

나노초 레이저를 이용한 PMMA의 습식 및 건식어블레이션 비교 연구

Comparison study of nanosecond laser induced wet and
dry ablation of PMMA

이 호*

Ho lee*

〈Abstract〉

The nanosecond laser assisted ablation have been investigated. The biocompatible polymer PMMA was employed as the target material and the two distinctive surface conditions were test. The first surface condition is a dry surface for which the target surface is exposed to air and the second surface condition is the wet surface for which the target surface is covered with dehydrated water. The ablation volume, the laser induced acoustic wave, the laser induced plasma were investigated for both wet and dry condition. The nanosecond laser pulse ablated more on the wet surface compared to the dry surface. The enhanced ablation of wet surface is attributed to the confined acoustic wave and the laser-induced plasma in the liquid layer.

Keywords : Pulsed laser-assisted ablation, wet ablation, dry ablation, nanosecond laser, laser ablation of PMMA

* 정회원, 교신저자, 경북대학교 기계공학부, 교수
E-mail: holee@knu.ac.kr

* Corresponding Author, Kyungpook National University,
School of Mechanical engineering

1. 서론

Target 물질의 표면에 인위적인 액체층을 형성한 뒤, 펄스 레이저를 target의 표면에 입사한 후 발생하는 오염물질의 제거, 생체조직의 어블레이션, 다양한 산업용 소재의 어블레이션에 관한 많은 연구가 진행되었다[1,2]. 이와 같이 Target 물질의 표면에 액체층 또는 액체막이 형성된 상태에서 가공을 하는 기법을 습식 어블레이션(wet ablation)이라고 하며, target 물질의 표면이 일반적인 공기층에 노출된 상태에서 가공을 하는 기법을 건식 어블레이션(dry ablation)이라고 한다.

습식 어블레이션에 대한 연구는 여러 가지 Target 물질에 대해서 시도되었다. 습식 어블레이션은 알루미늄과 같은 금속 물질의 어블레이션에 시도가 되었으며, 생체조직인 뼈, 담석 등에도 시도가 되었다[3-8]. 이러한 습식 어블레이션은 Target 물질의 표면에 수백 마이크로미터의 두께를 가지는 박막형태의 코팅 또 밀리미터 단위의 액체 층을 형성한 뒤 나노초 펄스 레이저를 입사한 후에 야기되는 어블레이션의 경향을 분석하였다. 건식 어블레이션과 비교하였을 때, 습식 어블레이션의 경우 어블레이션 체적이 증가하는 경향이 관찰 되었다. 또한 어블레이션의 결과로 생성되는 어블레이션 crater의 표면이 습식 어블레이션의 경우에 상대적으로 거칠게 형성됨을 볼 수 있었다. 이상과 같은 결과는 나노초 펄스가 야기하는 액체층의 폭발적인 기화와 열팽창에 의한 음파의 증가와 같은 광기계적 효과(photo-mechanical effect)에 기인한다고 보고가 되고 있다[3-6].

기존의 습식 어블레이션 연구의 Target은 주로 금속 물질과 생체조직에 제한적으로 진행이 되었다. 하지만 PMMA, PET, PI 등과 같은 고분자 물질에 대한 습식 어블레이션에 대한 연구는 현재까지 학계에 보고가 되지 않고 있다.

본 연구에서는 contact lens 등에 많이 사용되고 있는 생체 친화적 (biocompatible)인 고분자의 일종인 PMMA를 Target 물질로 사용하여 습식 및 건식 어블레이션의 경향을 비교 분석하는 연구를 진행하였다. 20 나노초의 펄스폭을 가지는 근적외선 펄스레이저(Nd:YAG 레이저, 파장:1064 nm)를 이용하여 고분자 물질의 습식 어블레이션 및 건식 어블레이션에 대한 비교 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

나노초 레이저 기반의 어블레이션용 target으로 검은색 PMMA(Polymethyl methacrylate) 소재를 사용하였다. 5 센티미터의 길이를 가지는 정사각형 형태로 준비된 PMMA 샘플의 표면은 specular reflection을 최소화하기 위해서 사포로 표면을 처리하였다. 건식 어블레이션용 샘플은 공기 중에 바로 노출 되었으며, 습식 어블레이션용 샘플은 표면에 약 1mm 정도의 두께를 가지는 dehydrated water로 액막을 만든 후에 레이저를 입사하였다.

사용된 레이저는 20나노초의 펄스폭을 가지는 Nd:YAG레이저를 사용하였으며, 파장은 1064nm를 가지며 펄스당 에너지는 수십mJ에서 수백 mJ의 영역에서 사용되었다. 펄스레이저의 반복율은 10Hz를 가진다. 레이저의 빔은 빔 스플리터를 이용하여, 펄스 에너지를 in situ 모니터링 되면서 target의 표면에 입사가 된다. 빔 스플리터를 지나 는 레이저 빔은 achromatic lens를 이용하여서 샘플의 표면에 약 1mm의 직경을 가지도록 포커싱이 된다. 본 연구에 사용된 실험장치의 개념도는 그림 1에 소개되고 있다.

어블레이션 도중에 레이저가 야기하는 음파의 측정을 위해서 두 개의 음파 측정 장치가 도입되

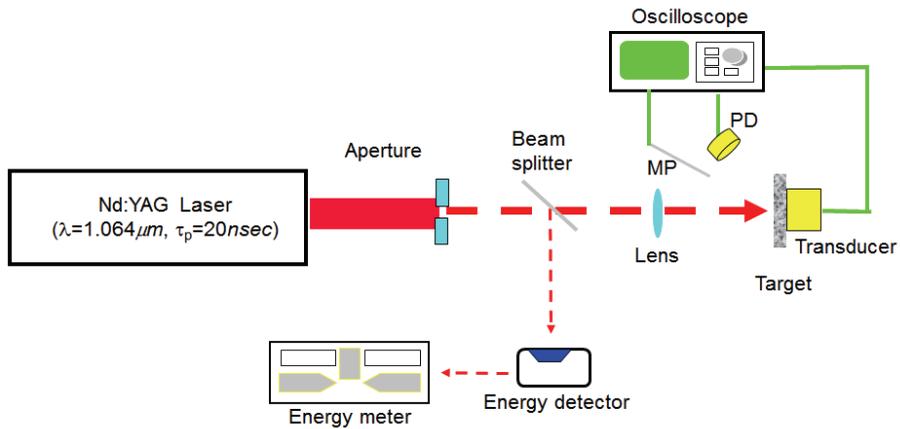


그림. 1 나노초 레이저를 이용한 어블레이션 실험 개요도. 펄스레이저가 포커싱 렌즈를 통해서 target 표면에 입사됨. 나노초 레이저가 만들어낸 음파와 플라즈마는 음파센서 (transducer와 microphone(MP))와 광센서(PD: photodiode)로 측정

었다. PMMA 샘플의 후방으로 전달되는 음파를 측정하기 위해서 High frequency transducer가 샘플의 뒷면에 위치하게 되고, 샘플의 상부 쪽에는 microphone이 위치하게 된다. High frequency transducer 와 microphone은 각각 backward 와 forward로 진행되는 음파를 측정하게 된다.

레이저가 야기한 음파의 측정과 함께 레이저 어블레이션 도중에 발생하는 플라즈마의 강도를 측정하기 위해서 수 나노초의 시정수를 가지는 photodiode가 레이저 초점의 상부에 위치하게 되며, 레이저가 야기한 섬광(플라즈마)의 상대적인 변화를 어블레이션 도중에 in situ로 측정하였다.

레이저가 만들어낸 crater의 형상을 관찰하기 각 샘플별로 총 20개의 레이저 펄스가 입사 되었으며, 레이저 입사 후에 샘플은 Optical coherence tomography을 이용하여서 표면의 형상을 측정하였다. B scan 형태를 측정된 이미지를 이용하여서 레이저가 만들어낸 crater의 체적(레이저 가공량) 및 깊이를 측정하였다.

3. 실험 결과

건식 어블레이션 및 습식 어블레이션의 경향을 비교 분석하기 위해서 레이저가 만들어낸 레이저 crater의 단면을 Optical Coherence Tomography 로 측정을 하여서 대표적인 그림을 그림. 2에 비교하였다. 다양한 펄스 에너지를 사용하여서 만들어진 레이저 crater의 깊이는 대략적으 수 백 마이크로미터의 크기를 가지면, crater의 지름은 1mm 정도의 크기를 가진다. 또한 레이저 펄스 에너지에 관계없이 습식 어블레이션의 경우에 건식 어블레이션의 경우에 비해서 더 큰 crater를 형성함을 알 수 있다.

레이저 crater의 크기를 정량적으로 분석하기 위해서 Optical coherence tomography 측정한 B scan 이미지를 이용하여서 레이저 crater의 체적(레이저 가공량)을 측정하고 이를 그림 3.에 비교를 하였다. 우선, 건식 및 습식 어블레이션 모두 어블레이션 임계에너지(ablation threshold energy)는 대략적으로 50mJ 정도에 크기를 가짐을 알 수 있다. 건식 어블레이션의 경우 crater의 체적은 펄스

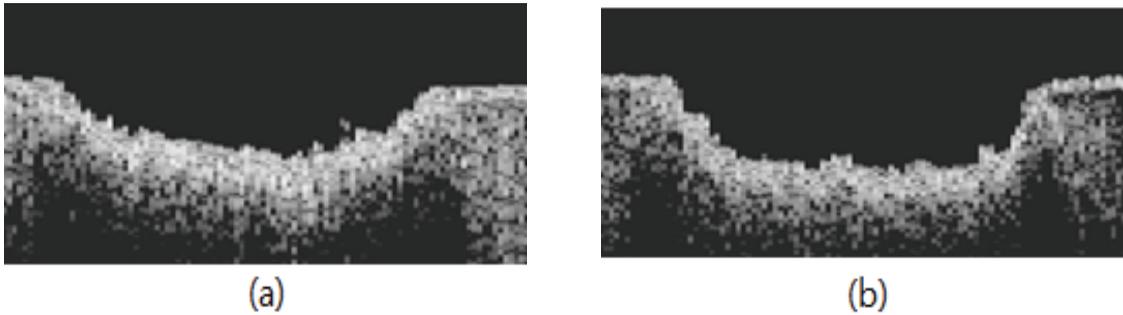


그림. 2 레이저가 만들어낸 crater의 단면을 OCT로 촬영한 영상. 입사된 레이저 펄스에너지는 300mJ이며 총 20펄스가 입사된 경우. (a)건식어블레이션, (b)습식어블레이션

에너지 200mJ 까지 증가함을 알 수 있으며, 펄스 에너지가 200mJ이상인 경우에는 체적의 증가가 관찰 되지 않고 포화됨을 알 수 있다. 습식 어블레이션의 경우에는 레이저 펄스 에너지가 500mJ 까지 증가 하는 동안 지속적으로 가공량이 증가함을 알 수 있으며, 실험에 사용된 펄스에너지의 범위 내에서는 crater의 체적이 포화되지 않음을 알 수 있다.

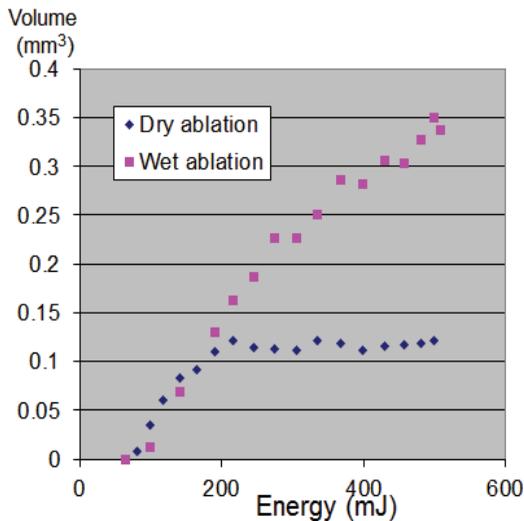


그림. 3 건식 및 습식 어블레이션 조건에서 측정된 레이저 어블레이션량(체적) 비교

이러한 경향으로 인해서, 펄스에너지가 임계점에서 200mJ까지는 습식 및 건식 어블레이션의 가공량이 동일 하지만, 200mJ이상의 펄스에너지가 사용이 된 경우에는 습식 어블레이션의 경우에 건식 어블레이션의 경우보다 높은 가공량을 만들어 낼 수 있다. 이러한 경향은 그림 2.의 단층면에서 관찰된 경향과 일치함을 알 수 있다.

레이저가 샘플에 입사를 하는 경우 실험자의 청각으로 측정이 가능한 정도의 충격과 발생한다. 건식 및 습식 어블레이션이 진행되는 동안 레이저가 만들어낸 충격파의 크기를 비교하기 위해서 두 개의 센서를 사용하였다. 샘플의 뒷 쪽 (레이저 진행 방향)으로 진행 하는 음파의 크기는 high frequency transducer로 측정이 되었다. 또한, 샘플의 앞 쪽(레이저 진행방향의 반대 방향)으로 진행되는 음파는 microphone으로 측정을 하였다. Microphone으로 측정한 forward 방향의 음파의 대표적인 pattern을 그림. 4(a)에 나타내었다. 백 마이크로초의 폭을 가지는 압축파와 인장파가 반복적으로 수 밀리초까지 지속되는 경향을 나타내고 있다. High frequency transducer를 이용하여 측정한 backward 방향 음파의 대표적인 trace을 그림. 4(b)에 나타낸다. 수 마이크로초의 폭을 가지는 압축파와 인장파가 반복적으로 나타나고 있다.

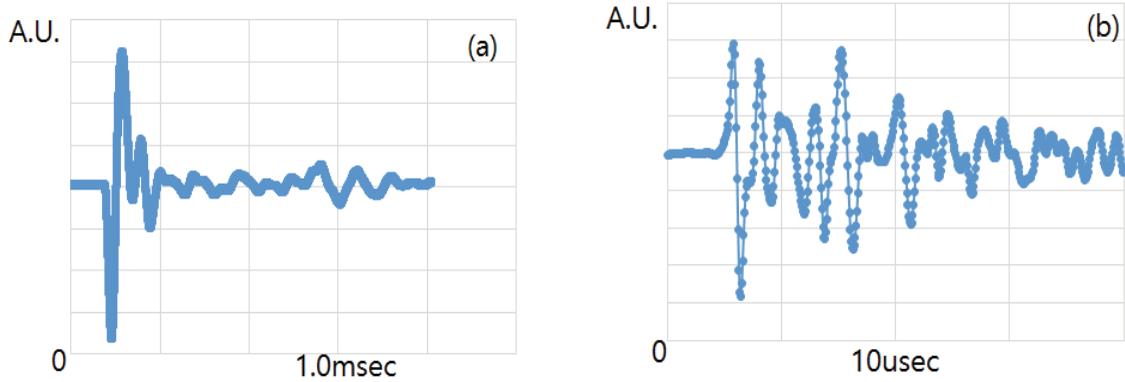


그림. 4 Microphone으로 측정된 forward acoustic wave의 일반적인 trace (a)와 high frequency transducer가 측정한 backward acoustic wave의 일반적인 trace (b)

High frequency transducer에서 측정되는 음파의 폭이 microphone에서 측정되는 음파의 폭보다 백배 이상 차이나는 이유는 두 개의 측정 시스템이 가지는 대역폭의 차이에 기인한다. 또한 두 측정 시스템으로 측정되는 음파의 경향이 압축파와 인장파가 여러 번 반복되는 형태를 나타내는 것은 레이저가 입사한 지점에서 발생한 음파가 측정지점에 도달하기까지 여러 개의 interface를 지남으로 야기되는 multiple 반복과 투과로 인해서

생성되는 것이다.

습식 어블레이션과 건식 어블레이션에서 야기되는 음파를 상대적으로 비교하기 위해서 음파가 만들어 내는 trace의 첫 번째 maximum과 첫 번째 minimum point가 나타내는 peak to peak value를 추출하여서 그림 5에 도시를 한다.

실험에 사용된 레이저 펄스에너지의 범위에서 backward 음파의 경우 습식 어블레이션의 경우가 건식 어블레이션의 경우 보다 모두 높게 분포

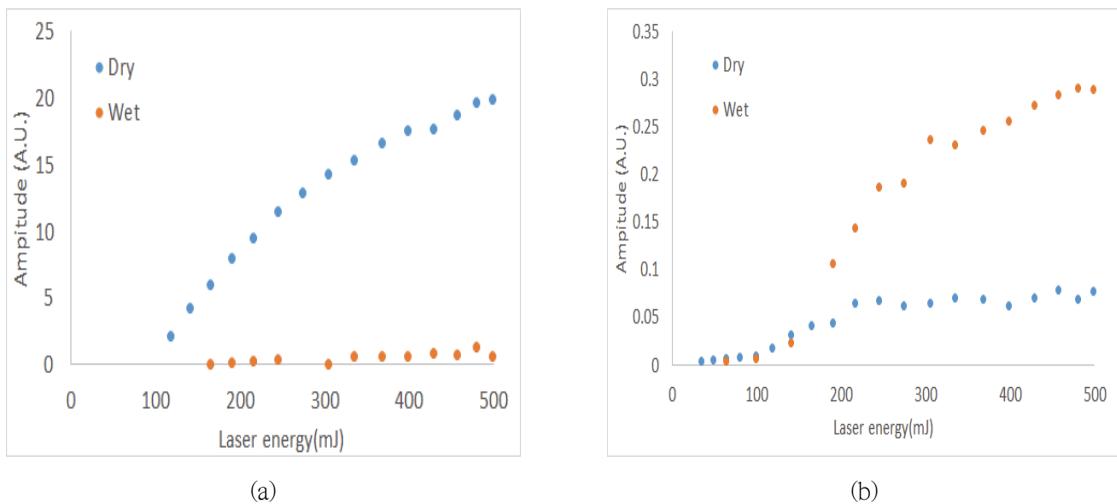


그림. 5 건식 및 습식 어블레이션 도중 발생하는 forward(a) 및 backward(b) 음파의 크기 비교

하고 있다. 이는 레이저의 입사 방향으로 진행되는 음파의 경우 습식 어블레이션의 경우에 더욱 강하게 형성됨을 알 수 있다.

이에 반해서 forward 음파의 경우, 건식 어블레이션의 경우가 습식 어블레이션의 경우 보다 모두 높게 발생함을 알 수 있다.

이는 레이저 입사 방향과 반대방향으로 진행되는 음파의 경우 건식 어블레이션의 경우에 더욱 강하게 형성 됨을 알 수 있다.

레이저 입사 과정 중에는 레이저가 만든 플라즈마로 인해서 강한 섬광이 관찰 된다. 레이저가 야기한 플라즈마의 강도를 포토다이오드를 이용하여서 측정하였다. 측정된 대표적인 신호는 그림 6에 도시한다. 음파의 경우와 다르게 포토다이오드의 trace는 single peak 형태로 측정이 되었다. 20나노초의 펄스폭을 가지는 레이저가 만들어낸 플라즈마의 빛의 수 마이크로초까지 지속됨을 알 수 있다.

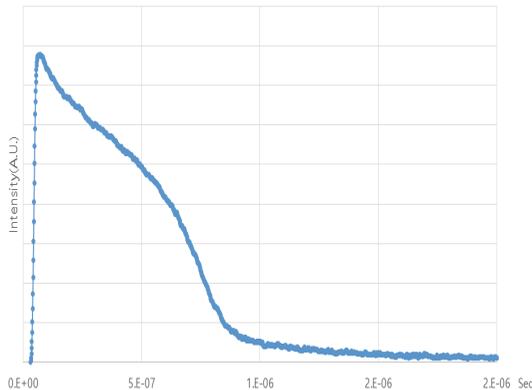


그림. 6 나노초 펄스가 야기한 플라즈마의 intensity를 photodiode로 측정한 trace

습식 어블레이션과 건식 어블레이션에서 야기되는 플라즈마를 상대적으로 비교하기 위해서 포토다이오드의 peak 값을 그림 7에 비교를 하였다.

레이저 crater의 측정데이터와 동일하게 레이저가 어블레이션을 시작하는 임계 펄스에너지는 50mJ 과 100mJ 사이에 있음을 알 수가 있다. 임계점 이하에서는 플라즈마는 관찰되지 않고 임계점 이상의 경우에 플라즈마가 관찰 되기 시작함을 알 수 있다. 포토다이오드가 측정한 데이터는 실험자의 시각으로 관찰되는 플라즈마 양상과 매우 유사한 형태로 관찰 된다. 또한 상대적으로 사용된 모든 펄스에너지 범위에서 건식 어블레이션의 경우에 습식어블레이션의 경우보다 강한 플라즈마가 관찰 됨을 확인 할 수 있다.

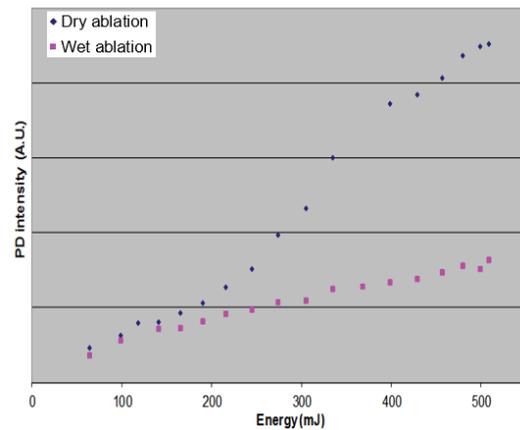


그림. 7 포토다이오드로 측정된 습식 및 건식 어블레이션의 플라즈마의 상대적인 강도 비교

다양한 측정 방법으로 습식 어블레이션 및 건식 어블레이션의 경향을 계측하였으며, 그 상대적인 크기의 비교는 다음과 같이 요약될 수 있다.

- 1) Ablation Volume :
습식어블레이션) 건식어블레이션
- 2) Ablation Depth :
습식 어블레이션) 건식어블레이션
- 3) Foward Acoustic wave:
건식 어블레이션) 습식어블레이션

- 4) Backward acoustic wave:
습식 어블레이션 > 건식어블레이션
- 5) Plasma intensity:
건식 어블레이션 > 습식어블레이션

4. 고찰 및 결론

본 연구에서는 나노초 펄스레이저를 사용하여 고분자소재의 건식 어블레이션 및 습식 어블레이션의 경향을 비교 분석을 진행하였다. 두 가지 어블레이션의 조건에서 어블레이션이 시작하는 임계 에너지는 동일하게 나타났다. 이는 표면에 존재하는 dehydrated water층이 damage threshold fluence에는 영향을 미치지 않음을 알 수가 있다. 어블레이션이 되는 량을 비교를 하였을 때 건식 어블레이션이 포화되는 에너지 이하에서는 두 가지 조건에서 동일한 어블레이션 량을 보였지만, 포화에너지 이상에서는 습식어블레이션의 경우 지속적인 어블레이션 량의 향상이 관찰 되었다. 이는 습식 어블레이션의 경우에 건식 어블레이션과 비교하여서 어블레이션 량을 증가하는 인자가 존재함을 알 수 있다.

기존의 선행 연구와 본 연구에서 관찰한 여러 가지 실험 정보를 바탕으로 습식의 경우 어블레이션의 량이 증가되는 인자는 다음과 같이 제안 할 수 있다.

1. 습식 어블레이션의 경우 나노초 펄스레이저가 야기한 photoacoustic wave가 표면 상부에 존재하는 액막으로 인해서 trapping 되는 현상이 발생할 수 있다. 이로 인해서 레이저 입사방향으로 진행되는 (즉, target의 표면 안쪽으로 진행되는) 음파는 습식의 경우 강하게 측정되면, 레이저 입사 방향과 반대로 진행되는 음파의 경우 습식의 경우 약하게 측정된다. 이상과 같이 trapping 된 photoacoustic wave는 습식조건 하에서 증가하는 어블레이션에 주요한 인자로 작용한다.
2. 나노초 레이저가 야기하는 플라즈마 또한 습식 어블레이션의 경우 표면 상부에 존재하는 액막으로 인해서 trapping 되는 현상이 발생할 수 있다. 이는 photodetector가 측정하는 플라즈마의 강도를 비교하였을 때, 건식어블레이션의 경우에 더욱 강하게 측정된 것과 같은 결론을 내릴 수 있다. 습식 조건하에서 trapping 된 플라즈마는 photoacoustic wave의 증가와 이로 인한 어블레이션량 증가에 기여한다.

참고문헌

- [1] D. Kim and H. Lee, "Enhanced ablation and photoacoustic excitation in near-threshold laser ablation of liquid-coated surfaces" *Journal of applied physics*. vol. 89, pp. 5703, (2001).
- [2] D. Kim, B. Oh, and H. Lee, "Effect of liquid film on near-threshold laser ablation of a solid surface" *Applied Surface Science*, vol. 222, pp. 138-147, (2004).
- [3] H. Kang, H. Lee, S. Chen, A. "Enhancement of bovine bone ablation assisted by a transparent liquid layer on a target surface" *IEEE journal of quantum electronics*, vol. 42, pp. 633-642, (2006).
- [4] N. Ali, S. Bashir, U. Kalsoom, M. Akram, K. "Effect of dry and wet ambient environment on the pulsed laser ablation of titanium" *Mahmood, Applied Surface Science*, vol. 270,, pp. 49-57, (2013).
- [5] H. Kang, H. Lee, A.J. Welch, "Laser ablation in

- a liquid-confined environment using a nanosecond laser pulse” *Journal of Applied physics*, vol. 103, pp. 083101, (2008).
- [6] H. Kang, J. Oh, A.J. Welch, “Investigations on laser hard tissue ablation under various environments” *Physics in Medicine an Biology*, vol. 53, pp. 3381. (2008).
- [7] W. Zapka, W. Ziemlich, and A. C. Tam, “Efficient pulsed laser removal of 0.2 μm sized particles from a solid surface” *Applied Physics Letteter*. vol. 58, pp. 2217, (1991).
- [8] O. Yavas, P. Leiderer, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, C. C. Poon, W. P. Leung, N. Do, and A. C. Tam, “Optical reflectance and scattering studies of nucleation and growth of bubbles at a liquid-solid interface induced by pulsed laser heating” *Physics Review Letter*. vol. 70, pp. 1830, (1993).

(접수: 2019.04.01. 수정: 2019.04.30. 게재확정: 2019.05.29.)