

유체소자 성능향상을 위한 Polymethyl methacrylate(PMMA)의 레이저 표면처리

論 文

56-2-16

Surface Modification of Polymethyl methacrylate(PMMA) by Laser Surface Treatment for Microfluidic Chip

申成權*·李相敦**·李天†
(Sung-Kwon Shin · Sang-Don Lee · Cheon Lee)

Abstract - After the advent of micro-Total Analysis Systems(μ -TAS) based on silicon, various polymer for microfluidic chip has been studied. Polymer materials for microfluidic compared with silicon and glass, which were traditional materials of a microfluidic chip, have the advantages of economical efficiency, simple manufacturing process and wide materials selectivity corresponding to fluids. Surface energy of polymers are, however, lower than silicon or glass. To overcome this problem, various surface modification methods have been investigated. The surface modification using laser has the advantage of the simple experiment that only directly irradiated laser beam on the material surface in the air. This work discuss the surface modification of polymethyl methacrylate(PMMA) by 4th harmonic Nd:YAG laser ($\lambda=266$ nm, pulse) treatment. After the laser treatment, the PMMA surface was investigated using a contact angle measuring instrument. The contact angle was decreased with a increase of the surface oxygen content. This result means the surface energy of PMMA was increased by the laser treatment without changing of its bulk characteristics.

Key Words : PMMA, microfluidic chip, surface modification, Nd:YAG laser, wettability

1. 서 론

실리콘을 기반으로 한 micro-Total Analysis Systems (μ -TAS)이 출현한 이후에 [1], 현재까지 다양한 고분자화합물을 이용한 소자들이 개발 및 연구중이다. Lab-on-a-Chip(LOC)이라고도 명명되는 μ -TAS는 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 하여, 칩 상에서 처리하고자 하는 유체에 맞는 고분자화합물을 선택할 수 있다는 장점도 있다 [2].

이러한 고분자화합물은 유리 및 실리콘에 비해 낮은 표면 에너지를 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 [3, 4]. 표면성능 개선을 통해 칩 상에 처리하고자 하는 유체의 이동을 더욱 원활하게 하고, 유체소자 제작효율을 증가시킬

수 있다. 표면처리의 방법으로는 화학적 처리, 플라즈마 처리, 코로나 방전을 이용한 처리, 기계적인 연마, 그리고 광화학 반응에 의한 레이저 처리 방법이 있다. 화학적인 처리 방법과 기계적인 연마는 원하지 않는 표면 손상을 줄 수 있고, 플라즈마 처리는 복잡한 실험 환경이 필요하다는 단점이 있다 [5]. 이에 비해서 광화학 반응에 의한 레이저 표면 처리방법은 표면 손상이 적고, 대기중에서 간단한 레이저 빛의 조사만으로 표면개질이 가능한 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 최근 유체소자로 많이 응용되고 있는 polymethyl methacrylate(PMMA)를 Nd:YAG 레이저의 4고조파($\lambda=266$ nm, pulse)로 표면처리 하였다. 이때 표면 손상을 주지 않는 최대의 빔 밀도 값인 문턱 빔 밀도를 찾고자 하였다. 문턱 조건에서 PMMA의 표면에 레이저 빔을 조사하여 광화학 반응에 의한 친수성 증가를 시도하였다. 표면처리 후 접촉각 측정으로 접촉각 감소를 관찰할 수 있었고, 표면에너지 및 친수성의 증가를 볼 수 있었다. 또한 PMMA와 함께 유체소자 재료로써 많이 사용되고 있는 polydimethylsiloxane(PDMS)의 레이저 표면처리 결과 [6]와 본 실험결과를 비교해 보았다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 방법

본 실험은 기본파가 1064 nm인 Nd:YAG 레이저의 4고조파($\lambda=266$ nm, pulse)를 이용하여 가로, 세로, 두께가 각각 1 cm, 1 cm, 1 mm로 준비된 PMMA(무코팅, Nextech Engineering Co., Ltd., Korea)의 표면개질을 시도하였다. 반사경과 집속렌즈로 레이저 빔을 정렬시켜 수평으로 이동하

* 學生會員 : 仁荷大學 電氣工學科 碩士過程
** 正會員 : 原州大學 電氣工學科 副教授 · 工博
† 교신저자, 正會員 : 仁荷大學 電氣工學科 教授 · 工博
E-mail : chnlee@inha.ac.kr
接受日子 : 2006年 10月 13日
最終完了 : 2006年 11月 20日

는 스테이지(D120 Series, SUGURA SEIKI Co., Ltd., Japan) 상의 시료표면에 조사하였다. X, Y, Z 축으로 각각 1 μm의 정밀도로 이동 가능한 스테이지의 이동속도를 조절하며 시료표면에 조사되는 펄스 수를 제어하였다. 이때 표면 손상이 일어나지 않는 빔 밀도와 스테이지 이동속도 조건을 찾고자 하였다.

표 1 Nd:YAG 4고조파(λ=266 nm)를 이용한 PMMA의 표면개질 실험조건.

Table 1 The experiment conditions for PMMA surface modification using 4th harmonic Nd:YAG laser(λ=266 nm).

Experiment condition	Value
Laser power	0.20-0.59 W
Scan speed	33-5000 μm/s
Beam size(diameter)	5 mm
Number of Pulses	10-1500
Fluence	100-300 mJ/cm ²

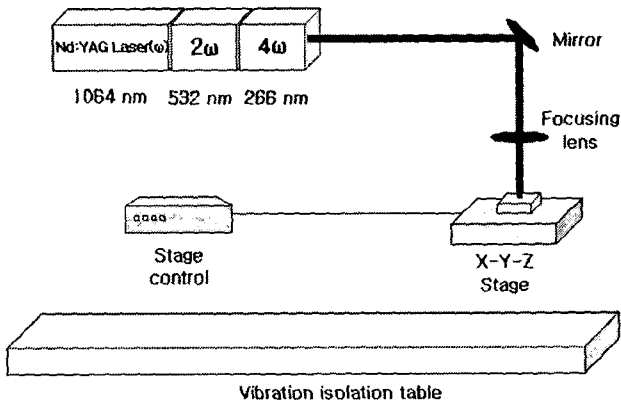


그림 1 레이저 표면개질 장치의 개략도.
Fig. 1 The schematic diagram of laser modification system.

2.2 접촉각 및 표면형상 측정

레이저 처리된 시료의 표면개질 정도를 측정하기 위해 접촉각 측정기(ERMA Co., Ltd., Japan)가 사용되었다. Young-Dupre 식을 이용하여 측정된 접촉각(θ)으로부터 표면에너지(W)를 구하였다.

$$W = \gamma(1 + \cos \theta) \text{ [mN/m]} \quad (1)$$

γ는 측정용액의 표면에너지 성분이다. 식에서 보듯이 접촉각의 감소는 표면에너지의 증가로 볼 수 있다. 본 실험에서는 증류수 5 μl를 물방울 형태로 시료표면에 떨어뜨려 접촉각 측정을 하였다. 증류수의 표면에너지 γ는 72.8 mN/m이다.

3. 결과 및 고찰

표면이 식각되지 않는 범위 안에서 최대의 표면개질 조건을 찾기 위해 레이저 빔 밀도와 펄스 수를 변화시키며 레이저 처리하였다. 빔 밀도가 110 mJ/cm²(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 측정하였다. 그 결과 500 펄스 수 이상에서 최대 접촉각 감소를 관찰할 수 있었다.

표 2 Nd:YAG 4고조파(λ=266 nm)를 이용하여 PMMA의 최대 표면개질을 하기 위한 문턱조건.

Table 2 The threshold condition for PMMA the largest surface modification using 4th harmonic Nd:YAG laser(λ=266 nm).

Experiment condition	Value
Laser power	0.22 W
Scan speed	100 μm/s <
Beam size(diameter)	5 mm
Number of Pulses	500 >
Threshold fluence	110 mJ/cm ²

문턱 빔 밀도 이상에서는 일정 펄스 수 조사 이후부터 표면이 식각되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 고분자화합물에서 식각률과 에너지 빔 밀도와의 관계와 일치한다 [7].

$$L_t = (1/a) \ln(F/F_{th}) \quad (2)$$

L_t : Etching depth per pulse
a : Absorptivity at that wavelength
F_{th} : Threshold fluence

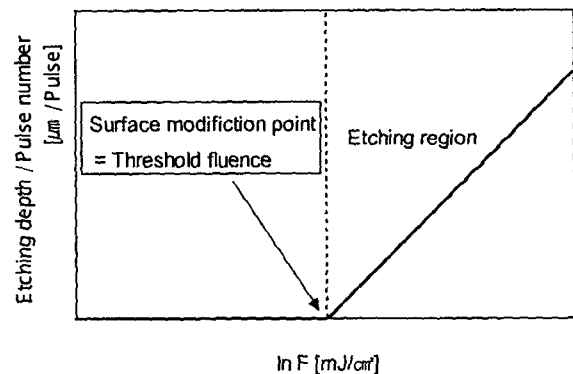


그림 2 레이저 빔 밀도와 식각률과의 관계. 문턱 빔 밀도에서 최대 표면개질. 문턱 이상의 조건에서는 빔 밀도의 자연로그 값에 대해 식각률이 선형적으로 증가 [7].
Fig. 2 The relationship between laser fluence and etch rate. The largest surface modification at threshold fluence. Linearly increase of etch rate to the nature logarithm value of beam laser fluence more than threshold fluence [7].

표면 식각이 일어나기 위해서는 문턱 빔 밀도 이상의 값이 조사되어야 한다. 문턱 빔 밀도 이상의 조건인 150 J/cm²에서 표면손상이 나타나기까지 펄스 수를 증가시키면서 각각의 펄스 수에 따라 접촉각 변화를 관찰하였다. 그 결과 문턱 조건보다 적은 표면개질률을 보였다.

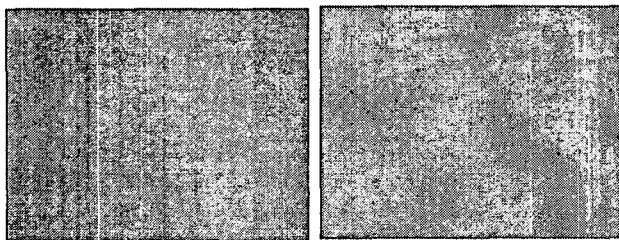
접촉각 감소는 표면 친수성의 증가로 해석될 수 있는데, 표면처리에 의해 친수기에 해당되는 산소기의 증가가 그 원인으로 사료된다. 표면개질 메커니즘은 조사되는 레이저 빔 에너지에 의해 표면 화학결합이 끊어지고, 그것의 표면성분과 대기중의 산소와 반응·결합하여 표면 산소 함유량이 증가되는 것으로 생각된다 [8, 9]. 친수성 증가를 위해서는 표면에 조사되는 에너지가 재료 표면에 흡수되어 표면개질 메커니즘이 이루어져야 한다. 그런데 문턱 빔 밀도 이상의 에너지에서는 표면개질 메커니즘 보다, 열적프로세스에 의한 표면의 용융 및 제거가 일어나는 식각 메커니즘이 우세하게 나타나기 때문에 사료된다. 이 사실을 그림 3 (c)를 통해 확인할 수 있었다.

PDMS의 레이저 표면개질도 문턱 빔 밀도(115 mJ/cm²)에서 최대 접촉각 변화를 보였고, 문턱 조건 이상에서는 표면손상과 함께 문턱 조건보다 낮은 표면개질율을 보였다[6]. PMMA 표면개질율은 약 21.3 %로, PDMS의 문턱 조건에서의 표면개질율인 약 14 %보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

표 3 Nd:YAG 4고조파(λ=266 nm)에 의한 표면처리 전과 후의 PMMA의 접촉각 및 표면에너지 변화량.

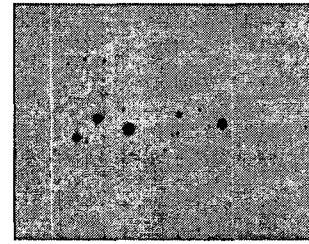
Table 3 The contact angle and surface energy variation of the PMMA before and after the 4th harmonic Nd:YAG laser(λ=266 nm) surface treatment.

Measurement value		Minimum Contact angle(θ)	Surface energy(F)
Experiment condition			
Untreated		75° (±1°)	91.64 mJ/cm ²
Laser treated	110 mJ/cm ² (Threshold)	59° (±1°)	110.29 mJ/cm ²
	150 mJ/cm ² (Surface damage)	65° (±1°)	103.57 mJ/cm ²



(a)

(b)



(c)

그림 3 Nd:YAG 4고조파(λ=266 nm)에 의한 표면처리 전과 후의 PMMA 광학현미경 표면형상: (a) 미처리 (b) 110 mJ/cm²(문턱 빔 밀도)에서 처리 (c) 150 mJ/cm²에서 표면처리

Fig. 3 The optical microscope surface images of PMMA before and after the 4th harmonic Nd:YAG laser(λ=266 nm) surface treatment: (a) untreated (b) laser treated at 110 mJ/cm²(threshold fluence) (c) laser treated at 150 mJ/cm²

4. 결 론

Nd:YAG(λ=266 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/cm²)에서 최대 접촉각 감소를 관찰할 수 있었다. 이때의 접촉각 감소량은 PDMS 표면개질율보다 약 7.3 %가 높은 21.3 %인 것을 확인할 수 있었다. 접촉각 감소는 표면 산소 함유량의 증가에 따라 표면 친수성이 증가되었기 때문에 사료된다. 레이저 표면처리에 의한 친수성의 증가를 통한 표면 접촉성 및 습윤성 개선으로 유체소자 재료로써 PMMA의 응용 효율성을 향상시킬 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] A. Manz, N. Graber and H. M. Widmer, "Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing.", Sensors and Actuators B, Vol. 1, p. 244, 1990.
 [2] R. E. Oosterbroek and A. van den Berg, "Lab-on-a-chip", Elsevier, p. 65, 2000.
 [3] 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.
 [4] J. A. Folkes, "Developments in laser surface modification and coating", Surface Coation Technol., Vol

63, p. 65, 1994.

- [5] 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.
- [6] S. K. Shin, C. Lee, "Surface modification of polydimethylsiloxane using Nd:YAG laser", KIEEME, Vol. 19, No. 2, p. 181, 2006.
- [7] R. Srinivasan and B. Braren, "Lasers in polymer science and technology: Applications", CRC press, Vol 3, p. 164.
- [8] 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.
- [9] 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.

저 자 소 개



신성권 (申成權)

1979년 11월 15일생
2006년 인하대 전자공학과 졸업
현재 인하대 대학원 전기공학과 석사과정
관심분야 : 전자재료 및 MEMS
Tel : 032-860-7400
Fax : 032-863-5822
E-mail : shinsury@hanmail.net



이상돈 (李相敦)

1958년 6월 14일생
1981년 한양대 전기공학과 졸업
1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사)
1996년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사)
현재 국립 원주대학 전기과 부교수
관심분야 : 센서 및 광원
Tel : 033-760-8421
Fax : 033-760-8420
E-Mail : leesd@wonju.ac.kr



이천 (李天)

1960년 6월 11일생
1982년 한양대 전기공학과 졸업
1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사)
1992년 일본 오사카대 전기공학과 (박사)
현재 인하대학교 전기공학과 교수
관심분야 : 레이저 미세가공 및 MEMS
Tel : 032-860-7400
Fax : 032-863-5822
E-mail : chnlee@inha.ac.kr