



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## بررسی اثر لیزر ArF بر روی پلیمرهای پلی اتیلن ترفتالات و پلی کربنات

فاطمه ردایی<sup>۱</sup>، سعید بهروزی نیا<sup>۲</sup>، مهدی شایگان منش<sup>۱</sup>، کاوه سیلاخوری<sup>۲</sup>

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران.

۲. پژوهشکده لیزر و اپتیک، سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای کارگر شمالی، تهران.

چکیده - در این پژوهش، تغییرات سطحی پلیمرهای پلی اتیلن ترفتالات (PET) و پلی کربنات (PC) در پی تابش دهی با لیزر اگزایمر ArF بررسی شده است. این تغییرات، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و هم‌چنین طیف‌سنج EDX تحلیل شده‌اند. تصاویر SEM به دست آمده نشان از پدیدار شدن ریزساختارهای مخروطی شکل با ابعاد میکرونی در مناطق تابش دهی شده در هر دو پلیمر بوده‌اند. کلیدواژه: برهمکنش لیزر-پلیمر، پلی اتیلن ترفتالات (PET)، پلی کربنات (PC)، ریزساختارهای القایی لیزری.

## Investigation on ArF laser Effects on Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Polymers

Fatemeh Radaei<sup>1</sup>, Saeid Behrouzinia<sup>2</sup>, Mahdi, Shayganmanesh<sup>1</sup>, kaveh silakhori<sup>2</sup>

1. Physics Department, Iran University of Science & Technology, Narmak, Tehran, Iran.

2. Laser & Optics Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran.

Abstract- In this research, surface changes in Polyethylene Terephthalate (PET) and Polycarbonate (PC) polymers due to ArF laser radiation has investigated. The changes has analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy (EDX). The obtained SEM images indicate laser induced conic microstructures in micron scale in irradiated zone of the both polymers.

Keywords: Laser-Polymer Interaction, Polyethylene Terephthalate (PET), Polycarbonate (PC), Laser Induced Microstructures.

## ۱- مقدمه

بررسی تغییرات سطحی پلیمرها با بهره‌گیری از تابش لیزری، بیش از چند دهه پیشینه دارند. در این میان، تغییرات ریخت‌شناختی القایی لیزری پلیمرها از بیشترین جذابیت برخوردار بوده است. این تغییرات، که پیامد پدیده‌ی کندگی لیزری هستند، در سه دسته‌ی کلی جای داده می‌شوند: (۱) ریزساختارهای دانه‌ای که شکلی دانه‌دانه‌ای یا گرانولی دارند و تفاوت در نرخ کندگی آمورفی و بلوری سطح چنین ساختارهایی را پدید می‌آورند [۵-۱]. (۲) ریزساختارهای مخروطی که به شکل عمومی مخروطهای کامل، ناقص خمیده و مانند آنها دیده می‌شوند و بررسی‌ها نشان از آن دارند که ساختارهای مخروطی از تکه‌های کربنی که به صورت ناخالصی در پلیمر وجود دارند و یا در فرآیند کندگی ایجاد می‌شوند پدید می‌آیند [۲۶، ۱]. (۳) ریزساختارهای متناوب که با یک نظم متناوب یا دوره‌ای و به صورت شیارهای مختلف بر روی سطح پدیدار می‌شوند و دلیل ایجاد آن‌ها تداخل موج فرودی و موج پراکنده شده از سطح است و دوره‌ی تناوب آنها بسته به پارامترهای تابش‌دهی پیرامون طول موج لیزر فرودی تغییر می‌کند [۸، ۱۷].

پدیده‌ی کندگی لیزری نخستین بار در برهمکنش تپ‌های لیزر ArF با پلیمر PET در سال ۱۹۸۲ گزارش شد [۷، ۸]. این گروه این فرآیند را کندگی نوری نامیدند. پس از آن، پژوهش در زمینه کندگی لیزری به دلیل ایجاد ریزساختارهایی با کیفیت بالا در مواد گوناگون به سرعت گسترش یافت [۱، ۲، ۴، ۸]. امروزه به‌گونه‌ای صنعتی برای ساخت قطعات میکرو نوری و تولید دهانه‌های چاپگرهای جوهرافشان در شرکت کامپیوتری IBM به‌کار می‌روند [۱، ۲، ۹، ۱۰]. در این پژوهش، بر روی ایجاد ریزساختار مخروطی روی سطح PC و PET و بررسی دلایل ایجاد این ساختارها که با ایجاد یا جلوگیری از ایجاد آن‌ها می‌توان در صنایع، الکترونیک و اپتیک استفاده کرد، بحث شده است.

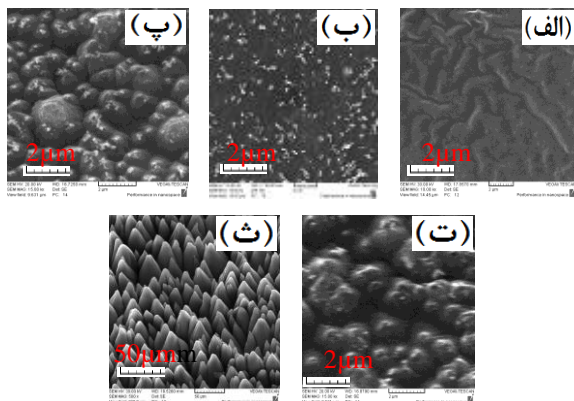
## ۲- روند انجام آزمایش‌ها

لیزر به‌کار رفته در این آزمایش‌ها، یک لیزر اگزایمر ArF (Lambda Physik, LPX220i) بوده است. باریکه‌ی لیزر از یک دریچه‌ی  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  گذرانده می‌شد. با تغییر اندازه‌ی انرژی این باریکه با تنظیم ولتاژ تخلیه‌ی لیزر و اندازه‌گیری آن به کمک انرژی سنج، شاریدگی‌های گوناگون خواسته شده با دقت به‌دست می‌آمده‌اند. آهنگ تکرار تپ لیزر نیز برابر ۱ Hz بوده است. بدین روش، نمونه‌های پلیمری PET و PC با شاریدگی‌ها و تعداد تپ‌های گوناگون تابش‌دهی گردیدند و سطح تابش‌دهی شده‌ی

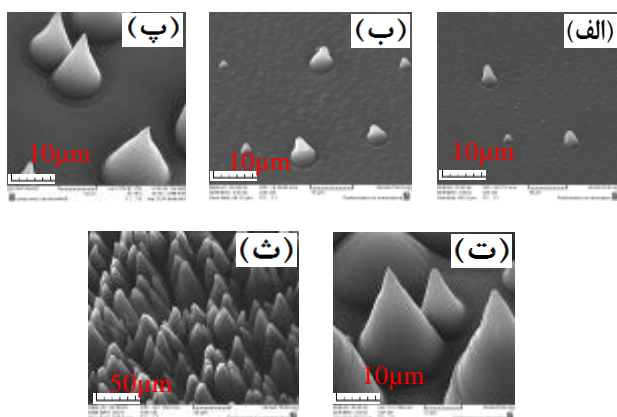
آنها بر پایه‌ی تصاویر SEM گرفته شده از هر یک، بررسی و تحلیل شده‌اند.

## ۳- یافته‌ها

در شکل‌های (۱) و (۲)، تصاویر SEM با زاویه‌ی ۳۰ درجه از نمونه‌های PET تابش‌دهی شده با تعداد تپ ۵۰ تا ۱۵۰۰ و شاریدگی  $50 \text{ mJ/cm}^2$  و  $100 \text{ mJ/cm}^2$  نشان داده شده‌اند.



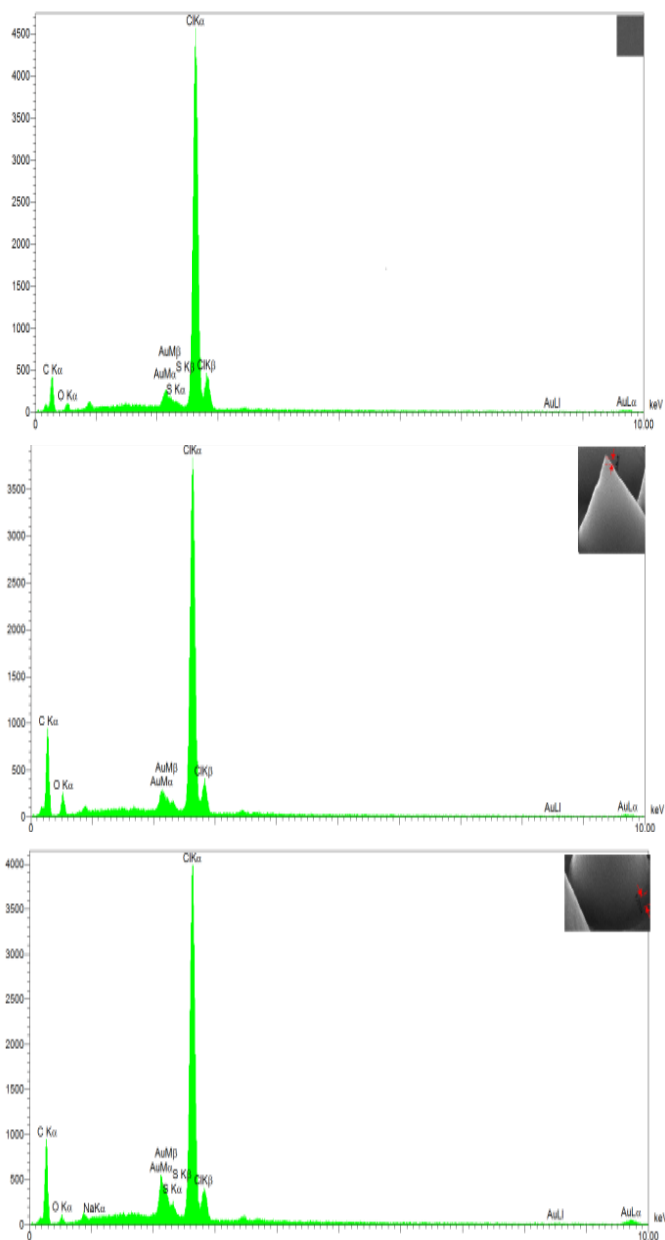
شکل ۱: نمونه‌های PET تابش‌دهی شده با شاریدگی  $50 \text{ mJ/cm}^2$  و تعداد تپ (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰، (پ) ۲۵۰، (ت) ۵۰۰، (ث) ۱۰۰۰.



شکل ۲: نمونه‌های PET تابش‌دهی شده با شاریدگی  $100 \text{ mJ/cm}^2$  و تعداد تپ (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰، (پ) ۲۵۰، (ت) ۵۰۰، (ث) ۱۰۰۰.

همان‌گونه که دیده می‌شود، در شاریدگی  $50 \text{ mJ/cm}^2$  ساختارهای دانه‌ای مانند در هم فشرده‌ای (شکل ۱ ب، پ و ت) پدیدار می‌گردند که با افزایش تعداد تپ‌ها برآمده‌تر شده و با یک رشد عمودی، سرانجام ساختاری مخروطی پیدا می‌کنند. از سوی دیگر، همان‌گونه که در شکل (۲) نشان داده شده، در شاریدگی  $100 \text{ mJ/cm}^2$  ریزساختارها از همان آغاز شکلی بسیار نزدیک به مخروط دارند که با افزایش تعداد تپ‌ها رفته رفته بزرگتر و انبوه‌تر شده‌اند. اندازه‌گیری‌ها نشان داده‌اند که با افزایش تعداد تپ‌ها، قطر پایه و ارتفاع مخروط‌ها بیشتر، زاویه‌ی رأس آن‌ها

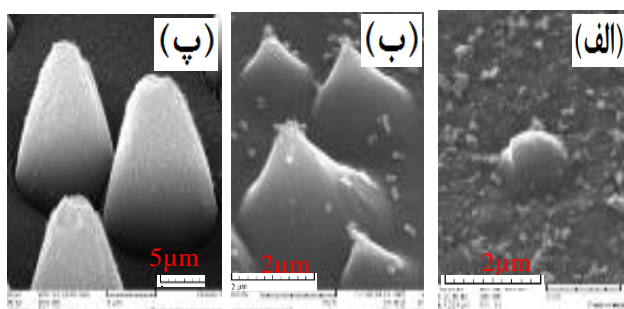
شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده‌اند. نسبت فراوانی این دو عنصر C/O، که با اندازه‌گیری سطح زیر هر یک از قله‌های وابسته به دست آمده‌اند، در جدول (۱) گردآوری شده‌اند.



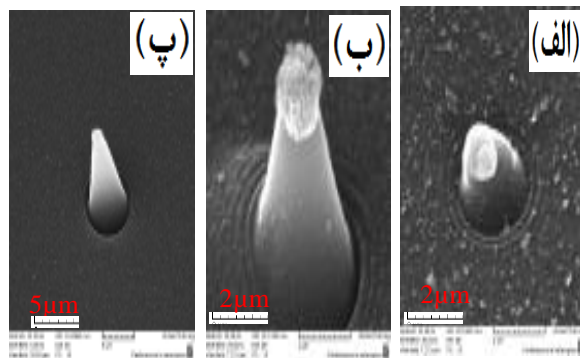
شکل ۵: طیف EDX از نقاط گوناگون مخروط‌های ایجاد شده بر روی PET در شاریدگی  $100 \text{ mJ/cm}^2$  و تعداد تپ ۵۰۰.

کمترو فراوانی آنها بیشتر می‌شود.

نمونه‌های PC نیز با شاریدگی‌ها و تعداد تپ گوناگون تابش‌دهی شدند که باز هم با ایجاد ساختارهای مخروطی بر روی آنها همراه بوده است. تصاویر SEM این نمونه‌ها برای شاریدگی‌های  $50 \text{ mJ/cm}^2$  و  $100 \text{ mJ/cm}^2$  در شکل‌های (۳) و (۴) آورده شده‌اند. اندازه‌گیری‌ها نشان از آن دارند که در اینجا نیز با افزایش تعداد تپ‌ها، همان‌گونه که دیده می‌شود، در اینجا نیز قطر پایه و ارتفاع مخروط‌ها بیشتر، زاویه‌ی رأس آن‌ها کمتر و فراوانی آنها بیشتر می‌شود. توده‌های پراکنده‌ای که گاه بر روی رأس مخروط‌ها نیز دیده می‌شوند، دوده‌های ناشی از سوختگی سطح PC هستند.



شکل ۳: نمونه‌های PC تابش داده‌شده با شاریدگی  $50 \text{ mJ/cm}^2$  و تعداد تپ الف) ۵۰، ب) ۲۵۰ و پ) ۵۰۰.



شکل ۴: نمونه‌های PC تابش داده‌شده با شاریدگی  $100 \text{ mJ/cm}^2$  و تعداد تپ الف) ۵۰، ب) ۲۵۰ و پ) ۵۰۰.

دلایل اصلی گفته شده در توجیه چگونگی ایجاد این ریزساختارهای مخروطی، بر پایه‌ی وجود ناخالصی‌ها و هم‌چنین کربنیزه شدن سطح تابش‌دیده استوار هستند. در این راستا و برای ارزیابی ترکیب اتمی مخروط‌های به دست آمده و مقایسه‌ی آنها با سطح خام تابش‌ندیده، از طیف‌سنجی EDX سود جسته شد. برای این کار، فراوانی عناصر C و O در بخش‌های گوناگون مخروط‌ها اندازه‌گیری شد. طیف‌های EDX گرفته شده برای مخروط‌های ایجاد شده بر روی پلیمرهای PET و PC در

غنی شدن سطح از کربن تحت تابش لیزر می‌داند. به دلیل ایجاد کربن فراوان در سطح در اثر تابش، باعث جابجایی شاریدگی آستانه‌کنندگی به مقادیر بالاتر و در نتیجه ایجاد ساختار مخروطی می‌شود که با یافته‌های دیگر وابسته به پلیمرهای پلی‌اتر سولفون (PES) [۱۱] و همخوانی خوبی دارند.

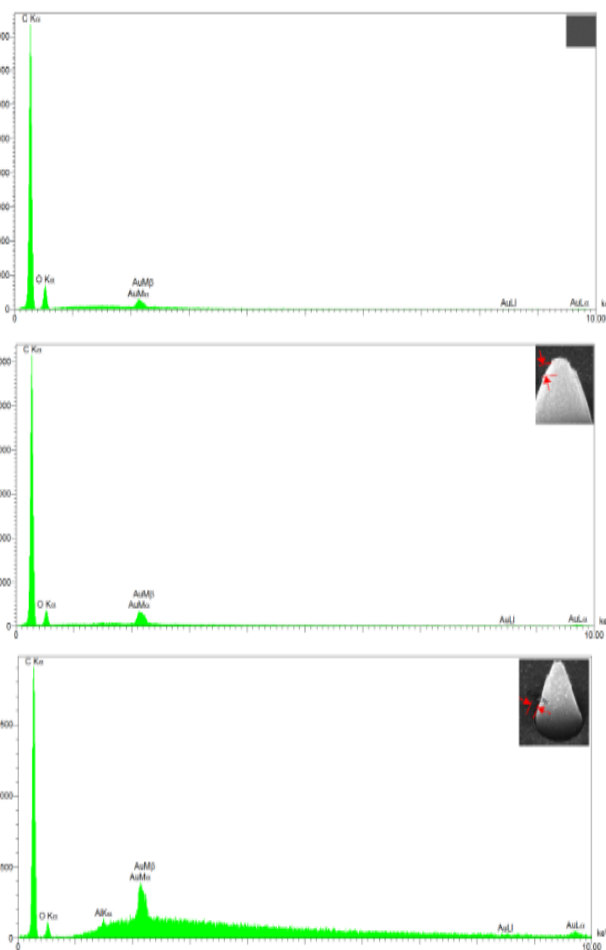
#### ۴- نتیجه‌گیری

با تابش‌دهی پلیمرهای PET و PC با تپ‌های لیزر ArF، ریزساختارهای مخروطی شکل بر روی آنها ایجاد شده است. نشان داده شد که با افزایش تعداد تپ‌ها، اگر چه اندازه‌ی قطر پایه و ارتفاع مخروط‌ها بیشتر می‌شوند، زاویه‌ی رأس آنها کمتر می‌شود و روی هم رفته، مخروط‌ها کشیده‌تر می‌گردند. همچنین، فراوانی شمار مخروط‌ها بر روی ناحیه‌ی تابش‌دهی شده با افزایش تعداد تپ‌ها بیشتر می‌شود. اندازه‌گیری‌های انجام یافته از طیف EDX نیز نشان از کربنیزه شدن سطح در روند پیدایش مخروط‌ها داشته‌اند.

#### مراجع:

- [1] Dyer P. E, *Excimer laser polymer ablation: twenty years on Appl. Phys.* A77, 167-17377 (2003).
- [2] Lippert T., Laser-surface interactions for new material: production, **Vol.130, pp 141-175** (2010).
- [3] Srinivasan.R, Mayne-Banton.V., Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation, **Appl. Phys. Lett.** 41\_576 (1982).
- [4] Pigmyer K., Arenholz E., Ortwein C., Arnold N., *Single-pulse ultraviolet laser-induced surface modification and ablation of polyimide*, **Appl. Phys. Lett.** 73,847 (1998).
- [5] Novis. Y, Pireaux. J. J, Brezini A., Petit E., Structural origin of surface morphological modifications developed on poly(ethylene terephthalate) by excimer laser photoablation, **Appl. Phys.** 64,365 (1988).
- [6] Niino H., Nakano M. et al. **Appl. Phys. Lett.** 41,576 (1982).
- [7] Srinivasan R., Ablation of polymers and biologic tissue by ultraviolet lasers, **Science** 234559-65 (1986).
- [8] Andrew J. E, Dyer P. E, Forster D, Key P. H, *Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser*, **Appl. Phys. Lett** 43,717 (1983).
- [9] Marc Robert Hauer, *Laser ablation of polymers studied by time resolved methods*, Ph.D. Thesis Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Luxembourgian and German nationality (2004)
- [10] Cristian U., Bordianu I., Dobromir M., Drobotu M., Cotofana C., Olaru M., and Bogdan C., *Excimer laser-induced surface modification of poly(ethylene terephthalate)*, **Rev. Roum. Chim.** 57501-506 (2012).

[۱۱] پاکیان، هدیه، بررسی برهم‌کنش لیزر با پلی‌اتر سولفون، ساز کارها و اثر لیزر روی زیست‌سازگاری آن، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۹۰).



شکل ۶: طیف EDX از نقاط گوناگون مخروط‌های ایجاد شده بر روی PC در شاریدگی  $50 \text{ mJ/cm}^2$  و تعداد تپ ۵۰۰.

جدول ۱: درصد وزنی C/O اندازه‌گیری شده از طیف EDX نمونه‌های تابش‌دیده و تابش‌ندیده‌ی PET و PC.

نمونه	نسبت C/O	
	PC	PET
سطح خام	۱۱/۸۵	۵
رأس مخروط	۲۲/۷۵	۵/۳۳
دامنه‌ی مخروط	۳۱/۶۶	۱۲

همان‌گونه که از جدول (۱) می‌توان دریافت، در هر دو مورد نسبت C/O در سطح خام کمینه و در دامنه‌ی پایینی مخروط‌ها بیشینه است. اگر چه آهنگ این تغییرات در پلیمر PET بزرگتر از PC است. این یافته‌ها بیشتر نشان از کربنیزه شدن سطح تابش‌دیده دارند و علت ایجاد ساختار مخروطی روی سطح را