

엑시머 레이저를 이용한 PMMA와 PET의 가공

신 동 식* · 이 제 훈* · 서 정* · 김 도 훈**

*한국기계연구원 레이저응용시스템그룹

**연세대학교 금속공학과

Excimer laser induced ablation of PMMA and PET

D. S. Shin*, J. H. Lee*, J. Suh* and T. H. Kim**

*Laser Application group, Korea Institute of Machinery & Materials

**Dept. of Metallurgical System Engineering, Yonsei University

Abstract

The ablative decomposition mechanism of PMMA (polymethyl methacrylate) and PET (polyethylene terephthalate) with KrF excimer laser (λ : 248nm, pulse duration: 5ns) is investigated. The UV/Vis spectrometer analysis showed that PMMA is a weak absorber and PET is a strong absorber at the wavelength of 248nm. The results (surface debris, melt, etch depth, etching shape) from drilling and direct writing experiments imply that ablation mechanism of PMMA is dominated by photothermal process, while that of PET is dominated by photochemical process.

Key words : excimer laser (엑시머레이저), PMMA, PET, ablation (어블레이션), photochemical process (광화학반응), photothermal process (광열반응)

1. 서 론

마이크로전자기계시스템(MEMS)을 제조하기 위해 여러 기술들이 복합화되고 있으며 대표적인 것이 반도체 공정기술에 기반을 둔 몸체가공기술(bulk micromachining technology)과 표면가공기술(surface micromachining

technology)이다. 몸체가공기술은 현재 LIGA, 실리콘 에칭, 레이저가공(laser machining)등의 다양한 방식의 공정기술을 포함하고 있다. 또한 양산성을 높이기 위하여 몸체가공기술에 의해 제조한 초미세금형을 이용한 사출방식으

로 제품을 대량생산하는 방식의 중요성이 점점 증대되고 있다. 한편, 내구성이 요구되는 금속성 금형의 경우 원자 간의 결합에너지가 커서 가공하기 위해 높은 에너지가 필요하고 미소가공의 한계를 드러내고 있다. 이를 극복하기 위한 방법으로 UV레이저로서 원자간 결합에너지가 약한 폴리머를 미세가공한 후 전해 및 무전해도금을 거쳐 금형을 만드는 방법이 알려져 있다^{1,2)}. 본 논문은 이러한 일련의 공정에 대한 첫 단계로서 엑시머 레이저에 의한 폴리머의 가공공정을 광화학 반응(photochemical process)과 광열반응(photothermal process)으로 구분하여 분석하였고 레이저 빔과 폴리머의 상호작용시 공정 변수에 따라 가공물에 발생하는 현상에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 배경

UV레이저에 의한 폴리머의 가공은 크게 열적반응을 주로 하는 광열반응과 분자 사이의 결합을 끊어내는 광화학반응으로서 나눌 수 있다.

광열반응은 분자의 여기에너지로서 설명할 수 있다. 폴리머에 빛에너지가 흡수되면 원자 사이의 거리는 멀어지면서 진동여기(vibrational excitation)와 전자여기(electronic excitation)를 통해 상부 준위로 여기되며³⁾ 시간이 흐름에 따라 다시 기저 준위로 돌아오는데 이때 광자(photon) 및 열이 발생한다.

Fig. 1(a)는 광열반응의 대표적인 현상을 설명하는 그림으로서 레이저빔이 재료표면에 입사되면 빔의 크기와 흡수깊이(skin depth)로 규정되어지는 일정한 체적내부에 빔 에너지가 흡수되고, 흡수된 에너지는 표면 에너지로서 작용하여 열전도에 의해 재료 내부로 전달되어 진다. 열전도에 의하여 손실되는 에너지의 양보다 흡수되는 에너지의 양이 클 경우, 재료

는 가열되어 용융되며 에너지의 양이 증가할수록 재료의 일부는 폭발적인 화학적, 물리적인 분해를 동반한 증발에 의하여 제거된다.

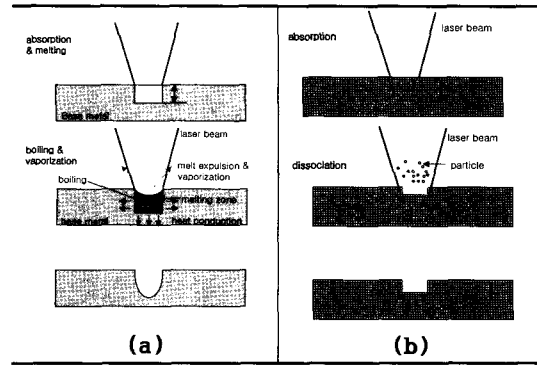


Fig. 1 Principle of ablation
(a) photothermal process,
(b) photochemical process

이와 같이 광열반응은 분자고리의 진동에 의한 열에너지로서 설명 가능하지만 광화학반응은 광자(photon)에 의한 분자고리의 분해로서 설명한다³⁾.

$$\hbar\omega > D_0 \tag{1}$$

식(1)은 한개의 광자가 가진 에너지가($\hbar\omega$) 분자의 결합에너지(D_0) 보다 큰 경우에 해당되며 이때 분자고리가 절단된다. 이러한 현상은 분자의 진동여기가 발생하여 열이 발생하기 전에 이루어지므로 광열반응에 상반되는 개념인 광화학반응이라고 한다. Fig. 1(b)는 빛에너지에 의해 분자결합이 끊어지는 광화학반응의 개략도를 나타내고 있다. 이는 레이저가 조사된 부분에서 용융물이 발생하지 않으므로 정밀가공에 유리한 공정이며 일반적으로 높은 광 흡수율을 가진 재료에서 나타나는 가공현상이다.

일반적으로 폴리머의 레이저 가공은 앞서 설명한 두 가지의 공정이 동시에 일어나는데 이유는 분자가 분리될 확률³⁾은 온도가 올라갈

수록 더욱 높아지므로 광열반응에 의해 온도가 올라가면 광자에 의해 분자결합이 끊어지는 광화학반응이 더욱 유리해지기 때문이다. 광화학반응과 광열반응의 상대적 비율은 파장에 따른 흡수율로서 결정되는데 유기화합물내의 분자간 결합에너지(dissociation energy), 발색단(chromophore), 조색단(auxochrome), 진동모드에 의해 결정된다^{3,4)}. 빛을 흡수하는 어떤 시료에서 세기가 I_0 인 단색파장(λ)의 빛을 쬐어주었을 때 광자의 충돌확률은 용질의 농도(c), 길이(l), 흡수계수(α)에 따라 비례한다. 이는 빛의 흡수에 관한 법칙으로 식(2)와 같이 표현할 수 있으며 Beer-Lambert 법칙이라고 한다⁴⁾.

$$A = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda) \times l \times c = \alpha l \quad (2)$$

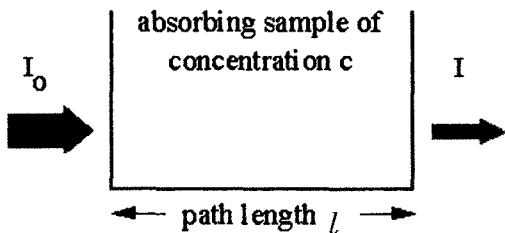


Fig. 2 The principle of UV/Vis spectrometer

식(2)에서 I_0 는 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 입사된 레이저의 출력이 되며 I 는 재료를 통과한 후의 에너지의 출력이다. A 는 무차원 함수로서 흡수율(absorbance)이며 α 는 흡수계수(absorption coefficient)에 해당된다.

Srinivasan, Smrtic, Babu(SSB)는 폴리머의 레이저 가공깊이는 식(3)과 같이 광흡수계수로서 표현되는 Beer-Lambert 법칙과 열적확산 모델인 Arrhenius 함수로서 표현할 수 있다는 SSB 모델을 발표하였다⁵⁾.

$$\begin{aligned} X &= X_{pc} + X_{th} \\ &= \frac{l}{\alpha} \ln\left(\frac{E}{E_T}\right) + A_1 \exp\left(\frac{-\epsilon_l}{kT}\right) \\ &= \frac{l}{\alpha} \ln\left(\frac{E}{E_T}\right) + A_1 \exp\left(\frac{-\epsilon_l \rho C}{k\alpha(E-E_T)} \ln\left(\frac{E}{E_T}\right)\right) \quad (3) \end{aligned}$$

E_T 는 어블레이션이 일어나기 시작했을 경우의 에너지에 해당하며 α 는 흡수계수, A_1 는 Arrhenius parameter, ϵ 는 활성화 에너지, k 는 Boltzmann 상수, ρ 는 밀도 그리고 C 는 열용량에 해당한다.

식 (3)은 가공깊이(X)를 결정하는 모델로서 광화학반응을 나타내는 X_{pc} 와 열적확산에 의한 가공깊이인 X_{th} 의 합으로서 이루어진다는 것을 표현하고 있으며 두 가지 가공공정은 항상 연관성을 가지며 반응한다는 사실을 뒷받침해주고 있다.

3. 실험

3.1 실험 방법

레이저 어블레이션에 사용된 가공기는 248nm 파장을 가진 KrF 엑시머 레이저(독일 ATL사)를 사용하였으며 시편(target)상에서의 에너지밀도(energy density)는 0.25~5J/cm²를 나타낸다.

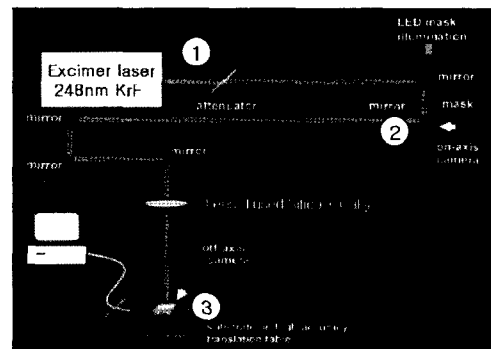


Fig. 3 Schematic diagram of excimer laser system

Fig. 3은 광학계의 구성 및 시스템의 개략도로써 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. 3의 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 선정하였다.

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

3.2 측정

다른 재료와 마찬가지로 폴리머의 레이저 가공에서는 파장에 대한 재료의 흡수율이 중요한 변수로 작용한다. 재료에 대한 레이저의 흡수율은 온도, 표면상태, 편광 방향 등에 따라 크게 변화하지만 이러한 조건이 일정할 경우 레이저의 파장에 따라 큰 변화를 나타내고 있다³⁾. 흡수율의 측정을 위하여 여러 가지 무기 및 유기화합물의 정량적 측정에 용이한 분석법중 하나인 UV/Vis 분광광도계를 사용

하였으며 가공형상의 분석은 SEM(Scanning Electron Microscope)과 OM(Optical Microscope)을 사용하였다. SEM은 가공표면상의 용융물(melt) 및 잔유물(surface debris)의 유무를 관찰하는데 사용되었으며, OM은 주로 가공단면의 높이 즉 가공깊이(etch depth) 및 가공부의 체적(etch volume)을 측정하는데 이용되었다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 재료의 흡수율

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

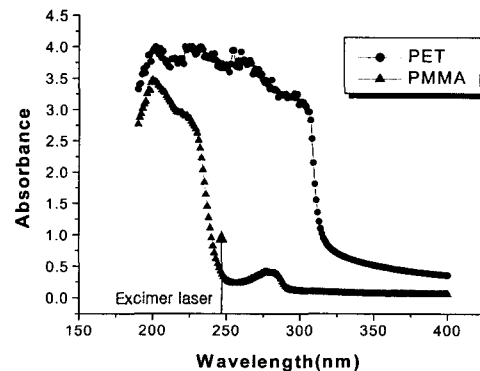



Fig. 4 The absorption spectra of PMMA and PET

Fig. 4는 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. 5는 PMMA와 PET의 분자구조로서 248nm의 파장에서 반응할 수 있는 발색단(chromophore)인 C=O(279nm)와  형태의 구조를 가지는 벤젠(180, 202, 260nm)⁴⁾이 PMMA보다 PET에 더욱 많이 포함되어 있어 흡수율이 더욱 높다는 것을 알 수 있다.

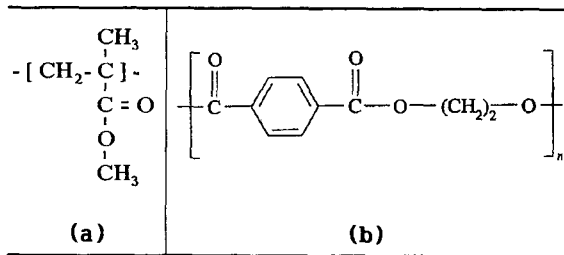


Fig. 5 Structure of (a)PMMA, (b)PET

4.2 펄스수와 펄스반복율에 따른 드릴링

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

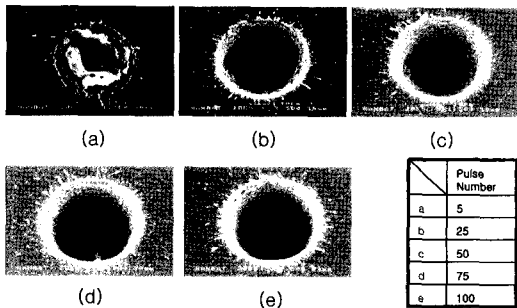


Fig. 6 Drilling of PMMA (3.1J/cm², 25Hz)

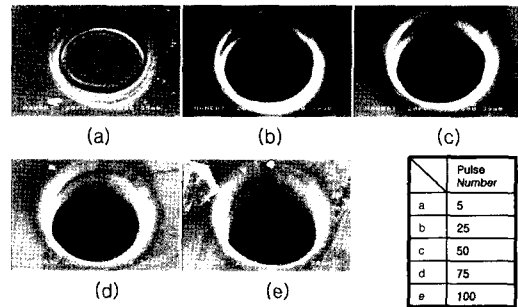


Fig. 7 Drilling of PET (3.1J/cm², 25Hz)

Fig. 6과 Fig. 7은 원형마스크를 사용하여 초점크기를 50 μm 로서 펄스에너지는 3.1J/cm², 펄스반복율은 25Hz로서 설정한 후 레이저의 펄스수에 따른 폴리머재료의 드릴링(drilling)된 상태를 보여주고 있다. PMMA의 표면은 전반적으로 다량의 용융물⁶⁾과 함께 가공물의 중간에 폭발적인 분해(explosive decomposition)³⁾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.

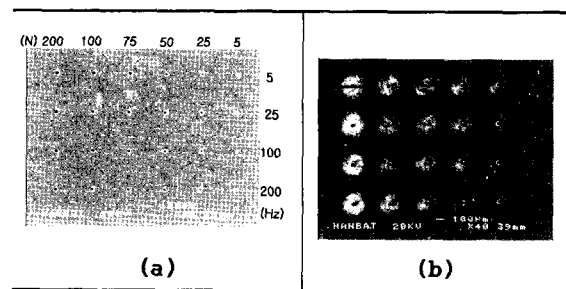


Fig. 8 SEM photos of polymer surface after laser treatment of (a)PMMA, (b)PET

Fig. 8은 엑시머 레이저의 변수에 따른 가공표면의 잔유물을 보여주는 그림으로서 펄스수(N)와 펄스반복율(Hz)에 따른 홀(hole)을 보여주고 있다. PMMA의 경우 내부에는 용융물

이 많이 형성되었으나 표면에 PET의 경우와 같은 잔유물이 발견되지 않았으며 PET는 잔유물이 펄스수의 증가에 따라 비례적으로 증가하였다.

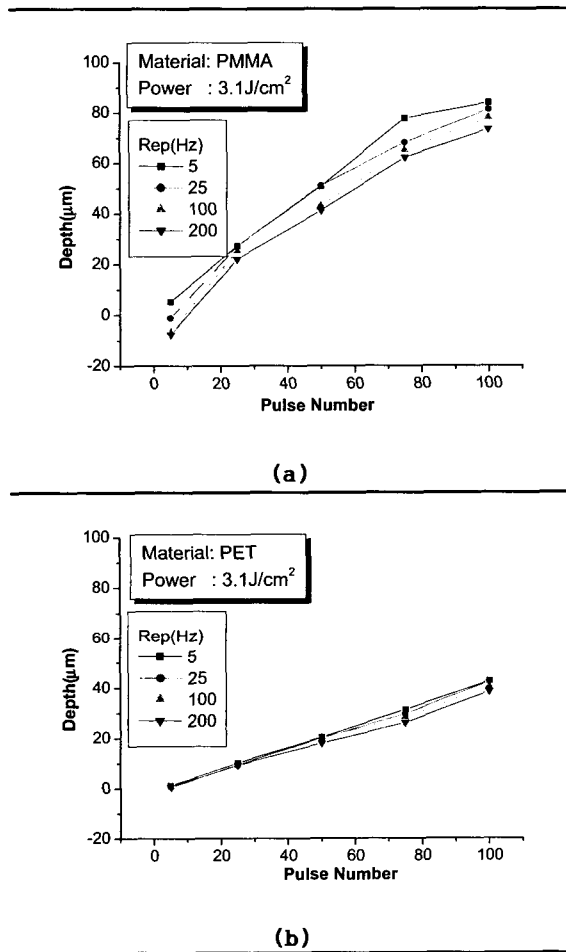


Fig. 9 Depth as multipulse behavior at 3.1J/cm²

Larciprete 와 Stuke³⁾는 PMMA의 엑시머 레이저(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

열 변형된 입자(particle)들이 발견되었다고 하였다. Hansen⁷⁾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 뒷받침해 준다.

Fig. 9는 폴리머의 가공깊이를 나타내는 그래프로서 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 얇아진다고 하였다³⁾. 동일한 펄스수에서 펄스반복율이 클수록 가공깊이가 얇아지는 것을 관찰할 수 있으며 이러한 현상은 PMMA의 경우 더욱 뚜렷이 나타나고 있다.

4.3 펄스중첩에 의한 Groove 가공

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. 10은 PMMA 및 PET를 가공한 경우로서 상기 조건에 의해 레이저를 조사한 후 표면의 상태를 분석한 결과 PMMA의 경우 다량의 용융물이 발생하였다. 이는 광화학반응보다 광열반응이 더욱 지배적임을 알 수 있다. PET의 경우 가공부 주변에서 잔유물(surface debris)이 발견되었으며 비교적 깨끗하게 가공되었다.

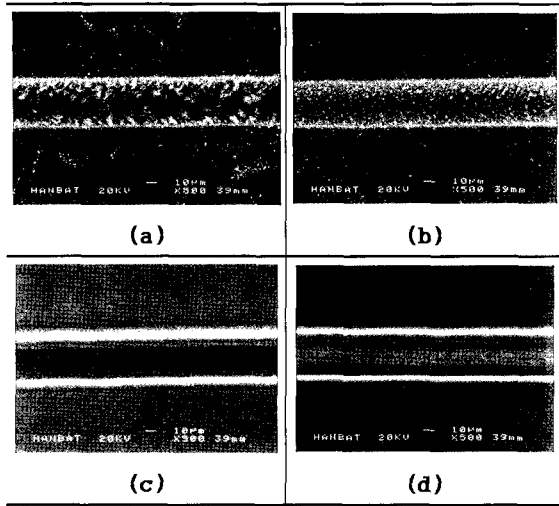


Fig. 10 Surface of PMMA(a,b), PET(c,d) after Excimer laser direct writing (3.1J/cm², 200Hz) scanning speed 100μm/sec(a,c), 200μm/sec(b,d)

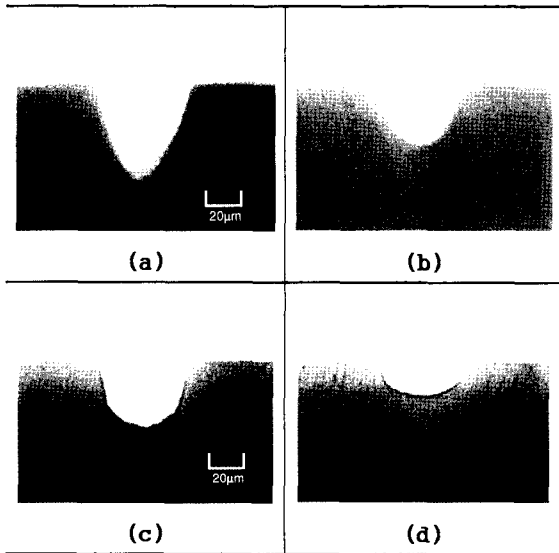
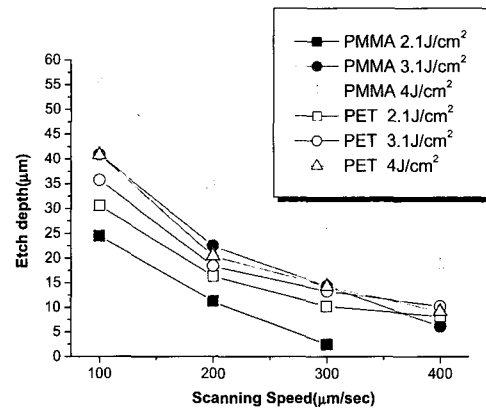
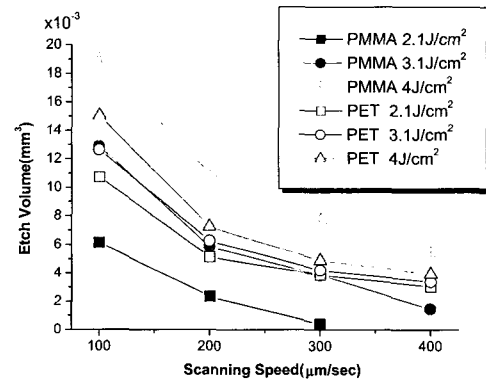


Fig. 11 Cross section of ablated surface of PMMA(a,b), PET(c,d) after Excimer laser direct writing (4J/cm², 200Hz) scanning speed 100μm/sec(a,c), 200μm/sec(b,d)

Fig. 11은 가공단면을 보여주는 대표적인 그림으로서 PMMA의 경우 열적반응에 의한 2차곡선형태의 단면 프로파일을 얻을 수 있으며⁸⁾ PET의 경우 가공 하단부는 비교적 편평하게 형성되었다.



(a)



(b)

Fig. 12 The graphs of (a)etch depth, (b)etch volume of ablated polymer

Fig. 12는 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 에

너지가 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. 11(a)와 같이 원뿔모양으로 가공되며 PET의 가공깊이는 PMMA에 비하여 얇으나 가공형상이 Fig. 11(c)에서 볼 수 있듯이 사각형에 가까운 형상이므로 나타난 현상이다.

5. 결 론

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 얇은 것으로 밝혀졌다. 이는 광열반응 보다는 광화학 반응에 더욱 의존하여 분자고리의 탈리로 인한 재료의 제거과정이 더욱 지배적임을 알 수 있었다. PMMA의 경우 낮은 흡수율로 인하여 분자고리의 탈리 보다는 분자진동시 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 제작하였을 때 그대로 남기 때문에 이러한 결함을 제거할 필요성이 대두되었다.

참고문헌

1. T. Erdogan, V Mizrahi, "Fiber phase gratings reflect advances in lightwave technology", Laser Focus World, pp73-80, February 1994
2. L. Dong, J.L. Archambault, "Single pulse Bragg gratings written during fiber drawing", Electronics Letters 29(17), pp1577, 1993
3. Duley, "UV Lasers: effects and applications in materials science", Cambridge, 148-199, 1996
4. 최주환, 박용성, "UV/Vis 및 원자흡수분광 분석법", 우용출판사, pp34-64, 1998
5. V.Srinivasan et. al, "Excimer laser etching of polymers", J. Appl. Phys. 59(11), pp3861, 1986
6. John F. Ready, "LIA Handbook of Laser Materials Processing", LIA, pp492, 2001
7. 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
8. S. Tosto, "Modeling and computer simulation of pulsed-laser induced ablation", Appl. phys. A 68, pp. 439-446, 1999