



&lt;연구논문&gt;

ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지  
J. Korean Inst. Surf. Eng.  
Vol. 49, No. 6, 2016.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.6.555>

## 펄초 레이저 절삭 공정을 이용한 생분해성 나노섬유 표면 미세 패터닝 공정

정용우<sup>a,b</sup>, 전인동<sup>a</sup>, 김유찬<sup>a</sup>, 석현광<sup>a</sup>, 정석<sup>b</sup>, 전호정<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>한국과학기술연구원 생체재료연구단, <sup>b</sup>고려대학교 마이크로나노시스템

### Micropatterning on Biodegradable Nanofiber Scaffolds by Femtosecond Laser Ablation Process

Yongwoo Chung<sup>a,b</sup>, Indong Jun<sup>a</sup>, Yu-Chan Kim<sup>a</sup>, Hyun-Kwang Seok<sup>a</sup>,  
Seok Chung<sup>b</sup>, Hojeong Jeon<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Center for Biomaterials, Biomedical Research Institute, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

<sup>b</sup>School of Mechanical Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received November 1, 2016 ; revised December 9, 2016 ; accepted December 13, 2016)

#### Abstract

A biodegradable nanofiber scaffolds using electrospinning provide fibrous guidance cues for controlling cell fate that mimic the native extracellular matrix (ECM). It can create a pattern using conventional electrospinning method, but has a difficulty to generate one or more pattern structures. Femtosecond(fs) laser ablation has much interested in patterning on biomaterials in order to distinguish the fundamental or systemic interaction between cell and material surface. The ablated materials with a short pulse duration using femtosecond laser that allows for precise removal of materials without transition of the inherent material properties. In this study, linear grooves and circular craters were fabricated on electrospun nanofiber scaffolds (poly-L-lactide(PLLA)) by femtosecond laser patterning processes. As parametric studies, pulse energy and beam spot size were varied to determine the effects of the laser pulse on groove size. We confirmed controlling pulse energy to 5 $\mu$ J-20 $\mu$ J and variation of lens magnification of 2X, 5X, 10X, 20X created grooves of width to approximately 5 $\mu$ m-50 $\mu$ m. Our results demonstrate that femtosecond laser processing is an effective means for flexibly structuring the surface of electrospun PLLA nanofibers.

*Key Words: Femtosecond laser, Nanofiber, Micropatterning, Myoblast*

## 1. 서 론

인체의 모든 조직은 세포로 이루어져 있다. 모든 세포는 세포외 기질(extracellular matrix)이라는 섬유 환경에 노출되어 있으며, 세포외 기질은 구조적

/화학적 특성에 따라서 각기 다른 세포 고유의 역할을 한다고 알려져 있다[1,2]. 주로 콜라겐 혹은 엘라스틴으로 구성된 섬유 환경은 전기방사법을 통해서 만들어 질 수 있다[3-5]. 전기 방사법은 생분해성 고분자 용액에 고전압을 가하여 표면 전하 사이의 상호정전기적 반발력 및 쿨롱력(Coulombic)에 의해 액상의 고분자 방울이 테일러 콘(Taylor cone) 형태로 방사 되어 섬유를 얻는 방식이다[6]. 하지만 전기방사 법은 한 종류의 패턴을(비방향성, 방향성)을 만들기는 쉽지만, 한 종류 이상의 패턴을 구현

\*Corresponding Author :Hojeong Jeon

Center for Biomaterials, Biomedical Research Institute,  
Korea Institute of Science and Technology  
Tel : +82-2-958-5140 ; Fax : +82-2-958-5308  
E-mail : jeonhj@kist.re.kr

하기에는 어려운 단점이 있다[7]. 한 방향으로 정렬된 나노섬유는, 비방향성(random) 나노섬유와 비교하여 인장 강도가 극명하게 차이가 나게 되어, 목표 하고자 했던 기계적 특성을 충족시키지 못할 수 있다.

비접촉식 레이저 가공 방식은, 재료 선정의 제약 없이 국소 부위에 선택적으로 공정을 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 레이저의 펄스 폭이나 파장대에 따라서 다양한 공정효과를 기대할 수 있고 조작성이 간편하다. 펨토초 레이저는 그 펄스폭이  $10^{-15}$ 초 대로 아주 짧아 나노초 이상의 펄스폭을 갖는 다른 레이저와는 달리 얻을 수 있는 장점이 있다. 첫째로 짧은 펄스로 인해 해당 부위에 에너지가 흡수되어 주변으로 열이 전달되기 전에 분자간의 결합이 끊기기 때문에 열적인 영향을 최소화 할 수 있다[8,9]. 두 번째로 투명한 재료에 깊이 아닌 속에 가공(ablation)이 가능하다. 그 이유로는 초점을 맞춘 곳에는 그 빛의 강도가 굉장히 높아 다광자 흡수 현상이 일어나기 때문이다[10-12]. 이러한 장점을 가지고있는 펨토초 레이저로 세포 실험에서 사용되는 나노 섬유에 패턴을 시도 해보았고 가공되는 점과 선의 크기를 조절하고 분석하였다. 이를 통해 다양한 패턴을 구현 할 수 있는 기초를 만들었다.

## 2. 실험 및 분석 방법

### 2.1. PLLA 나노섬유 준비 과정

대수점도수가 5.7-8.2 dL/g (Resomer L214S, Ingelheim, Germany)인 PLLA (Poly(L-lactic acid))를 4% 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP)에 용해한 고분자용액을 전기방사법으로 얻었다. 용해액은 실린지 펌프 (syringe pump)를 통해 2 mL/h, 13-15kV의 조건으로 방사 되었다.

### 2.2. 레이저 장비

본 연구에 사용된 레이저는 Amplitude사에서 제작한 S-Pulse HP라는 모델이다. 한 펄스의 지속 시간을 의미하는 펄스 시간은 400 fs (femtosecond) 이며, 1030 nm 레이저를 발진하여 하모닉 박스 (harmonic box)를 지나 343 nm, 515 nm 파장을 가지는 레이저를 출력한다. 초당 펄스의 횟수를 말하는 Hz는 1 Hz-10 kHz 사이에서 조정 할 수 있다. 레이저는 최종적으로 렌즈를 통하여 고성능, 초정밀 모터 스테이지 (Newport Inc, CA) 위로 포커스된다. 스테이지는 PC로 조정이 되고, 실시간으로 공정이 진행되고 있는 과정을 charge-coupled device (CCD) 카메라로 관찰 할 수 있다. 개략도는 1030nm 레이

저가 하모닉 박스를 지나 515 nm 파장으로 변환된 이후의 셋업을 나타내고 있다(그림 1).

### 2.3. 레이저 실험 조건

343 nm, 515 nm 각각의 파장이 PLLA에 주는 영향을 보기 위해 11.3  $\mu$ J의 에너지로 한 펄스씩 비교를 하였다. 515 nm 파장이 PLLA에 열적 영향을 최소화하는 것을 확인하여(그림 2) 이후 실험은 515 nm 파장으로 진행하였다. 레이저 빔 사이즈의 효과를 보기 위하여 5  $\mu$ J로 2배율, 5배율, 10배율, 20배율 렌즈로 가공 공정을 실시하였고, 에너지의 효과를 보기 위하여 2배율 렌즈로 고정하고 2  $\mu$ J, 5  $\mu$ J, 10  $\mu$ J, 20  $\mu$ J로 조절하여 가공 영역을 비교하였다. 스테이지 속도는 100 mm/s 혹은 30 mm/s로 고정 한채, 주파수를 10 kHz로 라인 패턴을 가공하였고 우물(well) 형태의 패턴은 단일 펄스로 공정이 진행되었다.

### 2.4. 분석방법

나노 섬유의 표면을 관찰하기 위해 주사전자현미경(Inspect F50, FEI Company, Hillsboro, OR)를 통해 확인하였다. 샘플들은 스테브(stub)에 놓여지

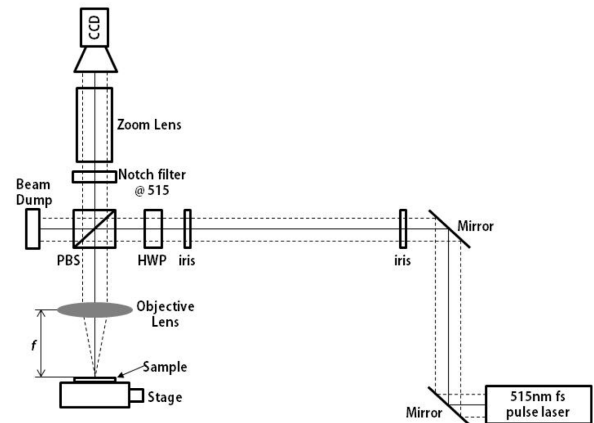


Fig. 1. Schematic diagram of laser set-up.

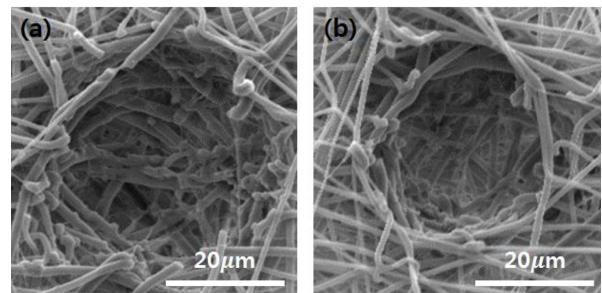


Fig. 2. Comparing 343 nm, 515 nm wavelength ablation using x5 lens. (a) 343 nm wavelength with 11.3  $\mu$ J. (b) 515 nm wavelength with 11.3  $\mu$ J.

고 15 mA, 40초 동안 백금 스퍼터링(sputtering) 장치에 넣어져 코팅 된 후 주사전자현미경으로 관찰하였다. 주사전자현미경으로 얻어진 이미지는 Image J 소프트웨어를 통해 스케일 바(scale bar)의 화소 개수를 측정하고 가공 된 폭(width) 또한 화소 개수를 구함으로써 비례식으로 길이를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 나노섬유와 펄스 레이저 ablation

나노섬유와 레이저 간의 상관관계를 확인하기 위해 최소 에너지영역에서부터 5 μJ까지 가공을 진행해보았다. 파워 검출 센서(Power meter)의 최소 측정 가능 에너지는 0.5 μJ이었지만 그 이하의 에너지에서는 나노 섬유는 1 μm 이하의 가공 영역을 가지고 있었다. 그림 3은 10배율 렌즈로 0.5 μJ부터 5 μJ까지 스테이지 속도 100 mm/s에서 공정을 하고 그 결과를 확인 했다. 0.5 μJ에서 6 μm 정도의 ablation 범위를 보였지만 나노 섬유 몇 가닥만이 끊긴 것으로 보아 한 펄스 당 깊이(depth)에 영향을 미치는 것이 굉장히 적다는 것을 알 수 있었다. 에너지를 점진적으로 증가 시키면서 ablation 영향을 살펴보았을 때 1~2 μJ에서 가장 열적인 손상이 적어 보였다. 그 이유로는 펄스 레이저의 짧은 펄스 폭 때문에 빛의 세기(intensity)가 굉장히 높아지는데 이로 인해 비선형 흡수(nonlinear absorption)가 일어나게 된다. 본 연구에서 사용한 PLLA는 주로 UV 파장의 빛을 흡수하며, 515 nm 파장의 빛은 흡수가 거의 일어나지 않는다. 따라서 본 실험에서 비선형 흡수로 인한 다광자 흡수(multi-photon absorption)가 지배적으로 나타났다고 할 수 있다. 이러한 다광자 흡수현상으로 인해 가공은 더 적은 에너지에서 일어남으로 열적인 손상을 최소화하고 재료를 정밀하게 가공 할 수 있다[13]. 이는 펄스 레이저의 장점으로서 나노초 이하의 레이저를 사용하게 된다면 나노섬유는 열적인 영향으로 구조가 붕괴된다[14].

스 폭 때문에 빛의 세기(intensity)가 굉장히 높아지는데 이로 인해 비선형 흡수(nonlinear absorption)가 일어나게 된다. 본 연구에서 사용한 PLLA는 주로 UV 파장의 빛을 흡수하며, 515 nm 파장의 빛은 흡수가 거의 일어나지 않는다. 따라서 본 실험에서 비선형 흡수로 인한 다광자 흡수(multi-photon absorption)가 지배적으로 나타났다고 할 수 있다. 이러한 다광자 흡수현상으로 인해 가공은 더 적은 에너지에서 일어남으로 열적인 손상을 최소화하고 재료를 정밀하게 가공 할 수 있다[13]. 이는 펄스 레이저의 장점으로서 나노초 이하의 레이저를 사용하게 된다면 나노섬유는 열적인 영향으로 구조가 붕괴된다[14].

#### 3.2. 배율에 따른 ablation 양상

총 네 가지 배율이 다른 렌즈를 바꿔가면서 가공 영역을 관찰했다. 그림 4는 5 μJ의 펄스 에너지로 고정하고 렌즈의 배율을 점차 증가 시켰다. 2배율, 5배율, 10배율 렌즈를 사용하여 가공한 샘플의 주사전자현미경 이미지는 2500배인 반면 20배율 렌즈의 사진은 2000배이기 때문에 스케일 바가 다르다. 정량적인 분석 결과에 의해 나노파이버의 굵기가 650 nm - 700 nm 사이로 동일한 것으로 확인을 했었고 가공 영역 또한 이미지의 스케일 바를 기준으로

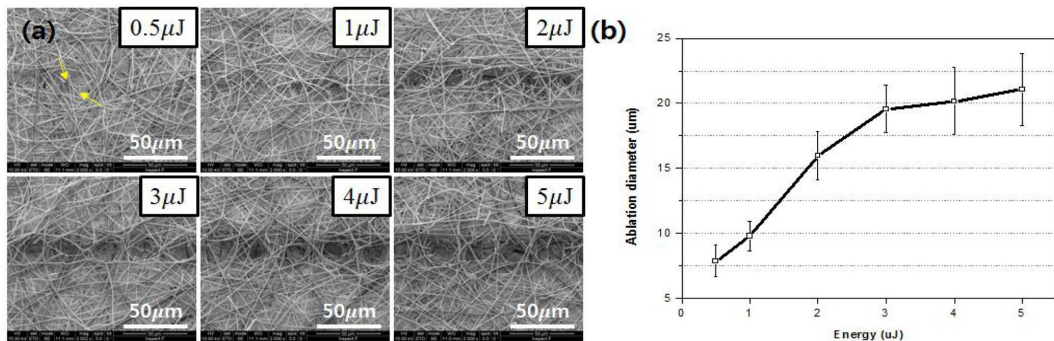


Fig. 3. Ablation area on PLLA nanofiber with x10 lens. (a) SEM image. (b) ablation width.

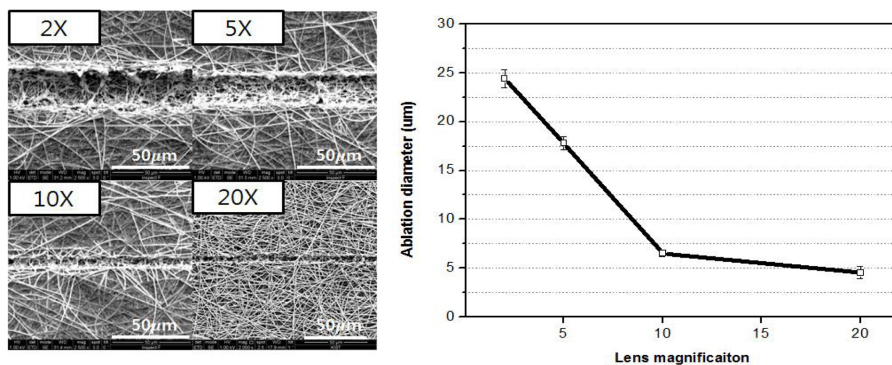


Fig. 4. SEM image of ablation area using 5 μJ pulse energy ablation and variation of lens magnification.

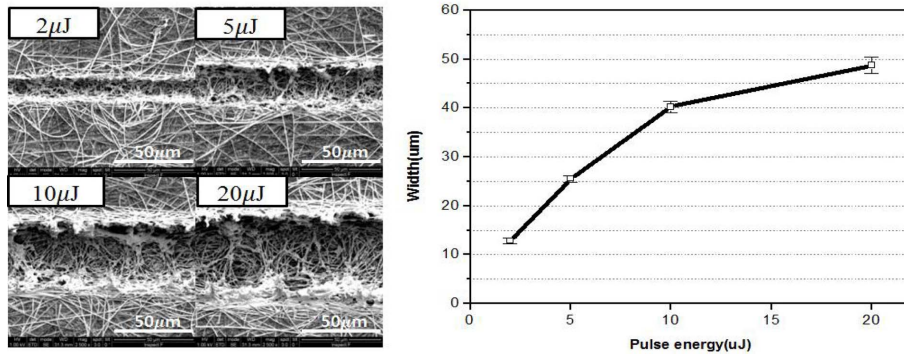


Fig. 5. SEM image of ablation area using x2 lens and variation of pulse energy.

로 정량화를 했다. 배율이 높아짐에 따라 가공 영역은 작아지는 것을 확인 할 수 있었다. 정성적으로 배율이 증가 할수록 가공 양상이 점차 깨끗하게 되는 것을 볼 수 있었다. 그 이유로 스팟 사이즈 (spot size)가 작아질수록 빛의 세기가 높아지는데 상대적으로 좀 더 큰 스팟 사이즈에서 보다 스팟 사이즈가 작아질수록 에너지 밀도가 높아져서 다광자 흡수 현상이 더욱 잘 일어나기 때문이다.

$$I_0 = \frac{2E}{\pi\omega_0^2\tau_0} \quad (1)$$

$I_0$ 는 빛의 세기,  $E$ 는 펄스 에너지,  $\tau_0$ 는 펄스 지속 시간,  $\omega_0$ 는 스팟 사이즈의 반지름이다. 이 식에서 스팟 사이즈를 가공 영역(2X-24.4 μm, 5X-17.8 μm, 10X-6.5 μm, 20X-4.5 μm)으로 가정을 했다. 식 (1)를 바탕으로 2배율, 5배율, 10배율, 20배율 순으로 빛의 세기는  $3.5 \times 10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>,  $8 \times 10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>,  $2.2 \times 10^{19}$  W/cm<sup>2</sup>,  $6.5 \times 10^{19}$  W/cm<sup>2</sup> 으로 계산된다. 이 값을 통해서 배율이 높아짐에 따라 가공 영역에 섬유 형태의 (fibrous) 구조가 더 남아있는 것에 대한 근거가 될 수 있다. 빛의 세기가 높아질수록 다광자 흡수가 일어날 확률이 늘어나기 때문이다.

5 μJ 에너지로 10배율 렌즈를 사용했을 때 그림 3과 그림 4에서의 결과가 다른 것을 알 수 있다. 그 이유는 나노섬유(nanofiber)는 부직포의 형태로서 만들어지고 있기 때문에 표면에 놓았을 때 수평하지 않아 모든 곳에서 레이저의 초점을 일정하게 맞추는데 어려움이 있었다. 그로 인해 z축 방향의 오차가 100 μm 이상으로 확인 되었다. 이러한 이유로 결과가 달라진 것을 확인 하였고 차후 실험에 있어서도 10배율 렌즈의 가공 영역은 10 μm 근방에 있었다.

### 3.3. 에너지에 따른 ablation 양상

구현 할 수 있는 가공 영역 중 가장 넓은 폭을

얻기 위해 2배율 렌즈로 고정하고 에너지를 2 μJ에서 20 μJ까지 증가 시켰다. 에너지가 증가 할수록 가공 영역은 12.8 μm에서 48.7 μm까지 점진적으로 커졌다. 이런 가공 영역의 차이는 이전 연구들의 결과와 비슷한 변동 폭을 가지고 있음을 확인했다[15,16]. 그림 4에서 에너지를 고정하고 스팟 사이즈를 달리해서 계산을 했던 것과는

다르게 이 실험에서는 스팟 사이즈를 고정하고 에너지를 다르게 함으로써 빛의 세기가 에너지에 비례하는 것을 식 (1)에서 알 수 있다. 최대 10배의 세기 차이로 인해 점차 섬유 구조가 남는 경향을 보인다.

## 4. 결 론

나노섬유는 세포의 기질 (Extracellular matrix)을 모방 할 수 있는 플랫폼 중 하나이다. 이 플랫폼에 펄스 레이저의 가공 양상이 어떻게 진행 되는지 살펴보고 다양한 크기의 점과 선을 패턴을 만들어 보았다. 동일한 에너지로 343 nm 파장과 515 nm 파장에서 가공을 진행 하였을 때 343nm 파장에서 재료의 흡수율이 더 많아지는 것을 확인 하였다. 이로 인해 열적인 손상을 입을 확률이 더 커질 수 있는 것을 확인 했다. 515 nm 파장에서 배율과 에너지를 조절하여 가공 폭을 조절 했었고 5 ~ 50 μm 까지 선폭을 조절 할 수 있었다. 이를 통해 세포의 기질의 구조적인 특징들을 잃지 않고 나노섬유의 표면을 패터닝 하였고 이후 특정 세포의 거동을 조절 할 수 있는 플랫폼을 만들 수 있었다[17].

## Acknowledgement

본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유과제 (2E26230)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.



## References

- [1] Watt, Fiona M., and Wilhelm TS Huck. Role of the extracellular matrix in regulating stem cell fate. *Nature reviews Molecular cell biology* 14.8 (2013) 467-473.
- [2] Trappmann, Britta, et al. Extracellular-matrix tethering regulates stem-cell fate. *Nature materials* 11.7 (2012) 642-649.
- [3] Place, Elsie S., Nicholas D. Evans, and Molly M. Stevens. Complexity in biomaterials for tissue engineering. *Nature materials* 8.6 (2009) 457-470.
- [4] Wang, Xianfeng, Bin Ding, and Bingyun Li. Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering. *Materials today* 16.6 (2013) 229-241.
- [5] Jiang, Tao, et al. Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration. *Progress in Polymer Science* 46 (2015) 1-24.
- [6] Doshi, Jayesh, and Darrell H. Reneker. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Industry Applications Society Annual Meeting*, (1993).
- [7] Murugan, Ramalingam, and Seeram Ramakrishna. Design strategies of tissue engineering scaffolds with controlled fiber orientation. *Tissue engineering* 13.8 (2007) 1845-1866.
- [8] Grigoropoulos, Costas P. *Transport in laser micro-fabrication: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, (2009) 176-180.
- [9] Chichkov, Boris N., et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A* 63.2 (1996) 109-115.
- [10] Higgins, Daniel A., et al. High-resolution direct-write multiphoton photolithography in poly (methyl-methacrylate) films. *Applied physics letters* 88.18 (2006) 184101.
- [11] Korte, Frank, et al. Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses. *Applied Physics A* 77.2 (2003) 229-235.
- [12] Hartmann, N., et al. Subwavelength patterning of alkylsiloxane monolayers via nonlinear processing with single femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters* 92.22 (2008) 3111.
- [13] Hwang, David J., Costas P. Grigoropoulos, and Tae Y. Choi. Efficiency of silicon micromachining by femtosecond laser pulses in ambient air. *Journal of applied physics* 99.8 (2006) 083101.
- [14] Woon Choi, Hae, et al. Structuring electrospun polycaprolactone nanofiber tissue scaffolds by femtosecond laser ablation. *Journal of Laser Applications* 19.4 (2007) 225-231.
- [15] Lee, Benjamin Li-Ping, et al. Femtosecond laser ablation enhances cell infiltration into three-dimensional electrospun scaffolds. *Acta biomaterialia* 8.7 (2012) 2648-2658.
- [16] Lim, Yong Chae, et al. Micropatterning and characterization of electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/gelatin nanofiber tissue scaffolds by femtosecond laser ablation for tissue engineering applications. *Biotechnology and bioengineering* 108.1 (2011) 116-126.
- [17] Jun, Indong, et al. Creating Hierarchical Topographies on Fibrous Platforms Using Femtosecond Laser Ablation for Directing Myoblasts Behavior. *ACS applied materials & interfaces* 8.5 (2016) 3407-3417.