

엑시머 레이저를 이용한 폴리우레탄의 미세 가공에 관한 연구

A Study on the Micro Machining in Polyurethane by Excimer Laser

김재구, 이성국, 황경현, 윤경구
Jae-Gu Kim, Seong-Kuk Lee, Kyung-Hyun Whang, Kyung-Ku Yoon
한국기계연구원(KIMM)

Abstract

This paper describes a micro groove machining process on the polyurethane biopolymer by KrF excimer laser. To investigate the etch characteristics of polyurethane biopolymer quantitatively, laser system for ablation was installed with high precision motor and then polymer ablation experiment, in which parameters were fluence, pulse repetition rate, numbers of pulses and assist gas, was carried out. In this experiment, we found out that the value of critical energy density for ablation is $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ and the etching rate is more dependent on the pulse number and fluence than any other parameter. Finally, we machined micro grooves for flexibility as width $300\mu\text{m}$ depth $100\mu\text{m}$ and port for micro-devices mounting as length $600\mu\text{m}$ width $300\mu\text{m}$ depth $300\mu\text{m}$ on the outer wall of polyurethane biopolymer tube which is used as medical device.

Key Words : Excimer Laser, Micro Grooving, Polyurethane Biopolymer, Laser Ablation

1. 서 론

근래에 들어 비약적인 발전을 이룩하고 있는 마이크로머신기술의 한 응용분야로서 폴리머의 응용은 센서, 마이크로구조물 제작에 있어 몰드 및 패키징 등의 재료로서 폴리이미드를 사용하는등⁽¹⁾ 그 적용 범위가 넓어지고 있다. 폴리우레탄 생체폴리머도 그 응용영역이 한정되어 있기는 하지만 의료기기중 하나인 미소내시경의 재료로서 사용되는 이유⁽²⁾로 가공특성을 파악하는 것은 중요한 일이다.

폴리머의 미세가공에 대한 연구는 아주 활발하나 전기적으로 여기된 유기분자 상태가 분자의 화학구조, 조사되는 광 파장, 반응될 때의 분위기상향 등의 상호 작용으로 인해 매우 광범위하고 복잡하기 때문에 아직 확실하게 정립된 이론없이 폴리머 각 재료에 따라 실험적으로 가공특성을 파악하고 그에 따른 몇 가지 모델⁽³⁻⁶⁾이 제시되고 있을 뿐이다. 따라서 지금도 여러 연구기관에서는 폴리머-레이저 반응의 상세한 메카니즘을 규명하기 위해 다양한 펄스 폭과 파장을 가진 레이저로 여러 폴리머 재료의 가공실험을

진행하고 있다. Dyer⁽⁷⁾ 등은 폴리이미드 필름에 PVDF(PolyVinylideneFluoride) 압전소자를 통해 레이저 펄스와 응력파형을 시간에 대해 관찰하였으며, Srinivasan⁽⁸⁾은 고속 카메라를 이용해 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 대해서 적외선 및 자외선 파장을 갖는 레이저를 조사해 어블레이션과정과 어블레이션후의 부산물의 분출과정 등에 관해서 관찰하였다. 그러나 실제에 응용하기 위한 가공 데이터는 직접 실험에 임하여 적절한 가공조건을 산출하고 목적에 맞는 가공을 해야만 하는 것은 당연한 일이다.

따라서 본 연구에서는 미소내시경 재료로 사용되는 폴리우레탄 생체폴리머 제거가공에 있어서 248nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 가공원으로 하는 가공시스템을 구성하고, 제거가공 특성을 조사하기 위한 기본적인 실험들을 수행하여, 이 실험의 결과를 바탕으로 미소내시경에 유연성 및 신호선을 부여하기 위한 그루브 가공, 각종 디바이스의 장착을 위한 포트의 가공에 관한 기술을 실험적으로 검토하였다.

2. 폴리머의 가공원리

폴리머를 구성하는 유기분자와 레이저의 광자 사이의 반응은 금속이나 무기화합물의 경우와는 다른 방식으로 이루어진다. 유기분자에 적외선(IR) 레이저의 광자가 흡수되면 회전 및 진동여기가 일어나면서 최종적으로 열적 분해에 의해 재료가 제거되는데 반해서 자외선(UV) 레이저의 광자가 흡수되면 상위의 전자상태(electronic state)로의 다광자 여기가 일어나면서 이온화와 분해가 이루어진다. 자외선 레이저 펄스가 폴리머의 표면에 조사되면 이와 동시에 최소 $0.1\mu\text{m}$ 에서 수 마이크론 깊이의 재료가 분해된다고 알려져 있고, 이와 같은 현상의 가장 두드러진 특징은 펄스수와 레이저의 에너지밀도(fluence)의 조절에 의해 제거의 깊이를 정확하게 제어할 수 있다는 것과 낮은 에너지밀도하에서는 재료에는 탄화, 용융과 같

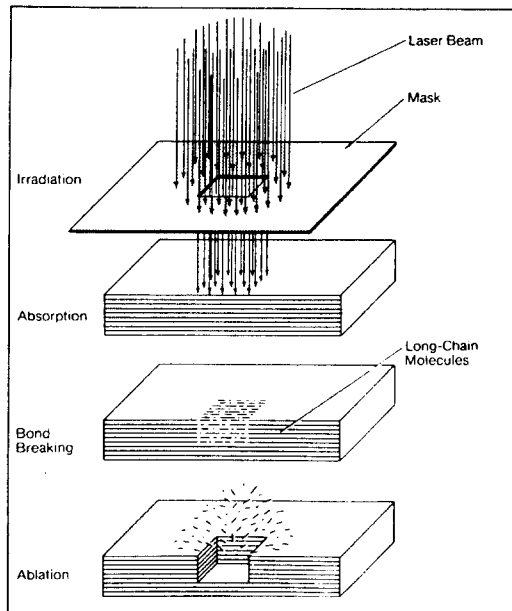


Fig. 1 Hypothetical steps in the interaction of a UV-laser with a polymer

은 어떠한 열적 손상도 일어나지 않는다는 점이다⁽⁹⁾. Fig. 1은 폴리머의 표면과 레이저 펄스의 상호작용을 단계별로 그림으로 표현한 것으로 첫 번째 그림은 레이저 빔이 마스크를 거쳐 폴리머의 표면에 조사되는 것을 나타낸다. 레이저 빔이 표면부근의 영역에 흡수되며 그 깊이는 재료에 따라서 다르나 일반적으로 약흡수재는 $10\sim 30\mu\text{m}$, 중흡수재는 $1\sim 5\mu\text{m}$, 강흡수재는 $1\mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 흡수되는 과정에 대

해 적용되는 흡수계수에 관해서는 아직 정립되지 않았지만 일반적으로 재료내부로의 광자의 침투는 지수함수적으로 감소한다고 알려져 있다⁽⁴⁾. 두번째 그림은 광자의 흡수에 의해서 폴리머의 고리가 끊어지는 것을 보여주며 이것의 정확한 메카니즘은 아직도 논란의 대상거리이다, 마지막 그림은 초음속의 속도로 폴리머의 분해물들이 추출되는 어블레이션 단계를 나타낸 것이다. 이와 같은 일련의 과정은 레이저 펄스 조사후 약 $20\sim 30\mu\text{s}$ 이내에 이루어진다.

3. 시스템 구성

엑사이머 레이저의 폴리머에 대한 가공성 평가하기 위한 기초실험과 폴리머 튜브의 미세가공을 위하여 본 연구에서 구성한 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

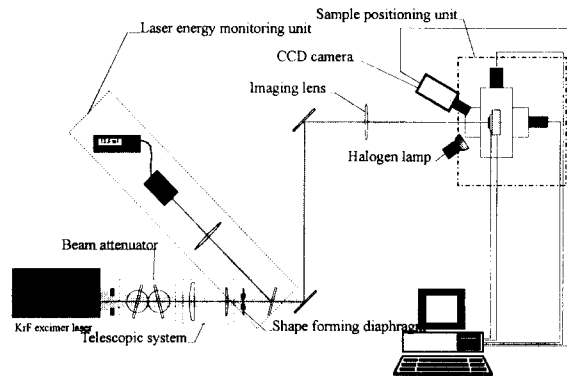


Fig. 2 Experimental system setup

가공에너지원으로 사용한 KrF 엑사이머 레이저 발전기의 사양은 Table 1 과 같고, 레이저빔의 제어 및 조절 부분에서는 균일한 빔을 얻기 위해 사용되는 다이아프램, 에너지 밀도를 쉽게 변화시키기 위한 연속 가변 어태뉴에이터, 에너지밀도를 측정하기 위한 에너지미터, 광축방향으로 수직인 두방향으로 빔의 크기가 각각 1/2로 축소됨으로 인해 레이저 빔의 출력 밀도를 4배로 증가시키기 위한 더블 텔레스코픽 광학계로 이루어져 있다. 집광기구는 마스크 축소 투영 광학계를 사용하였으며 그 축소율은 약 3:1정도 이다.

빔 조절기구를 통과한 빔은 가공하고자 하는 패턴과 크기는 다르지만 동일한 모양의 창(aperture)을 가진 마스크를 거쳐 초점거리 300mm의 이미지 렌즈에 의해 시편의 표면에 마스크 패턴이 축소 투영된다. 시편 위치제어기구는 이송을 담당하는 X-Y-Z축과 회전을 담당하는 R축으로 구성되어 있으며 X-Y

축은 DC servo motor, Z축은 Stepping motor 직선 이송 스테이지이고, R축은 Z축 스테이지 위에 조립 되어 있으며 Newport Klinger사의 제품으로 직선이 송은 0.1 μ m, 회전이송은 0.01° 의 최소 resolution을 갖는 것들이며 이들은 PC에서 프로그램에 의해 운동의 제어가 가능하다.

실험에 사용된 시편은 Dow Chemical Co.에서 공급하는 의료용 폴리우레탄의 한 종류인 Pellethane 2360-80A를 사용하였다.

Table 1 The specification of KrF excimer laser

Model	Lumonics EX-700
Pulse duration	15ns(FWHM)
Pulse rep. rate	Single ~ 200Hz
Pulse energy	650mJ
Beam size	10 X 27(mm)
Beam div.(X×Y)	(1×3)×10 ⁻³ rad
Wave length	248nm

4. 폴리우레탄의 가공 실험

4. 1. 임계에너지밀도 측정

레이저 펄스에 의해서 폴리머의 표면에서 어블레이션이 개시되는 레이저의 에너지밀도, 즉 임계에너지밀도를 측정하기 위해 폴리우레탄 생체폴리머 시편(두께 0.5mm)을 이미지 투영면에 정확히 위치시킨 후 레이저의 에너지를 가변 어태뉴에이터를 사용하여 변화시키면서 펄스를 조사하고, 펄스의 에너지는 에너지메타를 사용하여 측정하였다. 실험의 결과 폴리우레탄 생체폴리머의 어블레이션 임계값은 30mJ/cm²이었다.

4. 2. 가공변수와 제거율의 관계

폴리우레탄 생체폴리머 가공시 적용할 최적의 가공조건을 확보하기 위해서는 가공변수들이 재료의 제거에 미치는 영향을 충분히 파악하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 펄스의 에너지밀도, 펄스수, 펄스반복률, 보조가스를 가공변수로 설정하고 제거율과의 관계를 조사하였다.

실험은 시편을 마스크의 이미지 결상면에 위치시키는 축소투영방식을 적용하여 대기중에서 실시하였으며, 0.5mm두께의 폴리우레탄 필름을 시편으로 사용하였다. 기본적으로 보조가스를 사용하지 않고 실험을 진행하였으며, cross jet에 의한 폴리머의 분해물 또는 플라즈마 제거의 영향을 평가하기 위한 실험에서는 N₂를 사용하였다. 실험후 시편의 제거깊이는 레이저 형상측정기 (Rodenstock Laser Stylus

RM600)를 사용하여 측정하였다.

4. 3. 실험결과 및 고찰

펄스수와 제거깊이의 관계를 보기 위하여 펄스수를 1에서부터 100까지 증가시키면서 각 펄스에 따른 제거깊이를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 제거깊이는 펄스수에 비례하여 거의 선형적으로 증가함을 보이므로 제거깊이는 펄스 에너지를 고정하고 펄스수의 제어에 의해서 충분히 조절이 가능하다. Fig. 4는 시편에 조사되는 펄스의 에너지밀도를 30mJ/cm²에서부터 1.2J/cm²까지 증가시키면서 제거율을 측정된 결과로 낮은 에너지밀도에서는 거의 선형적인 증가를 보이나 에너지밀도가 증가할수록 제거율의 증가가 점차 감소됨을 보여준다. 이와 같은 결과는 엑사이머 레이저에 의한 폴리머의 어블레이션에서 공통적으로 나타나는 현상으로, 레이저 광자의 침투깊이가 지수함수적으로 감소되는 Beer's Law에 기초함과 동시에 고에너지밀도에서의 열영향을 고려하여 제시된 SSB모델⁽¹⁰⁾과도 거의 일치한다. 이 모델에서 고에너지밀도에서의 펄스당 제거량은 광화학적 성분과 열적인 성분의 제거량을 합한 것이라 한다.

즉,

$$I_{total} = I_{photo} + I_{thermal} \\ = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln\left(-\frac{F}{F_{TR}}\right) + A_1 \exp\left[-\frac{E^*}{\beta \cdot F}\right] \ln\left(\frac{F}{F_{TR}}\right) \quad (1)$$

여기서 β : 흡수계수 F : 시편에 조사된 에너지 밀도 F_{TR} : 임계에너지밀도 A_1 : 주파수 요소를 포함한 상수 E^* : 활성화 에너지를 포함한 비례상수이다. 제안된 모델은 낮은 에너지밀도에서는 열적인 영향을 무시할 수 있으나 높은 에너지밀도에서는 열적인 효과가 중요하게 작용되어 제거율은 열분해에 의해 광화학적 제거율을 초과한다는 것으로 말할 수 있으며 본 실험에서도 그와 같은 현상을 알 수 있었다.

Fig. 5는 레이저의 펄스반복률이 제거율에 미치는 영향, 즉, 바로 전에 조사한 펄스에 의해서 생성되는 플라즈마나 제거 추출물에 의해서 입사되는 빔의 차단효과를 평가하기 위하여 펄스반복률을 1Hz에서 200Hz까지 변화시키면서 각각의 조건에서 10개의 펄스를 조사한 후 제거깊이를 측정된 결과로서 펄스반복률의 변화에 영향을 받지 않음을 보여준다. 이와 같은 결과는 레이저의 조사후 극히 짧은 시간, 즉 펄스와 펄스 사이의 시간(200Hz의 경우 5msec)보다도 훨씬 짧은 시간내에 어블레이션이 완료되기

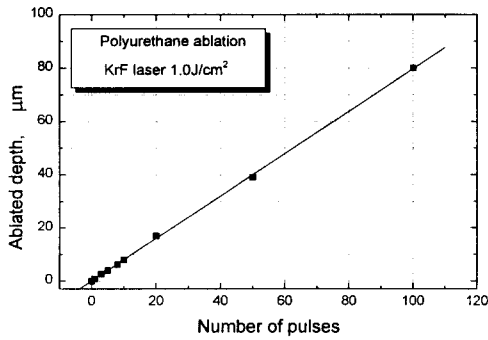


Fig. 3 Plot of etch depth versus numbers of pulses

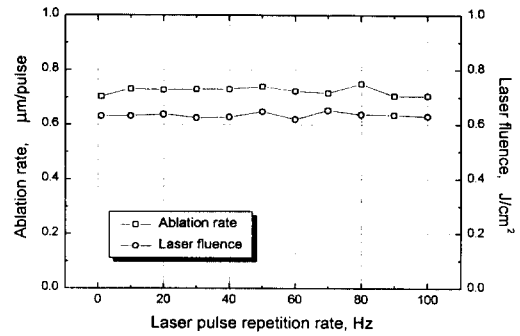


Fig. 5 Plot of etch depth versus pulse repetition rate

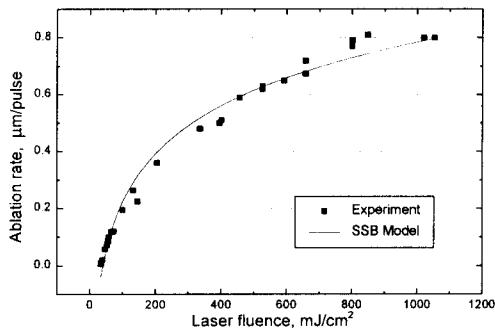


Fig. 4 Plot of etch depth versus fluence

때문에 플라즈마 제거추출물에 의한 빔의 차단이 일어나지 않는다는 것으로 해석할 수 있다. 예를 들어 PMMA에 248nm 파장의 KrF 엑사이머 레이저 펄스를 조사하는 경우(펄스지속시간:15ns) 약 20 μ s 만에 어블레이션이 완료된다는 사실과 제거물의 분출 속도는 초음속에 달한다는 사실이 고속카메라를 이용한 실험에서 확인되고 있다⁽⁸⁾.

Fig. 6는 보조가스(cross-jet)가 제거율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 2kg/cm²의 N₂를 시편에 평행한 방향으로 불어주면서 10Hz의 펄스반복률로 10개의 펄스를 조사한 경우와 대기중에서 조사한 경우를 비교한 경우로 보조가스의 영향이 없음을 보여준다. 이 보조가스의 영향을 확인하는 실험도 펄스반복율의 실험과 마찬가지로 플라즈마 제거추출물에 의해서 빔의 차단이 일어나는지에 대한 확인을 위함이다.

이상의 실험 결과를 토대로 해서 의료용 기구의 하나인 카테타의 외벽에 유연성을 부여하거나 신호

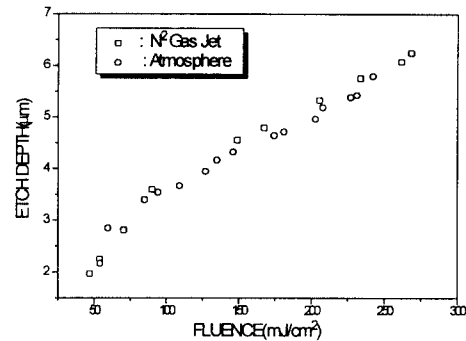


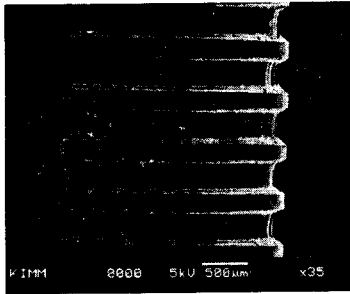
Fig. 6 Plot of etch depth versus assist gas

선을 만들기 위한 그루빙가공과 센서 및 액츄에이터를 내장하기 위한 포트가공을 마스크 축소 투영법을 사용하여 시도하였다.

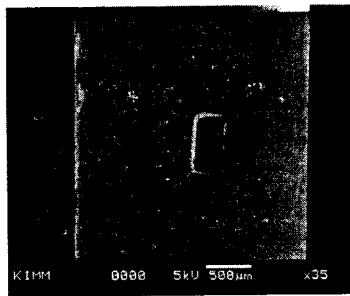
가공하는 그루브의 폭과 깊이는 마스크상의 패턴의 크기와 레이저 펄스에너지, 펄스반복률, 튜브의 이송속도에 의해서 결정되는 것으로 앞에서 설명한 실험의 결과로부터 최적치를 선택하여 적용하였다. Fig. 7 (a)는 외경 2.6mm, 두께 0.3mm의 폴리우레탄 튜브에 폭 300 μ m, 깊이 100 μ m의 그루브를 가공한 것을 전자현미경으로 확대한 것으로 가공조건은 초당 3°의 회전속도로 튜브를 회전시키면서 340mJ/cm²의 에너지밀도를 갖는 펄스를 20Hz로 조사하였다.

포트의 가공은 원하는 형상의 포트가 완전히 형성될 때까지 펄스를 연속적으로 조사하여 가공하였으며 가공조건은 10Hz의 펄스반복률로 420 펄스를 조사하였고 이때의 에너지밀도는 대략 650mJ/cm² 정도였으며, 마스크는 길이 1.8mm × 폭 0.9mm의 창을 갖는 두께 0.2mm의 STS 마스크를 사용하였다. Fig.

7 (b)는 그 가공예로 길이 $600\mu\text{m}$ × 폭 $300\mu\text{m}$ × 깊이 $300\mu\text{m}$ 의 포트를 가공한 것이다.



(a)



(b)

Fig. 7 Photograph of (a) groove for micro-signal line and (b) port for micro-device

5. 결론

본 연구에서는 폴리머의 일종인 폴리우레탄에 대한 미세가공성을 평가하기 위해 엑시머 레이저를 이용한 가공실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리머를 가공하기 위한 KrF 엑시머 레이저 시스템을 구성하고 그의 가공특성을 검토하였다.
2. 폴리우레탄 생체폴리머의 어블레이션 임계 에너지 밀도는 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이었으며 가공깊이는 펄스반복율이나 분위기가스의 영향보다는 펄스수와 에너지 밀도에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 확인하였다.
3. $340\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 에너지밀도를 갖는 펄스를 20Hz로 조사하여 외경 2.6mm, 두께 0.3mm의 폴리우레탄 튜브에 폭 $300\mu\text{m}$, 깊이 $100\mu\text{m}$ 의 그루브와 에너지밀도 약 $650\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 10Hz 펄스반복률로 420 펄스를 조사하여 길이 $600\mu\text{m}$ × 폭 $300\mu\text{m}$ × 깊이 $300\mu\text{m}$ 의 포트를 가공하였다.

참고 문헌

1. A. B. Frazier, "Recent Application of Polyimide to Micromachining Technology", IEEE Trans. on Industrial Electronics, Vol. 42, No.5, 1995, pp442-448
2. Hiroshi Misawa, Satoshi Nakagawa, Hitoshi Qzawa, Noriko Itahana, Suzumu Tanabe, "Microstructuring Process on Catheter", Proceeding of 1st International Symposium, 1995
3. E. Sutcliffe, R. Srinivasan, "Dynamics of UV Laser Ablation of Organic Polymer Surfaces", J. Appl. Phys. 60(9), 1986, pp3315-3322
4. H.H.G. Jellinek, R. Srinivasan, "Theory of Etching of Polymers by Far-Ultraviolet, High-Intensity Pulsed Laser and Long-Term Irradiation", J. Phys. Chem, vol 88, 1984. pp3048-3051
5. G.H. Pettit, R. Srinivasan, "Pulsed Ultraviolet Laser Ablation", Appl. Phys. A56, 1993, pp61-63
6. Sylvain Lazare, Vincent Granier, "Ultraviolet Laser Photoablation of Polymers : A Review and Recent Results", Laser Chem. Vol.10. 1988, pp 25-40
7. P.E. Dyer, R. Srinivasan, "Nanosecond Photoacoustic Studies on Ultraviolet Laser Ablation of Organic Polymer", Appl. Phys. Lett. 48(6), 1986, pp445-447
8. R. Srinivasan, "Ablation of Polymethylmethacrylate Films by Pulsed(ns) Ultraviolet and Infrared($9.17\mu\text{m}$) Lasers : A comparative Study by Ultrafast Imaging", J. Appl. Phys. 73(6), 1993, pp2743-2750
9. John C. Miller, "Laser Ablation-Principle and Application", Springer-Verlag, 1994, pp107-133
10. R. Srinivasan, Mark A. Smrtic, S. V. Babu, "Excimer Laser Etching of Polymers", June, 1986, J. Appl. Phys. 59(11), 1986, pp3861-3867