

솔-젤법에 의한 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 계 두반사 박막의 제조

김병호 · 홍 권 · 남궁장

고려대학교 재료공학과

(1995년 2월 3일 접수)

Fabrication of Sol-Gel derived Antireflective Thin Films of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ System

Byong Ho Kim, Kwon Hong and Jang Namkung

Dept. of Materials Science and Eng., Korea University

(Received February 3, 1995)

요 약

평균 반사율 7.35%와 1.53의 굴절률을 갖는 soda-lime 기판의 반사율을 최소화하기 위하여 단층(SiO_2), 2층($\text{SiO}_2/20\text{SiO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2$) 및 3층($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/75\text{SiO}_2\text{-}25\text{ZrO}_2$)의 박막을 설계하고 일정한 굴절률과 두께를 갖는 각 박막을 솔-젤법으로 제조하였다. TEOS, 지르코늄 알콕사이드를 출발물질로 사용하고 킬레이팅 에이전트인 EAcAc(Ethylacetoacetate)를 사용하여 대기중에서 안정한 상태의 박막 코팅용 실리카, 지르코니아 및 실리카-지르코니아 복합솔을 제조하였다. 인상속도를 3~11 cm/min으로 변화시키면서 soda-lime 유리기판에 딥-코팅한 후, 450°C에서 10분간 열처리한 실리카, 지르코니아 단일 조성 및 실리카-지르코니아 복합조성의 박막은 크랙없이 균질한 비정질 상태였으며, 복합조성막의 경우 지르코니아의 몰%가 증가할수록 굴절률이 증가하였다. 또한 딥-코팅시 인상속도의 변화를 통하여 설계된 광학 정수를 얻을 수 있었으며, 가시영역에서 spectrophotometer를 이용하여 측정된 단층[SiO_2 ($n=1.46$, $t=103$ nm)], 2층[SiO_2 ($n=1.46$, $t=104$ nm)/ $20\text{SiO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2$ ($n=1.81$, $t=82$ nm)] 및 3층[SiO_2 ($n=1.46$, $t=104$ nm)/ ZrO_2 ($n=1.90$, $t=80$ nm)/ $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{ZrO}_2$ ($n=1.61$, $t=94$ nm)] 박막의 평균반사율은 각각 4.74, 0.74 및 0.38%이었다.

ABSTRACT

In order to reduce reflectance of soda-lime glass having average reflectance of 7.35% and refractive index of 1.53, single (SiO_2), double ($\text{SiO}_2/20\text{SiO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2$), and triple ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/75\text{SiO}_2\text{-}25\text{ZrO}_2$) layers were designed and fabricated on the glass substrate by Sol-Gel method. Stable sols of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ binary system for antireflective (AR) coatings were synthesized with tetraethyl orthosilicate (TEOS) and zirconium n-butoxide as precursors and ethylacetoacetate (EAcAc) as a chelating agent in an atmospheric environment. Films were deposited on soda-lime glass at the withdrawal rates of 3~11 cm/min using the prepared polymeric sols by dip-coating and they were heat-treated at 450°C for 10 min to obtain homogeneous, amorphous and crack-free films. In case of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ binary system, refractive index of film increased with an increase of ZrO_2 mol%. Designed optical constant of films could be obtained through varying the withdrawal rate. In the visible region (380~780 nm), reflectance was measured with UV/VIS/NIR Spectrophotometer. Average reflectances of the prepared single-layer [SiO_2 ($n=1.46$, $t=103$ nm)], double-layer [SiO_2 ($n=1.46$, $t=104$ nm)/ $20\text{SiO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2$ ($n=1.81$, $t=82$ nm)], and triple-layer [SiO_2 ($n=1.46$, $t=104$ nm)/ ZrO_2 ($n=1.90$, $t=80$ nm)/ $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{ZrO}_2$ ($n=1.61$, $t=94$ nm)] were 4.74%, 0.75% and 0.38%, respectively.

Key words: Sol-gel, Antireflective film, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system, Optical thickness design

1. 서 론

컴퓨터, TV의 모니터 스크린과 현미경, 카메라의 렌즈

및 solar collector plate 등에 사용되는 유리는 일반적으로 약 7~10% 정도의 빛의 반사율이 있다¹⁾. 이러한 빛의 반사는 TV, 렌즈 등의 명암 및 상의 선명도를 저

하시키며, solar collector에 사용되는 유리에서는 빛의 투과율을 감소시켜 열 효율을 떨어뜨리므로²⁾ 유리 표면에 박막을 코팅하여 그 반사를 최소화함으로써 열 효율을 향상시킬 수 있다. 최근 이러한 빛의 반사를 줄이기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 방법으로는 1) 기판을 화학 부식처리(chemical etching technique)하여 연속적인 굴절률을 갖게 하는 방법^{3,4)}, 또는 그와 같은 효과를 갖도록 코팅을 하는 방법^{5,6)}과 2) 유리 표면에 반사광을 상쇄시킬 수 있는 코팅 박막을 입히는 방법⁷⁾이 있다. 그러나 전자의 방법은 재현성을 얻기 힘들고, 광학적 효율이 떨어지며, 내구성을 갖지 못하는 등의 단점⁸⁾이 있다. 반면, 후자의 방법은 일련의 코팅 공정만 거치면 되므로 실험 공정이 비교적 간단하고 응용 범위가 넓은 장점이 있다. 또한 단층(single layer)보다는 2층(double layer) 및 3층(triple layer)과 같은 다층(multilayer)의 무반사 박막의 경우가 보다 낮은 반사율을 나타내므로 우수한 무반사 효과를 갖게 되어 효율적인 면에 있어서 우수하다⁹⁾고 알려져 있다.

기판 위에 박막을 코팅하는 방법으로는 evaporating법, sputtering법, 솔-젤법 등이 사용되고 있다. 이중 evaporating법 및 sputtering법은 진공을 유지해야만 하고, 대면적 코팅이 어려우며, 제조 단가가 높은 단점이 있다. 반면 솔-젤법은 낮은 온도에서 대면적의 코팅이 가능하며 균질하고 높은 순도의 코팅막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 현재까지 무반사 박막을 제조하기 위해 솔-젤법에 의한 SiO₂-TiO₂ 계^{7, 8)}의 박막이나 다성분계 다층 박막의 형성에 관한 연구⁹⁾는 많이 진행되어 왔으나, 다층의 무반사 코팅의 경우 SiO₂-ZrO₂ 계에 관한 연구 보고는 거의 없는 상태이다. SiO₂와 ZrO₂는 모두 내구성이 우수하다고 알려져 있으며, 특히 ZrO₂의 경우는 화학적 안정성, 기계적 강도 및 알칼리 저항성 등이 우수한 특성을 갖고 있으므로 유리위에 박막을 형성하여 일반 유리가 갖는 단점을 극복할 수 있으리라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 경제적인 측면에서의 장점 뿐만 아니라 다층의 박막 형성에 유리한 솔-젤 코팅 방법으로 SiO₂-ZrO₂ 계의 우수한 성질을 무반사 코팅에 응용하여 soda-lime 유리기판의 가시광선에서의 반사율을 낮추고자 하였다.

2. 이 론

무반사 코팅박막을 제조하기 위해서는 코팅막의 광학 정수(박막의 굴절률 및 두께)를 결정해야 한다. 따라서 코팅하고자 하는 단층 또는 다층 박막 간의 굴절률 관

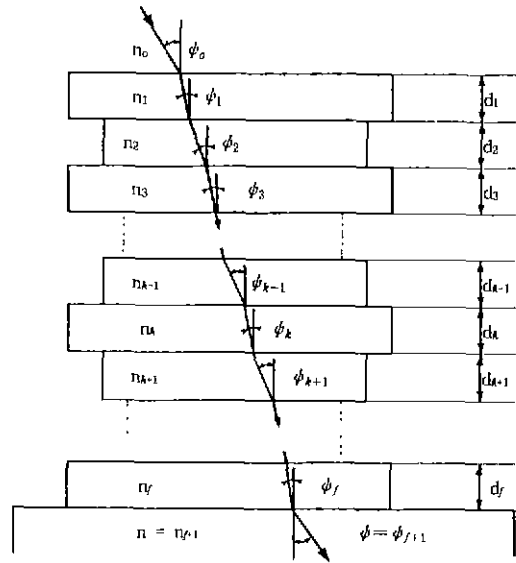


Fig. 1. Light path through a cross section of a stack consisting of f dielectric layers¹¹⁾.

계를 정의할 필요가 있으며, 본 실험에서는 Baumeister의 행렬식^{10, 11)}을 이용하여 각 박막간의 굴절률 관계를 구하였으며, 박막의 두께는 $\lambda/4$ (quarter wave thickness)로 하였다.

Fig. 1에 f 층의 박막으로 구성된 적층 단면을 나타냈으며, n_0, n_k, d_k 는 각각 공기의 굴절률($n_0=1$)과 k 번째 박막 층의 굴절률 및 두께이다. 빛이 ϕ_0 의 각도로 입사할 때, 입사각 ϕ_0 와 굴절각 ϕ_k 사이에는 다음과 같은 Snell의 법칙이 성립된다.

$$n_0 \sin \phi_0 = n_k \sin \phi_k \quad (k=1, 2, \dots, f+1) \quad (1)$$

Baumeister는 행렬식을 사용하여 빛의 반사율(R)을 계산하였다. k 번째 층의 위와 아래에서의 전기장과 자기장 벡터 성분 사이의 관계는 다음의 characteristic matrix(M_k)¹¹⁾에 의해 결정된다.

$$M_k = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_k & i \sin \delta_k / N_k \\ i N_k \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$(i = \sqrt{-1}, k=1, 2, \dots, f)$$

또한 k 번째 층의 phase thickness δ_k 는

$$\delta_k = 2 \pi n_k d_k / \lambda \quad (3)$$

이다(λ 는 파장). 식 (2)에 사용된 characteristic optical

admittance N_k는 p-polarization(입사면에 평행한 전기장 벡터)의 경우에는

$$N_k^p = n_k / \cos \phi_k \quad (4)$$

s-polarization(입사면에 수직인 전기장 벡터)의 경우에는

$$N_k^s = n_k \cos \phi_k \quad (5)$$

로 정의된다.

계산의 단순화를 위해 수직 입사($\phi_0 = 0^\circ$)의 경우를 고려하면 $N_k = n_k$ 가 되며, 모든 박막이 $\lambda/4$ 의 두께($n_k d_k = \lambda/4$)를 갖도록 하면,

$$\delta_k = 2 \pi n_k d_k / \lambda = \pi/2 \quad (6)$$

가 된다. 또한 전체 l층으로 구성된 박막 적층에 대한 overall transfer matrix M_T는 다음의 식처럼 각각의 transfer matrix의 곱으로 표현된다¹²⁾.

$$M_T = M_1 M_2 M_3 \dots M_l \quad (7)$$

반사 계수(reflectance coefficient) r은,

$$r = \frac{n_0 m_{11} + n_0 n_s m_{12} - m_{21} - n_s m_{22}}{n_0 m_{11} + n_0 n_s m_{12} + m_{21} + n_s m_{22}} \quad (8)$$

로 표현되며, 식 (2)를 식 (8)에 대입하여

$$R = |r|^2 \quad (9)$$

의 식에 의해 반사율 R을 구할 수 있다.

본 연구에서는 상기의 이론에 따라 가시 광선 영역(380~780 nm)에서 soda-lime 유리기판을 무반사 처리하고자 하였으며, 특히 600 nm의 파장에서 수직 입사광에 대한 반사율이 0%가 되도록 각 박막들의 굴절률을 결정하였으며, 박막의 두께 d_k는 $\lambda_0/4n_k$ (quarter wave thickness)가 되도록 하였다. 박막의 굴절률은 SiO₂(1.46) 및 ZrO₂(1.90)의 굴절률을 기준으로 설계하였으며, Fig. 2에 설계된 박막의 광학정수를 나타내었다.

3. 실험방법

3.1. 코팅용 솔 및 젤 분말의 합성

TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich)와 zirconium n-butoxide(Aldrich)를 출발원료로 사용하여 SiO₂ 솔, ZrO₂ 솔 및 ZrO₂-SiO₂ binary system의 복합 솔을 합성하였다. 모든 솔의 합성은 상온에서 하였으며, 촉매로는 사용된 알콕사이드 1몰을 기준으로 각각 0.05몰의

(a) Single-layer

SiO ₂	n ₁ =1.46	d ₁ =103nm
glass sub.	n _s =1.53	

(b) Double-layer

SiO ₂	n ₁ =1.46	d ₁ =103nm
20SiO ₂ -80ZrO ₂	n ₂ =1.81	d ₂ = 83nm
glass sub.	n _s =1.53	

(c) Triple-layer

SiO ₂	n ₁ =1.46	d ₁ =103nm
ZrO ₂	n ₂ =1.90	d ₂ = 79nm
75SiO ₂ -25ZrO ₂	n ₃ =1.61	d ₃ = 93nm
glass sub.	n _s =1.53	

Fig. 2. Design of (a) single, (b) double, and (c) triple-layer antireflective films (n: refractive index, d: thickness of thin film).

염산을 사용하였다. TEOS를 에탄올에 희석시켜 30분간 교반한 후 증류수 6몰을 천천히 적하하여 가수분해 및 중합반응을 시키고 볼 농도를 조절하기 위하여 필요한 양의 에탄올을 첨가, 2시간 교반하여 안정한 polymeric SiO₂ 솔을 합성하였다.

zirconium n-butoxide는 점도가 매우 높기 때문에 zirconium n-butoxide 1몰에 대하여 에탄올 10몰로 희석 시키고, 대기중에서 안정한 솔을 합성하기 위하여 킬레이트이전트로 ethylacetoacetate(EAcAc)를 첨가하여 30분간 교반하였다. 그 후 증류수 2몰을 천천히 적하하여 가수분해와 중합반응을 시키고 최종 농도를 조절하기 위하여 필요한 양의 에탄올을 첨가하고, 2시간 교반하여 대기중에서 안정한 polymeric ZrO₂ 솔을 합성하였다.

TEOS는 zirconium n-butoxide에 비해 상대적으로 가수분해 속도가 느리기 때문에¹⁰⁾ TEOS를 에탄올로 희석하여 1몰의 증류수로 먼저 부분가수분해 시킨 다음 zirconium n-butoxide를 첨가한후, 1몰의 증류수를 다시 첨가하는 부분가수분해법을 사용하였다. 즉, TEOS/zirconium n-butoxide(몰비)를 1/4, 2/3, 3/2, 4/1로 변화시켜가며 SiO₂-ZrO₂ binary system의 복합 솔을 합성하였다. 먼저 zirconium n-butoxide를 10몰의 에탄올로 희

석한 후 킬레이팅에이전트인 EAcAc를 첨가하여 30분간 교반한 후 부분가수분해시킨 SiO₂ 솔에 첨가하여 1시간 더 교반하였다. 여기에 증류수 1몰을 천천히 적하하여 가수분해와 중합 반응을 시키고 최종 농도를 조절하기 위하여 필요한 양의 에탄올을 첨가하고, 2시간 더 교반하여 안정한 polymeric SiO₂-ZrO₂ 솔을 합성하였다. 제조된 코팅용 솔의 점도 변화를 살펴보기 위하여 25°C로 유지된 항온조에서 Ostwald viscometer를 사용하여 점도의 변화를 조사하였다. 또한 박막의 유기물 탈리 및 열처리 온도를 유추하기 위하여 본 실험에서 제조한 솔을 110°C에서 3일간 건조하여 강제 젤화시킨 후 유발에서 분쇄하여 얻은 젤 분말로 대기중에서 승온 속도 10°C/min로 600°C까지 TG-DTA(Rigaku, Model No. 881H) 분석을 하였다.

3.2. 박막의 제조 및 특성평가

기판으로는 1.53의 굴절률과 2.20 mm의 두께를 갖는 soda-lime 유리를 2.5 cm×2 cm로 절단하고 모서리를 연마한 후 증류수 및 알콜로 세척한 후 코팅용 기판으로 사용하였다. 합성한 솔은 2 μm의 여과지를 이용하여 여과시킨 후 사용하였으며, 합성한 솔에 기판을 2분간 dipping 한 후 3~10 cm/min로 인상 속도(withdrawl rate)를 변화시키며 딥-코팅을 하고 450°C까지 10°C/min로 승온시킨 후 10분간 열처리하여 단층, 2층 및 3층의 박막을 제조하였다.

설계된 광학 점수를 얻기 위하여 제조한 박막의 두께에 따른 굴절률과 인상 속도에 따른 두께 변화를 측정하였다. 각각의 박막은 바로 아래 층의 상태에 따라 막이 입혀지는 조건이 다르므로, 단층의 SiO₂ 박막은 유리 기판 위에, 2층의 SiO₂ 박막은 우선 유리 기판 위에 20SiO₂-80ZrO₂ 박막을 코팅한 후 다시 SiO₂ 박막을 코팅하여 두께 및 굴절률을 Ellipsometer(Auto EL II, part No. A9819, Rudolph Research)를 이용하여 파장 632.8 nm에서 측정하였다. 3층의 경우에도 상층부인 SiO₂ 박막은 유리 기판위에 ZrO₂ 박막을 코팅한 후, 다시 그 위에 SiO₂ 박막을 코팅하여 인상 속도에 따른 박막의 두께 및 굴절률을 측정하였다. 3층의 중간층인 ZrO₂ 박막은 유리위에 75SiO₂-25ZrO₂ 혼합 박막을 코팅한 후, 다시 그 위에 ZrO₂ 박막을 코팅하여 두께 및 굴절률을 측정하였고, 2층막과 3층막의 첫번째층인 SiO₂-ZrO₂의 혼합 박막의 경우는 유리위에 바로 코팅하여 두께 및 굴절률을 측정하였다.

우선 인상 속도를 변화시켜 막의 두께를 변화시키는 실험결과에 따라 원하는 두께가 얻어질 것으로 예측되

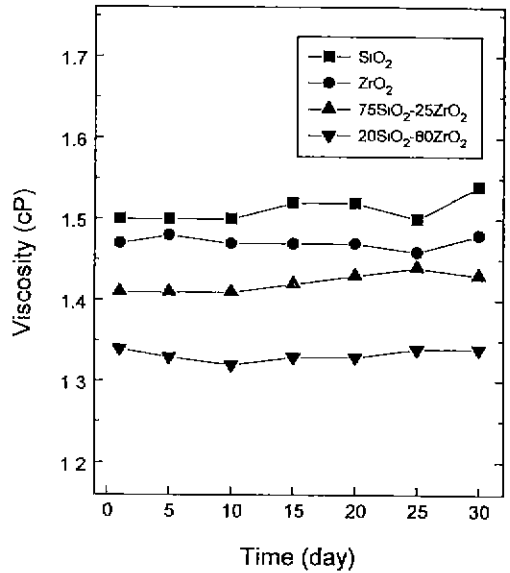


Fig. 3. Changes in viscosity according to time.

어지는 인상 속도로 다시 코팅하고 두께를 측정하였다. 측정된 SiO₂ 박막과 ZrO₂ 박막의 굴절률을 근거로 하여 무반사 박막을 얻기 위한 박막 설계제를 하였다.

결정상은 빛의 산란을 일으키므로 비정질상의 코팅 박막을 얻는 것이 바람직하다. 따라서 박막의 결정질 유무를 알아보기 위하여 유리 기판 위에 약 200 nm의 정도의 두께로 딥-코팅한 박막을 450°C까지 10°C/min로 승온한 후 10분간 열처리하여 XRD(CuKα, 30 kV, 30 mA, scan speed 10°/min., Philips, Model No. PW1710) 분석을 하였다.

박막설계에서 제시된 굴절률과 두께의 제조조건을 찾아내어 단층과 2층 및 3층의 quarter wave thickness의 조건으로 무반사 박막을 제조하여 UV/VIS/NIR Spectrophotometer(Lamda 9, Perkin-Elmer)를 사용하여 가시광선 영역에서 반사율을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 솔 및 젤 분말의 특성

25°C로 유지된 항온조에서 Ostwald viscometer를 사용하여 시간에 따른 솔의 점도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 약 한달간 측정할 솔의 점도가 일정한 값을 유지하는 것으로 보아 대기중에서 안정한 상태로 솔이 유지되고 있음을 알 수 있으며, 각 솔의 점도는 SiO₂ 솔의 경우 1.50 cP, ZrO₂ 솔의 경우 1.47 cP, 75SiO₂-25ZrO₂

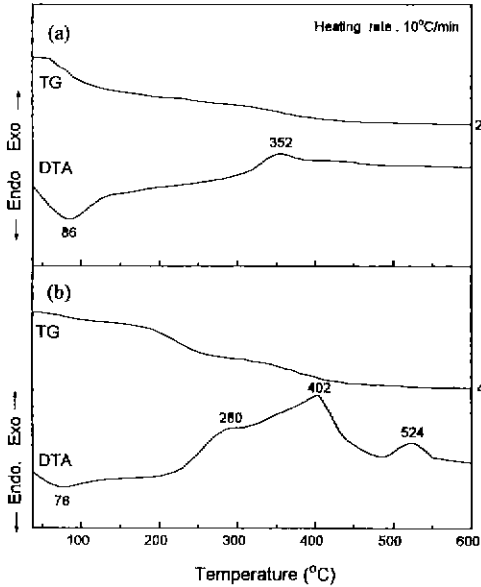


Fig. 4. TG-DTA curves of (a) SiO₂, and (b) ZrO₂ gel powders.

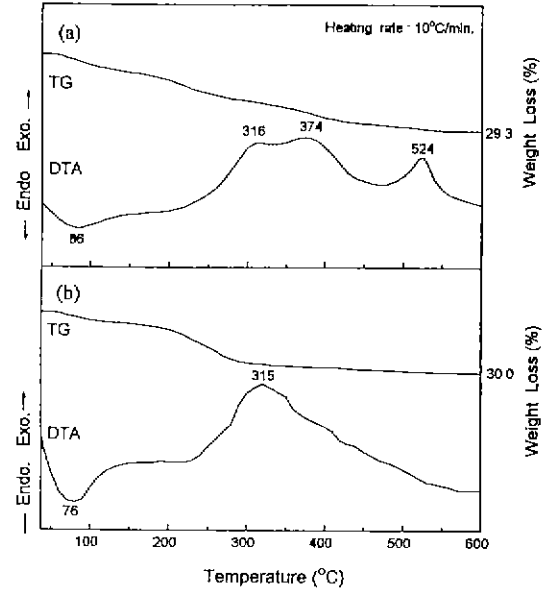


Fig. 5. TG-DTA curves of (a) 20SiO₂-80ZrO₂, and (b) 75SiO₂-25ZrO₂ gel powders.

복합 솔의 경우 1.42 cP, 20SiO₂-80ZrO₂ 복합 솔의 경우 1.33 cP이었으며, 딥-코팅에 적합한 점도범위를 나타내었다.

합성한 젤 분말로 TG-DTA 분석을 하여 박막의 열처리 조건을 결정하고자 하였으며 그 결과를 Fig. 4 및 5에 나타내었다. SiO₂ 젤, ZrO₂ 젤, 75SiO₂-25ZrO₂ 복합 젤, 20SiO₂-80ZrO₂ 복합 젤 분말은 각 코팅 박막의 굴절률 측정 결과를 토대로 무반사 박막의 제조에 적합하다고 판단한 조성이다. Fig. 4(a)의 SiO₂ 젤 분말에서는 86°C 부근에서 물과 알코올의 증발에 의한 흡열 피크가, 352°C 부근에서 잔류 유기물의 연소에 의한 발열 피크가 나타났으며, 400°C 이상에서는 질량 감소를 보이지 않는 것으로 보아 모든 유기물이 제거되었음을 알 수 있다. Fig. 4(b)의 ZrO₂ 젤 분말에서는 78°C 부근에서 용매의 증발에 의한 흡열 피크가, 280°C 와 402°C 부근에서 유기물의 분해 및 탈리에 의한 발열 피크가 나타났다. 524°C 부근에서의 발열 반응은 비정질에서 정방정(tetragonal) ZrO₂로의 결정화에 의한 것으로 판단된다. Fig. 5(a)의 20SiO₂-80ZrO₂ 젤 분말에서는 86°C 부근에서 용매의 증발에 의한 흡열 피크가, 316°C 와 374°C 부근에서 유기물의 분해 및 탈리에 의한 발열 피크가 나타났다. 524°C 부근에서의 발열 반응은 정방정(tetragonal) ZrO₂로의 상전이에 의한 결정화에 의한 것으로 생각된다. Fig. 5(b)의 75SiO₂-25ZrO₂ 젤 분말에서는 76°C 부근에서 용매의

증발에 의한 흡열 피크가 나타났으며, 315°C 부근에서 잔류 유기물의 탈리에 의한 발열 피크가 나타났다. ZrO₂ 젤 분말과 20SiO₂-80ZrO₂ 젤 분말, SiO₂ 젤 분말과 75SiO₂-25ZrO₂ 젤 분말은 서로 유사한 거동을 보였으며, 그 이유는 상대적으로 많은 양을 갖는 성분이 전체적인 거동에 더 큰 영향을 주어 일어난 결과로 생각된다.

무반사 코팅 박막의 결정화는 빛의 산란 효과를 일으키므로 빛의 투과에 나쁜 영향을 미칠 수 있기 때문에 젤 분말의 TG-DTA 분석 결과 유기물이 모두 탈리되고 결정화가 일어나기 전의 온도인 450°C를 다층박막의 열처리 온도로 결정하였다.

4.2. 박막의 특성

4.2.1. XRD 분석

TG-DTA 분석 결과로부터 비정질상의 다층박막을 제조하기 위해 결정화 온도에서의 박막의 결정화 유무를 알아보기 위하여 유리 기판위에 약 200 nm 정도의 두께로 딥-코팅한 박막을 450°C 까지 10°C/min로 승온시킨 후 10분간 열처리하여 실시한 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. ZrO₂ 박막을 제외한 SiO₂ 및 SiO₂-ZrO₂ 혼합 박막은 젤 분말의 TG-DTA 분석 결과에서와 같이 모두 비정질상으로 존재하였다. 단, ZrO₂ 박막의 경우에는 30.5°에서 (111) 면을 갖는 정방정(tetragonal)상이 약하게 나타났다.

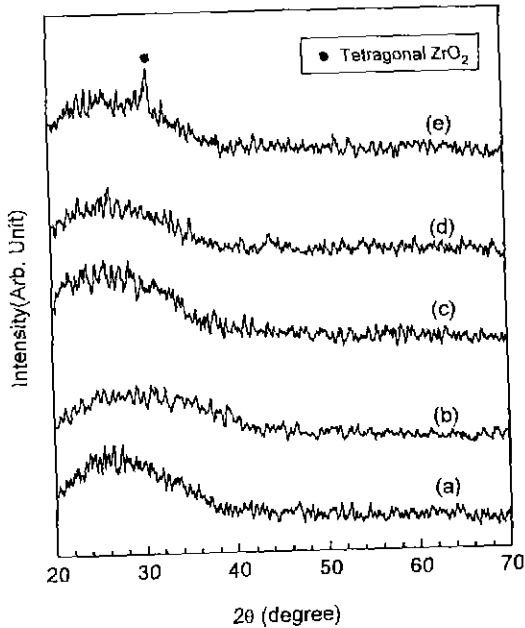


Fig. 6. XRD patterns of (a) glass, (b) SiO₂ film, (c) 75 SiO₂-25ZrO₂ film, (d) 20SiO₂-80ZrO₂ film, and (e) ZrO₂ film annealed at 450°C for 10 min., respectively.

4.2.2. SiO₂-ZrO₂ 몰비에 따른 굴절률 측정

유리 기판위에 코팅한 SiO₂-ZrO₂ 박막의 굴절률을 측정하여 그 결과를 Fig 7에 나타내었다. 순수한 SiO₂ 박막의 경우 1.46, 순수한 ZrO₂ 박막의 경우 1.90의 굴절률을 나타내었다. 박막 설계에서 2층과 3층 무반사 박막의 제조시 1.81과 1.61의 굴절률을 갖는 박막이 필요하므로 ZrO₂ 몰비를 변화시켜 필요한 굴절률을 갖는 박막을 제조하고자 하였다.

SiO₂-ZrO₂ 박막의 경우에는 ZrO₂의 몰비가 증가할수록 박막의 굴절률은 증가하는 경향을 나타내었다. SiO₂-ZrO₂ 박막의 ZrO₂ 몰비가 20, 40, 60, 80인 박막을 제조하여 굴절률을 측정한 결과 20SiO₂-80ZrO₂의 조성으로부터 2층의 무반사 박막 제조시 하층부에 코팅하는 1.81의 굴절률을 갖는 박막을 얻을 수 있었다 위의 결과를 토대로 ZrO₂ 몰비가 25, 50, 75인 박막을 제조하여 굴절률을 측정하고 결과 75SiO₂-25ZrO₂의 조성으로부터 3층의 무반사 박막제조시 첫번째 코팅에 적합한 1.61의 굴절률을 갖는 박막을 제조할 수 있었다.

또한 두께의 변화에 따른 박막의 굴절률 측정 결과를 Fig.8에 나타내었다. 박막의 굴절률은 두께 변화에 관계없이 일정한 값을 가지는 것으로 나타났으며, 이는

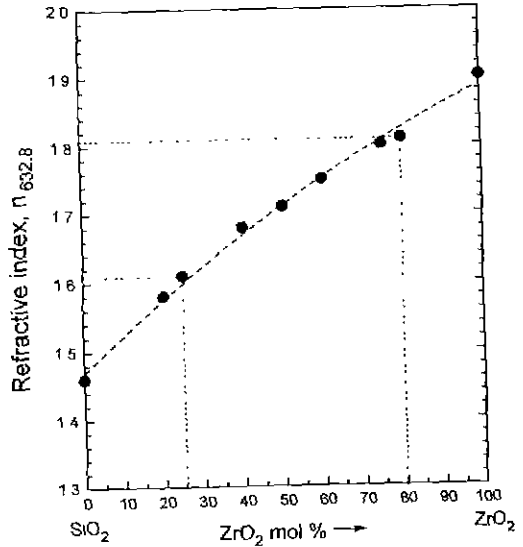


Fig. 7. Refractive index of SiO₂-ZrO₂ thin film according to ZrO₂ mol%.

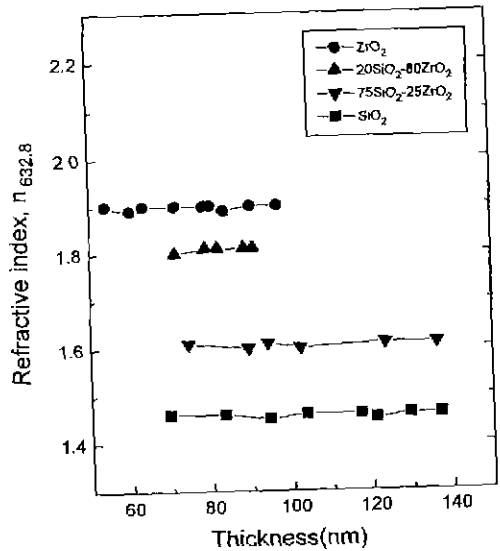


Fig. 8. Refractive index of various films according to film thickness.

굴절률을 박막의 치밀회와 연관지어 생각해 볼 때, 인상 속도의 변화에 의해서 유리 기판위에 코팅된 박막의 두께는 변화하지만 동일한 열처리 조건에서는 같은 비율의 치밀화가 진행되었기 때문으로 생각된다.

4.2.3 인상 속도에 따른 두께 측정

솔-젤 딥-코팅은 박막의 두께가 인상 속도에 따라 증

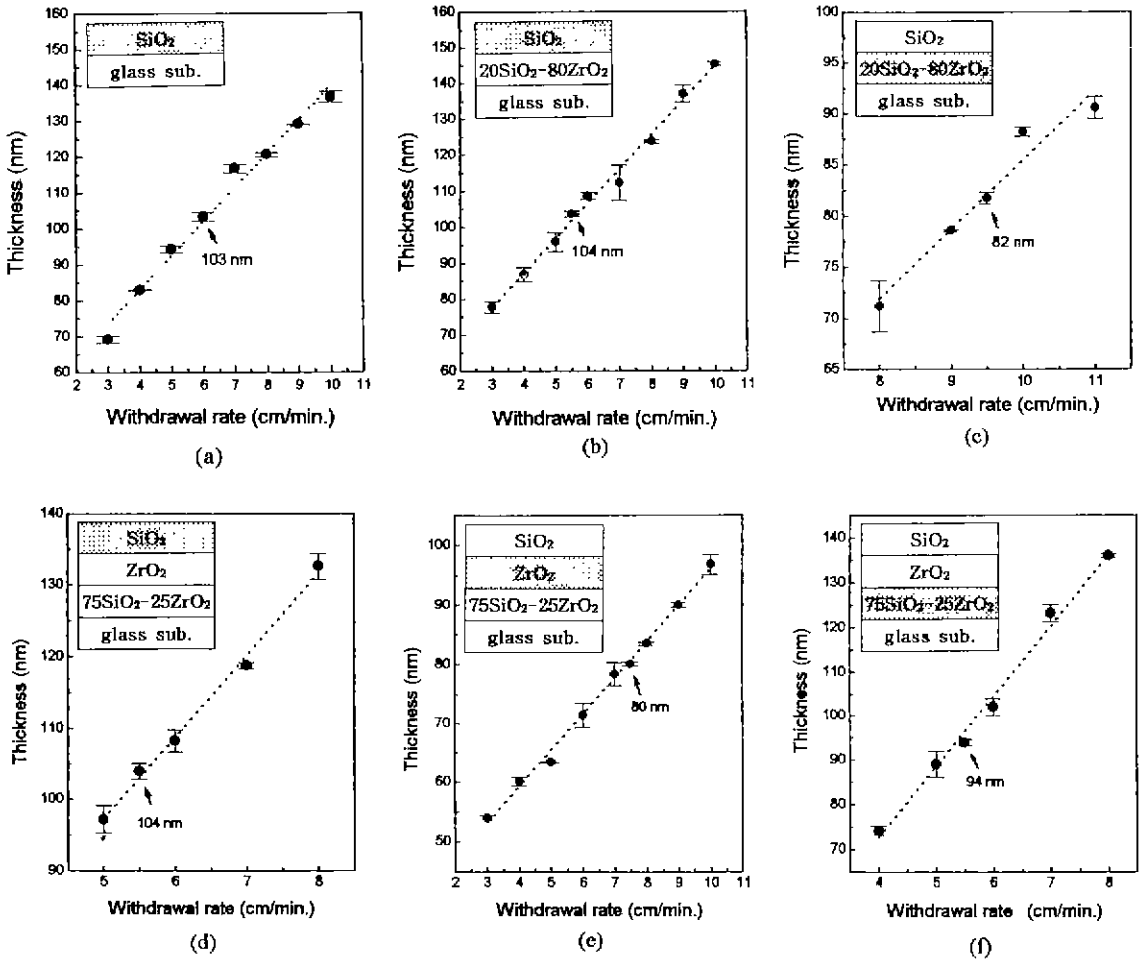


Fig. 9. Thickness variation of each coating layer annealed at 450°C for 10 min. with withdrawal rate; (a) SiO₂ film coated on glass substrate, (b) SiO₂ film coated on 20SiO₂-80ZrO₂ film, (c) 20SiO₂-80ZrO₂ film coated on glass substrate, (d) SiO₂ film coated on ZrO₂ film, (4e) ZrO₂ film coated on 75SiO₂-25ZrO₂ film, and (f) 75SiO₂-25ZrO₂ film coated on glass substrate.

기¹³⁾하르로 그에 따른 두께 변화를 조사하였으며, 유리 기판의 인상 속도를 1 cm/min 간격으로 조절해 가며 코팅을 하여 그에 따른 두께 변화를 Ellipsometer로 측정하였다.

단층, 2층 및 3층의 무반사 박막 제조에 필요한 두께를 갖는 박막의 제조조건을 결정하기 위하여 인상 속도를 3~10 cm/min로 변화시켜 가며 유리위에 코팅한 박막의 두께 변화를 Fig. 9에 나타냈다. 전체적으로 박막의 두께는 인상 속도에 따라 증가하였으며, 각각의 솔을 사용하여 무반사 박막에 필요한 두께를 갖는 박막을 제조할 수 있었다. 동일한 솔을 사용하여 단층의 SiO₂ 박막을 코팅한 경우와 2층 코팅막의 상층부에 코팅한 SiO₂ 박막

및 3층 코팅막의 상층부에 코팅한 SiO₂ 박막의 경우에 다른 인상 속도에서 같은 두께가 얻어진 이유는 코팅되는 하부 박막의 표면 에너지가 서로 다르므로 솔이 유리 위에 웨팅(wetting)되는 정도가 다르기 때문이라 생각된다. 2층막과 3층막의 코팅에 사용된 SiO₂ 박막의 두께가 같은 인상속도에서 얻어진 이유는 바로 아래층에 20SiO₂-80ZrO₂ 박막(2층)과 ZrO₂ 박막(3층)을 각각 코팅하였기 때문이며, 이들 박막은 TG-DTA 분석 결과에서도 나타나듯이 거의 같은 거동을 하았기 때문이라고 생각된다.

박막의 두께는 솔의 농도의 인상 속도에 따라 변하며 본 실험에서는 합성된 솔의 인상 속도만을 변화시키며

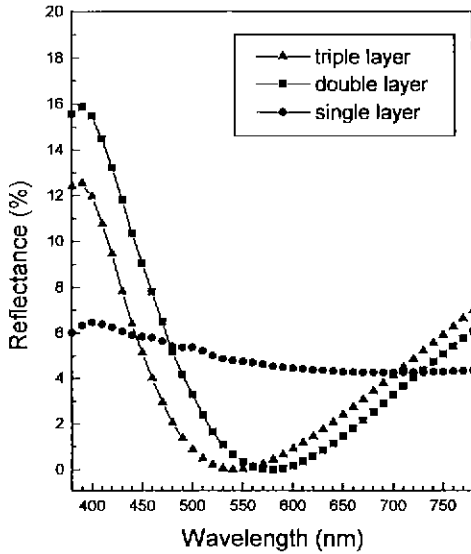


Fig. 10. Spectral reflectance of single, double, and triple AR coating

코팅한 후 450°C 에서 10분간 열처리함으로써 목적으로 하는 박막의 두께를 얻을 수 있었으며, 솔-젤 딥코팅에 의한 무반사 박막의 제조에 필요한 굴절률 및 두께 조절이 가능함을 알 수 있었다.

4.2.4. 적층 수에 따른 반사율 측정

박막 설계에 의해 결정된 박막의 굴절률 및 두께에 접근하는 방법을 통하여 단층, 2층 및 3층의 무반사 박막 코팅에 필요한 조건을 구하였고 이에 따라 soda-lime 유리위에 코팅된 박막을 UV/VIS/NIR Spectrophotometer를 사용하여 가시광선(380~780 nm) 영역에서의 반사율(reflectance)을 측정하였다. Fig. 10의 결과에서와 같이 적층의 수가 많아질수록 반사율은 더욱 감소됨을 알 수 있었다. 일반적으로 무반사 효과는 코팅의 적층 수가 많아질수록 그 효과는 더 향상된다고 알려져 있으며¹⁴⁾, 3층 이상의 다층 코팅(multilayer coating)에 의해 그 효과를 높일 수도 있으나 각 박막의 두께를 보다 정확히 조절한다면 3층의 quarter wave thickness를 갖는 무반사 코팅으로도 충분한 무반사 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한 각 박막의 평균 반사율은 Commission International de l'Eclairage(CIE)에 의한 C광원에 대하여 구했으며, 7.35%의 평균 반사율을 갖던 soda-lime 유리가 단층인 경우 4.74%, 2층인 경우 0.75%, 3층의 경우 0.38%의 평균 반사율값을 나타내었다

5. 결 론

솔-젤법으로 SiO₂, ZrO₂ 및 SiO₂-ZrO₂ binary system의 솔을 제조하여 soda-lime 유리 기판위에 단층, 2층 및 3층의 무반사 코팅을 한 결과는 다음과 같다.

1. 솔-젤 딥-코팅법에 의하여 설계한 단층[SiO₂(n=1.46, t=103 nm)], 2층[SiO₂(n=1.46, t=104 nm)/20SiO₂-80ZrO₂(n=1.81, t=82 nm)] 및 3층[SiO₂(n=1.46, t=104 nm)/ZrO₂(n=1.90, t=80 nm)/75SiO₂-25ZrO₂(n=1.61, t=94 nm)] 무반사 박막의 굴절률과 두께를 조절할 수 있었다.

2. 450°C 에서 10분간 열처리하여 비정질 상태의 균질한 SiO₂, 20SiO₂-80ZrO₂ 및 75SiO₂-25ZrO₂ 박막을 얻을 수 있었다.

3. SiO₂-ZrO₂ 혼합 박막의 굴절률은 ZrO₂ 몰비가 증가함에 따라 증가하였고 그 범위는 1.46~1.90이었다.

4. quarter wave thickness를 갖는 단층, 2층, 3층의 무반사 박막은 가시 광선 영역에서 각각 4.74, 0.75 및 0.38%의 평균 반사율을 나타내었으며, 3층의 무반사 박막이 가장 우수한 효과를 나타내었다.

REFERENCES

1. K. Cathro, D. Constable and T. Solaga, "Silica Low-Reflection Coatings for Collector Covers by a Dip-Coating Process," *Solar Energy*, **32**, 573-579, (1984).
2. J.T. Cox and G. Hass, "Antireflection Coatings for Optical and Infrared Optical Materials," pp. 239-304 in *Physics of Thin Films*, vol. 2. Ed. by G. Hass and R.E. Thun, Academic Press, New York, 1964.
3. V.T. Rone *et al.*, "Development of Porous Antireflective Films on Soda-Lime-Silica Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 142-146 (1984).
4. T.H. Elmer and F.W. Martin, "Antireflection Films on Alkali-Borosilicate Glasses Produced by Chemical Treatments," *Ceram Bull.*, **58**(11), 1092-1097 (1979).
5. B.E. Yoldas, "Investigation of Porous Oxides as an Antireflective Coating for Glass Surfaces," *Applied Optics*, **19**, 1425-1429 (1980).
6. S.P. Mukherjee and W.H. Lowdermilk, "Gradient-index AR Film Deposited by the Sol-Gel Process," *ibid.*, **21**, 293-296 (1982).
7. R.B. Pettit *et al.*, "Antireflective Films from Sol-Gel Process" pp. 80 in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*,

- Ed. by L.C. Klein, Noyes Publication, New Jersey, 1988.
8. I.M. Thomas, "Single-layer TiO₂ and Multilayer TiO₂-SiO₂ Optical Coatings Prepared from Colloidal Suspensions," *Applied Optics*, **26**, 4688-4691 (1987)
 9. B.E. Yoldas and T.W. O'Keeffe, "Antireflective Coatings Applied From Metal-Organic Derived Liquid Precursors," *ibid.*, **18**, 3133-3138 (1979).
 10. H.A. Macleod, "Basic Theory," pp. 11-70 in *Thin-Film Optical Filters*, Adam Hilger, Bristol, 1986.
 11. C.J. Laan and H.J. Frankena, "Fast Computation Method for Derivatives of Multilayer Reflectance," *Applied Optics*, **17**(4), 538-541 (1978).
 12. F.L. Pedrotti and L.S. Pedrotti, "Theory of Multilayer Films," pp. 391-406 in *Introduction to Optics*, Prentice Hall, New Jersey, 1987.
 13. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science," pp. 787-837, Academic Press, San Diego, 1990.
 14. David G. Coult, "Optical Thin Films," pp. 189-223 in *Ceramic Films and Coatings*, Ed. by J.B. Wachtman and R.A. Haber, Noyes, New Jersey, 1993.