

UV 레이저를 이용한 폴리이미드 표면 개질에 관한 연구

오재용*, 이정환*, 박덕수**, 신보성†

*부산대학교 대학원

**부산대학교 신개념바이오피지오센서기술연구센터

†부산대학교 정밀정형및금형가공연구소

Polyimide Surface Modification using UV Laser

Jaeyong Oh*, Junghan Lee*, Duksu Park**, Bosung Shin†

*Graduate School, Pusan National University

**IBST, Pusan National University

†ERC/NSDM, Pusan National University, bosung@pusan.ac.kr

Abstract

In this paper, polyimide (PI) surface was modified by UV Laser with a low laser fluence and investigated changes of surface geometry and chemical characteristics by SEM (scanning electron microscope), X-ray diffraction (XRD), XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) and the measurements of contact angle of water. PI surface was peeled off and modified with microstructure fabrications by photochemical ablation over the laser fluence of 50 mJ/cm². As laser fluence increased, delamination of PI surface was occurred largely and strongly. In chemical characteristics, the O/C and N/C atomic ratios increased and contact angle decreased from 80° to 40°.

Keywords: UV Laser, surface modification, polyimide (PI), delamination, contact angle

1. 서론

PI(polyimide)는 열적, 화학적 안정성이 높고 기계적 특성이 우수하여 연성회로기판(flexible printed circuit board, FPCB), 플렉서블 디스플레이(flexible display) 등 전기, 전자 부품에 폭넓게 응용되고 있다. 그러나 PI의 우수한 특성에도 불구하고 소수성 표면이 금속과의 접착력을 약하게 하는 문제점이 있기 때문에 이온빔, 플라즈마, 레이저 혹은 화학적 습식 처리를 통한 표면처리 기술이 필수적으로 요구된다. 이 중 레이저에 의한 방법은 분자와 광자 간의 광화학적(photo-chemical) 분해를 이용한 것으로 표면의 거칠기를 증가시키고 폴리머 체인을 절단시키거나 새로운 화학 결합을 형성하여 친수성 기능을 증가시킨다. 그리고 일반 대기 중에서 이루어지며 화학 용액을 쓰지 않고 세정 등의 별도의 추가 공정이 필요 없기 때문에 공정이 간단하고 친환경적이다.¹⁻⁵

이러한 레이저를 이용한 PI 표면 개질은 광화학

적 현상과 광열적(photo-thermal) 현상으로 이루어진다. PI는 화학적 합성에 의한 고분자 물질로 분자 결합 에너지가 특정 파장의 광자 에너지 보다 낮은 경우 광자에 의해 분해될 수 있으며 이러한 현상을 레이저 가공적 측면에서 광화학적 어블레이션(ablation)이라 한다. 광화학적 어블레이션은 버(burr), 데브리시(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 데브리시가 많이 생성되어 가공 정밀도가 저하된다. 따라서 레이저에 의한 표면 개질 현상은 레이저의 파장과 파워, 조사 방법에 따라 불규칙적이고 매우 다양하게 나타난다. 종래의 레이저를 이용한 PI의 표면 개질은 주로 200nm 전후의 파장을 가지는 엑시머(eximer) 레이저나 UV 램프를 이용하여 매우 낮은 에너지로 오랜 시간 조사하는 방법이나, 혹은 9.3μm의 매우 긴 파장대를가지는 CO₂ 레이저를 조사하여

PI 표면에 요철 구조를 생성하는 방법으로 연구가 진행되어져 왔다. UV 영역의 단파장을 사용할 경우 광화학적 반응이 지배적으로 나타나고 나노 스케일의 표면 요철이 생성되며, IR 영역의 장파장을 사용할 경우 광열적 현상에 의해 표면이 엉켜진 듯한 복잡한 형상이 나타난다.^{3, 6-9} 본 논문에서는 355nm DPSS(diode pumped solid state) 나노초 펄스 레이저를 이용하여 PI 표면에 광화학적 어블레이션이 유도되기 시작하는 임계값 보다 낮은 에너지의 UV 레이저를 조사하여 표면을 개질하고자 하였으며 이를 실험적으로 분석하였다.

2. 실험

2.1 레이저 미세 가공 시스템

본 실험에서사용된 UV 레이저는 DPSS 타입으로 파장 355nm, 펄스폭 20ns 그리고 빔모드는 TEM₀₀이다. 시스템 구성은 Fig. 1과 같다. 공진기에서 발진된 레이저는어테뉴에이터(attenuator)에 의해 파워가 조절되고 조리개와 빔익스팬더(beam expander)를 거쳐 스캐너(scanner)로 입사되며 F-θ 렌즈를 통해 PI 표면에 포커싱(focusing)된다. 빔직경(spot size)은 약 100 μ m 조정하여 10 μ m 간격으로 중첩하여 레이저를 조사하였으며, 실험은 대기 중 실온 상태에서 이루어졌다. 레이저 플루언스를 변화시키며 개질된 표면을 SEM, XRD 그리고 XPS를 이용하여 표면형상 및 화학적 변화를 측정하였다.

2.2 폴리이미드(PI)

PI는 이미드기(imide group)를 포함하고 있는 무정형(amorphous) 고분자로 분자 구조는 Fig. 2와 같다.¹⁰ PI는 전하이동착물(charge transfer complex) 고분자로서 두 가지 다른 종류의 단량체(monomer) 즉, 전자 주개(donor)와 전자 받게(acceptor)로 구성되어 있다. 전자 주개에 있는 질소에는 잉여의 전자가 많이 돌아다니며 이 전자는 전자 받게-카르보닐기(carbonyl group)-와 공유하게 된다. 이 결합은 매우 강력하여 PI의 뛰어난 기계적/열적/화학적 성질을 가지게 하는데 이와 같은 현상은 고분자 사슬 내의 인접한 단위에서만 일어나는 것이 아니고 고분자 사슬 사이에서도 일어난다. 따라서 PI는 Fig. 2와 같이 마치 종이를 쌓아 놓은 것과 같은 층상 배열을 가지게 된다.¹⁰

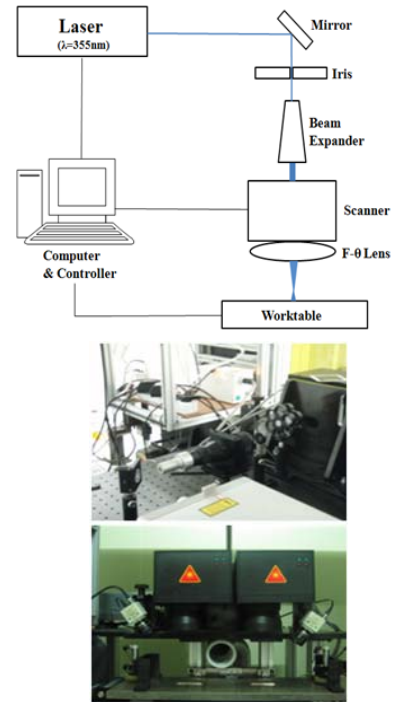


Fig. 1 Schematics of UV laser machining system.

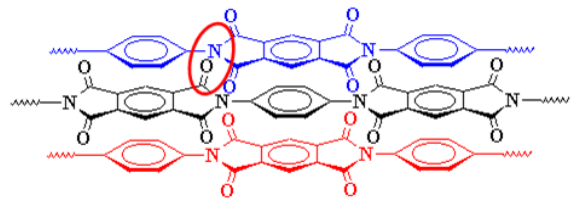


Fig. 2 Chemical structure of PI.¹⁰

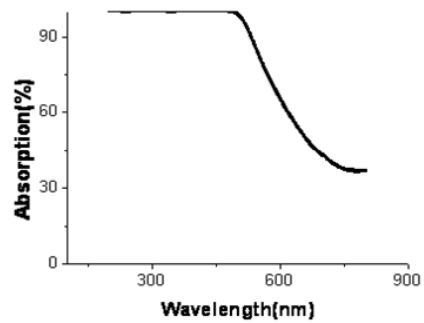


Fig. 3 UV-Vis. Spectrum of PI.

본 연구에 사용된 PI의 레이저에 대한 흡수율을 측정하기 위하여 UV-Vis. 스펙트럼 분석을 하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. 400nm 이하의 UV 파장대에서 흡수율이 95%이상으로 매우 높게 나타났으며, 이는 본 연구에 사용된 355nm 레이저가 PI 표면에 대부분 흡수되기 때문에 표면 개질을 하기 위해 매우 적합함을 알 수 있다.

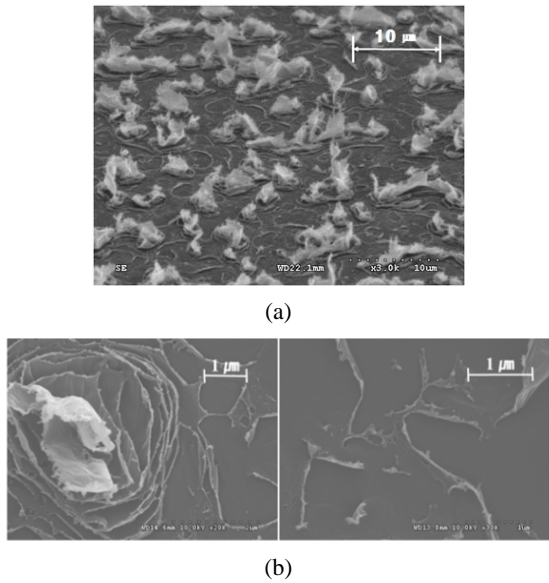


Fig. 4 SEM images of PI surface modified by UV laser at laser fluence of 53.1 mJ/cm² (a) ∠45° and (b) top view.

3. 결과 및 고찰

3.1 PI 표면의 기하학적 변화

UV 레이저에 의해 개질된 PI의 표면을 SEM으로 관찰하였다. 선행 연구 결과 355nm 나노초 레이저에 의해 PI에 광화학적 어블레이션이 발생하는 임계값은 약 100mJ/cm² 로,¹¹ Fig. 4는 임계값보다 낮은 53.1mJ/cm² 레이저 플루언스(fluence)를 조사하였을 때 PI의 표면 사진이다. Fig. 4(a)는 ∠45° 기울여서, (b)는 상면에서 고배율로 측정한 사진으로 PI 표면 층에서 박피가 벗겨지는 듯한 현상이 관찰되었으며 두께 방향으로 여러 층의 박피가 동시에 벗겨지며 솟아 오르기도 하였다. 이러한 현상은 분자 구조의 특징으로 PI는 층상 구조로 이루어져 있기 때문에 층간 결합이 끊어지면서 박리(delamination)되는 현상으로사료된다.

Fig. 5는 레이저 플루언스에 따른 PI의 표면 변화를 측정한 것이다. 레이저 플루언스가 높을수록 표면에 박리 현상이 강하게 나타났으며 특히 박피들이 서로 뭉쳐지기 시작하여 94.5mJ/cm²에서는 완전히 뭉쳐서 완만한 원뿔 형태의 구조물을 생성하였다. 박피에 의한 표면 요철이나 구조물은 불규칙적으로 분포되지만 이러한 현상은 레이저가 조사된 전체 면적에서 매우 균일하게 나타났다.

	Top view (low magnification)	∠45° view	Side view (high magnification)
Laser fluence 53.1 mJ/cm ²			
Laser fluence 69.4 mJ/cm ²			
Laser fluence 94.5 mJ/cm ²			

Fig. 5 SEM images of PI surface modified by UV laser according to the laser fluence of 53.1mJ/cm², 69.4mJ/cm² and 94.5mJ/cm².

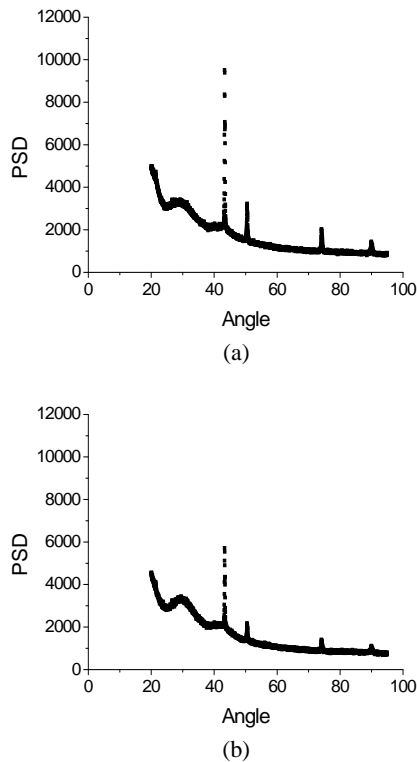


Fig. 6 XRD patterns of PI, (a) before surface-modified and (b) after surface-modified by UV laser.

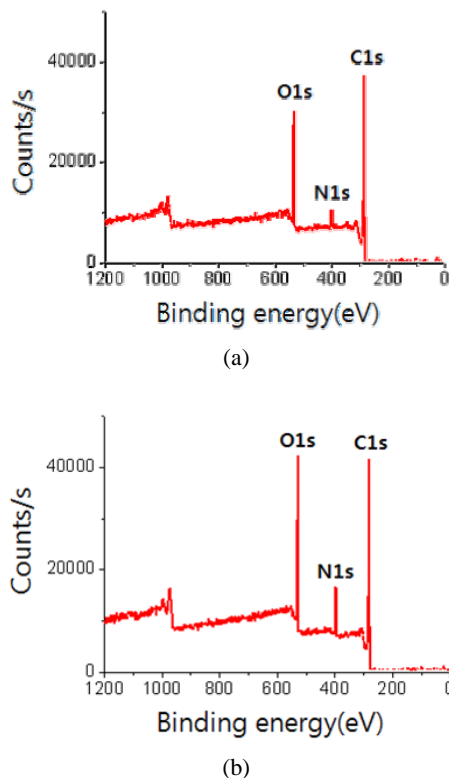


Fig. 7 XPS spectra of PI, (a) before surface-modified and (b) after surface-modified by UV laser.

3.2 PI 표면의 화학적 변화

PI 표면 개질 현상의 화학적 변화를 분석하기 위하여 XRD, XPS 그리고 물에 대한 접촉각 측정을 하였다. Fig. 6은 표면 개질 전과 레이저 플루언스 $69.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 표면 개질된 후의 XRD 측정 결과로 화학 구조의 결정에 대한 변화를 나타낸다. PI는 무정형 고분자이기 때문에 결정 구조가 없어 각도의 변화에 따라 전체적으로 그래프가 완만하게 나타난다. 하지만 43° , 50° , 74° , 90° 부근에서 피크가 존재하며 이는 일부 미세하게 결정을 이루고 있는 부분이 있음을 나타낸다. 그리고 Fig. 6(b)에서 보듯이 레이저에 의해 표면 개질된 후 이러한 피크가 약 40%정도 낮아진 것을 볼 수 있다. 따라서 355nm UV 레이저에 의한 PI의 광화학적 분해는 미세하게 결정을 이루고 있는 곳에서 이루어짐을 유추할 수 있다.

Table 1 The atomic concentrations of PI before and after surface modified

	Atomic concentration (%)			Concentration Ratio (%)	
	C1s	O1s	N1s	O/C	N/C
Before surface modified	76.61	17.99	4.22	23.5	5.5
After surface modified	73.6	18.9	6.48	25.7	8.8

Fig. 7과 Table 1은 XPS 측정 결과로 화학적 구성 성분의 변화를 측정하였다. O1s와 N1s 피크가 상대적으로 증가하고 C1s는 감소하였으며, 이는 C-C, C-N, C=O 결합이 감소되고 C-O 결합이 증가되는 기존의 연구 결과들과 유사하다.⁷⁻⁹ 이러한 결합 사슬의 분해는 PI 고분자의 단위체 내부에서 일어나는 현상으로 본 실험에서 관측된 박리 현상을 규명하기 위해서는 추가로 PI의 분자 구조에 대한 분석이 필요하다. 앞선 Fig. 2에서 보듯이 PI는 종이를 쌓아 놓은 듯 한 층상 구조를 가지고 있다. 즉 단위체의 연속된 결합 사슬은 얽혀서 평면을 이루고 있으며 이러한 평면들은 전자 주개와 전자 받개의 강력한 인력, 즉 두 평면 사이의 N과 O 사이에서 강한 인력으로 결합되어 있다. 특히 PI 시트의 제조 과정에서 이러한 평면 층상 구조는 사출 혹은 롤링 방향으로 분자 배향되어 형성되었을 것이다. 이러한 평면 층상 구조에 레이저가 조사되면 일차적으로 층간 N과

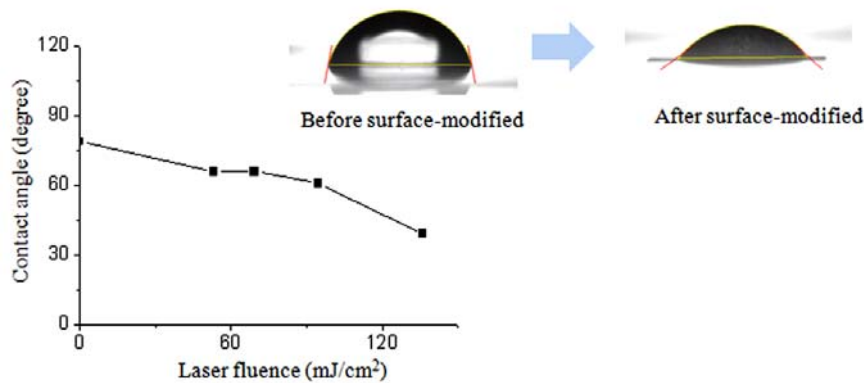


Fig. 8 Measured contact angles of water for PI surface with respect to laser fluence variation.

O 사이의 인력을 제거하여 결합을 끊는 광화학적 분해가 발생하여 하나의 독립된 평면이 분리되어 진다. 그리고 평면상에서 불규칙적으로 분포된 미세한 결정 부분이 광화학적 분해가 되면 이 부분이 박피의 경계가 되어 박리 현상이 나타나게 되는 것이다.

Fig. 8은 레이저 플루언스에 따라 개질된 표면의 PI에 대하여 접촉각을 측정한 것이다. 개질되지 않은 PI 표면의 접촉각은 약 80°였으며 높은 레이저 플루언스에 의해 표면 개질이 많이 이루어질수록 접촉각은 줄어들어 40°까지 감소되었다. 이는 표면 요철에 의한 기하학적인 영향과 표면의 화학적 변화에 의해 -COOH, -OH 등의 친수성 작용기의 증가 때문으로 사료된다.⁹

4. 결론

본 논문에서는 355nm UV 레이저를 이용하여 PI의 표면 개질을 수행하였으며 표면의 기하학적 형상 변화와 화학적 변화를 실험적으로 분석하였다. 레이저 플루언스 50mJ/cm² 이상에서 광화학적 분해에 의한 표면 박리 현상이 관찰되었으며 여러 층의 박리된 표면이 솟아올라 뭉쳐지기도 하였다. 레이저 플루언스가 증가할수록 박리 현상은 강하게 나타났으며 94.5mJ/cm²에서는 박피들이 완전히 뭉쳐서 완전한 원뿔 형태의 구조물을 생성하였다. 이러한 박리 현상은 PI의 분자 구조가 층상 배열이기 때문에 유추된다. XRD 측정 결과 일부 결정화 영역의 감소가 나타났으며 XPS 측정 결과 O1s와 N1s 피크가 상대적으로 증가하고 C1s는 감소함을 알 수 있었다. 이러한 기하학적/화학적 변

화로 인해 표면의 접촉각은 80°에서 40°로 약 50% 정도 감소하였다.

후 기

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

참고문헌

- 1) J. S. Park, J. H. Chang, "Synthesis and characterization of transparent copolyimide films (II)," *Polymer(Korea)*, Vol. 33, No. 4, 313-318, 2009.
- 2) J.H. Kim, K.S. Park, B. S. Shin, J.S. Ko, "Selective surface modification of polyimide using UV laser," *The 9th Korean MEMS Conference*, 378-381, 2007.
- 3) Q. H. Lu, M. Li, J. Yin, Z. K. Zhu, Z. G. Wang, "Polyimide Surface Modification by Pulsed Ultraviolet Laser Irradiation with Low Fluence," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 2739-2743, 2001.
- 4) S. C. Choi, H. J. Kim, S. K. Koh, "Improvement of adhesion between metal and polymer by ion assisted reaction," *Journal of the Korea Vacuum Society*, Vol. 7, No. 3, 221-228, 1998.
- 5) R. Seebock, H. Esrom, M. Charbonnier, M.

- Romand, U. Kogelschatz, "Surface modification of polyimide using dielectric barrier discharge treatment," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 142-144, pp. 455-459, 2001
- 6) W. Chen, J. Zhang, Q. Fang, K. Hu, I. W. Boyd, "Surface modification of polyimide with excimer UV radiation at wavelength of 126 nm," *Thin Solid Films*, Vol. 3-6, pp. 453-454, 2004.
- 7) X. Li, X. Lu, Q. Lu, "Effect of irradiation history on the preparation of laser induced periodic microstructure on polyimide surface," *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 3690-3695, 2007.
- 8) H. Hiraoka, "Pulsed UV laser irradiation of polymer surfaces," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 92, pp. 129-133, 1995.
- 9) D. W. Zeng, K. C. Yung, C. S. Xie, "XPS investigation of the chemical characteristics of Kapton films ablated by a pulsed TEA CO₂ laser," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 153, pp. 210-216, 2002.
- 10) http://www.jsce.co.kr/polymer_lecture
- 11) O. J. Oh, B. S. Shin, "Photothermal and Photochemical Investigation on Laser Ablation of the Polyimide by 355nm UV Laser Processing," *Journal of the Korean Society of Precision Engineering*, Vol. 24, No. 4, pp. 147-152, 2007.