

레이저 유도 습식에칭을 이용한 티타늄의 3차원 미세가공

Laser-induced wet etching of Ti(titanium) for three dimensional micromachining

광주과학기술원 기전공학과 신용산, 정성호

1. 서론

티타늄은 내부식성(corrosion resistance), 비강도(strength-to-weight ratio), 유연성이 우수(low modulus of elasticity)하여 고강도 구조물이나 의료용 부품에 많이 활용되고 있으며 뛰어난 내부식으로 인해 마이크로 유체소자(microfluidics) 등의 제조에 적합한 금속 재료이다[1].

레이저 유도 가공공정은 소재의 표면손상이 작고 공정이 간단하기 때문에 금속, 세라믹, 반도체 등의 가공에 많이 이용되는데 그 중 레이저 유도 습식에칭은 레이저 빔에 의해 국소 가열된 부분에서 발생하는 소재와 에칭용액과의 화학반응을 이용하여 원하는 형상을 제조하는 가공 기술로 가공표면이 깨끗하고 열영향부(heat affected zone, HAZ)가 작아 미세 구조물의 가공에 적당하다. 금속재료의 레이저 유도 열화학 습식에칭은 주로 수십~수백 나노미터 두께의 반도체 박막의 미세패턴 형성이나 수십~수백 마이크로미터 두께의 금속 박판의 미세한 홈 혹은 절단가공에 대한 연구가 행해졌으나 빔 경로 지정을 통한 실제적인 3차원 구조물 가공에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다[2,3].

본 논문에서는 레이저 출력(P), 시편 두께(t), 에칭용액의 농도(C), 에칭시간(T), 레이저 빔 이송 속도(V) 등의 공정 변수들이 가공형상의 너비와 깊이, 에칭율 등에 미치는 영향을 평가하고 레이저 에칭을 이용한 3차원 미세형상 구조물 제조의 가능성을 제시하고자 한다.

II. 실험방법

Fig. 1은 레이저 유도 에칭 실험장치의 개략도로 레이저시스템, 광학계, 반응용기, 이송계, 이송계 제어부 등으로 구성되어 있다. 실험에 사용된 레이저는 파장 514.5nm, 최대출력 3.2W, 빔 직경 1.8mm의 아르곤 이온 레이저(Coherent, Innova 308)이다. 레이저 빔은 렌즈(f=50mm)를 통해 소재의 표면에 집속되며 이때 소재표면에서 직경은 칼날(knife-edge)방법을 이용해 측정된 결과 약 20 μm 이었다. 시편이 놓여지는 반응용기는 에칭용액과의 화학반응을 방지하기 위해 테프론(teflon)으로 제작되었으며 x, y, z방향으로 운동하는 미세 이송계 위에 고정되었다. 미세 이송계는 컨트롤러를 이용하여 운동방향, 속도, 분해능 등을 제어하며 원하는 경로를 따라 움직임으로써 레이저 빔이 시편 위에 원하는 형상을 따라 조사되도록 한다.

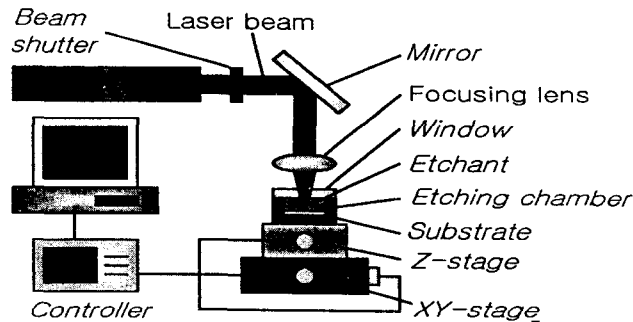


Fig.1 Experimental setup

실험에 사용된 시편은 두께 50 μm 와 127 μm 의 티타늄(titanium)이며 에칭용액은 인산(H_3PO_4 , 85%)용액으로 증류수로 농도를 조절하며 실험하였다. Table 1은 티타늄의 물성치, Table 2는 농도 변화에 따른 인산용액의 물성치 변화를 농도가 0%인 증류수를 기준으로 비교한 값이다[5]. 에칭용액의 농도가 증가할수록 밀도나 굴절율의 변화에 비해 점성의 변화가 상대적으로 더 큰 것을 알 수 있다. 따라서 밀도와 굴절을 변화에 따른 레이저 빔의 흡수, 초점 직경 변화는 무시할 수 있는 반면 점성변화는 초점부근에서 용액의 미세 유동과 확산에 영향을 줄 것으로 예상된다. 가공된 미세구조물의 너비와 깊이, 표면형상 및 표면상태는 광학현미경과 전자현미경을 통해 관찰, 측정되었다.

Table 1 Physical properties of titanium

Molar mass [g/mole]	47.9	
Density [g/cm ³]	4.51	
Melting point [°C]	1668	
Latent heat (solid-liquid) [kJ/mole]	19.3	
Reflectivity (at 500nm, normal) [%]	47.5	
Thickness [μm]	50	127
Purity [%]	99.99	99.7

Table 2 Normalized physical properties of liquid H_3PO_4

Concentration [%]	Density	Refractive index	Kinetic viscosity	Kinematic viscosity
0 (pure water)	1	1	1	1
1	1.0038	1.0007	1.0180	1.0141
5	1.0254	0.0035	1.1357	1.1076
10	0.0531	0.0069	1.3004	1.2348
20	1.1135	1.0143	1.7844	1.6025
30	1.1804	1.0221	2.5480	2.1586
40	1.2536	1.0304	3.8438	3.0698

III. 결과 및 고찰

Fig. 2의 (a), (b)는 대기압 하의 공기와 순수한 물에서 두께 127 μm 의 시편에 레이저 빔을 조사했을 때 조사시간에 따른 소재의 변화를 보여준다. 공기 중에서는 레이저 빔이 직접 조사된 영역보다 훨씬 큰 영역에서 열영향부가 형성되며 가공은 기본적으로 재료의 용융 및 증발에 의해 이루어진다(Fig. 2 (a)). 이와 달리 순수한 물에서는 용융된 소재의 일부가 가공부의 테두리 부근에 달라붙어 응고된 형상을 보여주는데(Fig. 2(b)) 이것은 레이저 에너지를 흡수한 소재 표면의 급격한 온도 상승과 이로 인한 소재의 용융, 그리고 소재로부터 전달된 열에 의한 물의 급격한 온도상승이 초점부근에서 강한 대류를 유발하면서 생긴 것으로 추정된다. 그림에서처럼 에칭용액의 농도가 0%일 때는 레이저 빔에 의해 소재가 가열되더라도 소재와 용액간의 화학반응이 발생하지 않으므로 소재의 제거율이 낮고 표면상태가 깨끗하지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 2의 (c), (d)는 농도40%의 인산용액에서 가공된 결과를 보여준다. 티타늄과 인산용액의 화학반응은 $2\text{Ti}+2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{TiPO}_4+3\text{H}_2$ 로 표현되며 이 때의 반응열은 아래의 식에 의해 결정된다.

$$\text{Reaction rate} = C \exp(-Q_A / R_g T)$$

여기서 C 는 상수, Q_A 는 활성화 에너지(activation energy), T 는 온도, R_g 는 가스상수(gas constant)이며 1.98cal/mol K의 값을 갖는다. 레이저 빔에 의해 가열된 영역은 표면온도가 거의 용융점부근까지 상승하므로 식(1)에서 알 수 있듯이 레이저 빔에 노출되지 않은 영역에 비해 훨씬 빠른 속도로 에칭이 일어난다. 이와 같이 레이저 빔이 조사된 영역과 조사되지 않은 영역간의 에칭용액에 대한 화학 반응 속도 차이에 의해 가공 형상이 만들어진다[3]. Fig. 2 (c), (d)의 경우 공기나 물에서 가공할 때보다 시편의 열영향부가 작고 가공부도 상대적으로 깨끗한 것을 알 수 있다.

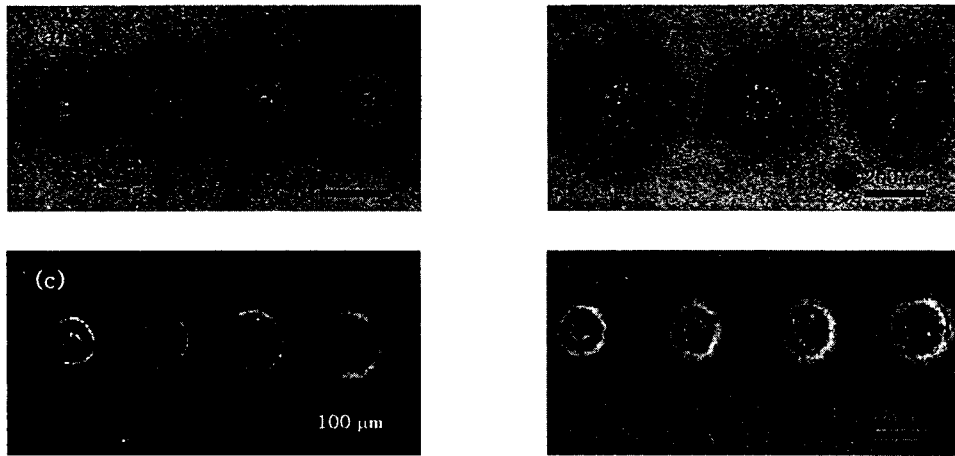


Fig. 2 Photographs of etched workpieces (time increase from left to right); (a) in air, $t=127\mu\text{m}$, $P=3\text{W}$, $T=5, 10, 20, 30\text{sec}$ (b) in pure water, $t=127\mu\text{m}$, $P=3\text{W}$, $T=20, 30, 40\text{sec}$ (c) $C=40\%$ wt, $t=50\mu\text{m}$, $P=1.2\text{W}$, $T=1, 10, 20, 30\text{sec}$ (d) $C=40\%$ wt, $t=127\mu\text{m}$, $P=3\text{W}$, $T=5, 10, 20, 30\text{sec}$

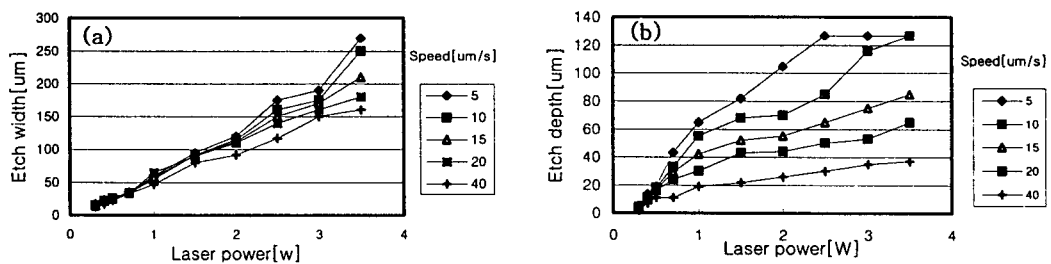


Fig. 3 Variation of etch width and depth with respect to laser power and translation speed of the sample ($C=20\%$, $t=127\mu\text{m}$); (a) etch width, (b) etch depth

Fig.3은 레이저 빔을 시편 표면에 조사할 때 레이저 출력과 시편의 이송 속도 변화에 따른 에칭부의 너비와 깊이 변화를 나타낸다. 레이저 빔 출력이 증가하거나 빔 이송속도가 낮을수록 에칭 깊이와 너비가 증가하는데, 이는 소재의 더 넓고 깊은 영역으로 열이 확산되어 화학반응이 일어나는 영역이 증가하기 때문으로 추정된다. 레이저 유도 에칭 공정은 용액 속에서 진행되므로 소재표면과 용액의 열전달 현상이 가

공형상에 미치는 영향이 크다. Fig. 3을 보면 동일한 레이저 출력에 대해 이송속도가 빨라질수록 에칭 너비와 깊이가 감소하는데, 이때 너비보다 깊이의 감소 폭이 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 이는 시편 표면에서 용액으로의 대류 열전달이 활발히 일어나므로 레이저 초점을 중심으로 시편 표면방향으로의 온도 구배가 깊이 방향으로의 온도구배에 보다 상대적으로 큰 온도분포를 갖게 되는 것에 기인하는 것으로 추정된다.

Fig. 3 (a)에서 에칭너비는 이송속도 변화에 비해 레이저 출력의 변화에 더 민감하게 변하는 것을 알 수 있다. 예를 들면 이송속도가 두 배 줄어들 때의 에칭너비 증가량보다 레이저 출력이 1W에서 2W로 변할 때의 에칭 너비의 변화량이 더 크다. 레이저 출력이 증가하면 에칭이 일어나기 시작하는 임계 레이저 출력 강도(power intensity, 단위 면적당 레이저 출력)를 만족하는 영역이 증가하므로 에칭너비도 비례해서 증가한

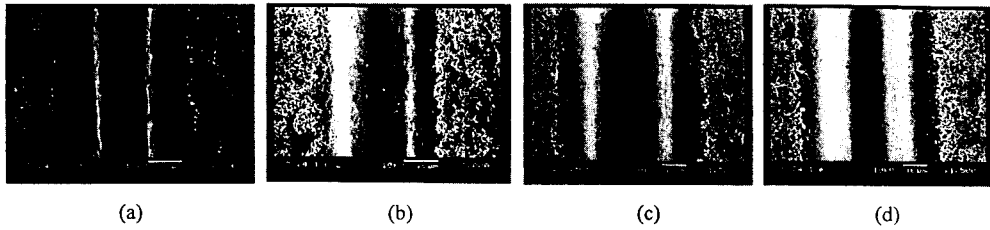


Fig. 4 SEM photos of etched workpiece at C=40%;

(a)P=1.2W,V=5μm/s (b)P=1.2W, V=10μm/s (c)P=1.5W, V=5μm/s (d)P=1.5W, V=10μm/s

다. 그러나 에칭속도에 대해서는 앞에서 설명한대로 표면에서 용액으로 열이 빼앗기므로 에칭너비의 증가 속도는 상대적으로 느리다. Fig. 4는 시편의 전자현미경(SEM) 사진으로 에칭너비가 소재의 이송 속도 변화보다 레이저 출력변화에 더 민감하게 변하는 것을 보여준다.

Fig. 5는 두께가 각각 50μm, 127μm인 시편의 에칭시간에 따른 에칭율(단위 시간당 에칭깊이)을 나타낸다. 시간에 따라 소재의 전체 에칭 깊이는 증가하지만 에칭율은 점차 감소한다. 에칭율의 감소는 레이저 빔이 소재의 깊은 곳으로 들어가면서 벽면에 흡수되거나 가공중 발생하는 미세 기포에 의해 산란되는 양이 증가하기 때문인 것으로 추정된다. 또한 가공부의 깊이가 깊어질수록 에칭용액이 가공부위로 확산해 들어가기 어려우므로 에칭용액의 순환이 잘 일어나지 않아서 화학반응 속도가 줄어드는 것으로 생각된다[4]. 시편의 두께가 얇을수록 에칭율이 더 큰 것을 알 수 있는데, 두께가 얇을수록 가열되는 소재의 부피가 작으므로 동일한 레이저 빔 입사에너지에 대해서 두께가 두꺼운 시편에 비해 좁은 영역에서 더 높은 온도로 가열되므로 에칭율이 상대적으로 높은 것으로 추정된다.

Fig. 6는 에칭용액의 농도에 따른 가공된 홈의 너비와 깊이 변화를 나타낸다. 용액의 농도에 따른 너비와 깊이의 변화양상은 너비는 농도 40%, 깊이는 20% 일 때 가장 크다. 따라서 세가지 농도 중에서 20% 일 때 종횡비(aspect ratio, 깊이를 너비로 나눈 값)가 가장 크다. 농도 40%의 경우 비교적 낮은 레이저 출력

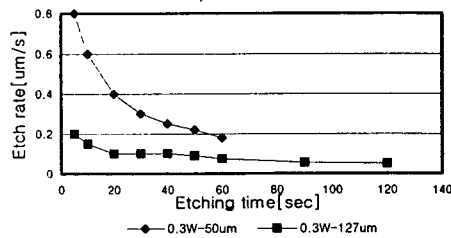


Fig. 5 Variation of etch rate with respect to etching time

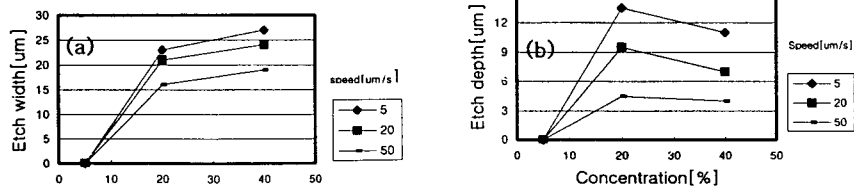


Fig. 6 Scanning speed vs. etch width and depth at different etchant concentrations
($P=0.4W$, $t=127\mu\text{m}$) (a) etch width (b) etch depth

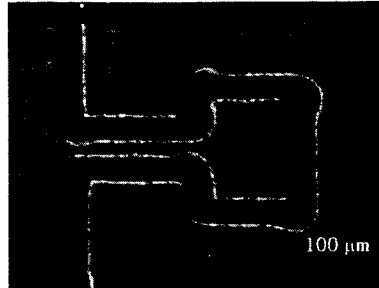


Fig. 7 Cantilever-shape structure etched at $P=1.0W$, $V=5\mu\text{m/s}$, and $C=40\%$

에서도 에칭이 발생하지만 용액의 점성 증가로 인해 용액의 순환이 잘 일어나지 않으므로 에칭깊이는 농도 20%인 경우에 비해 상대적으로 더 작아지는 것으로 추정된다.

Fig. 7은 경로지정을 통하여 만들어진 외팔보 형 미세 구조물로 보의 최소 너비는 약 $40\mu\text{m}$ 이다. 레이저 빔 직경과 모서리에서의 중첩에 의한 라운딩을 제외하고는 모서리가 날카롭고 직선구간의 진직도도 우수하다.

IV. 결론

레이저 유도 에칭을 이용한 티타늄 박판의 미세가공시 발생하는 현상을 실험조건에 따라 관찰하였다. 시편의 에칭율은 레이저 출력 및 빔의 조사시간이 길어질수록 증가하지만 가공깊이가 깊어질수록 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 가공깊이에 따른 에칭율의 감소는 가공중 발생하는 미세기포에 의한 레이저 빔의 산란 및 벽면에 흡수와 같은 에너지의 감소와 좁은 가공부 내에서 에칭용액의 확산이 원활하게 일어나지 않는 것에 기인한 것으로 추정된다. 종횡비가 큰 홈의 가공을 위해서는 이송속도를 낮추어 열이 깊이 방향으로 전도되는 시간을 충분히 제공하고 에칭용액의 확산이 원활한 범위내에서의 점성을 유지하여야 하며, 반대로 얇고 넓은 홈 가공을 위해서는 레이저 출력을 높여 반응영역을 증가시키면서 이송 속도도 증가시켜 열이 깊이 방향으로 확산되는 시간을 줄인다. 레이저 유도 에칭 공정은 너비와 깊이 조절이 가능하고 가공표면이 깨끗하므로 미세 3차원 구조물 제조에 응용하면 치수정밀도와 표면상태가 우수한 미세 구조물을 제조할 수 있다.

레이저 에칭공정은 높은 온도로 가열된 좁은 영역에서 용액과의 화학반응에 의해 소재가 제거되므로 가공 중 필연적으로 미세한 기포가 발생하는데 이 기포에 의해 레이저 빔이 산란되고 또 이 기포가 빠져나가는 양상에 따라 가공형상이 영향을 받으므로 좀 더 정밀한 구조물 제작을 위해서는 기포 발생을 억제하거나 기포 배출을 조절하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

V. 참고문헌

1. International Titanium Association(ITA) website, www.titanium.net
2. Daniel H. Ehrlich and Jeffrey Y. Tsao, Laser microfabrication: thinfilm processes and lithography, Academic Press, 1989
3. Siemeon M. Metev and Vadim P. Veiko, Laser-assisted microtechnology, 2nd ed, Springer, 1998
4. Nowak, S. Metev, Thermochemical laser etching of stainless steel and titanium in liquids, Appl. Phys. A, 63, 133-138, 1996
5. David R. Lide et al, Handbook of chemistry and physics, 80th ed, CRC Press, 1999