

355nm UV 레이저를 이용한 선택적 하이브리드 구조 필름의 제작에 관한 연구

김명주¹, 이상준², 신보성^{1,3*}

¹부산대학교 정밀정형 및 금형가공 연구소, ²아주자동차대학교 자동차계열, ³부산대학교 광메카트로닉스공학과

A study on selective hybrid-structure film fabricated by 355nm UV-pulsed laser processing

Myung-Ju Kim¹, Sang-Jun Lee² and Bo-Sung Shin^{1,3*}

¹ERC/NSDM, Pusan National University

²Division of Automotive Engineering, Ajou Motor College

³Department of Optics and Mechatronics Engineering, Pusan National University

요약 본 연구에서는 발포제를 이용하여 형성된 기공을 확대하는 방식의 공정으로써, 선택적 하이브리드 구조의 폴리머 필름의 제작을 위한 새로운 발포기술을 제시하였다. 기존의 발포제만을 이용한 폐쇄형 기공보다 큰 기공을 형성하기 위해서 PP에 발포제와 구리분말(Copper powder)을 혼합하여 만든 필름 내부에 355nm파장의 UV 펄스레이저를 이용하여 LAMO(Laser Aided Micro pore Opening) 공정 방식을 통한 기공의 크기를 확장하는 실험을 진행하였다. 그 결과 발포공정만 수행된 기공의 크기보다 추가적인 LAMO 공정을 통해 형성된 기공의 크기가 훨씬 더 크게 관찰되었다. 본 실험의 결과를 통해 LAMO 공정에 의한 기공의 특성과의 상관관계를 파악할 수 있었으며, 기존의 UV laser를 이용하여 원하는 부위에 선택적으로 폐쇄형 기공을 형성하는 것 이상으로 기공의 크기를 제어하는 방안을 제시하고자 한다.

Abstract This paper has presented a new foaming technology of selective hybrid-structured polymer film with expanded pores. The porous structure of closed pore was firstly fabricated by applying the 355nm UV-pulsed laser to 0.1mm thick film that was uniformly mixed with PP pellets, copper powder, and CBA (Chemical Blowing Agent). In order to expand pore size of closed-cell shape, LAMO(Laser Aided Micro pore Opening) processing was conducted to heat the copper powder, and then the bigger pore size of closed-cell more than existing pore size was successfully formed because of rapid conduction of heated metal powder. From the experimental results, various process parameters such as laser fluence, intensity, scan rate, spot size and density of powder and CBA were considerably considered to reveal the correlation among the pore characteristics. In the future, a function experiment will be carried out to use the hybrid film of industrial applications.

Key Words : Absorption ratio, Chemical blowing agent, Copper powder, UV Laser

1. 서론

PP(Polypropylene)는 일반적으로 사용하는 플라스틱 중에 그 용도가 가장 많은 것 중의 하나이다. PP의 비중은 TPX(A trademark for Polymethylpentene plastic) 다음으로 가볍고, PVC(polyvinyl chloride)의 60% 정도이며

기계적 강도는 HDPE(high density polyethylene) 보다 항복점, 인장강도, 압축강도, 탄성율이 요구되는 부분에서는 완벽한 재료이다. 이러한 특성으로 인해 공업용 및 성형가공 재료로 널리 사용되고 있다. 특히 PP는 그 자체로도 많이 사용이 되지만 메탈(metal)이나 다른 여러 물질과 혼합되어 합성물로도 그 용도가 다양하다. PP는

*Corresponding Author : Bo-Sung Shin (Pusan Univ.)

Tel: +82-051-510-2787 email: bosung@pusan.ac.kr

Received January 30, 2015

Revised (1st April 1, 2015, 2nd April 24, 2015)

Accepted May 7, 2015

Published May 31, 2015

다른 물질과 섞어도 플라스틱적인 성질을 유지하면서 기계적, 전기적 특성만 변화하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. [1,2,3]

최근에 다공성 구조를 갖는 폴리머에 대한 수요가 급증하고 있고, 이들 재료는 부서지기 쉬운 제품들의 운송 중에 발생하는 충격에 대해 제품을 보호하기 위한 포장(packaging), 또는 헬멧(helmet)과 같은 개인 보호장비, 각종 건축자재, 자동차의 흡음재(absorption material) 및 방열재(isolation material) 등으로 산업 전반에 널리 사용되고 있다.[4,5,6] 이러한 PP에 다공성 구조를 형성하기 위해 여러가지 방법을 통한 연구가 보고되고 있고, 그 중에 레이저를 이용한 미세 다공성 구조를 형성하는 연구가 대두되고 있다.[3] PP는 UV과장 영역에서 그 흡수율이 1% 미만이기 때문에 UV과장의 레이저를 이용하여 PP내부에 존재하는 물질에만 펄스열을 전달할 수 있다. 이러한 특성으로 인해 PP에 화학 발포제(Chemical blowing agent)를 섞어 UV레이저를 원하는 부위에 조사하게 되면 내부에서 발포제가 발포되면서 마이크로급 폐쇄형 기공(Closed pore type)의 형성이 가능하게 된다.[7,8] 하지만 발포제만 이용하여 PP 내부에 폐쇄형 기공을 형성하는 방식으로는 기공의 크기를 제어하는데 있어서 한계가 있다.

본 연구에서는 기존의 발포제만을 이용한 폐쇄형 기공보다 큰 기공을 형성하기 위해서 PP에 발포제와 구리 분말(Copper powder)을 혼합하여 만든 필름 내부에 355nm과장의 UV 펄스레이저를 이용하여 LAMO(Laser Aided Micro pore Opening) 공정 방식을 통한 기공의 크기를 확장하는 실험을 진행하였다.

2. 실험 재료 및 가공공정

2.1 복합재료 제작

본 연구에서는 UV 레이저를 이용하여 PP필름 내부의 발포 공정 및 기공의 크기를 제어하는 실험을 진행한다. 필름에 손상 없이 발포 및 기공의 크기를 제어하기 위해선 UV 과장에서 높은 투과율을 갖는 재료의 선정이 필수적이다.

PP는 UV 과장에서 대략 1%의 에너지를 흡수하고 대부분의 에너지가 그대로 투과되기 때문에 PP내부에 혼합되어 있는 다른 재료에 큰 손실 없이 레이저 빛을 전

달하는 것이 가능하다. 실험에 사용된 PP는 SK Global Chemical에서 제작된 Homo PP H930D으로 대략 4mm의 직경을 갖는 Pellet형태이다. 또한 UV 레이저를 이용하여 PP 필름 내부에 미세한 폐쇄형 기공을 형성하기 위해서, 금양에서 제작된 Cellcom-AC 시리즈인 ADC ($C_2H_4N_4O_2$)를 선정하였다. 본 발포제는 열을 흡수하는 동시에 증발하면서 기포를 형성하는 메커니즘을 갖는 물리적 발포제로써, UV 레이저를 이용한 발포 공정에 매우 적합하다. 실험에 사용된 발포제 입자의 크기는 3~20 μm 이며, 열적 분해 온도는 200~205 $^{\circ}C$ 이다. 구리 입자 크기는 3~15 μm 이다. Fig.1은 복합 필름을 만드는 절차를 그림으로 나타낸 것이다. 본 실험에서는 PP에 CBA와 구리를 각각 4 wt%, 2.5 wt%의 비율로 혼합하였다. 각 재료가 균일하게 섞인 복합 필름을 만들기 위해서는 PP를 액체 상태로 만들어야 한다. Fig.1 (b)는 각 재료들을 적당한 비율로 섞은 뒤 ENGEL Korea Inc에서 제작된 사출 성형기를 이용하여 각 재료를 혼합하는 모습을 그림으로 나타낸 것이다. 이 과정은 PP의 녹는점인 160 $^{\circ}C$ 를 유지하여 수행되었고, 여기서 발포제의 발포 온도인 200 $^{\circ}C$ 의 미만의 온도를 유지하여 발포제가 발포되지 않도록 제작하는 것이 중요하다. 이렇게 혼합된 시료를 Fig.1 (d)에서 보는 것과 같이 MTS System Corporation 에서 제작된 Press 장비를 이용하여 160 $^{\circ}C$ 의 열과 70N의 힘을 30초 동안 가하여 두께 100 μm 의 필름을 제작하였다. Fig. 2는 Fig. 1의 절차에 따라 만들어진 PP 필름의 실제 사진을 나타낸 것이다.

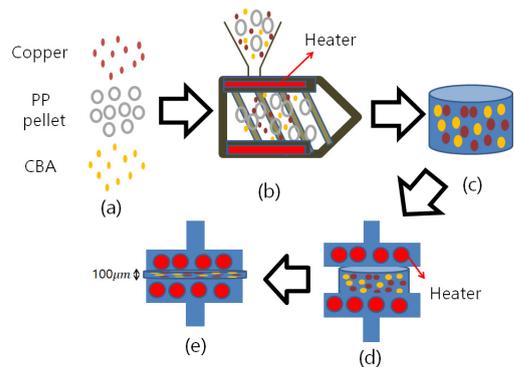


Fig. 1. Fabrication method of polymer sheet



Fig. 2. An image of polymer sheet

2.2 레이저 가공 실험

본 실험에 사용된 레이저는 펄스폭 20ns, 출력 2.5W, 펄스 반복률 30kHz, TEM₀₀ 모드로 에너지 분포가 가우시안 빔인 Q-switched 355nm UV laser이다. Table 1은 본 레이저의 스펙을 나타낸 것이다. 레이저 공정 시스템은 Fig. 3과 같다. 본 레이저 공정 시스템은 컴퓨터를 통해 레이저 패턴 형상 및 다양한 공정 변수를 제어하고, Galvano scanner를 사용함으로써 레이저 빔을 시편에 집속시켜 가공을 수행한다. Fig. 4는 UV 레이저의 가공 시스템을 보여준다.

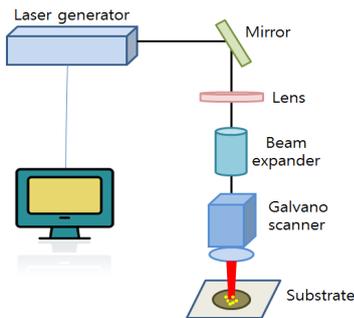


Fig. 3. Schematics of laser process

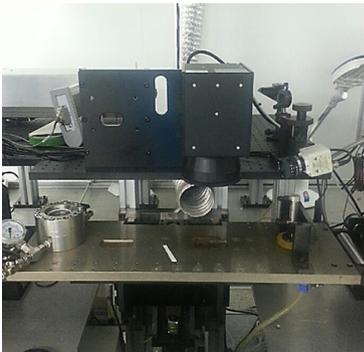


Fig. 4. UV laser processing system

Table 1. Specifications of laser

Spec.	Value
Wavelength	355 nm
Power	2 W
Pulse	20 nsec
Repetition rate	30.3 kHz
Beam Mode	TEM00

Fig. 5는 제작된 필름에 확장된 크기의 기공을 형성하기 위한 실험 과정을 그림으로 나타낸 것이다. 본 실험의 궁극적인 목표는 미리 형성되어 있는 기공을 LAMO 공정방식을 이용하여 기공을 확장하는 실험으로써, 먼저 UV 레이저를 이용하여 필름 내부에 존재하는 발포제를 발포시키는 공정을 수행한다. Fig. 5 (a)은 제작된 필름 내부에 355nm파장의 UV펄스레이저를 이용하여 표면에 1cm 이탈하여 defocusing 후, 30.24mJ/cm²의 펄스 에너지를 이용하여 원하는 부위에 발포 공정을 수행하는 모습을 그림으로 나타낸 것이다. PP는 355nm 파장의 빛에서 1% 미만의 흡수율(Absorption ratio)을 갖기 때문에 대부분의 레이저 펄스에너지가 PP에서 흡수되지 않고 그대로 투과하게 된다. 이로 인해 PP내부에 존재하는 발포제에 에너지가 그대로 전달되게 되어 Fig. 5 (b)에서 보는 것처럼 폐쇄형 기공이 형성이 되게 된다. Fig. 5 (c)은 이와 같이 형성된 폐쇄형 기공을 확장하기 위해 LAMO 공정을 수행하는 모습이다. 이는 사전에 형성된 폐쇄형 기공에 발포공정시 조사되었던 펄스에너지 보다 더 높은 0.87J/cm²의 펄스에너지가 이용하여 필름의 표면으로부터 동일하게 defocusing 하여 조사한다. 이렇게 조사된 펄스에너지는 PP내부의 인접한 폐쇄형 기공 사이에 존재하던 구리입자에 전달되게 된다.[9] 이처럼 구리 입자에 펄스에너지가 전달되게 되면 구리가 열을 받게 되면서 그 열이 주위의 PP에 전달되어 순간적으로 용융이 일어나게 되고, 용융된 PP의 부분은 액체상태이기 때문에 그 형태를 유지하지 못하고 밀로 가라앉게 된다. 이로 인해 Fig. 5 (d)에서 보는 것처럼 인접해 있는 두 기공 사이가 열리는 것과 같은 더 확장된 크기의 기공이 형성되게 된다.

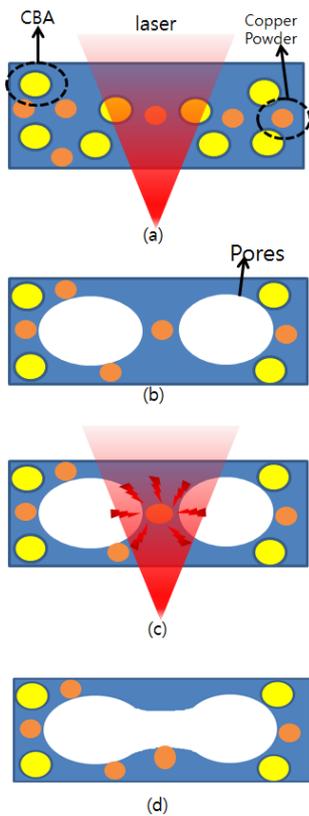


Fig. 5. Schematics of UV laser-assisted LAMO process (a) laser penetration (b) vaporization of CBA (c) laser absorption of copper (d) closed pore expansion.

3. 결과

본 실험에서는 PP에 발포제(CBA)와 구리분말이 각각 4 wt%, 2.5 wt%가 혼합된 시편을 사용하였으며, Fig. 5 에서 설명한 것과 동일하게 기존의 발포 공정과 LAMO processing 의 두 가지 공정 방식을 통해 기공의 크기를 확장하는 실험을 진행 하였다. 또한 실험 결과에 대한 가공부의 형상을 정확하게 파악하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope) 을 이용하여 관찰 하였다. Fig. 6 (a) 는 30.24mJ/cm² 의 레이저 펄스 에너지를 이용하여 원하는 부위의 PP필름 내부에 선택적 발포 공정을 수행한 모습을 SEM을 이용하여 측정한 사진이다. 위에서 설명한 바와 같이 PP는 355nm파장에서 흡수율이 1% 미만이기 때문에 대부분의 펄스 에너지가 그

대로 투과되어 PP에는 열적 손상(Thermal damage)이 거의 없이 내부에 존재하는 발포제의 발포만 일어난 것을 확인할 수 있다. Fig. 6 (b) 는 폐쇄형 기공을 확장하기 위해 사전에 기공이 형성된 부위에 0.87J/cm² 의 펄스 에너지를 이용하여 LAMO 공정을 수행한 결과를 SEM을 이용하여 측정한 모습이다. Fig. 6 (a) 의 발포 공정을 수행한 기공의 직경은 최대 80µm 정도이며, Fig. 6 (b) 의 LAMO 공정을 수행하여 형성된 기공의 직경은 최대 180 µm 정도로 기존 발포 공정으로만 수행된 기공의 크기 보다 훨씬 큰 기공이 형성된 것을 확인 하였다.

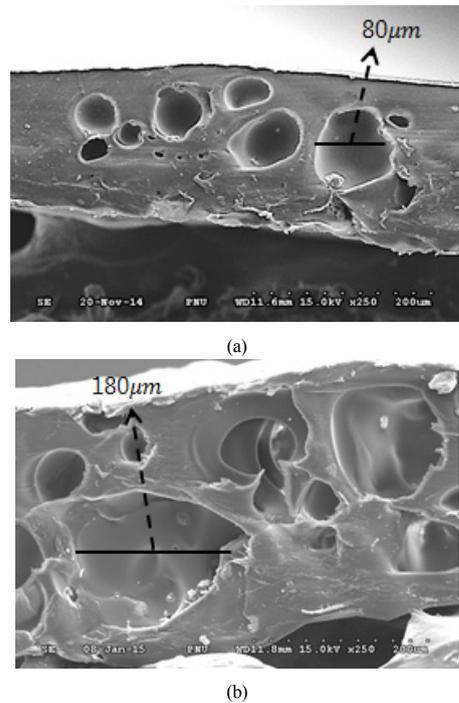


Fig. 6. SEM image of polymer sheet investigated by UV laser pulse (a) foaming process, (b) LAMO process

Fig. 6 (b) 에서 보듯이 구리입자에 펄스에너지가 전달되어 주위의 PP를 용융시켜 인접한 기공들이 연결되어 Fig. 6 (a) 에서 기공보다 그 크기가 더 확대된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 PP에 발포제와 구리파우더 각각 4

wt%, 2.5 wt% 의 비율로 균일하게 섞인 두께 100 μ m 의 PP필름 내부에 355nm과장의 UV Laser를 이용하여 원하는 부위에 선택적 발포공정을 통한 폐쇄형 기공을 형성한 후, LAMO 공정을 이용하여 사전에 형성된 폐쇄형 기공의 크기를 확장하는 실험을 수행하였다. 가공부의 형상은 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 발포공정과 LAMO 공정을 수행한 두 실험 결과를 비교 분석하였다. 그 결과 발포공정만 수행된 기공의 크기보다 추가적인 LAMO 공정을 통해 형성된 기공의 크기가 훨씬 더 크게 관찰되었다. 이러한 결과는 Fig. 5 에서 나타낸 바와 같이 규명되어질 수 있다.

본 실험의 결과를 통해 기존의 UV laser를 이용하여 원하는 부위에 선택적으로 폐쇄형 기공을 형성하는 것 이상으로 기공의 크기를 제어하는 새로운 방안을 제시한다.

References

- [1] A. Boundenne, L. Ibos, M. Fois, J. C. Majeste, E. Gehin, "Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles", Int. Science direct, Vol. 36, PP. 1545-1554, 2005
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.02.005>
- [2] Ye. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedv, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders", Int European Polymer Journal, Vol. 38, PP. 1887-1897, 2002.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00064-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00064-2)
- [3] Liang Wang, Sajjad H. Maruf, Devid Maniglio, Yifu Ding, "Fabrication and characterizations of crosslinked porous polymer films with varying chemical compositions," Int. Polymer, Vol. 53, pp. 3749-3755, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.06.035>
- [4] Oh, J. Y. and Shin, B. S., Lee, J. H., Park, S. H., Park, C. B., "A Fundamental Study on UV Laser Micro Machining of Micro Porous Polymeric Foams," Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol. 29, No. 5, pp. 572-577, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7736/KSPE.2012.29.5.572>
- [5] Satoshi Nago, Shunichi Nakamura, and Yukio Mizutani, "Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler," Int. J. Applied polymer Science, Vol. 45, pp. 1527-1535, 1992.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.1992.070450904>
- [6] Qingpu Hou, Dirk W. Grijpma, Jan Feijen, "Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation, compression moulding and salt leaching technique," Int BioMaterials, Vol. 24, pp.1937-1947, 2003
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00562-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00562-8)
- [7] N. Sombatsompop and P. Lertkamolsin, "Effect of chemical blowing agents on swelling properties of expanded elastomers", Int. Journal of elastomers and plastics, Vol. 32, PP. 311-328, 2000.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1106/UNC2-F4AH-EKRL-KQWV>
- [8] Rhomie L. Heck, 3, "A review of commercially used chemical foaming agents for thermoplastic foams," Int. Journal of vinyl & additive technology, Vol. 4, No. 2, 1998.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10027>
- [9] Oh, J. Y. and Shin, B. S., "A Study on Laser Ablation of Copper Thin Foil by 355nm UV Laser Processing," Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol. 24, No. 2, pp. 134-139, 2007.

김 명 주(Myung-Ju Kim)

[정회원]



- 2006년 2월 : 공주대학교 정보통신 공학부 (공학사)
- 2012년 9월 ~ 2014년 2월 : 한국 기계연구원 부직학생
- 2014년 3월 ~ 현재 : 부산대학교 첨단정밀공학협동과정 (공학석사)

<관심분야>

기계공학, 레이저미세가공

이 상 준(Sang-Jun Lee)

[정회원]



- 1985년 2월 : 부산대학교 생산기계 공학과 (공학사)
- 1987년 2월 : 부산대학교 기계공학과 (공학석사)
- 2000년 8월 : 충북대학교 기계공학과 (공학박사)
- 1987년 2월 : 국방과학연구소 연구원

• 1995년 3월 ~ 현재 : 아주자동차대학 자동차계열 교수

<관심분야>

자동차세시, 자동차부품가공기술

신 보 성(Bo-Sung Shin)

[정회원]



- 1985년 3월 ~ 1987년 2월 : 부산대학교 기계공학 (공학석사)
- 1998년 3월 ~ 2002년 2월 : KAIST 기계공학 (공학박사)
- 1990년 9월 ~ 2003년 9월 : 한국기계연구원 나노공정그룹 책임연구원
- 2003년 10월 ~ 현재 : 부산대학교 광메카트로닉스공학과 교수

<관심분야>

기계공학, 금형공학, 마이크로 나노 가공, 3D 프린터
