

# 펄스레이저 ablation 방법을 이용한 2중광자 흡수율 결정

## Determination of two-photon absorption coefficient using fs-laser ablation

남정림,<sup>(1),(2)</sup> 김창호,<sup>(1),(3)</sup> 정세채,<sup>(1)</sup> 임기수,<sup>(2)</sup> 전승준<sup>(3)</sup>, 조봉래<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>한국표준과학연구원 광기술표준부, <sup>(2)</sup>충북대학교 물리학과, <sup>(3)</sup>고려대학교 화학과

### I. 서론

이광자 흡수 현상은 대부분의 물질에서 관찰되는 단일광자 흡수 현상에서와 같이 강한 laser beam을 물질에 조사할 때, 바닥상태에서 한 개의 광자를 흡수하여 여기상태가 되고 이들의 상태가 발광성 혹은 비발광성 이완 과정을 통하여 다시 바닥상태로 되돌아오는 것과는 달리, 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 여기상태가 되고 여기상태에서 이완하여 에너지를 잃은 때 나타나는 다중광자의 흡수 현상을 의미한다 (그림 1) 이러한 이광자 흡수 현상은 주요한 비선형 광학 현상중 하나로써, 최근의 생물학적인 분야에서 살아있는 상태 하에서 세포 생물학을 연구하는데 있어서 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대되어 많은 관심을 불러일으키고 있다 또한 이러한 이광자 흡수 현상은 레이저를 기반한 초미세 공정을 수행할 있어서 더 향상된 공정 정밀도 및 공정에 필요한 레이저 파워를 현격하게 줄일 수 있을 것으로 기대되어 많은 연구가 진행되고 있는 분야이기도 하다 한편 이러한 이광자 흡수 현상을 나타내는 물질의 이광자 흡수율을 실험적으로 내제하는 불확도를 완전히 제거할 수 있는 방법이 잘 알려져 있지 않다 그렇지만 일반적으로 지금까지 이광자 흡수율 측정방법으로는 비선형 투과법(nonlinear transmissivity)[1], Z-스캔(scan)법[2] 및 상대적인 이광자 형광을 측정하는 이광자 형광법(two-photon fluorescence)[3]등이 알려져 있다

본고에서는 이광자 흡수 dye가 도핑된 polymer system을 femtosecond laser을 사용한 효과적인 laser ablation을 통해, 이광자 흡수율을 결정하고자 한다 이미 doped polymer system의 laser ablation에 관한 연구[4, 5]가 행해져 왔으나, 이는 대부분 공정 전후의 공정 현상에 관한 측정 및 공정이 일어나는 과정에 대한 연구가 주로 이루어졌으며, 체계적으로 이광자 흡수율을 측정할 목적으로 dopant의 농도변화에 따른 체계적인 ablation은 연구되지 않았다 본 연구에서는 laser intensity와 dopant density를 변수로 하는 새로운 이광자 흡수율 측정 기술을 제안하고 제안된 측정 기술을 이용하여 최근에 발표된 새로운 doner-accepter 형태의 화학 분자에서의 이광자 흡수율을 결정 하고자 한다

dopant로 사용한 dye[6]는 매우 큰 이광자 흡수율을 갖는 물질로, 기존에 측정된 이광자 흡수율은 표 1 [7]에 나타나 있다 각 dye의 전체 시료명은 2,5-Dicyano-1,4-bis-[2-(4-(diphenylamino)phenyl)vinyl]benzene 이고 약자로 1a라고 하겠고, N,N-Bis-(4-[2,5-dicyano-4-(p-phenylaminostyryl)styryl]phenyl)aniline 은 약자로 2a 그리고 N,N,N-Tris-(4-[2,5-dicyano-4-(p-diphenylaminostyryl)styryl]phenyl)amine 은 약자로 3a라고 하겠다 dye의 구조는 그림 2와 같고, 1a를 단위체로 2a, 3a가 다중가지구조를 하고 있다

### II. 실험방법

sample은 5 wt%의 toluene-PMMA (Aldrich, Mw = 120,000)용액에 dye를 넣어 만든 후, 같은 toluene-PMMA 용액을 첨가해 희석시키는 방법으로, dye 농도를 4E-3 M에서 0 M까지 만든다 각각의 희석시킨 용액은 30 분간 magnetic bar로 휘젓는다 film은 만든 용액을 slide glass에 2000 rpm의 속도로 4 초동안 스핀코팅 (HANA 100s) 하고, air oven으로 80°C에서 2시간 동안 건조하는 방법으로 만들었다 film 두께는 AFM을 써서 250nm로 측정됐다 기판으로 사용한 slide glass(76 mm × 26 mm, 1mm thickness, Knittel Glaser, Germany)는 3등분해서 에탄올, 메탄올로 세척하고, 초음파 세척 후 80°C의 air oven에서 건조시켜서 사용했다

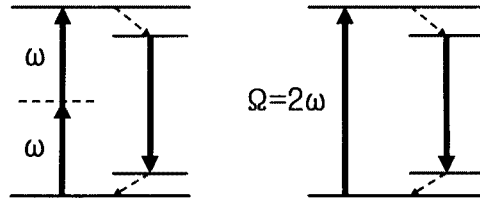


그림 1 이광자 흡수 현상 및 단일광자 흡수 현상

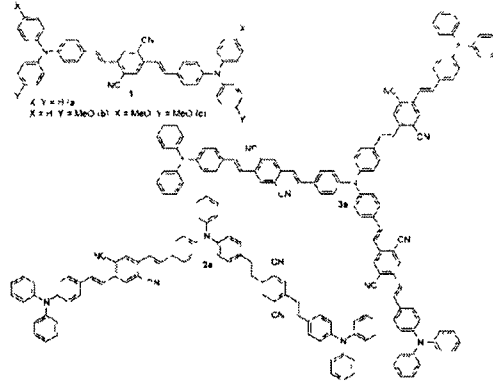


그림 2 Chemical structure of 1a, 2a and 3a [6]

광원은 펨토초 T1 sapphire laser system (Quantronix, pulse duration 150 fs, wavelength 800 nm, repetition rate 1 kHz) [8]을 썼고, laser output은 galvanometer (Scanlab AG, Germany)로 들어가서 interface board (Scanlab AG, Germany)와 컴퓨터에 의해 조절되었다 shutter는 scanner와 synchronize 돼서 레이저 노출을 조절했다 laser power는 variable neutral density filter (Sigma Koich, Japan)을 사용하여 조절했다 laser output이 scanner에 들어가기 전의 beam size는 6 mm였다 초점을 맞추기 위해 사용한 telecentric lens (Sill optics, Germany)의 초점 거리는 129 mm이다 실험은 dye가 도핑된 PMMA film에 laser power와 dye density별로 one pulse spot을 가공해서 실험했다

### III. 결과 및 고찰

가우시안 모양의 laser의 출력은  $1/e^2$ -beam 반경을  $\omega_0$ , laser에 의해 가공된 ablated area diameter를 D, 최대 laser fluence를  $\phi_0$ 라 할 때 다음과 같은 관계를 만족한다[9]

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}}\right) \quad (1)$$

$\phi_{th}$ 는 물질 표면의 ablation threshold이다 최대 laser fluence  $\phi_0$ 는

$$\phi_0 = \frac{P}{R} \frac{1}{\pi\omega_0^2} \quad (2)$$

으로 계산할 수 있다 여기서 P는 laser power이고, R은 repetition rate이다 focal beam diameter  $\omega_0$ 는

$$\omega_0 = \frac{2\lambda f}{\pi d} \quad (3)$$

같이 계산하면 22  $\mu\text{m}$ 이다 여기서  $\lambda$ 는 laser 파장,  $f$ 는 초점 거리,  $d$ 는 입사 laser beam size이다

농도 4E-3M의 3a가 도핑된 PMMA film에서 laser fluence에 따른 표면 변화를 보면, 그림 3와 같다 그림 3-(a)를 보면,  $\phi_{th}$ 이하에서 표면이 부풀어 오르는 걸 볼 수 있다 이는 열적 혹은 비 열적 효과에

측정 방법		dye 농도 범위	여기파장	$\sigma_2^a$ 1a	$\sigma_2^a$ 2a	$\sigma_2^a$ 3a
레이저 ablation법	펄스초 단일펄스	0 M~4E-3 M	800 nm	(1 0)	(2 3)	(3 9)
흡수측정방법(THF)	펄스-프로브	5E-3M	800nm(펄스) 840m(프로브)	0.55(1 0)	1.43(2 6)	2.59(4 7)
형광측정방법(Tol)	펄스초 <sup>b</sup> 76MHz	1E-5M	800nm	24.9(1 0)	62.0(2 5)	79.0(3 2)
	펄스초 <sup>c</sup> 1kHz	5E-6M~1E-5M	800nm	39.6(1 0)	119(3 0)	168(4 2)
	나노초 <sup>d</sup>	5E-6M~1E-5M	800nm	20.0(1 0)	41.1(2 1)	76.6(3 8)

표 1 기준에 발표된 a 시리즈의 펄스초 이광자 흡수를 측정 결과 비교[7] (a 이광자 흡수율  $\sigma_2^a$ 의 단위는  $1 \times 10^{-21} \text{ cm}^4/\text{CW}$ 를 포함한다 b 76MHz 반복률, 767nm~818nm,  $\tau=180\text{fs}$ , c 1kHz, 740nm~1020nm, 160~180fs, d 10Hz, 5ns 이광자 형광법)

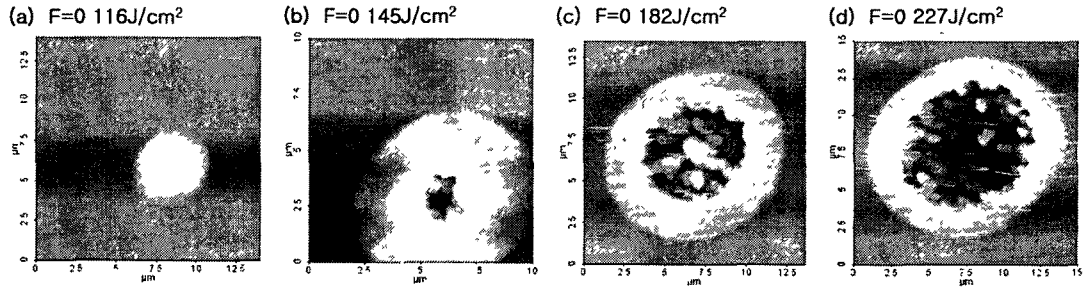


그림 3 농도 4E-3M의 3a가 도핑된 PMMA film의 표면 morphology (a)는  $\phi_{th}(=0.134 \text{ J/cm}^2)$ 보다 작을 때, (b)는  $\phi_{th}$ 과 비슷할 때, (c)와 (d)는  $\phi_{th}$ 보다 클 때

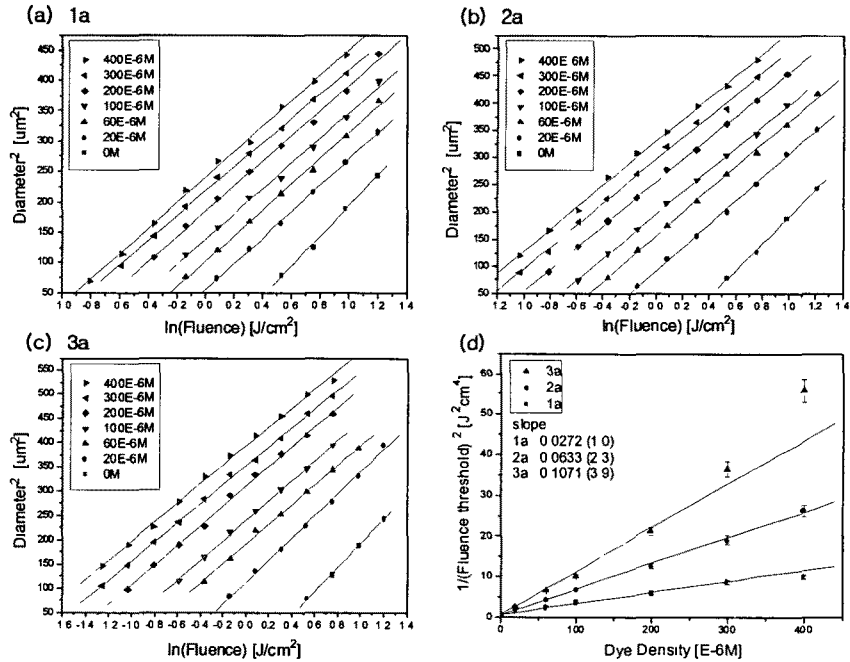


그림 4 (a), (b), (c)는 각각 1a, 2a, 3a 염료가 도핑된 PMMA film의 염료 농도 0 M~4E-3 M마다의 fluence별로 식각이 일어난 면적에 대한 그래프 (d)는 (a), (b), (c)로부터 얻은 fluence threshold값과 염료 농도에 대한 그래프

의해 polymer 내에서 생겨난 fragments 때문에 부풀어 오르는 것으로, 일반적인 현상으로 보고된 바 있다[10, 11] laser fluence가  $\phi_{th}$ 와 비슷해지면 표면에 구멍이 생기기 시작하고, laser fluence가 더 커지면 film이 파여진다 ablation이 일어난 표면에는 약 1  $\mu\text{m}$  크기의 polymer fragments가 생겼다

각각의 ablated area 직경을 제외한 값  $D^2$ 와 laser fluence의 로그함수는 그림 4-(a), (b), (c)에서 보듯이 선형곡선을 이룬다 각 곡선으로부터 식 (1)을 써서  $\phi_{th}$ 를 구할 수 있다 dye의 종류와 dye density에 따라  $\phi_{th}$ 의 관계를 그래프로 그리면, 그림 4-(d)와 같이 dye density가  $1/\phi_{th}^2$ 에 비례한다 이러한 그래프의 기울기는 간단한 모델에 의하여 이광자 흡수율과 비례한다는 것을 알 수 있다 따라서 여기서 기울기가 크다는 것은 이광자 흡수율이 크다는 것을 의미하고, 이미 발표된 논문(표 1)[7]에서도 1a 보다는 2a, 2a 보다는 3a가 더 큰 이광자 흡수율을 가지는 것으로 추정되어, 이 실험과 결과가 일치한다 또한 그림 4-(d)에서 각 dye들에서 얻어진 기울기 값의 비율이 표 1에서 이광자 흡수율  $\sigma_2$ 의 평균 비율과 거의 같다 따라서 PMMA film에 도핑된 dye의 이광자 흡수율이 알려진 참고 물질이 있을 경우, 이와 같은 방법으로 참고 물질과의 비를 통해 이광자 흡수율을 상대적으로 측정할 수 있다

#### IV. 결론

dye가 도핑된 PMMA film의 single shot pulsed laser ablation을 dye density와 laser fluence에 따라 실험해보았다 ablated area는 laser fluence와 로그함수 관계를 이루었고, fluence threshold는 dye density가 클수록, 다중가지구조를 가진 dye일수록 작은 값을 가졌다 dye density는 fluence threshold 제공의 역에 비례하고, 이때의 기울기와 참고물질을 통해 상대적으로 dye의 이광자 흡수율을 측정할 수 있다 특히 고체상인 PMMA 매트릭스 내에서 얻어진 각각의 염료 시약들에 대한 이광자 흡수율의 상대적인 비율이 액체상에서 측정되어진 결과와 잘 일치하는 것은 확인 할 수 있었다 이러한 연구 결과는 향후 세포막과 같은 lipid 및 타 물질에 이광자 흡수 염료를 고정하고 이를 응용하여 진단에 필요한 측정 기술 개발 및 타겟팅 된 세포만을 선택적으로 손상을 입히는 등의 레이저 공정 기술을 연구하는데 연구를 수행함에 있어서 그 중요성이 있다고 판단된다

#### V. 참고문헌

- [1] G S He, L Yuan, N Cheng, J D Bhawalkar, P N Prasad, L L Brott, S J Clarson, B A Reinhardt, *J Opt. Soc. Am. B* **1997**, 14, 1079
- [2] M Sheik-Bahae, A A Said, T-H Wei, D J Hagan, E W V Strylan, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1990**, 26, 760
- [3] M Rumi, J E Ehrlich, A A Heikal, J W Perry, S Barlow, Z, Hu, D McCord-Maughon, T C Parker, H Rockel, S Thayumanavan, S R Marder, D Beljonne, J-L Bredas *J Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9500
- [4] Jun Wang, Hiroyuki Niino, Akira Yabe *Jpn. J Appl* **1999**, 38, 871-876
- [5] J Kruger, S Martin, H Madebach, L Urech, T Lippert, A Wokaun, W Kautek *Appl Surf Sci* **2005**, 247, 406-411
- [6] Jun Yoo, Si Kyung Yang, Mi-Yun Jeoung, Hyun Cheol Ahn, Seung-Joon Jeon, Bong Rae Cho *Org Lett* **2003**, 5, 645-648
- [7] 김창호, Measurement of two photon absorption cross section using femto-second laser (고려대학교 박사학위 논문, **2004**)
- [8] Eom, H S, Jeoung, S C, Kim, D, Ha, J-H, Kim, Y-R *J Phys Chem. A* **1997**, 101, 3661
- [9] S Baudach, J Bonse, J Kruger, W Kautek *Appl Surf Sci* **2000**, 154-155, 555-560
- [10] Duy Pham, Livia Tonge, Jinan Cao, Jon Wright, Micheal Papiernik, Erol Harvey, Dan Nicoau *Smart Mater Struct* **2002**, 11, 668-674
- [11] D Bauerle, M Himmelbauer, E Arenholz *J Photochem. Photobio A* **1997**, 106, 27-30