

다공성 친바이오 나노섬유 극초단 레이저 가공특성 연구

Porous Bio-degradable Nano-fiber Machining by Femtosecond Laser

최해운^{1,✉}

Hae Woon Choi^{1,✉}

¹ 계명대학교 기계자동차공학과 (Department of Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung Univ.)

✉ Corresponding author: hwchoi@kmu.ac.kr, Tel: 053-580-5216

Manuscript received: 2011.8.16 / Accepted: 2011.11.24

Electrospun meshed poly-caprolactone PCL was patterned by femtosecond laser with linear grooves. As parametric variables, focus spot size, pulse energy, and scanning speed were varied to determine the affects on groove size and the characteristics of the electrospun fiber at the edges of these grooves. The femtosecond laser was seen to be an effective means for flexibly structuring the surface of ES PCL scaffolds and the width of the ablated grooves was well controlled by laser energy and focus spot size. The ablation threshold was measured to be 14.9J/cm² which is a little higher than other polymers. These affects were attributed to optical multiple reflections inside nano-fibers. By the laser-induced plasma at higher pulse energies, some melting of fibers was observed.

Key Words: Femtosecond Laser (펨토초레이저), Nanofiber Cutting (나노섬유절단), Biomaterials (생체물질)

기호설명

ω_0 = radius of beam waist

E = Energy (J)

F = Energy fluence (J/cm²)

O_d = Laser beam overlap (%)

E_{th} = Energy threshold (J)

F_{th} = Fluence threshold (J/cm²)

1. 서론

바이오생체물질로서 인체사용 적합용으로 미국 식약청에서 승인을 받은 친바이오(Biocompatible) 고분자나노섬유의 하나로 Poly-caprolactone(PCL)이 생체이식 등 많은 분야에 광범위하게 최근 응용되고 있다.¹⁻⁵

PCL은 인체의 생체조직과 부작용이 적어 조직

세포들이 성장하기 좋으며 생화학적으로 무해하여서 관련 분야에 많이 응용되고 있다. 이러한 나노섬유를 제조 및 가공하는 방법으로 대표적인 예 중의 하나가 전기장 분사방식 Electro-spun(ES)으로서, 고분자화합물을 용매에 녹여서 농축액 상태로 고전압을 가해, 전기적인 척력을 이용 나노섬유를 만든 후 한층 씩 적층하는 방식이다.²⁻⁴

이러한 방법의 장점에도 불구하고 아직 적용에 한계가 있는 것은, ES 방식의 적층이 전기장 내에서 무작위(random)로 생성이 되어서, 사용자가 원하는 형태의 패턴을 생성하기가 어려운 것을 들 수가 있다.

친바이오 고분자 나노섬유가 피부조직 등을 재 생성시키는데 유용하게 사용되려면 조직세포의 성장에 대한 이해가 중요한데, 조직세포들은 통상 나노섬유의 외부표면을 통해서 성장을 하는 특징이 있으며, 만일 이렇게 무작위로 적층(randomly-

deposit) 된 나노섬유 위에 조직세포가 성장을 한다 면 조직세포 성장의 방향을 일정방향으로 제어할 수가 없다.³

이러한 무작위 적층나노섬유에 일정패턴을 만들어서 정형화된 세포성장방향을 유도하도록 극초 단레이저 사용이 시도되었다. 극초단레이저 중 펨 토초 레이저는 펄스의 폭이 수백 펨토초(10^{-15} 초) 정도로서 금속가공 및 유전물질 가공에 최근 광범 위하게 사용되어 왔다.⁵ 펨토초 레이저를 이용한 직접가공방식(Direct-write femto second laser ablation) 은 포토리소그래피(Photo-lithography) 등에 비해서 소입에너지 제어나 패턴생성 및 정밀도에 있어서 여러 가지 장점들이 많이 있음이 보고되었다.^{5,6}

특히, 극초단 레이저는 일반 장펄스(temporally long pulse) 레이저와는 달리 에너지 소입시간이 극 히 짧아서(~150fs) 열전달(heat transfer)로 인한 2 차 용융이나 파손이 없고, 순간 에너지의 강도가 극 히 높아서 가공물질에 대한 한계성이 거의 없는 장점들 때문에 전도물질(conductive material) 부터 절연물질(dielectric material) 가공에 광범위하게 이 용이 되고 있다.^{7,9}

이러한 극초단 레이저의 장점때문에, 극초단레 이저를 이용한 가공은 많은 분야에 응용이 되었고, 그 가공의 결과가 깨끗하며 의도하였던 영역이나 부분에 선택적으로 정밀 가공할 수 있음이 보고 되었다. 하지만, 관련 실험연구결과에 비해 레이저 빔과 물질과의 관계에 대한 광학적 물성치에 대한 충분한 이론연구가 상대적으로 이루어지지 못해 왔다.⁸

본 논문에서는 고분자 나노섬유에 조사된 극초 단 레이저의 산란과 흡수 및 투과를 통해 적층된 나노섬유가 가공되는 현상에 대해서 실험 및 이론 적 근거를 통해서 고찰해 보고자 한다.

2. 실험장치의 구성

2.1 나노섬유의 생성장치

Polycaprolactone(PCL)은 생체친화물질(bio-degradable polyester)로서 녹는점이 비교적 낮은 60°C 이며, 유리전이온도(glass transition temperature)는 약 -60°C 이다.

PCL 은 ϵ -caprolactone 를 stannous octoate 촉매 를 통한 고리열림 중합반응으로 얻어지며(Fig. 1), 주로 특수한 폴리우레탄 생산 공정에 많이 사용된 다.^{9,10} PCL 은 생체이식용으로 FDA 승인을 받은 물

질로서 주로 인체의 약물전달장치(drug delivery device), 수술용 봉합실(suture, sold under the brand name Monocryl or generically)로서 많이 사용되고 있 으며 최근 피부이식용 스캐폴드(scaffold) 용으로도 많이 사용되고 있다.

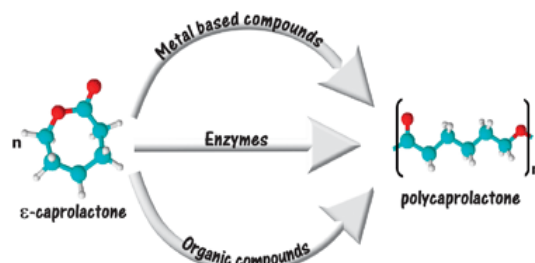


Fig. 1 synthesis of poly-caprolactone¹⁰

나노섬유는 고상상태의 PCL 을 약 12wt%의 비 율로 아세톤 용액에 희석하여 16cm 간격을 유지한 양전극 사이에서 24kV 의 고전압을 가하는 장치를 이용하여 미세 노즐을 통해서 분사된다. 이때 미 세 노즐을 통해서 제트스트림으로 분사된 PCL 은 분사됨과 동시에 나노크기형태 섬유모양을 유지하 면서 반대 극에 있는 전도체인 Indium-Tin Oxide (ITO) 필름 또는 금속박막에 적층이 된다. 실험결 과 최적의 성능을 위해서 PCL 은 시간당 24mL 비 율로 분사되었다(Fig. 2).

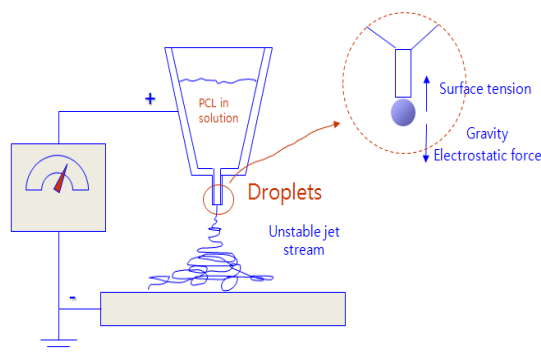


Fig. 2 Electro-spinning setup

2.2 나노섬유 가공용극초단 레이저 장치

정밀한 레이저 가공을 위해서 레이저 중앙파장 775nm 와 파장스펙트럼 폭 50nm 을 가지고 펄스 작용시간이 150 fs 인 Ti:Sapphire 레이저가 본 실험 에 사용되었는데, 광학장치 및 실험장치의 구성이 Fig. 3 에 도시되었다.

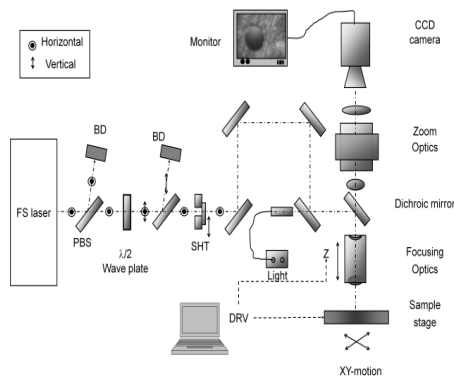


Fig. 3 Schematic of experiment setup for machining

실험에 사용된 극초단 레이저는 Ti:Al₂O₃ (CPA-2100, Clark-MXR)를 발진하는 형태이며, 최대평균 출력은 1.6W 이고 출력과 펄스의 최적상태는 펄스 반복률 2000Hz 에 설정되었다. 출력은 필름 형태의 편광장치(Polarizing beam splitter)와 반파장 광학장치(half wavelength plate)의 조합을 사용하여 빔에너지를 감쇄하였으며, 각각의 장치를 통과하여 최종 출력이 100 μW 에서 500mW 까지로 조절되도록 설정하였다.

본 실험에 사용된 초점렌즈는 초점거리가 25mm 인 색수차보정렌즈와 현미경용 10 배율(NA=0.25) 및 20 배율(NA=0.40)이 사용이 되었으며, 정밀한 출력측정을 위해서 출력측정장치는 초점렌즈를 완전히 통과한 이후 부분에 위치되었고, 레이저빔의 품질(M²)의 측정은 CCD 카메라와 Spirocon 소프트웨어를 사용하였다. 회절한계 초점지름계산(diffraction limited focusing diameter)에 따르면 25mm 초점렌즈의 경우 초점크기는 7.5μm 이고 10 배율 현미경 초점렌즈는 2.6μm, 그리고 20 배율 현미경 초점렌즈의 경우 1.6μm 로 계산되었다.

2.3 나노섬유 산란실험장치

나노섬유는 그 특성상, 레이저빔이 최종 가공 위치에 도달 전 여러 번의 반사 및 흡수의 과정을 거치게 된다. 따라서, 나노섬유 내에서의 가공에 대한 이해를 위해서는 빛이 물질 내에서 여러 번 반사와 흡수의 가정을 거치는 다중산란(multiple scattering)에 대한 이해 및 실험적 결과가 병행 되어야 한다.

다중산란에 대해서는 단순산란에 비해 아직 이론적으로 잘 정리되어 있지 않으나, 반사와 투과량을 측정하여서 간접적인 방법으로 물질 내에서

의 산란 정도를 예측할 수 있는 방법들이 선행 연구에서 제안되었다.⁵

특히, Kubelka-Munk 에 의해서 제안된 2-flux assumption 은 도료필름의 산란의 양을 측정하기 위해서 개발된 이론인데, 다른 응용분야에서도 많이 응용이 되고 있으며 실제의 결과와도 상당한 근접성을 보여주고 있다.¹¹ Richard-Mudgett¹² 과 Burger¹³ 등도 Kubelka-Munk 이론을 21-flux 개념을 통해 다중산란의 경우로 확산한 경우이며, 예측치가 실제의 결과에 많이 근접하게 제안이 되었다.

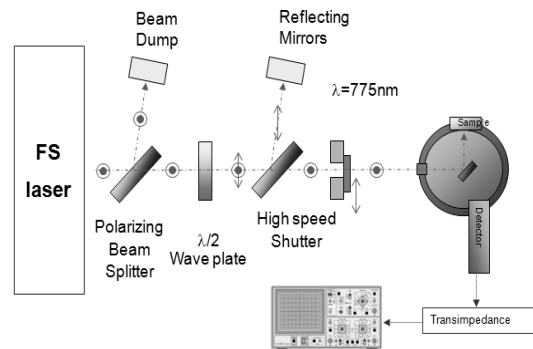


Fig. 4 Scattering measurement setup

본 실험을 위해서 Fig. 4 에 도시된 것처럼, 극초단 레이저가 발진된 이후, 다단의 감쇄장치를 거친 후 샘플에 레이저빔이 조사 된 후 적분 균질구(Integrating sphere)를 통해서 투과 또는 반사된 레이저의 출력을 입력 레이저출력과 비교하면 투과 및 반사량을 측정할 수 있다.

3. 실험의 결과

3.1 가공입계치 측정실험

실험에 사용된 나노섬유의 가공특성을 알아보기 위해서 소재 표면에 단펄스(single pulse)를 조사하여서 단위면적당 펄스에너지(fluence, J/cm²)와 가공된 재료의 가공크기를 조사하였다. 실험에 사용된 레이저는 M² 가 1.2 로 측정되었으며, 가우시안 빔의 형태를 가정하여 식(1)과 같이 표현할 수 있다.

$$E = E_0 e^{(-2r/\omega_0^2)} \quad (1)$$

여기에서 ω₀ 는 조사레이저 반경(radius of beam waist)이며 일반적으로 FWHM(Full width half max)

값을 사용하며, E_0 는 정점에너지(Peak energy) 이다. 가공임계치 측정을 위한 실험에서는 20 배율 (NA=0.40) 렌즈를 사용하였다. ω_0 은 조사된 레이저의 반경으로서 초점위치 및 렌즈로 인한 빔의 왜곡 등의 이유로 이론 값과는 차이가 나므로 에너지(E_0)에 따른 가공물의 실제반경(r)을 Fig. 6 과 같이 측정한 후 경향 그래프의 기울기와 절편을 식(2)와 같이 구할 수 있다.

$$r^2 = \frac{1}{2} w_0^2 \ln(E_0 / E_{th}) \quad (2)$$

여기서 r 은 가공 반지름, E_{th} 는 가공임계 에너지이다. 가공임계치를 측정을 위한 나노섬유 표면 레이저 조사샘플이 Fig. 5 에 도시되어 있다.

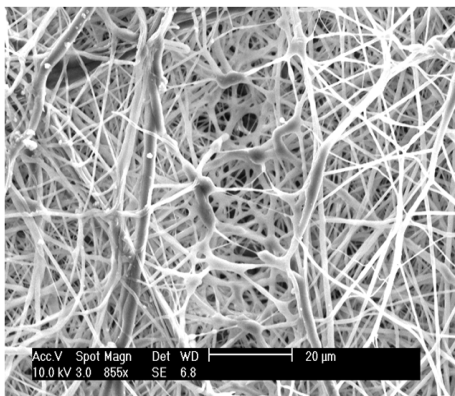


Fig. 5 Nanofiber ablation

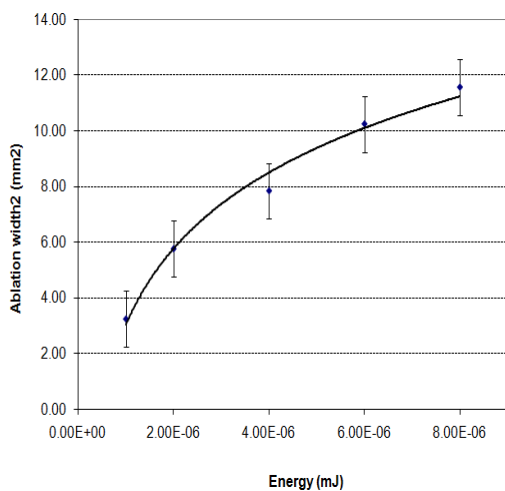


Fig. 6 Ablation width² vs. Energy

Fig. 6 에서 나타난 데이터를 근거로 하여 로그 함수에 대한 커브피팅(curve fitting)을 실시하였으며 식(2)에 의거 첫 번째 항의 계수를 로그스케일 기울기에서 찾았으며 결과적으로 3.94 로 계산되었다. 결과적으로 실험에서 적용된 레이저빔의 반경(ω_0)은 1.4 μ m 로 계산될 수 있었다.

또한, 가공 임계치 계산을 위해서 순간에너지를 조사레이저면적(Irradiation area)인 $\pi\omega_0^2$ 로 나누면, 에너지 밀도를 구할 수 있으며, $F=E/\pi\omega_0^2$ 를 이용하여서, 가공된 크기와 조사된 레이저의 에너지 밀도를 Fig. 7 과 같이 도시화하면 가공 임계치를 구할 수가 있다.

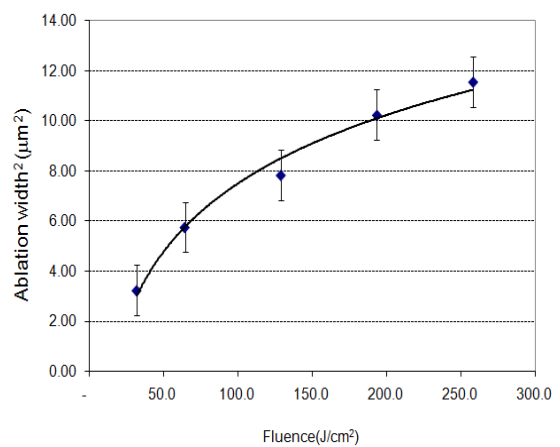


Fig. 7 Ablation width² vs. Fluence

커브피팅의 결과로서 가공임계치는 14.9J/cm² 으로 계산이 되었으며, 실험에서는 본 값을 기준으로 하여서 레이저 강도를 조절하였다. 또한, 도출된 가공 임계치는 적층된 나노섬유의 기공률 (porosity)에 따라서 약 10% 이내에서 다소 차이 값이 있음이 실험적으로 나타났다. 동일한 실험을 10 배율렌즈와 25mm 초점렌즈를 사용하여서 실시하였으며, 가공임계치는 20 배율렌즈의 도출결과와 10% 오차범위 내에서 유사하게 나타났다.

3.2 레이저 빔의 산란실험

레이저빔을 샘플 전단부(input)에서 측정된 결과와 샘플 투과 후(output)에서의 결과를 Fig. 8 에 도시하였다. 결과에서 나타난 바와 같이 투과율은 샘플의 두께에 따라 달라지며, 반사율 및 내부 산란도 유사한 결과가 도출되었다.

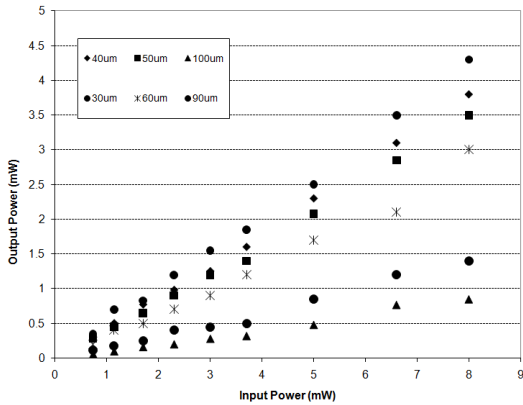


Fig. 8 Transmittance of porous nano-fibers

나노섬유의 두께가 두꺼울수록 투과율이 현저히 낮게 나타났으며, 투과율 및 반사율을 바탕으로 나노 섬유내에서의 산란을 계산 해 본 결과 약 37.5% 정도가 투과가 되고, 47.5%가 반사 그리고 나머지 약 15% 정도가 나노섬유 내부에 흡수가 되는 것으로 나타났으며, 흡수된 15%의 레이저빔도 약 14.6%가 내부에서 산란되고 실제 가공에 사용되는 레이저빔은 입력에너지의 약 0.4% 정도만 사용되는 것으로 밝혀졌다.

도출된 가공 임계치 이상의 출력 및 산란과 흡수를 고려하여서 적층된 나노섬유에 레이저를 집중하여서 가공을 하였다. 이때 사용한 초점렌즈는 비교적 저가이면서 대출력에 견딜 수 있고, 입사광의 반사를 비교적 작게 할 수 있도록 코팅된 (AR, Anti-reflection) 25mm 초점렌즈를 사용하였다.

회절한계 이론 초점의 지름은 약 7.5µm 이지만, 적층된 나노섬유의 평탄도가 균일하지 않아서 초점을 offset 하여 약 10µm 를 가정하였다. 이때, 펄스겹침량을 고려한 최적 스캐닝 속도(이송속도)를 식(3)과 같이 계산할 수 있다.

$$O_d = \frac{L_o}{d} = 1 - \frac{s}{d \cdot f_p} \quad (3)$$

여기에서 O_d 는 펄스겹침량 (Overlap, %), L_o 는 펄스 겹침길이, d 는 초점의 지름, s 는 스캐닝속도, f_p 는 펄스 반복률(Hz)이다.

식(3)을 이용하고, 주어진 조건 중 초점의 지름을 10µm, 15µm, 20µm 으로 각각 대입하여서 펄스 겹침량에 따른 스캐닝속도를 그래프화 하면, Fig. 9와 같이 나타낼 수 있다.

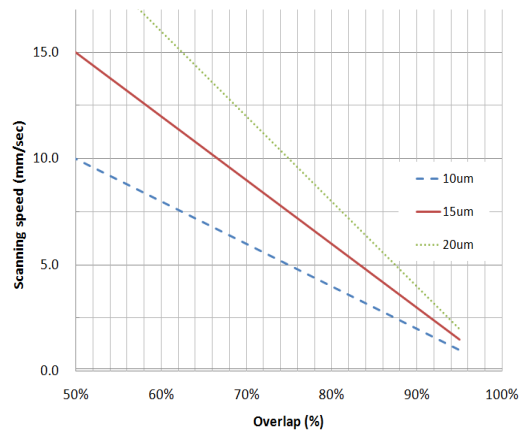


Fig. 9 Scanning speed vs. pulse overlap

일반적으로 기계가공시 75% 이상의 펄스 겹침량만 유지하여도 가공 및 용접공정에 적용이 가능하지만, 본 실험에서는 양질의 절단을 위해서 95% 이상의 겹침량을 설정하였다. 이러한 조건에 따르면, 제시된 초점크기에 따라서 1mm/sec, 1.5mm/sec, 2mm/sec 로 설정할 수 있다. 이러한 조건에 맞추어서 스캐닝속도 1mm/sec 에서 레이저 조사출력을 1mW (1.2J/cm²) ~ 4mW (4.5J/cm²) 범위에서 조사한 내용을 보여주고 있다(Fig. 10).

결과에서 나타난 바와 같이, 동일 초점크기와 스캐닝속도의 조건에도 불구하고, 가공 폭의 변화가 많은 것은 내부에서의 산란이 많이 일어남에 기인 한 것으로 보인다. 또한, 가공임계치 이하인 1.2J/cm² 에서도 손상가공이 되었는데, 이는 펄스겹침량이 많아서 잉큐베이션 효과가 일부 작용한 것으로 판단이 된다.

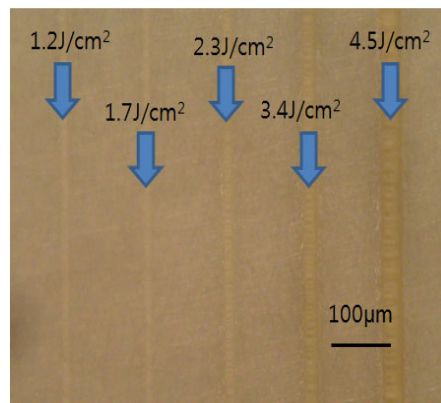


Fig. 10 Ablation patterns of PCL (scanning speed =1mm/sec)

실제 이러한 효과에 대한 검증을 위해서 샘플 들을 전자현미경으로 분석하였다. Fig. 11 에서 예시 된 바와 같이 비교적 저출력(2mW, 2.3J/cm²) 영역 에서는 레이저 조사부위의 영역이 비교적 깨끗하 게 가공이 되었는데, 고출력 영역에서는 주위 부분에서 일부 용융현상이 발견이 되었다. 이는 내부산란 및 가우시안 빔 형태의 레이저가 중심점 이 아닌 외곽부에서 에너지 강도가 약하여서 가공 임계치에 도달하지 못하고 용융온도 범위 내에서 머물렀기 때문일 것으로 추정된다.

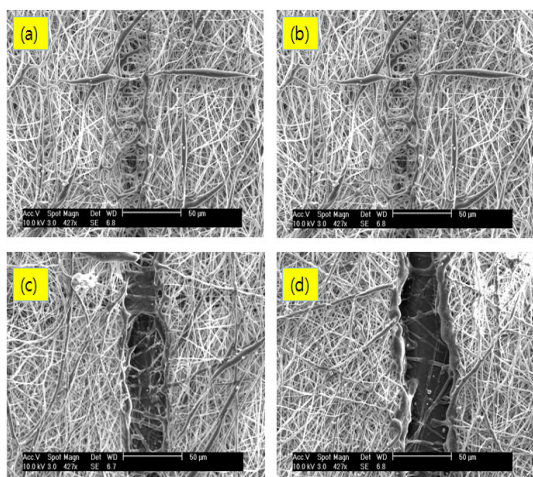


Fig. 11 Ablation of PCL nano fiber with (a) F=1.7J/cm² (b) F=2.3J/cm² (c) F=3.4J/cm² (d) F=4.5J/cm²

실제 4mW (4.5J/cm²) 의 경우는 레이저빔이 깊 이 도달하지 못하는 하부의 경우 산란된 에너지에 의해서 용융이 발생을 하였으며, 5mW(5.7J/cm²)의 경우는 나노섬유 적층영역을 완전히 벗어나서 하 부의 ITO 도포 유리판 영역까지 가공이 된 것을 볼 수가 있었다.

레이저 출력을 증대시킬 시에는 레이저 빔이 적층된 나노섬유를 관통하여 하부 유리면을 손상 시키고, 이후 발생하는 유리의 파편 또는 불순물 들이 나노섬유에 영향을 품질에 영향을 줄 수 있 을 것으로 보인다. 이를 위해서 최대 출력을 4mW (4.5J/cm²)로 설정하고, 격자모양의 PCL 큐브 (cube)를 10 x 10 형태로 100 개를 만들었다(Fig. 12).

절단된 PCL 격자 중 1 개를 분리하여 전자현미 경으로 분석을 하였으며, 예시가 Fig. 13 에 도시되 어 있다. 격자의 크기는 약 100µm x 100µm 이고, 기준두께는 60µm 이다. 가공측면을 확인한 결과

일부 용융현상도 발견되었으나, 대체적으로 가공 면이 깨끗하고 하부 유리의 손상흔적도 발견되지 않았다.

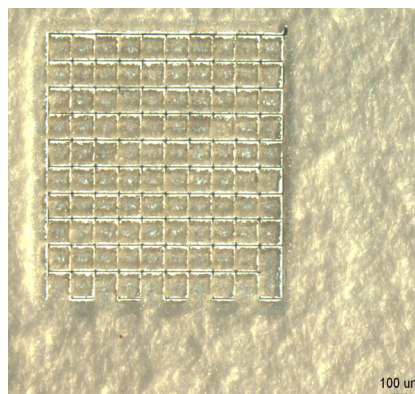


Fig. 12 Grid cutting of PCL (scanning speed=1mm/sec, P=4mW or 4.5J/cm²)

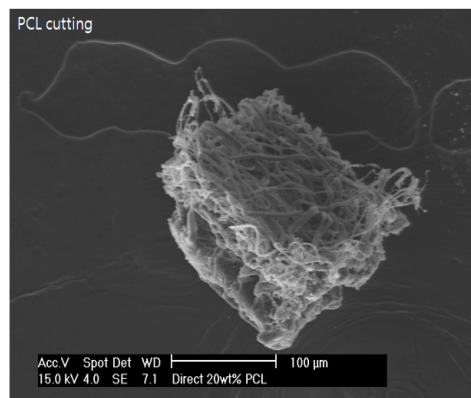


Fig. 13 SEM of PCL grid

4. 결론

극초단레이저를 사용한 나노섬유 바이오물질가 공은 광학적특성을 파악하기가 힘들어서 균질하고 안정된 가공결과를 얻기가 매우 힘든 연구였다. 하지만, 본문에서 제시된 실험 및 분석의 결과 다 음과 같은 결론을 도출 할 수 있었다.

1) 극초단 레이저를 나노섬유에 조사한 결과, 다중산란에 의해서 조사된 레이저빔의 일부(약 0.4%)가 최종적으로 가공되는 사용되었으며, 1mW (1.2J/cm²)에서 4mW(4.5J/cm²) 범위의 레이저를 조 사한 결과 실제 조사영역보다 크게 가공되는 것을 알 수 있었다.

2) 나노섬유를 가공하기 위한 최소에너지밀도 즉, 가공 임계치는 $14.9\text{J}/\text{cm}^2$ 으로 계산이 되었으며, 일반 고분자화합물보다 높게 나온 이유도 나노섬유 내부에서의 다중 산란에 의한 것으로 분석된다.

3) 최대출력 $4\text{mW}(4.5\text{J}/\text{cm}^2)$ 를 조사하여서 약 $60\mu\text{m}$ 두께의 나노섬유적층을 10×10 (총 100 개)의 격자로 가공을 하였다. 가공결과 하부 유리가공부의 손상없이 격자가공이 가능 하였으며, $5\text{mW}(5.7\text{J}/\text{cm}^2)$ 부터는 일부 손상도 발견이 되었다.

4) 극초단레이저의 경우 일반적으로 열에 의한 변형 및 손상은 없지만, 레이저빔이 고출력으로 갈수록 부분적인 용융이 시작되는 것을 알 수 있었는데, 이는 내부 다중산란 및 외곽부에서 상대적으로 에너지 강도가 낮은 레이저로 인해서 나노섬유가 가공임계치에 도달하지 못하고 유리천이온도 및 용융온도 범위 내에서 머물렀기 때문일 것으로 분석이 되었다.

PCL 나노섬유는 생체용으로 많이 사용될 수 있지만, 나노섬유 패턴방향형성이 매우 랜덤하여서 그 한계가 있었다. 본 연구에서 제시된 바와 같이 극초단레이저를 사용하여 그 방향성을 제어 할 수 있고, 작은 격자를 형성할 수 있었다. 최근 고 반복률 레이저가 개발됨으로 인하여 패턴생성의 속도가 더 빨라지고, 대량생산화가 될 가능성이 높아져서 그 효용성이 증대 될 것으로 기대가 된다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단 일반연구자 지원사업의 지원으로 이루어 졌으며(2011-0010687), 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Reneker, D. H. and Chun, I., "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning," *Nanotechnology*, Vol. 7, No. 3, pp. 216-223, 1996.
2. Baumgarten, P. K., "Electrostatic spinning of acrylic microfibres," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 36, No. 1, pp. 71-79, 1971.
3. Lannutti, J., Ma, T., Tomasko, D. and Farson, D., "Electrospinning for tissue engineering scaffolds," *Material Science and Engineering C*, Vol. 27, No. 3, pp. 504-509, 2007.
4. Lee, K., Khil, M., Ra, Y. and Lee, D., "Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning," *Polymer*, Vol. 44, No. 4, pp. 1287-1294, 2003.
5. Choi, H., Johnson, J., Nam, J., Farson, D. and Lannutti, J., "Structuring electrospun PCL nanofiber tissue scaffolds by femtosecond laser ablation," *Journal of Laser Applications*, Vol. 19, No. 4, pp. 225-231, 2007.
6. Choi, H., "Polycarbonate Track-Etched Membrane Micromachining by Ultrafast Pulse Laser," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol., 28, No. 1, pp. 24-30, 2011.
7. Farson, D., Choi, H., Zimmerman, B., Steac, J., Chalmers, J., Olesik, S. and Lee, J., "Femtosecond laser micromachining of dielectric materials for biomedical applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, No. 3, Paper No. 035020, 2008.
8. Choi, H., "Ultrashort Laser Material Interaction and Its Biomedical and Joining Applications," *Journal of Korean Welding and Joining*, Vol. 26, No. 4, pp. 27-33, 2008.
9. Lee, J. and Sohn, H., "Ultrafast Laser Micro-Machining Technology," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 27, No. 2, pp. 7-12, 2010.
10. Labet, M. and Thielemans, M., "Synthesis of polycaprolactone: a review," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, No. 12, pp. 3484-3504, 2009.
11. Cheong, W. and Welch, A., "A review of the optical properties of biological tissues," *IEEE Journal of Quantum Electronic*, Vol. 26, No. 12, pp. 2166-2185, 1990.
12. Mudgett, P. and Richards, L. W., "Multiple scattering calculations for technology," *Applied Optics*, Vol. 10, No. 7, pp. 1485-1502, 1971.
13. Burger, T., Kuhn, J., Ebel, S. and Fricke, J., "Diffuse reflectance and transmittance spectroscopy for the quantitative determination of scattering and absorption coefficients in quantitative power analysis," *Appl. Spectroscopy*, Vol. 51, No. 9, pp. 1323-1329, 1997.