

레이저빔을 이용한 티타늄 표면에서의 선택적 구리 전해도금

신홍식^{a*}

Selective Electrodeposition on Titanium Surface Using Laser Beam

Hong Shik Shin^{a*}^a Department of Energy System Engineering, Korea National University of Transportation,
50, Daehak-ro, Chungju, Chungbuk-do, 27469, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	1	December	2016
Revised	11	January	2017
Accepted	16	January	2017

Keywords:

Laser irradiation
Selective electrodeposition
Copper layer
Titanium
Surface morphology

ABSTRACT

Titanium has been used in various fields due to its good corrosion and erosion resistance, and superior mechanical properties. The process for selective electro-deposition on a titanium surface using laser beam is proposed in this paper. The process consists of laser irradiation, electro-deposition, and ultrasonic cleaning. Laser irradiation can change the surface morphology of titanium. Through laser irradiation, the surface cleaning effect and a rough surface can be achieved. The surface roughness of titanium was measured according to the laser beam conditions. The characteristics of selective electro-deposition on titanium surface according to surface roughness are investigated by various analytical methods such as SEM, and EDS.

1. 서론

표면에 박막을 형성시키는 기술에는 화학적 기상 증착, 물리적 기상 증착과 같은 기상 증착 방식(vapour deposition)과 전해도금(electro-plating or electro-deposition) 및 무전해 도금(electroless plating) 방식 등으로 분류할 수 있다¹⁻⁴⁾. 기상 증착 방식은 진공 챔버 등과 같은 환경 속에서 작업이 진행되므로 제약이 많고 공정이 고비용이라는 단점이 있으며, 도금 방식은 장치 구성이 비교적 간단하고 저비용으로 제작이 가능하나, 미세 패턴 도금층(deposited layer)을 형성하기 위해서는 마스크를 활용한 방식이 많아 평면 이외의 형상을 갖는 부품에 적용 시 많은 제약이 따른다. 도금 공정의 단점을 보완하기 위해, 최근 마스크의 제작 없이 미세패턴 도금층을 형성시킬 수 있는 도금 기술들에 관한 연구들이

보고되고 있다.

마스크리스 도금 기술의 대표적인 방법은 레이저 빔과 도금 공정을 결합한 하이브리드 도금기술이다. 이러한 방식은 별도의 마스크 제작 없이 비평면 형상에도 미세 패턴 도금층을 제작할 수 있다는 장점이 있다⁵⁻⁸⁾.

Cho 등⁷⁾은 레이저 마스크와 펄스 전원을 이용한 전해도금 공정을 이용해 스테인리스강의 표면에 구리층을 선택적으로 제작하고 도금 특성을 연구하였다. Shin 등⁸⁾은 레이저빔과 직류 전원을 이용한 스테인리스강 표면의 선택적 전해도금 공정을 통해 대면적 미세 패턴 도금 특성 및 재현성 개선에 관한 연구를 수행하였다. 그러나, 이러한 연구들은 스테인리스강 표면에만 도금층을 형성시키는 것으로 한정되어 왔으므로 그 응용 범위에 대한 제약이 있었다. 티타늄 및 티타늄 합금(titanium & titanium alloys)은 기계공

* Corresponding author. Tel.: +82-43-841-5287

Fax: +82-43-841-5280

E-mail address: shinhs05@ut.ac.kr (Hong Shik Shin).

학, 항공 및 우주공학, 전자공학, 인체공학, 의료 등의 분야에서 많이 활용되는 재료이므로, 폭 넓은 분야에서의 활용을 위해 레이저빔을 이용한 티타늄 표면에서의 선택적 전해도금 공정에 관한 연구가 수행되어야 한다.

본 논문에서는 레이저빔을 이용한 스테인리스강에서의 선택적 도금 공정과는 달리 레이저빔이 조사된 티타늄 표면에서 도금층이 잔존하는 현상을 확인하였으며, 이를 규명하기 위해 티타늄 표면 조도에 따른 선택적 전해도금 특성 연구를 수행하였다. 티타늄 표면에서의 선택적 도금 기술은 부식저항성, 전도성, 열반사율, 내마모성 등의 표면 특성을 개선시키는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 레이저빔을 이용한 선택적 전해도금

2.1 실험 장치

티타늄 표면에 선택적 전해도금을 수행하기 위한 시스템은 Fig. 1과 같이 레이저빔을 조사 시스템(laser irradiation system)과 전해도금(electrodeposition)을 위한 시스템으로 구성된다. 레이저빔 시스템으로는 1.064 μm 의 파장을 갖는 펄스빔 레이저(pulsed beam laser)가 사용되었다. 레이저빔은 Z축 이송장치를 이용하여 포커싱(focusing)되었으며 이때 빔 크기는 약 50 μm 내외이다. 갈

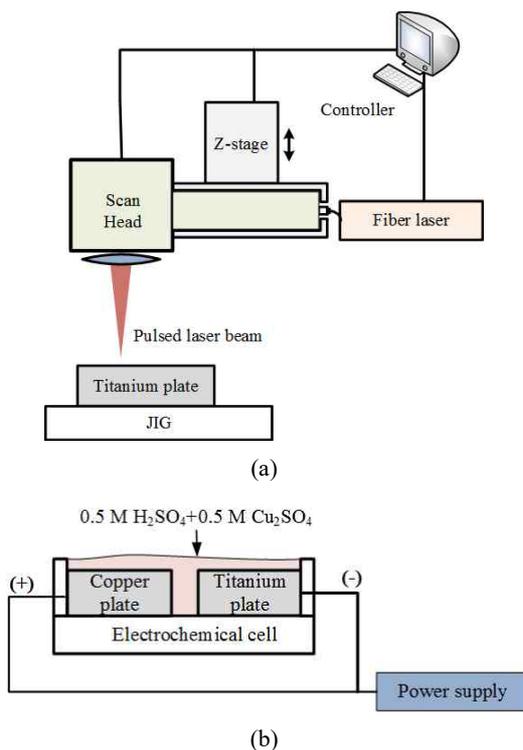


Fig. 1 Experimental set-up for selective electrodeposition of copper layer on titanium: (a) laser beam system, (b) electrodeposition system

바노 스캐너미터(galvano scannermeter)를 이용하여 레이저빔을 이송하였다.

공작물은 Nilaco사의 순도 99.5 %인 티타늄 판(titanium plate)을 사용하였으며, 시편은 와이어 방전가공(wire EDM)을 통해 15 mm×15 mm×1 mm 크기로 제작되었다. 전해도금을 위해 일반적으로 표면의 산화막 및 이물질 층을 제거하기 위해 화학적 혹은 기계적 연마와 같은 표면 전처리 공정이 수행되나 본 연구에서는 도금층을 형성시키고자 하는 영역에만 레이저 표면 처리(laser surface treatment)를 하였다. 전해도금 시 티타늄은 환원 전극으로 구리 판(copper plate)은 산화 전극으로 사용되었다. 0.5 M 황산과 0.5 M 황산구리를 혼합한 수용액 속에 침지된 상태의 두 전극에는 직류전압을 인가하였다.

2.2 레이저빔을 이용한 티타늄의 선택적 도금 공정의 원리

레이저빔을 이용한 티타늄의 선택적 전해도금 공정은 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 (a) 도금층을 형성시키고자 하는 영역에만 레이저빔 조사(laser beam irradiation)하는 단계, (b) 시편 전체에 도금층을 형성시키는 전해도금(electro-deposition) 단계, (c) 레이저빔이 조사되지 않은 영역에서만 도금층이 제거되는 초음파 세척(ultrasonic cleaning) 단계로 구성된다.

티타늄의 표면에 특정 조건의 레이저빔을 조사하면 전해도금과 초음파 세척 후 레이저빔이 조사된 영역에서는 전해도금된 구리층이 남아있고 레이저빔이 조사되지 않은 영역에서는 구리층이 제거되는 현상이 발생하므로 티타늄 표면의 원하는 영역에서만 선택적으로 전해도금층(electro-deposited layer)을 형성시킬 수 있다.

레이저빔이 조사된 영역에서만 도금층이 제거되지 않는 것은 레이저빔이 조사된 영역에서의 티타늄 표면과 도금층 사이의 접착력(adhesion strength)이 레이저빔이 조사되지 않은 영역에서의 티타늄 표면과 도금층 사이의 접착력 보다 크기 때문에 발생하는 현상이다. 표면 사이의 접착력은 표면 상태(surface morphology)에 큰 영향을 받는다^{9,10}. 레이저빔을 조사하면 표면의 산화막 및 이물질 층 등이 레이저 어블레이션(laser ablation)에 의해 제거되는 표면 세척 효과와 표면이 가공되어 표면 상태가 개질 되는 효과

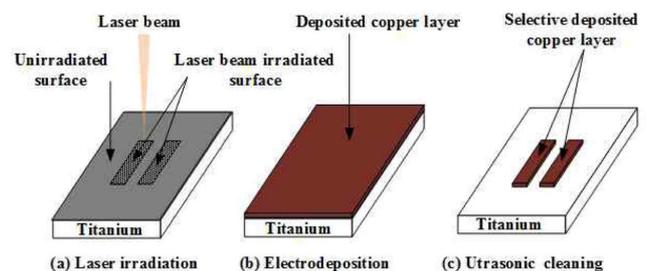


Fig. 2 Procedures for selective electrodeposition

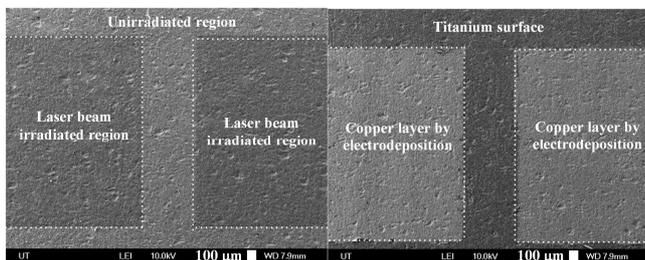
등을 얻을 수 있다^[11-15]. 이러한 효과들에 의해 레이저빔이 조사된 영역의 모재 표면과 도금층 사이에서의 접착력이 레이저빔이 조사되지 않은 영역의 모재 표면과 도금층 사이에서의 접착력 보다 커질 수 있으며, 초음파 세척 시 레이저빔이 조사되지 않은 영역은 결합력이 상대적으로 약하므로 도금층이 모재로부터 제거된다. 레이저빔의 평균 출력(average power), 레이저빔 이송 속도(moving speed), 펄스 반복률(pulse repetition rate), 레이저빔 사이의 선 간격(line spacing) 등과 같은 레이저빔의 변수들을 적절히 조합함으로써 재료 표면 상태를 변화시킬 수 있다.

3. 티타늄 표면 위의 선택적 구리 전해도금

티타늄 표면에 선택적 전해도금을 수행하기 위해 Table 1의 조건으로 레이저빔을 티타늄 표면에 조사하였다. Fig. 3(a)는 Table 1의 조건 하에서 레이저빔 이송속도 100 mm/s, 레이저빔 선 간격 10 μm 로 도금층을 형성시키고자 하는 영역의 티타늄 표면에 레이저빔을 조사한 직후의 SEM 사진이다. 레이저빔 조사 이후 티타늄 시편을 0.5 M 황산과 0.5 M 황산구리 혼합 수용액에 침지하고 2 V 직류전압을 40초간 인가하여 티타늄 표면 전체에 구리층을 형성시켰다. 그 후 초음파 세척을 진행하여 Fig. 3(b)와 같이 레이저빔이 조사되었던 영역에서만 구리 도금층이 잔존해 있고, 레이저빔이 조사되지 않은 영역에서는 구리층이 제거된 것을 확인할 수 있었다. 구리층이 선택적으로 제거되었는지 확인하기 위해 EDS (energy dispersive spectrometry) 분석을 수행하였다. Fig. 4(a)는 Fig. 3(b)의 구리가 제거된 영역에서의 결과이며, 주로 티타늄의 원소가 검출됨을 확인할 수 있다. Fig. 4(b)는 Fig. 3(b)에서 구리층 영역의 분석 결과로 주로 구리 원소가 검출됨을 확인할 수 있다.

Table 1 Laser beam conditions for selective electrodeposition

Pulse on-time (ns)	100
Average power (W)	4
Pulse repetition rate (kHz)	80



(a) Laser beam irradiation (b) Selective electrodeposition

Fig. 3 Electrodeposition using laser beam irradiation

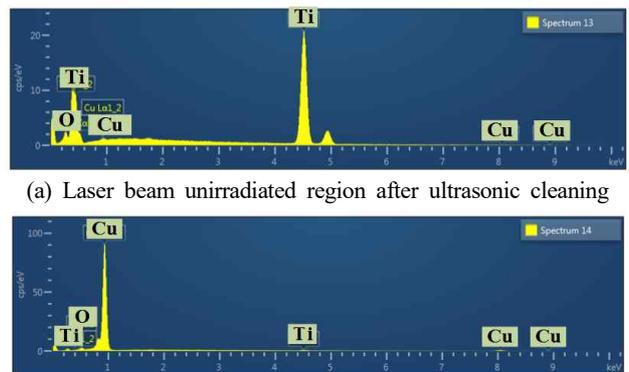
4. 티타늄의 선택적 전해도금 특성

4.1 레이저빔 조사

티타늄 표면에 도금층을 형성하고자 하는 영역에는 Fig. 5와 같이 레이저빔을 중첩시키며 하나의 라인을 형성한 뒤에 일정한 간격을 띄우고 다음 라인을 형성시키는 방식으로 해칭(hatching)한다. 레이저빔의 이송속도와 라인 간격 등은 레이저빔의 중첩되는 정도와 연관이 있으며 동일한 침투 출력밀도(peak power density) 하에서는 중첩 정도에 따라 어블레이션에 의한 표면의 제거율(material removal rate) 차이가 발생한다. 레이저 어블레이션에 의해 티타늄 표면 위에 존재하는 산화막 및 이물질 등이 제거되며, 티타늄의 표면 조도(surface roughness)와 같은 표면상태도 변화된다. 레이저빔 조건에 따라 선택적 전해도금이 되는지의 여부를 확인하기 위해 레이저빔의 이송속도와 선 간격을 변경하여 선택적 전해도금 특성을 확인하였으며, 이들 조건에 따른 표면 조도를 측정하였다. 레이저빔이 조사된 영역의 표면 조도는 Fig. 5의 적색선 방향으로 측정하였다.

4.2 레이저빔 이송 속도에 따른 티타늄의 선택적 도금 특성

레이저빔 어블레이션은 레이저빔의 여러 변수 조합에 의해 결정된다. 선택적 전해도금에서는 티타늄 표면의 과도한 가공 방지와



(a) Laser beam unirradiated region after ultrasonic cleaning

(b) Laser beam irradiated region after ultrasonic cleaning

Fig. 4 EDS analysis after selective electrodeposition

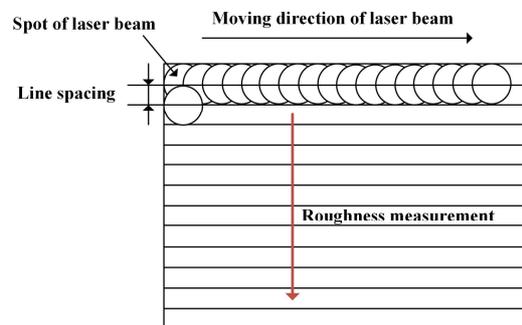


Fig. 5 Procedures of laser beam irradiation

티타늄 표면의 최소한의 변화만이 필요하다. 그러므로 레이저빔의 펄스 온-타입, 평균 출력, 펄스 반복률은 Table 1의 조건으로 고정하였다. 레이저빔 이송 속도에 따른 티타늄 표면에서의 선택적 전해도금 특성을 알아보기 위해, Fig. 5와 같이 2 mm×2 mm 크기 2개의 정사각형 영역 안에 10 μm 선 간격으로 레이저빔을 조사하여 해칭하였다. 레이저빔 이송 속도는 500 mm/s, 1000 mm/s, 2000 mm/s로 변화시켰으며, 레이저빔 이송속도에 따른 선택적 전해도금 여부를 확인하였다.

레이저빔 이송속도 500 mm/s에서는 레이저빔이 조사된 영역 구리층의 일부분이 제거된 것을 Fig. 6(a)에서 확인할 수 있다. Fig. 6(b)에서 보이는 바와 같이, 1000 mm/s 이상의 레이저빔의 조건에서는 초음파 세척 이후 레이저빔 조사 여부와 상관없이 구리층이 거의 모두 제거된 것을 확인할 수 있었다. 500 mm/s 이상의 레이저빔 이송조건에서는 선택적 전해도금이 되지 않음을 보여주는 것이라 할 수 있다. 이는 레이저빔의 이송속도가 증가할수록 레이저빔의 증착률이 감소하고 레이저빔과 티타늄 표면 사이의 상호작용 시간(interaction time)이 짧아짐으로 인해 어블레이션에 의한 표면 개질 효과가 미약해지기 때문이다.

표면 상태를 확인하기 위해 레이저빔을 조사하지 않은 표면과 이송속도 500 mm/s, 100 mm/s로 레이저빔을 조사한 표면에서의 표면 조도를 Fig. 7과 같이 각각 측정하였다. Fig. 7과 같이 레이저빔이 조사되지 않은 경우에 비해 500 mm/s의 경우 R_a (roughness

arithmetical mean), R_p (roughness maximum profile peak height) 값은 큰 차이를 보이지 않으나, R_v (roughness maximum profile depth), R_z (roughness maximum peak to valley height) 값은 레이저빔이 조사되지 않은 경우보다 큰 차이를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 이송속도 100 mm/s에서는 500 mm/s의 경우보다 R_a , R_p , R_v , R_z 값 등이 더 증가하는 것을 확인할 수 있다. 500 mm/s 에서는 레이저빔이 조사된 영역에서 초음파 세척 후 일부분의 구리층만 티타늄 표면에 남아있고 상당 부분의 구리층의 제거되었고, 100 mm/s에서는 초음파 세척 후 레이저빔이 조사된 영역에서 좀 더 안정적으로 구리층이 남아있었다. 이는 구리층과 티타늄 표면 사이의 접착력이 표면 조도와 관계가 있음을 보여주는 것이다^[13-16].

Sartinska 등^[13]은 레이저를 이용한 표면처리를 통해 코팅층의 접착력이 증가된다는 연구결과를 보고 하였다. Lim 등^[14]은 알루미늄 표면에 구리층 증착 시 표면 조도가 클수록 접착강도가 향상된다는 연구 결과를 보고하였다. Sun 등^[15] 더 거친 표면을 갖는 ZnO로 코팅된 유리 기판에서 구리층의 접착력이 개선된다는 연구 결과를 보고하였다. 이러한 연구 결과는 접착력에 영향을 주는 다양한 요인들 중 앵커 효과(anchor effect)가 주요한 영향을 미치고 있음을 보여준다.

Fig. 7에서 보이는 바와 같이, 레이저빔이 조사되지 않은 경우와 이송속도가 100 mm/s인 경우로 조사된 표면의 표면 조도 값 중에서 R_v 와 R_z 값의 차가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이를 확인하기 위해 레이저빔을 조사하지 않은 경우의 표면 조도 프로파일을 Fig. 8(a)에 나타내었으며, 레이저빔 이송속도 100 mm/s의 표면 조도 프로파일을 Fig. 8(b)에 나타내었다. Fig. 8에서 보이는 바와 같이, 레이저빔을 조사한 경우 레이저빔을 조사하지 않은 표면에 비해 깊은 골과 높은 산이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해, 깊은 골에서 구리층이 채워지게 되고 앵커 효과에 의해 티타늄 표면과 구리층 사이에서 접착력이 향상되기 때문에 초음파 세척 후에는 레이저빔이 조사된 영역에서만 구리층이 남게 되어 선택적으로 전해도금이 가능해진다.

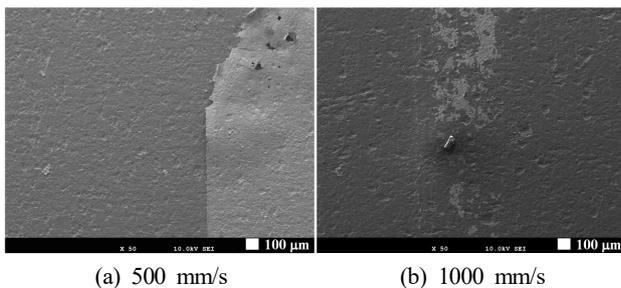


Fig. 6 Titanium surface after ultrasonic cleaning (electrodeposition conditions: 2.4 V, 40 sec)

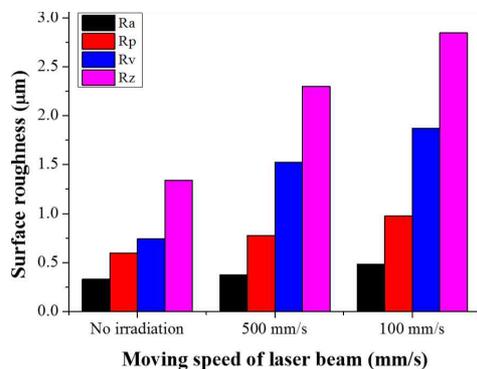
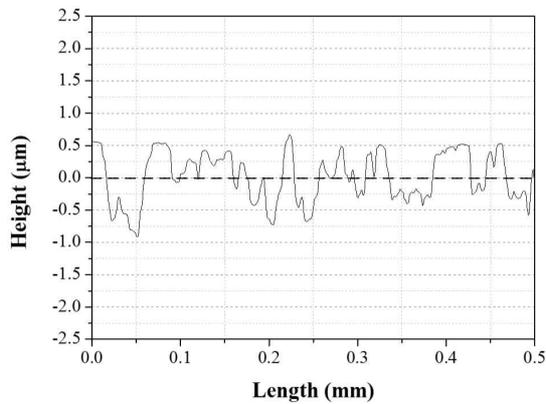


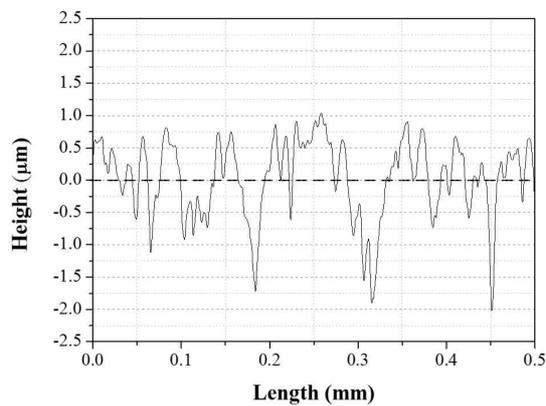
Fig. 7 Surface roughness of titanium before electrodeposition

4.3 레이저빔 선 간격에 따른 도금 특성

레이저빔 선 간격에 의한 티타늄의 선택적 전해도금 특성을 확인하기 위하여 Table 1의 조건 하에서 100 mm/s의 빔의 이송속도를 유지하고 30 μm, 50 μm, 200 μm의 선 간격에 대한 실험을 수행하였다. 레이저빔 조사 시 선 간격이 30 μm인 경우는 Fig. 9(a)에서 보이는 바와 같이 레이저빔이 조사된 영역의 일부에서 구리층이 제거된 부분이 있으나 선택적 전해도금이 상당히 이루어진 것을 볼 수 있다. 그러나 선 간격이 50 μm인 경우는 Fig. 9(b)와 같이 레이저빔이 조사되었던 영역의 구리층이 대부분 제거되거나 표면



(a) Laser beam unirradiated region on titanium



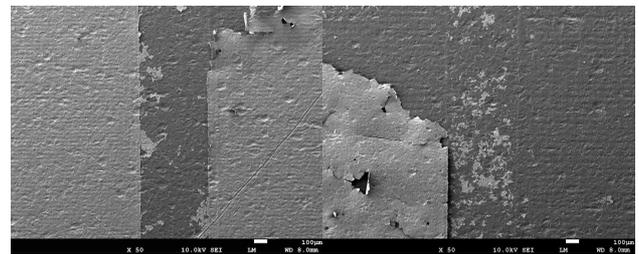
(b) Laser beam irradiated region on titanium

Fig. 8 Surface roughness profile of titanium

으로부터 구리층이 이격되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 200 μm 의 선 간격에서는 선택적 전해도금이 되지 않고 티타늄 표면의 구리층이 모두 제거되었음을 실험을 통해 확인하였다. 이는 레이저 빔을 티타늄 표면에 조사할 때 선 간격에 따라서 레이저빔이 중첩되는 정도가 결정되기 때문에 재료제거율이 달라지기 때문이다. 즉, 선 간격 30 μm 인 경우가 선 간격 50 μm 의 경우보다 레이저빔의 중첩률이 더 높기 때문에 재료 제거율이 높아지므로 표면 상태의 변화가 더 많이 일어난다는 것을 의미한다.

Fig. 7에서 레이저빔이 조사되지 않은 경우의 표면 조도 값과 Fig. 10에서 선 간격 50 μm 인 경우의 표면 조도 값이 큰 차이를 보이지는 않으나, 선 간격 50 μm 의 R_v 값과 R_z 값이 약간 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 선 간격이 50 μm 인 경우 레이저빔에 의한 재료 제거율이 낮음을 의미하며, 이로 인해 Fig. 9(b)와 같이 선택적 전해도금이 불안정하게 일어나는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 10에서 선 간격 30 μm 인 경우의 표면 조도 R_v 값과 R_z 값이 선 간격 50 μm 인 경우의 표면 조도 R_v 값과 R_z 값 보다 크게 증가된 것을 확인할 수 있다. 레이저빔 선 간격이 좁아지면 레이저빔의 중첩률이 증가하게 되어 티타늄 표면에서의 가공 깊이가 깊어지기 때문에 표면 조도가 증가된다. 즉, 선 간격 30 μm 인 경우 표



(a) 30 μm (b) 50 μm

Fig. 9 Titanium surface after ultrasonic cleaning (electrodeposition conditions: 2.4 V, 40 sec)

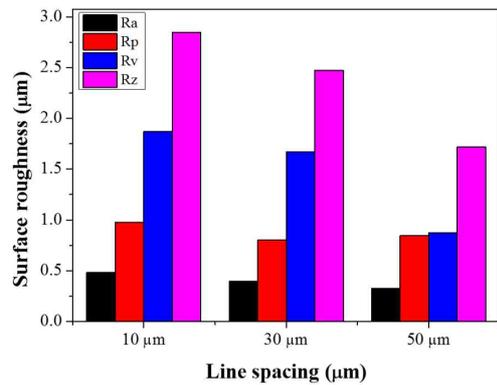


Fig. 10 Surface roughness of titanium before electrodeposition

면에 깊은 골 등을 형성하면서 표면이 더 거칠어지기 때문에 앵커 효과가 발생하며, 구리층과 티타늄 표면 사이의 결합력이 선 간격 50 μm 인 경우보다 증가한 것이라 볼 수 있다. 그러나 선 간격 30 μm 인 경우 레이저빔이 조사된 영역의 일부에서도 구리층이 제거되는 현상이 발생하였기 때문에 구리층과 티타늄 표면 사이에 결합력은 선택적 전해도금을 하기에는 다소 불안정한 상태라 볼 수 있다.

Fig. 10에서 선 간격 10 μm 와 선 간격 30 μm 의 표면 조도 값을 비교해 보면 선 간격 10 μm 인 경우의 표면 조도 값이 더욱 증가된 것을 확인할 수 있다. 이는 선 간격 10 μm 에서는 선 간격 30 μm 에 비해 좀 더 거친 표면을 갖게 되어 구리층과 티타늄 표면 사이의 결합력이 더 증가된다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 선 간격 10 μm 인 경우와 선 간격 50 μm 인 경우의 표면 조도 값을 비교하면 R_v 값과 R_z 값에서 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 그러므로 선 간격 10 μm 조건인 Fig. 3에서 선택적 전해도금이 가능했던 주요 요인은 표면의 깊은 골에 구리층이 채워지는 앵커 효과에 의한 구리층의 접착력 강화라고 볼 수 있다.

5. 결론

레이저빔을 이용하여 티타늄 표면 상태를 변화시킴으로써 전해

도금 시 마스크 없이도 원하는 영역에서만 선택적으로 구리층을 형성시킬 수 있음을 확인하였다. 펄스 레이저빔에서 재료의 제거율을 조절하기 위해 레이저빔의 이송속도와 선 간격에 따른 티타늄의 표면 상태 변화를 관측하고 이에 따른 선택적 전해도금 특성을 분석하였다.

표면 상태의 변화는 표면 조도 측정을 통해 수행하였고, 선택적 도금 특성은 SEM 분석과 EDS 분석을 통해 판별하였다. 이러한 분석 결과를 바탕으로 레이저빔 이송속도가 느릴수록 그리고 좁은 선 간격을 가질수록 레이저빔의 중첩률이 증가하여 티타늄 표면에 깊은 골과 높은 산을 갖는 표면을 얻을 수 있음을 확인하였다. 특히, R_a 값과 R_z 값이 큰 경우 전해도금 시 구리층이 표면의 골을 채우는 앵커 효과에 의해 구리층과 티타늄 표면 사이의 접착력이 향상된다. 즉, 표면 조도가 증가할수록 구리층과 티타늄 표면 사이의 접착력이 향상되는 경향이 있음을 확인하였으며, 또한, 구리층과 티타늄 표면에서의 상대적인 결합력 차이를 이용하면 선택적으로 전해도금이 가능하다는 것을 확인하였다.

References

- [1] Madou, M. J., 2002, Fundamental of Microfabrication, CRCpress LLC, Boca Raton.
- [2] Paunovic, M., Schlesinger, M., 2006, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, NJ.
- [3] Schlesinger, M., Paunovic, M., 2010, Modern Electroplating, Wiley, NJ.
- [4] Romankiw, L. T., 1997, A path: from Electroplating through Lithographic Masks in Electronics to LIGA in MEMS, *Microsyst. Technol.* 42:20-22 2985-3005.
- [5] Wee, L. M., Li, L., 2005, Multiple-layer Laser Direct Writing Metal Deposition in Electrolyte Solution, *Appl. Surf. Sci.*, 247:1-4 285-293.
- [6] Ashfold, M. N., Claeysens, F., Fuge G. M., Henley S. J., 2004, Pulsed Laser Ablation and Deposition of Thin Film, *Chem. Soc. Rev.*, 33:1 23-31.
- [7] Cho, C. H., Shin, H. S., Chu, C. N., 2013, Selective Electrodeposition of Copper on Stainless Steel using Laser Irradiation, *Surf. Coat. Technol.*, 222:5 15-24.
- [8] Shin, H. S., Choi, S. Y., 2015, Selective Electrodeposition using Laser Masking and DC Voltage, *Journal of KSMTE.*, 24:1 75-80.
- [9] Lee, S. W., Shin, H. S., Chu, C. N., 2013, Fabrication of Micro-pin Array with High Aspect Ratio on Stainless Steel using Nanosecond Laser Beam Machining, *Appl. Surf. Sci.*, 264:1 653-663.
- [10] Kwon, M. H., Shin, H. S., Chu, C. N., 2014, Fabrication of a Super-hydrophobic Surface on Metal using Laser Ablation and Electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, 288:1 222-228.
- [11] Turner, M. W., Crouse, P. L., Li, L., 2006, Comparison of Mechanisms and Effects of Nd:YAG and CO₂ Laser Cleaning of Titanium Alloys. *Appl. Surf. Sci.*, 252:13 4792-4797.
- [12] Siano, S., Agresti, J., Cacciari, I., Ciofini, D. L., Mascalchi, M., Osticiloli, I, Mencaglia, A. A., 2012, Laser Cleaning in Conservation of Stone, Metal, and Painted Artifacts: State of the Art and New Insights on the use of the Nd:YAG lasers, *Appl. Phys. A.*, 106:2 419-446.
- [13] Sartinska, L. L., Barchikovski, S., Wagenda, N., Rud, B. M., Timofeeva, I. I., 2007, Laser Induced Modification Surface Structures, *Appl. Surf. Sci.*, 253:9 4295-4299.
- [14] Lim, J. D., Susna, Y. S. Y., Daniel, R. M., Leong, K. C., Wong, C. C., 2013, Surface Roughness Effect on Copper-alumina Adhesion, *Microelectron. Reliab.*, 53:9-11 1548-1552.
- [15] Sun, R. R., Tryk, D. A., Hashimoto, K., Fujishima, A., 2007, Adhesion of Electroless Deposited Cu on ZnO-coated Glass Substrates: The Effect of the ZnO surface Morphology, *J. Electrochem. Soc.*, 146:6 2117-2122.
- [16] Lv, M., Liu, J., Zeng, X., Du, Q., Ai, J., 2015, High-adhesion Cu Patterns Fabricated by Nanosecond Laser Modification and Electroless Copper Plating, *Appl. Surf. Sci.*, 353: 1150-1155.