

◆특집◆ 하이브리드 프로세스

화학적 발포와 레이저 하이브리드 공정을 이용한 마이크로 셀룰러 폴리이미드 필름 제조

마용원*, 강문석*, 오재용**, 신보성#

(*부산대 기계공학부, **, #부산대ERC/NSDM)

Fabrication of Microcellular Polyimide Film using Hybrid Laser Process with Chemical Blowing Agents

Yong Won Ma*, Moon Suk Kang*, Jae Yong Oh**, Bo Sung Shin#

(Received 9 December 2013; received in revised form 17 December 2013; accepted 23 December 2013)

ABSTRACT

Recently, microcellular polymer films have been widely used as absorbents, support cells, and sensors in the industrial fields of IT, NT, BT, and ST. The conventional fabrication methods of microcellular polymer films are not only more complicated than those of non-microcellular polymer films, but also require a longer production time. In this paper, we propose a new hybrid fabrication method for microcellular polymer films; films can be rapidly made using UV laser processing with chemical blowing agents. The experimental results show that the number of the micropores increased with respect to the laser fluence and the concentration of the chemical blowing agents.

Key Words : UV Laser(자외선 레이저), Polyimide(폴리이미드), Microcellular polymer(마이크로셀룰러 폴리머), Chemical blowing agents(화학 발포제), Micro Pore(미세 기공)

1. 서 론

레이저는 금속 뿐만 아니라 폴리머, 세라믹 그리고 복합재료 등의 새로운 재료 가공 분야에 널리 활용되고 있다. 레이저 가공은 공구의 마모가 없는

비접촉식 공정으로 공구의 교체가 없어서 생산단가를 낮출 수 있고, 레이저 빔의 집속도가 높아서 높은 에너지 밀도를 이용한 빠른 가공과 정밀 가공이 가능하다. 이처럼 우수한 가공 특성에도 불구하고 단일 파장의 레이저 빔을 발생시키기 때문에 재료마다 파장별 흡수율이 달라서 각각의 재료에 맞는 파장의 레이저를 사용해야한다. 레이저 가공 시 재료 표면에는 광열적(photothermal), 광화학적(photochemical) 및 광기계적(photomechanical) 변형이 복합적으로 야기된다. 일반적으로 금속과 세라

* Dept. of Mechanical Engineering, Pusan National Univ.

Corresponding Author : Dept. of Cognomechatronics Engineering, ERC/NSDM, Pusan National Univ.

E-mail : bosung@pusan.ac.kr

** ERC/NSDM, Pusan National Univ.

믹 재료의 경우에는 광열적 어블레이션(ablation), 폴리머는 광화학적 어블레이션으로 지배적이라고 알려져 있다. 특히, 레이저 강도가 증가하면 다른 폴리머와 마찬가지로 폴리이미드(polyimide, PI)도 광열적 어블레이션이 지배적으로 나타난다.^[1-3]

폴리머 중에서도 폴리이미드는 내열성이 좋고, 강도와 충격에 강하고, 낮은 유전상수, 내약품성 및 치수 안정성 등의 좋은 특성을 가지고 있어서 초기에는 우주산업, 항공분야 등에 적용하기 위해 많이 연구되기도 하였다. 최근에는 전기 전자분야, 특히 휘 수 있는 특징 때문에 플렉시블 디스플레이(flexible display) 분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다.^[4-5] 다공성(porous) 필름은 기존의 평평한 필름보다 표면이나 내부에 기공(pore)이 있어서 단위부피당 무게가 작고 표면적이 넓다. 그래서 흡수제, 가스저장매질, 세포 지지체, 마이크로/나노 전자장치 및 마이크로 센서 등 다양한 분야에서 사용하고 있다.^[6] 다공성 폴리이미드의 제조방법은 나노 와이어 템플릿법(nanowire template), 화학 분해법(chemical deposition), 이온 도핑법(ion-doped method) 등이 있다.^[7-9] 하지만 여러 단계의 복잡한 공정들을 거쳐야 하고, 소요 시간이 긴 단점이 있다.

본 논문에서는 폴리이미드와 화학 발포제(chemical blowing agent)를 혼합하여 UV 레이저로 재료의 표면온도를 국부적으로 가열함과 동시에 화학 발포하는 하이브리드 공정을 제안하고 이에 대한 기초 실험으로써, 레이저의 플루언스(flucence)와 화학 발포제의 농도에 따른 마이크로셀룰러(microcellular) 폴리이미드 필름의 표면특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 UV 레이저 가공 시스템

본 논문에서는 사용된 레이저는 355 nm 파장의 나노초 펄스의 자외선 레이저이며, 사양은 Table 1 과 같고, 실험 구성도는 Fig. 1과 같다. 레이저 광원(laser source)에서 나온 레이저빔은 미러(mirror)에서 반사되고, 조리개(iris)를 통해서 빔의 크기가 조

Table 1 Specification of UV laser

Wavelength	355 nm
Power	2 W
Pulse width	20 nsec
Repetition rate	30.3030 kHz
Beam mode	TEM00

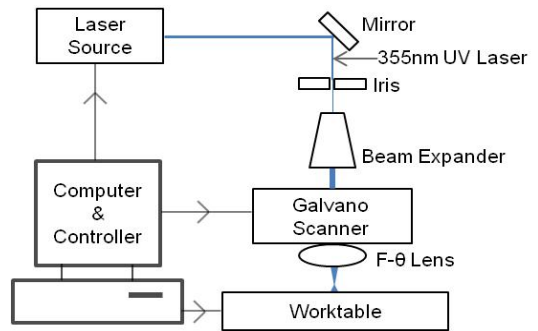


Fig. 1 UV laser machining system

절된다. 크기가 조절된 레이저 빔은 빔 익스펜더 (beam expander)를 통과하면서 빔의 크기를 확대 시킨다. 갈바노 스캐너(galvano scanner)에서 레이저 위치를 제어하고, F- θ 렌즈로 집광시켜 작업대 (worktable) 위의 가공대상 재료표면으로 레이저 빔 이 조사된다.

2.2 폴리이미드 필름

마이크로셀룰러 폴리이미드 필름을 만들기 위하여 먼저 액상 폴리이미드와 발포제를 혼합하였다. 화학 발포제는 (주)금양의 Cellcom-AC을 사용하였고, 이의 열분해 온도는 200 ~ 205 °C 이고 열분해 생성되는 가스의 양은 280 ~ 300 ml/gr이다. 그리고

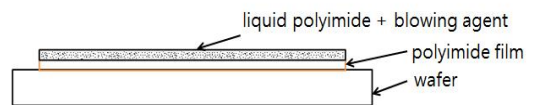


Fig. 2 Schematics of fabricated polyimide film

액상 폴리이미드는 VTEC사의 PI-1338를 사용하였다.

Fig. 2 는 제작된 시편의 개략도이다. 웨이퍼(wafer) 위에 폴리이미드 필름을 붙인 후에 액상 폴리이미드에 발포제 1.0 ~ 6.0 wt.%의 혼합물을 폴리이미드 필름 위에 스핀 코팅하였다. 그리고 폴리머 필름의 높이를 조절하기 위해서 회전 속도와 시간을 조절하였다. 스핀코팅의 이론적인 높이는 식 (1)로 표현할 수 있다. 시간과 회전 속도에 의해서 박막 두께가 결정된다. h 는 스핀코팅 두께, η 은 점성계수, ρ 는 밀도, w 는 회전 속도, 그리고 t 는 스핀 시간이다.^[10-11]

$$h = \left[\frac{3\eta}{4\rho w^2} \right]^{1/2} t^{-1/2} \quad (1)$$

액상 폴리이미드를 고형화(solidification)하기 위해 오븐에서 10 분 동안 130 °C로 베이킹(baking)을 하였다. 마이크로 기공(pore) 구조의 폴리머를 제작하기 위하여, UV 레이저를 조사하고, 이후 형성된 마이크로셀룰러 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 필름표면을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 폴리이미드 필름 두께

폴리머 필름의 두께는 필름의 용도에 따라 제어되어 제작되어야 한다. 두께의 제어는 식 (1)에서 알 수 있듯이 재질이 정해졌다면 회전 속도와 스핀 시간에 따라 결정된다. 따라서 본 실험에서는 회전속도를 변화하면서 폴리머 필름두께를 제작하였다. Fig. 3 은 액상 폴리머와 화학 발포제를 혼합하여 오븐에서 베이킹한 필름의 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 이로부터 알 수 있는 결과는 다음과 같다. 한편 이론식에 의한 회전속도와 스핀시간이 각각 1,500 rpm/30 sec일 때 필름두께는 30 μ m이고, 2,000 rpm/30 sec일 때는 20 μ m이었으며, Table 2에서와 같이 알 수 있듯이 회전 속도가 2,000 이상일 때 이론적인 두께와 실험적인 두께의 오차가 작아짐을 알 수 있었다. 따라서 동일한 시간이라면 회전 속도만을 제어함으로써 원하는 폴

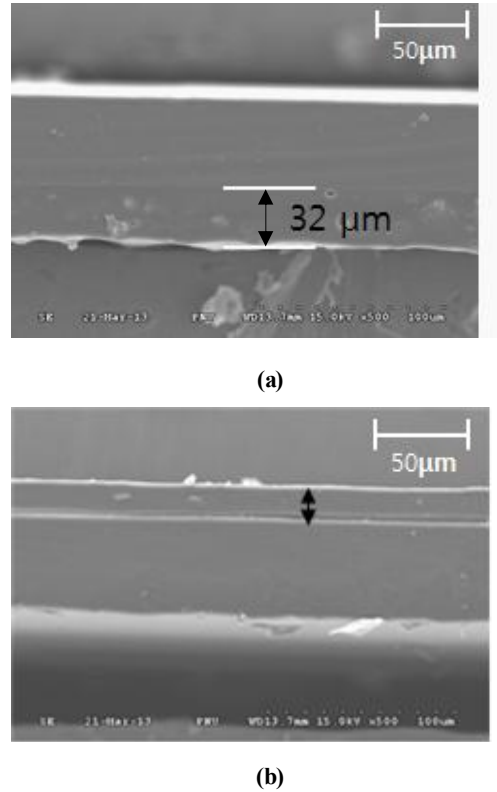


Fig. 3 Cross-section images of films under different spin conditions of (a) 1,500 rpm and 30 sec, (b) 2,000 rpm and 30 sec

Table 2 Comparison between measurement and theoretical thickness

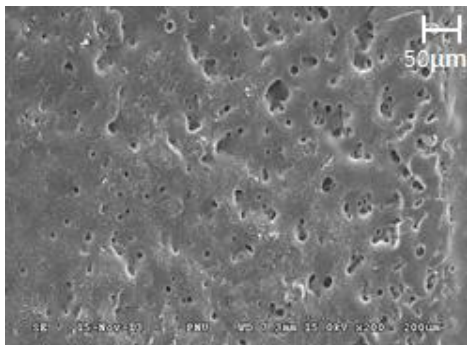
Thickness \ Rotation	1,500 (rpm)	2,000 (rpm)
Measurement	32 μ m	19 μ m
Theory	30 μ m	20 μ m

리머 필름의 두께를 얻을 수 있다. 이론과 실험 결과가 차이가 나는 이유는 이론식의 유도과정이 점성유체의 지배방정식으로부터 도출되었기 때문이기도 하고, 또한 실제적으로 느린 회전수보다 빠른 회전수가 될수록, 즉 점차 동적인 효과가 커질수록

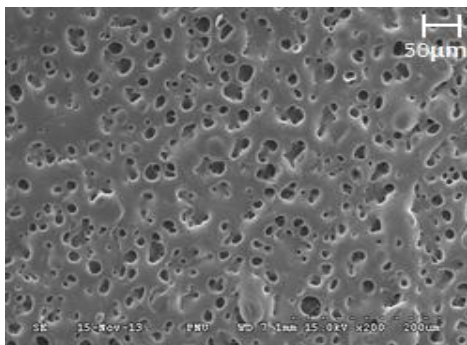
이론과 실험결과가 보다 일치해지는 경향이 있음을 알 수 있다.^[11]

3.2 마이크로 셀룰러 구조

베이킹된 필름 위에 레이저를 조사하여 발포제를 화학적 분해에 의해 팽창시킴으로써 폴리이미드 필름에 마이크로 기공(pore)을 형성시켰다. 우선 발포제 6.0 wt.%을 혼합한 폴리이미드 필름을 플루언스의 변화에 따른 기공 형태를 조사하였다. Fig. 4 (a)는 폴리이미드 필름 표면에 17 mJ/cm² 플루언스(fluence)로 조사한 실험결과이다. 비교적 낮은 플루언스로 가공할 경우 충분한 열에너지가 필름 표면에 가해지지 않아서 발포제가 가공 면적 전체

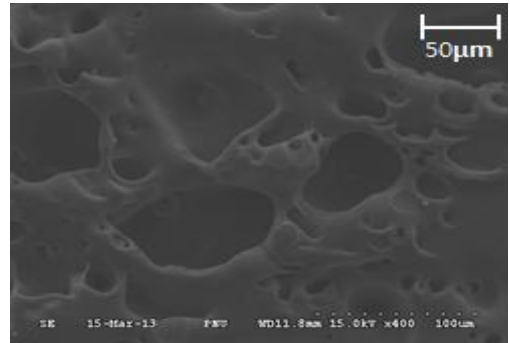


(a)

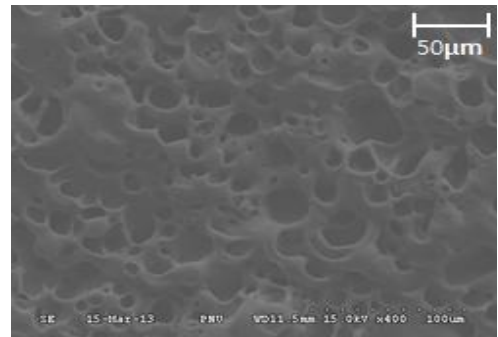


(b)

Fig. 4 SEM images of PI surface according to the laser fluence at (a) low laser fluence of 17 mJ/cm² and (b) high fluence of 48 mJ/cm²



(a)



(b)

Fig. 5 Surface SEM image according to the density of chemical blowing agents of (a) low density, and (b) high density²

에 생성되지 않았다. 그리고 표면에는 여전히 화학 반응이 일어나지 않은 발포제도 관찰되었다. Fig. 4 (b)는 필름 표면에 48 mJ/cm² 플루언스로 조사한 경우 폴리머 필름 표면에 충분한 열에너지가 가해져 가공 면적 전체에 균일한 화학 발포가 일어났다. 그리고 이 때 발생한 기공의 크기가 낮은 플루언스로 가공한 것보다 컸다. 이는 높은 플루언스로 가공시 폴리이미드 필름 표면과 내부에 있는 발포제가 동시에 터져서 발포제간의 기공이 서로 합쳐져서 전체적으로 기공의 크기가 커짐을 알 수 있었다. 이때 측정된 마이크로셀룰러 구조의 기공의 크기는 약 1 ~ 30 μm이다. 기공의 크기가 일정하지 않은 이유는 첫째, 본 실험에서 사용한 발포제의 크기가 일정하지 않고, 둘째 액상 폴리머와 발

포제가 혼합될 때 균일하지 않으며, 마지막으로 펄스 레이저의 충격파에 의해 아주 짧은 시간 내에서 화학 발포하면서 기공간이 서로 합쳐지는 현상 때문에 사료된다. 또한, 표면에 기공의 개수를 제어하기 위해서 발포제의 밀도를 조절하였다. 다음으로 플루언스가 65 mJ/cm^2 로 일정한 조건에서 발포제 밀도 변화에 따른 기공 형태를 조사하였다. Fig. 5 (a)는 액상 폴리이미드에 발포제를 1.0 wt.% 혼합하였을 때 형성된 기공 사진이며, Fig.5 (b)는 액상 폴리이미드에 발포제를 4.0 wt.% 혼합하였을 경우의 사진이다. Fig. 5 (a)의 경우 기공의 크기가 크고, 사이에 빈 공간이 많이 측정되었다. 이는 레이저가 조사되어도 폴리이미드 필름 전면에 발포제가 분포되지 않아서 빈 공간이 많이 생긴 것으로 사료된다. 이에 반해 발포제 밀도가 높은 Fig. 5 (b)의 경우 기공의 크기가 작고 촘촘하게 형성되었음을 확인할 수 있다. 발포제의 혼합 농도가 더 높을수록 기공의 크기가 작아지는 이유는 각각의 발포제들이 동시에 터질 때 서로의 팽창을 간섭하고 억제하기 때문으로 추측된다. 그리고 발포제 밀도가 작을수록 발포제가 흡수하는 레이저 에너지가 작고 상대적으로 폴리이미드가 흡수하는 에너지가 크다. 따라서 폴리이미드의 온도가 더 높게 상승하여 기공 폭발 시 변형량이 커지는 것으로 유추된다.

4. 결 론

본 논문의 실험결과를 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 레이저와 화학 발포공정을 결합한 새로운 하이브리드 레이저 공정을 제안하였다. 이를 통하여 폴리머 필름표면을 선택적으로 발포시켜서 마이크로셀룰러 폴리이미드 필름을 빠른 시간 내에 제작 가능하였다.
2. 레이저의 플루언스가 높을수록 기공의 크기가 증가하였다. 이는 폴리이미드 표면과 내부에 있는 발포제가 충분히 팽창하여 마이크로 기공이 합쳐지는 경향을 보여주었다.
3. 발포제 밀도에 높을수록 기공의 크기는 오히려

감소하였다. 이는 발포 시 서로의 팽창을 억제하고, 발포제가 더 많은 에너지를 흡수함으로써 폴리이미드 변형은 상대적으로 보다 적게 일어났다고 사료된다.

본 논문에서 제안한 공정은 아직까지는 실험적인 방법과 측정된 결과를 비교하여 경향을 분석하였으나, 이에 대한 이론적인 접근을 보완하여 마이크로 기공의 발생기구 및 메커니즘을 규명하는 연구를 추가하여야 한다. 그리고 폴리이미드 재질에 국한하지 않고, 보다 다양한 폴리머 재료에 대하여 적용하는 연구를 향후에 진행할 예정이다.

후 기

본 논문은 지식경제부 “차세대 초정밀/초고속 레이저 복합/유연 가공기술 개발” 과제(과제번호 : 10033796)의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Majumdar. J. D., Manna. I., “Laser processing of materials”, Sadhana, Vol. 28, No. 3 & 4, pp.495~562, 2003.
2. Oh. J. Y., Shin. B. S., “Photothermal and photochemical investigation on laser ablation of the polyimide by 355nm UV Laser processing”, Journal of the Korean Society for precision Engineering, Vol. 24, No. 4, pp.147~152, 2007.
3. Veikoa. V. P., Kieua. Q. K., Nikonorova. N.V., Shura. V. Ya., Luchesb. A., S. Rho., “Laser-induced modification of glass-ceramics microstructure and applications”, Applied Surface Science, Vol. 248, No. 1-4, pp.231~237, 2005.
4. Zhenga. P., Liua. K., Wang. J., Daia. Y., Yua. B., Zhou. X., Hao. H., Luo. Yuan., “Surface modification of polyimide (PI) film using water cathode atmospheric pressure glow discharge plasma”, Applied Surface Science, Vol. 259, pp.494-500, 2012.

5. SkotadisCorresponding. E., Mousadakos. D., Katsabrokou. K., Stathopoulos. S., Tsoukalas. D., "Flexible polyimide chemical sensors using platinum nanoparticles", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 189, pp.106~112, 2013.
6. Olson. D. A., Chen. L., Hillmyer. M. A., "Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers," Chemistry of Materials 20, Vol. 20, pp.869-890, 2008.
7. Ding. Y., Bikson. B., "Macro and meso porous polymeric materials from miscible polysulfone/polyimide blends by chemical decomposition of polyimides," Polymer, Vol. 51, No. 1, pp.46-52, 2010.
8. Kim. W., Lee. M. K., "Fabrication of a porous polyimide membrane using a silicon nanowire array as a template", Materials Letters, Vol. 63, No. 11, pp.933-936, 2009.
9. Chen. C. H., Lin. C. H., "A novel method to fabricate ion-doped microporous polyimide structures for ultra-high sensitive humidity sensing", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 135, No. 1, pp.276-282, 2008.
10. Birnie III. D. P., Manley. M., "Combined flow and evaporation of fluid on a spinning disk," Physics of Fluids, Vol. 9, No. 4, pp. 870-875, 1997.
11. Chang. Y., Wu. W. C., Chen. W. C., "Theoretical Analysis on Spin Coating of Polyimide Precursor Solutions", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, No. 4, F77-F81, 2001.