creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

나노다공성 수산화 알루미늄과 산화 세륨을 이용한 유리 위 다기능 코팅

Multi-functional coating on glass using nanoporous aluminium hydroxide and cerium oxide

2023년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

엄 도 현

나노다공성 수산화 알루미늄과 산화 세륨을 이용한 유리 위 다기능 코팅

지도 교수 박 찬

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2023년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

엄 도 현

엄도현의 공학석사 학위논문을 인준함
2023년 2월

위 원 장 _____ 유 상 임 _____ (인)

부위원장 _____ 박 찬 _____ (인)

위 원 _____ 정 인 호 _____ (인)

초 록

태양광 패널, 건축물, 디스플레이, 광학 렌즈 등의, 유리를 사용하는 여러 분야에서 공통으로 존재하는 대표적인 문제점은 표면에서의 빛 반사와 먼지 등에 의한 표면 오염이다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 유리 위에 무반사, 소수성 등의 기능을 가지는 코팅을 적용하고 있다. 현재 상용화된 소수성 코팅은 불소화합물을 주로 사용하고 있지만, 이러한 폴리머 재료는 열적, 기계적 특성과 내구성이 무기재료에 비하여 좋지 않다고 알려져 있다. 따라서, 대체재로서 무기 금속 산화물 중 소수성을 띠는 희토류 산화물이 주목을 받고 있다. 특히, CeO_2는 소수성뿐만 아니라 높은 열적 안정성, 타 희토류 산화물보다 저렴한 가격 등의 장점으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 일반적으로 소수성을 향상시키기 위해서는 낮은 표면 에너지와 다공성 표면을 가져야 한다고 알려져 있다. 비정질 Al_xO_y 박막은 뜨거운 물 내부에서 화학 반응에 의해 다공성 $Al(OH)_3$를 형성한다고 알려져 있다. 본 연구에서는 RF 스퍼터링법으로 증착한 CeO_2/다공성 $Al(OH)_3$ 다층 박막의 무반사/소수성 특성을 조사하였다. 측정한 박막의 광학상수를 이용한 시뮬레이션을 통해 가시광선 반사율이 낮은 박막 두께를 계산한 뒤, 계산된 구조를 가지는 다층 박막을 증착 하였다. 증착된 다층 박막의 반사율과 소수성 특성을 spectrophotometer와 contact angle meter를 이용하여 각각 평가하였다. 양면 증착한 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/glass 코팅의 물 접촉각은 126.7°, R_{lum}과 R_{avg}는 각각 0.5%, 1.1%로 우수한 무반사/소수성 특성을 보였다.

주요어 : 무반사, 소수성, Al_xO_y, CeO_2

학 번 : 2021-29516

목 차

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이론적 배경 10
제 1 절 소수성 향상 방법 10
제 2 절 나방눈 구조(moth-eye structure) 12
제 3 절 Al_xO_y의 특성 15
제 4 절 CeO_2의 소수성 17
제 5 절 박막의 반사율 계산 20
5-1. Transfer matrix method (TMM) 20
5-2. Effective medium approximation (EMA) 24
제 6 절 시감 반사율(luminous reflectance) 26
제 7 절 스퍼터링 (sputtering) 28

제 3 장 실험 방법 30

제 4 장 실험 결과 및 토의 34
제 1 절 박막 증착 속도 계산 34
제 2 절 광학상수 측정 36
제 3 절 다공성 $Al(OH)_3$ 38
제 4 절 시뮬레이션 43
4-1. 광학 모델(optical model) 및 결과 43
4-2. 시뮬레이션 결과와 측정 결과 비교 48
제 5 절 박막의 상 확인 52
제 6 절 물 접촉각 (water contact angle) 54
제 7 절 반사율 (reflectance) 56
제 8 절 CeO_2 두께 영향 60
제 9 절 다공성 $Al(OH)_3$ 두께 영향 63

제 5 장 결 론 69

참고문헌 71

Abstract 76

표 목차

[표 1] 각 분야별 유리에서의 문제점 6
[표 2] 기존에 보고된 소수성을 띠는 무기 금속 산화물 재료 (CeO_2, TiO_2, Er_2O_3, Dy_2O_3, ZnO, HfO_2, ZrO_2) 9
[표 3] Al_xO_y 박막과 CeO_2 박막의 증착조건 34
[표 4] 초기 Al_xO_y 증착 두께별 다공성 $Al(OH)_3$의 두께 42
[표 5] CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_{lum} 시뮬레이션 결과..... 52
[표 6] CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_{lum} 측정 결과..... 52
[표 7] bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 R_{lum}과 Ravg (양면 코팅) 59
[표 8] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 WCA, R_{lum}, R_{avg} (양면 코팅) 63
[표 9] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 WCA,R_{lum}, R_{avg} (양면 코팅) 67
[표 10] 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_q와 CeO_2(8nm) 증착 후의접촉각 68

그림 목차

[그림 1] 각 분야별 유리의 시장 예측 그래프..... 6
[그림 2] 표면이 오염된 태양광 패널에서 태양광 전지에 도달하는 빛의 양 계산 및 일반적인 소다 라임 유리의 광학 특성..... 7
[그림 3] 태양광 패널의 커버 글라스 위에 쌓이는 먼지의 양에 따른 투과율 감소량 7
[그림 4] PFPE(perfluoropolyether)의 구조와 결합 방법 8
[그림 5] CeO_2의 결절 구조와 결합 방법 8
[그림 6] Young's model 12
[그림 7] 연잎의 표면 구조 및 소수성 원리 12
[그림 8] 나방 눈 구조 15
[그림 9] 굴절률이 다른 두 매질을 지날 때 빛의 투과와 반사 15
[그림 10] Ce의 독특한 전자구조 및 소수성 원리 20
[그림 11] CeO_2의 탄화 수소 흡착으로 인한 소수성 메커니즘..... 20
[그림 12] 서로 다른 굴절률과 두께를 갖는 다층박막의 전, 자기장 계산 24
[그림 13] Effective medium approximation의 도식적인 묘사..... 26
[그림 14] 인간의 눈이 빛의 각 파장별 밝기를 느끼는 감도를 나타낸 곡선..... 28
[그림 15] 마그네트론 스퍼터링의 원리 30

[그림 16] 실험에 사용한 마그네트론 스퍼터링 장비.....30
[그림 17] 샘플 제작 과정.....34
[그림 18] Al_xO_y와 CeO_2 박막의 증착 시간별 두께.....36
[그림 19] Al_xO_y와 CeO_2 박막의 증착 속도.....36
[그림 20] (a)기판(SLG), (b)Al_xO_y 박막, (c)CeO_2 박막의 광학 상수.38
[그림 21] Al_xO_y 박막의 XRD 분석 결과.....41
[그림 22] 뜨거운 물에 반응 (a)전, (b)후의 Al_xO_y 박막 SEM 사진41
[그림 23] 초기 Al_xO_y 증착 두께 (a)10nm, (b)14nm, (c)18nm, (d)22nm에 따른 다공성 $Al(OH)_3$의 두께.....42
[그림 24] 52° 기울인 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)의 FIB-SEM 사진 (삽입 : cross-section 사진) 43
[그림 25] 초기 (a)예측 구조와 (b)근사 모델 ① (빨간색 : CeO_2,파란색 : $Al(OH)_3$) 46
[그림 26] (a)실제 구조와 (b)근사 모델 ② (빨간색 : CeO_2, 파란색 : $Al(OH)_3$) 46
[그림 27] 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)의 AFM 측정 결과.....47
[그림 28] CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG 구조의 시뮬레이션 결과와 측정 결과 비교.....47
[그림 29] 근사 모델 ②를 통해 CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 Rlum을 계산한 시뮬레이션 결과.....48
[그림 30] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 반사율 시뮬레이션 결과.....50
[그림 31] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 반사율 측정 결과.....50
[그림 32] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 반사율 시뮬레이션 결과.....51
[그림 33] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 반사율 측정 결과.....51
[그림 34] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 XRD 분석 결과 54
[그림 35] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 XRD분석 결과.....54
[그림 36] (a)bare glass, (b)CeO_2(8nm)/SLG, (c)CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 접촉각 측정 결과.....56
[그림 37] CeO_2(8nm)/SLG와 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 시간에 따른 접촉각 변화.....56
[그림 38] bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 파장별 반사율 (양면 코팅) 59
[그림 39] (a)bare glass, (b)다공성 $Al(OH)_3$/SLG, (c)CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 반사 테스트 (양면 코팅) 60
[그림 40] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 접촉각.....62
[그림 41] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 반사

율 (양면 코팅) 62
[그림 42] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 접촉각 66
[그림 43] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 반사율 (양면 코팅) 66
[그림 44] 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 AFM 분석 결과..... 68
[그림 45] bare glass와 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 반사 및 접촉각 테스트..... 69

제 1 장 서 론

현재 유리는 건축물, 광학 렌즈 또는 태양광 패널과 디스플레이의 커버 글라스 등 다양한 분야에서 사용되고 있고, 앞으로 사용량이 점점 더 늘어날 것으로 기대된다. 각 분야별 유리의 시장 예측 그래프는 [그림 1]에서 확인할 수 있다. 태양광 패널에 사용 되는 유리의 경우, 시장 규모가 2022년 기준 6.2억 달러에서 연평균 성장률(compound annual growth rate, CAGR) 27.9%로 성장하여 2027년 기준 21.2억 달러[1], 디스플레이의 커버 글라스의 경우, 2020년 기준 60.6억 달러에서 연평균 성장률 2.3%로 성장하여 2027년 기준 71.1억 달러[2], 건축물 유리의 경우, 2020년 기준 114.7억 달러에서 연평균 성장률 7.1%로 성장하여 2027년 기준 185.4억 달러[3], 광학 렌즈의 경우, 2020년 기준 17.3억 달러에서 연평균 성장률 7.3%로 성장하여 2027년 기준 26.4억 달러까지 성장할 것으로 예측된다[4]. 하지만, 이러한 시장 규모 확대에도 불구하고 각 분야별 유리에는 공통으로 존재하는 문제점들이 있다. 첫번째는 유리 표면에서의 빛 반사이고, 두번째는 먼지나 흙으로 인한 유리 표면의 오염이다. 이 외에 디스플레이의 경우, 표면에서의 스크래치 및 투명한 유리를 통과한 자외선이 OLED 소자를 열화 시키는 문제점이 있다고 알려져 있다[5]. 건축물의 경우, 유리를 통한 열 출입으로 에너지 손실이 발생하기도 하며, 유리를 통과한 자외선이 사람에게 부정적인 영향을 주는 문제점이 있다. 광학 렌즈의 경우, 표면에서의 스크래치와 김 서림 문제가 존재한다. 각 분야별 유리에서의 문제점은 [표 1]에 정리하였다.

태양광 패널의 경우, 유리 표면에서의 빛 반사로 인해 투과율이 감소하면 내부 태양 전지로 도달하는 빛의 양이 감소하여 전기 생산량이 감소하는 문제가 존재한다. 또한 표면이 오염되면 빛이 일부 투과하지 못해 태양 전지로 도달하는 빛의 양이 감소하게 된다[6, 7]. 해당 내용은 [그림 2]에 도식적으로 나타냈다. [그림 3]은 태양광 패널의 커버 글라스 위에 쌓이는 먼지의 양에 따른 투과율 감소량을 나타내며,

먼지의 양이 증가할수록 투과율 감소량이 증가하는 것을 알 수 있다[6]. 건축물의 경우, 건물 유리창에서의 빛 반사로 인해 심각한 시각 장애를 유발할 수 있다[8]. 최근 건물들의 경우, 미관을 위해 통 창을 이용하는 glass curtain wall 건축양식을 많이 사용하고 있으며, 이로 인한 빛 반사 문제점이 대두되고 있다. 또한 유리창에 먼지나 흙에 의한 오염으로 인해 투명성이 감소하는 문제점이 존재한다. 광학 렌즈의 경우, 렌즈 내부에서 두 번 이상의 빛 반사를 통해 원하지 않은 곳에 상이 형성되는 lens flare 현상을 유발하기도 한다[9]. 또한 렌즈 표면이 오염되면 먼지에 의해 사진이 흐릿하게 보이는 defocus blur 현상이 생길 수 있다[10]. 디스플레이의 경우, 표면에서의 빛 반사와 오염에 의해 가독성이 감소되는 문제점이 존재하며, 또한 시간이 지남에 따라 표면에 흙, 먼지 등이 쌓여 디스플레이의 명암에 악영향을 끼칠 수 있다[11, 12].

이와 같이 빛 반사와 오염 등의 문제점들을 해결하기 위해 유리 위에 기능성 코팅을 적용하고 있다. 기능성 코팅은 표면의 특성을 개선하거나 변화시키기 위해 적용하는 코팅으로 매우 다양한 종류가 있다. 그 종류로는, 경도가 높은 재료를 증착하여 내스크래치성(scratch resistance)를 향상시키는 고경도 코팅(hard coating), 자외선영역은 흡수하고 가시광선과 적외선영역은 투과시키는 자외선 차단 코팅(UV-cut coating), 온도, 전류 등에 따라 투과율을 조절하여 태양에너지 손실을 줄이는 에너지 절감 코팅(energy saving coating), 가시광선 영역은 투과 시키면서 유해 전자파를 차단하는 전자파 차폐 코팅(electromagnetic shielding coating), 표면의 요철로 인한 광산란을 이용하여 반사율을 낮추는 눈부심 방지 코팅(anti-glare coating), 계면에서 반사된 빛의 간섭을 이용하여 반사율을 낮추거나 인위적으로 나방 눈 구조를 형성하여 반사율을 낮추는 무반사 코팅(anti-reflection coating), 물 접촉각이 90° 이상인 소수성 코팅(hydrophobic coating), 물과 기름의 접촉각이 둘 다 90° 이상인 내지문 코팅(anti-fingerprint coating), 물 접촉각이 150° 이상이고 물 방울이 구르기 시작하는

각도(roll-off angle)가 10도 이하여서 표면의 오염을 쉽게 씻어낼 수 있는 자가세정 코팅(self-cleaning coating) 등이 있다.

이 중 빛 반사와 표면에서의 오염을 동시에 개선하기 위해 유리 위에 무반사 특성과 소수성을 동시에 부여한 코팅이 활발히 연구되고 있다. Isakov et al.은 ALD공법으로 증착한 Al_xO_y 박막을 90도의 뜨거운 물에 30분 동안 반응 시켜 잔디 형상의 다공성 구조를 형성한 뒤, 그 위에 불소계 화합물인 PTFE(Polytetrafluoroethylene)를 증착하여 170°의 물 접촉각을 가지면서 투과율이 95%인 코팅을 제작하였다[13]. Xu et al.은 스핀 코팅으로 메틸기를 포함한 실리카 nanoparticle을 증착해서 165°의 물 접촉각을 가지면서 0.3%의 가시광선 반사율을 갖는 다공성 박막을 제작 하였다[14]. Liu et al.은 SiO_2 템플릿을 통해 나노 콘 모양의 PDMS(Polydimethylsilxane) 박막을 형성하여 물 접촉각이 152° 이고 반사율이 0.7%인 코팅을 제작하였다[15]. Khan et al.은 전자빔증착법을 이용하여 HfO_2를 경사 증착(glancing angle deposition)하여 다공성 구조를 형성한 뒤, 그 위에 불소계 화합물인 HDFT(Heptadecafluoro-1-decanethiol) 처리를 함으로써 127°의 물 접촉각을 가지면서 1%이하의 반사율을 가지는 코팅을 형성하였다[16]. Minegishi et al.은 thermal CVD와 베이킹을 통해 다공성 PDMS 박막을 형성하였고 140°의 물 접촉각, 0.5% 이하의 반사율을 보였다[17].

해당 문헌들의 공통점은 소수성을 향상 시키기 위해 사용한 재료들로 불소 화합물과 같은 유기 재료를 사용했다는 것이다. 이러한 유기 재료들은 낮은 표면 에너지를 가지고 있어 본질적으로 소수성을 띠며, 가격이 저렴하기 때문에 상용화된 소수성 코팅에 주로 사용되고 있다. 하지만, 이러한 유기 재료들은 일반적으로 분자 사슬 내 원자간 결합은 공유결합을 하고 있어 결합력이 강한 반면에, 분자 사슬 간의 결합은 결합력이 비교적 약한 수소 결합이나 반 데르 발스 결합을 하고 있어 고온이나 기계적인 외력이 가해지면, 분자 사슬 간의 결합이 쉽게 끊어지게 된다. 유기 재료 중 PFPE(perfluoropolyether)의 구조를 [그림 4]로 나타냈다. 따라서 유기 재료들은 일반적으로 아쉬운 열적

안정성과 기계적인 내구성을 보인다고 알려져 있으며[18, 19], 또한 불소계 재료들은 인간에게 유해하다고 알려져 있다[20, 21].

이에 반해, 무기 금속 산화물은 유기 재료와는 달리 [그림 5]와 같이 결정 구조를 가지고 있고 원자간 결합이 공유결합과 이온결합으로 이루어져 있어 결합력이 비교적 강하기 때문에, 상대적으로 열적, 기계적 특성이 유기 재료보다 뛰어나다. 따라서, 본 연구에서는 소수성 재료로 무기 금속 산화물을 사용하고자 했다.

무기 금속 산화물 중 소수성을 띠는 재료들을 [표 2]에 정리해 두었다. 해당 재료들 중, ZnO와 TiO_2는 광촉매 재료로서 자외선에 노출 시, 광촉매 반응으로 인해 소수성을 잃는다고 보고 되어 있다[22, 23]. 또한 ZrO_2의 경우, 고온 다습한 환경에 노출 시, 결정상이 정방정(tetragonal)에서 단사정(monoclinic)으로 서서히 변화 하면서 4% 정도의 부피 팽창이 일어나 크랙이 발생하게 되고, 이로 인해 기계적 특성이 저하된다고 알려져 있다[24, 25].

이와 같은 이유로 무기 금속 산화물 중 희토류 산화물이 주목을 받고 있다. 특히, CeO_2는 독특한 전자 구조[26], 공기 중의 탄화수소(hydrocarbon) 흡착[27], 표면의 산화상태 변화[28] 등에 의해 소수성을 띤다고 보고되어 있으며, 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 또한, 가시광선, 적외선 영역에서 투명하고 광학 장비에도 사용이 되고[29], 우수한 구조 안정성과 높은 산소이동도, 높은 표면 교환 계수 그리고 높은 산소 이온 전도도로 인해 산소 센서[30], solid oxide fuel cell(SOFC)의 전해질에도 사용된다[31, 32].

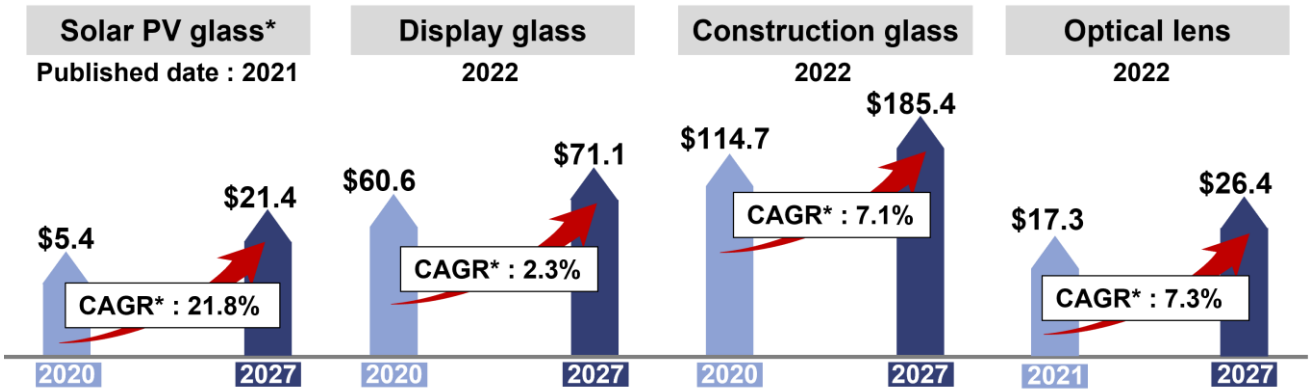
소수성을 향상시키기 위하여 낮은 표면 에너지뿐만 아니라 표면 거칠기, 다공성을 이용하기도 한다. 비정질 Al_xO_y는 뜨거운 물과 반응 시 화학반응에 의해 다공성 $Al(OH)_3$를 형성한다고 보고되어 있다[33-35]. 게다가, 이러한 다공성 구조는 나방 눈 구조와 같이 굴절률을 연속적으로 변화시키기 때문에, 넓은 파장에서 낮은 반사율을 가진다.

따라서, 본 연구에서는 Al_xO_y로 형성한 다공성 구조와 소수성의 CeO_2를 이용하여, 낮은 반사율을 가지면서 동시에 우수한 소수성을 가지는

박막을 형성할 수 있을 것이라 판단했다.

기존에 보고된 문헌 중 유리 위에 다공성 구조와 무기 금속 산화물을 사용한 문헌에 대한 조사해 보았다. Li et al.은 DC 마그네트론 스퍼터링법과 수열합성법을 통해 Al이 도핑된 ZnO위에 ZnO nanorods를 형성하였고 155°의 물 접촉각, 1.2%의 반사율을 가지는 코팅을 제작했다[36]. Ahmad et al.은 sol-gel법을 이용하여 증착한 SiO_2와 TiO_2 박막 위에 수열 합성법으로 ZnO nanorods를 형성하였고 물 접촉각은 124°, 반사율은 3.7% 정도의 특성을 보였다[37]. 해당 결과들은 앞서 제시한 유기재료를 사용한 코팅보다 비교적 열악한 특성을 보였다. 따라서, 더 우수한 특성을 갖는 무기 금속 산화물 코팅의 연구가 필요하다고 판단했다.

본 연구는 기계적/열적 안정성이 비교적 뛰어난 무기 금속 산화물을 사용하여 우수한 무반사/소수성 특성을 가지는 다층 박막을 제조하는 것을 목표로 설정하였다. 우수한 무반사 특성을 갖는 박막을 제조하기 위해 시뮬레이션을 통해 박막의 두께를 계산하였다. 계산된 두께를 기반으로 radio frequency(RF) 마크네트론 스퍼터링법을 이용하여 박막을 제조하였다. 그리고 CeO_2의 증착 두께와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께가 반사율과 소수성에 미치는 영향을 조사하고 제어하고자 했다.

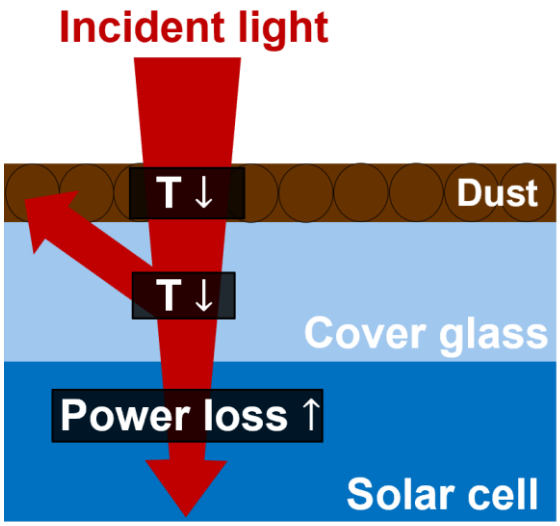


*PV : photovoltaic

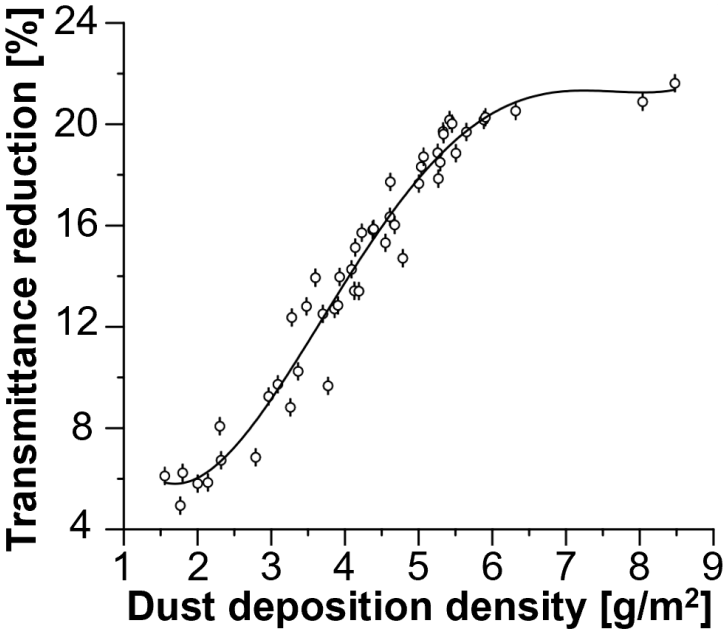
[그림 1] 각 분야별 유리의 시장 예측 그래프

Fields	Solar panel	Display	Building	Optical lens
Problems	· Reflection · Dirt (fingerprint, dust)			
	-	· Scratch · UV degradation of OLED	· Energy loss · Harmful effect of UV	· Scratch · Fogging

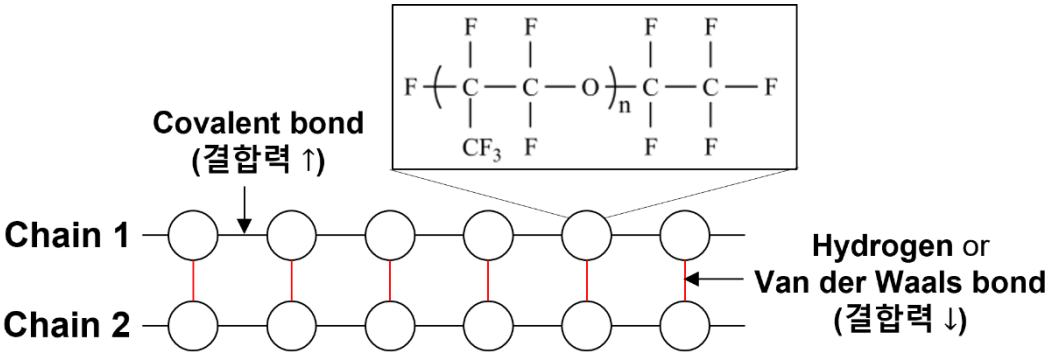
[표 1] 각 분야별 유리에서의 문제점



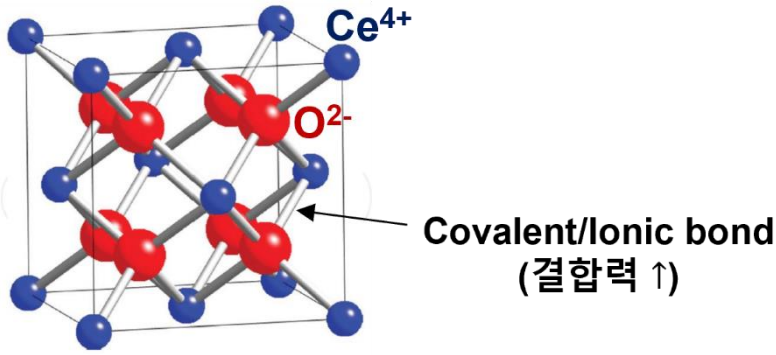
[그림 2] 표면이 오염된 태양광 패널에서 먼지와 유리에 의한 투과율 감소



[그림 3] 태양광 패널의 커버 글라스 위에 쌓이는 먼지의 양에 따른 투과율 감소량[6]



[그림 4] PFPE(perfluoropolyether)의 구조와 결합 방법



[그림 5] CeO_2의 결정 구조와 결합 방법

Materials	Method	Deposition temp [℃]	Substrate	Thickness [nm]	WCA [°]
CeO_2	ALD	200	glass	26	105
TiO_2	RFMS	RT	Slide glass	100	94
Er_2O_3	ALD	120	Si(100)	50	100
Dy_2O_3	ALD	135	Si(100)	50	108
ZnO	RFRMS	RT	Glass	80	100
HfO_2	DCRMS	RT	Quartz	178	92
ZrO_2	RFMS	RT	316L Stainless steel	200	105

[표 2] 기존에 보고된 소수성을 띠는 무기 금속 산화물 박막
(CeO_2[38], TiO_2[39], Er_2O_3, Dy_2O_3[40], ZnO[41], HfO_2[42], ZrO_2[43])
RFRMS : RF reactive magnetron sputtering, DCRMS : DC reactive magnetron sputtering

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 소수성 향상 방법

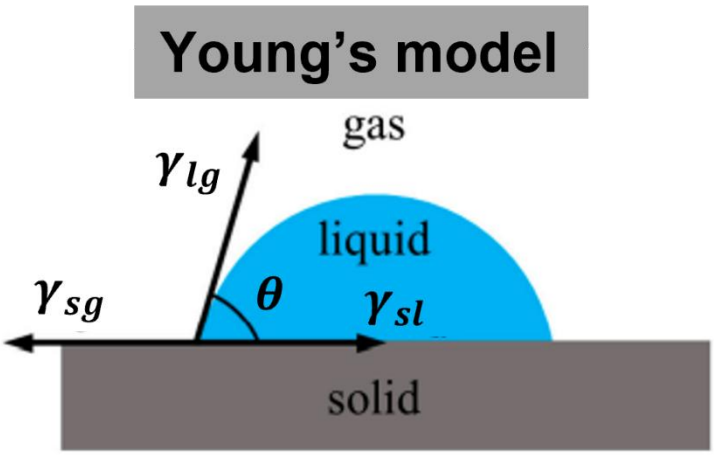
일반적으로 소수성은 표면 에너지와 표면 거칠기, 다공성에 영향을 받는다. [그림 6]과 같이 고체 표면에 액체가 접촉할 때 발생할 수 있는 표면에너지는 고체의 표면 에너지(γ_{sg})와 액체의 표면 에너지(γ_{lg}), 액체와 고체 사이의 계면 에너지(γ_{sl})로 구분할 수 있다. 이 때, γ_{lg}와 γ_{sl} 사이의 각도를 접촉각(θ)이라 한다. 평면에서의 표면 에너지와 접촉각의 관계를 나타낸 식을 Young's equation이라 하며, 아래와 같이 나타낸다[44].

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} cos\theta$$

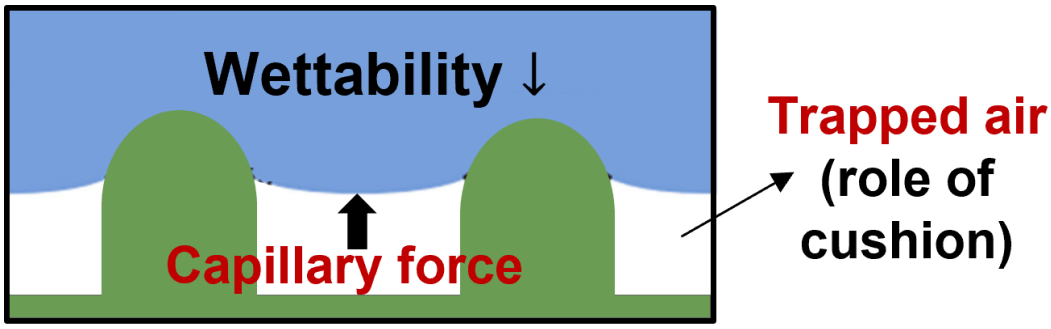
θ: contact angle
γ_{sg}: surface energy of solid
γ_{lg}: surface energy of liquid
γ_{sl}: interface energy of liquid-solid

위 식에 따르면, 고체의 표면 에너지(γ_{sg})가 작을수록 접촉각(θ)이 커지게 된다. 따라서, 소수성 향상을 위한 첫번째 방법은 낮은 표면에너지를 갖는 것이다.

연잎(lotus)은 표면에 무수히 존재하는 마이크로 및 나노 사이즈의 돌기와 표면을 코팅하고 있는 왁스에 의해 초소수성을 띤다. 이로 인해 연잎은 물에 젖지 않아 먼지나 흙이 표면에 붙더라도 오염물이 물방울과 함께 쉽게 씻겨 나가게 되며, 이를 '연잎 효과(lotus effect)'라고 한다. [그림 7]과 같이 나노 구조를 갖는 표면에 물이 접촉하면, 요철 사이의 공간에 공기가 갇혀버리게 되고, 이 때 갇힌 공기가 쿠션 역할을 하여 요철의 틈사이로 물이 들어가기 어려워져 소수성이 증가하게 된다[44]. 따라서, 소수성 향상을 위한 두번째 방법은 표면에 나노 및 마이크로 구조를 형성하는 것이다. 낮은 표면에너지로 인한 소수성 재료에 연잎 효과가 더해지면, 소수성이 대폭 증가하는 효과를 얻을 수 있게 된다.



[그림 6] Young' s model[45]



[그림 7] 연잎의 표면 구조 및 소수성 원리

제 2 절 나방 눈 구조 (moth-eye structure)

박막의 반사율을 줄이기 위한 방법은 크게 두 가지가 있다. 첫번째 방법은 박막의 두께 조절을 통한 빛의 간섭을 이용하는 것이다. 박막의 물리적 두께(physical thickness)가 $\lambda/4n$ (λ: 빛의 파장, n: 박막의 굴절률)일 때, 박막의 표면에서 반사된 빛과 기판과 박막 사이의 계면에서 반사된 빛이 상쇄간섭으로 인해 반사율을 감소시킨다. 하지만, 단층 박막의 경우에는 특정 파장에서의 반사율만 감소시키는 단점이 있다. 또한 단일 anti-reflection(AR)층의 굴절률이 $n_{AR} = \sqrt{n_{substrate} n_{air}}$ 일 때, 수직 입사 시 Fresnel's reflection 이 최소가 된다. 일반적으로 AR 코팅의 기판에 사용하는 유리의 굴절률은 1.5 정도로 이에 따르면 AR 코팅의 굴절률은 1.22 일 때 낮은 반사율값을 가질 수 있다. 현재 알려진 무기재료 중 굴절률이 가장 낮은 재료는 MgF_2 로 1.38 의 굴절률을 갖는다 [46]. 이는 이상적인 AR 코팅의 굴절률에는 못미치는 값이다.

두번째 방법은 나방 눈을 인공적으로 모사하여 반사율을 낮추는 것이다. 밤에 주로 활동하는 나방은 포식자들의 눈에 띄지 않기 위해 눈에서의 빛 반사를 줄이는 방향으로 진화를 해왔다. 나방의 눈은 [그림 8]과 같이 직경이 수 nm, 길이가 100nm 정도인 작은 돌기가 촘촘히 배열되어 있는데 이러한 구조는 위에서부터 아래로 갈수록 굴절률이 점차 증가하는 구조를 가지고 있다. 일반적으로 빛 반사는 굴절률 차이가 큰 두 매질의 경계면을 지날 때 반사가 많이 되는데 굴절률이 연속적으로 변하는 나방 눈 구조는 반사가 거의 일어나지 않는다.

[그림 9]과 같이 굴절률이 서로 다른 두 매질을 빛이 지나갈 때, 두 매질의 굴절률과 입사각(θ_1), 굴절각(θ_2)의 관계를 나타낸 식이 아래의 Snell's law 로 나타낼 수 있다.

$$n_1 sin\theta_1 = n_2 sin\theta_2$$

n_1, n_2: the refractive index of the two media
θ_1: incidence angle
θ_2: refraction angle

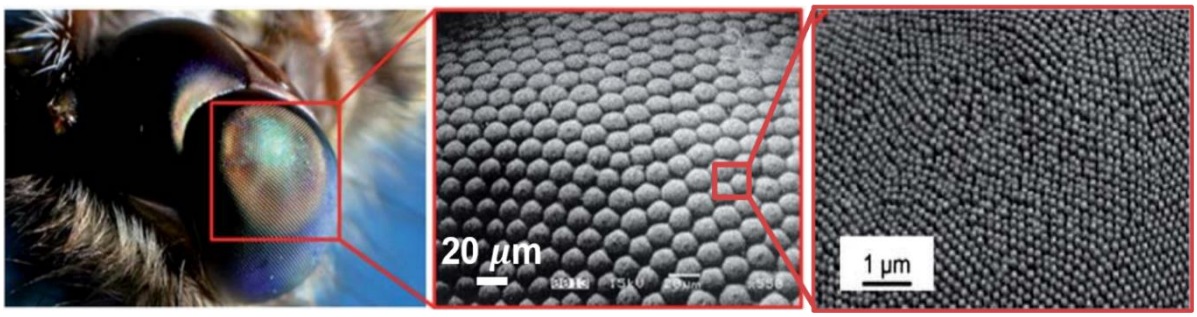
또한 Fresnel reflectance 에 Snell's law 를 적용시키면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_s = \left| -\frac{sin(\theta_1 - \theta_2)}{sin(\theta_1 + \theta_2)} \right|^2 \quad R_p = \left| -\frac{tan(\theta_1 - \theta_2)}{tan(\theta_1 + \theta_2)} \right|^2$$

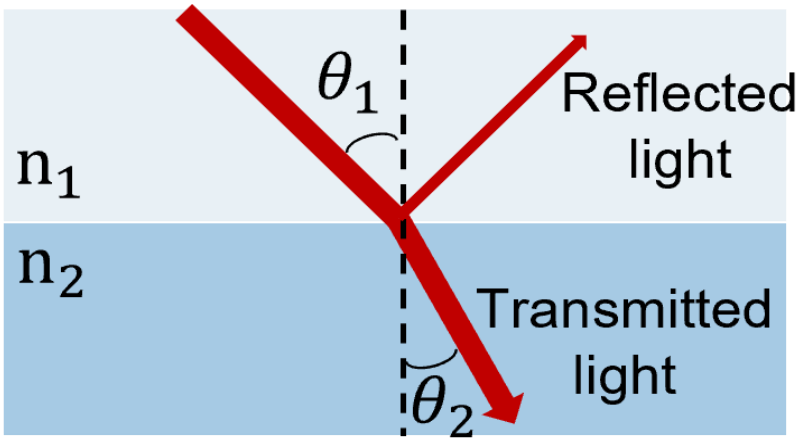
R_s, R_p: Fresnel reflectance of s-, p-polarization

Snell's law 에 따르면, 두 매질의 굴절률 차이가 작을수록 입사각과 굴절각 차이($|\Delta\theta|$)가 감소하게 된다. 또한 Fresnel reflectance 에 의하면, $|\Delta\theta|$가 감소할수록 R_s, R_p가 감소하는 것을 알 수 있다.

즉, 나방 눈 구조를 무수히 많은 층으로 나눌 경우 각 층 사이의 굴절률 차이는 작기 때문에, 반사율이 감소하게 된다.



[그림 8] 나방 눈 구조[47]



[그림 9] 굴절률이 다른 두 매질을 지날 때 빛의 투과와 반사

제 3 절 Al_xO_y의 특성

알루미늄 옥사이드 박막은 비교적 가격이 저렴하고 높은 경도를 가지고 있으며, 밴드 갭 에너지가 3.2~4.3eV[48]정도로 가시광선 영역에서 투명하여 광학 코팅 및 하드 코팅으로 많이 사용되는 재료 중 하나이다. 일반적으로 결정질 알루미늄 옥사이드는 결정학적으로 안정적인 구조를 가지고 있어 화학적으로 안정하지만, 비정질 알루미늄 옥사이드 박막은 물에 의해 부식이 일어난다고 알려져 있다.

Correa et al.에 따르면 ALD로 증착한 비정질 알루미늄 옥사이드 박막과 해당 박막을 450℃에 열처리한 박막은 물에 반응 시 표면 거칠기가 증가하였지만, 900℃에 열처리한 박막은 비정질 알루미늄 옥사이드가 치밀화(densification) 및 결정화(crystallization)를 통해 다결정 γ -알루미나로 상변화를 하였고 이로 인해 물에 대한 화학안정성이 증가하여 표면 거칠기의 변화가 거의 없었다고 보고 되어 있다[33].

또한 Isakov et al.는 ALD로 증착한 비정질 알루미늄 옥사이드 박막을 90℃의 증류수(Deionized water)에 30분 반응 시, 나노 다공성 구조를 형성하는 것을 확인하였고, 해당 구조의 연잎 효과를 통해 소수성을 증가시키는 연구를 진행하였다[13].

비정질 알루미늄 옥사이드를 뜨거운 물에 반응 시 아래의 화학반응식을 식을 따라 나노 다공성 알루미늄 하이드록사이드를 형성한다고 알려져 있다[33-35].

$$\boldsymbol{Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^-}$$
$$\boldsymbol{2Al(OH)_4^- \rightarrow Al(OH)_3 + OH^-}$$

표면 거칠기를 형성하기 위한 다양한 방법들이 시도되어 왔다. Gao et al.은 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 ZnO 박막을 90℃의

수용액에서 수열합성법을 통해 nanorod 구조를 형성하였다[49]. V. Ganesh et al.은 전자방사로 증착한 TiO_2 nanofiber를 500℃의 대기 분위기에서 1시간동안 열처리하여 쌀 모양의 나노 구조를 형성하였다[50]. Dou et al.은 딥 코팅으로 증착한 SiO_2 sol을 500℃의 대기 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 nanoparticle 구조를 형성하였다[51]. 이 외에도 stamping, nanoimprint 등의 방법을 통해 인위적으로 nanopattern을 형성하는 방법이 존재한다[15, 52, 53]. 하지만 이와 같은 방법들은 대면적에 적용하기 어렵고 과정이 복잡하다는 단점이 존재한다.

따라서 표면 거칠기를 형성하는 방법들 중에서 비정질 알루미늄 옥사이드와 물을 이용한 방법이 비교적 간단하고 환경친화적이기 때문에 해당 공정을 진행했다.

제 4 절 CeO_2의 소수성

CeO_2 박막은 많은 장점들로 인해 매우 다양한 분야에 사용이 되고 있다. rare-earth oxide 재료 중 가격이 비교적 저렴하고 밴드 갭 에너지가 3.2eV 정도로 가시광선, 적외선 영역에서 투명성이 높아 광학 장비에 주로 사용이 되며[29], 구조적 안정성이 좋고, 산소 이동도가 좋아 산소 센서에도 사용이 되고[30], 높은 산소 표면 교환 계수, 높은 산소 이온 전도도로 인해 고체 산화물 연료전지의 전해질에도 사용이 되고 있다[31, 32].

또한, CeO_2는 소수성을 가진다고 알려져 있는데 현재까지 소수성의 원인으로 제시된 대표적인 주장이 총 3가지가 있다.

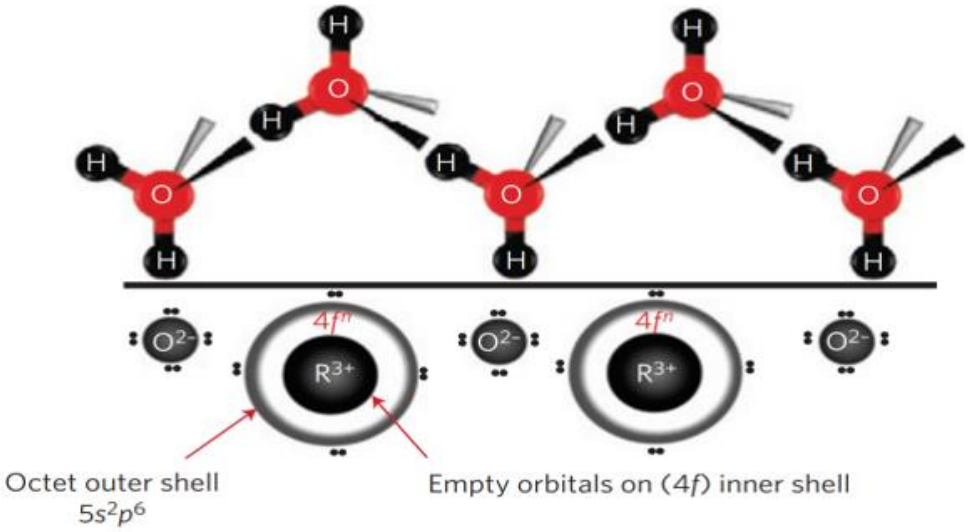
첫번째, Ce의 독특한 전자구조로 인해 소수성을 띤다는 것이다. 세륨과 같은 희토류 원소들은 [그림 10]과 같이 inner shell인 4f 오비탈은 전자가 다 채워지지 않고 outer shell인 5s, 5p 오비탈은 전자가 다 채워진 구조를 가지고 있다. 만약 표면에 물분자가 접촉 시, 전자가 비어 있는 4f 오비탈과 전자를 교환하여 수소 결합을 하면 친수성을 띠게 된다. 하지만, outer shell인 5s, 5p 오비탈의 전자들이 4f 오비탈과 물분자가 전자를 교환하지 못하도록 방해한다. 이와 같은 이유로 세륨 원자는 물분자와 수소 결합을 할 경향이 낮아지기 때문에, 소수성을 띤다고 보고되어 있다[26].

두번째, 공기 중의 탄화수소(hydrocarbon) 흡착으로 인해 소수성을 띤다는 것이다. J. Preston et al.에 따르면 CeO_2는 [그림 11]과 같이 기존에는 친수성을 가지지만 시간이 지날수록 공기중의 휘발성 유기 화합물인 탄화수소가 흡착되어 점차 소수성을 띤다고 보고되어 있다[27]. 일반적으로 순수한 rare earth oxide의 표면은 높은 표면에너지를 가지고 있어, 표면의 에너지를 낮추기 위해서 공기중의 탄화수소가 표면에 흡착이 되는데, 탄화 수소의 경우 낮은 표면에너지를 가지고 있어 소수성이 증가하게 된다. 일반적으로 실내에 존재하는 탄화수소의 경우, 대부분 벤젠, 톨루엔으로 이루어져 있는데[54],

이들의 표면에너지는 각각 28.8 mN/m, 28.5 mN/m로 유리의 표면에너지가 40.6 mN/m정도인 것을 감안했을 때, 굉장히 낮은 표면에너지를 가지고 있다[55].

마지막으로, 표면의 산화상태 변화로 인해 소수성을 띤다는 것이다. CeO_2 박막을 증착 하는 동안, 표면에 cerium vacancy와 interstitial oxygen atom이 형성되어 세륨의 양은 줄고 산소의 양은 늘어나게 된다. 즉, 증착 직후에는 산소/세륨 비율이 높아지게 된다. 이로 인해 표면이 전기적 중성을 유지하지 못하고 전하를 띠게 되는데 시간이 지나면서 전기적 중성을 유지하기 위해 표면의 산소 이온을 방출하게 된다. 따라서, 산소 양이 감소하여 산소/세륨 비율이 점점 화학 양론적인 비율과 근접해지는 것이다. 이와 같이 표면에 산소 이온이 적으면 물이 접촉했을 때, 표면의 산소이온과 물의 수소 이온이 수소결합을 이룰 경향이 작아져 소수성이 증가한다고 보고 되어 있다. 따라서, CeO_2 박막의 경우, 증착 직후에는 친수성을 띠다가 시간이 지남에 따라서 소수성을 띤다고 보고가 되어 있다[28, 56, 57].

현재까지 CeO_2의 소수성에 대한 명확한 원인이 밝혀지지 않은 상태이며, 앞서 언급한 세 가지 원인이 복합적으로 작용하여 소수성을 띠는 것으로 예상된다.



[그림 10] Ce의 독특한 전자구조 및 소수성 원리[26]

[그림 11] CeO_2의 탄화 수소 흡착으로 인한 소수성 메커니즘[54]

제 5 절 박막의 반사율 계산

5-1. Transfer matrix method (TMM)

빛은 전자기파로 굴절률이 다른 두 매질의 경계면을 지날 때, 반사 및 투과되는데 이 과정에서 각 계면에서의 전기장과 자기장 또한 영향을 받게 된다. 각 계면에서의 전기장과 자기장을 각각 벡터로 나타내면, 두 경계면 사이의 박막은 2x2 특성 행렬(characteristic matrix)로 나타낼 수 있다. 특성행렬은 한 경계면에서의 전기장과 자기장을 바로 위 경계면으로 전달해주는 역할을 하는 행렬로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$[\boldsymbol{M_p}] = \begin{bmatrix} \boldsymbol{cos\delta_p} & \boldsymbol{(isin\delta_p)/N_p} \\ \boldsymbol{iN_p(sin\delta_p)} & \boldsymbol{cos\delta_p} \end{bmatrix}$$

$\boldsymbol{N_p}$: complex refractive index (= n−ik), n : 굴절율, k : 소멸계수

여기서, δ_p는 광학 위상 두께(optical phase thickness)로 빛이 박막을 지날 때 생기는 위상변화를 의미하며, 아래와 같이 나타낸다.

$$\boldsymbol{\delta_p = \frac{2\pi N_p d_p}{\lambda}}$$

$\boldsymbol{d}$: film thickness

$\boldsymbol{\lambda}$: incident wavelength

예를 들어, [그림 12]와 같이 서로 다른 굴절률을 갖는 박막이 p개의 층으로 이루어져 있다고 가정하자. 특성행렬을 통해 기판-layer p 계면의 전기장과 자기장을 점차 표면으로 전달해주어 최종적으로 기판-박막 표면에서의 전기장과 자기장을 계산할 수 있다. 이것을 식으로 나타낸 것이 다음과 같다.

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{E_1} \\ \boldsymbol{H_1} \end{bmatrix} = [\boldsymbol{M1}] \cdots [\boldsymbol{M_{p-1}}][\boldsymbol{Mp}] \begin{bmatrix} \boldsymbol{E_{p+1}} \\ \boldsymbol{H_{p+1}} \end{bmatrix}$$

E: electric field

H: magnetic field

위 식을 기판과 layer p 경계면에서의 전기장(E_{p+1})으로 정규화(normalization)하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{C} \end{bmatrix} = [\boldsymbol{M1}] \cdots [\boldsymbol{M_{p-1}}][\boldsymbol{Mp}] \begin{bmatrix} \boldsymbol{1} \\ \boldsymbol{Y_{sub}} \end{bmatrix}$$

B: normalized magnetic field = (E_1/E_{p+1})

C: normalized electric field = (H_1/E_{p+1})

여기서, Y는 광학 어드미턴스(optical admittance)로 자기장과 전기장의 비($Y = \frac{H}{E}$) 를 의미한다. 빛을 수직 입사할 경우, 광학 어드미턴스는 복소수 굴절률과 같기 때문에, 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{C} \end{bmatrix} = [\boldsymbol{M1}] \cdots [\boldsymbol{M_{p-1}}][\boldsymbol{Mp}] \begin{bmatrix} \boldsymbol{1} \\ \boldsymbol{N_{sub}} \end{bmatrix}$$

$\boldsymbol{N_{sub}}$: complex refractive index of substrate

이렇게 구한 B와 C를 아래의 식에 대입하면 박막의 반사율(R), 투과율(T), 흡수율(A)을 계산할 수 있다.

$$\boldsymbol{R} = \left(\frac{\boldsymbol{N_0 B - C}}{\boldsymbol{N_0 B + C}}\right)\left(\frac{\boldsymbol{N_0 B - C}}{\boldsymbol{N_0 B + C}}\right)^*$$

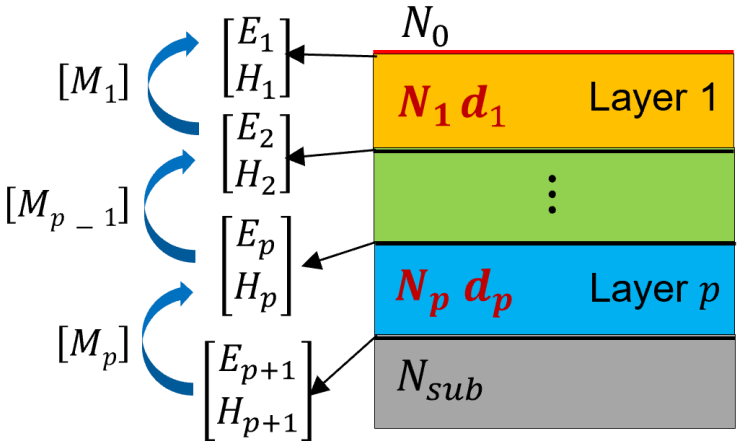
$$\boldsymbol{T} = \frac{\boldsymbol{4 N_0 Re(N_{sub})}}{\boldsymbol{(N_0 B + C)(N_0 B - C)}}$$

$$\boldsymbol{A} = 1 - \mathrm{R} - \mathrm{T}$$

$\boldsymbol{N_0}$: complex refractive index of air (=1)

Re: real part of complex number

따라서, 박막의 두께와 광학 상수를 안다면, 특성행렬을 통해 각 계면의 전, 자기장을 계산할 수 있고, 이를 통해 다층 박막의 반사율을 계산할 수 있다.



[그림 12] 서로 다른 굴절률과 두께를 갖는 다층박막의 전, 자기장 계산

5-2. Effective medium approximation (EMA)

EMA는 2개 이상의 상을 가지는 composite의 유전상수나 굴절률을 계산할 때 사용하는 이론으로, 종류로는 Lorentz-Lorenz, Maxwell Garnett, Bruggeman EMA가 존재한다. 이 중에서 Bruggeman EMA가 실험 결과와 가장 잘 맞는다는 보고가 있어 본 실험에서는 Bruggeman EMA를 사용하였다[58]. Bruggeman이 제시한 EMA 식은 다음과 같다[59].

$$\sum_{j=1}^{n} f_j \times \left(\frac{n^2{}_j - n^2{}_{EMA}}{n^2{}_j + 2n^2{}_{EMA}} \right) = 0$$

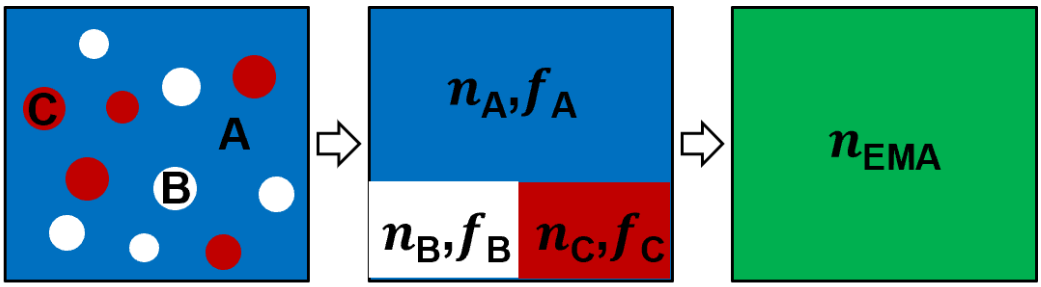
f_j: volume fraction of constituent j

n_j: refractive index of constituent j

n_{EMA}: effective refractive index of the composite

위 식에 따르면, composite을 구성하는 각 구성성분들의 굴절률과 부피율(volume fraction)을 알면, 해당 composite의 굴절률을 계산할 수 있다.

EMA는 [그림 13]과 같이 서로 다른 굴절률과 부피를 가지는 구성성분이 불균일하게 섞여 있는 composite의 굴절률을 구하기위해, 해당 composite을 하나의 균일한 composite으로 간주하여 굴절률을 계산한다.



[그림 13] Effective medium approximation의 도식적인 묘사

제 6 절 시감 반사율 (luminous reflectance)

일반적으로 사람은 555nm의 파장에 최대 시감도가 존재한다. 여기서 시감도란 가시광선이 주는 밝기의 감각이 파장에 따라서 달라지는 정도를 의미한다. 최대 시감도 대비 다른 가시광선 영역의 파장에 대한 시감도의 비를 비시감도(relative luminous efficiency)라고 한다. 파장에 따른 비시감도를 나타낸 곡선을 [그림 14]에 나타냈다[60].

분광 광도계로 측정한 반사율(spectral reflectance)에 비시감도를 반영한 반사율을 Luminous reflectance(R_{lum})라고 하며 아래의 식으로 나타낸다[61].

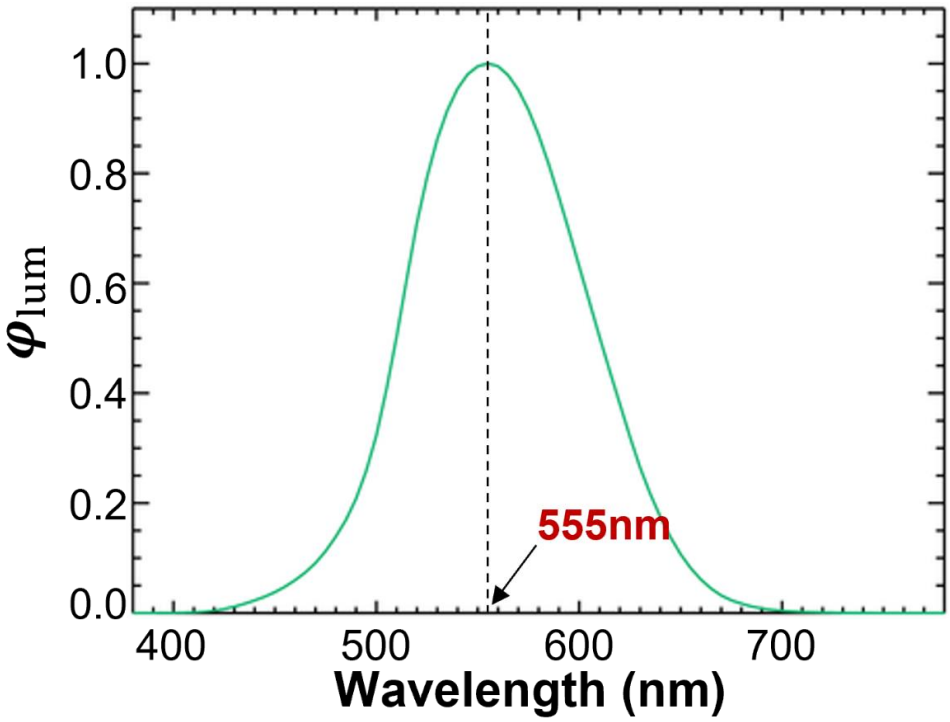
$$R_{lum} = \frac{\int_{\lambda=380nm}^{780nm} \boldsymbol{\varphi_{lum}}(\lambda) R(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda=380nm}^{780nm} \boldsymbol{\varphi_{lum}}(\lambda) d\lambda}$$

$\boldsymbol{\varphi_{lum}}(\boldsymbol{\lambda})$: relative luminous efficiency

$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{\lambda})$: spectral reflectance

일반적으로 문헌이나 제품의 반사율을 표시할 때, 분광 광도계로 측정한 반사율의 산술평균(R_{avg})를 사용한다.

하지만, 본 연구에서 적용할 코팅은 야외 디스플레이, 건물 유리, 광학 렌즈 등 인간의 눈에 민감한 분야에 적용하는 것을 목적으로 하기 때문에, R_{lum}으로 시뮬레이션 계산 및 특성 표기를 했고 다른 문헌과의 비교를 위해 R_{avg}도 표기하였다.



[그림 14] 인간의 눈이 빛의 각 파장별 밝기를 느끼는 감도를 나타낸 곡선[60]

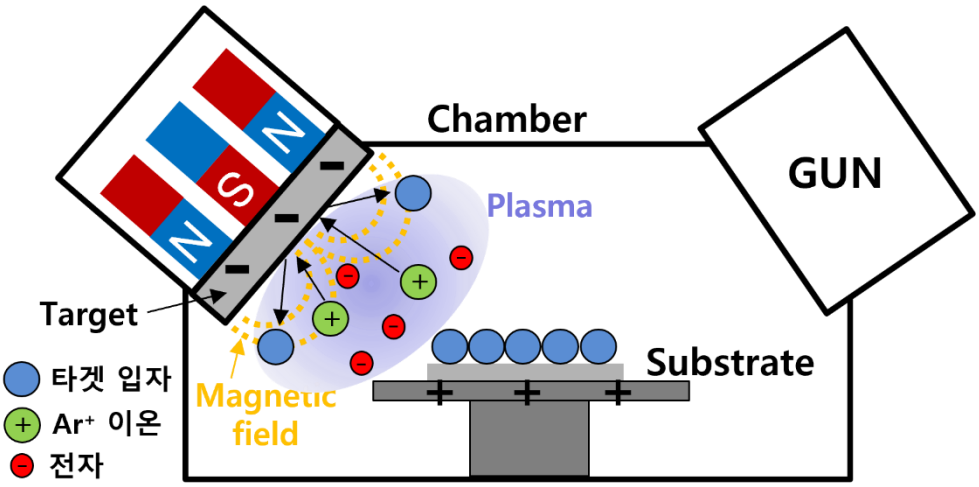
제 7 절 스퍼터링 (sputtering)

스퍼터링(sputtering)법은 낮은 진공도에서 에너지가 큰 입자를 타겟(target)에 충돌시킨 뒤, 타겟에서 방출된 원자를 기판에 쌓아 올려 막을 형성하는 방법을 말한다.

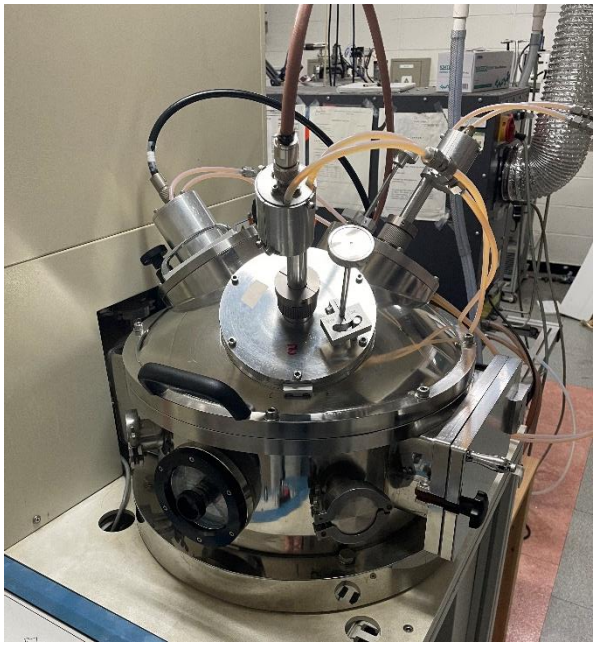
음극(cathode)인 타겟과 양극(anode)인 기판에 전계를 가하면, 타겟에서 방출된 전자 혹은 챔버 내에 존재하는 seed electron이 주입된 Ar 가스와 충돌하여 Ar^+로 이온화 되면서 플라즈마가 형성된다. 이 때, Ar^+ 양이온이 음극인 타겟으로 빠르게 이동하여 충돌하게 되고 타겟으로 전달된 에너지로 인해 타겟 원자나 전자 등이 튀어나오게 된다.

스퍼터링 장비는 인가 전원에 따라 DC(direct current), RF(radio frequency)로 나뉘는데, 산화물과 같은 부도체 타겟의 경우 RF를 사용한다. 부도체 타겟에 DC를 사용하게 되면, 음극인 타겟의 표면에 Ar^+ 양이온이 지속적으로 쌓여 양이온으로 대전되어 버려, 더 이상 전계로 인한 이온화가 일어나지 못해 플라즈마 형성이 멈추게 된다.

일반적으로 박막의 증착 효율을 향상시키기 위해 타겟 뒤쪽에 자석을 배열하기도 한다. 자석으로 형성된 자기장이 타겟에서 튀어나온 전자들을 타겟 앞에 가둬 스퍼터링율을 증가시킨다. 마그네트론 스퍼터링의 원리는 [그림 15]에 나타냈다. 따라서, 본 연구에서는 산화물 증착을 위해 RF 마그네트론 스퍼터링을 진행하였고 사용한 스퍼터링 장비는 [그림 16]과 같다.



[그림 15] 마그네트론 스퍼터링의 원리



[그림 16] 실험에 사용한 마크네트론 스퍼터링 장비

제 3 장 실험 방법

본 연구에서 Al_xO_y 박막과 CeO_2 박막은 각각 순도 99.99%의 Al_2O_3 타겟(Kojundo/Japan)과 순도 99.9%의 CeO_2 타겟(Kojundo/Japan)을 사용하여 제작하였다. 기판으로는 1mm 두께의 slide glass(DURAN/Germany)를 사용하였다. 해당 유리는 구성성분에 따라 소다라임유리(soda-lime glass, SLG)로 분류할 수 있으며, 소다라임유리는 건물 유리창, 태양광 패널 등에 주로 사용되고 있다.

박막 증착 진행 전, 기판의 표면 세정 (cleaning)을 진행하였다. Slide glass를 isopropyl alcohol로 흘려서 씻어낸 뒤, N_2 가스로 건조 시켰다. 이 후, 위와 같은 방식으로 acetone을 흘려서 씻어낸 뒤, N_2 가스를 불어 건조 시켰다. 그 다음, acetone에 담근 뒤 초음파 세척(sonication)을 진행하였다.

박막 증착은 RF 마그네트론 스퍼터링 (RF magnetron sputtering)법을 사용하였다. 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위해서 증착을 진행하기 직전에 10분간 예비 스퍼터링(pre-sputtering)을 진행하였다.

Al_xO_y 박막은 비정질일 때 물에 대한 화학 안정성이 떨어져 상온에서 장시간 반응 시, 표면 거칠기가 대폭 증가된다고 보고 되어있다[33]. Valenzuela et al.은 RF 마크네트론 스퍼터링법을 사용하여 상온에서 유리 위에 Al_xO_y를 증착했을 때, RF 파워에 상관없이 모두 비정질 상을 형성하는 것을 보고했다[62]. 따라서, 비정질 박막을 형성하기위해 상온에서 증착을 진행하였다. 또한, 박막의 증착 속도를 증가시키기 위해 RF 파워는 450W로 높은 파워를 사용하였고, 압력은 3mTorr로 낮은 값을 사용하였다. RF power가 높으면 스퍼터된 원자들의 수와 운동 에너지가 커지고 이로 인해 기판 위에 흡착된 adatom의 이동도가 높아져 증착 속도가 증가한다. 압력이 낮으면 스퍼터된 원자들의 평균자유행로(mean free path)가 길어지게 되어 에너지 손실없이 기판위에 증착되기 때문에 마찬가지로 기판 위에서 adatom의 이동도가

높아져 증착 속도가 증가한다. CeO_2는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 단일 박막 중 훌륭한 접촉각을 보인 P. Singh et al.[63]의 증착 조건을 참고하였다.

Rotary pump를 사용하여 1 x 10^{-3} Torr까지 pumping하여 저진공 상태를 만든 뒤, Turbo molecular pump를 사용하여 5 x 10^{-6} Torr까지 pumping하여 고진공 상태를 만들었다. Al_xO_y 박막과 CeO_2 박막 각각의 증착조건은 [표 3]에 정리하였다.

샘플 제작 과정은 크게 3단계로 진행하였다. 첫번째, RF 마그네트론 스퍼터링법을 통해 유리 양면에 Al_xO_y 박막을 증착하였다. 두번째, 나노다공성 $Al(OH)_3$를 제작하기 위해 90 ℃ 의 증류수(0.5MΩ)에 30분동안 반응시켰다. 마지막으로, 양면의 나노다공성 $Al(OH)_3$에 CeO_2를 증착하여 양면 코팅으로 제작했다. 샘플 제작 과정은 [그림 17]로 나타냈다.

박막의 두께와 구조를 분석하기 위해 Field Emission-Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Zeiss Merlin compact/Germany)를 사용하였고 측정한 박막 두께를 이용하여 증착 속도(deposition rate)을 계산하였다. 박막의 두께는 시편당 임의의 위치에서 5번 측정한 image를 imageJ 소프트웨어를 통해 임의의 스무 지점의 두께를 측정하여 평균값을 산출했다. 또한, SEM을 통한 산화물 분석 시 발생하는 charging 현상을 방지하기 위해 pt coating으로 전처리를 진행했다. 증착된 박막의 상을 확인하기 위해 X-Ray Diffraction(XRD, Bruker D8 advance/Germany)를 사용하였다. 시뮬레이션에 사용할 Al_xO_y와 CeO_2 박막의 광학상수를 측정하기 위해 Spectroscopic Ellipsometry(SE, J. A. Woollam M-2000/USA)를 사용하였다.

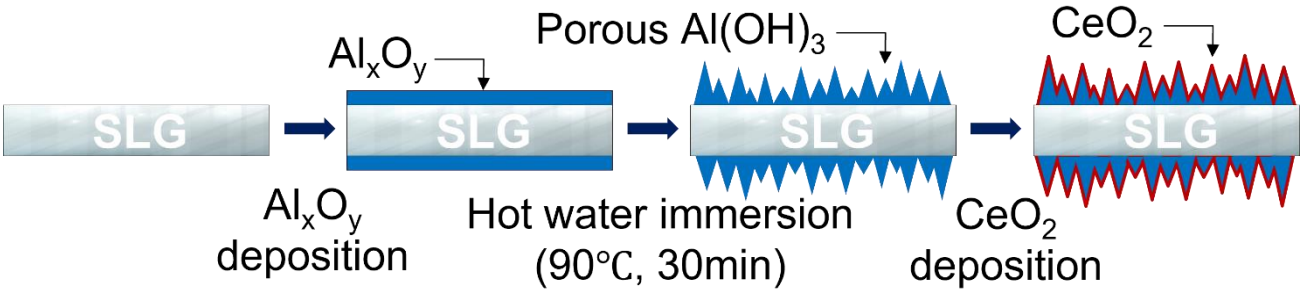
샘플을 제작한 후, UV-Vis spectrophotometer(Agilent Cary 5000/USA)를 사용하여 400nm에서 700nm 사이의 반사율을 측정하였다. 다공성 $Al(OH)_3$의 구조를 정확히 분석하기 위해 Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope(FIB-SEM, Helios 650/USA)를 이용하였다. 정확한 구조 분석을 하고자 다공성 박막 위에

pt coating을 충분히 증착한 후, FIB를 이용하여 박막을 단면(cross-section)으로 절단하여 분석을 진행했다. Atomic Force Microscope(AFM, Park systems NX-10/Korea)을 이용하여 박막 표면의 표면 거칠기(surface roughness)를 측정하였고 해당 결과를 통해 시뮬레이션 결과와 반사율 측정결과의 차이를 설명하였다.

접촉각을 측정하기 위해 contact angle meter(KRUSS DSA 100/Germany)를 사용하였다. 3μL부피의 액적을 떨어뜨린 뒤 5초 후 촬영한 결과로 분석을 진행하였다. 시편당 5회의 액적을 투하하여 접촉각의 평균값과 오차를 산출하였다.

Film	Al_xO_y	CeO_2
Target	Al_2O_3	CeO_2
RF Power (W)	450	200
Base pressure (Torr)	5×10^{-6}	
Working pressure (Torr)	3×10^{-3}	30×10^{-3}
Ar flow (sccm)	30	80
Substrate temp. (℃)	RT	
Target-stage distance (cm)	4.7	

[표 3] Al_xO_y 박막과 CeO_2 박막의 증착조건



[그림 17] 샘플 제작 과정

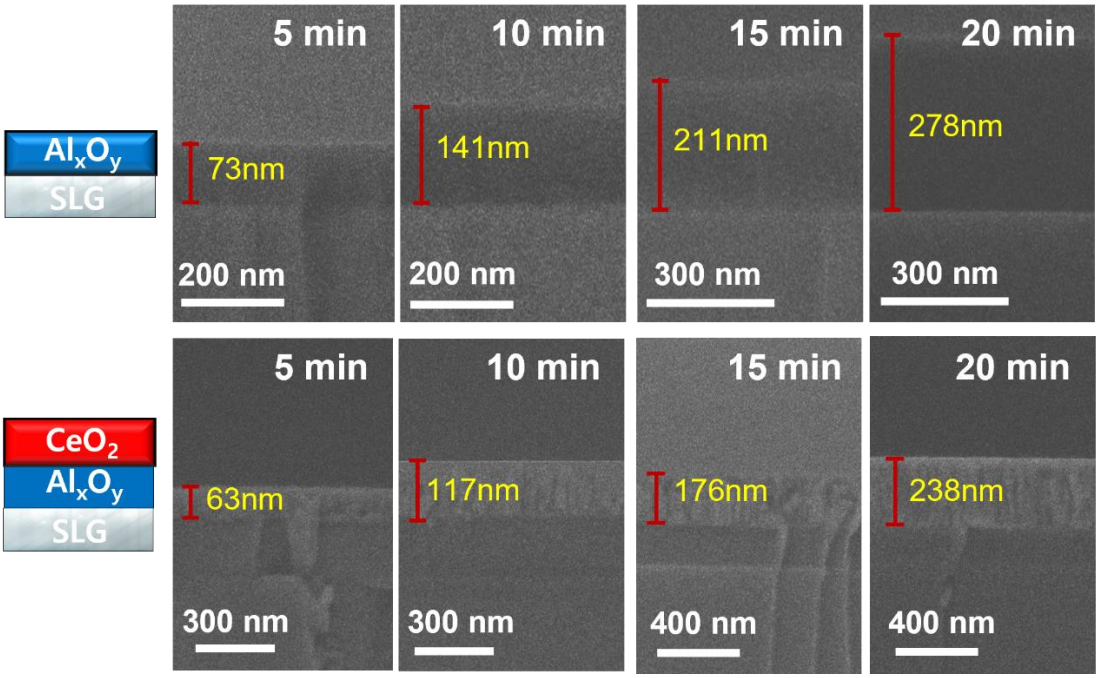
제 4 장 실험 결과 및 토의

제 1 절 박막 증착 속도 계산

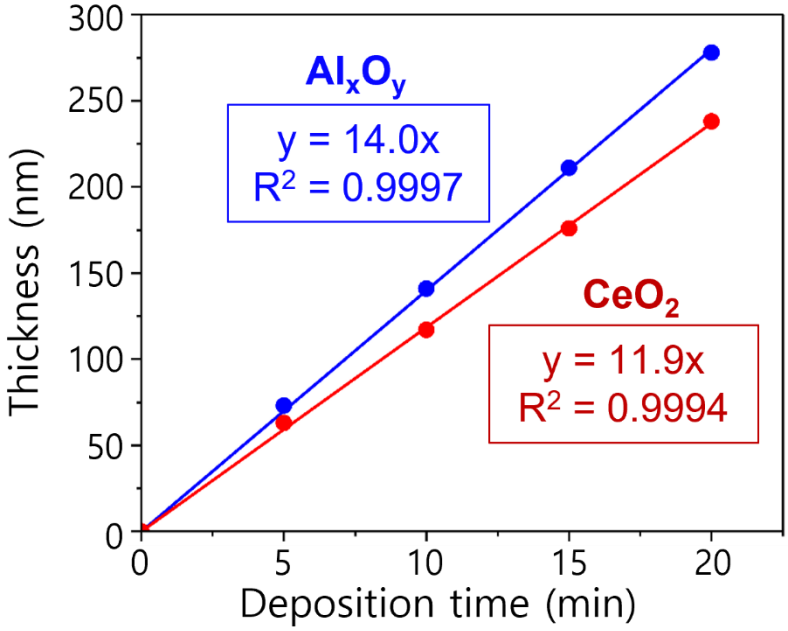
원하는 두께로 박막 두께를 제어하기 위해 박막의 증착 속도를 계산했다. 증착 시간을 5, 10, 15, 20분으로 각각 제작하였고, 각 박막의 두께를 FE-SEM을 이용하여 측정하였다. Al_xO_y 박막은 유리 위에 증착하였고 CeO_2 박막은 130nm 두께로 증착한 Al_xO_y 박막 위에 증착한 뒤 두께를 측정하였다. 증착한 박막들의 FE-SEM 사진은 [그림 18]과 같다.

해당 데이터를 토대로 추세선을 그린 그래프가 [그림 19]와 같다. 그래프 상의 R^2은 결정계수로 추세선의 예상 값이 실제 데이터와 얼마나 일치하는지를 나타내는 정도이다. 결정계수는 0~1사이의 값을 가지며 1에 가까울수록 예상 값과 실제 데이터가 잘 일치한다는 것을 의미한다.

해당 데이터로 도출한 Al_xO_y 박막의 증착 속도는 14.0 nm/min이며, CeO_2 박막의 증착 속도는 11.9 nm/min이다.



[그림 18] Al_xO_y와 CeO_2 박막의 증착 시간별 두께

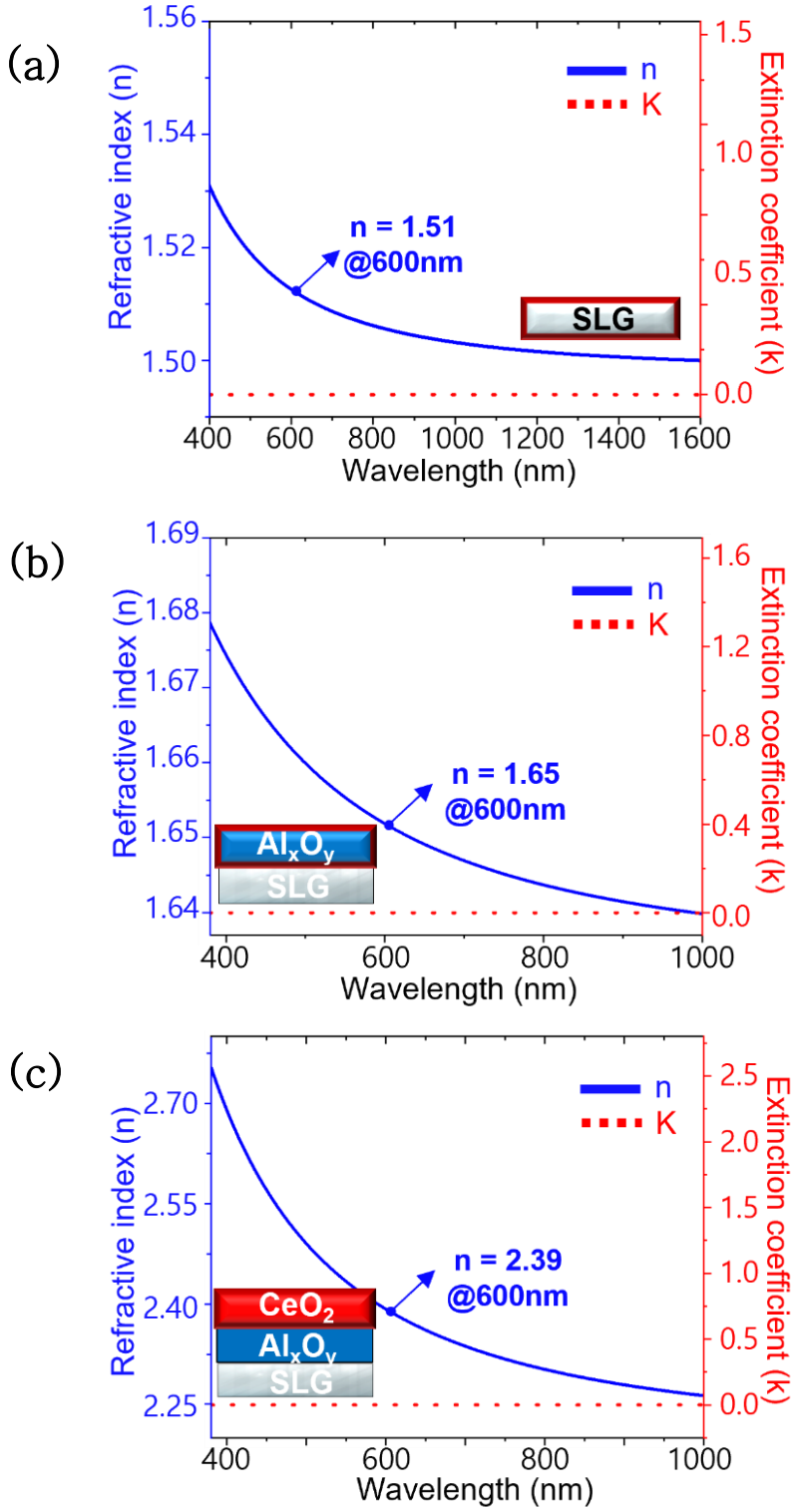


[그림 19] Al_xO_y와 CeO_2 박막의 증착 속도

제 2 절 광학상수 측정

Spectroscopic ellipsometry를 통해 Al_xO_y와 CeO_2 박막의 광학상수인 굴절률(refractive index, n)와 소멸계수(extinction coefficient, k)를 측정하였다. 기판의 광학상수는 표면 세정을 완료한 소다라임유리를 측정하였다. Al_xO_y의 광학상수는 소다라임유리 위에 140nm의 두께로 증착한 Al_xO_y 박막을 측정하였고, CeO_2의 광학상수는 140nm의 두께로 증착한 Al_xO_y 박막 위에 60nm의 두께로 증착한 CeO_2 박막을 측정하였다.

모든 박막은 유리 위에 증착을 했고 유리의 backside reflection을 제거하기 위해 증착한 면의 반대쪽에 불투명 테이프를 붙인 뒤에 측정을 진행하였다. 측정한 기판과 각 박막들의 광학상수는 [그림 20]에 나타냈다. 측정한 기판과 각 박막의 광학상수는 시뮬레이션에 이용하였다.



[그림 20] (a)기판(SLG), (b)Al_xO_y 박막, (c)CeO_2 박막의 광학상수

제 3 절 다공성 $Al(OH)_3$

나노다공성 $Al(OH)_3$ 구조를 형성하기위해 스퍼터링법으로 증착한 Al_xO_y 박막이 비정질 상을 갖는지 확인하였다.

유리 위에 250nm의 두께를 가지는 Al_xO_y 박막을 형성한 뒤, XRD를 이용하여 상 분석을 진행하였다. 제조한 박막의 분석결과는 [그림 21]에 나타냈다. 비교적 두꺼운 두께로 증착을 했음에도 불구하고 특정 peak이 없는 것으로 보아 비정질 상으로 증착이 되었음을 확인했다. 따라서, 같은 방식으로 증착했을 때 250nm 이하의 두께를 가질 경우, 모두 비정질 상으로 증착이 될 것이라 판단했다.

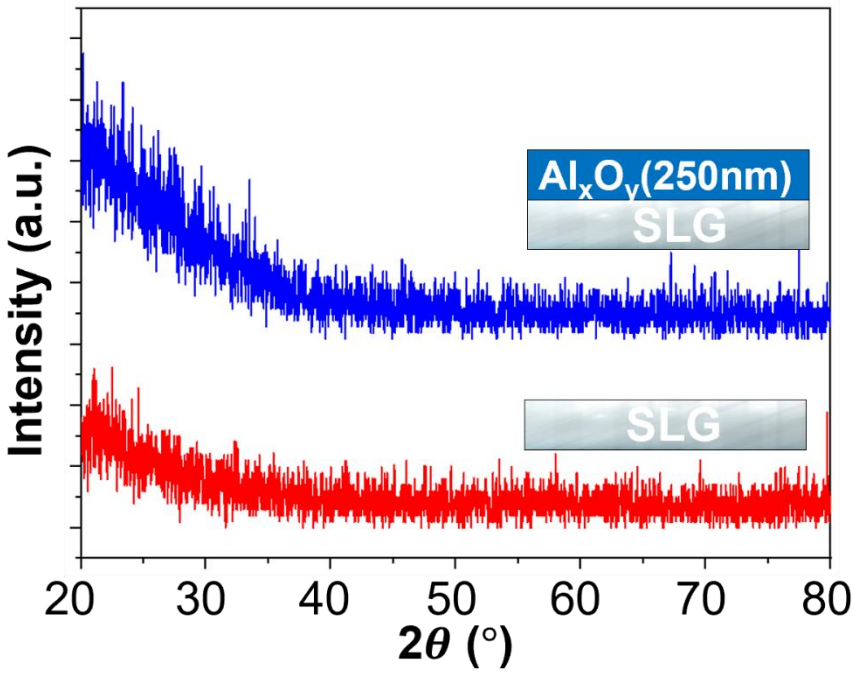
타겟에서 스퍼터되어 나온 입자들이 기판에 흡착되고 기판 위를 이동하여 뭉치면서 박막의 상을 형성한다. 이 때, 기판의 온도가 높으면 기판에 흡착된 입자들의 이동도(adatom mobility)가 증가하여 상을 잘 형성한다. 하지만 상온에서 증착 시, 낮은 adatom mobility에의해 상을 형성하기 어렵다[64].

22nm의 두께로 증착한 비정질 Al_xO_y박막을 90℃의 물에 30분동안 반응시킨 뒤, FE-SEM으로 분석한 결과 [그림 22]와 같은 결과를 얻을 수 있었다. [그림 22]의 (a)는 뜨거운 물에 반응시키기 전의 Al_xO_y 박막의 사진이고 (b)는 뜨거운 물에 반응시킨 후의 사진이다. 반응시키기 전은 평평한 표면을 갖는 것을 알 수 있고 반응시킨 후에는 다공성 표면을 갖는 것을 확인하였다. 이는 2장 3절에 언급했듯이 비정질 Al_xO_y 박막이 물에서 화학적으로 불안정하기 때문이다[33].

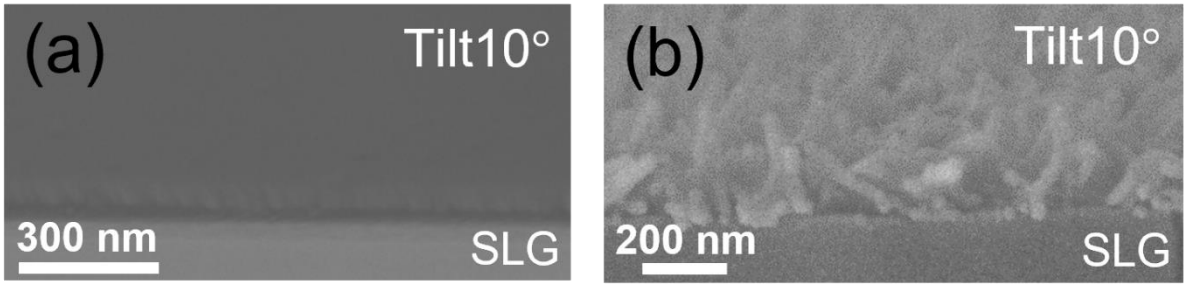
다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 제어하기 위해 초기 Al_xO_y 증착 두께(10, 14, 18, 22nm)에 따른 다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 FE-SEM을 이용하여 측정하였으며, 제작한 박막들의 사진은 [그림 23]에 나타냈다. 다공성 $Al(OH)_3$의 초기 Al_xO_y 증착 두께별 다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 [표 4]로 정리해 두었다. 두께는 박막의 제일 윗부분에서 밑부분까지의 길이로 측정하였다.

제작한 박막의 정확한 구조 분석을 위해 FIB-SEM을 이용하여

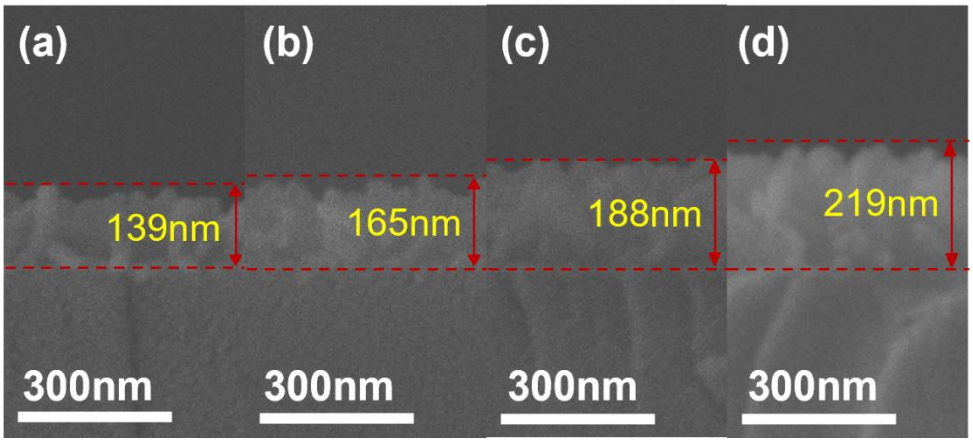
188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 박막을 분석하였다. 분석한 FIB-SEM 사진은 [그림 24]와 같다. 해당 사진은 52° 기울여서 촬영한 사진이며, 내부에 삽입된 사진은 샘플의 단면도이다. 단면도의 경우, 더 정확한 분석을 위해 pt coating을 충분히 진행해준 뒤, FIB로 단면을 절단하여 분석을 진행하였다. 단면도를 통해 $Al(OH)_3$ 박막이 다공성 구조를 가지고 있다는 것을 확인하였다.



[그림 21] Al_xO_y 박막의 XRD 분석 결과



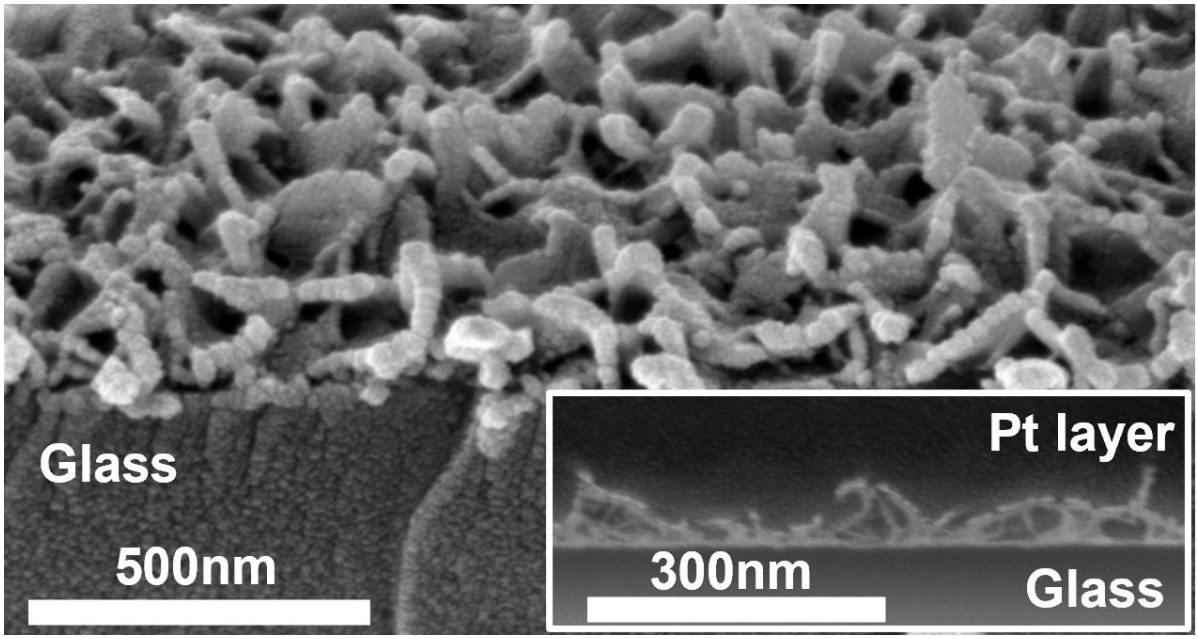
[그림 22] 뜨거운 물에 반응 (a)전, (b)후의 Al_xO_y 박막 SEM 사진



[그림 23] 초기 Al_xO_y 증착 두께 (a)10nm, (b)14nm, (c)18nm, (d)22nm의 hot water immersion 후 $Al(OH)_3$의 두께

Thickness of Al_xO_y [nm]				
As-deposited	10	14	18	22
Porous $Al(OH)_3$ (After hot water immersion)	139	165	188	219

[표 4] 초기 Al_xO_y 증착 두께별 다공성 $Al(OH)_3$의 두께



[그림 24] 52° 기울인 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)의 FIB-SEM 사진
(삽입 : cross-section 사진)

제 4 절 시뮬레이션

4-1. 광학 모델(optical model) 및 결과

우수한 무반사 특성을 가지는 다층 박막의 두께를 계산하기 위해 'MATLAB' 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션을 진행하였다.

시뮬레이션을 진행하기 전, 반사율 계산을 위한 광학 모델을 설정하였다. [그림 24]의 FIB-SEM 사진을 토대로 예상 구조를 그린 것이 [그림 25]의 (a)와 같다. 해당 구조는 계산하기엔 상당히 복잡한 구조를 가지고 있어서, 근사를 통한 광학 모델 설정이 필요했다. 광학 모델은 근사 모델 ①, ② 총 2개의 모델링을 진행하였다.

모델 설정 시 가정은 다음과 같다. 첫번째, 다공성 $Al(OH)_3$는 위에서 아래로 갈수록 굴절률이 일정한 비율로 증가한다. 두번째, 구조가 규칙적으로 배열되어 있다. 세번째, Joghee et al.[65]이 제작한 박막의 구조를 참고하여 CeO_2가 다공성 $Al(OH)_3$ 박막의 전체 높이 중 6/13정도만 증착 된다. 마지막으로, CeO_2가 모든 영역에서 균일하게 증착된다고 가정했다. 해당 가정을 토대로 설정한 근사 모델 ①의 구조는 [그림 25]의 (b)와 같다.

더욱 정확한 모델을 설정하기 위해서 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$의 AFM 분석을 진행했고, 결과는 [그림 27]에 나타냈다. 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$의 표면 거칠기 최대 높이(R_z)가 191.2nm로 측정되었기 때문에, 실제 구조는 [그림 26]의 (a)와 같다고 판단했다. 해당 구조를 참고하여 CeO_2가 다공성 $Al(OH)_3$ 박막의 전체 높이에 균일하게 증착된다고 가정했다. 해당 가정을 토대로 설정한 근사 모델 ②의 구조는 [그림 26]의 (b)와 같다. 그리고 설정한 근사 모델 ①, ②로 가시광선 영역 내 파장별 반사율을 다음과 같은 순서로 계산했다.

근사 모델 ①, ②를 여러 층으로 분리한 뒤, effective medium approximation(EMA)를 사용하여 각 층의 굴절률을 계산해 주었다. 그

다음, transfer-matrix method(TMM)를 통해 파장에 따른 반사율을 계산하였고, 해당 반사율을 통해 R_{lum}을 도출하였다.

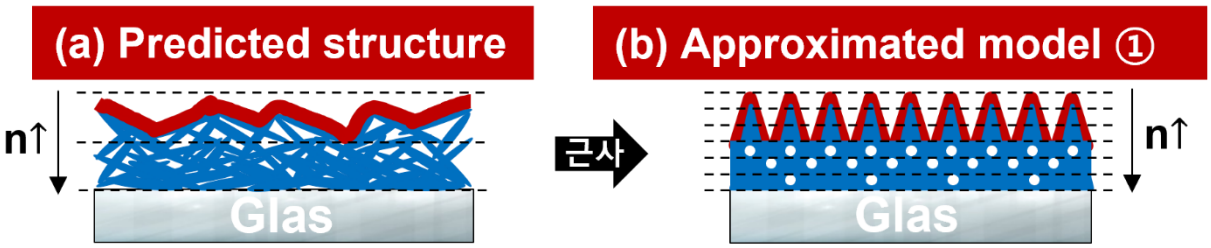
유리를 기판으로 하는 코팅은 앞면, 뒷면 두 곳에서 모두 반사가 일어난다. 하지만, TMM으로 계산한 반사율 결과는 두 면 중 한 면의 반사율(단면 반사율) 결과이다. 그리고 UV-Vis spectrophotometer로 측정한 결과는 앞면, 뒷면에서의 반사를 모두 고려한 반사율(양면 반사율)이다. 일반적으로 양면 반사율을 반으로 나눈 값은 단면 반사율과 유사하다. 따라서, 측정결과를 반으로 나눈 값과 시뮬레이션 결과를 비교하였다.

근사 모델 ①, ②를 통해 계산한 CeO_2(8nm)/PA(188nm)/SLG 구조의 시뮬레이션 결과와 측정 결과를 [그림 28]에 나타냈다. 근사 모델 ①보다 근사 모델 ②의 결과가 측정 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 이후에 진행할 시뮬레이션은 근사 모델 ②로 진행하였다.

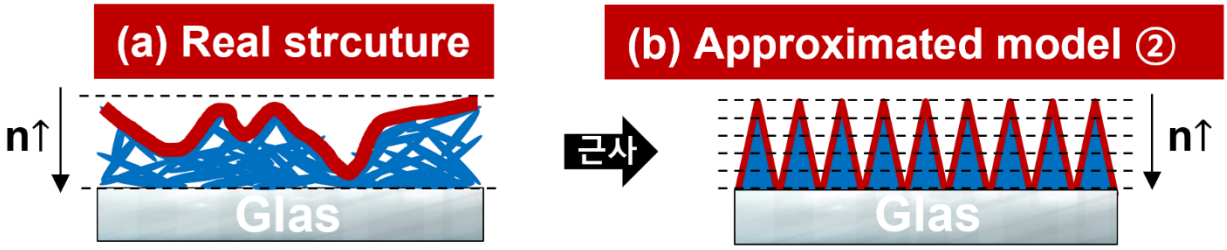
다공성 $Al(OH)_3$의 두께는 130에서 220nm, CeO_2의 두께는 4에서 12nm까지 변화시키면서 R_{lum}을 계산하였다.

시뮬레이션 시 박막의 두께는 모든 영역에서 일정하고 박막과 기판 사이의 roughness는 0이라고 가정했다. 또한, 순수 $Al(OH)_3$의 굴절률을 측정하는데 어려움이 있어 $Al(OH)_3$와 Al_xO_y의 굴절률이 같다고 가정하였다. 시뮬레이션에 사용한 굴절률은 ellipsometry로 측정한 값들을 사용하였다.

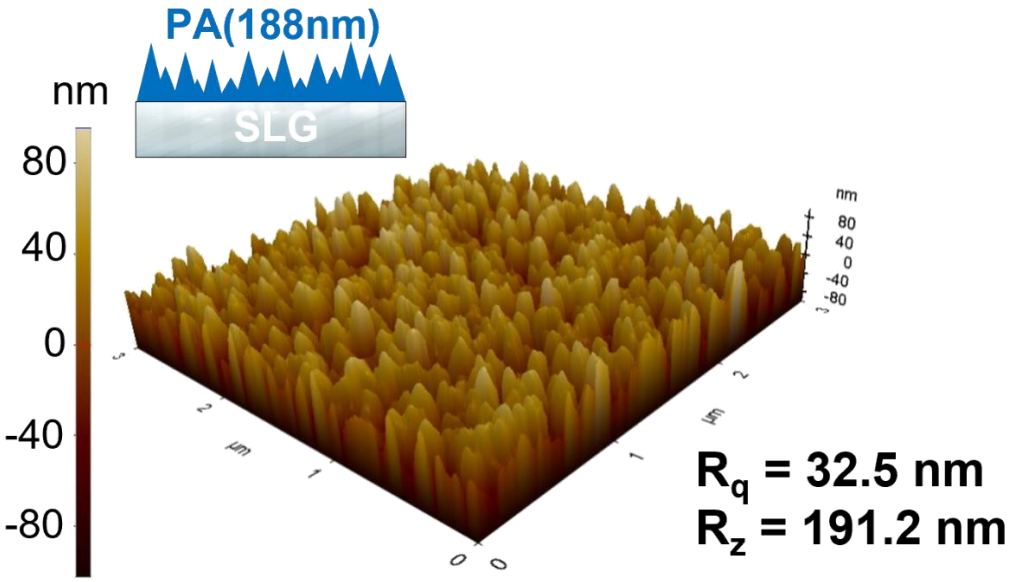
시뮬레이션으로 계산된 결과는 [그림 29]와 같다. 400~700nm 영역에서 R_{lum}이 1%이하인 다공성 $Al(OH)_3$ 두께와 CeO_2 두께를 흰색 점선으로 표시해 두었다. 해당 결과는 다공성 $Al(OH)_3$와 CeO_2 두께가 반사율, 접촉각에 미치는 영향을 조사하기위한 샘플 제작에 참고하였다.



[그림 25] 초기 (a)예측 구조와 (b)근사 모델 ①
(빨간색 : CeO_2, 파란색 : $Al(OH)_3$)



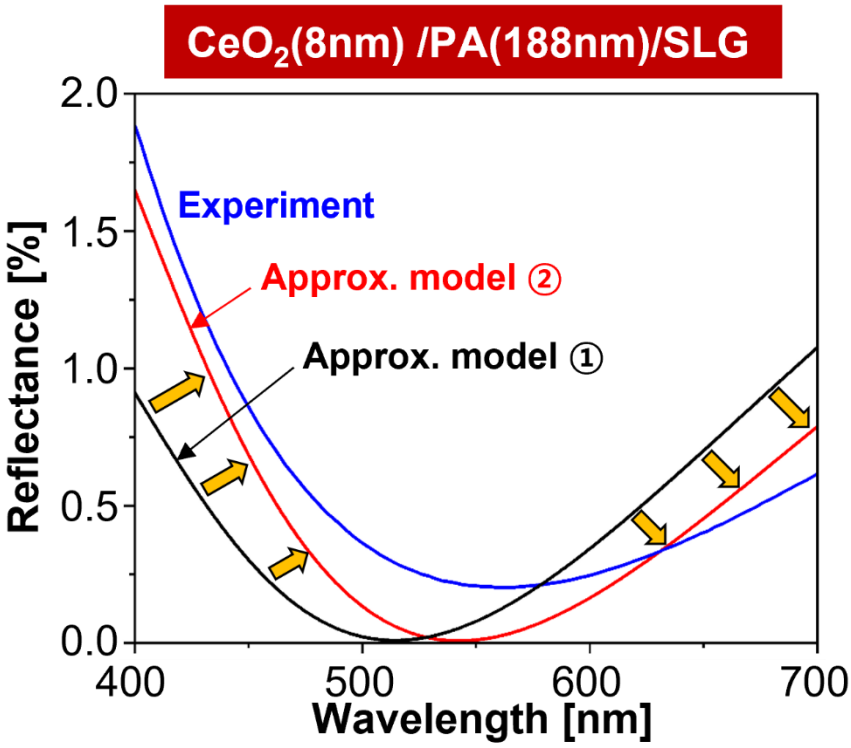
[그림 26] (a)실제 구조와 (b)근사 모델 ②
(빨간색 : CeO_2, 파란색 : $Al(OH)_3$)



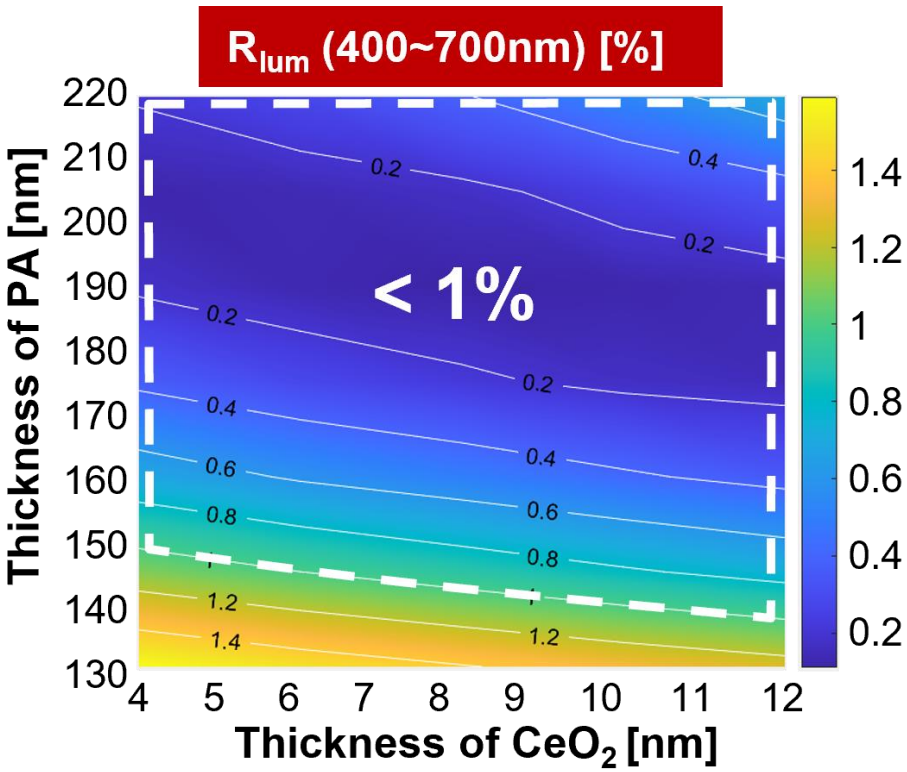
*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 27] 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)의 AFM 측정 결과

R_q : root mean square roughness, R_z : maximum height of profile



[그림 28] CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG 구조의 시뮬레이션 결과와 측정 결과 비교



*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 29] 근사 모델 ②를 통해 CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_{lum}을 계산한 시뮬레이션 결과

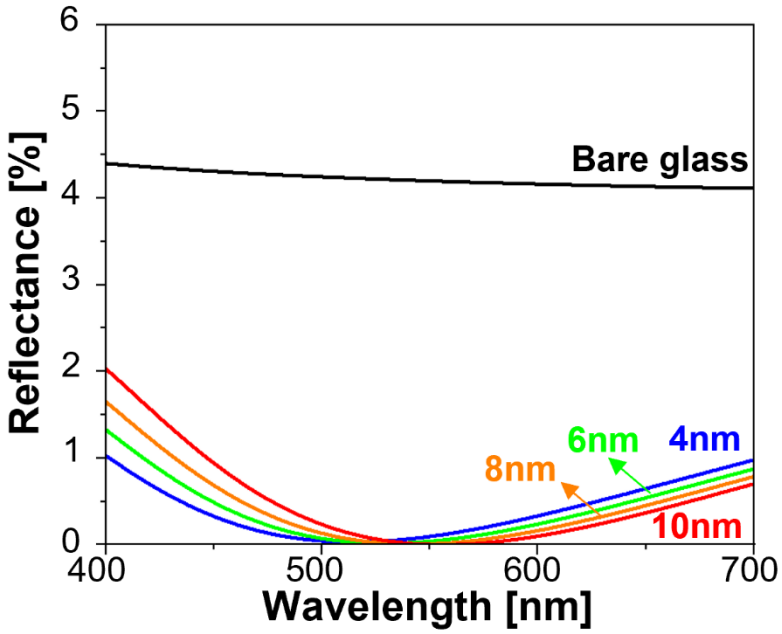
4-2. 시뮬레이션 결과와 측정 결과 비교

[그림 29]를 참고하여 다공성 $Al(OH)_3$의 두께는 139, 165, 188, 219nm로 하고 CeO_2 증착 두께는 4, 6, 8, 10 nm로 변경하며 샘플 16개를 각각 제작하였다. 이 때 CeO_2의 증착 두께는 평평한 표면에 증착했을 때의 두께를 의미한다.

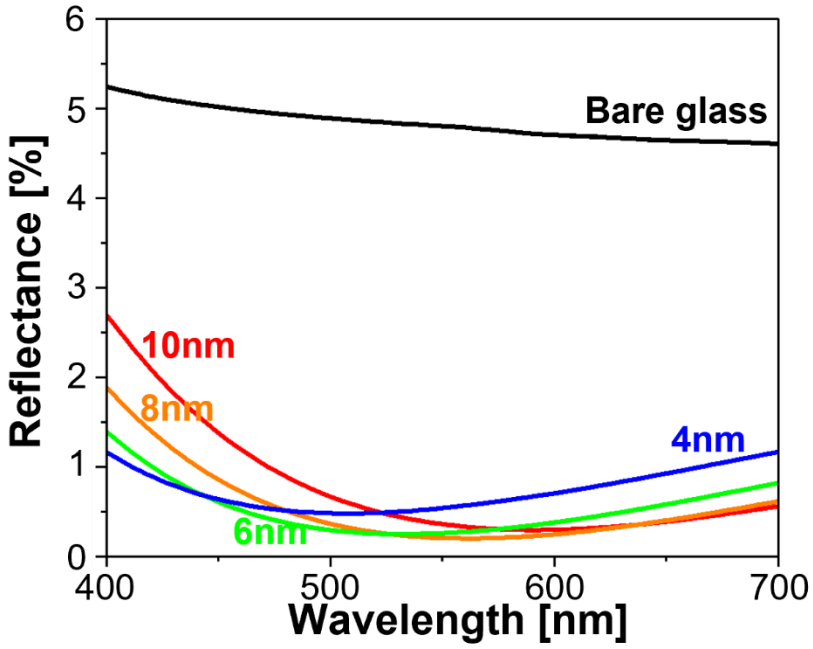
앞서 언급했듯이 TMM을 이용한 시뮬레이션은 단면 반사율로 계산했기 때문에, UV-Vis spectrophotometer로 양면 코팅 샘플의 반사율을 측정한 뒤, 반으로 나누어 비교를 진행했다.

188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위에 CeO_2 증착 두께를 4, 6, 8, 10nm로 각각 변경하며 측정한 반사율 결과와 시뮬레이션 결과를 [그림 30], [그림 31]에 나타냈다. 또한, CeO_2 두께를 8nm로 고정하고 다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 139, 165, 188, 219nm로 각각 변경하며 측정한 반사율 결과와 시뮬레이션 결과를 [그림32], [그림33]에 나타냈다. 그리고 CeO_2 두께와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_{lum}을 측정한 결과와 시뮬레이션으로 계산한 결과를 [표 5]와 [표 6]에 각각 정리해 두었다.

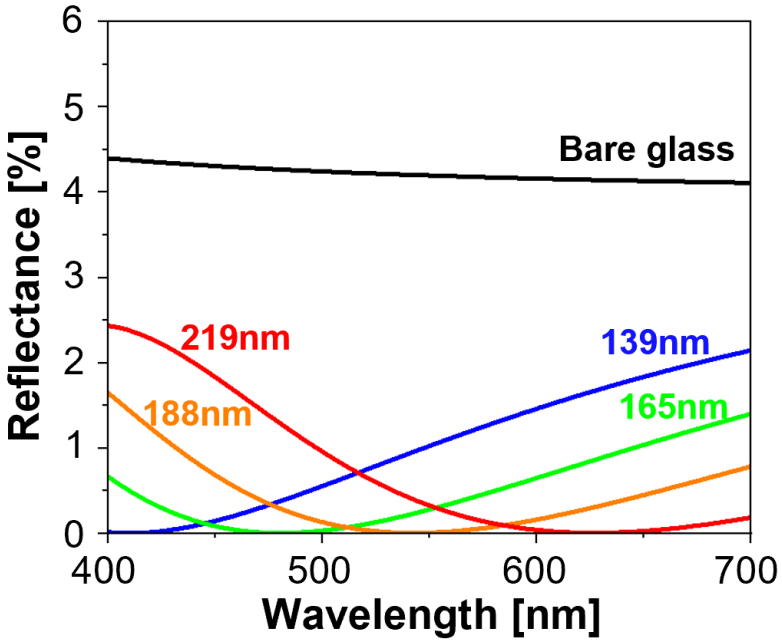
시뮬레이션 결과, CeO_2(10nm)/PA(188nm)/SLG의 R_{lum}이 가장 작다고 계산되었다. 하지만 측정 결과, CeO_2(8nm)/PA(188nm)/SLG의 R_{lum}이 가장 작은 것을 알 수 있다. 시뮬레이션 결과와 측정 결과를 비교했을 때, 그래프의 경향성은 유사했지만, 시뮬레이션을 통한 계산값과 측정값은 다소 차이가 있었다. 이는 실제 제작한 박막이 앞서 모델 설정 시 제시한 가정들과 시뮬레이션시 제시한 가정들을 충족하지 못했기 때문이라 유추할 수 있다.



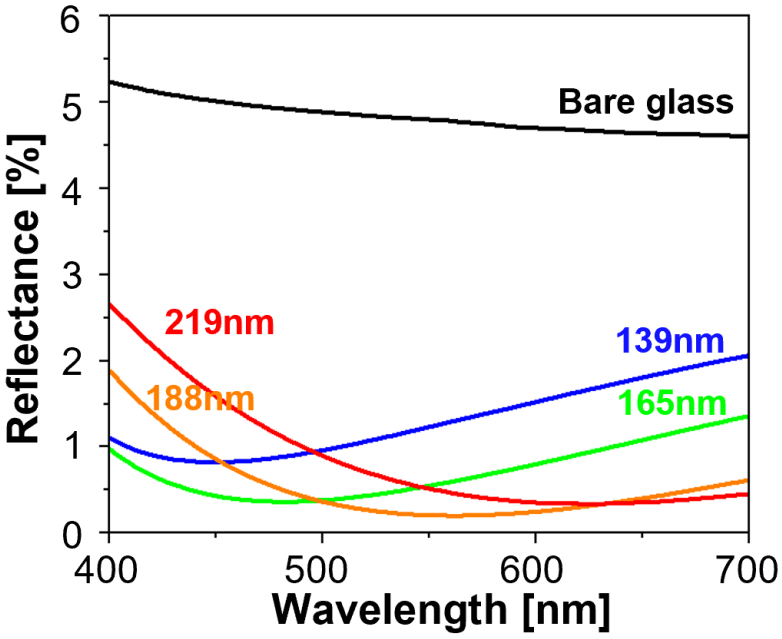
[그림 30] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 반사율 시뮬레이션 결과



[그림 31] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 반사율 측정 결과



[그림 32] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 반사율 시뮬레이션 결과



[그림 33] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 반사율 측정 결과

R_{lum} [%]				
CeO_2 증착 두께 [nm] (flat surface 기준)	PA 두께 [nm]			
	139	165	188	219
4	1.29	0.57	0.19	0.2
6	1.19	0.45	0.14	0.27
8	1.1	0.39	0.12	0.37
10	1.0	0.32	0.11	0.51

*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[표 5] CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_{lum} 시뮬레이션 결과

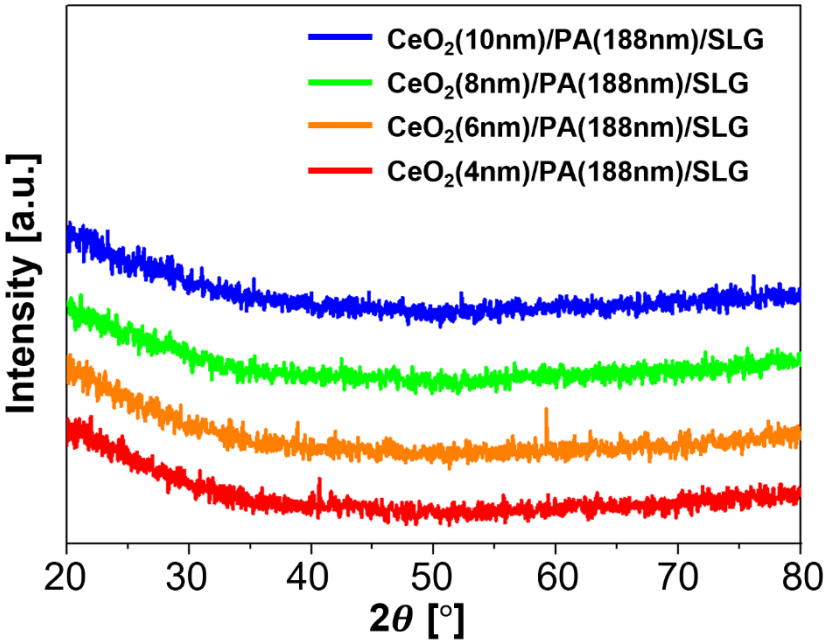
R_{lum} [%]				
CeO_2 증착 두께 [nm] (flat surface 기준)	PA 두께 [nm]			
	139	165	188	219
4	2.47	0.92	0.60	0.47
6	1.21	0.64	0.33	0.33
8	1.29	0.62	0.27	0.55
10	1.48	0.78	0.42	0.86

[표 6] CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_{lum} 측정 결과

제 5 절 박막의 상 확인

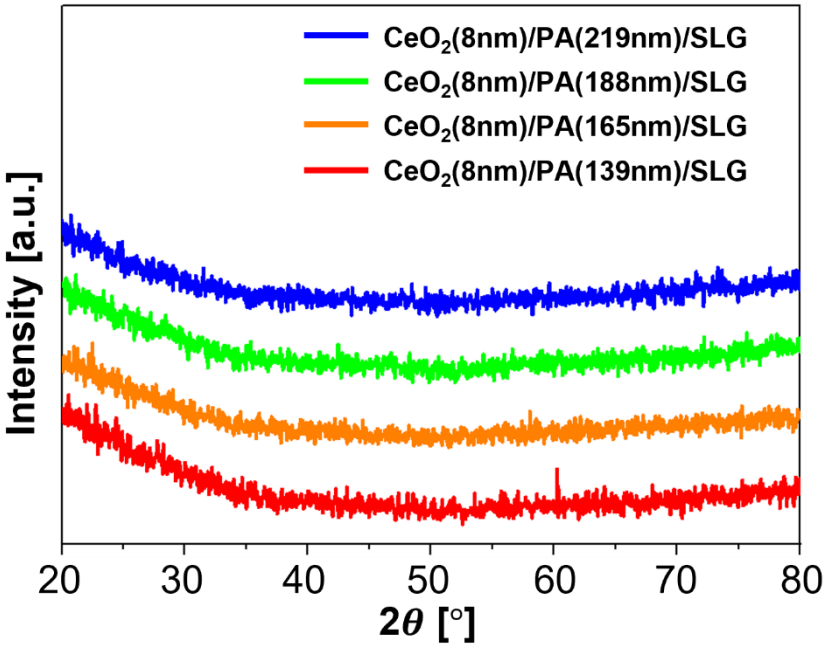
CeO_2 두께와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께에 따른 박막의 결정성을 확인하기 위해서, 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위에 CeO_2 증착 두께 4, 6, 8, 10nm로 변경하며 제작한 샘플들과 CeO_2 두께를 8nm로 고정하고 다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 139, 165, 188, 219nm로 변경하며 제작한 샘플들의 X-ray diffraction(XRD) 분석을 진행하였다. 분석 결과는 [그림 34], [그림35]과 같다.

분석 결과, CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께에 상관없이 제조된 박막은 모두 특정 peak이 없어 비정질(amorphous) 상으로 형성이 되었음을 확인하였다. 이는 4장 3절에서 언급했듯이 상온에서 증착을 진행했기 때문에, 기판에 흡착된 입자(adatom)들의 이동도가 작아서 상을 형성하지 못했기 때문이다[64]. 또한 CeO_2의 경우, 증착 두께가 얇을 뿐만 아니라 거친 표면에 증착을 했기 때문에, 평평한 표면에 증착할 때보다 상을 형성하는 것에 어려움이 있었을 것이라 판단된다.



*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 34] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 XRD 분석 결과



[그림 35] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 XRD 분석 결과

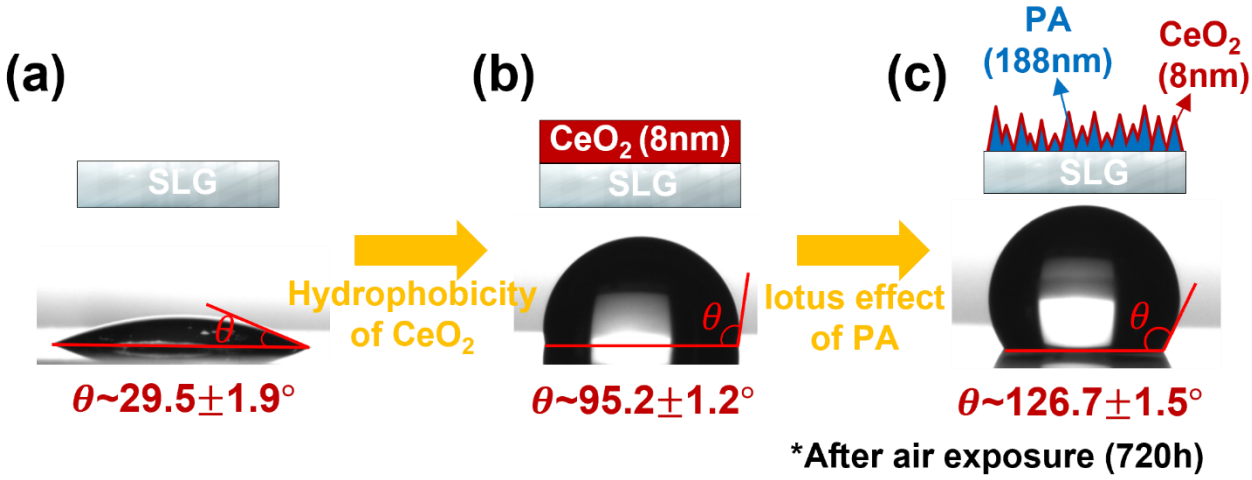
제 6 절 물 접촉각 (water contact angle)

Contact angle meter를 통해 bare glass, CeO_2(8nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 물 접촉각을 측정하였고, 접촉각에 대한 CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$의 영향을 조사하였다.

접촉각 측정 결과는 [그림 36]에 나타냈다. Bare glass의 경우, 접촉각이 29.5°로 측정 되었고, 8nm의 CeO_2를 증착한 후, 95.2°로 측정되었다. 이는 2장 4절에서 언급한 CeO_2의 소수성 때문이다[26-28]. 또한, 188nm의 다공성 $Al(OH)_3$ 위에 8nm의 CeO_2를 증착했을 때, 약 127°의 접촉각을 보였다. 이는 2장 1절에서 언급한 연잎 효과에 의한 결과이다. 따라서, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG은 CeO_2의 소수성에 다공성 $Al(OH)_3$의 연잎 효과가 더해져 접촉각이 증대된 것이다[44].

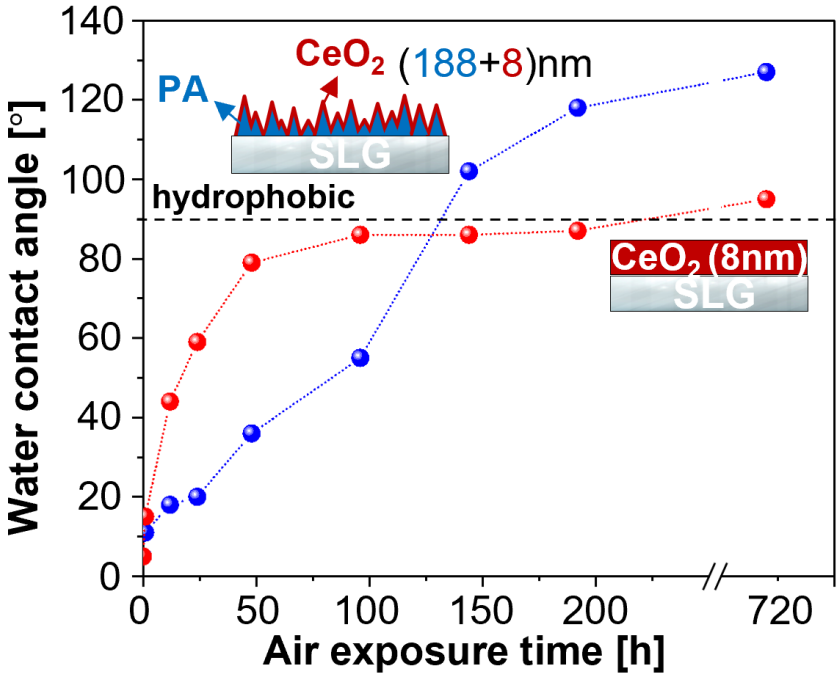
위 결과들은 모두 대기 분위기에 720시간 동안 충분히 노출 시킨 후 측정한 결과이다. CeO_2 박막은 증착 초기에는 친수성을 띠다가 시간이 지남에 따라 소수성을 띤다고 알려져 있다. 이는 2장 4절에서 언급한 3가지 소수성 원인 중 공기중의 탄화 수소 흡착, 표면의 산화 상태 변화로 인한 것이라고 제시되어 있다[27, 28].

CeO_2(8nm)/SLG와 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG 박막의 시간에 따른 접촉각을 측정한 결과가 [그림 37]과 같다. 위에서 언급한 바와 같이 증착 초기에는 친수성을 띠다가 시간이 지남에 따라 점차 접촉각이 증가하고 충분히 시간이 지났을 때 소수성을 띠는 것을 확인하였다.



*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 36] (a) bare glass, (b)CeO_2(8nm)/SLG, (c)CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 접촉각 측정 결과



[그림 37] CeO_2(8nm)/SLG와 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 시간에 따른 접촉각 변화

제 7 절 반사율 (Reflectance)

Spectrophotometer를 통해 bare glass, 양면 코팅을 진행한 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 가시광선 영역(400~700nm) 내 파장별 반사율을 측정하였고, 그 결과를 [그림 38]에 나타냈다. 또한, 각 박막들의 R_{lum}과 R_{avg} 값을 [표 7]에 정리해 두었다.

Bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 R_{lum}은 각각 9.6%, 2.6%, 0.5%로 측정되었고, R_{avg}는 각각 9.7%, 2.7%, 1.1%로 측정되었다. 여기서, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 R_{lum}과 R_{avg} 값의 차이가 유독 많이 났으며, [그림 38]에서 볼 수 있듯이 파장이 400nm에 가까워 질수록 반사율이 급격하게 증가한 것을 볼 수 있다. 또한, [그림 31]에서 볼 수 있듯이 이러한 경향은 CeO_2 증착 두께가 두꺼워 질수록 더 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이는 박막의 밴드 갭 에너지(band gap energy)와 연관이 있다. 일반적으로 빛의 광학특성은 재료의 밴드 갭 에너지에 큰 영향을 받는다. 예를 들어, 밴드 갭보다 큰 에너지의 빛이 조사했을 때, 가전대(valance band)에 있는 전자들은 빛 에너지를 흡수하여 전도대(conduction band)로 여기 된다. 이 때, 전도대로 여기된 전자들은 대체로 오래 버티지 못하고, 다시 원래 자리로 내려오면서 동일한 파장의 빛 에너지를 다시 방출하게 된다. 반대로, 밴드 갭 보다 작은 에너지의 빛을 조사하면, 가전대에 있는 전자들은 이 빛 에너지를 흡수하지 못하여 빛은 그냥 투과해버린다[66]. 빛 에너지는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

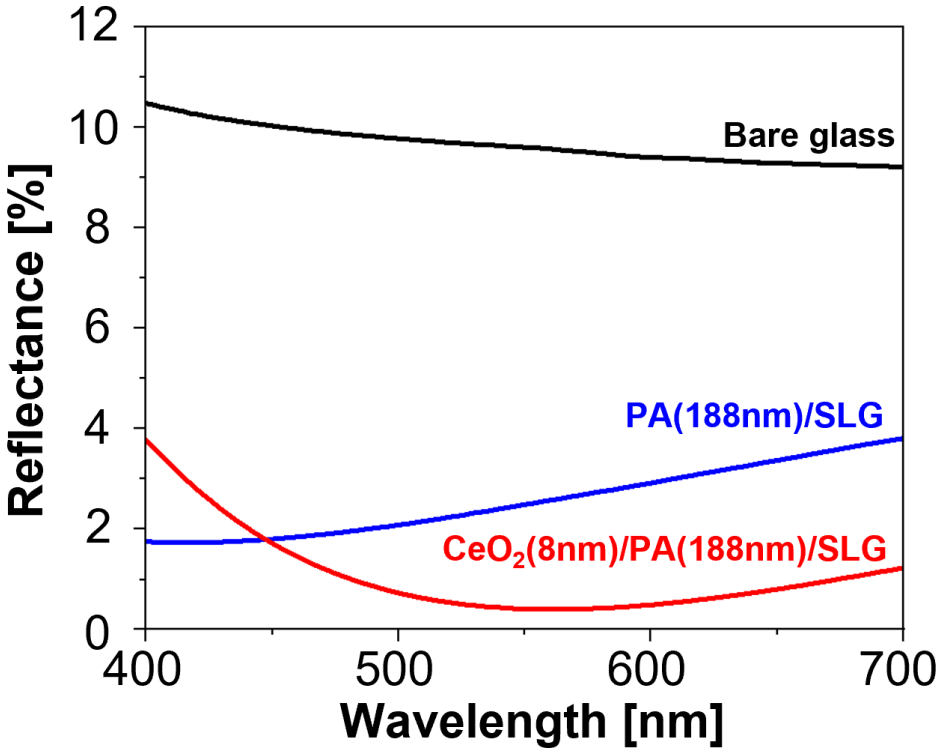
$$\boldsymbol{E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)}}$$

E: energy of photon, c: speed of light

h: Plank’s constant, λ: wavelength of light

여기서, *hc*는 상수이기 때문에, 빛 에너지는 빛의 파장에 영향을 받는다. 해당 식에 가시광선 영역(400~700nm)를 대입해 계산하여 eV로 환산하면, 가시광선 영역의 빛 에너지는 1.8~3.1eV인 것을 알 수 있다. 같은 방식으로 자외선 영역 (100~400nm)를 계산하면 3.1~12.4eV인 것을 알 수 있다. Vanglista et al.에 따르면 25nm 두께의 CeO_2 박막은 밴드 갭 에너지가 3.5eV[67] 정도로, 이는 가시광선 영역의 에너지보다 크기 때문에 가시광선 영역에서의 빛은 투과시키고 자외선 영역의 빛은 반사시킨다. 따라서, 자외선과 가시광선의 경계 파장에 가까워 질수록 반사율이 증가하는 것으로 판단된다.

bare glass, 양면 코팅을 진행한 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 야외 반사 테스트를 진행하였고, 그 결과가 [그림 39]와 같다. 같은 장소에서 샘플의 위치만 바꾸며 테스트를 진행하였다. 빛 반사가 많이 일어나는 bare glass에 비해 다른 코팅들은 반사가 많이 감소한 것을 확인할 수 있다.



*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림38] bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 파장별 반사율 (양면 코팅)

2-side	Bare glass	PA(188nm)/SLG	CeO_2(8nm) /PA(188nm)/SLG
R_{lum} [%]	9.6	2.6	0.5
R_{avg} [%]	9.7	2.6	1.1

[표 7] bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 Rl_{um}과 R_{avg} (양면 코팅)

*Porous $Al(OH)_3$ = PA

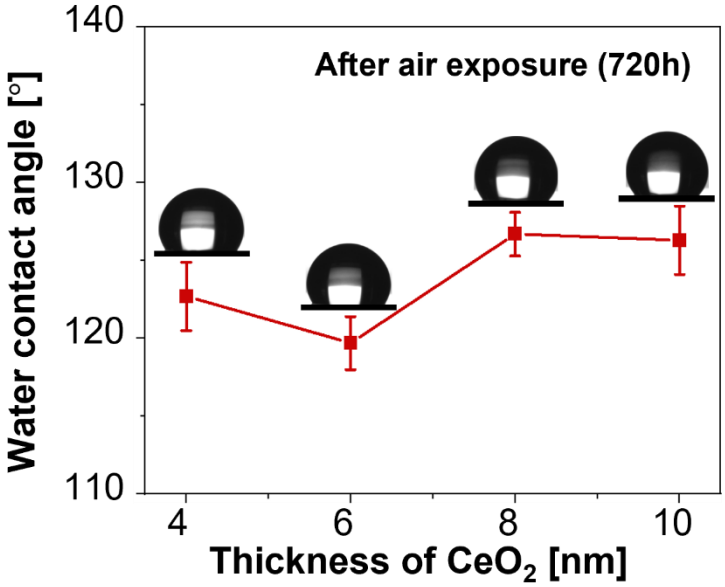
[그림39] (a)bare glass, (b)다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG, (c)CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 반사 테스트 (양면 코팅)

제 8 절 CeO_2 두께 영향

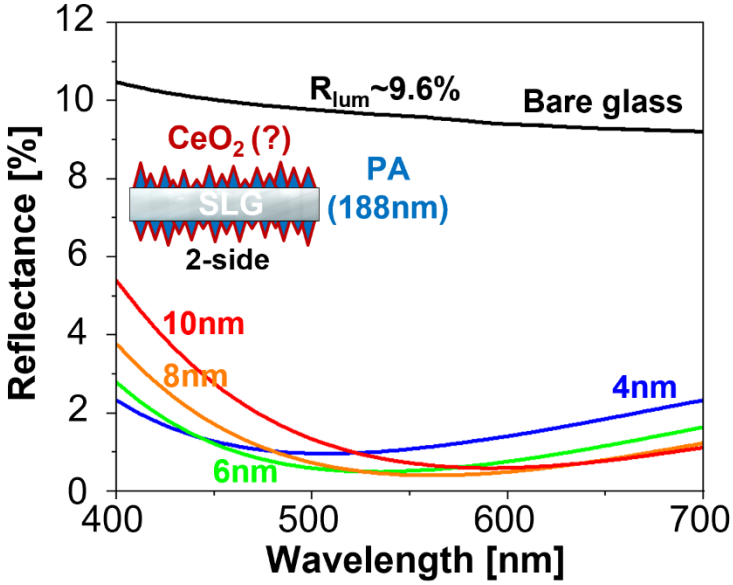
양면 코딩으로 제작한 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위에 증착한 CeO_2의 증착 두께(4, 6, 8, 10nm)에 따른 접촉각과 반사율을 조사하였고, 접촉각은 [그림 40], 반사율은 [그림 41]에 나타냈다. 또한, 접촉각과 R_{lum}, R_{avg}를 [표 8]에 정리해 두었다.

[표 8]을 보면, CeO_2 증착 두께가 4에서 6nm로 갈수록 접촉각이 감소하고, 6에서 8nm로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 8에서 10nm로 갈수록 접촉각 변화가 거의 없는 것을 확인하였다. 이로 인해 접촉각은 CeO_2의 증착 두께(4~10nm)에 큰 영향이 없는 것으로 판단했다.

반사율의 경우, CeO_2 증착 두께가 4에서 8nm로 갈수록 R_{lum}이 감소하고, 8에서 10nm로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 188nm의 PA 위에서 CeO_2 두께가 8nm일 때, 빛의 상쇄간섭 영향이 가장 크기 때문이다.



[그림 40] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 접촉각



*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 41] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 반사율 (양면 코팅)

CeO_2(?) / PA(188nm) / SLG				
2-side	**4nm**	**6nm**	**8nm**	**10nm**
WCA [°]	122.7±2.4	119.7±1.8	126.7±1.5	126.3±2.4
R_{lum} [%]	1.2	0.7	0.5	0.8
R_{avg} [%]	1.5	1.1	1.1	1.5

*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[표 8] 188nm 두께의 다공성 $Al(OH)_3$ 위 CeO_2 증착 두께별 WCA, R_{lum}, R_{avg} (양면 코팅)

제 9 절 다공성 $Al(OH)_3$ 두께 영향

CeO_2의 두께가 8nm 일 때, 다공성 $Al(OH)_3$ 두께(139, 165, 188, 219nm)에 따른 접촉각과 반사율을 조사하였고, 접촉각은 [그림 42], 반사율은 [그림 43]에 나타냈다. 그리고, 접촉각과 R_{lum}, R_{avg}를 [표 9]에 정리해 두었다. 반사율은 양면 코팅의 결과를 나타내고 있다. [표 9]를 보면, 다공성 $Al(OH)_3$의 두께가 139에서 188nm로 갈수록 접촉각이 증가하고, 188에서 219nm로 갈수록 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

이런 경향성에 대한 원인을 분석하기 위해 다공성 $Al(OH)_3$의 두께에 따른 AFM 분석을 진행하였고, 그 결과가 [그림 44]와 같다. 또한, 두께에 따른 root mean square roughness(R_q)와 CeO_2(8nm) 증착 후 접촉각을 [표 10]에 정리하였다. [표 10]을 보면, 139에서 188nm로 갈수록 R_q가 점차 증가하였고, 이에 따라 접촉각도 증가하는 것을 확인할 수 있다.

$$\boldsymbol{cos\theta_W = rcos\theta}$$

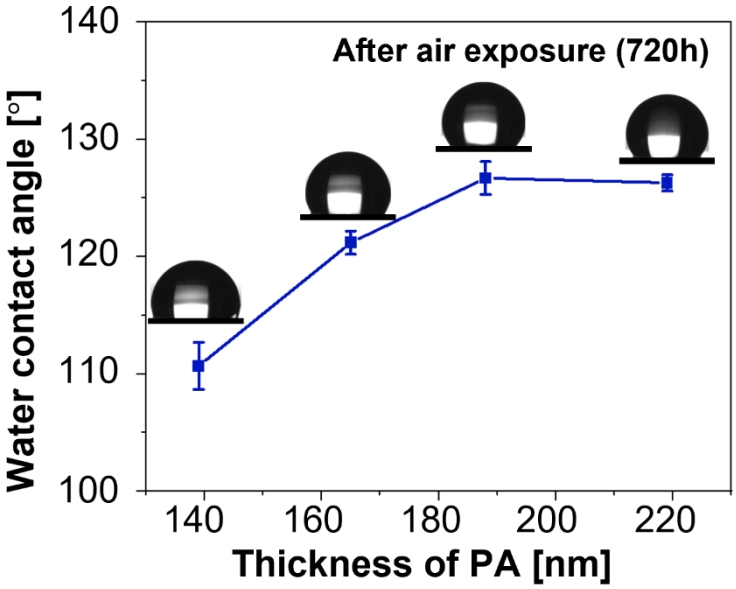
θ_W: water contact angle on rough surface
θ: water contact angle on smooth surface
r: roughness factor

위의 Wenzel equation에 따르면, smooth surface에서의 접촉각이 90° 이상일 때, roughness가 증가할수록 rough surface에서의 접촉각이 증가한다[68]. 이는 본 실험에서 측정한 AFM, 접촉각 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

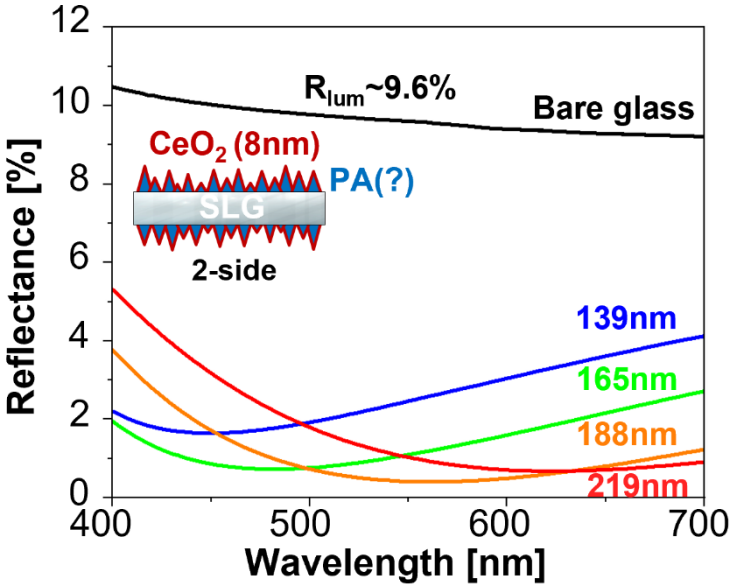
반사율의 경우, 다공성 $Al(OH)_3$ 두께가 139에서 188nm로 갈수록 R_{lum}이 감소하고, 188에서 219nm로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 CeO_2 두께가 8nm이고 PA의 두께가 188nm일 때, 빛의 상쇄간섭 영향이 가장 크기 때문이다.

4장 8절과 9절의 결과를 종합해 볼 때, CeO_2의 증착 두께는 8nm,

다공성 $Al(OH)_3$의 두께는 188nm일 때 접촉각은 127°, R_{lum}은 0.5% 정도로 샘플 중 가장 좋은 특성을 보였으며, bare glass와 비교한 결과를 [그림 45]에 나타냈다.



[그림 42] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 접촉각



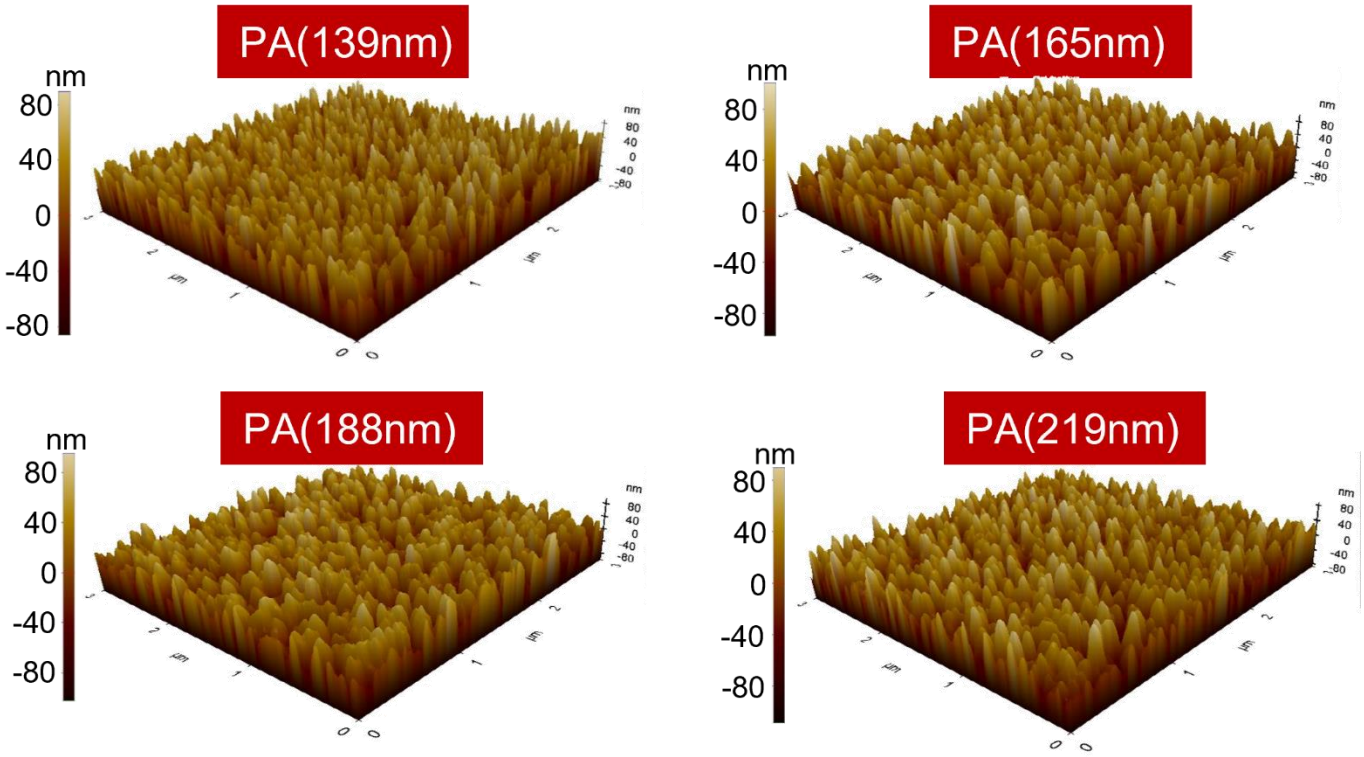
*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 43] CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 반사율 (양면 코팅)

CeO_2(8nm) / PA(?) / SLG				
2-side	**139nm**	**165nm**	**188nm**	**219nm**
WCA [°]	110.7±2.2	121.2±1.0	126.7±1.5	126.3±0.7
R_{lum} [%]	2.6	1.2	0.5	1.1
R_{avg} [%]	2.6	1.4	1.1	1.7

*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[표 9] CeO_2 두께가 8nm 일 때 다공성 $Al(OH)_3$ 두께별 WCA, R_{lum}, R_{avg} (양면 코팅)



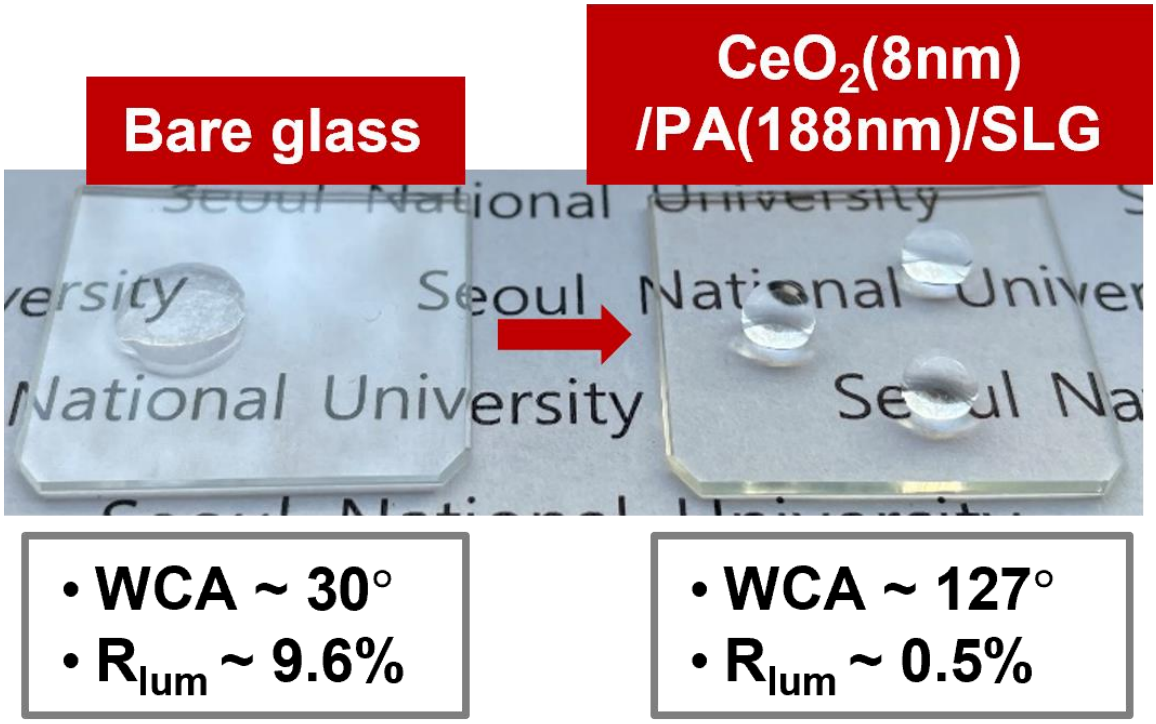
*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 44] 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 AFM 분석 결과

Thickness of PA [nm]				
	139	**165**	**188**	**219**
R_q [nm]	30.6	31.0	32.5	31.8
WCA after CeO_2(8nm) 증착 [°]	110.7±2.2	121.2±1.0	126.7±1.5	126.3±0.7

*R_q : root mean square roughness

[표 10] 다공성 $Al(OH)_3$의 두께별 R_q와 CeO_2(8nm) 증착 후의 접촉각



*Porous $Al(OH)_3$ = PA

[그림 45] bare glass와 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 반사 및 접촉각 테스트 (양면 코팅)

제 5 장 결 론

유리를 사용하는 여러 분야에 공통으로 존재하는 문제점인 빛 반사와 표면 오염을 개선하기 위해, 기계적/열적 안정성이 우수한 무기 금속 삼화물을 사용하여, 일반 유리 위에 우수한 무반사/소수성 특성을 가지는 다층 박막을 제조하기 위한 연구를 수행하였다. 우수한 무반사 특성을 갖는 박막을 제조하기 위해 시뮬레이션을 통해 박막의 두께를 계산하였다. 계산된 두께를 기반으로 RF 마그네트론 스퍼터링법과 hot water immersion을 이용한 CeO_2/다공성 $Al(OH)_3$ 코팅을 제작하였고, 다공성 $Al(OH)_3$와 CeO_2의 두께가 무반사/소수성 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$가 물 접촉각에 미치는 영향을 조사하기 위해 Bare glass(Soda-lime glass, SLG), CeO_2/SLG 그리고 CeO_2/다공성 $Al(OH)_3$/SLG의 물 접촉각을 측정하였다. 또한, CeO_2와 다공성 $Al(OH)_3$가 반사율에 미치는 영향을 조사하기 위해 bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$/SLG 그리고 CeO_2/다공성 $Al(OH)_3$/SLG의 반사율을 각각 측정하였다. Bare glass, CeO_2(8nm)/SLG 그리고 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 물 접촉각은 각각 29.5°, 95.2°, 126.7°로 측정되었다. Bare glass, 다공성 $Al(OH)_3$/SLG 그리고 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG의 R_{lum}은 각각 9.6%, 2.6%, 0.5%로 측정되었고 R_{avg}는 각각 9.7%, 2.6%, 1.1%로 측정되었다. 이는 CeO_2의 소수성과 다공성 $Al(OH)_3$의 연잎 효과, 나방 눈 구조를 통해 설명할 수 있다.

CeO_2의 증착 두께가 각 특성에 미치는 영향을 조사하기위해 다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 188nm로 고정하고, 그 위에 CeO_2의 두께를 4~10nm로 변경하며 증착하였다. 그 결과, 접촉각은 CeO_2의 두께의 영향은 없는 반면, R_{lum}은 CeO_2의 두께가 4에서 8nm로 갈수록 감소하고 8에서 10nm로 갈수록 증가하는 경향을 보였다.

마지막으로, 다공성 $Al(OH)_3$의 두께가 각 특성에 미치는 영향을

보기위해 CeO_2 두께가 8nm일 때 다공성 $Al(OH)_3$의 두께를 139~219nm로 변경하며 제작하였다. 접촉각의 경우, 두께가 139에서 188nm로 갈수록 증가하고 188에서 219nm 사이에는 영향이 없는 것을 확인했다. R_{lum}의 경우, 139에서 188nm로 갈수록 감소하고 188에서 219nm로 갈수록 증가하는 경향을 보였다. 다공성 $Al(OH)_3$의 두께가 증가할수록 표면 거칠기가 증가하여 접촉각이 증가하는 것이며, CeO_2의 두께와 다공성 $Al(OH)_3$의 두께가 각각 8nm, 188nm에 가까울수록 빛의 상쇄간섭 영향이 가장 커져 반사율이 감소하는 것이다.

제작한 샘플 중 CeO_2(8nm)/다공성 $Al(OH)_3$(188nm)/SLG 코팅이 물 접촉각은 126.7°, R_{lum}과 R_{avg}는 각각 0.5%, 1.1%로 가장 우수한 특성을 보였으며, 무반사와 소수성 특성을 동시에 가지는 것을 확인했다.

본 연구는 기계적, 열적 특성이 우수한 무기 금속 산화물을 소수성 코팅으로 사용하였고, 상대적으로 저렴한 재료들을 사용하면서 상온에서 비교적 짧고, 간단한 공정으로 증착을 진행했음에도 비교적 우수한 무반사/소수성 특성을 보였다. 하지만, 더 좋은 특성을 갖는 박막을 제작하기 위해서 몇 가지 추가 연구와 개선이 필요하다고 판단했다. 먼저, hot water immersion 시간 및 온도 등을 제어하면서 다공성 $Al(OH)_3$의 미세 구조에 대한 연구를 진행하여 반사율은 낮추고 접촉각은 증가시키는 구조를 찾을 필요가 있다. 또한, SEM 사진을 이용한 3D 모델링 등과 같은 방법을 이용하여 본 연구에서 설정한 광학 모델보다 정확한 모델을 설정하면 광학 특성을 제어하는데 더 용이할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. MARKETSANDMRKETS. *Solar Photovoltaic Glass Market is projected to reach US$ 211.1 Billion by 2027 Globally, at a CAGR of 27.9%, says MarketSnadMarkets*. 2022 [cited 2022 December 1]; Available from: https://www.globenewswire.com/news-release/2022/11/21/2559516/0/en/Solar-Photovoltaic-Glass-Market-is-projected-to-reach-US-21-1-Billion-by-2027-Globally-at-a-CAGR-of-27-9-says-MarketsandMarkets.html.
2. Reports and Insights. *Display Glass Market*. 2022 [cited 2022 December 1]; Available from: https://reportsandinsights.com/pressrelease/display-glass-market.
3. Verified market research. *Construction Glass Market Size and Forecast*. 2022 [cited 2022 December 1]; Available from: https://www.verifiedmarketresearch.com/product/global-construction-glass-market-size-and-forecast-to-2025/.
4. Verified market research. *Optical Lens Market Size And Forecast*. 2022 [cited 2022 December 1]; Available from: https://www.verifiedmarketresearch.com/product/optical-lens-market/.
5. Kwon, S.-K., et al., *Degradation of OLED performance by exposure to UV irradiation.* RSC advances, 2019. **9**(72): p. 42561-42568.
6. Elminir, H.K., et al., *Effect of dust on the transparent cover of solar collectors.* Energy conversion and management, 2006. **47**(18-19): p. 3192-3203.
7. Yamada, T., et al., *Reflection loss analysis by optical modeling of PV module.* Solar energy materials and solar cells, 2001. **67**(1-4): p. 405-413.
8. Abdelwahab, S., M. Elhussainy, and R. Labib. *The Negative Impact of Solar Reflections Caused by Reflective Buildings' Facades: Case Study of the Nasher Museum in Texas*. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. IOP Publishing.
9. Cartwright, C.H., *Treatment of camera lenses with low reflecting films.* JOSA, 1940. **30**(3): p. 110-114.
10. Gu, J., et al., *Removing image artifacts due to dirty camera lenses and thin occluders*, in *ACM SIGGRAPH Asia 2009 papers*. 2009. p. 1-10.
11. Hansen, R., *Contrast Ratios in Outdoor LED Displays.* Information Display, 2010. **26**(4): p. 8-12.
12. Medvitz, B., *Challenges for Outdoor Digital Displays.* Information Display, 2016. **32**(3): p. 38-42.
13. Isakov, K., et al., *Superhydrophobic antireflection coating on glass using grass-like alumina and fluoropolymer.* ACS applied materials & interfaces, 2020. **12**(44): p. 49957-49962.
14. Xu, Y., et al., *Comparative study on hydrophobic anti-reflective films from three kinds of methyl-modified silica sols.* Journal of non-crystalline solids, 2005. **351**(3): p. 258-266.

15. Liu, Y., et al., *Integrated super-hydrophobic and antireflective PDMS bio-templated from nano-conical structures of cicada wings.* RSC advances, 2016. **6**(110): p. 108974-108980.
16. Khan, S.B., Z. Zhang, and S.L. Lee, *Hydrophobic surface modified HfO2 antireflective coatings.* Nanotechnology, 2019. **30**(40): p. 40LT01.
17. Minegishi, S., et al., *Highly Water-Repellent and Anti-Reflective Glass Based on a Hierarchical Nanoporous Layer.* Coatings, 2022. **12**(7): p. 961.
18. Fredj, N., et al., *Effect of mechanical stress on kinetics of degradation of marine coatings.* Progress in Organic Coatings, 2008. **63**(3): p. 316-322.
19. Hillborg, H. and U. Gedde, *Hydrophobicity changes in silicone rubbers.* IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical insulation, 1999. **6**(5): p. 703-717.
20. Wang, T., et al., *Perspectives on the inclusion of perfluorooctane sulfonate into the Stockholm convention on persistent organic pollutants*. 2009, ACS Publications.
21. Cordner, A., et al., *Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors.* Journal of exposure science & environmental epidemiology, 2019. **29**(2): p. 157-171.
22. Feng, X., et al., *Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(1): p. 62-63.
23. Feng, X., J. Zhai, and L. Jiang, *The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO2 nanorod films.* Angewandte Chemie, 2005. **117**(32): p. 5245-5248.
24. Chevalier, J., *What future for zirconia as a biomaterial?* Biomaterials, 2006. **27**(4): p. 535-543.
25. Guo, X., *Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules.* Chemistry of materials, 2004. **16**(21): p. 3988-3994.
26. Azimi, G., et al., *Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics.* Nature materials, 2013. **12**(4): p. 315-320.
27. Preston, D.J., et al., *Effect of hydrocarbon adsorption on the wettability of rare earth oxide ceramics.* Applied Physics Letters, 2014. **105**(1): p. 011601.
28. Khan, S., et al., *Role of surface oxygen-to-metal ratio on the wettability of rare-earth oxides.* Applied Physics Letters, 2015. **106**(6): p. 061601.
29. Ta, M.-T., et al., *Growth and structural characterization of cerium oxide thin films realized on Si (111) substrates by on-axis rf magnetron sputtering.* Thin Solid Films, 2008. **517**(1): p. 450-452.
30. Beie, H.-J. and A. Gnörich, *Oxygen gas sensors based on CeO2 thick and thin films.* Sensors and Actuators B: Chemical, 1991. **4**(3-4): p. 393-399.
31. Inaba, H. and H. Tagawa, *Ceria-based solid electrolytes.* Solid state

ionics, 1996. **83**(1-2): p. 1-16.
32. Fan, Z. and F.B. Prinz, *Enhancing oxide ion incorporation kinetics by nanoscale yttria-doped ceria interlayers.* Nano letters, 2011. **11**(6): p. 2202-2205.
33. Correa, G.C., B. Bao, and N.C. Strandwitz, *Chemical stability of titania and alumina thin films formed by atomic layer deposition.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(27): p. 14816-14821.
34. Lertvanithphol, T., et al., *Facile fabrication and optical characterization of nanoflake aluminum oxide film with high broadband and omnidirectional transmittance enhancement.* Optical Materials, 2021. **111**: p. 110567.
35. Pasieczna-Patkowska, S. and J. Ryczkowski. *Spectroscopic studies of alumina supported nickel catalysts precursors: Part II-catalysts prepared from alkaline solutions*. in *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska*. 2010. Maria Curie-Skłodowska University.
36. Li, B.-j., et al., *Superhydrophobic and anti-reflective ZnO nanorod-coated FTO transparent conductive thin films prepared by a three-step method.* Journal of Alloys and Compounds, 2016. **674**: p. 368-375.
37. Mr, Q.M.A.-B., T.O.S. Mr, and K.A.A.-i. Miss, *Optical properties of hydrophobic ZnO nano-structure based on antireflective coatings of ZnO/TiO2/SiO2 thin films.* Physica B: Condensed Matter, 2020. **593**: p. 412263.
38. Lv, Q., et al., *Transparent and water repellent ceria film grown by atomic layer deposition.* Surface and Coatings Technology, 2017. **320**: p. 190-195.
39. 장대광, et al., *RF Magnetron Sputtering 증착법을 이용한 TiO2/SiO2/ZrO2 박막 특성 연구.* 한국안광학회지, 2019. **24**(3): p. 287-294.
40. Oh, I.-K., et al., *Hydrophobicity of rare earth oxides grown by atomic layer deposition.* Chemistry of Materials, 2015. **27**(1): p. 148-156.
41. Şenay, V., et al., *ZnO thin film synthesis by reactive radio frequency magnetron sputtering.* Applied surface science, 2014. **318**: p. 2-5.
42. Jain, R.K., et al., *A study on structural, optical and hydrophobic properties of oblique angle sputter deposited HfO2 films.* Applied surface science, 2013. **283**: p. 332-338.
43. Zegtouf, H., et al., *Influence of oxygen percentage on in vitro bioactivity of zirconia thin films obtained by RF magnetron sputtering.* Applied Surface Science, 2020. **532**: p. 147403.
44. Belhadjamor, M., et al., *Anti-fingerprint properties of engineering surfaces: a review.* Surface Engineering, 2018. **34**(2): p. 85-120.
45. Han, S., et al., *The wettability and numerical model of different silicon microstructural surfaces.* Applied Sciences, 2019. **9**(3): p. 566.
46. Yoldas, B.E., *Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces.* Applied Optics, 1980. **19**(9): p. 1425-1429.
47. Raut, H.K., et al., *Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review.* Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 3779-3804.
48. Costina, I. and R. Franchy, *Band gap of amorphous and well-ordered*

Al 2 O 3 on Ni 3 Al (100). Applied physics letters, 2001. **78**(26): p. 4139-4141.
49. Gao, Y., et al., *Highly transparent and UV-resistant superhydrophobic SiO2-coated ZnO nanorod arrays.* ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(4): p. 2219-2223.
50. Ganesh, V.A., et al., *Robust superamphiphobic film from electrospun TiO2 nanostructures.* ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(5): p. 1527-1532.
51. Dou, W., et al., *An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO2 film by sol-gel method.* Materials Letters, 2016. **167**: p. 69-72.
52. Zhang, D., et al., *Functional nanostructured surfaces in hybrid sol-gel glass in large area for antireflective and super-hydrophobic purposes.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(33): p. 17328-17331.
53. van de Groep, J., P. Spinelli, and A. Polman, *Single-step soft-imprinted large-area nanopatterned antireflection coating.* Nano letters, 2015. **15**(6): p. 4223-4228.
54. Oh, J., et al., *The apparent surface free energy of rare earth oxides is governed by hydrocarbon adsorption.* Iscience, 2022. **25**(1): p. 103691.
55. Speight, J.G., *Environmental organic chemistry for engineers*. 2016: Butterworth-Heinemann.
56. Chin, C.C., et al., *On the off stoichiometry of cerium oxide thin films deposited by RF sputtering.* Physica C: Superconductivity and its applications, 1996. **260**(1-2): p. 86-92.
57. Solovyov, V.F., et al., *Highly efficient solid state catalysis by reconstructed (001) Ceria surface.* Scientific reports, 2014. **4**(1): p. 1-8.
58. Aspnes, D., J. Theeten, and F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry.* Physical Review B, 1979. **20**(8): p. 3292.
59. Bruggeman, V.D., *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen.* Annalen der physik, 1935. **416**(7): p. 636-664.
60. CIE, C., *Commission internationale de l'eclairage proceedings, 1931.* Cambridge University, Cambridge, 1932.
61. Liu, S., et al., *Bio-inspired TiO2 nano-cone antireflection layer for the optical performance improvement of VO2 thermochromic smart windows.* Scientific reports, 2020. **10**(1): p. 1-14.
62. García-Valenzuela, J.A., et al., *Main properties of Al2O3 thin films deposited by magnetron sputtering of an Al2O3 ceramic target at different radio-frequency power and argon pressure and their passivation effect on p-type c-Si wafers.* Thin Solid Films, 2016. **619**: p. 288-296.
63. Singh, P., M. Srivatsa, and K. Sourav Das, *Effect of substrate temperature on nanocrystalline CeO2 thin films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering.* Advanced Materials Letters, 2015. **6**(5): p. 371-376.
64. Chopra, K., *Metastable thin film epitaxial structures.* physica status

solidi (b), 1969. 32(2): p. 489-507.
65. Halan Joghee, S., et al., *Double-Sided, Omnidirectional γ-AlOOH Hierarchical Nanostructures: Imparting Enhanced Antireflective Properties with Self-Cleaning Capacity for Optical Devices.* Langmuir, 2021. 37(23): p. 6953-6966.
66. 이종창, *현대광공학개론 V: 광전자.* OPTICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2007.
67. Vangelista, S., et al., *Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates.* Thin Solid Films, 2017. 636: p. 78-84.
68. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water.* Industrial & Engineering Chemistry, 1936. 28(8): p. 988-994.

Abstract

Multi-functional coating on glass using nanoporous aluminium hydroxide and cerium oxide

Dohyun AEOM

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Common problems which can be encountered when using glass include the reflection on the surface and the contamination caused by dust, fingerprint etc. In order to solve these problems, coatings with certain functions such as anti-reflection(AR) and hydrophobicity can be applied on the surface of glass. Organic materials such as fluoropolymers are mainly used to provide hydrophobicity in the commercialized films, but organic materials are known to have relatively poor thermal/mechanical durability compared to inorganic materials. Accordingly, hydrophobic rare earth oxides which are inorganic metal oxides are attracting attention as alternative materials. CeO_2 is a promising material due to its hydrophobicity, high thermal stability and reasonable price which is lower than other rare earth oxides. Generally, it is known that low surface energy and porous surface are needed to improve the hydrophobicity. Amorphous Al_xO_y thin film was known to form porous $Al(OH)_3$ in hot water by chemical reaction. In this study, AR and hydrophobic properties of CeO_2/porous $Al(OH)_3$ multi-layer thin film deposited

on glass by RF sputtering were investigated. The thicknesses of each layer which can lead to low reflectance in visible range were calculated using the measured optical constant of the films. Films with the calculated thicknesses were deposited, and AR and hydrophobic properties of the films were evaluated using spectrophotometer and contact angle meter respectively. The results indicated that the water contact angle, R_{lum} and R_{avg} of double-sided coated CeO_2 (8nm)/porous $Al(OH)_3$ (188nm)/glass film had 126.7°, 0.5% and 1.1%, respectively.

Keywords : anti-reflection, hydrophobic, Al_xO_y, CeO_2
Student Number : 2021-29516