

UV 레이저를 이용한 폴리머 표면의 마이크로-나노 표면 개질에 대한 연구

A Study on Micro-nano Surface Modification of Polymer using UV Laser

*오재용¹, #신보성², 박덕수³

*J. Y. Oh¹, #B. S. Shin(bosung@pusan.ac.kr)², D. S. Park³

¹ 부산대학교 대학원, ² 부산대학교 ERC/NSDM, ³ 부산대학교 바이오피지오 센서기술연구센터

Key words : UV Laser, Surface Modification, PI(Polyimide), PEN(Polyethylene naphthalate), Contact angle

1. 서론

폴리머의 표면 개질은 소수성, 친수성, 접착성 등의 특성을 변화시키기 위한 목적으로 많이 연구되고 있으며 화학적 방법, 플라즈마 방법, 이온 주사 방법, 레이저에 의한 방법 등이 주로 사용되고 있다. 이 중 레이저에 의한 방법은 폴리머 분자와 광자 간의 광화학적(photo-chemical) 반응을 이용한 것으로 일반 대기 중에서 이루어지며 화학 용액을 쓰지 않고 세정 등의 별도의 추가 공정이 필요 없기 때문에 공정이 간단하고 친환경적이다.¹⁻⁶

레이저와 폴리머 재료의 반응은 광화학적 현상과 광열적(photo-thermal) 현상으로 이루어진다. 폴리머 재료는 화학적 합성에 의한 고분자 물질로 분자 결합력이 특정 파장의 광자 에너지 보다 낮은 경우 광자에 의해 분해될 수 있으며 이러한 현상을 레이저 가공적 측면에서 광화학적 어블레이션이라 한다. 광화학적 어블레이션은 버(burr), 데브리스(debris) 등의 가공 결함을 발생시키지 않아 폴리머 재료를 정밀하게 가공할 수 있게 한다. 반면 광열적 현상은 재료에 매우 높은 에너지의 레이저가 조사 될 때 열영향에 의해 녹거나 기화되는 현상으로 버와 데브리스가 많이 생성되어 가공 정밀도가 저하된다.^{2,7}

본 논문에서는 폴리이미드(polyimide, PI)와 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN) 표면에 광화학적 어블레이션이 유도되기 시작하는 임계값 근처의 매우 낮은 에너지의 UV 레이저를 조사하여 표면을 개질하고자 하였으며 이를 실험적으로 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 UV 레이저는 DPSS(Diode Pumping Solid State) 타입으로 파장 355 nm, 펄스폭 20 ns 그리고 빔 모드는 TEM₀₀ 이다. 시스템 구성은 Fig. 1 과 같다. 공진기에서 발진된 레이저는 어테뉴에이터(attenuator)에 의해 파워가 조절되고 조리개와 빔익스팬더(beam expander)를 거쳐 스캐너(scanner)로 입사되며 F-θ 렌즈를 통해 재료의 표면에 포커싱(focusing)된다. 빔직경(spot size)은 약 100 μm로 조정하였으며, 10 μm 간격으로 중첩하여 레이저 플루언스를 변화시키며 레이저를 시편에 조사하였다. 실험은 대기 중 실온 상태에서 이루어졌다. 사용된 PI 는 Shin-Etsu 제품이며 PEN 은 SKC 에서 생산된 필름이다.

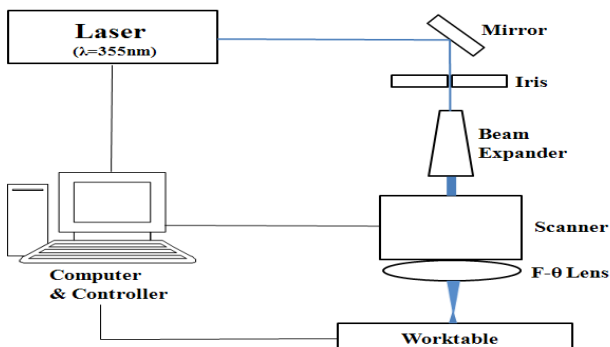


Fig. 1 Schematics of UV laser machining system

3. 결과 및 고찰

3.1 PI 표면 개질

UV 레이저에 의해 개질된 PI 의 표면을 SEM 으로 관찰하였다. Fig. 2 는 광화학적 어블레이션이 발생하는 임계값 근처인 53.1 mJ/cm² 레이저 플루언스(fluence)를 조사하였을 때 PI 의 표면 사진이다. PI 표면 층에서 박피가 벗겨지는 듯한 현상이 관찰되었으며 두께 방향으로 여러 층의 박피가 동시에 벗겨지며 솟아올라 돌기가 형성되었다. 이러한 현상은 무정형 고분자의 특성과 제조과정에서의 분자 배향으로 인한 분자 사슬 간 거리 혹은 자유체적의 증가로 판단된다.

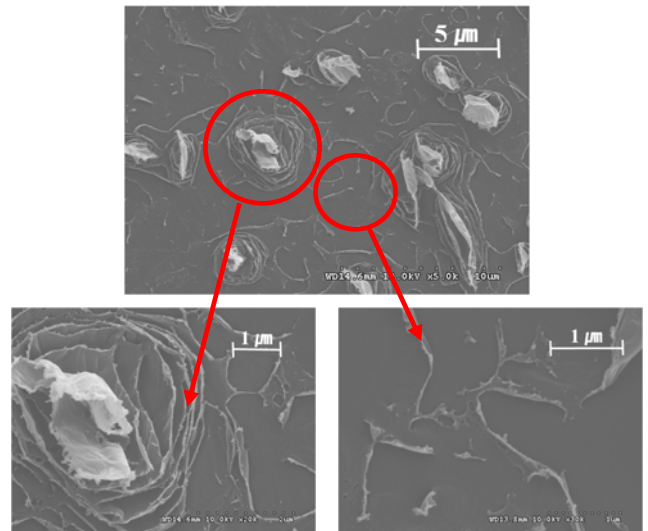


Fig. 2 SEM images of PI surface modified by UV laser at laser fluence of 53.1 mJ/cm²

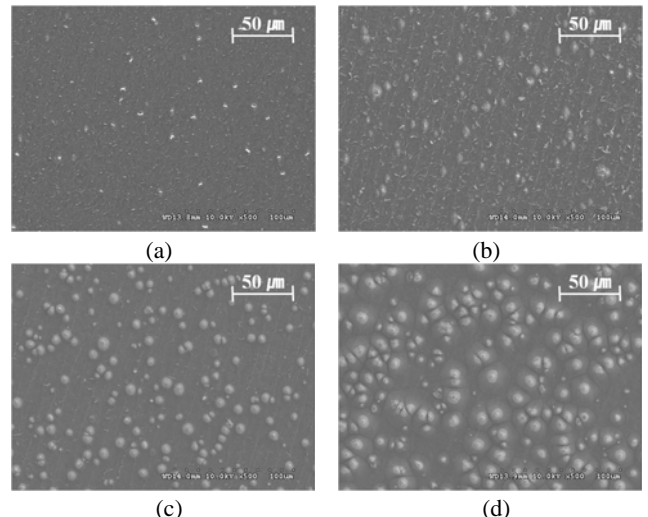


Fig. 3 PI surface modified by UV laser according to the laser fluence of, (a) 53.1 mJ/cm², (b) 69.4 mJ/cm², (c) 94.5 mJ/cm² and (d) 136 mJ/cm²

즉 PI 제조시 전단 응력 방향으로의 분자 배향에 의해 두께 방향으로 분자 간 결이 형성된 곳과 무정형 고분자의 특성상 불규칙하게 분자 사슬이 얽히면서 굴곡 등에 의해 분자 사슬간 결합이 약한 곳에서 광화학적 어블레이션이 야기되어 박피 현상으로 나타난 것이다.

Fig. 3은 레이저 플루언스에 따른 PI의 표면 변화를 측정된 것이다. 레이저 플루언스가 높을수록 표면에 박피 현상이 두드러지게 나타났으며 형성된 마이크로 돌기의 수가 많고 돌기의 크기 또한 증가하였다. 이는 레이저 플루언스가 높을수록 광화학적 어블레이션에 의한 표면 박리가 많이 일어나기 때문이며 53.1 mJ/cm²에서 돌기의 크기는 약 3 μm였으며 136 mJ/cm²일 때는 약 10 μm 크기의 돌기가 형성되었다.

Fig. 4는 레이저 플루언스에 따라 개질된 표면의 PI에 대하여 접촉각을 측정된 것이다. 개질되지 않은 PI 표면의 접촉각은 약 80°였으며 높은 레이저 플루언스에 의해 표면 개질이 많이 이루어질수록 접촉각은 줄어들어 40°까지 감소되었다.

3.2 PEN 표면 개질

UV 레이저에 의해 개질된 PEN 필름의 표면을 SEM 측정하여 관찰하였다. PEN의 경우 레이저 플루언스 60 mJ/cm² 이상에서 표면 형상의 기하학적 변화 없이 재료가 팽창하며 PI와는 달리 국부적으로 녹는 듯한 현상이 관측되었다. PEN 재질은 PI와는 다른 반결정성 고분자로 녹는점 Tm 이전에 유리전이 온도 Tg를 갖기 때문에 실제로 이 현상은 레이저에 의하여 유리전이 온도 이상으로 가열된 PEN 재질의 결정화가 이루어지는 것으로 판단된다. 100 mJ/cm² 이상의 레이저 플루언스에서는 표면에 수백 나노 크기의 미세한 나노 돌기가 형성되기 시작하였으며 그 현상을 SEM 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5(a)는 112 mJ/cm²으로 조사하였을 때 PEN 표면으로 200~300 nm 크기의 돌기가 형성되었으며 (b)는 124 mJ/cm²일 때이며 약 500 nm 크기의 돌기가 형성되었다. 레이저 플루언스가 높아질수록 나노 돌기의 수와 크기는 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 약 200 mJ/cm² 이상에서는 재료가 녹아 변형이 심하거나 광열적 어블레이션이 발생하여 광화학적 표면 개질을 관찰할 수 없었다. 표면 개질이 나타나는 레이저 플루언스 영역에서 PEN 표면의 접촉각 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 소수성 재질인 PEN은 표면 개질 전 약 107°의 접촉각을 나타내었으며 표면 개질 후 68°까지 낮아졌다.

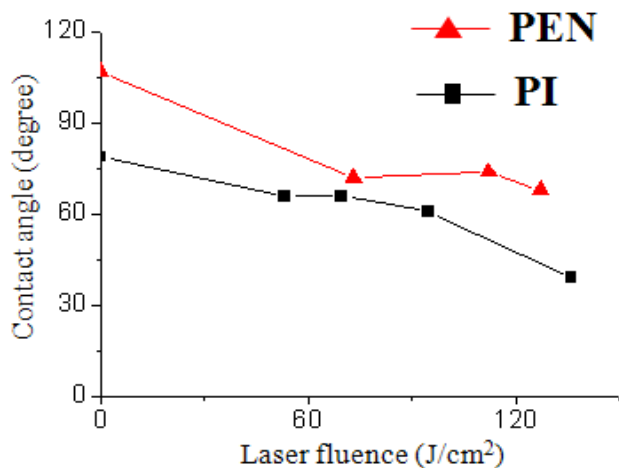


Fig. 4 Measured contact angle of water for PEN and PI surface with laser fluence variation

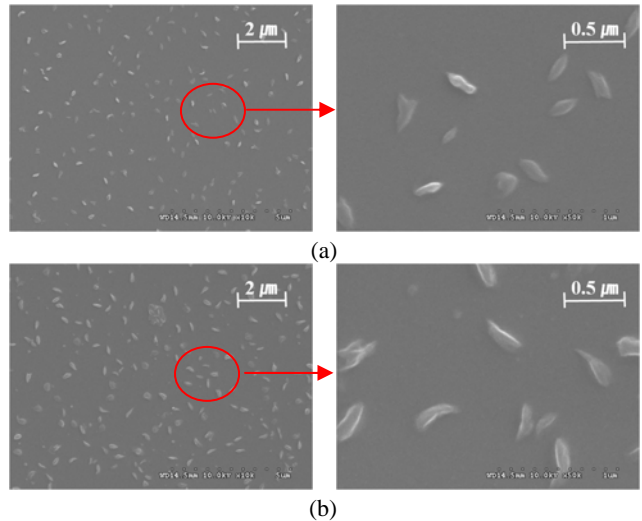


Fig. 5 PEN surface modified by UV laser according to the laser fluence of, (a) 112 mJ/cm² and (b) 124 mJ/cm²

4. 결론

본 논문에서는 355nm UV 레이저를 이용하여 PI와 PEN 재료에 대하여 마이크로-나노 스케일의 표면 개질을 수행하였으며 접촉각을 측정함으로써 표면 특성을 실험적으로 분석하였다. PI의 경우 레이저 플루언스 50 mJ/cm² 이상에서 광화학적 어블레이션에 의한 표면 박리 현상이 관측되었으며 여러 층의 박리된 표면이 솟아올라 마이크로 크기의 돌기를 형성하기도 하였고, 접촉각은 40°까지 낮아졌다. PEN의 경우 약 100 mJ/cm² 이상에서 표면에 나노 돌기가 형성되었으며 접촉각은 68°까지 낮아졌다.

후기

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 20090090157).

참고문헌

1. 김지현, 박강수, 신보성, 고중수, “UV 레이저를 이용한 선택적 폴리이미드 표면 개질”, 한국 MEMS 학술대회, 9, 378-381, 2007.
2. 오재용, 신보성, “355nm UV 레이저 가공에 의한 폴리이미드의 광화학적 및 광열적 어블레이션에 관한 연구”, 한국정밀공학회지, Vol.24, No.4, 147-152, 2007.
3. Lu, G. H., Li, M., Yin, J., Zhu, Z. K., and Wang, Z. G., "Polyimide Surface Modification y Pulsed Ultraviolet Laser Irradiation with Low Fluence" Journal of Applied Polymer Science, **82**, 2739-2743, 2001.
4. 최성창, 김현주, 고석근, “이온 보조 반응법을 이용한 금속과 고분자의 접촉력 향상”, 한국진공학회지, Vol.7, No.3, 221-228, 1998.
5. 신성권, 송현승, 이천, “Nd:YAG 레이저를 이용한 PDMS 표면의 친수성 표면 개질”, 한국전기재료학회 하계 학술대회, 103-104, 2005.
6. 박중수, 장진해, “투명한 공중합체 폴리이미드 필름의 합성 및 특성 연구(II)”, Polymer, Vol.33, No.4, 313-318, 2009.
7. 신동식, “KrF 엑시머 레이저 빔을 이용한 폴리머의 가공시 광화학 반응기구에 관한 연구”, 연세대학교 대학원 박사학위 논문, 2005.