

고분자 표면의 흡습성 및 경도 제어 연구

김진일¹ · 정영남² · 김도아³ · 정명영^{1,2†}

¹부산대학교 인지메카트로닉스공학과

²부산대학교 광메카트로닉스공학과

³한국전자통신연구원(ETRI) 스마트소재연구실

A Study on the Control of Hygroscopicity and Hardness in Polymer Surfaces

Jinil Kim¹, Young Nam Jung², Doa Kim³, and Myung Yung Jeong^{1,2†}

¹Department of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Department of Opto-Mechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

³Materials and Components Research Division, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), 218 Gajeongno, Yuseong-gu, Daejeon, 34129 Republic of Korea

(Received December 20, 2023; Revised December 29, 2023; Accepted December 30, 2023)

초 록: 본 연구에서는 패키지에 활용될 수 있는 PVA 고분자 표면의 표면 특성을 흡습성과 경도를 중심으로 향상을 위한 연구를 수행하였다. 접촉각 측정을 통해 표면의 흡습성 특성을 평가하였으며, ASTM_D3363 규격에 준하여 부착력을 평가하였다. 또한, 고분자 표면의 내구성 향상을 위하여, IPL 공정의 파라미터에 따른 경도 및 인성을 연필경도 및 나노인덴테이션 시험으로 특성을 평가하였다. 이와 같은 방법을 통해 0.06N/m의 높은 표면 에너지와 6H의 연필경도, 0.52GPa을 경도를 달성하였다. 이를 통해 고분자 마이크로 패키징에 있어 고분자와 무기물간 이종 소재의 접합 패키징에도 소재들을 견고히 결합하고 악조건 속에서도 작동 환경을 유지하는 접합을 구현하여 습기, 온도 변동 및 부착력, 표면 마모 같은 환경 요인에 대한 고분자 소자의 신뢰성 및 내구성 향상 방법을 제시하였다.

Abstract: The packaging of electronic devices performs a protective function to ensure that their durability and reliability are not affected by changes in the operating environment caused by external factors. Recent advances in materials have led to ongoing research into bonded packaging of heterogeneous materials such as polymers and inorganic materials in electronic devices. In this packaging process, it is important to have a binding that joins the materials and ensures the operating environment, which includes adhesion to the substrate, corrosion and oxidation resistance through moisture removal, and durability. In this study, the hygroscopicity of the coating layer by modifying the polymer surface based on PVA was evaluated by controlling and measuring the contact angle, and the adhesion was confirmed by applying water-based ink and testing according to ASTM_D3363. For the durability of the polymer surface, the IPL post-treatment process was used to improve the hardness and toughness against applied voltage, and the pencil hardness test and nanoindentation test were conducted. Through this, we analyzed and proposed solutions to ensure the reliability and durability of polymer devices in polymer microfabrication against environmental factors such as moisture, temperature fluctuations and adhesion, and surface abrasion.

Keywords: Packaging, Hygroscopicity, Adhesion, IPL, Gradient Hardness

1. 서 론

소자 기술의 발달에 따라 과거에는 생각할 수 없었던 다양한 사물에 전자 소자가 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 전자 소자가 다양한 외부 환경에 노출될 경우, 종종 오작동이 발생하기도 한다. 이를 보완하기 위하여 외

부 환경에 의한 간섭을 최소화하여 안정적인 동작을 보장하기 위해서, 패키징 단계에서 사용 시 발생할 수 있는 외부요인에 대한 방호대책을 강구할 필요가 있다.

예를 들어, 이차 전지 분야에서 양극재 물질인 Slurry의 코팅에서 발생하는 불량은 화재로 이어지는 심각한 위험을 직접적으로 초래한다.

†Corresponding author

E-mail: myjeong@pusan.ac.kr

© 2023, 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.

이는 기관에 코팅된 양극재의 미세균열 및 과편화에 의해 발생한 불순물이 내부 구조물인 다이어프램의 기밀을 훼손하거나 음극재와의 내부 단락으로 인한 열폭주의 원인이 되기도 한다. 이차 전지를 구성하고 있는 주요 물질인 LiPF₆ 전해액은 수분과의 반응성이 매우 높아 배터리 셀 내부에 잔류하는 어떠한 형태의 수분에도 반응하여 HF가스를 생성하게 되는데, 이는 Lewis acid 물질이므로 반응성이 매우 커서 배터리는 구성하는 거의 모든 물질을 공격하게 된다. HF는 리튬 양이온과 반응하여 LiF 및 H₂를 발생시키게 되는데 이는 배터리의 스웰링(Swelling)을 발생시키는 주요한 원인이 된다.¹⁾ 따라서, 이차 전지의 안정성을 향상하기 위해서는 부착력과 수분 제어 성능을 고려하는 것이 필요하다.

한편, 기능성 고분자 표면은 기존 소재에 고분자의 코팅을 진행하여 기존 재료에서 얻을 수 없는 특수한 기능을 달성할 수 있다. 그러나 고분자 자체의 물성 한계로 인해 높은 내구성을 가지는 기능성 표면을 달성하는 것에 많은 장애들이 존재한다. 그뿐만 아니라, 취성으로 인해 고분자 구조는 약한 내구성을 가지게 된다. 높은 인성을 갖기 위해서는 깊이에 따라 경도가 변화하여 인성이 향상되는 경도의 구배(Hardness Gradient)를 부여하는 것이 중요하다.^{2,3)}

본 연구에서는 다양한 외부환경의 변화에 대해 내구성을 가지는 소자의 장기 신뢰성 확보를 위해 흡습성 제어, 부착력 향상 및 인성과 경도 향상⁴⁾을 위하여 PVA 코팅 및 IPL 공정 최적화를 연구하였다.

2. 흡습성 제어 및 부착력 향상

2.1. PVA 기반 흡습성 제어 및 부착력 향상 기구

Poly Vinyl Alcohol(PVA)은 기계적 특성인 인장강도가 우수할 뿐만 아니라 내구성, 난연성, 내화학성, 내습성을 골고루 갖추고 있다. 이러한 PVA를 사용하여 기관과 소자의 접합 부분에서 하이드록실기에 의한 화학적 바인딩 및 Chain 구조에 의한 물리적인 바인딩 효과가 복합되어 외부 충격에 대해 저항성을 기대할 수 있다.⁵⁾ PVA는 절연성을 지니고 있을 뿐만 아니라, 흡습성을 지니므로 기관과 소자 사이에서 수분을 효율적으로 분산하여 히스테리시스 한도 안에서 우수하게 절연하는 기능을 수행한다. 더불어, 제조공정 중 필연적으로 대기 노출에 의해 흡착된 수분 또한 PVA 코팅 공정에 포함된 건조 과정에 의해 손쉽게 제거가 가능해진다.

PVA 사슬에 의해 생성된 고분자 Matrix 구조물 사이에 결합하여 있는 물 분자들은 Near Infrared Radiation에 의해 직접 에너지를 받아 진동하며 발열하게 되어 외부로 방출하게 되는데, 이때 외부에 대류하고 있는 포화 수증기량이 아주 크도록 가열된 열풍과 시너지 효과를 일으켜 빠르게 수분을 증발시킬 수 있게 된다.

또한, PVA에 포함된 -OH 구조(Hydroxyl group)가 바인

더 역할로써 기관과 소자 사이에 화학적 결합을 구성하여 부착력을 향상해 주는 역할로 작용한다.⁶⁾ 이와 함께 PVA의 긴 사슬 구조가 표면에 존재하는 거친 면에 엉겨 붙어 물리적인 부착력을 제공해 주게 된다.

마이크로패키징에서 고온 접합은 이미 제조된 소자의 성능을 저하시키거나 열화의 원인이 되므로, 통상적인 시스템 반도체는 350도 이하, 메모리 반도체는 250도 이하의 저온 접합이 요구되어 왔다. 반면, 물에 용해되어 이용되는 PVA는 용매인 물을 증발시키는 건조 메커니즘에 의해 구현할 수 있으므로 넓은 건조 온도 범위를 활용할 수 있으며, 극단적인 경우 상온에서도 접합이 가능하다.

2.2. 시료 제작

Polycarbonate 모재 상에 PVA 4wt% 수용액을 도포하여 고분자 표면을 제작한다. 모재는 산소 진공 플라즈마 장치에서 5e⁻¹Torr, 100W, 1000Hz로 전처리를 수행하고, 블레이드코터(Digital Blade Applicator, Hantech)를 통해 100 μ m로 균일하게 도포하였다. 코팅된 고분자 필름은 80도로 설정된 NIR-열풍 복합 건조로에 120초간 노출하였다. 수분 제어를 측정하기 위해 고분자 필름의 접촉각 측정(Phoenix-300, SEO)을 수행하였고, 부착력 향상에 대한 측정은 잉크 전사 면적을 Optical Microscopy(ImageX PRO 7000, Mitutoyo)로 비교하였다.

2.3. 표면에너지 평가

표면에 고분자 코팅이 되지 않은 순수한 상태인 Polycarbonate의 기관에 30ul 액적을 가지는 초순수 물을 이용하여 초기 접촉각을 측정하였다. 이후 동일한 기관에 PVA를 코팅하여 건조한 샘플에 대한 접촉각을 측정하여 이를 비교하였다.

접촉각 측정 결과 순수한 상태의 PC 기관은 68도의 접촉각을 가지고 있었으며, PVA 코팅이 수행된 기관은 14도 미만의 Hydrophilic 함을 보여주었다. 이를 접촉각-표면에너지 환산표에 의해 선형 보간법을 이용하여 비교하였다.

코팅 전 0.041N/m에서 PVA 코팅을 통해 0.06N/m으로 46% 증가를 보여주었으며, 이를 결과로 흡습이 효율적으로 이루어질 수 있는 친수성 표면이 형성되었음을 확인하였다.

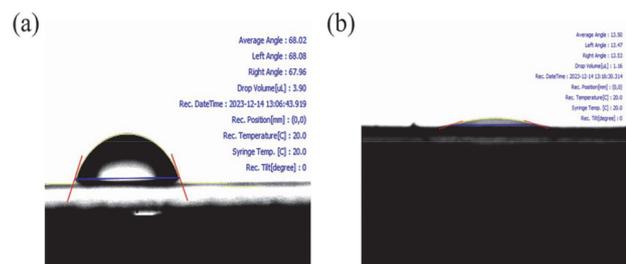


Fig. 1. Comparison of contact angle; (a) bare surface : contact angle 68°, (b) PVA coated surface : contact angle $\leq 14^\circ$.

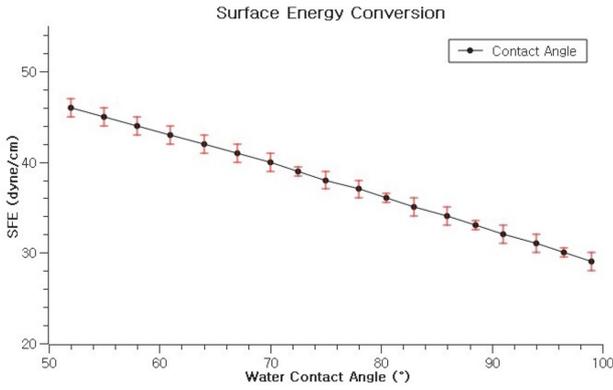


Fig. 2. Relationship between contact angle and surface free energy by DI water.

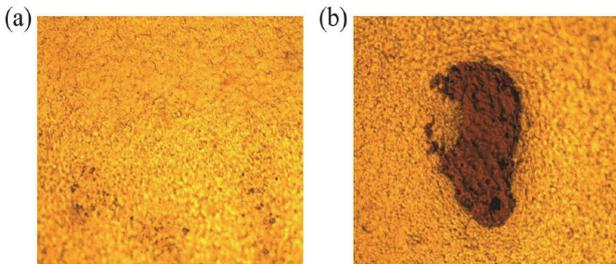


Fig. 3. Comparison of ink-printed area after peel-off test; (a) bare surface, (b) PVA coated surface.

2.4. 부착력 평가

표면에 고분자 코팅이 되지 않은 순수한 상태인 Polycarbonate 기판 표면에 수성잉크(Black, Fine 702, Penmax)를 이용하여 일정한 패턴을 프린팅하였다. 이후 동일한 기판에 PVA를 코팅하여 건조한 샘플 표면에 같은 패턴을 프린팅하여 대조군을 준비하였고, ASTM-D3363 규격을 일부 인용하여 3M 810D 테이프를 수성잉크에 대해 Peel off 하고, OM(Optical Microscopy)으로 이미지 분석을 수행하였다.

상기 과정을 통해 취득된 이미지를 분석하였을 때, Fig. 3(a)의 bare surface에는 잉크가 남아있지 않은 반면, Fig. 3(b)의 PVA coated surface에서는 잉크가 남아있으므로, 부착력이 우수함을 확인 할 수 있었다.

3. 경사 경도 제어

외부의 충격에 대하여 고내구성을 갖는 고분자 표면을 달성하는 문제에서는 hotplate나 오븐을 통한 열처리 공정을 진행하여 표면을 치밀화시켜 고경도의 특성을 가지는 연구들이 진행된 바 있다.⁷⁻⁸⁾ 하지만 모재 또한 고분자를 사용하게 될 경우 열처리 공정 수행 시 모재 자체의 유리 전이 온도에 의해 온도에 한계가 발생한다.⁹⁾ 만약 열처리 온도가 유리 전이 온도보다 높다면 모재에 열에 의한 변형이 발생하게 된다. 모재 손상으로 인해 기존 특성을 잃어버리거나 성능이 저하되는 등의 결함이 생기게

된다. 또한 적절한 온도로 열처리 공정이 수행되어 경도가 향상되었다고 하더라도, 소재의 표면을 넘어 모든 부분에서 경도 향상이 일어나게 된다. 과도하게 고분자 소재가 치밀화될 경우 취성이 나타날 수 있어 고내구성의 측면에서는 오히려 좋지 않다. 공정 수행 과정에서 열 확산의 조절은 어렵기 때문에 열처리 방법은 명확한 한계가 존재한다.

3.1. IPL 기반의 고내구화 표면 공정

근래 펄스 레이저를 활용하여 표면을 치밀화하는 시도가 이뤄지고 있다.¹⁰⁾ IPL 이라고 불리는 이 공정은 Intense Pulse Light의 약자로, 순간적으로 높은 세기의 펄스 빛을 레이저 형태로 발생시킨다. 일반 빛보다 몇십배 강한 빛의 세기로 레진과 같은 고분자 표면에 적용된다면 경도가 상승하게 되는데 그 요인은 두 가지가 있다.⁹⁾ 첫째로, 빛 에너지로 인해 고분자 물질에서 광열효과가 일어나 표면을 치밀화하기 때문이다. 광열효과란 물질에 빛 에너지를 조사하면 물질이 빛 에너지를 흡수하여 온도가 상승하는 현상이다. IPL이 고분자 물질에 조사된다면, 광열 효과로 인해 순간적으로 국소적인 표면 부위에서 열이 발생하게 된다. 이 열로 인해 고분자 소재가 치밀화되어 경도가 향상되게 된다. 두 번째로, 높은 빛의 세기가 고분자의 중합률을 향상해 경도가 향상되기 때문이다. 레진과 같은 고분자에서는 빛의 세기가 클수록 cross-linking이 자주 발생하여 고분자 중합률이 높아지게 된다. 그 결과로 고경화도의 표면을 달성할 수 있게 된다. 또한 IPL 공정은 상온, 상압에서도 진행할 수도 있고 기존 photosintering에 활용되어 볼투볼 공정에 적용된 연구가 다수 존재하기 때문에 대량 생산 공정에도 용이하게 적용할 수 있다.¹¹⁾ 따라서, 본 연구에서는 고분자 레진의 표면에서 IPL을 조사하여 실험을 진행하고 조사 전후의 필름 표면의 내구성을 평가하였다.

3.2. 표면 경도 측정

PMMA 모재 상에 UV 경화 레진 층을 쌓아 고분자 표면을 제작한다. 고분자층은 모재 위에 레진을 도포하고 UV 장비(365nm, Black Light Lamp, Omniscience)로 일정 시간 조사하여 형성한다. 코팅된 고분자 필름은 IPL 장치(HI PULSE 15000, PSTEK Co. Ltd)로 조사하고 안정화한다. 고분자 필름은 표면 경도 측정을 위해 ASTM-D3363 규격에 따른 연필 경도 테스트(SB-196, SB science, Korea)를 실시하였다.

3.3. IPL을 통한 경도 제어

경도에 대한 IPL의 영향을 알아보기 위해서 IPL의 인가 전압을 달리하고 규격에 따라 연필 경도 테스트를 진행하였다. 기존 샘플은 기본 모재 상에 단순히 UV 레진 코팅층이며 나머지는 첫 번째 샘플에서 펄스의 전압을 300V에서 600V까지 조절하여 IPL 공정을 진행하였다. 각

Table 1. Pencil hardness test result of samples

	Normal Polymer	300V	400V	500V	600V
Hardness	4H	5H	5H	5H	6H

샘플에 대해 2H부터 7H까지의 연필로 표면을 긁어 손상 여부를 확인하였다. 긁었을 때 손상이 나오는 연필 경도의 바로 아래의 경도가 해당 샘플의 연필 경도가 된다.

300V에서 500V까지의 전압 조절 샘플에서 IPL 조사 시에는 5H의 연필 경도에서 손상이 거의 발견되지 않았으며, 6H 경도에서는 3mm 이상의 연필 자국이 발생하여 4H의 연필 경도를 확인하였다. 일반 UV-NIL 공정 샘플과 비교했을 때, 연필 경도가 4H에서 5H로, IPL 후처리 공정 샘플에서 H만큼 증가하였다. 그러나 600V를 넘어선 전압의 IPL 공정 시에는 필름은 5H, 6H에서 자국이 거의 발견되지 않았으며 7H에 들어서야 비로소 연필 흔적을 관찰하여 연필 경도는 6H로 확인하였다. 전압이 상승하면서 경도도 상승한 것으로 이때 달성할 수 있는 최고 경도는 6H였다. IPL 공정의 효과로 경도가 명확하게 상승하였으며 이를 나노 인덴테이션 장비로 압입 평가를 실시하여 구체적인 수치로 비교 분석하였다.

3.4. 내구성 향상

고내구성 표면을 달성하기 위해서는 고경도의 표면층과 다소 낮은 경도의 기저층을 가지는 Functional Graded Material(FGM)로 구성하여 높은 인성 특성을 가져야 한다. IPL의 공정에서 광열 효과로 인한 경도 향상이 이루어질 때 표면 부위에 국한해서 고분자가 치밀화 된다. 표면에서 멀어질수록 그 부위는 경도 향상이 덜 일어나게 된다. 그 결과 IPL 공정은 그 자체만으로도 간단히 경도 구배를 가지는 FGM 구조를 형성할 수 있어 높은 인성 특성도 가질 수 있다. 따라서 IPL 공정은 고경도와 함께 고내구성의 고분자 표면을 달성한다.

Figure 5에서 600V의 인가 전압의 IPL을 통한 후처리 공정 샘플의 경우 표면과 가까운 200nm 깊이에서 0.52GPa의 가장 높은 경도를 가진다. 또한 깊이가 깊어질수록 0.35GPa까지 지속해서 경도가 감소하는 양상을 보인다. 이는 표면 부위에 국소적으로 치밀화 현상이 발생하는 것에 대한 증거가 된다. 반면에 단순히 UV를 통한 노광을 진행한 고분자 필름은 깊이에 무관하게 전체적으로 균일



Fig. 4. Functional Graded Material structure by IPL.

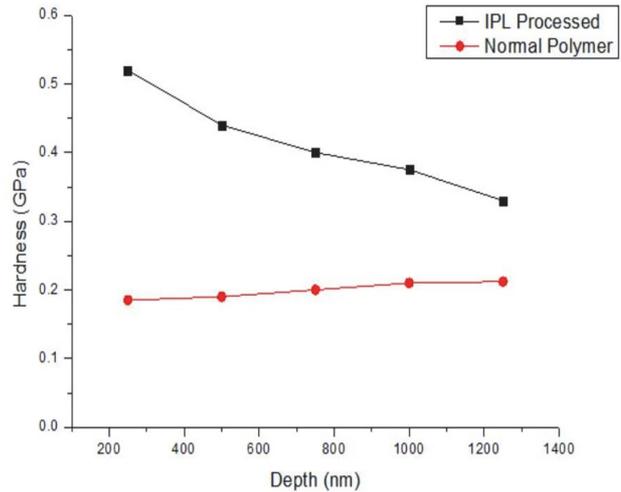


Fig. 5. Hardness by nanoindentation test.

하게 0.2GPa 부근의 경도를 유지하였다. 경도 향상의 정도는 최대 0.32GPa이며 최소 0.15GPa 이상의 확연한 증가가 나타났다.

Figure 6에서 IPL 공정 샘플은 Elastic Modulus가 5.75GPa 정도로 나타나고 이후 내부 깊이가 깊어질수록 4.0GPa 정도까지 하향선을 그리며 감소한다. 또한 일반 UV 노광 샘플은 4.0GPa 근처에서 Elastic Modulus가 유지된다. 거의 동일한 값을 갖기 때문에 소재가 취성을 보여 고내구성에는 다소 한계를 보인다. 그러나 IPL 후처리 공정을 거친 샘플은 Elastic Modulus가 처음에는 높은 값을 가지다가 낮은 값으로 감소하고 Fig. 5의 경도 시험에서도 깊이에 따른 경도의 구배가 발생하고 있으므로 FGM Material 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 샘플은 높은 인성 특성을 가지는 것을 확인할 수 있고 기존보다 높은 경도와 함께 고인성의 고내구성 특성을 지니게 된다.

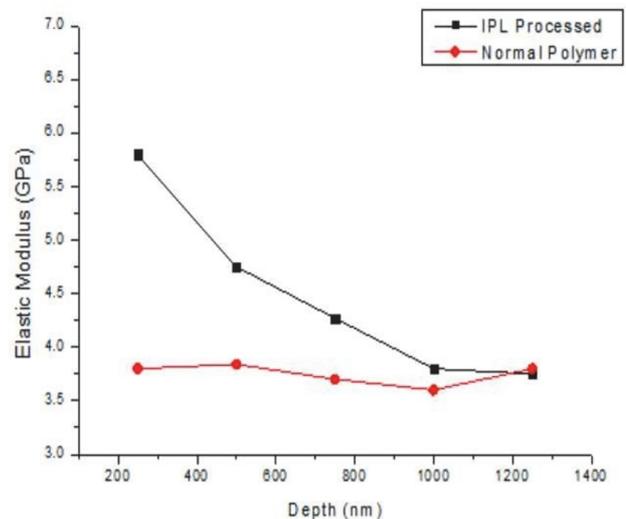


Fig. 6. Elastic Modulus by nanoindentation test.

4. 결 론

본 연구에서는 소자의 신뢰성과 내구성을 향상하기 위하여, 기관과의 결합에 있어서 패키지 부착의 견고성 문제를 PVA 코팅을 통한 접합으로 구현할 수 있음을 제안하였으며, 고분자 표면의 경도와 인성의 두 문제를 해결하기 위하여 고분자에 IPL 공정 최적화 방법을 고안하였다.

첫째, 접촉각 측정을 통한 표면에너지 증가 비교, 부착력 테스트를 활용하여 친수성 표면으로의 개질, 표면에너지 증가로 인한 흡습력 및 부착력을 향상하였다. 코팅 전 접촉각 68도에서 13도로 표면 특성을 개질하였으며, 이는 0.041N/m에서 0.06N/m으로 표면에너지가 증가하였음을 확인하였다. 이는 ASTM-D3363 시험을 630gf/in으로 시행하였을 때 충분한 부착성을 가질 수 있도록 개선되었음을 확인하였다.

둘째, 연필 경도 시험과 나노인덴테이션 압입 시험을 통해 경도 및 인성을 확인하였으며, 그 결과 연필 경도는 4H에서 6H로 향상되었으며, 나노인덴테이션을 통한 경도도 최대 0.52GPa를 달성하였다. 표면으로부터 깊어질수록 경도 및 탄성계수의 점진적인 감소가 발생하였으며, 이는 고분자의 취성을 제어할 수 있음을 확인한 것이다.

본 연구의 결과로써, 패키징 기술의 도입을 통하여 유연 소자 및 시스템의 내구성 및 신뢰성 향상에 기여할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. J.-H. Lee, et al., "Study on Gas-Generating Property of Lithium-Ion Batteries", *Fire Sci. Eng.*, 35(5), 1-8 (2021).
2. V. L. Popov, R. Pohrt, and Q. Li, "Strength of adhesive contacts: Influence of contact geometry and material gradients", *Friction*, 5, 308-325 (2017).
3. W. Lengauer and K. Dreyer, "Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs)", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(1-2), 155-161 (2006).
4. L. Zheng, J. Wu, S. Zhang, S. Sun, Z. Zhang, S. Liang, Z. Liu, and L. Ren, "Bionic Coupling of Hardness Gradient to Surface Texture for Improved Anti-wear Properties", *Journal of Bionic Engineering*, 13(3), 406-415 (2016).
5. Y. Jang, H. Lee, and H.-J. Kang, "Enhancement of Paper Characteristics by Polyvinyl Alcohol/Polyamide-epichlorohydrin Coating as a Complex Strength Additive", *Polymer Korea*, 38(5), 620-625 (2014).
6. M. Yu, et al., "Evaluating Interfacial Force between Viscoelastic Ink and Substrate in Gravure Printing Process", *Korean Chemical Engineering Research*, 53(1), 111-115 (2015).
7. Sunhan M&T Co. Ltd. and KITECH, "Coating composition for forming scratch resistant silica thin layers containing silica nano-particles of different sizes, method of preparing the same", *KR Patent 10-2012-0121939* (2012).
8. Y. Y. Yu, C. Y. Chen, and W. C. Chen, "Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica", *Polymer*, 44(3), 593-601 (2003).
9. D. Kim, D. I. Kim, M. Y. Jeong, "A Study of Mechanical Property Enhancement of Polymer Nanostructure using IPL Treatment", *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*, 27(4), 113-117 (2020).
10. J. Chen, C. Glaus, R. Laforest, Q. Zhang, M. Yang, M. Gidding, M. J. Welch, and Y. Xia, "Gold nanocages as photothermal transducers for cancer treatment", *Small*, 6(7), 811-817 (2010).
11. Z. Zhong, P. Ko, J. Y. Seok, H. Kim, S. Kwon, H. Youn, and K. Woo, "Roll-to-Roll Reverse-Offset Printing Combined with Photonic Sintering Process for Highly Conductive Ultra-fine Patterns", *Advanced Engineering Materials*, 22(10), 2000463 (2020).