막을 위해서는 전기전도층을 포함한 다층의 AR 코팅박막을 형성해야 하는데, 이를 위해 ITO (Indium Tin Oxide)를 진공증착이나 스퍼터링하여 코팅박막을 얻는 방법이 현재 가장 널리 사용되고 있다. ITO 박막은 높은 투명성과 전기전도성($10^{-10^3} \Omega/\square$)을 동시에 가지고 있으나 제조단가가 높고 높은 온도에서의 공정으로 인하여 플라스틱 필름과 같이 고온 내열성이 떨어지는 재료에는 코팅이 매우 제한적인 단점이 있다[5-7].

따라서, 본 연구에서는 ITO를 대체할 수 있는 전도층으로 전도성 고분자인 PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))를 이용하였다. PEDOT는 다른 전도성 고분자와는 달리 ethylenedioxy기에 의한 전자공여효과에 의하여 낮은 optical band gap (760~780 nm, 1.6~1.7 eV)을 가지고 있어 산화상태의 고분자 흡수밴드가 적외선 영역에 존재하므로 투명성을 요구하는 CRT등에 적용될 수 있다[8-10]. 또한, AR층으로 낮은 온도에서의 공정이 가능하고 경제적 측면의 장점을 가지는 졸겔법을 이용하여 SiO₂-TiO₂ 계의 AR 코팅박막을 형성하였다. TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂ 계의 고효율의 AR 박막에 관한 연구는 이미 보고된 적이 있으나 본 연구에서는 SiO₂와 비슷한 굴절률을 가지면서 전기전도도를 가지는 PEDOT를 이용하여 AR 효과와 동시에 AS 효과를 나타내도록 하였다[11].

2. 실험

2.1 PEDOT 용액의 제조

그림 1은 PEDOT의 합성경로를 나타낸다. PEDOT 합성을 위한 산화제로는 ferric chloride (FeCl₃), ammonium persulfate (APS), ferric toluene sulfonate (FTS)등이 있으나 FeCl₃, APS를 사용할 경우 용액의 안정성이 떨어지며 전도도가 낮은 것으로 알려져 있다. 또한, naphthalene sulfonic acid (NSA), dodecylbenzene sulfonic acid

(DBSA), p-toluene sulfonic acid (PSA)등의 도판트를 사용하여 따로 도핑과정을 거쳐야 하므로 본 연구에서는 산화제와 도판트의 역할을 동시에 하는 FTS를 EDOT에 대해 2~3몰비로 첨가하여 대상 기판 위에 직접 코팅을 하여 합성하였다. 이 경우 미반응물이 기판 위에 남게 되어 세척과정이 필요하나 다층박막구조를 형성할 경우, 이 미반응물은 졸용액의 코팅시 용매에 의해 비교적 쉽게 제거될 수 있다. 또한 용액의 상온안정성을 위하여 반응 억제제인 imidazole을 EDOT 단량체에 대하여 0.6~0.7 몰비로 첨가하여 코팅을 실시하였다.

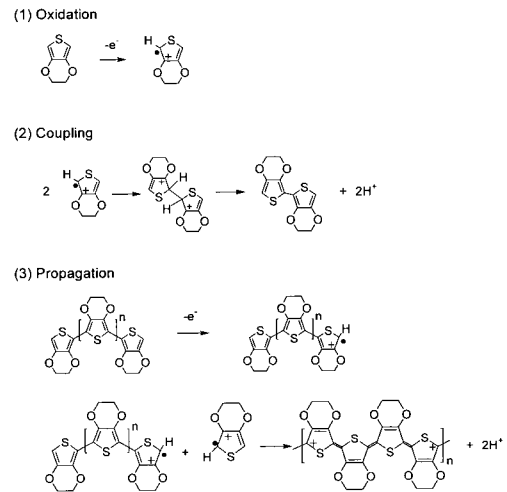


그림 1. PEDOT의 합성 경로.

Fig. 1. Polymerization mechanism of PEDOT.

2.2 졸용액의 제조

금속알콕사이드 화합물을 이용한 졸겔반응은 가역 반응으로 겔화시키는 시간 및 개시제의 사용량이 중요하며, 수화반응과 축합반응이 진행될 때 적절한 촉매를 사용하여야 한다[12]. 본 실험에서는 표 1에 나타낸 바와 같이 SiO₂, TiO₂ 졸용액 제조를 위해 알콕사이드 화합물로 각각 tetraethoxy-silane (TEOS, (Si(OC₂H₅)₄)과 titanium isopropoxide (TIPT, Ti(O-i-C₃H₇)₄)를 사용하였다. TEOS와 TIPT와 같은 알콕사이드 화합물은 낮은 온도에서 휘발성이 강하고 위험성도 적어 사용하기 편한 장점이 있다. 주용매로는 에탄올을 사용하였으며, 개시제인 물은 알콕사이드 화합물에 대해 8몰비로 첨가하였다. 촉매로는 각각 질산과 염산을 사용하여 PH가 1.5가 되게 한 후 25°C에서 16시간

교반하여 상온에서 안정한 졸용액을 얻을 수 있었다. 졸용액의 고형분 함량은 코팅박막의 두께를 결정하는 요인으로 코팅층의 두께에 따라 1-3 wt%로 변화시켜 제조하였다.

표 1. 본 실험에 사용된 졸용액의 조성.
Table 1. Composition of prepared sol solution.

Composition	Molar ratio
TEOS or TIPT	1
Ethanol	50-150
Water	8

2.3 코팅박막의 제조 및 물성측정

효과적인 ARAS 코팅박막을 제조하기 위해서는 먼저 시뮬레이션 과정을 통해 시스템을 설계하고 최적의 성능을 나타내는 두께를 파악하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 시뮬레이션 과정을 통해 단층, 2층, 4층 구조의 박막 시스템을 설계하고 각 시스템의 AR효율을 비교하였다. 그 중 AR 효율이 가장 좋은 것으로 판단되는 시스템을 선정하여 각 층의 최적 두께에 따라 ARAS 코팅박막을 제조하였으며, 그 개략도를 그림 2에 나타내었다. ARAS 코팅박막은 그 두께가 매우 중요하므로 본 실험에서는 코팅두께의 제어가 비교적 용이하며 균일한 박막을 얻을 수 있는 스프레이 코터(Laurell Co.)를 이용하여 코팅박막을 제조하였다.

각 층은 1.52의 굴절률을 갖는 유리기판 위에 코팅후 70°C 건조기에서 5분간 건조하였으며, 졸용

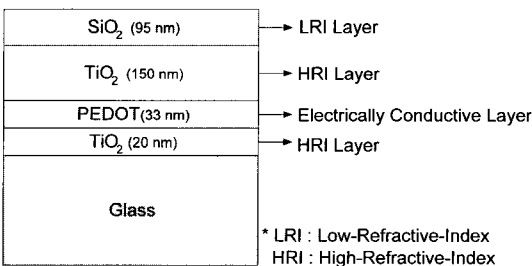


그림 2. 다층박막으로 구성된 ARAS 코팅의 구성.
Fig. 2. Structure of the multi-layered ARAS coating.

액의 경우 겔화반응을 위해 이를 다시 130°C 건조기에서 1시간동안 열처리하였다. 각 코팅층의 두께는 α -step surface profiler (Tencor Co.)을 이용하여 측정하였으며, 굴절률은 실리콘 기판위에 코팅박막을 입혀 spectroscopic ellipsometer (VASE)를 이용하여 측정하였다. ARAS 성능을 평가하기 위해 반사율의 측정은 UV/VIS/NIR Spectrophotometer (UV-3101 PC, Shimadzu Co.)을 이용하였으며, 표면저항은 표면비저항측정기 (SRM 110, PINION Co.)을 이용하여 측정하였다. 또한 최종 코팅층의 기계적 강도를 파악하기 위해 표면강도는 연필경도를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 굴절률 및 광학두께

우수한 AR 효과를 가지는 박막을 제조하기 위해서는 각각의 코팅박막간의 굴절률에 관한 관계를 알아야 하며, 코팅박막의 두께를 정확히 제어해야 한다. 그림 3은 SiO₂, TiO₂, PEDOT의 굴절률을 측정된 결과를 나타낸 것으로, 550 nm의 파장에서 굴절률이 각각 1.44, 2.02, 1.42임을 알 수 있다. 금속 알루미늄 화합물의 굴절률은 졸용액에 포함되어 있는 수분의 함량, 촉매의 함량, 그리고 고형분의 함량에 따라 변화할 수 있는데, 위 실험 결과에서 TiO₂의 이론적 굴절률이 2.2인데 반해 실험치가 2.02로 약간 낮게 나온 것은 얇은 두께의 TiO₂층을 얻기 위해 고형분의 함량을 감소시켰기

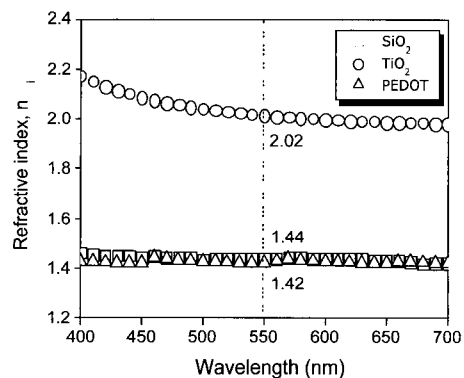


그림 3. Ellipsometer를 이용하여 측정된 각 코팅층의 굴절률.
Fig. 3. The refractive index of each layer from the spectroscopic ellipsometer.

때문인 것으로 판단된다. 위 굴절률 측정결과에 따라 SiO₂는 저굴절률층으로, TiO₂는 고굴절률층으로 사용하였으며, PEDOT는 저굴절률을 갖는 전기전도층으로 사용하였다.

스핀코터를 이용하여 다층의 코팅박막을 형성한 후 α -step surface profiler로 각 코팅층의 두께 프로파일을 분석한 결과 비교적 균일한 두께의 박막이 형성되었음이 확인되었다. 또한 코팅층의 두께를 정확히 제어하기 위하여 스핀코터의 조건에 따른 코팅층의 두께변화를 관찰하였으며, 이를 그림 4에 나타내었다.

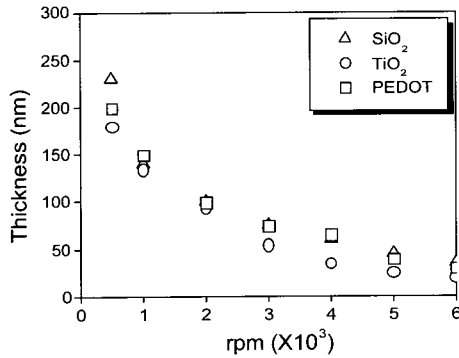


그림 4. 스핀코팅 조건에 따른 각 코팅층의 두께 변화.

Fig. 4. Thickness variation with respect to the spin coating condition.

3.2 시스템 설계 및 이론적 분석

앞서 측정된 굴절률 결과를 이용하여 단층, 2층 및 4층의 박막구조로 시스템을 설계하고, 이미 상용화 되어있는 AR 시뮬레이션 프로그램 (TF Calc)을 이용하여 각각의 구조에 대해 최적의 두께를 구해 얻은 AR 결과를 그림 5, 6, 7에 나타내었다. 시뮬레이션 결과 다층박막의 경우 고굴절률층/저굴절률층이 교대로 반복되면서 일정한 두께를 가질 때 AR성능이 좋은 것으로 나타났다. 그림 5는 유리기판위에 PEDOT를 단층 코팅했을 때의 반사율을 나타낸다. 유리 자체의 반사율은 4 %R 이상이며, PEDOT의 코팅두께가 $\lambda/2$ 일 경우 보다는 QWT두께인 $\lambda/4$ 일 경우에 반사율이 약 2.8 %R로 더 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 단층의 코팅박막을 형성했을 경우 PEDOT의 굴절률이 1.42로 높은 편이기 때문에 AR 기준에는 미치지

못함을 알 수 있다. 또한 그림 6에 나타나 있는 2층 박막구조의 최적 반사율을 보면, 기준 파장으로 정한 550 nm의 파장에서 0.8 %R 이하의 낮은 반사율을 가지는 것을 볼 수 있으나, 450, 700 nm 부근의 파장에서 반사율이 현저히 높아지기 때문에 AR 성능이 좋다고 할 수 없다.

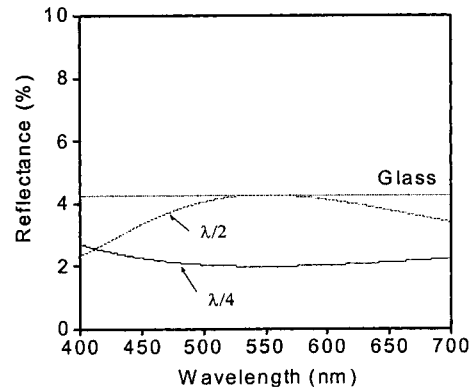


그림 5. Glass/PEDOT 단층박막의 반사율.
Fig. 5. Simulated reflectance spectrum of the Glass/PEDOT mono-layer coating .

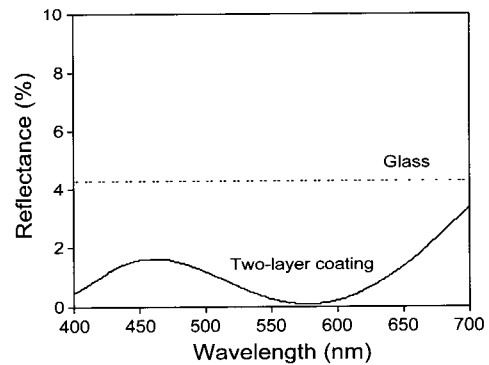


그림 6. Glass/TiO₂/PEDOT 2층박막의 반사율.
Fig. 6. Simulated reflectance spectrum of the Glass/TiO₂/PEDOT two-layer coating.

그림 7 (a)는 4층 박막구조를 갖는 ARAS 코팅 박막의 최적 반사율을 나타낸다. 이 경우 550 nm의 파장에서는 반사율이 2층 박막구조보다 약간 높게 나타나나 가시광선 영역 (400~700 nm) 전범위를 볼 때 반사율의 범위가 1 %R 이하에 있어 2층보다는 4층 박막구조의 AR성능이 훨씬 더 좋은

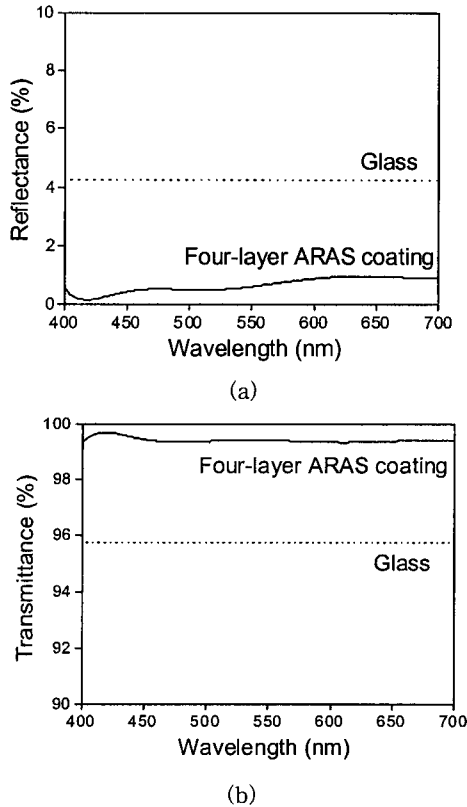


그림 7. Glass/TiO₂/PEDOT/TiO₂/SiO₂ 4층박막의 (a) 반사율과 (b) 투과율.

Fig. 7. Simulation results of (a) reflectance and (b) transmittance of the Glass/TiO₂/PEDOT/TiO₂/SiO₂ four-layer coating.

것으로 판단된다. 또한 그림 7 (b)에 나타난 바와 같이 투과율은 가시광선 영역에서 95 %T 이상이며 약 420 nm의 파장에서 최고치를 나타냄을 알 수 있다.

3.3 ARAS 성능 측정

그림 8은 시뮬레이션 과정을 통해 가장 우수한 AR 성능을 나타내는 것으로 나타난 Glass/TiO₂/PEDOT/TiO₂/SiO₂/Air 4층구조의 ARAS 코팅박막을 최적 두께에 따라 실제 제조하여 UV/VIS/NIR spectrophotometer로 반사율을 측정된 결과를 나타낸다. 측정결과 시뮬레이션 결과와 매우 흡사한 모양을 가짐을 확인하였으며, 반사율이 약 1 %R 정도로 시뮬레이션 결과보다 약간 높게 나오는데 이것은 각 층의 코팅시 두께의 오차에 기인하는 것

으로 판단된다. 기계적 물성을 고려했을 경우에도 단층이나 2층 박막구조는 가장 바깥쪽이 PEDOT층의 전도성 고분자로 되어있어 표면장도가 연필경도로 2H 정도로 낮았으나, 4층 구조는 표면층이 TiO₂와 SiO₂로 강한 네트워크를 구조를 하고 있어 연필경도가 7H로 크게 증가함을 확인하였다. 표면 비저항 측정기를 이용하여 표면저항을 측정한 결과를 보면, PEDOT층의 표면저항은 코팅두께가 증가함에 따라 감소하게 되는데 50-200 nm의 두께를 가질 경우 10⁴ Ω/□으로 나타났다. 따라서, 단층이나 2층 구조에서는 최종 코팅층이 PEDOT층이므로 표면저항이 10⁴ Ω/□인데 반해 4층구조는 PEDOT층의 두께가 매우 얇고, 또한 TiO₂와 SiO₂층이 보호코팅으로 되어 있어 10⁵ Ω/□로 증가함을 알 수 있다.

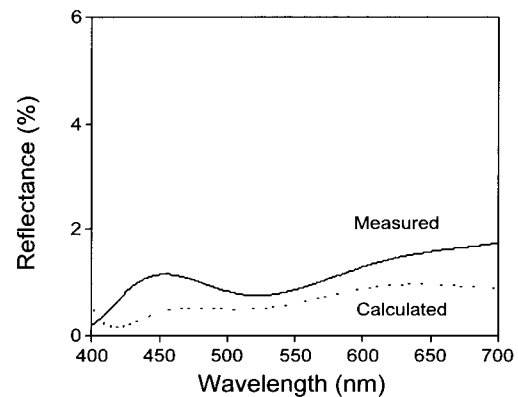


그림 8. 4층으로 구성된 ARAS 코팅박막의 반사율.
Fig. 8. Measured reflectance spectrum of the 4-layer ARAS coating (Dotted line is its simulation result).

4. 결론

기존의 ITO를 이용한 AR 시스템은 제조단가가 높으며, 고온 공정으로 인해 투명 PET 필름과 같은 플라스틱 필름에는 적용되기 어렵다는 단점이 있다. 따라서, 이를 개선하기 위해 투명한 전도성 고분자인 PEDOT와 졸겔법으로 제조된 SiO₂, TiO₂ 등을 통해 ARAS 코팅박막을 제조하였다. 박막 설계시 각 재료의 굴절률을 측정후, 시뮬레이션 과정을 통해 최적의 두께를 구하였으며, Glass/PEDOT/Air의 단층구조나 Glass/TiO₂/PED

OT/Air의 2층 구조보다는 Glass/TiO₂/PEDOT/TiO₂/SiO₂/Air의 4층으로 구성된 박막구조가 AR 성능이 우수한 것으로 나타났다. 또한, 단층이나 2층 박막구조에 비해 4층 박막구조는 TiO₂와 SiO₂가 보호층을 형성하여 PEDOT층의 표면장도가 연필경도 7H 이상으로 크게 증대됨을 알 수 있었다. 4층 박막으로 제조된 최종 ARAS 코팅층의 두께는 약 0.3 μm 였으며, AR 성능을 평가하기 위해 반사율을 측정된 결과 가시광선 영역(400-700 nm)에서 1 %R 이하를 나타내었다. AS 성능을 측정된 결과 최종 코팅후 전기전도도는 표면저항으로 10⁵ Ω/□를 나타내었으며 대전방지 성능 (< 10¹⁰ Ω/□)을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 이 정도의 표면저항으로는 전자파 차폐 성능을 나타내기 힘들며, 무기 화합물인 ITO를 증착하였을 경우 표면저항이 10³ Ω/□이하임을 고려할 때, AS 성능이 떨어지기 때문에 이를 위해서 앞으로 전도성 고분자의 전도도를 증가시키는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] H. A. Macleod, "Thin-Film Optical Filters", Hilger, Bristol, p. 11, 1986.
- [2] J. D. Rancourt, "Optical Thin Films User's Handbook", McGraw Hill, New York, 1987.
- [3] H. G. Shanbhogue, C. L. Nagendra, M. N. Annapurna, S. A. Kumar, and G. K. M. Thutupalli, "Multilayer antireflection coatings for the visible and near-infrared regions", Applied Optics, Vol. 36, No. 25, p. 6339, 1997.
- [4] A. Musset and A. Thelen, "Multilayer antireflection coatings", in Progress in Optics, Vol. 18, p. 201, 1970.
- [5] D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, and G. Teowee, "Sol-Gel derived coatings on glass", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 218, p. 113, 1997.
- [6] H. P. Lobl, M. Huppertz, and D. Mergel, "ITO films for antireflective and antistatic tube coatings prepared by dc magnetron sputtering", Surface and Coatings Technol., Vol. 82, No. 1-2, p. 90, 1996.
- [7] J. E. Kim, J. H. Shim, K. S. Suh, H. G. Yoon, M. W. Kim, and K. H. Hwang, "Preparation and characteristics of transparent antistatic films", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No. 1, p. 52, 2000.
- [8] W. Bantikassegn and O. Inganas, "The electrical properties of junctions between aluminum and doped polypyrrole", Thin Solid Films, Vol. 293, p. 138, 1997.
- [9] N. K. Ha, B. H. Lee, T. Y. Kim, J. E. Kim, and K. S. Suh, "A study on the electromagnetic shielding effectiveness using conductive polymers", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, No. 3, p. 207, 2001.
- [10] E. R. Kim, T. Y. Kim, B. H. Lee, J. E. Kim, J. H. Bae, and K. S. Suh, "Electrical properties of polyaniline according to preparation conditions", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, No. 3, p. 215, 2001.
- [11] P. Nostell, A. Roos, and B. Karlsson, "Optical and mechanical properties of Sol-Gel antireflective films for solar energy applications", Thin Solid Films, Vol. 351, No. 1-2, p. 170, 1999.
- [12] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, p. 21, 1990.