

졸겔법에 의한 알루미나 박막의 제조 및 특성 (III) 저반사 코팅유리의 제조

이재호 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과
(1994년 11월 4일 접수)

Preparation and Characterization of Alumina Thin Film by Sol-Gel Method (III) Preparation of Anti-Reflective Coating Glass

Jae-Ho Lee and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University
(Received November 4, 1994)

요 약

단층 저반사 코팅유리를 제조하기 위한 연구로서 재현성 있는 저반사 코팅막의 코팅조건과 제조된 저반사 코팅유리의 광투과 특성에 대하여 연구하였다. 0.1 mol의 질산을 첨가하고 에탄올로 용매를 치환한 졸로 코팅하였을 때 굴절율이 1.464로 최저를 나타내었으며, 광투과율이 기준과장인 550 nm에서 약 94.2%로 모유리보다 3.2% 증가하였고, 가시광선 전 영역에 걸친 반사율도 모유리에 비해 2.5% 감소하였다. 코팅유리의 굴절율은 졸의 농도가 물 100 mol 당 1.0 mol일 때 최소였으며, 졸의 농도가 그 이상 증가하면 굴절율이 상승하여 광투과율은 감소하였다. 최고치 약 94.2%의 광투과율을 나타내는 저반사 코팅유리를 제조하기 위한 재현성 있는 제조조건은 인상속도 4 cm/min, 열처리온도와 시간은 400°C, 1시간이었으며, 이 경우 박막의 두께는 94 nm이었다.

ABSTRACT

The coating condition of reproducible anti-reflective coating film and the light transmittance characteristics of the prepared anti-reflective coating glass were investigated as a study for the preparation of single-layer anti-reflective coating glass. In case of coating with the sol in which the solvent was substituted with the ethanol with the addition of 0.1 mol HNO_3 , the coated glass showed the minimum value of the refractive index of 1.464, light transmittance of 94.2% at 550 nm standard wavelength which is 3.2% higher than that of the parent glass, and the reflectance in the entire wave range of visible light. The refractive index represented its minimum at the sol concentration of 1.0 mol per 100 mols of water and the higher the sol concentration, the higher the refractive index, resulting in the decrease of the light transmittance. The production condition of the reproducible anti-reflective coating on glass with the maximum transmittance of 94.2% was 4 cm/min of withdrawal speed, 400°C and 1 hour of heat treatment temperature and time, resulting in the film thickness of 94 nm.

Key words: Anti-reflective coating, Sol-gel, Withdrawal speed, Refractive index, Transmittance

1. 서 론

일반적인 유리의 한쪽 표면에서 반사되는 약 4%의 손실은 높은 빛의 투과율을 요구하는 광학적 부품으로서의 유리의 사용에 커다란 장애가 된다^{1,2}. 유리 자체의 조성이나 미세 구조를 제어하여 bulk 유리 자체의 광투과율을 높이기 위한 연구가 발표되어 왔으나³, 기술적,

경제적인 어려움이 따르기 때문에, 실용적으로는 일반 소다석회 유리 기판 위에 다층의 박막을 형성시켜 모유리 기판과 코팅된 박막층 사이에서 일어나는 빛의 간섭효과를 이용하여 저반사 유리를 제조하고 있다⁴. 이러한 저반사 코팅 유리는 주로 sputtering법⁵으로 제조되고 있으나 제조 장치가 비싸고, 복잡하거나 비평면을 가진 형상, 또는 대면적의 유리 표면에는 적용되기 어려운

단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 근래에는 액상법의 일종인 졸겔법을 이용한 침지 코팅⁶⁾으로 저반사 박막을 형성시키고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 졸겔 침지코팅법으로 저반사 박막을 형성시키려면, 큰 굴절율 차이를 가지는 두개 이상의 막을 교대로 코팅하여, 빛의 간섭현상을 이용함으로써 유리 표면에서 반사되는 빛을 줄여야 한다^{7,8)}. 그러나, 다층 코팅의 경우 각 박막층의 굴절율과 박 두께를 정확히 조절해야 하는 어려움과 함께, 침지와 열처리 공정이 두번 이상 반복되어야 하는 문제점이 있다^{9,10)}. 따라서, 단층의 침지 코팅으로 저반사 박막을 형성코자 하는 이론적 제안이 있었으나, 100%에 가까운 광투과율을 얻기 위해서는 코팅층의 굴절율이 유리 기판 굴절율의 평방근인 1.23 정도가 되어야 한다는 이론적인 제한이 있다⁴⁾. 그러나, 무기물 중에 이와 같이 낮은 굴절율을 가지는 것은 존재하지 않으므로, 코팅층에 다공성을 부여하여 밀도를 낮추어줌으로써, 저반사 조건에 근접하는 굴절율을 가지도록 한다는 이론적 대안이 제시되어 왔다¹¹⁾. 이러한 다공성 박막 내에서, 기공의 직경이 80 Å보다 작고 일정해야 한다¹²⁾. 이를 위해, 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 기체분리용 세라믹 분리막¹³⁾을 제조하기 위한 미세입자 졸을 사용하여 미세입자가 유리기판 위에서 겔화될 때 얻어지는 기공을 열처리 후에도 유지시킴으로써, 다공성 박막을 형성시키고자 하였다. 본 연구에서는 유리기판 위에 다공성막을 코팅하여 저반사 유리를 제조하기 위하여, 재현성있는 저반사 박막코팅을 위한 제조조건을 확립하고, 제조된 저반사 코팅유리의 광투과율을 측정함으로써 이론적으로 제시된 단층 저반사 코팅막의 제조 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법 및 측정

2.1. 실험방법

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

코팅용 boehmite 졸의 합성 및 유리기판의 침지코팅은 제 2보¹⁰⁾와 동일한 방법으로 하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 박막의 결정상 분석

코팅된 박막의 열처리온도에 따른 생성 결정상을 알아보기 위하여 박막 X-선 회절분석기(Ru-200B, Rigaku, Japan)를 이용하여 코팅 유리표면의 X-선 회절분석을 행하였다.

2.2.2. 박막두께 측정

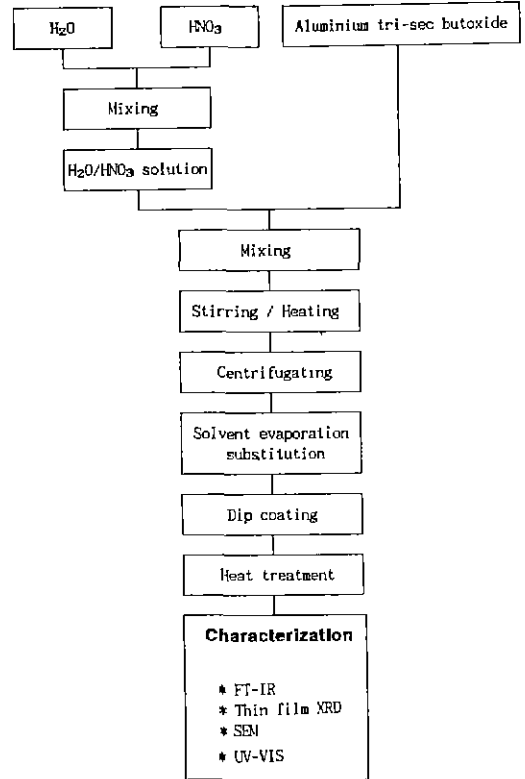


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

코팅된 박막의 두께는 UV-VIS-NIR spectrophotometer(UV3100, Shimadzu, Japan)를 이용하여 350~750 nm 에서 광투과율을 측정한 후, 다음과 같이 계산하였다⁴⁾.

① 광투과율 측정결과로부터 최대투과율 T를 구한다.

② $(1-T)/2=R_m$ 에 의해 유리의 한쪽면에서의 최소 반사율 R_m 을 계산한다.

③ $n_c = [1.52 \times (1 + R_m^{0.5}) / (1 - R_m^{0.5})]^{0.5}$ 에 의해 코팅막의 굴절율 n_c 를 계산한다.

④ 최대투과율을 나타내는 파장 λ 를 $4n_c$ 로 나누어 박막의 두께를 구한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리온도에 따른 박막의 결정상변화

Fig. 2는 에탄올로 용매를 치환하여 제조한 졸에 유리 기판을 침지시켜 코팅한 후 측정된 박막 XRD 결과이다. 침지코팅 후, 200°C 에서 1시간 열처리하여 측정된 XRD 결과는 건조겔의 분말 XRD 결과¹⁴⁾와 동일하게 boehmite가 주 결정상임을 나타내고 있었다. 그러나, 300°C 로

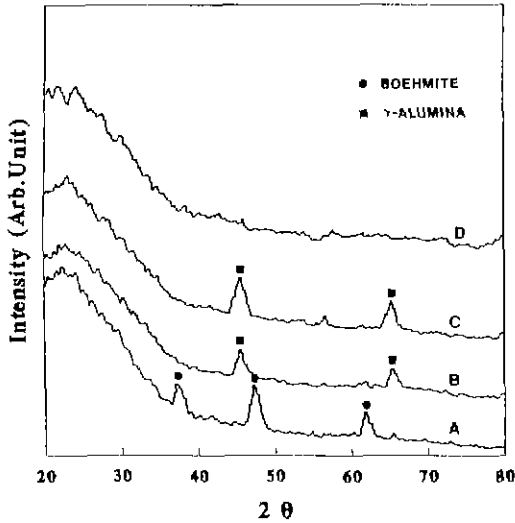


Fig. 2. XRD patterns of thin films on the glass with heat treated temperatures using 0.1, 0.5 mol HNO₃ added solvent substituted sol; (A) 0.1 mol HNO₃, 200°C for '1' hr, (B) 0.1 mol HNO₃, 300°C for '1' hr, (C) 0.1 mol HNO₃, 400°C for '1' hr, (D) 0.5 mol HNO₃, 400°C for '1' hr.

열처리한 시편의 경우는 γ -Al₂O₃의 결정피크가 나타났으나, 두 경우 모두 저각의 피크들은 구별하기 어려웠다. 이것은 박막의 두께가 매우 작아 기관인 비정질유리의 저각산란피크와 중첩되었기 때문이라고 생각된다. 그러나 0.5 mol의 질산을 첨가한 시편의 경우에는 비정질상임을 나타내고 있었는데, 이것은 건조젤¹⁴⁾의 분말 XRD 결과와 일치하였다. 이상의 결과로부터 침지코팅 후의 열처리온도는 300°C 이상이면 충분하다고 판단되었으나, 건조젤의 중량분석결과와 박막을 유리기판과 가능하면 강하게 밀착시키기 위해 열처리온도를 400°C로 하였다.

3.2. 코팅유리의 저반사 특성

Fig. 3은 인상속도변화에 따른 2.2.2.절의 방법으로 제조한 박막두께의 변화이다. 인상속도가 증가함에 따라 박막두께도 증가하였으나, 중합중로 코팅하는 경우와는 달리 증기폭이 매우 완만하였다. 이것은 중합중로의 경우, 인상 직후에 일어나는 젤화현상이 졸 내부의 폴리머 입자의 축합과 동시에 일어나기 때문에, 인상속도에 따라 박막두께가 매우 크게 변화하지만¹⁵⁾, 입자졸의 경우에는 축합반응보다는 단순한 입자의 접촉에 의한 젤화과정¹⁶⁾이 우세하기 때문에 인상속도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단되었다. 그러나 이미 보고한 바와 같이 침지코팅

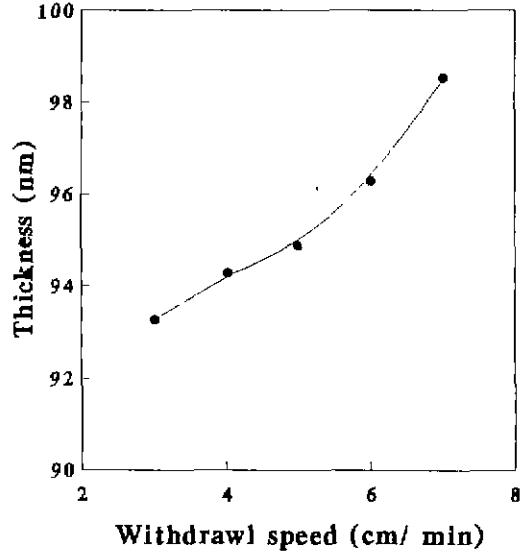


Fig. 3. Thickness change of coated films with withdrawl speeds.

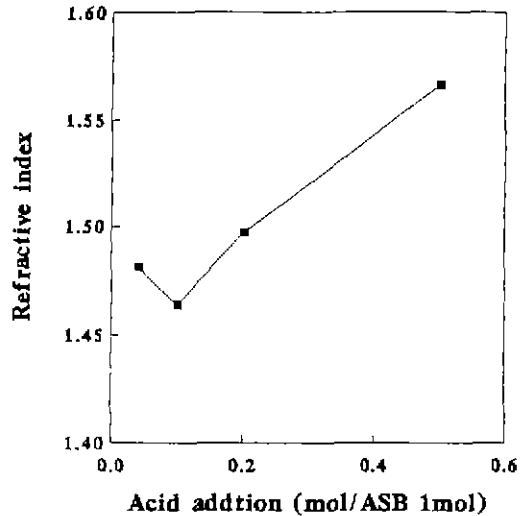


Fig. 4. Refractive index of coated films with acid addition.

시 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있는 인상속도의 한계가 7 cm/min이었기 때문에¹⁶⁾, 본 실험에서의 인상속도는 7 cm/min 이하로 하였다.

Fig. 4에 질산의 첨가량 변화에 따른 박막의 굴절률 변화를 나타내었다. 0.04 mol의 질산을 첨가한 경우보다 0.1 mol의 질산을 첨가한 경우의 굴절률이 더 낮았으며, 0.5 mol의 질산을 첨가한 졸의 경우에는 모유리의 굴절

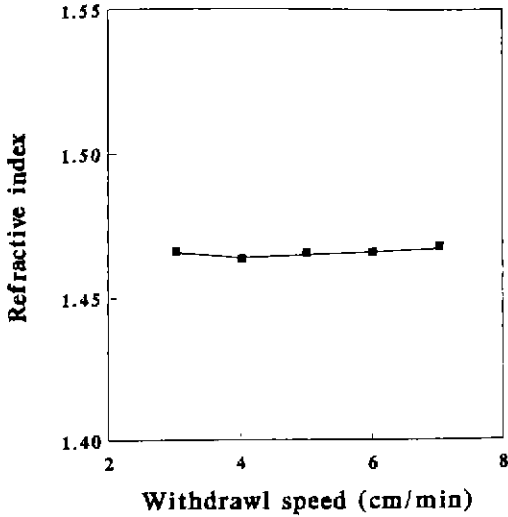


Fig. 5. Refractive index of coated films with withdrawal speed at the same concentration of sol.

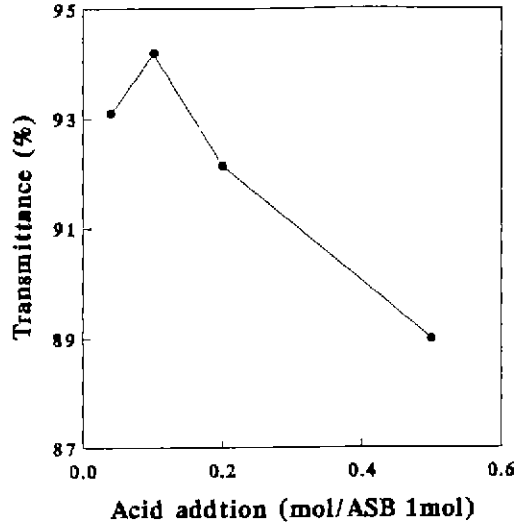


Fig. 6. Transmittance of coated glasses with acid addition at 550 nm wavelength.

율보다 높은 값인 1.566을 나타내었다. 이것은 제 2보의 건조결의 비표면적 변화¹⁶⁾와 일치하는 것으로, 0.1 mol의 질산을 첨가한 졸이 최대의 비표면적과 기공율을 나타내며, 이 졸로 코팅한 막이 최대의 다공성을 나타냄을 알 수 있었다.

박막의 두께는 질산 첨가량이 증가하여 입자크기가 작을수록 작은 값을 나타내었지만¹⁶⁾ 굴절율에서는 0.1 mol의 질산을 첨가한 졸이 1.464로 가장 낮은 값을 가지는 것으로 보아, 박막의 전체적인 기공율의 관점에서는 어느 한계치 이상의 입자가 서로 접촉하여 성긴 구조를 가지는 것이, 최대의 비표면적과 기공 부피를 가지면서 굴절율 감소에 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 동일한 농도의 졸에 대해서 인상 속도가 박막의 굴절율에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 인상 속도는 박막의 굴절율에 거의 무관하였다. 다층박막코팅의 경우, 코팅되는 각 박막층의 굴절율이 물질 특성상 이미 결정되어 있으므로 두께를 이론적인 수치에 맞추어야 저반사효과를 나타내는 것과는 달리, 단층의 코팅에서는 졸입자의 크기에 따라 굴절율을 조절할 수 있으며, 이러한 굴절율은 박막의 두께를 결정짓는 인상 속도에 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서 단층 코팅의 경우에는 저반사 이론에 의해서 결정된 각 굴절율에 대응하는 두께를 맞춰야 한다. 본 연구에서 얻을 수 있었던 박막의 최저 굴절율은 1.464로서 이 굴절율에 대응하는 두께를 가지는 박막의 제조에 초점을 두었다.

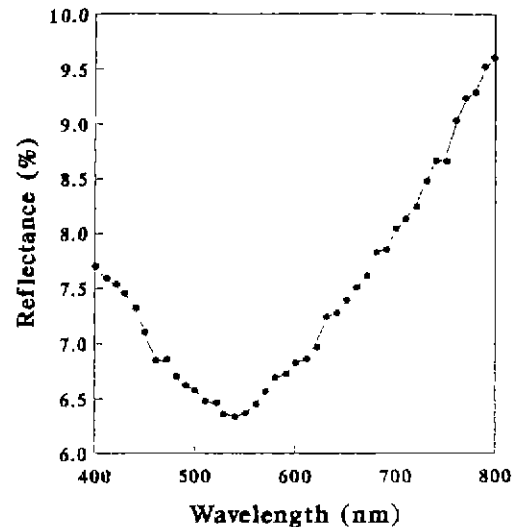


Fig. 7. Reflectance of coated glasses using 0.1 mol HNO₃ added solvent substituted sol at wavelength of visible range.

Fig. 6은 550 nm의 기준파장에 대한 광투과율 변화에 미치는 질산 첨가량의 변화를 나타낸 것이다. 굴절율 측정 결과로 예측할 수 있었던 것처럼 0.1 mol의 질산을 첨가한 졸로 코팅한 경우에 가장 높은 94.2%의 광투과율을 나타냄으로써, 본 실험에서 사용한 유리 기판의 광투과율인 91%보다 약 3.2%의 광투과율 향상을 얻을 수 있었다.

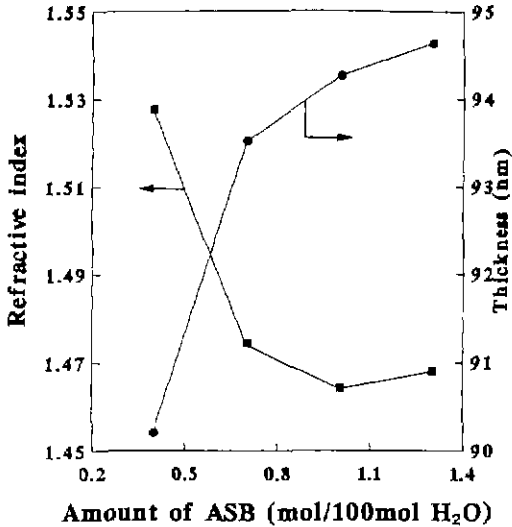


Fig. 8. Change of refractive index and thickness of coated films with alkoxide addition.

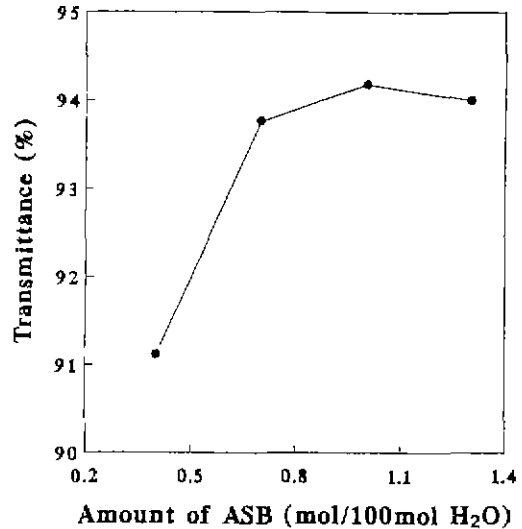


Fig. 9. Transmittance of coated glasses with alkoxide addition at 550 nm wavelength.

위의 결과로부터, 굴절율이 모유리보다 높은 약 1.6의 값¹⁷⁾을 가지는 수화알루미늄 졸로 코팅하여 제조한 막의 다공성에 기인한 굴절을 감소효과로 광투과율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 최대 광투과율을 나타내는 0.1 mol의 질산을 첨가한 졸로 제산 단층 저반사 박막코팅유리의 반사율 그래프로서, 이론적인 것과 유사한 U자형 곡선을 얻을 수 있었다. KSL2514¹⁸⁾에 의거하여 계산한 가시광선 전 영역에 걸친 반사율은 6.5%로서 코팅하지 않은 모유리 기판에 비하여 2.5%의 반사율이 감소하였다.

Fig. 8은 ASB 농도를 변화시켜 제조한 졸의 동일한 인상속도로 코팅한 박막의 두께와 굴절을 변화를 나타낸 것이다. 이미 보고한 바와 같이¹⁹⁾ 인상속도가 일정할 경우, 졸의 농도가 증가할수록 박막두께는 증가하였으나, 굴절율의 경우에는 ASB의 농도가 물 100 mol에 대하여 1.0 mol이 될 때까지는 감소하였다가, 1.3 mol 이상의 ASB를 가수분해시켜 얻은 졸에서는 다시 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 졸의 농도가 임계치를 넘으면 다공성 구조를 이루는데 있어서 오히려 역효과를 나타내어 굴절을 증가를 가져오는 것으로 판단되었다.

Fig. 9는 ASB의 농도를 달리하여 제조한 졸을 사용하여 동일한 인상 속도로 침지 코팅한 후, 400°C에서 1시간 동안 열처리한 코팅 유리의 550 nm 파장에서의 투과율 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 8의 굴절율변화에서 예측된 바와 같이 ASB의 농도가 물 100 mol에 대해 1.0 mol일 때 최대의 투과율을 나타내었고, ASB의 농도가 1.3

mol로 증가했을 때 투과율도 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

다공성 알루미늄 박막을 졸겔 침지법으로 유리 기판 위에 코팅하여 저반사유리를 제조하기 위한 저반사 코팅막 제조조건 확립과 재현성있는 침지 코팅조건에 대한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.1 mol의 질산을 첨가하고 에탄올로 용매를 치환한 졸로 침지 코팅하였을 때 코팅유리의 굴절율이 1.464로서 최저를 나타내었으며, 그 이상의 질산을 첨가한 경우에는 굴절율이 상승하는 경향을 나타내었다.

2. 굴절율이 1.464인 코팅유리의 광투과율은 550 nm 기준파장에서 94.2%로 코팅하지 않은 경우의 91%에 비해 약 3.2% 증가하였으며, 반사율은 6.5%로 약 2.5% 감소하였다.

3. 코팅유리의 굴절율은 졸의 농도가 물 100 mol 당 ASB 1.0 mol일 때 최소였으며, 졸의 농도가 그 이상 증가하는 경우 굴절율이 상승하여 광투과율이 감소하였다.

4. 94.2%의 최대광투과율을 갖는 저반사 코팅유리를 제조하기 위한 재현성있는 제조조건은 인상속도 4 cm/min, 열처리 온도 및 시간은 400°C와 1시간이었으며, 이때 박막의 두께는 94 nm이었다.

감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. S. Sakka, "反射防止ガラス," in *ニュー-ガラス*, 日刊工業新聞社, p 98 (1990).
2. C.J. Brinker, "Sol-gel derived AR coatings for silicon," *Sol. Ener. Mat.*, **5**, 159 (1981).
3. Y. Asahara and T. Izumitani, "The properties of gradient index antireflection layer on the phase separable glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 269 (1982).
4. J.T. Cox and G. Hass, "Antireflection coatings for optical and infrared optical materials," in *Physics of thin films*, Academic Press, London, **2**, 239 (1964).
5. 유병석, 김의수, "Sputtering 방법에 의한 AR 코팅유리의 개발," *유리 심포지움*, **7**, 81 (1992).
6. R. Phillips, "Optical interference coatings prepared from solution," *Appl. Opt.*, **20**, 40 (1981).
7. N. Mohallem, "Multilayer SiO₂ and TiO₂ coatings on glasses by the sol-gel process," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 526 (1988).
8. L. Armelao, "SiO₂-TiO₂ sol-gel coatings," *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 510 (1992).
9. M. Guyllemi, "The thickness of sol-gel silica coating obtained by dipping," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 30 (1990).
10. I. Strawbridge and P.F. James, "The factor affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping," *ibid.*, **86**, 381 (1986).
11. B.E. Yoldas, "Investigation of porous oxides as an AR coating for glass surface," *Appl. Opt.*, **19**(9), 1425 (1980).
12. B.E. Yoldas, "A transparent porous alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**(3), 286 (1975).
13. S.H. Hyun, B.S. Kang and D.J. Choi, "Development of ceramic composite membranes for gas separation: IV. Permeation characteristics of γ -alumina membranes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(12), 970 (1992).
14. J.H. Lee, T.I. Yoon, J.M. Ahn and S.Y. Choi, "Preparation and characterization of alumina thin film by sol-gel method(I); Synthesis of alumina sol for coating," *J. Eng. Res. Institute, Yonsei Univ.*, **25**(1), 69 (1993).
15. A. Leonard, S. Suzuki and C. De Kimpe, "Structure and properties of amorphous silicoaluminas," *J. Phys. Chem.*, **68**(9), 2608 (1964).
16. J.H. Lee and S.Y. Choi, "Preparation and characterization of alumina thin film by sol-gel method (II); Synthesis of alumina sol for coating and preparation of coating films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(8), 911 (1994).
17. Handbook of chemistry and physics, 68th Ed., CRC press, B-183 (1988).
18. KSL 2514, "판유리의 가시광선 투과율, 반사율, 태양열 취득율 시험방법".