

극초단 레이저를 이용한 PCL 및 PET 가공에 대한 연구

최해운, 신현명

계명대학교 기계자동차 공학부

A Study of PCL and PET ablation by ultrashort laser

Hae Woon Choi, Hyun Myung Shin

Department of Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung University

ABSTRACT

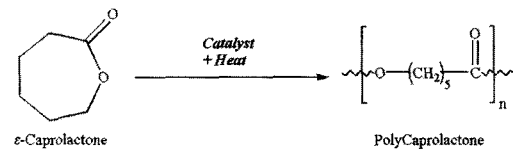
This paper describes microscale laser structuring of electrospun (ES) PCL and PET nanofiber meshes. Electrospinning produces non-woven meshes of synthetic or natural materials fibers with diameters ranging from micron down to the nanometer scales that are advantageous for the supporting the growth of the small scale structures. Ultrashort laser found to be effective on the fabrication of engineered tissue scaffold with minimum heat affect and ultra precision ablation patterns. The affect of energy range for ablation quality was analyzed and ablation characteristics of PCL and PET were compared.

Key Words: Femtosecond laser, bio-degradable materials, PCL, PET

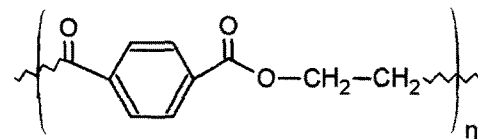
1. 서론

화상 등으로 인하여 손상된 피부를 대체하거나 성형 등을 목적으로 하는 의학분야의 요구에 부응하여 인공피부(Tissue engineering)에 대한 연구가 많아졌다. 이러한 티슈엔지니어링에 대한 관심이 많아지면서 친바이오(Bio-compatible) 물질의 가공이 생명공학 분야에서 극복해야 할 하나의 연구과제로 주목을 받고 있다. 대표적인 친바이오 물질로서 고분자 화합물인 Poly-caprolactone(PCL)과 Polyethylene terephthalate(PET)가 많이 사용되고 있으며 이들의 분자구조가 Fig. 1에 도시되어 있다. 이중 PCL은 미국식약청 (FDA)의 승인을 받은 대표적인 고분자 물질로서, 의료용 봉합실, 체내 약물보호용 캡슐, 그리고 인공피부용으로도 많이 사용되고 있다.

PCL과 PET는 우수한 친바이오성 재료의 물성치 때문에 많이 사용되지만, 인공피부조직으로 사용되기 위해서는 세포증식의 용이성 및 통기성 등을 이유로 나노섬유 형태로 적층하는 것이 사람의



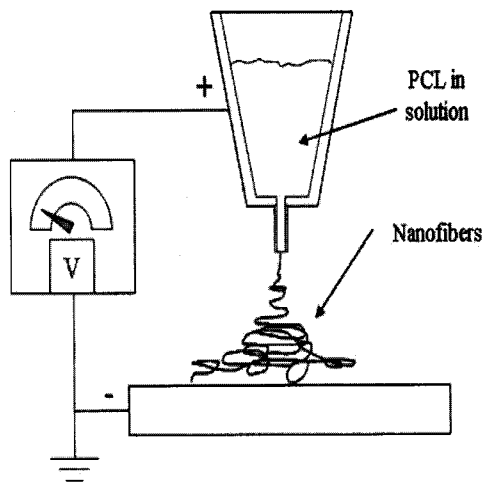
(a) Structure of Poly-Caprolactone



(b) Structure of Poly-Ethylene terephthalate

Fig. 1 Structure of (a) PCL and (b) PET.

티슈 조직과 가장 근접한 환경을 제공한다고 할 수 있다. 이러한 소재의 제작을 위해서 전기장 분사방식(Electro spinning)을 많이 사용하는데, 결과적으로 기존 시험관에서 세포를 증식시켜 얻는 결과보다 훨씬 인체에 가까운 환경을 구현할 수 있지만, 나노섬유의 크기나 적층밀도를 잘 선택해야 하는 기술적인 난제가 있다¹. 나노섬유 사이의 간격이 너무



ES process parameters

- Concentration: 12 wt% solution of PCL(Mw 65,000)
- Liquid PCL flow rate: 24 mL/h
- Applied voltage: 24kV@16cm gap

Fig. 2 Fabrication of PCL by Electric spinning method.

촉촉하거나 넓으면 세포의 증식이 어렵거나 세포의 증식 방향을 통제하기가 어렵다¹. 본 실험에 사용된 전기장분사방식을 통한 나노섬유 제작의 조건 및 방법이 Fig. 2에 도시되어 있다.

PCL 고분자 화합물의 녹는 온도는 60°C 이며 유리전이온도(glass transient temperature)는 약 -60°C로 알려져 있다. 고분자화합물의제조방법은 스태노스 옥테이트(stannous octoate)를 이용한 촉매반응을 이용한다². 반면PET는 폴리에스터 계열의 열가소성 수지로서 음료, 식품 등의 포장재질로서 많이 쓰이며, 결정조직은 무결정 조직으로 투명하거나, 반크리스탈계열로 제작되어 반투명 또는 흰색의 색상으로 제작되기도 하며, 에틸렌글리콜과 dimethyl terephthalate에스테르 교환공정(transesterification reaction)을 이용하여 제작되며 녹는 온도는 약 260°C 이고 유리전이온도는 약 -75°C로 PCL보다 완성제품의 사용온도의 범위가 넓다³.

상업적인 용도로 레이저를 사용하여 전기장분사 방식을 통해 적층된 PCL을 가공한 선례는 많지 않으며, PCL 멤브레인을 적층한 후, Ti:Sapphire 펄스 레이저 및 ArF 엑시머 UV 레이저를 대기상태 (Atmospheric condition)에서 실험적으로 가공 해본

결과가 일부 보고되었다^{4,16}. 초기 연구결과를 보면, 극초 단레이저를 사용하여 PCL을 가공하여도 재질 자체에 대한 변화나 재료의 생화학적인 특성의 변화는 거의 없는 것으로 조사가 되었고, 2축(XY 방향)으로 적층된 극도로 얇은 PCL의 경우 극초단 레이저는 UV 엑시머 레이저로 가공한 것보다 생체 세포가 성장하고 집착하기에 훨씬 더 좋은 환경으로 만들어 줄 수 있음이 보고가 되었다⁵.

본 연구에 사용된 중심파장(central wavelength)이 775 nm를 가지는 펄스 레이저의 경우, 이론 양자 에너지(photon energy)는 1.6 eV로서 광화학(photo-chemical) 가공을 하기에는 작은 값이지만⁴, 증폭된 후에 가지는 높은 순간정점에너지(peak energy intensity)에 의해 다광자흡수(multiphoton absorption)가 비선형흡수 형태로 이루어지기 때문에 가공하기에 충분한 에너지원이 된다. 이때 이온화 과정에서 발생하는 자유전자들이 소입에너지의 흡수도를 높여, 유전물질 및 높은 정밀도의 미세가공이 가능하게 되어진다^{6,7}. 극초단 레이저를 사용하여서 고분자화합물을 가공한 선례는 많이 보고 되었고, 나노초 펄스레이저보다 가공 주변 물질에 미치는 열적 영향이 훨씬 덜함 이 보고 되었다⁸⁻¹⁰. 극초단 레이저라 하더라도 근적외선 영역(Near Infra-red)인 775 nm 파장의 펄스 레이저의 경우 인큐베이션(Incubation) 효과가 많이 발견되어¹¹ 가공물질의 재결집으로 인한 용융현상도 많이 보였으나, UV 펄스 레이저의 경우는 높은 에너지로 인해서 이러한 현상이 다소 적게 나타남도 보고되었다¹². 본 연구는 전기장분사 방식에 의해 나노섬유 형태로 생성된 PCL 나노섬유와 PET 나노섬유를 인체피부조직과 유사한 형태로 적층한 후, 펄스 레이저와 나노초 레이저를 사용하여 각각의 가공성을 조사하였다.

2. 실험의 방법

정밀한 레이저 가공을 위해서 레이저 중심파장 775 nm를 가지고 펄스 작용시간(Temporal pulse width)이 150 fs인 Ti:Sapphire 레이저가 본 실험에 사용되었는데, 자세한 실험의 방법은 Fig.

3에 도시되었다. 실험에 사용된 펄초 레이저는 Ti:Al₂O₃ (CPA, Clark-MXR CPA2100)이며, 최대 평균출력은 1.6 W이고 출력과 펄스의 최적상태는 펄스반복률 2000 Hz에 맞추었다. 출력은 편광필름 (Polarizing beam splitter)과 반파장광학 장치 (Half-wavelength plate)의 조합을 사용한 빔 에너지 감쇄장치(Beam attenuation)를 2 set 사용하였으며, 각각의 장치를 통과하여 최종 출력이 100 μW에서 20 mW까지로 조절되도록 설정하였다. 첫 번째 감쇄 장치에서 대부분의 에너지가 빔 덤퍼로 흡수되고, 수 퍼센트의 에너지만이 두 번째 감쇄 장치로 통과하여서 가공에 사용이 된다. 감쇄된 빔은 기계적 셔터에 의해서 펄스의 공급 및 차단이 이루어지게 되며, 광학축점렌즈에 의해서 미세 가공표면에 집중이 되도록 설계되어 있다.

본 실험에 사용된 축점렌즈는 초점거리가 25 mm인 색수차보정렌즈(Achromatic lens)와 현미경용 10배율 (NA=0.25), 20배율(NA=0.40)이 사용이 되었다. 정밀한 파워 측정을 위해서 파워측정장치는 초점렌즈를 완전히 통과한 이후 부분에 위치되었으며, 레이저빔의 품질(M²)의 측정은 CCD 카메라와 Spirocon 소프트웨어를 사용하였다. 측정결과 빔의 품질은 Y 방향으로 M² = 1.2이고, X 방향으로 M² = 1.3로 측정이 되었다. 회절한계초점계산 (Diffraction limited focusing diameter)에 따르면 25mm 초점렌즈의 경우 초점 크기는 7.5 μm 이고 10X 배율 현미경 초점렌즈는 2.6 μm, 20X 배율 현미경 초점렌즈의 경우 1.6 μm로 계산되었다.

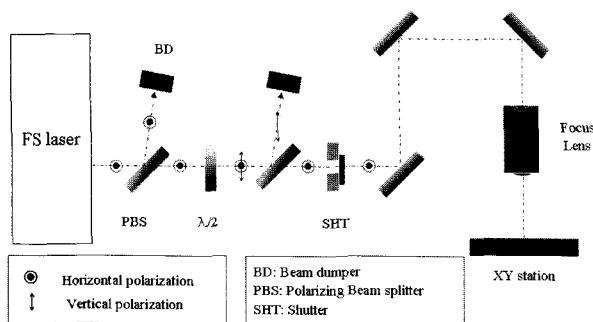


Fig. 3 Schematic diagram of Laser beam delivery.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노초 레이저와 극초단 레이저의 비교

극초단 레이저의 장점을 알아보기 위해서 나노초 레이저 (펄스폭100 ns)와 함께 직선형태로 가공을 진행하였다. 본 연구에 사용된 나노초 레이저는 Nd:YAG laser(TN-50, Spectra Physics, 10kHz of pulse repetition rate, and P_{max}=50Watt)가 사용이 되었다. 가공조건은 평균 출력 10watt (f=10kHz)에서 실시되었다. 일반적으로 나노초 레이저의 경우 레이저빔이 조사되는 시간에도 격자(lattice)에 에너지가 전달이 되어, 열 전달로 인한 주변 소재의 내부적인 온도상승이 이루어져서 열적 영향을 많이 받게 된다¹³. 하지만 Fig. 4에서 비교된 것처럼 극초단 레이저의 가공의 경우 나노초 레이저에 비해서 가공패턴이 PCL과 PET 모두 균일함이 보여졌다. PET에 대해서는 별도의 나노초 레이저가공은 하지 않았지만, PCL과 비슷한 경우가 될 것으로 판단이 된다. 나노초 레이저의 경우, 최적의 실험조건에서도 그림과 같이 불규칙한 형태의 패턴이 생성되었지만, 극초단 레이저의 경우 패턴이 아주 균일한 모양으로 생성됨이 실험적으로 입증되었다.

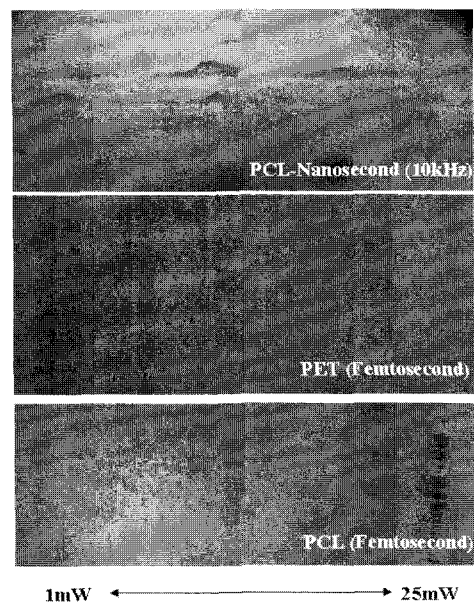


Fig. 4 Comparison of Nanofiber ablation by Femtosecond laser and nanosecond laser.

3.2 다중펄스효과에 대한 고찰

넓은 영역의 가공을 위해서 다중펄스를 이용하여야 하는데, 이때 펄스중첩(Pulse overlap)과 스캔속도 및 펄스 반복률에 대한 계산이 필요하며, 이에 대한 관계는 Fig. 5에 도시되어 있다. 다중펄스 실험을 위해서 레이저 빔의 평균출력을 6 mW로 선택하고, 샘플을 20 mm/s로 움직이면서 가공을 하였다. 또한 넓은 영역의 가공을 위해서 레이저빔을 초점위치에서 150 μm 만큼 편위시켰다. 다중 펄스에 의한 대면적 가공의 예가 Fig. 6에 도시되어 있다.

다중펄스를 사용하여서 대면적을 가공할 때에는 가공품질이 실험변수에 많은 영향을 받는데, 가우스함수 형태의 에너지 분포를 가지는 레이저 빔의 경우 가장자리 부위의 약한 에너지가 반복 조사됨에 따라서 가공이 아닌 용융현상도 빈번히 발생하게 된다. 이러한 현상은 특히 저밀도 에너지 영역에서 많이 발생하는데, 레이저빔이 스캔하면서 지나갈 때, 가장자리영역의 처음 부분 (Pre-pulse area)은 적은 에너지로 인해 예열이 될 것이며, 뒷 부분 (Post-pulse area)는 가공후 에너지가 지속적으로 공급이 되어서 적은 에너지지만 용융 현상이 계속 일어나는 것으로 추론된다. 결론적으로 높은 에너지와 초점 크기가 작은 레이저 빔의 경우는 높은 정점에너지에 의해서 가공이 되는 반면, 낮은 에너지와 초점크기가 큰 레이저 빔의 경우는 극초단 고유의 장점들을 발휘를 하지 못하는 경우가 발생하게 된다는 결론을 얻었다. 저밀도 에너지를 통한 가공부위 용융현상의 예가 Fig. 7에 예시되어 있다.

3.3 PCL 나노섬유와 PET나노섬유의 가공성 비교

나노섬유 형태의 PCL과 PET의 레이저빔 투과 및 흡수의 선택도를 보기 위해서 PCL을 고체상태와 나노섬유 형태로 시편을 준비하였다. PCL과 PET는 고분자 화합물의 기계적 전기적 물성치는 나노섬유 제작에 영향을 줄 것으로 생각이 되고, 열 및 광학 물성치가 다르기 때문에 극초단 레이저의

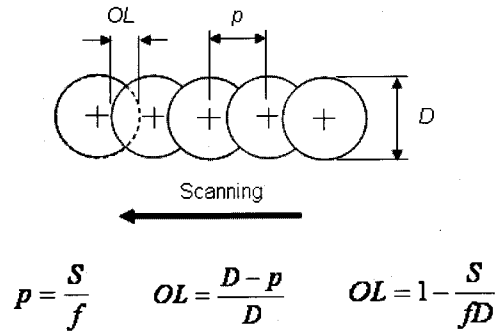


Fig. 5 Multi-pulse overlap relation, where p= pitch, f=pulse repetition rate, OL = Overlap, D = diameter of pulse.

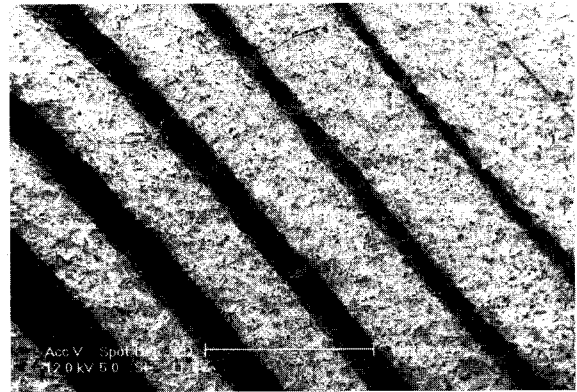


Fig. 6 Linear scan by multi-pulse (Power 5 mW, 7.5 mW, 10 mW, 12.5 mW, 15 mW, 20 mW from right, s= 20 mm/sec), scale bar = 1 mm.

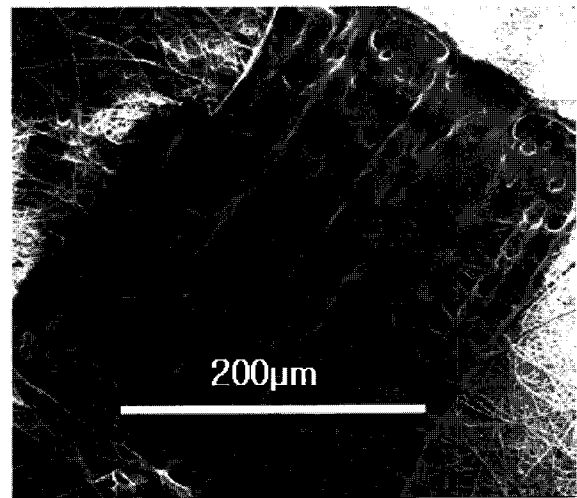
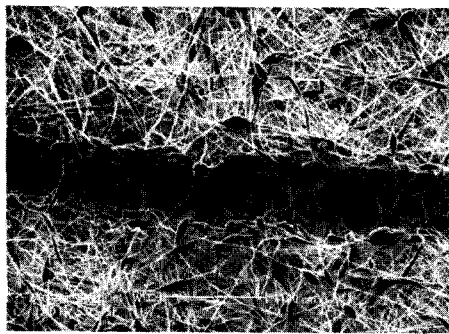
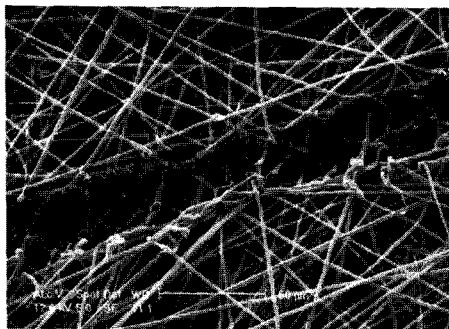


Fig. 7 Example of melting my multiple exposures at lower laser fluence (Laser power = 6 mW, FL = 1", Focusing location = 150 μm from the focus point).



(a)

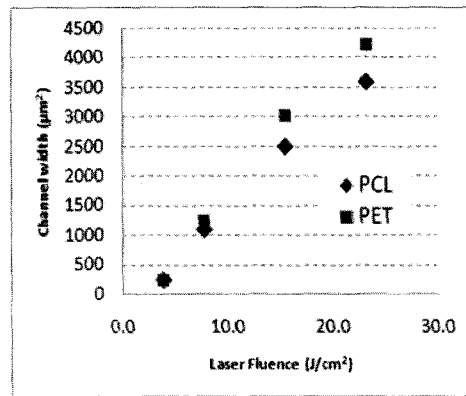


(b)

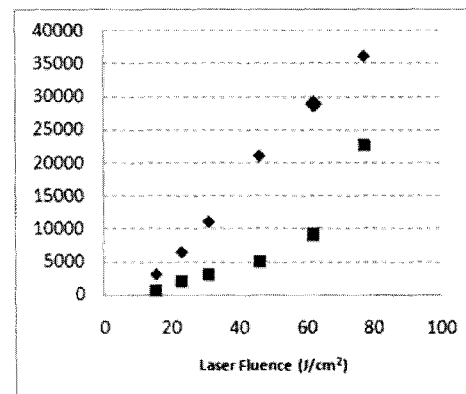
Fig. 8 Comparison of (a) PCL and (b) PET ablation¹⁶.

선택도도 많이 다를 것으로 예상되었다. Fig. 8에서 보인 것처럼, PET의 적층모습은 PCL보다는 다소 밀도가 낮게 생성이 되었는데, 이것은 PET의 상대적으로 높은 점성 때문일 것으로 추정된다. PET의 경우는 폭은 좁으나 깊은 형태의 가공 패턴을 보였는데, 이는 밀도가 낮아서 레이저 빔의 소입 깊이가 PCL에 비해서 더 높은 것 때문일 것으로 판단된다.

한편, 가공 크기를 제공한 값과 레이저 에너지를 비교하면 가공임계치를 구할 수 있는데, 실험을 위해서 얇은 금속막인 ITO (ITO: Indium oxide Tin oxide film)를 입힌 유리판 위에 300 μm 두께로 PCL과 PET를 적층하였다. 이후 초점거리 25 mm인 초점렌즈를 사용하여 조사한 결과 임계치가 5 J/cm² 내외로 조사되었고¹⁶, PCL과 PET에 따른 큰 차이는 보이지 않았다. 본 실험에서 선행연구에서 얻어진 가공임계치보다는 높지만, 상대적으로 낮은 에너지 밀도인 20J/cm²의 경우에는 전형적인 로그함수 형태의 분포를 보였다. 하지만, 20 J/cm² 이상의 경우는 로그함수



(a)



(b)

Fig. 9 Deviation of channel width squared vs. Laser fluence, (a) low fluence region (b) high fluence region).

분포에서 벗어남과 동시에 가공에도 차이가 다소 있음이 나타났다 (Fig. 9).

3.4 플라즈마에 의한 가공넓이의 확장

Fig. 4에서 보인 것처럼, 가공 넓이는 최저축점 직경인 7.5 μm보다 10배에서 30배 정도인 것으로 나타났다. 이는 고에너지 영역에서의 열적영향으로 기인 한것으로 추론이 된다. 이러한 열원의 원인은 레이저 가공후 가공부위 상부에 발생하는 플라즈마 복사열에 의한 것으로서, 발생된 플라즈마는 레이저 펄스에 비해 오랜시간(~nanoseconds) 동안 지속되는 것으로 관찰되었다. 이러한 플라즈마 지속 현상은 다른 연구자들에 의해서 관찰이 되고 정량적으로 분석이 되었고, 플라즈마 팽창속도는 음속과 비슷한 속도이며 지속시간은 나노초 대인 것으로 보고 되었다¹⁴⁻¹⁵. 플라즈마에 의한 열적 영향은

녹는점이 낮은 고분자 나노섬유에게는 아주 치명적으로 작용하며 복사열에 의한 영향이 전도나 대류에 의한 것보다 훨씬 더 클 것으로 생각이 된다.

4. 결론

극초단 레이저는 친바이오 물질 가공(PCL 또는 PET)에 아주 효과적으로 사용할 수 있음이 실험적으로 입증되었다. 극초단 레이저는 특히 가공부위를 아주 미세하게 잘 조정할 수 있고, 깨끗한 가공의 결과를 얻을 수 있음이 입증되었다. 재질 자체가 가지는 기계적 성질이 PCL과 PET가 달라서 재료의 광학적 특성도 달라짐이 실험적으로 나타났다. 생성된 패턴의 가공임계치는 두 물질 모두 5 J/cm^2 정도인 것으로 조사가 되었지만, 고에너지 밀도 영역에서는 PET와 PCL의 가공성 차이가 많이 남이 실험적으로 나타났다. 낮은 에너지 밀도 영역에서는, 가공폭(제곱)과 에너지 밀도가 로그함수 분포를 따르는 반면, 높은 에너지 밀도에서는 열적 영향에 의해서 가공에 어려움이 발견되었다.

5. 참고문헌

- 1) S. Kidoaki, K. Kwon, T. Matsuda (2005), Mesoscopic spatial designs of nano- and microfiber meshes for tissue-engineeringmatrix and scaffold based on newly devised multi-layering and mixing electrospinning techniques, *Biomaterials* 26, 37-46.
- 2) <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>
- 3) http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate
- 4) C.A. Aguilar, Y. Lu, S. Mao, S.C. Chen, (2005), Direct micro-patterning of biodegradable polymers using ultraviolet and femtosecond lasers, *Biomaterials* 26 7642-7649.
- 5) K.S. Tiaw, S.W. Goh, M. Hong, Z. Wang, B. Lan, S.H. Teoh (2005), Laser surface modification of poly(-caprolactone) (PCL) membrane for tissue engineering applications, *Biomaterials* 26 763-769.
- 6) T. Lippert (2005), Interaction of photons with polymers: From surface modification to ablation *Plasma Process, Polym.* 2(7):525-546.
- 7) J. Kruger, W. Kautek (2004), Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers (in *Polymers and Light* ed. T. Lippert), *Advances in Polymer Science* 168:247-289.
- 8) S. Küper, M. Stuke, *Appl. Phys. B* 1987, 44, 199.
- 9) S. Küper, M. Stuke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1989, 129, 375.
- 10) M. Womack, M. Vendan, P. Molian (2004), Femtosecond pulsed laser ablation and deposition of thin films of polytetrafluoroethylene, *Appl. Surf. Sci.* 221(1-4):99-109.
- 11) S. Baudach, J. Bonse, J. Kruger, W. Kautek (2000), Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate, *Appl. Surf. Sci.* 154:555-560.
- 12) R. Srinivasan, E. Sutcliffe, B. Braren (1987), Ablation and Etching of Polymethylmethacrylate by very Short (160 FS) Ultraviolet (308 NM) Laser-pulses, *Appl. Phys. Lett.* 51(16):1285-1287.
- 13) Von Der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski (year), *Journal of Applied Surface Science*, 109-110:1.
- 14) B. Salle, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, G. Petite, A. Semerok, Femtosecond and picosecond laser microablation: ablation efficiency and laser microplasma expansion *Appl. Phys. A - Mat. Sci. Processing* 69, S381- S383 (1999).
- 15) S.M. Klimentov, T.V. Kononenko, P.A. Pivovarov, S.V. Garnov, V.I. Konov, A.M. Prokhorov, D. Breitling, F. Dausinger, "The role of plasma in ablation of materials by ultrashort laser pulses", *Quant. Elec.* 31, 378-382 (2001).
- 16) H. Choi, J. Johnson, J. Nam, D. Farson, and J. Lannuttie, "Structuring electrospun polycaprolactonenaofiber tissue scaffolds by femtosecond laser ablation", *J. of Laser Apps.* 19 (4), 225-231 (2007).