

## 광열반응을 이용한 폴리머의 미세가공기술

장원석\*(한국기계연구원), 신보성(한국기계연구원), 김재구(한국기계연구원),  
황경현(한국기계연구원)

### Micro machining of Polymers Using Photothermal Process

W. S. Chang(Nanoprocess Group, KIMM), B. S. Shin(Nanoprocess Group, KIMM), J. G. Kim(Nanoprocess Group, KIMM), K. H. Whang(Nanoprocess Group, KIMM)

#### ABSTRACT

Photochemical and photothermal effects have correlation with each other and depend on laser wavelength. Multi-scanning laser ablation process of polymer with DPSS(Diode Pumped Solid State) 3rd harmonic Nd:YVO<sub>4</sub> laser with wavelength of 355nm is applied to fabricate three-dimensional micro shape. The DPSSL photomachining system can rapidly and cheaply fabricate 2D pattern or 3D shape with high efficiency because we only use CAD/CAM software and precision stages instead of complex projection mask. Photomachinability of polymer is highly influenced by laser wavelength and its own chemical structure. So the optical characteristics of polymers for 355nm laser source is investigated by experimentally and theoretically.

**Key Words** : Photothermal decomposition(광열분해), Polymer(폴리머), UV laser(자외선 레이저), Micro Components(미세부품)

#### 1. 서론

레이저를 이용한 폴리머의 어블레이션에 관한 연구는 레이저 발달의 수준이 장파장의 레이저에 머물러 있던 관계로 주로 장파장의 레이저와 폴리머의 작용에 관한 것이었으나, 이러한 연구결과들은 매우 짧은 파장의 레이저를 사용할 경우 기존의 방법에서 얻을 수 없었던 고정밀도의 새로운 가공기술 가능성을 제시하였다. 최근에는 기능성 재료인 폴리머의 사용이 증가하고 광학적 반응특성을 향상시킨 폴리머의 개발이 고분자 및 광화학관련 연구그룹을 통하여 발표되면서 다양한 레이저 응용 미세 가공법 및 응용방법이 발표되고 있다. 이러한 응용의 분야는 전자, 광, 반도체 등 각종 첨단산업으로 넓혀져 가고 있으며 요구되는 부품의 정밀도도 마이크로 단위에서 수백 나노단위의 고도의 정밀도를 요하는 기술들로 발전해 가고 있다.

현재 폴리머를 이용한 3차원 형상을 제작하는 기술로 가장 작은 형상을 가공한 예는 일본의 오사카 대학의 연구팀이 SLA방식으로 초단펄스 레이저의

멀티포톤 현상을 이용하여 전체 크기가 10 $\mu$ m를 갖는 황소의 모양을 발표한 바가 있다<sup>1)</sup>. 그러나 SLA의 방법은 액체수지 내에서 이루어지므로 수지의 흐름에 매우 민감하고 폴리머가 안정하게 경화되기 위한 시간이 필요하므로 가공 속도가 매우 낮고, 가공된 형상의 재연성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 반면에 레이저 어블레이션을 이용한 방법은 레이저와 마스크 또는 시편의 이송방법을 이용하여 가공한 것으로 시편에 가해지는 레이저빔의 조사시간이 달라지므로 가공 깊이가 달라져 입체형상을 제작할 수 있다<sup>2,3)</sup>. 이 방법에서는 특정한 마스크를 설계 제작해야 하며 원하는 형상을 얻기 위한 마스크의 이송과 제작이 매우 복잡하다는 단점이 있다.

본 연구에서는 선행한 두 가지 방식의 단점을 극복하기 위하여 빠르고, 마스크 없이 입체형상을 제작할 수 있는 방법을 제안하였다. 기본 방식은 레이저 빔의 다중 주사법(multi-scanning)을 통한 어블레이션 방법으로 가스레이저에 비해 효율성과

유지비가 저렴한 DPSS(Diode Pumped Solid State) 레이저를 이용한 폴리머의 3차원 광가공 방법을 제안하였다.

## 2. 레이저 어블레이션

### 2.1 이론적 모델

레이저 어블레이션에 대한 메커니즘은 열적 광분해 모델과 광화학적 분해 모델로 크게 나누어 질 수 있다. 열적 광분해 모델은 폴리머의 분해를 일으키는 온도와 관계가 있어서 레이저의 펄스폭, 냉각 속도와의 관계되어 있으며, 열분해를 일으키는 반응시간은 폴리머가 분해를 일으키는 온도를 유지하고 있는 시간 내에서 이루어진다는 설명이 성립된다. 이때 어블레이션이 일어나기 위한 임계 에너지 밀도는 다음의 식 (1)과 같이 표현되어 진다<sup>[1]</sup>.

$$F_T = \rho C(T_D - T_R)/\alpha(1 - R) \quad (1)$$

여기서  $F_T$ 는 임계 에너지밀도,  $\rho$ 는 폴리머 밀도,  $C$ 는 비열,  $T_D$ 는 열분해 온도,  $T_R$ 는 초기온도,  $\alpha$ 는 흡수계수,  $R$ 은 표면에서의 빔 반사도를 나타낸다. 열적 모델로 설명할 경우는 폴리머의 어블레이션이 일어나는 임계 에너지 값은 폴리머의 임계온도에 도달하는 에너지 값으로 계산되어 질 수 있으며 가해지는 레이저 빔의 에너지 변화에 대한 폴리머의 가공 깊이는 일직선상의 비례구조를 나타내게 된다. 이러한 모델은 전술한 바와 같이 파장이 긴 범위(248, 308, 351nm)에 레이저 소스를 이용했을 때 잘 설명된다. 그러나 그 경향은 유사하나 예측된 임계 에너지 밀도는 항상 실제 실험값보다 큰 값을 갖는다. 또한 파장이 짧은 193nm의 ArF 레이저를 사용할 경우 에너지 밀도와 가공깊이의 관계에서 임계 에너지 값에서 급격한 가공깊이의 증가가 생겨나고 가공깊이와 에너지밀도의 관계가 비선형성을 갖는 부분의 설명에는 한계가 있는 것으로 알려졌다.

광화학적 어블레이션 모델은 고분자 구조를 갖는 폴리머에 레이저의 포톤에너지가 가해지면 바닥상태에 있던 분자에너지가 여기상태가 되어 분자간의 사슬이 끊어지고, 분자간의 반발력이 증가하여 분해된 분자가 폭발되어 나오면서 어블레이션이 된다는 이론을 갖는다. 여기서 폴리머의 임계 에너지 밀도는 분해되는 분자사슬의 개수와 가해지는 포톤의 에너지와의 관계로 설명되며 다음의 식 (2)와 같이 표현되어 진다<sup>[11]</sup>.

$$F_n = nh\nu/\eta\alpha \quad (2)$$

여기서  $F_n$ 는 임계 에너지밀도,  $n$ 은 어블레이션을 위하여 끊어져야 하는 단위부피당 폴리머 결합개수,  $h\nu$ 는 포톤에너지,  $\eta$ 는 결합분해에 대한 양자계수(quantum yield)를 나타낸다. 폴리머는 일반적으로  $10^{-4}$ 정도의 낮은  $\eta$  값을 갖으나 어블레이션이 일어나는 조건에서는 값이 급격히 상승하여 1에 가까운  $\eta$  값을 갖게 되어 폴리머에 가해진 포톤에너지가 일정 임계 에너지 값 이상을 가지면 가해진 에너지가 모두 폴리머의 분자사슬을 끊는데 사용되어 진다는 것으로 설명된다. 이것은 어블레이션이 일어나면 포톤에너지가 열에너지로 방출되는 것이 없어지는 이른바 비발열성 광화학반응이 이루어진다는 것을 의미한다. 그러나 실제 실험에서는 가공부 주위에 열영향부를 볼 수 있으며 어블레이션이 일어나는 임계 에너지밀도의 예측에 있어서도 이론적인 값과 상당한 차이가 있어 광화학적 모델로만 어블레이션을 설명하는 데에도 제한점이 있다는 것이 밝혀졌다. 현재는 두 가지의 이론이 결합된 것으로 설명하는 것이 일반적인 이론적 모델로 생각되고 있으며 전술한 바와 같이 사용되는 레이저의 파장에 따라 열적 어블레이션과 광화학적 어블레이션 모델의 임계 에너지 밀도의 예측에 관계된 부분의 기여도가 결정된다고 할 수 있다.

본 연구에서는 IR 영역에 가까운 355nm의 레이저를 광원으로 사용하여 열적 어블레이션의 특성을 이용하였다. 그러나 파장이 긴 UV레이저를 사용할 경우 폴리머의 흡수율(absorption coefficient)이 떨어지므로 가공에 적합한 폴리머의 광학적 특성을 고려하였다.

### 2.2 폴리머의 광학적 특성

앞 절에서 설명한 두 모델의 임계 에너지 밀도를 나타내는 식(1)과 (2)에서 공통적으로 나타나는 부분은 흡수계수  $\alpha$ 가 모두 분모 항에 들어가 있어 흡수계수가 클수록 임계 에너지 밀도가 작아진다는 것을 나타내고 있다. 임계 에너지 밀도가 작으면 가공을 위해 가해주는 레이저의 파워가 작아도 되므로 열영향부가 적게 나타나 보다 좋은 가공품질을 얻을 수 있다는 것을 의미하게 된다. 이를 위하여 폴리머의 흡수계수와 분자구조의 관계를 Fig. 1에서와 같이 도시하였다.

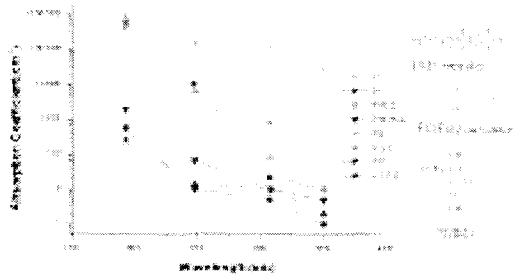


Fig. 1 Absorption coefficients and chemical structure for various polymers

Figure 1에서 보는 바와 같이 파장에 증가함에 따라 폴리머의 광흡수계수가 현저히 작아지는 것을 볼 수 있다<sup>[6]</sup>. 이것은 파장이 긴 레이저를 사용할 때 폴리머의 에너지 임계밀도도 증가한다는 것을 의미하며 광가공시에 큰 레이저 파워가 입사되어야 하므로 열영향부의 생성이 더 넓어 질 것이라는 것을 알 수 있다. 또한, 도시된 폴리머의 분자구조에서 광흡수율과 분자구조의 관계를 살펴보면, 광흡수율이 높은 폴리이미드, 폴리카보네이트 등의 폴리머 화학구조는 벤젠구조가 탄소 혹은 산소와 결합된 구조를 보이고 있으며 PMMA와 같은 폴리머의 경우 벤젠구조 없이 탄소화합물의 결합으로 이루어져 있는 것을 볼 수 있다. 폴리머와 같은 유기구조물에서 포톤의 흡수는 불포화 공유결합구조 (covalently unsaturated bonding)에서 일어난다고 알려져 있다. 이것은 벤젠구조를 많이 포함하고 있는 폴리머에서 광흡수율이 더 높다는 것을 설명하며 Fig. 1은 이러한 설명을 뒷받침 해주고 있다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 레이저는 1.5W 3고주파 Nd:YVO<sub>4</sub> 레이저로 파장은 355nm를 가지며 Q-switch되어 펄스폭은 40nm, 2kHz의 펄스 반복률을 갖는다. 미세 가공을 위하여 0.1 $\mu$ m의 위치정밀도를 갖는 3축 스테이지를 장착하였으며 레이저 펄스의 초기에 강한 파워집중에 의한 가공깊이 불균일성을 막기 위하여 빔의 on/off는 외부에 서티를 설치하여 가공 프로그램에서 제어하도록 하였다. 가공부의 실시간 모니터링을 위하여 CCD 카메라와 보조광을 설치하였다. 본 연구에 사용된 레이저 시스템을 Fig. 2에 도시하였다.

#### 3.2 실험결과

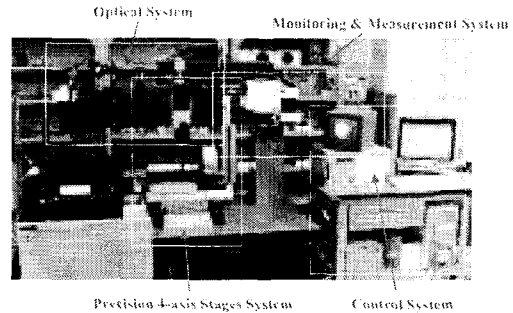
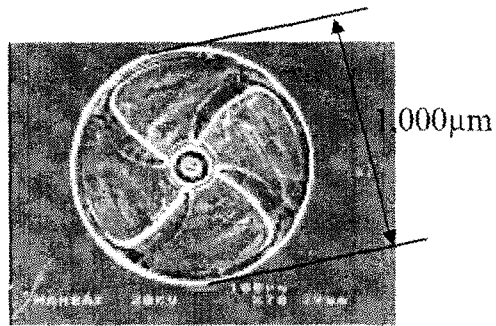


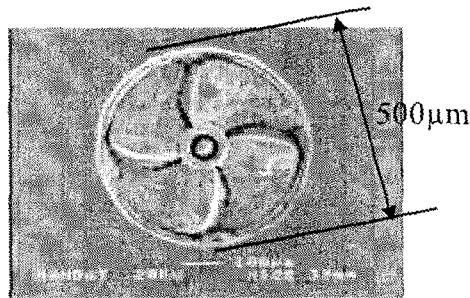
Fig. 2 Experimental setup for photomachining of polymer

여러 가지 폴리머들의 가공특성을 파악하기 위하여 기초 가공실험을 수행하였다. PMMA의 경우 355nm의 파장영역에서 광흡수율이 거의 없어 낮은 파워의 레이저 빔을 조사할 경우 가공이 되지 않고 대부분의 빔이 투과가 되었으며 가공이 일어나는 시점까지 레이저 빔의 파워를 증가시켜 가공한 결과 가공면의 불균일성을 보였다. 이것은 레이저 빔이 조사된 부분에 열의 축적에 의하여 국부적인 용융이 일어나며 전체적으로 불균일한 가공특성을 보이는 것으로 생각된다. 이에 반해 분자구조상에 이중 공유결합을 많이 보유하고 있는 폴리이미드와 폴리카보네이트의 경우 비교적 좋은 흡수 특성을 보여 좋은 가공특성을 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 폴리이미드의 경우, 좋은 빔 흡수율을 가진 반면 벤젠구조가 많은 분자량이 큰 화학적 구조특성에 의하여 어블레이션이 일어날 때 표면에서 많은 양의 탄소 화합물이 배출되며 이것이 표면에 다시 증착하여 다중 빔이 조사될 때 가공부 표면에 영향을 미친다. 또한 벤젠구조를 많이 포함하고 있어 화학결합이 끊어진 벤젠결합은 레이저에 의하여 다시 결합하여 새로운 구조를 형성하기가 쉬어 가공표면에 재응고 현상을 일으킨다.

이런 가공특성에 의하여 3차원 형상 가공을 위하여 상용화된 폴리머 재료로는 폴리카보네이트를 선정하였다. 본 연구에서는 3차원 형상으로 팬(fan)을 CAD 모델링하고 형상 제작을 위한 레이저 빔의 가공경로를 설정하였다. 이때 사용된 빔의 스폿 사이즈는 15 $\mu$ m였으며 빔의 중첩을 30%로 설정하였다. 앞선 폴리카보네이트의 기초 광가공 특성 결과를 이용하여 각각 1mm, 500 $\mu$ m의 직경을 갖는 마이크로 팬을 제작하였으며 그 형상을 Fig. 3에 도시하였다.



(a) 1mm micro fan



(a) 0.5mm micro fan

Fig. 3 Micro fan fabricated by DPSSL

상용의 폴리머와 355nm 파장의 레이저를 이용하여 3차원 광가공 하는데 있어서는 500µm이하의 형상가공에는 한계가 있어 보인다. 자외선 영역에서는 비교적 긴 파장의 350nm이상의 DPSSL 레이저를 이용한 폴리머 가공은 레이저의 효율과 가격 등에서 장점이 있기 때문에 이 파장영역에서의 광학특성과 가공특성이 우수한 폴리머를 제조하고자 하는 연구가 이루어지고 있다<sup>17)</sup>. 향후 새로운 폴리머의 개발과 함께 본 연구에서 개발한 기술을 이용한 폴리머의 3차원 가공기술은 비소 시작품 개발 등에 보다 활발히 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 355nm의 Nd:YVO<sub>4</sub> 3고주파 DPSSL 레이저를 이용하여 폴리머의 3차원 광가공 기술을 개발하였다. 가시광선 영역에 가까운 파장의 레이저를 이용한 폴리머의 광가공을 위하여 다양한 구조의 상용 폴리머에 적용한 결과 빔 흡수율이 가공성에 가장 큰 영향을 미쳤다. 다중 공유크합구조와 작은 분자단위의 화학구조를 가지고 있는 폴리카보네이트가 355nm 파장의 레이저를 이용한 광가공에 가장 적합함을 알 수 있었다. 본 결과를

바탕으로 마이크로 팬을 제작하여 마이크로 스케일의 3차원 형상 가공기술을 구현하였다. 이 기술은 기존의 KrF나 ArF 레이저와 같은 가스 레이저에 비해 발진 효율과 유지비 등이 저렴하여 산업계 적용이 용이한 장점이 있으며 마스크를 사용하지 않고 CAD/CAM기술을 이용하여 실현할 수 있어 소량의 복잡한 3차원 형상의 가공을 값싸고 빠르고 실현할 수 있는 기술의 대안으로 생각되어 질 수 있다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 지능형마이크로시스템사업의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Kawata, H. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, "Finer features for functional microdevices," *Nature* Vol. 412, pp.697-698, 2001.
2. N. H. Rizvi, P. T. Rumsby and M. C. Gower, "New developments and applications in the production of 3D microstructures by laser micro machining," *Proc. SPIE* Vol. 3898, pp.240-245, 1999.
3. C. Abbott, R. Allott, B. Bann, K. Boehlen, M. Gower, P. Rumsby, I. S. Boehlen, and N. Sykes, "New techniques for laser micromachining MEMS devices," *Proc. SPIE*, Vol. 4760, pp.281-288, 2002.
4. S. Kuper, J. Brannon, and K. Brannon, "Threshold behavior in polyimide photoablation: single-shot rate measurements and surface-temperature modeling," *Appl. Phys. A* Vol.56, pp.43-50, 1993.
5. P. E. Dyer, *Laser ablation of polymers, in photochemical processing of electronic materials* (Ed I. W. Boyd and R. B. Jackman) Academic, London, 1992.
6. Y. S. Liu, H. S. Cole, H. R. Philipp and R. Guida, "Photoetching of polymers with Excimer laser," *Proc. SPIE*, Vol. 774, pp.133-137, 1987.
7. T. Lippert, M. Hauer, C. R. Phipps, and A. J. Wilkaun, "Polymers designed for laser applications: fundamentals and applications," *Proc. SPIE HPLA IV*, Vol. 4760, pp.63-71, 2002.