

Sol-Gel법에 의한 TiO_2-SiO_2 계 저반사 박막의 제조 및 특성

윤태일 · 최세영 · 이용근 · 이재호
연세대학교 공과대학 세라믹공학과
(1993년 8월 7일 접수)

Preparation and Characterization of Antireflective Film in TiO_2-SiO_2 System by Sol-Gel Method

Tae-Il Yoon, Se-Young Choi, Yong-Keun Lee and Jae-Ho Lec
Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.
(Received August 7, 1993)

요 약

유리표면에서 발생하는 반사를 제거하기 위하여 TiO_2-SiO_2 계 film으로 이루어진 저반사 박막을 제조하였다. 저반사 박막을 제조하기 위해 1) TiO_2-SiO_2 system sol의 합성 및 가수분해(hydrolysis), 2) 유리의 침지(dipping), 3) 건조 및 열처리 등의 단계로 실험하였다. 저반사 박막형성의 중요한 변수인 막의 두께와 굴절율을 TiO_2-SiO_2 system sol의 합성조건(점도, 물의 첨가량, zeta-potential, 농도), 침지시의 인상조건, 건조조건 및 열처리 조건등을 변화시켜 그에 따른 영향을 조사하여 최적의 저반사 박막 제조조건을 규명하였고, 그 결과 가시광선 영역에서 0.02%의 최저 반사율과 0.087%의 평균반사율을 갖는 우수한 저반사 효과의 Quarter-Half-Quarter type 3층 저반사 박막을 제조하였다.

ABSTRACT

TiO_2-SiO_2 system anti-reflective(AR) film was prepared to decrease reflectance on the glass surface. The experiments were carried out as fellow, 1) preparation & hydrolysis of TiO_2-SiO_2 system sols, 2) glass dipping, and 3) drying & heat treatment. We investigated the refractive index and thickness of film with viscosity, zeta-potential of sol, sol concentration, withdrawal speed, drying and heat treatment condition. As a result, we prepared good qualitative Quarter-Half-Quarter type anti-reflective film that had minimum, 0.02% and average reflectance, 0.087% in the visible region.

1. 서 론

일반적으로 우리가 사용하는 유리는 한 면에서 약 4%의 반사율(굴절율이 1.52인 경우)을 갖고 있는데, 고 반사를 필요로 하는 특정 분야를 제외하고는 대부분의 경우 이 반사는 유리에서 손실로 작용하기 때문에, 반사에 의한 손실을 줄이는 것은 유리의 광학적 응용 분야에서는 아주 중요한 문제이다. 즉, computer, TV 등의 각종 monitor screen, 현미경, 망원경, 카메라 등의 렌즈, 태양전지 등 반사를 줄임으로 그 기능성을 높일 수 있는 여러 분야에 응용될 수 있다.

유리 표면의 반사를 줄이는 방법^{1,2)}에는 1) 표면의 굴절율은 공기와 같은 1.0이 되도록 하고 내부로 들어갈

수축 bulk상 내부와 굴절율이 같아지도록 굴절율을 연속적으로 변화시키는 방법, 2) 유리표면에 반사광을 상쇄시킬 수 있는 간섭막을 코팅하는 방법 등이 있다.

1)의 방법은 유리에 연속적인 기공율의 변화를 주거나 그와 같은 조건을 만족하는 코팅을 하는 것이나, 균일하고 연속적인 기공율의 변화를 일으키기 위한 제조공정이 어렵고, 재료가 제한되는 점 등의 단점이 있다.

2)의 방법은 유리에 일련의 코팅 공정만 거치면 되기 때문에 비교적 간단하고 응용범위가 넓다. 유리표면에 코팅막을 입히는 방법에는 evaporation법, sputtering법, sol-gel법 등이 사용되고 있다. 이중, evaporation법과 sputtering법은 진공을 유지해야 하고, 대면적 coating이 어렵고, 제조 단가가 비싸다는 등의 단점을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 sol-gel법중 침지법(dip-coating)을 사용하여 유리 표면에 빛의 간섭 효과에 의해 반사를 제어할 수 있는 SiO_2 단층, SiO_2 와 TiO_2 - SiO_2 복합 박막으로 이루어진 2층, SiO_2 , TiO_2 , SiO_2 - TiO_2 복합 박막으로 구성되는 3층 저반사 박막등의 SiO_2 - TiO_2 계 저반사 박막의 제조 및 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 sol의 제조

출발원료로는 TEOS(Tetra Ethly Ortho Silicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich, USA), TEOT(Tetra Ethly Ortho Titania, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Fluka, Switzerland), ethanol(Oriental Chemical Co., KOREA)를 각각 사용하였다.

SiO_2 박막을 제조하기 위하여 TEOS와 ethanol을 혼합하여 상온에서 교반하고 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}(\text{mol ratio})$ 를 2, 4, 6, 8로 변화시켜가며 급격한 가수분해를 방지하기 위하여 천천히 적하시키고, Ethanol의 양을 조절하여 sol의 농도를 0.5, 1, 2 mol/l로 변화시켜 SiO_2 sol을 제조하였다. TiO_2 sol도 동일한 방법으로 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOT}(\text{mol ratio})$ 를 1, 2, 4, 6으로 변화시켰고, 역시 ethanol의 양을 조절하여 sol의 농도를 0.3, 0.6, 1.2 mol/l로 변화시켜 coating에 적합한 TiO_2 sol를 제조하였다. SiO_2 와 TiO_2 의 중간 굴절율을 갖는 SiO_2 - TiO_2 복합 성분 박막을 제조하기 위한 SiO_2 - TiO_2 복합 sol은 TEOS에 비하여 TEOT의 가수분해 속도가 훨씬 더 빠르기 때문에²⁾ 두 alkoxide를 동시에 혼합하여 sol을 제조하지 않고, TEOS를 먼저 가수분해시킨 후, TEOT를 첨가하는 부분 가수분해법을 사용하여 복합 sol을 제조하였다. $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOT}(\text{mol ratio})$ 를 기준으로하여 그 값을 2, 6, 10로 변화시켰고, $\text{TEOS}/\text{TEOT}(\text{mol ratio})$ 의 값을 조절하여 저반사 박막에 필요한 중간 굴절율을 갖는 박막을 제조하였다. sol의 농도는 Ethanol의 양을 조절하여 0.5, 1, 2 mol/l로 각각 변화시켰다. 촉매로는 각각의 sol 모두 HCl(Oriental Chem. Co., Korea)을 사용하였다.

2.2. 유리 기판의 침지(Dip-coating)

Coating에 사용한 모유리는 일반 상업용 slide glass (Superior, Germany)이고, 유리 표면의 불순물을 제거하기 위하여 다음과 같은 세척과정을 거쳤다.

① 흐르는 증류수에 세척. ② ultrasonic에 세척. ③ 흐르는 증류수에 세척. ④ 세척액(HF 5 vol%, HNO_3 32 vol%, H_2O 63 vol%)에 침지. ⑤ 흐르는 증류수에 세척.

⑥ 흐르는 acetone에 세척.

세척과정을 기친 후 open system, 상온에서 AC-power voltage controller로 속도를 조절할 수 있는 Dip-coater를 사용하여 속도를 변화시켜 가며 용액의 표면에 수직으로 침지시켰다. 침지속도와 인상속도는 같게 하였으며, 침지 후 용액내에서 1분간 유지시킨 후 인상이시켰다.

2.3. 건조 및 열처리

유리 기판을 침지시킨 후 제조된 박막을 상온에서 건조시간을 변화시켜가며, desiccator내에서 건조시켰고, 건조된 박막은 400°C 에서 1시간 열처리 하였다.

SiO_2 와 SiO_2 - TiO_2 복합막으로 이루어진 이중 저반사 박막은 유리기판을 SiO_2 - TiO_2 sol에 침지한 후 400°C 에서 1시간 열처리하고, SiO_2 sol에 재침지한 후, 400°C 에서 1시간 열처리하였다.

SiO_2 , TiO_2 와 SiO_2 - TiO_2 복합막으로 이루어진 3층 저반사 박막도 TiO_2 막, SiO_2 - TiO_2 복합막, SiO_2 막의 순으로 각 층의 박막을 침지한 후 열처리하고, 다음 박막을 다시 재침지하는 과정을 통하여 세조하였다.

2.4. Coating막의 특성 분석

저반사 박막효과와 주요 변수인 박막의 두께와 굴절율에 영향을 미치는 sol의 특성을 조사하기 위하여 시간에 따른 sol의 점도 변화, pH에 따른 zeta-potential 등을 측정하였고, 박막에 결정상의 생성여부를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였다. 또 온도 변화에 따른 박막의 변화를 알기 위해 TG/DTA 분석을 실시하였으며, 박막의 두께 및 굴절율은 Ellipsometer(Rudolph, Auto ELII, USA)로, coating된 유리의 반사율은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Shimazu, UV3100, Japan)를 사용하여 측정하였고, 전체 평균 반사율은 KS L2514에 의거 계산하였다. 또 주사 전자 현미경(Hitachi, H600, Japan)과 광학 현미경(Nikon, Optuphot, Japan)을 통하여 박막 표면의 미세 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sol의 안정성

Fig. 1은 각각의 sol 입자의 표면전하가 sol의 안정성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 pH 변화에 따른 전기 이동도의 변화를 측정(Malvern, zeta-sizer 4.0, England)한 것이다. TiO_2 입자는 pH 4.1, SiO_2 는 pH 2.2, TiO_2 - SiO_2 입자는 pH 3.6에서 각각 IEP(Isoelectric Point, 등전점)가 나타나고 있다. 본 실험에서는 촉매로 HCl을 사용하였

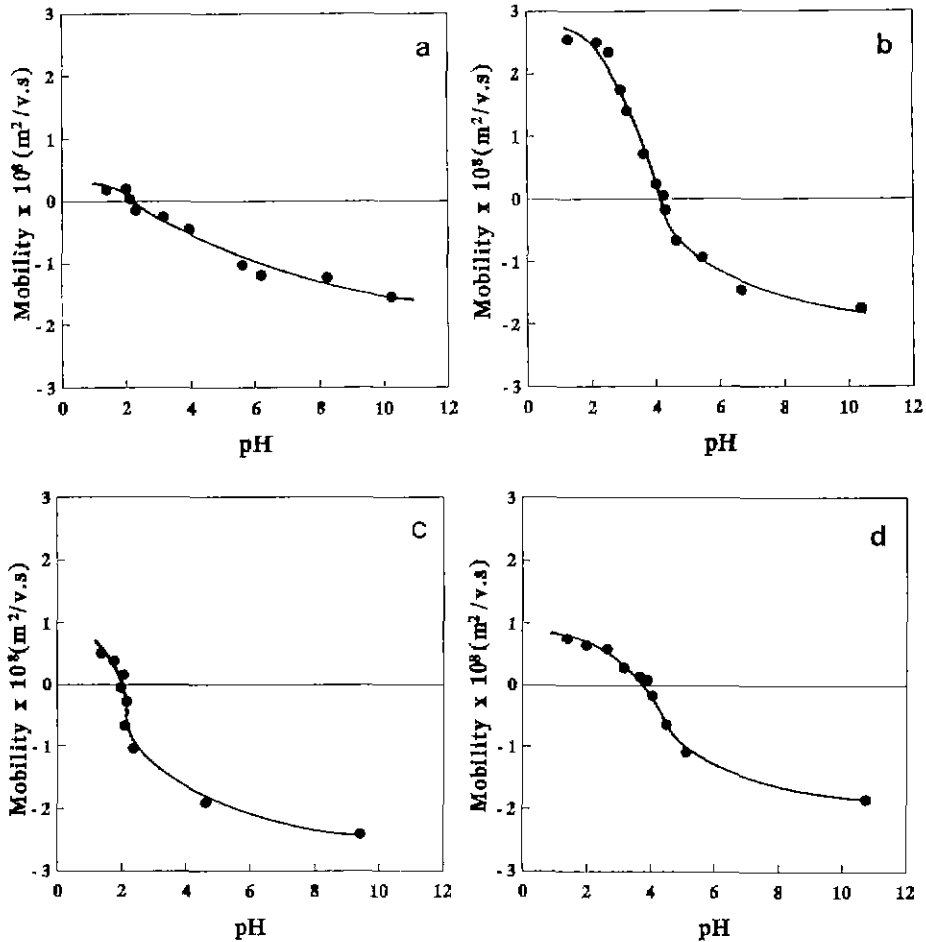


Fig. 1. Electric mobility changes of (a) SiO₂ sol, (b) TiO₂ sol, (c) parent glass, (d) SiO₂-TiO₂ sol with pH.

으므로, 각각의 sol 입자가 높은 zeta potential값에 따른 전기 이중층 구조에 의한 큰 입자간 반발력을 가져, 안정되고 균일한 분산상태를 유지할 수 있는 pH 1로 TiO₂, TiO₂-SiO₂ 복합 sol을 제조하였고, SiO₂ sol은 Ilcr⁴¹ 등이 보고한 바와 같이 pH 1 이하에서는 gelation time이 급격히 빨라지므로 pH 1.5로 sol을 제조하였다

Fig. 2는 각각의 sol의 시간 변화에 따른 점도 변화(Keiki, model BL, Japan)를 나타낸 것이다. SiO₂ sol은 농도가 1mol/l이하 일때, TiO₂ sol은 농도가 0.6 mol/l 이하이고 H₂O/TEOT가 2 이하일 때, SiO₂-TiO₂ sol은 농도가 1 mol/l 이하이고 H₂O/TEOT가 2 이하일 때, 모두 약 20여일간 점도의 변화가 거의 없이 일정한 안정한 상태의 sol이 제조되었다. Table 1에 본 실험에서 사용한 최종 sol의 조성들을 나타내었다

3.2. 열분석

Fig. 3은 sol의 온도 변화에 따라 일어나는 반응을 관찰하여 박막의 열처리 조건을 조사하기 위하여 상온에서 건조한 각각의 건조 gel들에 대한 열중량분석 및 시차 열분석(TG/DTA, Netzsch, STA 409 EP, Germany)에 관한 그림이다. TiO₂ sol은 약 134°C 부근에서 부착수 및 유기용매의 증발에 따른 흡열 peak가 나타나고, 289°C 부근에서 미반응 TEOT의 ethanol기의 연소에 따른 발열 peak가 나타나고 있다. 이는 발열 peak가 나타나는 온도에서 새로운 중량감소가 나타나는 결과로도 잘 확인할 수 있다. 407°C 에서의 발열 peak는 중량감소도 일어나 지도 않고, Fig. 4의 X선 회절분석 결과와 비교해 볼때 anatase 결정이 생성되는 반응을 나타내는 것으로 생각 된다. SiO₂ sol은 TiO₂ sol의 경우와 마찬가지로 이유로

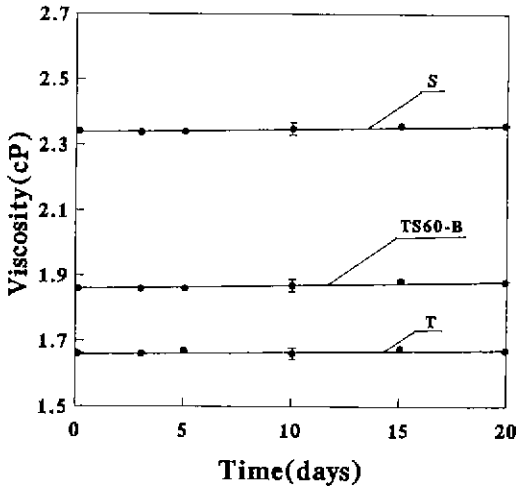


Fig. 2. Viscosity changes of sols with time.

흡열 및 발열 peak가 각각 122, 277°C 부근에서 나타나고, 700°C 까지 결정화 반응은 보이지 않고 있다. TiO_2 - SiO_2 sol은 TiO_2 가 40mol% 함유된 경우, 역시 123, 264°C 부근에서, TiO_2 가 60 mol%가 함유된 경우 119, 268°C에서 각각 같은 원인의 흡열과 발열 peak를 보이고 있다. 이와 같은 결과에 따라 각각의 박막들의 열처리 온도는 모든 반응이 완료되는 400°C로 결정하였다.

3.3. X선 회절분석

Fig. 4는 온도변화에 따른 결정상의 생성 여부를 알아보기 위해 각각의 sol을 상온에서 건조시킨 gel의 X선 회절분석(Rigaku, D-Max III X-ray Diffractometer, Japan) 결과이다. SiO_2 는 500°C 까지 아무런 결정도 생성되지 않고 비정질 상태로 존재하고 있는데 반하여, TiO_2 는 200°C 부근에서 미량의 anatase 결정이 생성되기 시작하는 것을 볼 수 있고 400°C에서는 뚜렷하게 결정이 성장하는 것을 볼 수 있다. TiO_2 박막이 비록 결정이 생성되기는 하나 박막상에서 빛의 산란을 일으킬 수 있는 크기까지는 성장하지 않고 아주 작은 크기의 결정 크기를

유지하고 있어, 빛의 투과에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. TiO_2 - SiO_2 의 경우는 TiO_2 가 포함되어 있으나, TiO_2 의 Ti가 SiO_2 의 Si자리로 치환되어 -O-Si-O-Ti-O-와 같은 형태의 결합을 이루기 때문에 SiO_2 상태와 마찬가지로 상태로 500°C 까지 아무런 결정도 생성되지 않고 비정질 상태를 유지하고 있다³⁾.

3.4. SiO_2/TiO_2 에 따른 박막의 굴절율의 변화

Fig. 5는 SiO_2 와 TiO_2 의 중간 굴절율을 갖는 박막을 얻기 위해 TEOS와 TEOT의 비를 변화시켜 가며 제조한 sol에 유리 기판을 침지시킨 후 열처리 온도에 따른 박막의 굴절율 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 3의 열분석 실험에서 고찰하였듯이 각각의 sol의 반응이 모두 완료되는 400°C로 열처리한 후 SiO_2 - TiO_2 system에서의 저반사 박막조건을 만족하는 중간 굴절율을 갖는 조건을 조사하였다. Quarter-Quarter type의 2층 저반사 박막과 Quarter-Half-Quarter type의 3층 저반사 박막의 조건을 만족하는 SiO_2 - TiO_2 복합 박막의 굴절율 1.72는 SiO_2/TiO_2 (mol ratio)가 1.5일 때, Quarter-Half type과 Quarter-Quarter-Quarter type의 저반사 박막 조건을 만족하는 굴절율 1.84는 SiO_2/TiO_2 가 0.67일 때 형성되었다.

3.5. 박막의 두께

Fig 6는 SiO_2 와 TiO_2 sol의 인상속도 변화에 따른 코팅막의 두께 변화를 나타내 것으로, 인상속도에 선형적으로 비례하여 두께가 증가하고 있다. 본 실험에서 최종적으로 얻고자 하는 인상속도 조건은 1회 침지에 의하여 저반사 박막에 필요한 두께를 갖는 박막을 제조할 수 있는 조건이다. 반복 침지에 의해서도 필요한 두께를 얻을 수 있으나 건조 및 열처리 단계를 반복해야 한다는 단점이 있으므로, 1회 침지에 의해 필요한 두께를 제조할 수 있는 인상조건을 조사하였다. 또 침지법에서는 인상속도가 지나치게 빨라 질 경우 침지시의 진동 발생이나 과다하게 spreading된 액상이 gel화 되어 박막을 형성하기도 전에 중력에 의해 아래 쪽으로 흘러 전체적으로 불균일한 박막층이 증가하기 때문에 예비 실험을

Table 1. The Compositions of SiO_2 - TiO_2 System Sols.

	TEOS	TEOT	H_2O	EtOH	pH	Application
S	1		6	10	1	all
T		1	2	25	1	Q-Q-Q, Q-H-Q
TS60-A	0.67	1	2	30	1	Q-H
TS60-B	0.67	1	2	50	1	Q-Q-Q
TS40	1.5	1	2	50	1	Q-Q, Q-H-Q

(mol ratio)

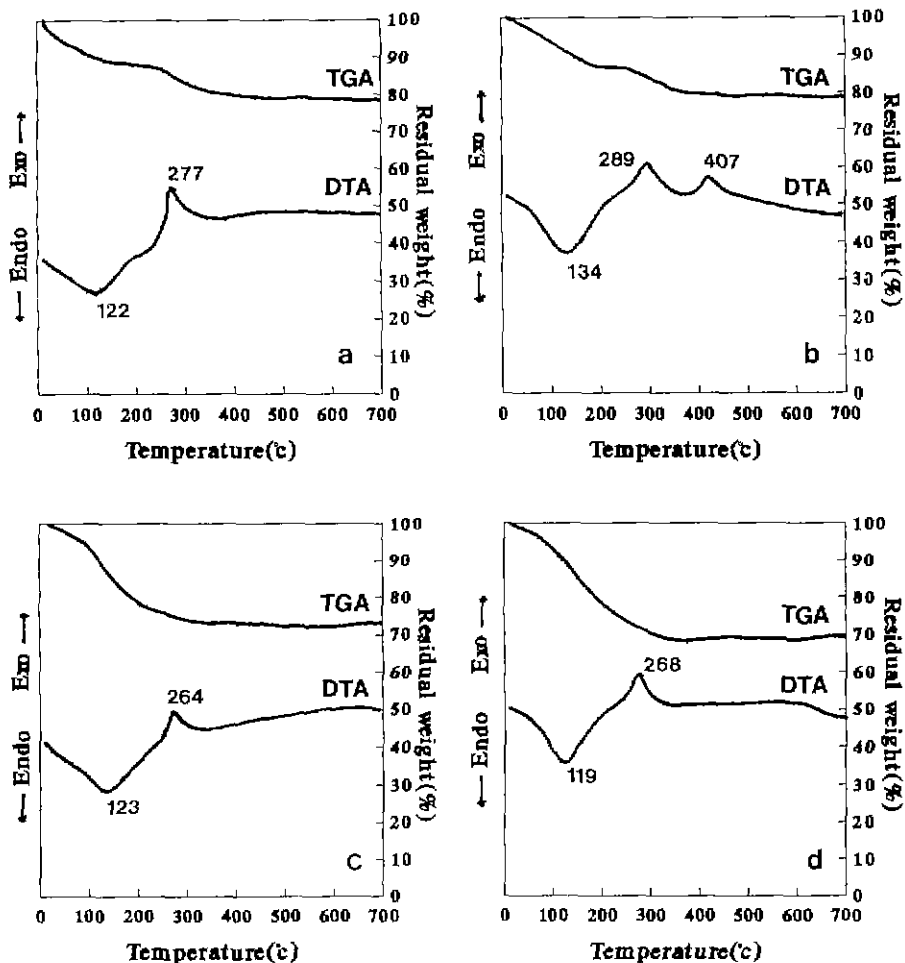


Fig. 3. DTA/TGA curves of dried gel in room temperature for 24 hrs.
 (a) S, (b) T, (c) TS60, (d) TS40

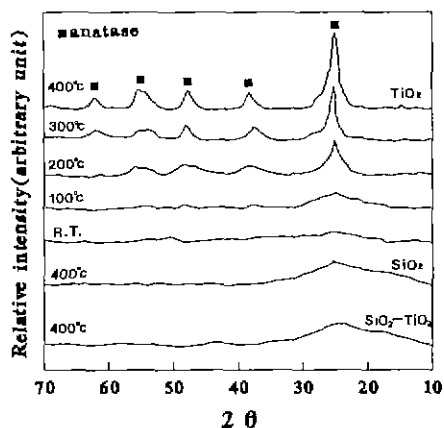


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO_2 , SiO_2 and SiO_2-TiO_2 gel.

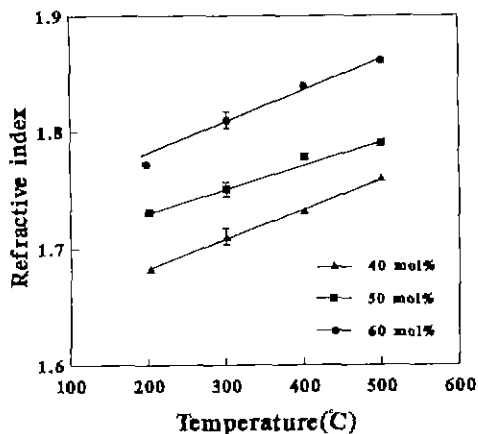


Fig. 5. Refractive index changes of SiO_2-TiO_2 film with temperature.

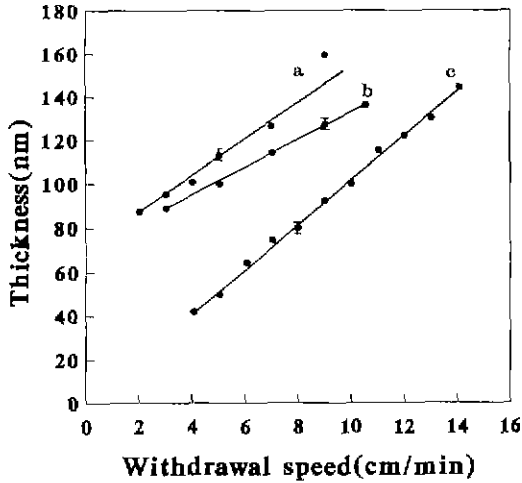


Fig. 6. Film thickness changes of SiO₂ and TiO₂ film baked at 400°C for 1 hr with withdrawal speed. (a) SiO₂ film on TiO₂ film, (b) SiO₂ film on parent glass, (c) TiO₂ film on SiO₂-TiO₂ film.

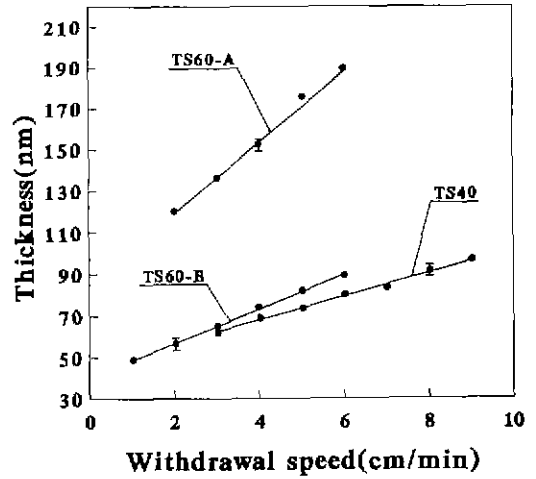


Fig. 7. Film thickness changes of SiO₂-TiO₂ films on parent glass baked at 400°C for 1hr with withdrawal speed.

통해 본 실험에서 사용한 dip coater가 최적의 박막을 형성하는 인상 속도 범위인 2~15 cm/min의 범위 내에서 필요한 두께의 박막을 제조할 수 있는 조건을 조사하였다. SiO₂ 박막을 유리 기판위에 형성시킨 단층 저반사 박막에 필요한 두께인 약 99 nm는 인상속도 5 cm/min에서, 2층 저반사 박막에서 SiO₂-TiO₂ 복합 박막 위에 입혀지는 SiO₂ 박막은 인상속도 5 cm/min에서, 3층 저반사 박막 제조시 TiO₂ 박막위의 최외곽층에 형성되는 SiO₂ 박막은 인상속도 4 cm/min에서 형성되었다. 이와 같이 같은 두께의 박막이 기판의 종류에 따라 다른 인상속도에서 얻어지는 것은 Fig. 1의 zeta potential값에서 알 수 있듯이 침지 solution의 pH가 1.5이고, 이때 SiO₂ 박막이 glass, SiO₂-TiO₂, TiO₂ 박막들과 각각의 사이에서 갖는 표면 에너지값의 차이에 그 원인이 있다고 생각된다. Glass와 SiO₂-TiO₂ 복합 박막은 서로 비슷한 에너지값을 갖고 있으므로 서로 거의 같은 인상속도에서 같은 두께의 박막이 얻어지나, TiO₂와 SiO₂ 박막같은 표면에너지 차이가 아주 크므로, spreading이 가장 잘되어 저속의 인상속도에서 같은 두께의 박막이 형성된다.

Fig. 7은 SiO₂-TiO₂ 복합 sol의 인상속도에 따른 박막의 두께변화를 나타낸 결과이다. Quarter-Quarter type의 2층 저반사 박막과 Quarter-Half-Quarter type의 3층 저반사 박막에 사용되는 SiO₂-TiO₂ 복합 박막(n=1.72)은 필요두께 80 nm가 인상속도 6 cm/min에서 얻어졌다. Quarter-Half type의 2층 저반사 박막에 사용되는 SiO₂-

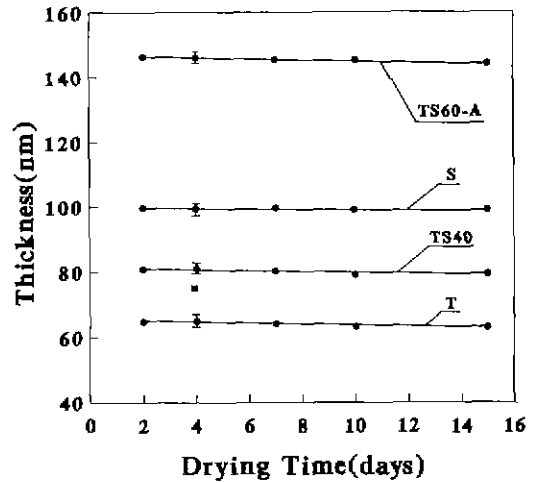


Fig. 8. Film thickness changes of SiO₂, TiO₂ and SiO₂-TiO₂ films baked at 400°C for 1hr with drying time.

TiO₂ 복합 박막(n=1.84)은 인상속도 3.5 cm/min에서 필요 두께 148 nm가 얻어졌고, Quarter-Quarter-Quarter type의 3층 저반사 박막의 필요두께 74 nm가 인상속도 5 cm/min에서 구해졌다. 3층 저반사 박막에 적용되는 TiO₂ 박막은 Quarter-Quarter-Quarter type의 필요두께 65 nm가 인상속도 6 cm/min에서 Quarter-Half-Quarter type의 3층 저반사 박막에 적용시 필요두께 130 nm가 11 cm/min에서 구해졌다.

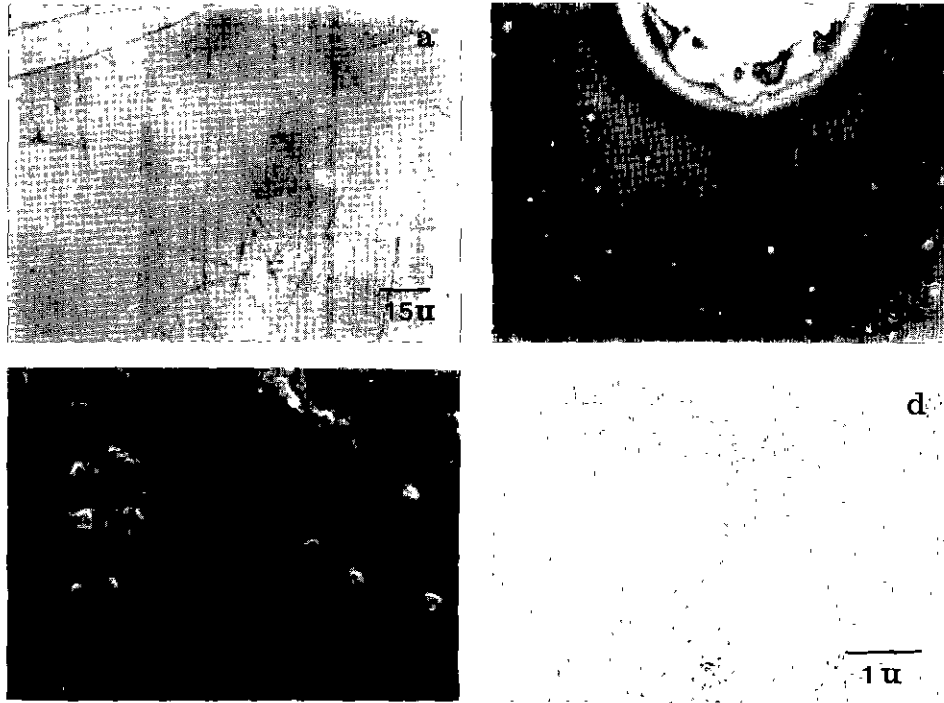


Fig. 9. The photos of Optical microscope (a, b) and Scanning electron microscope (c, d).
 (a) crack of SiO₂ film, (b) defect of SiO₂ film, (c) Anatase crystal in TiO₂ film, (d) Fine antireflective film.

Fig. 8은 각 박막들의 건조시간의 변화에 따른 박막 두께의 변화를 나타내는 결과이다 건조시간이 증가하여도 열처리후 최종적으로 나오는 박막의 두께에는 거의 영향을 미치지 않고 있으며, 박막의 표면상태도 건조시간에 따라 별다른 영향을 받지 않았다. 이는 박막의 두께가 아주 얇기 때문에 침지후 인상되어 나오는 과정에서 거의 건조 단계가 완료되어 건조시간을 증가시키는 것이 박막의 두께에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

3.6. 박막의 미세구조 관찰

Fig. 9는 광학현미경과 주사전자현미경을 통하여 박막 표면의 미세구조를 관찰한 것이다. (a)는 SiO₂ sol이 H₂O/TEOS가 2 이하인 경우에 주로 발생한 박막 표면의 crack 그림이다. 이는 미반응의 TEOS가 건조나 열처리 과정시 급격한 수축이 일어나 발생하는 것으로 생각되는데, 이는 H₂O/TEOS를 0으로 하여 제조한 용액에 유리기관을 coating을 하였을 때 역시 crack이 발생하는 결과로도 잘 알 수 있다. (b)는 SiO₂ sol의 농도가 1 mol//보다도 큰 경우는 sol의 가수분해반응이 많이 진

행되고, 입자 응집현상이 일어나 sol내에 부분적인 입자의 과다 성장이 발생하고 균일한 입자분포의 sol상태를 유지하지 못하게 되어, 코팅후 film 표면에 많은 defect들이 생기고, 얼룩이 지는 현상을 나타낸 그림이다. TiO₂ sol은 SiO₂ sol에 비하여 coating 특성은 훨씬 더 우수하여 SiO₂ sol의 경우와 같이 crack이나 defect가 거의 발생하지 않았다. (c)는 TiO₂ sol의 농도가 1.2 mol// 이상인 경우 coating 후 열처리 과정에서 결정이 과다하게 성장하여 불투명한 막을 형성한 그림이다. (d)는 균일하게 형성된 3층 저반사 박막의 표면사진이다.

3.7. 저반사 효과

Fig 10은 유리 기판위에 SiO₂ 박막에 의한 단층 저반사 박막에 의한 저반사 효과를 나타낸 결과이다. 파장 550 nm에 최저 반사율 1.42%를 나타내고 1.58%의 평균 반사율을 나타내는, 기준 파장 좌우로 반사율이 증가하는 모양의 반사 곡선을 나타내고 있다. 단층 저반사 박막의 이론적 조건¹⁾을 만족하는 박막의 굴절율이 1.23인데 비하여 Sol-Gel법으로 제조된 SiO₂박막의 굴절율이 1.39를 나타내고 있기 때문에 최저반사율 값이 이론값보다도

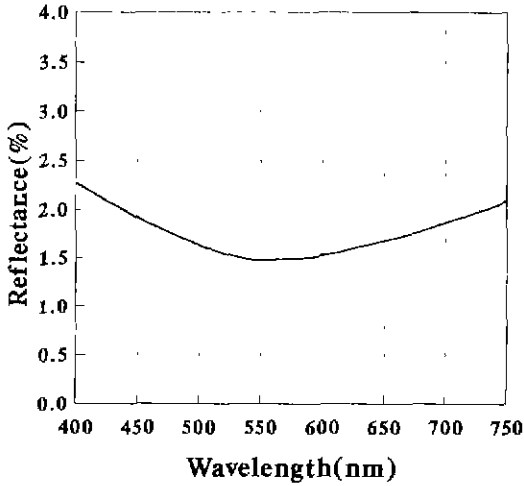


Fig. 10. Reflectance of SiO₂ single layer AR coating.

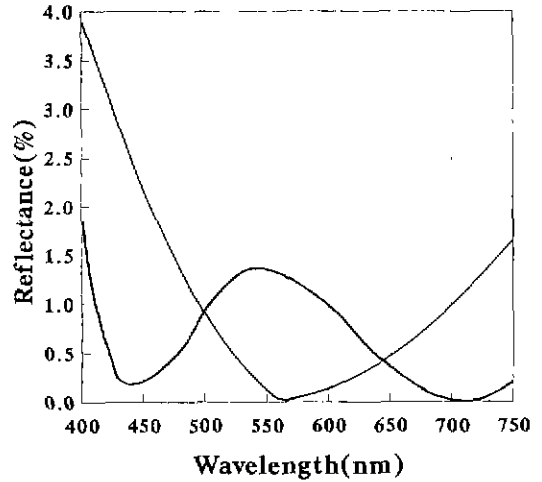


Fig. 11. Reflectance of double layer AR coatings of SiO₂-TiO₂ system.

- (a) Quarter-Quarter type
- (b) Quarter-Half type.

높은 값을 갖고 있다. 실제로 현재 존재하는 물질중 박막을 형성할 수 있으며 최저의 굴절율을 갖는 물질인 cryolite(Na₃AlF₆)가 1.35의 굴절율을 갖고 있기 때문에 단층 저반사 박막의 형태로 이론 반사값을 갖는 박막 제조는 현재로서는 불가능하다. 그러나 Yoldas⁷⁾에 의해 제시된 다공성 저반사 박막에 의한 저반사 박막제조 방법은 보다 이론값에 접근하는 단층 저반사 박막의 제조에 대한 가능성을 제시하고 있기도 하다.

Fig. 11은 SiO₂-TiO₂ 복합 박막과 SiO₂ 박막으로 구성된 Quarter-Quarter type과 Quarter-Half type의 2층 저반사 박막들의 저반사 곡선이다. Quarter-Quarter type은 약 580 nm에 0.04%의 최저반사율과 평균 반사율 0.5%를 갖고 좌우로 급격한 반사율의 증가를 나타내는 U자형 모양의 저반사 곡선을 나타내고 있다. 최저 반사율을 나타내는 파장에서 멀어질수록 급격한 반사율의 증가가 있어 전체적으로 저반사 효과의 감소가 크다. Quarter-Half type은 440 nm와 720 nm에서 각각 0.2%와 0.04%의 최저반사율과 540 nm에서 1.45%의 극대 반사율과 평균 반사율 1.02%를 나타내는 W자형의 저반사 곡선을 나타내고 있다. 극대 반사율은 외곽에 형성된 SiO₂ 박막이 단층으로 유리 기판위에 입혀졌을 때 나타내는 최저 반사율과 같은 값을 갖게 되고 가시광선 중심에서 높은 반사율을 보이기 때문에 저반사 효과는 Quarter-Quarter type보다 더 떨어지게 된다. Fig. 12는 SiO₂-TiO₂ 복합 박막과 SiO₂, TiO₂ 박막으로 구성된 Quarter-Quarter-Quarter type의 3층 저반사 박막의 저반사 곡선이다. 570 nm에서 0.04%의 최저반사율을 나타내며 좌우로 반사율이 증가하는 U자형의 저반사 곡선이나 평균 반사율이

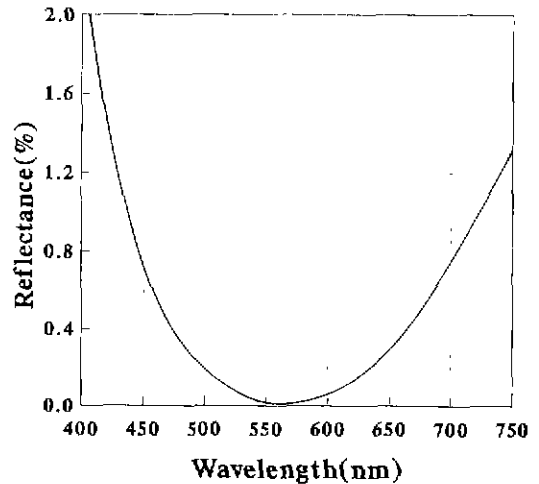


Fig. 12. Reflectance of Quarter-Quarter-Quarter type triple layer AR coating of SiO₂-TiO₂ system.

0.11%로 같은 U자형을 갖는 Quarter-Quarter type의 2층 저반사 박막에 비하여 더 좋은 성능의 저반사 효과를 보이고 있다. Fig. 13은 Quarter-Half-Quarter type의 3층 저반사 박막의 저반사 곡선이다. 550 nm에서 0.02%의 최저반사율과 가시광선 중심부(450~650 nm)에서 0.2% 이하의 낮은 반사율을 갖으며 평균 반사율이 0.087%인 우수한 저반사 효과를 나타내고 있다.

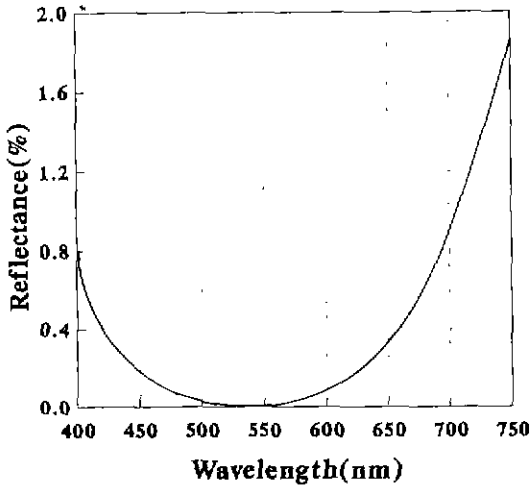


Fig. 13. Reflectance of Quarter-Half-Quarter type triple layer AR coating of SiO_2-TiO_2 system.

4. 결 론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $H_2O/alkoxide$ (mole ratio)가 2 이하이고, 1 mol% 이하의 농도인 SiO_2-TiO_2 계 sol은 약 20여일 동안 안정하여 저반사 박막제조에 적합하였다.
2. 박막의 두께는 인상 속도에 비례하여 선형적으로 증가하였으며 균일한 두께의 박막이 형성되었다.
3. 건조시간은 박막의 두께에 거의 영향을 미치지 않으므로 박막 제조시 건조 단계 없이 baking하는 것이 더 경제적인 열처리 조건으로 생각되었다.
4. Quarter-Half-Quarter type의 3층 저반사 박막이 0.02%의 최저 반사율과 0.087%의 평균반사율을 갖는 가시광선 전체 영역에서 가장 우수한 저반사 효과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 연세대학교 학술연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.B. Pettit et al., "Antireflective Films from Sol-Gel Process" in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics and Specially Shapes, p. 80, Academic press (1987).
2. J. Tomax Cox and G. Hass, "Antireflective Coatings for Optical and Infrared Optical Materials" in Physics of Thin Film, Vol. 2, p. 239, G. Hess, Academic press (1973).
3. C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, p. 45, Academic press (1990).
4. R.K. Iler, "The Chemistry of Silica," p. 367, Wiley Interscience Pub., New York (1979).
5. Cheng, J.J., "Structural Transformation of the TiO_2-SiO_2 System Gel During Heat Treatment," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 288 (1988).
6. H.A. Macleod, "Thin Film Optical Filters," p. 71, Adam Hilger Ltd., New York (1986).
7. N.J. Kreidl and J.L. Rood, "Interference and Optical Interference Coatings" in Applied Optics and Optical Engineering, Vol. 1, p. 303, R. Shannon, Academic Press (1965).
8. B.E. Yoldas, "Investigation of Porous Oxides as an Antireflective Coating for Glass Surfaces," *Applied Optics*, **19**(9), 1425 (1980).