

## 액체 보조 방식의 Excimer 레이저 폴리머 미세가공

장 덕 석 · 김 동 식  
포항공과대학교 기계공학과

### Excimer Laser Micromachining of Polymers Assisted by Liquid

Deoksuk Jang and Dongsik Kim  
Department of Mechanical Engineering, POSTECH

#### Abstract

Previous studies demonstrated that laser ablation under transparent liquid can result in ablation enhancement and particle removal from the surface. Although the ablation enhancement by liquid is already known for semiconductor and metal, the phenomena of polymer ablation have not been studied. In this work, the liquid-assisted excimer laser ablation process is examined for polymer materials, such as polyethylene terephthalate (PET), polymethyl methacrylate (PMMA) with emphasis on ablation enhancement and surface topography. In the case of PET and PMMA, the effect of liquid is analyzed both for thin water film and bulk water. The results show that application of liquid increases the ablation rate of PMMA while that of PET remains unchanged even in the liquid-assisted process. However, the surface roughness is generally deteriorated in the liquid-assisted process. The surface topography is found to be strongly dependent on the method of liquid application, i.e., thin film or bulk liquid.

**Key words** : liquid film, excimer laser, polymer processing, surface topography, ablation enhancement

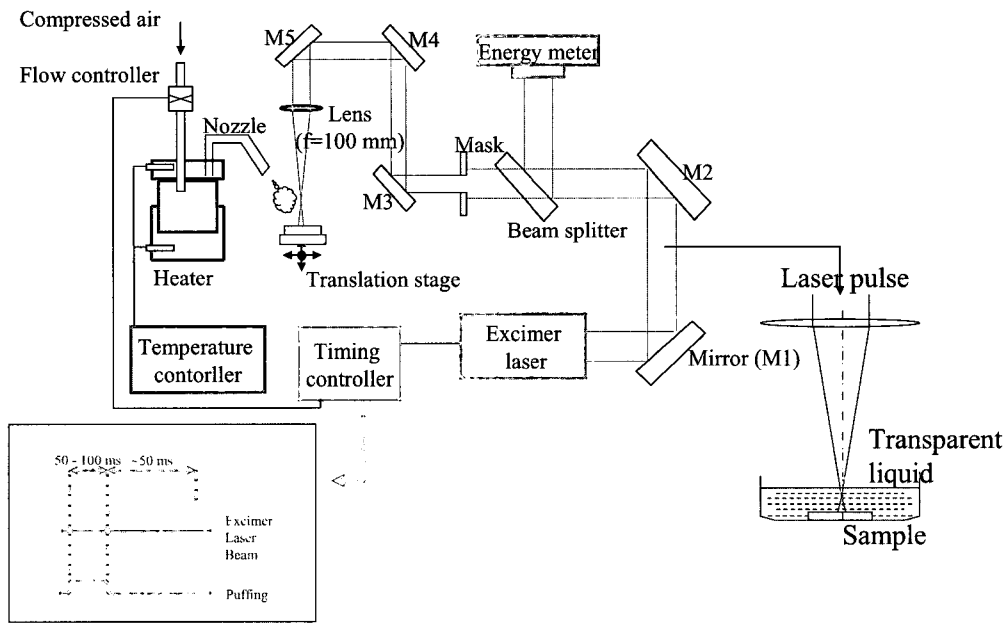
## 1. 서 론

펄스 레이저를 이용한 미세가공 기법은 기존의 MEMS 기술을 이용한 제조 기법에 비하여 가공 단계가 매우 간단하고 적용 가능한 재료의 제한이 거의 없다는 점에 있어서 그 응용 분야가 매우 넓은 기술이다. 그러나 레이저 어블레이션 시에 발생하는 debris가 제품의 성능을 떨어뜨리고 세라믹, 금속 및 실리콘과 같은 반도체 재료 가공 시, 가공 효율이 낮아 그 실효성에 한계가 있다. 액체 보조 레이저 가공 공정은 기존의 펄스 레이저를 통해서 이루지 못하는 부분을 극복하는데 있어서 매우 유용한 기법 중 하나이다. 펄스 레이저 빔이 시편에 조사될 때에는 조사 부위에 강한 플라즈마가 형성되고 급격한 온도 증가로 인하여 주변부가 고온, 고압 상태로 변화하여 강한 충격파가 형성된다. 또한 급격히 생성되어 증발하는 어블레이션 플룸(plume)으로 인해 강한 recoil pressure가 형성되어 가공 면의 표면을 불규칙하게 만들기도 한다. 이러한 다양한 광기계적 효과는 레이저 빔의 펄스 폭이 짧을수록 두드러지게 나타나는데, 재료의 어블레이션 시에 고온으로 용융된 재료를 가공 부위로부터 제거하여 재료의 어블레이션 량을 증가시키며, 또한 가공 주변부에 debris 를 생성하기도 한다. 재료의 표면에 투명한 액막이 도포되거나 액체에 담가진 고체 재료에 펄스 레이저 빔을 조사할 때에는 레이저 에너지로 인하여 발생하는 플라즈마가 액체에 의해서 압축되는 현상이나(plasma confinement 효과), 액체가 급격히 증발할 때 발생하는 고압의 충격파로 인한 광기계적 효과(acoustic excitation 효과)가 함께 작용하여 어블레이션 량이 증대된다는 사실은 기존의 연구를 통하여 잘 알려져 있다<sup>1-6)</sup>. 두 가지 효과의 차이는 조사되는 레이저 에너지 밀도에 의해서 크게 결정되는데, 높은 에너지 밀도 영역에서는 플라즈마 압축에 의해서, 낮은 에너지 밀도에서는 광기계적

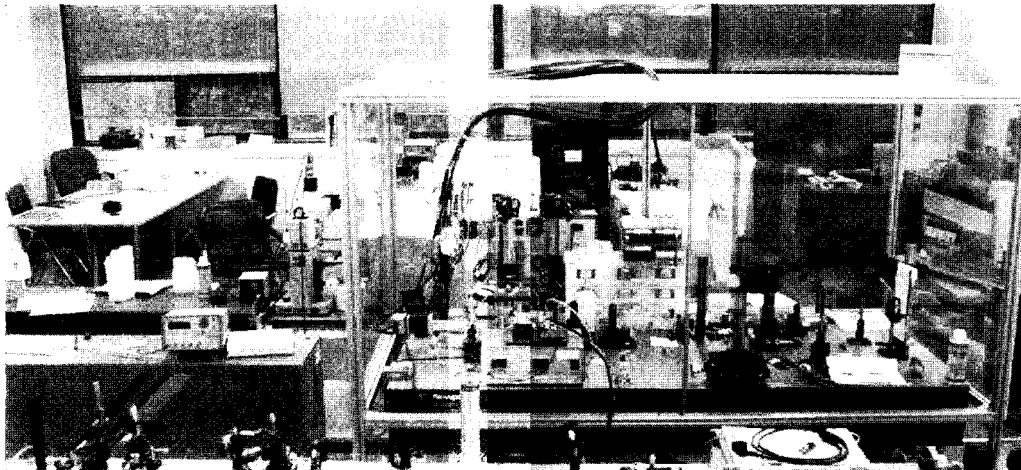
효과(acoustic excitation)에 의해서 많은 영향을 받게 된다. 레이저 빔의 조사 직전에 고체 표면에 액막을 형성하여 수백 나노미터 수준의 입자를 제거하는 액막 세정 공정은 액체를 레이저 빔 가공 공정에 적용한 또 다른 실례이다<sup>7-9)</sup>. 그러나, 레이저 가공 기술의 큰 적용 분야 중 하나인 폴리머 재료의 가공에 있어서, 액상 내부에서의 가공 또는 액막을 적용하였을 때에 대한 정확한 어블레이션 정도 및 가공된 미세 구조물의 정확도 등에 대한 연구는 현재까지 매우 미미한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 폴리머 재료를 대상으로 하여 액체 보조 미세가공 공정에 관한 연구를 수행하였다. PET 와 PMMA 와 같은 대표적인 레이저 미세 가공 기술의 적용이 되는 폴리머를 대상으로 재료의 어블레이션 증가 정도 및 가공 정밀도 및 가공 표면의 형상 등에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험장치

본 연구에서의 재료 선정은 기존의 레이저 미세가공에 널리 응용되고 MEMS 구조물 제작에도 많이 사용되는 폴리머 재료로 PET와 PMMA를 선택하였다. Fig. 1에는 본 연구에 사용된 실험 장치의 개략도와 실제 장치의 사진이 나타나 있다. 본 연구에서 사용된 레이저는 KrF 타입의 엑시머 레이저로 25 ns의 펄스 폭, 10 Hz, 248 nm의 파장과 640 mJ의 최대 펄스 에너지를 가진다. 시편에 조사되는 레이저 플루언스는 1~5 J/cm<sup>2</sup>의 범위에서 조절하였고, 플루언스 변화에 따른 가공 특성의 변화를 살펴보았다. 재료를 가공하는 공정에 있어서는, 하나의 렌즈를 이용하여 마스크의 모양을 1/12 배로 축소하여 시편의 표면에 투영하는 마스크 프로젝션(mask projection) 기법을 사용하였다. 1 μm 수준으로 조절되는 정밀 스테이지를 이용하여 가공 재료의 위치 및 레이저 빔의 초점 면을 조절



(a)



(b)

Fig. 1 (a) Schematic illustration of liquid-assisted laser processing and (b) experimental setup

하였다. 모든 레이저 가공 공정은 CCD 카메라를 이용하여 가공부와 그 주변을 실시간으로 관찰하였다.

액체 보조 레이저 가공 공정은 재료의 표면에 얇은 액막을 공급하는 방법과 재료를

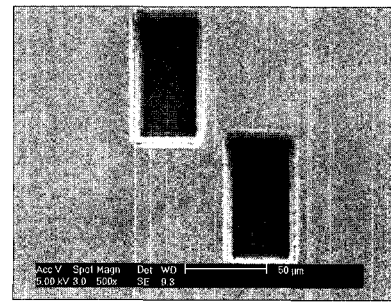
액체에 완전히 담그는 방법으로 나누었으며 각 기법에 의한 가공 결과를 비교 분석하였다. 액막 공급을 통한 레이저 가공 기법은 다음과 같은 단계를 통하여 이루어진다. 액막을 만드는 액체로는 증류수를 사용하였으며,

온도 조절 장치를 이용하여 용기 내에서 60 °C로 유지한다. 용기 내에 일정하게 증기가 형성되면, 이후 수십 ms 동안 압축 공기를 용기에 공급하여, 용기 내의 증기를 노즐을 통하여 시편의 표면에 분사한다. 시편의 표면으로 뿜어진 증기는 응축하여 시편의 표면에 균일한 두께를 가지는 얇은 액막을 형성하게 된다. 일반적으로, 균일한 액막을 형성하기 위하여 높은 웨팅(wetting) 특성을 가지는 액체(예: isopropanol)를 일정량 첨가하여 사용하기도 한다. CCD 카메라를 이용하여 액막의 도포 상태를 관찰해본 결과, 증류수만을 이용하여 액막을 형성하였을 때에도 10 % (부피비)의 isopropanol 을 증류수에 첨가하였을 경우와 마찬가지로 균일한 액막을 형성하는 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서는 증류수만을 이용하여 액막을 형성하였다. 액막을 도포한 이후, 50 ms 이후 엑시머 레이저를 시편에 조사하여 액막 보조 레이저 미세가공 공정을 수행하였다.

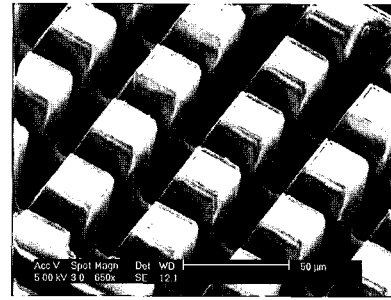
액막 보조 공정과 비교하기 위하여, 시편을 액상에 완전히 담근 상태에서 레이저 가공 실험을 수행하였다. 가공 재료를 증류수에 3 mm의 깊이로 담근 이후, 마스크 프로젝션 기법을 통해 시편의 표면에 레이저 펄스를 조사하여 미세 가공물을 제작하였다. 레이저 가공을 수행한 이후, 가공된 시편들은 광학현미경, SEM(scanning electron microscope) 및 광간섭을 이용한 3차원 표면형상 측정 시스템을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

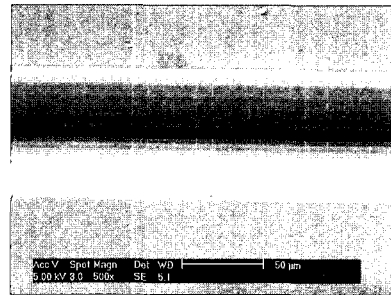
위의 실험 장치를 이용하여 가공한 미세 구조물들의 사진이 Fig. 2에 나타나 있다. 그림에서 보는 것과 같이, 마스크 프로젝션 기법을 통해 Fig. 2(a) 및 (b)와 같이 약 수십  $\mu\text{m}$  수준의 정밀도를 가지는 가공물을 제작할 수 있으며, 레이저 펄스와 정밀 스테이지



(a) Rectangular array



(b) Column structure



(c) V type channel

Fig. 2 Examples of micro-structures produced with mask projection method in PET at laser fluence (F):  $2.1\text{J}/\text{cm}^2$

를 동기화 하여 Fig. 2(c)와 같은 2차원 구조를 가지는 채널의 제작도 가능하다.

#### 3.1 어블레이션 정도의 변화

액막이 시편의 표면에 도포된 상태에서 레이저 펄스가 조사될 때, 변화하는 어블레이션 정도를 측정하여 기존 대기 상태에서 가공할 때와 비교하였다. PET와 PMMA에 대해서, 두 가지 다른 환경에서 측정된 어블레이션 정도가 Fig. 3에 나타나 있다. PET의 경우,

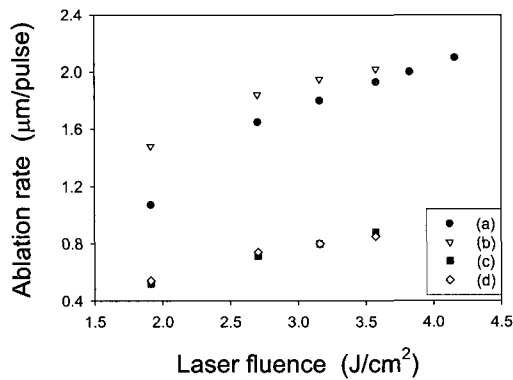


Fig. 3 Ablation rate vs. laser fluence: (a) dry and (b) liquid-film-assisted ablation of PMMA, and (c) dry and (d) liquid-assisted ablation of PET

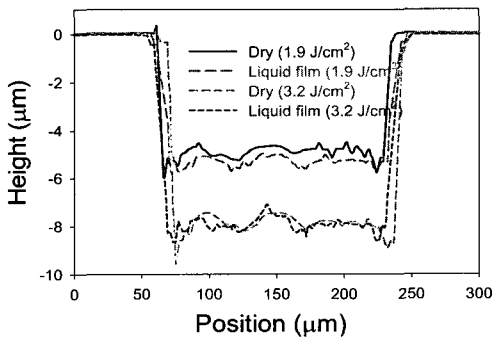
액막 첨가로 인한 어블레이션 정도는 변화하지 않았으나, PMMA의 어블레이션 정도는 크게 증가함을 볼 수 있다. 이러한 어블레이션 정도가 재료에 따라 다르게 나타나는 현상은, 두 폴리머의 어블레이션 메커니즘의 차이에 의한 것으로 설명될 수 있다. 재료의 레이저 어블레이션 정도는 재료의 광 침투 깊이(optical penetration depth:  $\delta_{op}$ )와 열 침투 깊이(thermal penetration depth:  $\delta_{th}$ )에 의해서 크게 결정된다. 대부분의 폴리머 재료의 경우 낮은 열전도도를 가지고 이로 인해 약 10 nm 범위의 작은  $\delta_{th}$  (PMMA의 경우 50 nm)를 가지므로  $\delta_{op}$ 가 재료의 가공 정도를 결정하는 큰 요인이 된다. 폴리머 재료를 구성하고 있는 벤젠고리의 다광자 분해현상을 계산한 Dietz<sup>10)</sup>의 결과에 따르면, 폴리머 재료를 구성하는 벤젠고리는 248nm의 파장을 가지는 빛에 대해 다량의 광자(photon)를 흡수하여 탄소 및 탄화수소로 분해된다<sup>11)</sup>. 따라서, 하나의 벤젠고리를 가지는 PET의 경우 벤젠고리가 없는 PMMA에 비하여 248 nm의 엑시머 레이저에 대해 높은 흡수율을 나타낸다(absorption coefficient,  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) - PET:  $16 \times 10^4$ , PMMA:  $0.0063 \times 10^4$ )<sup>12)</sup>. PET와 같이 벤젠고리를 가지고 높은 흡수율을 가지는 재료는 레이저 빔이 조사될 때

재료의 표면에 강한 빛의 흡수가 일어나고 ( $\delta_{op}$ :  $0.0625 \mu\text{m}$ ) 순간적으로 고형의 재료가 기화하는 광화학적(photochemical) 현상에 의해서 재료의 어블레이션이 주로 결정된다. 이에 반해, PMMA에 레이저 빔이 조사될 경우 PET에 비하여 깊이 침투하고( $\delta_{op}$ :  $158 \mu\text{m}$ ), 이로 인하여 재료의 표면에서부터 깊은 곳까지 열이 전달되어 다량의 부피가 온도 증가하여 액상의 형태로 변화하는 광열(photothermal) 현상이 발생한다. 이때 생성된 액상의 부산물들이 레이저 조사에 의해 발생된 충격파와 같은 광기계적(photomechanical) 효과에 의해 가공 주변부로 분출되는 특성을 보인다. 즉, PET의 어블레이션은 강한 광화학적 효과에 의해 주로 결정되는 반면, PMMA의 경우, 광화학적 효과와 더불어 같이 광열적 및 광기계적 효과가 어블레이션에 상당한 영향을 주게 되는 것이다. 재료의 어블레이션이 광화학적 효과에 의해 크게 결정될 경우, 레이저 빔의 침투 깊이가 짧아 액막이 도포되더라도 레이저 조사에 의한 충격파 및 플라즈마의 생성이 레이저 어블레이션에 크게 영향을 미치지 못한다. 따라서 PET와 같은 재료의 어블레이션 정도는 그대로 유지되게 된다. 그러나 금속 및 세라믹 재료와 같이 광열적 및 광기계적 효과에 의해서 어블레이션이 발생하는 재료는 레이저 조사에 의해 발생하는 충격파 및 플라즈마의 생성이 어블레이션을 증진시킨다. 따라서 PMMA의 경우, 액막의 첨가는 광기계적 효과를 촉진하는 작용을 하여 어블레이션을 증가시키게 된다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, PMMA의 어블레이션 증가율은 낮은 레이저 플루언스에서 더욱 현저히 나타났다. 이러한 현상은 재료의 어블레이션을 유발하는 광기계적 효과(acoustic excitation)가 액막이 없더라도 발생하기 때문이고, 에너지 밀도가 증가함에 따라서 자체적으로 발생하는 광기계적 효과에 비해서 액막 첨가로 인해 발생하는 영향이 상대적으로 저하되어 전체적인 어블레이션 증가율이 감소

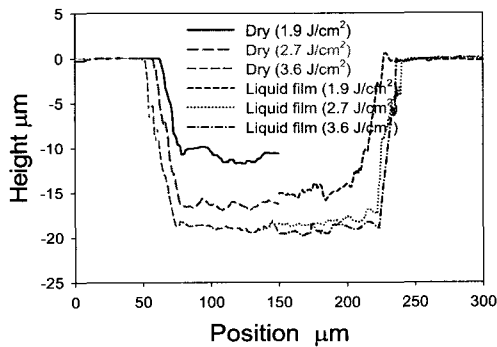
하게 된 것으로 추측된다.

### 3.2 가공 표면 특성 변화

Fig. 4에는 두 가지 폴리머 재료를 일반 대기 상태와 액막 도포 후 원형의 구멍 가공하였을 때 가지는 표면 형상이 다양한 레이저 플루언스에 대해서 나타나 있다. PET의 경우, 레이저 가공 면의 형상이 액막 보조 공정에 의해서도 크게 변화하지 않으나, PMMA의 경우 가공 깊이가 대기상태에서 가공한 것에 비해서 액막 첨가 시에 증가하는 것을 볼 수 있으며, 가공 면의 형상이 좀 더 거칠며 중앙 부분이 많이 깎여진 콘 형태를 나타낸다. 또한 PMMA의 경우, 가공된 부위 가장자리에 범프 형태의 외륜(rim)이



(a)



(b)

Fig. 4 Surface topography of (a) PET and (b) PMMA after 10 laser irradiations

형성 되는 등, 가공정밀도가 일반 대기 상태에서 가공하였을 때에 비해서 좀 더 떨어짐을 볼 수 있다.

Fig. 5에는 두 폴리머 재료를 일반 대기 중에서 가공하였을 때 가지는 가공 면과 액막 첨가 공정을 통해서 가공하였을 때에 가지는 가공 면의 광학현미경 사진이 나타나 있다. 사진에서 알 수 있듯이 PET 및 PMMA 두 가지 폴리머 모두 액막 상태에서 가공 시 레이저 펄스에 의해 가공된 면의 거칠기가 증가하나, 일반 대기 상태에서 가공된 것과 같이 가공된 형태는 원형의 마스크 모양을 잘 유지한다. 이에 반해, 액체에 완전히 담근 상태에서 레이저 가공을 수행할 시, Fig. 6에서 보는 것과 같이 액막 첨가 가공 공정에 비해서 가공 부위에 큰 변화가 나타난다. PET의 경우, Fig. 6b에서 보여지는 것과 같이 가공 면에 미세 구조물이 형성되며 표면의 거칠기가 크게 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 미세 구조물은 크기는 Fig. 7에서 보는 것과 같이 조사되는 레이저 펄스의 수가 증가할수록 점점 증가하였다. PMMA의 경우(Fig. 6d), 액체 속에서 가공할 경우 원형의 모양을 가지는 마스크의 모습이 유지되지 못하고 현저하게 일그러지며, 가공 면의 형상도 일반 대기 상태에서와 액상 보

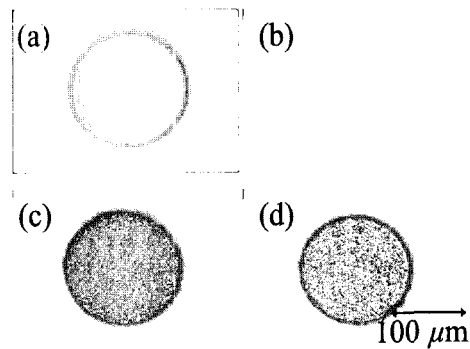


Fig. 5 Surface topography obtained (a) dry and (b) liquid-film-assisted processes of PET, (c) dry and (d) liquid-film-assisted processes of PMMA at  $F = 1.9 \text{ J/cm}^2$  with 10 pulses

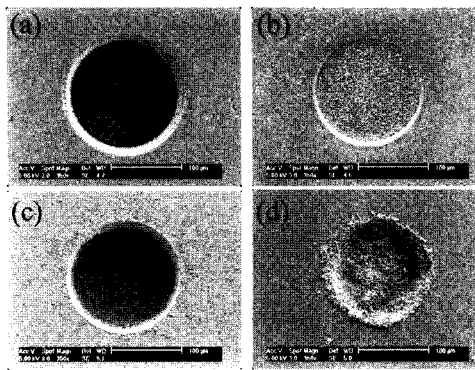


Fig. 6 Surface topography obtained (a) dry and (b) liquid pool processes of PET, (c) dry and (d) liquid pool processes of PMMA at  $F = 1.9 \text{ J/cm}^2$  with 50 pulses

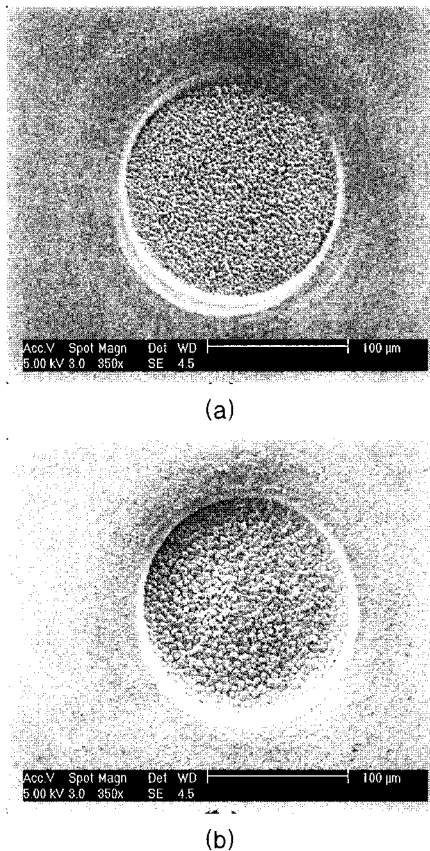


Fig. 7 PET surface topography ablated in DI-water pool with different irradiation numbers: (a) 20 and (b) 100 at  $F = 1.9 \text{ J/cm}^2$

조에 가공 기법에 의한 결과물에 비해서 현저히 저하됨을 볼 수 있다. 이는 폴리머 재료의 레이저 가공 시에, PET와 같이 어블레이션 주도하는 메커니즘이 광화학적 효과에 의해 크게 결정되더라도 어느 정도의 광열 및 광기계적 효과가 영향을 미치는 것을 보여주는 것이며, 액상에서 가공할 경우 충격파와 같은 광기계적 효과가 더욱 크게 작용하여 PMMA와 같은 재료는 그 가공 결과가 매우 달라짐을 잘 보여준다. 또한 가공 공정을 관찰한 결과 액상에서 레이저 가공을 수행할 경우에는 레이저 펄스가 조사될 때에 가공 주변부에 기공(pore)이 다수 형성됨을 볼 수 있었다. 이러한 기공은 레이저 빔의 정확한 투영을 방해하고, 레이저 빔을 산란시킬 수 있다. 이로 인하여 정확한 구형의 가공 형상이 유지되지 못하고, 가공면의 거칠기가 증가할 수 있다. 기공으로 인한 가공 형상의 일그러짐이나 표면 거칠기의 증가 현상은 액체에 유동을 주어 기공이 가공 부위에서 빠르게 떨어져 나가도록 하여 감소시킬 수 있다<sup>13)</sup>.

또한, 액막 첨가를 이용한 가공 기법은 Fig. 8에서 보는 것과 같이 가공 주변부의 debris에 의한 오염 현상을 크게 감소시킨다. 재료의 표면에 도포된 액막은 충격파와 같은 광기계적 효과를 촉진하여 가공 주변부의 유동을 활성화 시키며, 이러한 현상으로 가공 부에서 발생한 입자 및 플룸(plume)의 재부착을 방지할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 두 가지 폴리머(PET, PMMA) 재료에 대하여 액막 첨가를 이용한 기법과, 액상에서 레이저 가공을 수행하는 두 가지 액체 보조 엑시머 레이저 미세가공 공정을 분석하였다. 액막 첨가 레이저 가공 시, PET 어블레이션 양의 변화는 없었으나, PMMA의 어블레이션 양이 증가되었으며 증가 정도는

낮은 레이저 플루언스에서 더욱 크게 나타났다. 액막 첨가 레이저 가공은 폴리머의 가공면의 특성은 크게 변화시키지 않았으나, 액체에 완전히 담근 상태에서의 가공은 재료의 가공 정밀도를 현저히 저하시키는 것으로 나타났다. 이러한 레이저 가공 시에 나타나는 어블레이션 변화 정도나 가공면의 거칠기 증가 등은, 폴리머 재료의 레이저 어블레이션 시에 광화학적 효과가 재료의 가공을 이루는 주요한 메커니즘이라고 할 시에도 광열, 광기계적 효과가 폴리머 레이저 가공 시에도 영향을 미침을 증명하고 있다. 또한 액막 첨가 기법을 통한 레이저 가공은 폴리머 재료 가공 시에 크게 문제가 되고 있는 debris 의 발생을 현저히 감소시키는 것으로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 첨단레이저 응용 미세가공기술 개발 사업 및 마이크로 열 시스템 ERC지원으로 수행된 것입니다.

## 참 고 문 헌

1. Devaux D., Fabbro R., Tollier L. and Bartnicki E., "Generation of Shock Waves by Laser-Induced Plasma in Confined Geometry", J. Appl. Phys., Vol.74, pp.2268-2273, 1993.
2. Berthe L., Fabbro R., Peyre P., Tollier L. and Bartnicki E., "Shock Waves from a Water-Confined Laser-generated Plasma", J. Appl. Phys., Vol.82, pp.2826-2832, 1997.
3. Kim D., Oh B. and Lee H., "Effect of Liquid Film on Near-Threshold Laser Ablation of a Solid Surface", Appl. Surf. Sci., Vol.222, pp.138-147, 2004.
4. Kim D. and Lee H., "Enhanced Ablation and Photoacoustic Excitation in Near-Threshold Laser Ablation of Liquid-Coated Surface", J. Appl. Phys., Vol.89, pp.5703-5706, 2001.
5. Zhu S., Lu Y.F., Hong M.H. and Chen X.Y., "Laser Ablation of Solid Substrates in Water and Ambient Air", J. Appl. Phys., Vol.89, pp.2400-2403, 2001.
6. Geiger M., Becker W., Rebhan T., Hutfless J. and Lutz N. "Increase of Efficiency for the XeCl Excimer Laser Ablation of Ceramics", Appl. Surf. Sci., Vol.96-98 pp.309-315, 1996.
7. Zapka W., Ziemlich W. and Tam A.C., "Efficient Pulsed Laser Removal of 0.2  $\mu\text{m}$  Sized Particles from a Solid Surface", Appl. Phys. Lett., Vol.58 pp.2217-2219, 1991.
8. Kim D. and Lee J., "On the Physical Mechanisms of Liquid-Assisted Laser Cleaning", J. Appl. Phys., Vol.93, pp.762-764, 2003.
9. She M., Kim D. and Grigoropoulos C.P., "Liquid-Assisted Pulsed Laser Cleaning Using Near-Infrared Acoustic-Transient Generation", J. Appl. Phys., Vol.86 pp.6519-6524, 1999.
10. Dietz W., Neusser, H. J., Boesl U., Schlag E.W., and Lin S.H., "A Model for Multiphoton Ionisation Mass Spectroscopy with Application to Benzene", Chem. Phys., Vol. 66 pp. 105-127, 1982.
11. 신동식, 이제훈, 서정, 김도훈 "폴리머의 어블레이션 시 소거성 잉크를 이용한 잔류물 제거공정 개발", 한국레이저가공학회지, Vol. 8 pp. 21-31, 2005.
12. Shin D.S., Lee J.H., Suh J. and Kim T.H., "Determination of the Debris Produced



- from Poly (ethylene terephthalate) during KrF Excimer Laser Ablation”, Appl. Surf. Sci., Vol.252 pp.2319-2327, 2006.
13. 오광환, 이민규, 정성호 “고세장비 미세홈 가공 및 마이크로 히트파이프에의 응용”, Spring Annual Meeting Proceedings of Korean Society of Laser Processing, pp.82-88, 2006.