

PMMA 및 PET의 엑시머 레이저 어블레이션에 관한 연구

A study of excimer laser ablation of PMMA and PET

한국기계연구원 레이저응용시스템그룹 신동식* 이제훈, 서정
연세대학교 금속공학과 김도훈

I. 서론

UV레이저에 의한 폴리머의 가공은 크게 열적반응을 주로 하는 광열반응(photothermal process)과 분자 사이의 결합을 끊어내는 광화학반응(photochemical process)으로서 나눌 수 있다. 광열반응은 분자의 여기에너지로서 설명할 수 있는데 폴리머에 빛에너지가 흡수되면 원자 사이의 거리는 멀어지면서 진동여기(vibrational excitation)와 전자여기(electronic excitation)를 통해 상부 준위로 여기되며¹⁾ 시간이 흐름에 따라 다시 기저 준위로 돌아오는데 이때 광자(photon) 및 열이 발생하며 이는 열전도에 의해 재료 내부로 전달되어 진다. 열전도에 의하여 손실되는 에너지의 양보다 흡수되는 에너지의 양이 클 경우, 재료는 가열되어 용융되며 에너지의 양이 증가할수록 재료의 일부는 폭발적인 화학적, 물리적인 분해를 동반한 증발에 의하여 제거된다. 이와 같은 광열반응은 분자고리의 진동에 의한 열에너지로서 설명 가능하지만 광화학반응은 광자(photon)에 의한 분자고리의 분해로서 설명한다¹⁾.

한개의 광자가 가진 에너지($h\omega$)가 분자의 결합에너지보다 큰 경우에 해당되며 이때 분자고리가 절단된다. 이러한 현상은 분자의 진동여기가 발생하여 열이 발생하기 전에 이루어지므로 광열반응에 상반되는 개념인 광화학반응이라고 한다. 이는 레이저가 조사된 부분에서 용융물이 발생하지 않으므로 정밀가공에 유리한 공정이며 일반적으로 높은 광 흡수율을 가진 재료에서 나타나는 가공현상이다. 본 발표는 PMMA와 PET가 엑시머 레이저(KrF)에 반응하는 메카니즘 규명을 목표로 하며 이를 위하여 흡수율 측정 및 각종 변수에 따른 드릴링과 직접묘화(direct writing)를 통하여 가공부를 분석 관찰하였다.

II. 실험방법

레이저 어블레이션에 사용된 가공기는 KrF 엑시머 레이저(독일ATL사)를 사용하였으며 시편(target)상에서의 에너지밀도(energy density)는 $0.25\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 를 나타낸다. Fig. 1은 광학계의 구성 및 시스템의 개략도로서 레이저발진의 펄스폭(pulse duration)은 5ns인 고정값을 가지며 빔은 $3\times 5\text{mm}^2$ 의 크기를 가지며 마스크(mask)를 사용하여 원하는 형상의 빔을 선택한 후 집속하여 사용하는데 본 실험에 사용한 마스크는 직경이 $500\mu\text{m}$ 이고, 레이저 빔으로 집속 후 $50\mu\text{m}$ 의 초점크기를 가진다. Table 1은 Fig. 1의 각 부분에서의 펄스당 에너지를 나타내고 있다. ①은 레이저발진시의 에너지이며, ②는 마스크를 통과하고 난 후의 에너지에 해당된다. ③은 모든 광학계를 통과하여 집속된 후 시편상에서의 에너지밀도를 나타내고 있다. 본 논문에서 에너지의 표기는 시편상의 펄스당 에너지 밀도인 ③을 기입하였다.

어블레이션에 적용하기 위한 실험재료는 248nm의 파장을 가지는 빛에서 약흡수체(weak

absorber)로 특징지어지는 PMMA(polymethyl methacrylate)와 강흡수체(strong absorber)로서 특징지어지는 PET(polyethylene terephthalate)로 선정하여 실험하였다.


III. 실험 결과 및 고찰

흡수율은 광자가 재료 내의 발색단과 반응하는데 소모된 에너지와 주사에너지의 비율을 나타내는 척도로서 폴리머의 레이저 가공에서 광화학반응과 광열반응의 상대적인 비를 결정시켜 주는 중요한 변수이다.

빛을 흡수하는 어떤 시료에서 세기가 I_0 인 단색파장(λ)의 빛을 쬐어주었을 때 광자의 충돌확률은 용질의 농도(c), 길이(l), 흡수계수(a)에 따라 비례한다. 이는 빛의 흡수에 관한 법칙으로 식(1)과 같이 표현할 수 있으며 Beer-Lambert 법칙이라고 한다²⁾.

$$A = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda) \times l \times c = al \quad (1)$$

여기서 I_0 는 입사된 레이저의 출력이 되며 I 는 재료를 통과한 후의 에너지의 출력이다. A 는 무차원 함수로서 흡수율(absorbance)이며 a 는 흡수계수(absorption coefficient)에 해당된다. Fig. 2는 PMMA와 PET의 흡수율(absorbance)을 UV/Vis 분광광도계로써 분석한 결과를 보여주고 있다. KrF를 사용하는 엑시머 레이저의 경우 248nm의 파장을 가지고 있으며 PMMA의 경우 약한 흡수율(0.33)을 보이는데 비하여 PET의 경우 그보다 약 12배 높은 측정치(3.66)를 나타냄으로서 상대적으로 강한 흡수율을 보이고 있다. 이로서 PET의 경우 상대적으로 광화학반응이 지배적일 것으로 예측된다.

Fig. 3은 PMMA와 PET의 분자구조로서 248nm의 파장에서 반응할 수 있는 발색단(chromophore)인 C=O(279nm)와  형태의 구조를 가지는 벤젠(180, 202, 260nm)²⁾이 PMMA보다 PET에 더욱 많이 포함되어 있어 흡수율이 더욱 높다는 것을 알 수 있다.

한편 레이저와 재료의 반응성을 분석하기 위해 각각의 재료에 대한 펄스수와 펄스반복율에 따른 드릴링 작업을 하였으며 용융물의 양, 가공깊이를 분석하였다.

Fig. 4와 Fig. 5는 원형마스크를 사용하여 초점크기를 $50\mu\text{m}$ 로서 펄스에너지는 $3.1\text{J}/\text{cm}^2$, 펄스반복율은 25Hz로서 설정한 후 레이저의 펄스수에 따른 폴리머재료의 드릴링(drilling)된 상태를 보여주고 있다. PMMA의 표면은 전반적으로 다량의 용융물³⁾과 함께 가공물의 중간에 폭발적인 분해(explosive decomposition)¹⁾에 의한 기공이 형성되었음을 알 수 있다. PET의 가공표면은 PMMA와는 달리 상부표면에 잔유물(surface debris)이 다소 발견되었다. 드릴링시 가공면의 바닥이 편평하게 이루어져 있으며 가공된 홀(hole)의 표면에 대한 진직도가 양호하게 나타나고 있다.

Fig. 6은 엑시머 레이저의 변수에 따른 가공표면의 잔유물을 보여주는 그림으로서 펄스수(N)와 펄스반복율(Hz)에 따른 홀(hole)을 보여주고 있다. PMMA의 경우 내부에는 용융물이 많이 형성되었으나 표면에 PET의 경우와 같은 잔유물이 발견되지 않았으며 PET는 잔유물이 펄스수의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다.

Larciprete와 Stuke¹⁾는 PMMA의 엑시머레이저(248nm)에 의한 가공시 발생한 가스를 질량분광법(mass spectroscopy)을 이용하여 측정한 결과 분자고리의 변형이 없는 단량체(monomer)상태의 PMMA는 발견할 수 없었고 methylformate(CHO-O-CH₂OOH)와 같이 열변형된 입자(particle)들이 발견되었다고 하였다. Hansen⁴⁾은 PET를 4th harmonic

Nd:YAG(266nm)레이저로 가공한 결과 naphthalene(C₁₀H₈), biphenyl(C₁₂H₁₀), soot(C₃)와 같은 열적 변형된 분자고리를 가지는 부산물과 함께 변형이 생기지 않은 단량체를 발견하였다. 이는 PET의 가공은 PMMA의 경우보다 광화학반응이 지배적이라는 사실을 뒷받침해준다. Fig. 7은 폴리머의 가공깊이를 나타내는 그래프로써 PMMA는 PET 보다 깊게 가공되었으며 펄스수에 비례하여 가공깊이가 증가하였으나 펄스반복율의 증가에 따라서는 오히려 가공깊이가 감소하였음을 알 수 있다. 이는 Srinivasan, Treyz에서의 실험내용과 일치하는 부분으로서 Srinivasan은 흡수율이 높을수록 어블레이션된 물질의 단위부피당 흡수한 에너지가 커지며 이로 인하여 가공깊이는 얕아진다고 하였다¹⁾. 동일한 펄스수에서 펄스반복율이 클수록 가공깊이가 얕아지는 것을 관찰할 수 있으며 이러한 현상은 PMMA의 경우 더욱 뚜렷이 나타나고 있다.

PMMA 및 PET의 재질위에 펄스당 출력 2.1~4J/cm², 펄스반복율 200Hz, 주사속도를 100~400μm/s 로서 설정한 후 레이저를 조사한 경우 표면상태 및 단면상태를 비교 분석하였다. Fig. 8은 PMMA 및 PET를 가공한 경우로서 상기 조건에 의해 레이저를 조사한 후 표면의 상태를 분석한 결과 PMMA의 경우 다량의 용융물이 발생하였다. 이는 광화학반응 보다 광열반응이 더욱 지배적임을 알 수 있다. PET의 경우 가공부 주변에서 잔유물(surface debris)이 발견되었으며 비교적 깨끗하게 가공되었다.

Fig. 9는 가공단면을 보여주는 대표적인 그림으로서 PMMA의 경우 열적반응에 의한 원뿔형태의 단면 프로파일을 얻을 수 있으며⁵⁾ PET의 경우 가공 하단부는 비교적 편평하게 형성되었다.

Fig. 10은 PMMA 및 PET를 가공하였을 경우 주사속도에 따른 가공깊이(a) 및 가공부의 체적(b)의 상관관계를 보여주고 있다. 두 가지 재료의 경우에서 주사속도가 빨라지면서 가공깊이는 반비례적으로 작아졌고 펄스당 에너지가 커질수록 가공부는 깊어졌으며 PMMA는 에너지에 따라 가공깊이의 차가 PET의 경우보다 크다. 또한 PET의 경우 가공부의 깊이는 PMMA에 비하여 작으나 가공부의 체적은 PMMA의 평균값과 큰 차이가 나지 않았다. 이는 PMMA는 Fig. 9(a)와 같이 원뿔모양으로 가공되며 PET의 가공깊이는 PMMA에 비하여 얕으나 가공형상이 Fig. 9(c)에서 볼 수 있듯이 사각형에 가까운 형상이므로 나타난 현상이다.

IV. 결론

본 논문에서는 레이저 어블레이션 공정의 주요 변수들이 절단 특성에 미치는 영향을 분석하였으며 주요 공정 변수로는 흡수율, 펄스당 에너지, 펄스수, 펄스반복율, 주사속도 등이 있다. UV/Vis 분광광도계를 이용한 흡수율의 측정 결과 PET가 PMMA에 비하여 높은 흡수율을 나타내었으며 드릴링(drilling) 및 직접묘화(direct writing)한 결과 흡수율이 높은 PET의 경우 잔유물이 많으며 가공깊이가 얕은 것으로 밝혀졌다. 이는 광열반응 보다는 광화학반응에 더욱 의존하여 분자고리의 탈리로 인한 재료의 제거과정이 더욱 지배적임을 알 수 있었다. PMMA의 경우 낮은 흡수율로 인하여 분자고리의 탈리 보다는 분자전동시 발생한 열에 의한 용융이 지배적이었으며 입사된 에너지에 따라 가공깊이의 차이가 PET의 경우보다 크다. 전체적으로 펄스수의 증가에 따라 가공깊이는 깊어졌으며 PMMA는 원뿔모양으로 PET는 비교적 편평한 바닥면을 유지하며 가공되었다. 한편 다량 검출된 잔유물 및 용융물은 이후 도금과정을 거쳐 금형을 제작하였을때 그대로 남기 때문에 이러한 결함을 제거할 필요성이 대두되었다.

참고 문헌

1. Duley, "UV Lasers: effects and applications in materials science", Cambridge, 148-199, 1996
2. 최주환, 박용성, "UV/Vis 및 원자흡수분광분석법", 우용출판사, pp34-64, 1998
3. John F. Ready, "LIA Handbook of Laser Materials Processing", LIA, pp492, 2001
4. S. G. Hansen, "Study of ultraviolet-laser ablation products of several polymers using time-of-flight mass spectroscopy", J. Appl. Phys. 66, pp.1411, 1989
5. S. Tosto, "Modeling and computer simulation of pulsed-laser induced ablation", Appl. phys. A 68, pp. 439-446, 1999

Table 1. Energy at each point.

① (mJ)	② (mJ)	③ (J/cm ²)
7	0.09	2.1
10	0.13	3.1
13	0.17	4.0

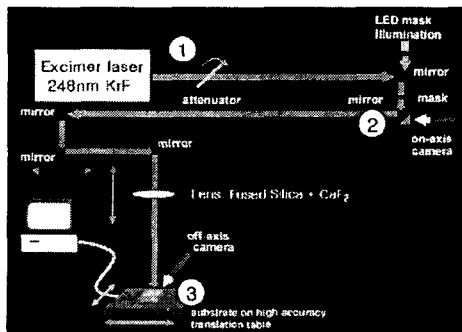


Fig. 1 Schematic diagram of excimer laser system

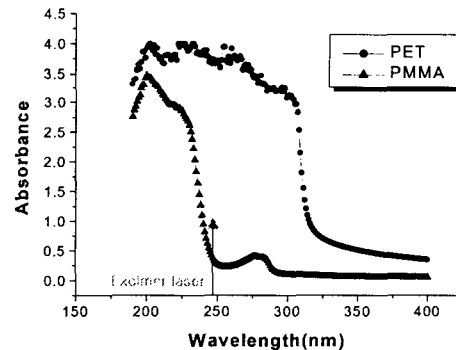


Fig. 2 The absorption spectra of PMMA and PET

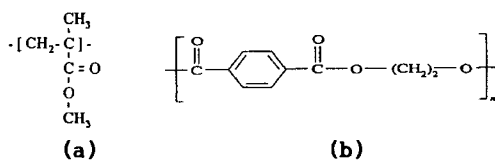


Fig. 3 Structure of (a)PMMA, (b)PET

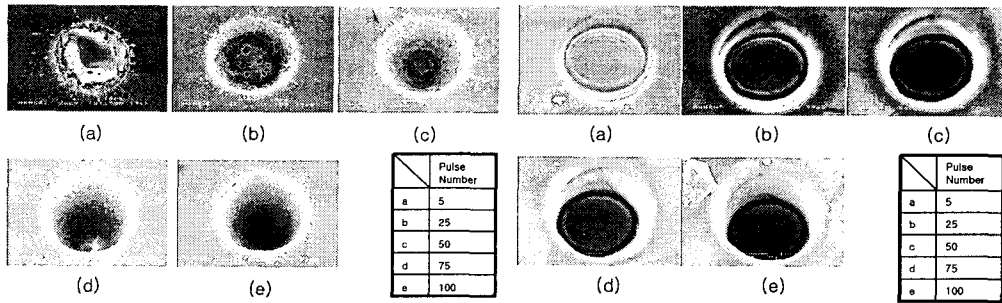


Fig. 4 Drilling of PMMA(3.1J/cm², 25Hz) Fig. 5 Drilling of PET (3.1J/cm², 25Hz)

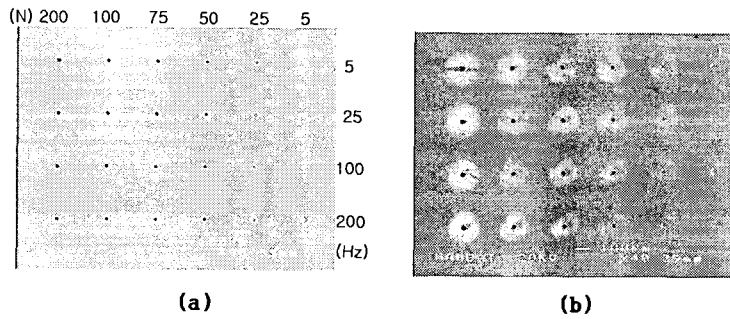


Fig. 6 SEM photos of polymer surface after laser treatment of (a)PMMA, (b)PET

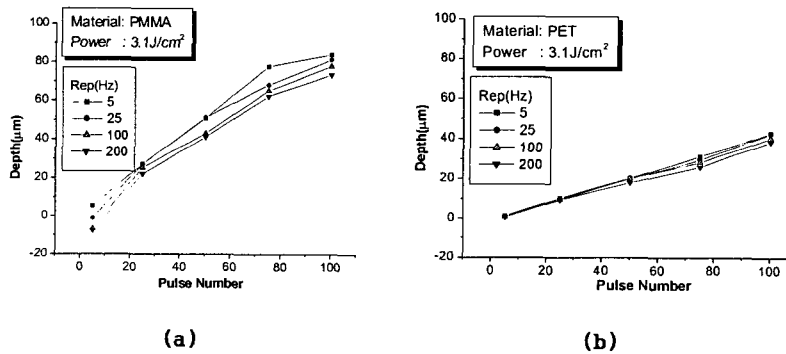


Fig. 7 Depth as multipulse behavior at 3.1J/cm²

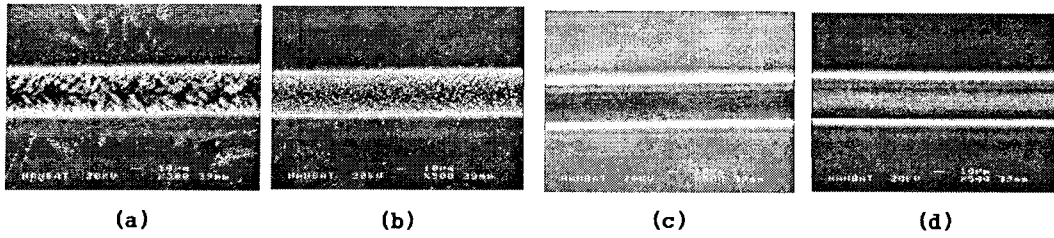


Fig. 8 Surface of PMMA(a,b), PET(c,d) after Excimer laser direct writing ($3.1\text{J}/\text{cm}^2$, 200Hz) scanning speed $100\mu\text{m}/\text{sec}$ (a,c), $200\mu\text{m}/\text{sec}$ (b,d)

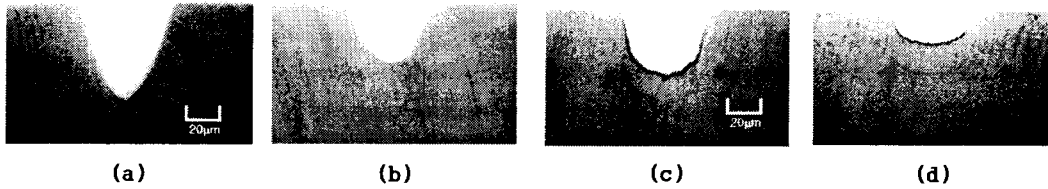


Fig. 9 Cross section of ablated surface of PMMA(a,b), PET(c,d) after Excimer laser direct writing ($4\text{J}/\text{cm}^2$, 200Hz) scanning speed $100\mu\text{m}/\text{sec}$ (a,c), $200\mu\text{m}/\text{sec}$ (b,d)

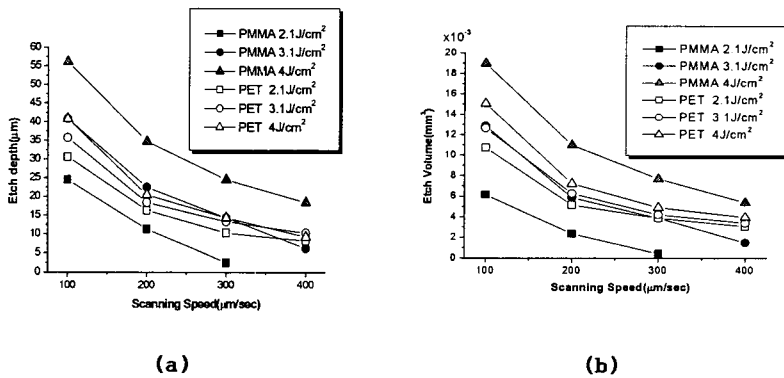


Fig. 10 The graphs of (a)etch depth, (b)etch volume of ablated polymer