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

원자층 증착법에 의한 Al₂O₃ 박막 형성에 따른 모스아이 구조 반사방지 필름의 기계적 물성에 미치는 영향

윤은영^a, 이우재^a, 장경수^b, 최현진^c, 최우창^c, 권세훈^{a*}

[°]부산대학교, 재료공학부 ^b(주)서영, 나노융합사업팀 [°]부산테크노파크, 멤스나노부품생산센터

Effect of Atomic Layer Deposited Al₂O₃ Thin Films on the Mechanical Properties of Anti-reflective Moth Eye Nanostructured Films

Eun Young Yun^a, Woo-Jae Lee^a, Kyung Su Jang^b, Hyun-Jin Choi^c, Woo-Chang Choi^c, Se Hun Kwon^{a*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea ^bNano Convergence Team, Seo Yeong Co. Ltd., Busan 618-220, Korea ^cMEMS/NANO Component Production Center, Busan Techno Park, Busan 609-735, Korea

(Received March 6, 2015 ; revised April 17, 2015 ; accepted April 22, 2015)

Abstract

 Al_2O_3 thin films were deposited on the moth eye anti-reflective nanostructured polycarbonate films by atomic layer deposition (ALD) techniques. Without ALD- Al_2O_3 thin films, moth eye anti-reflective nanostructured films had a high optical transmittance of 95.47% at a wavelength of 550 nm and a very poor hardness of 0.1381 GPa. With increasing the thickness of Al_2O_3 thin films from 5 to 25 nm, the transmittance of moth eye anti-reflective nanostructured films was gradually decreased from 94.94 to 93.12%. On the other hand, the hardness of the films was greatly increased from 0.3498 to 0.7806 GPa with increasing the thickness of Al_2O_3 thin films can be applied to improve mechanical properties with an adequate optical transmittance of the conventional moth eye anti-reflection nanostructure films.

Keywords : Moth eye structure, Atomic layer deposition, Al₂O₃ thin films, Mechanical properties

1. 서 론

최근 전 세계적으로 스마트 기기, 터치 패널 등 다양한 광학 소자 시장이 급격하게 커짐에 따라, 반 사방지 효과를 나타내는 표면을 구현하기 위한 연 구 개발이 활발히 이루어지고 있다. 기존에는 반사 방지 효과를 구현하기 위하여 굴절률이 서로 다른 박막을 교대로 기판상에 증착하여 그 계면에서 나 타나는 상쇄 간섭 효과를 이용해 빛의 반사를 감소 시키는 방향의 연구 개발이 많이 이루어져 왔다. 하 지만, 이러한 기술은 특정 파장 범위에서만 반사방 지 효과가 작동한다는 한계점과 빛의 입사 각도에 따라 반사방지 효과가 달라지는 문제점이 존재한 다^{1.4)}. 이러한 문제점을 개선하기 위하여, 최근 자 연계에 존재하는 광학 구조체를 모사하여 우수한 반사방지 효과를 표면에 구현하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 자연계의 다양한 광학 구조체 중에서도 우수한 무반사 특성을 가지고 있 는 나방의 눈 구조를 모사하여 응용하고자 하는 연

^{*}Corresponding Author : School of Materials Science and Engineering, Pusan National University E-mail : sehun@pusan.ac.kr

구가 활발히 이루어지고 있다. 나방 눈의 무반사 특 성은 모스아이(Moth-eye) 나노구조 패턴이라 알려 진 눈 표면에 형성되어 있는 작은 나노 크기의 돌 기 형상 때문인 것으로 알려져 있으며, 입사각 및 파장 영역에 영향을 받지 않아, 기존 반사방지 효 과 코팅이 가지는 문제점을 대체할 수 있는 대안으 로 여겨지고 있다⁵.

인공적으로 모스아이 구조 패턴을 형성하기 위한 방법으로는 전자선 리소그래피(E-beam lithography), 포토 리소그래피(Photo lithography) 등과 같은 다양 한 반도체 공정 기술들이 활용되고 있다. 전자선 리 소그래피는 미세하고 정확한 패턴을 얻을 수 있다 는 장점이 있으나, 고비용 및 오랜 공정시간으로 인 한 저 생산성에 대한 단점이 존재하며, 포토 리소 그래피 공정 또한 고비용과 복잡한 단계의 공정을 거쳐야해 상용화에 많은 문제점이 존재한다⁹. 이러 한 문제점으로 인하여, 최근 핫 엠보싱(Hot embossing) 법을 이용하여 모스아이 나노구조 패턴을 형 성하는 방법이 상용화에 적절한 방법으로 인식되고 있다. 핫 엠보싱 방법은 열가소성 폴리머의 기판을 유리 전이온도 이상으로 가열한 후 나노 구조물을 갖는 몰드(Mold)로 기판 표면을 기계적으로 압착하 여 표면 위에 패턴을 전사하는 방법이다⁷⁾. 이러한 핫 엠보싱 방법은 나노 임프린트(Nano imprint) 공 정과 사출 성형 공정이 혼합된 공정이라 할 수 있 으며, 기존 전자선 리소그래피, 포토 리소그래피와 비교하여 경제적이고 효과적인 패터닝을 할 수 있 어 많은 종류의 고부가가치 부품 생산에 적용할 수 있는 장점이 있다. 또한, 10 nm 이하의 높은 분해 능을 가져 고해상도의 패턴 형성이 가능하고, 재현 성도 뛰어나고, 재료 처리량이 크며, 매우 경제성이 높은 공정으로 알려져 있으며⁸⁾, 평판 기판에만 패 턴 구현이 가능한 전자선 리소그래피에 비해 유연 기판에 적용하기 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 핫 엠보싱 공정으로 제작된 모스아이 구조 의 나노 패턴은 열가소성 폴리머로 만들어지는 재 료적 한계로 인해 낮은 경도 값을 가지게 되는 본 질적인 문제점을 피할 수 없어 실제 상용화를 고려 할 때 걸림돌로 작용하고 있다. 이러한 모스아이 구 조 패턴을 실제 제품에 적용하기 위해서는 모스아 이 구조 패턴 고유의 우수한 반사방지 특성은 유지 하면서도, 기계적 성질을 향상시킬 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 모스아이 나노구조가 형 성된 폴리머 기판에 비해 기계적 물성이 우수한 Al₂O₃ 물질을 적용하여, 모스아이 패턴의 기계적 특 성을 향상 시키면서도, 모스아이 패턴이 가지는 고 유의 우수한 광학적 성질을 유지시키기 위한 실험 을 진행하였다. 모스아이 패턴의 광학적 성질을 유 지하기 위해서는 나노구조 돌기상에 위치에 따른 두께 차이가 최소화된 균일한 코팅층을 형성하여 그 구조를 유지시킬 필요가 있으므로 이러한 구조 물상에 단차피복성(Step coverage)이 우수하고 subnm 단위의 정밀한 두께 조절이 용이한 원자층 증 착법(Atomic layer deposition)을 이용하여 박막을 증 착하였다⁹.

2. 실험방법

모스아이 패턴을 형성하기 위한 몰드를 제작하기 위해 Si 기판 위에 포토레지스트(Photoresist)를 증 착 한 후 포토 리소그래피 공정으로 포토레지스트 를 패터닝하고, 플라즈마 강화 원자층 증착법(Plasma enhanced atomic layer deposition)으로 SiO2를 증착 하였다. 그림 1은 제작된 몰드를 사용하여 핫 엠보 싱법을 통해 모스아이 패턴이 형성된 폴리카보네이 트(PC, polycarbonate)를 제작하는 과정을 나타낸 그 림이다. 붕규산 유리를 기판으로 하여 형성된 몰드 위에, PC 필름이 형성된 붕규산 유리 기판을 올려 145℃ 온도에서 400 sec 동안 46000 N의 힘을 가 한 후, 힘을 제거하여 높이 250 nm, 간격 300 nm 의 모스아이 패턴이 형성된 125 µm 두께의 PC 필 름을 제조하였으며, 이 PC 필름은 실험을 위한 기 판으로서 사용하였다. 모스아이 구조 위에 Al₂O₃ 박 막을 형성하기 위하여 원자층 증착법(ALD; NCD Technology, Lucida D100)을 이용하였으며, 증착을 위한 챔버의 온도 및 압력은 각각 100°C 및 0.6 Torr로 일정하게 유지하였다. Al₂O₃ 증착을 위한 전 구체 및 반응물로서 TMA (Tri-methyl aluminum, Mecharonics Co., Ltd.)와 H₂O를 사용하였으며, TMA 및 H₂O 모두 높은 증기압을 가지므로, 10℃ 로 냉각하여 사용하였다. N2 (99.999%) 가스는 전 구체, 반응체의 carrier gas 및 purge 가스로 사용되었



Fig. 1. Schematic illustration of hot embossing process for moth eye nanostructured polycarbonate films.

으며, 50 sccm으로 주입하였다. ALD를 이용하여 Al₂O₃를 증착하기 위한 cycle은 TMA 주입 0.2 sec, N₂ purge 10 sec, H₂O 주입 0.2 sec, N₂ purge 10 sec로 구성하였으며, ALD cycle의 반복횟수를 조절 하여 원하는 두께를 형성하였다.

Al₂O₃를 증착하지 않은 모스아이 구조 패턴 및 Al₂O₃가 증착된 모스아이 구조 패턴의 광투과도를 알아보기 위하여, 자외선 광학 측정기(UV-VIS; Shimadzu, UV-1700 System)를 사용하였으며 단파장을 고분해능으로 조사하여 광투과도를 측정하였다. 모 스아이 구조적 형상은 전계방출형 주사전자현미경 (FESEM; Hitachi S-4800)과 고분해능 투과전자현미 경(HRTEM; JEOL, JEM-2100F HR)을 통해 관찰하 였다. Al₂O₃ 박막 두께에 따른 모스아이 패턴의 경 도는 나노인덴테이션(Nanoindentation; Hysitron. Inc, TI 950 TriboIndenter)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실험을 진행하기에 앞서, 모스아이 패턴 형성 여부 에 따른 투과도 차이를 확인하였으며, 이를 그림 2 에 나타내었다. 모스아이 패턴이 형성되지 않은 평 판 bare PC 필름에 비하여, 250 nm 높이의 모스아 이 패턴을 형성시킨 PC 필름이 가시광 파장영역인 380~770 nm에서 우수한 투과도를 나타냄을 확인 할 수 있었다. 이는 가시광의 파장보다 작은 크기 의 돌기가 조밀하고 균일하게 분포하는 모스아이



Fig. 2. Optical transmittance of bare polycarbonate (PC) film and moth eye nanostructured PC film with height of 250 nm at wavelength of 190 ~ 1100 nm.

나노구조로 인해 굴절률이 연속적으로 변하는 효과 로 반사율을 감소시키기 때문으로¹⁰⁾, 기존에 보고 된 모스아이 패턴 형성에 따른 투과도 향상 결과와 잘 일치한다¹¹⁾. 표 1에는 모스아이 패턴 형성 여부 에 따른 가시광선 550 nm 파장에서의 투과도를 표 시하였다. 모스아이 패턴이 형성되지 않은 bare PC 필름의 경우 90.78%의 투과도를 나타냈으며, 250 nm 높이의 모스아이 패턴이 형성된 필름의 투과도는 95.47%로 나타났다. 향후 ALD를 통해 Al₂O₃ 증착 두께 변화에 따른 투과도를 정량적으로 비교하기 위하여 550 nm의 파장에서의 투과도를 기준으로 비 고를 진행하였다.

모스아이 패턴이 형성된 PC 필름에 박막 증착을 위하여 투과도가 비교적 우수하고, 기판인 PC 필 름에 비해 우수한 기계적 특성을 가지는 Al₂O₃ 물 질을 TMA와 H₂O를 이용하여 ALD법을 통해 증착 하였다. Al₂O₃ 증착을 위해 ALD법을 사용한 이유 는, 우수한 단차피복성(Step coverage) 특성과 정밀 한 두께 제어가 가능하여 모스아이와 같은 복잡한 구조에 균일한 코팅층을 증착하기에 적합하며, 저 온 공정이 가능하여 PC와 같은 폴리머 기판에 적 용하기 용이하기 때문이다⁹. 그림 3은 전구체인 TMA의 주입시간에 따른 Al₂O₂의 증착률의 변화를 나타낸 그래프이며, TMA의 주입 시간에 상관없이 증착률이 0.12 nm/cycle로 일정하게 유지됨을 확인 할 수 있다. 이는 ALD 고유의 특성인 자기제어 (Self-limiting) 성장에 의하여 Al₂O₃ 박막 증착이 가 능함을 나타낸다. 이에 따라, 250 nm 높이와 300 nm



Fig. 3. Growth rate of Al_2O_3 thin films depending on the TMA pulse time.

 Table 1. Optical transmittance values of bare PC (polycarbonate) film and moth eye nanostructured PC film at a fixed wavelength of 550 nm.

	Bare PC film	Moth eye nanostructured PC film ($h = 250 \text{ nm}$)		
Optical Transmittance (%) at $\lambda = 550 \text{ nm}$	90.78	95.47		



Fig. 4. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of moth eye nanostructured PC films without ALD-Al₂O₃ films ((a), (b), and (c)). (a) shows top-view image, (b) shows 25° tilted image, and (c) shows 45° tilted image. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) cross-sectional images of moth eye nanostructured PC films with 25 nm-thick ALD-Al₂O₃ thin films ((d), (e), and (f) with different magnification).



Fig. 5. Effect of the Al_2O_3 thin film thickness on the optical transmittance of moth eye nanostructured films at the range of 300 ~ 1100 nm.

간격을 가지는 모스아이 나노패턴이 형성된 PC 필 름에 ALD cycle의 반복 횟수를 조절하여 두께를 정밀하게 제어하며 Al₂O₃ 증착 실험을 진행하였다. 그림 4는 모스아이 나노패턴이 형성된 PC 필름 에 ALD법을 이용하여 25 nm의 Al₂O₃ 박막을 증착 하기 전의 주사전자현미경 이미지와 증착 후의 투 과전자현미경 이미지를 나타낸다. 그림 4(a), (b), (c) 는 박막이 증착 되지 않은 모스아이 필름의 주사전 자현미경 이미지로서, 그림 4(a)는 표면 이미지며, 그림 4(b), (c)와 같이 25°, 45°로 기울인 모스아이 구조 이미지를 통해 보다 그 형상을 더욱더 뚜렷하 게 관찰할 수 있었다. 그림 4(d), (e), (f)는 Al₂O₃ 박 막을 25 nm 증착 한 후의 배율이 각각 다른 투과 전자현미경의 단면 이미지로서, bare 모스아이 필름

의 구조물 위에 25 nm 두께의 Al₂O₃ 박막이 균일 하게 형성되었음을 확인 할 수 있으며, 이는 ALD 법의 우수한 단차피복성 특성으로 인해 구현할 수 있었다. 이에 따라, Al₂O₃ 박막 증착이 모스아이 패 턴의 구조적 변형으로 인한 투과도 감소에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다. 하지만, 모 스아이 패턴의 높이가 실제 사용한 모스아이 패턴 높이인 250 nm에 못 미치는 것은 투과전자현미경 단면 이미지를 얻기 위해 집속이온빔(Focused ion beam)을 통한 시편 제작시, 모스아이 구조물의 최 고점 옆으로 절단되어 제작되었기 때문이다. 또한, 25 nm Al₂O₃ 박막이 증착 된 모스아이 필름을 10~80g (터치용 스크린이 작동하는 힘)의 힘으로 1000번 터치하였을 때, 모스아이 구조물의 변형이 나 Al₂O₃ 박막의 균열이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

모스아이 패턴이 형성된 필름의 Al₂O₃ 박막 증 착 두께에 의한 투과도 변화를 확인하기 위하여 자 외선 광학 측정기를 통하여 투과도의 변화를 관찰 하였으며 이를 그림 5에 나타내었다. Al₂O₃ 박막이 증착 되지 않은 모스아이 필름에 비하여, Al₂O₃ 박 막이 증착된 모스아이 필름의 투과도가 가시광 파 장대인 380~770 nm 전 영역에서 낮아짐을 확인 할 수 있었으며, 증착된 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 투과도가 떨어지는 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 Al₂O₃ 층의 두께 증가에 따라 박막층 에서의 빛의 흡수가 증가하여 광학적 특성이 저하 된다는 람베르트의 법칙과 일치한다¹²⁾. 하지만, 5~ 25 nm 두께의 Al₂O₃를 증착한 모든 시편의 투과도 가 bare PC 필름의 투과도 보다는 높게 유지되고

 Table 2. Optical transmittance values of moth eye nanostructured PC films with and without ALD-Al₂O₃ thin films at a fixed wavelength of 550 nm.

 Moth eye nanostructured PC film
 Al₂O₃ 5 nm
 Al₂O₃ 10 nm
 Al₂O₃ 15 nm
 Al₂O₃ 20 nm
 Al₂O₃ 25 nm

	Moth eye nanostructured PC film	$Al_2O_3 5 nm$	Al_2O_3 10 nm	Al_2O_3 15 nm	Al_2O_3 20 nm	Al_2O_3 25 nm
Optical Transmittance (%) at $\lambda = 550 \text{ nm}$	95.47	94.94	94.69	94.05	93.53	93.12

있음을 확인 할 수 있었으며, 이는 모스아이 패턴 으로 인한 반사방지 기능이 정상적으로 구현되고 있는 것으로 생각된다. Al₂O₃ 박막을 증착 시킨 모 스아이 필름과 박막이 증착 되지 않은 모스아이 필 름의 투과도를 정량적으로 비교하기 위하여, 가시 광선 영역인 550 nm에서의 투과도를 표 2에 나타 내었다. 박막이 증착 되지 않은 모스아이 필름의 투 과도는 95.47%이었으며, 5, 10, 15, 20, 25 nm의 Al₂O₃ 박막이 증착 된 모스아이 필름의 투과도는 각각 94.94, 94.69, 94.05, 93.53, 93.12%으로 박막 의 두께가 두꺼워짐에 따라 투과도가 점진적으로 감소하는 경향을 나타났다. 박막을 증착하지 않은 모스아이 패턴에 비해서는 박막 증착에 따라 투과 도가 다소 감소하나, 기존에 선행연구 되었던 모스 아이 패턴을 도입한 반사방지 코팅(Anti-reflective coating)의 투과도가 94%¹¹⁾ 정도인 점을 고려하면, Al₂O₃ 박막을 15 nm 이하로 형성하는 경우 이보다 높은 94% 이상의 투과도를 유지할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

박막 증착에 따른 모스아이 패턴이 형성된 필름 의 경도 향상을 확인하기 위해 나노인덴테이션을 통해 경도의 변화를 측정하였으며, 그림 6에 Al₂O₃ 박막을 증착하지 않은 모스아이 필름과 다양한 두 께의 Al₂O₃ 박막이 증착 된 모스아이 필름의 경도 를 측정한 결과를 나타내었다. 모스아이 패턴이 형 성되지 않은 Bare PC 필름의 경우 0.4725 GPa의 경 도를 나타내었으나, 모스아이 패턴을 형성한 후 0.1381 GPa의 경도로, 모스아이 패턴을 형성하지 않은 경우에 비해 경도가 약 78% 감소함을 확인할 수 있었으며, 이는 표면에 나노 크기의 돌기가 형 성되었기 때문으로 판단된다. 그러나, ALD법을 통 해 Al₂O₃ 박막을 증착 한 경우, 증착 두께의 증가 에 따라 경도는 점차적으로 증가하였다. Al₂O₃ 박 막의 두께가 15, 20, 25 nm인 시편의 경도 값이 각 각 0.5712, 0.6583, 0.7806 GPa로서 모스아이 패턴 을 형성하지 않은 bare PC 필름의 경도 (0.4725 GPa) 에 비해서도 더 높은 경도 값을 나타내었다. 터치 용 필름으로 사용 가능한 경도가 약 0.45 GPa¹³⁾ 정 도임을 고려할 때, 15 nm 이상의 Al₂O₃ 박막이 증 착 된 모스 아이 패턴은 터치용 필름 용도로도 충 분한 경도를 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.



Fig. 6. Effect of the Al₂O₃ thin film thickness on the hardness of moth eye nanostructured films.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 반사방지 특성을 가지는 모스아이 패턴 기판의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 ALD법을 통해 Al₂O₃ 박막을 모스아이 패 턴상에 증착하고 광투과도와 기계적 특성의 변화에 미치는 영향을 살펴보았다. 핫 엠보싱법을 통해 높 이 250 nm, 간격 300 nm의 모스아이 패턴이 형성 된 125 µm 두께의 PC기판을 형성하였으며, 이때 95.47%의 높은 투과율과 0.1381 GPa의 낮은 경도 를 나타내었다. ALD법을 통해 Al₂O₃ 박막을 모스 아이 패턴에 증착한 결과, 박막 두께의 증가에 따 라 모스아이 나노패턴의 투과도는 점차 감소하였으 나, 15 nm 이하의 두께로 적용시 bare PC 기판의 투과도보다는 높은 값을 유지하여 모스 아이패턴 형성에 의한 반사방지 효과를 나타냄을 확인하였다. 반면 경도는 Al₂O, 박막의 두께 증가에 따라 점차 적으로 증가하였으며, 15 nm 이상을 적용한 경우 모스아이 패턴을 형성하지 않은 bare PC의 경도값 인 0.4725 GPa 보다 높은 0.5712 GPa의 경도를 나 타낼 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 ALD Al₂O₃ 박막 증착을 통해 모스아이 패턴이 가지는 반사방지 효과는 유지하면서도, 낮은 경도를 가지 는 문제점을 개선할 수 있음을 보여주는 것으로, 향 후 향상된 기계적 특성을 가지는 모스아이 패턴 반 사방지막 제조에 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

Acknowledgment

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년) 에 의하여 연구되었음.

References

- 1. M. Onodera, H. Matsuda, H Mori, and T. Ito : SID. Int. Symp. Dig. Tec, 25 (1994) 823.
- 2. T. Kawamura, H. Kawamura, and K. Kobara : SID. Int. Symp. Dig. Tec, 91 (1991) 49.
- L. C. Klein : "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", Noyes Publications, New Jersey, (1988) 49.
- 4. F. C. Stedile, and B. A. S. De Barros Jr : Thin Solid Films, 170 (1989) 285.
- 5. Y. F. Huanng, S. Chattopadhyay, Y. J. Jen, C. Y.

Peng, T. A. Liu, Y. K. Hsu, C. L. Pan, H. C. Lo, C. H. Hsu, Y. H. Chang, C. S. Lee, K. H. Chen, and L. C. Chen : Nat. Nanotechnol, 2 (2007) 770.

- B. J. Bae, S. H. Hong, S. U. Kwak, and H. Lee : J. Kor. Inst. Surf. Eng. 42 (2009) 59.
- D. W. Yun, Y. S. Son, J. H. Kyung, H. C. Park, S. H. Lee, and B. I. Kim : KSPE Spring Conference, (2012) 95.
- M. Heckele, W. Bacher, and K. Muller : Sens. Actuators. A-Phys, 83 (2000) 130.
- 9. V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen : J. Appl. Phys, 113 (2013) 021301.
- 10. S. J. Wilson, and M. C. Hutley : J. Mod. Opt, 29 (1982) 993.
- S. H. Hong, B. J. Bae, K. S. Han, E. J. Hong, H. Lee, and K. W. Choi : Electron. Mater. Lett, 5 (2009) 39.
- 12. Z. Q. Huang : Ph. D. Thesis, National university of Singapore, (2010).
- 13. http://www.flexvuefilms.com/pdf/en/TouchScreen.pdf