

Fabrication of anti-reflection thin film by using sol-gel hybrid solution

Jong-Guk Park, Ji-Sun Lee, Mi-Jai Lee, Young Jin Lee, Dae-Woo Jeon and Jin-Ho Kim[†]

Optic & Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received September 28, 2016)

(Revised November 9, 2016)

(Accepted November 11, 2016)

Abstract Anti-reflection (AR) thin films were fabricated on a glass substrate by using an ultrasonic spray. Glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were used to synthesize a sol-gel hybrid coating solution. The moving speed of spray nozzle was changed from 15~25 mm/s to control the coating thickness of AR thin film. As the moving speed of spray nozzle increased, the thickness of AR thin film decreased from 138 nm to 86 nm. When the AR thin film was fabricated by nozzle moving speed of 20 mm/s, the refractive index and thickness of AR thin film was measured to be 1.31 and 104 nm, respectively. The average reflectance and transmittance of AR thin film coating glass was measured to be 0.75 % and 94 %, respectively into the visible light range of 380~780 nm.

Key words Anti-reflection, Refractive index, Ultrasonic spray, Sol-gel, Wet process

Sol-gel 하이브리드 용액을 이용한 반사방지막 제조

박종국, 이지선, 이미재, 이영진, 전대우, 김진호[†]

한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터, 진주, 52851

(2016년 9월 28일 접수)

(2016년 11월 9일 심사완료)

(2016년 11월 11일 게재확정)

요약 초음파 스프레이를 이용하여 유리기관 위에 반사방지 박막이 제조되었다. GPTMS와 TEOS는 솔-젤 하이브리드 코팅 용액을 제조하기 위하여 사용되었다. 반사방지막의 코팅 두께를 제어하기 위하여 스프레이 노즐의 이동속도는 15~25 mm/s로 변경되었다. 스프레이 노즐의 이동속도가 증가 됨에 따라 반사방지막의 두께는 138 nm에서 86 nm로 감소되었다. 20 mm/s의 노즐 이동속도에 의해 제조된 반사방지막의 굴절률은 약 1.31, 막의 두께는 104 nm이며, 380 nm에서 780 nm의 가시광 영역에서의 평균 반사율은 0.75 %, 투과율은 94 %로 측정되었다.

1. 서 론

최근 산업에서 디스플레이, 태양전지, 광학소자 등의 효율을 향상시키기 위해 높은 투과율과 낮은 반사율 특성을 갖는 반사방지(anti-reflection, AR) 코팅막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 건식법을 이용한 반사방지 코팅은 다층 박막으로써 고가의 생산단가와 코팅막의 내구성, 신뢰성에 대한 문제점이 있다[6]. 이런 문제점을 보완하기 위한 습식 공정법은 대면적으로 제작하기에 용이하며 저비용, 고효율의 다층 반사방지막을 제조할 수 있다. 일반적인 습식 공정법을 이용한 반사방지막 제조법에는 sol-gel, dip, spray, spin coating, LBL

(layer-by-layer)법, CBD(chemical bath deposition), LPD (liquid phase deposition)법이 있다[7-10]. 다양한 습식 공정법 중 하나인 spray coating법은 노즐의 종류, 유량, 압력 등을 조절하여 막두께 및 표면형상을 제어한다. 또한 다양한 형상의 기관 및 대면적에 코팅하기 용이하다 [11]. 반사방지막 특성에 관한 기초적인 조건은 막두께와 굴절률이다[12, 13]. 본 연구에서는 유리기관 위에 저굴절율을 갖는 단층 코팅막을 제조하기 위하여 유무기하이브리드 코팅액에 SiO₂ 나노 입자를 첨가하고, 일반 spray 보다 더욱 미세한 미스트를 분사할 수 있는 초음파 스프레이 코팅법을 이용하여 노즐의 이동속도를 조절하여 다공질을 갖는 박막을 제조하였다. 코팅막의 두께는 노즐의 이동속도에 의해 제어되며, 각 조건에 따라 제조된 코팅막의 투과율, 반사율, 표면의 미세구조, 막두께 그리고 굴절률을 확인하였다.

[†]Corresponding author
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

2. 실험 방법

단층 SiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 sol-gel법을 이용한 유무기 하이브리드 코팅액을 제조하였다. 출발용액으로는 GPTMS(glycidoxypopyl trimethoxysilane), TEOS(tetraethyl orthosilicate), EtOH(ethylalcohol anhydrous), HNO₃(nitric acid), H₂O를 사용하였다. 유무기 하이브리드 용액은 GPTMS : TEOS : EtOH : H₂O : HNO₃를 각각 0.03 : 0.13 : 1.21 : 0.47 : 0.01의 몰비로 합성하였다. 반응의 안정성을 확보하기 위하여 H₂O와 HNO₃ 첨가 시 60°C에서 4시간 정도 혼합하고, 상온에서 24시간 숙성시켰다. 코팅막의 굴절률을 더 낮추기 위하여, 제조된 유무기 하이브리드 코팅액에 평균입자 크기가 18~25 nm인 SiO₂ 나노 입자를 3.0 wt% 첨가하여 코팅액으로 사용하였다.

반사방지막 코팅을 하기 위한 유리기관은 EtOH을 이용하여 세척하고 air blower를 이용하여 표면의 EtOH을 제거, 상온에서 5분간 건조하였다.

초음파 스프레이 코팅 장치의 노즐은 초음파의 주파수를 조절하여 미스트의 크기를 제어할 수 있다. 초음파의 주파수가 높을수록 분사되는 미스트의 크기는 작아진다. 초음파 스프레이 코팅 장치에 고정되어 있는 유리 기관위로 180 kHz의 초음파 스프레이 노즐이 15, 20, 25 mm/s의 속도로 코팅용액을 분무하며 코팅되었고, 상온에서 5분간 건조 후 100°C의 온도에서 30분간 유지되었다. Fig. 1은 반사방지막을 코팅하기 위한 용액을 합성하는 모식도를 나타낸다.

코팅된 기관의 가시광 투과율은 UV-VIS spectrophotometer(JASCO, V-570)를 사용하여 380~780 nm의 파장 범위에서 측정하였다. 코팅막의 표면구조와 막두께를 확인하기 위해서 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였고, root mean square(RMS) 표면 거칠기 값은 atomic force microscopy(AFM, EM4SYS PAFM NX II)에 의해 측정되었다. 반사율, 굴절률 그리고 막두께를 측정하기 위

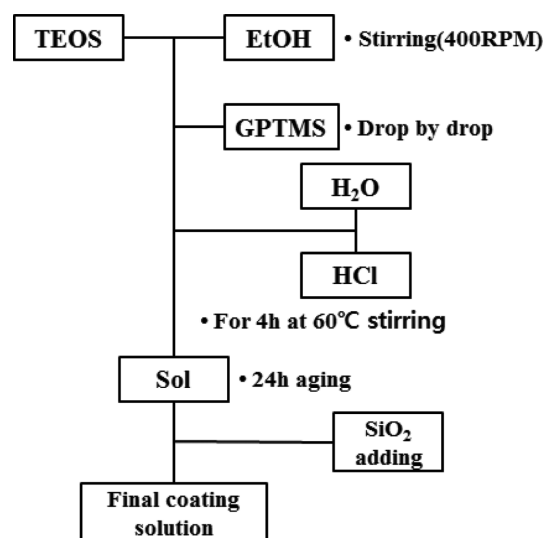


Fig. 1. The synthesis process of anti-reflection thin film coating solution.

해서 thin-film analyzer(F20-UV, FILMETRICS)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 초음파 스프레이 노즐의 이동속도에 따른 코팅막의 표면구조를 측정된 FE-SEM 사진이다. 노즐 이동속도는 15, 20, 25 mm/s로 5 mm/s의 간격으로 증가시켰다. 사진을 보면 SiO₂ 입자는 구형이고 다공질의 코팅막을 형성한 것을 확인할 수 있으며, 노즐의 이동속도가 증가함에 따라 다공성이 증가하는 모습이 보인다. 이것은 반사방지 코팅에서 저굴절률을 갖기 위한 기공의 분포가 노즐의 이동속도로 제어가 가능함을 알 수 있다 [14]. Fig. 3에 나타낸 AFM 측정 결과인 RMS 값은 15 mm/s인 경우 19.7 nm로 나타났으며, 20 mm/s에서는 23.3 nm 그리고 25 mm/s에서 32.4 nm로 확인되었다. 15 mm/s의 값이 19.7 nm로 가장 낮은 이유는 FE-SEM의 사진

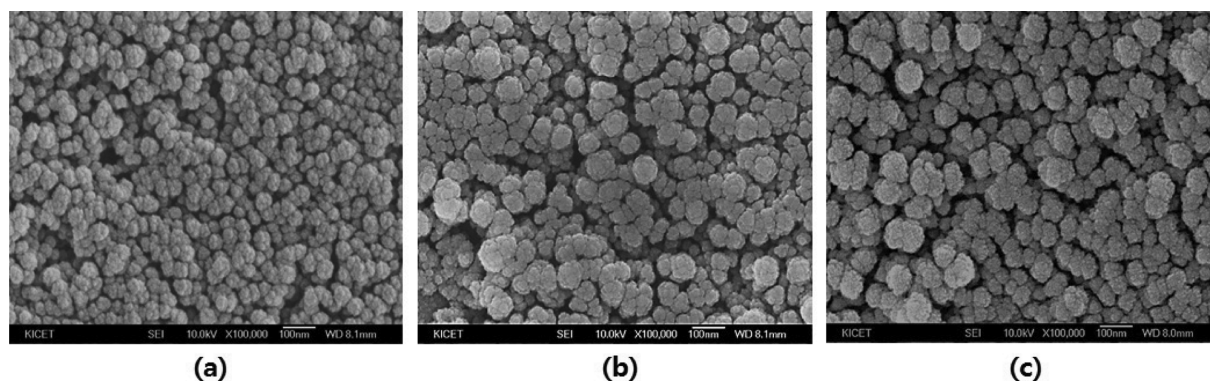


Fig. 2. FE-SEM images of AR thin film as a function of nozzle moving speed. (a) 15 mm/s, (b) 20 mm/s, (c) 25 mm/s.

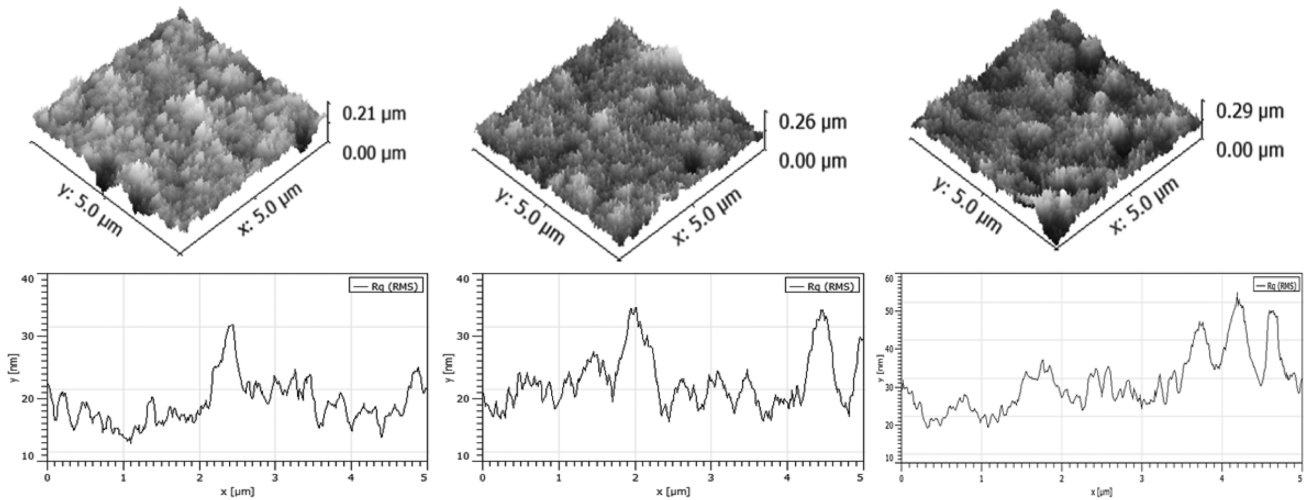


Fig. 3. AFM images of AR thin film as a function of nozzle moving speed. (a) 15 mm/s, (b) 20 mm/s, (c) 25 mm/s.

에 나타난 바와 같이 기판에 부착되는 SiO₂ 입자의 양이 상대적으로 많기 때문에 기공의 분포와 크기가 감소하여 RMS 값이 낮아졌고, 20 mm/s, 25 mm/s로 노즐 이동속도의 증가에 따라 각각 23.3 nm에서 32.4 nm로 증가하는 원인은, 노즐의 이동속도를 증가시키면 기판에 부착되는 SiO₂ 입자가 적어져 상대적으로 기공의 분포와 크기가 증가하여 RMS 값도 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 F20-UV 장비를 이용하여 측정된 코팅막의 반사율을 나타내었다. 일반 유리의 평균투과율이 약 91%이기 때문에 유리기판의 전체 평균반사율은 9%, 한쪽 면에서의 평균반사율은 4.5%가 된다. 본 연구에서 제조한 반사방지막의 경우에 노즐의 이동속도가 15 mm/s인 경우 가시광선 영역(380 nm~780 nm)에서의 평균반사율이 약 0.93%로 나타났으며, 이동속도가 20 mm/s일 때

는 약 0.75%로 가장 낮은 반사율을 보였다. 이동속도가 가장 빠른 25 mm/s일 때는 약 1.04%를 나타내었다. 코팅막의 반사율 스펙트럼을 보면 코팅막의 최저반사율을 나타내는 파장이 이동하는 것을 알 수 있는데, 각각 제조된 막의 굴절률 변화가 거의 없을 경우 코팅막의 두께가 낮아짐에 따라 최저반사율을 나타내는 파장이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다[15]. 굴절률 값은 표면구조가 다공질로 이루어져 1.31~1.32로 낮아진 것이 확인되었으며, 굴절률의 차이가 크지 않은 이유는 기공의 분포와 크기의 차가 크지 않기 때문으로 판단된다. 가장 낮은 반사율을 나타낸 20 mm/s로 제조된 코팅막의 FE-SEM 단면 사진을 Fig. 5에 나타내었다. SiO₂ 반사방지 코팅막의 막의 두께는 약 100 nm이며, F20-UV 장비를 이용하여 측정된 코팅막의 굴절률은 1.31, 두께는

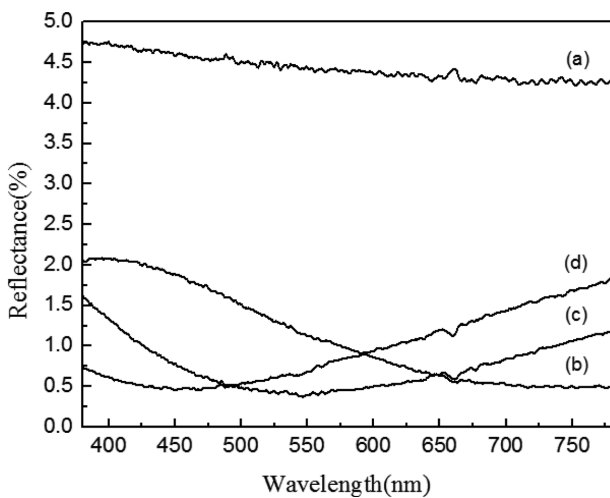


Fig. 4. Reflectance of AR thin film coated on glass as a function of nozzle moving speed. (a) bare glass, (b) 15 mm/s, (c) 20 mm/s, (d) 25 mm/s.

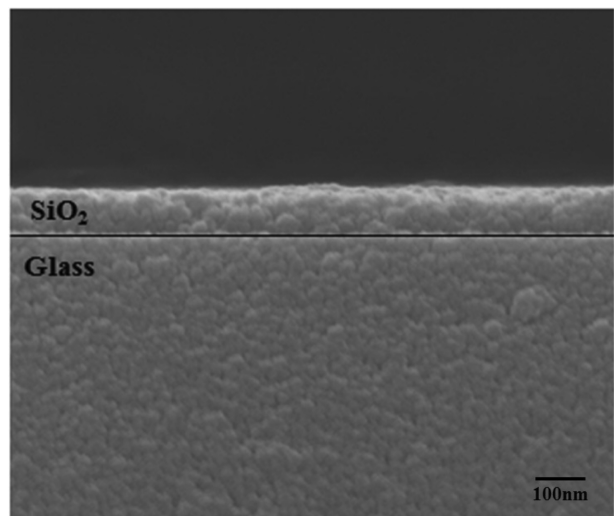


Fig. 5. Cross-sectional image of AR thin film coated by the nozzle moving speed of 20 mm/s.

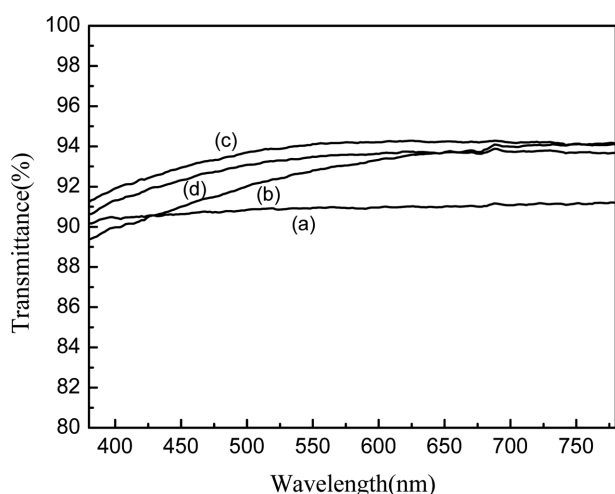


Fig. 6. Transmittance of AR thin film coated on glass as a function of nozzle moving speed. (a) bare glass, (b) 15 mm/s, (c) 20 mm/s, (d) 25 mm/s.

Table 1
Properties of fabricated sample as a function of nozzle moving speed

Nozzle moving speed (mm/s)	Bare glass	15	20	25
Transmittance (%)	90.9	92.8	94.0	93.4
Refractive index (at 632 nm)	1.54	1.32	1.31	1.32
Film thickness (nm)	-	138	104	86
RMS (nm)	-	19.7	23.3	32.4
Reflectance (%)	-	0.93	0.75	1.04

104 nm로 측정되었다.

Fig. 6은 노즐 이동속도에 따른 코팅막의 투과율이다. 가시광선 영역(380 nm~780 nm)에서의 평균투과율은 노즐의 이동속도가 15 mm/s인 경우 92.8%, 20 mm/s에서는 94.0%로 투과율이 증가하였고, 25 mm/s에서는 투과율이 93.4%로 다소 감소하였다. 유리기관의 평균투과율이 90.9%일 때, 한쪽 면에 반사방지 코팅을 한 유리의 평균투과율은 1.9%에서 3.1%까지 증가하였다.

노즐의 이동속도 변화에 따라 제조된 반사방지 코팅막에 대한 광학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 노즐 이동속도에 따라 막두께와 굴절률이 변하며, 이에 따른 반사방지 코팅막의 투과율 차이를 나타낸다. 노즐의 이동속도에 따른 코팅막의 두께는 15 mm/s인 경우 138 nm로 가장 높은 값을 나타내었고, 20 mm/s에서 104 nm, 25 mm/s에서는 86 nm로 점차 감소하는 경향을 확인하였다. 코팅막의 두께가 104 nm인 20 mm/s의 코팅막은 투과율의 특성이 94.0%로 가장 높게 확인되었는데, 이것은 반사방지막의 특성을 나타내는데 바람직한 두께인 약 110 nm를 형성하기 때문이다. Fig. 2의 FE-SEM 표면 사진에서 보면 15 mm/s인 경우 보다 20 mm/s인 경우, 다공성이 증가하며 표면의 구조적 특징이 반사방지

막의 형성에 기여를 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 제조한 하이브리드 코팅액에 SiO₂ 나노 입자를 첨가한 코팅액을 이용하여, 초음파 스프레이 노즐의 이동속도에 따른 반사방지 코팅막을 제조하였고, 이에 따른 구조적, 광학적 특성에 대하여 확인하였다. 스프레이 노즐의 이동속도가 15 mm/s에서 25 mm/s로 증가 됨에 따라 코팅막의 두께는 138 nm에서 86 nm로 감소되었고, 코팅막의 표면거칠기는 19.7 nm에서 32.4 nm로 증가되었다. 노즐의 이동속도가 20 mm/s일 때 제조된 AR 코팅막의 굴절률은 약 1.31이고, 두께는 104 nm로 확인되었다. 이 코팅막의 평균 가시광선 투과율은 94.0%, 반사율은 0.75%의 값을 보이기 때문에 약 90.9%의 투과율을 갖는 유리기관에 비해 약 3.1%의 투과율 향상을 보였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 중소기업기술개발사업(기술혁신 개발사업)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] J. Sczybowski, G. Bräuer, G. Teschner and A. Zmelty, "Large-scale antireflective coatings on glass produced by reactive magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1460.
- [2] A. Yen, H.I. Smith, M.L. Schattenbyrg and G.N. Taylor, "An anti-reflection coating for use with PMMA at 193 nm", *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 616.
- [3] C.L. Luyer, L. Lou, C. Bovier, J.C. Plenet, J.G. Dumas and J. Mugnier, "Rare-earth-activated glassceramics waveguides", *Opt. Mater.* 18 (2001) 221.
- [4] J. Puetz, F.N. Chalvet and M.A. Aegerter, "Wet chemical deposition of transparent conducting coating in glass tubes", *Thin Solid Films* 442 (2003) 53.
- [5] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche and J.M. Ruiz, "Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1998) 79.
- [6] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", *Sol-Gel Science* (Academic Press, London, 1990).
- [7] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis and G. Koras, "Optical properties of very thin (< 100 nm) sol-gel TiO₂ films", *Thin Solid Films* 323 (1998) 188.
- [8] J.H. Kim and S. Shiratori, "Characterization of TiO₂/ polyelectrolyte thin film fabricated by a layer-by-layer

- self-assembly method”, *J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7588.
- [9] Y. Tsuge, J.H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki and S. Shiratori, “Fabrication of transparent TiO_2 film with high adhesion by using self-assembly methods: Application to super-hydrophilic film”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2463.
- [10] H.J. Kim, K.J. Jeong and D.S. Bae, “Synthesis and characterization of Fe doped TiO_2 nanoparticles by a sol-gel and hydrothermal process”, *J. Mater. Res.* 22 (2012) 249.
- [11] C. Girotto, B.P. Rand, J. Genoe and P. Heremans, “Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 454.
- [12] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire and J. Joseph, “Deposition of SiO_2 and TiO_2 thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating”, *J. Non-Cryst. Solids* 216 (1997) 77.
- [13] J. Zhao and M.A. Green, “Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells”, *IEEE Trans. Electron Dev.* 38 (1991) 1925.
- [14] L. Miao, L.F. Su, S. Tanemura, C.A.J. Fisher, L.L. Zhao, Q. Liang and G. Xu, “Cost-effective nanoporous SiO_2 - TiO_2 coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties”, *Appl. Energy* 122 (2013) 1198.
- [15] J.G. Park, D.W. Jeon, M.J. Lee, T.Y. Lee, J.H. Hwang, D.S. Bae and J.H. Kim, “Fabrication of single layer anti-reflection thin film by sol-gel method”, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 28 (2015) 821.