

반사방지 코팅기술 기반 자외선 차단 기능의 고굴절률 안경렌즈

김기출
목원대학교 신소재화학공학과

Anti-Reflection Coating Technology Based High Refractive Index Lens with Ultra-Violet Rays Blocking Function

Ki-Chul Kim

Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요약 파장 400 nm 이하의 자외선은 눈 건강에 매우 해롭다. 특히 UVA (315 nm ~ 400 nm)는 백내장, 설안염, 초자체 경화 등을 유발할 수 있고, UVB (280 nm ~ 315 nm)는 결막염, 각막염 및 설안염 등을 일으킬 수 있다. 따라서 폴리머 안경 렌즈를 사용함에 있어서 자외선의 차단 기능과 가시광선 영역에서 투과되는 빛을 증가시키고, 안경렌즈 표면에서 형성되는 허상을 방지하는 반사방지 기능은 매우 중요하다. 본 연구에서는 m-자일릴렌 디이소시아네이트 모노머와 2,3-Bis-1-propanethiol 모노머 및 벤조트리아졸 UV 흡수제 (SEESORB 709), 안료 혼합물, 이염화 이부틸 주석 촉매제, 알킬 인산 에스터 이형제 등의 혼합물을 인젝션 몰드 방법으로 열중합 공정을 적용하여, 굴절률 1.67의 고굴절률 폴리머 안경렌즈를 제조하였다. 폴리머 안경렌즈 표면에서의 반사를 줄이기 위하여 렌즈 양면에 다층박막 반사방지 코팅을 E-beam 증착 시스템으로 코팅하였다. 자외선 차단 폴리머 안경렌즈의 광학적 특성을 UV-visible spectrometer로 분석하였고, 반사방지층을 구성하는 박막의 굴절률, 표면거칠기 등과 같은 박막소재 특성을 각각 Ellipsometry 및 원자힘 현미경으로 분석하였다. 분석 결과 제조된 안경렌즈는 395 nm 파장 이하의 자외선을 99% 이상 완벽하게 차단하였다.

Abstract Ultra-violet rays are very harmful to eye health care. The blocking of ultra-violet rays and a reduction of optical reflection in the visible light range, which is to increase the share of transmitted light, and avoid the formation of ghost images in imaging, are important for the applications of polymer eyeglasses lenses. In this study, the high-refractive index polymer lenses, $n=1.67$, were fabricated by injection-molded method with the xylene diisocyanate monomer, 2,3-bis-1-propanethiol monomer, and benzotriazol UV absorber (SEESORB 709) mixture. To reduce the reflection of the polymer lens surfaces, multi-layer anti-reflection (AR) coatings were coated for both sides of the polymer lens using an E-beam evaporation system. The optical properties of the UV blocking polymer lens were characterized using a UV-visible spectrometer. The material properties of the thin films, which were composed AR coating layers, refractive index, and surface roughness, were analyzed by ellipsometry and atomic force microscopy. As a result, the fabricated polymer lens perfectly blocked ultra-violet rays below 395 nm with a blocking rate greater than 99%.

Keywords : Anti-reflection, Blocking Function, Polymer Lens, Ultra-violet Rays, Vacuum Evaporation

1. 서론

6%의 자외선으로 구성되어 있으며, 자외선은 눈에 직접적인 광화학적 손상을 준다. UVA (315~400 nm)는 각막과 수정체를 투과하며 망막까지 도달하여 백내장, 설

태양광은 약 48%의 가시광선과 46%의 적외선 및 본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(No. C0333003)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다. This work (Grant No. C0333003) was supported by Business for Cooperative R&D between Industry, Academy, and Research Institute funded Korea Small and Medium Business Administration in 2015.

*Corresponding Author : Ki-Chul Kim (Mokwon University)

Tel: +82-42-829-7489 email: kckim30@mokwon.ac.kr

Received September 1, 2016

Revised October 4, 2016

Accepted December 8, 2016

Published December 31, 2016

안염, 초자체 경화 등을 유발할 수 있고, UVB (280~315 nm)는 각막과 방수에 흡수됨으로써 결막염, 각막염 및 설안염 등을 일으킬 수 있다[1]. 따라서 안경렌즈에서 자외선 차단기능 매우 중요하다. 최근의 안경렌즈 제조 동향은 기존에 사용되던 유리 안경렌즈에 비하여 가볍고 가격이 저렴한 플라스틱(또는 폴리머) 안경렌즈로 무게 중심이 이동한 상황이다[2]. 특히 도시화 및 산업화의 영향으로 전자기기의 과도한 사용과 실내 생활 등의 후천적인 생활환경 요인에 의해 안경 착용 인구가 증가하고 있다. 고도 근시의 경우 저굴절률 안경렌즈를 사용할 경우 안경렌즈의 두께가 지나치게 두꺼워진다. 그러므로 두께가 얇고 슬림하여 미관상 거부감이 없고 무게도 가벼운 고굴절률 안경렌즈의 개발이 시대적으로 요청되고 있다. 따라서 우수한 광학적 특성으로 폭넓게 사용되는 굴절률 1.499 CR39 폴리머 렌즈(시력 교정이 불필요한 선글라스 또는 낮은 시력교정자 사용)에서부터 1.74의 초고굴절률을 갖는 안경렌즈(고도 근시 등의 시력 교정자 사용)가 개발되어 시중에 유통되고 있다. 하지만 1.67 이상의 고굴절률 안경렌즈의 경우, 완벽한 자외선 차단 기능을 갖고 있는 안경렌즈는 특정회사에서만 가능한 기술로 극히 제한되어 있다[3].

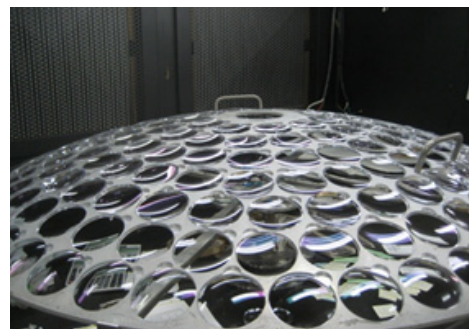
본 연구에서는 파장 400 nm 이하의 자외선을 거의 완벽하게 차단하는 1.67 고굴절률 폴리머 안경렌즈를 제조하고, 반사방지 코팅 기술을 적용하여 가시광선 영역에서 평균 반사율이 2% 이하를 나타내어 우수한 시인성을 확보할 수 있는 고품질의 고굴절률 안경렌즈를 개발하고 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

눈 건강에 매우 유해한 자외선을 거의 완벽하게 차단하는 굴절률 1.67의 폴리머 안경렌즈는 플라스틱 렌즈의 원재료인 모노머의 질량 100(xylylene diisocyanate 모노머 52wt%와 2,3Bis-1- propanethiol 모노머 48wt%)을 기준으로 벤조트리아졸(Benzotriazol)로 이루어진 UV 흡수제(SEESORB 709, Shipro Kasei Kaisha Ltd, Japan) 1.2wt%, 알킬인산에스터(alkyl phosphoric ester)로 이루어진 이형제(MR inner releaser, Mitsui Chemicals Inc, Japan) 0.1wt%, 폴리머 렌즈를 무색으로 만드는 안료(CI Solvent Violet 13) 0.4wt%, 이염화이부

틸주석(dibutyltin dichloride)으로 이루어진 촉매제 0.015wt%의 혼합물을 교반한 후, 인젝션 몰드 방법으로 열중합 공정으로 제조하였다.

제조된 안경렌즈의 양면에 반사방지를 위한 다층박막 AR (Anti-Reflection) 코팅을 하였다. 다층박막 AR 코팅은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 E-beam evaporator를 사용하였다. 인젝션 몰드 방법으로 생산된 안경렌즈(생지)를 적당한 크기로 자르고 세척한 후, 폴리머 렌즈의 표면 정도 강화를 위해 dipping법으로 hard coating 공정을 거친 후, 안경렌즈를 Fig. 1 (a)에 나타난 안경렌즈 zig에 장착한 다음 5×10^{-5} Torr 이하에서 다층박막 AR 코팅을 하였다[4]. 회전하는 안경렌즈 zig가 구비된 E-beam 증착 시스템은 안경렌즈의 위치에 따라 코팅되는 박막의 두께 편차를 최소화 할 수 있도록 설계되었다. 또한 Fig. 1 (b)에 나타난 것과 같이 여러 종류의 source 물질을 각각 다른 도가니에 동시에 장착하고, 서터를 이용하여 순차적으로 다층박막 AR 코팅 공정을 수행할 수 있도록 설계되어 있다.



(a)



(b)

Fig. 1. Photographs of (a) loaded polymer lenses in the rotating lens zig which ensures uniform deposition during the E-beam evaporation and (b) inside of the E-beam evaporation system.

일반적으로 빛은 굴절률이 다른 매질을 통과할 때 굴절률의 차이에 의해 굴절률이 다른 매질의 표면에서 반사가 일어난다. 이러한 반사를 최소화 시킬 수 있는 방법은 특정한 굴절률을 갖는 물질을 기판 위에 코팅하는 방법인데, 반사방지 코팅소재의 두께(d)와 빛의 파장(λ)이 $d = \lambda / (4n_1)$ 의 관계식을 만족시킬 때 식 (1)처럼 빛의 반사율이 표현된다[5].

$$R(\%) = \frac{(n_0n_s - n_1^2)^2}{(n_0n_s + n_1^2)^2} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 n_0, n_s, n_1 은 각각 공기의 굴절률, 기판의 굴절률, 그리고 반사방지 코팅에 사용되는 물질의 굴절률이다. 하지만 단일층(single layered) 반사방지 코팅으로 가시광선 전 파장에 대하여 완벽한 반사방지 기능을 구현할 수 있는 소재가 존재하지 않으므로, 다층박막 AR 코팅, 굴절률이 다른 소재를 순차적으로 코팅하는 graded-index AR 코팅, 메조포러스 실리카 나노입자 AR 코팅 등 다양한 반사방지 코팅기술이 제안되었다 [6-8]. 반사방지 코팅은 현재 상용화 공정에 적용되는 다층박막 진공증착 방법[4, 6]이외에도 나노포러스 구조의 AR 코팅[8], 나방 눈의 일정한 주기를 갖는 nanopillar 형태를 모사한 AR 구조[9, 10]등이 연구되고 있으나, 현재 진공증착 기술이 가장 신뢰성 있는 기술이다. 따라서 본 연구에서는 진공증착 방법으로 Fig. 2와 같은 다층박막 구조의 AR 코팅을 안경렌즈 양면에 코팅하였다. 코팅된 안경렌즈의 광학적 특성은 UV-visible spectrometer로 분석하였고, AR 코팅에 적용되는 소재의 굴절률 및 증착율, 표면 거칠기 등은 Si 웨이퍼 ($\text{Si}/\text{SiO}_2(300 \text{ nm})$) 위에 각각의 박막을 증착하여 Ellipsometer 및 Atomic Force Microscope(AFM)로 분석하였다.

CR10 ($n=1.021$, $thk=5 \text{ nm}$)
SiO_2 ($n=1.458$, $thk= 77 \text{ nm}$)
ZrO_2 ($n=1.863$, $thk=71 \text{ nm}$)
ITO ($n=1.174$, $thk=5 \text{ nm}$)
SiO_2 ($n=1.458$, $thk=12 \text{ nm}$)
ZrO_2 ($n=1.863$, $thk=32 \text{ nm}$)
SiO_2 ($n=1.458$, $thk=125 \text{ nm}$)
Hard Coating (Dipping)
Polymer Lens ($n = 1.67$)

Fig. 2. Schematic diagram of the multi-layer anti- reflection coating(ARC) structure.

3. 실험결과 및 고찰

진공증착 방법은 증착시스템 및 공정에 따라 박막의 품질이 크게 좌우되므로, 다층박막 AR 코팅을 폴리머 안경렌즈에 적용하기 전에 AR 코팅을 구성하는 각각의 $\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{ITO}, \text{CR10}$ 박막의 물리적 특성을 분석하기 위하여 각각 Si 웨이퍼 기판 위에 안경렌즈에 적용하는 다층박막 AR 코팅 조건과 동일한 조건으로 박막을 코팅하였다. 본 연구에 적용된 다층박막 AR 코팅의 주소재인 SiO_2 박막과 ZrO_2 박막의 표면거칠기를 분석한 AFM 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 표면거칠기는 각각 1.37 nm, 0.22 nm로 매우 매끈한 표면을 가지고 있었다. 박막의 두께를 AFM 및 Ellipsometer로 측정하여 증착시간 으로부터 각 박막의 증착율을 확인하였고, 이러한 결과를 안경렌즈에 코팅되는 다층박막 AR 코팅에 적용하였으며, 실제 증착되는 소재의 두께는 퀴츠 두께 모니터로 확인하였다.

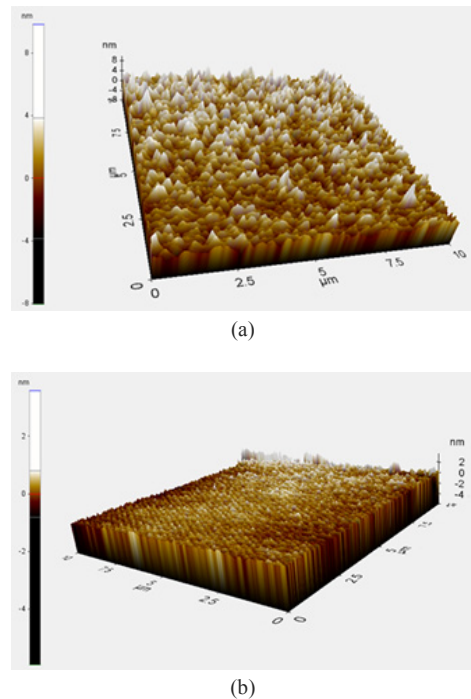


Fig. 3. AFM images which are analyzed with non-contact mode of (a) SiO_2 thin film surface and (b) ZrO_2 thin film surface deposited by the E-beam evaporation system on the Si wafer substrate ($\text{Si}/\text{SiO}_2(300 \text{ nm})$).

진공 증착된 박막의 경우 증착 조건에 따라 porosity 가 다르며, 박막 소재의 굴절률은 박막의 porosity에 의해 크게 좌우된다[11, 12]. 따라서 본 연구에서는 다층 박막 AR 코팅에 적용되는 박막 각각의 굴절률을 직접 측정하기 위하여, Si 웨이퍼 기판 위에 E-beam evaporator로 각각의 박막을 진공 증착하여 준비하였고, 준비된 박막 시료 각각의 굴절률을 Ellipsometer로 분석하였다. SiO₂ 박막과 ZrO₂ 박막의 Ellipsometry 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SiO₂ 박막과 ZrO₂ 박막의 굴절률은 각각 1.458, 1.863으로 측정되어 치밀한 구조로 증착된 것을 확인할 수 있었다[11]. 다층박막 AR 코팅에 적용되는 각 소재의 굴절률은 Fig. 2에 나타낸 것과 같으며, 본 연구에 적용된 다층박막 AR 코팅구조에서 각 박막의 굴절률과 두께는 AFM과 Ellipsometer로 직접 측정할 수치이다.

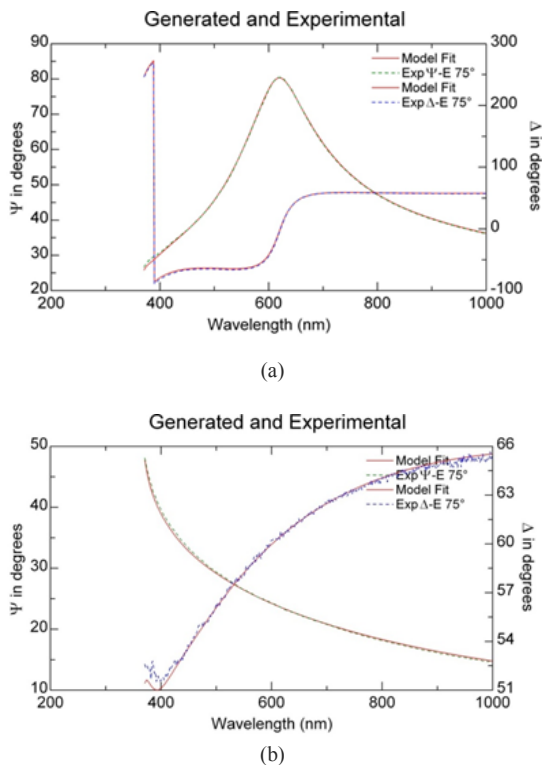


Fig. 4. Thin film analysis results which are analyzed by ellipsometry of (a) SiO₂ thin film and (b) ZrO₂ thin film deposited by the E-beam evaporation system on the Si wafer substrate (Si/SiO₂(300 nm)).

는 건강에 유해한 자외선의 차단 특성을 평가하기 위하여 굴절률 1.67을 갖는 폴리머 안경렌즈를 인젝션 몰드 방법으로 다양하게 제조하였다. Fig. 5와 Fig. 6에서 나타낸 것처럼 UV 흡수제를 혼합하지 않고, 안경렌즈 모노머와 이형제, 촉매제만 혼합하여 열중합 공정으로 제조한 안경렌즈(without UV absorber로 표시), 그리고 안경렌즈 모노머와 이형제, 촉매제 및 UV 흡수제와 안료 혼합물을 혼합하여 열중합 공정으로 제조한 안경렌즈 (with UV absorber로 표시)를 준비하고, 이미 앞에서 기술한 다층박막 AR 코팅 공정을 적용하여 안경렌즈의 전면과 후면에 AR 코팅을 실시하였다(with ARC로 표시). UV 흡수제를 포함하지 않은 폴리머 안경렌즈의 경우, UVA 영역 (315~400 nm) 전체에 걸쳐 최소 50% 이상의 투과율을 나타내었고, 파장 340 nm 이상에는 80% 이상을 투과시켰다. 반면에 UV 흡수제를 포함하지 않았으나 AR 코팅을 실시한 안경렌즈의 경우 파장 340 nm까지는 거의 완벽하게 UV를 차단하였지만 그 보다 높은 파장의 영역에서는 투과율이 서서히 증가하여 파장 400 nm에서는 약 75%의 투과율을 나타내었다. UV 흡수제와 AR 코팅이 포함된 안경렌즈의 자외선 차단 기능을 확인한 결과 파장 395 nm 이하의 UV는 99% 이상으로 완벽하게 차단하였으며, 395 nm부터 투과율이 조금씩 증가하여 400 nm에서는 약 13%를 투과시켰다. 가시광선 영역(425 nm ~ 700 nm)에서의 평균 투과율은 약 91%로 측정되어, 선명한 시인성을 확보하기에 충분한 것으로 나타났다.

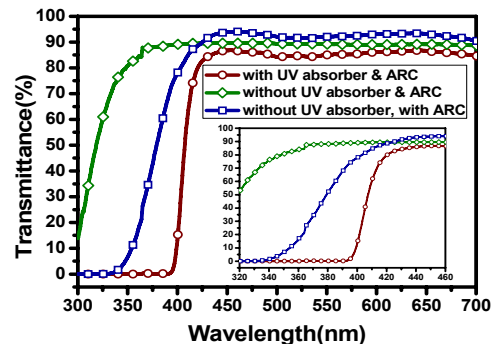


Fig. 5. Transmittance of the high refractive index lens, n=1.67, with UV absorber and multi-layer ARC (Anti-Reflection Coating). The blocking function of the UV rays can be confirmed in inset of transmittance.

다층박막 AR 코팅의 효과를 확인하기 위하여 각각 다른 조건으로 제조된 폴리머 안경렌즈의 반사율을 UV-visible spectrometer로 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 가시광선 전체 영역(400 nm ~ 780 nm)에 대하여 UV 흡수제 및 AR 코팅이 없는 경우와 UV 흡수제는 없지만 AR 코팅이 있는 경우, 그리고 UV 흡수제와 AR 코팅 모두가 적용된 안경렌즈에 대한 각각의 평균 반사율은 7.6%, 3.4%, 1.6%로 측정되었다. 안경렌즈의 반사율 측정 결과를 검토한 결과 UV흡수제를 혼합하지 않고 제조한 안경렌즈도 다층박막 AR 코팅을 안경렌즈의 양면에 실시하면 가시광선 영역에서 평균 반사율 3.4% 정도로 좋은 시인성을 확보할 수 있었고, 340 nm 이하의 자외선을 거의 완벽하게 차단하였다. 하지만 340 nm ~ 400 nm 영역대의 자외선을 차단하기에는 부족하였다. UV 흡수제를 혼합하여 제조한 굴절률 1.67의 폴리머 안경렌즈는 가시광선 영역에서 평균 반사율 1.6% 정도의 매우 우수한 시인성을 확보하였고, 395 nm 이하의 자외선을 99% 이상 완벽하게 차단하였다.

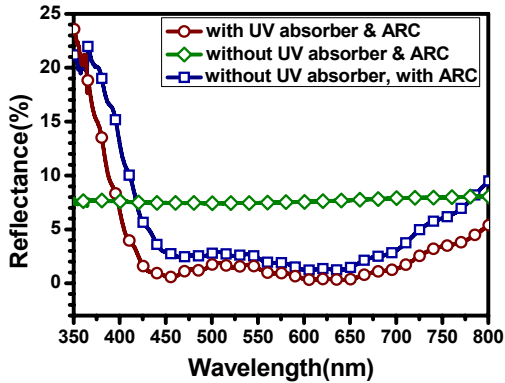


Fig. 6. Reflectance of the high refractive index lens, $n=1.67$, with UV absorber and multi-layer ARC (Anti-Reflection Coating).

4. 결론

본 연구에서는 굴절률 1.67을 갖는 고굴절률 폴리머 안경렌즈를 제조함에 있어 눈 건강에 해로운 자외선을 차단하기 위한 폴리머 안경렌즈의 제조 조건 및 반사방지 기능을 구현하기 위한 다층박막 AR 코팅 조건에 대하여 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) UV 흡수제를 혼합하지 않고 인젝션 몰드 방법으로 열중합 제조된 폴리머 안경렌즈는 UVA (315 nm ~ 400 nm) 전체 영역에 걸쳐 최소 50% 이상의 투과율을 나타내었고, 파장 340 nm 이상에서는 80% 이상을 투과시켜서 눈 건강에 매우 해로운 자외선을 거의 차단하지 못하는 것으로 분석되었다.
- 2) UV 흡수제를 혼합하지 않고 인젝션 몰드 방법으로 열중합 제조된 폴리머 안경렌즈의 경우에도 안경렌즈의 양면에 다층박막 AR 코팅 공정을 수행하면 상당한 효과가 있었다. 즉 파장 340 nm 이하의 자외선을 99% 이상 거의 완벽하게 차단하였으며, 가시광선 전 영역에서의 평균 반사율도 3.4% 이하로 분석되었다. 하지만 340 nm 이상의 파장에서는 자외선의 차단기능이 미흡하여 400 nm에서는 약 75%의 투과율을 나타내었다.
- 3) 벤조트리아졸 UV 흡수제 1.2wt% 및 안료 혼합물 0.4wt%를 혼합하여 인젝션 몰드 방법으로 열중합 제조된 폴리머 안경렌즈의 경우, 파장 395 nm 이하의 자외선은 99% 이상 완벽하게 차단하였으며, 가시광선 전 영역에서의 평균 반사율도 1.6% 이하로 분석되어, 매우 우수한 고품질의 UV 차단 기능의 안경렌즈가 제조되었다.

References

- [1] S-H. Lee, Y. J. Lee, and H. G. Cho, "Change of Contrast Sensitivity According to Light Transmittance of Color Lenses", Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, vol. 10, pp. 3427-3433, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2009.10.11.3427>
- [2] U. Schulz, "Review of Modern Techniques to Generate Antireflective Properties on Thermoplastic Polymers", Applied Optics, vol. 45, pp. 1608-1618, March 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/AO.45.001608>
- [3] J-B. Kim, "UV Rays Blocking Eyeglass Lens more than Sunglass" Maeil Business News Korea, 2015.06.15, p. A 18. <http://epaper.mk.co.kr/Viewer.aspx?exec=viewsearch&GCC=AB00699&CNo=198864851>.
- [4] K-C. Kim, "Effective Graded Refractive-index Anti-reflection Coating for High Refractive-index Polymer Ophthalmic Lenses", Materials Letters, vol. 160, pp. 158-161, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.108>
- [5] E. Hecht, "Optics", p. 375, Addison-Wesley Publishing Company, 1987.

- [6] H. G. Shanbhogue, C. L. Nagendra, M. N. Annapurna, S. A. Kumar, and G. K. M. Thutupalli, "Multilayer Antireflection Coatings for the Visible and Near-infrared Regions", *Applied Optics*, vol. 36, pp. 6339-6351, 1997. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/AO.36.006339>
- [7] M. Chen, H-C. Chang, A. S. P. Chang, S-Y. Lin, J-Q. Xi, and E. F. Schubert, "Design of Optical Path for Wide-angle Gradient-index Antireflection Coatings", *Applied Optics*, vol. 46, pp. 6533-6538, September 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/AO.46.006533>
- [8] J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardener, A. A. R. Watt, and G. Wakefield, "High-Performance, Single-Layer Antireflective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 854-859, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am201494m>
- [9] 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", *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3713-3818, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001678>
- [10] Y. Li, J. Zhang, and B. Yang, "Antireflective surfaces based on biomimetic nanopillared arrays", *Nano Today*, vol. 5, pp. 117-127, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.001>
- [11] S. Chhajed, M. F. Schubert, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Nanostructured Multilayer Graded-index Antireflection Coating for Si Solar Cells with Broadband and Omnidirectional Characteristics", *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 251108, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3050463>
- [12] M-L. Kuo, D. J. Poxson, Y. S. Kim, F. W. Mont, J. K. Kim, E. F. Schubert, and S-Y. Lin, "Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization", *Optics Express*, vol. 33, no. 21, pp. 2527-2529, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/ol.33.002527>

김기출(Ki-Chul Kim)

[중신회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 신소재화학공학과 교수

<관심분야>

기능성 나노소재, 에너지관련 소재, 기능성 박막