

# 니켈 전주도금을 위한 PET의 엑시머 레이저 어블레이션

신동식 · 이제훈 · 서 정 · 김도훈\*

한국기계연구원 레이저응용시스템그룹

\*연세대학교 금속공학과

## The excimer laser ablation of PET for nickel electroforming

D. S. Shin, J. H. Lee, J. Suh and T. H. Kim\*

Laser Application Group, Korea Institute of Machinery & Materials

\*Dept. of Metallurgical System Engineering, Yonsei University

### Abstract

In this study, manufacturing of polymer master and mold insert for micro injection molding was investigated. Ablation by excimer laser radiation could be used successfully to make 3-D microstructure of PET. The mechanism for ablative decomposition of PET with KrF excimer laser( $\lambda$ : 248nm, pulse duration: 5ns) was explained by photochemical process. And this process showed PET to be adopted in polymer master for nickel mold insert. Nickel electroforming by using laser ablated PET master was preferable for replication method. Finally, it was shown that excimer laser ablation can substitute for X-ray lithography of LIGA process in microstructuring.

**Key words** : excimer laser(엑시머레이저), PET(polyethylene terephthalate), mask projection (마스크 전사기법), electroforming(전주도금), mold insert(금형), master(모형)

## 1. 서 론

마이크로 부품을 제조하기 위한 여러 기술들은 복합화 되고 있으며 정보통신, 바이오, 환경등 다양한 분야에서 활용성이 증대되고 있다. 또한 양산성을 높여 가격 경쟁력을 확보하기 위하여 초미세금형을 이용한 사출방식으로 제품을 대량생산하는 방식이 개발되고 있다.

이러한 금형 제작법 중 대표적인 가공법이 LIGA공정<sup>1)</sup>으로서 리소그래피(Lithography)공정, 도금(Galvanoformung)공정 그리고 주형(Abformtechnik)공정을 기본공정으로 한다. LIGA공정은 X-ray를 이용한 리소그래피공정으로서 높은 종횡비(aspect ratio:>100)를 가지는 구조물 제작에 유용하게 사용되고 있다. 그러나 LIGA공정은 리소그래피공정에 의해 패턴이 형성되므로 복잡한 3차원 가공이 힘든 단점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 방사선 가속기에서 나오는 X-ray를 사용하여야 하므로 X-ray용 마스크를 생산하기 어려우며 양산성 및 가격 경쟁력을 높이기 어렵다<sup>1)</sup>.

이에 대한 대책으로 X-ray 리소그래피 대신 엑시머 레이저 어블레이션공정을 이용하여 모형(模型-master)을 형성한 후 도금하는 방법이 제안되었다<sup>2-4)</sup>. UV영역의 레이저는 직접묘화(direct writing)법을 통해 실리콘에 코팅된 포토레지스트뿐만 아니라 벌크(bulk)상태의 폴리머, 금속, 유리에 이르기 까지 모형으로 제작할 수 있는 장점이 있다.

마스크 프로젝션(mask projection)기법을 이용하면 깊이에 따라 가공폭의 변화가 있는 3차원 구조물을 제작할 수 있으며<sup>5-7)</sup> 마이크로 유체소자(microfluidic device) 내부의 채널을 가공할 때 원하는 단면형상을 제어할 수 있다는 것을 의미한다<sup>8-9)</sup>. 여기서 마이크로 유체소자는 마이크로미터 단위의 공간과 유체가 흐르는 채널, 필터 등

이 집적된 소자로서 마이크로 리터( $\mu\ell$ ) 혹은 나노리터 (nl) 단위의 시료나 물 등을 이송시켜 원하는 기능을 수행하는 소자이다.

본 논문에서는 모형재료인 PET상에 다양한 마스크를 이용한 엑시머 레이저 어블레이션을 하여 패턴을 형성하였다. 그리고 패턴 위에 내구성이 뛰어난 니켈을 전주도금(electroforming)하여 마이크로 금형패턴을 제작 및 분석하는데 주안점을 두고 있다. 여기서 전주도금이란 전해도금(electroplating)에 의해 금속제품 제조하거나 복제하는 방법으로서 마이크로 금형의 제작에 유용하게 사용된다.

## 2. 실험방법

본 실험은 엑시머 레이저 어블레이션으로서 폴리머상에 미소형상을 가공한 후 전주도금을 통하여 마이크로 인젝션 몰딩(micro injection molding)<sup>10)</sup>용 금형을 제작하는 공정으로 이루어진다. 금형을 제작하기 위해서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 엑시머 레이저 어블레이션(ablation), 도금(plating), 주형(molding)공정의 과정을 거쳐야 한다.

레이저 어블레이션에 적용된 가공기는 248nm 파장을 가지며 펄스폭(pulse duration)이 5~6ns인 KrF 엑시머 레이저(독일ATL사)를 사용하였다. 폴리머의 재료는 선행연구결과<sup>11)</sup> 엑시머 레이저( $\lambda$ :248nm)와 광화학반응(photochemical process)이 추가 되어 용융물(melt) 및 열영향부(HAZ)가 없고 균열(crack)이 발생되지 않으며 표면 부스러기(surface debris)가 적게 발생하는 PET(polyethylene terephthalate)를 선정하여 실험하였다.

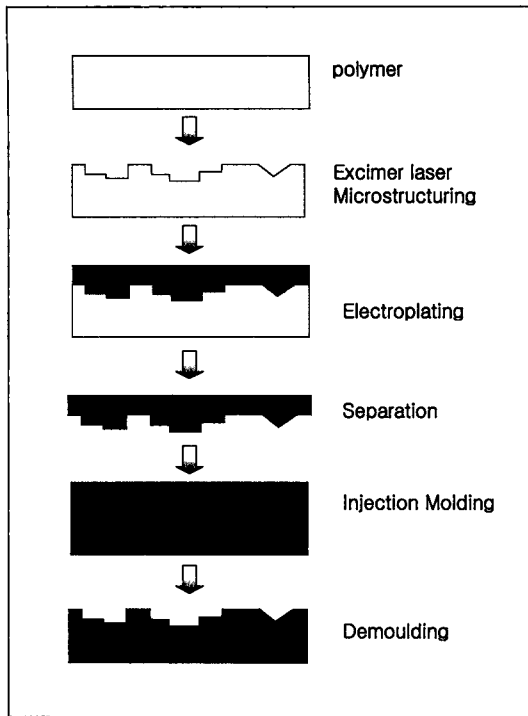


Fig. 1 Schematic diagram of the replicating sequence for microstructures generated by excimer laser

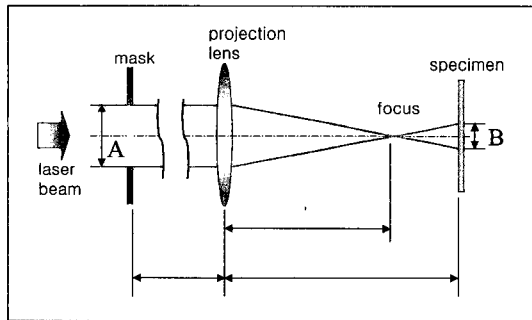


Fig. 2 Geometrical layout of mask projection

$$\frac{1}{l} + \frac{1}{L} = \frac{1}{f} \quad (1)$$

$$\frac{B}{A} = \frac{L-f}{f} \quad (2)$$

마스크를 사용하는 엑시머 레이저 가공은 초점을 가공부의 상단에 일치시키는 일반적인 레이저가공과는 달리 Fig. 2에 표기된 바와 같이 상이 맺히는 지점에서 가공한다. 상이 맺히는 지점에서는 마스크의 형상이 선명히 나타나며 렌즈와 마스크사이의 거리를 조절하는 방법을 통하여 상의 크기를 제어할 수 있는 장점이 있다. 식(1)은 상이 맺히는 거리를 구하는 공식으로서 마스크로부터 렌즈까지의 거리(l) 및 초점거리(f)를 알면 렌즈에서 상이 맺히는 지점까지의 거리(L)를 알수 있다. 또한 마스크 상의 패턴이 축소되는 비율(B/A: demagnification ratio)은 식(2)의 관계식을 가진다. 본 실험에서 l은 955.9mm, L은 95.59mm 그리고 f는 86.9 mm 인 조건하에 1/10의 축소비로서 레이저 빔을 조사하였다.

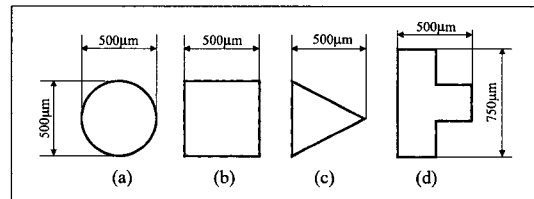


Fig. 3 Shapes of various mask (a)circular, (b)square, (c)triangular, (d)T-shape

본 실험에 사용한 마스크는 스테인레스(SS304)를 Nd:YAG레이저로서 절단하여 제작하였다. Fig. 3은 마스크의 형상으로서 원형, 사각형, 삼각형, T 형으로 제작되었다. 이러한 마스크의 형상은 조사되는 빔의 형태를 결정지으며 재료와 반응하여 가공 단면의 형성에 영향을 준다. 이와 같은 방법으로 PET를 형상에 따라 가공하였으며 광학현미경(optical microscope)으로서 단면의 형상을 분석하였다.

Table 1 Constitution of plating solutions

solutions	quantity(g/ℓ)
Nickel sulfate (NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	16
Nickel Chloride (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	40
Boric acid (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	25
Sodium Saccharin (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> SNa·xH <sub>2</sub> O)	3

Table 1은 도금액의 성분을 나타내고 있다. 위의 도금액으로서 전주도금을 하려면 모재 상에 전류가 통해야 하며 도금액 속의 금속이온이 부착되기 위해서 시드(seed)가 형성되어 있어야 한다. 이러한 시드는 백금의 스퍼터링(sputtering: 5min, 11mA)을 통하여 PET에 형성될 수 있었다. 전주도금법은 짧은 시간에 많은 양의 도금이 가능한 도금법으로서 통전시간은 1시간으로 설정하였다.

Fig. 4는 도금시 사용한 도금조로서 양극(anode)에는 니켈을 두었으며 음극(cathode)에는 시편을 두어 도금하였다. 또한 도금액을 순환시키기 위하여 내식성이 뛰어난 화학펌프(chemical pump)를 사용하였으며 온도는 50℃를 유지하여 실험하였다.

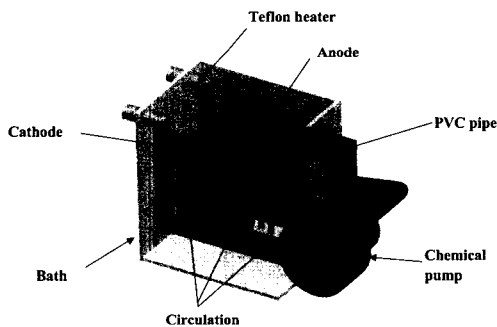


Fig. 4 Structure of plating bath

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 PET의 어블레이션

PET는 파장이 248nm인 엑시머 레이저(KrF)에 대한 광 흡수율이 뛰어나며 광화학 반응을 주로 하기 때문에 용융물(melt)이 거의 형성되지 않으며 원하는 형상 및 깊이를 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다(11-12).

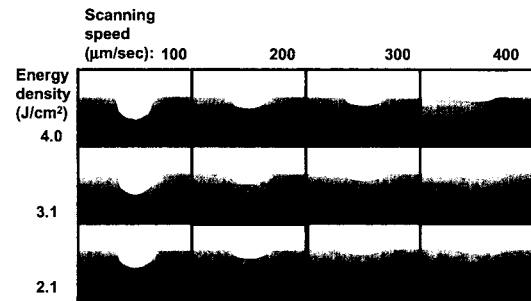


Fig. 5 Cross section of PET after excimer laser direct writing with circular mask (Rep:200Hz)

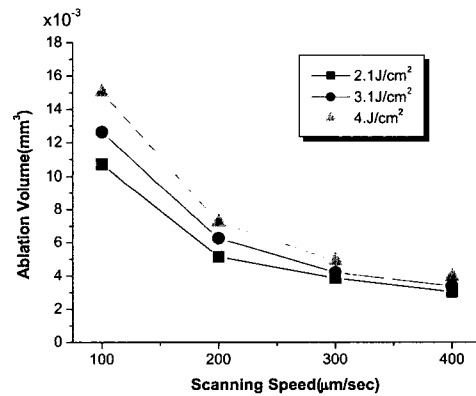


Fig. 6 Ablation volume of PET after excimer laser direct writing with circular mask (scanning length: 10mm, Rep:200Hz)

Fig. 5 , Fig. 6은 레이저의 에너지 밀도 (energy density)와 주사속도(scanning speed)에 따른 가공단면형상과 가공체적(ablation volume)으로서 가공속도가 빨라질수록 가공체적이 작아졌으며 에너지 밀도가 높아질수록 가공 깊이가 깊어지는 것을 볼 수 있었다. 또한 원형마스크를 사용하여 바닥면에 곡면이 형성되었다는 것을 알 수 있었다.

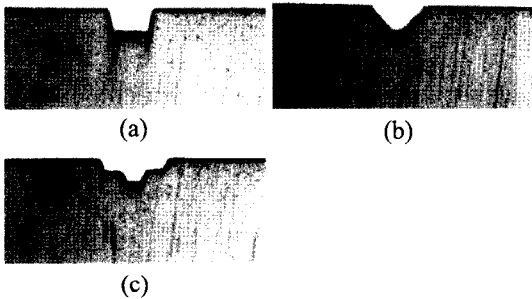


Fig. 7 Cross section of PET after excimer laser direct writing with (a) square, (b) triangular, (c) T-shape mask (scanning speed: 100 $\mu$ m/sec, energy density: 2.1J/cm<sup>2</sup>, Rep:200Hz)

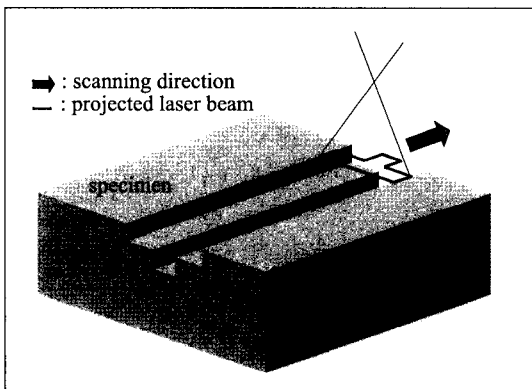


Fig. 8 Representation of relation between mask projected beam and groove formation

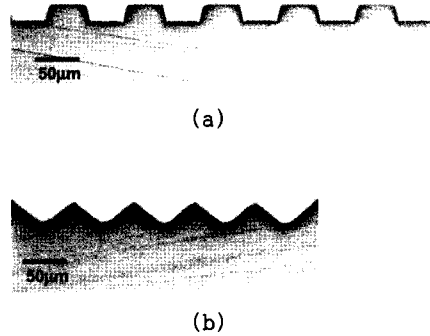


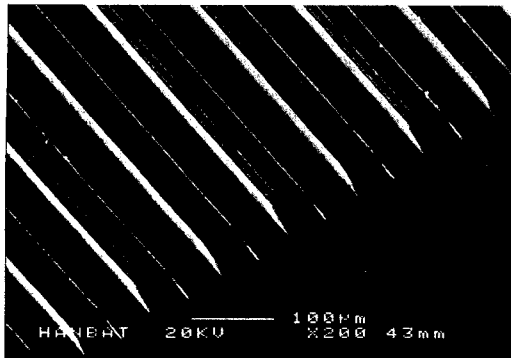
Fig. 9 PET master (a)rectangular channel, (b)triangular grating (scanning speed: 100 $\mu$ m/sec, energy density: 2.1J/cm<sup>2</sup>, Rep:200Hz)

Fig. 7은 마스크의 형상에 따른 가공단면을 보여주는 사진으로서 (a)는 사각 마스크를 사용하였을 경우, (b)는 삼각마스크를 사용한 경우, (c)는 T형 마스크를 사용한 경우의 단면사진이다. 여기서 마스크의 형상은 단면의 형태를 제어할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 단면 형상이 형성되는 원리는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 마스크의 형상에 따라 단위 길이당 에너지의 분포가 달라져서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 이와 같은 원리로서 엑시머 레이저를 사용하여 한번의 조사로서 3차원 형상을 제작할 수 있었다.

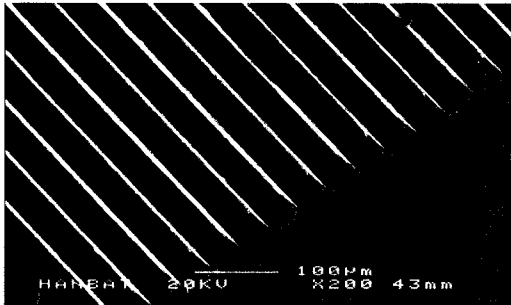
Fig. 9는 각각 사각 마스크와 삼각 마스크를 이용하여 연속된 채널 및 그레이팅 (grating)을 제작한 그림으로서 50 $\mu$ m의 영역은 마스크를 사용하여 형상제어가 용이하게 이루어진다는 것을 보여준다.

### 3.2 PET의 니켈 전주도금

마이크로 인젝션 몰딩기법은 마이크로 유체소자와 같이 마이크로 영역의 미소채널(channel)을 가진 구조물을 쉽게 제작할 수 있다. 이때 필요한 마이크로 인젝션 몰



(a)



(b)

Fig. 10 Nickel mold insert (a)rectangular channel, (b)triangular grating

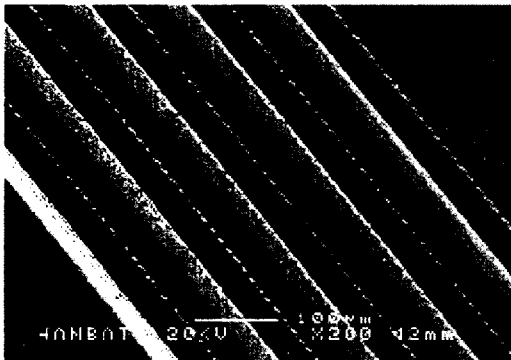


Fig. 11 Rectangular nickel mold insert (with squared PI mask)

딩용 금형은 엑시머 레이저에 의해 가공된 PET상에 니켈을 도금하여 제작하였다.

Fig. 10에 나타난 형상은 PET 모형상에 니켈을 전주도금한 후 분리한 시편의 사진이다. PET와 니켈의 분리는 별도의 공정을 요하지 않을 정도로 쉽게 이루어졌다.

PET 모형은 Fig. 9에 나타나 있으며 도금 후의 형상과 정확하게 일치하였다. 그러나 채널의 방향과 수직, 수평으로 불규칙한 선이 형성되는 문제점이 발생하였는데 PET의 가공에서 드러난 결함이 금형의 제작시 그대로 나타난다는 사실을 알 수 있었다. 두께가 100 $\mu\text{m}$ 인 스테인레스를 재료로 하는 마스크는 Nd:YAG 레이저로서 가공되는데 이때 가공부에 발생한 미세 드로스(dross)는 가공된 폴리머의 결함뿐만 아니라 금형의 결함으로 이어졌다. 채널 상에 형성된 불규칙 무늬를 제거하기 위하여 정밀하고 두께가 20 $\mu\text{m}$ 인 폴리 이미드(PI)필름을 마스크의 재료로서 사용한 결과 Fig. 11과 같이 표면거칠기가 개선 되었음을 알 수 있었다. 그러나 금형의 모서리부분이 솟아오르는 현상 및 미세하게 남아있는 표면 부스러기를 제거하기 위한 대책을 마련하여야 하며 전주도금으로 제작된 금형(두께:50 $\mu\text{m}$ )을 인젝션 몰딩하기 위한 적합성여부를 평판도, 내구성분석을 통하여 해결해 나갈 예정이다.

## 5. 결 론

본 논문에서는 LIGA 공정에서 사용되던 X-ray 리소그래피를 엑시머 레이저 어블레이션으로 대체하기 위한 가능성을 제시하였다. 파장이 248nm인 KrF 엑시머는 PET와 반응하여 진직도를 유지하면서 표면의 부스러기가 비교적 적고 용융물이 형성되지 않는 광화학반응을 하여 모형(master) 제작공정으로서 적합하였다. 또한 마스크를 이용하여 직접묘화(direct writing)하였을 때 원하는 3차원 형상을 정밀하게 가공할 수 있다는 장점을 보여 주었다.

위의 방법으로 가공된 PET는 백금 스퍼터링이 용이하고 백금을 시드(seed)로 하

여 니켈을 전주도금할 수 있었다. 또한 PET는 금형과의 분리가 용이하였으며 형상이 그대로 유지되었다는 것을 알 수 있었다. 그러나 가공부에서 발생하는 불규칙적 무늬, 표면의 부스러기, 사각 마스크를 사용하여 제작된 금형의 경우 모서리가 솟아오르는 현상을 규명하기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

### 참고문헌

1. Marc Macdou, "Fundamentals of microfabrication", CRC Press, pp275-323, 1997
2. Dirk Basting, "Laser LIGA-Excimer laser microstructuring and replication", Lambda Highlights No.45, August 1994
3. T. Erdogan, V Mizrahi, "Fiber phase gratings reflect advances in lightwave technology", Laser Focus World, pp73-80, February 1994
4. L. Dong, J.L. Archambault, "Single pulse Bragg gratings written during fiber drawing", Electronics Letters Vol.29(17), pp1577, 1993
5. P. T. Rumsby, E.C. Harvey and D.W. Thomas, "Laser Microprojection for Micromechanical Device Fabrication", proc. SPIE Vol 2921, pp684-692, 1996
6. Erol C. Harvey, Phil T. Rumsby, "Fabrication Techniques and their application to produce novel Micromachined Structures and Devices using Excimer Laser Projection", proc. SPIE Vol.3223, pp26-33, 9/1997
7. Nadeem H. Rizvi, Phil T. Rumsby, Malcolm C. Gower, "New Developments and Applications in the Production of 3D Micro-structures by Laser Micro-machining", proc. SPIE Vol.3898, pp240-249, 11/1999
8. Malcolm Gower, "Laser micromachining for manufacturing MEMS devices(invited paper)", proc. SPIE, Vol.4760, 4/2002.
9. R Pething, J P H Burt, A parton, N H.Rizvi, M S. Talary, J A. Tame, "Development of Biofactory on a chip technology using excimer laser micromachining", J. Micromech. Microeng. 8, 57, 1999
10. W. pfleging, T. Hanemann, "Laser micromachning of mold inserts for replication techniques-State of the art and applications", proc. SPIE Vol.4274, 2001
11. 신동식, 이제훈, 서정, 김도훈, "엑시머 레이저를 이용한 PMMA와 PET의 가공", KSLP V6(1), 2003
12. Duley, "UV Lasers: effects and applications in materials science", Cambridge, pp148-199, 1996