

# 355 nm UV 레이저 어블레이션을 이용한 마이크로-나노 구조의 액적 분리용 박막 필터 쾌속 제작

## Rapid Fabrication of Micro-nano Structured Thin Film for Water Droplet Separation using 355nm UV Laser Ablation

신보성<sup>1,✉</sup>  
Bo Sung Shin<sup>1,✉</sup>

<sup>1</sup> 부산대학교 정밀정형 및 금형가공 연구소 (ERC/NSDM, Department of Mechanical Engineering, Pusan Natl. Univ.)  
✉ Corresponding author: bosung@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2787

Manuscript received: 2012.1.11 / Revised: 2012.2.16 / Accepted: 2012.4.17

*Recently micro-nano structures has widely been reported to improve the performance of water-proof, heat isolation, sound and light absorption in various fields of electric devices such as mobiles, battery, display and solar panels. A lot of micro-sized holes on the surface of thin film provide excellent sound, or heat, or light transmission efficiency more than solid film and simultaneously nano-sized protrusions around micro hole increase the hydrophobicity of the surface of thin film because of lotus leaf effects as generally known previously. In this paper new rapid fabrication process with 355 nm UV laser ablation was proposed to get micro-nano structures on the surface of thin film, which have only been observed at higher laser fluence. Developed thin micro-nano structured film was also investigated the hydrophobic property by measuring the contact angle and demonstrated the possibility to apply to water droplet separation.*

Key Words: UV Laser Ablation (자외선 레이저 어블레이션), Micro-nano Structure (마이크로-나노 구조체), Thin Film (박막), Hydrophobicity (역수성), Water Droplet Separation (액적 분리)

### 1. 서론

최근 들어 자연계의 초발수성 표면을 모방한 마이크로-나노 구조체에 대한 재료, 공정 부품에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 연잎 표면의 마이크로-나노 구조체는 연잎 효과(Lotus effect)로 잘 알려져 있다.<sup>1</sup> 이러한 구조체는 표면의 물방울을 밀어내는 역수성(hydrophobicity)에 의한 자정 효과(self cleaning effect)와 빛의 산란을 일으키는 포토닉스(photronics) 일으키는 원인으로 밝혀졌다.

1975 년 W. Barthlott 에 의해 규명된 자연계의 초소수성 표면(superhydrophobic or ultrahydrophobic

surface)을 모방하기 위하여 여러 가지 인위적인 방법들이 보고되고 있다. 그 중 가장 잘 알려진 공정은 리소그래피(lithography)로써 광-리소그래피(photolithography), 소프트 리소그래피(soft lithography), 나노 임플린트 리소그래피(NIL, nano imprint lithography), 전자빔 리소그래피(electron beam lithography), X-레이 리소그래피(X-ray lithography), 및 콜로이드 리소그래피(colloidal lithography) 등이 연구되고 있다.<sup>1</sup>

이러한 공정은 일반적으로 자연으로부터 얻은 초소수성 표면을 마스터(master)로 사용하여 표면의 구조체를 복사함으로써 반대 형상의 표면 구조

를 얻게 된다. 그리고 이러한 마이크로-나노 구조의 템플릿(template)을 만들 때, 일렉트로 포밍(electroforming)으로 연질의 연잎 표면 자체를 모방하여 강한 니켈 몰드로 만든 다음, UV-NIL 혹은 PDMS 복제(replication) 공정에 의하여 초소수성 표면을 제작하였다.<sup>2</sup> Cho WK와 Choi IS은 Gecko 도마뱀 발바닥 형상을 모방하여 초소수성 표면을 제작하였다.<sup>3</sup> 이들은 중공 원통형 나노 구조 채널의 Anodic Aluminum Oxide(AAO)을 이용하여 접촉각이  $150.5 \pm 0.4^\circ$ 인 나노 섬유(nanopillar) PDMS 필름을 제조하였다. 그러나 이러한 템플릿 기반의 나노 구조체 제조방식(templating-based method)들은 여러 장의 샘플을 계속 반복하여 제조할 수 있으나, 작업자가 매우 신중하게 샘플과 템플릿 사이에서 발생하는 손상을 줄이는 노력이 요구되는 단점이 있다. 또한 나노 구조를 가진 일정하지 않은 표면 패턴을 직접 작업자가 손으로 뜯어내는 절차로 제작한다는 것은 대량생산에 매우 적합하지 않은 공정이라고 사료된다.

Kwon Y. 등은 Deep Reactive Etching 으로 실리콘 표면을 마이크로 텍처링(texturing)한 다음,  $XeF_2$  가스 에칭 공정을 추가함으로써 마이크로 형상 표면을 나노 표면으로 제작하였다. 이때 얻은 표면에 HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trichlorosilane) SAM(self-assembled monolayer)를 코팅하여 얻은 접촉각은  $173(+6, -3)$ 으로써 거의 초소수성을 보여주었다.<sup>4</sup> 이러한 공정 또한 에칭 시간을 잘 조절하지 않으면, 과도한 에칭(over-etching)이 발생하기 쉬운 단점이 있다.

한편 여러 종류의 레이저를 이용한 미세 홀(micro hole) 가공에 대한 연구가 많은 연구자들에 의하여 선행되어 왔었다. 특히 L. Tunna 등은 1,064, 532 그리고 355 nm 의 파장 레이저를 사용하여 두께 0.25 mm 두께의 순수 구리 재질의 미세 홀 가공을 실험적으로 정리 발표하였다.<sup>5</sup> 레이저 강도 범위가  $2.28 \text{ GW/cm}^2$  에서  $8.7 \text{ GW/cm}^2$  로 증가할수록 미세 홀 주변의 버(bur) 높이가 감소하는 현상을 규명하였다. 또한 레이저 강도에 따른 펄스당 평균 레이저 에칭 깊이의 상관 관계를 실험적으로 보고하였다.

본 논문에서는 기존에 소개된 공정과는 달리 노광 마스크나 고온 고압의 분위기가 필요 없이 상온에서의 마이크로-나노 복합 구조체를 신속하게 제작하기 위하여 새로운 355 nm UV 레이저의 공정을 제안하고, 동시에 액적(water droplet) 분리용 마

이크로-나노 박막 필터 시제품을 제작하고자 한다.

## 2. 액적 분리용 마이크로-나노 박막 필터

Fig. 1 에서 보는 바와 같이, 연잎의 역수성 표면은 마이크로 사이즈의 형상이면서 동시에 표면은 수많은 나노 돌기를 가지고 있다. 또한 자연계의 나뭇잎은 광합성(photosynthesis) 작업으로 태양 빛을 이용해서 이산화탄소와 물로부터 유기물을 만들고, Fig. 2 에서와 같이 보는 바와 같은 기공(stoma)을 통하여 산소 또는 이산화 탄소가 드나들게 되어 있다. 본 연구에서는, 이와 같이 자연계의 나뭇잎을 모방하여, 마치 나뭇잎의 기공과 같은 역할을 수행하는 마이크로 홀(hole)을 주변에 마이크로-나노 돌기 형상을 형성하고자 한다. 이러한 마이크로 홀은 공기, 소리, 빛 및 열 등이 자유롭게 통과시키게 된다. 그러나 공기와 함께 있는 물 액적을 마이크로-나노 구조의 역수성 표면에서 공기와 분리된다. Fig. 3 에서는 이러한 물 액적 분리용 마이크로-나노 박막 필터의 원리를 보여준다. 실제로 나뭇잎의 기공은 약  $10 \mu\text{m}$  크기이며 주위 환경에 따라 열렸다 닫히는 개폐식 구조를 가지므로 기능적으로 같다고는 할 수가 없고 다만 구조적으로만 유사함을 밝혀두고자 한다.

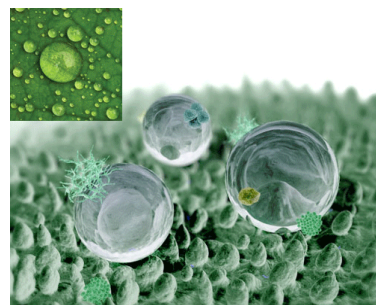


Fig. 1 Hydrophobic surface of lotus leaf<sup>6</sup>



Fig. 2 Stoma of a leaf<sup>7</sup>

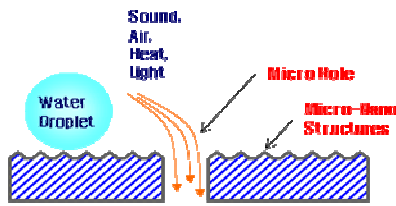


Fig. 3 Concept of micro-nano filter for water droplet separation

### 3. 실험장치 및 결과

#### 3.1 실험 장치

본 연구에서 사용한 레이저 시스템의 사양과 개략도는 각각 Table 1 과 Fig. 4 에서와 같다. 평균출력은 30 kHz 에서 3.5 Watt 을 갖는 DPSS(Diode Pumping Slolid State) 레이저이며, 355 nm 파장의 빔 모드는 TEM<sub>00</sub> 가우시안(Gaussian) 으로 빔 직경은 1.5 mm 이다. 실험장치는 레이저 발생기, 갈바노 스캐너(Galvano Scanner), 미러(mirror), 빔 확대기(beam expander) 및 빔 어테뉴에이터(beam attenuator) 등으로 이루어져 있고, 이들 레이저 발생기와 갈바노 스캐너는 PC 에 의해 가공속도와 가공경로 등이 통합적으로 제어되도록 구성되었다.

Table 1 Laser system specifications

Laser Source	Nd:YVO <sub>4</sub>
Wavelength (nm)	355
Pulse width (nsec)	20
Average power (W)	3.5 (at 30kHz)
Beam diameter (mm)	1.5
Beam mode	TEM <sub>00</sub> Gaussian

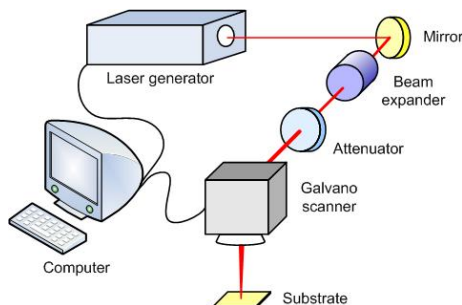


Fig. 4 Schematics of laser system

#### 3.2 실험결과

구리와 같은 전도성이 우수한 금속재료 표면에 순간적으로 높은 레이저 에너지를 조사하게 되면 앞서 설명한 바와 같이 가공 홀 주변의 버 높이가 점차 감소하게 된다. 그러나 폴리이미드(PI, polyimide)와 같이, 전기 전도성이 낮은 폴리머 재료는 낮은 레이저 출력에서는 광화학적 어블레이션(photochemical ablation)이 지배적이지만, 레이저 출력이 높아지면 광열적 어블레이션(photothermal ablation) 영향이 가공 품질을 결정하게 된다.<sup>8,9</sup> 이와 같이 선행연구의 결과로부터 구리와 PI 재료는 355 nm 레이저 빛에 대하여 반응하는 현상이 매우 다르게 나타난다. Table 2 에서는 본 연구에 사용된 여러 가지 두께를 가진 단층(single layer)의 구리-PI 필름의 치수를 보여준다. Fig. 5 에서는 동일한 레이저 프루언스(fluence) 13.56 J/cm<sup>2</sup>에서의 미세 홀 가공 실험 공정을 개략적으로 보여준다. Fig. 6 에서는 이에 대한 여러 가지 두께 시편의 미세 홀 가공 결과를 보여준다. 점차 구리 박막 두께가 두꺼워 질수록, 가공 홀 주변의 버 높이가 증가하는 경향을 알 수 있다. 또한 일반적으로 알려진 바와 같이 폴리머 위의 구리 박막의 두께가 점점 두꺼워질수록 가공 홀 직경은 감소하여 25.2, 24.5, 18.5 그리고 14.8 μm 로 각각 측정되었고, 주변의 버 형상은 점차 PI 용융 구조 형상이 지배적임을 알 수 있다.

Table 2 Various thickness of single layer for this study

Number	Copper (μm)	PI (μm)
1	2	25
2	4	25
3	12	20
4	35	30

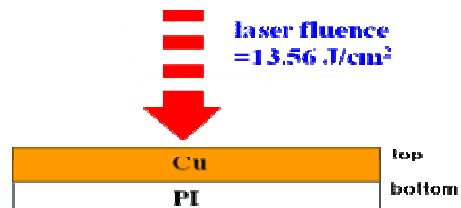


Fig. 5 Schematics of laser processing to obtain micro-nano filter on the surface of single layer

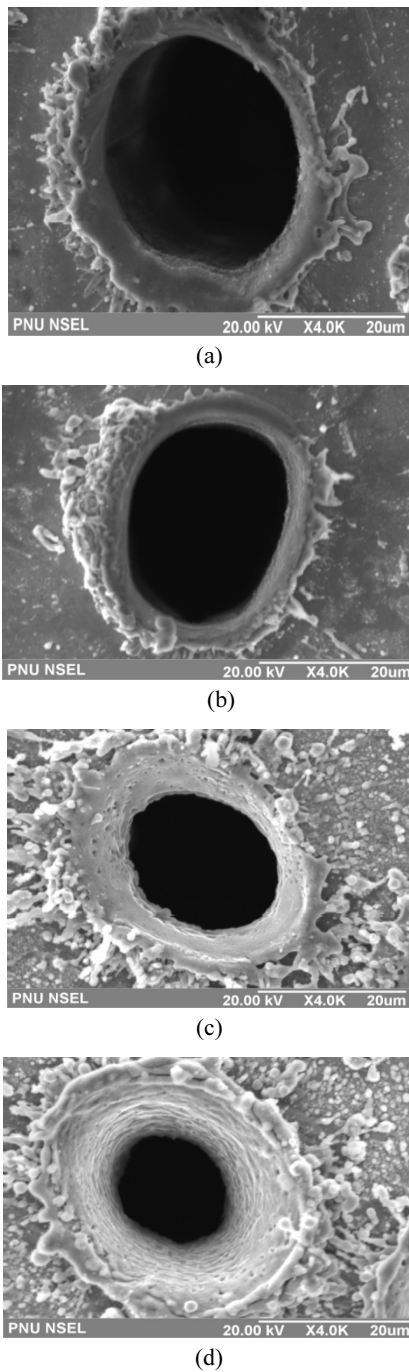


Fig. 6 Experimental results of single layer processed with the laser fluence  $13.56 \text{ J/cm}^2$  and 30 shots with respect to various thickness with copper and PI of (a) 2 and  $25 \mu\text{m}$ , (b) 4 and  $25 \mu\text{m}$ , (c) 12 and  $20 \mu\text{m}$ , (d) 25 and  $30 \mu\text{m}$ , respectively

이러한 실험 결과로부터 마이크로 홀 주변에 구리박막의 광열적 어블레이션에 의한 마이크로-나노 구조물이 제작됨을 확인하였다. 실제적으로 UV 레이저 어블레이션은 재료의 용융(melting)과 재응고(recasting)반응을 유발하여 가공 홀 주변의 가공 표면에 크고 작은 파편 형태의 구조물을 융착시키게 된다. 이러한 사실은 선행연구인 L. Tunna 등의 실험 결과와도 일치한다.<sup>5</sup> 다만 본 실험에서는 폴리머 박막 위에 구리박막의 두께를 달리하면서 미세 홀 가공 실험을 수행함으로써 생성되는 버의 형상과 크기가 제어된다는 사실을 밝혔다. 또한 구리박막 두께가 증가할수록 폴리머에 의한 영향이 점차 감소하여 거의 구리에 의한 가공 패턴만이 전체 가공 패턴에 지배적임을 알 수 있었다. Fig. 7 앞서 설명한 Table 2 의 2 번 시편에서의 마이크로 홀이 여러 개로 일정한 간격으로 어레이(array)가공된 SEM 사진이다. 크기와 형태가 마이크로에서 나노까지의 사이즈를 갖는 무수한 돌기들이 레이저 어블레이션에 의하여 빠른 시간 내에 제작됨을 알 수 있다. 이러한 돌기들은 앞서 설명한 로터스 효과를 발생하게 된다. Fig. 8 은 PPFC (plasma polymerized fluorocarbon) 코팅을 수행한 후 마이크로-나노 박막 필터 표면에서 액적의 접촉각을 측정한 여러 가지 사진 중의 대표적인 예를 보여주는 사진이다. 이때 사용한 접촉각 측정기는 PHOENIX 150 이며, 코팅전의 측정 값은  $80.9^\circ$ ,  $82.7^\circ$  및  $89.9^\circ$  이었고 이들의 평균값은 약  $84.5^\circ$  이었다. 그리고 PPFC 코팅 처리를 한 후의 측정값은  $157.4^\circ$ ,  $158.9^\circ$ ,  $153.4^\circ$ ,  $149.7^\circ$ ,  $150.9^\circ$  및  $161.1^\circ$  이었고 이들의 평균값은 약  $155.2^\circ$  이었다. 즉, 이들 값은 초발수 표면의 시편 위치를 달리하여 3-6 회 반복실험으로 구한 평균값이다.

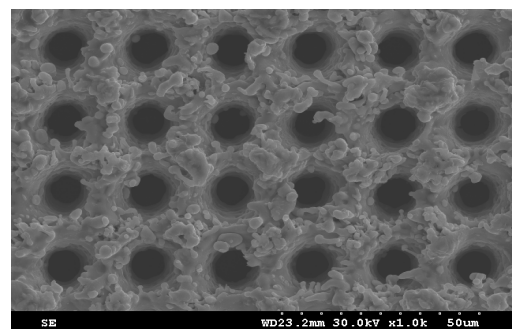
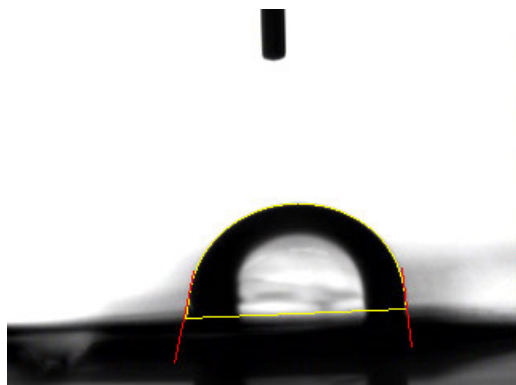
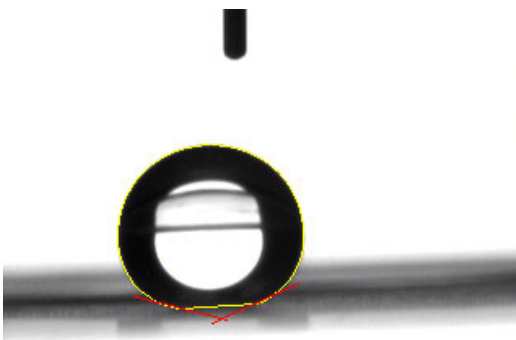


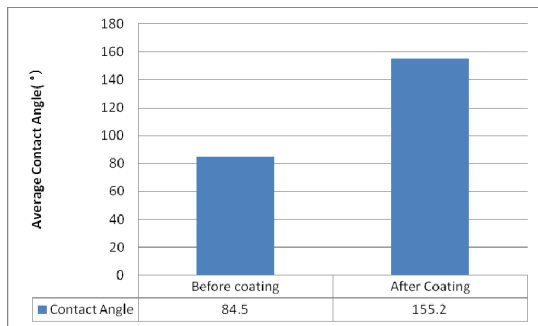
Fig. 7 SEM photo of a prototype of thin micro-nano filter for water droplet separation



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Measured contact angle of, (a) 82.6° before coating, (b) 161.1° after coating and (c) comparison graph with average contact angles

#### 4. 결론

본 연구를 통해 자연계에 존재하는 초발수성 표면과 나무의 기공 형상을 모방하여 액적 분리용 마이크로-나노 박막 필터 시제품을 신속하게 제작할 수 있는 레이저 가공 공정을 제안하였다. UV

레이저 미세 가공 실험을 통하여 다양한 두께의 구리-PI 박막에서 레이저 어블레이션의 거동 현상을 실험적으로 규명하였다. 구리박막 두께가 점차 두꺼워 질수록 가공 홀의 형태와 크기가 감소함을 확인하였다. 그리고 가공 홀 주변에 생성되는 파편 형태의 재응고된 돌기구조들은 PPFC 코팅된 표면에서 초발수성의 로터스 효과를 발생하였으며, 이때 측정된 접촉각은 평균적으로 약 155.2° 였다. 이러한 실험결과는 향후 바이오 연구분야에서 유체와 가스의 분리막 혹은 물 액적, 보푸라기 및 공기가 혼합된 상태에서 로터스 표면의 자정효과에 의한 보푸라기를 걸러내는 필터 등에 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 후 기

이 과제는 부산대학교 2 년 과제에 의하여 연구되었음

#### 참고문헌

1. Yan, Y. Y., Gao, N., and Barthlott, W., "Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 169, No. 2, pp. 80-105, 2011.
2. Lee S. M. and Kwon T. H., "Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf," *J Micromech Microeng*, Vol. 17, No. 4, pp. 687-692, 2007.
3. Cho W. K. and Choi I. S., "Fabrication of hairy polymeric films inspired by geckos: wetting and high adhesion properties," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 18, No. 7, pp. 1089-1096, 2008.
4. Kwon, Y., Patankar, N., Choi, J., and Lee, J., "Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity," *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, pp. 6129-6136, 2009.
5. Tunna, L., Kearns, A., O'Neill, W., and Sutcli, C. J., "Micromachining of copper using Nd :YAG laser radiation at 1064, 532, and 355 nm wavelengths," *Optics & Laser Technology*, Vol. 33, No. 3, pp. 135-143, 2001.
6. [http://dada.cca.edu/~nkurita/bio\\_actual\\_web/gallery.html](http://dada.cca.edu/~nkurita/bio_actual_web/gallery.html)

7. <http://www.visualphotos.com>
8. Oh, J. Y. and Shin, B. S., "Photothermal and Photochemical Investigation on Laser Ablation of the Polyimide by 355nm UV Laser Processing," Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol. 24, No. 4, pp. 147-152, 2007.
9. Oh, J. Y. and Shin, B. S., "A Study on Laser Ablation of Copper Thin Foil by 355nm UV Laser Processing," Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol. 24, No. 2, pp. 134-139, 2007.