

카메라 렌즈 표면에 형성된 미세 패턴의 내구성 향상 기법 제안

Proposed Approaches on Durability Enhancement of Small Structure fabricated on Camera Lens Surface

박홍주¹, 최인범¹, 김두인², 정명영^{3*}

Hong Ju Park¹, In Beom Choi¹, Doo-In Kim², Myung Yung Jeong^{3*}

〈Abstract〉

In this study, approached to improve durability of the multi-functional nano-pattern fabricated on the curved lens surface using nanoimprint lithography (NIL) was proposed, and the effects of the proposed methods on functionality after wear test were examined. To improve the mechanical property of ultraviolet(UV)-curable resin, UV-NIL was conducted at the elevated temperature around 60° C. In addition, micro/nano hierarchical structures was fabricated on the lens surface with a durable film mold. Analysis on the worn surfaces of nano-hole pattern and hierarchical structures and measurements on the static water contact angle and critical water volume for roll-off indicated that the UV curing process with elevated temperature is effective to maintain wettability by increasing hardness of resin. Also, it was found that the micro-scale pattern is effective to protect nano-pattern from damage during wear test.

Keywords : Heat treatment, Hierarchical structure, Durability

1 공동 제1저자, 부산대학교 광메카트로닉스공학과
2 부산대학교 광메카트로닉스연구소
3* 교신저자, 부산대학교 광메카트로닉스공학과, 교수
E-mail: myjeong@pusan.ac.kr

1 Dept. of optics and mechatronics engineering, Pusan National University
2 Opto-mechatronics Research Institute, Pusan National University
3* Dept. of optics and mechatronics engineering, Pusan National University

1. 서 론

자연에 존재하는 표면 패턴이 가지는 기능성을 모방하여 소재의 기능성을 강화하거나 새로운 기능성을 부여하기 위해 나노패턴의 설계 및 제작을 위한 많은 이론적, 실험적 연구가 진행되고 있다.[1] 나노패턴의 모양과 배열 그리고 크기를 조절하여 저반사, 초발수, 김서림 방지 등 다양한 기능들을 가질 수 있으며, 이러한 기능들을 필름과 렌즈 등과 같은 실생활에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[2] 광학렌즈는 고투과 특성이 요구되어 저반사 기능이 요구되고 있으며, 김서림 또는 초발수를 통한 자가세정 등의 다양한 기능성이 복합적으로 요구된다. 이와 같은 복합기능성은 나노패턴을 이용하여 구현이 가능하며, 일반적으로 곡면을 가지는 렌즈에 나노패턴을 적용하기 위한 다양한 공정 방법 중 나노임프린트(NIL, nanoimprint lithography)는 상대적으로 간단한 공정과 낮은 공정 비용으로 수십 나노미터의 패턴을 대면적에 제작할 수 있기 때문에 나노패턴의 제작이 요구되는 응용분야를 위한 공정 기술로 주목 받고 있다.[3] NIL 공정은 나노패턴의 형성 방법에 따라 크게 두 가지 공정으로 나눌 수가 있으며, 열경화성 수지에 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)보다 높은 온도를 가하고 성형하고자 하는 패턴을 가지는 몰드를 이용하여 가압하는 고온고압형의 열 임프린트 방법(Thermal-NIL)과 상온저압형으로 자외선(UV, ultraviolet) 노광을 통해서 광 경화 레진을 마스터 몰드에 접촉시켜 기판위에 임프린트하는 UV 나노임프린트 방법(UV-NIL)이 있다.

NIL을 이용해 제작된 나노패턴은 UV 레진이 가지는 기계적 물성의 한계와 나노구조의 취약성으로 인하여 내스크래치성이 약하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 나노 복합 구조

체를 이용한 기계적 물성 향상 방법[4-5], 열경화성 레진과 UV 경화성 레진을 혼합하여서 두 가지 경화를 순차적으로 일으켜서 경화도를 증가시키는 Dual curing[6], 나노 실리카 입자를 첨가하여 물성을 향상시키는 방법[7], 마이크로 나노 복합구조를 설계하여서 나노 패턴의 파손을 줄이는 방법[8], 열처리 방법 등이 제안되었으나 실제 적용에는 한계가 있다.

본 논문에서는 렌즈의 내구성을 향상시키기 위한 방법으로 UV 경화성 레진의 온도를 제어하여 레진의 경화도를 증가시키는 방법을 제안하였으며, 나노구조의 낮은 구조적 강성을 극복하기 위하여 마이크로 패턴과 나노패턴이 동시에 존재하는 계층구조를 제작하여 구조적 취약성을 극복하고자 하였다. 곡면을 가지는 렌즈의 표면에 제작된 마이크로/나노 구조의 내마모 특성과 마모 후 표면의 발수성 평가를 통하여 제안한 방법의 유효성을 평가하였다.

2. 이론적 배경

2.1 광 경화성 고분자의 중합 반응

광 경화성 레진은 중합하는 방식에 따라서 라디칼 중합 형과 카티온 중합 형으로 나뉜다. 본 연구에서 사용한 레진의 광 개시제는 라디칼 중합 형이며, UV 노광을 통해 광 개시제가 라디칼을 형성하게 되면 자유 라디칼은 단량체(monomer)와 올리고머(oligomer)가 가지고 있는 화학적 결합을 끊어야 가교 결합을 형성할 수 있다. 이 때 필요한 최소한의 에너지인 활성화 에너지는 반응물의 절대 온도의 증가함에 따라서 낮아지게 되는데 가열을 해줌으로써 올리고머와 단량체들은 반응하기 위한

활성화 에너지가 낮아지게 된다.[9] 따라서 활성화 에너지가 낮아지게 되면 자유 라디칼 중합이 더 쉽게 일어나게 되고 경화도가 증가하게 되고 UV 레진의 경도가 증가하게 된다.[10] 따라서 UV 레진에 열을 가하여 활성화 에너지를 낮추고 광 경화를 진행시키면 UV 레진의 경화 속도와 경화도가 증가하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

2.2 마이크로/나노 계층구조 설계

저반사 및 고투과 특성을 가지는 나방의 눈을 모방하여 설계한 나노구조는 우수한 저반사 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 본 논문에서는 높이 330 nm, 너비 280 nm의 원뿔 형태의 패턴을 피치 300 nm의 정육각형 형태로 배열되어 있는 나노패턴 몰드를 이용하여 제작하였으며, 이와 같은 나노구조는 유효굴절률(effective refractive index)을 연속적으로 변화시켜 평탄한 PMMA (Poly(methyl-methacrylate)) 표면에 비해 약 4%의 반사율을 저감시키는 것으로 알려져 있으며 양면에 적용할 경우 99% 이상의 투과율을 보인다. 그러나 이와 같은 나노구조는 낮은 구조적 강성으로 인해 내스크래치성이 취약한 단점을 가지고 있다. 저반사 특성의 경우, 나노스케일의 원뿔 형상이 음각과 양각에서 동일함이 알려져 있으며, 음각 형태인 나노 홀 구조가 내구성이 상대적으로 우수하다. 구조적 단점을 보완하기 위한 또다른 방법으로 마이크로/나노 계층구조를 형성하여 기능성을 가지는 나노구조의 파손을 방지할 수 있다[8] 마이크로/나노 계층구조는 나노구조에 비해 우수한 발수특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 폭 110 μm , 높이 50 μm 의 정사각형 기둥을 32 μm 의 간격으로 정육각형 패턴으로 설계하였으며, 마이크로/나노 계층구조의 마모 시험을 통하여 내마모성 및 기능성에 대한 계층구조의 영향을 평가하였다.

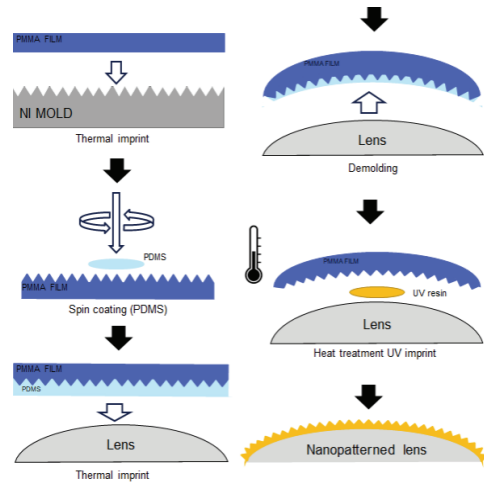


Fig. 1 Fabrication of functional nanostructures on the curved surface using nanoimprint lithography

3. 실험 방법

3.1 곡면 나노임프린트

Fig. 1은 자유곡면 맞춤형 필름형 몰드를 제작하고 이를 이용하여 곡면의 렌즈 표면에 나노 구조를 형성하는 공정의 개략도를 나타낸 것이다. 열 임프린트 장비 (NIL-60-ss-UV, Obducat)을 이용하여 PMMA의 유리전이온도($T_g=124^\circ\text{C}$) 보다 높은 145°C 에서, 4 MPa의 압력을 120 초 동안 가한 후 70°C 의 온도에서 이형시켜 나노 패턴을 제작하였다. 제작된 나노구조 필름을 렌즈의 곡면에 일치하는 곡률로 성형하는 핫 엠보싱 공정 동안 나노 구조가 변형되지 않도록 스핀코팅을 이용하여 PDMS (Polydimethylsiloxane) 보호층을 형성하였다. 제작된 렌즈 맞춤형 필름 몰드를 이용하여 유리 렌즈 위에 UV-NIL 공정으로 나노구조를 성형하였다. 본 연구에서는 광 경화를

위해 필요한 활성화 에너지를 낮추기 위한 목적으로 UV레진의 온도를 60 ° C로 증가시켜 2분간 가열한 뒤 UV-NIL을 진행하여 내마모성에 대한 영향을 비교 평가하였다.

Fig. 2는 마이크로/나노 계층 구조를 제작하기 위한 공정 개략도이다. 상기한 공정과 동일한 공정 조건을 이용하여 MMA 필름에 나노구조를 형성하였다. 열 임프린트 공정을 이용하여 Si 몰드의 마이크로 패턴을 임프린트하는 동안 나노구조를 보호하기 위하여 PDMS 보호층을 형성하였다. 이와 같이 제작된 평탄한 마이크로/나노 계층구조 필름은 핫 엠보싱 공정을 통하여 렌즈의 곡면을 따라 성형하여 필름 몰드로 사용하였다. 렌즈 표면에 마이크로/나노 계층구조 형성을 위해 나노구조와 동일한 조건으로 UV-NIL을 실시하여 계층 구조를 형성하였다.

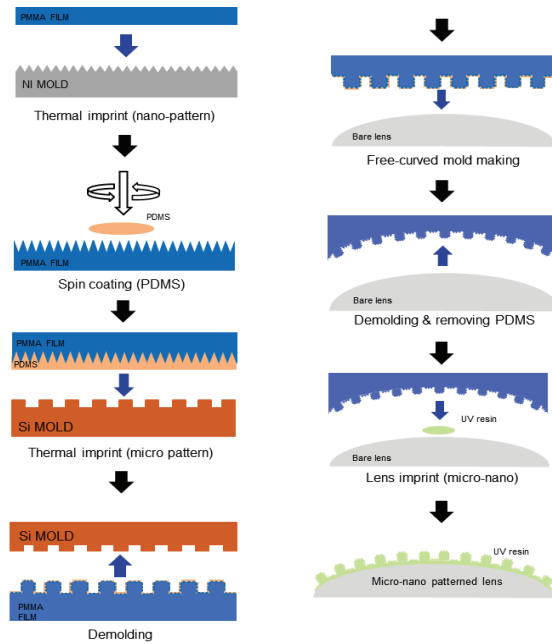


Fig. 2 Fabrication of micro/nano hierarchical structures on the curved surfaces using nanoimprint lithography

3.2 성형성 및 특성 평가

나노패턴과 마이크로/나노 계층구조를 가지는 필름형 곡면 몰드와 렌즈의 표면에 제작된 패턴의 형상을 전자주사현미경(SEM, scanning electron microscope, S-4700, HITACHI)를 이용하여 분석하여 공정의 성형성을 평가하였다. 나노패턴 렌즈와 마이크로/나노 복합 구조 렌즈의 발수성을 평가하기 위해 접촉각(WCA, water contact angle)을 측정하였다. 일반적으로 WCA가 약 150° 보다 큰 경우 초발수 표면으로 정의하며, 본 연구에서는 구면 렌즈의 중앙부에 초순수(deionized water) 5 μl를 떨어뜨린 후 반복 측정하였다. 평면에서의 동적 발수성을 평가하는 방법으로 액적이 굴러가기 시작하는 경사각인 구름각(roll-off angle)을 측정한다. 본 연구에서

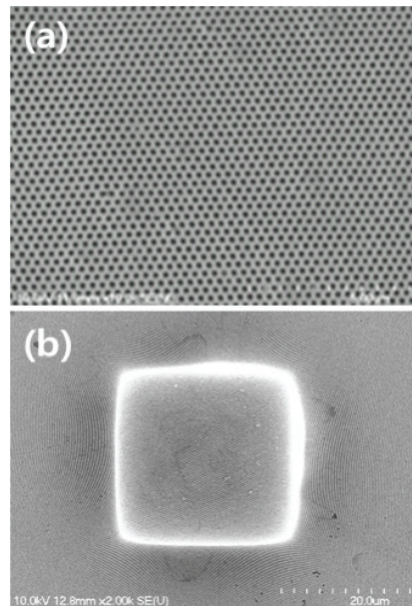


Fig. 3 SEM images of nano-hole structures (a) and micro/nano hierarchical structures (b) fabricated on the curved lens surface using UV-NIL process

나노패턴을 적용한 구면의 렌즈에서 측정하는 구름각은 렌즈 구면 형상의 영향으로 구름각 측정법이 부정확하여, 측정 표면에 경사를 주었을 때 물방울 굴러가기 시작하는 최소 체적을 임계체적, V_c (critical water volume)로 정의하였다. 마모시험의 사이클 회수에 따른 구름성을 평가하였다. 접촉각 측정 장비(Phoenix 300 Touch, S.E.O., Korea)를 이용하여 접촉각 변화를 측정 하였으며 V_c 는 마이크로 피펫으로 액적의 체적을 감소시키며 액적이 굴러 떨어지는 최소 체적을 측정 하였다. 내구성 평가를 위해 왕복동 마모 시험기(SS-RB5, 스탠다드 솔루션)를 이용하여 하중 4.9 N, 왕복동거리 100 ± 5 mm, 마찰속도 20 cycle/min의 조건으로 마모시험을 진행하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 마모 테스트를 진행한 시편들의 구조의 파손 정도를 확인하고 이에 따른 마모 거동을 분석하였다.

4. 실험결과

Fig. 3은 구면 렌즈의 표면에 제작된 나노구조와 마이크로/나노 계층구조의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 나노구조가 마스터 몰드와 동일한 형태로 성형되었음을 확인할 수 있으며, 전면적에서 형상의 왜곡 없이 성형되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)에 도시한 마이크로/나노 계층구조의 경우 피닝에 의한 구름성 저하를 최소화할 수 있는 양각의 나노구조를 형성한 후 제안한 공정으로 마이크로/나노 계층구조를 성공적으로 형성하였음을 확인하였다.

마모 테스트 후 발수 기능성 유지 정도를 확인하기 위해 접촉각 및 구름이 발생하는 임계 체적, V_c 를 측정하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4 (a)에서 보는 바와 같이 음각의 나노패턴의 경우 초기 WCA는 138° 로 측정되었지만, 마모 10회시 접촉

각이 현저히 낮아지기 시작하여 왕복동 횟수가 증가하여 마모가 진행될수록 접촉각이 점점 낮아지는 거동을 보였다. 열처리한 나노패턴의 경우 초기의 WCA는 135° 로 기존 나노패턴 렌즈와 유사하였고 점차 접촉각이 낮아지는 거동 또한 비슷한 양상을 보였다. 이와는 달리, 계층구조는 초기 WCA는 147° 로 가장 높은 발수성을 보였다.

그 이후 10 회 마모 시험 후에 WCA가 135° 로 감소하였으나 실험을 실시한 50 회까지 거의 일정한 값을 나타내어 발수특성에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 동적 발수성을 나타내는 구름각의 측정결과는 Fig. 4(b)에 나타내었다. 상온에서 UV 경화하여 성형한 나노구조의 경우 초기 임계 체적이 약 $4 \mu\text{l}$ 정도로 우수한 특성을 보였으나 10회에 마모 시험후 약 $15 \mu\text{l}$ 로 급격히 증가하였으며, 20회 마모

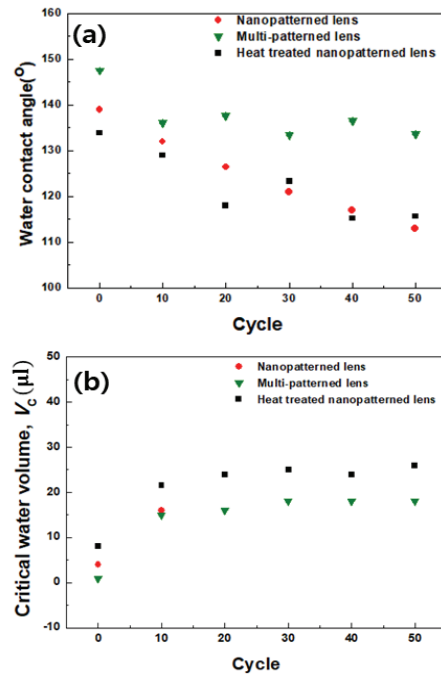


Fig. 4 Water contact angle (a) and critical water volume for roll-off (b) as a function of number of wear test cycle

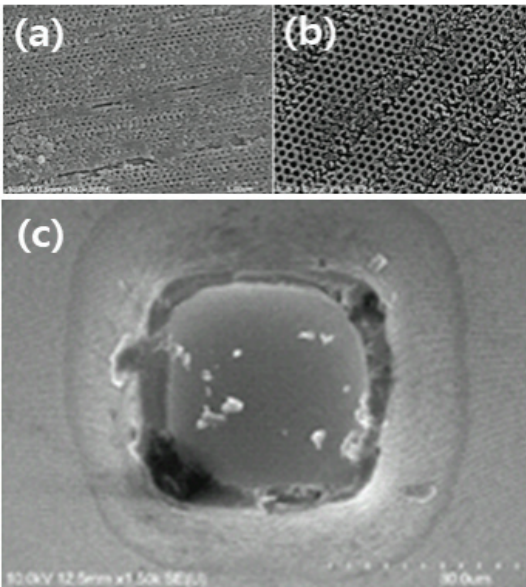


Fig. 5 Worn surfaces of the nano-structures cured at room temperature(a) and 60°C (b), and micro/nano hierarchical structure fabricated on the curved lens surface

시험 후 피닝(pinning)현상에 의해 발수성을 완전히 상실하여 구름각을 측정할 수 없었다. 60°C에서 경화한 나노패턴 렌즈는 마모에 따른 WCA가 상온에서 경화한 나노구조와 유사함에도 불구하고, 구름성능 상이한 특성을 보임을 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 10회 마모시험 후 구름각은 약 20°로 증가하였으나, 마모 50회 이상에도 기능성이 유지되었으며 100회 까지도 V_c 28~30°를 가지며 피닝현상 없이 완전히 액적이 굴러떨어졌다. 복합구조 렌즈의 경우에 초기 V_c 는 1° 미만으로 가장 우수한 발수 특성을 보였다. 접촉각과 마찬가지로 10회 마모 후에 V_c 가 증가하는 경향을 보였지만, 30회 이후 18~19°에서 유지되는 가장 우수한 특성을 보였다. 또한, 100회까지 진행하였음에도 표면에 물방울이 붙지 않음을 확인하였다.

마모 테스트에 의한 나노 구조 파손에 대한 열처리

공정의 영향을 알아보기 위해 주사전사현미경을 이용하여 마멸면을 관찰하였다. Fig.5 (a)와(b)는 각각 상온과 60°C에서 경화한 나노패턴의 마멸면을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 상온에서 경화된 나노패턴의 경우 마멸면에서 소성변형에 의해 음각의 패턴이 심각한 변형이 발생하여 대부분의 홀이 막혀있음을 확인할 수 있다. 이와는 달리 60°C에서 경화한 나노패턴은 막힘 현상이 발생하는 연성 파괴가 아닌 크랙의 전이로 인한 파손이 발생하였음을 확인할 수 있다. 이와 같은 파손은 표면 경도의 증가와 함께 취성이 증가한 것에 기인한 것으로 보인다. 따라서 서 본 연구에서 UV레진의 경화시 온도가 고분자층의 기계적 물성에 영향을 미침을 확인할 수 있다. 마모시험 후의 마이크로/나노 계층구조의 표면 SEM 이미지를 Fig. 5(c)에 나타내었다. 나노패턴 렌즈의 경우 전체 면적에서 나노 구조가 파손된 반면, 복합구조 렌즈의 경우 마이크로 구조 상단의 나노 구조물들만 마모되었음을 확인할 수 있다. 이와 같이 마이크로 패턴은 나노구조의 파손을 막는데 효과적인 장점이 있으나 나노구조가 가지는 저반사/고투과 특성을 저감시키는 단점을 가지고 있다. 따라서 이와 같은 단점을 최소화하기 위한 마이크로 패턴의 형상 최적화가 요구된다.

5. 결론

본 연구에서는 카메라 렌즈의 기능성 향상을 위하여 렌즈 표면에 적용하기 위한 기능성 미세 패턴의 내구성 향상 기법으로 열처리 공정과 마이크로/나노 계층구조를 제안하였다. 이를 위하여 필름 몰드를 이용한 NIL 공정을 이용하여 곡면을 가지는 렌즈의 표면에 패턴을 성형한 후 마모 시험을 실시하였다. 제안한 방법이 내마모성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 표면의 접촉각 및 액

적이 구르기 시작하는 최소 체적인 임계체적, V_c 를 평가하였다. 패턴 손상에 의한 기능성의 저하 메커니즘 규명을 위하여 주사전자현미경을 이용하여 패턴의 마모 현상을 분석하였다. 마모시험 후 발수성을 평가한 결과 상온에서 경화시킨 나노홀의 경우 WCA는 138° 에서 급격히 감소하여 50회 마모시험후 112° 로 감소하였으며, 20회 마모시험 이후부터는 피닝현상으로 인하여 V_c 를 측정할 수 없어 완전히 발수성을 상실하였다. 반면 60°C 에서 경화된 나노패턴의 경우 WCA는 상온에서 경화된 나노패턴과 유사한 거동을 보였으나, 100회의 마모시험까지 피닝현상 없이 발수성을 보임을 확인하였다. 이와 같은 결과는 상온에서 경화된 나노패턴의 경우 소성변형에 의해 홀 패턴이 파손되나, 60° 에서 경화된 나노패턴의 경우 파손면적이 감소하였으며 크랙에 의한 파손에 의한 것으로 보인다. 마이크로/나노 계층구조는 마이크로 패턴의 상단 부분에 존재하는 나노 구조가 마모되었음에도 불구하고 기능성을 유지하는 모습을 확인하였다. 본 연구에서 제안한 방법의 최적화를 통하여 나노구조의 취약한 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] A. R. Parker, and H. E. Townley, "Biomimetics of photonic nanostructures", *Nature nanotechnology*, 2(6), 347 (2007).
- [2] H. K. Raut, S. S. Dinachali, Y. C. Loke, R. Ganesan, K. K. Anshah-Antwi, A. Góra, E. H. Khoo, V. A. Ganesh, M. S. M. Saifullah, and S. Ramakrishna, "Multiscale omnidirectional arrays with broadband and omnidirectional antireflection and antifogging properties by sacrificial layer mediated nanoimprinting", *ACS nano*, 9(2), 1305 (2015).
- [3] L. Jay Guo. *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*. *Advanced materials*, 19,495-513, (2007).
- [4] H.-K. Choi, S.-H. Park, "Preparation and Mechanical Properties of SBS/Clay Nanocomposites," *J. Korean Society of Industrial Application*, Vol.17, No.1, 01-06, (2014)
- [5] S.-S. Shin, S.-H. Park, Y.-S. Lee, M.-J. Jung, Hyun. -Kuk. Choi, "Preparation and Mechanical Properties of Nylon/Clay Nanocomposite," *J. Korean Society of Industrial Application*, Vol.12, No.1, 5-10, (2009)
- [6] S. Kim, H. Sik, S. Lee, S. Bu, and Ki. Song, "FTIR spectroscopic studies of photo-thermal dual curing behaviors of acrylate monomers," *Polymer(Korea)*, vol.42, no. 4, pp. 714-719, (2018)
- [7] B. Seo, S. Park, and K. Ha, "Effects of surface modification of silica nanoparticles on the mechanical properties of uv-curable silica/polyurethane acrylate nanocomposite," *Polymer (Korea)*, vol.40, no.6, pp.907-914, (2016)
- [8] N. E. Yeo, W. K. Cho, D.-I. Kim, M. Y. Jeong "Durability Improvement of Functional Polymer Film by Heat Treatment and Micro/nano Hierarchical Structure for Display Applications," *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 25(4), 47-52 (2018).
- [9] Hulett.J.R. "Deviations from the Arrhenius equation", *Quarterly Reviews*, 18,227-242 (1964)
- [10] Y. Kwon, and U. Cho, "Study on the improvement of film shrinkage in uv-curing process," *Polymer(Korea)*, vol.35, no.4, pp 320-324, (2011)

(접수: 2019.05.22. 수정: 2019.08.23. 게재확정: 2019.09.02.)