

다양한 레이저(CW~FS)를 이용한 폴리머 박막의 탄화현상 해석

안대환, 박병구, 김동식

포항공과대학교 기계공학과

Analysis of Carbonization of Polymer Thin Film Using Various Lasers

Daehwan Ahn, Byounggu Bak, Dongsik Kim

Department of Mechanical Engineering

Abstract

The process of thermal-degradation of thin-film polymer is studied in this work for various laser sources from CW to fs. Samples composed of a thin polymer layer sandwiched between two glass plates are irradiated by the lasers and the threshold irradiance of polymer carbonization is experimentally measured. In the numerical analysis, the transient temperature distribution is calculated and the number density of carbonization in the polymer layer is also estimated. It is shown that pulsed lasers can result in more uniform distribution of temperature and carbonization than the CW laser.

Key Words: Carbonization, Laser processing, Polymer, Pyrolysis, Thermal-degradation

1. 서론

다양한 폴리머 소재는 산업 및 일상생활에 많이 사용되고 있으며, 폴리머 재료와 레이저간의 상호작용에 대해 다양한 시각에서 연구가 진행 중이다. 폴리머 어블레이션과 관련된 연구에서는 열적 거동 및 주요한 화학적 반응 현상들이 규명되었다.¹⁻⁵ 임계 어블레이션 플루언스보다 낮은 플루언스의 레이저가 폴리머에 조사될 시에는 열반응으로 인해 부분적으로 탄화가 발생하는 것으로 알려져 있다.⁶

일반적으로 폴리머는 일정 온도이상에서 열분해(thermal-degradation)를 통해서 약한 화학결합이 끊어져 유실되는 반응이 일어난다. 특히, 무산소 환경에서 이루어지는 열분해 반응(pyrolysis)은 유기물의 기본 구성원소인 탄소로 이루어진 결합물을 최종 결과물로 생성하게 된다.⁷⁻⁹ 탄화된 폴리머는 원래 소재와 다른 광학적, 열적 특성을 가지게 되므로 레이저를 이용하여 부분적으로 폴리머 박막을 탄화시켜 그 성질을 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 연속파(continuous wave)에서부터

펨토초(femto-second) 펄스폭을 지니는 다양한 레이저를 폴리머 박막에 조사하고 탄화반응을 일으키는 임계 레이저 강도를 측정하였다. 이를 바탕으로 1차원 열전달 계산을 수행하여 각 레이저 광원의 펄스폭 및 파장 특성이 폴리머 박막의 탄화반응에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구에서 사용된 폴리머 재료에 대한 열무게분석(TG/DTA)을 수행하였다. 분당 10°C 씩 시료의 온도를 올리면서 일어나는 질량의 변화를 측정하였을 때 Fig. 1의 TG에서와 같이 약 400°C에서 급격한 열분해가 일어나는 것을 알 수 있으며, 이러한 열분해 반응에 의해서 폴리머 재료의 탄화가 일어나게 된다.

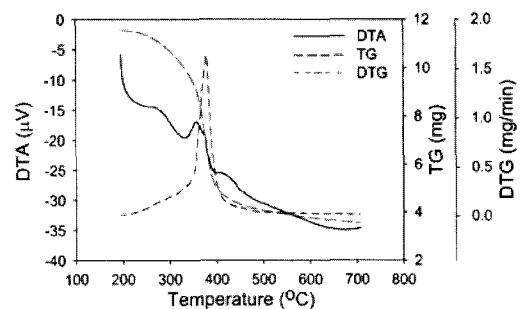


Fig. 1 TG/DTA results for the polymer sample.

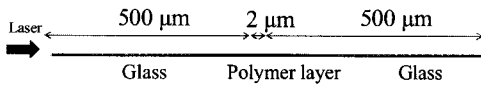


Fig. 2 Calculation domain.

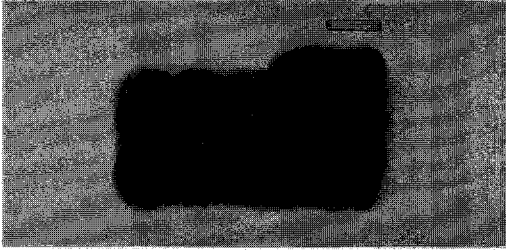


Fig. 3 Optical microscope image of carbonization (scale bar: 10 μm).

2. 수치모델링 및 실험

다양한 레이저 빔이 폴리머에 조사될 때 시편의 온도를 예측하기 위하여 일차원 수치해석을 수행하였다. Fig. 2와 같이 500 μm의 유리판 사이에 두께 2 μm의 폴리머 박막이 위치하고 있고, Glass를 투과하여 폴리머 박막의 좌측 경계면에 레이저가 조사되도록 하였다. 각 재료간의 경계지점의 격자 크기는 0.5 nm로 조밀하게 설정하여 급격한 온도변화에 대응하도록 하였다. 연속파~펄스 레이저의 경우, 지배방정식은 다음과 같다.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q - j_c L_c \quad (1)$$

$$Q = (1-R)\alpha I_0 e^{-\alpha z} F(t) \quad (2)$$

$$F(t) = \begin{cases} -\frac{1}{\tau_p} |t - \tau_p| + 1 & 0 < t < 2\tau_p \\ 0 & 2\tau_p < t \end{cases} \quad (3)$$

$$j_c = N_0(1-n)k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (1-n)k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (5)$$

$$\vec{n} \cdot (k_g \nabla T_g - k_p \nabla T_p) = 0 \quad (6)$$

$$T_g = T_p = 300 \text{ K} \quad (t=0) \quad (7)$$

식 (1)은 탄화(carbonization)를 고려한 에너지 평형

식이다(ρ : 밀도, C_p : 비열, t : 시간, T : 온도, k : 열전도도, L_c : 탄화잠열). 박막에 조사되는 레이저 빔의 흡수에 따른 발열량(Q)은 식 (2)와 같다(R : 표면반사율, α : 흡수계수, I_0 : 레이저 출력). 식 (3)에서 $F(t)$ 는 레이저 에너지의 시간 분포함수로 τ_p 를 펄스폭(pulse width)으로 가지고 최대값이 1이며 $2\tau_p < t$ 에서 값이 0이 되는 삼각파로 설정하였다. 한편, 온도에 따른 탄화 반응률(j_c)은 Arrhenius 식의 형태로 식 (4)을 통해서 계산되며,^{10,11} 광흡수는 발색단(chromophore)에 의해서 이루어지고, 흡수된 열에너지에 의해서 폴리머 단위체(monomer)의 분해는 식 (5)와 같이 표현된다(N_0 : 초기 단위체 수 농도, n : 분해된 단위체 비율, k_0 : pre-exponential 요소, E_a : 활성화에너지, k_B : Boltzmann 상수). 유리판의 양쪽 끝은 단열 경계조건을 적용하였고, 유리판과 폴리머 경계면에서는 식 (6)과 같이 유리판 온도(T_g)와 폴리머 온도(T_p)에 대해서 연속조건을 적용하였다. 식 (7)과 같이 $t = 0$ 의 초기조건은 상온 300 K로 설정하였다.

$$Q = \alpha_{eff} I \quad (8)$$

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -\alpha_{eff} I \quad (9)$$

$$I(0, t) = (1-R)I_0 \times F(t) \quad (10)$$

$$\alpha_{eff} = \sigma_{12}(n_1 - n_2) + \sigma_{23}n_2 \quad (11)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\sigma_{12}}{h\nu} I(n_1 - n_2) + \frac{n_2}{t_{21}} \quad (12a)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{\sigma_{12}}{h\nu} I(n_1 - n_2) - \frac{\sigma_{23}}{h\nu} I n_2 - \frac{n_2}{t_{21}} + \frac{n_3}{t_{32}} \quad (12b)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_0 \quad (12c)$$

Table 1 Material properties and parameters used in the calculation

ρ_p (kg/m ³)	885	E_a (eV)	1
$C_{p,p}$ (J/kgK)	1466	k_0 (s ⁻¹)	5×10^{15}
k_p (W/mK)	0.15	σ_{12} (m ²)	2.7×10^{-23}
ρ_g (kg/m ³)	2235	σ_{23} (m ²)	2.7×10^{-23}
$C_{p,g}$ (J/kgK)	710	t_{21} (ps)	30
k_g (W/mK)	1.13	t_{32} (ps)	70
L_c (J)	3×10^{-18}	n_0 (m ⁻³)	6×10^{27}
N_0 (m ⁻³)	6×10^{27}		

Table 2 Absorption coefficient and carbonization threshold for various laser sources

Pulse width	Rep. (Hz)	λ (nm)	α (m^{-1})	I_{th} (W/m^2)
CW	.	488	6.1×10^5	0.2×10^9
NS(6 ns)	10	532	1.6×10^5	2.0×10^{13}
PS(120 ps)	10	532	1.6×10^5	6.0×10^{14}
FS(30 fs)	90 M	800	1.6×10^5	6.0×10^{13}
FS(50 fs)	10 k	800	1.6×10^5	3.0×10^{16}

특히, 펨토초 레이저에 의한 폴리머 박막의 열전달 계산을 위해서는 식 (8)의 발열항을 이용하며, 레이저 강도(I)는 공간(x)과 시간(t)의 함수가 된다. 레이저 진행방향에 따른 광흡수는 식 (9)와 같이 Beer 법칙에 의해서 표현되었으며, 박막 표면에서의 레이저 강도는 식 (10)과 같다. 흡수계수는 발색단의 에너지 준위에 대한 분포에 따라 달라지게 되는데, 이러한 분포에 따른 유효 흡수계수는 식 (11)과 같이 정의된다. 기존 연구^{10,12}에서 폴리머와 같은 비전도체와 펨토초 레이저 간의 상호작용은 에너지 준위를 3단계로 구분하여 해석하는 방법이 알려져 있다. 각 준위에 포함된 수 농도를 n_1, n_2, n_3 로 표현하였고, 레이저가 조사되면 바닥상태의 n_1 에서 n_2 로 n_2 에서 n_3 로 전이되는 것으로 가정하였다. σ_{12}, σ_{23} 는 각 준위 사이의 천이확률을 나타내는 cross-section이며, τ_{21}, τ_{32} 는 각 천이에 해당되는 nonradiative relaxation time scale이다. 여기에서 자극 방출(stimulated emission)은 무시되었으며, 식 (12)로부터 레이저가 조사될 때 낮은 준위($n_l = n_0$)에서 들뜬 상태(excited state)로 전이되는 양을 계산하였다(h : Planck 상수, ν : 진동수).¹⁰

본 연구에서는 주로 polyimide로 구성된 폴리머 베이스에 녹색 안료가 혼합된 재료를 이용하였다. 사용된 레이저 광원의 파장, 펄스폭 및 반복율은 Table 2에 정리하였다. 연속파 레이저는 488 nm의 파장을 가지는 Ar-ion 레이저를 대상으로 하였으며, 나노초 레이저는 532 nm 파장을 가지는 2nd harmonic Q-switched Nd:YAG 레이저를 사용하였으며, 피코초 레이저는 532 nm 파장의 mode-locked picosecond Nd:YAG 레이저를 대상으로 하였으며, 펨토초 레이저는 800 nm 파장의 Ti:Sapphire을 대상으로 하였다. 폴리머 시편

에 각 레이저가 조사될 때, 입사되는 레이저 에너지 대비 투과하는 레이저 에너지를 측정하여 투과율을 측정하였고, Table 2에서의 흡수계수는 이러한 투과율을 Beer 법칙을 바탕으로 2 μm 의 두께를 기준으로 환산한 값이다. 연속파부터 피코초 레이저의 경우에는 이러한 흡수계수를 그대로 사용하였고, 펨토초의 경우에는 앞에서 서술한 바와 같이 유효 흡수계수에 의해서 레이저 에너지 흡수를 계산에 반영하였다. 또한, 실험적으로 각 레이저 광원에 대하여 레이저 강도를 달리 하면서 탄화반응이 일어나는 임계 레이저 강도(I_{th})를 측정하였다. 임계 레이저 강도 이상으로 에너지가 조사되면 Fig. 3과 같이 폴리머가 탄화되며, 후방에서 조명시에 녹색 폴리머 재료가 검게 탄화되어 불투명하게 된다. 계산에 사용된 폴리머 및 유리기관의 물성 및 수치모델링에 사용된 값들은 Table 1에 정리하였다. 유리의 물성은 이미 알려진 Soda lime의 값을 사용하였다. 폴리머의 물성중 비열, 열전도율은 3 ω 측정기법¹³을 이용하였다. 본연구에서는 발색단의 수와 폴리머 단위체의 수가 같다고 가정하였으며, 이러한 단위체의 수의 값은 기존 문헌의 PI (Kapton®)의 값을 사용하였다.¹⁰ 탄화잠열의 경우에는 문헌에서 보고된 것이 없으며, 이외의 맞춤형수들도 어블레이션을 기준으로 보고되었다. 본 연구에서는 CW 레이저의 경우를 기준으로 온도결과가 예상 탄화온도 영역에 맞도록 k_0, L_c, E_0 의 값을 반복적인 시행으로 맞추었다. 그리고, NS-FS 경우에는 앞에서 맞춘 값들을 그대로 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

각 레이저 광원을 폴리머 박막에 조사하였을 때, 온도 변화 및 온도 증가에 따른 열분해 반응 비율(n)을 계산하였다. 본 연구에서는 열분해의 결과로 탄화가 일어난다고 가정하여 탄화 반응량은 폴리머 단위체가 분해된 비율(n)과 같다고 가정하였다. 측정된 임계 레이저 강도 및 흡수계수를 수치해석을 위한 입력값으로 사용하여 계산을 수행하였다.

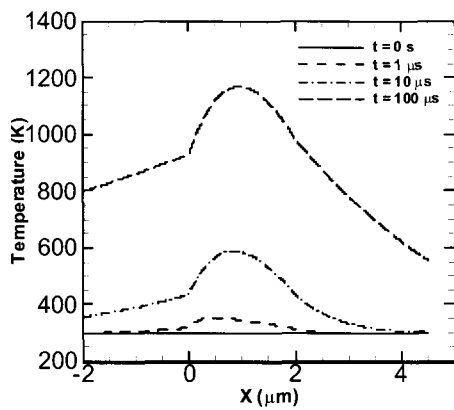


Fig. 4 Calculated temperature distribution without considering bond breaking for the CW laser.

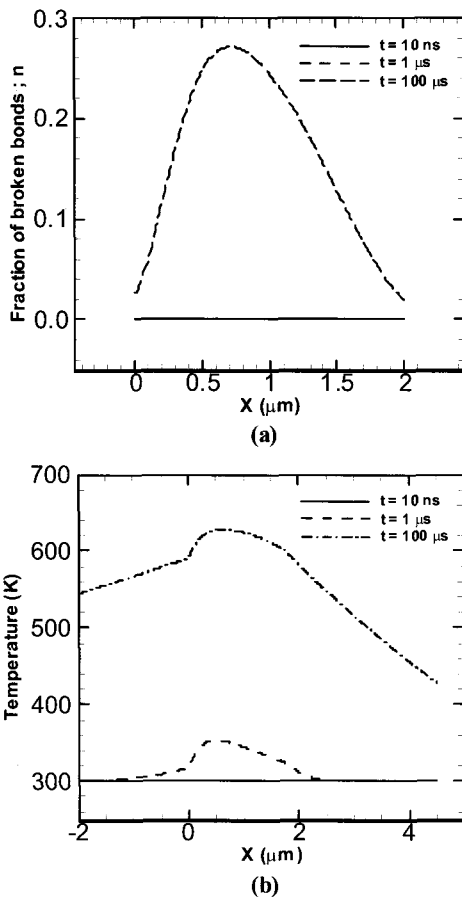


Fig. 5 Calculation results considering bond breaking for the CW laser: (a) temperature distribution, (b) fraction of broken bonds (n).

3.1 연속파 레이저

연속파 레이저가 폴리머 박막에 조사되었을 때의 온도 응답은 Fig. 4, 5와 같이 얻어진다. $x = 0-2 \mu\text{m}$ 에 폴리머 박막이 위치하고 있으며, 시간에 따른 온도 분포의 변화를 나타내었다. Fig. 4에서는 식

(1)의 에너지 평형식에서 탄화에 의한 반응열 항을 무시하였을 때의 결과이다. $100 \mu\text{s}$ 안에 탄화 예상온도 400°C 에 충분히 도달하게 되는 것을 알 수 있다. 탄화 반응열을 고려하여 계산하였을 때는 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. Fig. 5(a)와 같이 유리판 쪽으로의 열전도가 많이 이루어진 온도 분포가 형성되며, 분해된 비율을 표현한 Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 유리판과의 경계면보다 내부에 탄소 결합물이 상대적으로 많이 분포하게 됨을 예상할 수 있다. 이러한 결과는 탄화 예상온도에 도달하는 $30 \mu\text{s}$ 까지 유리판으로 열전도가 발생하여 폴리머 박막의 중심부에서 최대 온도가 형성 되기 때문이다.

3.2 나노초 및 피코초 레이저

낮은 반복율을 가지는 나노초와 피코초의 경우에는 펄스 중첩에 의한 온도상승이 일어나는 것이 아니라 단일 펄스에 의해 온도가 상승하고 동시에 탄화가 이루어지게 된다. 탄화 반응열을 제외하고 계산할 시에는 최대 온도가 수 천 K가 되는 것으로 나타났으며 레이저가 조사되는 과정 중에 탄화 반응을 통해서 상당량의 에너지가 반응열로 소모되는 것으로 생각된다. 탄화 반응열을 고려하여 계산한 결과는 Fig. 6와 같이 나타났다. 한 펄스의 레이저가 조사된 이후에 온도결과는 Fig. 6(a),(c)와 같이 나타났으며 다음 펄스가 들어오는 100ms 후에는 충분히 식어서 온도 중첩이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 나노초와 피코초의 경우 유사한 형태로 열분해 결과가 얻어졌으며 연속파와 비교 시 평균적으로 분해된 비율이 크게 나타나며 표면에서 그 크기가 최대가 되는 차이점을 가졌다. 그리고, 연속파와 비교시 상대적으로 균일하다는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 488nm 파장에 대해서는 광침투깊이(optical penetration depth)가 $1.6 \mu\text{m}$ 인데 반하여 532nm 파장에 대해서는 광침투깊이가 $6.2 \mu\text{m}$ 이므로, 532nm 파장을 가지는 나노초와 피코초 레이저의 경우에 체적 가열(volumetric heating)에 해당하는 가열 특성이 반영되어 x 방향 온도가 균일하게 나타난다. 또한, 수십 나노초 내에 탄화반응이 이루어지기 때문에 유리판으로의 열전도는 온도분포 및 분해 비율에 영향을 미치지 못한다.

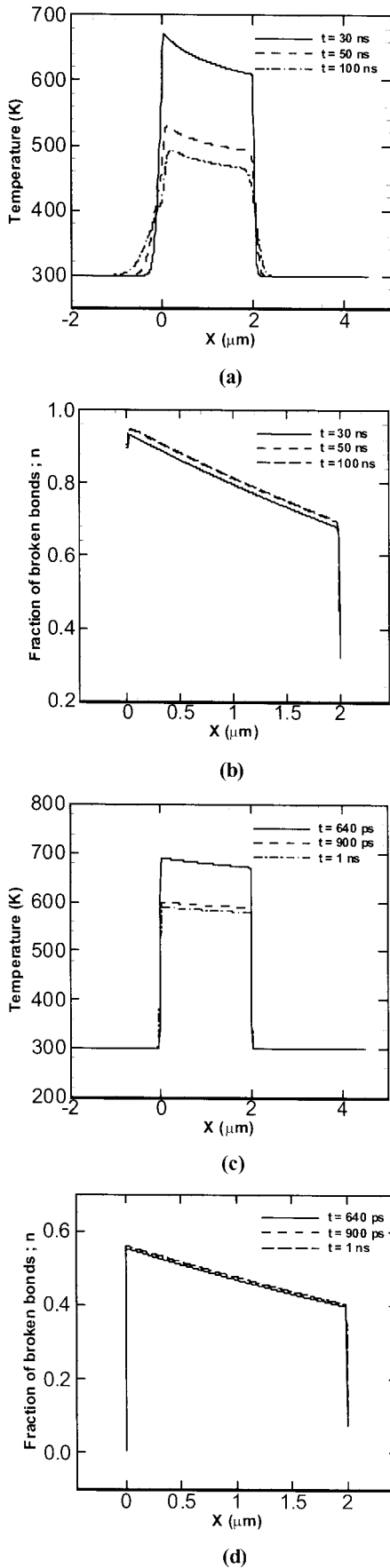


Fig. 6 Calculation results considering the bond breaking: (a) temperature distribution and (b) fraction of the broken bonds after 1 ns-long laser pulse irradiation and (c) temperature distribution and (d) fraction of the broken bonds after 1 ps-long laser pulse irradiation.

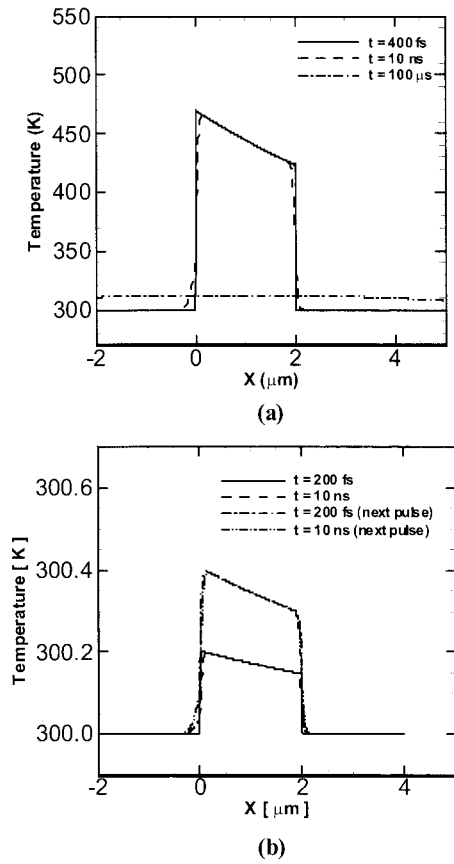


Fig. 7 Temperature distributions by femto-second lasers: (a) 90 MHz, $6.0 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ and (b) 10 kHz, $3.0 \times 10^{16} \text{ W/m}^2$.

3.3 펨토초 레이저

펨토초 레이저의 경우에는 레이저 반복률의 차이에 따라서 다른 온도 결과가 나타난다. Fig.7(a)와 같이 90 MHz의 반복률을 가지는 (펄스에너지가 작은) 펨토초 레이저의 경우에는 중첩효과에 의해 펄스당 0.2 K 씩 온도가 상승하게 되고 약 10 ns 후에 다음 펄스가 조사되기 때문에 점진적인 온도상승을 하게 된다. 이러한 온도 상승폭으로 탄화 예상 온도(400℃)에 도달하기 위해서는 20 μs 이상이 필요하며 연속파의 경우와 마찬가지로 유리판으로의 열전도에 의한 영향이 나타날 것으로 예상된다. Fig.7(b)에서 10 kHz의 반복률을 가지는 펨토초 레이저의 경우에는 펄스당 150

K 온도상승이 이루어지고 다음 펄스가 조사되는 100 μ s 이후에는 유리판으로의 열전도에 의해서 온도가 거의 초기온도 수준으로 낮아진다. 펄스 당 10 K의 온도가 누적되므로 반복되는 펄스에 의해서 탄화 예상 온도에 도달할 수 있지만, 펄스 수가 작은 경우 펄스 중첩효과에 의한 탄화는 일어나지 않는다. 10 kHz 펄스 레이저의 경우, 펄스가 조사되는 순간에 상당 수준의 온도 상승이 일어나므로 나노초나 피코초 레이저와 유사한 탄화특성을 지닐 것으로 예상된다. 즉, 탄화가 상대적으로 균일하게 일어난다. 본 연구에 이용된 조사도 수준에서는 온도 상승률이 크지 않으므로 다광자 효과에 의한 폴리머 분해는 일어나지 않으며 나노초 및 피코초와 같이 열분해 현상에 의해 주로 탄화 기작이 일어나는 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 레이저 광원에 의한 폴리머 박막의 탄화현상을 1차원 수치계산을 위주로 해석하였다. 온도 변화와 함께 폴리머 단위체의 분해된 양을 계산하여 박막내의 탄화된 양의 분포를 예측하였다. 계산을 위해서 각 레이저 광원에 따른 임계 탄화 레이저강도를 측정하였으며 이를 바탕으로 해석을 통해 레이저의 종류에 상관없이 시편의 온도가 탄화온도에 도달하면 탄화가 가능함을 확인하였다. 하지만 구체적인 탄화반응은 각 레이저의 펄스 폭과 파장 특성에 따라서 차이를 보인다. 연속과 레이저의 경우, 주변으로의 열전도 때문에 균일한 온도분포를 가지기 어려운 것으로 나타났다. 펄스 레이저의 경우에는 단일 펄스에 온도가 충분히 상승하여 탄화 반응을 일으키고, 주변으로의 열전도가 일어나기 전에 분해반응이 끝나기 때문에 상대적으로 균일한 탄화가 가능하였다. 펄스 레이저 중 높은 반복률을 지닌 저출력 광원의 경우에는 펄스당 에너지가 낮아서 펄스 중첩에 의해 온도가 상승하는 연속과 레이저와 유사한 특성을 보였으며 주변으로의 열전도 현상도 두드러졌다. 반면 낮은 반복률을 지닌 상대적으로 고출력 레이저의 경우에는 펄스당 에너지가 높아서 나노초 및 피코초의 경우처럼 펄스의 중첩의 영향보다 단일 펄스에 의한 탄화가 일어나는 것으로 추정되었다.

후 기

본 연구는 마이크로열시스템 ERC, (주)이오테크닉스, 교육과학기술부 중견연구자지원사업의 부분적 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- 1) Srinivasan, R., "Pulsed ultraviolet laser interactions with organic polymers-dependence of mechanism upon laser power," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 43, pp. 101-107, 1993.
- 2) Lippert, T. and Dickinson, J. T., "Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: Special features and novel directions," *Chemical Reviews*, Vol. 103, No. 2, pp. 453-485, 2003.
- 3) Paterson, C., Holmes, A. S. and Smith R. W., "Excimer laser ablation of microstructures: A numerical model," *J. Applied physics*, Vol. 86, No. 11, pp. 6538-6546, 1999.
- 4) Dyer, P.E., "Excimer laser polymer ablation: twenty years on," *Applied Physics A: Material Science & Processing*, Vol. 77, No. 2, pp. 167-173, 2003.
- 5) Mansour, N. and Jamshidi-Ghaleh, K., "Modeling of pulsed ultraviolet laser-induced ablation of polymers," *J. Physics D: Applied Physics*, Vol. 38, pp. 852-856, 2005.
- 6) Metayer, P., Davenas, J. and Bureau, J.M., "Ablation and carbon deposition induced by UV laser irradiation of polyimide: Application to the metallization of VIAs in high density printed circuit boards," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 185, pp. 156-162, 2001.
- 7) Perng, L. H., "Thermal degradation mechanism of poly(arylene sulfone)s by stepwise Py-GC/MS," *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, pp. 583-593, 2000.
- 8) Spozhnikova, T. S. and Mirzoev, A. A., "Ab initio simulation of the electronic structure of poly(vinylidene fluoride) during carbonization," *Physics of the Solide state*, Vol. 50, No. 6,

- pp. 1191-1194, 2008.
- 9) Castro-Muniz, A., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J. M.D., "Modification of the pyrolysis/carbonization of PPTA polymer by intermediate isothermal treatments," CABON, Vol. 46, pp. 985-993, 2008.
 - 10) Bityurin, N. and Malyshev, A., "Bulk photo-thermal model for laser ablation of polymers by nanosecond and subpicosecond pulses," J. Applied Physics, Vol. 92, No. 1, pp. 605-613, 2002.
 - 11) Arnold, N. and Bityurin, N., "Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers," Applied Physics A, Vol. 68, pp. 615-625, 1999.
 - 12) Peled, A., "Photo-excited processes, diagnostics and applications," Kluwer Academic Publishers, pp. 145-152, 2003.
 - 13) Choi, S., Kim, J. and Kim, D., "3 ω Method to Measure Thermal Properties of Electrically Conducting Small-Volume Liquid," Review of Scientific Instruments, Vol. 78, No. 8, pp. 084902.1-084902.6, 2007.