

콜로이드 실리카 나노입자의 부착에 의한 반사방지막 제조 및 굴절을 조절

황 연[†] · Brian Prevo* · Orlin Velev*

서울산업대학교 신소재공학과

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University

Convective Deposition of Silica Nano-Colloidal Particles and Preparation of Anti-Reflective Film by Controlling Refractive Index

Yeon Hwang[†], Brian Prevo* and Orlin Velev*

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743 Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, USA

(2005년 3월 21일 받음, 2005년 4월 25일 최종수정본 받음)

Abstract Anti-reflection film was coated by using spherical silica nano colloids. Silica colloid sol was reserved between two inclined slide glasses by capillary force, and particles were convectively stacked to form a film onto the substrate as the water evaporates. As the sliding speed increased, the thickness of the film decreased and the wavelength at the maximum transmittance decreased. The microstructure observed by SEM showed that silica particles were nearly close packed, which enabled the calculation of the effective refractive index of the film. The film thickness was measured by profiler and calculated from the wavelength of maximum transmittance and the effective refractive index. The effective refractive index of the film could be controlled by a subtle controlling of the coating speed and by mixing two different sized silica particles. When the 100 nm and 50 nm particles were mixed at 4:1-5:1 volume ratio, the maximum transmittance of 95.2% for one-sided coating was obtained. This is the one that has increased by 3.8% compared to bare glass substrate, and shows that 99.0% of transmittance or 1.0% of reflectance can be achieved by the simple process if both sides of the substrate are coated.

Key words Anti-reflection coating, Nano-colloid, Particle deposition, Silica

1. 서 론

박막공정은 현대의 산업에서 매우 중요하고 큰 시장을 형성하고 있다. 단층/다층 박막의 광투과 특성(또는 광반사 특성)은 광통신이나 수광소자, 광학소자, 디스플레이, 광변환 소자 등에서 저비용, 고효율의 반사 방지막을 제조하는데 있어서 중요하다. 반사 방지막을 소자 위에 코팅하면 공기-코팅막, 코팅막-기판의 두 가지 계면이 생성되는데, 이는 각 계면에서 반사되는 빛의 간섭으로 인하여 반사를 저감시킨다. 즉 λ 가 빛의 파장일 때 막의 두께가 $\lambda/4n_c$ 인 조건을 만족시키고 동시에 막의 굴절을 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⁾ 따라서 소다석회 유리인 경우 $n_s=1.52$ 정도이므로 코팅 막의 굴절율은 1.23이 되어야 한다. 그러나 대부분의 유전체의

굴절율은 1.34 이상이므로²⁾ 재료를 그대로 코팅하면 원하는 반사율을 얻을 수 없다. 따라서 코팅 재료의 굴절율을 낮추기 위하여 기공을 포함시키는 다공체 구조로 제조하고 있다. 지금까지 다공체로 제조하기 위한 방법으로 부식,³⁾ 솔젤법,^{4,5)} 기상증착법,⁶⁾ 스퍼터링,⁷⁾ 입자 코팅^{8,9)} 등이 연구되었다.

위와 같은 제조 방법 이외에 콜로이드 화학 기술이 발전하면서 나노 크기의 입자 자체를 코팅에 이용하려는 연구가 시작되었다. 즉 입자의 크기, 모양, 조성, 표면물성 등이 균일한 단분산 콜로이드를 제조할 수 있게 되면서 콜로이드 입자를 이용한 기술이 발전되고 새로운 응용분야가 발견되고 있다.¹⁰⁾ 특히 구형 콜로이드 입자는 가장 성공적으로 연구에 적용된 사례인데, 이는 가장 단순한 형태로 핵생성 및 성장에 대한 접근을 용이하게 하였다. 구형 단분산 콜로이드는 장주기 질서를 갖는 결정형태로 쉽게 조절될 수 있고,¹¹⁾ 콜로이드 분말 자체의 성질 뿐만 아니라 규칙적인 격자로 인한 다양한 가능성을 지니고 있다.

[†]E-Mail : yhwang@snut.ac.kr

본 연구에서는 구형 콜로이드 현탁액을 이용하여 반사 방지막을 제조하고자 하였다. 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.⁴⁾ 따라서 나노미터 크기의 실리카 입자를 코팅하면 입자 사이의 나노 기공에 의해 굴절율이 낮아지게 된다. 본 연구에서는 두 개의 유리 판 사이에 콜로이드 현탁액을 모세관 힘을 이용하여 저장한 후 상판 유리를 이동시켜서 콜로이드 입자를 기판 위에 침적시켜 코팅 막을 얻었다. 이 방법은 스핀 코팅이나 침적 코팅과 같은 방법과 비교할 때 매우 적은 양의 콜로이드 용액을 사용하므로 간단한 공정으로 반사 방지막을 제조할 수 있으므로 경제적이란 장점을 지니고 있다. 코팅 속도를 통한 부착 입자간 간격을 조절하고 또한 입자 크기가 서로 다른 두 가지의 분말을 코팅함으로써 코팅 막의 굴절율을 조절하였으며, 막의 두께, 굴절율, 광반사(광투과) 특성, 미세구조 등을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비 및 측정

코팅 장치 및 코팅 방법을 Fig. 1에 나타내었으며, 두 장의 유리판을 25° 정도 기울여 기판 및 상판으로 사용하였다. 기판 및 상판 유리로 사용하는 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. 유리의 표면은 친수기로 포화되고 불순물이 제거되어 있으므로 코팅 시 콜로이드 용액을 완전히 적시게 하여 균일한 코팅을 가능하게 한다.

실험에는 세 가지 종류의 실리카 입자를 사용하였다. 평균 입자크기가 20 nm인 입자는 Siamat 사의 실리카 함량이 40 wt%인 비정질 구형 실리카 현탁액을 사용하였고, 50 nm 및 100 nm인 입자는 Polysciences Inc.의 실리카 함량이 5.67 wt%를 구입하여 코팅에 사용하였다. 라텍스 입자는 Polysciences Inc.의 입자 크기가 50 nm인 현탁액을 사용하였다. 유리판 사이에 실리카 현탁액 30 μ l를 주입하여 모세관 힘에 의하여 저장시킨 후 상판 유리를 압전체로 작동되는 주사펌프(KD Scientific, KDS-100)를 이용하여 15~35 μ m/s의 속도로 이동시켜 코팅막을 얻었다. 코팅되는 과정 중에 용액이 증발하면서 나노 입자들이 막을 형성하게 되므로, 코팅막을 얻은 후에 건조과정을 거치지 않아도 양질의 시편을 얻을 수 있었다.

코팅막의 두께는 profiler(Tencor Instruments, Alpha Step 500)를 사용하여 3회 이상 측정한 후 이를 평균하여 측정값을 얻었다. 빛의 투과도는 UV-vis spectrometer(Jasco

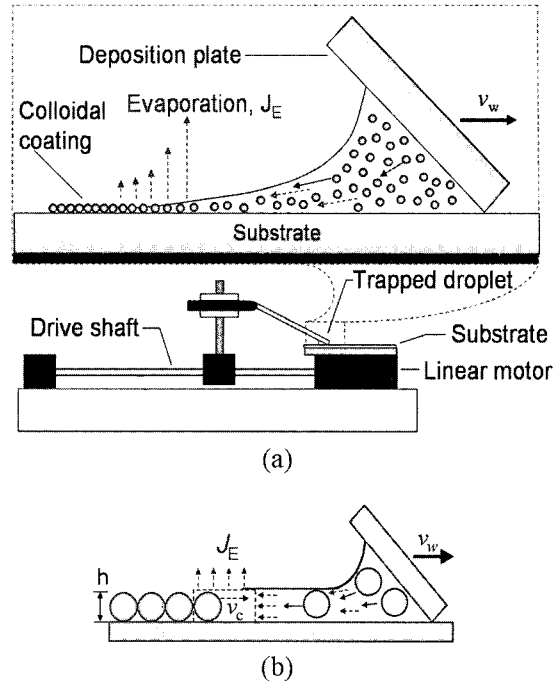


Fig. 1. (a) Schematic of the coating apparatus using colloid sol. (b) As the glass plate above is slid at a constant velocity v_w , colloid particles are deposited on the glass substrate to form a film.

Co., V550)를 사용하여 400~800 nm의 파장 범위에서 0.5 nm 간격으로 200 nm/min의 주사속도로 측정하였다. 한편 코팅막의 미세구조는 FE-SEM(JEOL, F64)을 사용하여 관찰하였다.

2.2 입자 코팅 이론

콜로이드 입자를 함유하고 있는 현탁액을 기판 위에 이동시키면 입자들은 사이에 존재하는 물의 표면장력에 의하여 서로 당겨져서 뒤에 남아 막을 형성하게 된다(Fig. 1(a)). 입자의 막이 형성되면서 물의 증발이 가속되고 액체의 유동이 발생하여 입자들은 막의 시작 부분으로 끌어들여진다. 입자의 이동 속도 및 액체 증발 등의 mass balance는 Routh 등에 의해 자세히 계산되어 있다.¹²⁾

Fig. 2는 입자 부착에 의하여 분말을 코팅하는 경우 나타나는 막의 미세구조와 증착속도 및 분말의 부피 분율과의 관계를 나타내는 그림이다.¹³⁾ 일정한 고체의 부피 분율 하에서 상판 유리의 이동속도(v_w)가 빨라지면 형성되는 막은 단층 이하의 미세구조를 가진다. 낮은 속도에서는 단층 또는 다층 구조를 나타내는데, 단층 막이 유지되는 경계 속도는 콜로이드 용액 내의 입자 분율이 높아질수록 커진다.

단층 막이 유지되는 경우는 Fig. 1(b)에서 상판 유리의 이동속도와 콜로이드 입자의 막 형성 속도가 평형을 이루고 있으므로 v_w 는 v_c 와 같다고 놓을 수 있고, 콜로

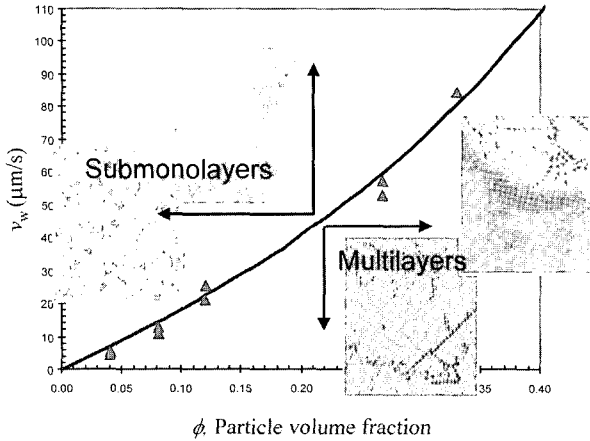


Fig. 2. The structure of the particle film varies according to the coating speed. At a fixed particle volume fraction, the film becomes thicker as the coating speed decreases, and the boundary coating speed between the particle volume fraction and speed increases according to the volume fraction.

이드 현탁액의 얇은 막이 건조되는 경우의 물질이동은 다음과 같은 식으로 표현된다.¹⁴⁾

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

여기서 v_c , ϵ , h , l 은 각각 코팅막의 성장속도, 기공율, 두께, 건조길이를 의미하고, ϕ 는 콜로이드 현탁액에서 고체 입자의 부피 분율을 의미한다. β 는 용매와 입자의 상대적인 이동속도를 의미하나 실험적으로 측정하기 어렵다. j_e 는 어느 지점에서의 용매의 증발속도이고, $J_c(j_e \cdot l)$ 는 막 전체에서의 증발속도가 된다. β 및 $j_e \cdot l$ 이 코팅 공정 시 일정하다고 가정하면 막의 두께는 성장속도, 즉 상판 유리의 이동속도에 반비례함을 알 수 있으며, Fig. 2에 실선으로 표시하였다.

2.3 광 반사 이론

투명하고 두께가 무한한 기판(n_s)위에 놓인 두께는 l 이고 굴절율 n_c 인 박막의 Fresnel 반사 계수 r 은 다음과 같은 식으로 주어진다.¹⁾

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

여기서 주위 매질은 공기($n_a=1$)이고, k 는 파수($2\pi/\lambda n_c$), λ 는 광의 파장이다. 기판/박막의 계면에서의 광반사를 R 은 $|r|^2$ 과 같다. 만약 막의 두께가 광파장의 1/4이라면 ($kl=\pi/2$) 기판 표면과 박막 표면에서 반사된 광이 서로 간섭하여 0의 반사율을 나타내게 된다. 이 경우 식 (2)는 다음 식으로 간단하게 된다.

$$R = \left(\frac{n_a n_s - n_c^2}{n_a n_s + n_c^2} \right)^2 \quad (3)$$

기판의 n_s 가 1.5인 경우 박막의 굴절율 $n_c=1.23$ 일 때 $R=0$ 가 됨을 알 수 있다.

코팅막이 입자와 기공으로 구성된 다공체인 경우 코팅막의 유효 굴절율은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.⁴⁾

$$n_{\text{eff}} = [\phi_p n_p^2 + (1 - \phi_p) n_a^2]^{1/2} \quad (4)$$

여기서 ϕ_p 와 n_p 는 각각 입자의 부피 분율과 굴절율이다. 즉 콜로이드 현탁액의 입자로 구성된 박막의 광 반사 특성은 식 (2)의 n_c 대신에 식 (4)의 유효 굴절율을 사용하여야 함을 의미한다.

Fig. 3은 식 (2)와 식 (4)를 사용하여 계산된 광반사율

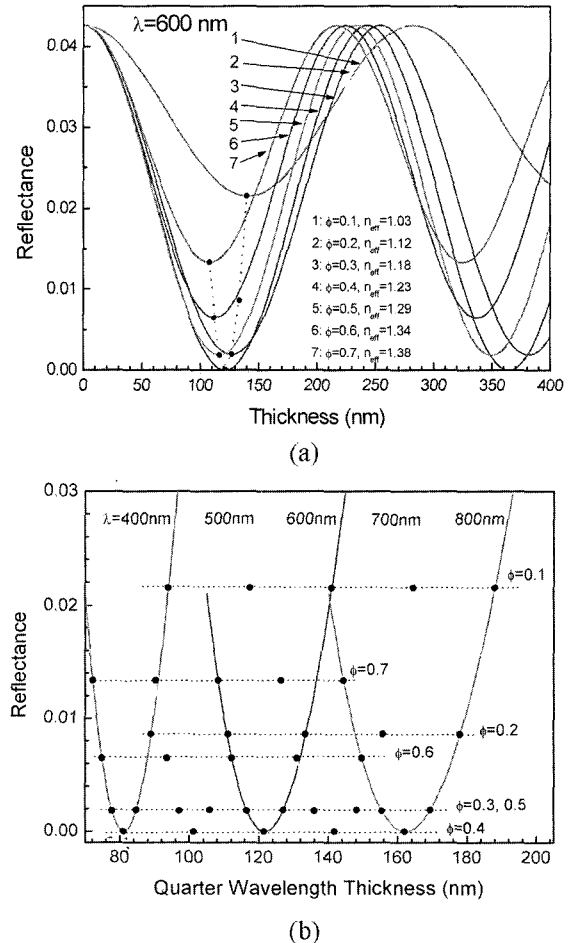


Fig. 3. (a) Calculated reflectance of the film according to the film thickness at 600 nm wavelength. Minimum reflectance appears at a certain thickness, and varies with effective refractive index of the film. (b) Traces of the minimum reflectance points at a visible wavelength range. At all wavelengths, zero reflectance is obtained at the volume fraction of 0.4.

을 나타낸다. Fig. 3(a)는 유효 굴절율을 1.03부터 1.38 까지 변화시키면서 파장이 600 nm인 입사광에 대한 반사율을 계산한 결과이다. $n_{\text{eff}}=1.23$ 일 때 $1/4n_c$ 파장인 122 nm의 두께에서 광반사가 최소가 되는 것을 알 수 있으며, $366 \text{ nm}(3/4n_c)$ 광파장 두께)에서 다시 최소가 된다. 광반사의 최소값은 유효 굴절율에 따라 다르며, $n_{\text{eff}}=1.23$ 을 중심으로 유효 굴절율이 작아지거나 커짐에 따라 반사율은 0보다 커지게 된다. Fig. 3(a)에 나타난 n_{eff} 에 대하여 반사율의 최소값만을 다시 그리면 Fig. 3(b)가 된다. 단파장으로 이동하면 $1/4n_c$ 파장 두께가 증가하고, 입자의 부피 분율이 0.4($n_{\text{eff}}=1.23$)에서 반사율이 0임을 알 수 있다.

유효 굴절율을 $n_{\text{eff}}=1.38$ 및 $n_{\text{eff}}=1.23$ 에 고정시키고 가시광선 파장에 대하여 반사율을 계산하면 Fig. 4가 된다. 막의 기공율은 구형의 입자가 치밀 충전하는 경우에 기

하학적으로 계산이 가능하다. 즉 입자가 hexagonal 구조로 1층으로 충전된 경우 기공율은 39.5%, 2층으로 충전되면 33.4%, 3층으로 충전되면 31.1%이다. 따라서 실제로 코팅된 막의 기공율이 31.1~39.5% 사이이므로 유효 굴절율을 1.38로 임의로 정하였다. 이 경우(Fig. 4(a)) 광반사를 줄일 수 있는 막의 두께 범위는 약 96 nm임을 알 수 있다. 즉 입사광선의 각 파장에 대하여 $1/4n_c(=1/4n_{\text{eff}})$ 두께가 변하게 되는데, 막의 두께를 96 nm로 조절하면 비교적 넓은 파장 범위에서 낮은 반사율을 얻을 수 있다. 마찬가지로 이상적인 기공율을 가진 막의 경우는 약 110 nm의 두께로 제조하여야 한다(Fig. 4(b)).

3. 결과 및 고찰

3.1 입자 코팅막의 광반사 특성

Fig. 5(a)는 20 nm 크기의 콜로이드 입자를 사용하여 제조한 막의 광투과 특성을 보여주고 있다. 코팅 속도를 $15 \mu\text{m/s}$ 에서 $35 \mu\text{m/s}$ 로 증가시키기에 따라 투과율 및 최대 투과율을 나타내는 파장이 변하고 있다. 실험에 사용한 유리 기판의 광 투과율 및 반사율을 측정하면 모든 측정 파장영역에 대해서 투과율과 반사율의 합이 거의 100%를 나타내므로 코팅막의 투과율을 측정함으로써 반사율을 얻을 수 있다. 코팅 속도가 커짐에 따라 최대 광반사를 나타내는 파장이 낮은 쪽으로 이동하고 있다. 유리 기판의 투과율도 함께 표시하였는데, $35 \mu\text{m/s}$ 의 속도로 코팅한 시편은 약 3.2%의 투과율 증가를 보이고 있다. Fig. 5(b)는 profiler로 측정된 각 코팅 속도에 대한 코팅막의 두께를 나타내는데, 상판 유리의 이동속도가 빨라질수록 막의 두께는 감소하고 있다. 그림에 나타난 점선은 식 (1)을 계산한 것이다. 코팅 속도와 얻어지는 막의 두께는 반비례하고 있다.

막의 두께가 $1/4n_c$ 두께를 만족시킬 때 최대의 광투과율을 나타낸다. 여기서 $35 \mu\text{m/s}$ 의 속도로 코팅하면 약 660 nm의 파장에서 최대 광투과율이 얻어지고 있고, $1/4n_{\text{eff}}$ 두께와 (b)에서 측정된 두께를 사용하면 막의 유효 굴절율은 $n_{\text{eff}}=1.34$ 가 얻어진다. 이는 입자분율(기공율)이 60.7%(39.3%)에 해당한다. $15 \mu\text{m/s}$ 로 코팅하면 약 650 nm에서 최대 광투과가 일어나는데, 이는 $3/4n_{\text{eff}}$ 두께에 상응하므로 유효 굴절율은 $n_{\text{eff}}=1.62$ 이다. 이는 예상할 수 있는 값의 범위에서 벗어나는데, 코팅 속도가 매우 낮아서 두께가 두꺼워짐에 따라 형성된 입자 막의 두께가 균일하지 않았기 때문이다.

Fig. 6(a)는 50 nm 크기의 입자를 코팅한 막의 광반사를 나타내고 있다. 앞의 데이터와 마찬가지로 코팅 속도에 따라 반사율이 낮은 파장영역으로 이동한다. 각 스펙트럼을 smoothing한 후 미분하여 구한 최저점을 표시하였다. 이로부터 $1/4n_c$ 두께를 구한 결과를 Fig. 6(b)에 나

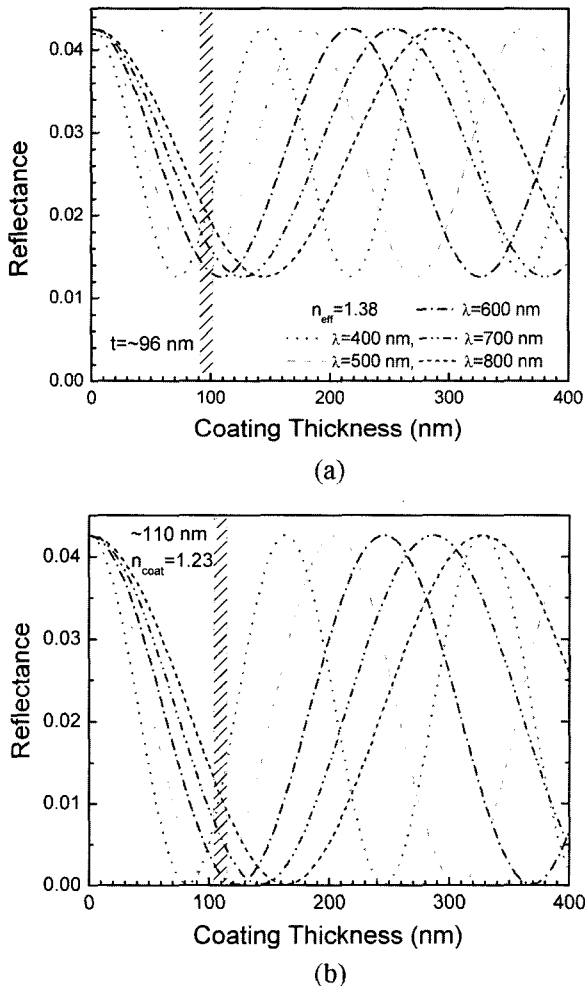
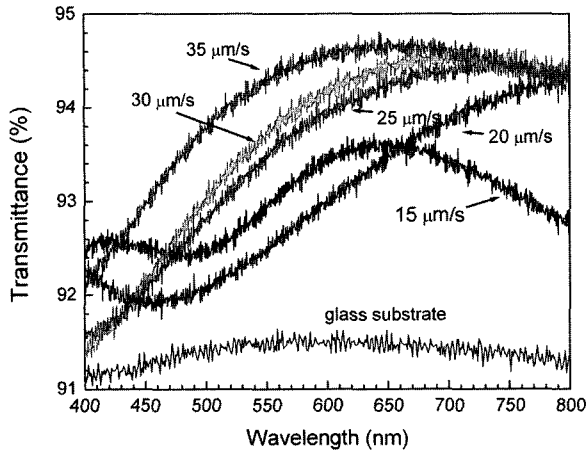
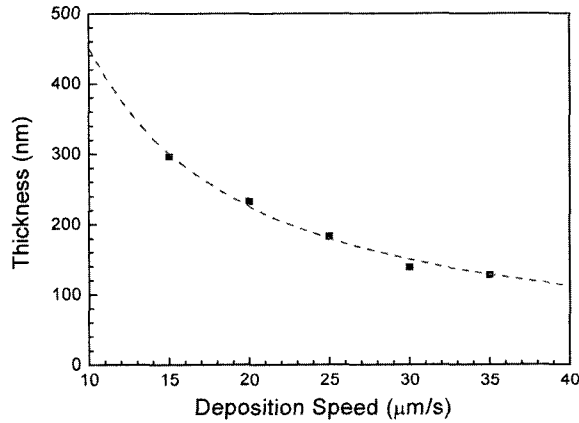


Fig. 4. Calculation of the reflectance vs thickness for (a) the effective refractive index of 1.38 and (b) 1.23. At the refractive index that is obtainable using closed packed particles ($n_{\text{eff}}=1.38$), the film thickness should be adjusted at about 96 nm to achieve low reflectance at a wide wavelength. On the contrary, the ideal film ($n_{\text{eff}}=1.23$) should be coated at 110 nm thick.

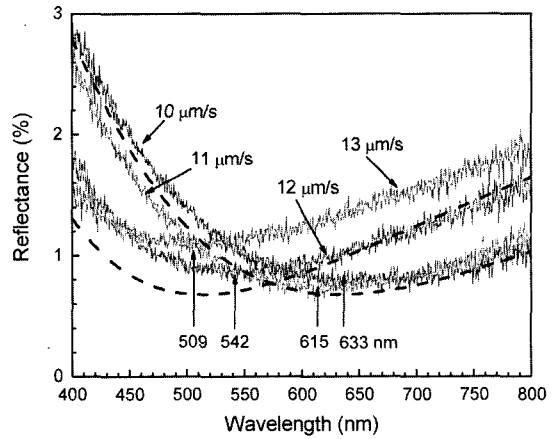


(a)

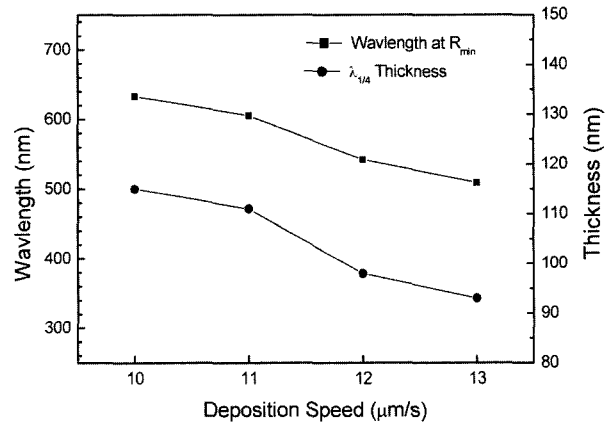


(b)

Fig. 5. (a) Visible light transmittance of the films that was coated using 20 nm sized colloidal particles at various sliding speed. (b) Thickness of the films measured by profiler. The dotted lines were calculated by eq. (1).



(a)



(b)

Fig. 6. (a) Reflectance of the 50 nm particle size films at various coating speed. Dotted lines were calculated by eq.(2). (b) The wavelength at the minimum reflectance, and quarter wavelength thickness calculated from it.

타내었다. 입자 크기가 50 nm이므로 2층 또는 3층으로 집적되었다고 가정하면 각각 입자분율이 66.6% 및 68.9%로 되므로 유효 굴절율은 1.37과 1.38을 사용하였다. 계산 결과 막의 두께는 93~115 nm임을 알 수 있다. Fig. 6(a)에 표시한 점선은 식 (2)를 사용하여 계산한 결과인데, 낮은 속도로 부착한 막에 대하여 잘 일치하고 있다. 속도가 빨라지면 계산값보다 측정값이 낮게 나타나는데, SEM 관찰 결과 입자들이 기판 표면을 완전히 덮지 못하고 빈 공간이 보이는 것으로 보아 유리기판으로부터 반사된 광에 의하여 반사가 증가한 것으로 판단된다. 이는 입자들이 서로 응집할 시간적 여유가 없이 상판 유리가 빠르게 진행한 것이 원인이다.

3.2 유효 굴절율의 조절

Fig. 7은 100 nm인 입자를 사용한 막의 광투과 특성이다. 앞서 20 nm 및 50 nm 크기의 입자를 사용하여 실

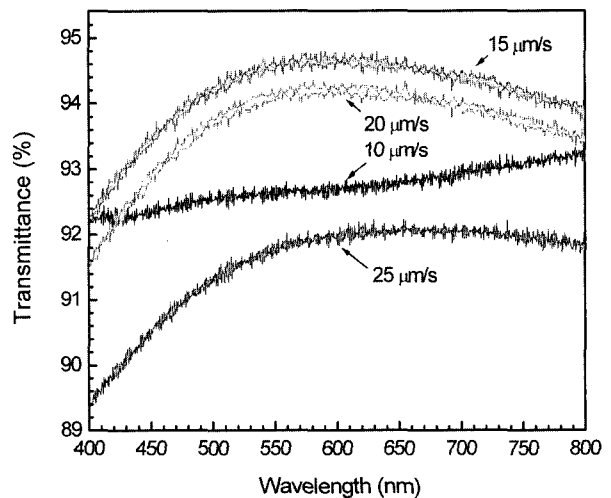


Fig. 7. Visible light transmittance of the films that was coated using 100 nm sized colloidal particles at various sliding speed.

험한 경우와 달리 입자 크기가 원하는 막의 두께와 비슷하므로 단층으로 부착하여도 반사 방지 특성을 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 2층이나 3층으로 부착시키는 경우와 비교하면 입자가 hexagonal 최밀 충전 한다고 할 때 단층의 막이 낮은 부피분율(높은 기공율)을 보인다는 장점을 가진다. 즉 3층으로 충전된 막의 부피분율 68.9%이 단층으로 되면 60.5%로 낮아지고, 따라서 유효 굴절율은 1.34로 낮아진다.

입자 부착속도 $15 \mu\text{m/s}$ 에서 최대의 광투과가 나타나서 $15 \mu\text{m/s}$ 보다 속도를 약간씩 증가시키면서 코팅하였다. Fig. 8은 속도를 미세하게 조절함으로써 광투과율의 증가를 나타낸 것이다. 이 방법은 Fig. 6에서 코팅 속도가 빨라지면서 기판 표면을 코팅하지 못하게 되는 현상을 이용한 것이다. 즉 입자가 충진을 이루는 평형상태로부터 크게 벗어나면 큰 면적의 기공이 생기나, 평형에서 약간 벗어나는 빠르기로 코팅하면 입자간 간격을 넓힐 수 있을 것으로 예상된다. Fig. 8은 이와 같은 시도가 가능함을 보여주며, Fig. 9의 SEM 사진을 보면 입자 사이에

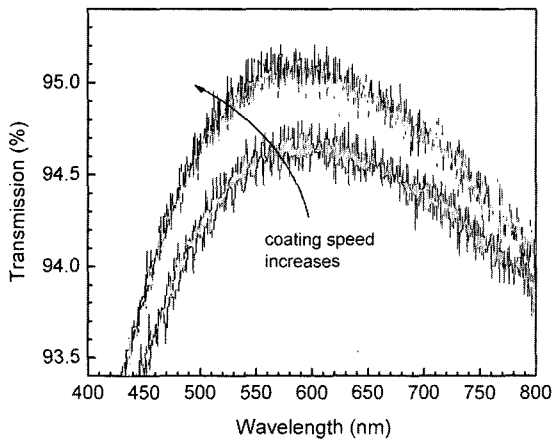


Fig. 8. The increasing transmittance of 100 nm sized particle film as the coating speed increases.

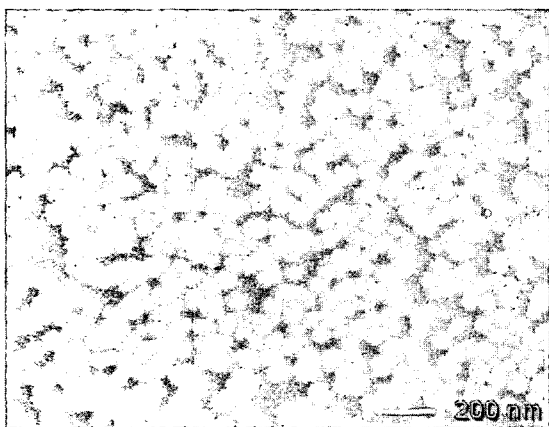


Fig. 9. SEM photographs of the film coated with 100 nm sized particles which shows the maximum transmittance in Fig. 8.

입자 크기보다 크지 않은 기공이 형성되어 있음을 알 수 있으며, 부분적으로 대면적의 기공도 관찰된다. 이는 기공의 크기가 가시광선을 산란시키지 않을 정도로 작을 경우에 가능하며, 코팅 속도가 너무 빨라서 큰 기공이 형성되면 광투과율은 오히려 감소한다. 한번의 공정으로 코팅하고 후처리 공정이 필요 없다는 장점이 있으나, 비평형 상태를 이용하므로 적합한 조건을 찾기가 어렵고 재현성도 좋지 않은 것이 단점이다. 실제로 Fig. 8에서 최대의 투과율을 나타내는 속도에서 조금이라고 빨라지면 대면적의 기공이 형성되어 광투과율은 급격히 감소한다.

큰 입자 사이에 작은 입자를 놓는다면 입자 사이의 간격을 벌려서 기공율을 증가시키는 효과를 얻을 수 있다. 100 nm 입자에 50 nm 또는 20 nm 입자를 혼합하는 방법이 있으나, 20 nm 입자는 너무 작아서 큰 입자가 형성하는 공극 사이에 자리하여 큰 입자를 벌리지 못하거나 그 자체가 여러 층으로 쌓여 오히려 기공율을 증가시킬 가능성이 높다. 따라서 100 nm와 50 nm 크기의 입자를 혼합하였고, 코팅한 막의 광투과율을 Fig. 10에 나타내었다. 큰 입자와 작은 입자를 2:1부터 6:1의 부피 비율까지 변화시켰다. 스펙트럼이 겹치므로 smoothing하여 실선으로 구분하고자 하였다. 각 입자들을 단독으로 사용하기 보다는 작은 입자를 큰 입자와 섞을 때 광투과율이 증가함을 알 수 있다.

혼합 비율이 4:1 이나 5:1에서 최대의 효과가 나타났고, 6:1이 되면 투과율이 감소하기 시작한다. 4:1의 혼합비에서 가장 높은 투과율이 나타나는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 작은 입자와 큰 입자가 각각 한 층으로 기판에 부착된 경우, 즉 2차원 배열에 대하여 계산해보면 작은 입자가 큰 입자 주위를 완전히 둘러싸게 될 때 입자간 간격이 최대로 멀어지는 효과를 얻는다. 이 때 작은 입자는 큰 입자 주위에 hexagonal 형태로 배열

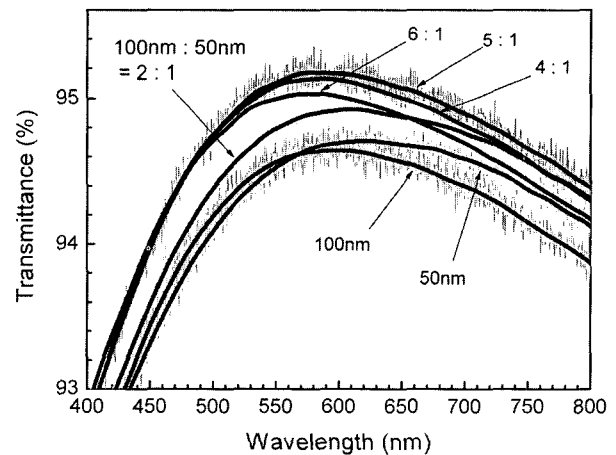
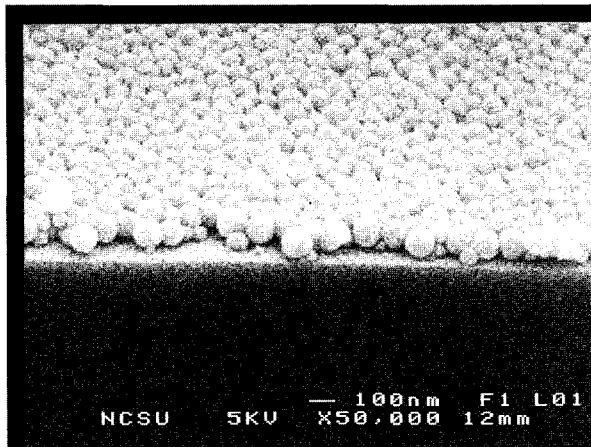
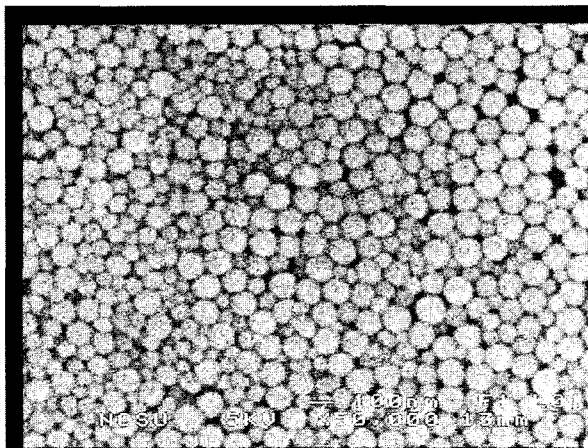


Fig. 10. Visible light transmittance of the films that was coated using the mixture of 100 nm and 50 nm sized colloidal particles. The spectra were smoothed for data discrimination.



(a)



(b)

Fig. 11. SEM photographs of the film coated with 4:1 composition in Fig. 10. (a) Side and (b) top view.

되며, 큰 입자와 작은 입자의 개수의 비율은 1:2이다. 두 입자의 직경비가 2:1 즉 부피비가 8:1이므로 작은 입자들이 큰 입자 주위를 hexagonal로 둘러싼 경우의 부피비는 4:1이 된다. Fig. 11은 4:1 비율의 막의 SEM 사진이다. 최대 광투과율은 95.2%로 나타났고, 이는 Fig. 5(a)의 유리 기판의 투과율과 비교할 때 3.8% 증가한 값이다. 단면 사진 (a)에서 작은 입자가 두층 쌓인 모양이 관찰되고 있으나 위에서 관찰하면(사진 (b)) 작은 입자들이 큰 입자들보다 낮은 자리에 위치하여 한 층으로 부착된 모양이 상당히 많이 보이고 있다. 따라서 작은 입자들은 작은 입자가 큰 입자 사이에 끼어 들어갈 때 한 층 또는 두층으로 들어가는 것으로 예상되고, 이러한 작은 입자의 두 층 적층이 광투과율을 저하시키는 방향으로 작용했다고 생각된다. 한편 양면을 같은 입자들로 코팅한다면 99.0%의 투과율을 보일 것이고 이는 1.0%의 광반사에 해당한다. 즉 입자 코팅이라는 1회의 간단한 공정으로 8.6%의 광반사율을 1.0%(단면 코팅의 경우

4.3%에서 0.5%로) 저하시킬 수 있었다. 단면 사진을 보면 작은 입자가 큰 입자 사이에 들어가 있는 것이 관찰된다. 그러나 표면 사진에서 보듯이 작은 입자들이 고르게 분포하지 않고 있고, 이를 개선하면 더 높은 광투과율을 얻을 것으로 기대된다.

4. 결 론

콜로이드 현탁액을 두 장의 유리판 사이에 담은 후 상판 유리를 이동시켜 유리 판 위에 반사 방지막을 제조하였다. 막의 두께는 상판 유리의 이동속도로 조절 가능하였으며, 막의 성장속도와 반비례 관계임을 보였다. 최대 광반사를 나타내는 파장으로부터 막의 두께 및 기공율의 계산이 가능하였다. 유효 굴절율을 낮추기 위하여 두 가지 방법을 제시하였다. 첫째는 입자의 코팅속도를 평형 상태에서 보다 빠르게 하는 방법이고, 둘째는 큰 입자에 작은 입자를 혼합하는 것이다. 코팅 속도를 조절하는 경우 입자간 간격을 넓혀져서 투과율이 증가하나 비평형 상태에서 이루어지므로 속도를 정밀하게 조절하지 않으면 안 된다. 작은 입자를 혼합하는 경우 큰 입자 사이를 작은 입자가 완전히 둘러싸는 4:1의 부피 비율에서 최대의 광투과율을 얻었다. 이 방법은 입자가 최밀충진 상태로 부착되므로 코팅 속도를 조절하기 쉽다는 장점이 있다. 한쪽 면을 코팅하여 95.2%의 최대 광투과율을 얻었고 이는 코팅 전보다 3.8% 증가한 값이다. 따라서 양면으로 코팅한다면 99.0%의 투과율 즉 1.0%의 반사율을 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 이와 같이 입자 부착은 매우 간단한 공정으로 양호한 반사 방지막의 제조가 가능하다는 것을 나타낸다.

감사의 글

이 논문은 LG 연암문화재단의 교수해외연구 지원사업의 도움으로 진행되었으며 이에 깊은 감사를 표시하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. G. R. Fowles, Introduction to Modern Optics, 2nd Ed. Dover Publications Inc., New York, (1975).
2. L. Bohn, in Polymer Handbook, 2nd Ed. Edited by: J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley, (1975).
3. L. Schirone, G. Sotgiu and F. P. Califano, Thin Solid Film, **297**, 296 (1997).
4. B. E. Yoldas, Appl. Optics, **19**(9), 1425 (1980).
5. J. J. Lee and S. Y. Choi, J. Kor. Ceram. Soc. **34**(1), 79-87 (1997).
6. G. A. Neuman, J. Non-Crystalline Solids, **218**, 92 (1997).
7. S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek and U. Steiner,

- Science, **283**, 520 (1999).
8. H. Hattori, *Adv. Mater.*, **13**(1), 51 (2001).
 9. Y. W. Shin, S. W. Kim and K. H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**(3), 233 (2002).
 10. T. Sugimoto, *Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth*, Marcel Dekker, New York, 2000.
 11. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.*, **12**(10), 693 (2000).
 12. A. F. Routh and W. B. Russel, *AIChE J.*, **44**, 2088 (1998).
 13. Brian G. Prevo, Yeon Hwang, Ruben G. Carbonell and Orlin D. Velev, June 20-23, 2004, 78th ACS Colloid and Surface Science Symposium.
 14. A. S. Dimitriv and K. Nagayama, *Langmuir*, **12**(5), 1303 (1996).