

## بررسی ساختارهای میکروتخلخلی و میکروموجی ایجاد شده بر روی سطح پلیمر PMMA در برهمکنش با لیزر پالسی CO<sub>2</sub>

میترا وصال<sup>۱</sup>، سحر سهرابی<sup>۱</sup>، محسن منتظرالقائم<sup>۲</sup>، هدیه پاکیان<sup>۲</sup>، محمود ملاباشی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۲</sup>پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی

چکیده - تراشه های میکروشاره کاربردهای بسیار مهمی در حوزه های مختلف تحقیقاتی مانند سنتز شیمیایی، بیوتکنولوژی و تکنولوژی شاره های اپتیکی دارند. در میان مواد پلیمری متنوعی که برای ساخت ابزارهای میکروشاره مورد استفاده قرار میگیرند، پلیمر پلی متیل متاآکریلات (PMMA) بدلیل قیمت پایین، شفافیت و زیست سازگاری که به ویژه در کاربردهای بیولوژیکی مهم است، بیشتر مورد استفاده می باشد. میکروماشین کاری لیزری یکی از روش های مهم در ساخت میکروکانال در تراشه میکروشاره است. بدنبال میکروماشین کاری لیزری، آرایه ای از میکرو و نانوساختارها در کف میکروکانالها ایجاد می گردد که شکل و اندازه آنها به پارامترهای تابش بستگی دارد. این ساختارها می تواند بر بازده میکروکانالها تاثیر گذارد. در این مقاله، ساختارهای میکروتخلخلی و میکروموجی ایجاد شده بر روی سطح پلیمر PMMA پس از تابش با لیزر پالسی CO<sub>2</sub> مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور بررسی مورفولوژی سطح، قبل و بعد از تابش، از میکروسکوپ الکترونی پویشگر (SEM) استفاده گردیده است.

کلید واژه - پلیمر PMMA، لیزر پالسی CO<sub>2</sub>، ساختار میکروتخلخلی، ساختار میکروموجی، میکروکانال

## Investigation of The Formation of Microporose and Microwave Structures on the PMMA Polymer Surface Following CO<sub>2</sub> Pulsed Laser Irradiation

Mitra Vesal<sup>1</sup>, Sahar Sohrabi<sup>1</sup>, Mohsen Montazeralghaem<sup>2</sup>, Hedieh Pazokian<sup>2</sup>, Mahmoud Mollabashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, Iran university of science and technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Photonics and Quantum Technologies research school, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran

Abstract- Microfluidics chips have gained important applications in many areas of the research, such as chemical synthesis, bio and optofluidic technologies. Among the various polymeric materials used for fabrication of the microfluidic devices, Polymethylmethacrylate (PMMA) is mostly used because of its low cost, transparency and biocompatibility which is important, especially for the biological applications. laser micromachining is one of the most important manufacturing methods used for fabrication of the microchannels. Following laser micromachining different micro and nano structures arrays may appear on the bottom of the microchannel depended on the irradiation parameters. Formation of these structures affects the total throughput of the microchannels. In this article, the formation of microporose and microwave structures on the surface of PMMA polymer following pulsed CO<sub>2</sub> laser irradiation is studied. Scanning electron microscopy (SEM) was used for the investigation of the surface morphology before and after irradiation.

Keywords: PMMA polymer, pulsed CO<sub>2</sub> laser, Microporose structure, Microwave structure, Microchannel

## ۱- مقدمه

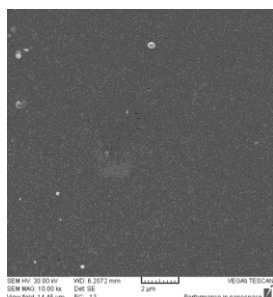
گوسی بودن شدت پرتو لیزر و به منظور جداسازی قسمت مرکزی پرتو، حفره ای با قطر ۱/۵ سانتی متر در چیدمان فوق بکارگرفته شده است. نور خروجی از لیزر پس از عبور از حفره وارد عدسی شده و سپس به نمونه ( که فاصله آن با عدسی، با توجه به میزان شاریدگی لازم در هر مرحله از آزمایش، تنظیم می گردد) برخورد می کند.

## ۲-۳- ابزار اندازه گیری

به منظور اندازه گیری انرژی از دستگاه ژول متر FieldMaster Coherent GS استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، برای بررسی تغییرات مورفولوژی و ساختارهای ایجاد شده روی سطح بعد از تابش مورد استفاده قرار گرفت.

## ۳- نتایج حاصله و بحث لازم

در این قسمت، قبل از شروع بررسی سطح و ریزساختارهای سطحی ایجاد شده بر روی نمونه های تابش دیده در شرایط مختلف، تصویر نمونه قبل از تابش، در شکل ۱، که عاری از هرگونه ریزساختار (در ابعاد میکرو و نانومتری) می باشد، نمایش داده شده است.



شکل ۱: تصویر SEM نمونه PMMA قبل از تابش

در این تحقیق، شرایط تابشی متفاوتی از نقطه نظر شاریدگی و تعداد پالس تابشی بر روی نمونه اعمال گردیده است. در شاریدگی های بسیار بالاتر از آستانه کندگی پلیمر، شامل شاریدگی های ۴۰۰۰، ۸۰۰۰ و ۱۲۰۰۰ میلی ژول بر سانتی متر مربع، نمونه تنها تحت تابش تک پالس قرار گرفته و در تعداد پالس های بالاتر شامل ۵۰ و ۱۰۰ پالس، تنها شاریدگی ۲۰۰۰ میلی ژول بر سانتی متر مربع، بررسی شده است. همانطور که در شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود، در تمامی شاریدگی های فوق، تابش در مرکز ناحیه تابشی

در مبحث ساخت میکروشاره، یکی از موارد توجه، ایجاد ساختارهای میکرو و نانو در سطح کانال های ایجاد شده با ماشین کاری لیزری است. این ساختارها تاثیر زیادی در بازده میکروکانال دارند. از طرف دیگر این ساختارها تاثیر زیادی در تغییر میزان خورش در اسید برای ایجاد میکروکانال در مواد به ویژه شیشه های اصلاح شده با تابش دارند. لیزر پالسی CO<sub>2</sub>، لیزری متداول و در دسترس در صنعت می باشد. از طرفی پلیمر PMMA از جمله پلیمرهای ارزان و مهم برای ایجاد تراشه های میکروشاره است. جذب مناسب این پلیمر در طول موج مربوط به لیزر CO<sub>2</sub> باعث می شود که بتوان از میکروماشین کاری با لیزر برای ایجاد میکروکانال روی آن استفاده کرد. بدین منظور در این مقاله میکروساختارهای ایجاد شده روی پلیمر PMMA در اثر تابش با لیزر CO<sub>2</sub> پالسی و اثر دو پارامتر شاریدگی و تعداد پالس لیزر ( که از جمله عوامل موثر در تعیین مورفولوژی ناحیه تحت تابش می باشند [۱ و ۲])، روی ابعاد و نوع ساختارها و چگونگی ایجاد و نحوه تغییرات آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- آزمایش

### ۲-۱- مواد

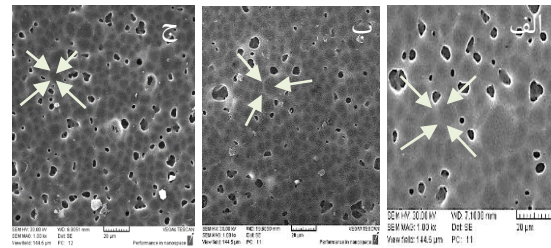
در این آزمایش از پلیمر پلی متیل متاکریلات با نام اختصاری PMMA با ضخامت ۱ سانتی متر، استفاده گردیده است.

### ۲-۲- چیدمان آزمایشگاهی

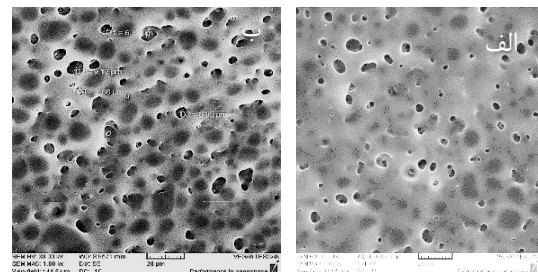
لیزر پالسی CO<sub>2</sub> با طول موج ۹۵۵۰ نانومتر، با تخلیه الکتریکی عرضی یا TE با ماکزیمم انرژی هر پالس ۳ ژول و پهنای پالس ۱۰۰ نانوثانیه، برای تابش نمونه ها مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین به منظور دستیابی به شاریدگی های بسیار بالاتر از آستانه کندگی پلیمر PMMA (۱۵۰۰ میلی ژول بر سانتی متر مربع)، که جزء شرایط تابشی مدنظر در این تحقیق بوده است، در چیدمان آزمایشگاهی از عدسی با فاصله کانونی ۵۰ سانتی متر (برای شاریدگی های زیر ۱۰۰۰۰ میلی ژول بر سانتی متر مربع) و ۱۰ سانتی متر (برای شاریدگی های بالاتر از ۱۰۰۰۰ میلی ژول بر سانتی متر مربع)، استفاده شده است. به سبب

سطح در اثر تابش را نشان می‌دهد (مانند ناحیه مشخص شده در شکل ۲). ایجاد استرس در پلیمر حین فرایند ساخت از دیگر عوامل مهم در ایجاد ساختار روی سطح است. با این وجود این حوزه‌ها در تصویر SEM نمونه قبل از تابش (شکل ۱) دیده نمی‌شوند. بنابراین به نظر می‌رسد حوزه‌های میکرونی یا در حجم ماده وجود دارند و یا به دلیل ایجاد استرس در پلیمر حین فرایند تابش ایجاد شده‌اند. ایجاد سوراخ‌های میکرو در اثر تابش را نیز می‌توان به عدم تحمل استرس در نقاطی از سطح و کندگی انفجاری بعد از ذوب-شدگی نسبت داد. در بررسی نحوه تغییر میکروتخلخل‌ها با توجه به نظریه اول (وجود ناخالصی) بر حسب تعداد پالس (در شاریدگی ثابت و بالاتر از آستانه کندگی)، آنچه قابل بیان است و از تصویر ۳ میتوان بدان دست یافت، این است که افزایش تعداد پالس، موجب رها شدن تدریجی نقاط ناخالصی سطح از قید نواحی اطرافشان، در طی چند مرحله، می‌گردد و در واقع نقاط ناخالصی از سطح که به علت کمتر بودن میزان ناخالصی و بیشتر بودن تقیدشان به نواحی مجاور، در پالس‌های اولیه قادر به جدا شدن از سطح نبوده‌اند، بعد از تابش هرپالس تدریجاً از این وابستگی‌ها آزاد شده و در نهایت پس از برخورد پالس‌های متوالی، از سطح کنده می‌شوند. به همین علت با افزایش تعداد پالس‌های تابشی، تعداد تخلخل‌ها نیز افزایش می‌یابد. این درحالیست که تعداد ریزحفره‌های کوچکتر، برحسب افزایش تعداد پالس لیزر، سیر نزولی را طی می‌کنند. مجموع این تغییرات موجب افزایش تراکم تخلخل در ناحیه تابش دیده با افزایش تعداد پالس تابشی، می‌گردد. از طرفی طبق نظریه وجود حوزه‌های استرسی نیز افزایش چگالی ساختارها با توجه به افزایش تعداد پالس را می‌توان به آزاد شدن بیشتر حوزه‌های استرسی نسبت داد. همان‌طور که اشاره شد ساختارهای فوق در مرکز ناحیه تابش ایجاد شده‌اند. با بررسی نواحی اطراف مرکز تابش ساختارهای موجی‌شکل مشاهده می‌گردد. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی از ساختارهای ایجاد شده در اطراف ناحیه تابش داده شده در شاریدگی ۲۰۰۰ میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع (بالاتر از آستانه کندگی) و در تعداد پالس‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ پالس را نشان می‌دهد.

منجر به ایجاد تخلخل‌هایی با ابعاد میکرومتر، که در اینجا آن‌ها را ساختارهای میکروتخلخلی می‌نامیم، شده است.



شکل ۲: تصاویر SEM میکروتخلخل‌های ایجاد شده روی سطح PMMA پس از تابش تک پالس با طول موج ۹۵۵۰ نانومتر با نرخ تکرار ۲ هرتز و در شاریدگی: الف) ۴۰۰۰، ب) ۸۰۰۰ و ج) ۱۲۰۰۰ میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع



شکل ۳: تصاویر SEM میکروتخلخل‌های ایجاد شده روی سطح PMMA پس از تابش با طول موج ۹۵۵۰ نانومتر در شاریدگی ۲۰۰۰ میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع با نرخ تکرار ۱ هرتز و با تعداد پالس: الف) ۵۰ و ب) ۱۰۰

در تصاویر شکل ۲ مشاهده می‌شود که در شاریدگی‌های بسیار بالاتر از آستانه کندگی، و با تابش تک پالس، با افزایش شاریدگی، میانگین اندازه تخلخل‌ها همزمان با افزایش تعداد و تراکم آنها، کاهش می‌یابد. ایجاد ناخالصی در پلیمرها حین فرایند ساخت از جمله عواملی است که باعث ایجاد ساختارهای مختلف روی سطح آن‌ها در اثر تابش با لیزر می‌شود. این مسئله به دلیل وجود یک شاریدگی آستانه کندگی برای هر ماده با توجه به طول موج مورد استفاده در تابش می‌باشد. با فرض وجود ناخالصی در پلیمر افزایش چگالی تخلخل‌ها با افزایش میزان شاریدگی را می‌توان چنین توجیه نمود که افزایش انرژی فرودی بر واحد سطح پلیمر باعث کندگی درصد بیشتری از ناخالصی‌ها می‌شود. ضمن آنکه پراکندگی میکروتخلخل‌ها نیز می‌تواند دلیلی بر وجود ناخالصی در نقاط مختلف و به صورت تصادفی باشد. از طرف دیگر دقت در تصاویر SEM تشکیل حوزه‌های میکرومتری با اشکال شبیه به تخلخل‌های ایجاد شده روی

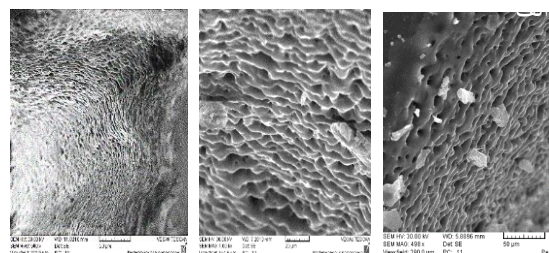
ناحیه کناره حفره، تراکم این ساختارها با افزایش تعداد پالس زیاد شده و این موضوع موجب کاهش پهنای عرضی میکروموج‌ها می‌شود که به علت ثابت بودن حجم ماده مذاب حمل شده توسط یک موج، منجر به افزایش ارتفاع و برجستگی میکروموج‌ها می‌گردد

#### ۴- نتیجه گیری

پرتودهی سطح پلیمر PMMA با طول موج ۹۵۵۰ نانومتر لیزر پالسی CO<sub>2</sub> منجر به ایجاد ساختارهای میکروتخلخلی در مرکز و ساختارهای میکروموج در اطراف ناحیه تابشی می‌شود. تعداد و تراکم این ساختارها که در شاریدگی‌های بالاتر از آستانه کندگی پلیمر پدیدار می‌گردد، با افزایش شاریدگی، افزایش یافته و میانگین اندازه تخلخل‌ها کاهش می‌یابد. این درحالیست که بطور کلی ابعاد این سوراخ‌ها، در ابعاد میکرومتری می‌باشد. رفتار تخلخل‌ها بر حسب تغییرات در تعداد پالس نیز همانند رفتار آن‌ها بر حسب تغییرات شاریدگی بوده و با افزایش تعداد پالس، تعداد تخلخل‌ها افزایش می‌یابد که این موضوع باعث کاهش میانگین اندازه میکروتخلخل‌های ایجاد شده بر روی سطح می‌گردد.

#### مراجع

- [۱] بازکیان، هدیه، برهمکنش لیزر با فیلم پلی اتر سولفون، مکانیسم‌ها و اثر لیزر روی زیست‌سازگاری و خون‌سازگاری آن، رساله دکتری فیزیک اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۰.
- [۲] دادستان، ماهرخ، میرزاده، حمید، شریفی سنجانی، ناصر، بررسی اثر لیزرهای اکسایمر و کربن دی‌اکسید بر خواص سطحی پلی اتیلن ترفتالات-۱، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ۱۲، شماره ۱، ۱۳۷۸.
- [3] D. Qi, H. Liu, W. Gao, S. Chen, C. Li, H. Lai, et al., "Investigations of morphology and formation mechanism of laser-induced annular/droplet-like structures on SiGe film," *Optics express*, vol. 21, pp. 9923-9930, 2013.
- [4] H. Niino and A. Yabe, "Excimer laser ablation of polyethersulfone derivatives: periodic morphological micro-modification on ablated surface," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 65, pp. 303-312, 1992.
- [5] T. Bahners and E. Schollmeyer, "Morphological changes of the surface structure of polymers due to excimer laser radiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, pp. 1884-1886, 1989.



شکل ۴: تصاویر SEM میکروموج‌های ایجاد شده روی سطح PMMA پس از تابش با طول موج ۹۵۵۰ نانومتر در شاریدگی ۲۰۰۰ میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع با نرخ شاریدگی ۱ هرتز و با تعداد پالس: الف) ۵۰، ب) ۱۰۰ و ج) ۲۰۰

در این آزمایش ساختارهای میکروموج در لبه ناحیه تابش و نیز ناحیه متأثر از گرما ایجاد شدند. در مبحث ایجاد ساختارهای پرپودیک یا موجی شکل، بصورت کلی دو دسته ساختار با ابعاد نانومتری و میکرومتری، مطرح هستند. طبق تحقیقات، دلیل ایجاد دسته اول (موج‌هایی در ابعاد نانومتری)، تداخل نور لیزر با نور پراکنده شده از سطح تحت تابش، است [۳]. این گونه موج‌ها عمود بر قطبش نور فرودی تشکیل می‌گردند و ابعاد آن‌ها با مرتبه طول موج تابشی متناسب است. اما علت ایجاد دسته دوم (میکروموج‌ها)، موج‌های حرارتی می‌باشند. در واقع پس از تابش نور لیزر به نمونه، دمای ناحیه تحت تابش و اطراف آن به شدت بالا رفته و مواد در آن ناحیه به حالت مذاب در می‌آیند [۴]. این موضوع باعث برهم زدن تعادل گرمایی نمونه و در نتیجه ایجاد جریان همرفتی (به منظور نزدیک شدن مجدد به تعادل گرمایی) می‌شود، که اصطلاحاً به آن، همرفت مارانگونی گفته می‌شود. هم چنین به علت دور شدن بسیار زیاد ماده از تعادل گرمایی در ناحیه تحت تابش، تنش‌های موجود در نمونه که حین فرآیند ساخت و یا تابش ایجاد گردیده اند، آزاد شده [۵] و این موضوع باعث انتشار و هدایت جریان همرفتی به سمت دیواره ناحیه تابش دیده می‌گردد. در نهایت بعد از قطع شدن تابش، با انجماد مجدد، این میکروموج‌ها روی نمونه ایجاد می‌گردند. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در شاریدگی ۲۰۰۰ میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع که بالاتر از آستانه کندگی PMMA می‌باشد، با افزایش تعداد پالس، شاهد کاهش پهنای عرضی میکروموج‌ها و افزایش تراکم و برجستگی آنها بر حسب افزایش تعداد پالس و کندگی لایه‌های پلیمر نیز، هستیم. در واقع به دلیل افزایش امواج تولید شده بر اثر افزایش تعداد پالس و برخورد این امواج به یکدیگر و فشرده شدن آنها در