

355nm 펄스 레이저를 이용한 구리 표면의 소수성 개질에 관한 연구

윤단희¹ · 강보석¹ · 박준한² · 곽청렬¹ · 신보성^{1,3,†}

¹부산대학교 첨단정밀공학협동과정

²부산대학교 인지메카트로닉스공학과 대학원

³부산대학교 3차원혁신제조센터

A Study on Fabrication of Hydrophobic Modification on the Surface of Copper using 355nm-Pulsed Laser

Dan Hee Yun¹, Bo Seok Kang¹, Jun Han Park², Cheng Yeol Gwak¹ and Bo Sung Shin^{1,3,†}

¹Interdisciplinary Department for Innovative Manufacturing Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Department of Cogno-mechatronics Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

³Convergence Research Center of 3D Laser-aided Innovative Manufacturing Technology, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received December 13, 2016: Corrected December 21, 2016: Accepted December 28, 2016)

초 록: 최근 자연모방을 이용한 소수성 표면 가공이 많은 관심을 끌고 있다. 대표적인 가공 방법으로 기계적 가공, 포토리소그래피 가공, 레이저를 이용한 공정이 있다. 본 논문에서는 구리필름에 UV 펄스 레이저를 직접 조사해 마이크로 그루브를 형성하고 상온에서의 산화를 통해 표면의 거칠기를 증가시켜 소수성 표면을 제작하였다. 패턴 생성 뒤 일정 시간 산화를 시킨 후에 측정된 접촉각은 산화를 시키기 전보다 약 30~70°까지 증가함을 보인다. 본 연구 결과를 통해서 화학적인 처리과정 없이 보다 안정한 소수성 표면을 제조할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Recently, the hydrophobic surface has been attracted because of the excellent opto-physical properties. Various processing methods such as chemical, mechanical, photolithographic and laser processing are competitively introduced for fabrication of hydrophobic surface of polymer, metal and ceramics. In this paper, we fabricated the hydrophobic surface of copper metal by simple method which irradiated 355 nm UV-pulsed laser in order to shape microgrooves and increased surface roughness through oxidation process at room temperature. Finally the contact angle is dramatically increased by maximum 45°, as a result of oxidation which simply created nanostructures on the microstructures without expensive chemical process.

Keywords: Hydrophobic, Copper surface, UV pulsed laser, Microgroove, Oxidation

1. 서 론

최근 산업은 작은 사이즈에 특성을 부여할 수 있는 기술이 발전이 이루어졌다고 할 수 있다. 예를 들면 나노 패턴을 대면적인 선박의 하단에 새겨 물과의 마찰이 줄어 엔진 효율을 올리거나, 프로펠러 끝에 나노 패턴을 넣고 공기 마찰을 줄여 프로펠러 효율을 올리는 눈에 보이지 않는 기술들을 이야기 할 수 있다. 또한 미세구조를 만들

어 외부 접촉과의 환경을 바꾸는 친수성과 소수성을 만드는 기술 역시 예로 들 수 있다.¹⁾

이러한 특성을 가지고 있는 구조는 자연의 동식물에서 많이 볼 수 있다. 구조적으로 특성을 부여하여 이용하고 있는 연잎, 물에 젖지 않는 나비의 날개, 소수성 등껍질을 이용하여 물을 포집하는 딱정벌레 등 사례는 많이 볼 수 있다. 이러한 구조를 모방하는 방법은 가장 간단하면서도 확실하게 친수성, 소수성 특성을 나타낼 수 있는 구

[†]Corresponding author

E-mail: bosung@pusan.ac.kr

© 2016, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

조로 기대된다. 이러한 구조를 만들기 위한 대표적인 가공 방법으로는 기계적 가공, 포토리소그래피(photolithography) 가공, 레이저를 이용한 공정이 있다.²⁾ 기계적 가공은 마이크로 형상의 크기를 줄이는 데에 한계가 있으며 포토리소그래피 공정은 많은 과정을 통해 제작되기에 시간적으로 한계를 가진다. 이에 비해 레이저 가공은 단일 공정이며 마이크로 그루브 제작에 용이하다. 레이저 가공 중에서도 금형 금속 표면에 레이저를 조사하여 마이크로 패턴을 가공을 하고 PDMS나 다른 폴리머로 사출하는 방법^{2,3)}과 레이저를 표면 개질시킬 재료에 직접 조사하여 거칠기를 증가시켜 소수성을 만드는 방법이 있다.⁴⁾ 특히 M. Tang 등의 레이저 어블레이션을 이용한 금속재료의 초소수성 효과는 레이저 가공 후 상온에서의 산화 후 멀티스케일 표면거칠기를 이용해 접촉각 결과값을 더욱 극대화시켰다.

이에 본 연구에서는 레이저를 통해 마이크로 그루브를 선택적으로 형성하고 선행 연구를 따라 상온에서의 산화를 통해 표면에 나노 구조의 거칠기를 증가시켜 원하는 부분만 소수성 표면을 가질 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 이론

액체의 표면은 항상 팽팽하게 당겨져 있는 긴장상태를 유지하고 있다. 액체의 아래 부분은 사방으로 끌어당기는 힘을 받고 있기 때문에 아무런 변화가 없지만 액체의 표면 위쪽에서는 다른 분자들이 없어 인력이 존재하지 않는다. 따라서 표면에서는 최소한의 표면적을 유지하려는 힘이 표면장력이다. 표면장력은 온도에도 영향을 받게 되는데 본 연구에서는 상온(20°C)를 기준으로 진행하였다.

$$\gamma_{SO} = \gamma \cos \theta + \gamma_{SL} \tag{1}$$

$$\frac{\gamma_{SO} - \gamma_{SL}}{\gamma} = \cos \theta \tag{2}$$

- γ_{SO} : 고체와 액체의 계면장력
- γ : 액체와 기체의 계면장력
- γ_{SL} : 고체와 기체의 계면장력
- θ : 액체와 고체의 접촉각

Fig. 1에서의 화살표는 각각 계면의 면적을 줄이는 방

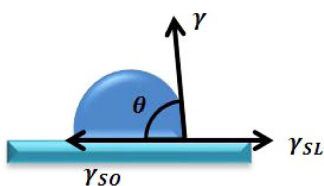


Fig. 1. Young's 공식.

Table 1. Young's equation parameter between water and copper substrate

Parameter	Value	참고문헌
$\gamma_{so} \left[\frac{\text{dynes}}{\text{cm}} \right]$	1360	[5]
$\gamma \left[\frac{\text{dynes}}{\text{cm}} \right]$	73	[5]
$\gamma_{sl} \left[\frac{\text{dynes}}{\text{cm}} \right]$	1323.5	직접 계산
$\theta [^\circ]$	60	[6]

향으로 힘이 작용하는 것을 보이고 있다. Fig. 1을 식으로 보이면 식 (1), 식 (2)과 같으면 이를 Young's 공식이라 부른다.⁷⁾ 구리 필름과 물과의 Young's 공식에 관련 값은 Table 1에 나타내었다. 실제 구리 필름에서 측정된 접촉각은 60~67°로 측정되었다.

Young's 공식은 경계선의 에너지 상태가 전체 물방울의 표면에너지에 크게 영향을 받지 않는다. 실제 대부분의 표면은 거칠기를 가지고 있다. 고체 표면 위에 마이크로 단위의 구조물로 인해 거칠기가 있을 때의 접촉각은 Wenzel이나 Cassie-baxter 공식에 의해 결정된다. Wenzel 공식은 마이크로 구조물 사이로 물방울이 침투해 고체 표면과 완전히 닿아 있을 때 접촉각을 계산하는 방법이고 Cassie-baxter 공식은 물방울이 구조물의 윗부분만 닿아 있을 경우 이용된다.⁷⁾ Wenzel 공식을 이용해서 접촉각을 계산할 경우 거칠기를 구할 때 식 (3)과 같이 패턴의 간격과 높이가 중요한 변수가 된다. 따라서 본 실험에서는 레이저가 조사되는 넓이 b와 가공깊이 c는 고정 값으로 사용하고 변수 a만 변화시키며 가공하였다.

$$r = \frac{(a+b)^2 + 4cb}{(a+b)^2} \tag{3}$$

구리 필름에 레이저를 조사해서 마이크로 그루브를 형

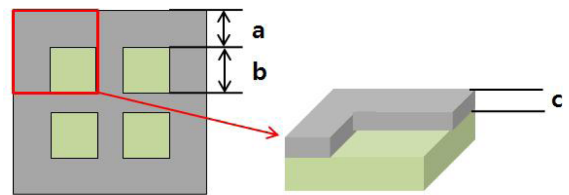


Fig. 2. Wenzel model roughness.

Table 2. Laser specification

Parameter	Value
Wavelength [nm]	1064
Spot diameter [μm]	220
Repetition rate [kHz]	20
Absorption rate of copper[%]	20
Processing spot size [μm]	44
Power [W]	5

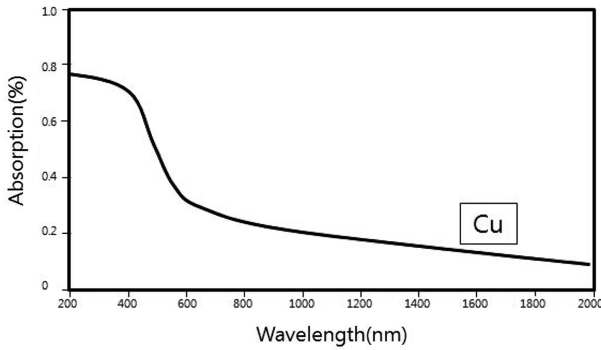


Fig. 3. Absorption rate of copper metal according to laser wavelength.

성하였고 레이저의 사양은 Table 2과 같다.

사용하는 레이저는 흡수율 100% 기준 초점거리에서 220 μm의 가공 너비가 나온다. 여기에 파장별 구리의 반사율을 고려해 Fig. 3에서 보이는 20%의 흡수율을 보이는 것으로 가공 면적을 산출한다. 가공 면적은 가공되는 면적에 받는 에너지의 비에 고려하여 식 (4)과 (5)로 계산이 가능하다.

$$I_{SS} = I\eta = \frac{P/N}{A} \eta \tag{4}$$

$$A_{SS} = \frac{Q}{I_{SS}} = \frac{P/N}{I_{SS}} = \frac{A}{\eta} \tag{5}$$

- I_{SS} : 실제 레이저가 면적당 하는 일
- I : 레이저가 면적당 하는 일
- η : 레이저 에너지 흡수 계수
- P : 시간당 레이저가 하는 일
- N : 레이저의 시간당 반복 횟수(kHz)
- A : 레이저가 가공하는 면적
- A_{SS} : 레이저가 시편을 가공하는 면적
- Q : 레이저가 받는 에너지

2.2. 실험 방법

40 μm 두께의 구리 필름 위에 레이저를 조사하여 마이크로 그루브를 제작하였다. CW 레이저의 펄스 반복율(20 kHz), 레이저 파워(12 W), 스캔 속도(0.7 m/s)는 고정을 시키고 다양한 마이크로 구조물을 형성하기 위해 마이크로 그루브의 거리를 조절하였다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 레이저를 구리 필름이 절단되지 않는 파워로 조정하

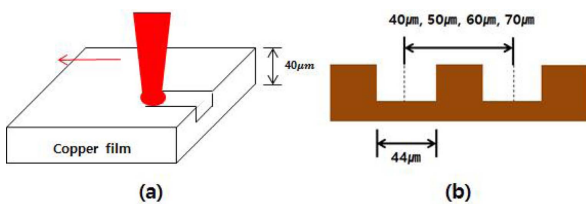


Fig. 4. Schematics of microgrooving process, (a) Laser beam irradiation on the surface of copper film, (b) fabricated microgroove spaces.

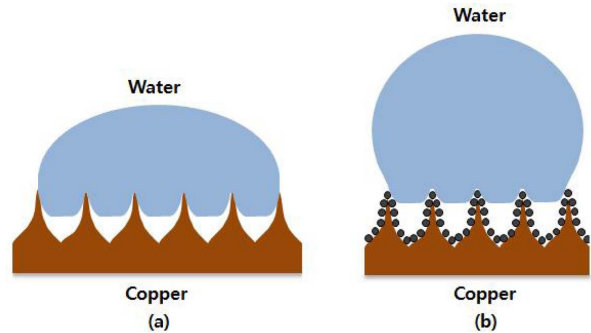


Fig. 5. Schematics between water and copper surface, (a) after microgrooving, (b) after microgrooving and oxidation.⁴⁾

였다. 이론적으로 실 가공 직경이 44 μm이기에 레이저 간격이 40 μm미만이 되면 패턴의 가공 깊이가 현저히 낮아지기에 시편 가공은 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 1 cm×1 cm크기에 40 μm, 50 μm, 60 μm, 70 μm의 4종류의 레이저 간격으로 라인 패턴을 만들었다.

레이저로 구리 필름을 가공하였을 경우 빔의 가우시안 분포에 따라 굴곡이 진 패턴이 생성될 것이라 예상을 하였다. 그리고 표면의 소수성 특성을 형성하기 위하여 Fig. 5(b)와 같이 그루브 가공한 부위를 상온에 2주간 방치하여 천천히 산화가 되도록 하였다. 연잎의 초소수성 표면과 같이 나노구조의 멀티스케일 표면처칠기가 생성되어 소수성 표면에 영향을 주게 된다.⁴⁾

3. 실험 결과 및 고찰

구리 필름 위에 레이저를 조사해서 나온 패턴은 광학 현미경을 이용해 측정하였고 다음 Fig. 6과 같다. 하얀 부분이 레이저가 생성한 그루브이다. 레이저의 조사 간격이 증가할수록 넓은 라인 패턴을 가지는 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 7에서와 같이 광학현미경의 3D 캡처를 통해 50 μm 패턴 간격을 가지는 시편을 관찰하였다. 가공된 부분과 가공되지 않은 부분의 고도차는 18 μm~20 μm으로

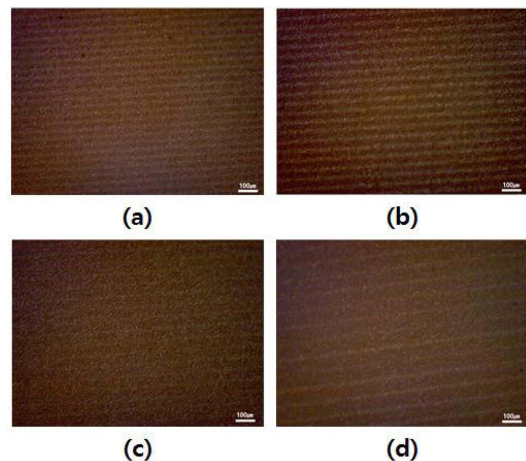


Fig. 6. Measured line patterns using optical microscope, (a) 40 μm, (b) 50 μm, (c) 60 μm, (d) 70 μm

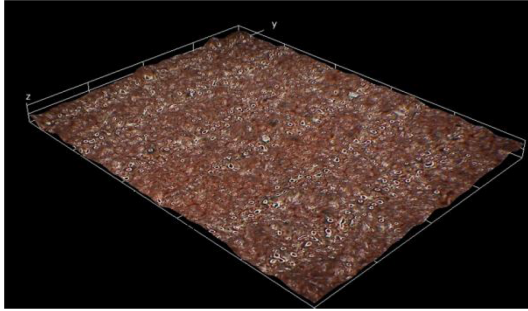


Fig. 7. Measured 50 μm line patterns using optical microscope.

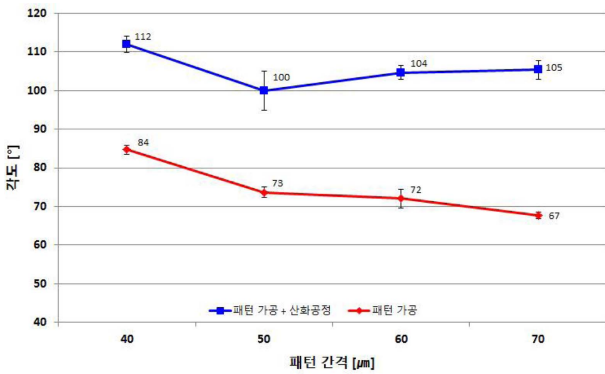


Fig. 8. Measured contact angles with respect to pattern spaces.

측정되었다.

라인 패턴을 생성하고 접촉각을 측정하였을 때 40~70 μm에서 패턴 간격이 증가할수록 접촉각이 감소하는 경향을 보였다. 라인 패턴을 가공한 후 상온에서 산화공정을 거치고 나서 접촉각 측정시 패턴가공만 진행하였을 경우보다 27~38°까지의 증가를 보였고 소수성 표면의 특징을 가지는 접촉각이 측정되었다.

또한 Fig. 8에서의 패턴 간격당 접촉각 측정 결과를 보면 라인 패턴 생성 후 산화처리를 한 시편은 패턴의 간격에 따라 뚜렷한 접촉각 변화 양상을 보이지 않았다. 오히려 4가지의 패턴에서 유사한 접촉각을 보였다. 이에 Fig. 9(a)와 (b)처럼 레이저로 형성한 그루브 사이에서 산화가 촉진되어 나노구조 산화물이 생성되는데 레이저 간격이 좁은 패턴을 가질 경우와 넓은 패턴을 가질 경우에서의 산화물 형성으로 인한 거칠기 차이가 거의 없다는 결론을 얻을 수 있었다.

마지막으로 구리에 생성된 거칠기의 정도를 측정하기

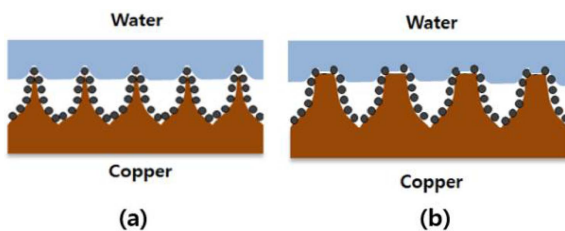


Fig. 9. Nanostructures generated by oxidation, (a) narrow pattern space, (b) wide pattern space.

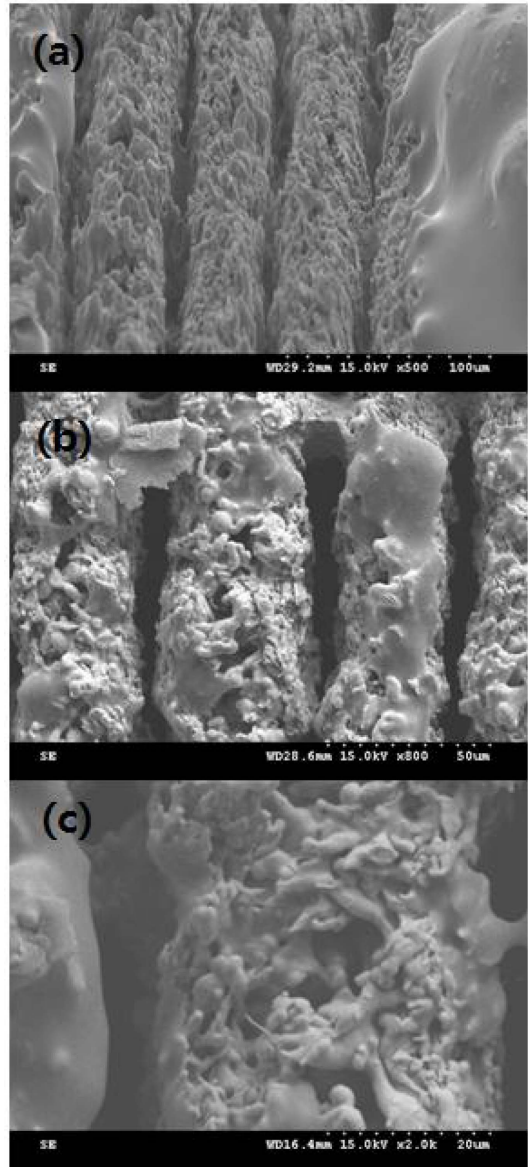


Fig. 10. SEM images of roughness formed on the copper film by 355 nm UV laser ablation at different scales.

위해 SEM을 찍었다. Fig. 10(a)은 약 30도의 기울기를 가지고 레이저가 가공한 골이 잘 보이게끔 촬영을 하였다. Fig. 10(c)를 보면 아주 미세한 수십 nm~μm의 거칠기를 보이는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 구리 필름에 레이저로 라인 패턴 간격을 변화하면서 마이크로 그루브를 형성해 원하는 부분만 표면 개질이 일어나게 하였고, 또한 추가적인 산화공정을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

구리 필름에 레이저를 조사해서 패턴을 형성하였을 경우 표면의 접촉각이 변화하였다. 패턴 형성 전 구리에서는 접촉각이 60~67°가 나왔으며 패턴이 있는 구리 필름의 접촉각은 67~84°로 변화를 보였다. 산화 처리한 구리

필름은 100~112°로 소수성 표면을 보였다.

라인 패턴은 40~80 μm 에서 간격이 커질수록 접촉각이 감소하였다. 일반적으로 알려져 있는 젖음 이론과의 일치성을 보였다.

패턴 가공을 진행하고 산화처리를 처리한 시편들을 측정한 결과 패턴 간격에 따라 뚜렷한 접촉각 변화 양상을 보이지 않고 비슷한 결과를 얻었다. 이에 레이저 간격이 좁은 패턴과 넓은 패턴의 나노구조 산화막은 레이저가 가공된 그루브에 산화가 축진이 되어 생성되며 접촉각의 차이가 거의 없었다.

추후 구리의 표면 나노구조 거칠기를 더 증가시키기 위하여 보다 산화가 잘 되는 최적조건을 추가하고, 더 많은 나노구조 거칠기가 신속하게 생성하여 구리표면의 초소수성으로 증가시키는 연구를 추가할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2015R1D1A3A01016057).

References

1. R. Jagdheesh, B. Pathiraj, E. Karatay, G. R. B. E. Romert and A. J. Juis, "Laser-Induced Nanoscale Superhydrophobic Structures on Metal Surfaces", *Langmuir*, 27(13), 8464 (2011).
2. I. H. Cho, J. H. Lee, J. W. Noh and S. W. Lee, "A Study on Surface Fabrication of Super Hydrophobic using Pico Second Laser", *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, 29(2), 161 (2012).
3. J. Bekesi, J. J. J. Kaakkunen, W. Michaeli, F. Klaiber, M. Schoengart, J. Ihlemann and P. Simon, "Fast fabrication of super-hydrophobic surfaces on polypropylene by replication of short-pulse laser structured molds", *Appl. Phys. A.*, 99(4), 691 (2010).
4. M. Tang, V. Shim and M. H. Hong, "Laser Ablation of Metal Substrates for Super-hydrophobic Effect", *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 6(1), 6 (2011).
5. E. M. Petrie, "Determining Critical Surface Tension of Solid Substrates", *SpicalChem*, (Jan 24, 2007) from <http://adhesives.specialchem.com/>
6. M. H. Majeed, "Static Contact Angle and Large Water Droplet Thickness Measurements with the Change of Water Temperature", *Nahrain University, College of Engineering Journal*, 17(1), 114 (2014).
7. H. E. Lim, J. S. Park and W. D. Kim, "Micro/nanostructured Superhydrophobic Surface", *Elastomers and Composites*, 44(3), 244 (2009).
8. J. S. Kim, H. S. Sim, S. H. Lee and Y. E. Shin, "Femto-second Laser Ablation Process for Si Wafer Through-hole", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 14(3), 29 (2007).
9. J. S. Kim, N. G. Cha, K. K. Lee, J. G. Park and H. J. Shin, "Characterization of Fluorocarbon Thin Films by Contact Angle Measurements and AFM/LFM", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 7(1), 35 (2000).

1. R. Jagdheesh, B. Pathiraj, E. Karatay, G. R. B. E. Romert and A. J. Juis, "Laser-Induced Nanoscale Superhydrophobic Structures on Metal Surfaces", *Langmuir*, 27(13), 8464 (2011).