

High-Transmittance Films Coated from Silica Colloidal Nano-Particles (II)

Yeon Hwang[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received March 29, 2005; Accepted May 19, 2005)

실리카 콜로이드 나노입자를 이용한 반사 방지막의 제조 (II)

황 연[†]

서울산업대학교 신소재공학과
(2005년 3월 29일 접수; 2005년 5월 19일 승인)

ABSTRACT

Anti-reflection film was coated by using spherical silica nano colloidal particles and fumed silica particles. Silica colloid sol was reserved 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. The deposition processes were studied to enhance the wavelength dependency of the light transmittance and to control the effective refractive index of the film. Both of the spherical and fumed silica particles showed an enhancement of 4.0 – 4.4% in light transmittance by one step coating. The dependence of the transmittance on wavelength was largely improved at the longer wavelength by partial coating of fumed particles on the film of spherical particles. The effective refractive index of the film was controlled by removing latex particles that were co-deposited with silica particles. Using this process the light reflectance from one side of the glass substrate could be reduced from 4.2% to 0.6% although zero reflectance was not achieved due to the agglomeration of the latex particles.

Key words : High-transmittance film, Silica nano-colloid, Particle coating, Effective refractive index

1. 서 론

Fraunhofer에 의하여 유리 기판위의 반사 방지막이 발견된 이래 Poisson과 Fresnel등이 반사율 저감은 기판과 코팅막과의 계면 사이에서 반사되는 빛의 간섭의 의한 것임을 이론적으로 정립하였다.¹⁾ 최근의 산업에서 높은 광투과 특성 또는 낮은 광반사 특성을 갖는 저비용, 고효율의 반사 방지막은 광학소자(렌즈, 광학 필터 등), 디스플레이 소자, 광전변환 소자(태양전지, 광검출기 등)에서 매우 필요로 하고 있다.

반사 방지막을 소자 위에 코팅하면 공기-코팅막, 코팅막-기판의 두 가지 계면이 생성되는데, 막의 두께가 $\lambda/4n_c$ (여기서 λ 는 빛의 파장, n_c 는 막의 굴절율)인 조건을 만족시키고 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.^{1,2)} 따라서 소다석회 유리인 경우 $n_c=1.52$ 정도이므로 코팅 막의 굴절율은 1.23이 되어야 한다. 그러나 대부분의 유전체의 굴절율은 1.34 이상이므로³⁾ 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,⁴⁾ 솔젤법,^{5,6)} 기상증착법,⁷⁾ 스퍼터링,⁸⁾ 입자 코팅^{9,10)} 등의 방법이 연구되었다.

구형 콜로이드 현탁액을 이용하여 반사 방지막을 제조하여 매우 간단한 공정으로 반사 방지막을 제조할 수 있음을 보여준 이전 논문¹¹⁾에 이어서 본 연구에서는 구형의 입자 및 fumed 실리카 입자를 이용하여 반사 방지막을 제조하였고, 막의 굴절율을 조절하기 위한 방법을 제시하고자 한다. 코팅 막의 제조방법은 이전과 마찬가지로 두 개의 유리 판 사이에 콜로이드 현탁액을 모세관 힘을 이용하여 저장한 후 위의 유리판을 이동시켜서 콜로이드 입자를 기판 위에 침적시키는 방법을 이용하였다. 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.⁵⁾ 나노미터 크기의 실리카 입자를 코팅하면 입자 사이의 나노 기공에 의해 굴절율이 낮아지게 된다. 넓은 파장 범위에서 높은 광투과율을 얻기 위하여 구형 입자 위에 fumed 실리카 입자를 일부분 코팅하였다. 또한 구형 입자가 최밀충진을 하면 기공율은 31.1%이고 막의 굴절율은 1.38 정도로서 이상적인 값에 미치지 못한다. 따라서 기공율을

[†]Corresponding author : Yeon Hwang
E-mail : yhwang@snut.ac.kr
Tel : +82-2-970-6517 Fax : +82-2-970-6565

증가시키는 공정이 필요한데, 본 연구에서는 latex 입자를 함께 코팅하여 막을 제조한 후 화학처리를 통하여 제거하는 방법을 제시하였다.

2. 실험 방법

반사 방지막의 제조에는 구형 및 fumed 실리카 입자를 사용하였다. 구형의 실리카 입자를 사용한 코팅은 평균입경이 50 μm이고 고체 함량이 40 wt%인 비정질 구형 실리카 현탁액(Siamat Inc.)을 구입하여 코팅에 사용하였다. Fumed 실리카 분말을 사용한 코팅에는 Degusa사의 Aerosil 300 분말을 2 wt% 수용액에 분산제로 sodium dodecyl sulfate를 0.05 wt% 첨가하여 현탁액을 제조하여 사용하였다. Aerosil 300 분말은 평균입경이 7 nm이고 비표면적이 300 ± 30 m²/g인 특성을 갖고 있다. Latex는 입경이 50 nm이고 고체 함량이 2.6 wt%인 현탁액(Polysciences Inc.)을 이용하였다.

코팅의 개략도 및 공정은 이전 논문에 설명하였다.¹¹⁾ 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 주사펌프(KD Scientific, KDS-100)를 이용하여 수십 μm/s의 속도로 이동시켜 코팅막을 얻었다. 기판의 세척 및 현탁액의 제조와 회석 등의 모든 실험에는 초순수 제조장비(Millipore, Synergy 185/RIOs 16)로 얻은 물을 사용하였다.

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.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이론적 배경

두께와 굴절율이 1 및 n_s이고 한쪽 방향으로 무한한 두께를 가지는 투명한 매질 위에 증착된 굴절율 n_c인 박막에 대한 Fresnel 반사계수는 다음 식으로 주어진다.²⁾

$$r = \frac{n_c(n_a - n_s)\cos kl - i(n_s - n_c^2)\sin kl}{n_c(n_a + n_s)\cos kl - i(n_s + n_c^2)\sin kl} \quad (1)$$

여기서 주위 매질은 공기(n_a=1)이고, k는 파수(=2πλn_c), λ는 입사광의 파장이다. 기판-박막의 계면에서의 광반사율

R은 |r|²과 같다. 막의 두께가 λ/4n_c인 조건일 때 계면과 박막의 표면에서 반사된 광이 서로 간섭하여 반사율이 최저가 된다. 따라서 막의 두께에 따라 반사율이 최저가 되는(투과율이 최대가 되는) 파장이 정해지게 되고, 1/4n_c 파장에서 반사율 R은 다음과 같이 간단히 표시된다.

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

만약 코팅 막이 서로 다른 두 가지의 물질로 구성되어 있고 그 크기가 가시광선 파장보다 훨씬 작으면 박막의 굴절율은 두 가지 물질의 굴절율로 계산되는 유효 굴절율로 표시된다. 즉 본 연구에서와 같이 입자를 기판 위에 코팅하여 얻은 박막은 실리카 입자와 기공으로 구성되어 있으므로 유효 굴절율은 입자와 기공의 굴절율을 사용하여 다음과 같다.^{12,13)}

$$n_c = n_{eff} = [\phi_p n_p^2 + (1 - \phi_p) n_a^2]^{1/2} \quad (3)$$

여기서 φ_p와 n_p는 각각 입자의 부피분율과 굴절율이다. 입자의 직경, d_p가 d_p << λ일 때 성립하는데, 이는 산란에 의한 투과 손실이 일어나지 않는 범위이다.

Fig. 1은 식(3)을 이용하여 계산한 유효 굴절율과 λ/4n_c(=λ/4n_{eff})두께를 보여준다. 입자의 부피분율이 0에서 1로 증가함에 따라 유효 굴절율은 1에서 1.5로 증가하고 있고, 특정 부피분율에서 반사율이 최소(또는 투과율이 최대)가 되는 두께를 각 파장에 대하여 구할 수 있다. 파장을 600 nm로 고정시키고 투과율이 막의 두께 및 입자의 부피분율에 따라 변하는 경향을 계산하면 Fig. 2와 같이 된다. 투과율이 1.0이 되려면 입자의 부피분율은 0.4가 되어야 하고 막의 두께는 122 nm임을 보여준다.

에너지 보존에 의하여 R(반사율) + A(흡수율) + T(투과율)

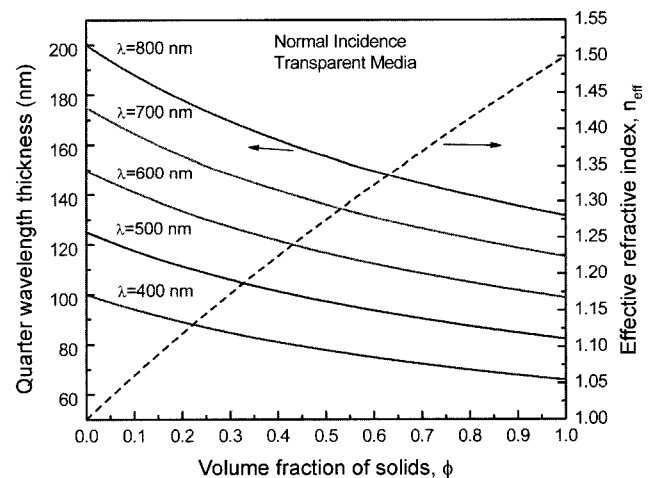


Fig. 1. Calculation of the quarter wavelength thickness and effective refractive index of the film according to the variation of particle volume fraction.

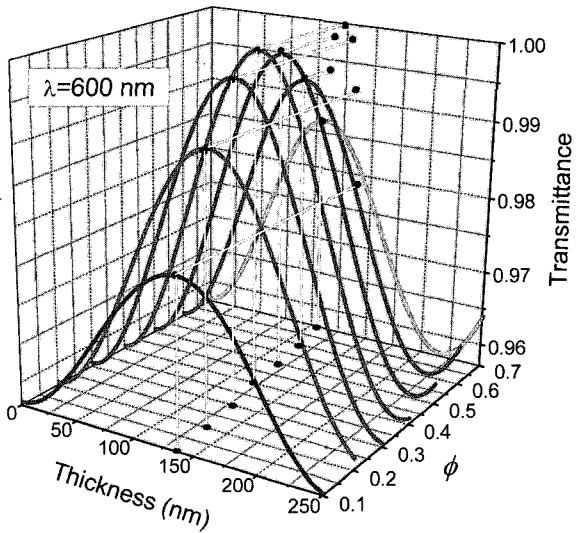


Fig. 2. Calculation which shows the maximum transmittance according to the variation of film thickness and particle volume fraction at the wavelength of 600 nm.

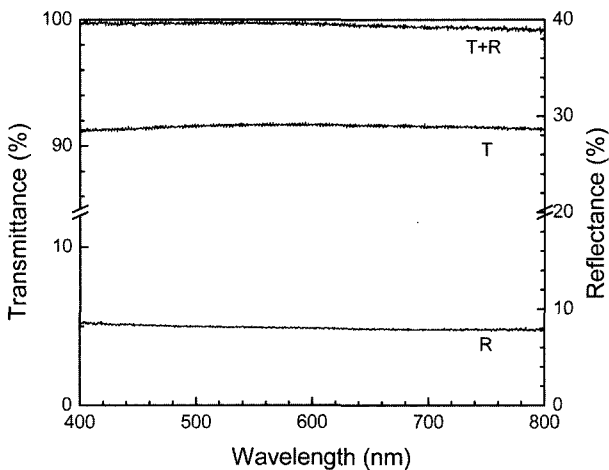


Fig. 3. Measured reflectance (R) and transmittance (T) of a slide glass substrate. The sum of R and T does not go to 100% due to the absorbance of the glass especially at higher wavelengths.

=1이 되어야 한다. 실험에 사용한 유리 기판의 광투과율과 반사율을 측정된 결과가 Fig. 3이다. 적은 양이지만 흡수율이 있으며 특히 장파장 영역에서 커진다. 이는 투과율을 측정하여 코팅막의 반사 방지 특성을 보고자 할 때 보정해야 함을 의미한다.

3.2. 실리카 입자의 코팅

Fig. 4(a)는 50 nm 크기의 구형 실리카 입자를 코팅하여 제조한 막의 광투과율을 보여주고 있다. 상판 유리를 이동시키는 속도가 빨라지면서 최대 광투과율을 나타내는

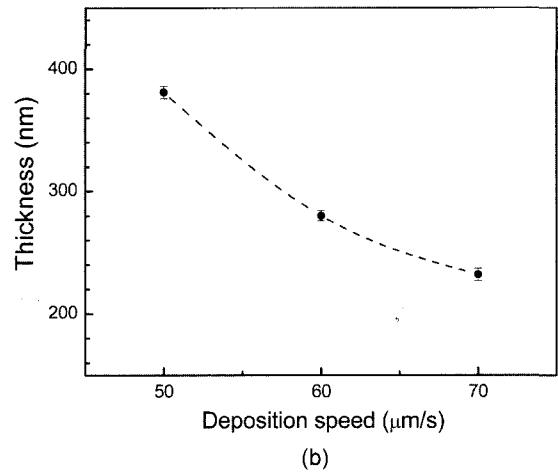
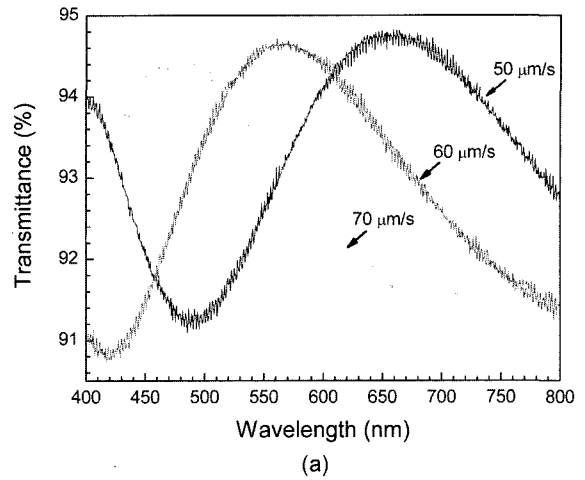


Fig. 4. (a) visible light transmittance of the films coated with 50 nm sized spherical silica particles at various coating speed. (b) film thickness measured by profiler.

파장이 단파장으로 이동하고 있다. 이는 코팅막의 두께가 얇아짐에 따라 $1/4n_c$ 두께가 감소하기 때문이며, profiler로 측정하여 확인하였다(Fig. 4(b)). 콜로이드 현탁액이 기판 위를 적시면서 입자가 집적되는 부위의 얇은 막이 건조될 때 물질이동은 다음과 같은 식으로 표현된다.¹⁴⁾

$$v_c = \frac{\beta j_e l \phi}{h(1-\epsilon)(1-\phi)} \tag{4}$$

여기서 v_c , ϵ , h , l 은 각각 코팅막의 성장속도, 기공율, 두께, 건조길이를 의미하고, ϕ 는 콜로이드 현탁액에서 고체 입자의 부피분율을 의미한다. β 는 용매와 입자의 상대적인 이동속도를 의미하고, j_e 는 어느 지점에서의 용매의 증발속도, $J_e (=j_e \cdot l)$ 는 막 전체에서의 증발속도가 된다. 위 식에서 농도가 높을수록 얻어지는 막의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 50 nm 크기의 구형 실리카를 부착시킨 막의 광

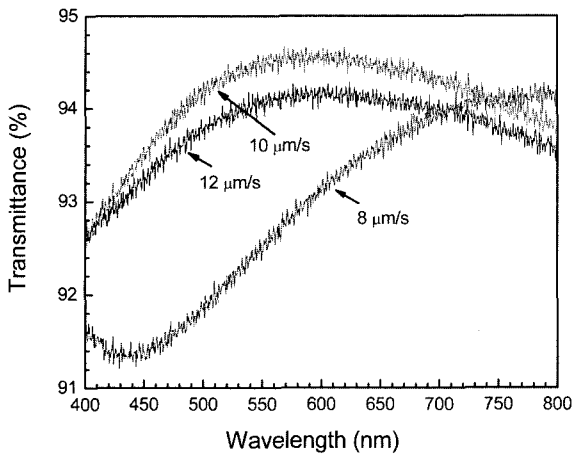


Fig. 5. Visible light transmittance of the films coated with 7 nm sized fumed silica particles at various coating speed.

투과율과 두께를 나타낸 결과인데, Fig. 1의 계산보다 두꺼운 막이 형성된다. 현탁액의 고체분율이 40%인 고농도 현탁액을 구입한 그대로 사용하였기 때문에 두꺼운 막이 얻어졌다. 여기서 최대 광투과를 나타내는 파장은 간섭의 주기성으로 인하여 $3/4n_c$ 파장이 된다.

3.3. 광투과율의 파장 의존성

입자의 부착을 이용한 박막 제조 공정은 구형의 입자가 아니라도 적용할 수 있으며, fumed 실리카 입자를 사용하여 Fig. 5와 같은 광투과율을 얻었다. $10 \mu\text{m/s}$ 의 코팅 속도에서 양호한 특성이 나타났다. 50 nm 크기의 입자로 형성된 막과 비교하면 입자 파장에 대한 투과율의 의존성이 다른 것으로 나타났다. 50 nm 입자는 최대 광투과율에서 급격히 감소하는데 반하여 7 nm 크기의 fumed 실리카는 완만한 감소를 보인다. 막의 두께가 매우 균일하다면 $1/4n_c$ 두께가 일정할 것이기 때문에 Fig. 4와 같은 투과율이 얻어진다. 그러나 실제 응용 면에서 본다면 막의 두께가 가시광선 파장의 $1/4n_c$ 두께를 벗어나지 않는 범위 내에서 변화하면 넓은 파장대에서 높은 투과율을 유지할 것으로 예상되고, Fig. 5와 같은 광투과 특성이 바람직하다. 막의 두께가 균일하지 않은 경우 막의 단면을 보면 최외층을 구성하는 입자의 부피분율이 낮아서 기공율이 높고 유효 굴절율은 막의 아래 부분보다 낮아진다. 따라서 기관과의 계면 방향으로부터 최외층 방향으로 유효 굴절율의 구배가 발생하게 되고, 이러한 굴절율의 구배가 넓은 범위의 파장에서 높은 광투과율을 나타내는 원인이 된다. Fumed 실리카 분말은 제조 특성으로 인하여 응집되어 있는 상태가 보통이다. 특히 입경이 7 nm 로 매우 작고 비표면적이 $300 \text{ cm}^2/\text{g}$ 로 매우 크므로 분산시켜도 어느 정도의 응집을 피할 수 없을 것이므로 이러한 응집 상태가 막의 두께의 불균일성에 기여하였다고 판단된

다. 또한 응집된 2차 입자 사이에 큰 기공이 존재할 확률이 높으므로 치밀하게 충전된 구형 입자에 비하여 높은 광투과율을 나타내고 있다.

넓은 파장에서 높은 광투과율을 유지하기 위해서 막의 두께를 조절하기 위하여 큰 입자 위에 작은 입자를 올려 놓아 마치 눈사람과 같은 형태로 입자를 코팅한 연구가 있다.¹⁵⁾ 이 방법은 정전기적 인력을 이용한 것인데, 본 연구에서는 2회의 코팅을 통하여 고 기공율의 막을 저 기공율 막 위에 제조하고자 하였다. 50 nm 현탁액을 4%의 농도로 희석시키고 이를 $10 - 30 \mu\text{m/s}$ 의 속도로 코팅한 후 각 박막 위에 fumed 실리카 입자를 $20 \mu\text{m/s}$ 의 속도로 1-3회 코팅하였다. 7 nm 의 fumed 실리카는 $10 \mu\text{m/s}$ 의 속도에서 가장 높은 광투과율을 가지므로 $20 \mu\text{m/s}$ 의 빠른 속도에서는 일부 면적에만 코팅될 것으로 예상된다. Fig. 6(a)는 50 nm 입자만으로 코팅한 경우이고, 각각에 1-3회 코팅한 막의 투과율이 각각 (b)-(d)이다. Fumed 실리카를 2회 코팅하였을 때 넓은 파장 범위에서 높은 투과율을 나타냄을 알 수 있는데, 7 nm 크기의 입자들이 50 nm 입자로 구성된 표면 위에 부분적으로 부착되어 막의 두께가 넓은 범위의 값을 가지기 때문인 것이다. 2차 코팅으로 인하여 막의 두께가 부분적으로 증가하므로 광투과율의 증가는 주로 장파장 영역에서 일어나고 있다. $10 \mu\text{m/s}$ 및 $15 \mu\text{m/s}$ 의 코팅속도가 보이는 최대 광투과 파장의 차이는 2회 코팅에 의하여 사라지고 있다. Fumed 실리카를 3회 코팅하면 미 부착되어 있던 표면을 완전히 메우게 되어 투과율의 변화 폭은 다시 증가하게 된다.

3.4. 유효 굴절율

식(2) 및 식(3)에서 0의 광투과율을 얻으려면 기공율(입자 분율)이 $0.6(0.4)$ 이어야 한다. 그러나 구형 입자가 3층 이상으로 최밀 충전하는 경우 기공율은 0.31 밖에 되지 않으므로 광투과율이 95% 를 넘지 못하는 원인이 된다(기관 유리의 투과율이 91.6% 이므로 한쪽 면에 $R=0$ 인 막을 코팅하였다면 95.8% 의 투과율을 나타내야 하고, 실제로는 광흡수로 인하여 이보다 약간 낮아진다). 따라서 기공율을 증가시켜 유효 굴절율을 낮추어야 높은 광투과율을 얻을 수 있다.

기공율을 높이기 위하여 본 연구에서는 실리카 입자에 latex 입자를 혼합하여 박막 형성 후 이들을 제거하는 방법을 시도하였다. Fig. 7은 50 nm 크기의 실리카 입자와 같은 크기의 latex 입자를 3:1의 부피비로 혼합하여 코팅한 막의 반사율을 나타낸다(한쪽 면의 유리 기관으로부터 반사되는 4.2% 의 반사율을 스펙트럼으로부터 빼서 한쪽 면에서만 반사되는 데이터로 표시하였다). Latex 입자를 chloroform으로 용해시켜 제거하면 반사율이 0.3% 정도 감소한다. 즉 실리카 입자 사이에 자리하던 latex가 없어지면서 빈 공간이 형성되고 기공율이 증가하였기 때문이

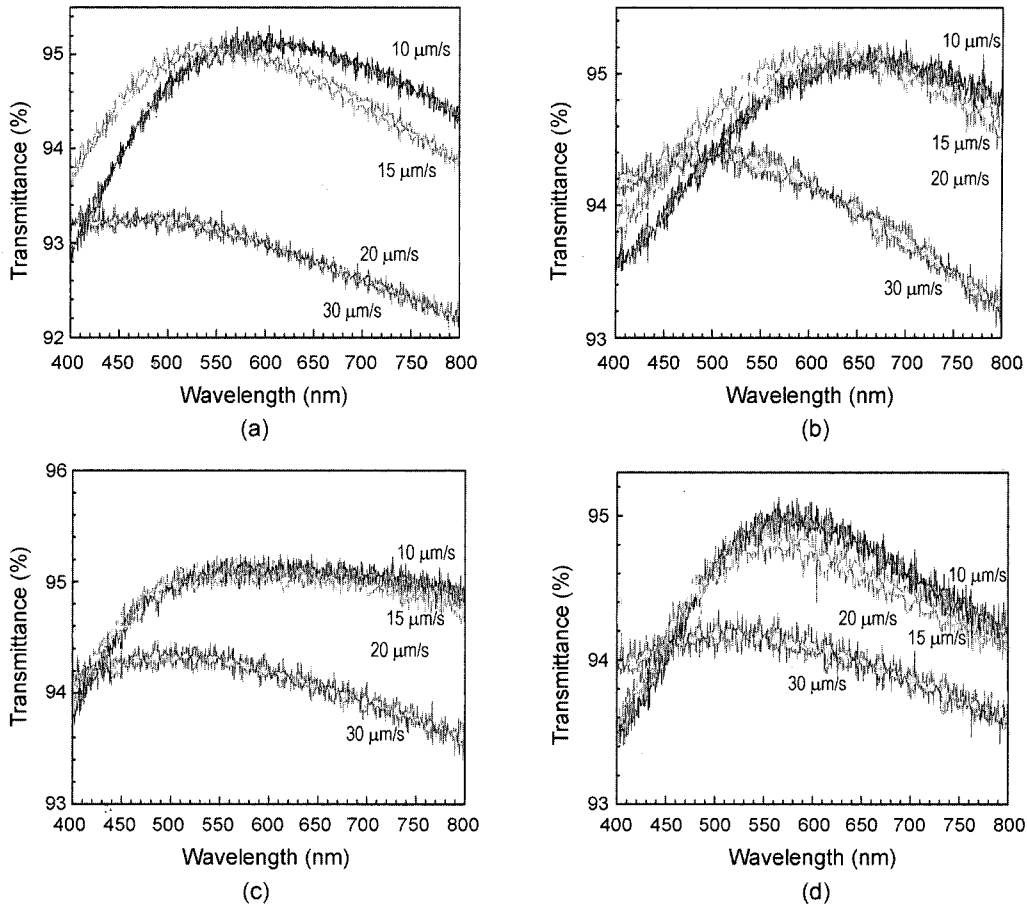


Fig. 6. Visible light transmittance of the films coated with 50 nm sized spherical silica particles followed by coating of 7 nm sized particles. Spectra of the (a) spherical silica particles at various coating speed, (b) the fumed silica particles coated one time, (c) fumed silica particles coated two times, and (d) fumed silica particles coated for three times at a coating speed of 20 $\mu\text{m/s}$ on the spherical particles.

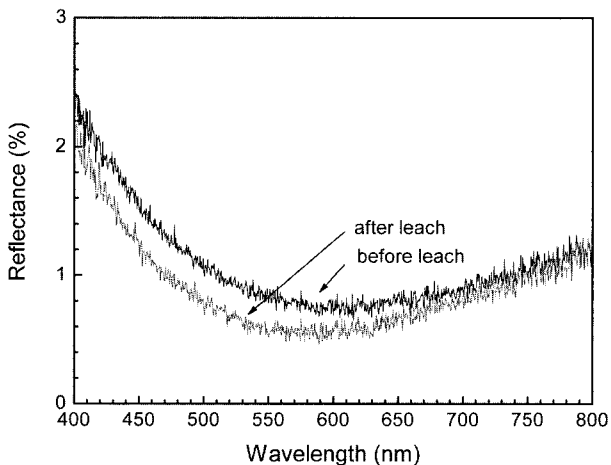
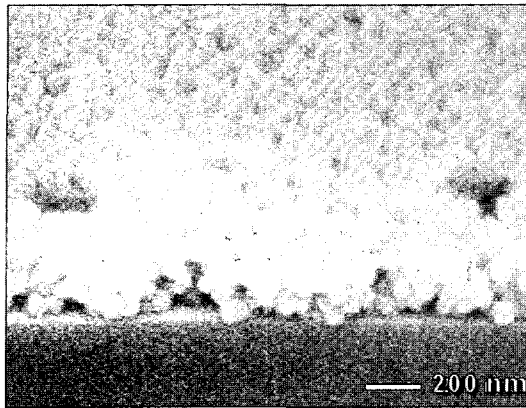


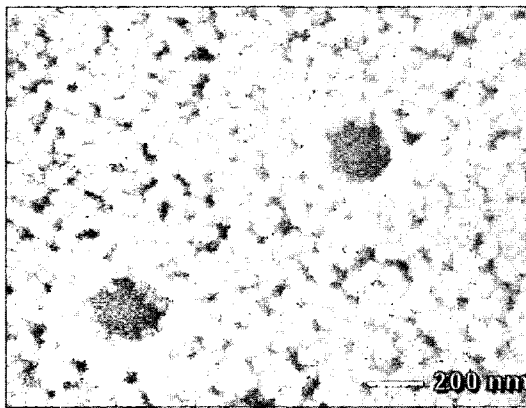
Fig. 7. Visible light reflectance of the films coated with a 3 : 1 mixture of 50 nm sized spherical silica and latex particles before and after the chemical leaching with chloroform. For convenience, the spectra were subtracted by the reflectance from single surface of the substrate glass.

다. 각 입자의 부피비가 3 : 1이면 이론적으로 0.6의 기공율을, 즉 1.23의 유효 굴절율을 가지게 되어 반사율이 0이 되어야 한다. 그러나 실제로는 0.6%의 반사율을 나타내고 있는데, 이는 기공율 0.41에 해당하고 기공율이 0.10 증가한 값에 해당된다.

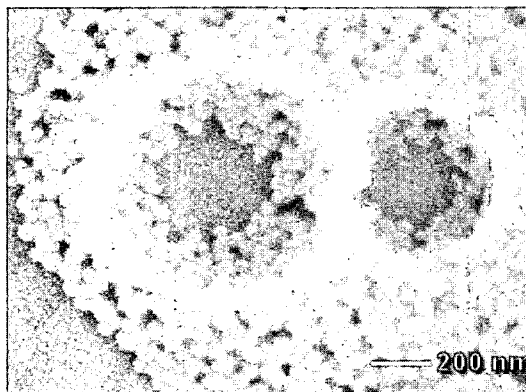
입자의 부착 상태는 Fig. 8과 같이 관찰된다. 실리카 입자 사이에 다수의 기공이 보이고 있고, 200 nm 정도의 큰 기공도 관찰된다. 이러한 기공은 유효 굴절율의 저하에 기여하는 것으로 보인다. 그러나 부분적으로 (c)와 같이 매우 큰 기공이 관찰되는데, 이는 latex의 큰 응집 입자가 제거된 자리이다. 가시광선은 이 같이 큰 기공과 산란을 일으키고 동시에 기판 유리로부터 반사되므로 반사율을 증가시키게 된다. Latex 입자의 표면은 실리카와 마찬가지로 음의 전하를 가지므로 상호 분산될 것으로 예상하였으나, latex 입자의 응집으로 인하여 반사율이 크게 낮아지지 않았다. Latex 입자의 응집을 완전히 제거하면 목표로 하는 0의 반사율을 얻을 수 있다고 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM photographs of the film after leach in Fig. 7; (a) side and (b), (c) top views.

4. 결 론

콜로이드 현탁액을 두 장의 유리판 사이에 담은 후 상판 유리를 이동시켜 유리 판 위에 반사 방지막을 제조하고, 기공율을 조절하여 막의 유효 굴절율을 변화시켰다. 막의 두께는 상판 유리의 이동속도로 조절 가능하였으며, 막의 성장속도와 반비례 관계를 보였다. 구형 실리카 입자 이외에 저렴한 fumed 실리카 입자를 사용하여도 비슷

한 정도의 반사율을 가지는 반사방지막을 제조할 수 있었다. 특히 구형 실리카 입자로 구성된 막 위에 fumed 실리카를 일부분 코팅함으로써 광투과율의 파장 의존성을 개선할 수 있었다. 막의 기공율을 조절하기 위하여 코팅 후에 chloroform으로 제거 가능한 latex 입자를 실리카 입자와 동시에 코팅하였다. 두 가지 입자의 혼합 비율에 따라서 굴절율을 임의로 조절 가능한 방법이나, latex 입자의 응집으로 인하여 0의 반사율을 얻지는 못하였다. 이상과 같은 비교적 간단하고 경제적인 공정을 이용하여 우리의 한쪽 면의 반사율을 4.2%에서 0.6%로 낮추었다.

REFERENCES

1. H. A. Macleod, *Thin Film Optical Fibers*, 2nd Ed. Adam Hilger Ltd., Bristol, 1986.
2. G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2nd Ed. Dover Publications Inc., New York, 1975.
3. L. Bohn, in *Polymer Handbook*, 2nd Ed. Edited by: J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley, 1975.
4. 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).
5. B. E. Yoldas, "Investigation of Porous Oxides as an Anti-reflective Coating for Glass Surfaces," *Appl. Optics*, **19** [9] 1425-29 (1980).
6. 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(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [1] 79-87 (1997).
7. G. A. Neuman, "Anti-Reflective Coating by APCVD Using Graded Index Layers," *J. Non-Crystalline Solids*, **218** 92-9 (1997).
8. S. Walheim, E. Schaffer, J. Mlynek, and U. Steiner, "Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Anti-reflection Coatings," *Science*, **283** 520-22 (1999).
9. H. Hattori, "Anti-Reflection Surface with Particle Coating Deposited by Electrostatic Attraction," *Adv. Mater.*, **13** [1] 51-4 (2001).
10. Y. W. Shin, S. W. Kim, and K. H. Yoon, "Reflection Properties of SiO₂/ITO Transparent and Conductive Thin Films for Display(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 233-39 (2002).
11. Y. Hwang, "High-Transmittance Films Coated from Silica Colloidal Nano-Particles(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [10] 766-70 (2004).
12. A. A. Chavanov, Y. Jun, and D. J. Norris, "Avoiding Cracks in Self-Assembled Photonic Band-Gap Crystals," *Appl. Phys. Lett.*, **84** 3578-75 (2004).
13. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
14. 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).
15. H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo, and D. Y. Kim, "A Snowman-Like Array of Colloidal Dimers for Antireflecting Surfaces," *Adv. Mater.*, **16** [3] 274-77 (2004).