



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 50, No. 6, 2017.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.6.480>

이온빔 처리된 폴리머 표면의 자가나노구조화를 이용한 반사방지 필름 제조용 소프트 몰드 임프린팅 연구

이승훈^a, 변은연^a, 최주연^a, 정성훈^a, 유병길^b, 김도근^{a,*}

^a재료연구소 표면기술연구본부 플라즈마공정연구실, ^b제이피이

Soft Mold Imprinting Fabrication of Anti-reflection Film using Self-Organized Nanostructure Polymer Surfaces Irradiated by Ion Beams

Seunghun Lee^a, Eun-Yeon Byeon^a, Juyeon Choi^a, Sunghoon Jung^a,
Byeong-Gil Yu^b, and Do-Geun Kim^{a,*}

^aSurface Technology Department, Korea Institute of Materials Science,
797 Changwon-Daero, Sungsan-gu, Changwon, 51508, Republic of Korea

^bJPE, 28 Kak-li, Ochang-Ub, Chungwon, 28126, Republic of Korea

(Received December 7, 2017 ; revised December 21, 2017 ; accepted December 23, 2017)

Abstract

Soft mold imprinting method that uses nanostructured polymer mold was investigated for anti-reflection film fabrication. The nanostructured soft mold was polyethylene terephthalate(PET) irradiated by oxygen ion beams. The collisional energy transfer between oxygen ion and the polymer surface induced cross-linking and scission reactions, resulting in self-organized nanostructures with regular patterns of the wavenumber of $5 \mu\text{m}^{-1}$. Post processes including ultra-violet curable resin coating and delamination fabricated anti-reflection films. The imprinted resin surface also showed the consistent wavenumber, $5 \mu\text{m}^{-1}$. Pristine PET, oxygen ion beam treated PET, and imprinted replica sample showed total transmittance of 91.04, 93.25, and 93.57-93.88%, respectively.

Keywords : Anti-reflection, Nano structure, Polymer, Ion beam, Soft mold

1. 서 론

휴대폰, 태플릿 PC, 네비게이션과 같이 태양광, 조명이 존재하는 장소에서 사용되는 디스플레이는 외부 광원 반사에 의한 시인성 저하가 문제되고 있다. 특히, 터치 스크린이 적용된 디스플레이는 최외부 표면에서 발생하는 외부 광원의 정반사에 의한 시인성 저하가 심각해 사용 편의성이 저하되며, 디스플레이 내부에서 형성된 이미지가 사용자에게 명

확하게 전달되지 못한다. 디스플레이 표면의 반사도 감소를 위해 나노 구조 표면을 활용한 반사방지 고투과 필름이 사용되고 있으며, 상용화된 일본산 제품들은 약 93% 이상의 전광선 투과율을 가진다 [1-3]. 나노 구조를 이용한 반사방지 방법은 가시광선 파장 이하의 주기를 갖는 미세 구조를 형성해 표면에서 매질 내부로 굴절률이 점차 변하게 하여 Fresnel 반사를 줄이는 방식이다.

나노 구조를 이용한 반사방지 폴리머 필름 제조를 위해 임프린팅 방식이 널리 연구되고 있다[4]. 임프린팅법은 반사 방지가 가능한 나노 구조 몰드를 이용해 나노 구조 표면을 가진 필름을 찍어내는 방식이며, 우수한 반사방지 특성을 가진 필름을 제

*Corresponding Author: Do-Geun Kim
Korea Institute of Materials Science
Tel: +82-55-280-3507; Fax: +82-55-280-3570
E-mail: dogeunkim@kims.re.kr

조할 수 있다. 하지만, 임프린팅 몰드로 주로 사용되는 실리콘 기판은 제조 원가가 비싸고, 롤투를 공정에 적용하기 부적합하여 저가의 롤투를 공정이 가능한 소프트 몰드법 개발이 요구되고 있다. 소프트 몰드 임프린팅은 미세구조 표면을 가진 폴리머 기판을 몰드로 활용해 임프린팅하는 방식이다[5]. 소프트 몰드를 제조하는 방법은 기계적 가공으로 제조된 금속 몰드를 활용한 임프린팅 방식이 있지만 반사방지를 위한 가시광선 파장 이하 구조의 기계적 가공 비용이 높아 현실적으로 생산 적용이 어려우며 새로운 방식의 나노 구조 가공법 개발이 필요하다.

폴리머 표면에 나노 구조를 형성하는 방법으로는 이온빔 또는 플라즈마 조사법이 있다[6]. 아르곤, 산소 등의 플라즈마를 이용한 나노 구조 표면의 폴리머 제조 연구는 다양한 응용분야에서 연구되었다[7]. 플라즈마 Sheath에서 가속된 이온이 폴리머 표면과 충돌하여 폴리머 구성 원소로 전달되며, 폴리머 원소의 이온화, 치환 및 Vacancy 형성, Phonon 진동에 의한 열 발생 등으로 소모된다. 이러한 반응들은 폴리머 결합의 Scission 또는 Cross-linking을 유발하여 주름, 돌기, 구멍 등의 다양한 표면을 형성한다. 따라서, 이온 조사를 통한 폴리머 표면의 나노 구조 제어를 위해서는 폴리머의 종류에 따른 입사 이온의 에너지 전달량 제어가 중요하다.

본 연구에서는 반사방지 기능에 적합한 $5 \mu\text{m}^{-1}$ 이상의 파수, 즉 나노 구조물의 크기가 200 nm 이하의 주기성을 가지는 나노 구조 소프트 몰드 제조를 위한 polyethylene terephthalate(PET)의 산소 이온빔 처리 공정을 연구하였으며, 제조된 나노 구조 PET 소프트 몰드를 활용해 반사방지 필름을 제조 후 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

나노 구조 표면을 가진 PET 소프트 몰드 제조를 위해 산소 이온빔이 조사되었으며, 선형 이온빔 발생장치가 장착된 진공 장비가 사용되었다. 선형 이온빔 발생 장치는 Closed Drift 방식의 이온빔 발생원이며 최대 평균 에너지 3 keV 수준의 이온빔을 폭 1.5 m 수준까지 균일하게 발생할 수 있다[8]. 본 실험에서 사용된 선형 이온빔 발생 장치는 유효 처리 폭 0.3 m이며, 운전 압력은 2 ± 1 mTorr 수준의 산소 분위기이다. 선형 이온빔 발생장치에서 인출되어 폴리머 표면에 입사하는 이온의 조사량 및 에너지 분포 함수를 측정하기 위해 그림 1과 같이

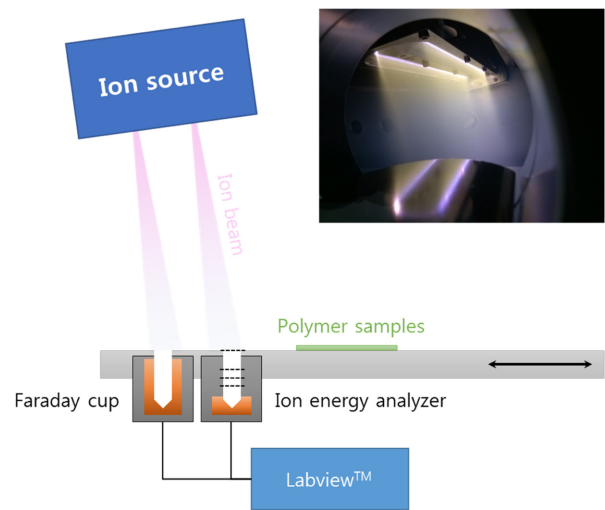


Fig. 1. Experimental apparatus of ion beam irradiation on polymer substrates, (inset image: linear ion beam source).

Faraday Cup과 이온 에너지 측정기가 장착된 시편 이송 기판이 사용되었으며, 두 진단계에 입사되는 이온전류 신호는 Labview™ DAQ 시스템을 통해 수집하였다. Faraday Cup은 이온빔의 충돌에 의해 이온 수집 전극에서 발생하는 2차 전자 발생 효과를 줄이기 위한 전극 구조가 적용되었다. 이온 에너지 측정기는 총 4개의 Grid로 구성된 형태가 사용되었다[9]. 소프트 몰드 제조를 위해 사용된 PET는 PANAC사 제품으로 이온빔 조사 전 보호 필름을 제거 후 바로 진공 챔버 내 이송 기판에 장착하여 표면처리를 진행하였다. 이송 기판은 선형으로 발생하는 이온빔에 PET시편이 균일하게 노출되도록 왕복 운동하였다. 산소 이온빔 처리된 나노 구조 소프트 몰드에 아크릴계의 수지 2종(A, B)을 도포하고, 자외선 경화 후 수지를 분리하여 반사방지 필름을 확보하였다. 산소 이온빔 처리 후 형성된 나노 구조의 형상은 20 nm 이하의 전도성 코팅 후 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, JSM-6700F, JEOL)을 통해 관찰했다. Atomic Force Microscope은 PET 표면에 형성되는 나노 구조를 x-y 축으로 정확하게 측정하는데 한계가 있어 전자현미경을 통한 표면 형상 분석을 수행하였다. FE-SEM 사진을 통해 얻은 표면 형상의 공간 주기성 분석을 위해 이미지 분석 프로그램인 SPIP (Image Metrology, Hørsholm)를 사용하였다. 나노 구조 표면의 투과도 측정을 위해 NIPPON DENSHOKU사의 Haze meter (NDH2000)를 사용하였으며, 전광선 투과율, 확산 투과율, 평행 투과율을 측정하였다.

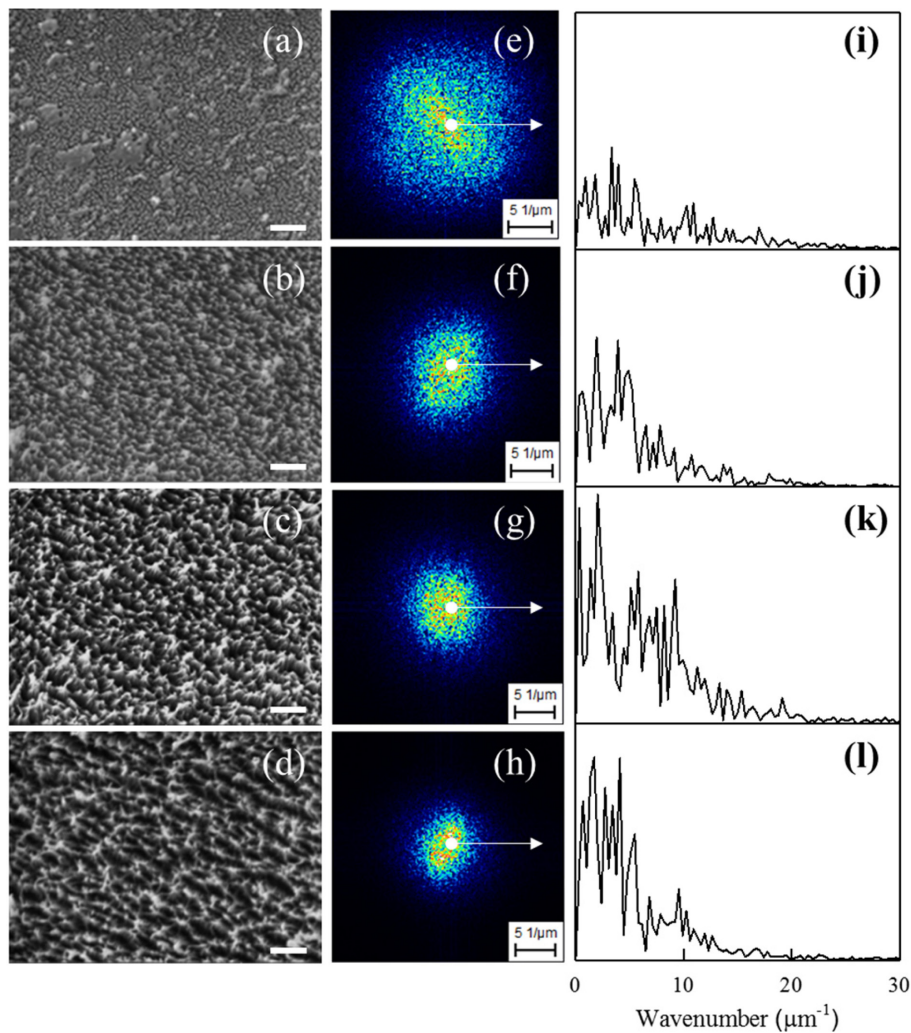


Fig. 2. FE-SEM images of oxygen ion beam irradiated PET surfaces with the ion energy of (a) 480 eV, (b) 600 eV, (c) 720 eV, (d) 840 eV. Scale bars represent 500 nm. (e)-(h) fast Fourier transform (FFT) spectrum, and (i)-(l) cross-sections of FFT spectrum along white arrow.

3. 결과 및 고찰

PET 표면에 산소 이온빔을 조사하여 반사 방지에 적합한 나노 구조를 형성하기 위해 이온빔 에너지에 따른 표면 구조를 분석하였다. 그림 2(a)-(d)는 평균 산소 이온빔 에너지가 480 eV, 600 eV, 720 eV 및 840 eV인 조건에서 $4 \pm 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 의 이온 조사량으로 처리된 PET 기판의 표면 FE-SEM 사진이다. PET 표면에 나노 구조들이 끝이 뾰족한 돌기 형태로 고르게 분포한 것을 확인할 수 있다. PET 표면의 뾰족한 구조물들은 공기의 비중을 표면 하부로 갈수록 점차적으로 증가시킨다. 이는 PET 계면의 굴절률을 연속적으로 변화시켜 굴절률의 불연속점에서 발생하는 입사광의 반사를 억제시킬 수 있다. 산소 이온빔의 에너지가 증가함에 따라 돌기 간 간격이 증가하며, 나노 구조의 공간 주기성 정

량 분석을 위해 FE-SEM 사진을 그림 2(e)-(h)와 같이 Fast Fourier Transform (FFT) 처리하였다. 그림 2(i)-(l)는 FFT 내 표기된 화살표 방향으로 중심을 기준으로 FFT 신호의 세기를 나타낸 그래프이며 공간 주기성의 분포를 보다 상세히 보여준다. 산소 이온빔의 에너지가 480 eV에서 840 eV로 증가함에 따라 나노 구조의 공간적 파수 평균값은 6.8, 3.2, 2.8, $2.0 \mu\text{m}^{-1}$ 로 감소한다. 평균 공간적 파수의 역수는 표면에 존재하는 나노 구조들의 평균 크기를 의미하므로, FFT 신호에서 측정된 공간적 파수들에 해당하는 나노 구조의 크기들은 147, 312, 357, 500 nm에 해당한다. 결과적으로, 산소 이온빔의 에너지를 480 eV에서 840 eV까지 증가시키면 나노 구조의 크기가 147-500 nm 범위에서 조절됨을 확인하였다. 480-600 eV 영역의 이온 에너지가 조사된 경우, 반사 방지에 적합한 가시광선 파장보다 작

거나 유사한 147, 312 nm 크기의 나노 구조물 크기를 얻을 수 있었다[10].

산소 이온빔의 에너지가 증가함에 따라 변화되는 나노 구조물의 크기는 폴리머 표면에 충돌한 산소 원자의 에너지 전달량 및 투과 깊이의 변화로 설명할 수 있다. 다시 말하면, 산소 이온의 에너지가 증가함에 따라 단위 깊이당 PET 구성 원소인 탄소, 수소, 산소 원자가 흡수하는 에너지 양이 증가한다. 폴리머 표면에 전달되는 에너지는 Monte-Carlo 기반 시뮬레이션인 Stopping Range of Ions in Matter(SRIM)을 이용해 계산할 수 있다[11]. SRIM은 이원자 충돌을 적용하기 때문에 He⁺, Ar⁺ 이온과 같은 단원자 이온 빔 조사는 정확하게 계산할 수 있지만, O₂⁺와 같은 분자 이온빔은 이원자 충돌에 의해 직접적으로 처리하지 못한다. 그러나 분자 이온의 침투 및 에너지 전달량은 분자 이온빔 임플란테이션에 사용되는 Full Molecular Method 이론을 통해 계산할 수 있다[12]. 이 이론은 분자 이온이 표면과 충돌 즉시 원자들로 분해된다고 가정한다. 실제로 폴리머 이온 조사에 사용되는 이온 에너지가 분자 결합당 10 eV 수준인 분해 에너지보다 훨씬 크기 때문에 본 연구에서 사용한 480-840 eV 범위의 분자 이온 에너지의 경우 Full Molecular Method를 사용할 수 있다. 따라서, 표면에 충돌한 산소 분자 이온은 두 개의 산소 원자로 간주될 수 있으며, 질량비로 에너지를 나눠 갖기 때문에 분자 산소 이온의 입사 에너지의 절반을 가지고 폴리머에 입사하게 된다. 그림 3은 480 eV, 600 eV, 720 eV 및 840 eV인 산소 분자 이온이 산소 원자로 분리된 후 PET 표면을 침투하면서 탄소 원자에게 전달하는 단위 깊이당 에너지이다. 탄소 원자에

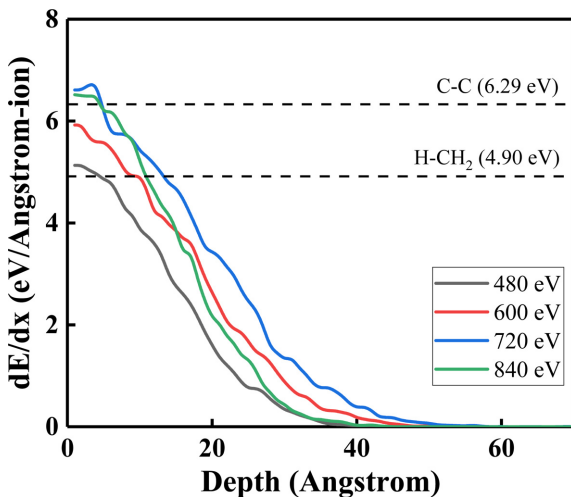


Fig. 3. Energy transfer rate of oxygen atoms of 480-840 eV on PET surface.

게 전달하는 에너지를 고려한 이유는 탄소원자가 SRIM 계산 결과에서 이온 에너지의 50% 이상을 흡수하고, PET 주요 결합들을 분해할 수 있는 수준의 에너지를 탄소 원자가 흡수하기 때문이다. 산소 분자 이온빔의 에너지가 증가함에 따라 PET 표면 최상층에 존재하는 탄소 원자가 산소 원자로부터 충돌에 의해 전달받는 단위 깊이당 에너지는 5 eV/Å-ion에서 6.8 eV/Å-ion으로 증가하며, 이온 에너지가 전달되는 투과 깊이는 4 nm에서 5.5 nm로 깊어진다. 산소 이온빔의 에너지가 840 eV까지 증가하면 PET의 탄소 원자가 전달받는 에너지가 6.8 eV/Å-ion 수준으로 증가하고, 분해 에너지가 높은 C-C(6.29 eV) 결합의 분해가 표면 최상층에서 활발해지고 분해 에너지가 낮은 H-CH₂(4.90 eV) 결합들의 분해가 표면 최상층에서 줄어들면서 나노 구조의 크기가 제어된 것으로 예상된다[13].

그림 4(a)-(c)는 반사방지 필름 제조를 위해 제작된 PET 소프트 몰드 필름과 자외선 경화성 수지 A 및 B로 제작된 반사방지 필름의 표면 FE-SEM 사진이다. 소프트 몰드 필름을 제작하기 위해 조사된 산소 이온빔의 에너지는 600 eV, 이온 조사량은 약 2×10¹⁶ cm⁻²이다. 소프트 몰드 표면은 뾰족한 돌기형태의 표면구조를 보이며, 이 표면을 통해 임프린팅한 반사방지 필름 표면은 돌기형태가 음각으로 전사된 표면을 보인다. 소프트 몰드면의 나노구조 패턴의 공간적 파수가 경화성 수지 필름에 동일하게 전사됨을 확인하기 위해 FFT 분석을 하였다. 그림 4(d)-(f)는 FFT 스펙트럼, 그림 4(g)-(i)는 FFT 내 표

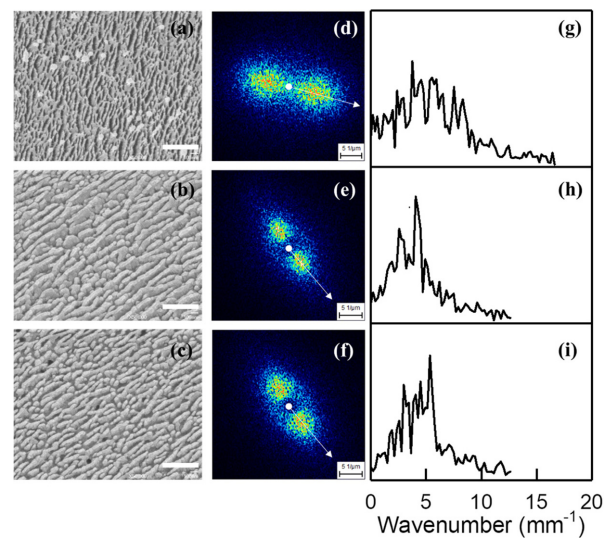


Fig. 4. FE-SEM images of (a) PET soft mold irradiated by 600 eV oxygen molecule ion beams, (b)-(c) imprinted replica samples by resin A and B. (d)-(f) are FFT spectrum, and (g)-(i) are the cross-section of FFT spectrum. Scale bars represent 500 nm

Table 1. Transmittance of pristine PET, O₂ ion beam treated PET (soft mold), and imprinted replica samples by resin A and B.

	Pristine PET	O ₂ IB Treated PET (Soft mold)	Replica with resin A	Replica with resin B
Total Transmittance (%)	91.04	93.25	93.57	93.88
Diffusive Transmittance (%)	1.34	0.66	2.38	1.62
Parallel Transmittance (%)	89.70	92.59	91.19	92.26

기된 화살표 방향으로 중심을 기준으로 FFT 신호의 세기를 나타낸 그래프이다. 소프트 몰드는 평균 $5 \mu\text{m}^{-1}$ 의 파수를 보이며 약 $8 \mu\text{m}^{-1}$ 수준의 반가폭을 보인다. 임프린팅된 시편의 경우 평균 파수는 $5 \mu\text{m}^{-1}$ 으로 소프트 몰드와 거의 동일하며, 약 $4 \mu\text{m}^{-1}$ 수준의 반가폭을 보여 소프트 몰드 패턴보다 나노구조의 크기가 균일함을 알 수 있다. 소프트 몰드 임프린팅법으로 제작된 나노구조 필름의 평균 파수는 $5 \mu\text{m}^{-1}$ 이므로 나노구조 공간 주기성 200 nm에 해당하며, 가시광선 파장보다 작아 반사방지 효과를 기대할 수 있다. FFT 스펙트럼의 분포 방향 차이는 경화성 수지 도포 후 소프트 롤러로 임프린팅하는 과정에서 롤링 방향 및 압력에 따라 발생하는 것으로 예상된다.

표 1은 소프트 몰드로 사용된 PET, 산소 이온빔 처리된 PET, 소프트 몰드법으로 제작된 반사방지 필름의 광학적 특성이다. 이온빔 처리 전 PET 기판의 전광선 투과율은 91.04%이며, 산소 이온빔 처리 후 전광선 투과율은 93.25%로 약 2.21% 증가한다. 자외선 경화성 수지 A 및 B로 제작한 반사방지 필름도 93.57%, 93.88%로 소프트 몰드보다 다소 향상된 전광선 투과율을 나타낸다. 전광선 투과율 외에도 확산 투과, 평행투과도가 이온빔 처리 후 향상되었다. 소프트 몰드를 사용한 반복적인 반사방지 필름 제조를 위해서는 수지와 소프트 몰드의 이형 특성 개선을 위한 표면처리가 필요하다. 수지의 이형성이 확보되지 않으면 2-3회의 소프트 몰딩 후 몰드 나노구조 표면에 존재하는 수지 잔류물에 의해 반사방지 특성이 감소함을 확인하였다. 본 실험에서는 Fluorine 계열 물질을 사용해 Self-Assembled Monolayer를 형성하여 이형 특성을 4-5 회까지 확보하였으나 추가적인 연구가 필요한 상황이다.

4. 결 론

반사방지 필름 연속생산을 위한 소프트 몰드 임프린팅용 나노구조 PET 몰드를 이온빔 처리에 의한 폴리머 표면의 자가나노구조화 기술을 응용하여 제작하였다. $5 \mu\text{m}^{-1}$ 이상의 파수를 갖는 가시광선 반

사 방지용 나노 구조의 주기는 PET 표면에 입사하는 산소 이온의 에너지를 통해 제어 가능하며, 최상층 표면에서 산소 원자가 탄소 원자에 전달하는 단위 깊이당 에너지 전달율이 약 $6 \text{ eV}/\text{\AA}$ 이온 이하인 산소 이온빔 에너지 600 eV 조건에서 반사 방지가 가능한 나노 구조의 폴리머 표면을 얻을 수 있었다. PET 이외의 폴리머 필름을 이용해 소프트 몰드를 제조할 경우, 단위 깊이당 에너지 전달량 조건을 기준으로 이온빔 조사 조건을 설계하면 다양한 폴리머 필름을 사용한 소프트 몰드 제작이 가능할 것이다.

후 기

본 논문은 한국연구재단 방사선기술개발사업(NRF-2017M2A2A6A01019037), 재료연구소 기본사업(PNK5102)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] K Choi, S H Park, Y M Song, Y T Lee, C K Hwangbo, H Yang and H S Lee, Nano-tailoring the surface structure for the monolithic high-performance antireflection polymer film, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3713-3718.
- [2] P Lalanne and G M Morris, Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light, *Nanotechnology* 8 (1997) 53.
- [3] K Nakamura, I Amimori, H Hokazono and J Watanabe, Anti-glare and anti-reflection film, polarizing plate, and image display device, U.S. Patent No. 6,693,746. 17 Feb. (2004).
- [4] K-S Han, J-H Shin, W-Y Yoon and H Lee, Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 288-291.
- [5] J Zhang, S Shen, X X Dong and L S Chen, Low-cost fabrication of large area sub-wavelength anti-reflective structures on polymer film using a soft PUA mold, *Opt. Express* 22 (2014) 1842-1851.
- [6] M C Coen, R Lehmann, P Groening and L Schlapbach, Modification of the micro-and

- nanotopography of several polymers by plasma treatments, *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003) 276-286.
- [7] J Yun, T S Bae, S Lee, S Lee, J Rha and G H Lee, Interface between oxide coatings and plasma-damaged polymers and its effects on coating adhesion and structure, *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 135-48.
- [8] S Lee, E-Y Byun, J-K Kim and D-G Kim, Ar and O₂ linear ion beam PET treatments using an anode layer ion source, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) S180-S182.
- [9] C Böhm and J Perrin, Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 31-44.
- [10] J Cai and L Qi, Recent advances in antireflective surfaces based on nanostructure arrays, *Mater. Horizons* 2 (2015) 37-53.
- [11] J F Ziegler M D Ziegler and J P Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 268 (2010) 1818-1823.
- [12] A Hössinger, Simulation of ion implantation for ULSI technology, Thesis (2000) Technische Univ. Wien, Wien (Austria).
- [13] D F McMillen and D M Golden, Hydrocarbon bond dissociation energies, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 493-532.