

Sol-gel법에 의한 단층 반사 방지막 제조

박종국¹, 전대우¹, 이미재¹, 임태영¹, 황종희¹, 배동식², 김진호^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

² 국립창원대학교 메카트로닉스대학 나노신소재공학부

Fabrication of Single Layer Anti-reflection Thin Film by Sol-gel Method

Jong-Guk Park¹, Dae-Woo Jeon¹, Mi-Jai Lee¹, Tea-Young Lim¹, Jonghee Hwang¹, Dong-Sik Bae²,
 and Jin-Ho Kim^{1,a}

¹ Optic & Display Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Advanced Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

(Received November 16, 2015; Revised November 24, 2015; Accepted November 24, 2015)

Abstract: Anti-reflective (AR) thin film was fabricated on a glass substrate by sol-gel method. The coating solution was synthesized with TEOS (tetraethylorthosilicate) and poly ethylene glycol (PEG, 4.0 wt%). As the withdrawal speed of coating was changed from 0.1 mm/sec to 0.3 mm/sec, the thickness and refractive index of prepared thin films were changed. The reflectance and transmittance of coating glass fabricated by the withdrawal speed of 0.1 mm/sec were 0.62% and 95.0% in visible light range. The refractive index and thickness of single layer thin film were $n = 1.29$ and ca. 99.0 nm.

Keywords: Anti-reflection, Refractive index, Sol-gel, Transmittance, Nano-porous

1. 서 론

반사 방지(anti-reflection, AR) 코팅막은 태양전지, LED, 광검출기 등의 광전소자와 디스플레이의 효율과 투과도를 향상시키기 위해 적용되고 있다 [1-3]. 현재 적용되고 있는 반사방지 필름은 다층박막 코팅 필름으로써 반사 방지막을 제조하기 위해 고가의 건식법을 이용하여 코팅한다. 이러한 방법은 생산단가와 박막의 내구성 및 신뢰성에 문제점을 가지고 있다 [4]. 이런 문제점을 해결하기 위해 저굴절률을 갖는 단층 코팅

반사방지 필름에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대면적으로 제작하기 위해서는 wet process와 같은 대면적 공정을 이용하여 제작하는 것이 필요하다. 일반적인 wet process를 이용한 반사 방지막 제조법에는 sol-gel, dip, spin, spray coating, CBD (chemical bath deposition), LPD (liquid phase deposition)법, LBL (layer-by-layer)법이 있다 [5-10]. 다양한 습식 공정법 중 하나인 dip-coating법은 코팅기판을 용액에 담근후 인상하는 속도, 용액의 점성을 이용하여 막의 두께를 제어하여 박막을 제조하는 기술이다. 이는 박막 제조 공정이 간단하며 나노 스케일로 막 두께를 제어하기 쉬운 장점을 갖고 있다 [11]. 반사 방지막 조절에 관한 기초적인 조건은 막 두께와 굴절률이다 [12-14].

본 연구에서는 유리 기판 위에 저굴절률을 갖는 single layer 코팅막을 제조하기 위하여 코팅액에 poly ethylene glycol (PEG)을 혼합한 후 최종 코팅막

a. Corresponding author; jhkim@kicet.re.kr

열처리 중에 PEG가 분해되어 다공질을 갖는 박막을 제조하였으며, 코팅막의 두께를 제어하기 위하여 dip coating시 인상 속도를 변화시켜 박막을 제조하였으며, 각 조건에 따라 제조된 코팅막의 투과율, 반사율, 표면 미세구조, 막 두께 그리고 굴절률을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 반사방지 코팅 용액 및 코팅막 제조

저굴절률을 갖는 단층 SiO₂ 박막을 코팅하기 위해서는 sol-gel법을 이용한 용액제조가 필요하다. 코팅용액을 제조하기 위하여 출발물질로는 TEOS (tetraethyl orthosilicate), EtOH (ethylalcoholanhydrous), HNO₃ (nitric acid), PEG (polyethyleneglycol), H₂O를 사용하였다. 용액을 합성하기 위하여 출발물질은 각각 TEOS : EtOH : H₂O : HNO₃ = 0.35 : 16 : 1 : 0.005의 몰비로 합성하였다. 그리고 가수분해를 위해서 H₂O를 첨가한 후 마지막으로 sol의 촉매제인 HNO₃를 첨가하였다. 합성된 TEOS sol을 상온에서 1시간 교반 후 PEG를 4.0 wt%로 첨가하여 24시간 상온 교반하였다. 코팅을 하기 위해 기판을 준비하는 과정은 slide glass를 EtOH을 이용하여 초음파 세척을 5분 간 진행 후 air blower를 이용하여 표면의 EtOH를 제거, 상온에서 5분간 건조하였다. 유리 기판의 한쪽면만 코팅하기 위해서 준비된 기판에 마스킹 테이프를 이용하여 처리하였다. 기판을 코팅 용액에 침적한 후 인상 속도 0.1, 0.2, 0.3 mm/sec로 코팅하였다.

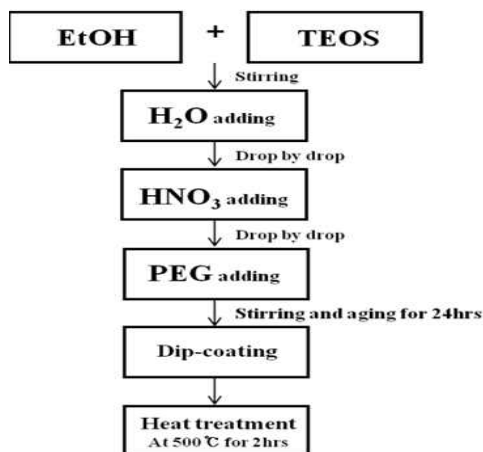


Fig. 1. Experimental procedure to fabricate AR thin films.

코팅막에 함유된 PEG를 분해시켜 다공성의 막을 얻기 위해 500°C에서 2시간 열처리를 하였다. 반사 방지막을 제조하기 위한 용액합성 및 박막 코팅법의 모식도를 그림 1에 나타내었다.

2.2 반사방지 코팅 유리 특성평가

코팅된 기판의 가시광 투과율 (380~780 nm)을 확인하기 위하여 UV-vis spectrophotometer (V-570, JASCO)를 사용하였다. 반사율, 굴절률 그리고 막 두께를 측정하기 위해서 thin-film analyzer (F20-UV, FILMETRICS)를 사용하였고, 막의 다공성, 표면 구조, 막 두께를 확인하기 위해서 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM 6700, JEOL)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 TEOS sol에 PEG를 첨가 후, 코팅막을 열처리하여 PEG가 열분해 됨에 따라 다공성 구조를 갖는 반사 방지막을 제조하였다. 그래서 우선 PEG가 함유한 코팅액 열분해 특성을 확인해 보았다.

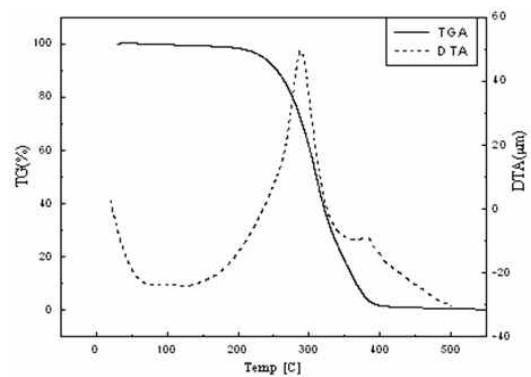


Fig. 2. TG/DTA plots for the thermal behavior of PEG.

그림 2는 PEG의 TG-DTA 결과로서 온도에 대한 무게변화를 나타낸다. PEG의 경우는 250°C에서 무게의 변화가 나타났으며, 350°C에서 DTA의 발열피크의 변곡점이 나타났다. 액상 PEG가 250°C에서 온도의 변화로 인한 무게감소를 보인 것이며 350°C에서는 상변화를 하였다. 이후 400°C까지 일정한 질량 감소율을 보

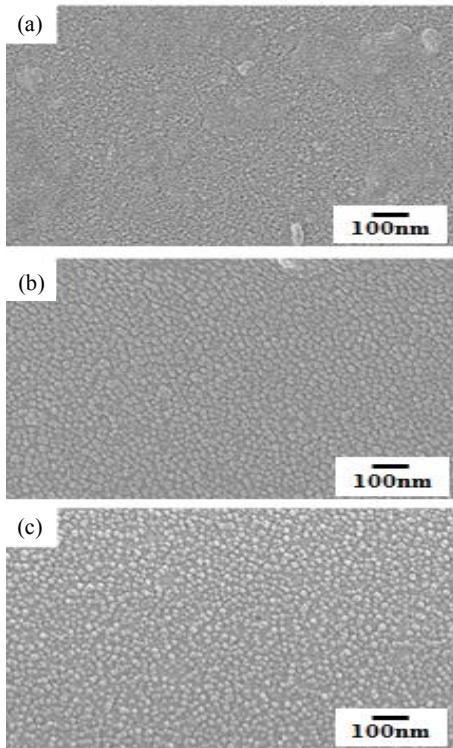


Fig. 3. FE-SEM images of AR thin film coated on glass as a function of withdrawal speed. (a) 0.1 mm/sec, (b) 0.2 mm/sec, and (c) 0.3 mm/sec.

이고, 450°C에서 마지막 발열피크의 변곡점은 고상 PEG의 열분해 지점이므로 최종 열처리 온도는 500°C로 결정하였다.

그림 3은 PEG를 4.0 wt.% 첨가한 코팅액을 유리 기판 위에 dip coating을 이용하여 인상 속도를 0.1, 0.2, 0.3 mm/sec로 하여 제조한 나노 다공성 박막을 나타내는 FE-SEM 이미지다. 인상 속도를 0.1 mm/sec로 하여 제조한 코팅막 그림 5(a)는 수 나노 크기의 미세한 SiO₂ 입자들이 박막 표면에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

인상 속도가 0.2 mm/sec로 제조된 박막은 그림 5(b)와 같이 박막표면에 형성된 입자상의 크기가 성장되는 것을 볼 수 있으며 표면이 다공질의 구조를 보여주고 있으며 인상 속도가 0.3 mm/sec로 제조된 박막 그림 5(c)는 그림 5(b)보다 작은 입자들이 치밀하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 인상 속도에 따라 제조된 single layer 반사 방지막 코팅유리의 투과율 결과이다. 그림에서 보듯

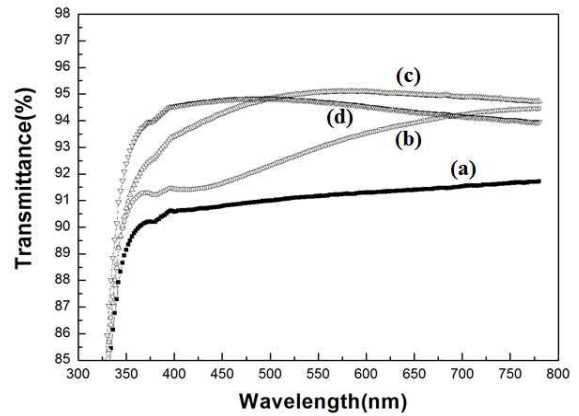


Fig. 4. Transmittance of AR thin film coated on glass as a function of withdrawal speed. (a) bare glass, (b) 0.1 mm/sec, (c) 0.2 mm/sec, and (d) 0.3 mm/sec.

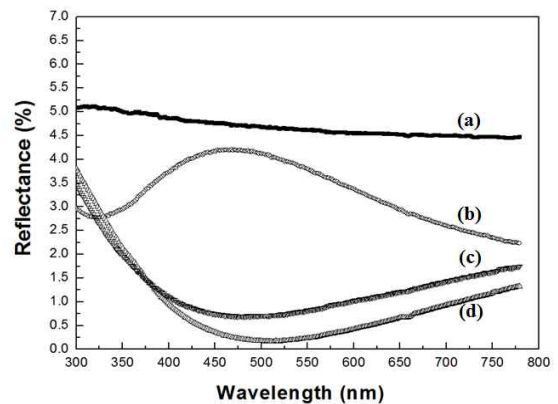


Fig. 5. Reflectance of AR thin film coated on glass as a function of withdrawal speed. (a) bare glass, (b) 0.1 mm/sec, (c) 0.2 mm/sec, and (d) 0.3 mm/sec.

이 기판으로 사용한 유리 기판의 평균 가시광선 투과율 (380 nm ~ 780 nm)이 약 91.0%일 때, 0.1, 0.2, 0.3 mm/sec의 인상 속도로 코팅한 반사방지 코팅 유리의 평균 투과율은 각각 93.0%, 95.0%, 94.7%로 확인되었다. 이중 0.2 mm/sec로 코팅한 박막의 경우가 가시광선 550 nm를 중심으로 높은 투과율을 보이고 있는 것을 확인하였다. 그것은 0.2 mm/sec로 코팅된 박막의 굴절률이 가장 낮고 박막의 두께가 가시광선 영역에서 높은 투과율을 갖기 위한 조건을 만족한 것을 나타낸다.

저굴절 박막이 코팅된 유리의 실제 반사율을 확인하

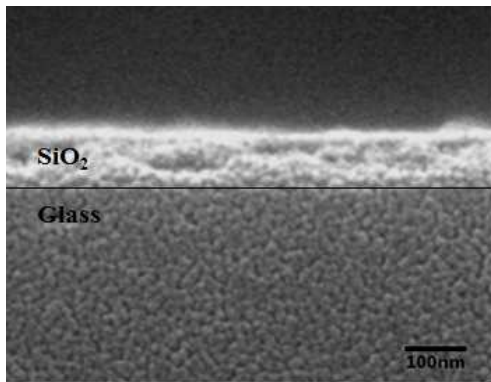


Fig. 6. Cross-sectional FE-SEM images of coating sample (withdrawal speed: 0.2 mm/sec).

기 위하여 그림 5와 같이 반사율을 확인해 보았다. 기판으로 사용한 slide glass의 평균 투과율이 91%이기 때문에 유리 기판의 전체 반사율은 9.0%가 되며, 한쪽 면에서의 반사율은 4.5%가 된다. 그러므로 본 연구에서 제조한 반사 방지막의 경우에 0.1 mm/sec, 0.2 mm/sec, 0.3 mm/sec의 인상 속도로 코팅한 반사방지 코팅 유리의 한쪽 면에서의 평균 반사율은 각각 3.35%, 0.62%, 1.01%로 확인되었다. 이 결과는 세 가지 인상 속도 조건 중 0.2 mm/sec로 코팅한 박막이 그림에서 보듯이 제일 낮은 반사율을 보이며, 그 이유는 굴절률 값이 제일 작기 때문이라 판단된다. 각 코팅막의 굴절률 및 코팅막의 두께를 확인하기 위하여 thin-film analyzer (F20-UV, FILMETRICS)를 사용하여 측정된 결과 인상 속도가 각각 0.1, 0.2, 0.3 mm/sec일 때, 코팅막의 굴절률 값은 $n = 1.42$, $n = 1.29$, $n = 1.32$ 를 나타내었으며, 코팅막의 두께는 약 145 nm, 99 nm, 90 nm로 확인되었다.

그림 6은 0.2 mm/sec의 인상 속도로 제조된 반사방지 코팅막의 단면을 나타내는 FE-SEM 이미지이다. F20을 사용하여 측정된 코팅막의 두께와 거의 동일한 두께를 보이고 있으며, 제조된 코팅막의 내부에 나노 다공질 SiO_2 입자들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서 제조한 인상 속도에 따른 single layer 반사방지 코팅유리의 투과율, 반사율, 굴절률 값을 표 1에 요약하였다. 가시광 영역에서 최저 반사율을 갖기 위해서는 사용한 유리 기판의 굴절률이 약 1.54이기 때문에 코팅막의 굴절률은 약 1.25~1.24의 값을 가질 때 나타낸다. 그러므로 향후 본 연구에서 제조한 박막

Table 1. Properties of fabricated samples as a function of withdrawal speed.

Withdrawal speed	0.1 mm/sec	0.2 mm/sec	0.3 mm/sec
Average transmittance (%)	93.0	95.0	94.7
Reflectance (%)	3.35	0.62	1.10
Reflective index	1.42	1.29	1.32

의 굴절률 ($n = 1.29$)을 좀 더 낮추면 더욱 성능이 우수한 single layer 반사 방지막 제조가 가능하다고 판단한다.

4. 결론

본 연구에서는 나노 다공성 single layer 반사방지 코팅막을 제조하기 위하여 TEOS sol에 PEG를 4.0 wt% 첨가하여 코팅액을 제조한 후, dip coating법을 이용하여 인상 속도를 변화시켜 코팅막을 제조하였으며, 인상 속도에 따른 코팅막의 구조적 특성과 광학적 특성을 확인하였다. 나노 다공성 박막을 제조하기 위하여 첨가한 PEG의 열분해 특성을 TG-DTA 분석으로 확인한 결과 고분자 폴리머 PEG는 450~500°C에서 완전 연소되었다. 인상 속도를 0.1, 0.2, 0.3 mm/sec로 변화시켜 제조한 코팅막의 투과율은 각각 93.0%, 95.0%, 94.7%로 투과율 향상을 나타내었고, 반사율은 각각 3.35%, 0.62%, 1.01%로 낮아졌다. 특히, 0.2 mm/sec의 인상 속도에 의해 제조된 박막은 굴절률이 약 $n = 1.29$ 이며 박막의 두께가 약 99 nm이기 때문에 가시광선 영역에서 낮은 반사율과 높은 투과율을 갖는 우수한 반사방지 코팅막의 특성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 중소기업기술개발지원사업(기술혁신개발사업)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, and J. M. Ruiz,

- Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **52**, 79 (1998).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00273-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00273-0)]
- [2] A. Combet, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreibholz, B. Blasi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Doll, and V. Witter, *Solar Cells*, **63**, 357 (2000).
- [3] M. C. Bautista and A. Morales, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **80**, 217 (2003).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2003.06.004>]
- [4] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, London, 1990).
- [5] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis, and G. Kordas, *Thin Solid Films*, **323**, 188 (1998).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01018-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01018-3)]
- [6] M. Takeuchi, T. Itoh, and H. Nagasaka, *Thin Solids Films*, **51**, 83 (1978).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90215-8](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(78)90215-8)]
- [7] K. S. Yeung and Y. W. Lam, *Thin Solids Films*, **109**, 169 (1983). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90136-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(83)90136-0)]
- [8] J. H. Kim and S. Shiratori, *J. Appl. Phys.*, **44**, 7588 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.7588>]
- [9] Y. Tsuge, J. H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki, and S. Shiratori, *Thin Solid Films*, **516**, 2463 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.084>]
- [10] H. J. Kim, K. J. Jeong, and D. S. Bae. *J. Mater. Res.*, **22**, 249 (2012).
- [11] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **831**, 210/211 (1992).
- [12] B. A. Moys, *Thin Solid Films*, **21**, 145 (1974).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(74\)90097-2](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(74)90097-2)]
- [13] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, and J. Joseph, *J. Non-Cryst. Solids*, **216**, 77 (1997).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00175-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00175-0)]
- [14] J. Zhao and M. A. Green, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **38**, 1925 (1991). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/16.119035>]