

전주금형 제작을 위한 폴리머의 엑시머 레이저 어블레이션

이제훈*, 신동식#, 서 정*, 김도훈**

Excimer Laser Ablation of Polymer for Electroformed Mold

Jae Hoon Lee*, Dong Sig Shin#, Jeong Suh and To Hoon Kim**

ABSTRACT

Manufacturing process for the microfluidic device can include such sequential steps as master fabrication, electroforming, and injection molding. The laser ablation using masks has been applied to the fabrication of channels in microfluidic devices. In this study, manufacturing of polymer master and mold insert for micro injection molding was investigated. Ablation of PET (polyethylene terephthalate) by the excimer laser radiation could be used successfully to make three dimensional master for nickel mold insert. The mechanism for ablative decomposition of PET with KrF excimer laser (λ : 248 nm, pulse duration: 5 ns) was explained by photochemical process, while ablation mechanism of PMMA (polymethyl methacrylate) is dominated by photothermal process, the reaction between PC (polycarbonate) and KrF excimer laser beam generate too much surface debris. Thus, PET was adopted in polymer master for nickel mold insert. Nickel electroforming 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), Ablation (어블레이션), PET (polyethylene terephthalate), Photochemical process (광화학반응), Photothermal process (광열반응), Mask projection (마스크 전사기법), Electroforming (전주도금), Micro-mold insert (마이크로 금형)

1. 서론

마이크로 부품을 제조하기 위한 여러 기술들은 복합화 되고 있으며 정보통신, 바이오, 환경등 다양한 분야에서 활용성이 증대되고 있다. 또한 양산성을 높여 가격 경쟁력을 확보하기 위하여 초미

세금형을 이용한 사출방식으로 제품을 대량생산하는 방식이 개발되고 있다. 이러한 금형 제작법 중 대표적인 가공법이 LIGA공정¹으로서 리소그라피(Lithography)공정, 도금(Galvanoformung)공정 그리고 주형(Abformtechnik)공정을 기본공정으로 한다.

접수일: 2004년 6월 30일; 게재승인일: 2004년 9월 9일

* 한국기계연구원 레이저응용시스템그룹

한국기계연구원 레이저응용시스템그룹

E-mail dsshin@kimm.re.kr Tel. (042) 868-7484

** 연세대학교 금속공학과

LIGA공정은 X-ray를 이용한 리소그래피공정으로서 높은 종횡비 (aspect ratio:>100)를 가지는 구조물 제작에 유용하게 사용되고 있다. 그러나 리소그래피공정에 의해 패턴이 제작되므로 복잡한 3차원 가공이 어려운 단점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 방사선 가속기에서 나오는 X-ray를 사용하여야 하므로 X-ray용 마스크를 생산하기 어려우며 양산성 및 가격 경쟁력을 높이기 어렵다.¹ 이에 대한 대책으로 X-ray 리소그래피 대신 엑시머 레이저 어블레이션공정을 이용하여 모형 (模型-master)을 형성한 후 도금하는 방법이 제안되었다.^{2,3}

모형의 재료는 내구성을 요하지 않으며 분자 결합력이 약해 레이저 가공이 용이한 폴리머가 적합하다. UV레이저에 의한 폴리머의 가공은 크게 열적반응을 주로 하는 광열반응 (photothermal process)과 분자 사이의 결합을 끊어내는 광화학반응 (photochemical process)으로서 나눌 수 있다. 폴리머에 빛에너지가 흡수되면 원자 사이의 거리는 멀어지면서 진동여기 (vibrational excitation)와 전자여기 (electronical excitation)를 통해 상부 준위로 여기되며⁴ 시간이 흐름에 따라 다시 기저 준위로 돌아오는데 이때 광자 (photon) 및 열이 발생하며 열전도에 의해 재료 내부로 전달되어 광열반응을 일으킨다. 반면 광화학반응은 광자 (photon)에 의한 분자결합의 변화 및 분해로서 설명한다.⁴ 이는 광자가 가진 광 에너지 ($h\omega$)가 분자의 결합에너지보다 큰 경우에 해당되며 이때 분자결합이 분해된다. 이때 분자의 진동여기에 인한 열이 발생하기 전에 화학구조의 변화가 이루어지므로 광화학반응이라고 한다. 광화학 반응시 레이저가 조사된 부분에서 용융물이 발생하지 않으므로 정밀가공에 유리한 공정이며 일반적으로 높은 광 흡수율을 가진 재료에서 나타나는 가공현상이다.

마스크 프로젝션 (mask projection)기법을 이용하면 깊이에 따라 가공폭의 변화가 있는 3차원 구조물을 제작할 수 있으며^{5,6,7} 마이크로 유체소자 (microfluidic device) 내부의 채널을 가공할 때 원하는 단면형상을 제어할 수 있다. 마이크로 유체소자란 마이크로미터 단위의 공간과 유체가 흐르는 채널, 필터 등이 집적된 소자로서 마이크로 리터 (μl) 혹은 나노리터 (nl) 단위의 시료나 물 등을 이송시켜 원하는 기능을 수행하는 소자이다.

본 연구에서는 일반적으로 마이크로 가공에 사용되는 폴리머인 PET, PC, PMMA와 248 nm의 파

장을 가지는 엑시머 레이저빔과의 상호 반응을 관찰한 후 적합한 재료를 선정하였다. 다음 마스크 및 축방향 거리를 변경하며 빔형상을 제어하였으며 엑시머 레이저 어블레이션을 이용하여 3차원 마이크로 형상을 가공하였다. 그리고 어블레이션 가공된 폴리머 패턴 상에 내구성이 뛰어난 니켈을 전주도금 (electroforming)하여 마이크로 금형을 제작하였다.

2. 실험방법

2.1 마스크 프로젝션기법

레이저 어블레이션 실험은 KrF 엑시머 레이저 (독일ATL사)를 사용하였으며 시편 (specimen)상에서 에너지 밀도는 $0.25\sim 4 \text{ J/cm}^2$ 이다. 또한 펄스폭이 5ns로서 어블레이션가공에 적합하다. Fig. 1은 광학계의 구성 및 시스템의 개략도로서 광학계는 마스크, 렌즈 및 시편으로 이루어진다.

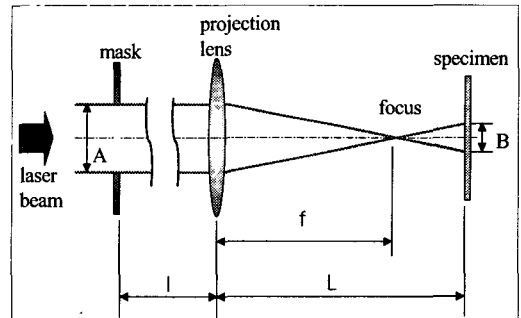


Fig. 1 Geometrical layout of mask projection

마스크프로젝션 기법을 사용하는 엑시머 레이저 가공은 초점을 가공부의 상단에 일치시키는 일반적인 레이저가공과는 달리 Fig. 1에 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.

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

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

식 (1)은 상이 맺히는 거리를 구하는 공식으로서 마스크로부터 렌즈까지의 거리 (f) 및 초점 거리 (L)를 알면 렌즈에서 상이 맺히는 지점까지의 거리 (L)를 알수 있다. 또한 마스크상의 패턴이 축소되는 비율 (B/A : demagnification ratio)은 식 (2)의 관계식을 가진다. 본 실험에서 f 은 955.9 mm, L 은 95.59 mm 그리고 f 는 86.9 mm 인 조건하에 1/10의 축소 비로서 레이저 빔을 조사하였다.

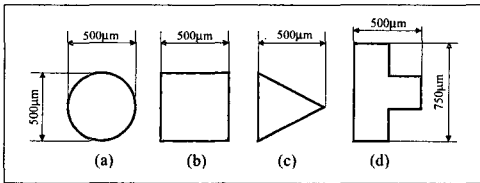


Fig. 2 Shapes of various mask (a)circular, (b)square, (c)triangular, (d)T-shape

본 실험에 사용한 마스크는 스테인레스 (STS304, 두께: 100µm)로서 Nd:YAG레이저를 이용하여 절단하였다. Fig. 2는 마스크의 형상으로서 원형, 사각형, 삼각형, T 형으로 제작되었다. 이러한 마스크의 형상은 조사되는 빔의 형태를 결정지으며 재료와 반응하여 가공 단면의 형상에 영향을 준다.

단면 형상이 형성되는 원리는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 마스크의 형상에 따라 단위 길이당 에너지의 분포가 달라져서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 즉 직선가공에서 단면의 형상은 마스크의 형태와 일치한다고 볼 수 있다. 이와 같은 원리로서 엑시머 레이저를 사용하여 한번의 조사로서 3차원 형상을 제작할 수 있었다. 또한 레이저 빔은 이미지 영역을 벗어나면 각 영역별로 일정한 회절분포를 가진다. 이를 이용하면 다양한 모양의 빔형태를 만들 수 있으며 복잡한 모양의 마이크로 채널을 가공할 때 별도의 마스크를 제작하지 않아도 된다.

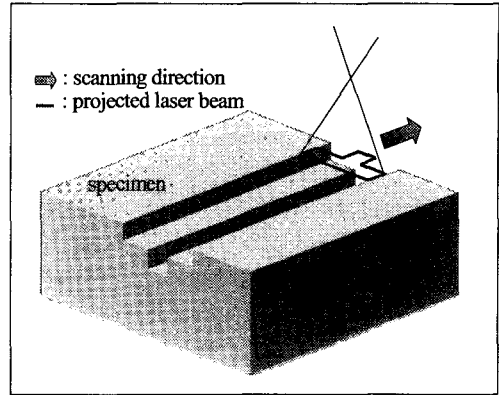


Fig. 3 Representation of relation between mask projected beam and groove formation

본 실험은 엑시머 레이저 어블레이션으로서 폴리머 상에 미세형상을 가공한 후 전주도금을 통하여 마이크로 인젝션 몰딩 (micro injection molding)⁸ 용 금형을 제작하는 공정으로 이루어진다. 금형을 제작하기 위해서는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 엑시머 레이저 어블레이션 (ablation), 도금 (plating), 주형 (molding)공정의 과정을 거쳐야 한다.

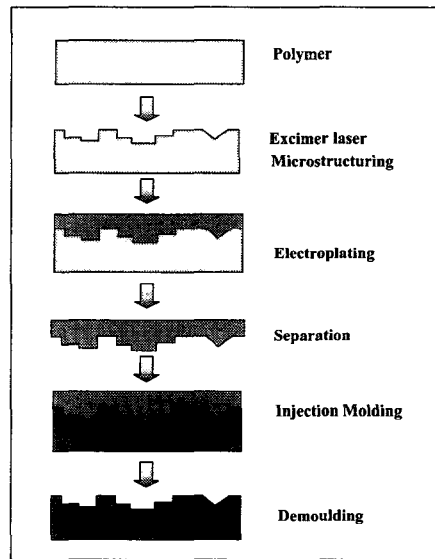


Fig. 4 Schematic diagram of the replicating sequence for microstructures generated by excimer laser

Table 1 Constitution of plating solutions

Solutions	Quantity (g/L)
Nickel sulfate (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	16
Nickel Chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	40
Boric acid (H ₃ BO ₃)	25
Sodium Saccharin (C ₇ H ₄ NO ₃ SNa·xH ₂ O)	3

Table 1은 도금액의 성분을 나타내고 있다. 위의 도금액을 이용하여 전주도금을 하려면 모재 상에 전류가 통해야 하며 도금액 속의 금속이온이 부착되기 위해서 시드 (seed)가 형성되어 있어야 한다. 이러한 시드는 백금 스퍼터링 (sputtering: 5 min, 11mA)을 통하여 PET에 형성될 수 있었다.

Fig. 5는 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 유지하며 작동시간은 1시간으로 설정하였다.

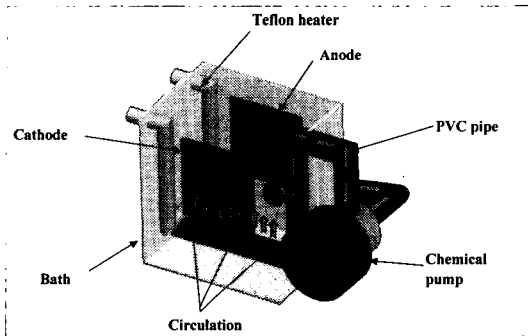


Fig. 5 Structure of plating bath

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 결정지어 주는 중요한 변수이다.

빛을 흡수하는 어떤 시료에서 세기가 I_0 인 단색 파장 (λ)의 빛을 쬐어주었을 때 광자의 총출력은 통과길이 (b) 및 흡수계수 (a)에 따라 비례한다. 이는 빛의 흡수에 관한 법칙으로 식 (3)과 같이 표현할 수 있으며 Beer-Lambert 법칙이라고 한다.⁹

$$A = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = ab \quad (3)$$

여기서 I_0 는 입사된 레이저의 출력이 되며 I 는 재료를 통과한 후의 에너지의 출력이다. A 는 무차원 함수로서 흡수율 (absorbance)이며 a 는 흡수계수 (absorption coefficient)에 해당된다.

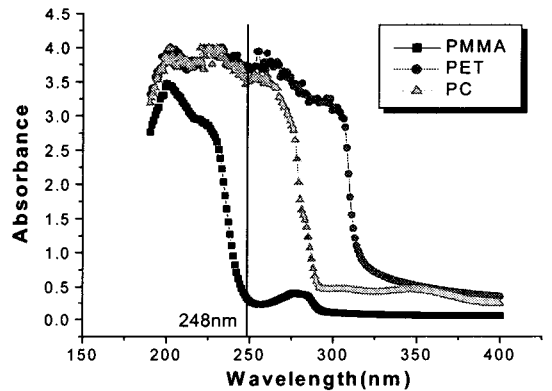


Fig. 6 The absorption spectra of PMMA, PET, PC

Fig. 6은 PMMA, PET 및 PC의 흡수율 (absorbance)을 UV/Vis 분광광도계로써 분석한 결과를 보여주고 있다. KrF를 사용하는 엑시머 레이저의 경우 248 nm의 파장을 가지고 있으며 PMMA의 경우 약한 흡수율 (0.33)을 보이는데 비하여 PET 및 PC의 경우 약 12배 높은 측정치 (3.66, 3.54)를 나타냄으로서 상대적으로 강한 흡수율을 보이고 있다. 이로서 PET 및 PC의 경우 상대적으로 광화학반응이 지배적일 것으로 예측된다.

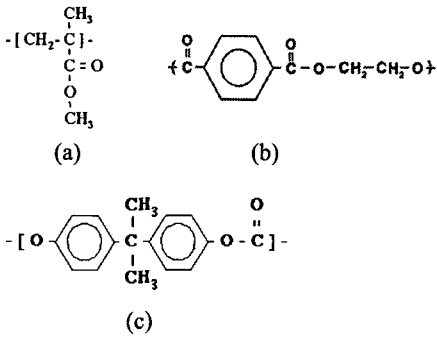


Fig. 7 Structure of (a)PMMA, (b)PET, (c)PC

Fig. 7은 PMMA와 PET의 분자구조로서 248 nm의 파장에서 반응할 수 있는 발색단 (chromophore)인 C=O (279 nm)와 벤젠고리 (180, 202, 260 nm)⁹가 PMMA보다 PET 및 PC에 더욱 많이 포함되어 있기 때문에 흡수율이 더욱 높다는 것을 알 수 있다.

3.2 펄스중첩에 의한 홈 가공

PMMA 및 PET의 재질위에 펄스당 출력 3.1 J/cm², 펄스반복율 200 Hz, 주사속도를 100 μm/s 로서 설정한 후 레이저를 조사한 경우 표면상태 및 단면상태를 비교 분석하였다.

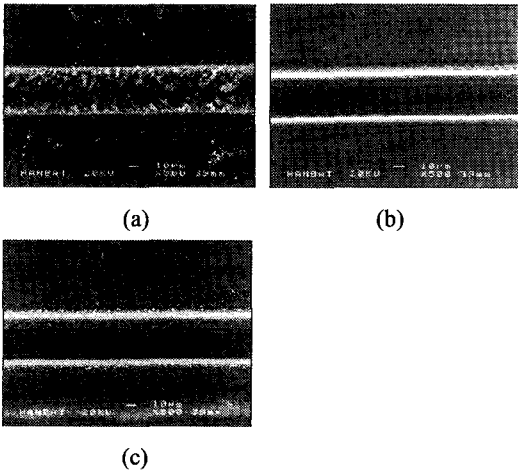


Fig. 8 Surface of (a)PMMA, (b)PET, (c)PC after Excimer laser direct writing (3.1 J/cm², 200 Hz, 10 μm/sec)

Fig. 8은 PMMA, PET 그리고 PC상에 상기 조건으로서 레이저를 조사한 후 표면의 상태를 분석한 결과 PMMA의 경우 다량의 용융물이 발생하였다는 것을 알 수 있었다. 이는 광화학반응 보다 광열반응이 더욱 지배적이라는 것을 의미한다. PET 및 PC의 경우 동시에 가공부 주변에서 잔유물 (surface debris)이 발견되었고 정성적으로 판단하면 PC의 경우 상대적으로 많은 양의 표면에 잔유물이 형성되었다.

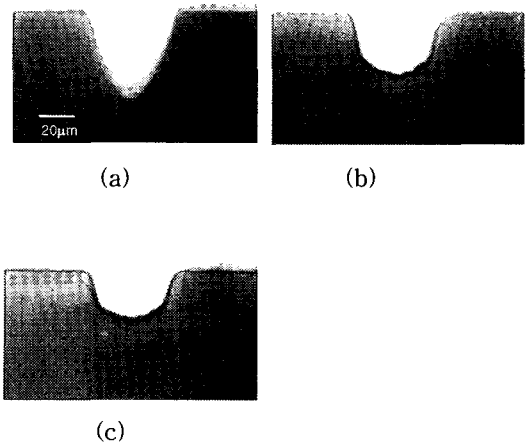


Fig. 9 Cross section of ablated surface of (a) PMMA, (b)PET, (c)PC after Excimer laser direct writing (4 J/cm², 200 Hz, 100 μm/sec)

Fig. 9는 가공단면을 보여주는 대표적인 그림으로서 PMMA의 경우 열적반응에 의한 원뿔형태의 단면 프로파일을 얻을 수 있었다.¹⁰ PET의 경우 가공 하단부는 곡면으로 가공되었는데 원형 마스크를 사용하여 나타난 형상이다. 즉 마스크 형상이 그대로 가공표면상의 길이방향의 주입된 에너지 양을 결정하였고 이로 인하여 단면의 형상이 결정되었다. PC의 경우도 마찬가지로 비교적 편평한 바닥을 유지하였으나 PET와는 달리 상부의 잔유물 (surface debris)이 많이 형성되었음을 알 수 있다.

3.3 PET의 어블레이션

위의 실험에서 PET는 파장이 248 nm인 엑시머 레이저 (KrF)에 대한 광 흡수율이 뛰어나며 광화학 반응을 주로 하기 때문에 용융물 (melt)이 거의 형

성되지 않으며 위와 같은 곡면형상의 바닥면 외에도 원하는 형상 및 깊이를 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁴

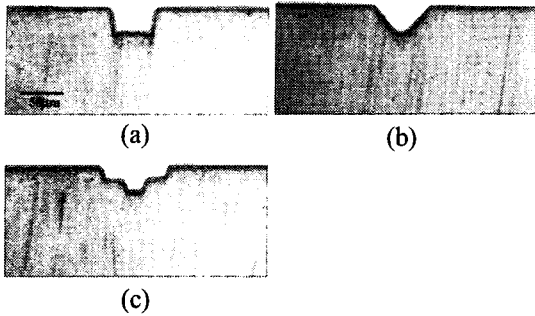


Fig. 10 Cross section of PET after excimer laser direct writing with (a)square, (b)triangular, (c)T-shape mask (scanning speed: 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$, energy density: 2.1 J/cm^2 , Rep: 200 Hz)

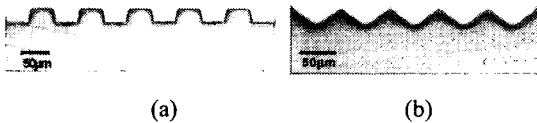


Fig. 11 PET master (a)rectangular channel, (b)triangular grating (scanning speed: 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$, energy density: 2.1 J/cm^2 , Rep:200 Hz)

Fig. 10은 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. Fig. 11은 각각 사각 마스크와 삼각 마스크를 이용하여 연속된 채널 및 그레이팅 (grating)을 제작한 그림으로서 마스크를 사용하여 형상제어가 용이하게 이루어진다는 것을 보여준다.

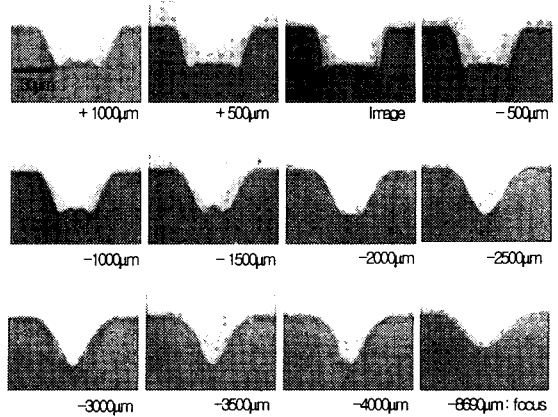


Fig. 12 Cross section of PET after excimer laser direct writing in various defocusing condition (scanning speed: 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$, energy density: 3.1 J/cm^2)

Fig. 12는 이미지 영역을 벗어난 지점에서 에너지 분포에 따라 가공된 PET의 단면형상이다. 가공 좌표는 이미지 영역을 기준으로 렌즈로부터 멀어지면 (+)방향, 렌즈쪽으로 가까워지면 (-)방향으로 설정하였다. 회절무늬는 이미지영역을 벗어날수록 더욱 강해지며 (+)방향으로 1000 μm 영역에서 회절 피크는 3개로 늘어난다. 그리고 z축의 (-)방향으로 갈 때 -1500 μm 에서 회절피크가 2개로 되었다가 양쪽 피크가 합쳐진 형태로 -2000 μm 에서 형성되었다. 이와 같은 회절 형상을 이용하면 더욱더 복잡한 모양의 마이크로 채널도 제작이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 초점 영역에서의 가공형상으로서 오히려 빔의 크기가 커졌다는 것을 알 수 있다. 퓨리에 광학 이론에 의하면 초점에서의 상은 렌즈에 도달한 빔의 퓨리에 변환 형태인 Fraunhofer 회절을 하기 때문이다.¹¹ 이는 초점영역에서 가공하는 일반적인 레이저가공에서는 마스크의 사용을 주의해야 하는 이유가 되기도 한다.

3.4 PET상의 니켈 전주도금

마이크로 인젝션 몰딩기법은 마이크로 유체소자와 같이 수십 미크론 영역의 미소채널 (channel)을 가진 구조물을 쉽게 제작할 수 있다. 이때 필요한 마이크로 인젝션 몰딩용 금형은 엑시머 레이저에 의해 가공된 PET상에 백금 스퍼터링을 통하여

시드층을 형성시킨 후 니켈을 도금하여 제작할 수 있었다.

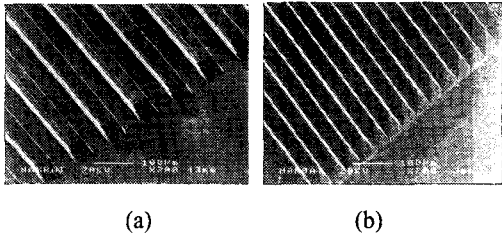


Fig. 13 Nickel mold insert (a) rectangular channel, (b)triangular grating

Fig. 13에 나타난 형상은 PET 모형 상에 니켈을 전주도금한 후 분리한 금형의 사진으로서 Fig. 11에 나타난 사각형상과 삼각형상의 PET 모형을 기반으로 제작되었다. 이로서 엑시머 레이저를 이용한 마스크 프로젝션기법을 이용하여 제작된 3차원 가공형상은 동일 형태의 금형제작에도 용이하게 사용된다는 것을 알 수 있다.

한편, PET와 니켈의 분리는 별도의 공정을 요하지 않을 정도로 쉽게 이루어졌다. 이는 금속의 결합형태와 공유결합 및 반데르 발스 결합을 주로하는 폴리머의 결합형태의 차이에 의해 일어나는 현상이다.

4. 결론

본 논문에서는 마이크로 유체소자용 채널의 모형을 제작하기 위하여 레이저 어블레이션 공정의 주요 변수들이 PMMA, PET 및 PC의 가공특성에 미치는 영향을 분석하였다. UV/Vis 분광광도계를 이용한 흡수율의 측정 결과 벤젠구조가 많이 함유된 PET, PC가 PMMA에 비하여 높은 흡수율을 나타내었다. 직선가공한 (direct writing) 결과 흡수율이 높은 PET 및 PC의 경우 잔유물이 많이 생성되었으며 가공깊이가 얇은 것으로 밝혀졌다. 이는 광열반응 보다는 광화학반응에 더욱 의존하여 분자고리의 탈리로 인한 재료의 제거과정이 더욱 지배적임을 알 수 있었다. 한편 PMMA의 경우 낮은 흡수율로 인하여 분자고리의 탈리 보다는 분자진동시 발생한 열에 의한 용융이 지배적이었다.

이중 PET는 파장이 248 nm인 KrF 엑시머레이저와 반응하여 진직도를 유지하면서 표면의 부스러기가 PC에 비교하여 적고 용융물이 형성되지 않는 광화학반응을 하여 모형 (master) 제작공정으로서 적합하였다. 또한 마스크를 이용하여 직선가공 (direct writing)하였을 때 원하는 3차원 형상을 정밀하게 가공할 수 있다는 장점을 보여 주었다.

위의 방법으로 가공된 PET표면에 백금 스퍼터링을 이용하여 시드 (seed)를 형성한 후 니켈을 전주도금할 수 있었다. 이때 PET는 금형과의 분리가 용이하였으며 형상이 그대로 유지되었다는 것을 알 수 있었다.

한편 z 축 상의 거리를 조절하여 가공하면 다양한 회절형상을 얻을 수 있었고 이를 이용하여 직선가공한 결과 다양한 형상의 채널을 가공할 수 있었다. 이는 복잡한 단면을 가진 채널을 제작하기 위한 별도의 마스크를 제작하지 않고 한종류의 마스크로서 다양한 형태의 단면을 가진 채널도 제작할 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.

참고문헌

1. Madou, Marc, "Fundamentals of Microfabrication," CRC Press, pp. 275-323, 1997.
2. Erdogan, T., Mizrahi, V., "Fiber Phase Gratings Reflect Advances in Lightwave Technology," Laser Focus World Vol. 30, No. 2, pp. 73-80, February 1994.
3. Dong, L., Archambault, J.L., "Single Pulse Bragg gratings Written during Fiber Drawing," Electronics Letters Vol.29, No. 17, pp. 1577, 1993.
4. Duley, W.W., "UV Lasers: Effects and Applications in Materials Science," Cambridge, pp. 148-199, 1996.
5. Rumsby, P. T., Harvey, E. C., Thomas, D. W., "Laser Microprojection for Micromechanical Device Fabrication," proc. SPIE Vol. 2921, pp. 684-692, 1996.
6. Harvey, E. C., Rumsby, P. T., "Fabrication Techniques and Their Application to Produce Novel Micromachined Structures and Devices using Excimer Laser Projection," proc. SPIE Vol.3223, pp. 26-33, September 1997.
7. Rizvi, N. H., Rumsby, P. T., Gower, M. C., "New

- Developments and Applications in the Production of 3D Micro-structures by Laser Micro-machining," proc. SPIE Vol.3898, pp.240-249, November 1999.
- 8 Pflöging, W., Hanemann, T., "Laser Micromachining of Mold Inserts for Replication Techniques-State of the art and Applications," proc. SPIE Vol.4274, 2001.
9. Choi, J. H., Park, Y. S., "UV/Vis and Atomic Absorption Spectrometry," Woo-Yong, pp. 34-64, 1998.
10. Tosto, S., "Modeling and Computer Simulation of Pulsed-laser Induced Ablation," Appl. phys. A 68, pp. 439-446, 1999.
11. Goodman, J. W., "Introduction to Fourier Optics," McGraw-Hill, pp. 83-125, 1996.