

EV경량화를 향한 수지 프론트 글라스의 진공자외 레이저 표면개질 코팅

글 노지리 히데토시 / Renias 개발설계그룹 차프엔지니어
오코시 마사유키 / 방위대학교 전기정보학군 전기전자공학과 교수
번역 유정훈 / 그린광학 사업개발그룹장

1. 처음

작금, 자동차의 ZEV화¹⁾(Zero Emission Vehicle)를 향한 연구가 멈추지 않는다. 1994년의 기후변화협약에 발단해서 지구온난화방지를 향한 CO₂ 배출량삭감을 위한 노력이 지속되고 있다. 세계의 연간자동차 생산대수가 9000만대를 넘는 중에서 CO₂ 총배출량의 20%는 자동차 등의 차량으로 되고, 하이브리드차(hybrid vehicle; HV)에 이어 전기자동차(electric vehicle; EV)와 연료전지 차(fuel cell vehicle; FCV)의 흐름뿐만 아니라 차체 경량화²⁾에 강하게 공헌하는 새로운 기술이 끊임없이 요구되어 왔다. 그와 같은 중에서 차체외장의 큰 비율을 차지하는 창도 예외는 아니다. 창의 경량화를 위해서는 글라스를 얇게 하는 방법과 경량한 플라스틱재로 소재를 변경하는 방법이 있다. 그 중에서 폴리카보네이트(PC)는 투명성과 내충격성에 우수하고, 그리고 글라스비 1/2 밀도이기 때문에 특히 차세대형 차량용의 글라스대체 플라스틱재료로서 유용하다. PC를 자동차의 창재로서 사용하기 위해서는 표면에 형성하는 실리콘 수지막의 경도와 내구성이 부족하기 때문에³⁾, SiO₂ 등의 경질피막을 플라즈마 CVD 등에 의해 형성하는 것이 검토되어 왔다⁴⁾. 이것에 대해 필자들은 파장 157 nm의 불소(F₂) 레이저를 사용한 광화학 표면개질법에 착안하고, 실리콘 수지막의 형성조건과 레이저 조사조건을 최적화하는 것에 의해⁵⁾, Taber 마모시험에서

델타 헤이즈 2%이하를 달성해서 자동차 안전규격을 만족한 기술로서 게이오대학발의 벤처기업인 SIM드라이브사의 시작 전기자동차의 창에 채용되었다. 그리고 2018년 6월의 도로운송차량의 보안기준 개정에서 수지계 프론트 글라스의 사용이 인정되어 모든 부위의 창 글라스에 수지가 사용할 수 있도록 되었다. 본 보고에서는 상기에 의해 형성한 PC창재를 차량용 창 글라스로서 실용화하기 위해 그 과제인 SiO₂ 개질막에 생기는 균열의 억제법과 내열성 향상 및 ArF 레이저에 의한 초발수성의 부여에 대해서 정리했다.

2. F₂ 레이저 조사에 의한 SiO₂막의 형성

그림1에 실험방법을 나타냈다. PC상에 아크릴 프라이어 및 실리콘 수지(Tejin, DMT250)를 도포하고, 각각 125℃ 60 min, 120℃ 60 min의 열경화를 행했다. 프라이머는 PC와 실리콘 수지와와의 밀착성 개선과 자외선흡수제(UV absorber; UVA)를 배합하는 것에 의한 내자외선성의 향상 등을 목적으로서 사용된다. 또 실리콘수지는 하드코팅이라고 하는 표면경도를 높

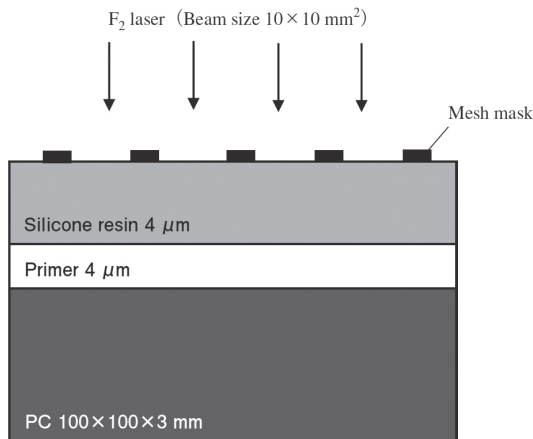
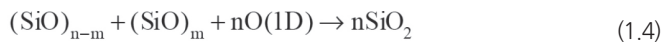
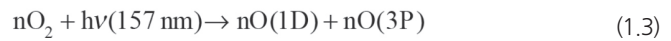
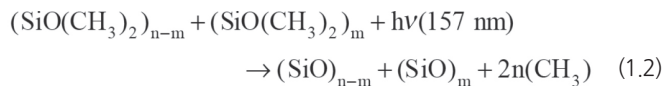


그림1 실험방법

일 목적에서 사용된다. 경화후의 막 두께는 각 4 μm이었다. 이어서 빔 사이즈를 10×10mm로 형성한 펄스폭 20 ns의 F₂ 레이저(Coherent, LPF pro 205)를 메쉬 마스크를 거쳐 조사했다. 단일 펄스의 레이저 플루언스는 14 mJ/cm², 펄스반복주파수는 10 Hz, 조사시간은 15~200 s 사이에서 변화시켰다. 비교를 위해 메쉬 마스크를 사용하지 않는 조건에 대해서도 행했다. 또 광로중의 산소를 배제하기 위해 질소가스를 5 L/min 유량에서 도입했다. 이때 레이저 광이 조사된 실리콘수지표면에서는 이하의 광화학반응이 유기되고, SiO₂ 개질층이 생성한다.



식(1.1)은 실록산결합주쇄의 해리, 식(1.2)는 촉쇄유기관능기의 해리이다. 해리한 유기기는 H₂O와 CO₂ 형태로 계 외로 탈리한다. 식(1.3)은 막중에 존재하는 산소 해리에 동반하는 활성산소의 생성과정이다. 식(1.4)는 활성산소와의 재결합에 의한 SiO₂ 개질층이 생성을 나타낸다.

레이저 조사시간을 증가시키면 SiO₂ 개질층 두께는 증대해서 이윽고 균열이 생기게 된다. 그림2에 레이저 조사 180 s후의 시료표면의 광학현미경사진을

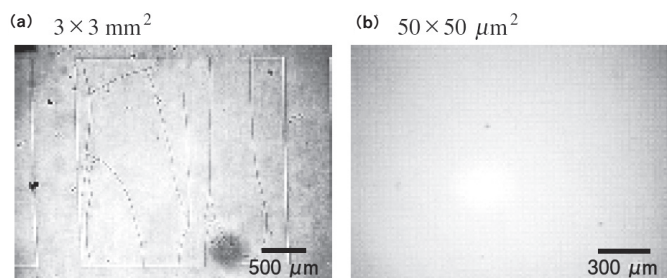


그림2 180 s 조사후의 개질표면의 광학현미경 사진

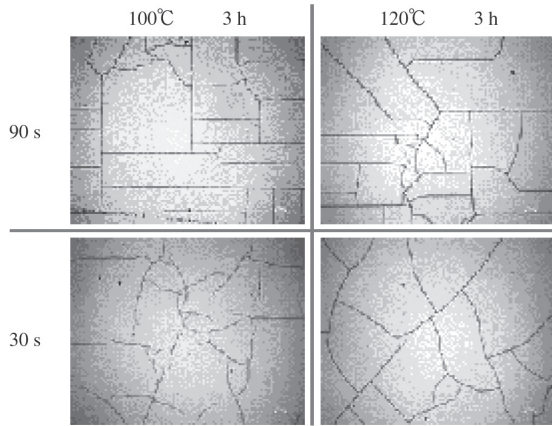


그림3 내열성시험후의 시료표면 광학현미경 사진(레이저 조사시간 vs 가열온도)

나타냈다. 그림2(a)에 나타냈듯이 메쉬의 개구사이즈가 $3 \times 3 \text{mm}^2$ 인 경우는 60 s 이상의 레이저 조사에 의해 SiO_2 개질층에 균열이 보이지만, 그림2(b)의 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 인 경우는 200 s 조사에 있어서도 균열이 발생하지 않았다. 즉 레이저 조사영역을 분할하는 것에 의해 균열을 억제할 수 있는 것이 명확히 되었다. 여기에서 SiO_2 개질층에 생기는 응력을 계산한 결과, 메쉬의 개구사이즈가 적은 경우, SiO_2 개질층에 생기는 인장응력을 적게 할 수 있는 것을 알았다. 또 SiO_2 의 인장강도 48 MPa를 넘었을 때에 균열이 생기는 것도 명확히 되었다⁶⁾. 과거의 연구보고⁷⁾에서는 SiO_2 개질층의 두께는 1.3 μm 정도에서 포화하고, 이후 레이저 조사시간을 연장해도 막 두께는 증가하지 않는 것으로 되어 있다. 따라서 개구사이즈가 대략 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 이하의 마스크를 사용하면 균열프리의 SiO_2 개질막이 얻어진다고 추찰된다.

3. 내열성 평가와 그 개선방법의 검토

3.1 내열성시험

메쉬 마스크를 사용해서 F_2 레이저 조사에 의해 제작한 SiO_2 개질 시료의 내열성시험을 행했다. 그림3에 레이저 조사시간이 30 s

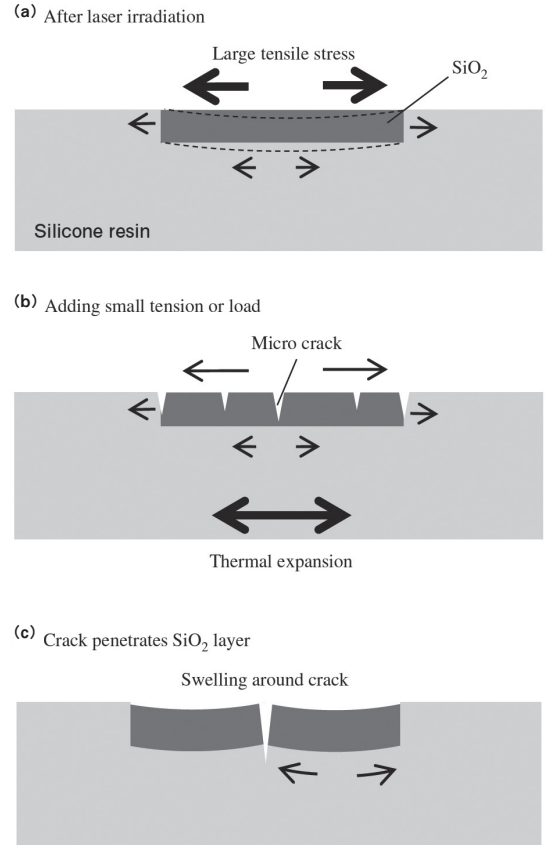


그림4 러빙 발생 메커니즘

및 90 s 시료에 대해서 100°C 및 120°C 3 h의 내열성시험을 행한 후의 시료표면의 광학현미경사진을 나타냈다. 모든 시료에 균열이 보였다. 가열온도가 100°C보다도 120°C 쪽이 균열 밀도가 높고, 또 레이저 조사시간이 30 s(개질층 두께 620 nm)보다도 90 s(1040 nm) 쪽이 균열 발생이 현저히 되었다. 그리고 레이저현미경 등에 의한 관찰결과에서 균열주변이 융기하고 있는 것을 알았다. 그림4에 균열발생의 메커니즘을 정리했다. 실리콘수지가 SiO_2 로 개질할 때에 체적수축이 생긴다. 이때 그림4(a) 중의 파선에서 나타냈듯이 SiO_2 개질층은 만곡하고, 개질층 저부의 실리콘수지와와 계면에 큰 인장응력이 생긴다. 그러나 실제로는 개질층은 실리콘수지와 PC 강성에 의해 평면으로 교정되기 때문에 SiO_2 개질층의 최표면에 큰 인장응력이 발생하는 것으로 된다. 그리고 이

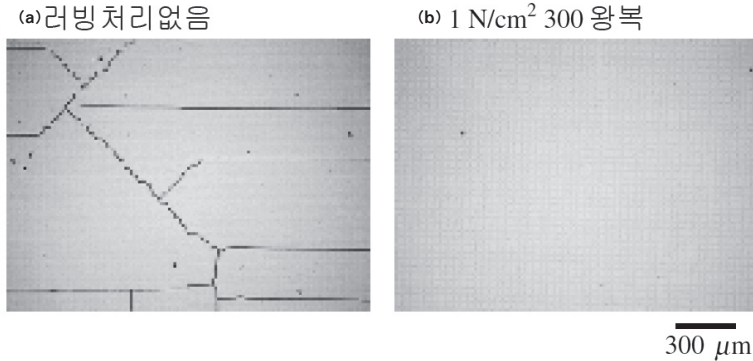


그림5 스틸 러빙 처리의 유무에 의한 내열성시험후의 시료표면 광학현미경 사진

표면에 적은 하중과 스크래치 혹은 기판의 열팽창 등이 더해지면 그림4(b)에 나타났듯이 표면에 마이크로 균열이 생기게 된다. 마이크로 균열은 깊이 방향으로 성장해서 개질층을 관통해서 응력이 해방되면 균열을 정점으로 하는 융기가 생긴다고 생각된다(그림4(c)).

3.2 러빙(rubbing) 처리에 의한 내열 상

내열성시험시에 발생하는 균열을 억제하기 위해서는 그림4(a)에 나타난 최표면(最表面)에 생기는 인장응력을 저감하는 뭔가의 기계적인 처리를 행하는 것이 좋다고 추측된다. 그래서 가능한 간편한 방법으로서 레이저 조사 후에 스틸 울(steel wool)에 의한 표면 러빙 처리를 행했다.

그림5에 러빙 처리를 행한 후에 120°C 3 h의 내열성시험을 행한 경우의 광학현미경 사진을 나타냈다. 그림5(a)의 러빙 처리를 행하지 않는 시료에 대해서 그림5(b)의 하중 1 N/cm²에서 300왕복의 러빙 처리를 행한 시료에서는 러빙이 완전히 억제되었다. 러빙 처리에 의해 SiO₂ 개질층의 표면에는 최대 높이(R_{max})가 약 50 nm 흠이 형성되었다. 이 흠이 표면 응력을 저감하도록 작용했다고 생각된다. 또 러빙 처리에 의한 SiO₂ 개질층의 두께감소는 보이지 않았다. 또 헤이즈는 0.13%이고 러빙 처리전의 0.12%와 거의 바뀌지 않고, 광학특성 열화는 보이지 않았다. 표1에 러빙 처리에 의한 균열억제의 효과를 정리했다. 표1(a)는 레이저 조사시간이 30 s, 표1(b)는 90 s의 경우이다. 레이저 조사시간이 길고, 즉 SiO₂ 개질층이 두꺼울수록 또 내열성시험의 온도가 높을수록 보다 큰 하중에서 러빙 처리를 행하는 것에 의해 균열이 억제되었다. 메쉬 마스크를 사용하지 않는 경우는 메쉬 마스크를 사용한 경우에 비교해서 보다 큰 하중에 의해 균열이 억제되었다. 그러나 2 N/cm²보다 큰 하중에서는 시료표면에 찰상흔이 보이게 되었다.

4. ArF 레이저에 의한 초발수성의 부여

실리콘 고무는 상기 검토에서 사용한 실리콘수지와 같은 조성계 재료이다. 이 실리콘 고무에 F₂ 레이저를 조사하는 것에 의해 실리콘 고무표면의 융기와 표면개질에 의해 SiO₂ 마이크로렌즈를 제작할 수 있는 것이 보고되어 있다⁸⁾. 그리고 2차원 단층배열의 SiO₂ 미소구를 구면렌즈로서 사용해서 레이저 광을 미소구 바로아래의 실리콘 고무 중에 형성되는 초점근방을 선택적으로 광 개열시키는 것에 의해 실리콘 고무의 조성은 유지한 채 주기적인 미세융기구조의 형성이 가능으로 되고, 또 이 표면은 물방울 접촉각이 150°를 넘는 초발수성이 발현하는 것도 보고되어 있다^{9~11)}.

그래서 그림6에 나타낸 광 프로세스 만에서 실리콘 고무시트상에서 얻어진 미세구조를 실리콘 수지상에서 실현하고, 고경도와 초발수성을 겸해 가지는 표면을 제작하는 방법을 검토했다. 실리콘 수지를 형성한 PC상에 실리콘 고무를 0.8 μm 정도의 두께로 도포하고, ArF 레이저와 SiO₂ 미소구의 렌즈효과에 의해 주기적 미세구조를 형성한다. 그리고 F₂ 레이저에 의해 실리콘 고무층과 실리콘 수지층의 일부를 동시에 SiO₂로 개질해서 경질화와 접합을 행한다는 것이다. 우선 PC상에 아크릴 프라이머와 실리콘 수지를 도포해서 열풍식 건조노중에서 경화 처리를 행했다. 이 표면에 크실렌으로 5배로 희석해서 경화제를 첨가한 액상실

표1 러빙처리에 의한 균열억제효과

(a) Irradiation time 30 s (SiO₂ thickness: 620 nm)

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	×	×	×	×	×	×
0.1	×	×	×	×	×	×
0.5	○	○	×	○	×	×
1	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○

(b) Irradiation time 90 s (SiO₂ thickness: 1040 nm)

Load (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mesh	50 μm	300 μm	No mesh
0	×	×	×	×	×	×
0.1	×	×	×	×	×	×
0.5	○	×	×	×	×	×
1	○	○	×	○	×	×
2	○	○	○	○	×	×

○: No crack ×: Crack

리콘 고무(신에츠화학, KE-106)를 스펀코팅해서 도포했다. 실리콘 고무의 경화 후에 100°C 2 h의 열처리에 의해 희석용매의 크실렌을 휘발시켰다. 이어서 직경 2.5 μm의 SiO₂ 미소구를 실리콘 고무막상에 2차원적으로 배열시키고, ArF 레이저(Coherent COMPex pro110)를 조사했다. 단일펄스의 레이저 플루언스는 10 mJ/cm², 펄스반복주파수 1 Hz, 조사시간은 3, 10, 30 및 60 min으로 했다.

그림7에 ArF 레이저의 조사시간 60 min에 의해 형성된 미세구조의 AFM상을 나타냈다. 그림7(a)는 시료표면의 3차원(3D) 관찰

상이고, 그림7(b)는 3D관찰상 중에 나타난 라인에 따른 단면프로파일이다. 용기높이가 균일하지 않지만, 최대높이가 1 μm를 넘는 미세구조가 형성되었다. 표2에 실리콘 고무층의 두께 및 ArF 레이저의 조사시간과 물방울 접촉각의 관계를 나타냈다. 실리콘 고무의 막 두께가 증가할수록, 또 레이저 조사시간이 길수록 물방울 접촉각이 증대하는 것이 명확하게 되고, 실리콘 고무두께가 765 nm에서 ArF 레이저의 조사시간 60 min(광자투입에너지 36 J/cm²)일 때에 물방울 접촉각 154°를 얻었다.

이상과 같이 실리콘 수지상에 형성한 실리콘 고무층에서 초발수

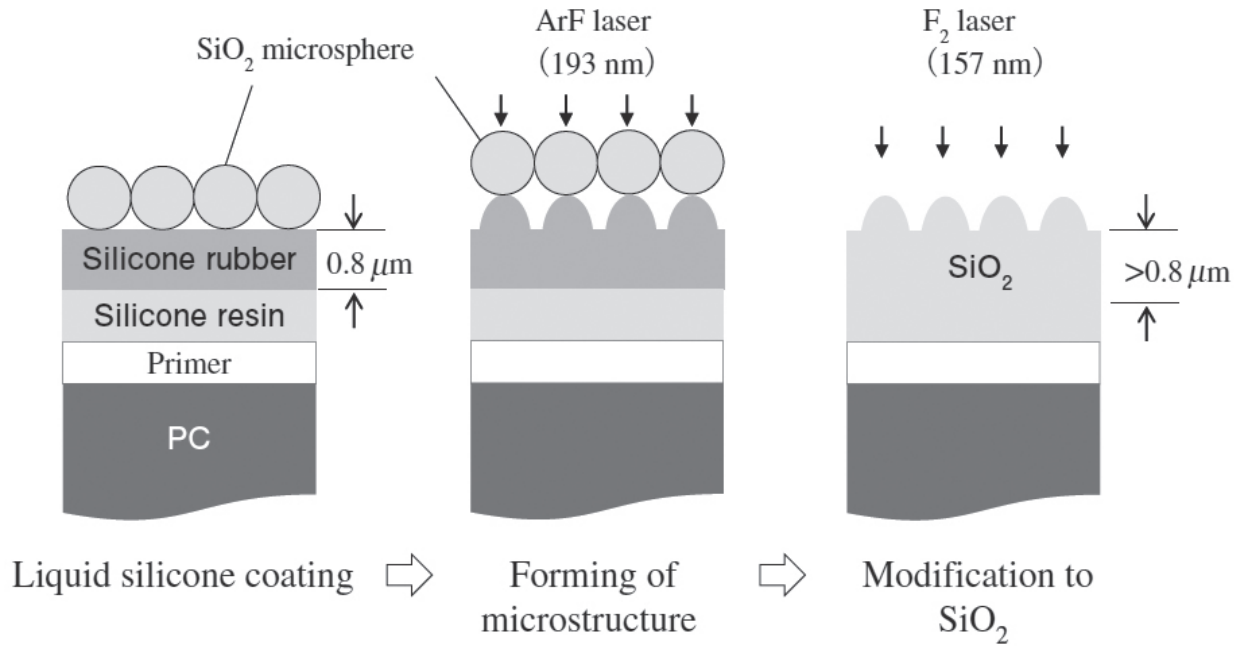
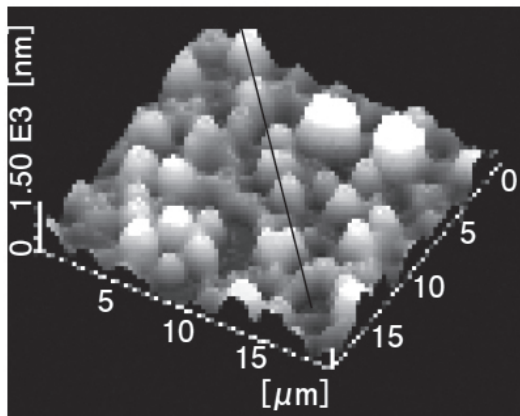


그림6 초발수 · 고경도표면의 형성프로세스

(a) 3D 관찰상



(b) 3D 관찰상중의 라인에 따른 단면 프로파일

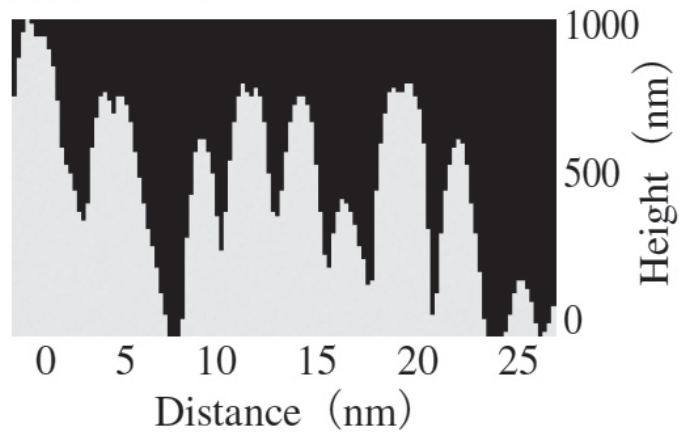


그림7 ArF 레이저 60 min의 조사에 의해 형성된 미세구조의 AFM상

표면을 제작할 수 있었지만, 이 표면에 F₂ 레이저를 조사해서 SiO₂로 개질하면 물방울 접촉각이 40~60°의 친수성에 크게 변화했다. 미세구조형성전의 실리콘 고무도포 막 표면의 물방울 접촉각은 108°이었다. 이것에 비해 미세구조형성 후는 154°로 초발수성을 나타냈지만, 이것은 복합표면의 접촉각을 정의한 Cassie-Baxter모델¹²⁾에 따른 것이라고 생각된다. 한편 F₂ 레이저 조사에 의해 형성된 SiO₂ 평탄면의 물방울 접촉각은 43°로 측정되었다. 따라서 F₂ 레이저 조사 후는 표면조도에 의한 물방울 접촉각을 정의한 Wenzel모델¹³⁾로 이행한 것이라고 생각된다. Wenzel모델에 의하면 평탄면의 접촉각이 90°를 경계로 큰 경우는 보다 발수성에, 적은 경우는 보다 친수성으로 된다고 된다. 그러나 표면적이 50%이상 증가하는 거칠기를 형성하는 것에 의해 Cassie-Baxter모델로 이행시켜, 초발수성을 발현할 수 있는 가능성도 있다¹⁴⁾. 이후, 미소구의 직경을 적게 하는 것과 소수성관능기에 의한 화학수사 등을 겸용하는 것에 의해 초발수성과 투명성 그리고 고경도를 양립할 수 있는 것이라고 생각된다.

5. 결론

F₂ 레이저에 의한 실리콘 수지의 개질에서 메쉬 마스크를 사용하는 것에서 SiO₂의 균열내성이 향상했지만, 더욱더 스틸 울에 의한 러빙 처리를 행하는 것에 의해 내열성도 향상하는 것을 발견했다. 또 이것에 의해 양산 차에 적용 가능한 고경도 · 고내구의 PC창재를 실온 · 대기압 하에서 제작할 수 있는 것이 나타났다. 그리고 PC창재의 스마트화를 위해 실리콘 수지상에 형성한 실리콘 고무막상에 SiO₂ 미소구를 단층에서 배열시켜 ArF 레이저를 조사해서 주기적 미세용기구조를 얻었다. 그 결과 물방울 접촉각은 150°이상의 초발수성을 발현할 수 있었다.

표2 실리콘 고무층 두께 및 ArF 레이저 조사시간과 물방울 접촉각의 관계

Thickness (nm)	ArF laser irradiation time (min)			
	3	10	30	60
910	127	135	—	—
765	108	124	145	154
415	127	127	140	—



장래, 진공자와 레이저 조사에 의해 제조된 수지제 프론트 글라스가 기계식 창 닦는 장치(와이퍼장치)를 배제하고, 경량성과 디자인성을 양립한 환경에도 우수한 재료로서 적용되어 가는 것을 기대한다.

참고문헌

1. U. S. Department of ENERGY: Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability, Advanced Combustion and Emission Control Tech Team Roadmap (2013).
2. Arthur D. Little (Japan), Inc.: Study of the development guidelines for structural engineers and structural material related to the body weight reduction (2015).
3. M. E. Nichols and C. A. Peters: Polymer Degradation and Stability 75 (2002) 439.
4. D. Katsamberis, K. Browall, C. Iacovangelo, M. Neumannc and H. Morgner: Progress in Organic Coatings 34 (1998) 130.
5. Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri and N. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 072703.
6. H. Nojiri and M. Okoshi: J. Appl. Phys. 55 (2016) 122701.
7. M. Okoshi: Denki Gakkai Ronbunshi C 135 (2015) 1071.
8. H. Takao, H. Miyagami, M. Okoshi and N. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 1808.
9. M. Okoshi and W. S. Pambudi: Appl. Phys. Express 9 (2016) 112701.
10. H. Nojiri, W. S. Pambudi and M. Okoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 072002.
11. 大越昌幸: レーザー研究 45 (2017) 642.
12. A. Cassie and S. Baxter: Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 546.
13. R. N. Wenzel: Indust. Eng. Chem. 28 (1936) 988.
14. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma and H. Zhou: J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 13458.