

355nm UV 레이저 가공에 의한 폴리이미드의 광화학적 및 광열적 어블레이션에 관한 연구

오재용*, 신보성#

Photothermal and Photochemical Investigation on Laser Ablation of the Polyimide by 355nm UV Laser Processing

Jae Yong Oh* and Bo Sung Shin#

ABSTRACT

UV laser ablation of polyimide is a combination of photochemical and photothermal mechanism. Photochemical mechanism is that molecular bonds are broken by photon energy and photothermal is evaporation and melt expulsion. When the laser processing, the etching depth needs to be calculated for prediction of processing result. In this paper, in order to predict the laser etching depth of polyimide by UV laser with the wavelength of 355nm, the theoretical model which includes both the photothermal and the photochemical effect was introduced. The model parameters were obtained by comparing with experimental results. The 3rd harmonic Nd:YVO₄ laser system was used in the experiment. From these experimental and theoretical results, the laser ablation of a polyimide was verified to achieve the highest quality microstructure.

Key Words : UV laser (자외선 레이저), Polyimide (폴리이미드), Laser ablation (레이저 어블레이션), Photochemical effect (광화학적 효과), Photothermal effect (광열적 효과)

1. 서론

펄스 형태의 UV 레이저는 금속, 폴리머 등 다양한 재료의 마이크로 머시닝을 포함한 각종 응용 분야에 이용되고 있다.¹⁻⁴ 펄스 레이저 어블레이션에서 재료의 제거는 광화학적/열적 현상으로 빔의 특성 및 대기조건 등과 같은 많은 변수들의 함수이다. 일반적으로 금속 재료의 레이저 어블레이션은 열적 메커니즘이 지배적이며 폴리머 재료의 가공에서는 광화학적 반응이 지배적이라고 알려져 있다. 따라서 금속 재료에 대한 어블레이션의 이론

적 해석은 열적 메커니즘으로, 폴리머 재료에 대한 어블레이션의 이론적 모델링은 주로 광화학적 메커니즘으로 해석이 이루어져왔다.⁵ 하지만 수십 J/cm² 혹은 그 이상의 에너지를 가지는 고출력 레이저가 사용됨에 따라 폴리머 재료 가공시 에칭 깊이 및 가공 형태가 광화학적 현상만으로는 설명할 수 없게 되었으며, 폴리머 재료에 대해서도 열적 현상을 포함한 어블레이션 해석이 연구되어지고 있다.⁶

이러한 폴리머에 대한 레이저 어블레이션의 이론적인 해석 중 대표적인 것은 Srinivasan-Smrtic-

접수일: 2006년 3월 24일; 게재승인일: 2007년 2월 12일

* 부산대학교 대학원

교신저자: 부산대학교 ERC/NSDM

E-mail: bosung@pusan.ac.kr Tel. (051) 510-2787

Babu^{5,7}(이하 SSB 로 표기함)의 연구이다. 이들은 광 화학적 가공과 광열적 가공에 대한 각각의 수치적 모델을 결합하여 레이저 플루언스-에칭 깊이의 관계를 하나의 식으로 정립하였다. 하지만 레이저 어블레이션은 레이저의 파장 및 소재에 따라 다르기 때문에 가공 소재에 따라 각각의 어블레이션 파라미터값을 구해야 하므로 많은 선행 연구에서 여러 폴리머 재료에 대한 어블레이션 파라미터 해석이 이루어져왔다. M. Hauer⁸ 등의 193nm 와 308nm 엑시머 레이저에 대한 트리아진 폴리머(triazene polymer) 어블레이션 해석, B. Luk'yanchuk⁹ 등의 308nm 엑시머 레이저에 대한 폴리이미드(PI, polyimide) 어블레이션 해석, 방세운^{5,6} 등의 248nm 엑시머 레이저에 의한 폴리이미드 어블레이션 해석 등 주로 엑시머 레이저에 대한 폴리머의 레이저 어블레이션 해석이 이루어져왔으며 2000년 이후부터 DPSS(Diode Pumped Solid State) UV 레이저에 대한 폴리머 어블레이션 해석이 이루어지고 있다.^{10,11} DPSS UV 레이저는 엑시머 레이저에 비해 출력이나 빔의 크기 등에서 단점이 있지만 유지보수가 간단하면서 출력이 안정되고 펄스 반복률이 높아 벡터 스캐닝 방식의 가공 방법에 많이 이용되며, 마이크로 스케일의 폴리머 재료의 가공 시 비교적 낮은 에너지에서 가공이 이루어지므로 DPSS UV 레이저가 산업계에 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 최근 활용이 증가되고 있는 폴리이미드(PI)에 대하여 355nm DPSS UV 레이저 가공시 어블레이션 해석을 수행하였다. 실험에 의한 가공 결과 및 선행 연구를 기초로 하여 수치적 모델의 파라미터값을 계산하였으며, 정립된 식과 실제 가공의 차이를 전자현미경 사진과 비교하였다.

2. 기술적 배경

2.1 PI 어블레이션 메커니즘

폴리머 재료의 레이저 어블레이션은 광화학적 반응과 광열적 반응으로 이루어진다. 광화학적 반응은 광자에 의해 분자 혹은 원자 사이의 고리가 끊어지는 현상으로, 가공부 주위의 변형을 일으키지 않으므로 버(burr)가 형성되지 않으며 가공 형상이 깨끗하고 정밀도가 높다. Fig. 1(a)는 PI의 화학적 구조를 나타내고 있다. Fig. 1(b)는 레이저 조사 시 연결 고리가 끊어지게 되어 분리된 화학 구조 식이다. Table 1에서 나타내었듯이 C-N 결합력이 가

장 낮으므로 제일 먼저 끊어지게 되며 분리되어 떨어져 나가게 된다. 그리고 분리된 불안정한 화합물은 서로 혹은 대기중의 다른 원소와 결합하여 CO, CN, C, C₂, CH, C₂H₂, HCN 등 다양한 형태로 존재하게 된다.¹² 화학적 구조의 결합력을 Table 1에 나타내었다.¹³

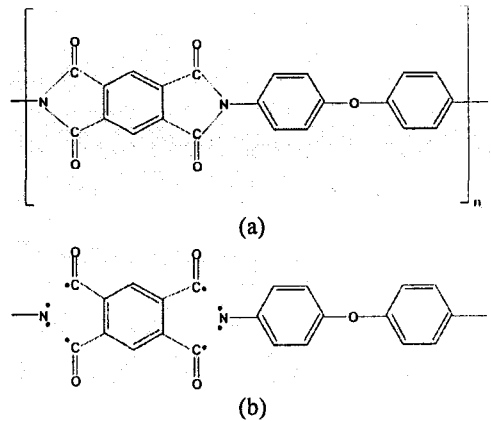


Fig. 1 Chemical structure of the polyimide (a) before laser processing (b) after laser processing

Table 1 Chemical bond energies for polymers

Polymer bond	C-N	C-H	C≡C	O-O	C=C	C-C	N-N	H-H
Bond energy (eV)	3.04	4.30	8.44	5.12	6.40	3.62	9.76	4.48

Table 2 Thermo-physical properties of PI

Thermal conductivity	K	1.4×10^{-3} (W/cmK)
Specific heat	c	1.09 (kJ/kgK)
Glass transition temperature	T_g	385 (°C)
Density	ρ	1.42 (g/cm ³)

PI의 열적 반응에 의한 레이저 어블레이션은 1300±50℃에서 일어난다고 알려져 있으며, 248nm 레이저에서 PI 가공 시 표면 온도는 1660K까지 올라간다고 보고되어져 있다.^{11,14} 같은 소재라도 레이저 파장 및 펄스 수에 따라 흡수율이 다르기 때문에, 표면 온도 분포와 시간에 따른 온도 변화가 레이저 종류에 따라 다르다. 따라서 흡수율과 흡수계수에 의해 결정되는 임계값 또한 다르게 나타난다. PI의 열적, 물리적 물성치는 Table 2와 같다.

2.1.1 에칭 깊이에 대한 수치적 모델링

광화학적 영향과 열적 영향을 같이 고려하는 SSB 모델에 의하면 펄스당 에칭 깊이, l_f 는 다음과 같다.

$$l_{f,total} = l_{f,photochemical} + l_{f,photothermal}$$

$$= \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{H}{H_{TR}}\right) + A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (1)$$

- H : Laser fluence per pulse(J/cm²)
- H_{TR} : Threshold fluence(J/cm²)
- β : Absorption coefficient(cm⁻¹)
- A_1 : Effective frequency factor(μm/pulse)
- E_1 : Activation energy(kJ/kmol)
- T : Temperature(K)

$l_{f,photochemical}$ 는 광자(photon)의 침투 깊이에 대해서 Beer's law 형태를 가정해 얻어진 광화학적 영향에 의한 에칭 깊이이며, $l_{f,photothermal}$ 는 활성화 에너지 E_1 의 열에 의해 활성화되는 반응물로 표시되는 광열적 영향에 의한 에칭 깊이를 나타낸다.⁶ 식(1)은 레이저 조사량(H)의 함수로 식(4)와 같이 간략히 나타낼 수 있다. 유도 과정은 다음과 같다.

우선 소재 내부의 초과에너지 $H - H_{TR}$ 는 열로 변환된다고 볼 수 있으므로 식(2)의 관계식이 성립한다. 이때 ρ 는 밀도, c 는 비열을 나타낸다.

$$H - H_{TR} = \rho \cdot c \cdot l_{f,photochemical} \Delta T \quad (2)$$

그리고 PI의 온도변화($\Delta T = T - T_0$)에서

$T \gg T_0$ (T_0 : 주변온도)이므로 $\Delta T \approx T$ 이다. 광열적 반응에 의해 표면 온도는 1660K까지 증가하므로 상온 약 20℃는 무시할 수 있다. 따라서 식(1)의 첫째 항과 식(2)로부터 식(3)이 유도된다.

$$T - T_0 = \frac{H - H_{TR}}{\rho \cdot c} \frac{\beta}{\ln(H / H_{TR})} \quad (3)$$

마지막으로 광열적 메커니즘은 H 가 H_{TR} 보다 매우 큰 경우에 발생하므로 $H - H_{TR} \approx H$ 이다. 따라서 SSB 모델은 식(4)와 같이 H 의 항으로 나타내어 진다.

$$l_f \cong \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{H}{H_{TR}}\right) + A_1 e^{\left[\frac{-E_1 \rho c \ln(H / H_{TR})}{R \beta H - H_{TR}}\right]}$$

$$\cong \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{H}{H_{TR}}\right) + A_1 e^{\left[\frac{-E^* \ln(H / H_{TR})}{\beta H}\right]} \quad (4)$$

$$E^* = E_1 \rho c / R : \text{Effective activation energy(kJ/cm}^3\text{)}$$

위 식들에서 나열된 변수 H_{TR} , β , E^* , A_1 은 소재와 레이저 펄스에 따라 다른 값을 가지는 파라미터들로서 실험을 통해 측정된 에칭 깊이와 레이저 조사량의 관계로부터 계산하여야 한다. H_{TR} 과 β 는 선행연구 결과로부터 얻었으며,¹¹ A_1 과 E^* 는 Fig. 2의 결과로부터 계산하였다.

Fig. 2는 355nm UV 레이저를 PI에 조사하였을 때 레이저 플루언스에 따른 에칭 깊이를 나타낸 그래프로써 레이저 플루언스가 증가함에 따라 가공 깊이가 증가하지만 선형적이지 않음을 알 수 있다.¹¹ 레이저 플루언스에 따른 에칭 깊이의 계산은 레이저 어블레이션의 이론적/수치적 접근 방법의 기초가 된다.

Fig. 2를 근거로 하여 레이저 파장 355nm에 대하여 계산된 PI의 파라미터 값들은 Table 3과 같다. 198nm와 248nm 레이저 파장에 대한 PI의 파라미터와 비교해보면,^{6,7,11} 파장이 길어질수록 빔 흡수 계수(β)가 작아지며 이는 임계값(H_{TR})의 증가로 나타난다. 그리고 파장이 길수록 A_1 은 증가하며 E^* 는 감소하는 것을 알 수 있다.

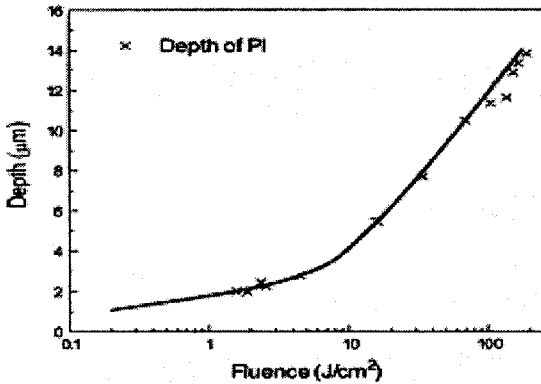


Fig. 2 Relationship between laser fluence and etching depth for PI treating by 355 nm UV laser¹¹

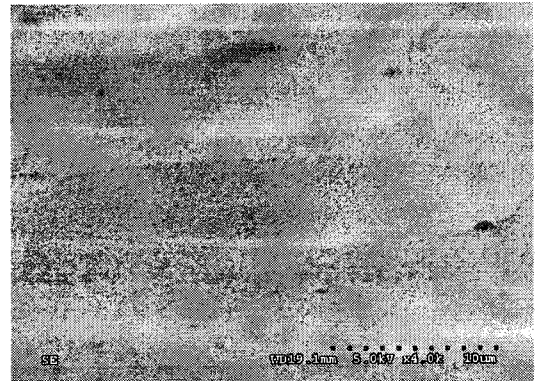
Table 3 Ablation parameters for PI treated by 198, 248 and 355nm UV laser

	193nm	248nm	355nm
H_{TR} (J/cm ²)	0.06	0.09	0.1
β (cm ⁻¹)	2.6×10^5	1.73×10^5	0.2×10^5
A_1 (µm/pulse)	0.5	0.95	8.86
E^* (kJ/cm ³)	702.2	207.6	46.31

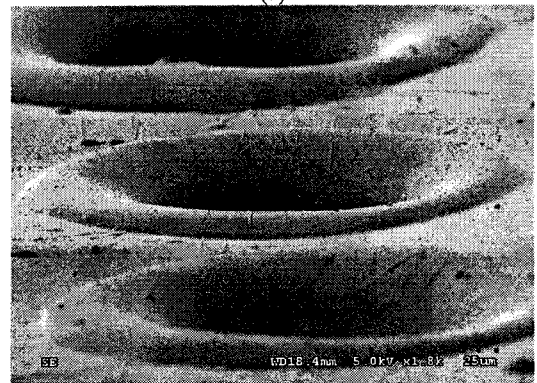
3. 실험 및 검증

수치적으로 계산된 결과와 실제 가공 결과를 비교분석하였다. 본 실험에 사용된 레이저는 펄스 폭 20ns, 펄스 반복률 30kHz, 출력 2.5W, TEM₀₀ 모드로 에너지 분포가 가우시안 빔인 Q-switched 355nm UV Laser 를 사용하였으며 대기중에서 실온 상태로 가공하였고 전자현미경(SEM)을 사용하여 가공 상태를 관찰하였다.

Fig. 3은 355nm UV 레이저로 PI를 가공한 결과를 SEM 촬영한 것이다. Fig. 3(a)는 낮은 레이저 플루언스 0.28 J/cm²으로 가공한 것으로 주위에 버(burr) 혹은 변형 흔적이 없이 깨끗하게 가공됨을 보여준다. 이는 원자간의 화학결합을 끊어 분해하는 광화학적 메커니즘의 가공이기 때문이다. 반면



(a)



(b)

Fig. 3 SEM photos of PI processed by 355nm UV laser, (a)laser fluence 0.28 J/cm² with 30 shots, (b)laser fluence 13.56 J/cm² with 30 shots

Fig. 3(b)는 높은 에너지 플루언스 13.56 J/cm²으로 가공하였으며 홀 주위에 솟아오른 흔적이 남아있다. 이는 가열 및 용융 현상을 유발하는 광열적 메커니즘에 의한 가공의 효과가 광화학적 효과보다 지배적으로 작용하였음을 보여준다. Table 3에서 얻어진 파라미터 값을 식 (4)에 대입하면 에칭 깊이와 플루언스의 관계는 Fig. 4(a)와 같다. Fig. 4(a)는 수치적 모델링의 결과를 일반 스케일로 나타낸 그래프로서 레이저 플루언스가 높아질수록 일정한 값에 수렴할 것이라는 것을 보여준다. 그래프를 살펴보면 1 J/cm² 이하에서는 광화학적 영향이 지배적으로, 식 (1)에서 보듯이 광화학적 어블레이션 메커니즘에 의한 가공 깊이는 로그적으로 증가하기 때문에 낮은 플루언스 영역에서 급격히 증가 후 증가폭이 매우 작아져 거의 일정한 값에 수렴하고 있다.

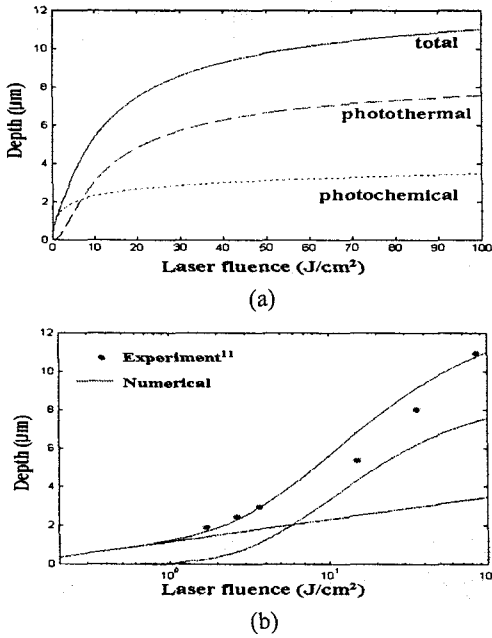


Fig. 4 Modeling graphs between ablation depth and laser fluence by 355nm UV laser for PI, (a)the decimal scale, (b)the log scale

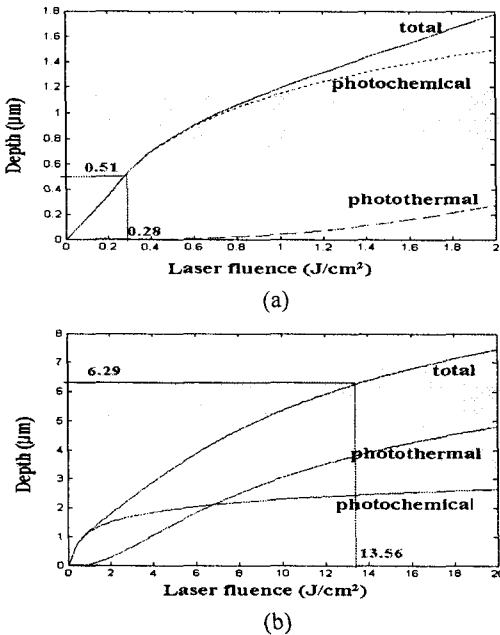


Fig. 5 Comparison between the results of modeling and experiments, (a)Photochemical effect region, (b) Photothermal effect region

Fig. 4(b)는 모델링 결과와 Fig. 2의 실험결과를 비교한 그래프이다. 10 J/cm^2 이하에서는 모델링 결과가 거의 정확하나 수십 J/cm^2 에서 오차가 생기는 것을 볼 수 있다. 이는 10 J/cm^2 이상의 매우 높은 플루언스 영역에서는 광열적 메커니즘에 의해 용융된 PI가 증발, 유동 및 응고 등 복합적인 거동을 동시에 받게 되므로 정확한 예측이 어렵기 때문이라고 사료된다. 그리고 이러한 오차는 곡선 맞춤 형태의 모델링 기법이 가지는 문제점에도 기인한다. 즉 실험 결과의 몇몇 특정 대입값들에 의해 방정식으로 도출된 파라미터는 실험결과에 대입값이 달라지면 그 값도 달라지게 되기 때문이다. 실제 낮은 플루언스와 높은 플루언스 영역의 실험결과를 각각 대입했을 때 파라미터값은 다르게 나타났으며, Table 3의 파라미터값은 시행착오를 거치며 실험에 최적화된 값을 도출한 것이다.

반면 광열적인 현상은 1 J/cm^2 이하의 낮은 에너지에서는 거의 없으며 2 J/cm^2 이후 급격히 증가하여 그 영향이 높은 레이저 플루언스 영역에서 지배적임을 알 수 있다. 광열적 어블레이션 메커니즘에 의한 가공 깊이는 지수함수이지만 지수에 로그함수를 포함하고 있으므로 25 J/cm^2 이상에서 증가폭이 급격히 저하된다. 즉 레이저 플루언스가 일정값 이상이면 거의 가공 깊이에 변화가 없으므로 레이저 플루언스를 그 이상 높이는 것은 무의미함을 알 수 있다. Fig. 5(a)는 2 J/cm^2 이하에서 확대한 그래프로 0.28 J/cm^2 으로 가공한 결과와 같이 나타내었다. Fig. 5(b)는 레이저 플루언스 20 J/cm^2 이하에서 확대한 그래프로써 13.56 J/cm^2 으로 가공한 실험결과와 같이 표시하였다.

4. 결론

본 연구는 레이저 파장 355nm DPSS UV 레이저를 이용하여 PI 가공 시 어블레이션의 수치적 해석을 수행하고 실험적으로 검증하였다. 이를 통한 결과를 정리하면 다음과 같다.

첫째, SSB 모델링에 필요한 355nm UV 레이저에 대한 PI 어블레이션 파라미터를 계산하였다.

둘째, 레이저 플루언스와 에칭 깊이의 관계를 SSB 모델을 이용하여 예측 후, 실험 결과와 비교하였다. 수치적으로 계산된 에칭 깊이와 실제 가공 깊이는 거의 일치함이 입증되었다. 하지만 높은 플루언스 영역에서는 광열적 메커니즘에 의한

오차가 존재하였다.

셋째, 실험적으로 PI 가공의 광화학적 어블레이션과 광열적 어블레이션을 각각 관찰한 결과, 낮은 레이저 플루언스 범위에서는 광화학적 어블레이션이 지배적이었으며 표면이 깨끗하게 가공됨을 알 수 있었다. 그리고 높은 레이저 플루언스 범위에서는 광열적인 영향이 지배적이었다.

향후 보다 다양한 소재에 대한 레이저 어블레이션 현상을 레이저 파장에 따라 규명함으로써 마이크로 가공 표면의 품질을 향상할 수 있으며 고속 패터닝의 기준을 마련하는 연구가 추가되어야 할 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2004-000-10462-0)지원으로 수행되었음.

참고문헌

- Kim, J. G., Chang, W. S., Shin, B. S., Chang, J. W. and Whang, K. H., "Blind via hole drilling using DPSS UV laser," *Journal of Korean Society of Laser Processing*, Vol. 6, No. 1, pp. 9-16, 2003.
- Shin, B. S., Kim, J. G., Chang, W. S. and Whang, K. H., "Rapid manufacturing of 3D micro products by UV laser ablation and phase change filling," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 22, No. 11, pp. 196-201, 2005.
- Shin, B. S., Yang, S. B., Chang, W. S., Kim, J. G. and Kim, J. M., "Rapid Manufacturing of 3D-Shaped Microstructures by UV Laser Ablation," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 22, No. 7, pp. 30-36, 2004.
- Oh, B. K. and Kim, D. S., "Numerical simulation of nanosecond pulsed laser ablation in air," *Journal of Korean Society of Laser Processing*, Vol. 6, No. 3, pp. 37-45, 2003.
- Bang, S. Y., "Effects of beam parameters on excimer laser ablation," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 22, No. 7, pp. 38-46, 2005.
- Yoon, K. K. and Bang, S. Y., "Modeling of polymer ablation with excimer lasers," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 22, No. 9, pp. 60-68, 2005.
- Srinivasan, V., Smrtic, M. A. and Babu, S. V., "Excimer Laser Etching of Polymers," *Journal Applied Physics*, Vol. 59, No. 11, pp. 3861-3867, 1986.
- Hauer, M., Funk, D. J., Lippert, T. and Wokaun, A., "Laser ablation of polymers studied by ns-interferometry and ns-shadowgraphy measurements," *Applied Surface Science*, Vol. 208-209, pp. 107-112, 2003.
- Luk'yanchuk, B., Bityurin, N., Himmelbauer, M. and Arnold, N., "UV-laser ablation of polyimide: from long to ultra-short laser pulses," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 122, No. 3, pp. 347-355, 1997.
- Yung, K. C., Zeng, D. W. and Yue, T. M., "High repetition rate effect on the chemical characteristics and composition of Upilex-S polyimide ablated by a UV Nd:YAG laser," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 160, No. 1, pp. 1-6, 2002.
- Yung, K. C., Liu, J. S., Man, H. C. and Yue, T. M., "355nm Nd:YAG laser ablation of polyimide and its thermal effect," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 101, No. 1, pp.306-311, 2000.
- Yung, K. C., Zeng, D. W. and Yue, T. M., "XPS investigation of Upilex-S polyimide ablated by 355nm Nd:YAG laser irradiation," *Applied Surface Science*, Vol. 173, No. 3, pp. 193-202, 2001.
- Aguilar, C. A., Lu, Y., Mao, S. and Chen, S., "Direct micro-patterning of biodegradable polymers using ultraviolet and femtosecond lasers," *Biomaterials*, Vol. 26, No. 36, pp. 7642-7649, 2005.
- Bäuerle, D., Himmelbauer, M. and Arenholz, E., "Pulsed laser ablation of polyimide : fundamental aspects," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 106, No. 1, pp. 27-30, 1997.