

## 실리카 콜로이드 나노입자를 이용한 반사 방지막의 제조

황 연<sup>†</sup>

서울산업대학교 신소재공학과  
(2004년 6월 24일 접수; 2004년 7월 27일 승인)

### High-Transmittance Films Coated from Silica Colloidal Nano-Particles

Yeon Hwang<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea  
(Received June 24, 2004; Accepted July 27, 2004)

#### 초 록

구형 실리카 나노 콜로이드 입자를 이용하여 반사방지막을 제조하였다. 실리카 콜로이드 현탁액을 모세관 힘을 이용하여 기울어진 두 장의 유리판 사이에 저장한 후 위의 유리를 이동시켜 반사 방지막을 코팅하였다. 상판 유리의 이동속도가 빨라질수록 막의 두께는 감소하였고, 막의 두께 변화에 따라 광 투과율이 변하였다. SEM으로 관찰된 실리카 나노 입자는 최밀충진에 가깝게 유리 기판에 부착되어 있었으며, 이로부터 고체 입자와 기공을 포함하는 막의 유효 굴절율을 구하였다. 최대의 광투과율을 나타내는 파장과 유효 굴절율로부터 계산한 막의 두께는 SEM 사진 및 profiler로 구한 값과 잘 일치하였다. 94.7%의 최대 광투과율을 얻었으며, 양면으로 코팅한다면 97.4%의 투과율 즉 1.3%의 반사율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

High-transmittance film was coated by using spherical silica nano colloids. Silica colloid sol was preserved between two inclined slide glasses by capillary force, and particles were stacked to form a film onto the substrate as the upper glass was sliding. As the sliding speed increased, the thickness of the film decreased and light transmittance varied. The microstructure observed by SEM showed that silica particles were nearly close packed, which enabled the calculation of the effective refractive index of the film. The film thickness calculated from the wavelength of maximum transmittance and the effective refractive index was well coincided with the thickness observed by SEM and measured by profiler. The maximum transmittance of 94.7% was obtained. This means that 97.4% of transmittance or 1.3% of reflectance can be achieved by simple process if both sides of the substrate are coated.

**Key words :** High-transmittance film, Silica nano-colloid, Particle coating

#### 1. 서 론

광학소자, 디스플레이 소자 등에서 저비용, 고효율의 반사 방지막 제조는 매우 필요한 공정이다. 반사 방지막을 소자 위에 코팅하면 공기-코팅막, 코팅막-기판의 두 가지 계면이 생성되는데, 각 계면에서 반사되는 빛의 간섭을 이용하여 반사를 저감시킨다. 즉 막의 두께가  $\lambda/4n_c$  (여기서  $\lambda$ 는 빛의 파장)인 조건을 만족시키고, 막의 굴절율  $n_c$ 가  $n_c = (n_a n_s)^{1/2}$  (여기서  $n_a$ 는 공기의 굴절율,  $n_s$ 는 기판의 굴절율)이면 이상적인 반사 방지막이 된다.<sup>1)</sup> 따라서 소다석회 유리인 경우  $n_s = 1.52$  정도이므로 코팅 막의 굴절율은 1.23이 되어야 한다. 그러나 대부분의 유전체의 굴절율은

1.34 이상이므로<sup>2)</sup> 재료를 그대로 코팅하면 원하는 반사율을 얻을 수 없다. 따라서 코팅 재료의 굴절율을 낮추기 위하여 기공을 포함시키는 다공체 구조로 제조하는 것이 보통이다. 지금까지 다공체로 제조하기 위하여 부식,<sup>3)</sup> 솔젤법,<sup>4,5)</sup> 기상증착법,<sup>6)</sup> 스퍼터링,<sup>7)</sup> 입자 코팅<sup>8,9)</sup> 등의 방법이 연구되었다.

최근 입자의 크기, 모양, 조성, 표면물성 등이 균일한 단분산 콜로이드를 제조할 수 있게 되면서 콜로이드 입자를 이용한 기술이 발전되고 새로운 응용분야가 발견되고 있다.<sup>10)</sup> 특히 구형 콜로이드 입자는 가장 성공적으로 연구에 적용된 사례인데, 이는 가장 단순한 형태로 핵생성 및 성장에 대한 접근을 용이하게 하였다. 구형 단분산 콜로이드는 장주기 질서를 갖는 결정형태로 쉽게 조립될 수 있고,<sup>11)</sup> 콜로이드 분말 자체의 성질 뿐만 아니라 규칙적인 격자에서 오는 여러 가지 흥미있는 기능성을 보여준다.

본 연구에서는 구형 콜로이드 현탁액을 이용하여 반사

<sup>†</sup>Corresponding author : Yeon Hwang  
E-mail : yhwang@snut.ac.kr  
Tel : +82-2-970-6517 Fax : +82-2-970-6565

방지막을 제조하고자 하였다. 물질의 굴절율은 밀도와 관련되어 있으므로 기공을 생성시키면 굴절율은 낮아진다. 단 기공의 크기는 빛의 파장보다 훨씬 작아야 하고, 기공의 분포는 빛의 투과에 영향을 미치지 않고 산란을 일으키지 않도록 균일해야 한다.<sup>4)</sup> 따라서 나노미터 크기의 실리카 입자를 코팅하면 입자 사이의 나노 기공에 의해 굴절율이 낮아지게 된다. 두 개의 유리 판 사이에 콜로이드 현탁액을 모세관 힘을 이용하여 저장한 후 위의 유리판을 이동시켜서 콜로이드 입자를 기판 위에 침적시켜 코팅막을 얻었다. 막의 두께, 굴절율, 미세구조 등을 분석하였고, 매우 간단한 공정으로 반사 방지막을 제조할 수 있음을 보여 주고자 하였다.

2. 실험 방법

비정질 구형 실리카 현탁액(Polysciences Inc.)을 구입하여 코팅에 사용하였다. 실리카 함량은 5.67 wt%이고, 입자 크기는 50±10 nm이다. 코팅 방법은 Fig. 1에 나타내었다. 두께 1 mm인 슬라이드 유리판(Fisher Scientific)을 황산 및 무기계 산화제(Godax Lab. Inc., Nochromix)를 1:1의 비율로 혼합한 용액에 24시간 이상 담가 산화처리와 세척을 하였다. 두 장의 유리판을 25° 정도 기울여 기판 및 상판으로 사용하였다. 유리판 사이에 실리카 현탁액을 30 µl 주입하여 모세관 힘에 의하여 저장시킨 후 상판 유리를 압전체로 작동되는 주사펌프(KD Scientific, KDS-100)를 이용하여 10~40 µm/s의 속도로 이동시켜 코팅막을 얻었다. 코팅되는 과정 중에 용액이 증발하면서 나노 입자들이 막을 형성하게 되므로, 코팅막을 얻은 후에 건조과정을 거치지 않아도 양질의 시편을 얻을 수 있었다.

코팅막의 두께는 profiler(Tencor Instruments, Alpha Step 500)를 사용하여 3회 이상 측정 후 이를 평균하여 얻었다. 빛의 투과도는 UV-vis spectrometer(Jasco Co., V550)를 사용하여 측정하였다. 400~800 nm의 파장 범위에서 0.5 nm 간격으로 200 nm/min의 주사속도로 측정하였다. 코팅막의 미세구조는 FE-SEM(JEOL, F64)을 사용하여 관찰하였다.

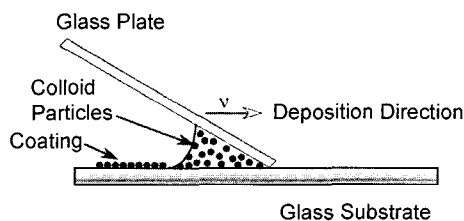


Fig. 1. Schematic of the coating procedure using colloid sol. As the glass plate above is slid at a constant velocity *v*, colloid particles are deposited on the glass substrate to form a film.

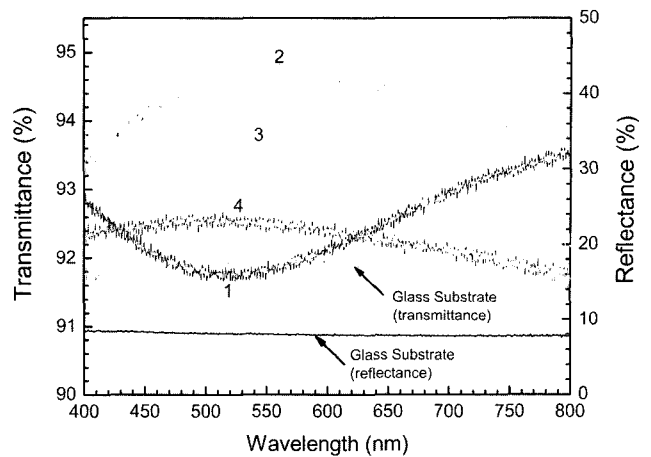


Fig. 2. Visible light transmittance of the films at various sliding speed. 1 : 10 µm/s, 2 : 20 µm/s, 3 : 30 µm/s, 4 : 40 µm/s. The transmittance and reflectance of the glass substrate are also shown.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 10~40 µm/s의 속도로 코팅한 막의 광 투과율을 나타내었다. 코팅 속도에 따라 현저히 다른 빛의 투과율이 얻어지고 있다. 참고로 실험에 사용한 유리 기판의 광 투과율 및 반사율을 같이 표시하였는데, 모든 측정 파장영역에 대해서 투과율과 반사율의 합이 거의 100%를 나타내므로 코팅막의 투과율을 측정함으로써 반사율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 profiler로 측정한 각 코팅막의 두께를 나타내는데, 상판 유리의 이동속도가 빨라질수록 막의 두께는 감소하고 있다. 콜로이드 현탁액의 얇은 막이 건조되는 경우의 물질이동은 다음과 같은 식(1)로 표현된다.<sup>12)</sup>

$$v_c = \frac{\beta j_e l \phi}{h(1-\epsilon)(1-\phi)} \tag{1}$$

여기서  $v_c$ ,  $\epsilon$ ,  $h$ ,  $l$ 은 각각 코팅막의 성장속도, 기공율, 두께, 건조길이를 의미하고,  $\phi$ 는 콜로이드 현탁액에서 고체 입자의 부피분율을 의미한다.  $\beta$ 는 용매와 입자의 상대적인 이동속도를 의미하나 실험적으로 측정하기 어렵다.  $j_e$ 는 어느 지점에서의 용매의 증발속도이고,  $J_c(=j_e \cdot l)$ 는 막 전체에서의 증발속도가 된다.  $\beta$  및  $j_e \cdot l$ 가 코팅 공정 시 일정하다고 가정하면 막의 두께는 성장속도, 즉 상판 유리의 이동속도에 반비례함을 알 수 있고, Fig. 3에 점선으로 표시하였다.

서론에서 언급한 바와 같이 막의 두께가  $\lambda/4n_c$ 인 조건일 때 반사율이 최저가 된다. 따라서 막의 두께에 따라 반사율이 최저가 되는(투과율이 최대가 되는) 파장이 정해지게 된다. Fig. 2를 보면 10 µm/s의 성장속도로 코팅한 막의 최대 투과율은 800 nm 이상의 파장에서 나타나는

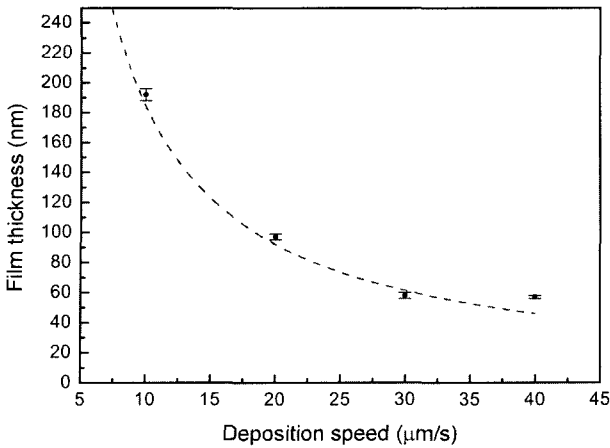


Fig. 3. Thickness of the films measured by profiler. The dotted line was calculated by eq. (1).

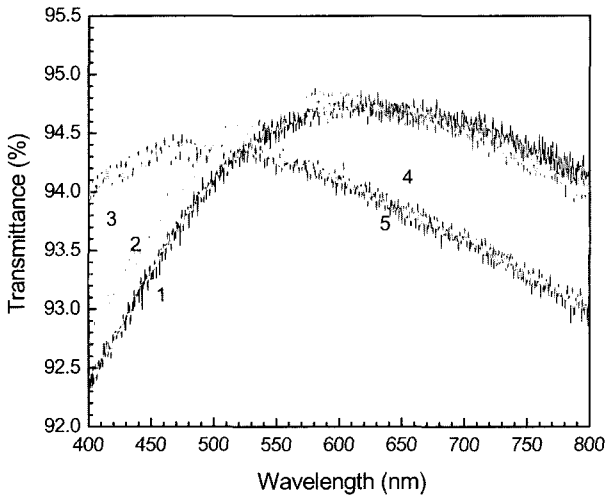


Fig. 4. Visible light transmittance of the films at various sliding speed. 1 : 16 μm/s, 2 : 18 μm/s, 3 : 20 μm/s, 4 : 22 μm/s, 5 : 24 μm/s.

것으로 보이며, 20 μm/s 속도로 코팅한 막은 560 nm에서, 30 μm/s 속도로 코팅한 막은 400 nm 이하의 파장에서 최대 투과율을 보이고 있다.

20 μm/s의 코팅 속도로 제조한 막이 넓은 가시광선 파장에 걸쳐 높은 투과율을 나타냈으므로 16~24 μm/s의 속도로 코팅하여 코팅 속도에 따른 광투과 특성을 알아보고자 하였다. 각 코팅막의 광투과율을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2와 마찬가지로 코팅 속도가 증가함에 따라 최대 광투과율이 나타나는 파장이 단파장 쪽으로 이동하고 있다.

코팅막의 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 5(코팅 속도, 16 μm/s) 및 Fig. 6(코팅 속도, 24 μm/s)에 나타내었다. 사진을 보면 유리 기판 및 콜로이드 입자의 표면에 매우 작은 크기의 입자들이 부착되어 있다. 유리 기판은 SEM 사진에서 평활한 표면으로 관찰되어야 하나 입

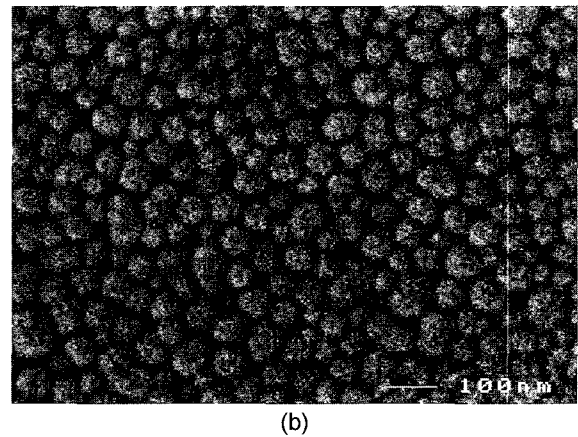
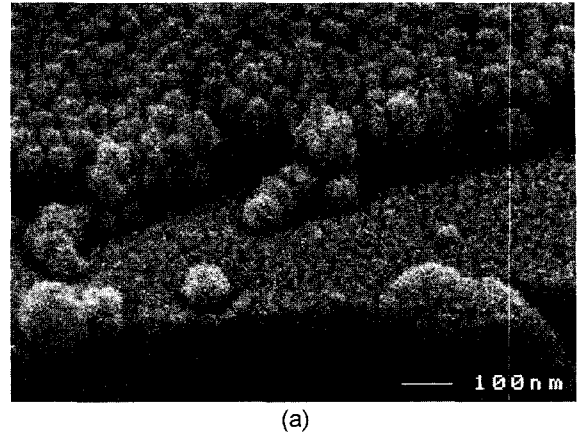


Fig. 5. SEM photographs of the film coated at the sliding speed of 16 μm/s : (a) side and (b) top view.

자가 부착된 것으로 보아 이는 SEM 측정 시 전기전도성을 부여하기 위하여 증착한 Au 입자로 보여진다. 실리카 입자는 구형이고 크기는 대략 50~60 nm이며, 치밀 구조로 충전되어 막을 형성하고 있음을 알 수 있다. 16 μm/s의 속도로 코팅한 막의 두께는 약 120 nm이며, 24 μm/s로 코팅한 경우는 약 100 nm인 것으로 관찰되었다.

코팅막이 입자와 기공으로 구성된 다공체인 경우 코팅막의 유효 굴절율은 다음과 같은 식 (2)로 나타낼 수 있다.<sup>4)</sup>

$$n_{eff} = [\phi_p n_p^2 + (1 - \phi_p) n_d^2]^{1/2} \tag{2}$$

여기서  $\phi_p$ 와  $n_p$ 는 각각 입자의 부피분율과 굴절율이다. 막의 기공율은 구형의 입자가 치밀 충전하는 경우에 기하학적으로 계산이 가능하다. 즉 입자가 hexagonal 구조로 1층으로 충전된 경우 기공율은 39.5%, 2층으로 충전되면 33.4%, 3층으로 충전되면 31.1%이다. Fig. 5(b)와 Fig. 6(b)의 표면 SEM 사진에서 보는 바와 같이 실리카 콜로이드 입자는 부분적으로 hexagonal 구조를 보이며 전체적으로 hexagonal 구조와 유사한 구조를 보이고 있으므로, 막의 기공율은 위에서 구한 값에서 크게 벗어나지 않을 것으로 예상된다.

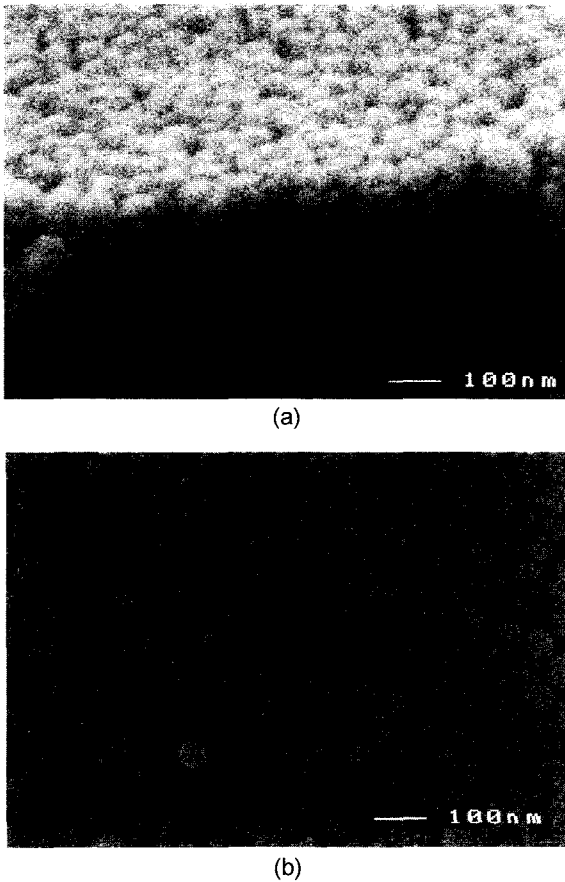


Fig. 6. SEM photographs of the film coated at the sliding speed of 24 μm/s : (a) side and (b) top view.

Fig. 5를 보면 3층으로 충전되어 있고 이 때의 기공율을 식(2)에 대입하면 유효 굴절율  $n_{eff}$ 는 1.36으로 얻어지고, Fig. 6과 같이 2층으로 충전된 경우는 1.35로 얻어진다. Fig. 4에서 16 μm/s 및 24 μm/s의 속도로 코팅한 막이 갖는 최대 투과 파장을 각각 635 nm와 495 nm이라고 한다면  $\lambda/4n_c (= \lambda/4n_{eff})$  두께는 각각 118 nm와 92 nm로 계산된다. 이는 SEM 사진에서 관찰된 두께와 비교적 잘 일치하는 값이다. 또한 Fig. 2에서 20 μm/s의 속도로 코팅한 막에 대하여 계산하면 104 nm이며, 이는 profiler로 측정한 값과 잘 일치하고 있다. 이 결과를 토대로 Fig. 2에서 보여준 10 μm/s 및 30 μm/s의 속도로 코팅한 막이 가지는 최대 투과 파장을 profiler로 측정한 두께를 사용하여 구한다면 각각 1045 nm 및 311 nm가 될 것으로 예측할 수 있다.

공기(굴절율,  $n_a=1$ ) 중에 놓인 투명한 매질(굴절율,  $n_s$ )의 표면을 굴절율이  $n_c$ 인 물질로 코팅하면 수직으로 입사하는 빛의 반사율은 다음과 같이 표현된다.<sup>1)</sup>

$$R = \left( \frac{n_a n_s - n_c^2}{n_a n_s + n_c^2} \right)^2 \quad (3)$$

위 식 (3)에서 코팅막의 굴절율  $n_c$ 를 식(2)의 유효 굴절

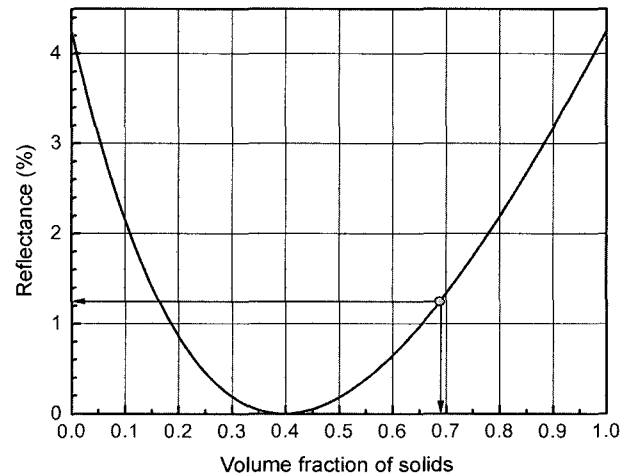


Fig. 7. Calculated reflectance of the film according to the volume fraction of solid particles.

을  $n_{eff}$ 로 대체하고, 기공율에 따른 반사율의 변화를 계산하면 Fig. 7과 같은 그래프를 얻는다. 그림에 입자 충전율이 0.689(기공율은 0.311)일 때의 반사율을 표시하였고, 예상되는 반사율은 1.27%이다. Fig. 2 및 Fig. 4의 투과율은 유리 기판의 한쪽 면만 코팅한 후 측정한 것으로서, 양쪽 면을 코팅하면 투과율이 두 배 증가할 것으로 예상된다. 따라서 양쪽 면을 코팅할 경우 20 μm/s의 속도로 코팅한 막이 560 nm에서 나타내는 최대 투과율은 97.4%일 것으로 예상된다(코팅막과 유리 기판의 투과율 차이를 두 배 곱하여 구한다). 이는 2.6%의 반사율로서 한쪽 면에서는 1.3%를 반사하며 Fig. 7에서 계산한 결과와 잘 일치한다.

Fig. 2에서 40 μm/s의 속도로 코팅한 막의 광투과율은 현저히 낮아지는 반면에 Fig. 3에서 측정한 막의 두께는 30 μm/s의 속도로 코팅한 막의 두께와 거의 같다. 콜로이드 입자의 크기는 50 nm 정도이므로 profiler로 측정한 막의 두께는 50 nm 이하로 나타나지 않을 것이다. 따라서 이는 코팅 속도가 빠르기 때문에 실리카 입자가 유리 기판의 표면 전체를 코팅하지 못하고 수직 방향에서 보았을 때 기공이 존재하여 빛이 기판에 직접 닿았기 때문에 광투과율이 낮아진 것으로 판단된다. 마지막으로 Fig. 7에서 보듯이 반사율을 0으로 만들기 위해서는 입자의 부피분율이 40% 정도 되어야 함을 알 수 있고, 앞으로 코팅막의 기공율을 높이기 위한 연구가 요망된다.

#### 4. 결 론

콜로이드 현탁액을 두 장의 유리판 사이에 담은 후 상판 유리를 이동시켜 유리 판 위에 반사 방지막을 제조하였다. 막의 두께는 상판 유리의 이동속도로 조절 가능하였으며, 막의 성장속도와 반비례 관계임을 보였다. 실리카 나노입자는 최밀충진에 가깝게 유리 기판에 부착되어

있었으며, hexagonal 최밀충진으로 가정하여 구한 기공율을 이용하여 광투과율을 설명하였다. 최대의 광투과율을 나타내는 파장과 막 두께 사이의 상관 관계는 이론적으로 예측한  $\lambda/4n_{eff}$  값과 일치하였다. 양면으로 코팅한다면 1.3%의 반사율을 얻을 수 있는 것으로 나타났으며, 매우 간단한 공정으로 반사 방지막의 제조가 가능함을 보였다.

## REFERENCES

1. G. R. Fowles, "Introduction to Modern Optics," 2nd Ed. Dover Publications Inc., New York (1975).
2. L. Bohn, "In Polymer Handbook," 2nd Ed. Edited by: J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley (1975).
3. L. Schirone, G. Sotgiu, and F. P. Califano, "Chemically Etched Porous Silicon as an Anti-Reflection Coating for High Efficiency Solar Cell," *Thin Solid Film*, **297** 296-98 (1997).
4. B. E. Yoldas, "Investigation of Porous Oxides as an Anti-reflective Coating for Glass Surfaces," *Appl. Optics*, **19** [9] 1425-29 (1980).
5. J. J. Lee and S. Y. Choi, "Preparation and Characterization of Anti-Reflective and Anti-Static Double Layered Films by Sol-Gel Spin Coating Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [1] 79-87 (1997).
6. G. A. Neuman, "Anti-Reflective Coating by APCVD Using Graded Index Layers," *J. Non-Crystalline Solids*, **218** 92-9 (1997).
7. S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, and U. Steiner, "Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings," *Sci.*, **283** 520-22 (1999).
8. H. Hattori, "Anti-Reflection Surface with Particle Coating Deposited by Electrostatic Attraction," *Adv. Mater.*, **13** [1] 51-4 (2001).
9. Y. W. Shin, S. W. Kim, and K. H. Yoon, "Reflection Properties of SiO<sub>2</sub>/ITO Transparent and Conductive Thin Films for Display," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 233-39 (2002).
10. T. Sugimoto, "Fine Particles : Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth," Marcel Dekker, New York, 2000.
11. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres : Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, **12** [10] 693-713 (2000).
12. A. S. Dimitriv and K. Nagayama, "Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces," *Langmuir*, **12** [5] 1303-11 (1996).