

폴리머의 엑시머레이저 어블레이션에 관한 연구

신동식*(한국기계연구원 레이저응용시스템그룹), 이제훈, 서 정, 김도훈(연세대학교)

A study of excimer laser ablation of polymer

D. S. Shin (KIMM, Laser application group), J. H. Lee, J. Suh,
T. H. Kim(Dept. of Metallurgical System Engineering, Yonsei University)

ABSTRACT

The ablative decomposition mechanism of PMMA(polymethyl methacrylate), PET(polyethylene terephthalate) and PC(polycarbonate) 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, PC are 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, PC are dominated by photochemical process.

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

1. 서론

UV 레이저에 의한 폴리머의 가공은 크게 열적반응을 주로 하는 광열반응(photothermal process)과 분자 사이의 결합을 끊어내는 광화학반응(photochemical process)으로서 나눌 수 있다. 광열반응은 분자의 여기에너지로서 설명할 수 있는데 폴리머에 빛에너지가 흡수되면 원자 사이의 거리는 멀어지면서 진동여기(vibrational excitation)와 전자여기(electronic excitation)를 통해 상부 준위로 여기되며 10^{-11} 시간이 흐름에 따라 다시 기저 준위로 돌아오는데 이때 광자(photon) 및 열이 발생하며 이는 열전도에 의해 재료 내부로 전달되어 진다. 열전도에 의하여 손실되는 에너지의 양보다 흡수되는 에너지의 양이 클 경우, 재료는 가열되어 용융되며 에너지의 양이 증가할수록 재료의 일부는 폭발적인 화학적, 물리적인 분해를 동반한 증발에 의하여 제거된다. 이와 같은 광열반응은 분자고리의 진동에 의한 열에너지로서 설명 가능하지만 광화학반응은 광자(photon)에 의한 분자고리의 분해로서 설명한다¹⁾.

한개의 광자가 가진 에너지($h\omega$)가 분자의 결합에너지보다 큰 경우에 해당되며 이때 분자고리가 절단된다. 이러한 현상은 분자의 진동여기가 발생하여 열이 발생하기 전에 이루어지므로 광열반응에 상반되는 개념인 광화학반응이라고 한다. 이는 레이저가 조사된 부분에서 용융물이 발생하지 않으므로 정밀가공에 유리한 공정이며 일반적으로 높은 광 흡수율을 가진 재료에서 나타나는 가공현상이다. 본 발표는 PMMA, PET 및 PC가 엑시머 레이저(KrF)에 반응하는 메커니즘 규명을 목표로 하며 이를 위하여 흡수율 측정 및 각종 변수에 따른 드릴링과 직접표화(direct writing)를 통하여 가공부를 분석 관찰하였다.

2. 실험방법

레이저 어블레이션 실험은 KrF 엑시머 레이저(독일 ATL 사)를 사용하였으며 시편(target)상에서의 에너지밀도(energy density)는 $0.25\sim 5\text{J/cm}^2$ 를 나타낸다. Fig. 1은 광학계의 구성 및 시스템의 개략도로서 레이저발진의 펄스폭(pulse

duration)은 5ns 인 고정값을 가지며 빔은 3×5 mm의 크기를 가지며 마스크(mask)를 사용하여 원하는 형상의 빔을 선택한 후 집속하여 사용하는데 본 실험에 사용한 마스크는 직경이 500 μm이고, 레이저 빔으로 집속 후 50 μm의 초점크기를 가진다.

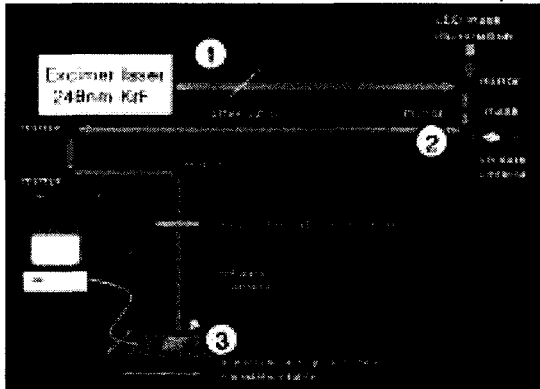


Fig. 1 Schematic diagram of excimer laser system

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

Table 1 은 Fig. 1 의 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 248nm 의 파장을 가지는 빛에서 약흡수체(weak absorber)로 특징지어지는 PMMA(polymethyl methacrylate)와 강흡수체(strong absorber)로서 특징지어지는 PET (polyethylene terephthalate) 및 PC(polycarbonate)로 선정하여 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 재료의 광 흡수율

흡수율은 광자가 재료 내의 발색단과 반응하는데 소모된 에너지와 주사에너지의 비율을

나타내는 척도로서 폴리머의 레이저 가공에서 광화학반응과 광열반응의 상대적인 비를 결정시켜 주는 중요한 변수이다.

빛을 흡수하는 어떤 시료에서 세기가 I_0 인 단색과장(λ)의 빛을 쬐어주었을 때 광자의 충돌확률은 용질의 농도(c), 길이(l), 흡수계수(α)에 따라 비례한다. 이는 빛의 흡수에 관한 법칙으로 식(1)과 같이 표현할 수 있으며 Beer-Lambert 법칙이라고 한다²⁾.

$$A = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda) \times l \times c = \alpha l \quad (1)$$

여기서 I_0 는 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.

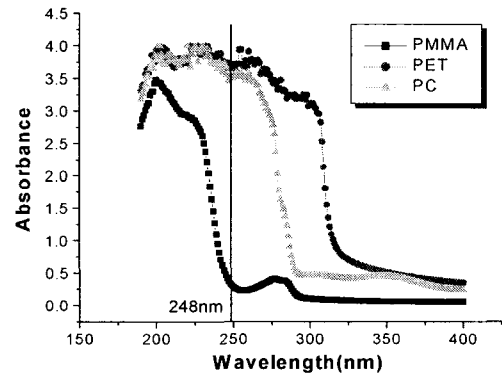


Fig. 2 The absorption spectra of PMMA, PET, PC

Fig. 2 는 PMMA, PET 및 PC 의 흡수율(absorbance)을 UV/Vis 분광광도계로써 분석한 결과를 보여주고 있다. KrF 를 사용하는 엑시머 레이저의 경우 248 nm의 파장을 가지고 있으며 PMMA 의 경우 약한 흡수율(0.33)을 보이는데 비하여 PET 및 PC 의 경우 그보다 약 12 배 높은 측정치(3.66, 3.54)를 나타냄으로서 상대적으로 강한 흡수율을 보이고 있다. 이로서 PET 및 PC 의 경우 상대적으로 광화학반응이 지배적인 것으로 예측된다.

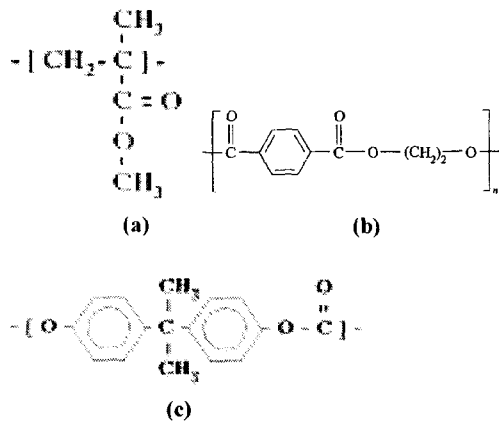


Fig. 3 Structure of (a)PMMA, (b)PET, (c)PC

Fig. 3 은 PMMA 와 PET 의 분자구조로서 248nm 의 파장에서 반응할 수 있는 발색단(chromophore)인 C=O(279nm)와 형태의 구조를 가지는 벤젠(180, 202, 260nm)²⁾이 PMMA 보다 PET 및 PC 에 더욱 많이 포함되어 있어 흡수율이 더욱 높다는 것을 알 수 있다.

3.2 펄스수와 펄스반복율에 따른 드릴링

본 실험은 레이저와 재료의 반응성을 분석하기 위해 각각의 재료에 대한 펄스수와 펄스반복율에 따른 드릴링 작업을 하였으며 용융물 및 표면상 잔유물의 양, 가공형상을 분석하였다.

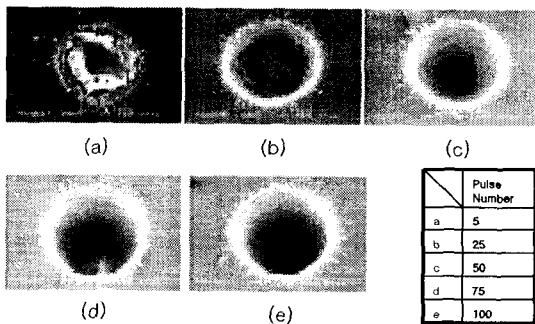


Fig. 4 Drilled surface of PMMA(3.1J/cm², 25Hz)

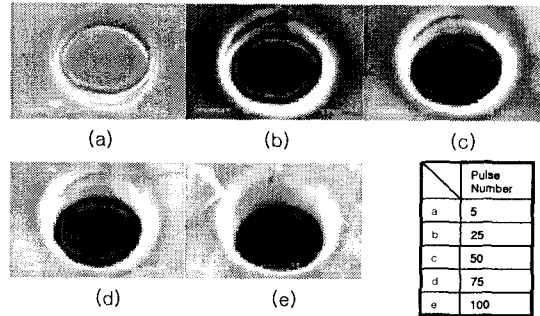


Fig. 5 Drilled surface of PET (3.1J/cm², 25Hz)

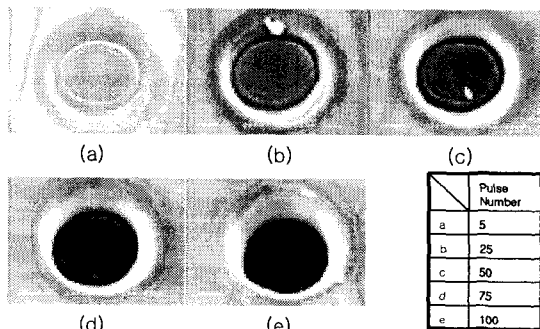


Fig. 6 Drilled surface of PC (3.1J/cm², 25Hz)

Fig. 4~6 은 원형마스크를 사용하여 초점크기를 50 μ m로서 펄스에너지는 3.1J/cm², 펄스반복율은 25Hz 로서 설정한 후 레이저의 펄스수에 따른 폴리머의 드릴링(drilling)된 상태를 보여주고 있다. PMMA 의 표면은 전반적으로 다량의 용융물³⁾과 함께 가공물의 중간에 폭발적인 분해(explosive decomposition)¹⁾에 의한 기공이 형성되었음을 알 수 있다. PET 및 PC 의 가공표면은 PMMA 와는 달리 상부표면에 잔유물(surface debris)이 다소 발견되었다. 이때 발생한 잔유물은 PET 의 경우 naphthalene(C₁₀H₈), biphenyl(C₁₂H₁₀), soot(C₃)와 같은 열적 변형된 분자고리를 가지는 부산물과 함께 변형이 되지 않은 단량체(monomer)들이며 PC 의 경우도 PET 와 마찬가지로 벤젠의 변형된 형태 및 탄소덩어리와 함께 다수의 단량체가 발견되었다⁴⁾.

드릴링시 가공면의 바닥이 편평하게 이루어져 있으며 가공된 홀(hole)의 표면에 대한 진직도가 양호하게 나타나고 있다. 이는 PET 및 PC 의 가공이 PMMA 의 경우보다 광화학반응이 지배적이라는 사실을 뒷받침해 준다.

3.3 펄스중첩에 의한 Groove 가공

PMMA 및 PET 의 재질위에 펄스당 출력 2.1~4J/cm², 펄스반복율 200Hz, 주사속도를

100~400 $\mu\text{m/s}$ 로서 설정한 후 레이저를 조사한 경우 표면상태 및 단면상태를 비교 분석하였다.

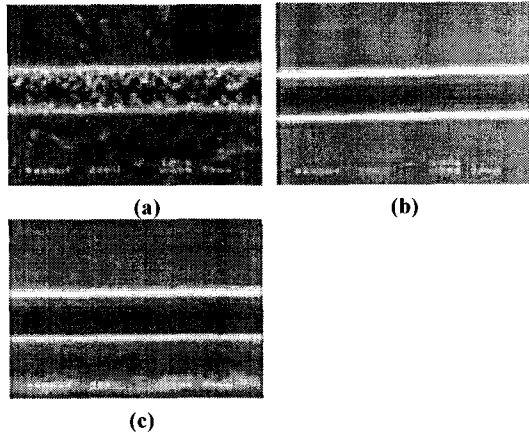


Fig. 7 Surface of (a)PMMA, (b)PET, (c)PC after Excimer laser direct writing ($3.1\text{J}/\text{cm}^2$, 200Hz, 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$)

Fig. 7 은 PMMA , PET 그리고 PC 상에 상기 조건에 의해 레이저를 조사한 후 표면의 상태를 분석한 결과 PMMA 의 경우 다량의 용융물이 발생하였다. 이는 광화학반응 보다 광열반응이 더욱 지배적임을 알 수 있다. PET 의 경우 가공부 주변에서 잔유물(surface debris)이 발견되었으며 비교적 깨끗하게 가공되었다. 또한 PC 의 경우 정성적으로 PET 보다 잔유물이 많이 형성되었음을 알 수 있다.

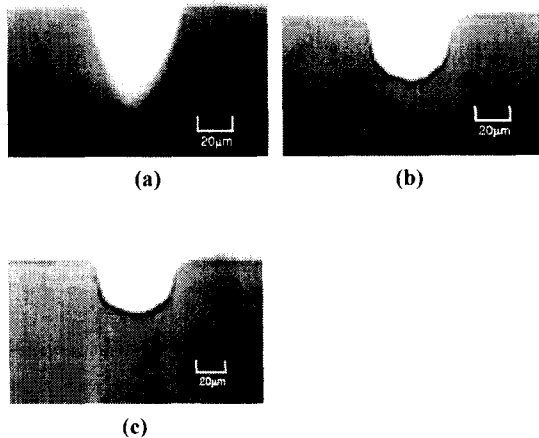


Fig. 8 Cross section of ablated surface of (a) PMMA , (b)PET, (c)PC after Excimer laser direct writing ($4\text{J}/\text{cm}^2$, 200Hz, 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$)

Fig. 8 은 가공단면을 보여주는 대표적인 그림으로서 PMMA 의 경우 열적반응에 의한 원뿔형태의 단면 프로파일을 얻을 수 있으며 ⁵⁾ PET 의 경우 가공 하단부는 비교적 편평하게 형성되었다. PC 의 경우도 마찬가지로 비교적 편평한 바닥을 유지하였으나 PET 와는 달리 상부의 잔유물(surface debris)이 많이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 차후 연구될 후처리공정의 필요성을 말해주고 있다.

4. 결론

본 논문에서는 레이저 어블레이션 공정의 주요 변수들이 PMMA, PET 및 PC 의 가공특성에 미치는 영향을 분석하였으며 주요 공정 변수로는 흡수율, 펄스당 에너지, 펄스수, 펄스반복율, 주사속도 등이 있다. UV/Vis 분광광도계를 이용한 흡수율의 측정 결과 벤젠이 많이 함유된 PET, PC 가 PMMA 에 비하여 높은 흡수율을 나타내었으며 드릴링(drilling) 및 직접묘화(direct writing)한 결과 흡수율이 높은 PET 및 PC 의 경우 잔유물이 많으며 가공깊이가 얕은 것으로 밝혀졌다. 이는 광열반응 보다 광화학반응에 더욱 의존하여 분자고리의 탈리로 인한 재료의 제거과정이 더욱 지배적임을 알 수 있었다. 한편 PMMA 의 경우 낮은 흡수율로 인하여 분자고리의 탈리 보다는 분자진동시 발생한 열에 의한 용융이 지배적이었다.

참고문헌

1. Duley, "UV Lasers: effects and applications in materials science", Cambridge, 148-199, 1996
2. 최주환, 박용성, "UV/Vis 및 원자흡수분광분석법", 우용출판사, pp34-64, 1998
3. John F. Ready, "LIA Handbook of Laser Materials Processing", LIA, pp492, 2001
4. 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
5. S. Tosto, "Modeling and computer simulation of pulsed-laser induced ablation", Appl. phys. A 68, pp. 439-446, 1999