2-beam Coupling 방법을 이용한 광 고분자 형광 패턴 형성

김윤정 $^{1} \cdot 1$ 정후 $^{1} \cdot 4$ 보연 $^{2} \cdot 0$ 명규 $^{2} \cdot 1$ 은경 1†

¹연세대학교 화공생명공학과 (P) 120-749 서울특별시 서대문구 성산로 262

²연세대학교 신소재공학과 (후) 120-749 서울특별시 서대문구 성산로 262

(2009년 9월 24일 받음, 2010년 1월 27일 수정본 받음, 2010년 1월 28일 게재 확정)

아크릴레이트계 모노머를 사용한 최적화 된 포토폴리머에 안트라센 형광폴리머를 첨가하여 형광 특성을 가지는 포토폴리머를 제조하고, 514 nm 레이저를 이용하여 2-beam coupling 방법으로 형광 포토폴리머 핔름 위에 회절격자를 형성하였다. 기록 시작 후 30초 이내에 선명한 fluorescent line pattern 이 형성되었으며, 회절격자 형성 뒤, 패턴이 형성된 부분에서 형광 세기의 증가가 관찰되었다. 기록 시 간섭 빔 앞에 mask pattern 을 이용하여 50 /៣ gap electrode 패턴을 형성하였다. 이 때 형성된 패턴은 micron scale gap패턴 안에 회절격자로부터 생성된 submicron scale의 grating line을 보였다. 이는 beam의 광 고분자 film 표면에 대한 각도(3.6°, 15°), 패턴에 사용된 광 고분자의 굴절률 등으로부터 Bragg's equation 을 사용하여 계산된 이론적인 grating 간격 (0.6 /៣) 과 오차범위 안에서 일치 하였다.

Fluorescent Pattern Generation on the Fluorescent Photopolymer with 2-beam Coupling Method

Yoon-Jung Kim¹, Jeong-Hun Kim¹, Boyeon Sim², Myeongkyu Lee², and Eunkyoung Kim^{1†}

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea ²Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received September 24, 2009; Revised manuscript January 27, 2010; Accepted January 28, 2010)

Fluorescent photopolymer film was prepared with composition containing acrylate monomer, binder, a visible light sensitive photo initiator, and fluorescent anthracene polymer. A fluorescent grating pattern was inscribed on the photopolymer film using a 2-beam coupling method. A 514 nm laser was coupled to generate a beam-interference pattern. A highly fluorescent diffractive line pattern was formed on the fluorescent photopolymer within 30 sec. of exposure. The fluorescence intensity was highly enhanced in the patterned area, possibly due to the change in the environment of the fluorescent polymers by the photo-polymerization of monomers. Under a photo-mask, a gap electrode pattern was formed of fluorescent gratings with a sub-micron scale, which was matched well to the calculated value (2.5 µm and 0.6 µm) based on the refractive index of the photopolymer and beam incident angle (3.4°, 15°) to the photopolymer surface.

Keywords: Fluorescent photopolymer, Beam-coupling, Photo-patterning, Gratings

OCIS codes: (050.0050) Diffraction and gratings; (220.0220) Optical design and fabrication; (160.2900) Optical storage materials; (160.5335) Photosensitive materials

I. 서 론

이 가능한 고분자를 이용하여 기능성 고분자 패턴을 형성하

는 방법은 디스플레이, 메모리, 트랜지스터, 센서, 셀 엔지니 어링 등 다양한 응용분야에 사용되고 있기 때문에 많은 관심 광 특성이나 전기적 특성을 갖는 기능성 고분자 또는 패턴 🦳 을 받고 있으며, 활발히 연구되고 있다.^[1-9] 이러한 기능성 고 분자의 패터닝 방법으로서 plasma etching, micro molding, photo-

[†]E-mail: eunkim@yonsei.ac.kr

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

lithography, printing techniques, 블록공중합체 자기조립, 홀 로그라피 패터닝 등 다양한 방법들이 제안되고 있다.^[10] 하지 만, 대부분 패터닝을 위한 특수한 소재의 사용 및 설비가 필 요하며, 고가의 장비와 여러 단계의 공정이 요구된다. 특히, wet-etching 공정을 거치는 기술은 비용이 많이 들고, 환경적 측면에서 좋지 않기 때문에 레이저를 이용하여 기능성 고분 자를 이용해 마스크 없이 패턴을 형성하는 패터닝 방법이 연 구되고 있다.^[11]

레이저를 이용하여 패터닝하는 방법에는 beam coupling을 이용하여 회절격자를 만들 수 있다. 이러한 회절격자를 광 반응성을 갖는 물질, 예를 들면 고분자 분산형 액정, 광 변색 또는 광 중합성 고분자, 등의 필름 위에 형성할 수 있으며, 간단한 공정을 통하여 low-defect 의 균일한 대면적 패턴을 얻을 수 있고, 그 사이즈 또한 쉽게 조절할 수 있기에 여러 분야에 적용 될 수 있는 장점으로 최근 큰 관심을 받고 있 다.^[12-14] 또한, beam coupling방법을 이용한 패터닝을 적용 할 수 있는 광중합이 가능한 고분자 박막은 회절격자 형성을 위한 매질로서 사용될 수 있다.[15-16] 광고분자 박막 내에서 회절 격자형성은 빛에 의해 개시된 광중합을 통해 선택적으 로 일어나게 되는데, 이는 특정 입사각을 갖는 두 개의 레이 저 beam의 상쇄간섭과 보강간섭에 의해 형성된 beam profile 에 따르며, 선택적으로 일어나는 광중합은 패턴을 형성하고. 이는 모노머의 확산 에 의존하게 된다. 이 때, 광중합이 일어 난 부분과 일어나지 않은 부분이 격자의 형태로 규칙적으로 생성되는데, 그 두 부분의 굴절률 차이로 인해 일정간격의 pattern은 빛의 회절 현상을 보이게 된다. 광중합이 일어나면 서 생긴 격자 패턴은 형광을 나타내는 형광분자를 첨가함으 로써 격자 생성시 형광물질에 의해 패턴을 더 선명히 확인 할 수 있다.^[17]

본 연구는 acrylate 계 모노머를 함유한 광고분자 조성물에 안트라센 형광고분자 (PMAn)를 첨가하여 기능성 광경화 고 분자 조성을 제조하였다. 2-beam patterning 방법을 이용하여 격자 구조를 형성시켜 기능성 고분자조성의 패터닝에 대해 연구하였다.

그러나 이러한 패턴은 격자 형성에 국한되므로 다양한 마 이크로 패턴을 제작하는 것이 실제 소자 제작시 중요하다. 하나의 방법으로 2-beam coupling으로부터 생성되는 빔을 포 토마스크를 통해 조사시키면 포토마스크 패턴과 격자형성이 동시에 형성되므로 이중 패턴을 제작할 수 있게된다. 안트라 센계 고분자는 전도성과 형광특성을 보유하므로, 이러한 이 중 패턴 연구는 새로운 전도성 고분자 패턴에 응용될 수 있 으나 현재까지 많이 보고된 바 없다.

이렇게 형성된 형광 광 고분자 패턴으로부터 나노 크기의 격자 형성과 이에 따른 형광특성 변화가 연구되었다.

II. 형광 광고분자 필름의 제작.

본 실험에서는 아크릴레이트계 모노머인 ethylene glycol phenyl ether acrylate(PA)와 두 개의 아크릴레이트 작용기를 가진



FIG. 1. Chemical structure of the photopolymer composition.

모노머 (DT)를 사용하였다. PA는 Aldrich로부터 구매하였으 며, DT 는 이미 발표된 트리아진계 화합물로서 전에 발표된 논문의 합성 과정에 따라 합성되었다.^[18] 개시제로 쓰인 물질 ^o→ Bis (µ5-2,4 cyclopentadien-1-yl)-bis-[2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl] titanium (Irgacure784)로 Ciba Geigy 에서 구매 하였다. 형광분자로 사용된 polyanthracene은 이전에 발표된 논문의 방법에 따라 합성되었고, 분자량은 3650이다.[19] 바인 더 폴리머로 사용된 polyethersulfone(PES)와 용매로 사용된 chloroform, 1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE) 또한 Aldrich 로 부터 구매되었다. 패턴형성을 위해 최적화 된 포토폴리머 조 성^[18], 즉 모노머 (40 wt%) 와 개시제 (1 wt%), 바인더 (57 wt%)에 형광물질인 안트라센 고분자 (2 wt%)을 chloroform 과 1,1,2,2-tetrachloroethane에 녹여서 암실에서 2 시간 동안 교반 시키면, 노란색의 용액이 생성된다. 필름조성의 chemical structure는 그림 1에 나타내었다. 이 용액은 0.45 /m 크기의 pore를 가진 micro filter을 통해 거르고, 슬라이드 글라스 위 에 코팅되어 12 시간 동안 건조되었다. 회절 효율에 미치는 영향을 고려하기 위해 광고분자 조성의 함량과 비율을 일정 하게 유지하였으며, 광고분자 표면에서의 beam coupling 각 도 만을 변경 하여 홀로그램 기록 특성을 비교하여 Bragg's law에 따른 grating size의 이론 값과 실험값을 비교하는 실 험을 진행하였다.

III. Beam coupling 을 이용한 패턴 형성 및 특성 평가

3.1. Beam coupling 을 이용한 패턴 형성

Beam coupling 에 의한 패턴 형성에 사용된 광 고분자 필 름의 두께는 약 100 /m로 캘리퍼스에 의해 측정되었으며, 본 실험에서 사용된 홀로그램 기록장치는 514 nm 파장을 가진 Ar ion laser 가 prism을 통해 두 개로 나누어지고, 각각의 빔 은 광고분자 미디어 상에서 다시 coupling되는 구조를 가지 고 있다(그림 2).^[20] 입사되는 beam의 세기는 1:1 로 맞춰주 었으며, half plate로 beam의 편광상태를 조절하였다.

Beam의 intensity profile은 그림 2 에 constructed region (보 강간섭부분) 과 destruction region (상쇄간섭부분)으로 나타 내었다. 아크릴 계 모노머 PA 와 DT 는 두 빔이 보강간섭을 이루는 부분에서 중합되며 (local polymerization), 상쇄 간섭







FIG. 3. 2-Beam interference profiles on the photopolymer and monomer and fluorophore diffusion within the photopolymer.

부분에 있던 아크릴 계 모노머 PA 와 DT 는 보강간섭 부분 의 모노머 농도가 줄어들게 되므로 화학적 평형을 위해 보강 간섭 부분으로 이동하여 중합된다 (non-local polymerization) (그림 3).^[21] 모노머들이 non-local polymerization 될 때, 안트 라센 고분자도 마찬가지로 함께 이동하여 형광 고분자 rich 부분과 poor 부분이 형성되어 형광 패턴이 형성될 수 있다. Grating이 형성 된 것을 확인하기 위해 optical microscopy 와 fluorescent microscopy를 사용하였다.

그림 4은 상기 포토폴리머를 514 nm 레이저로 beam coupling 에 의해 조사 하였을 때 (incident angle(α)=3.6°) 형성된 패 턴을 나타낸 사진이다. 형성된 grating이 굴절률과 형광 grating



(b)

FIG. 4. Microscope image of the 2-beam coupling patterned area by (a) optical microscopy and (b) Fluorescence microscopy.(incident angle= 3.4°).

이므로 광학현미경으로는 grating 이 형성되며 형광물질이 이동한 것을 관찰할 수 있었다. (그림 4 (a)) 그러나 fluorescent microscope로 측정 시 (그림 4 (b)) sub micron 주기로 매우 선명한 형광 이미지가 얻어졌다. 이러한 현상으로부터 2-beam coupling에 의해 광고분자 위에 패턴이 형성되는 것을 확인 할 수 있다.

3.2. 형광 물질을 포함한 감광성 폴리머 필름의 형광 강 도 증가와 스펙트럼 분석

그림 4 은 514 nm 레이저를 beam coupling법에 의해 상기 고분자에 조사하는 실험 수행 시, 패턴 전 후의 형광 스펙트 립이다. 형광스펙트럼의 최대 파장은 패턴 후 패턴전과 동일 하다. 이는 패턴에 의해 안트라센 고분자의 excited state 가 변화되지는 않는다는 것을 의미한다. 또한 패턴 광원이 514 nm 로 가시 광 영역이므로 안트라센 고분자의 dimerization 이나 광화학적 변화는 일어나지 않는다.^[19]

흥미로운 것은 형광 intensity가 패턴 이전에 비하여 pattern 형성 후 크게 증가하는 것이 관찰되는 것이다. 일반적으로 형광 고분자의 주변의 밀도가 높아지면 형광 세기는 줄어든 다.^[22] 따라서 안트라센 고분자 형광 물질이 2 wt% 로 분산 되어있는 본 연구의 포토폴리머는 one-photon 빛에 노출되면 분자간의 간격이 더 줄어들어 형광 세기가 줄어든다. 그러나 2-beam coupling 후에는 one-photon 조사 시 와는 다르게 빛 을 받은 부분 (패턴 형성 부분)이 형광 세기가 증가하였다. 이는 모노머들이 중합되면서 non-local polymerization 될 때 안트라센 고분자가 보강간섭 부분으로 아크릴 계 모노머와 함께 이동한다는 것을 의미한다. 즉 형광 고분자 이동에 따 라 형광고분자 rich 부분과 poor 부분이 형성되어, 형광 고분 자간 quenching 효과가 분자의 micro-separation으로 줄어들 게 되며^[23], 전체적으로 형광 강도가 증가 되는 것으로 해석 된다. 또한 생성된 grating으로 인해 light trapping 현상이 일 어나게 되어 형광 강도가 증가될 수도 있다. 자세한 형광 증 가 메커니즘 연구가 진행되고 있으며 향후 별도로 보고될 예 정이다.

패턴 형성 후 형광 세기의 증가율은 아래와 같이 R 값으로 정의되며^[24] 패턴 된 부분의 형광 세기 (F_{pt}) 와 패턴 되지 않 은 부분의 형광 세기 (F_{up})의 비로 나타낼 수 있다(식 (1)).

$$\mathbf{R} = \mathbf{F}_{\mathrm{pt}} / \mathbf{F}_{\mathrm{up}} \tag{1}$$

그림 5의 스펙트럼을 분석해 보면 R 값이 7.02 로 결정된 다. 이러한 안트라센 고분자가 도핑 되어 있는 본 연구의 2-beam coupling에 의한 형광 증가율은 pyrene이 도핑 되어 있는 포토폴리머의 R 값 (2.07)^[24]과 비교할 때 증가율이 매 우 커진 것으로 나타났다. 이는 pyrene이 도핑 되어 있는 포 토폴리머의 경우 패턴형성에 사용된 light power가 낮고 (0.88 mW/cm²) 점도 변화에 따라 형광 증가율이 결정되는 것에 비해, 본 연구의 안트라센 폴리머의 경우 분자량이 크므로 conjugation length가 길고, 한 분자의 표면적이 크다. 따라서 분자간의 interaction이 더 크므로 포토폴리머의 중합에 의한 점도 변화 보다는, monomer와 fluorophore가 광 중합에의해 확산이 유도되어 형광 grating이 형성되고, 이전 실험에 비하 여 사용된 laser의 light power가 높아 졌으므로 (4 mW/cm²), 효율적으로 grating이 형성 되었기 때문인 것으로 사료된다.





3.3. 포토마스크를 이용한 2-beam coupling patterning

포토마스크를 이용하여 2-beam coupling방법으로 패턴을 형성하게 되면 마스크 패턴 이 전사 될 뿐만 아니라 마스크 패턴 안에 격자 패턴이 submicron scale로 형성될 수 있다. 격자형성으로 형광 세기가 증가하므로 one photon 패턴방법 에 의해 제작된 것에 비교하면 패턴부분의 형광이 증가되어 형광 패턴이미지가 선명해 질 수 있다.

그림 6은 514 nm 를 이용하여 Gap-electrode 마스크를 통 해 pattern 후 광학현미경을 이용하여 얻은 image 사진이다. 마스크의 gap 간격이 50 /m 이므로 포토 폴리머의 large-scale pattern은 50 /m 간격으로 gap electrode 패턴이 형성된 것을 볼 수 있다. surface-profiler를 이용한 측정 결과, 패턴 모양 은 가우시안 타입으로 형성 된 것을 볼 수 있으며 두께 방향 으로는 균일한 2 /m 정도의 depth 가지는 pattern이 형성되었 음을 확인할 수 있었다(그림 7).



FIG. 6. Optical microscope images of gap-electrode patterned fluorescent photopolymer film. (a) 100x (b) 400x. (indicentangle = 15°)



FIG. 7. Surface profile on the gap-electrode pattern

2-beam 실험 시 사용된 beam의 intensity는 4 mw이며, 30 초간 exposure 시켰다.

패턴 4의 gap 패턴 부분을 더 확대하면 그림 3의 패턴과 유사한 grating 을 관찰 할 수 있었다. (그림 5 (b)) beam intensity profile 이 보강간섭을 일으킨 부분으로 형광분자들이 이동하 여 회절격자를 이룬 것을 관찰할 수 있으며, 형성된 회절격 자의 interlayer distance는 514 nm laser를 이용하여 입사각 (a) 3.60° 형성 시와, 입사각(a) 15° 형성 시 각각 ~2.5 µm, ~0.6 µm 로 얻어졌다. 이는 Bragg's law (식 (2))에 의해 계산 된 이론적인 값 (2.5 µm, 0.6 µm)과 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

$$\lambda = 2n_g d \sin \alpha \tag{2}$$

 λ 는 laser 의 파장, n_g 는 photopolymer medium의 굴절률 (약 1.62)^[18], α 는 beam이 입사되는 면에 수직하는 벡터와 이 루는 각($\theta = 2\alpha$), d 는 interlayer distance 이다. 따라서, 형성 된 grating간의 간격은 beam-coupling시 각도와 입사시키는 beam의 파장에 의해서 영향을 받으므로, 이를 pattern 형성에 응용할 수 있음을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

2-beam 간섭 패턴을 통해, 선명한 라인패턴을 얻을 수 있 었으며, 패턴 형성 후에 형광 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 형광 증가는 회절격자의 형성 시 fluorophore 가 monomer를 따라 diffusion 되었음을 보여준다. 형광이 증 가하는 이유는, beam coupling에 의해 형광 고분자들이 micrograting을 따라 micro-separation을 일으켜 형광 분자들 사이 의 quenching 효과가 줄어들기 때문인 것으로 해석될 수 있 다. 따라서 이 방법은 고분자 박막의 형광 증가 법으로 제안 할 수 있고, 형광 패턴 imaging을 더욱 선명 하게 감지할 수 있게 한다. 입사각과 입사 beam의 변화에 따라, grating의 간 격이 조절될 수 있으며, 기록이 이루어진 부분과 이루어지지 않은 부분 사이의 형광비율(R) 은 안트라센 polymer 를 첨가 하였을 때 7 이상으로 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 따 라서 가해주는 빛에 능동적으로 반응하는, 기능성 다차원 패 턴 형성에 본 연구가 응용될 수 있음을 생각할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지 정 패턴집적형 능동폴리머 소재센터의 지원을 받아 이루어 졌습니다.(NO. R11-2007-050-00000-0).

References

1. P. Tehrani, L. O. Hennerdal, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, and M. Berggren, "Improving the contrast of all-printed electrochromic polymer on paper displays," J. Mater. Chem. **19**, 1799-1802 (2009).

- 2. S. Holdcroft, "Patterning π -conjugated polymers," Adv. Mater. **13**, 1753–1765 (2001).
- H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, "Integrated opto-electronic devices based on conjugated polymers," Science 280, 1741-1744 (1998).
- J. M. You, J. S. Heo, J. Y. Lee, H. S. Kim, H. O. Kim, and E. Kim, "A fluorescent polymer for patterning of mesenchymal stem cells," Macromol. 42, 3326-3332 (2009).
- Y. Kim, C. Yun, P. Jadhav, J. M. You, and E. Kim "Emissive pattern formation by the photoreaction of poly(p-phenylene vinylene)," Curr. Appl. Phys. 9, 1088-1092 (2009).
- E. Kim and H. W. Lee, "Photo-induced electrical switching through a main chain polymer," J. Mater. Chem. 16, 1384– 1389 (2006).
- Y. Kim and E. Kim, "Conductive polymer patterning on a photo-switching polymer layer," Macromol. Res. 14, 584-587 (2006).
- S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)," J. Mater. Chem. 15, 2077-2088 (2005).
- N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, "Conducting polymers in biomedical engineering," Prog. Polym. Sci. 32, 876-921 (2007).
- Z. Nie and E. Kumacheva, "Patterning surfaces with functional polymers," Nat. Mater. 7, 277-290 (2008).
- J. H. Kim, Y. Kim, and E. Kim, "Electrochromic pattern formation by photo cross-linking reaction of PEDOT side chains," Macromol. Res. 17, 791-796 (2009)
- S. J. Woltman, J. N. Eakin, and G. P. Craword, "Holographic diffraction gratings using polymer dispersed ferroelectric liquid crystals," Opt. Lett. **31**, 3273-3275 (1963).
- Y. H. Cho, C. W. Shin, N. Kim, B. K. Kim, and Y. Kawakami, "High-performance transmission holographic gratings via different polymerization rates of dipentaerythritol acrylates and siloxane-containing epoxides," Chem. Mater. 7, 6263-6271 (2005).
- N. Suzuki, Y. Tomita, and T. Kojima, "Holographic recording in TiO2 nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films," Appl. Phys. Lett. 81, 22-25 (2002).
- E. Kim, "Polymeric materials for holographic recording," J. Korean Society for Imaging Science 11, 65-78 (2005).
- A. Pu and D. Psaltis, "High-density recording in photopolymerbased holographic three-dimensional disks," Appl. Opt. 35, 2389-2398 (1996).
- H. J. Oh, J. H. Kim, K. Rameshbabu, J. K. Do, and E. Kim "Fluorescent grating patterns of photopolymer film containing ethylene glycol phenyl ether acrylate," J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 4616-4620 (2008).
- H. J. Lee, B. D. Sarwade, J. Park, and E. Kim, "Synthesis of new photopolymeric methacrylate thioester with s-triazine ring for holographic recording," Opt. Mater. **30**, 637-644 (2007).

- 19. K. Rameshbabu, Y. Kim, T. Kwon, J. Yoo, and E. Kim, "Facile one-pot synthesis of a photo patternable anthracene polymer," Tetrahedron Lett. **48**, 4755-4760 (2007).
- J. H. Kim, B. Sarwade, K. Rameshbabu, E. Kim, and S. Lee, "Photopolymers containing epoxy monomers for holographic recording," Proc. SPIE, Materials and Applications 6488, 648806/1-648806/8 (2007).
- E. Kim, J. Park, C. Shin, and N. Kim, "Effect of organic side-chains on the diffraction efficiency of an organicinorganic hybrid nano-composite film," Nanotechnol. 17, 2899-2906 (2006).
- 22. G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence: Theory, Methods, and Techniques; M. Dekker* (New York, USA, 1973), pp. 1-40.
- E. Lo'pez Cabarcos and S. A. Carter, "Effect of the molecular weight and the ionic strength on the photoluminescence quenching of water-soluble conjugated polymer sodium poly[2-(3-thienyl)ethyloxy-4-butylsulfonate]," Macromol. 38, 10537-10541 (2005).
- H. J. Oh, J. H. Kim, and E. Kim, "Holographic recording on photopolymers containing pyrene for enhanced fluorescence intensity," Macromol. 41, 7160-7165 (2008).