

나노초 및 펨토초 레이저를 이용한 젤라틴의 미세가공

서창호[✉], 안대환, 김동식

포항공과대학교 기계공학과

Processing of gelatin using nanosecond and femtosecond pulsed lasers

C. Seo, D. Ahn, D. Kim

Department of Mechanical Engineering, POSTECH

Abstract

Gelatin is used as a model for soft biological tissues in studying laser interaction with the soft tissues. In this work, we analyze the interaction between gelatin and excimer and Ti:Sapphire femtosecond laser under various conditions, especially by varying the laser, laser fluence and pulse number. The results show that swelling of the surface and ablation depth can be controlled by adjusting the process parameters.

Keywords: Femtosecond Laser(펨토초레이저), Excimer Laser(엑시머레이저), Laser processing(레이저가공), Gelatin(젤라틴)

1. 서론

젤라틴(gelatin)은 광학적인 특성이 콜라겐 기질이나 생체 연조직과 유사하기 때문에 레이저 어블레이션(ablation) 연구에서 연조직의 대체 물질로 사용되고 있다.¹ 그리고 독성이 없고 생체 적합성을 가진 물질이기 때문에 약물 전달에 이용되고 있으며, cell scaffolding 과 같은 조직 공학에서도 사용되고 있다.^{2,3} 젤라틴은 콜라겐을 가수분해함으로써 생성하며, 여러 종류의 아미노산 사슬로 이루어져있다. 젤라틴은 추출은 산이나 알칼리(Type B gelatin) 처리를 거친 가죽이나 뼈 등에서 이루어지며, 추출 시의 가수분해 조건에 따라 다양한 물리적 화학적 특성을 가진다.⁴ 따라서 젤라틴 및 생체 고분자 재료의 복잡한 구조와 다양한 성분 때문에 젤라틴의 레이저 어블레이션은 매우 다양한 양상을 나타낸다.

젤라틴의 정밀한 레이저 가공을 위해서는 파장과 플루언스(fluence) 변화에 따른 가공과 그 주변부의 변화를 정량적으로 분석할 필요가 있다. 중적외선 영역에서는(1.3 μm ~ 10 μm) 많은 연구가 이루어졌고, 엑시머(excimer) 및 펨토초 레이저를 이용한 경우도 형상 변화 및 메커니즘 등에 관한

연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁹ 하지만 플루언스 및 중첩되는 펄스 수의 변화에 따른 제거율 및 가공 특성은 아직 체계적으로 연구되지 못한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 순수한 젤라틴 필름에 엑시머 레이저와 펨토초 레이저를 이용하여 가공을 수행하고, 에너지 및 펄스 수 변화 시 표면의 가공 특성 및 가공율의 변화를 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Sigma Aldrich 사의 Type-B gelatin powder (Bloom number 225)를 사용하였다. 이를 DI water에 용해 시킨 후 37°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 이를 통하여 100 ~ 200 μm 의 필름 형태 시편을 제조하였고, 이때 필름 내부의 수분 함량은 5~10% 정도이다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험장치의 개략도이다. 먼저 KrF 엑시머 레이저(Lambda physic, COMPex 201)이다. 이는 25 ns의 펄스폭, 248 nm의 파장과 640 mJ의 최대 펄스 에너지를 가진다. 축소투영(Projection) 기법을 사용하여 가공을 수행하였고, 레이저의 플루언스는 0.5 ~ 25 J/cm^2 의 범위에서 조절하였다. 두 번째로 사용한 레이저는 Ti:Sapphire 펨토초 레이저(Coherent, Libra)

투고일 : 2012년 6월 5일 심사완료일 : 2012년 6월 22일

계재승인일 : 2012년 6월 25일

교신저자 : 김동식 ✉ dskim87@postech.ac.kr

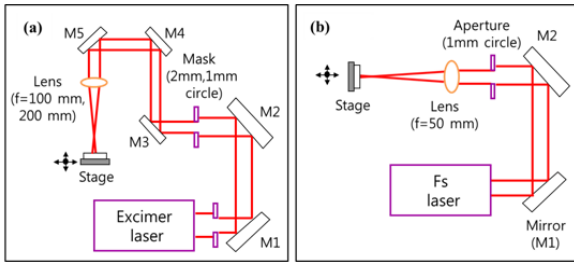


Fig. 1 Experimental setup : (a) excimer laser (b) femtosecond laser.

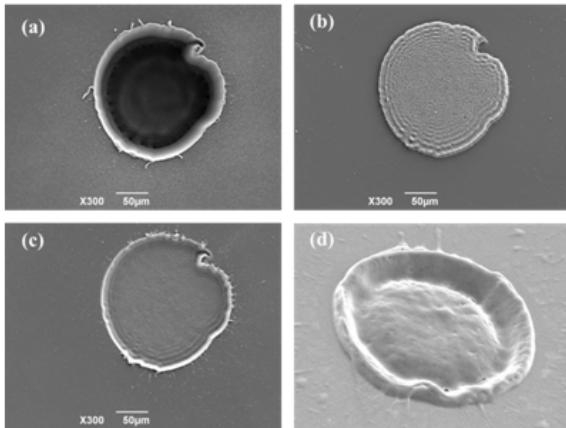


Fig. 2 SEM images of gelatin treated with excimer laser ($F = 2.1 \text{ J/cm}^2$) : (a) after single pulse, (b) after 10 pulses, (c) after 100 pulses. (d) after single pulse ($F = 16 \text{ J/cm}^2$).

로서 100 fs의 펄스폭, 800 nm의 파장과 3.5 mJ의 최대 펄스 에너지를 가진다. 이를 직접묘화(Direct writing) 기법으로 가공을 진행하였고, 이때 레이저의 플루언스는 $0.6 \sim 8.5 \text{ J/cm}^2$ 의 범위에서 조절하였다. 그리고 가공 부위에 입사되는 레이저의 펄스 수를 조절하면서 가공 특성을 관찰해 보았다. 가공된 시편은 광학 현미경, 주사전자현미경(SEM) 등을 이용하여 표면의 가공형상을 분석하였으며, 간섭식 표면측정기(3D profiler)를 이용하여 가공된 부위의 높이나 깊이를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 엑시머 레이저를 이용하여 젤라틴 필름을 가공하였을 때의 결과이다. 본 연구에서는 어떠한 형태 등 조사된 표면에서 변화가 일어나게 되는 임계값을 가공 임계값이라 정의하였고, 필름의 하단부로 재료 제거가 관측되는 시점을 어블레이션 임계값이라고 정의하였다. 표면에서 단일 펄스 가공 시 조사되는 레이저 플루언스가 가공 임계값 이하인

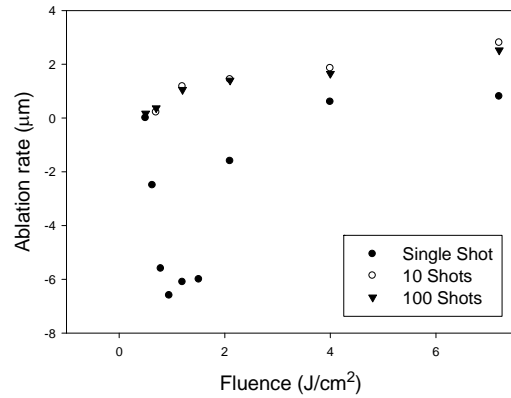


Fig. 3 Ablation rate of gelatin by excimer laser pulses. Negative numbers mean that elevated surface profiles are obtained.

경우에는 ($F = 0.5 \text{ J/cm}^2$) 아무런 변화가 없는 것을 관찰할 수 있다. 레이저 플루언스가 가공 임계값을 약간 넘게 되면 시편은 어블레이션 되지 않고 언덕과 같은 형태로 돌출부를 형성하였다(Fig. 2(b)). 이는 레이저에 의한 시편 표면의 화학적인 조성 변화, 필름 내부 수분의 기화에 의한 영향, 그리고 열적인 영향 등의 요인에 의하여 돌출부가 형성되는 것으로 보고되었다.⁶ 그리고 돌출부의 최상부면은 기화된 수분이 빠져나감에 의하여 수 μm 크기의 공극들을 형성되게 된다. 레이저 플루언스가 증가함에 따라서 오히려 돌출부의 높이(h)는 낮아지게 되는데 ($F = 1.2 \text{ J/cm}^2$ $h = 2.5 \mu\text{m}$, $F = 2.1 \text{ J/cm}^2$ $h = 1.6 \mu\text{m}$) 이는 광열적, 광화학적인 기작에 의한 어블레이션이 돌출을 억제하기 때문이다(Fig. 3). 어블레이션 임계값인 $F \approx 4 \text{ J/cm}^2$ 이상에서는 돌출부가 형성되지 않고 표면이 오목하게 제거되는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 통상적인 레이저 가공의 경우와 마찬가지로 에너지의 증가에 따라서 가공 깊이가 증가하였다.

동일한 지점에 조사되는 펄스 수를 증가시키면서 실험을 수행한 결과, 단일 펄스 가공에서는 돌출부를 형성하게 되는 지점에서 젤라틴이 제거됨을 확인할 수 있었다(Figs. 2 (c), (d)). 이는 초기 몇 펄스가 입사될 때 젤라틴 필름 내부의 수분이 모두 기화하게 되고, 더 많은 펄스가 조사되면 광열적, 광화학적인 기작에 의한 어블레이션이 더 지배적인 영향을 미치기 때문이다. 플루언스가 증가하면 가공 깊이가 증가함을 확인할 수 있었고, 10 펄스를 이용한 경우와 100 펄스를 이용한 경우 거의 비슷한 펄스 당 가공율을 가지는 것으로 나타났다. 결론적으로 특정 플루언스 이하 영역에서

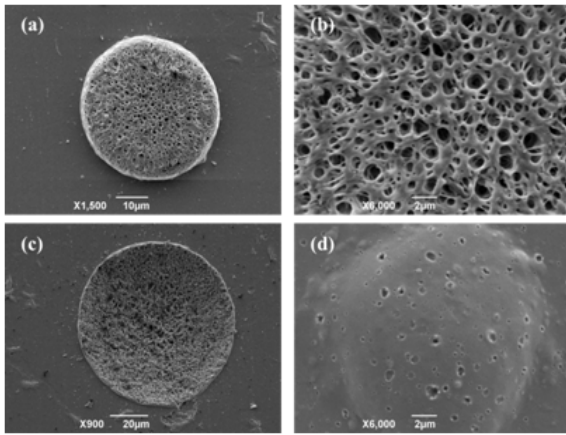


Fig. 4 SEM images of gelatin by a femtosecond laser : (a) after single pulse at $F = 2.1 \text{ J/cm}^2$, (b) magnified image of (a), (c) after 10 pulses at $F = 2.1 \text{ J/cm}^2$, (d) after single pulse at $F = 1.4 \text{ J/cm}^2$.

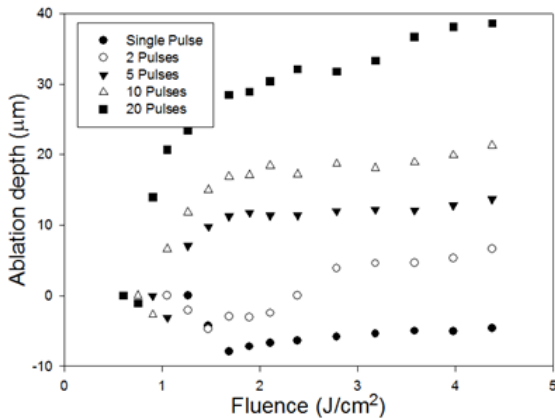


Fig. 5 Ablation depth of gelatin by femtosecond laser pulses.

단일 펄스를 이용하여 돌출부와 같은 표면구조를 생성할 수 있었고, 에너지의 조절을 통하여 다양한 높이 및 깊이의 가공부를 생성할 수 있었다.

Fig. 4는 펄토초 레이저를 이용하여 젤라틴 필름을 가공하였을 때의 형상이다. 단일 펄스 가공의 경우 역시 시편 상부로 돌출부를 형성하는 것을 볼 수 있었다. 펄토초 레이저의 경우, 다광자 흡수에 의한 화학적 조성 변화와 높은 레이저 에너지 강도(irradiance)로 인해 발생한 플라즈마의 영향에 의해서 돌출부가 생성되는 것으로 알려져 있다.⁷ 1.4 J/cm^2 에서는 표면에 약간의 공극이 형성되며 완만한 언덕 형태의 돌출부를 형성하였지만, 2.1 J/cm^2 에서는 상부 전체에서 $1 \mu\text{m}$ 이하의 공극이 형성되었다(Figs. 4(a), (b), (d)). 1.9 J/cm^2 의 플루언스에서 표면이 가장 높이 돌출되는 것을 확인하였다. 공극은 나노초 레이저 가공의 경우와

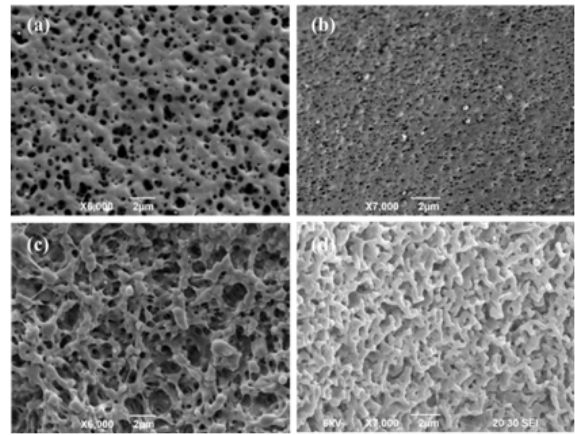


Fig. 6 SEM images of laser-processed surface ($F = 2.1 \text{ J/cm}^2$, 100 pulses) : (a) excimer laser (top surface), (b) excimer laser (side wall), (c) femtosecond laser (top surface) and (d) femtosecond laser (side wall).

마찬가지로 필름 내부의 수분이 기화하고 외부로 토출되면서 형성되는 것으로 보인다. 가공 임계값 근처에서는 적은 양의 공극과 낮은 돌출부가 형성되지만, 플루언스가 증가하면 수분의 기화 등의 요인에 따라 높은 돌출부가 형성되고 공극 또한 표면 전체에 분포하게 된다. 그리고 더 높은 에너지 영역에서는 어블레이션의 영향이 커짐으로써 돌출부의 높이가 완만하게 줄어들게 된다. 최대 돌출부의 높이는 엑시머 레이저의 경우보다 펄토초 레이저가 높게 측정되었고, 이는 더 깊은 광침투 깊이에 의한 영향으로 추정된다. 단일 펄스 가공 임계값의 경우 1.4 J/cm^2 로 엑시머 레이저의 경우보다 높지만, 1064 nm 파장의 Nd:YAG 레이저 임계값 5.9 J/cm^2 보다 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 펄토초 레이저의 경우 다광자 흡수에 의해 낮은 가공 임계값을 가지게 되지만, 젤라틴과 젤라틴 내부의 수분의 광 흡수율이 UV 영역에서 더 크고 (absorption coefficient : 46 cm^{-1} (248nm), $\approx 0 \text{ cm}^{-1}$ (800nm))¹⁰, 열적인 영향이 나노초 레이저에 비해 작기 때문이다.

펄토초 다중 펄스 가공의 경우에도 일정 이하의 플루언스에서는 역시 돌출부가 형성되었다. 돌출부의 높이는 더 많은 펄스가 입사되는 경우 일수록 낮게 형성되었으며, 낮은 가공 임계값을 볼 수 있었다. 플루언스가 증가하게 되면 돌출부가 아닌 젤라틴의 제거가 일어나게 되는데(Fig. 4(c)), 제거가 시작되는 임계값 역시 각기 상이하였다(Figs. 5). 더 많은 펄스가 입사되는 경우일수록 낮은 임계값을 가지게 되며, 약간의 플루언스 증가에도 어블레이

선 임계값에 도달하게 된다. 그리고 다중 펄스 가공은 초기에 급격히 가공 깊이가 증가한 후 완만히 증가하는 경향을 보였고, 10 펄스 이상에서는 거의 동일한 펄스당 가공율을 가지게 되었다. 그리고 4.0 J/cm^2 이하의 플루언스에서는 펨토초 레이저 가공이 엑시머 레이저 가공에 비하여 최대 150 % 정도의 가공율을 가지게 된다($F = 2.1 \text{ J/cm}^2$, 10 pulses, Excimer : $1.2 \mu\text{m/pulse}$, fs laser : $1.8 \mu\text{m/pulse}$).

Fig. 6은 엑시머 레이저와 펨토초 레이저를 이용한 다중 펄스 가공 후 가공부의 바닥면 및 벽면 주위의 SEM 이미지이다. 나노초 레이저의 경우, 가공면과 벽면에서 열적인 영향에 의해 공극을 이루는 표면이 용융 및 재결정화 한 것을 관찰할 수 있었다(Figs. 6(a), (b)). 펨토초 레이저 가공의 경우에도 바닥면 및 벽면으로 열적인 영향이 발생하였다. 하지만 열 침투 깊이가 작기 때문에 그 영향이 미비한 것을 볼 수 있었다(Figs. 6(c), (d)). 또한 가공에 의해 발생하는 debris가 현저하게 감소하였다. 결론적으로 펨토초 레이저 가공의 경우, 젤라틴 필름의 가공부 및 그 주변부에 미약한 열적 손상이 발생하였으며, 레이저 플루언스 및 입사되는 펄스 수의 조절을 통해 다양한 높이나 깊이를 가지는 다공성 가공부를 생성할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 나노초 UV 레이저 및 펨토초 레이저를 이용한 젤라틴의 가공 특성을 분석하였다. 엑시머 레이저 가공의 경우 젤라틴 시편의 높은 광 흡수율에 의하여 젤라틴과 내부 수분이 효과적으로 제거되었으나 주변부로 넓게 debris가 형성되었고, 레이저가 조사된 면과 주변부에 용융 및 재결정 등의 열 영향이 발생하였다. 펨토초 레이저 가공의 경우, 상대적으로 적은 양의 debris가 발생하였으나 이 경우도 열 영향이 나타났다. 두 경우 모두 임계값보다 약간 높은 레이저 플루언스에서 표면부가 돌출되기 시작하였고 플루언스가 더 증가하면 돌출부의 높이가 최대가 된 후 감소하였다. 또한 다중 펄스 가공의 경우에는 낮은 플루언스 영역에서도 표면의 용기없이 깊이 방향으로 젤라틴을 가공할 수 있었다. 전반적으로 800 nm 파장의 펨토초 레이저 가공은 UV 파장의 엑시머 레이저 가공보다 깨끗한 가공면을 얻을 수 있었으며 특정 플루언스 영역에서

더 높은 가공율을 얻을 수 있었다. 또한 레이저 플루언스나 펄스 수를 조절하여 수 μm 높이를 가지는 다공성 돌출부 및 미세구멍을 생성할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 중견자연구지원사업(2012-0005649)의 지원 하에 수행되었다.

5. 참고문헌

- 1) A. Vogel and V. Venugopalan, Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues," *Chemical Reviews*, Vol. 103, No. 2, 577-644, 2003.
- 2) *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, eds Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, (London: Academic Press), 1996.
- 3) X. Wu, Y. Liu, X. Li, P. Wen, Y. Zhang, Y. Long, X. Wang, Y. Guo, F. Xing and J. Gao, "Preparation of aligned porous gelatin scaffolds by unidirectional freeze-drying method," *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, No. 3, 1167-1177, 2010.
- 4) C. Abrusci, A. Martin-Gonzalez, A. Del Amo, F. Catalina, P. Bosch and T. Corrales, "Chemiluminescence study of commercial type-B gelatines," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 163, No. 3, 537-546, 2004.
- 5) M. Heya, Y. Fukami, H. Nagats, Y. Nishida and K. Awazu, "Gelatin ablation wavelength dependency in the range of 5.6-6.7 μm using a mid-infrared Free Electron Laser," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol. 507, No. 1-2, 564-568, 2003.
- 6) M. Oujja, E. Rebollar, C. Abrusci, A. Del Amo, F. Catalina and M. Castillejo1, "UV, visible and IR laser interaction with gelatine," *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 59, 571-574, 2007.

- 7) S. Gaspard, M. Oujja, R. de Nalda, C. Abrusci, F. Catalina, L. Banares, S. Lazare and M. Castillejo, "Nanofoaming in the surface of biopolymers by femtosecond pulsed laser irradiation," *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 4, 1179-1184, 2007.
- 8) S. Gaspard, M. Forster, C. Huber, C. Zafiu, G. Trettenhahn, W. Kautek and M. Castillejo, "Femtosecond laser processing of biopolymers at high repetition rate," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 10, 6174-6181, 2008.
- 9) S. Lazare, A. Sionkowska, M. Zaborowicz, A. Planecka, J. Lopez, M. Dijoux, C. Louména and M.-C. Hernandez, "Bombyx mori silk protein films microprocessing with a nanosecond ultraviolet laser and a femtosecond laser workstation: theory and experiments," *Applied Physics A*, Vol. 106, No. 1, 67-77, 2012.
- 10) S. Gaspard, M. Oujja, C. Abrusci, F. Catalina, S. Lazare, J.P. Desvergne and M. Castillejo, "Laser induced foaming and chemical modifications of gelatine films," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 193, No. 187-192, 2008.