

Nd:YAG 레이저를 이용한 Polymethyl methacrylate(PMMA) 표면 친수성 향상

신성권, 이천
인하대학교, 전기공학과

Improvement in Wettability of Polymethyl methacrylate(PMMA) Using Nd:YAG Laser

Sung-Kwon Shin, Cheon Lee
Department of Electrical Engineering, Inha University

Abstract – 실리콘을 기반으로 한 micro-Total Analysis Systems(µ-TAS)이 출현한 이후에, 현재까지 다양한 고분자 화합물을 이용한 유체소자의 연구가 진행중이다. 고분자 화합물은 실리콘과 유리를 이용한 전통적인 유체소자 재료에 비해 재료의 경제성과 소자 제작의 용이성 그리고 처리하고자 하는 유체에 맞는 다양한 재료를 선택할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 고분자 화합물의 표면 에너지가 실리콘과 유리에 비해 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 다양한 표면처리 연구가 이루어져왔다. 레이저를 이용한 표면처리는 실험장치가 간단하고 대기 중에서 실시할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 Nd:YAG 레이저($\lambda=266$ nm, pulse)를 이용하여 유체소자 재료로써 많이 사용되는 polymethyl methacrylate(PMMA)의 표면개질을 시도하였다. 표면처리 후 접촉각 측정기를 이용하여 표면개질 정도를 확인한 결과, 표면 산소 함유량이 증가됨에 따라 접촉각이 감소하였다. 결론적으로 PMMA의 본래 성질은 유지한 채 레이저 표면처리를 이용한 표면 에너지 증가 효과를 볼 수 있었다.

1. 서 론

Lab-on-a-Chip(LOC)은 벌크상태의 실리콘, 유리 및 고분자화합물의 미세가공을 통해서 마이크로 채널 및 다양한 구조를 갖는다. LOC가 구현됨에 따라 유체의 미량 제어가 가능하게 되어 의료 및 화학분야 등에서 많이 응용되고 있다. 기존의 LOC 제작 재료인 실리콘 및 유리에서 고분자화합물로 대체되는 이유는 재료비용이 적게 들고 제조공정이 비교적 간단하기 때문이다. 또한 넓은 범위의 재료 선택폭을 바탕으로 칩 상에서 처리하고자 하는 유체에 맞는 고분자화합물을 선택할 수 있다는 장점도 있다[1].

이러한 고분자화합물은 유리 및 실리콘에 비해 낮은 표면에너지 가지고 있는 단점을 가지고 있다. 이에 따른 응용의 한계점을 개선하기 위해 현재까지 다양한 고분자화합물의 표면처리 연구들이 이루어졌다. 표면처리는 본래의 성질은 유지한 채 표면에 화학적 기능기를 형성시켜 친수성 및 접착성 향상 등의 표면성능 개선을 목적으로 하고 있다[2, 3]. 표면성능 개선은 칩 상에 처리하고자 하는 유체의 이동을 더욱 원활히 하게하고, 유체소자 제작 효율을 증가시키는 효과를 가져다준다. 표면처리의 방법으로는 화학적 처리, 플라즈마 처리, 코로나 방전을 이용한 처리, 기계적인 연마, 그리고 광화학적 반응에 의한 레이저 처리 방법이 있는데, 화학적인 처리 방법과 기계적인 연마는 원하지 않는 표면 손상을 줄 수 있고, 플라즈마 처리는 복잡한 실험 환경이 필요하다는 단점이 있다[4]. 이에 비해서 광화학적 반응을 이용한 레이저 표면 처리방법은 표면 손상이 적고, 대기중에서 간단한 레이저 빔의 조사만으로 표면을 개질할 수 있는 장점을 갖고 있다.

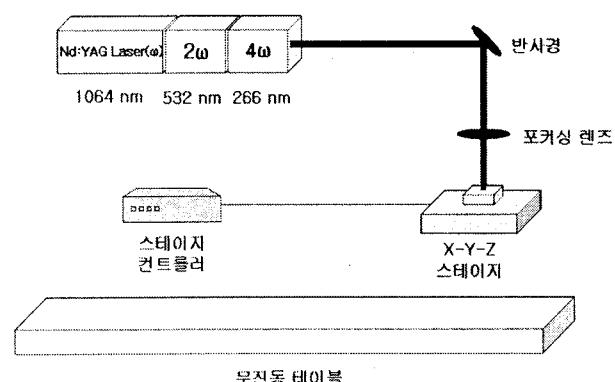
본 연구에서는 최근 유체소자로 많이 응용되고 있는 polymethyl methacrylate(PMMA)를 Nd:YAG 레이저($\lambda=266$ nm, pulse)를 이용하여 표면처리를 시도하였다. 이때 표면 손상을 주지 않는 최대의 빔 밀도 값인 문턱 빔 밀도를 찾고자 하였다. 문턱 조건에서 PMMA의 표면에 레이저 빔을 조사하여 광화학적 반응에 의한 친수성 증가를 시도하였다. 표면처리 후 접촉각 측정을 통하여 접촉각 감소를 관찰하였고, 표면에너지 및 친수성의 증가를 볼 수 있었다.

2. 실험

Nd:YAG 레이저($\lambda=266$ nm, pulse)를 이용하여 가로, 세로, 두께가 각각 1 µ, 1 µ, 1 µ로 준비된 PMMA의 표면개질을 시도하였다. 반사경과 접속렌즈를 이용하여 레이저 빔을 정열시켜 수평으로 이동하는 스테이지 상의 시료표면에 조사하였다. X, Y, Z 축으로 각각 1 µ의 정밀도로 이동 가능한 스테이지의 이동속도를 조절하며 시료표면에 조사되는 펄스수를 제어하였다. 이때 표면손상이 일어나지 않는 빔 밀도와 스테이지 이동속도 조건을 찾고자 하였다. 레이저 처리된 시료의 표면개질 정도를 측정하기 위해 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각 변화를 관찰하였다. 중류수 5 µ를 물방울 형태로 시료표면에 떨어뜨려 접촉각 측정을 하였다.

<표 1> Nd:YAG 레이저($\lambda=266$ nm)를 이용한 PMMA의 표면개질 실험조건

실험조건	실험치
레이저 출력	0.20~0.59 W
스테이지 이동속도	33~5000 µ/s
빔 직경	5 mm
펄스 수	10~1500
빔 밀도	100~300 mJ/µ



<그림 1> 레이저 표면개질 장치의 개략도.

3. 결과 및 고찰

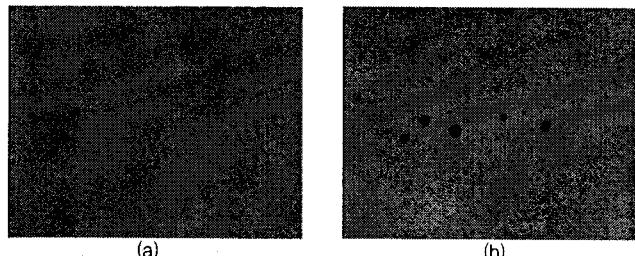
표면이 식각되지 않는 범위 안에서 최대의 표면개질 조건을 찾기 위해 레이저 빔 밀도와 펄스 수를 변화시키며 레이저 처리를 하면서 표면을 관찰하였다. 빔 밀도가 110 mJ/µ(문턱 빔 밀도) 이하인 조건에서는 일정 펄스 수 이상에서도 표면에 조사되는 펄스 수에 관계없이 표면 식각이 이루어지지 않았다. 문턱 빔 밀도 조건에서 표면에 조사되는 펄스 수를 증가시키며 접촉각을 측정한 결과 500 펄스 수 이상에서 최대 접촉각 감소를 관찰할 수 있었다. 문턱 빔

밀도 이상에서는 일정 펄스 수 조사 이후부터 표면이 식각되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 고분자화합물에서 식각률과 에너지 빔 밀도와의 관계와 일치한다[5]. 표면 식각이 일어나기 위해서는 문턱 빔 밀도 이상의 값이 조사되어야 한다. 문턱 빔 밀도 이상의 조건인 150 J/cm^2 에서 표면손상이 나타나기까지 펄스 수를 증가시키면서 각각의 펄스 수에 따라 접촉각 변화를 관찰하였다. 그 결과 문턱 조건보다 적은 표면개질률을 보였다.

접촉각 감소는 표면 친수성의 증가로 해석될 수 있는데, 표면처리에 의해 친수기에 해당되는 산소기의 증가가 그 원인으로 사료된다. 표면개질 메커니즘은 조사되는 레이저 빔 에너지에 의해 표면 화학결합이 끊어지고, 그것의 표면성분과 대기중의 산소와 반응·결합하여 표면 산소 함유량이 증가되는 것으로 생각된다[6, 7]. 친수성 증가를 위해서는 표면에 조사되는 에너지가 재료 표면에 흡수되어 표면개질 메커니즘이 이루어져야 하는데, 문턱 빔 밀도 이상의 에너지에서는 표면개질 메커니즘 보다, 열적프로세스에 의한 표면의 용융 및 제거가 일어나는 식각 메커니즘이 우세하게 나타나기 때문에으로 사료된다[그림 2. (b)].

<표 2> Nd:YAG 4고조파($\lambda=266 \text{ nm}$)에 의한 표면처리 전과 후의 PMMA의 접촉각 및 표면에너지 변화량.

측정치 실험조건		접触각(θ)	표면에너지
미처리		$75^\circ (\pm 1^\circ)$	91.64 mJ/cm^2
레이저 처리	110 mJ/cm^2 (문턱값)	$59^\circ (\pm 1^\circ)$	110.29 mJ/cm^2
	150 mJ/cm^2 (표면손상)	$65^\circ (\pm 1^\circ)$	103.57 mJ/cm^2



<그림 2> Nd:YAG 레이저($\lambda=266 \text{ nm}$)에 의한 표면처리 전과 후의 PMMA 광학현미경 표면형상: (a) 미처리 (b) 150 mJ/cm^2 에서 표면처리

4. 결 론

Nd:YAG($\lambda=266 \text{ nm}$, pulse) 레이저를 이용하여 PMMA 표면개질을 시도하였다. 표면에 조사되는 펄스 수가 증가하여도 표면 식각이 일어나지 않는 최대 에너지 빔 밀도 값인 문턱 빔 밀도 값(110 mJ/cm^2)에서 최대 접촉각 감소를 관찰할 수 있었다. 이때의 접촉각 감소량은 약 21.3 %인 것을 확인할 수 있었다. 접촉각 감소는 표면 산소 함유량의 증가에 따라 표면 친수성이 증가되었기 때문으로 사료된다. 레이저 표면처리에 의한 친수성의 증가를 통한 표면 접착성 및 습윤성 개선으로 유체소자 재료로써 PMMA의 응용 효율성을 향상시킬 것으로 기대된다.

【참 고 문 헌】

- [1] R. E. Oosterbroek and A. van den Berg, "Lab-on-a-chip", Elsevier, p. 65, 2000.
- [2] E. M. Liston, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, "Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review", *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol 7, p. 1091, 1993.
- [3] J. A. Folkes, "Developments in laser surface modification and coating", *Surface Coating Technol.*, Vol 63, p. 65, 1994.
- [4] C. Lee, D. Y. Kim, J. H. Kim, K. C. Lee, and C. S. Hui, "Surface modification of silicon by laser surface treatment: Improvement of adhesion and copper deposition." *Journal of electronic materials*, Vol. 34, No. 2, p. 132, 2005.
- [5] R. Srinivasan and B. Braren, "Lasers in polymer science and technology: Applications", CRC press, Vol 3, p. 164.
- [6] P. Laurens, M. Ould Bouali, F. Meducin, and B. Sadras, "Characterization of polymer surfaces after excimer laser treatments below the ablation threshold", *Applied Surface Science*, Vol. 154, p. 211, 2000.
- [7] J. Y. Cheng, C. W. Wei, K. H. Hsu and T. H. Young, "Direct write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development", *Sensors and Actuators B*, Vol. 99, p. 186, 2004.