

1. 서론

1960년대 레이저가 개발된 이래로 물질에 강한 레이저를 조사할 때 발생하는 물질과 빛과의 비선형적인 응답 현상(비선형 광학 현상)은 과학기술 분야에서 많은 관심을 불러 일으켜 왔다. 특히 비선형 광학현상 중에서 이차 또는 삼차 조화파 발생, Kerr 효과, Pokel 효과 등이 유기물 및 고분자에서 관찰됨에 따라 이들 물질을 광통신 분야나 광정보 저장분야에서 주목받고 있으며, 최근 들어 3차 비선형광학 특성에 속하는 이광자 흡수(two-photon absorption: TPA) 현상이 π -전자 공액구조와 전자 주계/받계를 조합하여 분자를 설계한 유기물에서 측정되어 발표됨에 따라 이 현상이 광자공학 분야에 크게 활용될 것으로 기대되고 있다.

유기물질로부터 이광자 흡수 효율과 분자 구조와의 상관관계를 밝혀내려는 연구들이 시도되고 있다. 본고에서는 물질의 극성과 구조적 차이에 의한 이광자 흡수 현상과의 관계를 소개하고 이를 이용한 3차원 미세 조형물 제작을 비롯한 가능한 응용분야에 관하여 간략히 언급하고자 한다.

2. 이광자 흡수 현상

거시계에서 물질에 전장 E 를 가할 때 유도되는 전기 분극은 식(1)로 표현된다.

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad \text{식(1)}$$

특집 ─ New Optical Materials(II)

고효율 이광자 흡수 물질 및 응용

조남철, 박진순, 이광섭*

이광자 흡수 현상은 분자가 가상의 전이 상태를 통하여 약 10^{15} 초 이내에 두개의 광자를 동시에 흡수함으로써 여기 상태로 되고 입사된 빛보다 더 짧은 파장의 빛을 내면서 바닥상태로 돌아오는 현상이다. 이러한 이광자 흡수 현상은 1931년에 Göppert-Meyer에 의해 예견된 이래로⁽¹⁾ 1961년에 Kaiser와 Garret이 $\text{CaF}_2:\text{Eu}^+$ 결정에서 실험적으로 관찰하게 되었으며⁽²⁾, 이후 다양한 고효율 이광자 물질들이 개발되어 이들 소재를 이용한 광세기 제한⁽³⁾, 레이징^(4,5), 광정보저장^(6,7), 미세 조형물 제작^(8,9) 등의 다양한 분야에 응용이 되고 있다.

초창기의 연구에서는 potassium diphosphate(KDP), lithium niobate(LiNbO_3)와 같은 무기 단결정에서 이광자 흡수 현상이 연구되었으나, 유기물질이 이들보다 더 빠른 응답속도와 가공성을 지니기 때문에 현재는 무기물에 비하여 유기물에 더 높은 관심을 보이고 있고, 다양한

위 식에서 $\chi^{(i)}$ 는 각 차수의 비선형 감수율을 나타내며 삼차 비선형 감수율 $\chi^{(3)}$ 은 물질의 비선형 굴절률($\chi^{(3)\text{real}}$)과 비선형 흡수율($\chi^{(3)\text{imag}}$)의 합이 된다. 여기서 이광자 흡수는 삼차 비선형 감수율의 비선형 흡수와 관계되어 있고 이를 식(2)로 나타낼 수 있다.

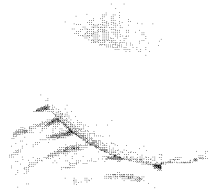
$$\frac{dW}{dt} = \frac{8\pi^2 h \nu^2}{n^2 c^2} I^2 \text{Im}(X^{(3)}) \quad \text{식(2)}$$

여기서 n 은 굴절률, c 는 광속을 의미하고 ω 는 입사빛의 파수이다. 이광자 흡수 효율은 σ_2 로 나타낼 수 있고 식(3)과 같다.

$$\frac{dn_{\text{photo}}}{dt} = \sigma_2 N F^2 \quad \text{식(3)}$$

여기서 dn_{photo}/dt 는 단위 시간당 흡수된 광자의 수이

* 한남대학교 신소재공학과
대전시 대덕구 오정동 133 번지 E-mail: kslee@hannam.ac.kr



고 N 은 분자의 밀도이다. 그리고 $dW/dt = dn_{photon}/dt$ 의 관계에서 식(3)은 식(4)로 변환된다.

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 h \nu^2}{n^2 c^2} \text{Im}(X^{(3)}) \quad \text{식(4)}$$

또한 분자 이광자 흡수계수(β cm/GW)와 이광자 흡수 횡단면값(σ_2)은 식(5)로 나타낼 수 있다.

$$\beta = \sigma_2 N_o = \sigma_2 N_A d_o \times 10^{-3} \quad \text{식(5)}$$

이때 N_o 는 분자 밀도, N_A 는 아보가드로 수, d_o 는 농도이다. 또한 분자의 이광자 흡수 횡단면 값은 광자에너지($h\nu$)를 σ_2 에 곱한 값으로 나타낼 수 있고 이 값이 물질의 이광자 흡수 효율을 나타내는 기준으로 제시된다. 이광자 흡수에는 두 가지 메커니즘이 있는데 하나는 sequential 이광자 흡수현상이고 또 다른 하나는 simultaneous 이광자 흡수현상이다^[10]. 전자는 흡수종의 여기상태가 실제 전이상태를 포함한다. 첫 번째 여기상태는 첫 번째 광자의 흡수에 의해서 채워지며 그 생존시간은 일반적으로 $10^{-4} \sim 10^{-9}$ 초이고 이 상태에서 두 번째 광자가 흡수된다. 또 다른 메커니즘은 실제 전이상태가 없고, 첫 번째 광자에 의한 가상의 전이상태가 형성된다. 만약 둘째 광자가 가상의 전이상태(약 10^{-15} 초)에 들어오면 그것은 흡수된다. 그러므로 후자의 메커니즘을 위해서는 더 높은 세기의 빛이 필요함이 명백하며 일반적으로 펄초 레이저로 가능하다. 이광자 흡수의 경우 각각의 광자는 두 에너지 준위사이의 에너지 갭의 절반에 해당한다. 이 후 방출되는 광자의 에너지는 입사된 광자의 약 두 배에 해당하며 이것이 이광자 흡수가 갖는 가장 큰 장점이다.

이광자 흡수 횡단면값을 측정하는 방법은 비선형 투과법, 상대 형광법, z-스캔법 등이 있다. 이들 방법 중 비교적 널리 이용되는 상대형광법에 대하여 간단히 언급한다. 측정 장비의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 이 방법에서 이광자 흡수 횡단면 계수(σ_2)는 다음의 식(6)에 따라 결정된다.

$$\sigma_2 = \frac{S_s \eta_r \phi_r C_r}{S_r \eta_s \phi_s C_s} \sigma_r \quad \text{식(6)}$$

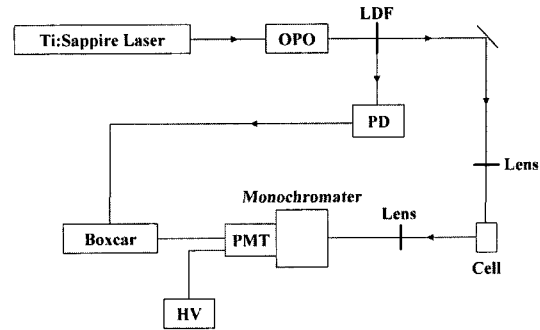


Figure 1. Schematics of experimental arrangement for measuring σ_2 values by the up-converted fluorescence emission method.

여기서 아래첨자 s와 r은 실험시료와 기준시료를 각각 나타내며, S 는 광증배관(PMT)으로부터 얻어진 이광자 형광의 세기이다. 그리고 η 와 ϕ 는 각각 형광 효율 및 형광 양자 수득율을 나타내며, C 는 용액상태에서의 분자밀도이다. 또한 σ_r 는 fluorescein나 Rodamine B와 같은 기준 시료의 이광자 흡수 계수를 나타낸다. 일반적으로 측정된 2 값은 수십에서 수만 GM($1GM = 1.0 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{sec} \cdot \text{photon}^{-1}$)에 해당한다.

3. 유기 이광자 흡수 물질

Rapp과 Rentzepis는 1971년에 이광자 흡수에 의하여 유도된 형광을 Rodamine G와 Rodamine B에서 관찰하였고^[11,12], 이어 Rentzepis에 의해 이광자 흡수 현상이 3D 정보저장 분야에 쓰일 수 있음이 보여 주었다^[13]. 이광자 흡수 현상이 단일광자 흡수에 비해 가지는 장점은, 장파장의 빛을 사용함으로써 물질이나 생체 피부조직에 대한 투과성이 월등히 높다는 것이다. 이것은 미세조형물 제작이나 이광자 흡수현상을 이용한 암치료분야에 이광자 흡수 물질이 가지는 가장 큰 장점으로 작용할 수 있다. 하지만 이광자 흡수 효율이 높지 않아 이를 높이기 위해 많은 이광자 흡수 색소가 연구되었고, 필자의 연구팀에서도 Figure 2에 나타낸 것과 같은 donor- π -bridge-acceptor 또는 donor- π -bridge-donor 형의 색소를 개발하여 물질의 구조와 이광자 흡수 활성과의 관계에 대하여 조사한 바 있으며 이광자 흡수 계수는 수백에서 수천 GM의 영역에 있음이 평가되었다^[14].

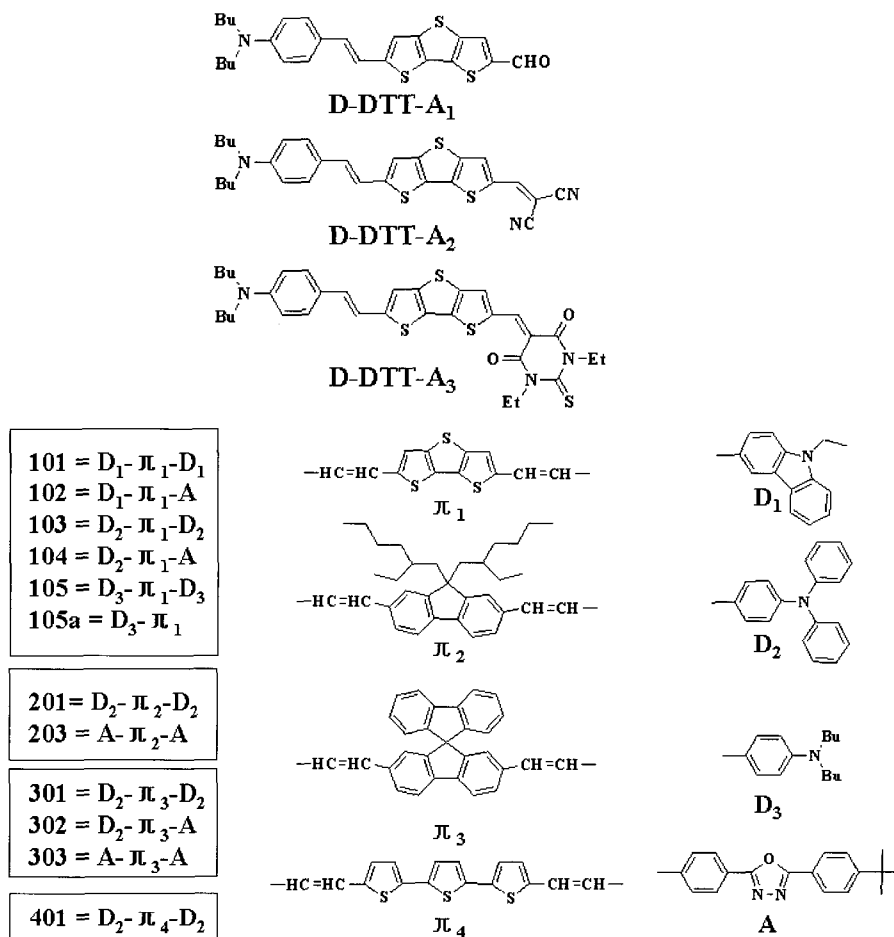


Figure 2. Terthiophene- and fluorene-based TPA dyes.

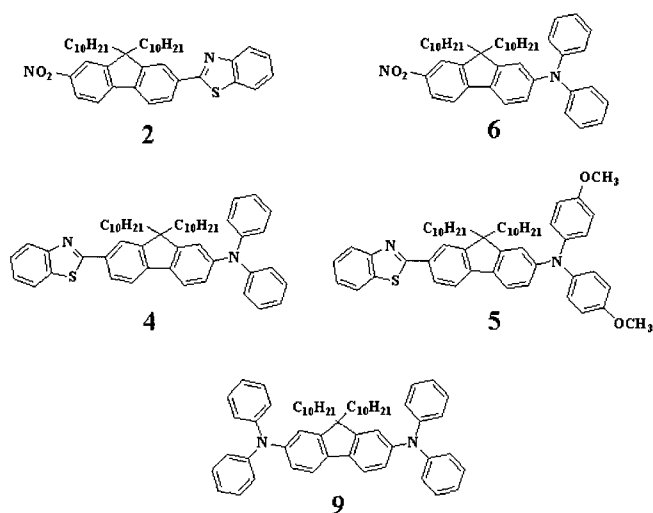


Figure 3. Chemical structures of fluorene-based TPA dyes with various acceptors and donors.

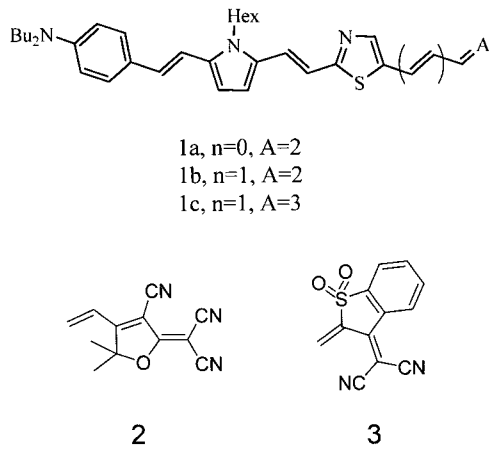
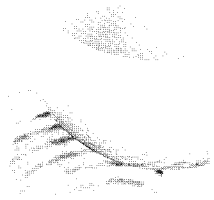


Figure 4. Chemical Structures of dipolar TPA chromophores.

이 연구에 의해 물질의 이광자 흡수 효율이 분자내 공액길이, 전자 주게나 받게의 세기, 평면성, 그리고 결사슬 길이에 의존한다는 사실을 밝혔다. 또한 Belfield 교수팀에서도 Figure 3에서 보는 바와 같이 이와 유사한 개념으

로 플루오렌에 전자 주게와 받게를 치환시킴으로써 구조적 특성에 기인한 분자내 전하 이동과 이광자 흡수 효율과의 관계를 연구하기도 하였다^[15].

기존에는 대체로 800 nm 근처의 파장을 이광자 여기를 위해 사용되었는데 최근에는 강력한 전자 받게 물질이 치환되어 더 장파장의 흡수를 보이는 물질이 합성되었고, 미국 조지아 공대의 Marder 교수팀은 Figure 4에서 보는 바와 같이 시아노 그룹의 강한 전자받게에 공액이중결합의 분자중심체가 있는 화합물이 높은 이광자 효율을 보임을 밝혔다. 이로써 광통신 영역의 응용을 위하여 1400 nm에서 2400 nm까지도 레이저 파장을 사용할 수 있게 되었다^[16]. 이렇게 적외선 영역의 빛에 효과적으로 반응할 수 있는 이광자 흡수 색소들은 광통신 영역(1,300 ~ 1,600 nm)뿐만 아니라 열 이미징(1,500 nm 이상의 파장), 생체 이미징(800 nm ~ 1,100 nm) 등에 응용될 수 있어 이광자 흡수 물질의 또 다른 응용분야로의 모색이 가능하다.

또한 비대칭성을 갖는 이중극자와 달리 대칭성을 갖는 사중극자는 D- π -D와 A- π -A구조로 나타낼 수 있다. 이러한

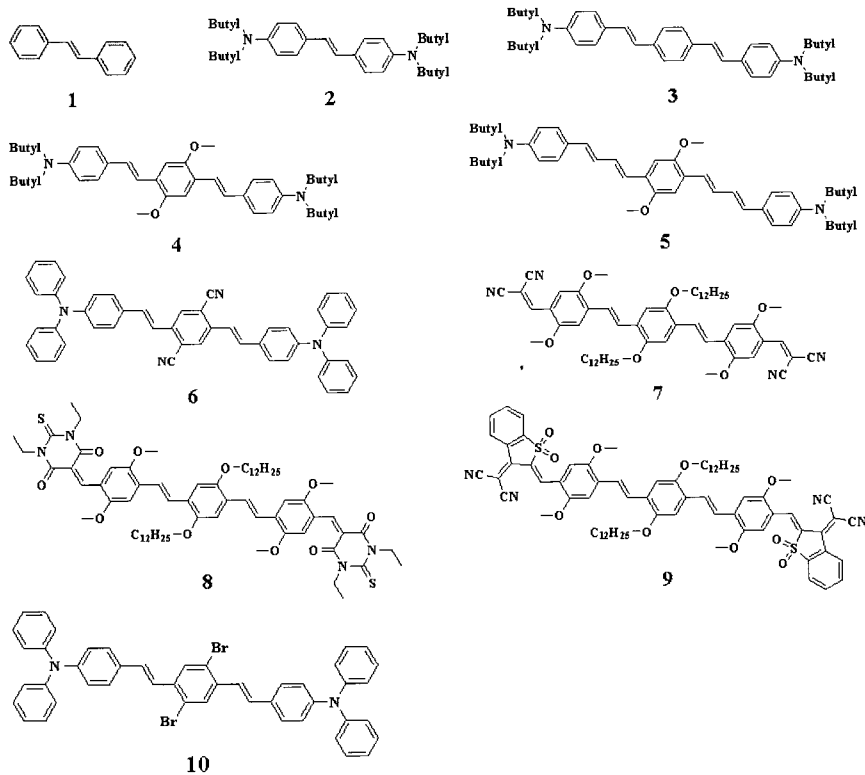


Figure 5. TPA chromophores of quadrupolar shape.

고효율 이광자 흡수 물질 및 응용

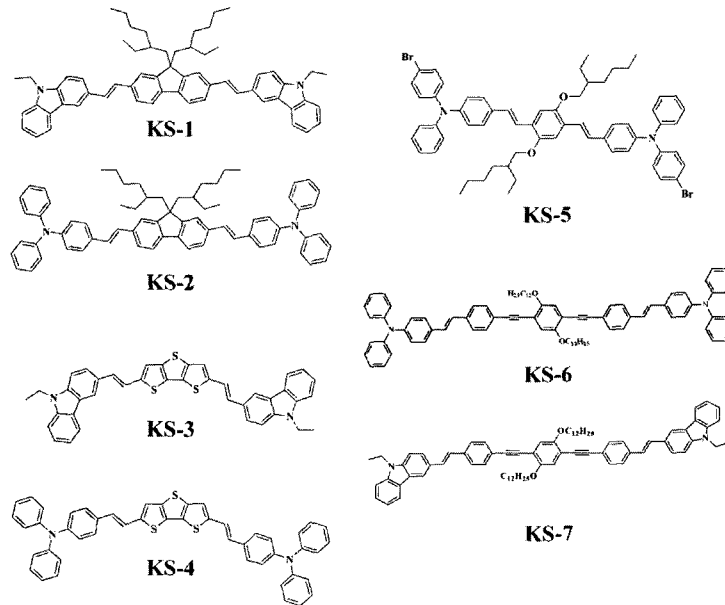


Figure 6. Chemical structures of quadrupolar TPA dyes.

Table 1. The detailed photophysical data of various two-photon absorbing chromophores with different pi-bridges depicted in Figure 6.

Chromophore	$\lambda_{\max}(\text{UV})^a$	$\lambda_{\text{mas}}(\text{PL})^b$	$\lambda_{\max}(\text{TPA})$	σ_2^b	ϕ^c
	nm	nm	nm		
KS-1	398	434	=735	290	0.80
KS-2	411	452	740	954	0.78
KS-3	441	486	740	740	0.69
KS-4	453	503	785	1140	0.70
KS-5	424	507	780	470	0.81
KS-6	403	446	704	960	0.81
KS-7	412	464	704	1184	0.89

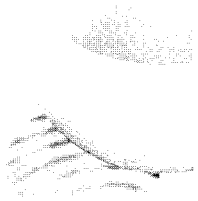
^a UV and PL data obtained in THF solution.

^b TPA cross-section; 1 GM = $10^{50} \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ measured in two-photon fluorescence method with 80 fs pulse laser.

^c Fluorescence quantum yield determined relative to fluorescein in 0.1 N NaOH.

사중극자의 분자 형태는 분자내 전하이동(intramolecular charge transfer: ICT)으로 인하여 이광자 흡수 효율에 많은 영향을 미치고 이것은 분자의 전자 주계, 받계의 세기나 공액 이중결합의 길이에 의해서 좌우될 수 있다. Marder 교수팀은 Figure 5에서 보는바와 같이 다양한 길이의 공액 이중결합의 분자중심체에 세기가 다른 전자 주계 및 받계를 도입, 사중극자에서의 이광자 효율을 조직적으로 검토하여 분자구조에 따른 이광자흡수 횡단면 값의 변화를 보고한 바 있다^[17]. 이들 분자들을 이용한 이광자 흡수계수의 이론적 계산값과 실제적 측정값은 근소한 차이를 보였으나 일반적인 예측된 경향성의 범주안에서 관찰되었다.

필자의 연구실에서도 π -센터의 구조나 전자주계의 세기를 달리하여 구조적 특성에 기인한 이광자 흡수 효율을 측정하여 이광자 흡수 효율과 구조적 관계를 규명한 바 있다^[18-22]. 파이전자 중심체로써 사용된 플루오렌, terthiophene, 페닐렌비닐렌 유도체들의 구조를 Figure 6에, 그리고 이광자 흡수 활성과 기초 광학 성질을 Table 1에 나타내었는데 여기서 보면 이들 모든 화합물이 높은 이광자 흡수 효율을 보임으로써 이광자 효율을 극대화시키는데 이들 중심체가 적합함을 알 수 있었다. 또한 전자 주계로써 트리아릴아민이 카바졸보다 더 효과적으로 전자를 주는 역할을 하여 더 높은 이광자 흡수 효율을 얻을 수 있음을 보였다.



4. 이광자 흡수 색소의 응용

4.1 이광자 광중합에 의한 삼차원 미세 조형물의 제작

현재까지 분자의 구조적 특성의 변화를 통하여 높은 이광자 흡수 효율을 갖는 많은 물질들이 개발되어 이를 이용하는 응용분야를 개척하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 이차원 또는 삼차원 초소형 조형물의 제작을 통하여 새로운 나노/마이크로 크기의 소자를 제작하기 위한 차세대 조형기술이 집중적으로 연구되고 있다. 기존에 일반적으로 사용되는 마이크로 스테레오 리소그래피법은 공간 해상도의 한계를 가지고 있는데 그 이유는 구조물을 형성할 때 층간의 최소 두께가 레진의 점도나 표면장력에 영향을 받기 때문이다. 이는 구조물 제작시 아래층을 먼저 만들고 그 위 방향으로 점차로 쌓아 올라가는 방법을 사용하기 때문에 각 층간의 안정적인 점착력이 요구되고 따라서 마이크로 스테레오 리소그래피 방법으로 마이크로 크기 이하의 조형물 제작에 한계를 가지고 있었다. 이에 반해 이광자 중합법은 일반적인 실리콘을 기반으로 한 기술들 보다 3차원 구조물 제작에 있어서 많은 장점을 가지고 있다. 이광자 중합에 대해 간략히 설명하자면, 이광자 중합시 펄드초 레이저의 펄스를 이광자 흡수 색소와 광개시제가 포함된 액체상태의 단량체에 초점을 맞추고 레이저 펄스를 가하면 단파장의 형광이 초점부분에서 발생하고 이 빛이 광개시제로 하여 금 라디칼을 생성케 하고, 이 라디칼이 아크릴 단량체를 공격하여 중합반응을 개시하면 고형물이 생성되어 100 nm에 가까운 해상도로 구조물을 만들 수 있다. 이때 얻어지는 복셀(volumetric pixel: voxel)은 레이저 빔의 회절한계보다 작은 크기이다. 이광자 흡수 효율은 빛의 세기의 제곱에 비례하며, 이로 인해 레이저 빔의 초점에서만 이광자 흡수에 의한 중합이 일어나기 때문에 여타의 다른 광중합 방법과 비교할 때 높은 해상도로 조형물을 제작할 수 있다. 또한 조형물을 만들 때 유리판 밑에서부터 적층방식으로 조형물을 만듦으로써 삼차원 구조의 조형물을 만들기에 용이하다. 최근 본 실험실에서는 100 nm 수준의 복셀제조 기술을 이용하여 Figure 7에서 보는 바와 같이 다양한 초미세 조형물을 만드는데 성공하였고 정밀도를 계속 개선해 나아가고 있다^[23-25]. 또한 이

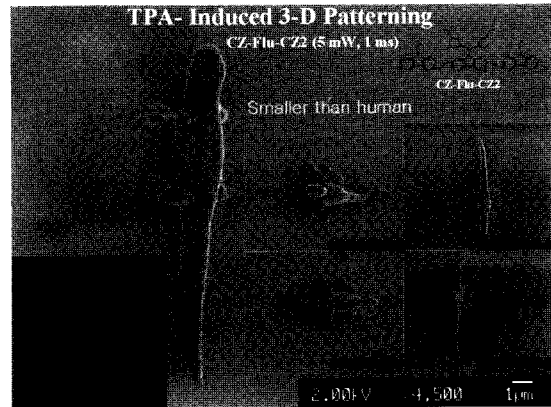


Figure 7. SEM images of micro-object fabricated by TPA polymerization.

광자 중합을 이용한 삼차원 미세형상물 제작을 통하여 나노 유체 디바이스, 바이오칩, 광결정, 나노/마이크로 전기역학 시스템(N/MEMS) 등의 개발을 위한 노력이 지속되고 있다.

한편 광가교성 레진을 이용한 3차원 조형물 제작 방법이 개발된 이래로 수 마이크로 크기의 구조물을 손쉽게 제조할 수 있음에도 불구하고 수십 나노미터 이하 크기의 조형물 제작은 여전히 빛이 회절한계 때문에 어려운 과제로 남아 있다. 이를 위하여 다중조사법^[26,27] 및 3차원 복제법^[28,29]을 이용하여 100 nm 이하의 미세한 3차원 구조물의 제작에 관한 연구가 심층적으로 연구되고 있다. 또한 세라믹 구조를 통한 3차원 조형물 제작으로써 내부 식성과 내열성을 겸비한 소자 제작도 큰 관심의 대상이다^[30]. 이는 소자의 내구성, 즉 산성 환경이나 다양한 용매 또는 고열에 대한 저항성을 획기적으로 증가시킬 수 있기 때문이라 할 수 있다.

4.2 광세기 제한(Optical Power Limiting)

일반적인 전구나 태양 빛으로부터 오는 약한 세기의 빛은 눈이 깜빡이는 것으로도 보호되지만 강한 세기의 빛을 내는 고출력 레이저가 사람의 눈이나 민감한 센서에 노출될 때 망막이나 센서가 손상되므로 이를 보호할 수 있는 광소자가 필요하다. 이러한 목적을 위하여 광세기 제한 효과를 얻어낼 수 있는 이광자 흡수, 역포화 흡수(RSA), 비선형 굴절률, 그리고 광유도 산란 등이 이용될 수 있다^[6]. 이들 중 이광자 흡수현상을 보이는 물질은 레

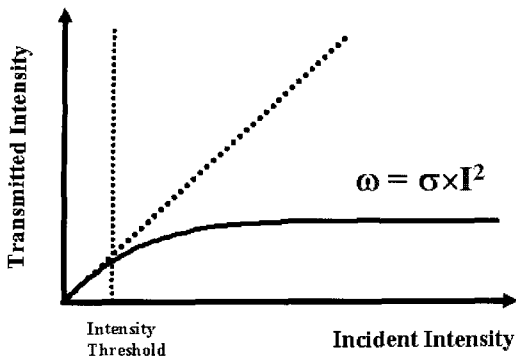


Figure 8. Relationship between transmitted energy and input energy in optical power limiting by using TPA materials.

이저의 빛을 받으면 입사된 빛의 세기가 증가할수록 투과된 빛의 세기가 점점 약화되는 현상에 의하여 광세기 제한의 유도가 가능한바, 이는 이광자 흡수 속도가 빛의 세기의 제곱에 비례하기 때문이다^(3,20,31). Figure 8은 이광자 흡수색소를 통해 레이저 빔의 세기가 커질수록 투과된 빛의 세기가 감소하는 광세기 제한 현상을 보여준다. 이 현상을 이용하여 강한 레이저 무기로부터 병사들의 눈을 보호할 수 있는 보안경이나 군사목적의 위성들이나 다양한 광소자 및 광센서 등의 보호에 응용할 수 있다.

4.3 삼차원 광정보저장

정보화시대에 접어들면서 기하급수적으로 증가하는 정보의 양으로 인해 대량의 데이터를 저장하기 위한 시스템이 요구되고 있으며 이를 위하여 앞으로 필연적으로 2차원적인 정보저장소자에서 3차원의 정보저장 기술로 발전하여 나가야 한다. 3차원 광정보 저장을 위한 기술로는

광굴절 현상을 이용한 홀로그래프 방법, hole burning 및 photon echo 등이 고려되고 있다⁽³²⁾. 이와 더불어 최근에는 이광자 색소를 이용하여 3차원 정보저장 광디스크를 개발하고자 하는 연구가 주목을 받고 있는 가운데^(6,7,13) 최근 테라비트 용량의 광디스크 시험소자가 미국 Call/Recall 사에 의하여 개발되었다는 정보를 접하고 있다. 이광자 흡수 현상은 빛의 세기의 제곱에 비례하여 일어나기 때문에 그에 따른 화학적 변화는 레이저 광의 초점 길이를 한 변으로 하는 정육면체 공간에 국한하여 반응이 일어나게 되므로 좁은 공간에 3차원적 정보저장이 가능케 된다(Figure 9참조). 특히 이광자 흡수 물질을 이용하는 방식은 테라비트 용량의 고밀도 정보저장이 가능할 뿐만 아니라 고속의 판독 및 기록, 그리고 저가로 소자를 만들 수 있다는 장점이 있다.

4.4 광동역학 암세포 치료

최근 암환자들이 늘어나면서 암치료에 대한 연구가 각 분야에서 활발히 진행되고 있다. 광동역학치료(photodynamic cancer therapy)는 현대의학에서 암 치료 분야에 있어 가장 촉망받는 기술 중의 하나로 고려되고 있다. 광동역학 치료에서는 체내의 풍부한 산소와 외부에서 공급되는 빛(레이저)과 광감응 물질의 종합적인 화학반응으로 인하여 파생되는 singlet oxygen이나 free radical이 각종 암세포를 파괴하는 치료 방법이다. Figure 10과 11에서 보는 바와 같이 암세포에 이광자 흡수 물질을 포함한 광감응성 시료를 주입시키고 여기에 800 nm의 빛을 조사하면 전자가 여기상태에서 바닥상태로 내려올 때의 발광 에너지에 의해 광감응성 물질이 반응을 하게 되고 이 물질은 암세포에 유해한 단일여기자 산소를 방출하여 암세

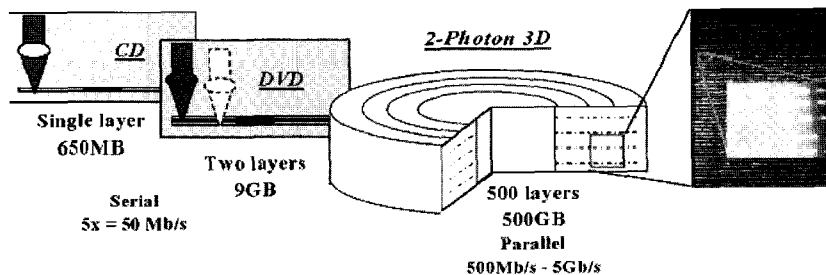


Figure 9. Schematics of two-photon 3D Optical data storage system.

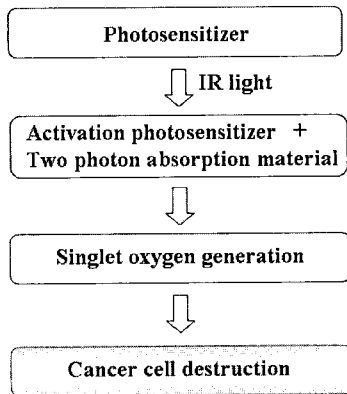
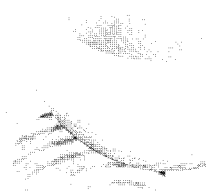


Figure 10. Process of cancer cell destruction by two-photon absorption.

포를 제거할 수 있게 된다^(33,34). 기존에 세포에 손상을 줄 수 있는 400~500 nm의 단파장을 이용할 경우와는 달리 이광자 흡수 현상을 이용할 때 800 nm의 빛을 사용하기 때문에 세포의 손상을 덜 일으키며 깊은 곳까지 빛을 침투시켜 치료할 수 있게 된다.

4.5 이광자 공초점 현미경

이광자 공초점현미경은 일반적으로 조직과 세포와 같은 생체 시료의 3차원적인 이미지를 얻기 위해 사용된다. 이 현미경의 구동방법은 Figure 12에서 보는바와 같이 우선 생체시료에 photosensitizer인 이광자 색소를 생체 부위에 선택적으로 침투시키고 레이저를 조사하여 발생하는 이광자 흡수에 의한 형광을 확인함으로써 이미지를

얻는 방법이다. 이 현미경은 다른 이미지법으로도 사용될 수 있지만 그 중 형광 이미지법이 널리 사용되고 있으며 치아와 안구의 이미지를 얻기 위해서는 반사 이미지법이 사용되기도 한다. 이광자 공초점 현미경은 자외선의 빛이 아닌 적외선 영역의 빛을 사용하기 때문에 세포가 덜 손상되며 기존의 형광단을 여기 시키는 데 필요한 에너지의 절반만이 사용되는 효과를 얻을 수 있으며 두꺼운 생체 시료를 물리적인 절단이 없이 볼 수 있는 장점이 있다⁽³⁵⁾.

4.6 이광자 레이징

이광자 흡수 현상을 이용한 이광자 펌프된 레이징은 이미 1971년에 보고되었으며 이 때의 출력은 루비 레이저를 이광자 흡수 색소로는 Rhodamine 6G를 각각 사용하였다⁽³⁶⁾. Prasad 교수팀은 Rhodamine 6G보다 더 큰 이광자 흡수 횡단면 값을 가지는 유기 색소 스틸바졸륨염계의 ASPT와 APSS를 이용하여 cavity 레이징에 대한 연구를 진행하였다^(4,36,37). 이 연구에서 ASPT는 Q-switched Nd-YAG 레이저로 사용하였으며 cavity 레이징의 펌프 에너지 변화율이 3.5%나 되었으며 실온에서 2 Hz의 반복속도로 측정했을 때 레이징 수명은 4×10^4 pulses 이상이 되었다고 보고하였다. 또한 APSS의 경우에는 800 nm일 때 이광자 펌프된 레이징이 555 nm의 파장을 나타낸다고 보고하였으며 800 nm파장은 반도체 다이오드 레이저에 유용한 파장으로 알려졌다(Figure 13). 단일 광자에 의해 펌프된 레이징에 비하여 이광자 펌프된 레이징이 가지고 있는 장점은 색소의 분해에 문

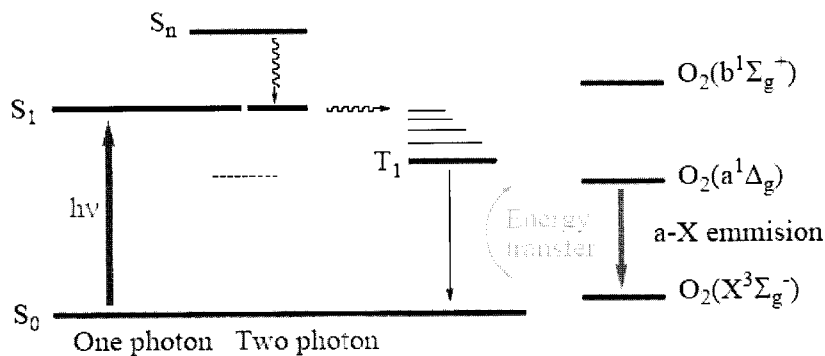


Figure 11. Jablonsky diagram illustrating the production of singlet oxygen by irradiating a sensitizer using either a one- or two-photon absorption scheme (34).

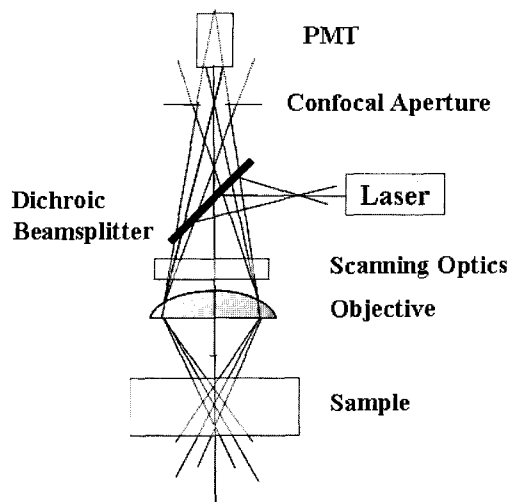


Figure 12. Schematics of a two-photon confocal laser scanning microscope⁽³⁶⁾.

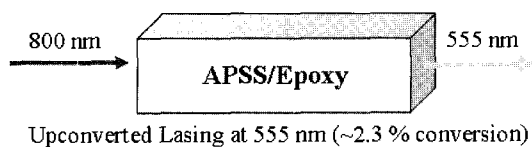


Figure 13. Upconverted lasing effect of epoxy resin mixed with two-photon absorbing APSS dye^(4,36,37).

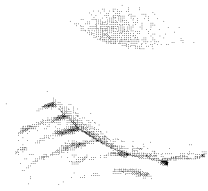
제가 되는 UV나 가시광선을 사용하지 않고 장파장으로 도 펄프 될 수 있기 때문에 광학적으로 안정하게 되는 효과를 볼 수 있고 펄프 빔의 흡수가 작기 때문에 매질의 두께가 두꺼워도 레이징이 가능하게 된다는 것이다^(36,37).

5. 맺음말

본고에서는 현재까지 발표된 이광자 흡수 색소에 대해 그 효율과 화학 구조적 연관성을 고찰하였고 또한 이광자 흡수물질을 이용한 가능한 응용분야에 대하여 간단히 언급하였다. 앞으로 이광자 흡수 현상을 이용한 실질적이고도 완전한 응용을 위해서는 좀 더 조직적인 연구가 필요하며 이광자 소재가 갖는 잠재력을 조망하여 볼 때 가까운 미래에 바이오, 나노, 정보 산업이나 이들의 융합 기술 분야에 폭 넓은 응용이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

- (1) Goeppert-Mayer M. Uber Elementarakte mit zwei Quantensprungen. *Ann. Physik.* 9(1931) 273-294.
- (2) Kaiser W, Garret CGB. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.* 7(1961) 229-231.
- (3) Ehrlich JB, Wu X-L, Lee I-Y, Hu ZY, Rockel H, Marder SR, Perry JW. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Opt. Lett.* 22(1997) 1843-1845.
- (4) He GS, Bhawalkar JD, Zhao CF, Prasad PN. Properties of two-photon pumped cavity lasing in novel dye doped solid matrices. *IEEE J. Quantum. Electron* 32(1996) 749-755.
- (5) Abbotto A, Beverina L, Bozio R, Bradamante S, Ferrante C, Pagani GA, Signorini R. Push-pull organic chromophores for frequency-upconverted lasing. *Adv. Mater.* 12(2000) 1963-1967.
- (6) He GS, Gvishi R, Prasad PN, Reinhardt BA. Two-photon recording in three dimensional photorefractive data storage. *Opt. Commun.* 117(1995) 133-142.
- (7) Strickler JH, Webb WW. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Commun.* 16(1991) 1780-1782.
- (8) Cumpston BH, Ananthavel SP, Barlow S, Dyer DL, Ehrlich JE, Erskine LL, Heikal AA, Kuebler SM, Lee IYS, Mc-Maughon D, Qin J, Rockel H, Rumi M, Wu X-L, Marder SR, Perry JW. Two-photon polymerization initiators for the-dimensional optical data storage and micofabrication. *Nature* 398(1999) 51-54.
- (9) Sun HB, Kawakami T, Xu Y, Matsuo S, Misawa H, Miwa M, Kaneko R. Real three-dimensional microstructures fabricated using photopolymerization of resins through two-photon absorption. *Opt. Lett.* 5 (2002) 1110-1112.
- (10) Bell MJV, de Sousa DF, de Oliveira SL, Lebullenger R, Hernandez AC, Nunes LAO, Photon avalanche upconversion in Tm^{3+} -doped fluorindogallate glasses. *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 5651-5663.
- (11) Rapp W, Grouau B. Laser emission from two xanthenes dyes via double-photon excitation. *Chem. Phys. Lett.* 8(1971) 529-531.
- (12) Topp MR, Rentzepis PM. Picosecond stimulated emission in a fluorescent solution following two-photon absorption. *Phys. Rev. A* 3(1971) 358-364.
- (13) Parthenopoulos DA, Rentzepis PM. Three-dimensional optical storage memory. *Science* 245 (1989) 843-845.
- (14) Kim O-K, Lee K-S, Huang Z, Heuer WB, Paik-Sung CS. Oligothiophene as photonic/electronic property modulator. *Opt. Mater.* 21(2002) 559-564.
- (15) Belfield KD, Schafer KJ, Mourad W, Reinhardt BA. Synthesis of New Two-Photon Absorbing Fluorene Derivatives via Cu-Mediated Ullmann Condensations. *J. Org. Chem.* 65(2000) 4475.
- (16) Beverina L, Fu J, Leclercq A, Zojer E, Pacher P, Barlow S, van Stryland EW, Hagan DJ, Brédas J-L, Marder SR. Strong two-photon absorption at telecommunications wavelengths in a dipolar chromophore with a pyrrole auxiliary donor and thiazole auxiliary acceptor. *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005) 7282-7283.
- (17) Albota M, Bredas J-L, Perry J, Marder S, et al. Molecules with Large Two-Photon Absorption Cross Sections. *Science.* 281(1998) 1653-1656.
- (18) Kim O-K, Lee K-S, Woo HY, Kim K-S, He GS, Swiatkiewicz J, Prasad PN. New class of two-photon-absorbing chromophore based on dithienothiophene. *Chem. Mater.* 2(2001) 284-286.



- [19] Lee K-S, Yang D-Y, Park SH, Kim RH. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2-D and 3-D microfabrications. *Polym. Adv. Tech.* 17(2006) 72-82
- [20] Lee K-S, Lee J-H, Kim K-S, Woo H-Y, Kim O-K, Choi H, Cha M, He GS, Swiatkiewicz J, Prasad PN, Chung M-A, Jung S-D. Two-photon and optical power limiting properties of fluorene and thiophene derivatives. *Nonlinear Opt.* 27(2001) 87-100.
- [21] Lee K-S, Kim M-S, Yang H-K, Sun H-B, Kawata S, Fleitz P. Lithographic microfabrication by using two-photon absorbing phenylenevinylene derivative. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 424(2004) 35-41.
- [22] Kim M-S, Yang H-K, Kim R-H, Lee K-S, Cha M, Choi H, Sun H-B, Kawata S. Two-photon absorbing phenylenevinylene derivative having silyloxy moieties in donor units. *J. Nonlinear. Opt. Phys. Mater.* 13 (2004) 467-474.
- [23] Park SH, Lim TW, Yang D-Y, Cho NC, Lee K-S. Fabrication of a bunch of sub-30-nm nanofibers inside microchannels using photopolymerization via a long exposure technique. *App. Phys. Lett.* 89(2006) 173133.
- [24] Park S-H, Lee S-H, Yang D-Y, Kong H-J, Lee K-S. Subregional slicing method to increase 3D nanofabrication efficiency in two-photon polymerization. *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 154108.
- [25] Yang D-Y, Park S-H, Lim TW, Kong H-J, Yi SW, Yang HK, Lee K-S. Ultraprecise microreproduction of a three-dimensional artistic sculpture by multipath scanning method in two-photon photopolymerization. *Appl. Phys. Lett.* 90(2007) 013113.
- [26] Matsuo S, Juodkazis S, Misawa H. Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array. *Appl. Phys. A.* 80 (2005) 683-685.
- [27] Kato JI, Takeyasu N, Adachi Y, Sun HB, Kawata S. Multiple-spot parallel processing for laser micromanufacturing. *Appl. Phys. Lett.* 80(2005) 044102.
- [28] Lafratta CN, Baldacchini T, Farrer RA, Fourkas JT, Teich MC, Saleh BEA, Naughton MJ. Replication of two-photon-polymerized structures with extremely high aspect ratio and large overhangs. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11256-11258.
- [29] Park SH, Lim TW, Yang DY, Yi SW, Kong HJ, Lee K-S. Fabrication process of nano-precision PDMS replica using vacuum pressure-difference technique. *Polymer(Korea).* 28(2004) 305-313.
- [30] Pham TA, Kim D-P, Lim T-W, Park S-H, Yang D-Y, Lee K-S. Three-dimensional SiCN ceramic microstructures via nano-stereolithography of inorganic polymer photoresists. *Adv. Func. Mater.* 16(2006) 1235-1241.
- [31] Lemerrier G, Mulatier J-C, Martineau C, Anemian R, Andraud C, Wang I, Stephan O, Amari N, Baldeck P. Two-photon absorption: from optical power limiting to 3D microfabrication. *C. R. Chimie.* 8(2005) 1308-1316.
- [32] Pudavar HE, Joshi MP, Prasad PN, Reinhardt BA. High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout. *Appl. Phys. Lett.* 74(1999) 1338-1340.
- [33] Oar MA, Dichtel WR, Serin JM, Frechet JMJ, Rogers JE, Slagle FE, Fleitz PA, Tan L-S, Ohulchanskyy TY, Prasad PN. Light-harvesting chromophores with metalated porphyrin cores for tuned photosensitization of singlet oxygen via two-photon excited FRET. *Chem. Mater.* 18(2006) 3682-3692.
- [34] Nielsen CB. The development of efficient two-photon singlet oxygen sensitizers. *Univ. of Aarhus, Denmark* (2005) 1-265.
- [35] Bhawalkar JD, Swiatkiewicz J, Prasad PN, Pan SJ, Shih A, Samarabandu JK, Cheng PC, Reinhardt BA. Nondestructive evaluation of polymeric paints and coatings using two-photon laser scanning confocal microscopy. *Polymer* 38(1997) 4551-4555.
- [36] Bhawalkar JD, He GS, Park C-K, Shao CF, Ruland G, Prasad PN. Efficient, two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye. *Opt. Commun.* 124(1996) 33-37.
- [37] He GS, Yuan L, Prasad PN, Abbotto A, Facchetti A, Pagani GA. Two-photon pumped frequency-upconversion lasing of a new blue-green dye material. *Opt. Commun.* 140(1997) 49-52.



이광선

한남대 신소재공학과에 재직중인 이광선 교수는 1976년 한남대학교 화학과를 졸업하고 1980년 고려대학교 화학과에서 석사과정을 마친 후 1984년 독일 Freiburg대학 화학과에서 이학박사 학위를 취득하였다. 이어 독일 Max Planck 고분자 연구소에서 2년간 Post-Doc. 과정을 밟고 1987년 한국화학연구원 고분자 화학부에 유치과학자로 초빙되어 선임연구원으로 근무하였으며

1992년 한남대학교로 직장을 옮겨 현재 신소재공학과 교수로 재직하고 있다. 이 교수는 미국 뉴욕주립대(Buffalo), 미 해군연구소, 프랑스 ENS-Lyon등의 대학 및 연구기관의 초빙교수로 일한 바 있고 Adv. Polym. Sci.를 비롯한 다수의 국제학술잡지의 편집위원으로, 그리고 광소재 분야의 여러 국제 학술대회를 개최하였다. 이 교수의 연구분야는 광기능성 유기 및 고분자 소재이며 관련분야에서 약 150여편의 논문, 15건의 특허, 5권의 국제학술지 특별호 발간, 그리고 국내외 학술대회에서 150여회의 초청, 기조, 주제강연을 하였다.



조남협

2005년에 한남대학교 신소재공학과를 졸업하고 현재 한남대 대학원 석사과정에 재학중이며 미국 뉴욕주립대(Buffalo) 및 프랑스 Grenoble대에서 1년간 교환학생으로 연구를 수행중에 있다.



박진순

2003년 한남대 신소재공학과를 졸업한 후 2006년 석사학위과정을 수료하였고 2007년 박사과정에 입학하였으며 수개월간 일본 Osaka대학 응용물리학과 연구생으로 근무한 바 있다.