

레이저빔을 이용한 화학섬유 방사 몰드의 세정에 관한 연구

A study of cleaning method for spinning injection mold by laser beam

연세대학교 금속공학과 김현필, 김도훈
(주)아이엠티 이종명, 김태훈
한국기계연구원 이제훈, 신동식

I. 서론

최근 국내 화학섬유 사들은 동남아, 중국 등의 후발업체들과의 시장경쟁에서 살아남기 위해 차별화, 고급화된 섬유 개발에 사운을 걸고 노력을 하고 있다. 이러한 차별화 및 고급화된 섬유 제품을 생산하기 위하여 화학섬유 업체는 은(Ag), 산화 티타늄(TiO₂) 등과 같은 기능성 재료를 첨가하고 있으며, 보다 미세한 직경의 섬유를 제작하기 위한 방사기술이 요구되어 지고 있다. 섬유방사 기술의 진보에 따라 방사 노즐의 홀 직경(hole diameter)이 150 μ m 이하로 작아지고 있으며, 이에 대한 초미세 방사 노즐의 세정이 현장에서 큰 이슈로 부각되고 있다. 보통 3일 에서 40일 주기로 행하는 방사 노즐 세정은 현재 TEG (triethylene glycol)용매를 이용한 화학적 습식 세정을 기본으로 한 열분해 방법으로 세정을 수행하고 있으나, 점차 미세해지는 노즐 홀 직경으로 인해 많은 양의 세정 불량과 상당한 세정 시간 소요 및 막대한 양의 유독성 화학용액 사용에 따른 후처리 등 많은 문제가 발생하고 있어서 아주 정밀한 새로운 세정 방법이 절실히 필요한 실정이다.

이러한 추세에 있어서 레이저를 이용한 세정 방법은 유망한 대안 책으로 인식되고 있다. 이중 레이저 클리닝 기술은 에너지 소스(energy source)가 광(light)이라는 독특한 특성으로 인해 환경친화적 청정 클리닝 기술이고, 뿐만 아니라 레이저 빔이 가지는 고유한 특성인 단색성(monochromaticity)을 이용하여 작업물 모재의 손상 없이 오염물질만을 선택적으로 세정 할 수 있다는 점에서 더욱 주목할 만 하다.¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

본 실험에는 300W급 CO₂레이저($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$)를 이용하여 화학 섬유 방사 노즐 내부에 꽂 막혀 있던 폴리에스테르 섬유(polyester fiber)의 세정공정을 실시하여 화학 섬유 제조공정에서 레이저를 이용한 새로운 세정방법에 관한 가능성을 확인 하였다. 그리고 화학 용액을 이용한 습식세정공정을 실시한 후 제거 하지 못한 직경 150 μ m 노즐의 벽면에 고착되어 있는 잔류 물질을 높은 생산성을 갖는 CO₂ 레이저

와 우수한 정밀성을 갖는 UV 레이저 (KrF Excimer laser : $\lambda = 248\text{nm}$)를 이용하여 방사물드 리페어(repair)공정을 비교 분석하여 다양한 산업현장에 더욱 적합한 결과를 유추하고자 하였다. 모재의 표면에 레이저 빔에 의한 열적 손상은 발생하지 않음을 확인하였고 그 공정에 있어서 적용되는 반응 메커니즘에 대해서 알아보고자 하였다

II. 실험방법

1. 시편의 준비

본 실험에서 사용된 재료는 폴리에스테르 섬유 제조용 방사 몰드(spining injection mold)를 사용하였다. 방사 몰드의 경우 작업물 모재는 오스테나이트계의 강도 부족, 마르텐사이트계의 내식성 및 가공성 부족을 보완한 석출 경화계 스테인리스 스틸(Precipitation Hardening Stainless Steel: PHSS)의 한 종류인 17-4PH(17Cr-4Ni)강이다. 몰드에 고착되어 방사 효율을 저하시키는 제거 대상인 오염 물질은 잔류 폴리에스테르 섬유(Polyester fiber)이다.

2. 폴리에스테르 섬유 분석

폴리머(polymer)의 표면이나 접착제 종류 같은 시료의 측정에 유용한 표면반사적외선 분광기(제작회사 : SensIR Technologies 모델 : Travel IR Beam Splitter)를 이용하여 폴리에스테르 섬유의 성분과 분자구조를 분석하였다.

폴리머의 레이저 가공에서는 파장에 대한 재료의 흡수율이 중요한 변수로 작용한다. 재료에 대한 레이저의 흡수율은 레이저의 파장에 따라 큰 변화를 나타내고 있다. 흡수율을 측정하기 위하여 여러 가지 무기 및 유기화합물의 정량적 측정에 용이한 분석법중 하나인 UV-Vis 분광광도계를 사용하여 측정 하였다.

3. 기초 실험

클리닝 실험에 앞서, $10.6\mu\text{m}$ 의 파장의 CO_2 레이저와 248nm 파장의 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 재료와 레이저빔의 상호 작용 관계를 비교 분석하였다. 레이저 빔과 모재부와의 상호작용관계를 살펴 보기위하여 폐기대기중인 방사 몰드를 절단하여 레이저빔과 몰드 모재의 상호작용을 살펴보았다. 레이저 빔과 화학 섬유 방사 몰드에 고착된 잔류 폴리에스테르 섬유사이의 상호 작용 관계를 알아보기 위해 몰드를 통과한 폴리에스테르 섬유를 응고 시켜 고분자 물질에 흡수도가 높은 CO_2 레이저로 절단을 하여 시편을 제작하였다.

4. 레이저 클리닝(Laser cleaning)

용융된 고분자를 화학 섬유 방사 몰드를 통해 압출하는 방식으로 방사하여 생산되는 폴리에스테르 섬유는 생산과정을 거치면서 Figure 1과 같이 고분자 용액이 방사 몰드에 고착되어 클리닝 공정이 필요하다. 이러한 방사 몰드를 레이저를 이용하여 클리닝 실험을 수행하였다.

5. 레이저 리페어(Laser repair)

현재 세정방식인 TEG(Triethylene Glycol)용제를 고온에서 이용하는 화학적 세정 방식으로 고착된 잔류 섬유를 완전히 제거하지 못한 화학 섬유 방사 몰드를 이용하여 CO₂ 레이저와 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 리페어(repair)실험을 하였다. Figure 2는 TEG용제를 이용하여 클리닝 공정 후 제거하지 못한 오염물질을 광학 현미경으로 관찰한 것이다. CO₂ 레이저와 엑시머 레이저를 이용하여 리페어 공정을 비교 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 폴리에스테르 섬유 분석⁵⁾

기능성 폴리에스테르 섬유를 제작하기 위해 용융된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (Polyethylene Terephthalate : PET)를 각종 첨가제와 함께 화학섬유 방사몰드를 통하여 사출 성형 시킨다. 방사몰드 통과 전후의 물질 분석을 위하여 방사몰드를 통과한 폴리에스테르 섬유와 통과하기전의 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 적외선 스펙트럼을 비교 분석한 결과 폴리에스테르 섬유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)와 98% 분자구조가 일치함을 알 수 있었다. CO₂ 레이저빔의 10.6 μ m파장에서 투과는 감소하고 있으며 이는 레이저빔이 폴리에스테르 섬유에 강한 흡수에 의한 양호한 가공 효과를 얻을 수 있을 것이라 사료된다. Figure 3은 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 폴리에스테르 섬유의 적외선 분광기 스펙트럼을 비교한 것이다.

흡수율은 광자가 재료 내의 발색단과 반응하는데 소모된 에너지와 주사에너지의 비율을 나타내는 척도로서 폴리머의 레이저 가공에서 광화학반응과 광열반응의 상대적인 비를 결정지어 주는 중요한 변수이다. Figure 4.는 폴리에스테르 섬유와 같은 PET의 흡수율(absorbance)을 UV/Vis 분광광도계로써 분석한 결과를 보여주고 있다. 248nm의 파장을 가지는 KrF 엑시머 레이저에 3.6정도의 강한 흡수율을 보여주고 있으며 강력한 광자에너지(photon energy)를 가진 KrF 엑시머 레이저는 (4.98eV/photon) 재료에 흡수되어 광화학반응(photochemical reaction)이 지배적으로 작용하여 광자(photon)에 의한 물질의 결합파괴(bond-breaking)현상이 발생할 것이

다.

2. 레이저클리닝

우선 10.6 μm 파장의 CO₂ 레이저 와 248nm 파장의 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 레이저빔에 의한 폴리에스테르 섬유 제거정도를 비교 하였다. 연속파(continuous wave) 레이저빔과 펄스파(pulse wave)에 대해 직접적인 비교는 어려우나, 레이저 파워 밀도(Power density)와 재료에 주입된 에너지를 일치시켜 레이저 빔에 의한 제거되는 체적을 비교한 결과 CO₂ 레이저 빔에 의해 제거된 양이 엑시머 레이저 빔에 의해 제거된 양보다 약 70배정도 많이 제거되었음을 알 수 있었다. Figure 5 는 두 레이저빔에 의한 제거된 양을 비교한 것이고 Figure 6은 두 레이저빔에 의해 가공된 재료의 형상이다.. 10.6 μm 의 긴 파장을 가진 CO₂ 레이저 빔은 분자의 결합을 끊어 내기에 충분한 광자에너지를 가지고 있지 않고, CO₂ 레이저빔과 재료의 고유 진동수가 공진(resonance)되어 격자진동(lattice vibration)을 여기(excite)시켜 열적으로 재료를 가공하는 광열적 반응 (Photothermal reaction)에 의한 결과이다. 엑시머 레이저빔과 비교하면 많은 양의 제거는 가능하나 표면이 깨끗하게 가공되지 않고 열적 작용에 의한 용융물(melt)을 형성 한다. 반면 엑시머 레이저빔에 의한 재료의 가공은 강한 광자(photon) 에너지를 가지는 UV 레이저빔을 재료가 흡수, 반응하여 폴리에스테르 섬유의 공유 결합을 끊어 내어 가공되는 광화학적 반응(photochemical reaction)에 의한 결과 때문에 생산성은 떨어지지만 용융물 없이 깨끗하게 가공이 가능하다. 방사물드의 오염이 심각한 경우는 CO₂ 레이저를 이용한 세정이 UV 레이저를 이용한 세정보다 빠른 시간에 가능하기 때문에 CO₂레이저를 이용하여 시편 전면적을 조사 시켜 클리닝 실험을 실시하였다.

제작된 시편을 이용하여 CO₂레이저빔에 의해 몰드 모재의 손상이 없이 폴리에스테르 섬유가 제거되는 에너지를 조절하여 최적의 조건을 찾았다. Figure 7은 레이저빔 에너지밀도에 따른 폴리에스테르섬유의 제거되는 양을 나타낸 그래프이다. 폴리에스테르 섬유는 에너지 밀도가 증가할수록 많은 양이 제거되었다. Figure 8은 에너지 밀도에 따른 몰드 모재의 Damage threshold를 측정한 실험결과이다. 레이저 에너지 밀도가 증가함에 따라 오염물질의 제거량은 증가하지만 700J/cm²의 에너지 밀도에서 몰드 모재에 산화막을 형성하기 때문에 이 에너지 밀도 이하의 영역에서 클리닝 실험을 실시하였다.

CO₂ 레이저를 이용하여 레이저 평균 출력을 120W에 두고 빔 사이즈를 3mm가 되도록 맞춰 디포커싱 시켜 오염된 몰드 시편에 수직방향으로 250mm/min 주사속도로 전 면적에 일차적으로 조사하였다. 이후 표면 손상을 최소화 하고 클리닝 효율을 증가시키기 위하여 몰드 시편과 레이저빔의 입사각을 80°로 유지하여 주사속도를 1000mm/min 조사한 후 몰드 후면부의 양호한 세정결과를 위하여 후면부에 레이저빔을 1000mm/min속도로 조사하여 몰드 세정 실험을 실시하였다. 몰드 모재의 손상을 방지하기 위해 보조가스로 N₂(4Bar) 가스를 이용하였다. Figure 9에 세정전후의

결과를 비교하였다. 사진에서 비교할 수 있듯이 CO₂ 레이저빔을 이용하여 몰드 소재의 손상없이 폴리에스테르 섬유를 용융, 증발시켜 세정공정을 수행할 수 있었다. 방사 몰드의 전면부와 후면부의 폴리에스테르 섬유는 강력한 레이저빔에 의하여 용융, 증발되어 제거가 되었고 몰드 표면은 아무런 손상이 발생하지 않았다.

3. CO₂ 레이저 리페어(repair)

현재 세정방식인 TEG(Triethylene Glycol)용제를 고온에서 이용하는 화학적 습식 세정방식으로 완전히 제거하지 못한 방사 몰드를 이용하여 리페어 공정을 실시하였다. 화학적 습식세정 방식으로 세정공정을 거친 방사몰드의 노즐 벽에 잔류 물질이 고착되어 방사 효율을 저하 시키고 있었으며, 레이저 리페어 후 광학현미경을 이용하여 리페어 여부를 관찰 하였다. 광학현미경의 초점을 몰드 표면에서 노즐 내부로 이동시킴에 따라 몰드 표면에서 보이지 않던 오염물질이 관찰되었으며 노즐깊이 (540 μ m)에 따른 리페어 여부의 관찰이 필요하였다. Figure 10는 광학현미경의 초점 위치에 따른 리페어 결과이다. 레이저빔 출력 200W, 레이저빔 주사속도 1000mm/min, 아크릴판에 레이저빔을 1초간 조사하여 열영향부를 포함한 가공된 직경을 3mm로 조절하여 오염된 노즐 주위에 HeNe 레이저를 이용하여 빔 경로를 결정한 후 CO₂ 레이저빔을 조사 시켰다. 표면은 깨끗한 몰드였지만 내부로 광학 현미경을 이용하여 초점을 이동 시켰을 때 오염물질이 있었으나, 레이저빔 조사 후 레이저 빔에 의해 용융, 증발되어 세정이 원활히 이루어짐을 알 수 있었다.

4. KrF 엑시머 레이저 리페어

248nm파장의 강한 광자에너지를 가지는 KrF 엑시머 레이저는 Figure 11과 같이 적은수의 레이저 펄스에도 몰드 손상을 가하므로 리페어 공정에서 표면에 직접적인 조사는 모재 표면에 손상을 가한다. 몰드 소재의 표면 손상을 방지하기 위하여 마스크 프로젝션법을 이용하여 이미지 영역에서 50 μ m크기의 레이저빔을 노즐 내부에 위치시키고 노즐 둘레를 따라 회전 시켜 리페어 공정을 실시하였다. 레이저 빔의 광자 에너지가 잔류 오염물질의 결합 에너지 보다 큰 경우는 광화학 반응에 의하여 오염물질은 분해되어 리페어 공정이 원활히 이루어 질수 있었다. Figure 12(A)는 엑시머 레이저를 이용한 리페어 공정의 결과를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 사진에서 확인 할 수 있듯이 노즐 벽에 고착되어 있던 오염물질은 리페어 공정 후 깨끗이 제거됨을 알 수 있다. Figure 12(B)는 엑시머 레이저에 부착되어 있는 CCD 카메라를 이용하여 공정을 진행하는 동시에 관찰하면서 레이저빔을 주사시켜 오염 물질을 제거 할 수 있었다.

IV. 결론

CO₂ 레이저빔과 KrF 엑시머 레이저빔을 이용하여 오염된 섬유 방사 몰드에 조사시켜 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 10.6 μ m 파장의 CO₂ 레이저빔은 폴리에스테르 섬유를 광열적(Photo thermal)반응에 의하여 용융, 증발시켜 제거하므로, 많은 양을 제거할 수 있지만 주위에 용융부(melt)를 형성한다.
2. 248nm 파장의 엑시머 레이저빔은 폴리에스테르 섬유를 광화학(Photochemical)반응에 의하여 강한 광자에너지(photon energy)에 의한 분자 고리를 끊어 내어 제거하므로 제거되는 양은 적으나 깨끗이 제거가 가능하다.
3. CO₂ 레이저빔을 이용하여 광범위 하게 오염된 방사 몰드를 몰드 모재에 아무런 손상없이 빠른시간에 세정할 수 있었다.
4. CO₂ 레이저빔을 이용하여 레이저출력 200W, 가공속도 1000mm/min, 빔사이즈 3.3 mm, 보조가스를 질소를 사용하였을 경우 방사 몰드 노즐에 고착된 오염물질을 깨끗이 세정 할 수 있었다.
5. 엑시머 레이저를 이용한 리페어 공정에서 폴리에스테르 섬유 제거효율은 뛰어나지만 적은 펄스수에 의한 모재의 손상을 유발하므로 정밀한 제어가 필요하다.

실험을 통하여 레이저 세정의 최적조건을 설정할 수 있었으며 레이저의 장점을 이용하여 빠른 시간에 환경 친화적 방법으로 오염된 방사 몰드를 세정 할 수 있었다.

V. 참고문헌

1. Y. F. Yu and Y. Aoyagi, "Laser cleaning—a new surface cleaning method without pollutions," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 344, pp. 329-334, 1994.
2. C. T. Walters, S. A. Siwecki, et al, "Laser removal of contaminant films from metal surfaces," Proc. ICALEO96, Section A, pp. 95-104, USA, 1996.
3. A. C. Tam, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, "Laser cleaning of surface contaminants," Applied Surface Science, vol. 127-129, pp. 721-725, 1998.
4. J .M. Lee ,K. G. Watkins," Laser Cleaning: Introduction and Applications " Journal of Korea Society of Laser Processing, Vol. 3, No. 1, p. 2-11 (April 2000)
5. 신동식, 이제훈, 서정, 김도훈, "엑시머 레이저를 이용한 PMMA와 PET의 가공" KSLP V6(1), 2003

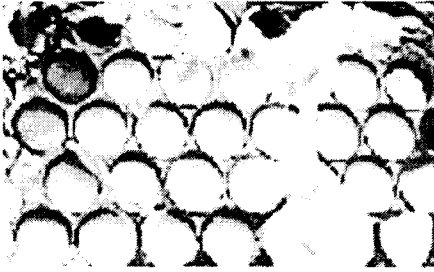


Figure 1 The figure of contaminated spinning injection nozzle

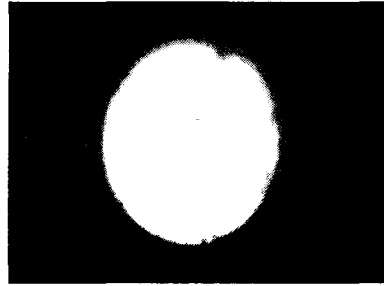


Figure 2 Photograph of contaminated spinning injection mold

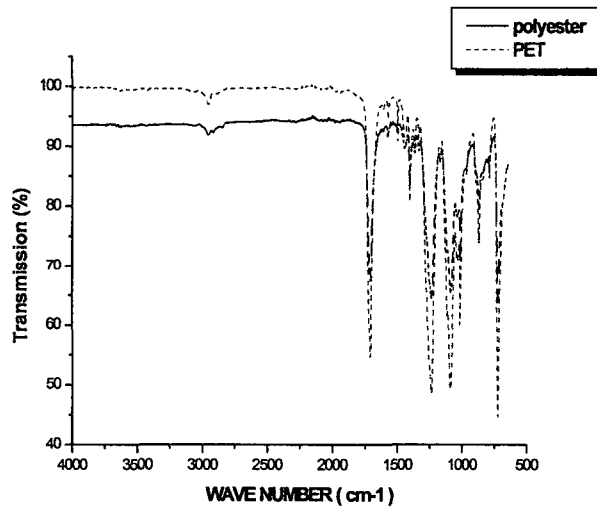


Figure 3 The infrared Spectrum of Polyester fiber and PET

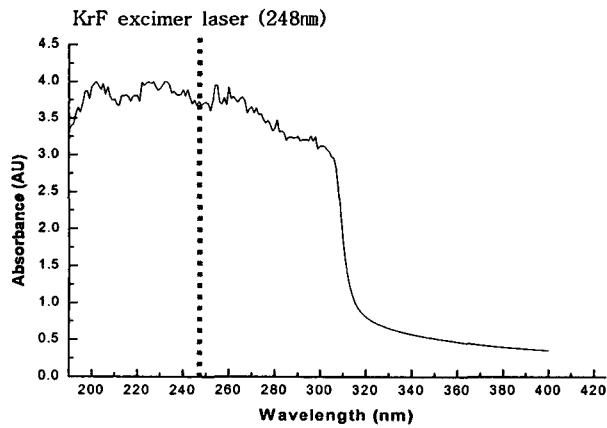


Figure 4 The absorption spectra of PET

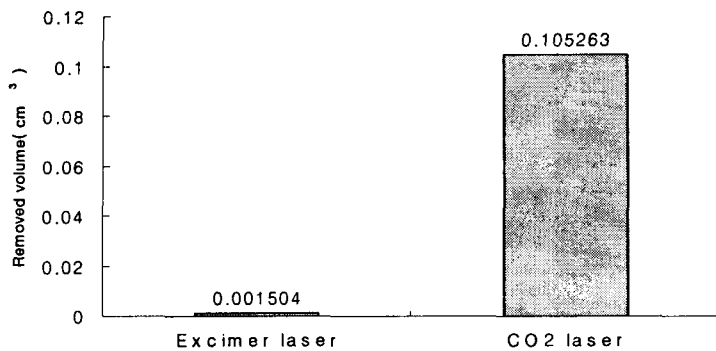


Figure 5 The comparison of removed volume

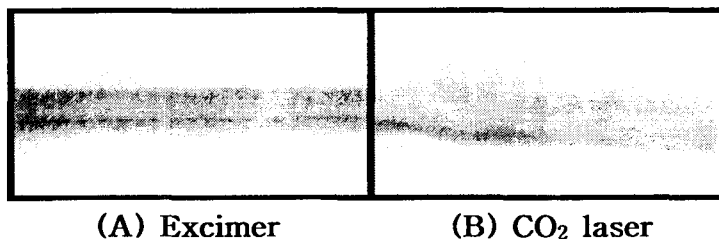


Figure 6 The morphology of polyester irradiated laser beam

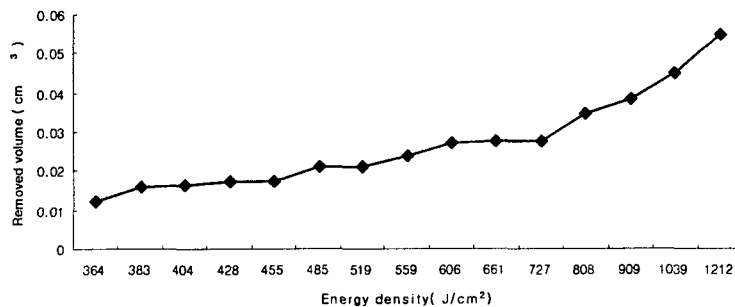


Figure 7 Energy density vs removed volume

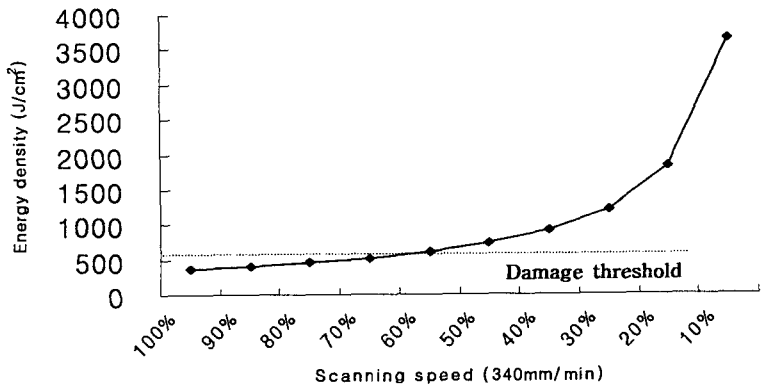


Figure 8 Energy density vs spinning mold damage threshold

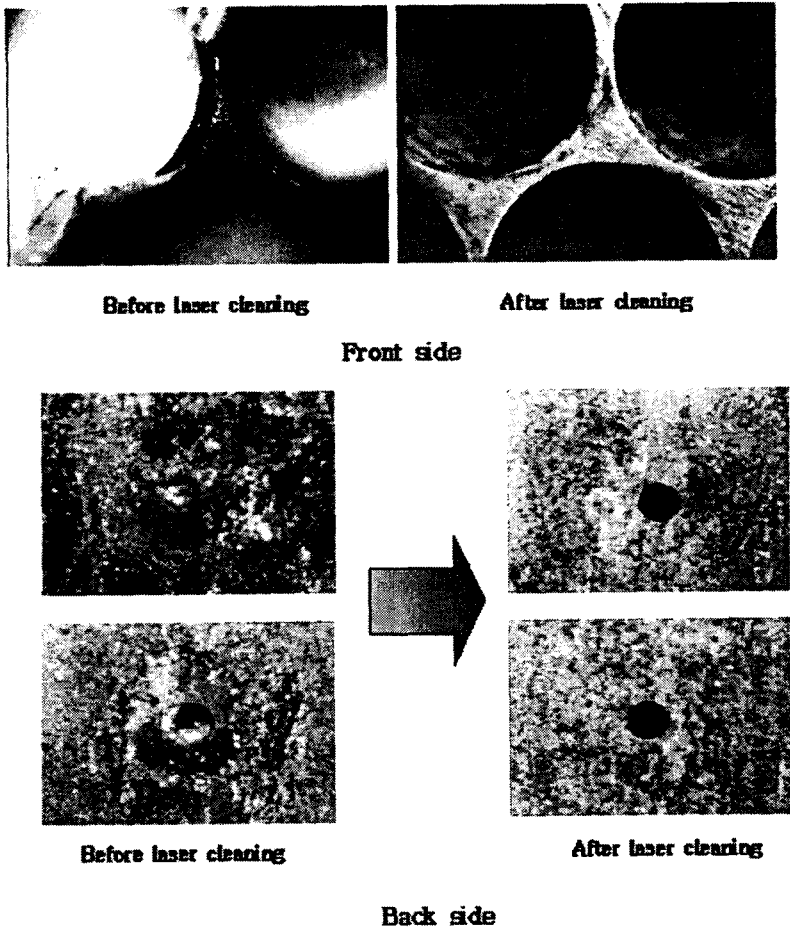


Figure 9 The result of CO₂ laser cleaning

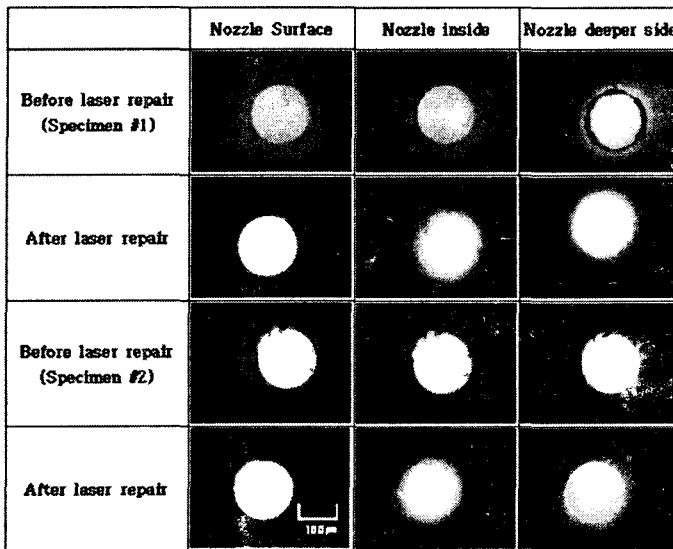


Figure 10 The result of CO₂ laser repair following nozzle depth

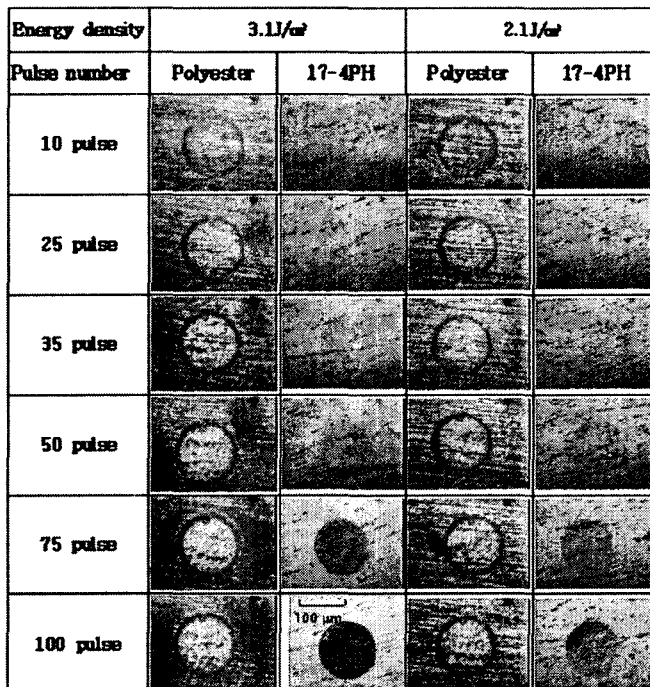
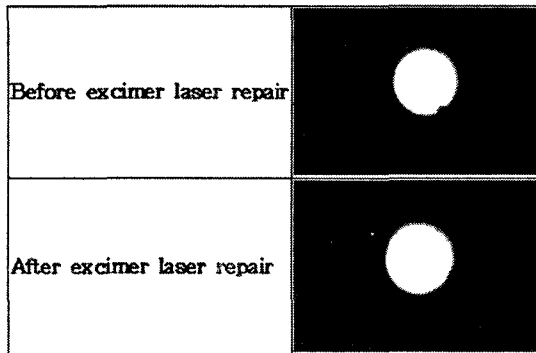
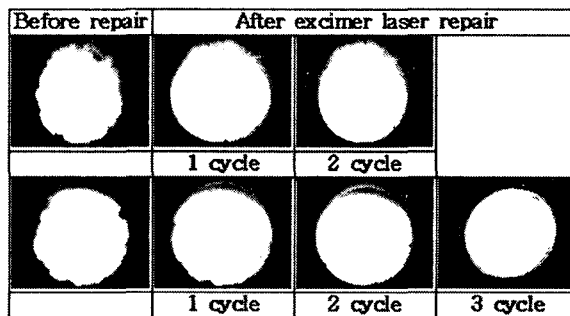


Figure 11 Pulse number vs mold damage



(A)



(B)

(A) By optical microscope

(B) By CCD camera

Figure 12 The result of excimer laser repair