

◆특집◆ 플라스틱 나노/마이크로 구조의 성형기술과 응용

국부 가열 금형을 이용한 플라스틱 나노 구조표면 사출성형 연구

라문우*[#], 박장민**[#], 김동언*

*한국생산기술연구원 금형기술그룹, **영남대학교 기계공학부

A Study on Plastic Injection Molding of NanoStructured Surface with a Local Mold Heating System

Moon Woo La*[#], Jang Min Park**[#], Dong Earn Kim*

*Molds & Dies R&D Group, KITECH, **School of Mechanical Engineering, Yeungnam University

(Received 24 July 2015; received in revised form 5 August 2015; accepted 6 August 2015)

ABSTRACT

In this study, we fabricated and characterized a nanostructured surface based on a plastic injection molding with a local mold heating (LMH) system. A metal mold core with a closed packed nano convex array (CVA) was achieved by integrated engineering procedures: (1) master template fabrication by anodic aluminum oxidation (AAO), (2) nickel electroforming (NE) process, and (3) post-processing by precision machining. The nickel mold core was utilized to replicate a surface with a closed packed nano concave-array (CCA) based on injection molding using cyclic olefin copolymer (COC) as a plastic material. In particular, an LMH system was introduced to enhance transcription quality of the nano structures by delaying solidification of molten polymer near the surface of the mold core.

Key Words : Plastic Injection Molding(고분자 사출성형), Nano Structured Surface(나노 구조표면), Local Mold Heating System(국부 가열 금형 시스템), Anodic Aluminum Oxidation(알루미늄 양극산화), Nickel Electroforming(니켈 전주도금)

1. 서 론

최근까지 나노 구조표면은 다양한 분야에 활용되어 여러 기술들이 개발된 바 있다. 기본적으로 한정된 표면 위에 수많은 나노 구조를 가지는 구조적인 특징을 활용한 기술들이 있다. 나노 기공을

가지는 표면을 통해 나노 스케일의 이물질을 걸러주는 나노 필터 제작기술, 나노 구조를 통해 단위 투사면적 대비 넓은 표면적을 형성하여 열전달, 화학반응 등의 효율을 높이는 기술이 대표적인 예이다^[1,2]. 최근 바이오 분야에서는 나노 구조표면에 의한 물리적 자극이 세포배양에 미치는 영향을 확인하는 세포역학전이 연구가 활발히 이루어지고 있다^[3-5]. 나노 구조표면은 나노 구조의 소재, 배열, 크기에 따라서 초발수성^[6,7], 광결정 구조색^[8]과 같은 특수성을 가진다. 표면의 나노구조는 물방울을

Corresponding Author : mla@kitech.re.kr

Tel: +82-32-850-0344, Fax: +82-32-850-0320

접촉각을 최대화함으로써 표면이 젖는 것을 최소화하고, 때로는 작은 물방울조차 맺히지 않도록 한다. 이러한 성질을 활용하여 물에 젖지 않고, 물방울에 의해 표면이 스스로 깨끗해지는 자가세정 나노 구조표면이 개발된바 있다⁹⁾. 가시광선 파장(400~700 nm)과 유사한 크기의 나노 구조를 가지는 표면은 광결정 효과에 의하여 염료 없이 색깔을 띠는 구조색을 보인다. 특정 곤충들은 몸체에 이러한 구조색을 갖고 자연에 적응하는 사실이 보고된바 있으며¹⁰⁾, 최근 이러한 구조색을 이용하여 바이오센서 등에 활용하는 연구가 보고되고 있다¹¹⁾.

나노 구조표면에 대한 폭넓은 수요에 대응하기 위하여 나노 구조표면의 생산기반기술을 개발하려는 노력이 계속되고 있다. 기본적으로 자연의 나노 구조를 모사하거나, 각종 리소그래피와 화학공정과정을 통해 나노 구조표면을 가지는 마스터 템플릿을 제작하고, 이를 복제하는 방식이 통용되고 있다. 나아가, 마스터 템플릿을 이용한 전주도금을 통해 금속성의 금형코어를 제작하고 프레스, 사출성형 등에 적용하여 나노 구조표면을 대량생산 하는 연구가 보고되고 있다^{12,13)}. 최근 마스터 템플릿을 직접 금형코어로 이용하거나, 금속성의 금형코어 표면을 화학적으로 처리하는 등의 방법을 통해 나노 구조표면의 사출성형을 시도한 연구가 소개된바 있다. 하지만 이러한 방법은 기본적으로 오랜 시간의 작동주기를 보장할 수 없는 단점이 있다. 성형측면에서도, 사출성형을 통한 나노 구조표면의 대량생산을 달성하기 위해서는 아직까지 해결해야 할 과제들이 남아있다. 성형과정에서, 용융된 수지는 나노 구조 캐비티를 채우기 전에 빠르게 경화되는 문제가 종종 발생한다. 또한, 높은 고폭비를 가지는 나노 구조를 성형하는 경우에는 전사에 성공하더라도 증가된 표면적에 의하여 제품과 금형코어 간의 전단응력이 강하게 형성되어 제품 이형에 실패하는 문제가 종종 발생한다. 상기와 같은 문제들을 해결하기 위해서는 적절한 나노 구조표면을 설계/제작하고 최적의 공정조건을 도출하는 연구들이 집중적으로 수행되어야 한다.

본 연구에서는 플라스틱 사출성형을 통해 나노 구조표면을 대량생산하는 기술을 소개하고자 한다.

사출성형 과정에서 나노 구조에 대한 전사도를 향상시키기 위하여 국부 금형가열(LMH) 시스템을 도입하였다¹⁴⁾. 알루미늄양극산화(AAO), 니켈 전주도금(NE), 정밀 후가공 공정을 통해 나노 convex-array(CVA) 구조를 가지는 금형코어를 제작하였다. 이를 사출성형에 이용하여, 공정 조건 최적화를 통해 나노 CCA 구조를 가지는 플라스틱 제품을 생산하는 기반기술을 소개하고자 한다.

2. 금형코어 제작 및 사출성형

2.1 마스터 템플릿 제작

나노 CCA 구조를 가지는 마스터 템플릿을 제작하기 위해, 사각 판형 알루미늄 시편 상에서 Fig. 1(a)과 같이 전해연마(electro-polishing), 양극산화(anodic oxidation), 알루미늄 에칭(alumina etching)의 순서로 AAO 공정을 수행하였다¹⁵⁾. 50 mm × 40 mm의 사각 판형 알루미늄 시편(Good fellow, 99.999% 1mm thickness)을 준비하고, 아세톤, 에탄올, 증류수에서 각각 1시간씩 초음파 세척을 한 다음, 건조하여 물기를 제거하였다. 세척/건조된 시편은 30 mm × 30 mm 면적만 노출한 채, 다른 부위는 절연성 테이프와 고분자로 덮어주었다. 준비된 시편을 (+)전극에, 백금 시편을 (-)전극에 연결하고, 이들을 perchloric acid와 ethyl alcohol의 혼합액(부피비 1:4, 7 °C 항온

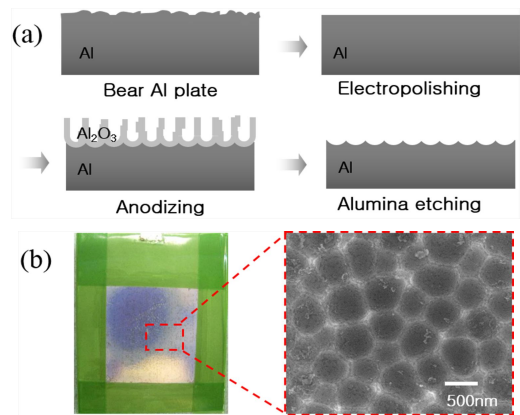


Fig. 1 (a) AAO process for fabricating a master template with nano CCA structure, (b) Fabricated mater template

Table 1 Nickel electroforming condition

Step	Growth rate ($\mu\text{m/hr}$)	Forming time (hr)	Growing height (μm)	Accumulated height (μm)
1	1.2	24	28.8	28.8
2	2.4	24	57.6	86.4
3	3.6	24	86.4	172.8
4	4.8	168	806.4	979.2

유지)에 담근 후, 약 5분간 20V의 전압을 가하여 반응을 진행하였다. 전해연마가 완료되어 노출된 표면이 매끈해진 시편은 다시 세척 및 건조하였다. 양극산화 과정은 전해연마와 동일한 장치연결로 진행되었다. 다만, 0°C, 0.1M의 인산(phosphoric acid)을 전해질 용액으로 하여, 185V의 전압을 공급해 주면서, 16시간 동안 반응을 진행하였다. 양극산화가 끝난 시편은 65°C의 산화크롬(chromium oxide) 9g, 인산 20.2ml, 증류수 500ml 혼합물에 5시간 동안 담가서, 표면에 형성된 알루미늄 층을 제거하였다. 그 결과 Fig 1(b)와 같은 마스터 템플릿을 획득할 수 있었다. 내제된 SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 대략 500 nm 지름의 CCA 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다.

2.2 금형코어 제작

나노 CVA 구조를 가지는 금형 코어를 제작하기 위하여 Fig 2(a)와 같은 NE 공정 및 정밀 후가공을 수행하였다. 마스터 템플릿을 도금용 지그에 고정 한 후 전주도금기(Sungwon Forming, Plating system)에 장착하여 니켈 전주도금을 진행하였다. 도금을 진행하는 과정에서 나노구조 부분이 잘 도금될 수 있도록 초기에는 성장률(growth rate)을 낮게 설정하고, 나노 구조 부분이 도금된 이후에는 도금층 성장율을 빠르게 하여 목표한 두께에 도달하도록 하였다^[13] (Table 1). 도금이 완료된 후 마스터 템플릿과 니켈도금 부분을 분리하고, 정밀 후가공을 통해 Fig. 2(b)와 같은 최종 금형 코어를 완성하였다.

2.3 플라스틱 사출성형

사출성형에 앞서, 금형코어를 포함하는 금형을 구성하였다. Fig. 3(a)와 같이 제작한 금형코어를

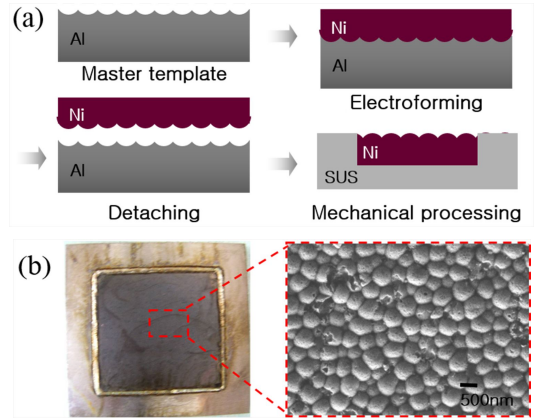


Fig. 2 (a) NE process for fabricating a mold core with nano CVA structure and (b) fabricated mold core

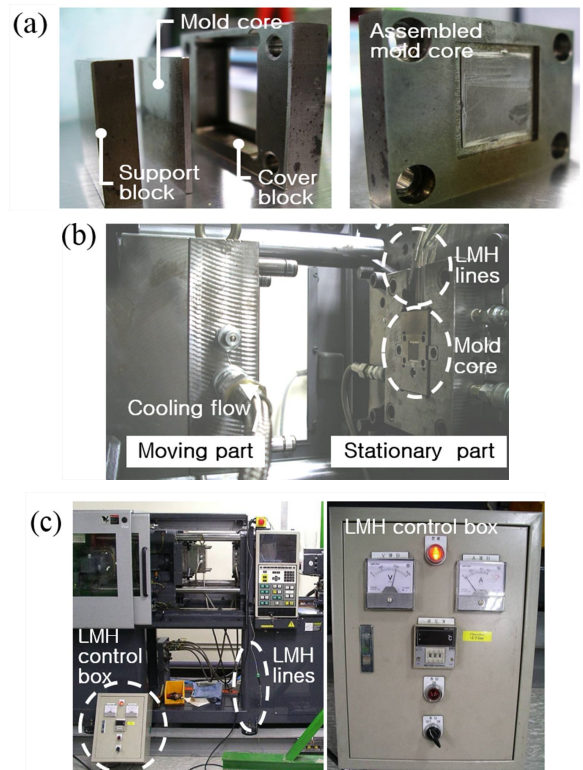


Fig. 3 (a) Assembled mold core , (b) mold mounted on the injection molding machine, and (c) injection molding machine with LMH system

블록으로 금형의 고정측에 체결하였다. 금형 코어를 고정측에 연결한 이유는 LMH 시스템을 금형에 안정적으로 연결하는 측면을 고려하였기 때문이다. 반복적으로 움직이는 운동측에 비하여, 고정측에 카트리지 히터 및 서모커플로 구성된 LMH 시스템을 장착하였을 때, 안정적인 가열 및 온도조절이 가능하였다(Fig. 3(b)). 장착된 LMH 시스템은 Fig. 3(c)와 같이 외부에 연결된 제어장치(LG electronics)를 통해 조절되었다. 제어장치에서 고분자의 유리전이온도(T_g) 수준의 온도를 설정하여 작동시키면 10초 내에 금형 코어가 가열되었다. 목표 온도에 도달한 시점에서 금형을 닫고 사출성형을 시작하였다. 이를 통해 금형 코어의 표면에서 용융된 수지의 고형화를 지연시켜 나노 구조물을 온전히 전사할 수 있도록 유도하였다. 마지막 준비 작업으로 수지를 선정하였다. 유동 흐름이 우수하고 광학적 성질이 좋으며 강도가 높은 것으로 평가되는 COC(Topas® 5013L-10)를 사용하였다^[16].

전반적인 사출성형 실험은 금형온도 120°C, 수지 온도 240°C, 수지사출량 2.76 cc, 냉각시간 40s 의 조건하에서 수행되었고 충전압력 및 보압 수준, 그리고 LMH 시스템 적용 여부에 따라서 Table 2와 같이 6가지 경우에 대한 실험을 진행하였다. 실험 1~3에서는 LMH 시스템을 적용하지 않은 채, 단계적으로 증가하는 세 가지 보압 조건에 대하여 사출성형 하였다. 이어진 실험 4~6에서는 앞선 3가지 경우와 같은 보압 조건에 대해서 LMH 시스템을 적용하여 Fig. 4와 같이 사출 성형 하였다. LMH 시스템을 적용하였을 경우에는 충전 직전에 금형 인서트 표면의 온도를 150°C로 설정해주었다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 5는 실험 No.1~6 각각의 조건에 대한 사출성형 결과물의 사진이다. 서로 다른 조건에 대하여 외관상 특별한 차이가 없다. 일반적으로 500 nm 크기의 나노 구조표면에는 파란색 구조색이 나타나는 것으로 알려져 있다. 다만, 본 연구의 CCA 구조는 고품비가 매우 낮고(~0.1 수준), 공기와 굴절률 차이가 크지 않은 플라스틱 재질로 되어 있어 육안으로 구조색을 관측할 수 없는 것으로 확인된다^[17].

Table 2 Injection molding conditions

Exp.	Filling		Packing		LMH system
	Pressure (MPa)	Time (s)	Pressure (MPa)	Time (s)	
1	78.7	0.27	123.5	2.0	None
2	103.0	0.28	143.5	2.0	None
3	102.0	0.28	163.3	2.0	None
4	104.2	0.52	123.5	2.0	150°C
5	108.4	0.51	143.4	2.0	150°C
6	108.2	0.51	163.3	2.0	150°C

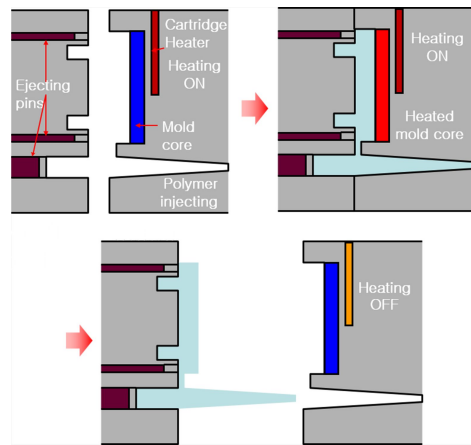


Fig. 4 Schematics of injection molding with LHH system

정밀한 사출 성형 정도를 판단하기 위하여 각 결과 시편들을 SEM으로 관찰해 보았다. Fig. 6는 각 실험에 따른 나노구조표면의 SEM관측 이미지를 보여준다. Fig. 6(a)~(c)에서 확인할 수 있듯이, LMH 시스템을 도입하지 않았을 경우 나노 구조가 완벽하게 전사되지 않았다. 수지가 금형 코어 표면에서 급격히 경화되어 나노구조를 충분히 채우지 못함에 따라, 미약한 형태의 concave 구조가 불규칙적으로 형성되고 미성형 부분은 평평하게 남게 되었다. 특히, 보압 조건의 차이가 성형성에 큰 영향을 미치지 않았다. 이는 보압이 주어지는 시점에서는 이미 금형 코어 표면의 수지의 경화가 완료되어 더 이상의 전사도 보정이 이루어지지 않았기 때문이다.

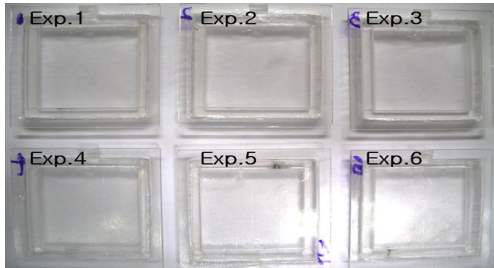


Fig. 5 Injection molded COC nano structured surfaces

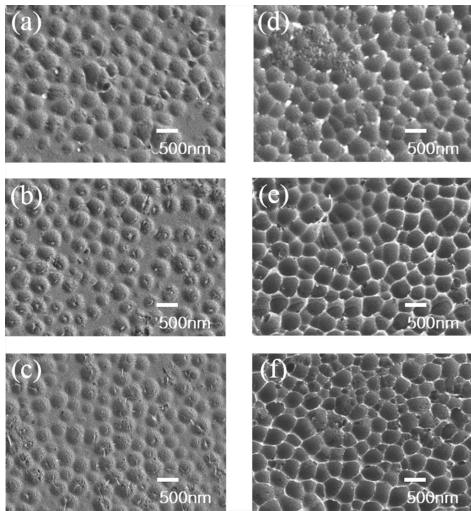


Fig. 6 SEM images of the nano structured surfaces

한계치의 보압을 가한다면 어느 정도 전사도 향상이 가능하겠지만 그 밖의 문제가 더 발생할 우려가 있어 일반적인 사출 조건에서는 이정도 성형성이 한계라고 예상된다.

반면, Fig. 6(d)~(f)는 LMH 시스템 도입을 통해 나노 CCA 구조가 온전히 성형되는 것을 확인할 수 있다. 단위 concave 구조 사이의 벽이 뚜렷하게 형성되어 전사가 충분히 되었음을 알 수 있다. 또한, 낮은 보압 조건의 실험 4번과 달리 실험 5, 6번의 경우 향상된 성형성을 나타낸다. 보압 시점에도 수지의 유동성이 확보되어 전사도 보정이 이루어졌음을 알 수 있고, 본 실험의 경우 대략 140 MPa 수준에서 보압 조건 최적화가 될 것이라 예상할 수 있다.

최종적으로 LMH 시스템을 이용한 150°C의 금형 온도, 충전압력 108 MPa (0.5 s), 보압 140 MPa (2s), 수지온도 240°C, 냉각시간 40s의 공정조건에서 최적의 나노 CCA 구조 COC 사출성형 결과를 획득할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 AAO공정을 통하여 나노 CCA 구조를 마스터 템플릿을 제작하고, NE 공정 및 정밀가공을 통해 사출성형을 위한 금형 코어를 완성하였다. 제작한 금형 코어를 금형에 장착하고 COC 수지를 이용한 사출 성형을 수행하였다. 이 과정에서 나노 구조에 대한 전사도를 향상시키기 위하여 LMH 시스템을 도입함으로써 금형 코어의 표면을 국부적으로 T_g 까지 가열되도록 설정하였다. LMH system을 적용하여 수지의 경화를 지연시킴으로써 나노 구조가 온전히 전사될 수 있도록 하였고, 보압 조절을 통해 전사도를 보정할 수 있었다. 결과적으로 나노 CCA 구조가 뚜렷이 관찰되고 단위 concave 간의 벽이 날카롭게 형성된 고분자 나노 구조표면을 성형하였고, 이 구조는 AAO를 통해 제작한 마스터 템플릿의 나노 CCA 구조와 매우 유사함을 확인하였다. 본 연구를 통해 AAO-NE-정밀가공을 통한 나노 구조표면의 니켈 금형 코어를 성공적으로 제작하였고, LMH 시스템을 도입한 COC 사출성형을 통해 나노 구조표면의 대량생산 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2015년도 한국생산기술연구원 기관주요사업 "복합소재 고속성형 및 물성제어를 위한 금형 기술개발(ER150031)"의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Jirage, K. B., Hulteen, J. C., and Martin, C. R., "Nanotubule-based molecular-filtration membranes" Science, Vol. 278, No. 5338, pp. 655-658, 1997.

2. Miljkovic, N., Enright, R., and Wang, E. N., "Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces," *ACS nano*, Vol. 6, No. 2, pp. 1776-1785, 2012.
3. Park, K. S., Cha, K. J., Han, I. B., Shin, D. A., Cho, D. W., Lee, S. H., and Kim, D. S., "Mass-producible Nano-featured Polystyrene Surfaces for Regulating the Differentiation of Human Adipose-derived Stem Cells," *Macromol Bioscience*, Vol. 12, No. 11, pp. 1480-1489, 2012.
4. Cha, K. J., Hong, J. M., Cho, D. W., and Kim, D. S., "Enhanced osteogenic fate and function of MC3T3-E1 cells on nanoengineered polystyrene surfaces with nanopillar and nanopore arrays," *Biofabrication*, Vol. 5, No. 2, pp. 025007, 2013.
5. Cha, K. J., Na, M. H., Kim, H. W., and Kim, D. S., "Nano Petri dishes: a new polystyrene platform for studying cell-nanoengineered surface interactions," *J. Micromech Microeng*, Vol. 24, No. 5, pp. 055002, 2014.
6. Kim, D. S., Lee, B. K., Yeo, J., Choi, M. J., Yang, W., and Kwon, T. H., "Fabrication of PDMS micro/nano hybrid surface for increasing hydrophobicity," *Microelectron Eng*, Vol. 86, No. 4, pp. 1375-1378, 2009.
7. Yeo, J., Ryu, J., Lee, B. K., Byeon, E., Kwon, T. H., and Kim, D. S., "Theoretical and experimental characterization of wettability of various nanolens arrayed polymer surfaces replicated with nanodimpled aluminum mold insert," *Microsyst Technol*, Vol. 16, No. 8-9, pp. 1425-1430, 2010.
8. Eichenfield, M., Camacho, R., Chan, J., Vahala, K. J., and Painter, O., "A picogram-and nanometre-scale photonic-crystal optomechanical cavity," *Nature*, Vol. 459, No. 7246, pp. 550-555, 2009.
9. Bhushan, B., Jung, Y. C., and Koch, K., "Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion," *Philos T Roy Soc A*, Vol. 367, No. 1894, pp. 1631-1672, 2009.
10. Huang, J., Wang, X., and Wang, Z. L., "Controlled replication of butterfly wings for achieving tunable photonic properties," *Nano Lett*, Vol. 6, No. 10, pp. 2325-2331, 2006.
11. Choi, D. H., Lee, S. M., Lee, C. W., Lee, P. S., Lee, J. H., Lee, K. H., ... and Hwang, W. B., "Dependence of the mechanical properties of nanohoneycomb structures on porosity," *J Micromech Microeng*, Vol. 17, No. 3, pp. 501, 2007.
12. Park, J. M., Kim, N. H., Lee, B. K., Lee, K. H., and Kwon, T. H., "Nickel stamp fabrication and hot embossing for mass-production of micro/nano combined structures using anodic aluminum oxide," *Microsyst Technol*, Vol. 14, No. 9-11, pp. 1689-1694, 2008.
13. Park, J. M., "Fabrication of various nano-structured nickel stamps using anodic aluminum oxide," *Microsyst Technol*, Vol. 20, No. 12, pp. 2157-2163, 2014.
14. Lee, G.-S., Jin, D.-H. and Kwak, J.-S., "A Study on Plastic Injection Molding of a Metallic Resin Pigment using a Rapid Heating and Cooling System," *J. Korean Soc. Manuf. Process. Eng.*, Vol. 14, No. 2, pp. 87-92, 2015.
15. Masuda, H., and Fukuda, K., "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Science*, Vol. 268, No. 5216, pp. 1466-1468, 1995.
16. Lamonte, R. R., and McNally, D., "Cyclic olefin copolymers," *Adv Mater Process*, Vol. 159, No. 3, pp. 33-36, 2001.
17. Joannopoulos, J. D., Villeneuve, P. R., and Fan, S., "Photonic crystals: putting a new twist on light," *Nature*, Vol. 386, No. 6621, pp. 143-149, 1997.