

레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 이용한 금속 및 폴리머의 어블레이션 공정 모니터링 연구

A study on monitoring of laser ablation process of metal and polymer using laser-induced breakdown spectroscopy

연세대학교 기계공학과 **곽승우**, 한재원
한국기계연구원 정보장비 연구센터 **이제훈**, 신동식

I. 서론

펄스 레이저를 이용한 초미세 가공 중 어블레이션(ablation)은 강력한 침투출력을 가진 레이저 빔을 재료 표면에 집속하여 재료 물질을 미세하게 제거하는 공정이다 이 공정에 있어서 가공성은 레이저 광, 가공할 재료, 가공 표면의 상태 등의 많은 공정변수에 의해 결정되므로 나노기술의 산업적 응용에서 요구되는 정밀한 가공 및 높은 효율성을 위해서는 공정변수의 실시간 계측 및 제어 기술이 필수적이다 이와 같은 필요에 의해 레이저 가공공정을 측정할 수 있는 계측기법 중 레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 응용하여 가공 공정을 모니터링하는 연구가 진행되고 있다

레이저를 이용한 많은 계측 방법 중 레이저 유도 플라즈마 분광분석법(Laser-induced breakdown spectroscopy)은 고체, 액체, 기체에서의 분석이 가능하고, 작은 샘플 및 실시간 분석, 복합 종의 분석이 가능한 장점이 있으며, 계측의 방법이 타의 계측 방식들에 비해 간단하다는 점에서 활발한 연구가 이루어지고 있다 하지만 계측하고자 하는 재료에 플라즈마를 형성시킬 수 있는 충분한 에너지 밀도를 가진 레이저가 필요하다는 단점이 있다 그러나 레이저 가공에서는 대부분의 경우 고출력의 레이저를 사용하고 있으며, 특히 펄스 레이저의 경우 큰 침투출력을 가지고 있어 레이저 유도 플라즈마 분광분석법의 적용에 있어 무리가 없을 것으로 판단된다

따라서 본 연구에서는 레이저 어블레이션 가공 공정계측을 위하여 레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 적용하였고 금속 및 폴리머재료의 특성 분광선(characteristic peak)를 측정하였다 또한 특성 분광선을 사용하여 가공공정의 모니터링에 적용 방법을 모색하고 다층구조 가공에서의 가공층의 전이 계측에 대한 가능성을 확인하였다

II. 실험재료 및 방법

원자 분광분석법(atomic spectroscopy)은 흡수 분광법(absorption spectroscopy)과 발광 분광법(emission spectroscopy)으로 나누어지는데 발광 분광법의 한 종류인 레이저 유도 플라즈마 분광분석법은 강력한 펄스 레이저가 시료에 조사되어 발생하는 플라즈마 상태의 원자나 이온에서 발산하는 빛을 분광분석 하는 기법이다 물질을 이루고 있는 각각의 원자들은 에너지를 받으면 높은 에너지 상태로 전이되며, 전이된 원자는 빛을 발산하면서 안정된 에너지 상태로

돌아오는데, 특정한 에너지 준위들 사이에서 전이가 일어나기 때문에 고유한 파장의 빛을 발산하게 된다¹⁾ 따라서 각각의 물질들이 이루고 있는 특성 분광선(characteristic peak)은 서로 다른 파장에서 나타내기 때문에 이를 통하여 물질이 이루고 있는 성분을 알 수 있게 된다 결국 가공시 발생하는 특성 분광선은 재료가 가진 여러 가지 물질의 성분을 복합적으로 확인시켜 주며 다층구조의 가공 등에 있어서 가공층의 전이를 실시간 확인 할 수 있는 장점을 가지고 있다

플라즈마의 발생은 분광기법의 적용에 있어서 가장 핵심이 되는 변수로 존재하게 되며, 플라즈마를 발생시키기 위해서는 특정 파장에 대한 재료의 고유한 물성치로 결정되는 문지방 에너지(threshold fluence) 이상의 강력한 레이저가 조사되어야 한다

2.1 금속 재료의 가공공정 계측을 위한 레이저 유도 플라즈마 분광분석

실험을 위하여 사용된 가공기는 UV laser micro machining(EO technics UD 7176 laser micro machining)이다 이 장비는 Spectra physics 사의 HIPPO Nd YAG laser를 장착하고 있으며, 파장은 355nm, 펄스폭은 12ns, 펄스 반복율은 50kHz, 집속된 레이저의 지름(spot size)은 갈바노 거울(galvano mirror)을 사용했을 경우 30 μ m, 집속렌즈의 경우 10 μ m이며 평균 출력 42W에서 실험을 수행하였다

레이저 유도 플라즈마 분광분석 기법의 적용 타당성을 검증하기 위해 조사된 레이저가 가공 물질에 플라즈마를 형성할 수 있는지를 확인하였다

Table 1 Material properties and threshold fluence of metallic materials⁴⁾

Element	T _b (° C)	T _f (° C)	ρ (g/cm ³)	L _v (J/g)	C _p (J/° Ckg)	K(W/m° C)	a(cm ² /s)	F _{th} (J/cm ²)
Al	2543	931	2.70	9462	900	210.00	0.8642	2 6016
Cu	2855	1356	8.96	5234	385	385	1.1161	5 4272
Au	2973	1336	19.32	1738	132.3	301	1.1776	3 9916
Fe	3073	1808	7.90	6615	440	76.2	0.2192	2 6803
Ni	3653	1728	8.88	5862	460	60.7	0.1486	2.1982
Si	2873	1687	2.49	10614	670	84	0.5035	2.0543
Ag	2466	1233.8	10.50	2332	234	419	1.7053	3 5028
W	6203	3643	19.3	4009	134	163.3	0.6314	6 7351
Zn	1180	692.5	7.10	1754	389.8	112.2	0.4054	0 8686

T_b, boiling point, T_f, melting point, ρ , density, L_v, latent heat of evaporation, L_f, latent heat of fusion, C_p, specific heat, K, thermal conductivity, a, thermal diffusivity

금속재료의 경우 문지방 에너지 밀도는 다음의 식으로 계산이 된다

$$F_{th} = \rho L_v a^{\frac{1}{2}} t_e^{\frac{1}{2}}$$

이 때, ρ 는 재료의 밀도이고, a 는 열확산율(thermal diffusivity) ($a = \frac{K}{\rho C_p}$ 로 K 와 C_p 는 열전도율과 비열이다), t_e 는 레이저의 펄스폭이다³⁾ 설정된 레이저의 에너지 밀도는 집속렌즈와 갈바노 거울을 사용한 가공의 경우 10695 J/cm², 1188 J/cm²로 계산되었으며, 실험에 사용된 니

켈의 문지방 에너지 밀도는 2.1982 J/cm^2 로 레이저의 출력은 플라즈마를 형성하기에 충분한 에너지를 가졌다

분광분석을 위한 분광기로서 BWTEK사의 BTC111E를 사용하였고, 측정파장 범위는 $280 \sim 780\text{nm}$, 분해능은 0.35nm 이며, 실험에 사용된 집적시간(integration time)은 9ms 로 설정하였다. 플라즈마 플럼에서 발생하는 빛을 효율적으로 분광기로 넣어주기 위하여 렌즈(Dia = 1inch, $f=5\text{cm}$)와 광섬유(optical fiber, NA = 0.22, core dia = $200\mu\text{m}$)를 결합한 소형 광학계를 사용하였다.

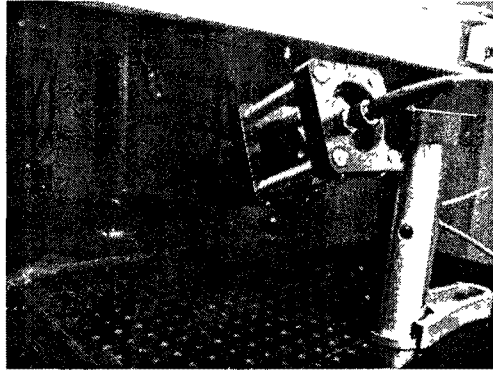


Fig 1 Experiment setup for LIBS of metallic materials

2.2 폴리머 재료의 가공공정 계측을 위한 레이저 유도 플라즈마 분광분석

폴리머재료의 레이저 유도 플라즈마 분광분석 실험을 위하여 사용된 가공기는 파장이 248nm 인 KrF excimer laser 가공기(OPTEC, ATL laser)이며 펄스 반복율은 50Hz , 에너지 밀도는 1.75 J/cm^2 이다. 이 에너지 밀도가 실험에 사용된 폴리머 재료의 문지방 에너지 밀도 이상이어야 하므로 폴리머 재료의 문지방 에너지 밀도를 확인하였다.

Table 2 Ablation threshold fluence of polymer at 248nm ⁴⁾

Polymer	PI	PC	PET	PMMA
$F_t(\text{mJ/cm}^2)$	54	40	30	250

PI(Polyimide), PC(Polycarbonate), PET(Polyethylene terephthalate), PMMA(Polymethyl methacrylate), F_t (ablation threshold)

Table 2에서와 같이 폴리머의 문지방 에너지 밀도는 레이저의 에너지 밀도에 비해 매우 작은 수치를 나타내고 있으며, 이는 레이저가 플라즈마를 형성시키기에 충분한 수치이다. 분광분석을 위한 분광기 및 광학계는 금속재료의 분광분석을 위하여 사용한 장치를 동일하게 사용하였으며, 분광기의 집적시간은 25ms 로 설정하였다.

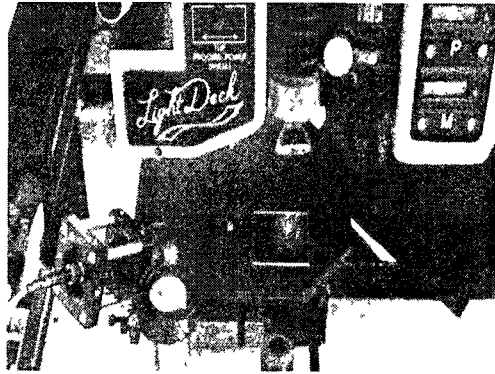


Fig 2 Experiment setup for LIBS of polymer materials

III. 실험결과 및 고찰

31 금속재료의 가공공정 계측을 위한 레이저 유도 플라즈마 분광분석

Fig 3(a)와 (b)는 450-600nm의 파장 영역에서 측정된 니켈의 분광 스펙트럼으로, (a)는 갈바노 거울을 이용한 주사방식, (b)는 집속렌즈를 이용한 작업대 이송방식에서의 스펙트럼이다. 두 분광선을 보면 알 수 있듯이 출력과 무관하게 동일한 파장에서 특성 분광선을 보였다.

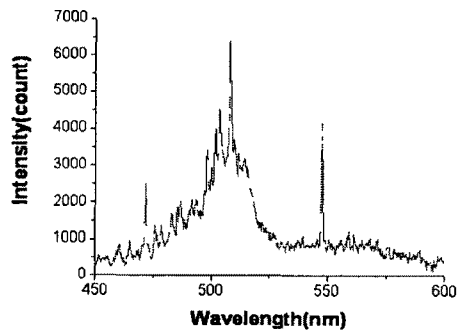


Fig 3(a) Using galvano mirror, measured LIBS spectra of Nickel

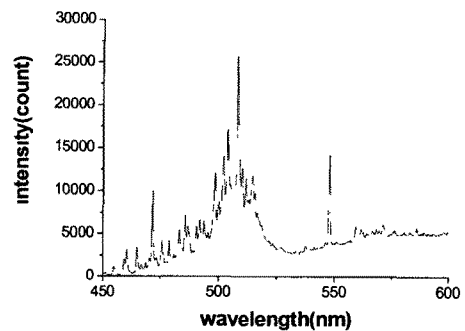


Fig 3(b) Using micro objective lens, measured LIBS spectra of Nickel

Table 3 Comparison of experiment result with reference data of characteristic peak of nickel

	Characteristic peak (nm)
Experiment result	471 56, 508 22, 547 76
Reference data	471 5762, 508 111, 547 6904

Table 3은 측정 영역에서의 니켈의 특성 분광선(characteristic peak) 및 참조한 데이터를 비교한 것으로 두 특성 분광선이 동일하다는 것을 알 수 있으며, 작은 오차는 열적효과로 인한 분광선의 이동현상으로 판단된다.

결과를 통하여 알 수 있듯이 레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 통하여 가공 재료의 특성 분광선을 계측할 수 있으며, 이를 이용하여 재료마다 다른 특성 파장을 가지는 금속의 경우 특성 분광선의 변화의 계측을 통하여 다층 구조의 금속 가공 공정에서의 모니터링이 가능하다.

3.2 폴리머 재료의 가공공정 계측을 위한 레이저 유도 플라즈마 분광분석

Fig 4은 300~800nm의 파장 영역에서 폴리머 재료들(PI, PC, PET, PMMA)의 분광 스펙트럼이다 탄소는 폴리머 재료의 공통적인 요소이므로, 네 가지 재료 모두 탄소의 특성 분광선을 중심으로 분광 분석 결과가 나왔다

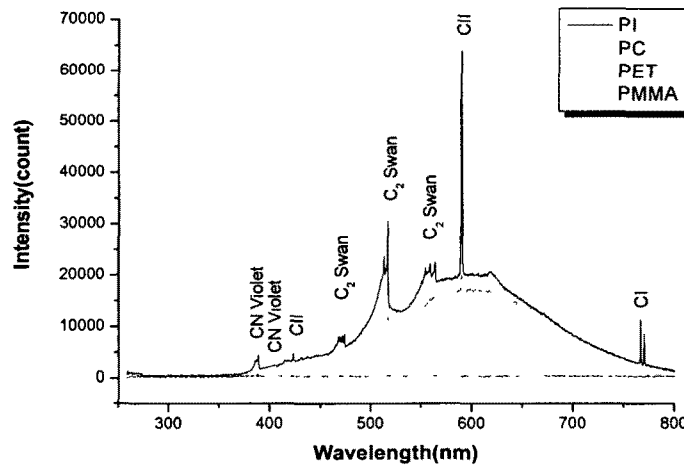


Fig 4 Measured LIBS spectra of polymer materials (PI PC PET, PMMA)⁷⁻⁸⁾

Table 4 Measured characteristic peak of polymer (PI, PC, PET, PMMA)

Species	Characteristic peak wavelength(nm)
CN Violet	385 13~388 73, 414 56~422 52
C ₂ Swan	468 22~473 99, 513 19~516 67, 554 19~563 87
C I	766 53, 770 04
CII	423 16, 589 61

Table 4는 실험을 통하여 확인된 폴리머재료의 특성 분광선이며, 특성 분광선 중 58961nm의 CII 분광선은 레이저를 재료에 조사하였을 때 발생하는 1차적인 특성 분광선이 아니고 재료의 이동에 따라 발생한 분광선이다 이는 1차적인 가공을 통하여 발생된 재료의 debris 영역을 레이저가 지나가면서 debris 내에 있는 탄소에 조사되면서 발생하는 2차 분광선으로 판단된다 또한 PI > PC > PET > PMMA의 순으로 분광선의 크기가 나타났다

Table 5 The molar extinction coefficient according to the phenyl system⁹⁾

	PMMA	PET	PC	PI
Monomer structure				
Molecular weight (g/mol)	100	192	354	382
Phenyl system ratio (%)	0	39.6	59.8	59.1
Carbon ratio (%)	60	62.5	75.6	69.1
Density (g/cm ³)	1.19	1.34	1.2	1.42
Absorption coefficient, α (cm ⁻¹)	0.0063×10 ⁴	16×10 ⁴	10×10 ⁴	22×10 ⁴
Molar extinction coefficient, ε (l/mol cm)	2.29	9949	9186	25685

이는 위의 Table 5의 각 재료에 따른 단위체 구조를 보았을 때, 248nm 파장의 흡수단으로 알려진 벤젠 고리의 개수가 분광 스펙트럼의 크기에 큰 영향을 주는 하나의 인자로 추측이 된다 한편 폴리머의 분광분석의 경우 폴리머의 특성상 금속과는 다르게 탄소를 중심으로 하는 스펙트럼이 관측된다 따라서 다층구조의 가공에서 대부분 확연히 다른 스펙트럼을 보이는 금속에서와 같이 특성 분광선의 파장 변화를 통하여 가공층의 전이 계층이 불가능하다 따라서 측정된 데이터를 이용하여 폴리머재료들로 이루어진 다층구조에서 가공층의 전이를 확인할 수 있는 방법을 알아보았다

네 가지 재료의 분광 스펙트럼의 크기로 판단해 볼 때 특성 분광선이 전체 스펙트럼에서 차지하는 세기 비(면적 비)가 재료에 따라 다를 것으로 판단하였다 우선적으로 출력의 변동에 대한 스펙트럼의 변동에서 전체 스펙트럼에 대한 특성 분광선의 세기의 비가 동일할 것으로 판단하고 PI의 3개 C₂ Swan band의 스펙트럼 세기 비를 확인하였으며, 세기 비를 다음과 같이 정의하였다

$$Peak\ ratio = \frac{C_2\ Swan\ band\ signal\ area}{Total\ spectrum\ signal\ area} \times 1000$$

정의된 Peak ratio를 이용하여 계산된 결과는 Table 6과 같다

Table 6 Peak ratio of C₂ Swan band relative to the PI spectrum

C ₂ Swan band	Wavelength(nm)	Laser power density(J/cm ²)			Standard deviation
		175	133	105	
I	468.22 ~ 473.99	9.842	10.139	11.357	0.861
II	513.19 ~ 516.67	20.564	22.598	22.264	1.091
III	554.19 ~ 563.87	45.216	46.689	44.734	1.019

Table 6에서와 같이 출력의 변동에 대하여 각 C₂ Swan band의 스펙트럼이 차지하는 세기의 비는 큰 변동이 없었으며, 가공 중 출력의 변동에 대해서 스펙트럼 세기의 비는 독립된 변수로 판단할 수 있다

Table 7 Peak ratio of C₂ Swan band II(513.19~516.67nm) relative of the total spectrum

Polymer	Peak ratio
PI	15.728 ± 0.059
PC	12.994 ± 0.103
PET	12.373 ± 0.414

PI, PC, PET에서 공통적으로 보이는 513.19 ~ 516.67 nm의 C₂ Swan band의 스펙트럼이 각 재료의 전체 스펙트럼에서 차지하는 세기 비를 실험에서 얻어진 데이터 중 각 5개의 데이터를 추출하여 계산하였다 얻어진 데이터는 Table 7과 같으며 PI, PC, PET 모두 간섭이 없는 수치를 보였다 따라서 각 폴리머 재료의 C₂ Swan band의 특성 분광선이 전체 스펙트럼의 면적에서 차지하는 면적의 비를 이용하여 가공층의 전이를 예측할 수 있을 것으로 판단된다

IV. 결론

본 논문에서는 레이저 가공의 가공공정 예측을 실시간 수행하기에 앞서 금속 및 폴리머 재료에 대해 레이저 유도 플라즈마 분광 분석의 적용 가능성을 확인하였다 금속 및 폴리머 재료의 분광 스펙트럼을 관측하였고, 폴리머의 경우 각 재료의 특성 분광선을 비교하였다 그 결과 금속재료인 니켈의 경우 특성 피크를 471.56nm, 508.22nm, 547.76nm의 파장에서 확인하였으며, 폴리머 재료의 경우 탄소를 중심으로 하는 특성 피크인 CN Violet, C₂ Swan, C I, C II 분광선

을 확인하였다 그 중 589.61nm의 CII 분광선은 가공시 나타나는 1차 분광선이 아닌 2차 분광선으로 판단하였다 또한 각 폴리머 재료의 분광선의 크기를 동일 조건에서 비교하였으며, 이 결과를 통하여 벤젠 고리의 개수와 분광선의 크기가 상관관계가 있을 것으로 판단하였다

한편 레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 이용한 다층구조의 가공층의 전이를 실시간 공정 모니터링하는 데 있어서 폴리머 재료의 경우 금속과 같이 각 물질이 가진 특성 분광선의 큰 변화가 없다 이는 탄소의 분광 스펙트럼을 기본으로 하고 있기 때문이다 하지만 PI의 출력 변동에 따른 C₂ Swan band 분광선이 전체 스펙트럼에서 차지하는 세기 비(peak ratio)가 동일하다는 것을 확인하였고, PI, PC, PET에서의 전체 분광 스펙트럼 세기에 대한 C₂ Swan band 분광선의 세기 비를 비교하여 보았을 때 각 재료 사이에서 간섭이 없었다 이를 이용하여 폴리머에서도 가공층의 전이를 확인할 수 있을 것으로 판단된다 또한 폴리머 재료마다 가지고 있는 미세한 분광선의 차이를 비교할 수 있는 알고리즘의 연구를 수행한다면, 분광학적 방식을 이용하여 폴리머 재료의 가공 공정 모니터링의 질을 더욱 높일 수 있을 것으로 판단된다

V. 참고문헌

- 1 John R Dean, "Atomic absorption and plasma spectroscopy", WILEY, pp 37~41, 1997
- 2 Ross, Robert B, "Metallic materials specification handbook", Chapman & Hall, pp 1~615, 1992
- 3 L M Cabalin, J J Laserna, "Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation", Spectrochimica Acta Part B, Vol 53, pp 723~730, 1998
- 4 V N Tokarev, J Lopez, S Lazare, F Weisbuch, "High-aspect-ratio microdrilling of polymers with UV laser ablation' experiment with analytical model", Appl. Phys A 76, pp 385~396, 2003
- 5 S Acquaviva and M L De Giorgi, "High-resolution investigations of C₂ and CN optical emissions in laser-induced plasmas during graphite ablation", J Phys B. At Mol Opt Phys 35, pp 795~806, 2002
- 6 H Riascos, G Zambrano, and P Prieto, "Plasma Characterization of Pulsed-Laser Ablation Process Used for Fullerene-like CN_x Thin Film Deposition, Brazilian Journal of Physics, vol 34, no. 4B, pp 1583, 2004
- 7 S Acquaviva, M L De Giorgi, "Temporal and spatial analysis of plasmas during graphite laser ablation in low-pressure N₂", Applied Surface Science 197~198, 2002
8. Marc Hauer, D J Funk, T Lippert, A Wokaun, "Time-resolved techniques as probes for the laser ablation process", Optics and Lasers in Engineering 43, pp 545~556, 2005
- 9 Dong Sig Shin, Jae Hoon Lee, Jeong Suh, and To Hoon Kim, "Determination of the debris produced from poly(ethylene terephthalate) during KrF excimer laser ablation", Applied Surface Science, 2005