

# 반구형 나노 패턴의 크기에 따른 PMMA기판의 광특성 평가

박용민<sup>1</sup> · 신흥규<sup>1</sup> · 김병희<sup>2</sup> · 서영호<sup>2#</sup>

## Fabrication of nano-structured PMMA substrates for the improvement of the optical transmittance

Y. M. Park, H. G. Shin, B. H. Kim and Y. H. Seo

### Abstract

This paper presents fabrication method of nano-structured PMMA substrates as well as evaluations of their optical transmittance. For anti-reflective surface, surface coating method had been conventionally used. However, it requires high cost, complicated process and post-processing times. In this study, we suggested the fabrication method of anti-reflective surface by the hot embossing process. Using the nano patterned master fabricated by anodic aluminum oxidation process. Anodic aluminum oxide(AAO) is widely used as templates or a molds for various applications such as carbon nano tube (CNT), nano rod and nano dots. Anodic aluminum oxidation process provides highly ordered regular nano-structures on the large area, while conventional patterning methods such as E-beam and FIB can fabricate arbitrary nano-structures on small area. We fabricated a porous alumina hole array with various inter-pore distance and pore diameter. In order to replicate nano-structures using alumina nano hole array patterns, we have carried out hot-embossing process with PMMA substrates. Finally the nano-structured PMMA substrates were fabricated and their optical transmittances were measured in order to evaluate the charateristivs of anti-reflection. Anti-reflective structure can be applied to various displays and automobile components.

**Key Words :** Anti-reflective surface(반사방지면), Anodic aluminum oxidation(알루미늄 양극산화), Hot-embossing (핫 엠보싱), transmittance(투과율)

### 1. 서 론

현재 기술개발 수준에 머물던 나노기술은 다양한 범용제품에 적용되면서 말 그대로 눈으로 확인할 수 있는 기술로 위상을 높이며 상용화의 배일을 벗기 시작했다. 이러한 발전을 토대로 사업화가 화두가 되어 머지않아 나노기술은 우리생활의 중요한 부분을 차지하게 될 날도 머지않았다 볼 수 있다. 이와 같은 나노기술의 상업적 일환으로 반사방지막(AR film)은 LCD, PDP 와 같은 기타 디스플레이의 정면패널, LED 소자, 광학렌즈 및 태양전지와 같은 광학적 응용분야에서 널리

사용되고 있다.[1-3]

반사방지막은 입사광의 투과율과 디스플레이 표면의 반사율 개선을 도와주는 것으로 주로 필름코팅(Coating)방법을 사용하여 제작되었다. [4] 하지만 코팅재료가 고가이며 재료의 한계성 및 대량생산을 위한 후처리 공정이 오래 걸린다는 단점을 가지고 있다.

그 외에 반사방지막을 구현하기 위한 다른 방법은 포토리소그래피(Photolithography)나 전자 빔(E-beam)에 의해 제작된 나노 패턴마스터(Nano-patterned masters)를 몰드(Mold)로 사용하여 UV 임프린팅(UV-imprint)공정으로 구현하는 방법이 있다. [5-6] 반도체공정에 의해 구현된 주기적인 나노구

1. 강원대학교 기계메카트로닉스공학과 대학원  
# 교신저자: 강원대학교 기계메카트로닉스공학부,  
E-mail: mems@kangwon.ac.kr

조물을 제작 시 크기에 제약을 받고 비용과 시간적인 면에서 한계를 가진다.

본 연구에서는 양극산화공정에 의해 제작된 나노-홀-어레이 기판(Nano-hole-array template)을 핫 엠보싱(Hot embossing)의 몰드 스탬프(Mold stamp)로 사용하여 반사방지 기능을 갖는 구조물을 제작하였다. 이때 재료로는 PMMA(polymethyl ethacrylate)를 사용하여 투명성과 투과성을 확보 하였으며 반사방지 기능을 갖는 구조물이 전사된 PMMA에 대한 반사율과 투과율 검사를 통해 반사방지면에 대한 광특성을 평가하였다.

## 2. 알루미늄 나노-홀-어레이 기판 제작

### 2.1 양극산화공정

알루미늄 양극산화공정은 탄소나노튜브(CNT; Carbon Nano Tube), 나노 와이어(Nanowire), 나노 마스크 및 나노몰드, 광결정 등과 같은 나노분야에서 다양한 응용 잠재력을 내포하고 있고, 여기서 발생하는 기계·화학적 반응에 대한 반응 메커니즘은 선행 연구자들에 의해 밝혀졌다.[7-8] 양극산화공정은 매우 간단하며, 전자 빔 리소그래피(E-beam lithography)나 기존 반도체 식각 공정과 같은 값비싼 공정에 비해 적은 예산과 시간으로 잘 정렬되고 균일한 형태의 나노 단위의 구조물을 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있다

### 2.2 알루미늄 나노-홀-어레이 제작

Fig.1은 일반적인 알루미늄 나노-홀-어레이 제작 공정 순서를 나타낸 것으로, 본 연구에서는 실리콘상에 1 $\mu$ m 증착(Sputter)시킨 알루미늄(99.999%)

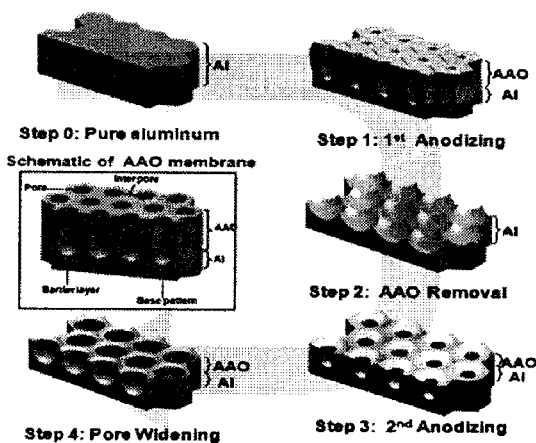


Fig.1 Fabrication procedure of alumina nano-hole-array

Table 1 Fabrication condition of anodizing process

Fabrication process	Electrolyte	Voltage [V]	Temp [°C]
1 <sup>st</sup> anodizing	0.04M oxalic	160	-10
AAO removal	1.8wt% chromic 6wt% phosphoric	-	65
2 <sup>nd</sup> anodizing	0.04M oxalic	160	4 ~ -10
Pore widening	5wt% phosphoric	-	35

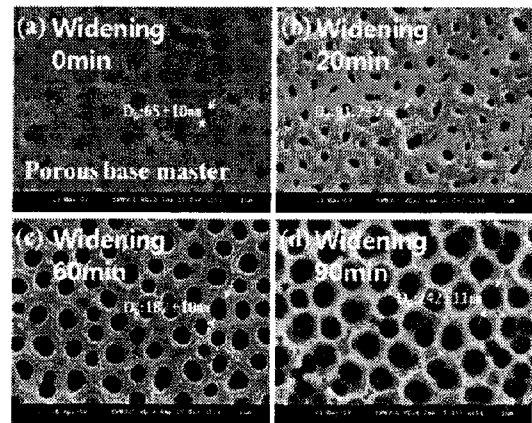


Fig.2 Fabricated alumina nano-hole array after widening process. (a)0min,(b)20min(c) 60min (d) 90min

을 사용하였다.

준비된 알루미늄 시편을 이용하여 1차 양극산화공정과 식각공정을 통하여 음각의 베이스패턴(Base pattern)을 형성했고 균일하고 고종횡비(High aspect ratio)를 갖는 알루미늄 나노-홀-어레이 기판을 제작하기 위하여 2차 양극산화공정을 수행하였다. 그 후 포어(Pore)크기를 증가시키기 위한 포어 와이드닝(Pore widening)공정을 수행하여 최종적인 알루미늄 나노-홀-어레이 기판을 제작하였다.

알루미늄 표면에 다공성 알루미늄층( $Al_2O_3$  layer)을 제작하기 위하여 0.04M의 수산화액에서 양극산화를 수행하였다. 기존의 양극산화 방법들은 낮은 전압과 긴 반응 시간으로 알루미늄 표면에 균일한 포어를 형성하는 것이 일반적이었다. 그러나 본 연구에서는 저온에서 90V 이상의 높은 전압과 짧은 공정시간으로 Table 1의 조건과 같이 양극산화공정을 수행하였다. 상온에서 고전압을 사용하여 양극산화공정을 수행할 경우 전압이 높아짐에 따라 반응속도가 증가하여 1 $\mu$ m의 알루미늄두께 한계를 넘지 못하여 알루미늄 나노-홀-어

레이를 구현 할 수 없게 된다. 따라서 온도를 낮추어 반응속도를 줄여 고전압에서도 양극산화공정을 수행하는데 수월하게 하였다.

1차 양극산화를 통해 제작된 포어와 패턴들은 균일하지 못하고 마스터 스탬프로 사용할 경우 폴리머가 충분히 전사되지 않기 때문에 반사방지막으로 이용하기 힘들다. 따라서 1차 양극산화로 생성된 알루미늄을 제거하기 위해 크롬산(1.8wt%)과 인산(6wt%)을 사용하여 65°C에서 2시간 수행하였다. 식각 공정을 통해 알루미늄 표면에 반구형패턴(Hemisphere pattern)이 나타나게 된다. 이 마스터를 가지고 1차와 동일한 조건에서 2차 양극산화를 수행하면 알루미늄 나노-홀-어레이가 제작되며 1차 양극산화 공정물에 비해 균일한 포어와 패턴이 제작된다.

2차 양극산화를 통해 제작된 나노-홀-어레이의 포어 크기를 확장하기 위한 공정으로 0.1M 인산 용액에 30°C, 2시간 수행하였다.

Fig.2는 2차 양극산화와 포어확장을 한 각각의 FE-SEM사진이다. 본 연구에서는 나노-홀-어레이를 복제하기 위하여 Fig.2의 패턴을 핫 엠보싱의 몰드 스탬프로 사용하였다.

### 3. 핫 엠보싱공정을 이용한 알루미늄 나노-홀-어레이 기판 복제

#### 3.1 핫 엠보싱

양극산화공정에 의해 제작된 알루미늄 나노-홀-어레이 기판을 이용하여 핫 엠보싱공정을 수행하였다. 핫 엠보싱공정은 나노 단위의 구조물에 대해서 재현성이 뛰어나다. Fig.3는 핫 엠보싱 시스템과 공정도를 나타낸 것이다. 폴리머를 유리 전이온도( $T_g$ ) 이상으로 가열하여 몰드 형성 후, 이를 압축하여 폴리머를 변형시키는 방법으로 마스터와 열가소성 폴리머와의 열적·기계적 물성의 차이를 이용한다.[9]

본 연구에서 사용된 핫 엠보싱 시스템은 상판과 하판의 독립적인 가열이 가능하고 수냉식으로 냉각되며, 공압에 의해 압력이 가해진다.

#### 3.2 알루미늄 나노-홀-어레이 기판 복제

PMMA표면에 반사방지면을 구현하기 위하여 양극산화공정에 의해 제작된 알루미늄 나노-홀-어레이 기판을 핫 엠보싱의 몰드 스탬프로 사용 하

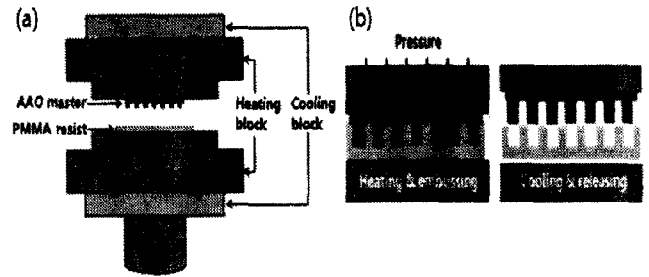


Fig.3 Schematic of hot embossing system and process

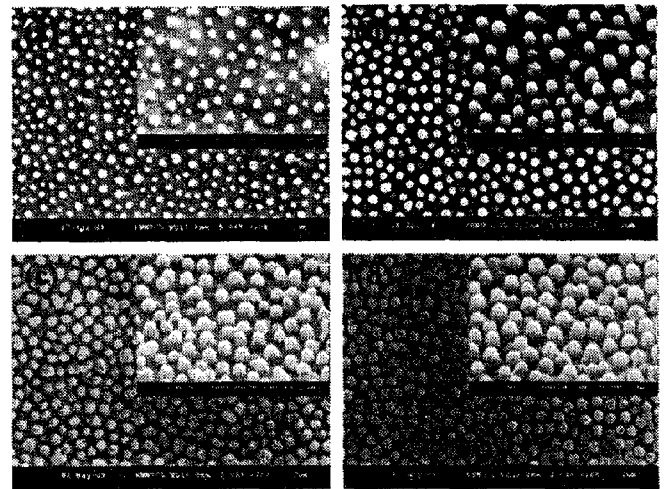


Fig.4 FE-SEM images of various replicated nanostructures.(a) $D_p$ ;91.7±7nm(b) $D_p$ ;130±11nm(c) $D_p$ ;182±10nm (d)  $D_p$ ;243±8nm ,  $D_p$ : pattern diameter in master

였다.

성형조건은 PMMA의 유리전이온도( $T_g=104^\circ\text{C}$ )에서 조금씩 온도를 변화시켜 수행하였으며, 성형시간과 압력은 각각 2분, 17.5MPa로 고정하였다. 양극산화에 의해 제작된 나노-홀-어레이 구조물을 PMMA표면에 전사하기 위해선 132°C에서 성형을 하고 80°C로 냉각한 후에 스탬프와 PMMA를 이형 해야 한다는 것을 확인하였다.

핫 엠보싱공정 결과 성형온도가 높아질수록 마스터와 PMMA와의 물리적인 이형이 불가능하였으며, 마스터와의 이형을 위해 실리콘 에칭용액인 TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)로 80°C에서 10시간 동안 실리콘을 용해하여 표면에 나노구조물이 전사된 PMMA를 이형 할 수 있었다. TMAH용액은 PMMA에 영향을 주지 않기 때문에 나노패턴을 물리적 화학적인 손상 없이 이형 할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 나노 메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(06L1410-0051)에 의해 수행되었습니다. 또한 이 연구에 참여한 연구자는 2단계 4차년도 BK21 사업과 교육과학기술부의 지역거점연구사업의 지원을 받습니다.

## 참 고 문 헌

- [1] T. Hoshino, M. Itoh and T. Yatagai, 2007, "Antireflective grating in the resonance domain for displays", *Appl. Opt.*, Vol. 46, No. 5, pp. 648-656.
- [2] J. Zhao, A. Wang and M. Green, 1994, "Double antireflection coating for high efficiency passivated emitter silicon solar cells", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 41, No.9, pp. 1592-1594.
- [3] K. Baker, 1999, "Highly corrected close-packaged microlens arrays and motheye structuring on curved surface", *Appl. Opt.*, Vol. 38, No.9, pp. 352-356.
- [4] J. Xi, M. Schubert, W. Liu and J. Smart, 2007, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", *Nature Photonics*, Vol. 1, pp.176-179.
- [5] C. Kuo, H. Tu and T. Su, 2006, "Optimization of the electron-beamlithography parameters for the moth-eye effects of an antireflection matrix structure", *J. Applied Polymer Science*, Vol. 102, No.6, pp.5303-5313.
- [6] C. David, P. Häberling, M. Schnieper, J. Söchtig and C. Zschokke, 2002, "Nano-structured anti-reflective surfaces replicated by hot embossing", *Microelectronic Engineering*, Vol. 61-62, pp.435-440.
- [7] J. Suh, Jung Sang; Lee, Jin Seung, 1999 "Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays", *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No.14, pp.2047.
- [8] H. Masuda, 1997 "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, No. 19, pp.2770-2772.
- [9] M. Hecke, W. Bacher and K. Müller, 2000, "Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures", *Sensor. Actuat. A Phys.*, Vol. 83, No.1, pp.130-135.

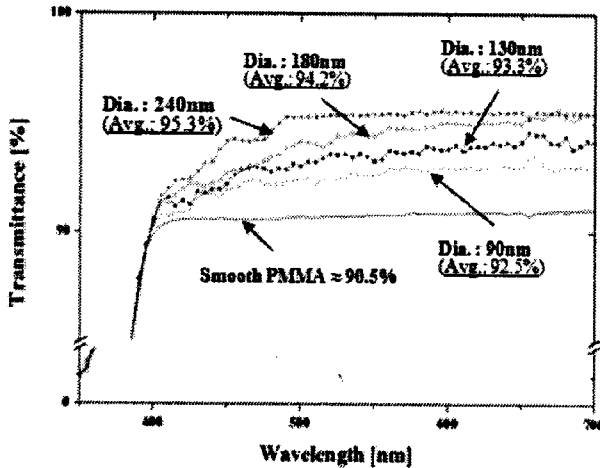


Fig.5 Comparison curves of the transmittance with respect to the size of nano pattern on PMMA substrate

### 3.3 나노-홀-어레이 기판의 포어 크기에 따른 광특성 평가

핫 엠보싱에 의해 전사된 반사방지면은 스펙트럼로미터(UV-spectrometer, wavelength range: 200~800)로 투과율을 분석하였다. Fig.5 에서와 같이 패턴이 없는 PMMA 표면의 경우 90.5%의 투과율을 확인하였다. 동일한 패턴간격을 갖고, 패턴크기만을 증가시키에 따라 빛의 투과율은 92.5%에서 95.3%까지 증가 하였다.

나노 패턴이 성형된 PMMM의 경우 빛의 투과율이 증가함을 확인했다. 이는 기존의 방식에 의해 제작된 주기적인 나노패턴에 비해 값싸고 짧은 공정시간으로 제작이 가능하며 반사방지 효과를 얻을 수 있음을 보여준다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 양극산화공정에 의해 알루미늄 나노-홀-어레이 기판을 제작하였다. 제작된 마스터를 핫 엠보싱의 몰드 스탬프로 사용하여 PMMA 표면에 반사방지 효과를 얻을 수 있는 패턴을 전사하였고 패턴이 전사된 표면을 FE-SEM을 통해 분석하였다. 또한 스펙트럼로미터를 이용한 광특성 분석을 통하여 패턴이 복제된 PMMA 표면의 패턴 크기 변화에 대한 현상을 검증하였다. 그 결과 동일 패턴간격에서 패턴의 크기가 증가할수록 투과율 또한 증가함을 확인하였다.