무반사 코팅을 위한 MgF_2 나노입자 합성과 박막 부착력 향상을 위한 연구

송병관^{1,2} · 정재용¹ · 조영래^{2,*} · 나종주³ · 김정완⁴ · 김영국^{1,*}

¹재료연구소 분말/세라믹연구본부

²부산대학교 재료공학부

³재료연구소 표면기술연구본부

⁴삼양옵틱스(주)

Synthesis of MgF_2 Nanoparticles for Improved Anti-Reflective Coating

Byung-Kwan Song^{1,2}, Jae-Yong Jung¹, Young-Rae Cho^{2,*}, Jong-Joo Rha³,
Jeong Wan Kim⁴, and Young-Kuk Kim^{1,*}

¹Powder & Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

³Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea

⁴Samyang Optics CO., LTD, Changwon 51343, Republic of Korea

Abstract: Anti-reflective (AR) coatings are popular because they offer high durability with effective reflectance and glare reduction, and they can endure both physical and environmental damage. Magnesium fluoride (MgF_2) has been used as a nanoparticle coating on AR coating materials by many researchers because they exhibit high transmittance and antireflection characteristics in the visible region, due to its low refractive index. When using MgF_2 nanoparticles on a coated AR film, however, a binder is needed to improve abrasion resistance because the binding strength between particles is weak. In this study, AR coating films were prepared by adding MgTFA as a precursor to improve the adhesion resistance of the AR coating films. The AR coating films were characterized by UV-Vis, XRD, TEM, as well as viscosity and abrasion tests. The binder added to MgF_2 to improve the bonding strength between the particles showed excellent durability. The MgF_2 with added binder had a stronger film strength than a binderless MgF_2 film, even at low drying temperatures. It also exhibited lower reflectance. These characteristics are expected to be valuable for camera lenses, for thin films that require high light extraction efficiency, and in anti-reflection films on solar cell surfaces.

(Received December 9, 2019; Accepted January 7, 2020)

Keywords: anti-reflective, coatings, MgF_2 , binder, thin film

1. 서 론

반사방지(AR) 코팅은 광학유리의 표면에서 반사되는 빛을 줄여 유리 기관의 광투과율을 높이는 기술로, 안경렌즈 및 카메라렌즈 같은 투명 소재뿐만 아니라 높은 광 투과 특성을 가져야 하는 디스플레이 패널 및 고효율 태양전지 소재 등의 전자 소자 기술에 응용되고 있다 [1,2]. 반사를

을 최소화시키기 위해서는 입사광 파장의 1/4 두께를 갖는 코팅막을 유리 기관에 코팅하여 유리 기관 표면에서 반사되는 빛의 파장과 코팅막 표면에서 반사된 빛의 파장이 상쇄 간섭을 일으켜야 한다. 이때 상쇄 간섭을 위해서는 반사 방지 코팅막의 굴절률(refractive index, n)이 기관 굴절률의 제곱근과 동일하여야 한다 [3,4]. 일반적으로 사용되는 광학유리의 경우 굴절률이 1.5 ~ 1.6 범위의 값을 가지므로, 파장의 1/4 두께로 상쇄간섭을 통해 반사율을 최소화시키려면 1.26 정도의 굴절률을 가지는 소재가 필요하다 [5]. 그러나 저굴절률 소재인 이플루오르화 마그네슘(MgF_2)의 경우에도 굴절률이 1.38이기 때문에 단일층 코팅으로는 최소반사율을 위한 굴절률 조건을 만족하지 못한다 [6]. 최

- 송병관: 석사과정, 정재용·나종주·김영국: 연구원, 김정완: 대리, 조영래: 교수

*Corresponding Author: Young-Kuk Kim

[Tel: +82-55-280-3343, E-mail: voice21@kims.re.kr]

*Corresponding Author: Young-Rae Cho

[Tel: +82-51-510-2389, E-mail: yescho@pusan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

근 MgF_2 나노입자를 이용하여 자연계에서 가능하지 않은 1.26의 초저굴절률을 구현하는 연구가 보고되고 있으며, 이는 코팅층 내 나노입자의 적층으로 인해 MgF_2 입자간 기공이 발생하게 되고 코팅층의 유효굴절률을 1.3이하로 감소시킬 수 있기 때문이다 [7].

무반사 코팅층은 광학렌즈와 공기 간 계면에 위치하므로 외부충격에 견디기 위해서는 어느 정도의 내마모성이 요구되지만 MgF_2 나노입자로 코팅된 반사 방지 코팅막은 입자간의 결합력이 약하기 때문에 내마모성이 좋지 않다 [8,9]. 내마모성을 향상시킬 목적으로 결합제로 SiO_2 를 사용하고 있으나 [8,10-14], 굴절률이 큰 SiO_2 ($n=1.5$)를 결합제로 사용하게 되면 내마모성은 증가하지만, MgF_2 입자에 비하여 코팅층의 굴절률이 높아지기 때문에 투과도가 저하되는 경우가 많다. Sol-Gel 공정등으로 MgF_2 다공질층을 형성시켜 반사 방지 코팅 용액을 제조하는 경우에도 기공형성 물질을 넣어 기공도 달성은 가능하지만 구조적인 불안정으로 인해 내마모성이 떨어진다 [9].

본 연구에서는 MgF_2 나노입자를 이용하여 낮은 반사율과 높은 내마모성을 동시에 갖는 반사 방지 코팅 막을 제조하고자 하였다. MgF_2 나노입자 코팅층의 내마모성 향상을 위해 열처리후 MgF_2 형성이 가능한 MgTFA (magnesium trifluoroacetic acid)를 내마모성 향상을 위한 결합제로 사용하였다. 제조된 반사 방지 용액은 스핀 코팅법에 의해 유리 기판에 코팅되었으며, 코팅 용액의 점도 측정을 통하여 용액의 유동 특성을 확인하였으며, 반사 방지 코팅막의 성능을 향상 시키기 위하여 바인더 사용에 따른 반사율과 내마모성을 평가하였다. 그 결과 바인더를 사용한 MgF_2 나노입자 코팅막은 0.097%의 낮은 반사율을 나타내었으며, 내마모성은 국제규격인 ISO 9211-4에 부합하면서도 1.26 (633 nm)의 굴절률 확보가 가능하였다.

2. 실험방법

2.1 MgF_2 합성

MgF_2 를 합성하기 위하여 초산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) 8 mmol과 48.3 ml의 메탄올을 5분 동안 교반했다. 그리고 불화수소산 (HF , Sigma-Aldrich, 99%) 0.031 mol과 11.6 ml의 메탄올의 혼합용액을 마그네슘 아세테이트와 메탄올 혼합용액에 넣고 15분 동안 교반했다. 그 다음 오토클레이브에 넣고 140 °C 오븐에서 24시간 열처리를 하였다. 열처리가 끝난 용액을 비커(beaker)에 담고, 75 °C의 실리콘 오일에 넣은 후 핫플레이트에서 180 rpm의 스핀속도로 완전히 농축시

킨다. 농축시킨 용액에 메탄올 10 ml와 IPA 20 ml를 넣으면 MgF_2 코팅 용액이 만들어진다.

2.2 바인더 합성과 코팅용액 제작

MgTFA 를 합성하기 위하여 초산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) 8 mmol과 메탄올 10 ml를 5분 동안 교반했다. TFA (Trifluoroacetic acid, Sigma-Aldrich, 99%) 0.031 mol를 마그네슘 아세테이트와 메탄올 혼합용액에 넣고 75 °C의 실리콘 오일에 넣은 후 핫플레이트에서 180 rpm의 스핀속도로 완전히 농축시킨다. 농축시킨 용액에 메탄올 10 ml를 넣으면 바인더 용액이 만들어진다.

2.3 반사방지 코팅막 제조

합성된 코팅용액을 이물질 제거를 위해 주사기 필터를 이용하여 스핀코팅 하였다. AR 코팅막의 제조는 스핀코터 기계 (spin process controller, MIDAS)를 이용하여 (온도 :25 습도:22%)에서 진행되었다. 스핀코팅의 속도는 1000 rpm이며 250도에서 1h 동안 경화하였다. 유리기판은 코팅 전 불순물 제거를 위해 중성세제, IPA, Acetone, Ethanol 순서로 세척하였다.

2.4 반사방지 코팅막의 특성 분석

가시광 영역의 파장 범위에서 자외-가시선 분광 광도계 (UV-Vis)를 이용하여 45도의 입사각으로 유리 기판과 MgF_2 박막의 반사율을 측정하였다. 반사 방지 코팅용액의 유동 특성을 확인하기 위해 점도를 측정하였다. 합성된 MgF_2 의 결정화 특성을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기 (XRD Rigaku D-max 2500, Japan)를 사용하였고 또한 전계 방사형 투과 현미경 (Field Emission Transmission Electron Microscope, TEM 2100F, JEOL)를 통하여 합성된 MgF_2 의 크기 및 형상 등을 분석하였다. 마지막으로 왕복 운동 마모 시험기를 사용하여 코팅막의 내마모성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반사 방지 코팅막의 광학 특성

빛은 매질을 통과할 때 굴절률 차이에 의해 매질 표면에서 반사가 일어난다. 이러한 반사를 최소화 시키기 위하여 특정한 굴절률을 갖는 물질을 반사 방지 코팅막으로 사용한다. 반사 방지 코팅막의 두께(d)와 빛의 파장(λ)이 $d = \lambda/4n$ 의 관계식을 만족할 때 식 (1)과 같이 빛의 반사율을

Fig. 1. The calculated reflectivity of MgF_2 samples according to the thin film thickness by the equation (a). The reflectivity according to thin film thickness and wavelength (b).

표현할 수 있다 [15].

$$R(\%) = \frac{(n_o n_s - n^2)^2}{(n_o n_s + n^2)^2} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 n , n_s , n_o 는 각각 반사방지 코팅막의 굴절률, 기판의 굴절률, 공기의 굴절률이다. 반사율을 최소화시키기 위해서는 $n_o n_s = n^2$ 의 조건의 만족되어야 하며 굴절률이 1.5~1.6인 유리를 기판으로 사용하는 경우 1.2~1.3범위의 굴절률을 가지는 코팅층이 요구된다. 코팅층의 두께 및 굴절률에 따른 반사율의 변화를 그림 1(a)와 같이 식 (1)에서 구한 값으로부터 나타내었다. 반사율 계산 결과 가시광선 영역에서는 100~125 nm의 박막의 두께를 가질 때 가장 낮은 반사율을 얻을 수 있다(그림 1(b)). 목표로 하는 반사방지 코팅막의 두께를 100~125 nm로 설정하고 실험을 진행하였다.

반사방지 코팅막을 제조하기 위하여 수열합성을 이용하여 MgF_2 나노입자 용액을 제조하였다. 형성된 MgF_2 의 결정 구조를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 하였으며 그 결과를 그림 2(a)에 나타내었다. X선 회절 분석 결과 모든 특성 피크가 MgF_2 (JCPDS 카드 번호 72-2231)의 표준 값과 일치하는 정방정(tetragonal) 구조를 가지는 것을 알 수 있으며, 다른 결정상은 관찰되지 않았다. 또한 X선 회절 피크의 넓은 반치폭으로부터 수열합성 공정으로 얻어진 MgF_2 가 MgF_2 나노입자인 것을 확인할 수 있다. 제조된 MgF_2 나노입자 코팅 용액의 유동 특성을 확인하기 위해 용액의 점도를 30일 동안 상온에서 측정하였다(그림 2(b)). 박막의 두께는 용액의 유동 특성에 의존하기 때문에 점도의 변화로 박막의 두께가 달라지게 되면 광학 특성 또한 변하게 된다[9]. 코팅 용액 제조 후 3일까지는 점도의 변

Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of MgF_2 nanocrystals (a). Viscosity of an MgF_2 solution prepared from the reaction of Mg_2 with HF as a function of sol age (b). Transmission electron micrograph of MgF_2 nanoparticles (c),(d).

화가 없지만 3일이 지난 후에는 점도가 높아지게 되는 것을 확인하였으며 제조된 용액은 3일 이내 사용하는 것이 적합하다는 것을 알 수 있었다. 제조된 MgF_2 나노입자의 미세구조를 투과 전자 현미경으로 확인하였다(그림 2(c),(d)). MgF_2 나노입자의 크기는 7~11 nm로 구상의 형태를 이루고 내부 기공을 확인할 수 있다. 이러한 내부 기공은 나노입자의 자가조립으로 인해 형성되는 것으로 보고되고 있다 [16-18].

MgF_2 나노입자 반사 방지 코팅막의 반사 방지 효과는 코팅되지 않은 유리 기판과 MgF_2 나노입자 반사 방지 코팅막의 표면을 보면 알 수 있다(그림 3). 코팅되지 않은 유리 기판인 그림 3(a)는 빛의 반사 정도가 높아 눈부심

Fig. 3. Anti-reflective effect of (a) bare glass and (b) MgF₂ nanoparticles AR coated glass. The reflectance spectrum of the bare glass and MgF₂ nanoparticles AR coated glass (c).

강도가 강한 반면, MgF₂ 나노입자가 코팅된 유리 기판 그림 3(b)는 반사 정도가 낮아 눈부심 강도가 약해져 글자를 명확하게 확인할 수 있다. 또한 반사 방지 코팅막에 의해 낮아진 반사율을 확인하기 위해 코팅되지 않은 유리 기판과 MgF₂ 나노입자 반사 방지 코팅막의 반사율을 그림 3(c)에 나타내었다. 그림 3(c)와 그림 1(a)의 계산값 차이는 스핀코팅 특성상 박막의 불균형으로 인해 나타나는 것으로 사료된다. 코팅되지 않은 유리 기판과 MgF₂ 나노입자 반사 방지 코팅막의 최저 반사율은 각각 약 4% 및 0.2%로 나타났다. MgF₂ 나노입자 반사 방지 코팅막은 코팅되지 않은 유리 기판에 비해 약 3.8%의 최저 반사율이 낮아졌다.

3.2 반사 방지 코팅막의 바인더 첨가에 따른 영향

기존의 MgF₂ 나노입자 코팅막의 경우 이미 낮은 반사율을 가지고 있지만 첨가제로 바인더를 사용하여 더 낮은 반사율을 확보하고자 하였다. 바인더 첨가에 따른 반사 방지 코팅막의 변화를 알아보기 위하여 반사 방지 코팅막의 특성을 분석하였다. MgF₂ 나노입자 반사 방지 코팅막 두께에 따른 반사율 계산 결과와 같이 약 100 nm의 MgF₂ 나

Fig. 4. Thin film thickness for MgF₂ nanoparticles (a) and MgTFA (b) determined by transmission electron microscope image. The reflectance spectrum of the MgF₂ nanoparticles and MgTFA AR coated glass (c).

노입자 및 바인더를 첨가한 MgF₂ 나노입자 반사 방지 코팅막을 제조하였다(그림 4(a),(b)). 바인더 첨가에 따른 반사 방지 코팅막의 반사율을 그림 4(c)에 나타내었다. 기존 MgF₂ 나노입자 반사 방지 코팅막과 비교하여 바인더를 첨가한 반사 방지 코팅막의 최저 반사율은 0.097%를 기록하였으며 가시광 영역에서 낮은 반사율을 확인할 수 있다. 이러한 반사 특성은 코팅막에 남아있는 불화수소산이 소결 과정에서 제거되고 공극률의 상승으로 인해 향상된 것으로 사료된다 [9]. MgF₂ 나노입자의 굴절률은 실리콘웨이퍼 위에 박막상태로 엘립소메트리에 의해 측정되었으며 약 1.26(633 nm)의 굴절률을 확보하였고 바인더를 첨가한 MgF₂ 나노입자의 굴절률도 약 1.26(633 nm)으로 MgF₂ 나노입자와 비슷한 값을 나타내었다.

3.3 반사 방지 코팅막의 기계적 특성

반사 방지 코팅막의 부착성(adhesion)을 확인하기 위해 내마모성 시험을 진행하였다. 내마모성 시험은 내마모성 측정기를 이용하였고 내마모성 시험으로는 모래 낙하, 분사, 왕복 운동, 평판 회전, 양륜 구동 마모 시험이 있으며 박

Fig. 5. Results of abrasion resistance test (Felt 1 x 1 cm, 5 N x 200 stroke) of (a) MgF_2 nanoparticles and (b) MgTFA AR coated glass.

막의 경도와 유리 기판인 점을 고려하여 가장 적합한 왕복 운동 마모 시험을 선택하였다. 왕복 운동 마모 시험에서 시료의 준비는 특별히 규정이 없는 때에는 시험 전에 표면을 깨끗하게 한 후 원칙적으로 온도 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대 습도 65% 이하로 유지된 실내 또는 항온·항습조 내에서 실시하였고, 시험 장치는 견고한 실험대에 정확하게 수평으로 놓고, 또한 시험할 때 수반되는 진동 등에 의한 움직임이 생기지 않도록 안정된 상태를 유지시켰다. 이후 시료를 고정시키고 무명천이나 지우개를 사용하여 일정한 힘과 방향으로 왕복 운동을 하며 마찰로 인한 표면의 스크래치의 발생 유무로 반사방지 코팅막의 경도를 확인하였다. 5N의 힘으로 200 stroke 실시 하였다.

기존의 MgF_2 나노입자 코팅은 우수한 반사율을 가지지만 입자간의 약한 결합력으로 인해 내마모성이 좋지 않기 때문에 결합제로 바인더를 사용하여 내마모성을 향상시키고자 하였다. MgF_2 나노입자가 코팅된 유리 기판 그림 5(a)은 표면에 스크래치가 많은 반면 유리 기판 그림 5(b)은 바인더의 사용으로 내마모성이 향상되어 표면에 스크래치가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 바인더가 사용된 반사 방지 코팅막의 입자는 선형 구조로 인해 밀집되어 기공의 부피가 감소하여 표면에서 높은 기계적 특성이 나타나는 것으로 판단된다.

4. 결 론

초산마그네슘 (magnesium acetate tetrahydrate)과 불화수소산 (hydrofluoric acid)을 메탄올에 녹여 수열합성법으로 MgF_2 나노입자를 합성하였다. 낮은 반사율의 반사 방지 코팅막을 얻기 위하여 박막 두께에 따른 반사도 공식을 사용하였고 이상적인 반사방지 코팅막의 두께인 100 ~ 125 nm를 얻고자 하였다. XRD 측정 결과로부터 MgF_2 의 결정 구조를 알 수 있었으며 넓은 반치폭으로 인해 MgF_2 나노

입자인 것을 확인하였고, TEM 측정 결과 7 ~ 11 nm의 비교적 균일한 나노입자의 크기 및 박막의 두께 그리고 내부 기공을 확인할 수 있었다. 그 결과 0.15%의 최소 반사율을 까지 줄일 수 있었으며 MgTFA 를 바인더로 사용하여 MgF_2 나노입자의 결합력을 상승시켜 반사 방지 코팅막의 내마모성을 더 향상시킬 수 있었다. 이와 같은 반사방지 나노입자는 다양한 종류의 곡면 렌즈에 사용하여 반사방지 코팅층을 만들 수 있으며 태양전지의 효율 증가, LED의 출력 향상 등에 사용할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 연구는 2019년 재료연구소 연구비 지원(PNK 6040)에 의해 수행 되었습니다.

REFERENCES

1. L. Ye, Y. Zhang, X. Zhang, T. Hu, R. Ji, B. Ding, and B. Jiang, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **111**, 160 (2013).
2. H. Nagel, A. G. Aberle, and R. Hezel, *Res. Appl.* **7**, 245 (1999).
3. Ö. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, H. E. Çamurlu, M. Asiltürk, and E. Arpaç, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3130 (2011).
4. W. Glaubitt and P. Löbmann, *J. Eur. Ceram Soc.* **32**, 2995 (2012).
5. M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, and F. Placido, *Opto-Electron. Rev.* **21**, 233 (2013).
6. J. Moghal, S. Reid, L. Hagerty, M. Gardener, and G. Wakefield, *Thin Soild Films* **534**, 541 (2013).
7. K. Chandra, S. Reddy, D. Karthik, D. Bhanupriya, K. Ganesh, M. Ramakrishna, and S. Sakthivel, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **176**, 259 (2018).

8. X. X. Zhang, B. B. Xia, H. P. Ye, Y. L. Zhang, B. Xiao, L. H. Yan, H. B. Lv, and B. Jiang, *J. Mater. Chem.* **22**, 13132 (2012).
9. P. Löbmann, *Nanomaterials* **8**, 295 (2018).
10. H. Ye, X. Zhang, Y. Zhang, L. Ye, B. Xiao, H. Lv, and B. Jiang, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **95**, 2347 (2011).
11. G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, and F. Zhang, *Mater. Res. Bull. B* **78**, 135 (2000).
12. G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, and F. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **36**, 2127 (2001).
13. J. Wang, G. Wu, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, and Z. Deng, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **18**, 219 (2000).
14. S. D. Bhagat and A. V. Rao, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4289 (2006).
15. H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* **4**, 3779 (2011).
16. J. S. Xu and Y. J. Zhu, *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 2630 (2012).
17. A. Saberi, Z. Negahdari, S. Bouazza, and M. Willert-Porada, *J. Fluor. Chem.* **131**, 1353 (2010).
18. L. bao, Z. Ji, H. Wang, and R. Chen, *Langmuir* **33**, 6240 (2017).