

CNT 마이크로파 가열을 이용한 고분자 기판의 상온 접합 및 기계적 특성평가

손민정^{1,2} · 김민수¹ · 주병권^{2†} · 이태익^{1†}

¹한국생산기술연구원 부품기능연구부문 마이크로조이닝센터
²고려대학교 전기전자공학부 디스플레이 및 나노시스템 연구실

Room-temperature Bonding and Mechanical Characterization of Polymer Substrates using Microwave Heating of Carbon Nanotubes

Minjeong Sohn^{1,2}, Min-Su Kim¹, Byeong-Kwon Ju^{2†}, and Tae-Ik Lee^{1†}

¹Micro-Joining Center, Joining R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

²Display and Nanosystem Laboratory, School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received June 10, 2021: Corrected June 21, 2021: Accepted June 28, 2021)

초 록: 최근 플렉시블 기기의 상용화를 위하여 기계적 신뢰성 연구가 활발히 진행되고 있으며 이를 고려하여 신뢰성 높은 다양한 접합부의 구현이 중요하다. 기기의 많은 부피를 차지하는 고분자 기판 또는 필름을 접합할 때에는 재료의 약한 내열성으로 접합과정 중 열 손상이 발생할 수 있으므로 신뢰성을 확보를 위해 상온 접합공정이 필요하다는 제약이 있다. 기존의 기판 접합을 위해 사용되는 에폭시 또한 고온 경화가 요구되는 경우가 많고, 특히 경화 접합 후 에폭시는 접합부 유연성 및 피로 내구성에서 한계를 보인다. 이를 해결하기 위하여 접착제 사용이 없는 저온 접합 공정의 개발이 필요한 상황이다. 본 연구에서는 마이크로파에 의한 탄소나노튜브 가열을 이용한 고분자 기판의 저온 접합공정을 개발하였다. PET 고분자 기판에 다중벽 탄소나노튜브 (MWNT)를 박막 코팅한 뒤 이를 마이크로파로 국부 가열함으로써 접합 기판 전체는 저온을 유지하며 CNT-PET 기계적 얽힘을 유도하는 방식이다. PET/CNT/PET 접합시편에 600 Watt 출력의 마이크로파를 10초간 조사함으로써 유연기판 접합에 성공하였고 매우 얇은 CNT 접합부를 구현하였다. 접합 시편의 기계적 신뢰성을 평가하기 위해 중첩 전단 강도 시험, 삼점 굽힘 시험, 반복 굽힘 시험을 수행하였으며 각 시험으로부터 우수한 접합강도, 유연성, 굽힘 내구성이 확인되었다.

Abstract: The mechanical reliability of flexible devices has become a major concern on their commercialization, where the importance of reliable bonding is highlighted. In terms of component materials' properties, it is important to consider thermal damage of polymer substrates that occupy large area of the flexible device. Therefore, room temperature bonding process is highly advantageous for implementing flexible device assemblies with mechanical reliability. Conventional epoxy resins for the bonding still require curing at high temperatures. Even after the curing procedure, the bonding joint loses flexibility and exhibits poor fatigue durability. To solve this problems, low-temperature and adhesive-free bonding are required. In this work, we develop a room temperature bonding process for polymer substrates using carbon nanotube heated by microwave irradiations. After depositing multiple-wall carbon nanotubes (MWNTs) on PET polymer substrates, they are heated locally with by microwave while the entire bonding specimen maintains room temperature and the heating induces mechanical entanglement of CNT-PET. The room temperature bonding was conducted for a PET/CNT/PET specimen at 600 watt of microwave power for 10 seconds. Thickness of the CNT bonding joint was very thin that it obtains flexibility as well. In order to evaluate the mechanical reliability of the joint specimen, we performed lap shear test, three-point bending test, and dynamic bending test, and confirmed excellent joint strength, flexibility, and bending durability from each test.

Keywords: polymer substrate, microwave, carbon nanotube, room temperature bonding, mechanical reliability

†Corresponding author

E-mail: bkju@korea.ac.kr (Byeong-Kwon Ju), tilee@kitech.re.kr (Tae-Ik Lee)

© 2021, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 플렉시블 기기의 상용화 연구가 활발히 수행되고 있으며 패키지 접합부의 기계적 신뢰성이 중시되고 있다. 고분자 기반의 플렉시블 기기 특성 상 고온에 취약하고 열 변형 및 손상에 노출되기 쉬우므로, 기계적으로 강건한 접합부 형성을 위해서는 저온 접합공정이 필요하다.¹⁻³⁾ 또한 웨어러블 디바이스 및 대면적 디스플레이 개발에 있어 전체 디바이스의 유연성 확보를 위해서는 기관 필름 간, 커버 필름 간 접합부까지 유연성이 확보되어야 한다.⁴⁻⁸⁾ 즉, 플렉시블 기기 개발에 있어 저온 접합공정 개발과 유연접합부 구현이 필수적이다.

플라스틱 재질의 두 기관을 연결하는 용도로 사용하는 에폭시 수지는 100°C 내외의 높은 경화 온도를 갖는 경우가 많아 기관재료의 내열성을 보장해주지 못하는 단점이 있다. 또한 에폭시 접합부 두께 증가로 유연성을 부여하는 것에 한계가 있으며, 취성에 의해 굽힘 등 기계적 피로변형에 대한 내구성이 낮은 문제가 있다. 이를 해결하기 위해서는 에폭시 등 별도의 접착제를 사용하지 않고 상온 접합하는 공정에 대한 연구가 필요하다. 최근 연구들에서는 주로 이온 빔 (Ion beam), 진공 자외선 (Vacuum ultraviolet, VUV) 등을 통한 표면 활성화 접합 기술 (Surface activation bonding, SAB)이 개발되고 있다. 이온 빔으로 접착 층의 금속 박막 표면을 활성화시켜 필름 기관 간의 상온 접합을 시도하거나⁹⁾ 고분자 기관의 표면에 직접 자외선을 조사하여 상온에서의 접착력을 높인 공정 개발 사례⁹⁾가 보고된 바 있다.

본 연구에서는 CNT의 마이크로파 가열을 이용한 저온 접합 공정을 개발하였으며 이를 플렉시블 응용에 활용하기 위하여 접합강도와 굽힘 유연성 및 내구성에 대한 기계적 특성 연구를 수행하였다. CNT는 마이크로파를 흡수하여 발열, 발광 반응하는 특성을 보이며 이는 CNT 불순물 제거 및 작용기 활성화 연구 등에 활용되었다.^{10,11)} 또한 마이크로파 CNT 가열 원리를 이용하여 CNT-고분자 복합재 개발 및 CNT 전극 형성 연구들이 수행되었다.^{12,13)} 이를 통해 본 연구에서는 CNT를 매개체로 활용한 고분자 기관 간 접합공정 개발 연구를 수행하였다. 고분자 기관 위에 균일하게 도포된 CNT 박막에 마이크로파 조사를 통해 발열을 유도하고 인접한 고분자 기관 표면부만 용융되어 고분자/CNT/고분자 계면에서 간 기계적 얽힘이 발생하는 원리가 사용된다. 이러한 접합 원리에 기반하여 본 연구에서는 고분자 기관 간의 상온 접합에 성공하였고 얇은 접합부로서 플렉시블 기기 응용에 필요한 유연 접합부가 구현되었다. 접합 시편의 기계적 특성을 평가하기 위해 접합강도, 유연성, 굽힘 내구성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 샘플 준비 및 접합 공정

78 μm 두께의 PET 필름 위에 잉크형태로 도포된 CNT는 지름 50~90 nm를 갖는 multi-walled CNT (MWNT, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며 그 위에 같은 두께의 PET 필름을 올려 접합 영역을 갖는 시편을 제작하였다(Fig. 1a). CNT를 도포하기 전에 초음파 세척기(Powersonic 620, Kleentec)로 cleaning 과정을 진행하였다. 접합을 위한 접착제로는 MWNT 잉크를 제조하여 사용하였는데 정전기적 인력으로 인한 CNT의 뭉침 현상을 개선하고자 분산 매질로 에탄올을 첨가하였다(Fig. 1b). 노즐 사이즈가 0.5 mm인 Air brush (HP-TH, Iwata) 장비 내 도료 컵에 CNT 잉크를 주입한 뒤 필름 기관 위에 10초간 분사하였다. 또한 Pre-set 핸들을 통해 CNT 도포 양을 일정하게 조절하고 분사횟수를 최소화하여 이음부의 접착 두께를 설정하였다. Spray coating 과정이 끝나면 1분간 건조단계를 거쳐 에탄올을 증발시켰다.

PET/MWNTs/PET 다층구조 시편의 위 아래로 슬라이드 글라스를 설치하고 글라스 양 끝을 더블 클립으로 고정시켜 새로운 압력 포인트를 추가하였다(Fig. 2b). 고정 지그가 연결된 유연기관을 마이크로파 전자레인지 내부에 배치하고 열전도율이 높은 탄소 소재의 CNT 특성을 이용하여 접합된 국부 영역을 마이크로파로 단시간에 가열시켰다(Fig. 2a). 출력 조절이 가능한 상용 전자레인지 사용하였으며, 과열에 의한 기관 손상이 없는 조건으로써 600 W 출력으로 10초간 조사를 진행하였다.

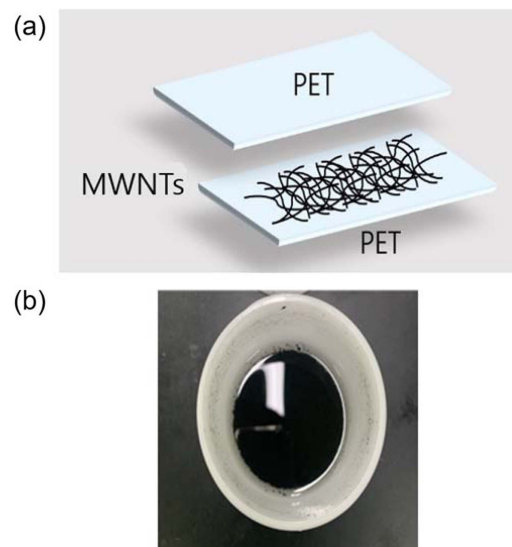


Fig. 1. (a) Schematic of MWNTs coated between PET substrates, (b) MWNTs solution

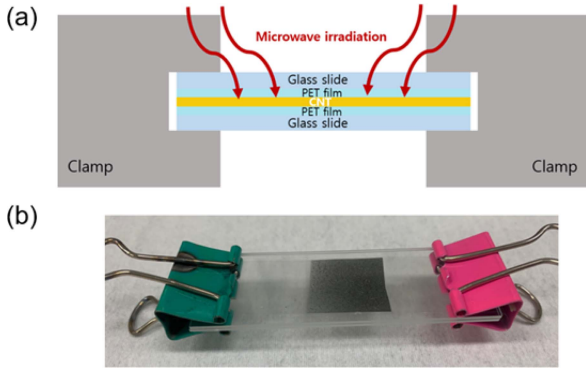


Fig. 2. (a) Schematic of room-temperature microwave bonding process using carbon nano-adhesion layer, (b) PET/CNT/PET specimen held by glass covers for bonding process

2.2. 기계적 특성 평가

2.2.1. 접합 강도

상온 접합된 PET/CNT/PET 기판의 접합 강도 측정을 위해 중첩 전단 강도 시험이 수행되었다. ASTM D1002 규격을 따랐으며 접합부 크기를 20x20 mm²로 하여 시험을 수행하였다 (Fig. 3a, b). 접합강도 측정을 위해 정밀인장시험기(LR30K-plus, Lloyd)를 이용하였고 500 N 용량의 Load cell이 사용되었다. 정확한 접합 강도 측정값을 얻기 위해 접합면적의 중심에서 시편 폭의 2배 거리가 되는 지점을 grip 끝에 고정하였다. 접합 강도는 식 (1)에 따라 계산한다.

$$\text{Adhesion strength [MPa]} = \frac{\text{Maximum load (N)}}{\text{Adhesion area (mm}^2\text{)}} \quad (1)$$

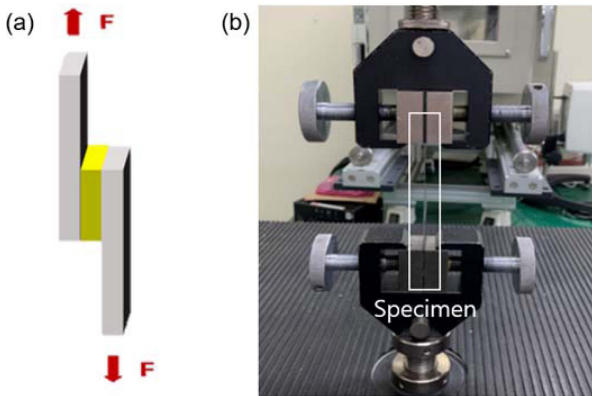


Fig. 3. (a) Schematic of lap shear test, (b) Testing equipment and specimen

2.2.2. 유연성

3점굽힘시험을 통하여 PET 단일 기판과 PET/CNT/PET 접합 기판의 굽힘 탄성계수를 측정하였으며 시험 표준 ASTM D790을 따랐다. 3점굽힘시험에는 정밀인장시험기 (LR30K-plus, Lloyd)를 이용하였고 50 N 용량의 Load cell이 사용되었다. 단일 PET 시편과 삼층 구조 접합시편의

두께는 각각 78 μm, 157 μm 였으며 각각 Span length는 각각 5 mm, 10 mm에서 시험하였다. 이는 두께가 다른 시편 간에 일관된 굽힘 변형 모드의 구현을 위해 지지점 거리와 두께의 비를 통일하기 위함이다.^{14,15)} Micro bending용으로 설계한 지그에 시편을 위치시킨 후 upper nose를 15 μm/sec의 속도로 시편 중앙부에 하중을 가해 굽힘 변형을 인가하였다(Fig. 4). 결과로써 하중-중심 이동거리 그래프(F-D curve)를 얻을 수 있고, 그래프 기울기와 시험 치수들로부터 굽힘 탄성계수는 식 (2)의 계산식에 따라 결정된다(L: 지지점 거리, w: 시편 폭, h: 시편 두께, F: 하중, D: 굽힘량, I: 단면 관성 모멘트).

$$E_{flexural} = \frac{K^3}{4wh^3} \left(\frac{F}{D} \right) = \frac{L^3}{48I} \left(\frac{F}{D} \right) \quad (2)$$

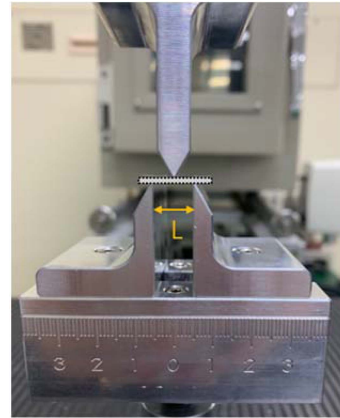


Fig. 4. Testing equipment and specimen for three-point bending test

2.2.3. 굽힘 내구성

유연 기판 위에 전극 패턴 형태로 CNT를 도포하여 CNT/PET 이중 층으로 제작한 시편을 이용하여 (Fig. 5b)

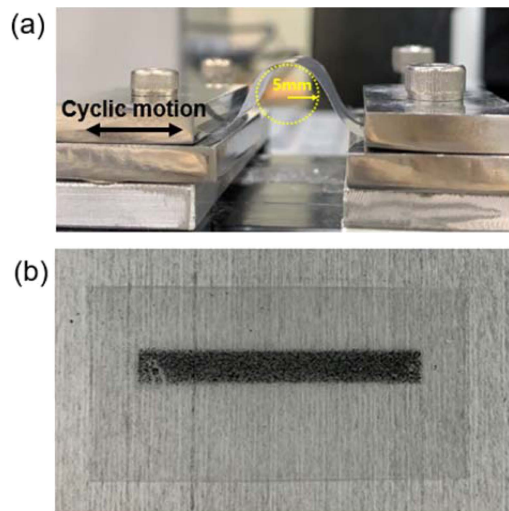


Fig. 5. (a) Testing equipment for dynamic bending of (b) a CNT/PET bi-layer specimen

굽힘 변형에 따른 내구성을 평가하였다. 전극의 크기는 40x5 mm² 로 제작하였으며, 굽힘 피로 시험기를 사용하여 반복 굽힘 실험을 2만 회 진행하였다. PET 기판 곡률 반경을 5 mm로 유지한 상태에서 반복적인 운동에 의한 시편의 움직임 방지하고자 Jig와 Jig 사이 공간에 시편 끝 부분을 넣고 고정하였다(Fig. 5a). 그리고 전극 양 끝에 probe 팁을 올려 굽힘 변형 전/후 전기저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로파 접합 시편

마이크로파 가열을 통해 유연 기판 위에 CNT가 균일하게 분산되어 접합이 성공적으로 진행되었음을 관찰하였다(Fig. 6a, b). 또한 PET 기판의 바깥 표면까지 열 손상이 발생하지 않고 접합부에 국한된 국소 가열을 확인할 수 있었다. CNT의 국부 가열에 의하여 열가소성 PET 기판 표면이 유리전이 되어 CNT 섬유가 기판 표면에 파고들게 되고, 마이크로파 조사 이후 기판 냉각에 의해 재경화 됨에 따라 PET/CNT 섬유 간 기계적 체결이 완성되는 원리이다. 따라서 본 접합공정은 열변형부가 매우 얇기 때문에 상온 기판 전체 온도는 저온이 유지되며 동시에 우수한 유연성도 취할 수 있는 방법이다. 실제로 유연성을 결정짓는 접합시편의 두께를 측정된 결과 PET/CNT/PET 접합부의 두께가 157 μm로 접합에 의한 두께 증가는 1 μm 수준으로 평가되었다.

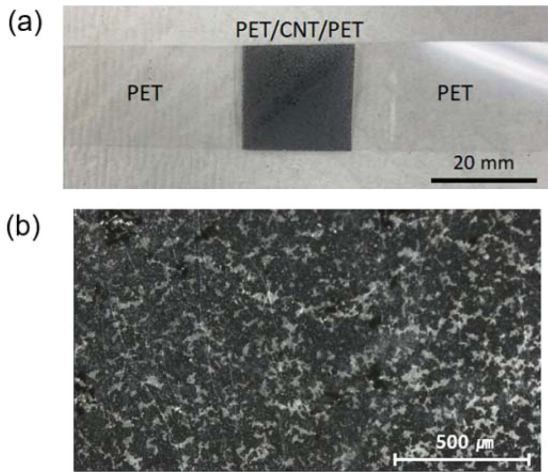


Fig. 6. (a) PET/CNT/PET bonding specimen after microwave irradiation process, (b) image of MWNTs ink after microwave irradiation

3.2. 기계적 특성 평가

3.2.1 접합 강도

PET/CNT/PET 접합 시편의 접합 강도를 판단하기 위

해 중첩전단강도 시험(Lap shear test)을 진행한 결과 Load 측정 값은 78 N 수준의 최고 하중이 측정되었고 평균 접합강도는 186 kPa로 높은 기계적 신뢰성 수치를 보였다(Fig. 7a). 최대 하중 도달 후 하중이 점차 감소하였으며, 이는 전단 응력에 의해 시편의 접합부 부분 박리 및 파손이 진행되었음을 확인하였다(Fig. 7b). 파단 위치로써 PET/CNT 계면, PET 또는 CNT 자체 파단 모드들이 관찰되었다.

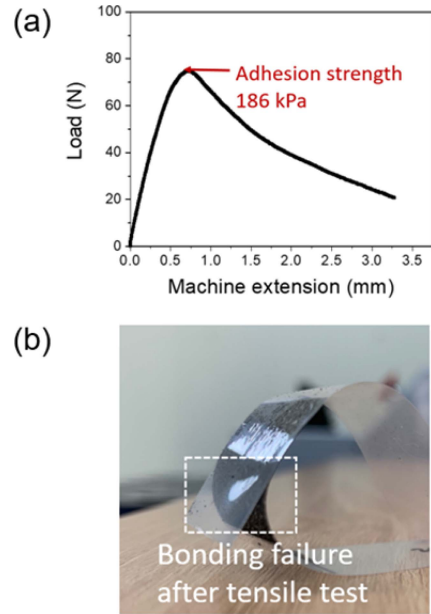


Fig. 7. (a) Load-displacement for lap shear test of PET/CNT/PET specimen, (b) de-bonded specimen after adhesion test

3.2.2 유연성

Fig. 8(a), 8(b)는 PET 단일 층 시편과 PET/CNT/PET 삼층 구조 접합 시편에 대한 3점굽힘시험 결과를 나타낸다. 단일 필름 층 시편과 삼층 구조 접합 시편 모두 시험 구간에서 선형적인 거동을 보였고 (Fig. 8a) 두 그래프가 겹쳐지며 유사한 굽힘 거동을 보였다. 접합공정을 거쳤음에도 접합 시편이 단일 필름 기판 기준 우수한 유연성이 유지되었음을 알 수 있다. 유연성을 정량적으로 비교하기 위하여 stress-strain curve의 기울기와 시편 크기를 고려하여 굽힘 탄성계수 계산 값을 비교하였다(Fig. 8b). 그 결과 굽힘 탄성계수는 PET 필름 시편과 CNT 접합 시편에서 각각 4.7±0.5 kPa, 4.3±0.2 kPa의 유사한 측정 값을 보였다. 단일 층의 측정 결과의 표준 편차가 접합 층 대비 큰 이유는 얇은 시편에 따른 저 하중 시험의 불안정성에 의해 실험 편차가 커진 것으로 판단된다.

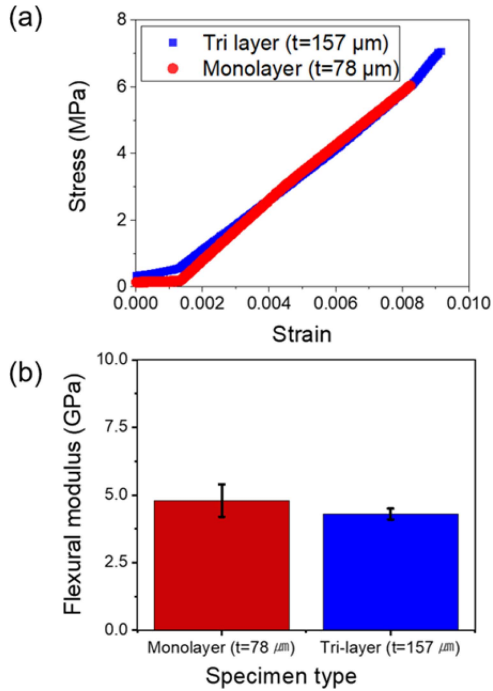


Fig. 8. (a) Stress-strain curve of 3-point bending test for two types of specimens; PET monolayer, PET/CNT/PET tri-layer thin film, (b) Flexural modulus of monolayer and tri-layer

3.2.3. 굽힘 내구성

2만 회 반복굽힘 시험을 통한 CNT 전극의 전기적 저항 변화 평가 결과 주기적인 변형을 인가하기 전후 CNT의 저항은 74 kohm으로 동일한 측정 값을 보였다. Fig. 9은 굽힘 사이클 횟수에 따른 CNT bi-layer 시편의 최종 저항/초기저항 비율을 측정 한 값으로 저항 변화율이 1에 수렴하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CNT 분자구조가 갖는 본질적인 유연성에 기인하여 반복 굽힘 변형에 따른 전기적 성능의 우수함을 실험적으로 입증한 것이다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 또한 유연기판 위에 전극 패턴으로 균일하게 도포된 CNT가 반복 굽힘 변형에 기계적 파손 없이 안정적인 접합 구조를 유지함을 의미한다. 결과적으로 CNT/PET 접합부의

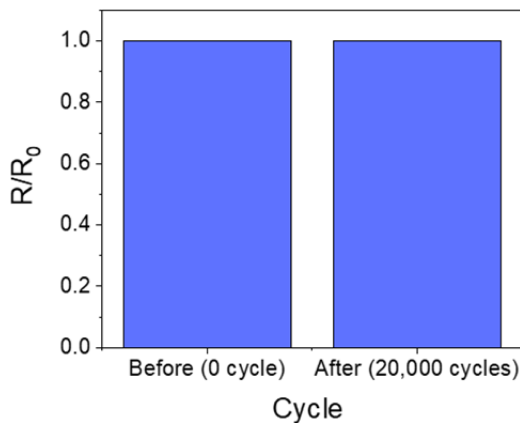


Fig. 9. CNT electrical resistance change as a function of the bending cycles up to 20,000 cycles with a bending radius of 5 mm.

피로 내구성을 확인함으로써 우수한 기계적 신뢰성이 확보된 유연소자로의 활용이 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로파 조사로 CNT 박막 층의 국부 가열하여 고분자 기판 간의 상온 접합을 수행하였다. 안정적 접합부를 갖는 PET/CNT/PET 접합공정이 개발되었으며 접합된 시편의 기계적 신뢰성 및 내구성을 평가하고자 접합강도와 3점굽힘 시험 및 반복 굽힘에 따른 저항 변화를 측정하였다. 결과적으로 접합부는 186 kPa로 높은 접합 강도를 관찰하였고 PET 필름 기판과 비교하여 굽힘 탄성 계수가 평균 4.5 GPa의 유사 값을 보임에 열적 손상이 없고 유연성의 우수함이 검증되었다. 또한 반복적인 굽힘 변형에 의한 저항 변화가 거의 없는 CNT 전극의 전기적 안정성을 확인할 수 있었다. 우수한 신뢰성과 내구성 평가를 통해 고분자 기판의 상온 접합 공정은 향후 웨어러블 디바이스, 롤러블 또는 폴더블 디스플레이의 상용화 연구에 기여할 것으로 기대한다.

Acknowledgement

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “제품생산 유연성 확보를 위한 뿌리공정기술 개발(KITECH EO-21-0008)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

참고문헌

1. X. Yu, W. Liang, J. Cao, D. Wu, “Mixed Rigid and Flexible Component Design for High-Performance Polyimide Films”, *Polymers*, 9(9), 451 (2017).
2. T. Matsumae, M. Fujino, T. Suga, “Direct Bonding of PEN at Room Temperature by Means of Surface Activated Bonding Method using Nano-Adhesion Layer”, 2013 3rd IEEE CPMT Symposium Japan. IEEE, 1 (2013).
3. H. J. Nam, J. Y. Lim, C. H. Lee, S. H. Park, “Development of Epoxy Based Stretchable Conductive Adhesive” (in korean), *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 27(3), 49 (2020).
4. S. M. Yi, I. S. Choi, B. J. Kim, Y. C. Joo, “Reliability Issues and Solutions in Flexible Electronics under Mechanical Fatigue”, *Electron. Mater. Lett.*, 14(4), 387 (2018).
5. S. Juillard, E. Planes, M. Matheron, L. Perrin, S. Berson and L. Flandin, “Mechanical Reliability of Flexible Encapsulated Organic Solar Cells: Characterization and Improvement”, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 10(35), 29805 (2018).
6. L. Mao, Q. Meng, A. Ahmad, Z. Wei, “Mechanical Analyses and Structural Design Requirements for Flexible Energy Storage Devices”, *Adv. Energy Mater.*, 7(23), 1700535 (2017).
7. H. A. Oh, D. Park, S. J. Shin, T. S. Oh, “Deformation Behavior of Locally Stiffness-Variant Stretchable Substrates Consisting of the Island Structure” (in korean), *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 22(4), 117 (2015).
8. R. Voo, M. Mariatti, L. C. Sim, “Flexibility Improvement of Epoxy Nanocomposites Thin Films using Various Flexibiliz-

- ing Additives”, *Composites: Part B*, 48(8), 3037 (2012).
9. M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, “Room Temperature Bonding of Cycloolefin Polymer by Vacuum Ultraviolet Surface Photoactivation”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 100, 102604 (2020).
 10. V. Gomez, S. Irusta, OB. Lawal, W. Adams, RH. Hauge, AR. Barron "Enhanced Purification of Carbon Nanotubes by Microwave and Chlorine Cleaning Procedures”, *RSC Adv.*, 6(14), 11895 (2016).
 11. E. Vazquez, M. Prato, “Carbon Nanotubes and Microwaves: Interactions, Responses, and Applications”, *ACS Nano*, 3(12), 3819 (2009).
 12. J. Chang, G. Liang, A. Gu, S. Cai, L. Yuan, “The Production of Carbon Nanotube/Epoxy Composites with a Very High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss by Microwave Curing”, *Carbon*, 50(2), 689 (2012).
 13. C. Y. Wang, T. H. Chen, S. C. Chang, S. Y. Cheng, and T. S. Chin, “Strong Carbon-Nanotube-Polymer Bonding by Microwave Irradiation”, *Adv. Funct. Mater.*, 17(12), 1979 (2007).
 14. T. I. Lee, C. Kim, M. S. Kim, T. S. Kim, “Flexural and Tensile Moduli of Flexible FR4 Substrates”, *Polym. test.*, 53, 70 (2016).
 15. T. I. Lee, C. Kim, M. S. Kim, T. S. Kim, “Measurement of Flexural Modulus of Lamination Layers on Flexible Substrates” (in korean), *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(3), 63 (2016).
 16. D. Y. Cho, K. Eun, S. H. Choa, H. K. Kim, “Highly Flexible and Stretchable Carbon Nanotube Network Electrodes Prepared by Simple Brush Painting for Cost-Effective Flexible Organic Solar Cells”, *Carbon*, 66, 530 (2014).
 17. S. Park, M. Vosguerichian, Z. Bao, “A Review of Fabrication and Applications of Carbon Nanotube Film-Based Flexible Electronics”, *Nanoscale*, 5(5), 1727 (2013).
 18. X. Wang, J. Li, H. Song, H. Huang, J. Gou, “Highly Stretchable and Wearable Strain Sensor Based on Printable Carbon Nanotube Layers/Polydimethylsiloxane Composites with Adjustable Sensitivity”, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 10(8), 7371 (2018).
 19. M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, “Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications”, *Science*, 339(6119), 535 (2013).