

## 전도성 고분자를 이용한 ARAS 코팅

### ARAS coating with a conducting polymer

김태영, 이보현, 김종은, 서광석.

(Tae Young Kim, Bo Hyun Lee, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh)

#### Abstract

A method for designing antireflection (AR) and antistatic (AS) films by the use of conducting polymer as an electrically conductive transparent layer is proposed. The conducting AR film is composed of four-layer with alternating high and low refractive index layer: silicon dioxide ( $n=1.44$ ) and titanium dioxide ( $n=2.02$ ) prepared at low temperature by sol-gel method are used as the low and high refractive index layer, respectively. The 3,4-polyethylenedioxythiophene (PEDOT) which has the sheet resistance of  $10^4 \Omega/\square$  is used as a conductive layer. Optical constant of ARAS film was measured by the spectroscopic ellipsometer and from the measured optical constants the spectral properties such as reflectance and transmittance were simulated in the visible region. The reflectance of ARAS films on glass substrate was below 0.8 %R and the transmittance was higher than 95 % in the visible wavelength (400-700 nm). The measured AR spectral properties was very similar to its simulated results.

**Key Words** : antireflection, antistatic, sol-gel method, conducting polymer

#### 1. 서 론

일반적으로 AR 코팅은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  등의 투명한 재료를 유리나 플라스틱 기판위에 얇은 코팅박막을 입혀 빛의 반사를 최소화하는 방법으로, 최근 TV, 컴퓨터 모니터 스크린으로 사용되는 CRTs(cathode ray tubes) 또는 FPD(flat panel display)의 AR 성능 개선에 대한 관심이 높아지고 있다. AR 효과를 얻기 위해서는 공기-코팅층 경계에서 반사된 빛이 코팅층-기판의 경계에서 반사된 빛과 소멸간섭을 일으켜야 하는데 이를 위해 다음의 조건을 만족해야 한다. (1) 두 경계에서 반사된 빛의 강도가 같아야 한다. 즉,  $n_0/n_f = n_f/n_s$  가 되어야 하

며 여기서  $n_0$ ,  $n_f$ ,  $n_s$  는 각각 공기, 코팅층, 기판의 굴절률을 나타낸다. (2) 두 경계에서 반사된 빛의 광경로차가 소멸간섭을 일으키도록 선택되어야 하므로 코팅층의 광학두께는 매질내에서의 빛파장의 1/4, 즉 Quarter Wavelength Thickness를 만족해야한다. 이러한 AR 코팅을 하였을 경우 가시광선 영역(400-700 nm)에서 0.8 %R 이하의 반사율을 갖는 것이 바람직한데, 단층박막(singlelayer)보다는 다층박막(multilayer)을 형성하는 것이 AR효율이 좋은 것으로 보고되고 있다 [1-3].

현재 가장 널리 사용되고 있는 ARAS 코팅방법은 투명성과 전기전도성을 동시에 가지는 ITO (Indium Tin Oxide)를 진공증착이나 스퍼터링하여 코팅박막을 얻는 것으로 이 방법은 제조단가가 높고 높은 온도에서의 공정으로 인하여 플라스틱 필름과 같이 고온 내열성이 떨어지는 재료에는 코팅이 매우 제한적인 단점이 있다 [4, 5].

---

고려대학교 재료공학과  
(서울 성북구 안암동 5-1 고려대학교)  
Fax : 02-927-4546  
E-mail : thomas75@korea.ac.kr

따라서 본 연구에서는 전도층으로 밴드갭이 약 1.6 eV로 기존의 전도성 고분자에 비하여 우수한 투명성을 나타내는 PEDOT (3,4-polyethylenedioxy thiophene)를 이용하였다. 또한 AR층으로 위해 낮은 온도에서의 공정이 가능하고 경제적 측면의 장점을 가지는 졸겔법을 이용하여 SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 계의 다층 AR 코팅박막을 형성하였으며 AR 효과와 동시에 전도성 고분자의 표면강도를 보완하는 역할을 하도록 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 코팅액의 제조

금속알콕사이드 화합물을 이용한 졸겔반응은 가역반응으로 겔화시키는 시간 및 개시제의 사용량이 중요하며, 수화반응과 축합반응이 진행될 때 적절한 촉매를 사용하여야 한다. 본 실험에서는 표 1에 나타낸 바와 같이 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 졸용액 제조를 위해 알콕사이드 화합물로 각각 TEOS (Tetraethylorthosilicate)와 TIPT (Titanium isopropoxide)를 사용하였으며, 주용매로는 에탄올을 사용하였다. 개시제인 물은 알콕사이드 화합물에 대해 8몰비로 첨가하였고, 촉매로 염산을 사용하여 PH가 1.5가 되게 한 후 16시간 교반하여 상온에서 안정한 졸용액을 얻을 수 있었다. 졸용액의 고형분 함량은 코팅박막의 두께를 결정하는 요인으로 코팅층의 두께에 따라 1-3 wt%로 변화시켜 제조하였다.

표 1. 본 실험에 사용된 졸용액의 조성.

Table 1. Composition of prepared sol solution.

Composition	Molar ratio
TEOS or TIPT	1
Ethanol	50-150
Water	8

전도층으로 사용되는 PEDOT 용액의 전도도는 표면저항으로 10<sup>4</sup> Ω/□이며, 단독으로 사용시 기저층과의 접착력이 저하될 수 있으므로 γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane을 첨가하였고 전체 고형분 함량은 1%로 하였다.

### 2.2 코팅박막의 제조 및 물성측정

ARAS 코팅박막을 제조하기 위해 먼저 시물레이션 과정을 통해 시스템을 설계하고 최적의 성능을 나타내는 두께를 파악하였다. 이에 따라 다층박막으로 구성된 ARAS 코팅박막을 제조하였으며, 그 개략

도를 그림 1에 나타내었다. PEDOT를 이용한 전도층과 졸용액을 이용한 AR층의 코팅박막은 그 두께가 매우 중요하므로 본 실험에서는 코팅두께의 제어가 비교적 용이하며 균일한 박막을 얻을수 있는 스펀코터(Laurell Co.)를 이용하여 코팅박막을 제조하였다. 각 층은 1.52의 굴절률을 갖는 유리기판위에 코팅후 70℃ 건조기에서 5분간 건조하였으며, 졸용액의 경우 겔화반응을 위해 이를 다시 130℃ 건조기에서 1시간동안 열처리하였다. 각 코팅층의 두께는 α-step surface profiler (Tencor Co.)을 이용하여 측정하였으며, 굴절률은 실리콘 기판위에 코팅박막을 입혀 spectroscopic ellipsometer (VASE)를 이용하여 측정하였다. ARAS 성능을 평가하기 위해 반사율의 측정은 UV/VIS/NIR Spectrophotometer (UV-3101 PC, Shimadzu Co.)을 이용하였으며, 표면저항은 SRM 110 (PINION Co.)을 이용하여 측정하였다.

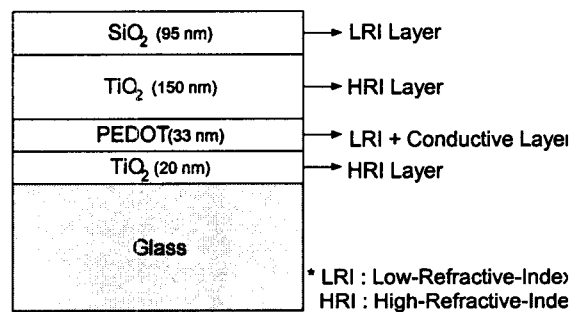


그림 1. 다층박막으로 구성된 ARAS 코팅의 개략도  
Fig. 1. Structure of the multi-layered ARAS Coating.

## 3. 결과 및 고찰

우수한 AR 효과를 가지는 박막구조를 설계하기 위해서는 각각의 코팅박막간의 굴절률에 관한 관계를 알아야 하며, 코팅박막의 두께를 정확히 제어해야 한다. 그림 2는 spectroscopic ellipsometer를 이용하여 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, PEDOT층의 굴절률을 측정된 결과를 나타내며, 550 nm의 파장에서 각각 1.44, 2.02, 1.42임을 알 수 있다. 따라서 SiO<sub>2</sub>는 저굴절률층으로, TiO<sub>2</sub>는 고굴절률층으로 사용하였으며, PEDOT는 저굴절률을 가지는 전도층으로 사용하였다. α-step surface profiler를 이용하여 각 코팅층의 두께 프로파일을 분석한 결과 균일한 두께의 박막이 형성되었음을 확인하였다. 또한 코팅층의 두께를 정확히 제어하기 위하여 스펀코터의 조건에 따른 코팅층의 두께변화를 관찰하였으며, 이를 그림 3에 나타내었다.

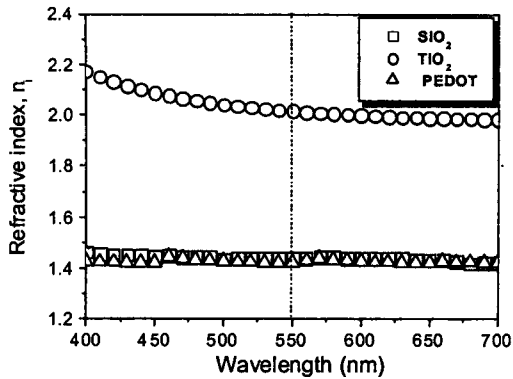


그림 2. Ellipsometer를 이용하여 측정된 각 코팅층의 굴절률.

Fig. 2. The refractive index of each layer from the spectroscopic ellipsometer.

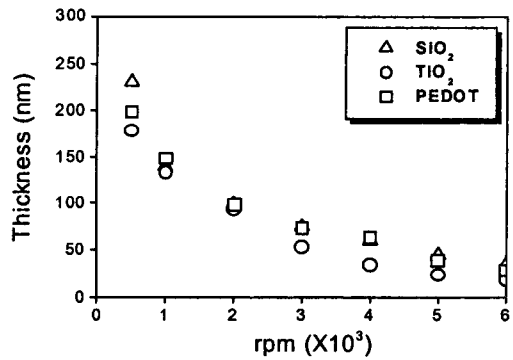


그림 3. 스핀코팅 조건에 따른 각 코팅층의 두께 변화.

Fig. 3. Thickness variation with respect to the spin coating condition.

앞서 측정된 굴절률 결과를 이용하여 단층, 2층, 4층의 박막구조로 시스템을 설계하고, AR 시뮬레이션 프로그램을 이용하여 각각의 구조에 대해 최적의 두께를 구해 얻은 AR 결과를 그림 4, 5, 6에 나타내었다. 유리 자체의 반사율은 4 %R 이상이며, 그림 4와 같이 유리기판위에 단층코팅박막을 입혔을 때 반사율은 약 2.8 %R로 낮아지나 AR 기준에는 미치지 못함을 알 수 있다. 또한 그림 5와 그림 6(a)에 나타난 바와 같이 2층과 4층 박막구조의 반사율을 비교해 보면, 550 nm의 파장에서 2층 구조의 반사율이 약간 더 낮게 나타나나 가시광선 영역 전범위를 볼 때 2층보다는 4층 박막구조의 AR성능이 더 좋은 것으로 판단된다. 또한 투과율은 가시광선 영역에서 95 %T 이상이며 약 420 nm의 파장에서 최고치를

나타낼 수 있다. 기계적 물성을 고려했을 때 단층이나 2층 박막구조는 가장 바깥쪽이 PEDOT층으로 되어있어 표면강도가 연필경도로 2H 정도로 낮았으나, 4층 구조는 표면의 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 강한 네트워크를 구조를 하고 있어 연필경도가 7H로 증가함을 확인하였고, 따라서 4층구조가 AR성능과 기계적 강도가 우수한 것으로 나타났다. 반면에 표면저항을 측정된 결과 단층이나 2층 구조는 PEDOT 자체의 저항인 10<sup>4</sup> Ω/□인데 반해, 4층구조는 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>층으로 인해 10<sup>5</sup> Ω/□로 증가하였다.

그림 7은 시뮬레이션 과정을 통해 최적 두께를 구한 Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Air 4층구조의 ARAS 코팅박막의 반사율을 UV/VIS/NIR Spectrophotometer로 측정된 결과로 시뮬레이션 결과와 매우 흡사한 모양을 가짐을 확인하였으며, 반사율이 약 1 %R 정도로 시뮬레이션 결과보다 약간 높은 것은 코팅두께의 오차에 기인하는 것으로 판단된다.

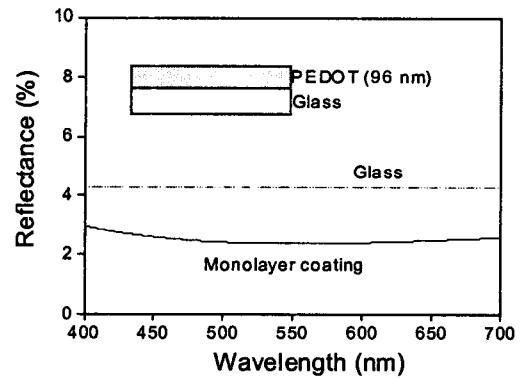


그림 4. Glass/PEDOT 단층박막의 반사율.

Fig. 4. Simulated reflectance spectrum of the Glass/PEDOT mono-layer coating.

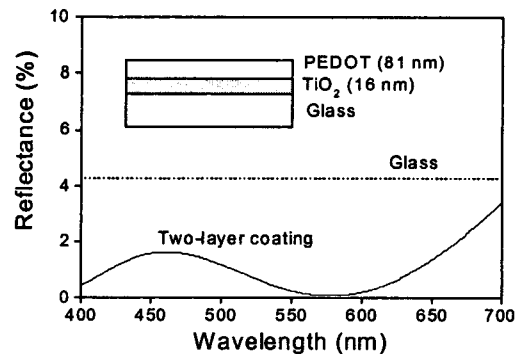
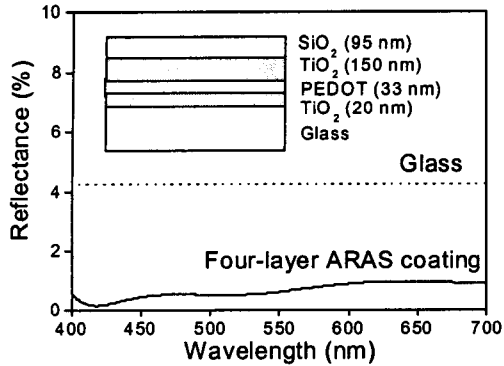
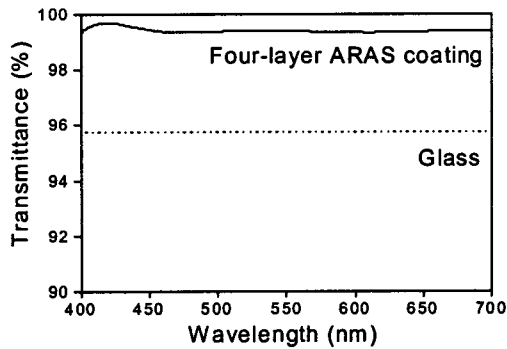


그림 5. Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT 2층박막의 반사율.

Fig. 5. Simulated reflectance spectrum of the Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT two-layer coating.



(a)



(b)

그림 6. Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 4층박막의 (a)반사율과 (b)투과율 .

Fig. 6. Simulation results of (a) reflectance and (b) transmittance of the Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> four-layer coating.

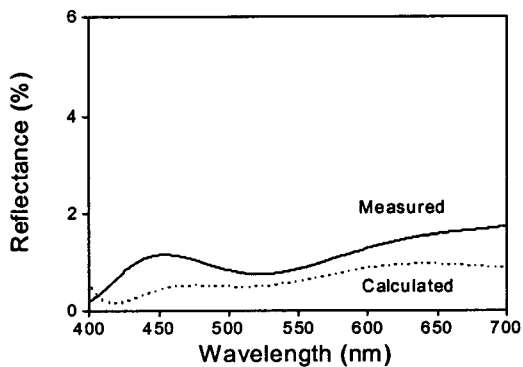


그림 7. 4층으로 구성된 ARAS 코팅박막의 반사율.

Fig. 7. Measured reflectance spectrum of the 4-layer ARAS coating (Dotted line is the its simulation result).

#### 4. 결론

기존의 ITO를 이용한 AR 시스템과는 달리 투명한 전도성 고분자인 PEDOT와 졸겔법으로 제조된 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>등을 통해 낮은 온도에서의 공정이 가능하며 경제적인 측면의 장점을 가지는 ARAS 코팅박막을 제조하였다. 박막 설계시 시뮬레이션 과정을 통해 최적의 두께를 구하였으며, Glass/PEDOT/Air의 단층구조나 Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT/Air의 2층 구조보다는 Glass/TiO<sub>2</sub>/PEDOT/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Air의 4층으로 구성된 박막구조가 AR 성능이 우수하며, TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 의해 PEDOT층의 표면장도가 연필경도 7H 이상으로 크기 증대됨을 알 수 있었다. 4층 박막으로 제조된 최종 ARAS 코팅층의 두께는 약 0.3 μm였으며, AR 성능을 평가하기 위해 반사율을 측정 한 결과 가시광선 영역(400-700 nm)에서 0.8 %R 이하를 나타냈다. AS 성능을 측정한 결과, 최종 코팅후 전기전도도가 표면저항으로 10<sup>5</sup> Ω/□임을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters* (Hilger, Bristol, UK, 1985).
- [2] J. D. Rancourt, *Optical Thin Films User's Handbook*, McGraw Hill, New York, 1987
- [3] A. Musset and A. Thelen, "Multilayer antireflection coatings", in *Progress in Optics*, Vol. 18, pp 201-237, 1970.
- [4] D. R Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, G. Teowee, *J. Non-Cryst. Solids*, 218, pp 113, 1997.
- [5] W. F. Wu and B. S. Chion, *Thin Solid Films*, 247, pp 201, 1994.