

## 펨토초 레이저를 이용한 폴리머 박막 재료 초미세 공정에 관한 연구

정세채\* (한국표준과학연구원 전략기술연구부)

### Investigation on Femtosecond Laser Processing of Polymeric Thin Films

S. C. Jeoung (Korea Research Institute of Standards and Science, Division of Advanced Technology)

#### ABSTRACT

Two-photon absorption coefficient of a series of dyes in polymer thin films was determined by measuring the femtosecond laser ablation threshold. The threshold value of polymeric thin films decreased gradually when the dopant increased. The two-photon absorption coefficient of the dye molecules dispersed in the polymer film was estimated by using the theoretical relationship between the ablation threshold of the blended polymeric thin films and the dye concentration. The relative values of two-photon absorption cross-section are in good agreement with those measured in solution. On the other hand, the absolute values are smaller than the latter.

**Key Words** : Femtosecond laser (펨토초 레이저), Polymeric thin films(폴리머 박막), doping(도핑), two-photon absorption coefficient (이중광자흡수계수)

#### 1. 서론

이광자 흡수 현상은 대부분의 물질에서 관찰되는 단일광자 흡수 현상에서와 같이 강한 laser beam을 물질에 조사할 때, 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 여기상태가 되는 현상을 의미한다. 이러한 이광자 흡수 현상은 주요한 비선형 광학 현상중 하나로서, 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 수행함에 있어서 더 향상된 공정 정밀도 및 공정에 필요한 레이저 파워를 현격하게 줄일 수 있을 것으로 기대되어 많은 연구가 진행되고 있는 분야이기도 하다. 일반적으로 지금까지 이광자 흡수율 측정방법으로는 비선형 투과법(nonlinear transmissivity), Z-스캔(scan)법 및 상대적인 이광자 형광을 측정하는 이광자 형광법(two-photon fluorescence)등이 알려져 있다. 그렇지만 이러한 방법은 이광자 흡수 현상을 나타내는 물질의 이광자 흡수율을 직접적으로 정확하게 측정하는 방법으로는 너무 큰 실험적 오차를 포함하고 있으며, 이들간의 측정치 또한 매우 큰 차이를 보여주고 있다. 특히 폴리머 매트릭스와 같은 고체상에서의 측정기술을 더욱이 잘 알려져 있지 않다.

본고에서는 이광자 흡수 dye가 도핑된 폴리머 막층을 femtosecond laser ablation을 통해, 이광자 흡

수율을 결정할 수 있는 새로운 측정 기술 개발에 관한 것이다. 한편 doped polymer system의 laser ablation에 관한 연구[1]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 donor-accepter 형태의 화학 분자에서의 이광자 흡수율을 결정하고자 한다.

#### 2. 실험방법

sample은 5 wt%의 toluene-PMMA 용액에 dye를 넣어 만든 후, 같은 toluene-PMMA 용액을 첨가해 희석시키는 방법으로 만든다. 이를 이용하여 스핀 코팅 방법으로 thin film을 만들었으며 film 두께는 AFM을 써서 250nm로 측정됐다. 공정 광원은 펨토초 Ti: sapphire laser system (Quantronix, pulse duration 150 fs, wavelength 800 nm, repetition rate 1 kHz) [2]을 썼고, laser output은 galvanometer (Scanlab AG, Germany)로 들어가서 interface board (Scanlab AG, Germany)와 컴퓨터에 의해 조절되었다.

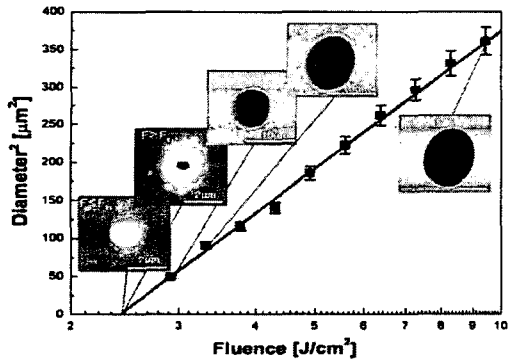


fig. 1 Squared diameter  $2D$  of the ablated area of pure PMMA thin films as a function of laser fluence. The insets show the changes in the morphology of the film surface at five different laser fluences. The film thickness is 250 nm.

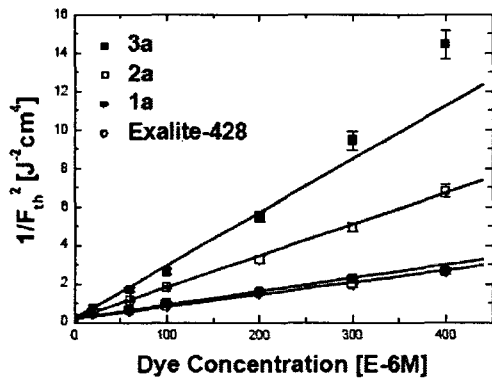


fig. 2 Plots of  $1/F_{th}$  against the dye concentration in PMMA thin films. Exalite-428 (open circles), 1a (closed circles), 2a (open square) and 3a (closed square). The data are fitted to straight lines by the least square method by assuming that the intercepts are constant.

### 3. 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[3].

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

$\phi_{th}$ 는 물질 표면의 ablation threshold이다.

농도 4E-3M의 3a가 도핑된 PMMA film에서 laser fluence에 따른 표면 변화를 보면, 그림 1과 같다. 일반적으로  $\phi_{th}$  이하에서 열적 혹은 비 열적 효

과에 의해 polymer 내에서 생겨난 fragments 때문에 단위 부피당 분자수 증가에 따라 폴리머 막이 부풀어 오르는 현상으로 보고 된 바 있다[4,5]. laser fluence가  $\phi_{th}$ 와 비슷해지면 표면에 구멍이 생기기 시작하고, laser fluence가 더 커지면 film이 파여진다. 한편 측정된 결과로부터 식 (1)을 써서  $\phi_{th}$ 를 구할 수 있다. dye의 종류와 dye density에 따라  $\phi_{th}$ 의 관계를 그래프로 그리면, 그림 2와 같이 dye density가  $1/\phi_{th}^2$ 에 비례한다. 이러한 그래프의 기울기는 간단한 수학적 모델에 의하여 이광자 흡수율과 비례한다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 참고 물질과의 측정값의 비를 비교함으로써 이광자 흡수율을 상대적으로 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.

### 후기

본 연구는 산업자원부 지원사업의 일환으로 수행되었음을 밝힌다.

### 참고문헌

- [1] J. Krüger, S. Martin, H. Mädebach, L. Urech, T. Lippert, A. Wokaun, W. Kautek Appl. Surf. Sci. 2005, 247, 406-411.
- [2] M.A.Seo, D. S. Kim, H.S.Kim, S.C. Jeoung, Optics Express 2006, in press.
- [3] S. Baudach, J. Bonse, J. Krüger, W. Kautek Appl. Surf. Sci. 2000, 154-155, 555-560.
- [4] Duy Pham, Livia Tonge, Jinan Cao, Jon Wright, Micheal Papiernik, Erol Harvey, Dan Nicoau Smart Mater. Struct. 2002, 11, 668-674.
- [5] D. Bäuerle, M. Himmelbauer, E. Arenholz J. Photochem. Photobio. A. 1997, 106, 27-30.