

LBL-SA법을 이용한 고굴절률 ZrO_2 박막 제조

최창식¹, 이지선¹, 이미재¹, 이영진¹, 전대우¹, 안병조², 김진호^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 광·디스플레이 소재센터

² 한경 TEC 주식회사

Fabrication of High Refractive Index ZrO_2 Thin Film by a Layer-by-layer Self-assembly Method

Chang-Sik Choi¹, Ji-Sun Lee¹, Mi-Jai Lee¹, Young-Jin Lee¹, Dae-Woo Jeon¹, Byoung-Jo Ahn², and Jin-Ho Kim^{1,a}

¹ Optic & Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² HanKyung TEC Co., Ltd, Jinju 52611, Korea

(Received October 4, 2016; Revised January 27, 2017; Accepted February 9, 2017)

Abstract: ZrO_2 /PSS thin film with a high refractive index was fabricated on a glass substrate by a layer-by-layer self-assembly method. The surface morphology and thickness of the fabricated ZrO_2 /PSS thin films were measured as a function of the number of $(ZrO_2/PSS)_n$. As the number of $(ZrO_2/PSS)_n$ increased from $n = 5$ to $n = 20$, RMS roughness decreased from 29.01 nm to 8.368 nm. The ZrO_2 thin films exhibited high transmittance of 85% or more; and the 15-bilayer thin film exhibited the highest transmittance among the samples. The transmittance of the fabricated $(ZrO_2/PSS)_{15}$ thin film was ca. 90.8% in the visible range. The refractive index of the glass substrate coated by a $(ZrO_2/PSS)_{15}$ thin film with a thickness of 160 nm increased from ca. 1.52 to 1.74 at the 632 nm wavelength.

Keywords: Layer-by-layer self-assembly method, High refractive index, Thin film, ZrO_2 , Transmittance

1. 서론

최근 LED 디스플레이 산업의 발전과 동시에 디바이스의 효율을 증진시키기 위한 고굴절 코팅에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3].

고굴절 코팅막의 재료로써 zirconia dioxide (ZrO_2)와 titanium dioxide (TiO_2)를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으며, ZrO_2 는 높은 굴절률과 강도, 인성을 가지며 열전도도가 낮아 내열, 코팅, 기계 구조용부품 등의 고온재료와 각종 고인성의 기계부품에 사용된다.

a. Corresponding author; jhkim@kicet.re.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

또한 산-염기에 강한 내식성을 가지고 있어 광촉매제, 담체제로 사용되고 있다 [4,5].

ZrO_2 박막은 sol-gel, sputtering, chemical vapor deposition (CVD), layer-by-layer self assembly (LBL-SA), liquid phase deposition (LPD)법과 같은 다양한 방법들에 의해 제조된다 [6-11]. 특히 습식공정 중 두 물질의 정전기력을 이용하여 박막을 제조하는 LBL-SA법은 광학용 디바이스를 위한 코팅방법으로 적합하며, LBL-SA법으로 TiO_2 /PSS 가스 센서용 박막과 PDDA/ SiO_2 박막, 초친수 박막등을 제조하는 선행사례가 있다 [12-14]. LBL-SA법은 박막을 제조하는 공정 중에서 용액의 pH, 농도 및 코팅 프로세스를 간단히 제어할 수 있으며, 위의 조건에 따라 제조되는 코팅막의 표면구조 및 막 두께를 나노스케일로 제어가 가능하다. 또한 LBL-SA법은 상온 상압에서 물에 녹

거나 분산되어 양전하 혹은 음전하를 갖는 전해질 폴리머, 나노입자들을 가지고 그 용액에 기판을 번갈아 침적하여 서로 다른 전하를 갖는 물질의 정전기력을 이용한 박막을 제조할 수 있다 [15-17]. ZrO_2 의 zeta potential을 보면 산성 pH에서 양전하의 성분을 갖게 된다 [18].

본 연구에서는 LBL-SA법을 통해 ZrO_2 를 함유한 고굴절 박막을 제조하기 위하여 유리 기판위에 양전하를 띄는 ZrO_2 나노입자 분산 용액과 음전하를 띄는 PSS를 이용하여 (ZrO_2 /PSS) 박막을 제조하였고, 적층 횟수에 따른 코팅막의 투과율, 반사율, 두께, 굴절률 및 표면거칠기 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

ZrO_2 박막을 코팅하기 위해서 양전하를 갖는 ZrO_2 용액(5 wt%, 한경TEC, pH-2.6)과 음전하를 갖는 고분자 poly (sodium, 4-styrene sulfonate) (PSS, Aldrich)를 0.01M 사용하였다.

ZrO_2 용액의 pH는 아세트산을 이용하여 pH 2.6으로 적정하였으며, PSS용액은 pH조절하지 않았다. 기판으로 사용된 slide glass는 표면 친수 처리를 위하여 KOH용액(1.0 wt%)에 침적되어 5분간 초음파 처리를 한 후 증류수를 이용하여 세척하였다. 친수처리된 기판은 먼저 ZrO_2 용액에 10분간 침적된 후 증류수에 1분씩 3회 세정되었다. 이후 PSS용액에 10분간 침적된 후 증류수에 3회 세정되었다. 기판위에 ZrO_2 를 적층 후 PSS를 적층하여 제조된 박막을 ZrO_2 /PSS로 표기하고 이 과정을 1 bilayer로 지칭하였으며 코팅을 n회 실시할 경우, (ZrO_2 /PSS)n 으로 표기하였다. LBL-SA법을 이용한 박막제조 모식도를 그림 1에 나타내었다.

박막의 표면미세구조는 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JSM6700, JEOL) 분석을 하였다. 박막 표면의 거칠기는 원자간력현미경(atomic force microscope, AFM, EM4SYS PAFM NXII)을 이용하여 측정하였고, 박막의 광학적 특성을 확인하기 위해 자외-가시선분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, V-570, JASCO)를 사용하여 가시광선 영역(380~780 nm)에서 투과율을 측정하였으며, 박막의 두께와 굴절률을 확인하기 위해서 박막 분석기(thin-film analyzer: F20-UV, FILMETRICS)를 사용하였다.

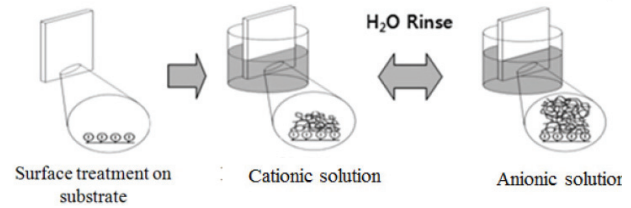


Fig. 1. Schematic diagram of a layer-by-layer self-assembly process.

3. 결과 및 고찰

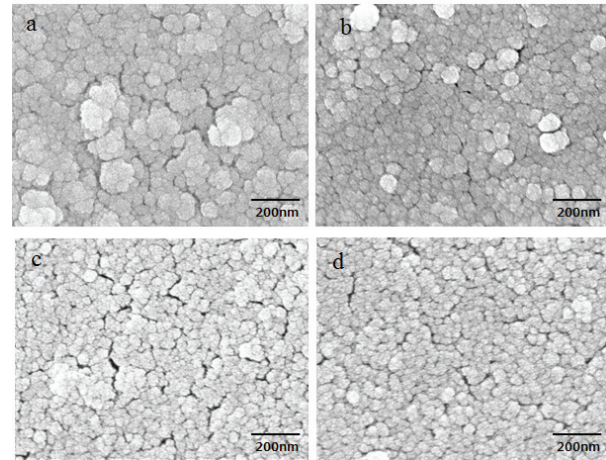


Fig. 2. FE-SEM image of (ZrO_2 /PSS) $_n$ thin film surface; a: $n=5$, b: $n=10$, c: $n=15$, d: $n=20$.

그림 2는 적층 횟수에 따른 ZrO_2 /PSS박막의 표면 미세구조를 FE-SEM으로 측정하였다. ZrO_2 /PSS의 적층 횟수가 5, 10, 15, 20회로 증가함에 따라 유리기판 위에 흡착되어 있는 수십 나노의 입자들이 치밀한 구조로 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 그리고 적층 횟수가 적을수록 입자사이의 응집현상이 큰 것을 확인할 수 있었다.

AFM을 이용하여 제조된 박막의 표면 roughness를 그림 3에 나타내었다. 측정범위는 가로×세로 직경 10 μm 로 측정하였다. ZrO_2 /PSS박막의 적층 횟수가 5, 10, 15, 20회로 증가함에 따라 RMS roughness는 각각 약 29 nm, 17 nm, 9 nm, 8 nm 순으로 낮아졌으며 15회 적층한 박막과 20회 적층한 표면 거칠기 값이

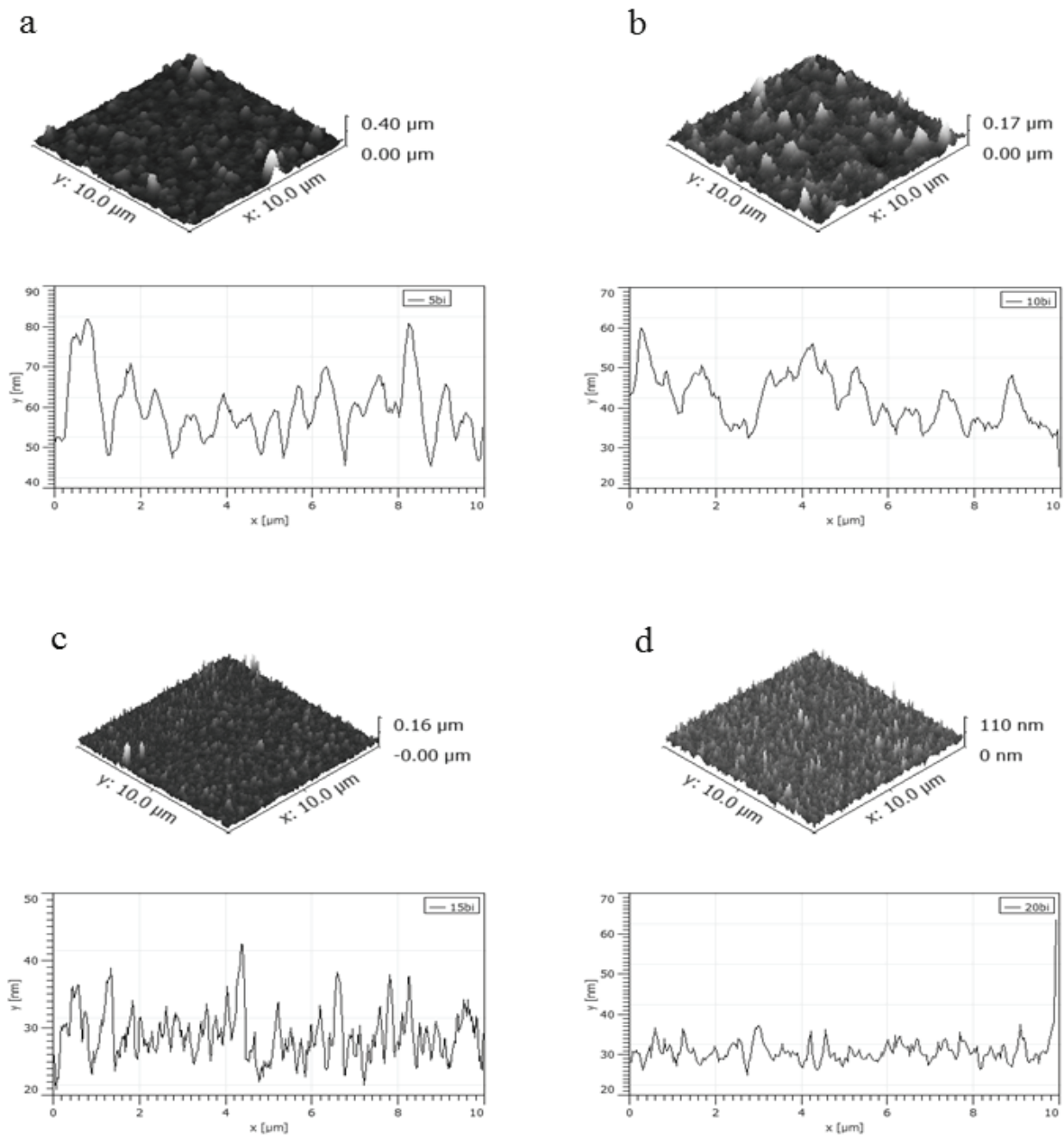


Fig. 3. AFM image of $(ZrO_2/PSS)_n$ thin film; a: $n=5$, b: $n=10$, c: $n=15$, d: $n=20$.

차이가 적었다. 이것은 적층 횟수가 증가함에 따라 유리기판 위에 흡착된 입자들이 균일하게 코팅되었다는 것을 확인할 수 있으며, 그림 2와 동일한 현상으로 입자들이 균일하고 치밀한 구조로 형성된 것을 나타낸다.

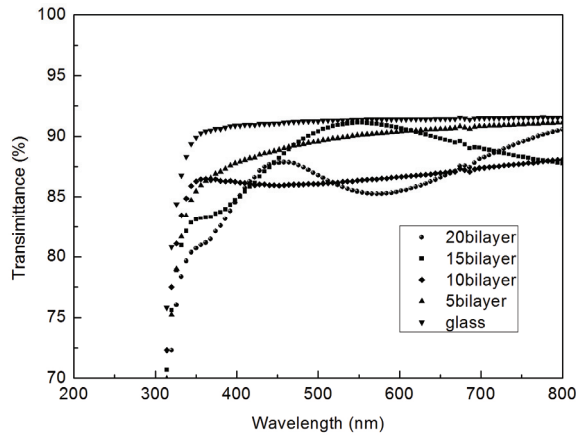
그림 4에 적층 횟수에 따른 투과율을 나타내었다. 그림 4에 보이는 것과 같이 ZrO_2/PSS 입자들이 코팅된

박막이 가시광 영역에서 85% 이상의 높은 투과율을 나타냈으며, 15회 적층하였을 때 가장 높은 투과율을 나타냈다.

F20을 이용하여 제조된 박막의 두께 및 굴절률을 확인한 결과 632 nm 파장영역에서 약 1.69~1.74의 굴절률을 가졌으며, 단면 반사율은 6.291~7.117%로 나타났다.

Table 1. Properties of prepared $(\text{ZrO}_2/\text{PSS})_n$ thin films as a function of coating.

Layers	Bare glass	5	10	15	20
Transmittance (%)	91.4	90.2	86.4	90.8	85.8
Refractive index (at 632 nm)	1.52	1.7	1.72	1.74	1.71
Film thickness (nm)	-	37	78	160	255
RMS (nm)	-	29.01	17.12	9.814	8.368
Reflectance (%)	4.2	6.815	9.781	6.291	6.828

**Fig. 4.** Transmittance of $(\text{ZrO}_2/\text{PSS})_n$ thin film.

적층 횟수에 따른 $(\text{ZrO}_2/\text{PSS})_n$ 박막의 물성을 표 1에 나타내었다. 4개의 샘플의 물성을 확인한 결과, 15 bilayers의 박막에 ZrO_2/PSS 입자들이 가장 치밀하게 위치해 있으며, 박막의 두께가 최적의 두께라고 판단되었다.

4. 결론

LBL-SA법을 의해 양전하를 갖는 ZrO_2 나노입자와 음전하를 갖는 전해질 폴리머 PSS로 구성된 $(\text{ZrO}_2/\text{PSS})_n$ 고굴절 박막을 제조하였다. 박막의 굴절률을 향상시키기 위해 적층 횟수의 변화를 주었으며, 적층 횟수가 증가함에 따라 두께는 약 37 nm에서 255 nm로 증가되었다. 이것은 양전하의 ZrO_2 와 음전하의 PSS가 서로 다른 정전기적 인력에 의해 적층되어 두께가 증가된 것으로 확인되었다. 또한 박막의 적층 횟수에 따라 표면 roughness가 감소하는 경향을 확인할 수 있었으며, 이것은 적층 횟수가 증가할수록 유리기판 위에 입자가 균일하게 코팅되었다는 것을 알려준다. 적층 횟

수가 5, 10, 15, 20순으로 증가할 때, 박막의 투과율 값이 일정하지 않은 것은 5 bilayers의 경우 적층 횟수가 적기 때문에 90.2%의 값을 나타낸 것이며, 10 bilayers의 경우 입자가 조밀하고 치밀하게 형성하지 않아서 투과율이 86.4%로 감소된 것으로 생각한다. 또한 15 bilayers의 경우 입자가 조밀하고 치밀하게 형성이 되어 투과율이 90.8%로 증가되었으며, 20 bilayers의 경우 15 bilayers의 박막과의 RMS값은 근소한 차이를 가지고 있으나, 박막의 두께가 증가하였기에 투과율이 85.8%로 감소된 것으로 생각한다. LBL-SA법으로 제조된 ZrO_2/PSS 박막은 85% 이상의 높은 투과율을 나타냈으며, 15 bilayers 적층할 때 가장 높은 투과율을 나타냈다. ZrO_2/PSS 박막은 flexible한 전자소자나 기판, BLU (back light unit)의 광원렌즈에 응용 품으로써 사용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 경제협력관산업융성사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] J.L.H. Chau, Y. M. Lin, A. K. Li, W. F. Su, K. S. Chang, S. L. Hsu, and T. L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.088>]
- [2] J. H. Kim, D. H. Kim, S. K. Kim, D. Bae, Y. Z. Yoo, and T. Y. Seong, *Ceram. Int.*, **42**, 14071 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.015>]
- [3] M. Sangermano, B. Voit, F. Sordo, K. J. Eichhorn, and G. Rizza, *Polymer*, **49**, 2018 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.010>]
- [4] G. K. Chuah, *Catal. Today*, **49**, 131 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00417-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00417-9)]

- [5] G. K. Chuah, S. Jaenicks, S. A. Cheng, and K. S. Chan, *Appl. Catal., A*, **145**, 267 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00152-4](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(96)00152-4)]
- [6] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, and G. Kordas, *Thin Solid Films*, **323**, 188 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01018-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01018-3)]
- [7] M. Takeuchi, T. Itoh, and H. Nagasaka, *Thin Solid Films*, **51**, 83 (1978). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90215-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90215-8)]
- [8] K. S. Yeung and Y. W. Lam, *Thin Solid Films*, **109**, 169 (1983). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90136-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90136-0)]
- [9] J. H. Kim and S. Shiratori, *J. Appl. Phys.*, **44**, 7588 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7588>]
- [10] Y. Tsuge, J. H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki, and S. Shiratori, *Thin Solid Films*, **516**, 2463 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.084>]
- [11] H. J. Kim, K. J. Jeong, and D. S. Bae, *J. Mater. Res.*, **22**, 249 (2012).
- [12] J. H. Kim, J. H. Hwang, M. J. Lee, S. K. Kim, and T. Y. Lim, *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **20**, 221 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2010.20.5.221>]
- [13] J. G. Park, K. H. Kyung, M. J. Lee, J. H. Hwang, T. Y. Lim, and J. H. Kim, *J. Mater. Res.*, **24**, 715 (2014).
- [14] J. H. Kim, J. H. Hwang, T. Y. Lim, J. H. Jang, and S. H. Kim, *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **20**, 168 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2010.20.4.168>]
- [15] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmit, *Thin Solid Films*, **831**, 210 (1992).
- [16] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, and M. F. Rubner, *Langmuir*, **16**, 5017 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la000075g>]
- [17] S. S. Shiratori and M.F. Rubner, *Macromolecules*, **33**, 4213 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma991645q>]
- [18] M. Ozawa, S. Suzuki, C. K. Loong, and P. Thiyagarajan, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1360 (1997).