

Flat Panel Display용 유/무기 복합 코팅

홍영준

1. 서론

지금까지의 디스플레이 분야에서 브라운관은 가격 및 해상도 측면의 경제적 그리고 기술적 장점으로 독보적인 위치를 차지하여 왔다. 그러나 디스플레이의 대형화 추세 속에서 부피, 무게, 소비전력 등의 단점으로 인하여 새로운 방식의 디스플레이인 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD), 플라즈마 디스플레이(plasma display panel, PDP), 유기EL 등의 평판 디스플레이(flat panel display, FPD)에 그 자리를 내주면서 수요가 점차 감소하고 있다. 최근 Display Search의 자료에 의하면 2005년 4분기에 전세계적으로 브라운관은 4,590만대를 판매함으로써 856만대를 판매한 LCD에 비해 판매 대수에서는 앞서나 매출액 측면에서는 75억 달러로 100억 달러 매출을 달성한 LCD에 비하여 떨어지는 것으로 나타났다. 그리고 이러한 현상은 LCD 및 PDP의 가격 하락이 급격히 이루어지고 있는 상황 속에서는 더 가속화될 가능성이 높다.

평판 디스플레이는 전자총으로 전자를 화면에 쏘아주는 원리로 영상을 구현함으로써 약간의 곡면을 가지는 브라운관에 비해 평판에서 영상을 구현하기에 평판 디스플레이라고 지칭한다. 평판 디스플레이 장치는 또한, 스스로 발광하는 방식의 emissive 디스플레이와 스스로 발광하지 못하는 방식인 non-emissive 디스플레이 방식으로 구분되기도 한다. Emissive 디스플레이에는 FED(field emission display), VFD(vacuum fluorescent display), EL(electro-luminescence), PDP(plasma display panel) 등이 있고, non-emissive 디스플레이에는 LCD(liquid crystal display), ECD(electro-chromic display) 등이 있다.

평판 디스플레이 시장을 이끌어 가고 있는 대표적인 방식은 세계 시장의 80% 가량을 점유하고 있는 TFT-LCD(초박막 트랜지스터-액정 디스플레이)와 대형 디스플레이에 적합한 PDP, 그리고 최근 차세대 디스플레이로 급부상하고 있는 유기 EL과 FED 등이 있다. 유기 EL은 TFT-LCD에 비교하여 더 얇고 가벼우며 저 소비전력으로 구동이 가능하므로 소형 디스플레이 장치에 사용되고 있으며, TFT-LCD는 중형 디스플레이 장치, PDP는 중대형 디스플레이 장치에 주로 이용되고 있다. FED 기술은 이론적으로 PDP나 LCD 패널보다 전력 소비가 적고 화질도 좋으며 생

산 비용 또한 저렴한 수준이어서, 본격적으로 상용화되기 시작한다면 비교적 큰 변화가 없었던 TV 시장에 큰 파급효과를 유발시킬 것으로 기대되고 있다.

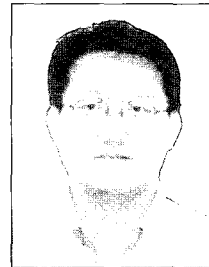
이 글에서는 상기의 여러 가지 FPD 방식들 중에 상업화 측면에서 가장 앞서있는 LCD와 PDP에서 필요로 하는 코팅에 대해 설명하고자 한다. 이 2가지 분야에서는 여러 가지 코팅이 사용되고 있는데 그 중 대표적인 것을 나열하면 다음과 같다.

- 1) 반사 방지 필름 : anti-glare(AG), low reflection(LR), anti-reflection(AR)
- 2) LCD용 color filter(CF) : CF용 photoresist
- 3) Diffusion Film : PMMA filler와 UV 경화형 acrylate로 이루어진 AG
- 4) PDP Filter : 반사 방지 코팅, PMMA base의 NIR 코팅과 neon cut 코팅
- 5) 보호 필름 : anti-static (AS), anti-fouling (AF)

이외에도 액정, 배향막, 그리고 점착 코팅 등의 타 분야가 존재하나 본문에서는 반사 방지 필름용 나노복합 코팅에 대해서 기술해 보고자 한다.

2. 반사 방지 코팅의 개요

우리는 각종 디스플레이를 보면서 실외 태양광이나 실내 조명 등이 디스플레이 표면에 반사되어 본래의 화상을 제대로 볼 수 없는 경험을 종종 하게 된다. 이러한 불편을 해소하기 위한 가장 효율적인 방법은 디스플레이 표면에서 발생하는 각종 외부광



홍영준

1988 서울대학교 공업화학과(학사)
 1990 서울대학교 공업화학과(석사)
 2003 University of New South Wales (박사)
 1990~ 현재 LG화학 기술연구원 소재연구소 책임연구원

Organic/Inorganic Hybrid Coating for Flat Panel Display

LG화학 기술연구원 소재연구소 (Youngjun Hong, Advanced Materials R&D, LG Chem, Ltd. / Research Park, 104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea) e-mail: yjhong@lgchem.com

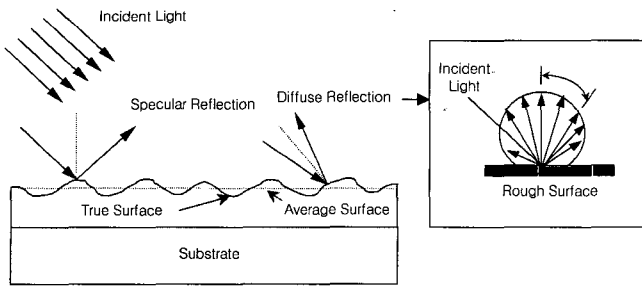


그림 1. AG 코팅면의 구조 및 반사방지 원리.

의 반사를 최대한 줄이는 것이다. 일반적으로 표면에서의 반사는 크게 직접 반사(specular reflection)와 확산 반사(diffuse reflection)로 구별할 수 있다. 직접 반사는 표면에 대하여 입사각과 반사각이 모두 같은 반사를 의미하고 이는 거의 완전한 평면이라고 가정할 수 있는 표면에서 발생한다. 반면에 확산 반사는 표면의 불균일성에 의한 반사로서 실제의 표면은 평균 표면에 대해 평행하지 않기 때문에 입사각과 같은 각도로 전량 반사하지 않고 표면의 불균일한 정도에 따라 반사광이 분산되는 것을 의미한다.

AG 코팅(anti-glare coating)은 기재의 표면에 수십~수백 나노미터 크기의 거칠기(roughness)를 갖도록 요철 형상을 부여함으로써 외부광의 산란을 유도하는 것이다. 그림 1에서 도식적으로 나타난 바와 같이 디스플레이의 최외곽에 울퉁불퉁한 표면을 형성시켜 직접 반사를 줄이고 다양한 각도로 확산 반사를 시킴으로써 특정각도에 위치하고 있는 관찰자의 시야에 들어가는 반사광 세기를 줄여 그 효과를 얻는 방식이라고 설명할 수 있다.

AG 효과는 표면 요철의 크기와 분포에 의해 큰 영향을 받는다. 가령 요철 형상이 빛의 파장의 1/20배 이하로 작을 경우 미세 요철 형상을 가졌다 하더라도 빛의 반사 경로 변화에 영향을 미치지 않기 때문에 확산 반사에 의한 AG 효과는 거의 없게 된다. 점점 요철의 크기가 커지면서 확산 반사의 비율이 늘어나고 AG 효과가 나타나지만 어느 수준 이상에서는 그 변화가 없어지고 오히려 외관상의 불균일성이 관찰되어 미적 효과의 저하 뿐만 아니라 화상이 일그러져 보이는 현상이 발생한다. 또한 표면 요철의 크기가 적합하더라도 그 분포가 고르지 못할 경우에는 확산 반사가 표면 전체에 대하여 불균일하게 발생하는 문제가 생긴다. 특히 디스플레이 분야에서는 AG 표면이 상의 해상도와 밀접한 관련이 있기 때문에 요철의 크기와 분포를 대표하는 표면 조도(surface roughness)의 조절이 매우 중요하며 현재도 이에 대한 연구와 개발이 계속 진행 중에 있다.

AR 코팅(Anti-reflection coating)은 확산 반사를 통한 산란 효과를 얻는 AG와는 달리 직접 반사 자체의 반사율을 낮추는 효과를 나타낸다. AG 코팅이 외부광의 반사를 효과적으로 분산시켜주는 반면에 AG 코팅면을 통과하는 화상은 표면 요철의 영향을 받아 상 선명도가 저하되는 단점이 있기 때문에 선명한 화상을 구현해야 하는 곳에서는 표면 요철이 없는 상태에서 직접 반사의 반사율을 감소시키는 AR 코팅을 사용한다. 일반적으로 AR 코팅은 굴절률이 서로 다른 두 층 이상의 박막으로 구성되어 있어서 각 박막의 경계면에서 반사되는 파장들이 서로 소멸간섭을 일으키도록 유도한다.

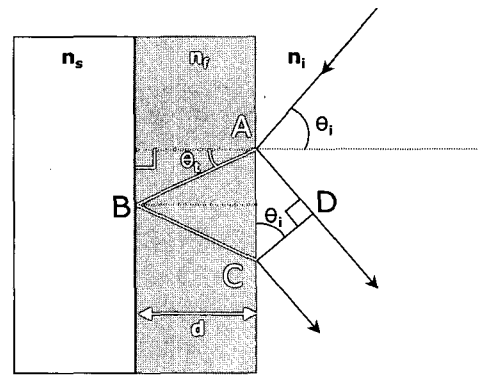


그림 2. AR 코팅면에서의 굴절을 설계원리.

소멸 간섭을 위해서는 2가지의 조건이 필요하다. 반사 빛이 서로 소멸 간섭이 일어날 수 있도록 위상차가 있어야 하며 소멸 간섭 시 반사율을 최소화할 수 있도록 소멸 빛의 진폭이 맞아야 한다. 예를 들어 그림 2와 같은 단층 AR 코팅의 경우 입사각이 θ_i 이고 굴절각이 θ_t 인 경우 표면에서 반사된 빛과 필름 내부에서 반사된 빛의 광 경로차 Δ 는 다음과 같다.

$$\Delta = n_f \left[\overline{AB} + \overline{BC} \right] - n_s \overline{AD}$$

그리고 $\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\cos \theta_t}$ 이므로

$$\Delta = \frac{2n_f d}{\cos \theta_t} - n_s \overline{AD}$$

이다. 이제 \overline{AD} 의 표현을 유도하기 위하여 다음과 같이 쓰자

$$\overline{AD} = \overline{AC} \sin \theta_i$$

스넬 법칙(Snell's law)에 의해서 윗식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\overline{AD} = \overline{AC} \frac{n_t}{n_i} \sin \theta_i$$

여기서 $\overline{AC} = 2d \tan \theta_t$ 이므로 Δ 에 대한 식은

$$\Delta = \frac{2n_f d}{\cos \theta_t} (1 - \sin^2 \theta_t) = 2n_f d \cos \theta_t$$

로 표현될 수 있다.

여기에서 n_i, n_t, n_s 은 대기의 굴절률, 코팅층의 굴절률 그리고 기재의 굴절률이며 θ_i 는 입사각이다.

입사광이 저굴절층 표면에서 반사되는 경우와 저굴절층을 통과한 후 저굴절층/기재 경계면에서 반사되어 나오는 광의 경로는 $2n_f d \cos \theta_t$ 이고 대기/저굴절층, 저굴절층/기재층 경계면에서 각각 반사되어 나오는 반사광들 사이에 소멸간섭이 일어나기 위해 반대위상을 갖는 조건은 $(m+1/2)\lambda$ 이므로 $2n_f d \cos \theta_t = (m+1/2)\lambda$ 조건을 만족시켜야 한다. 결국 $\theta_i = 0$ 에서의 반사

율 0%를 위해서는

$$n_1 n_s = n_f^2$$

$$2n_f d = (m + 1/2) \lambda \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

의 조건을 만족해야 한다. 광학 두께 $n_f d$ 는 $\lambda/4$ 의 홀수배의 조건을 만족시키면 되는데 이때 m 의 수가 커질수록 보는 각도에 따라 반사 색감의 차이가 많이 발생하여 주로 $\lambda/4$ 로 두께 설계를 하고 있다.

AR 효과는 주로 평균 및 최저반사율, 반사파장 패턴 등의 광학물성으로 대표될 수 있는데 이러한 광학물성에 영향을 미치는 주요인자는 고굴절 및 저굴절 재료의 굴절률, 박막 개수 및 각 층의 두께 등이다. 두 박막 간의 굴절률 차이가 클수록 반사율이 낮아지고 박막 두께에 따라 반사파장의 패턴이 이동하며 박막 개수가 증가할수록 가시광선의 전파장 영역에서 반사율이 일정하게 낮아지는 경향이 있다. AR 효과를 크게 하기 위해서는 박막 개수를 늘리고 각 굴절률 차이를 크게 하여 평균 반사율을 최대한 낮추면 가장 이상적이지만 현실적으로는 공정 및 재료상의 제약을 고려할 때 사람의 시신경에 민감한 가시광선의 영역인 550 nm 부근에서 최저반사율을 나타내도록 박막 설계를 하고 있다.

3. 반사 방지 필름의 종류 및 요구 물성

반사 방지 필름 제조에 있어서 base film으로는 PDP filter 분야에서는 PET(poly(ethylene terephthalate)) 필름을 LCD 편광판 분야에서는 PVA(polyvinyl alcohol) 편광필름의 양면을 지지하는 TAC(triacetylcellulose) 필름이 일반적으로 사용된다. 이러한 2가지 base film에 코팅을 하여 만들어지는 반사 방지 필름의 종류는 **그림 3**과 같이 기본적으로 HARD, 고굴절, 저굴절, 그리고 내오염이라는 4가지 층이 필요하며 이 4가지 층들을 디스플레이

레이 업체의 요청에 따라 어떤 층을 선택하고 어떻게 조합하느냐에 따라 여러 가지 종류의 필름을 만들 수 있다.

예를 들어 **그림 3**(a)와 같은 AG 필름은 hard층에 특정한 크기의 무기 또는 유기 입자를 혼합하여 원하는 거칠기를 만들어 내고 (b)와 같은 AGS(Anti-glare/Anti-static)의 경우에는 AG에 전도성 나노 입자를 추가하여 대전 방지 기능을 추가한 필름이다. (c)의 AG/AR은 AG층 위에 고굴절층과 저굴절층을 코팅함으로써 AG와 AR 두 가지 성질을 모두 지니는 필름이며 (d)의 clear AR은 (c)의 AG/AR과 같은 구조이나 hard층에 유기 입자를 사용하지 않음으로써 표면 요철을 형성하지 않고 있는 형태의 필름이다.

이러한 clear AR 필름은 **표 1**과 같이 hard층 위의 반사 방지막의 층 수에 따라 단층(single layer) 및 다층(multi layer) AR 필름으로 나눌 수 있다. 단층 AR 필름은 공기-저굴절(low index of refraction)층과 저굴절층-하드(hard) 층의 계면에서 반사되는 광이 서로 상쇄 간섭을 일으킬 수 있도록 저굴절층이 $\lambda/4$ (quarter wave) 두께로 하드층에 코팅된 구조로 일반적으로 다층 구조인 AR과 구분하기 위하여 LR(low reflection) 필름이라 부른다. 저굴절층의 대표적인 물질로는 MgF_2 가 있으며, 단순한 단층 구조를 통해서만 약 2% 정도의 반사율을 갖는 반사 방지막을 제조할 수 있으며, 단순한 구조로 인해 공정이 용이한 특징이 있다.

이러한 LR 필름의 단점을 개선하기 위해 낮은 반사율 또는 넓은 영역에서의 낮은 반사율을 가지는 다층 구조의 AR 필름을 이용한다. 이는 2층, 3층 및 4층 이상의 구조를 가질 수 있으나, FPD를 위한 반사 방지 코팅은 공정 용이성 측면에서 2층 및 3층 구조 정도까지가 바람직 하다. 2층 반사 방지막은 $\lambda/4$ 두께의 저굴절층과 고굴절층으로 이루어져 있으며, 특정 파장에서만 반사율이 최소가 되는 V형태의 반사 패턴을 보인다. 단층 반사 방지막과 비교할 때 가시광선 영역에서 약 1%의 낮은 평균 반사율을 나타내나, 반사 방지막이 특정한 반사 색상을 가지는 단점을 가지

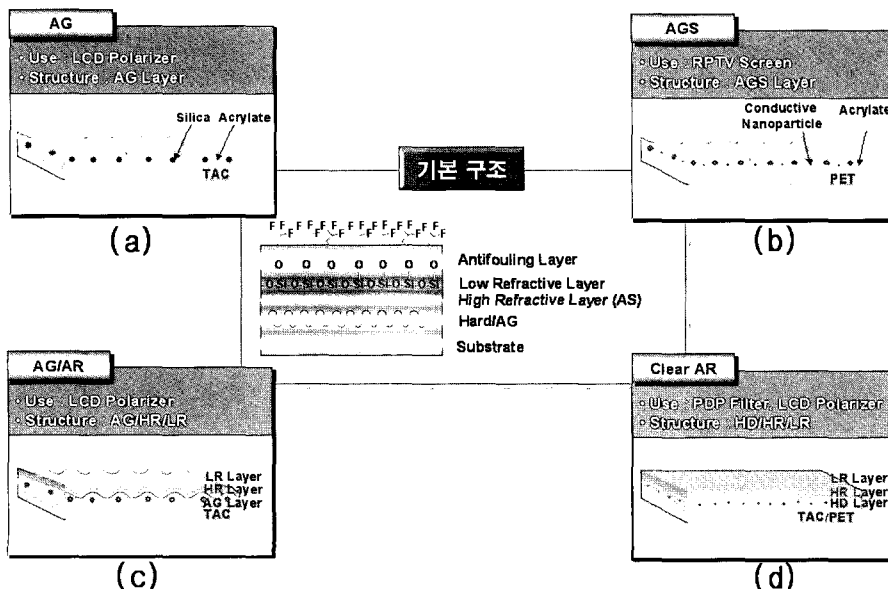
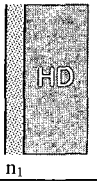

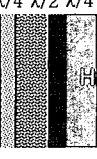


그림 3. 반사 방지 필름의 종류.

표 1. AR 필름의 종류 및 특징.

형태	구조	대표적인 물질	특징
단층 반사 방지막	$\lambda/4$ 	MgF ₂ , n ₁ =1.38	· 높은 반사율 (~2%) · 공정이 용이함
다층 반사 방지막	$\lambda/4 \lambda/4$ 	MgF ₂ , n ₁ =1.38 CeF ₃ , n ₂ =1.65 or Al ₂ O ₃ , n ₂ =1.76	· 낮은 반사율 (~1%) · V 모양의 반사 패턴 · 반사 색상을 나타냄
	$\lambda/4 \lambda/2 \lambda/4$ 	MgF ₂ , n ₁ =1.38 ZrO ₂ , n ₂ =2.10 or TiO ₂ , n ₂ =2.50 CeF ₃ , n ₃ =1.65 or Al ₂ O ₃ , n ₃ =1.76	· 가시광선 전 영역에서 낮은 반사율을 가짐 (< 1%) · W 모양의 반사 패턴 · 공정이 복잡함

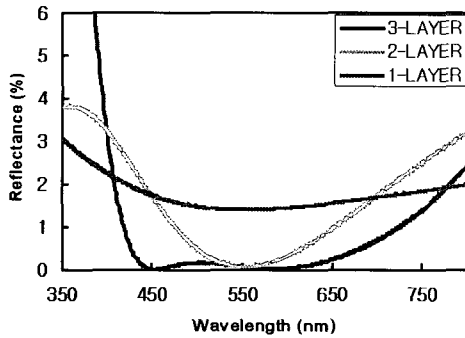


그림 4. 반사 방지막의 종류에 따른 반사율 패턴.

고 있다. 3층 AR 필름은 $\lambda/4$ 두께의 저굴절층, $\lambda/2$ 두께의 초고굴절층 및 $\lambda/4$ 두께의 고굴절층으로 이루어져 있으며, 층간의 복수의 상쇠간섭으로 인해 W형의 반사 패턴을 보인다. LR 필름과 비교할 때 가시광선 전 영역에서 1% 미만의 매우 낮은 평균 반사율을 나타내며, 반사 방지막이 약한 반사 색상을 나타낸다.

일반적으로 가시광선 영역에서의 최소 반사율을 만들기 위해서 단층 반사 방지막 및 2층 반사 방지막은 가시광선 영역의 중간 정도인 550 nm (green)에 최소 반사율을 맞추고 3층 반사 방지막은 가시광선 전 영역에서 반사율이 최소가 되도록 다층 구조를 설계한다. 그림 4는 AR 필름의 종류에 따른 가시광선 영역에서의 반사 패턴을 나타낸 것이다.¹

또한, 반사 방지막에 사용되는 저굴절층의 구조에 따라 그림 5와 같이 평판형 (flat plane), 나방눈 (moth-eye),² 나노 다공성 (nanoporous),^{3,4} 중공형 (hollow)⁵ 구조로 나눌 수 있다. 평판형의 경우 낮은 굴절률을 나타내기 위하여 저굴절층으로 사용될 수 있는 물질의 제약이 있기에 상대적으로 물질의 제약이 적고 반사 방지 특성이 우수한 막의 제조를 위해 저굴절층의 유효 굴절률을 저하시킬 수 있는 나방눈, 나노 다공성 및 중공형 구조가 제안되었다. 나방눈 구조는 굴절률이 경사형 (gradient)으로 변화

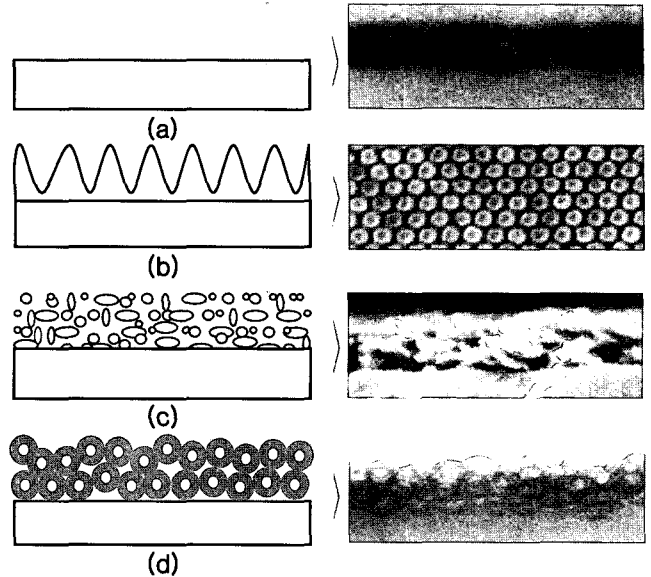


그림 5 저굴절층의 구조에 따른 단층 반사 방지막의 종류. (a) 평판 구조, (b) 나방눈 구조, (c) 나노 다공성 구조, (d) 중공형 구조.

표 2. 반사 방지 필름의 일반적 요구 물성

항목	SPEC. (AG)	SPEC. (Clear LR)	비고
Total transmittance (%)	>92.0	>95.0	입사된 빛의 양에 대해 detector에 들어온 빛의 총량, JIS K 7361-1
Haze (%)	5~30	<0.5	ASTM D 1003
Reflectance (%)	-	<3.0	
Gloss (%)	20~100	-	60° 입사각으로 빛을 조사하여 60° 반사각에서 감지된 빛의 양
Image Clarity (%)	>40	-	JIS K 7105
Pencil Hardness	>3H	>H	ASTM D 3363 (하중 500 g 기준)
Adhesion	5B	5B	Crosscut Test, ASTM D 3359
Scratch	양호	양호	Steel Wool #0000 test (하중 200~1000 g)

되고 규칙적인 구조의 간격은 가시광선 영역의 빛을 산란시키지 않는 크기로 제한되며 주로 나노 임프린트 (nanoimprint)나 홀로그래픽 리소그래피 (holographic lithography)를 통해 제조된다. 나노 다공성 구조는 평면형 저굴절층에 공기주머니 (air pocket)를 넣어 줌으로써 유효 굴절률을 저하시킨 것으로 상분리를 통한 선택적인 에칭이나 스퍼터링 (sputtering)을 이용하여 제조한다. 중공형 구조는 저굴절층 내부에 중공형 실리카 (void silica)를 도입하여 유효 굴절률을 저하시킨 것으로 습식 코팅을 통해 제조 된다.

일반적으로 반사 방지막은 FPD의 최외각 층에 존재하므로 내마모성 (abrasion resistance), 연필경도 (pencil hardness), 내오염성 (antifouling), 부착성 (adhesion) 등의 물성이 요구된다(표 2). 이러한 물성들을 만족시키기 위해서는 각 층에 사용되는 물질의 선택 및 각 층간의 부착성이 매우 중요하다.

4. 반사 방지 필름용 유/무기 복합 코팅재

AG, AR 필름은 일반적으로 투명한 기재 위에 얇은 코팅 층을 형성시킴으로써 눈부심 방지 또는 반사 방지 특성을 부여하게 된

다. 일반적으로 대량 생산에 유리하고, 생산 단가가 저렴하다는 장점을 가지고 있는 습식 코팅을 이용하여 생산을 하게 되는데, 이때는 요구하는 특성을 잘 부여할 수 있는 코팅액의 제조가 가장 중요한 요소가 된다. AG 코팅의 경우에는 표면의 요철을 제어할 수 있어야 하며, 반사 방지 코팅의 경우에는 각 층의 굴절률을 제어할 수 있어야 한다. 또한 디스플레이의 최외각에 노출되는 층이기 때문에 내스크래치 특성이나 내후성같은 특성도 같이 가져야 하는 것도 빼놓을 수 없는 문제가 된다.

이러한 복합적인 특성을 부여하기 위해서는 일반적으로 3가지의 기술이 필요하다. 먼저 코팅재의 기재 및 충전제 재료 합성을 위해서는 무기 및 유기 재료 합성 기술로써 sol-gel technology와 UV 경화형 acrylate 기술이 필요하다. 그리고 굴절률, 전도성, 내스크래치성 등을 조절하기 위하여 사용되는 나노 크기의 무기 충전제 제조를 위한 Milling 기술 및 이들 충전제들을 무/유기 기재 내에 균일하고 안정하게 분산시킬 수 있는 dispersion technology가 필수적이다. 마지막으로 제조된 코팅재의 도포를 위하여 적절한 코팅 방식 및 건조/경화 공정을 선택하고 설계할 수 있는 코팅 공정 개발 기술이 필요하다.

4.1 Anti-Glare(AG) 코팅재

AG 코팅의 경우를 좀더 자세히 살펴보면, 표면에 요철을 형성하는 방법은 크게 두 가지로 구분된다. 표면에 엠보싱 처리를 통하여 AG 효과를 주는 방법과 충전제를 도입하여 표면 요철을 제어하는 방법이 있다. 엠보싱 처리 또한 다양한 방법이 있으나 디스플레이 분야에 많이 적용되고 있는 엠보싱 롤을 이용하는 방법의 경우, 바인더 자체 물질의 고유 물성을 가지면서 눈부심 방지 처리를 할 수 있는 장점이 있는 반면 눈부심 방지 정도의 조절이 어려우며 엠보싱 롤을 제작하는 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있어서 생산에 적용하는 한계를 가지고 있다.

충전제를 도입하는 방식을 살펴보면 사용하는 바인더와 충전제의 종류에 따라서 구분할 수 있는데 첫째, 고분자 유기 충전제를 고분자 바인더 수지에 분산시키는 방법, 둘째, 무기 충전제를 고분자 바인더 수지에 분산시키는 방법, 셋째, 무기 충전제와 고분자 유기 충전제를 혼합하여 고분자 바인더 수지에 분산시키는 방법 등이 있다. 바인더로서는 실리콘계의 열경화형 코팅재와 고분자 계열의 열경화형 코팅재 또는 acrylate 계열의 UV 경화형 수지 등을 사용할 수 있는데, 코팅 막의 강도 및 생산성을 고려하여, UV 경화형 제품이 많이 이용되고 있으며, 여기에 다양한 용매와 유기 충전제 또는 무기 충전제를 ball mill이나 dyno mill, 초음파 분쇄 등을 이용한 분산방법에 의해서 충전제가 첨가된 용액을 제조하게 된다.

이렇게 제조된 용액을 코팅하고 경화하는 과정에서 바인더와 충전제와의 부피 수축율의 차이로 인해 발생하는 요철에 의해서 AG 특성이 부여된다. 충전제의 종류, 크기, 함량 및 코팅액 제조 방식에 의해 요철의 정도를 조절할 수 있고, 또한 눈부심 방지 정도의 변화가 가능하며 저렴한 제조 비용으로 눈부심 방지 처리가 가능한 장점이 있다.

최근에는 디스플레이의 해상도가 증가하면서 형성된 요철에 의해서 이미지의 왜곡을 유발하는 문제가 발생되기 때문에, 표면 조도의 조절이 매우 중요하게 되었다.⁶⁻⁸ 고해상도 디스플레이 이용 제품으로 미세한 표면 요철을 형성하면서, 첨가하는 충전

제의 종류 및 크기와 굴절률을 조절하여 내부 산란을 통한 눈부심 방지 특성을 가지는 고정세 제품이 개발되고 있으며, 내스크래치 특성이 크게 개선된 초경도 제품이 출시되는 등 지속적인 연구가 진행되고 있다.

4.2 Anti-Reflection(AR) 코팅재

기재의 상층에 저굴절 막을 형성시키면, 외부광원의 반사율이 낮아진다는 것은 주지의 사실로 이러한 특성을 이용하여 반사 방지 막을 형성하게 된다. AR 필름의 경우에는 AG 필름과는 달리 투명한 제품으로, 반사 방지 필름 제조가 다소 까다롭다. 그러나 이미지의 선명성이 우수한 장점을 가지고 있기 때문에, 고해상도 또는 고급제품에 많이 적용되고 있는 상황이다. 우선 AR 필름의 구조를 살펴보면 기재의 약한 스크래치 특성을 보완하기 위해서, 내스크래치 특성을 부여하기 위한 하드코팅 층이 존재하게 되며, 그 위에 저굴절 단층만을 이용하여 반사율을 낮춘 2층 구조의 저반사(LR) 제품이 생산되고 있다.

그러나 이럴 경우에는 반사 방지 효과가 2% 내외로 반사방지 효과가 충분하지 않은 문제가 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 하드코팅 층 위에 고굴절층을 코팅하고, 그 위에 저굴절층을 코팅하는 3층 구조의 AR 필름이 제조되고 있는데, 이들은 반사율 1% 수준의 반사 방지 효과가 좋지만, 3층 구조의 AR 필름의 경우에는 광학특성상 특정한 색상을 띄는 문제점이 발생하게 된다. 최근의 AR 필름 시장의 트렌드는 반사 색상을 띄지 않고, 반사율 1% 수준의 AR 필름을 요구하고 있어서, 각 층의 굴절률 및 두께 등을 조절하는, 최적의 광학 설계를 통하여, 반사 색상을 많이 감소시킨 제품이 출시되고 있다.

최근에는 4개의 층을 이용한 AR 필름도 시도되고 있으며, 2층 또는 3층 구조를 이용하여, AR 필름의 반사율 특성을 개선하고자 하는 연구가 진행 중이다. 이러한 변화에 대응하기 위해서는 코팅 막의 굴절률 조절이 용이한 방식으로 바인더 속에 충전제가 첨가되는 형태의 코팅 용액으로 고굴절 및 저굴절 용액이 제조되고 있으며, **그림 6**에 개략적인 코팅 조성을 나타내었다.

고굴절 용액의 경우에는 바인더로서, 생산성과 코팅 막의 강도를 고려한 UV 경화형의 acrylate를 주로 사용하게 된다. 여기에 굴절률이 높은 충전제를 고르게 분산시켜 고굴절 용액을 제조하게 되는데 이때 사용되는 고굴절 충전제로는 굴절률이 높은 무기물을 주로 사용하게 된다. 지르코니아(ZrO_2), 티타니아(TiO_2), Indium Tin Oxide (ITO), Antimony Tin Oxide (ATO), Antimony Zinc Oxide (AZO) 같은 무기 산화물 등이 많이 사용되고

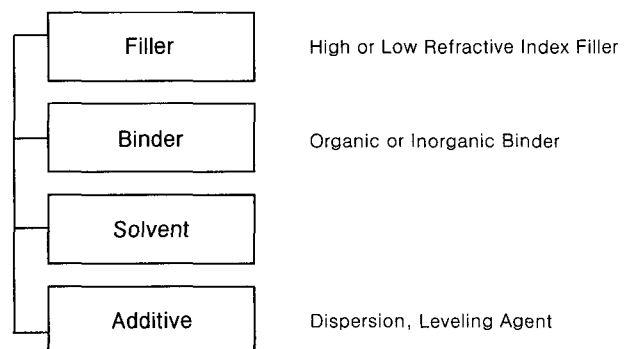


그림 6. AR 코팅재의 일반적 조성.

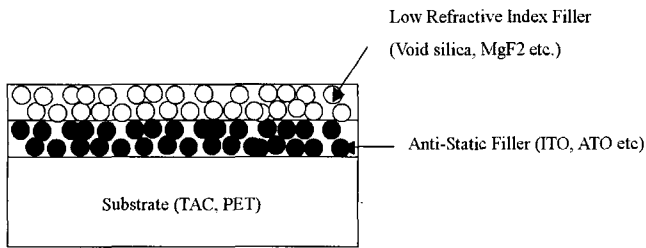


그림 7. AR Film의 구조.

있다. 이중에서도 대전방지 특성을 같이 부여할 수 있는 ITO, ATO 또는 AZO 같은 전도성 산화물을 주로 이용하여, 대전방지 특성과 고굴절 특성을 같이 부여하게 된다. 또한 이들은 가시광선 영역대의 파장에서 투과도가 높아서 투명성이 요구되는 반사 방지 막에 적당하다. 입자들의 종류 및 함량을 조절하게 되면, 굴절률 조절 및 전도도를 조절할 수 있게 된다.

이러한 입자들은 1차 입자 크기가 약 10~20 nm 정도 되는 크기를 가지고 있으며, 분산 용매 안에 분산되어진 2차 입자의 크기는 대략 100 nm 내외의 크기를 가져야 한다. 입자의 크기가 100 nm 이상인 경우에는 입자들에 의한 빛의 산란이 발생하게 되어, 백화 현상이 일어나고, 투과도가 저하되는 문제가 발생하게 된다. 따라서 코팅용액의 제조 시 입자의 응집을 막을 수 있도록 분산제 및 코팅용매 조성을 최적화시키는 것이 매우 중요하다.

반사 방지 막을 형성하기 위해서는 고굴절층 위에 저굴절층을 코팅함으로써 AR 특성을 구현하게 된다.⁹ 그림 7에 일반적인 AR 필름의 구조를 나타내었다.

저굴절 용액의 경우에도 굴절률 조절이 용이한 충전제가 첨가된 형태의 조성으로 제조가 된다. 저굴절 용액은 굴절률이 낮을수록 반사방지 효과가 커지기 때문에, 바인더로서는 굴절률이 낮은 열경화형 실리콘계 바인더가 많이 이용된다. acrylate는 굴절률이 대략 1.5 정도의 수준인데 비하여, 실리콘계 바인더는 1.45 정도의 굴절률을 가진다. 굴절률이 1.45 이하의 값을 가져야 하는 저굴절 막의 형성에 있어서 실리콘계 바인더가 유리하기 때문에, TEOS(tetraethoxysilane)와 같은 단량체를 이용하여, sol-gel 공정을 통해서, 바인더로 사용하게 된다. 여기에 도막의 굴절률을 낮추기 위한 방법으로 저굴절 충전제를 첨가하게 된다. 저굴절 충전제로 많이 이용되는 재료로는 MgF_2 , NaF, CaF_2 같은 플루오라이드 물질이 있으며, 최근에는 중공실리카를 저굴절 충전제로 사용한 반사방지막이 많이 출시되고 있다. 저굴절 용액에 첨가하는 입자의 크기 역시 빛의 산란을 발생시키지 않는 크기인 100 nm 이하의 크기를 가져야 한다. 따라서 저굴절 코팅액 또한 입자의 분산 안정성이 용액을 제조함에 있어서 가장 중요한 요소이다. 최근에는 저굴절 충전제를 이용해서, 바인더를 열경화형에서, 생산성이 좋은 UV 경화형 acrylate로 전환하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있으며, AR 특성 뿐만 아니라, 내오염이나 지문방지 특성도 같이 부여하는 것이 요구되고 있어서 저굴절, 고기능의 코팅액의 개발이 중요하게 되고 있다.

5. 반사 방지 필름 제조 공정

FPD용 부품 소재인 편광판이나 PDP 필터 등의 제품이 롤

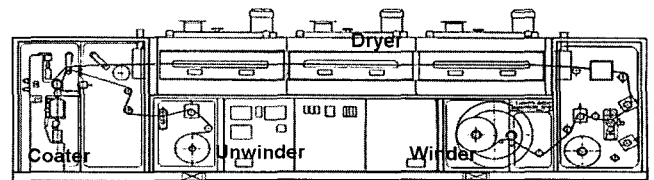


그림 8. 롤 코팅기 구조.

(roll) 코팅 공정으로 생산되기 때문에 이 곳에 사용되는 표면 처리 광학 필름 역시 롤 코팅 공정으로 제조되어 진다. 박막 광학 코팅에 적합한 코팅은 건식 코팅과 습식 코팅 방법이 있다. 건식 코팅 방식은 CVD(chemical vapor deposition)나 이온 빔 스퍼터링 등이 있으며 습식 코팅 방식에는 microgravure coater, direct roll coater, reverse roll coater, capillary coater, bar coater 등 다양한 방식이 적용되고 있다. 건식 코팅 방식은 고품질의 반사 방지 제품을 제조 시 적용되고 있으나 장치비가 고가이고 생산 속도가 늦은 단점으로 인하여 고품위 제품 외에는 FPD 부분에서의 응용 범위는 그리 넓지 않다. 본 고에서는 범용적으로 사용되고 있는 습식 코팅 방식의 박막 코팅기에 대해서 간단히 설명을 하겠다.

롤 코팅은 벽지, 장판 등의 기존 산업 소재에서 많이 적용되고 있던 코팅 방식으로 크게 4개의 영역으로 구분되어 진다. 기재 원단이 장착되어 코팅부로 전달되는 언와인더(unwinder)부, 액 점도와 코팅 두께에 맞게 선정된 코팅기로 액을 기재 필름에 전사하는 코팅부, 용제 휘발 및 경화 공정을 거치는 건조부, 고상 코팅층이 형성된 필름을 감아서 제품으로 준비되는 와인더(winder)부로 되어 있다(그림 8).

광학용 코팅 필름은 타 제품과 달리 코팅 두께 편차가 0.1% 내의 정밀 코팅으로 제조되어야 한다. 예를 들어 부분적으로 코팅 두께의 차이가 생기면 AG의 경우 haze 값이 달라져 육안 관찰 시 표면 얼룩이 관찰된다. 또 AR의 경우 다층 박막 구조로 반사광의 소멸 간섭을 유도하게 되는데 국부적 두께 편차는 광 위상차의 이탈을 일으키게 되며 이는 반사율 뿐만 아니라 반사 색감의 편차를 발생시킨다. 따라서 정밀 코팅에 있어 coating head의 선정이 매우 중요하다.

여기서는 광학용 박막 코팅기중 가장 많이 사용되는 4가지에 대해서 간략히 설명을 하겠다.

5.1 Microgravure Coater¹⁰

Microgravure coater는 박막 코팅용으로 가장 많이 알려졌으며 저점도 코팅액에 적합한 coater이다. AR 필름처럼 수십 nm의 코팅을 정밀하게 조절하여 코팅할 수 있다. 물의 표면에 가는 홈이 새겨져 있는 형태로 기존 gravure 롤과 비슷하나 물의 직경이 20~50 mm 정도로 기존 gravure 롤에 비해 작은 차이가 있다. 홈의 깊이와 라인 속도에 대한 코팅 물의 속도비에 의해 코팅층의 두께가 조절되는데 직경이 작아서 코팅액과 기재 필름과의 접촉 면적을 최소화 할 수 있어서 박막 코팅이 가능하고 gravure coater와 달리 back roll이 없기 때문에 깨끗한 표면 평활성을 가지게 된다. 그러나 코팅액이 대기중에 노출되어 있고 액이 순환되면서 용제 휘발에 따른 코팅액의 성분 변화가 발생하는 단점을 가지고 있다(그림 9).

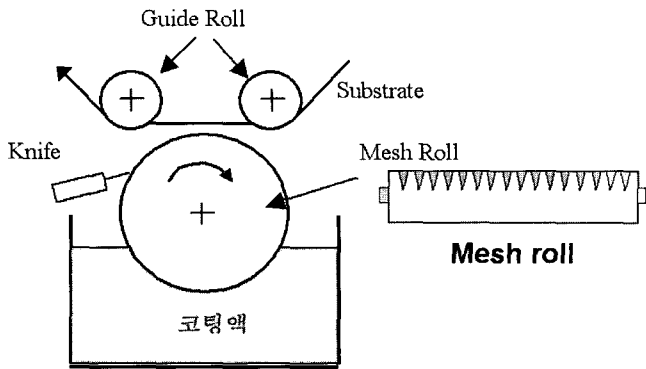


그림 9. Microgravure Coater의 구조.

5.2 Capillary Coater

Capillary Coater는 모세관 현상을 이용하여 코팅하는 방식으로 수~0.1 마이크로까지의 초박막 코팅이 가능하다. 자연 급액 방식에 의한 완전 무백동 급액이 가능하기 때문에 평활한 코팅면을 얻을 수 있으며 코팅두께에 비교하여 수 100배의 코팅 갭을 가지는 장점이 있는 반면 수지 특성에 대한 제약이 많으며 최고 코팅속도의 제한도 있다(그림 10).

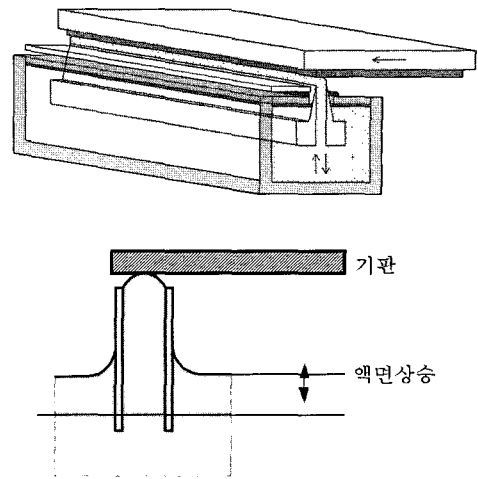


그림 10. Capillary Coater 구조 및 코팅방식.

5.3 Rod Coater Mayer(BAR)

이 방식은 정해진 두께의 매끄러운 코팅면을 얻을 목적으로 작은 직경의 막대로 기계에 코팅액을 도포하는 것이다. 막대의 직경은 6~15 mm 정도로 직경 0.1~0.6 mm 정도의 가는 와이어가 틈새 없이 감겨져 있으며, 코팅 시 막대는 낮은 속도로 회전한다(그림 11). 코팅두께는 와이어와 기재사이의 공간크기에 따라 결정되며, 와이어의 직경이 작을수록 코팅두께 또한 작다. 또한 이 코팅방식은 5 m 너비 이상의 대면적 박막 코팅에도 적용 가능하다.

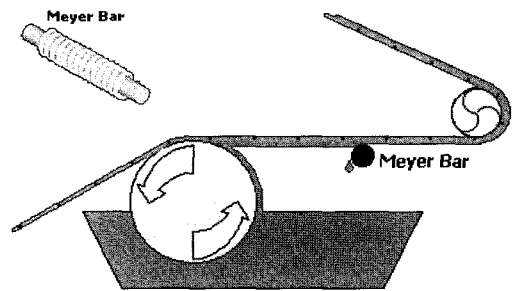


그림 11. Rod (Mayer Bar) Coater의 구조.

5.4 Roll Coater

이 코팅방식은 고체실리콘의 박막을 코팅할 목적으로 발전되어 왔다. Roll coater는 액 공급부로부터 액 전달 방향순서로 4개의 롤, 즉 fountain roll (F. roll), applicator roll (A. roll), metering roll (M. roll), backing roll (B. roll)로 이루어져 있다(그림 12). 액 공급부는 F. roll, M. roll, 그리고 두 개의 칸막이로 이루어진 공간 하단에 위치하고 있다. 액 공급은 미세한 속도차이로 진행방향으로 회전하는 롤을 따라 이루어지며 이 속도차이에 의해 코팅두께가 결정된다. 마지막으로 B. roll로 유도되는 기재에 코팅액이 전달된다. 코팅두께는 각 롤의 회전속도 비를 다르게 하여 조절될 수 있고 코팅제품의 교체 시 롤을 바꿀 필요 없이 코팅조건을 쉽게 변화시킬 수 있다는 장점이 있다.

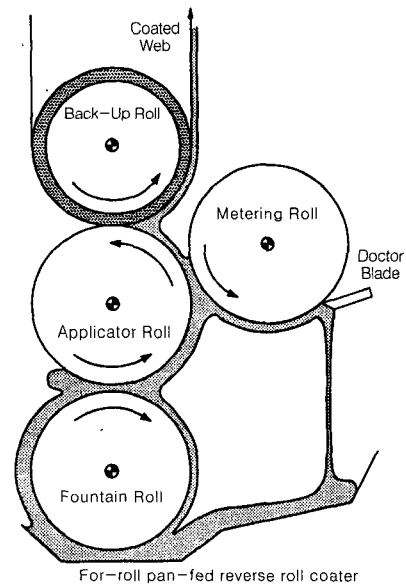


그림 12. Roll Coater의 구조.

AG의 경우 단층 코팅이기 때문에 한 라인에 한 coating head가 장착되어 있지만 다층 코팅인 AR의 경우 2 coating head 방식이나 3 coating head 방식을 취하기도 한다. 즉, unwinder, winder 각각 1개에 coating head를 2~3개씩 갖추는 방식인데 경우에 따라 oven과 경화기도 코팅 head마다 설치되기도 한다. 이 방식은 수율 및 생산 속도 측면에서는 장점을 가지고 있지만 각 층의 두께 조절 등의 검사 system의 보완이 필요하다.

6. 반사 방지 필름 시장 및 연구 개발 방향

광학용 제품의 경우 원료 입고에서부터 제품 출하까지 모든 공정에서의 청정도 유지가 필수적이며 국부적으로 코팅부에 청정도를 강화하기도 한다. 또한 완성된 제품에 대해서는 품질 관리를 철저히 하여 불량 제품이 유출되지 않도록 관리해야 한다.

AG 필름은 2001년도까지 LCD 분야에서 거의 100% 사용되어 왔다. 하지만 2002년부터는 표면에 요철이 없는 clear hard와 그 위에 저굴절층을 도포한 clear LR 제품이 고급 제품에 적용되기 시작했다. 반면 LCD의 대형화가 가능해지면서부터 활성

화된 LCD TV 시장에서는 향후 AG/LR 제품이 많이 적용될 것으로 예상된다.

AR 필름은 주로 PDP 필터에 많이 적용되고 있으며 100 nm 정도의 초박막을 정밀하게 도포하여야 하므로 초기에는 sputtering과 같은 진공 증착법을 이용하여 제조하였다. 하지만 진공 증착법의 높은 투자비와 낮은 생산성으로 인하여 현재는 습식 플코팅으로 제품이 개발되어 적용중이다.

표 3은 이러한 AG와 AR 필름의 시장 규모를 나타내고 있다. 표 3에서 볼 수 있듯이 2005년 기준으로 생산량 측면에서는 보급형인 AG가 약 77%로써 주를 이루고 있으나 시장 규모 측면에서는 AR의 높은 판매가(AG의 약 5배)로 인해 그 규모가 AG 시장 규모보다 더 크음을 알 수 있다.

표 4는 AG와 AR 필름을 생산하는 업체와 각 사의 시장 점유율을 나타내고 있다. 먼저 AG 필름 시장을 보면 시장의 약 90%를 일본 업체들인 Dai Nippon Printing과 Nitto Denko가 점유하고 있다. Dai Nippon Printing은 2003년도에 생산 능력을 2배로 키워 major 업체로서의 위치를 지키고 있으며 Nitto Denko는 자사 AG 필름을 자사의 편광판에만 적용하는 정책을 사용하고 있으며 Clearview라는 상품명인 AG/LR 신제품을 선보이고 있다. Lintec은 자사의 AG 필름을 전량 Sumitomo Chemical에 납품하는 관계를 맺고 있다. 이러한 AG 시장에 진입한 국내 회사로서는 LG 화학과 ACE-Digitech 그리고 대만 업체인 Optimax Technology가 있다. 현재로서는 아직 시장 점유율이 적으나 향후 LG 화학과 Optimax는 계속적으로 이 분야에 대한 투자가 이루어질 것으로 전망되고 있다.

AR 필름의 경우에도 일본 업체인 Nippon Oil & Fat, Asahi Glass 그리고 Sumitomo Osaka Cement가 주축이 되어 PDP 필터용 시장을 지배하고 있으며 전통적으로 LCD 편광판 분야의 선두 업체인 Fuji와 Nitto가 LCD용 AR 필름 시장을 주도하고 있다.

표 3. AG, AR의 시장 규모

		2003	2004	2005	2010	2015
AG film	^a Volume	33.0	47.2	65.1	141.5	199.3
	^b Value	181	262	344	576	644
AR film	Volume	9.1	14.1	19.2	44.2	68.8
	Value	260	404	515	941	1,275

^amillions of square meters

출처: SRI consulting 2005

^bMillion dollars

표 4. AG, AR 필름 생산 업체 및 시장 점유율.

AG Film		AR Film					
For LCD		For LCD		For PDP		For Other Areas	
Company	Share(%)	Company	Share(%)	Company	Share(%)	Company	Share(%)
Dainippon Printing	52	Fuji Photo Film	7.7	Nippon Oil & Fats	21.6	Nippon Kayaku	5.1
Nitto Denko	42	Nitto Denko	7.7	Asahi Glass	10.8	Nippon Petro chemical	3.6
Lintec	4	Toppan Printing	5.1	Sumitomo Osaka Cement	7.2	Others	27.9
Others	2	Nidec	3.3				

출처: SRI Consulting 2005.

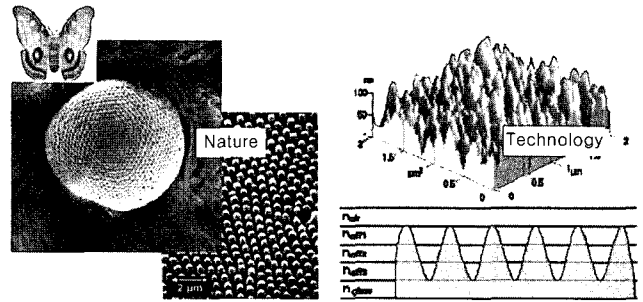


그림 13. Single layer AR 필름 (Moth eye 구조).

표 3에서 보듯이 AG 필름은 2015년까지 꾸준한 성장세를 보이며 보급형 반사 방지 필름으로 위치를 유지할 것으로 보이나 급격히 떨어지는 FPD 가격으로 인해 생산성 및 제조 원가를 낮추는 것이 산업계에서는 주요 이슈로 떠오른다. 한편 AR 필름의 경우는 그 성능면에서 AG 필름을 능가하기에 수요는 계속적으로 증가하나 높은 판매가로 인하여 그 성장 속도에 제한을 받고 있는 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 여러 기업체 연구소에서는 다층 AR 필름 대신 단층 AR 필름을 개발하는데 주력하고 있다. 즉 일반적으로 3층 이상을 요구하는 AR 필름을 단층으로 구현함으로써 생산 수율 및 단가를 낮추고자 하는 것이다.

이러한 단층 AR 필름의 제작을 위한 방법 중 하나로 가장 주목을 받고 있는 것은 그림 5(b)에 제시되었던 나방눈 방식이다. 이것을 보다 자세히 설명하면 그림 13에¹¹ 있듯이 윗부분부터 아래 부분으로 갈수록 공기 층이 적어지므로 굴절률이 올라가는 형태의 gradient를 지닌다. 이러한 구조는 현재 AR 필름을 제조할 때 사용하는 저굴절층/고굴절층 구조를 단층으로 만들 수 있는 이상적 형태이다. 이러한 연구는 현재 Degussa,¹¹ Autotype 등의¹² 기업체에서 활발히 진행되고 있다. 이러한 나방눈 구조는 AR 효과 이외에도 연꽃 효과(lotus effect)에 의해 self cleaning 효과를 부여할 수도 있다.^{11,13}

상기에 언급된 나방눈 구조를 제작하기 위하여 홀로그래프 등의 여러 가지 방법이 시도되고 있으나 현재까지는 대면적화 및 생산 속도 측면 등에서의 단점들로 인하여 그 적용 범위는 한정되어 있는 실정기에 많은 기업 연구소들이 문제점 해결을 위한 연구를 진행중이다.

7. 결론

현대 사회에 있어서 FPD 산업은 그 중요도에 있어서 그 어느 산업보다 각광을 받고 있으며 LG, 삼성 등의 한국 기업들이 세계 시장 점유율 측면에서 일본 기업들을 추월한 상태이다. 하지만 아직 디스플레이용 소재 분야에서는 국산화율이 LCD 분야에서는 약 50%, 그리고 PDP 분야에서는 약 30%에 머물고 있는 상태이다. 국제적인 기업들간의 가격 경쟁이 심화되고 있는 현 상황에서 이러한 소재 국산화는 한국 기업들이 현재 지니고 있는 우위를 지켜가기 위해서는 가장 중요한 이슈들 중에 하나이며 그 중에서도 광학 필름 분야는 디스플레이 분야에서 가장 국산화가 시급한 분야이다. 현재 LG 화학을 비롯한 국내 기업들이 소재 국산화를 위하여 많은 노력을 하고 있으며 산학 협동 과제도 활발히 진행되

고 있는 상황이다. 그리고 이러한 광학 필름 분야에서 기능성 코팅재 제조 및 코팅 공정 기술은 platform technology에 속하기에 생산성과 기술적 차별화를 지닌 코팅 기술의 확보는 필수적이라 생각된다.

참고문헌

1. S. Bäumer, *Handbook of Plastic Optics*, Chap. 6, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co, kGaA, Weinheim, 2005.
2. A. Gombert, *et al.*, *Thin Solid Film*, **351**, 73 (1999).
3. J. S. Chapin, *Vacuum Technol. Jpn.*, 37 (1974).
4. S. Walheim, *et al.*, *Science*, **283**, 520 (1999).
5. M. Komatsu, *et al.*, *IDW'02*, 603 (2002).
6. D. L. Dunkelberger and S. Fitzwater, *ANTEC*, 725 (1989).
7. S. Kobayashi, H. Shibata, and Y. Takahashi, *IDW'99*, 391 (1999)
8. G. Furui, T. Matsuoka, Y. Iwata, N. Nakamura, and S. Umise, *IDW'99*, 399 (1999)
9. D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidsion, J. M. Boulton, and G. Teowee, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **218**, 10.113 (1997)
10. Iwasaki Takashi, Japan Patent 2001-104852A (2001)
11. http://www.degussa4automotive.com/automotive/en/downloads.Par.0006.downloads.0003.myFile.tmp/Surface_Functionality_through_Modern_Processing.pdf.
12. <http://www.autotype.com/autotype.nsf/webapplicationsasia/FlatPanelDisplays>.
13. http://www.botanik.uni-bonn.de/system/bionik_flash_en.html.