

수열합성 공정을 통한 알루미나 코팅층의 나노구조 조절에 의한 반사방지 특성의 변화

이윤이 · 손대희* · 이승호** · 이근대 · 홍성수 · 박성수[†]

부경대학교 응용화학공학부, *(주)CFC Teramate, **한국세라믹기술원 복합재료 센터
(2010년 7월 16일 접수, 2010년 8월 4일 채택)

Change of Anti-reflective Optical Property by Nano-structural Control of Alumina Layer through Hydro-thermal Process

Yun-Yi Lee, Dae Hee Son*, Seung-Ho Lee**, Gun-Dae Lee, Seong-Soo Hong, and Seong Soo Park[†]

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

*Pukyong Post Business Incubator #101, CFC Teramate Co. Ltd., Busan 608-739, Korea

**Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Seoul 153-801, Korea

(Received July 16, 2010; Accepted August 4, 2010)

박막 및 디스플레이 분야에서는 광학 부품소재의 우수한 광 투과성과 투명성을 요구하는 수요가 증가함에 따라 우수한 반사방지 특성의 부여에 대하여 관심이 집중되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 반사방지 기능을 부여하기 위하여 졸-겔 법에 의한 수열합성법을 통하여 기저 물질 표면에 산화알루미늄을 나노 크기 꽃 형태의 프레임 구조를 가진 단일 산화물 층을 형성시키고자 하였다. 코팅 층 시편의 특성은 UV-Vis 분광기, FT-IR 분광기, XRD 및 FE-SEM을 이용하여 분석하였다. 알루미나 졸이 코팅된 시편들의 모폴로지는 수열합성의 온도와 시간 및 초음파 제공에 의해 조절되도록 하였다. 꽃 형태의 나노 프레임 구조 형태로 구성된 코팅 층에서 높은 광투과율과 반사방지특성이 발현되었다.

Highly anti-reflective optical property has been focussed in the field of thin film and display because of increasing demands to the high transparency and clearness of optical component. In this study, to obtain anti-reflective property, the formation of aluminium oxide with nanoscaled flowerlike frame structure was introduced as oxide material monolayer on the substrate by hydrothermal synthesis through sol-gel method. The properties of coating layer were measured by the means of UV-Vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, XRD, and FE-SEM. The morphology of coating layer in alumina-sol coated samples was controlled by hydrothermal temperature and time with aid of ultrasound. It was found that high transparency and anti-reflective optical properties were obtained the formation of flowerlike nanoframe structure.

Keywords: anti-reflective, flowerlike, alumina, sol-gel method

1. 서 론

정보통신기술이 급속히 발달함에 따라 VDT (Video Display Terminal)의 수요가 기하급수적으로 확대되고 있으며, 이로 인하여 기존의 CRT (Cathode Ray Tube) 대신에 경박단소, 저 소비전력 및 대면적화가 우수한 평판디스플레이인 LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), FED (Field Emission Display), OLED (Organic Light-Emitting Diode) 등에 대한 원가 절감 및 기능 부여에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 예를 들면, 디스플레이에 적용하는 여러 기능들 중에서 화면에 반사 방지 기능을 부여하고 있다. 반사 방지 처리를 하지 않는 디스플레이에서는 실내 불빛이나 창을 통해 들어오는 태양광이 화면의 표면에서 직접 반사되어 화면을 통해 나오는 이미지

의 선명성을 저하시켜 두통을 유발하거나 눈의 피로를 증가시키는 문제점을 일으킨다. 따라서, 현재 반사 방지 기능을 제공하는 물질을 LCD 편광판, PDP 광학 필터에 추가하여 화면의 반사율을 감소시켜서 선명한 화상을 구현시키고 있다[2,3].

일반적으로 무반사 필름에서는 고굴절율 특성이 있는 물질과 저굴절율 특성이 있는 물질을 투명한 기재 표면에 교대로 나노 두께로 코팅하여 다층형 구조로 구성되고, 고굴절율과 저굴절율 특성을 보유한 코팅층간에 상쇄간섭 현상에 기인되어 무반사 효과를 얻는다[4]. 한편, 다른 방법으로는 투명한 기재 표면에 광 산란이 발생할 수 있는 나노 크기의 요철 표면을 형성시켜 직접 반사를 감소시키고 확산 반사를 확대하여 무반사 효과를 얻는 것이다. 이는 moth-eye라 불리는 광학 원리가 적용되었기 때문이다[5,6]. 즉, 단일 층 구조의 산화물 층을 졸-겔 침적코팅하고, 열처리하여 산화물 나노 구조 층을 투명 기재 표면에 형성시킨다. 형성된 나노 구조 층을 입사광이 통과할 때, 나노

[†] 교신저자 (e-mail: sspark@pknu.ac.kr)

구조 층의 계면에서 반사되는 파장들이 위상차를 일으켜서 상호간 소멸간섭이 발생하여 소멸광의 진폭이 일치되어 광 반사율이 최소화되기 때문이다.

일반적으로 표면 코팅법에는 스퍼터링법, 진공 증착법, 열 분무법, 화학 증착법, 침지 코팅법, 스핀 코팅법 등이 있다[8-12]. 스퍼터링법과 화학 증착법에서는 균일한 코팅 층을 형성할 수 있지만, 사용되는 장비가 매우 고가이고 대면적 코팅 층을 형성시키기에는 부적합하다. 한편, 졸-겔 코팅 법은 균일한 코팅 층의 형성에 대한 제어가 비교적 어렵지만, 코팅 액 조성의 제어가 용이하여 저렴하고 간단한 공정으로 코팅 공정이 가능하다.

따라서, 본 연구에서는 수열합성을 통한 나노 프레임 구조를 형성시킬 수 있는 산화물 졸 코팅 액을 제조하고자 하였다. 제조된 여러 조성의 산화물 코팅 액을 투명 기재 상에 균일하게 도포하고, 초음파 화학이 적용된 수열합성법을 통하여 여러 조건하에서 기재 표면에 산화물 나노프레임 구조 층을 형성시켰다. 수열합성의 조건 변화에 따른 시편들의 나노 크기의 모폴로지 변화와 이에 따른 분광학적 특성 변화를 고찰하였고, 단일 코팅 층으로 구성되는 최적의 무반사 코팅 조건을 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

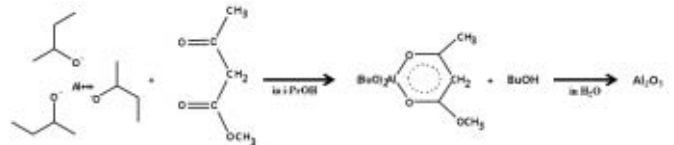
본 실험에서는 산화물 졸을 제조하기 위하여 aluminium tri-sec-butoxide (Al(O-*sec*-Bu)₃; Aldrich Chemical Co., 97%)와 ethyl acetoacetate (EAcAc; Ducksan Chemical Co., 98%)를 출발 물질로 사용하였고, 정제 없이 그대로 사용하였다. 또한, 용매로는 isopropyl alcohol (*i*-PrOH; Ducksan Chemical Co., 99.5%)과 acetone (Ducksan Chemical Co., 99.5%)을 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 코팅 액 제조

동근 플라스크에 Al(O-*sec*-Bu)₃ (2.54 g, 0.01 mol)와 *i*-PrOH (12.27 g, 0.2 mol)을 투입하여 20 min 동안 교반시키고, 킬레이트제인 EAcAc (1.97 g, 0.015 mol)를 투입하여 20 min 동안 교반시킴으로써 상온에서 킬레이트화 반응을 행하였다. 이 반응물에 이차 증류수(0.36 g, 0.02 mol)와 *i*-PrOH (6.13 g, 0.1 mol)을 혼합시킨 수용액을 약 1 min 동안 적하시키고 상온에서 3 h 동안 추가적으로 교반하여 알루미늄 졸을 최종적으로 제조하였다.

2.3. 코팅 막 제조

코팅층 형성에 사용하는 기판으로 슬라이드 글라스(Superior, Germany)를 사용하였고, 25 × 38 mm의 크기로 절단된 유리 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 세제와 증류수로 우선 세척하고, 아세톤에 담그고 약 10 min 동안 초음파 세척기에서 세척한 후, 상온에서 건조시켰다. 건조된 유리 기판을 스핀 코팅기(JSE Co., Korea)에 장착하고, 회전속도가 약 2000 rpm이 되었을 때, 여러 종류의 산화물 졸(0.5 mL)을 적하하면서 60 sec 동안 회전시켜서 약 95 nm 두께의 코팅 층을 형성시켰고, 이를 24 h 동안 약 60 °C에서 건조시켰다. 여러 종류의 산화물 졸이 코팅된 시편들을 이차증류수에 담지한 후, 초음파 기기인 sonifier (Branson, USA)을 이용하여, 20 kHz의 초음파에서 유리 기판 표면에 형성된 코팅 층을 반응시간과 온도를 달리하여 수열 합성하였고, 시편들은 24 h 동안 약 60 °C에서 건조시켰다.



Scheme 1. Synthetic mechanism of aluminium sol and alumina.

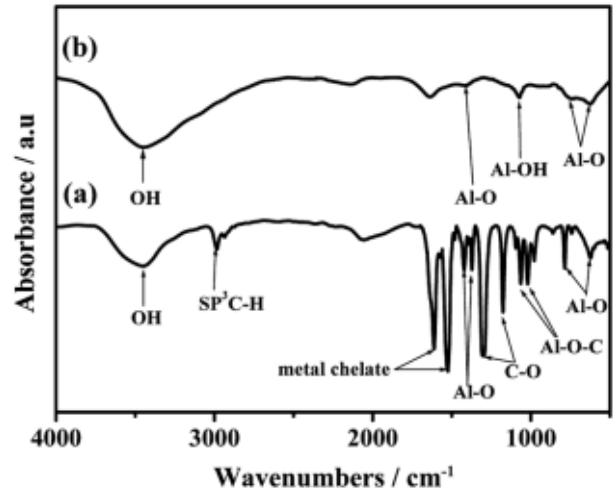


Figure 1. FT-IR spectra of alumina-sol coated layers (a) before and (b) after immersing in hot water at 50 °C for 4 h.

2.4. 측정 및 분석

시료들의 구조분석과 결정학적 특성은 FT-IR spectrometer (GX, Perkin Elmer, USA)와 XRD (X'Pert-MPD System, Philips, Netherlands)를 이용하여 각각 비교 분석하였다. 또한, 시료들의 분광특성 및 미세 구조는 UV-Vis spectrometer (V-670, JASCO, Japan) 및 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 각각 비교 분석하였다. 코팅 층의 두께는 측정된 최대 투과율 값을 이용하여 다음과 같이 구하였다[12]. 즉, 유리 한쪽 면에서의 최소반사율(R_m)은 $R_m = (1-T)/2$ 의 식에 측정된 최대 투과율 값(T)을 대입하여 구하였고, 코팅 층의 굴절율(n_c)은 $n_c = [(1.52) \times (1+R_m^{0.5}) / (1-R_m^{0.5})]^{0.5}$ 식으로부터 구하였고, 최종적으로 코팅 층의 두께(t)는 $t = (4 \times n_c) / \lambda$ 식으로부터 구하였다. 여기서, λ 는 최대 투과율을 나타내는 파장 값이다. 도포된 코팅 층의 두께는 수열합성 조건과는 무관하게 약 94~95 nm의 일정한 두께를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅 액 특성

킬레이트 반응에 의한 알루미늄 졸이 형성되는 반응 메커니즘을 Scheme 1에 나타내었다. 제조된 알루미늄 졸을 수열 합성시키면 가수 분해 반응이 일어나는지를 확인하기 위하여 알루미늄 졸을 글라스 기재위에 스핀 코팅하여 건조시킨 코팅 층 시편과 이를 50 °C의 증류수에 4 h 동안 담지한 코팅 층 시편을 FT-IR 분광기로 분석한 결과들을 Figure 1에 나타내었다. 주어진 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면, 알루미늄 졸이 적용된 코팅 층 시편에서는 유기 용매에 기인된 3400 cm⁻¹대에서 O-H 피크와 2980 cm⁻¹대에서 SP³ C-H 피크가 존재함을 확인할 수 있고, 1600 cm⁻¹와 1500 cm⁻¹대에서 금속 킬레이트 화합물에 기인된

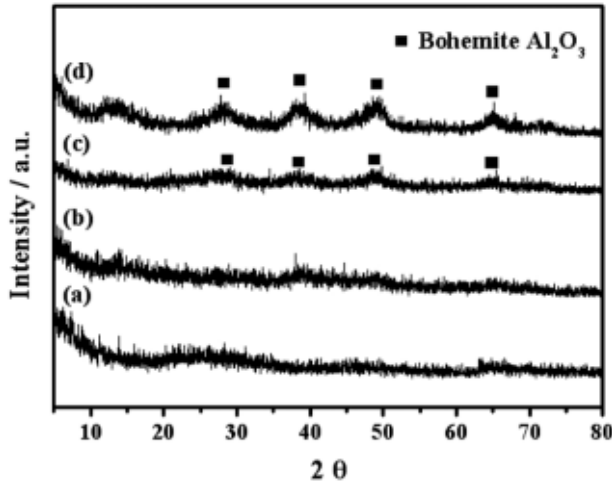


Figure 2. X-ray diffraction patterns of alumina-sol coated layers (a) before immersing in hot water and after immersing in hot water (b) at 50 °C for 1 h, (c) at 50 °C for 4 h, and (d) at 90 °C for 4 h.

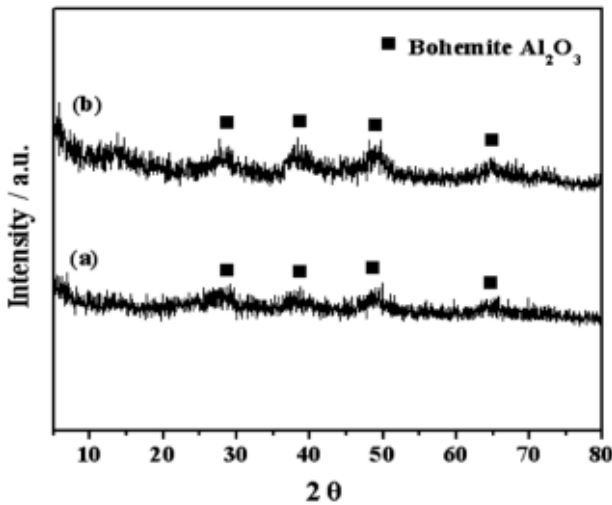


Figure 3. X-ray diffraction patterns of alumina-sol coated layers after immersing in hot water at 50 °C for 4 h (a) without and (b) with ultrasound.

피크들이 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 Scheme 1에서와 같이 Al(O-sec-Bu)₃와 EAcAc가 킬레이트 반응하면서 금속 킬레이트 화합물이 형성되었기 때문이고, 이로 인하여 1400 cm⁻¹, 780 cm⁻¹ 및 624 cm⁻¹대에서 Al-O 피크, 1300 cm⁻¹ 및 1100 cm⁻¹대에서 C-O 결합에 의한 피크, 1000 cm⁻¹대에서 Al-O-C 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 한편, 알루미늄 졸의 건조된 코팅 층을 50 °C에서 4 h 동안 수열 처리한 코팅 층 시편에서는 3400 cm⁻¹대의 OH 피크, 1070 cm⁻¹대에서 Al-OH 피크, 1409 cm⁻¹, 740 cm⁻¹, 620 cm⁻¹대에서 Al-O 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 이는 수열 합성되지 않은 건조된 코팅 층에 존재하는 C-C 피크, Al-O-C 피크, C-O 피크 및 금속 킬레이트 화합물에 기인한 피크들이 소멸되었기 때문에 건조된 알루미늄 졸을 수열 합성시키면 가수분해 반응이 진행되어 알루미늄 산화물이 형성되었다고 사료된다.

3.2. 결정학적 특성

수열 합성 조건과 초음파 분위기하에서 알루미늄 졸의 결정성 변화

를 조사하기 위하여 알루미늄 졸이 도포된 코팅 층 시편들을 50 °C와 90 °C의 증류수에서 4 h 동안 초음파 분위기하에서 수열처리한 후, XRD 분석을 행하였으며, 이의 결과들을 Figures 2 및 3에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 수열합성 전과 후의 코팅 층 시편에서는 알루미늄 졸이 무정형과 보헤마이트 결정상으로 각각 존재함을 확인할 수 있었다. 특히, 수열합성 시간 및 온도가 증가할수록, 보헤마이트 결정상의 회절 피크가 상대적으로 증가함을 확인할 수 있었으며, 이는 알루미늄 졸이 가수분해 반응이 진행될수록 결정성장이 잘 발달되었기 때문이라고 사료된다. 또한, 수열합성이 진행되는 동안에 초음파가 제공되었을 때, 코팅 층 시편에서 보헤마이트 결정상의 회절 피크가 증가함을 확인할 수 있었으며, 이는 초음파 화학반응에 의해 결정성장을 촉진시키기 때문이라고 사료된다.

3.3. 미세구조 특성

수열합성 조건과 초음파 분위기하에서 알루미늄 졸의 미세구조 변화를 조사하기 위하여 알루미늄 졸이 도포된 코팅 층 시편들을 50 °C와 90 °C의 증류수에서 1 h와 4 h 동안 초음파 분위기하에서 수열 합성시킨 후, SEM 분석을 행하였으며, 이의 결과들을 Figures 4 및 5에 나타내었다. 주어진 Figure 4를 살펴보면, 수열 합성시키기 전의 코팅 층 시편에서는 어떤 형태의 미세구조가 형성되지 않았지만, 수열 합성시킨 후의 코팅 층 시편에서는 수열합성 시간이 증가할수록 꽃 형태의 나노 프레임 구조가 선명하고 조밀하게 잘 형성되는 것을 확인할 수 있고, 수열합성 온도가 증가할수록 나노 프레임 구조의 골격이 두꺼워지는 것을 확인할 수 있었다. 주어진 Figure 5를 살펴보면, 수열 합성이 진행되는 동안에 초음파가 공급되었을 때, 코팅 층 시편에서 꽃 형태의 나노 프레임 구조가 작고 조밀하게 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 코팅 층 시편에서 보헤마이트 결정상의 XRD 회절피크가 증가할수록 꽃 형태의 나노 프레임 구조의 골격이 두꺼워지지만, 초음파가 적용된 후에는 골격의 치밀도가 이루어진다고 사료된다.

3.4. 분광학적 특성

수열합성 조건과 초음파 분위기 하에서 알루미늄 졸의 결정성 변화를 조사하기 위하여 알루미늄 졸이 도포된 코팅 층 시편들을 50 °C와 90 °C의 증류수에서 4 h 동안 초음파 분위기하에 수열 합성시킨 후, 분광학적 특성 분석을 행하였으며, 이의 광투과율 특성들을 Figures 6 및 7에 나타내었다. 주어진 Figure 6을 살펴보면, 수열 합성시키기 전의 코팅 층 시편에서는 약 400~800 nm의 파장 범위에서 73.5~75.0%의 광투과율을 나타내지만, 수열 합성시킨 후의 코팅 층 시편에서는 약 91.5~95.0%의 광투과율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 알루미늄 졸이 수열 합성됨에 따라 꽃 형태의 나노 프레임구조가 형성되었기 때문이다. 50 °C에서 수열처리 시간이 증가할수록 약 520 nm에서 최대 광투과율이 94.2%에서 95.3%로 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 꽃 형태의 나노 프레임 구조가 선명하고 조밀하게 잘 형성되기 때문이다. 한편, 수열합성 온도가 증가할수록 약 520 nm에서 최대 광투과율이 95.3%에서 94.0%로 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 수열합성 온도가 증가할수록 꽃 형태의 나노 프레임 구조의 골격이 두꺼워지기 때문이다. 주어진 Figure 7을 살펴보면, 수열합성이 진행되는 동안에 초음파가 공급되었을 때, 약 520 nm에서 최대 광투과율이 약 1% 정도 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 초음파 효과에 기인하여 코팅 층 시편에서 꽃 형태의 나노 프레임구조가 작고 조밀하게 형성되어 최대 광투과율을 향상시켰기 때문이라 사료된다.

수열합성이 진행되는 동안에 초음파를 공급하여 제작된 코팅 층 시

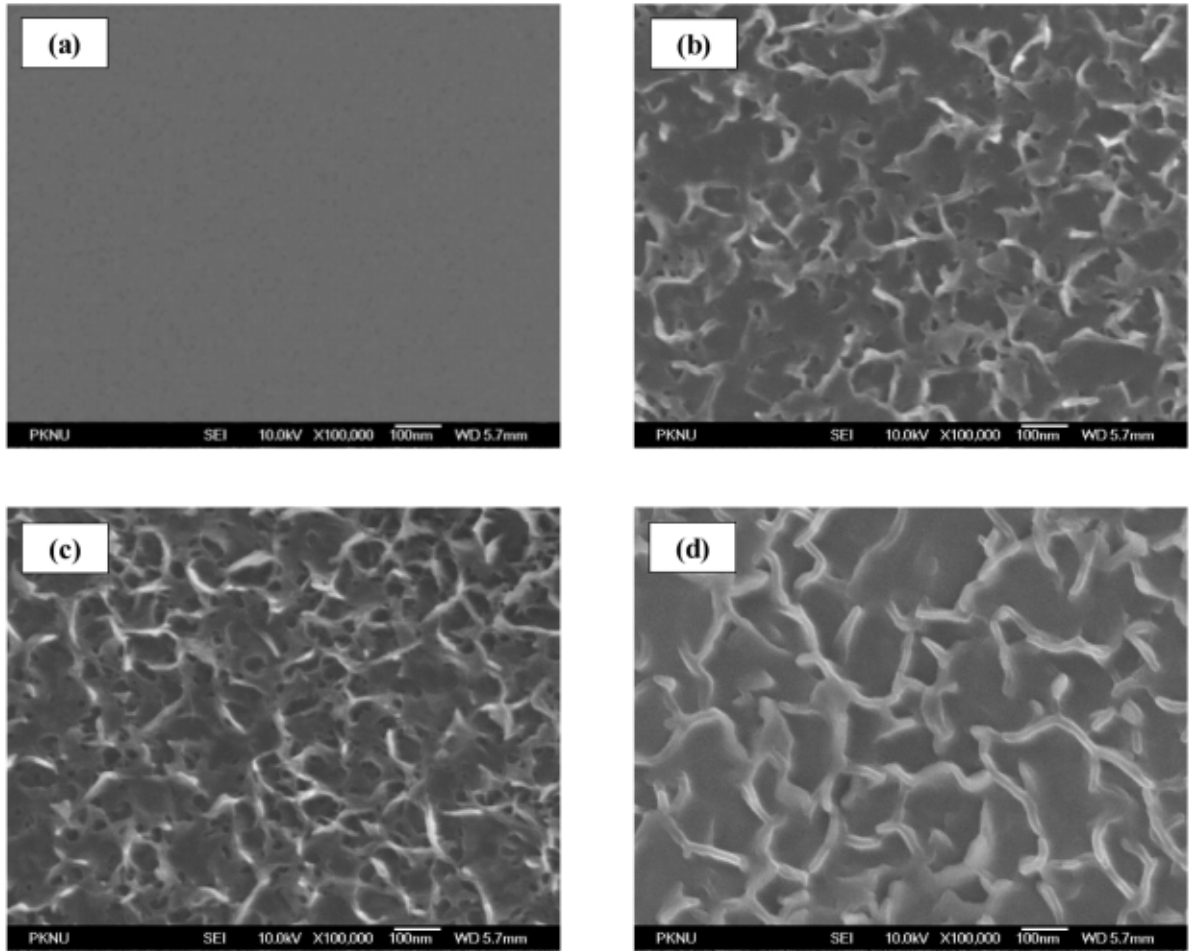


Figure 4. FE-SEM pictures of alumina-sol coated layers (a) before immersing in hot water, after immersing in hot water (b) at 50 °C for 1 h, (c) at 50 °C for 4 h and (d) at 90 °C for 4 h.

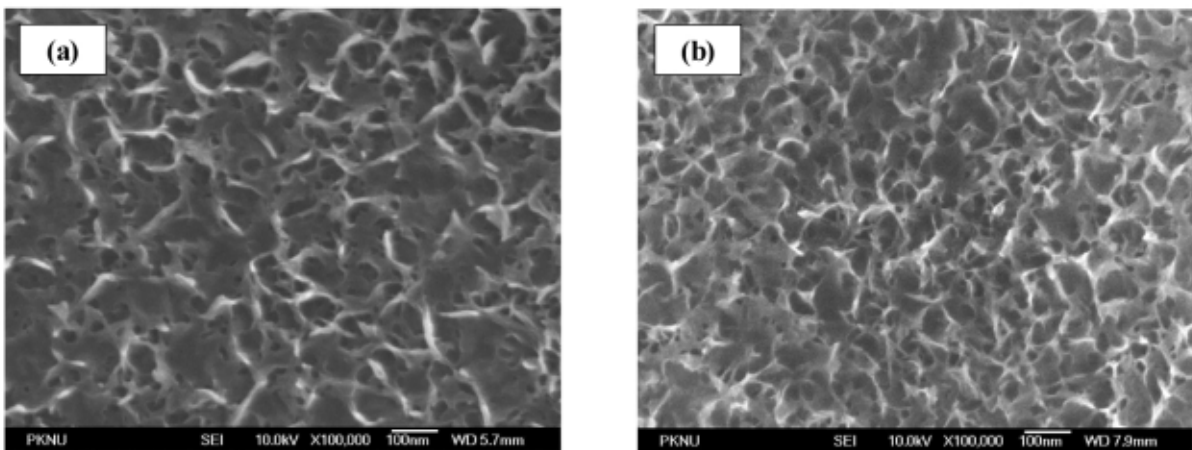


Figure 5. FE-SEM pictures of alumina-sol coated layers after immersing at 50 °C for 4 h in hot water (a) without and (b) with ultrasound.

편에서 최대 광투과율 특성을 나타내었기에 알루미나 졸이 도포된 코팅 층 시편들을 50 °C의 증류수에서 4 h 동안 초음파 분위기하에 수열 합성시킨 후, 분광학적 특성 분석을 행하였으며, 이의 표면 반사율의 특성들을 Figure 8에 나타내었다. 알루미나 졸이 코팅되지 않은 글라

스 기재에서 광 반사율은 약 400~800 nm의 파장 범위에서 약 4.5~5.0%의 광 반사율 값을 나타내었다. 그렇지만, 수열 합성시킨 알루미나 코팅 층 시편에서는 광 반사율은 400~800 nm의 파장 범위에서 약 0.76~2.0%의 광 반사율 값을 나타내었으며, 최소 광 반사율은 410

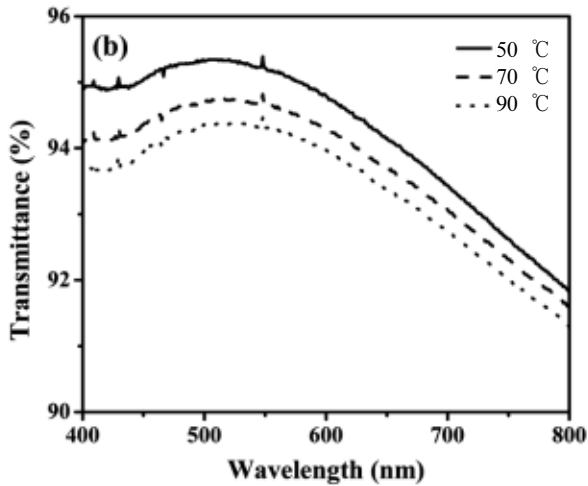
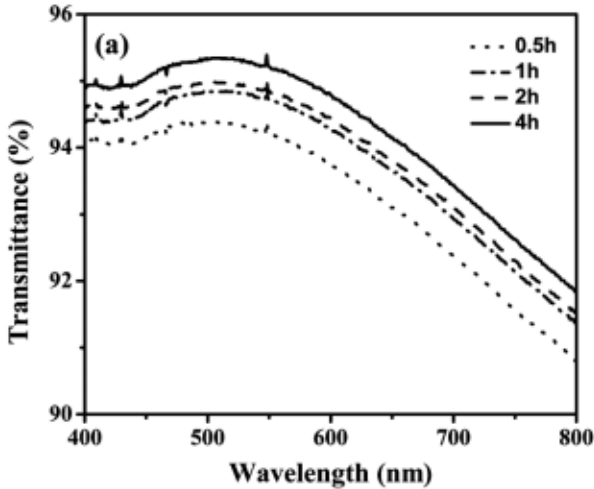


Figure 6. Transmittance of alumina-sol coated layers after immersing (a) at 50 °C for various time and (b) at various temperature for 4 h in hot water.

nm에서 약 0.76%를 나타내었고, 초음파가 공급되는 조건에서는 최소 광 반사율이 약 0.76%에서 약 0.48%로 더욱 더 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 알루미늄이 졸이 도포되고 수열 합성시킨 코팅 층 시편들의 낮은 광 반사율 특성은 글라스 기재표면에 도포된 코팅 층 시편에서 꽃 형태의 나노 프레임 구조가 형성되어 확산반사에 의한 난반사 방지효과가 제공되었기 때문이라 사료된다. 따라서, 현재 상업적으로 적용되는 VDT의 반사방지 특성치를 약 1~1.2% 이하의 광 반사율로 규정하고 있으므로 유연한 반사방지용 투명 필름 분야에 알루미늄 졸의 코팅 층 적용은 매우 우수한 반사방지 특성을 제공하는 유연한 투명 필름의 제조가 가능하리라 사료된다.

4. 결 론

알루미늄이 졸이 도포된 코팅 층 시편들을 수열 합성시켰을 때, 수열 합성 시간 및 온도가 증가하고, 초음파 분위기 하에서 보헤마이트 결정상의 XRD 회절 피크가 상대적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 시편들의 XRD 회절피크가 증가할수록 꽃 형태의 나노 프레임 구조가 잘 발달하는 경향이 있는데, 수열합성 시간이 증가할수록 꽃 형태의

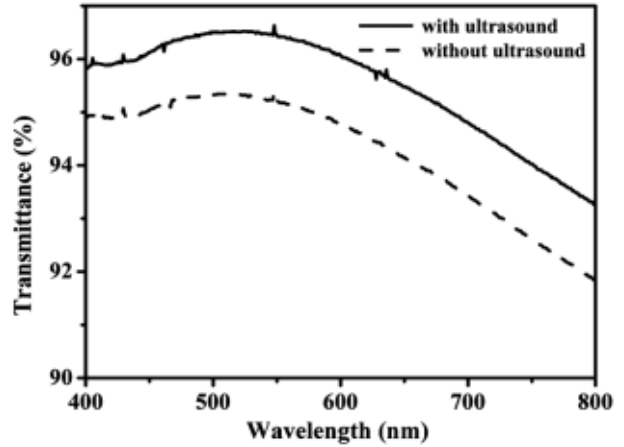


Figure 7. Transmittance of alumina-sol coated layers after immersing at 50 °C for 4 h without and with ultrasound.

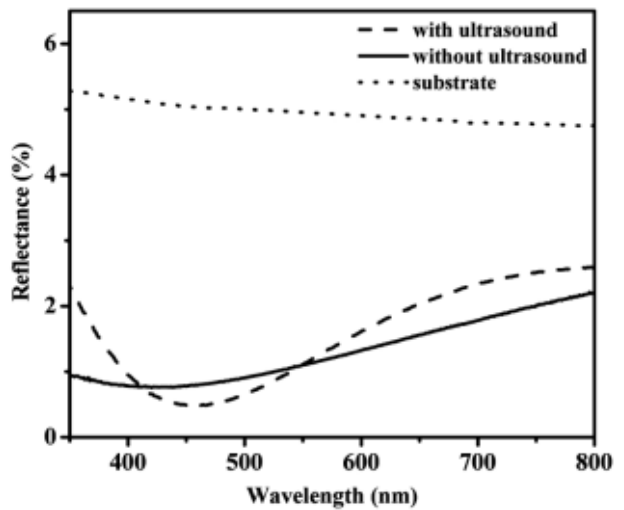


Figure 8. Reflectance of alumina-sol coated layers after immersing at 50 °C for 4 h without and with ultrasound.

나노 프레임 구조가 선명하고 조밀하게 되고, 초음파 분위기 하에서는 나노 프레임 구조가 작고 조밀하게 되고, 수열합성 온도가 증가할수록 나노 프레임의 골격이 두꺼워지는 경향을 확인할 수 있었다. 이로 인하여 수열합성 시간이 증가할수록 시편의 광투과율은 증가되고, 수열합성 온도가 증가할수록 시편의 광투과율은 감소하였다. 최종적으로 수열합성조건에 따른 꽃 형태의 나노 프레임구조의 존재 유무와 미세한 차이에 따라 확산반사에 의한 난반사 방지효과가 제공되어 광 반사율을 최소화시키는 경향을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2009학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임 (PK- 2009-27).

참 고 문 헌

1. J. J. Lee and S. Y. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **34**, 79 (1997).

2. Japan Patent 06-328469 (1994).
3. D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, and G. Teowee, *J. Non-Cryst. Solids.*, **218**, 113 (1997).
4. J. F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, 336, Macmillan Press, New York (1985).
5. T. H. Kim, L. W. Jang, D. C. Lee, H. J. Choi, and M. S. John, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191 (2002).
6. A. Kaless and N. Kaiser, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 58 (2005).
7. F. C. Stedile and B. A. S. De Barros, Jr., *Thin Solid Films*, **170**, 285 (1989).
8. D. W. Lanc, J. A. Coath, K. D. Rogers, B. J. Hunnikin, and H. S. Beldon, *Thin Solid Films*, **221**, 262 (1992).
9. C. Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale, and V. G. Bhide, *Thin Solid Films*, **164**, 261 (1988).
10. J. Melsheimer and D. Ziegler, *Thin Solid Films*, **109**, 71 (1983).
11. N. D. S. Mohallem and M. A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 526 (1988).
12. J. T. Cox and G. Hass, in *Physics of Thin Films*, ed. G. Hass and R. E. Thun, **2**, 239, Academic Press, London (1964).