

激光与光电子学进展

激光刻蚀紫铜表面润湿性的快速转变

郑志霞^{1**}, 李文芳^{1*}, 张丹², 曹一青¹, 陈雪娇¹, 蔡丽晗¹¹莆田学院机电工程学院, 福建 莆田 351100;²厦门大学航空航天学院, 福建 厦门 361005

摘要 针对激光刻蚀的金属表面短期内的超亲水性及较长的润湿性转变周期问题,通过优化飞秒激光刻蚀参数在紫铜表面构造出微/纳米分层的乳突状结构,制备了超亲水样品。样品在水汽环境下高温热氧化 3 h 后,放置于 150 °C 的管式炉中用乙醇辅助退火 15 min,测得其表面水接触角由退火前的(4.0±0.7)°提高到(150.7±0.6)°,样品表面由超亲水快速转变为超疏水,极大提高了润湿性转变效率。

关键词 激光光学; 激光烧蚀; 润湿性; 微纳米结构; 水接触角; 润湿性转变

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0714010

Rapid Transformation of Wettability on Surface of Laser Etched Red Copper

Zheng Zhixia^{1**}, Li Wenfang^{1*}, Zhang Dan², Chao Yiqing¹, Chen Xuejiao¹, Cai Lihan¹¹School of Mechanical and Electrical Engineering, Putian University, Putian, Fujian 351100, China;²School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

Abstract Aiming at the problem of short-term superhydrophilicity and long wettability transition period of laser etched metal surface, we optimized the laser etching parameters to construct micro/nano layered papillary structures on the surface of red copper, and manufactured the superhydrophilic samples. After being thermally oxidized for 3 h at high temperature under water vapor environment, the samples were annealed with ethanol for 15 min in a 150 °C tubular furnace. The water contact angle on the surface of the samples increased from (4.0±0.7)° before annealing to (150.7±0.6)° after annealing, and the sample surface changed rapidly from superhydrophilic to superhydrophobic, which greatly improved the wettability transformation efficiency.

Key words laser optics; laser ablation; wettability; micro-nano structure; water contact angle; wetting transition

1 引言

润湿性是固体表面非常重要的性质,对日常生活、农业和工业生产影响巨大^[1]。润湿性的特征在于水的接触角,水接触角小于 90°表现为亲水性,小于 5°表现为超亲水性,大于 90°表现为疏水性,大于

150°表现为超疏水性^[2]。超疏水和超亲水表面具有广泛的应用,如自清洁^[3]、防雾^[4]、防结冰^[5]、输送液体^[6]、抗腐蚀^[7]、油水分离^[8-9]、减阻^[10]、抗菌^[11]等。超疏水或超亲水表面的制备方法很多,主要通过溶胶-凝胶法^[12]、化学气相沉积^[13]、化学腐蚀^[14-15]、纳米压印光刻^[16]、电沉积^[17-18]和自组装^[19],实现在材料表面

收稿日期: 2021-04-23; 修回日期: 2021-06-16; 录用日期: 2021-06-19

基金项目: 福建省科技厅基金(2017H0032)、福建省激光精密加工工程技术研究中心开放基金(2019JZA001)、莆田市科技局基金(2019GP003)

通信作者: *1259900841@qq.com; **37927883@qq.com

制备微/纳米分层结构。这些方法制备成本高、工艺复杂、性能不稳定、特定的反应条件或化学试剂对环境的危害等限制了大规模的工业应用。通过超快激光刻蚀可以在材料表面构造可控的微/纳米结构及改变材料表面的化学成分。相对于其他的表面处理方法,超快激光刻蚀的核心优势在于其适用于有机物、半导体、金属等,且具有再现性好、精确度高、无表面污染、快速加工等优点^[20-21]。然而激光刻蚀后金属表面呈现亲水性或超亲水性,一般需要暴露在空气中长达 15~60 d,才能逐渐从亲水性过渡到疏水性或超疏水性^[22]。表面添加化学涂层能够短时间内实现从亲水到疏水或超疏水过渡^[23-24],但会导致表面受有毒化学品污染,还会因涂层磨损而导致超疏水性消失。所以研究不使用化学修饰剂或化学涂层而实现材料表面润湿性的快速转化具有重要的意义。

本文采用飞秒激光刻蚀紫铜,构造表面微/纳米结构。使用管式炉对表面进行高温热氧化,并用乙醇辅助退火,使表面形成丰富的微/纳米超疏水层,实现从亲水到疏水或超疏水的快速转变。通过控制炉温和通入不同水汽流量对紫铜热氧化湿度进行调节,研究湿度对激光刻蚀紫铜表面润湿性转变的影响,以达到准确把握润湿性快速转变的条件。

2 实验方法

2.1 激光刻蚀紫铜表面

选取表面平整无刮痕的高纯度(99.9%)紫铜片(20 mm×20 mm×0.5 mm),依次用丙酮、异丙醇、去离子水超声清洗 15 min,再用氮气吹干备用。选用 Spectra-physics 型号为 SOL-35F-1K-LP-T、中心波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz、脉冲持续时间为 35 fs 的飞秒激光器系统刻蚀紫铜表面,制备一批样品。通过衰减器控制激光束的功率以及通过扩束器控制光束直径,通过检流计式光学扫描器和 f-theta 聚焦镜将光束耦合聚焦于基板上的紫铜表面。将基板放置于三轴平台上以控制激光刻蚀过程的 X 轴、Y 轴以及 Z 轴的运动。通过计算机设计等间距网格图案并控制激光束在紫铜表面沿水平和垂直方向逐行逐列扫描,整个加工过程在大气环境下完成。

2.2 水汽环境下高温热氧化

从激光刻蚀后的一批样品中取 7 片(编号为 1#、

2#、3#、4#、5#、6#、7#),分别放入通有 500 mL/min 干燥空气和通有不同水汽流量(300 mL/min、600 mL/min、900 mL/min、1200 mL/min、1500 mL/min、1800 mL/min)的管式炉中,在炉温 400 °C 条件下对样品进行热氧化 3 h 后停止通入空气或水汽,自然冷却到室温后取出,测量样品表面形貌。

2.3 乙醇辅助退火

热氧化后的样品,同时放入管式炉中,中间隔开,使样品表面能充分暴露于炉内气体中。管式炉逐渐升温至 150 °C 并抽真空,然后将进气口与装有无水乙醇的雾化器相通,让乙醇气体流入管式炉,15 min 后关闭管式炉进气阀,退火结束。

2.4 表面表征

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Gemini SEM500, ZEISS, 德国)测量激光刻蚀后、热氧化后以及乙醇辅助退火后紫铜表面的形貌;使用能量色散 X 射线(EDS, Ultim Extreme, OXFORD, 英国)分析样品元素成分;使用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLeb Studio II)分析晶体成份;使用接触角测量仪(KSV CAM 200)测量样品表面的静态水接触角(CA)。

3 结果与讨论

3.1 激光刻蚀表面形貌

表面微观几何结构和化学成分共同决定固体表面的润湿性,只有在固体表面构造特定的微观结构才能表现出超润湿性^[25]。激光刻蚀金属表面的形貌及纳米粒子的尺寸很大程度上取决于激光的能量密度、扫描间距和扫描次数,通过改变激光加工参数可灵活调整表面形貌,改变三个参数中的任何一个参数,表面形貌均会发生变化,不同的参数组合,其形貌也不相同。制备山峰状或乳突状微纳结构,通常采用横向和纵向交替的激光扫描方式。图 1 所示为不同形貌扫描电子显微镜(SEM)图,对应的激光加工参数如表 1 所示。

激光纵横交错扫描形成规则阵列。从图 1(a)~(c)可见,激光能量和扫描间距相同,扫描次数分别 1 次、2 次、3 次的形貌各不相同,随着扫描次数增加,阵列间的沟槽间距和表面粗糙度增大,阵列单元表面的微纳米粒子也从烧蚀区边缘扩大到方格中央。图 1(d)相对于图 1(c),其激光能量和扫描间距减小,表面沟槽间距也变小,阵列更密集,单元表面的微纳米粒子较均匀地分布在激光未烧蚀区。

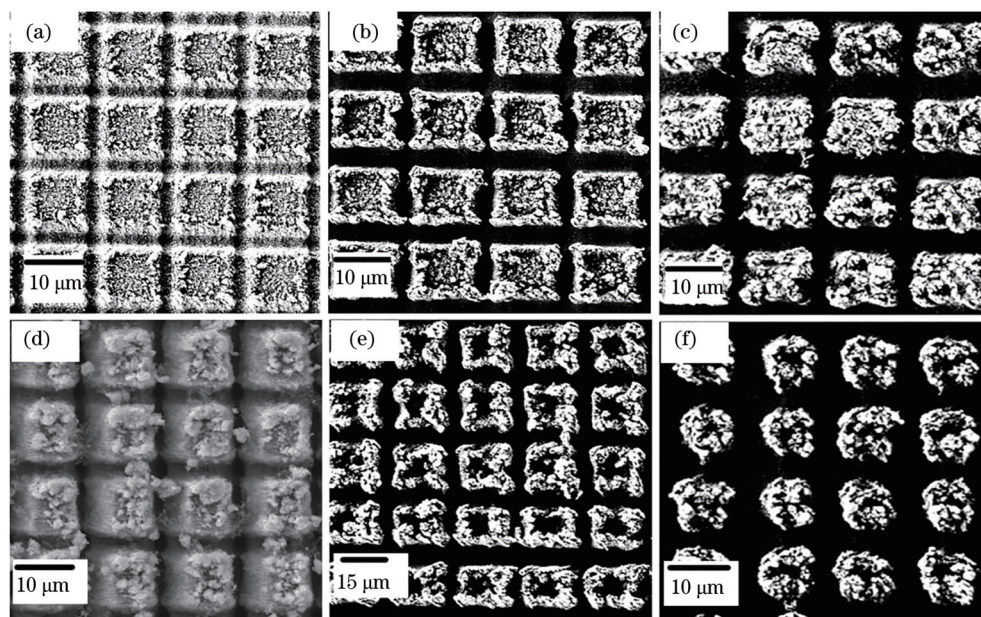


图1 不同扫描次数下的表面形貌图。(a) 1次;(b)2次;(c)3次;(d)扫描间距和能量较小;(e)扫描间距过大;(f)扫描次数过多
Fig. 1 Surface topographies under different scanning times. (a) 1 time; (b) 2 times; (c) 3 times; (d) small scan spacing and low energy; (e) excessive scanning spacing; (f) excessive scanning times

表1 激光加工参数表

Table 1 Laser processing parameters

Topography	Number of scanning	Laser energy / ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Scanning interval / μm
Fig. 1(a)	1	3.0	13
Fig. 1(b)	2	3.0	13
Fig. 1(c)	3	3.0	13
Fig. 1(d)	3	2.0	9
Fig. 1(e)	3	3.0	17
Fig. 1(f)	4	2.5	13

图1(e)相对于图1(c),除了扫描间距增大为 $17\ \mu\text{m}$,其他加工参数不变,但两者表面形貌相差很大,图1(e)阵列间距变大,阵列单元大部分粒子分布在烧蚀区边缘,中间区域粒子较少。图1(f)相对于图1(c),扫描次数为4次,激光能量减小为 $2.5\ \text{J}/\text{cm}^2$,加工的阵列间距更大,沟槽更深,微纳米粒子分布更集中。

飞秒激光刻蚀形成不同形貌的原因是激光的高能量引起热影响区的消融,产生了大量的熔融物质,这些熔融物质从消融区中被挤出,重新固化形成凸起结构^[26]。激光的多次扫描和固定位置的脉冲照射能产生更深的沟槽和更大尺寸的微粒子沉积,形成更丰富的微纳米结构。若扫描间距过大,则飞溅出的粒子没有足够的能量到达未烧蚀区而大部分沉积在沟槽附近,形成的形貌如图1(e)所示。若扫描间

距过小或激光能量过小,则加工的阵列及间距也小,熔融的粒子颗粒也较小。若扫描次数过多或激光能量过大,则会引起沟槽过深及单元间距过大。激光能量过大,还会引起消融的粒子过大,飞溅距离过远,形成的阵列不规划。因此只有各加工参数很好的匹配,才能构建丰富而有规则的表面形貌^[27]。本研究样品的激光参数:能量密度为 $2.5\ \text{J}/\text{cm}^2$,扫描速度为 $800\ \mu\text{m}/\text{s}$,扫描次数为5次,扫描线间距为 $13\ \mu\text{m}$ 。加工的表面形貌如图2所示。

由图2(a)可见,样品表面形成类似于荷叶表面的规则排列的乳突状结构,进一步放大可见图2(b)所示的微纳米分层结构,乳突的粒径大约 $10\sim 12\ \mu\text{m}$,乳突间的微米颗粒边距大约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 。图2(c)是一个乳突的高倍放大扫描图像,可见乳突表面覆盖着大量粒径不大于 $200\ \text{nm}$ 的不规则的纳米颗粒。由于激光脉冲为高斯光束,激光焦点附近的能量低,导致加工面的消融物颗粒逐渐变小,飞溅并沉积在乳突上形成纳米颗粒。乳突及表面的微/纳米颗粒构成的分层结构对固定住空气,减少固液之间的接触面积,实现表面各个方向均匀的超疏水性是非常重要的。激光刻蚀过程是紫铜表面吸收激光能量产生熔化、蒸发和沉积的过程,同时也伴随着高温热氧化的发生。刻蚀后紫铜表面呈现黑色,说明表面生成了 CuO , CuO 的亲水性使得激光刻蚀紫铜表面在短期内呈超亲水性。

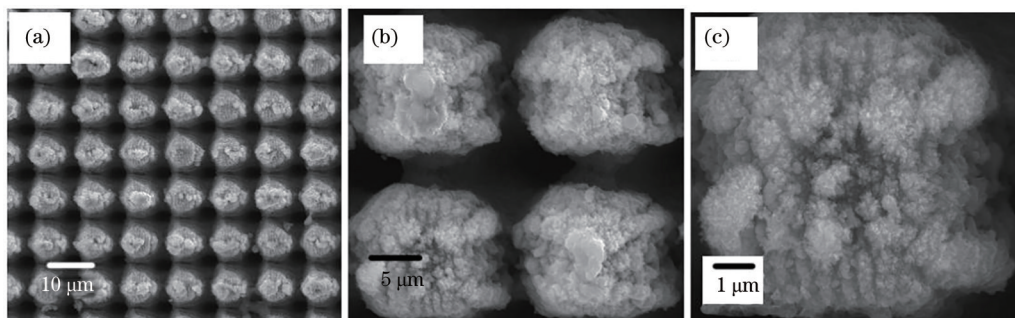


图 2 激光刻蚀的紫铜表面形貌图。(a)低倍率 SEM 图;(b)乳突状结构 SEM 图;(c)乳突表面的微纳米结构

Fig. 2 Surface topographies of laser etched copper. (a) SEM of low magnification; (b) SEM of mastoid structure; (c) micro-nano structure of mastoid surface

3.2 热氧化表面形貌

激光刻蚀后的紫铜表面通过热氧化,可以在粗糙表面生长出绒毛状的纳米线,使固液分界面进一步粗糙化,形成良好的毛细现象,从而产生了超疏水或超亲水现象。热氧化生长纳米线的方法已被大量研究和应用,Xu 等^[28]研究不同气体氛围对 CuO 纳米线生长的影响,发现热氧化过程中样品表面的 H₂O 分子会影响 O₂ 的分解和铜原子对氧气的吸收。叶芸等^[29]通过给管式炉通入不同流量的水汽,调制铜表面热氧化的湿度,验证了 Xu 等的观点。

图 3 是 400 °C 下往管式炉通入不同流量的水汽热氧化以及乙醇辅助退火后得到的 SEM 图。可以看出,水汽的存在对氧化铜纳米线的生长影响很

大,通入流量为 500 mL/min 的干燥空气,表面无纳米线生长,只看到有许多微粒突起。当水汽流量为 300 mL/min 时,可看到稀疏短小的纳米线,随着水汽的增多,纳米线的疏密、半径、长度都呈递增状态,说明相同温度条件下,水汽环境更适合纳米线的生长。通过扫描电镜观察发现 5#、6#、7# 样品表面的纳米线长度和直径基本相同,说明当水汽流量达到一定时,再加大流量并不会促进纳米线的更好生长。图 3(e) 表示水汽流量为 1200 mL/min 时纳米线最长约 3~4 μm,直径约为 40~100 nm。

利用 EDS 谱分析纳米线的元素成分,只有 Cu 元素和 O 元素存在,如图 4(a) 所示。说明纳米线的生长过程实质就是热氧化过程。

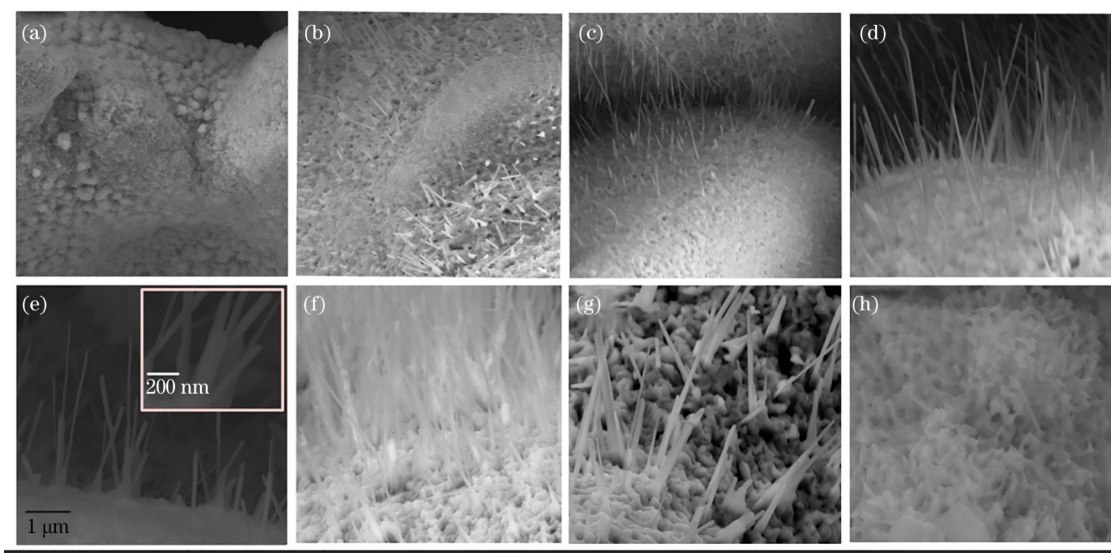


图 3 通入水汽热氧化及乙醇辅助退火后表面形貌图。(a) 500 mL/min 干燥空气;(b) 300 mL/min 水汽;(c) 600 mL/min 水汽;(d) 900 mL/min 水汽;(e) 1200 mL/min 水汽;(f) 5 min 退火;(g) 10 min 退火;(h) 15 min 退火

Fig. 3 Surface topographies after thermal oxidation by water vapor and ethanol assisted annealing. (a) 500 mL/min dry air; (b) 300 mL/min water vapor; (c) 600 mL/min water vapor; (d) 900 mL/min water vapor; (e) 1200 mL/min water vapor; ethanol assisted annealing for (f) 5 min, (g) 10 min, and (h) 15 min

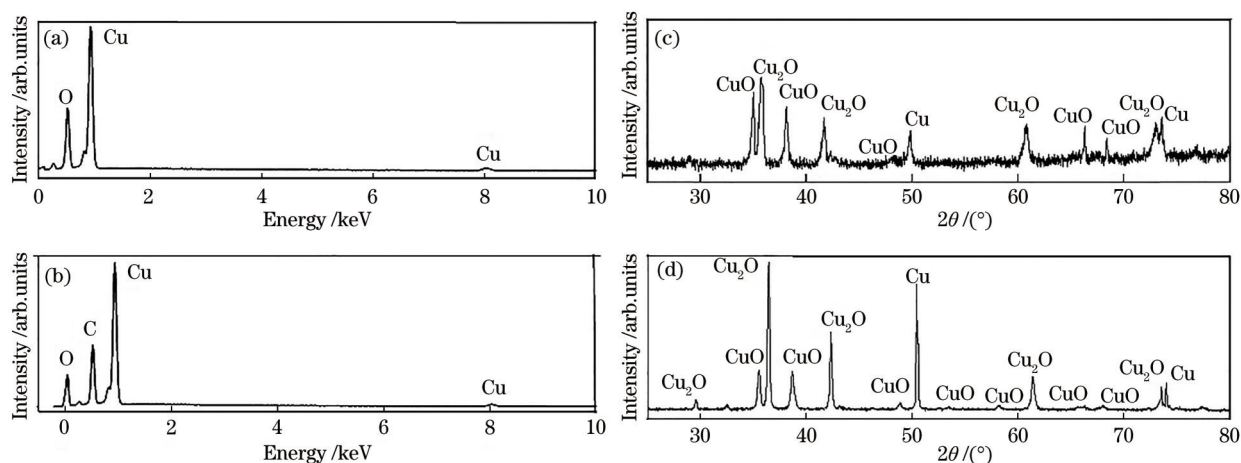
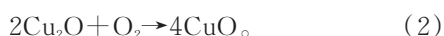


图4 实验结果。(a)热氧化和(b)乙醇辅助退火后样品表面EDS能谱;(c)热氧化和(d)乙醇辅助退火后样品表面XRD图谱
Fig. 4 Experimental results. EDS spectra of samples surfaces after (a) thermal oxidation and (b) ethanol assisted annealing; XRD patterns of sample surface after (c) thermal oxidation and (d) ethanol assisted annealing

铜热氧化分成两个阶段,第一阶段是Cu与O₂发生反应生成氧化物,第二阶段是氧化的同时,由于分子体积增加或晶格失配,会对氧化层造成挤压而表面突起,在热扩散和应力驱动晶界扩散的作用下,致使Cu原子从突起部分沿着浓度梯度方向向外扩散形成CuO纳米线,并不断沿着纳米线从根部向尖端扩散后沉积于晶粒顶部,使纳米线不断生长^[29]。从X射线衍射图4(c)可见,CuO纳米线中既有CuO又有Cu₂O,热氧化过程首先生成Cu₂O,然后生成CuO,Cu₂O是Cu氧化成CuO的过渡阶段。铜热氧化的化学式为

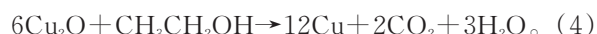
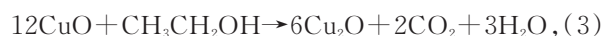


热氧化存在Cu-Cu₂O及Cu₂O-CuO界面,氧化反应与界面的O₂压强有关系,当低于临界O₂压强时,氧化反应就会停止。热氧化水汽的存在,一方面有助于紫铜表面发生氧化生成更多的氧化物,另一方面有助于O₂分子分解成为O—O原子,使得更容易与Cu原子反应,生成Cu的氧化物。相对于干燥空气,水汽环境下生成的CuO更多,导致生长的CuO纳米线的密度增加^[30]。通入的水汽流量不断增大,伴随着O₂的投入量增多,炉内的O₂压强也增大,更有利于生成CuO纳米线,导致密度增大、长度增长和直径增大,更有利于形成紫铜表面丰富的微纳米粗糙结构,这对表面润湿性转变是非常重要的。

3.3 乙醇辅助退火机理

铜及其合金在激光刻蚀后短期内表现出超亲水性,热氧化生成的CuO纳米线也是亲水的,测得

热氧化后表面接触角小于10°。为了实现短期内从亲水性到疏水或超疏水性的润湿性过渡,He等^[31]利用乙醇辅助低温退火的方法,实现激光刻蚀后的紫铜表面短时间内从亲水转变为疏水,但空气环境下乙醇的低燃点很容易产生明火,直接影响表面润湿的均匀性。本研究通过雾化器向150℃的真空管式炉通入雾化的乙醇退火,使乙醇与样品表面充分接触和反应。乙醇辅助退火能改变样品表面形貌,图3(e)、(f)、(g)分别为退火5 min、10 min、15 min后的表面形貌图。退火5 min后的表面形貌基本与退火前相同,而退火10 min后,表面纳米线明显缩短变少,呈针状或棒状。退火15 min后,纳米线完全消失,表面呈花瓣状。乙醇辅助退火化学反应式为



(3)式、(4)式表明,退火的过程是CuO与CH₃CH₂OH反应生成Cu₂O和Cu的过程,所以纳米线逐渐缩短直至消失,如图3(g)、(h)所示。通过比较退火前后的XRD图谱[图4(c)和4(d)]可见,退火后Cu₂O和Cu成分明显增加,而CuO含量减少,这也说明了CuO与CH₃CH₂OH反应生成物是Cu₂O和Cu。辅助退火后的样品再次经过EDS分析,得到图4(b),可见乙醇辅助退火后,样品表面除了Cu和O元素,还出现了C元素,O元素相对质量分数由原来的20.5%降低至4.7%。C元素的存在主要是由于乙醇残留在样品表面,去离子水清洗后C元素的质量分数降到1%以下。

3.4 表面润湿性转变

表面润湿性是由表面形貌及表面化学成分决定的,通过接触角来评估。激光刻蚀后的样品短时间内水接触角为 0° ,在不同水汽流量的管式炉中热氧化 3 h 后,测得几个样品的水接触角基本相同,多点测量的平均值为 $(4.0 \pm 0.7)^\circ$ 。表面水接触角略微上升可能与样品表面吸附周围的有机污染物有关。乙醇辅助退火后,7 个样品表面的水接触角各不相同,但均由亲水性转变为疏水性或超疏水性,在水汽流量达到 1200 mL/min 时,测得的接触角为 $(150.7 \pm 0.6)^\circ$,水接触角与水汽流量的关系如图 5(a) 所示。

为了比较热氧化及乙醇辅助退火对样品表面水接触角的影响,做二组对比实验,第一组实验取

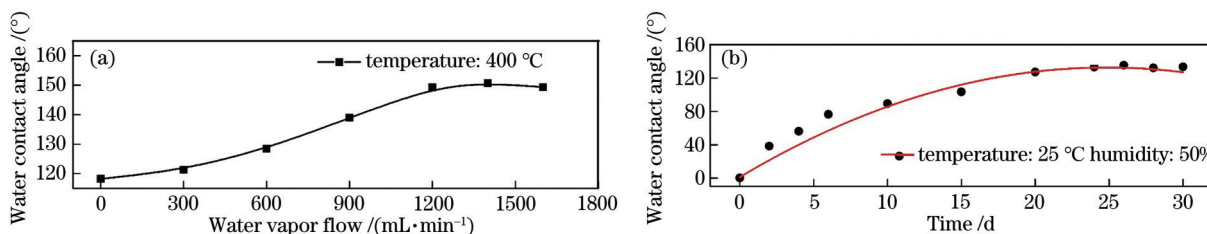


图 5 紫铜表面的水接触角。(a)水接触角与水汽流量的关系;(b)实验室环境下水接触角与放置时间的关系

Fig. 5 Water contact angle on red copper surface. (a) Relationship between water contact angle and water vapor flow; (b) relationship between water contact angle and placement time in laboratory environment

3.5 润湿性分析

新抛光的紫铜表面是亲水的,水接触角约为 70° ,激光烧蚀及热氧化后,样品在没有吸附任何介质之前水接触角几乎接近 0° ,为超亲水性。这是由于激光刻蚀过程引起表面化学成分和表面形态的改变^[32]。首先,激光烧蚀过程形成的CuO薄膜以及热氧化生成的CuO纳米线都是亲水的,使样品表面的亲水性变好。其次,根据Wenzel模型^[33],表面粗糙度的改变对表面润湿性具有放大效应,使亲水的表面更加亲水,疏水的表面更加疏水。激光刻蚀形成的表面微纳米结构和热氧化生长的纳米线,均提高了样品表面的粗糙度,使亲水表面转变成超亲水表面。乙醇辅助退火使CuO与乙醇反应生成Cu₂O和Cu,Cu₂O的疏水性使样品表面由亲水性转变为疏水性^[34],粗糙表面放大了其疏水性而达到超疏水。放置于实验室环境中的样品,其表面形态没有发生变化,而是长时间地吸附空气中的有机污染物,使样品表面的表面能降低,实现从超亲水到疏水的转变,吸附过程是缓慢的,实验室环境下从亲水到疏水转变一般需要6~10 d。

同一批样品中的2片,放在恒温 25°C 、恒湿 50% 的实验室环境中1个月,测量水接触角随放置时间的变化。第1、4周每隔2 d测量1次,第2、3周每隔5 d测量一次,测量结果表明,在实验室环境下,从超亲水到疏水转变需要10 d,放置24 d后,水接触角稳定在近 135° ,如图5(b)所示。第二组实验的样品不通过热氧化而直接放在温度为 150°C 的炉中乙醇辅助退火15 min后,测量样品表面的水接触角为 $(121.4 \pm 0.8)^\circ$ 。实验结果表明,乙醇辅助退火能快速实现表面润湿性转变,水汽环境下的热氧化能提高样品表面的疏水性。良好的激光加工参数,充分的高温热氧化及乙醇辅助退火,能使样品由超亲水转变为超疏水。

4 结 论

本文通过优化飞秒激光加工参数,能够在紫铜表面构造出微/纳米分层的乳突状结构。样品在水汽环境下高温热氧化,乳突表面长出绒毛状的CuO纳米线,增加激光刻蚀后紫铜表面的粗糙度。CuO纳米线的密度、直径和长度随水汽流量的增加而增大,说明环境湿度越大,越有利于热氧化过程纳米线的生长,当湿度大到一定程度,不再影响纳米线的生长。在没有任何化学修饰的情况下,通过 150°C 下的乙醇辅助退火,能在15 min内实现表面超亲水到超疏水的转变,静态接触角从 $(4.0 \pm 0.7)^\circ$ 增加到 $(150.7 \pm 0.6)^\circ$ 。相对于大气环境下2周至1个月的润湿性转变时间,热氧化及乙醇辅助退火能大大提高润湿性转变效率。

参 考 文 献

- [1] Good R J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1992, 6(12): 1269-1302.
- [2] Wang S T, Jiang L. Definition of superhydrophobic

- states[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(21): 3423-3424.
- [3] Bhushan B, Jung Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(1): 1-108.
- [4] Shang Q Q, Zhou Y H. Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8706-8712.
- [5] Lv J, Song Y L, Jiang L, et al. Bio-inspired strategies for anti-icing[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3152-3169.
- [6] Wang R, Zhu J, Meng K X, et al. Superhydrophobic "pump" : continuous and spontaneous antigravity water delivery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(26): 4114-4119.
- [7] Zang D M, Zhu R M, Zhang W, et al. Corrosion-resistant superhydrophobic coatings on Mg alloy surfaces inspired by lotus seedpod[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8): 1605446.
- [8] Zhou R, Lin S D, Shen F, et al. A universal copper mesh with on-demand wettability fabricated by pulsed laser ablation for oil/water separation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 348: 73-80.
- [9] Khew S Y, Tan C F, Yan H P, et al. Nanosecond laser ablation for enhanced adhesion of CuO nanowires on copper substrate and its application for oil-water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 995-1002.
- [10] Zhang H F, Yin L, Liu X W, et al. Wetting behavior and drag reduction of superhydrophobic layered double hydroxides films on aluminum[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 380: 178-184.
- [11] Watson G S, Green D W, Schwarzkopf L, et al. A gecko skin micro/nano structure-a low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 21: 109-122.
- [12] Rao V A, Latthe S S, Mahadik S A, et al. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13): 5772-5776.
- [13] Kamal S A A, Ritikos R, Rahman S A. Wetting behaviour of carbon nitride nanostructures grown by plasma enhanced chemical vapour deposition technique [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 328: 146-153.
- [14] Liu Y, Yin X M, Zhang J J, et al. Biomimetic hydrophobic surface fabricated by chemical etching method from hierarchically structured magnesium alloy substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 845-849.
- [15] Ruan M, Li W, Wang B, et al. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates[J]. *Langmuir*, 2013, 29(27): 8482-8491.
- [16] Jo H B, Choi J, Byeon K J, et al. Superhydrophobic and superoleophobic surfaces using ZnO nano-in-micro hierarchical structures[J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 116: 51-57.
- [17] Chen Z, Hao L M, Chen A Q, et al. A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59: 168-171.
- [18] Zhao N, Shi F, Wang Z Q, et al. Combining layer-by-layer assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2005, 21(10): 4713-4716.
- [19] Song X, Zhai J, Wang Y, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces by self-assembly and their water-adhesion properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2005, 109(9): 4048-4052.
- [20] Liu S Y, Zhou W, Li Y Y, et al. Fabrication and bacterial adhesion of metal dry electrode with surface microstructure arrays[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1187-1193.
- [21] Li X G, Huang T T, Chong A W, et al. Laser cleaning of steel structure surface for paint removal and repaint adhesion[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(3): 340-344.
- [22] Bizi-Bandoki P, Valette S, Audouard E, et al. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273: 399-407.
- [23] Saltuganov P N, Ionin A A, Kudryashov S I, et al. Fabrication of superhydrophobic coating on stainless steel surface by femtosecond laser texturing and chemisorption of an hydrophobic agent[J]. *Journal of Russian Laser Research*, 2015, 36(1): 81-85.
- [24] Pendurthi A, Movafaghi S, Wang W, et al. Fabrication of nanostructured omniphobic and superomniphobic surfaces with inexpensive CO₂ laser engraver[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 25656-25661.

- [25] Wang S T, Liu K S, Yao X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: new insight on theory, design, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [26] Bai X, Chen F. Recent advances in femtosecond laser-induced superhydrophobic surfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0114003.
白雪, 陈烽. 飞秒激光制备超疏水表面的研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0114003.
- [27] Bian Y C, Wang Y L, Xiao Y, et al. Controllable micro/nano structure surface fabricated by femtosecond laser and its applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111406.
边玉成, 王宇龙, 肖轶, 等. 飞秒激光制备可控微纳米结构表面及应用研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111406.
- [28] Xu C H, Woo C H, Shi S Q. The effects of oxidative environments on the synthesis of CuO nanowires on Cu substrates[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2004, 36(1/2/3): 31-38.
- [29] Ye Y, Chen T Y, Cai S J, et al. Effects of different humidity on the growth and field emission properties of CuO nanowires[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(12): 1359-1363.
叶芸, 陈填源, 蔡寿金, 等. 不同环境湿度对 CuO 纳米线生长及场发射性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(12): 1359-1363.
- [30] Shi Y L, Yang W, Feng X J, et al. Bio-inspired fabrication of copper oxide nanowire films with switchable wettability via a facile thermal oxidation method[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(33): 26107-26113.
- [31] He A, Liu W W, Xue W, et al. Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 120-125.
- [32] Ta D V, Dunn A, Wasley T J, et al. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 248-254.
- [33] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [34] Chun D M, Ngo C V, Lee K M. Fast fabrication of superhydrophobic metallic surface using nanosecond laser texturing and low-temperature annealing[J]. *CIRP Annals*, 2016, 65(1): 519-522.