

삼차원 마이크로광조형 기술 응용을 위한 광경화 수지 FA1260T의 경화특성 조절에 대한 연구

김성훈*, 정대준**, 주재영*, 정성호#

Modification of the curing characteristics of the photocurable resin FA1260T for 3D microfabrication using microstereolithography

Sung-Hoon Kim*, Dae-Jun Jung**, Jae-Young Joo* and Sung-Ho Jeong#

ABSTRACT

The curing characteristics of a photocurable resin are critical factors that often decide the ultimate resolution and structural sharpness of a final product fabricated by microstereolithography(μ -STL). In this study, we investigated the curing characteristics of the FA1260T photopolymer under a visible laser light of 442nm wavelength. Modification of the curing property of the FA1260T is attempted to reduce the cure depth (D_c) by adding a radical quencher to the resin. Also, an organic solvent was used to reduce the resin viscosity for an improvement of the flatness of the liquid surface during layer-by-layer curing. As a result, the minimum D_c has been reduced over a factor of 3 with no abrupt increase. Samples of three dimensional microstructures fabricated using the modified FA1260T are presented.

Key Words : Photocurable resin (광경화 수지), Radical quencher (중합억제제), Microstereolithography (마이크로광조형), Microfabrication (미세제조)

1. 서론

마이크로광조형법은 삼차원 미세구조물을 원래의 모양과 가장 가깝게 제조할 수 있는 기술로써 인식되고 있다. 마이크로광조형법을 사용하여 성공적인 삼차원 미세구조물을 제조하기 위해서는 제조공정을 적절히 제어해야 할 뿐 아니라 적합한 광경화 수지의 사용이 필수적이다. 그런데, 마이크로광조형 분야에서 제조공정에 대한 연구는 폭넓게 이루어지고 있는데 반하여 광경화 수지의 경

화특성에 관한 연구는 상대적으로 드물게 이루어지고 있다. 따라서 마이크로광조형에서 사용되는 광경화 수지의 경화특성에 대한 정보의 부족으로 인해 가공 정밀도와 최종 구조물의 형상 정확도에 서 본질적인 한계에 종종 직면한다.

마이크로광조형법에서 삼차원 미세구조물을 제조하는 방식으로 우선 Fig. 1(a)에서처럼 여러 개의 층들을 쌓는 방식이 있다. 이 방식에서는 미세구조물을 높이를 따라 유한한 두께의 많은 박막 층으로 나눈 후 각각의 단면을 레이저나 다른 광

* 접수일: 2006년 2월 14일; 게재승인일: 2006년 5월 8일

* 광주과학기술원 대학원 기전공학과

** 한국항공우주연구원 위성응용그룹

교신저자: 광주과학기술원 기전공학과

E-mail shicong@gist.ac.kr Tel. (062) 970-2393

원을 이용해 액체수지 표면에서 순차적으로 경화 시킴으로써 최종적으로 구조물을 생성한다.^{1,3} 이와는 달리 Fig. 1(b)에서처럼 미세구조물의 형상을 따라 레이저 초점을 액체수지 내에서 이동시키면서 경화시켜 전체 형상을 한번에 제조할 수도 있는데 이 방식은 액속주사법(Super IH process)으로 알려져 있다.⁴ Maruo 등은 액속주사법으로 이광자 광중합반응(two-photon photopolymerization)을 이용해 길이 약 1.8 μm , 직경 약 250nm 크기의 미세집계 등을 아크릴레이트 계열의 혼합수지를 사용해 제조하였다.⁵ 또한, Kawata 등도 유사한 방법을 통해 120nm 정밀도를 가지는 약 10 μm 크기의 미세 삼차원 황소 구조물 등을 제조하였다.⁶ 액속주사법은 적층식 광조형법에 비해 고정밀도 구조물 제조가 가능하고, 지지층이나 희생층이 없이 움직이는 요소가 포함된 삼차원 미세구조물의 제조가 가능하며, 제조과정 중에 점성이나 표면장력의 영향을 받지 않는 등의 장점이 있다. 하지만 상대적으로 긴 제조 시간과 낮은 생산성은 개선되어야 할 부분이다. 위

에서 설명한 두가지 광조형 방식을 이용한 미세구조물 제조시 광경화 수지의 경화특성은 최종적으로 제조된 구조물의 형상이나 치수정밀도 등과 같은 제조결과에 크게 영향을 미친다.

적층식 광조형법의 경우에 레이저 빔이 조사되는 액체수지 표면은 균일한 두께의 경화층을 만들기 위해서 가능한한 평평해야 하는데, 이는 액체수지의 점성에 의해 결정되며 점도가 낮을수록 평평한 표면을 만들 수 있다. 한편, 제조된 구조물의 정밀도는 경화깊이에 의존되므로 높은 정밀도를 얻기 위해서는 광경화 수지의 경화깊이가 작아야만 한다. 경화깊이는 일반적으로 자외선 레이저 빔과 같은 짧은 파장의 빛에서, 그리고 개구수(numerical aperture)가 큰 광학 부품을 이용할 경우 더 작아진다.

그러나 액속주사법의 경우 경화반응이 광경화 수지의 안쪽에서 일어나므로 광경화 수지는 조사되는 레이저의 파장에 투명해야만 한다. 또한, 액속주사법에서는 레이저 초점의 궤적을 따라 경화가 일어나고 최종구조물의 형상은 초점이 그리는 궤적에 의해 결정되므로 경화반응이 에너지강도가 가장 높은 초점 근처에서만 일어나야 한다. 만약 그렇지 않은 경우에는 생성된 구조물의 정밀도가 크게 떨어지기 때문이다. 따라서 액속주사법에서는 투명한 매체를 통과하여 원하는 위치까지 전파될 수 있으면서 짧은 경화깊이를 가지는 가시광 영역의 레이저 및 광경화 수지가 필요하다. 그러나 일반적으로 가시광 영역의 레이저 빛은 투과성이 높고 멀리까지 전파되므로 짧은 경화깊이를 갖도록 하는 것이 곤란하다. 이런 문제를 해결하고 높은 형상 정밀도를 실현하기 위해서는 레이저 빔의 강도가 큰 초점 부근에서만 경화가 일어나고 초점에서 벗어나는 순간 가능한한 빠르게 경화가 종료될 수 있도록 광경화 수지의 조성에 대한 조절이 필요하다.

본 연구에서는 투명한 광경화 폴리머에 중합억제제를 첨가하여 경화깊이를 감소시키는 방법에 대한 연구를 수행하고 중합억제제가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우에 대한 경화깊이의 측정값을 제시하였다. 또한, 경화깊이 조절이 이루어진 광경화 수지를 이용하여 액속주사법과 적층식 광조형법을 통해 제조된 미세 삼차원 구조물의 예들을 제시하였다.

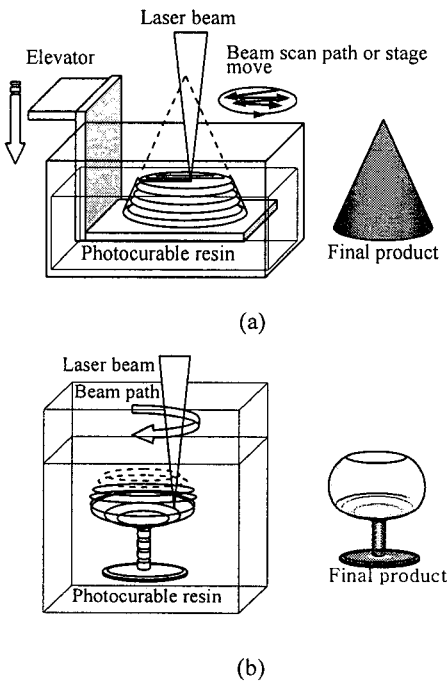


Fig. 1 Two typical methods in μ -STL to fabricate a 3-D microstructure: (a) layer-by-layer method and (b) super IH process

2. 광폴리머의 조성 조절

본 연구에 사용된 광경화성 수지 FA1260T는 442nm 파장의 헬륨 카드뮴 레이저 빛에 활성화되는 광개시제를 포함하며 국내 화학회사인 SK UCB에서 합성한 우레탄 아크릴레이트 계열의 모노머이다. FA1260T는 투명한 황갈색이며 밀도, 점도, 및 굴절률은 각각 1.11g/ml, 32℃에서 471mPa·s, 및 1.488이다. FA1260T는 Fig. 2에 나타난 것처럼 가시광 영역에서는 상대적으로 약한 흡수성을 보이고 자외선 영역에서 가장 강하게 흡수된다. 가시광 영역에서 이런 약한 흡수성을 가진 FA1260T는 액속 주사법의 사용을 가능하게 한다.

Fig. 3은 본 연구에 사용된 실험장치의 개략도이다. 실험장치는 크게 광원 및 광학요소 그리고 제어부와 피제어부로 구성되어 있으며 광원으로 사용된 헬륨 카드뮴 레이저의 경우 가우시안 모드(TEM₀₀ mode)의 레이저로 빔 직경 1.08mm, 파장 442nm이며 50배율 대물렌즈를 이용해 집속하였다. 대물렌즈는 레이저 빔이 큰 각을 가지고 매우 작게 집속될 수 있도록 하기 위해서 빔 확대기(beam expander)와 더불어 사용하였고, 레이저의 출력 제어는 ND(neutral density) 필터를 통해 제어하였다. 또한, 집속된 빔의 위치제어를 위해 x-y-z 이송계를 컴퓨터 소프트웨어와 연결하여 제어하였고, CCD 카메라를 통해 실험을 관찰할 수 있도록 하였다.

레이저 빔이 대물렌즈를 통해 광경화 수지에 조사될 때 배율이 높고 초점크기가 작을수록 경화깊이가 작을 것으로 예상되지만 중합억제제가 첨가되지 않은 FA1260T의 경우는 초점심도(본 실험에 사용된 렌즈의 경우 가우시안 빔으로 가정했을 때 약 0.9μm)가 짧은 경우에도 일단 경화된 구조물

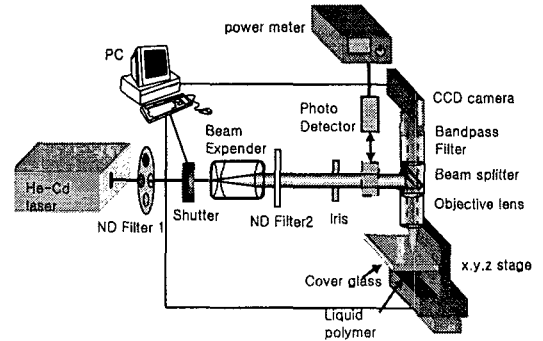


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental system

이 레이저 빔에 대해 투명하기 때문에 경화가 빔의 진행방향을 따라 계속 일어나 경화깊이가 제어하기 힘들게 된다.

FA1260T에 442nm 레이저 빛이 조사되면 광중합반응(경화반응)은 초점 근처에서 시작되어 레이저 빔의 진행방향을 따라 수지를 경화시키면서 반응이 전파된다. 광중합반응은 광자에 의해 모노머의 이중결합이 깨지면서 자유라디칼(free radical)이 생성되고 이러한 자유라디칼이 연속적으로 결합하는 체인반응(chain reaction)을 통해 폴리머를 형성하는 과정이다. 앞에서 설명한 바와 같이 중합억제제를 첨가하지 않은 경우 광중합반응은 레이저 빔의 진행방향을 따라 긴 거리로 전파되며, 종종 수지를 담은 용기의 벽에서 멈추게 된다. 다만 레이저의 출력이 충분히 작을 경우에만 경화반응이 초점 근처에서 한정되어 일어난다. 보통 광조형에서 경화깊이(D_c)는 레이저 빔의 진행방향을 따라 경화된 수지의 길이로 정의된다.

중합억제제는 광중합반응 중에 생성된 자유라

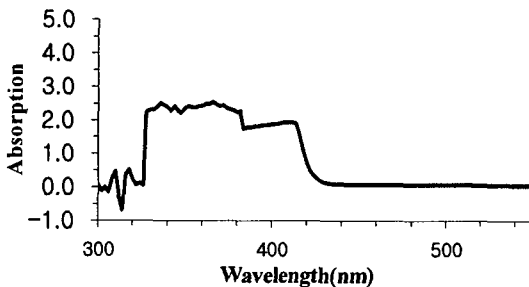


Fig. 2 Absorbance spectra of the FA1260T measured with a spectrophotometer at a scan speed of 480 nm/min

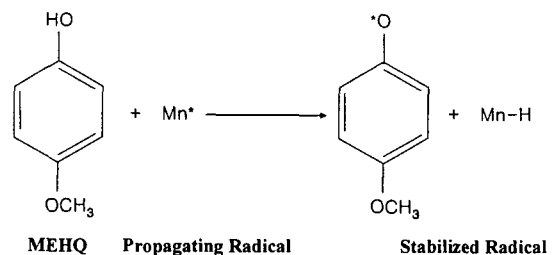


Fig. 4 Mechanism of termination of polymerization by MEHQ through free radical stabilization

디컬을 상대적으로 보다 안정적인 라디컬(stabilized radical)로 바꾸어주는 첨가제로 자유라디컬을 감소 시킴으로써 광중합반응을 종료시키는 기능을 한다. 한편, 마이크로광조형법으로 액체수지로부터 고체 부품을 생산하기 위해서는 반드시 광중합반응이 일어나야 하므로 중합억제제의 이런 기능은 기본적으로 광조형 공정에 상반되게 되는데, 본 연구에서는 중합억제제를 이용해 상반되는 두 화학반응의 균형을 잡음으로써 초점 부근에서만 경화반응이 일어나도록 시도하였다. 레이저 빛의 강도는 초점 근처에서 가장 높기 때문에 중합억제제에 의한 자유라디컬 안정화 효과를 감안하더라도 여전히 초점부에서 자유라디컬의 생성율은 가장 높게 된다.

반면, 레이저 빛의 강도가 상대적으로 낮은 초점 밖의 영역에서는 자유라디컬들의 생성율이 낮고 생성된 자유라디컬들은 중합억제제에 의한 제거효과로 인해 광중합반응이 전파되지 못하고 즉시 안정화 된다.

본 연구에서와 같은 광경화성 수지의 경화특성 최적화는 광조형법 연구에서 핵심적인 문제들 중 하나이며, 광개시제의 혼합율의 변화나 광원의 노광조건 제어 등에 관한 연구들이 보고되었다.⁷⁻¹⁰ 특히, 광조형법에서 중합억제제의 사용에 대한 연구는 일본의 Takada 등에 의해 이광자 흡수에 대해서만 보고되었을 뿐이며, 일반 광조형에서는 본 연구에서 처음 시도되었다.¹¹

본 연구에서는 중합억제제로 모노메틸에테르 하이드로퀴논(monomethylether hydroquinone, MEHQ, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$)을 사용하였다. MEHQ는 활성화된 자유라디칼에 수소를 전달하여 활성능력이 떨어지고 안정화된 라디칼로 바뀌어서 그 기능이 제거되도록 유도하는 일종의 체인전달 형식의 억제제이다. Cutie 등은 비록 마이크로광조형법을 고려한 연구는 아니지만 아크릴 계열 수지의 중합반응에서 MEHQ의 효과에 대한 결과를 보고했다.¹² Fig. 4는 MEHQ의 억제반응을 묘사하고 있으며 자유라디컬(Mn^*)이 수소를 받아들여서 안정화되는 과정을 보여준다.

3. 결과

Fig. 5(a)와 5(b)는 중합억제제 유무에 따른 FA1260T의 경화깊이에 대한 측정값을 보여준다.¹³

경화깊이는 커버그라스 위에 액체수지를 얇게 도포하고 레이저 빔을 커버그라스에 수직으로 조사하여 선을 경화시킨 후 경화된 두께를 광학현미경을 사용해 측정하였다. 광경화 수지의 경화깊이는

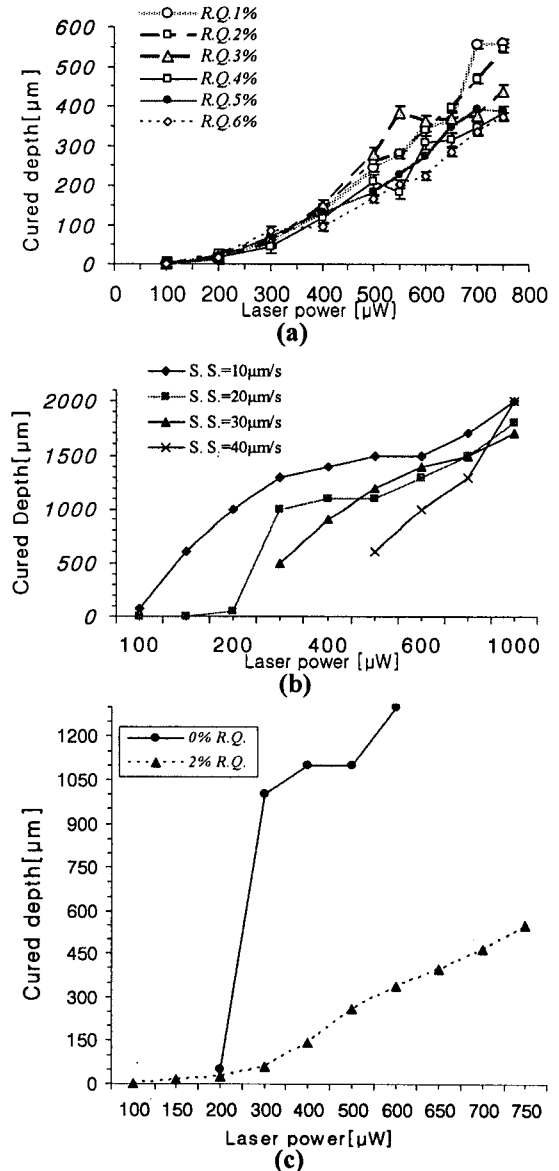


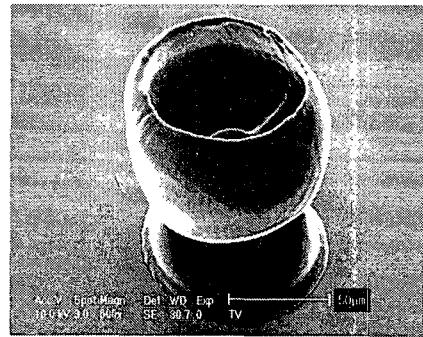
Fig. 5 Measured Dc's of the FA1260T (a) with and (b) without the radical quencher: The scan speed (v) for (a) is 20μm/s. (c) is the Dc's of the FA1260T with and without the radical quencher at the same scan speed, 20μm/s.

중합억제제를 사용했을 때 실질적으로 상당히 크게 감소하였다. 중합억제제를 사용하지 않았을 경우 최소 경화깊이는 Fig. 5(b)에서 레이저 출력 200 μ W와 이송속도 20 μ m/s에서 약 50 μ m였으나, 중합억제제 사용시 경화깊이는 레이저 출력 100 μ W와 이송속도 20 μ m/s 그리고 중합억제제 농도 1%에서 약 1 μ m정도로 작아졌다. Fig. 5(c)는 이송속도 20 μ m/s에서 레이저 출력에 따른 중합억제제의 유무의 결과를 비교하기 위해 Fig 5(a)와 5(b)에서 데이터를 추출하여 비교한 것이다. 결과를 통해서 알 수 있듯이 중합억제제에 따른 결과가 확연히 차이남을 알 수 있다. 그러나 1 μ m 내외의 구조물의 경우 구조물 강도가 너무 약하여 쉽게 파손되므로 실제 샘플링(sampling)은 불가능하였다. 광조형을 통해 경화된 최종 구조물을 확보하는 샘플링은 에탄올을 이용하여 아직 경화되지 않은 수지를 씻어냄으로 이루어진다. 중합억제제를 사용했을 때 샘플링이 가능했던 최소 경화깊이는 약 14 μ m로 이것은 중합억제제를 넣지 않았을 경우에 비해 거의 삼분의 일로 감소한 크기이다. 더욱이 중합억제제를 포함한 수지의 경화깊이는 레이저 빔의 출력에 따라 거의 선형적으로 증가하였는데, 이는 제조공정의 제어를 용이하게 하며 구조물 크기를 예측하는데 매우 중요하다. 반면에 중합억제제가 포함되지 않은 수지의 경화깊이는 레이저 출력에 대해 갑작스러운 증가를 보이며 매우 불안정한 경화 결과를 가져올 수 있다.

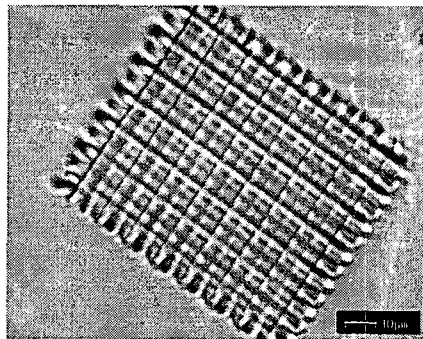
Fig. 6(a)는 중합억제제를 이용하여 경화특성을 조절한 FA1260T를 가지고 액속주사법을 사용하여 제조된 삼차원 미세구조물로서 경화특성을 변화시킨 수지를 통해 단면이 변하는 완벽한 삼차원 미세 구조물의 제조가 가능하다는 사실을 증명한다. Fig. 6(b)는 또한 경화특성이 바뀐 수지를 사용해 높은 정밀도의 삼차원 구조물을 제조한 예로써 이격자구조의 선 간격은 약 5 μ m에 불과하며, 레이저가 조사되어 경화된 선의 폭은 약 2 μ m, 깊이방향 두께는 약 6 μ m정도이다.

중합억제제를 통해 경화특성을 조절한 광경화 수지는 액속주사법 뿐 아니라 적층식 광조형법에서도 보다 효과적으로 활용이 가능하다. 적층식 광조형법의 경우 1절에서 설명한 바와 같이 수지의 점도가 작아야만 한다. 따라서 본 연구에서는 수지의 점도를 줄이기 위해 유기용매인 피-자일렌(p-xylene, C₈H₁₀, 무게기준 30%농도)을 혼합하였다. 그

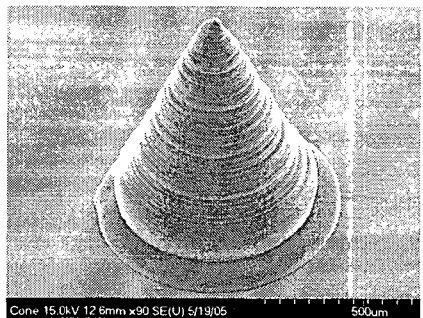
결과 수지의 점도는 온도 30.5 $^{\circ}$ C에서 289.5mPa·s부터 29.3mPa·s로 약 십분의 일로 떨어졌다. Fig. 6(c)는 유기용매와 중합억제제를 혼합하여 경화특성을 변화시킨 FA1260T를 이용한 삼차원 미세구조물의 제조 예이다. Fig. 6(c)의 구조물 가공시 각 높이에서의 단면은 한번의 노출로 한꺼번에 경화되었고, 이를 위해 디지털마이크로미러소자(digital micromirror device (DMDTM), Texas Instruments)를 이



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Examples of the 3-D microstructures fabricated using the super-IH process, (a) and (b), and the layer-by-layer method, (c)

용하여 각 단면의 마스크 패턴을 생성하였으며 각 층의 두께는 10 μ m, 전체 층수는 100층이며, 노광 조건은 수지 온도 30.5 $^{\circ}$ C에서 자외선 램프를 광원으로 6.8mW/cm² 출력에 각층을 한번의 광원조사로 경화시킴으로써 가공시간을 단축시켰다. 이상의 결과는 중합억제제를 이용한 광경화 수지의 중합반응 제어를 통해 마이크로광조형 구조물의 정밀도를 향상시킬 수 있음을 보여준다.

4. 결론

마이크로광조형법을 이용한 미세구조물 제조시 형상 정밀도 향상이 궁극적인 목표가 되는 경화깊이 제어를 위해 광원의 파장 변경이나 광경화 수지의 재료 혼합을 변화 또는 광학 부품을 이용한 초점심도 조절 등과 같은 여러 방법들 중 광경화 수지인 FA1260T의 깊이방향 경화특성을 중합억제제의 첨가를 통해 조절하였다. 경화특성 조절이 이루어진 수지를 이용해 제조된 삼차원 구조물의 정밀도는 중합억제제를 첨가하지 않았을 때 보다 향상되었으며 중합억제제의 사용은 다른 종류의 광경화 수지에 대해서도 효과적인 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(D00108)

참고문헌

- Ikuta, K. and Hirowatari, K., "Real three dimensional microfabrication using stereo lithography and metal molding," Proc. IEEE MEMS, pp. 42-47, 1993.
- Katagi, T. and Nakajima, N., "Photoforming applied to fine machining," Proc. IEEE MEMS, pp. 173-178, 1993.
- Zhang, X., Jiang, X. N. and Sun, C., "Microstereolithography of polymeric and ceramic microstructures," Sensors and Actuators A: physical, Vol. 77, pp. 149-156, 1999.
- Ikuta, K., Maruo, S. and Kojima, S., "New microstereolithography for freely moved 3D micro structure-super IH process with submicron resolution," Proc. IEEE MEMS, pp. 290-295, 1998.
- Maruo, S., Ikuta, K. and Korogi, H., "Submicron manipulation tools driven by light in a liquid," Appl. Phys. Lett., Vol. 82, pp. 133-135, 2003.
- Kawata, S. and Sun, H. B., "Two-photon photopolymerization as a tool for making micro-devices," Appl. Surf. Sci., Vol. 208-209, pp. 153-158, 2003.
- Conrad, P. G., Nishimura, P. T., Aherne, D., Schwartz, B. J., Wu, D., Fang, N., Zhang, X., Roberts, J. and Sha, K. J., "Functional Molecularly Imprinted Polymer Microstructures Fabricated Using Microstereolithography," Adv. Mater., Vol. 15, No. 18, pp. 1541-1544, 2003.
- Kuebler, S. M., Rumi, M., Watanabe, T., Braun, K., Cumpston, B. H., Heikal, A. A., Erskine, L. L., Thayumanavan, S., Barlow, S., Marder, S. and Perry, J. W., "Optimizing Two-Photon Initiators and Exposure conditions for Three-Dimensional Lithographic Microfabrication," J. Photopolym. Sci. Tech., Vol. 14, No. 4, pp. 657-668, 2001.
- Farsari, M., Huang, S., Young, R. C. D., Heywood, M. I., Morrell, P. J. B. and Charwin, C. R., "Four-wave mixing studies of UV curable resins for microstereolithography," J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 115, pp. 81-87, 1998.
- Sun, H. B. and Kawata, S., "Two-Photon Laser Precision Microfabrication and Its Applications to Micro-Nano Devices and Systems," J. Lightwave Tech., Vol. 21, No. 3, pp. 624-633, 2003.
- Takada, K., Sun, H. B. and Kawata, S., "Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization based laser nanowriting," Appl. Phys. Lett., Vol. 86, pp. 071122, 2005.
- Cutie, S. S., Henton, D. E., Powell, C., Reim, R. E., Smith, R. B. and Staples, T. L., "The Effect of MEHQ on the Polymerization of Acrylic Acid in the Preparation of Superabsorbent Gels," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 64, pp. 577-589, 1997.
- Jung, D. J., Kim, S. H. and Jeong, S. H., "Shape accuracy and curing characteristics of photopolymer during fabrication of three-dimensional microstructures using microstereolithography," J. of KSPE, Vol. 21, No. 1, pp. 46-50, 2004.