

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0494-03

固化温度对纳米微结构制备的影响*

李梅¹ 路庆华^{1,2} 王宗光¹ 钱昱¹

(¹ 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)
(² 上海交通大学分析测试中心, 上海 200030)

摘要 在 100 ℃、150 ℃、200 ℃ 和 270 ℃ 下固化得到了四种聚酰亚胺薄膜, 薄膜的固化温度对其性能有重要影响。采用波长 355 nm 的偏振紫外脉冲激光, 在四种聚酰亚胺薄膜表面成功制备了纳米微条纹结构, 并研究了固化温度对微结构的形成过程及其形态的影响。

关键词 激光诱导周期表面结构(LIPSS), 聚酰亚胺薄膜, 紫外激光, Nd:YAG 激光器

中图分类号 TN248.1 **文献标识码** A

Effects of Thermal Treatment on Preparation of Laser-induced Periodic Surface Structures

LI Mei¹ LU Qing-hua^{1,2} WANG Zong-guang¹ QIAN Yu¹

(¹ Research Institute of Polymer Material, School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)
(² Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract The properties of polyimide film were greatly influenced by the thermal treatment temperature. Laser-induced periodic surface structure (LIPSS) on PI films were studied at different temperatures ranging from 100 ℃ to 270 ℃. The ripples were obtained on PI films under irradiation of linearly polarized UV laser with a wavelength of 355 nm. The effects thermal treatment temperatures on formation process and the configuration of LIPSS were investigated.

Key words laser-induced periodic surface structures (LIPSS), polyimide film, ultraviolet laser, Nd:YAG laser

1 引言

由于紫外激光波长短, 能够加工更小的尺寸, 并且适当地控制激光能量, 能够使激光只与材料表面相互作用, 而不影响材料的性质, 因此在金属、半导体、聚合物材料表面改性或表面微加工方面显示了独特的优越性^[1,2]。采用紫外激光, 不但可以在材料表面得到具有精细结构的图形, 而且能够改变某些特定区域的化学性质, 以获得所需要的性能和用途。由于激光诱导周期性表面微结构(LIPSS)可能引起材料表面摩擦性能、粘接性能等的变化, 在电子、光学等领域有着潜在的应用价值, 引起了研究人员的极大兴趣。近年来, 人们首先在半导体和金属

表面, 后来在聚合物材料表面, 获得了 LIPSS^[3-5]。

固体 Nd:YAG 激光器不同于通常采用的准分子激光, 它不需要外加起偏器, 可直接得到线偏振光, 因而在制备 LIPSS 中具有独特的优越性。本文采用 Nd:YAG 激光器三次谐波(波长 355 nm)的紫外偏振脉冲激光, 在自制聚酰亚胺薄膜表面制备了 LIPSS。只有更加有效地控制微结构的制备, 才能将其推向实用化, 因此本文研究了微结构的制备条件及聚酰亚胺的热固化温度对微结构制备的影响。

2 实验

采用 3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、二苯甲酮-3,3',4,4'-四甲酸二酸酐制备聚酰亚胺(PI)^[6], 将 PI 配成 10% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液, 旋转涂布在洁净的玻璃片上, 红外样品涂布在洁净的本征

*国家自然科学基金(20004006、60087001)、教育部重点项目、激光技术国家重点实验室开放基金、上海市科技委员会“启明星计划”资助课题。

硅片上, 100 °C 烘 2 小时, 再在 100 °C、150 °C、200 °C 和 270 °C 各烘 2 小时, 得到四种聚酰亚胺薄膜 PI(100)、PI(150)、PI(200) 和 PI(270)。采用 Nd:YAG(Continuum Surelite II 10) 激光器三次谐波的紫外偏振脉冲激光, 脉冲频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 5 ns。点曝光, 激光入射角度为 0~60°。激光通量用功率仪测量。采用原子力显微镜的接触模式作表面分析, 并得到条纹周期与薄膜表面粗糙度的数值。采用 Perkin Elmer Pyris 1 差热分析仪作热分析, 升温速度为 20 °C/min。

3 结果分析与讨论

3.1 固化温度对聚酰亚胺结构和性能的影响

热固化温度对聚酰亚胺的结构和性能有着重要的影响。虽然 PI 经过化学亚胺化处理, 但其亚胺化转变并不完全。在热固化过程中, 随着固化温度提高, 聚酰亚胺的亚胺化程度明显提高, 分子链堆积得

更加紧密^[7]。另一方面, 随着固化温度的提高, 薄膜中的残留溶剂量明显减少, 因此, 聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度随着其固化温度的提高而提高。同时, 溶剂在固化过程中挥发, 使得薄膜的表面粗糙度(均方根表面粗糙度 RMS)也随着固化温度的提高而增大, 实验数据见表 1。

表 1 聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度及粗糙度

Table 1 Glass transition temperature and roughness of polyimide films

Sample	PI(100)	PI(150)	PI(200)	PI(270)
$T_g/^\circ\text{C}$	265.2	273.0	275.7	291.4
RMS/nm	0.167	0.288	0.297	0.408

3.2 LIPSS 形成过程的探讨

如图 1 所示, 光照前 PI(100) 薄膜表面十分平整, 100 个脉冲后, 条纹结构开始形成, 200 个脉冲后可观察到清晰的条纹结构。

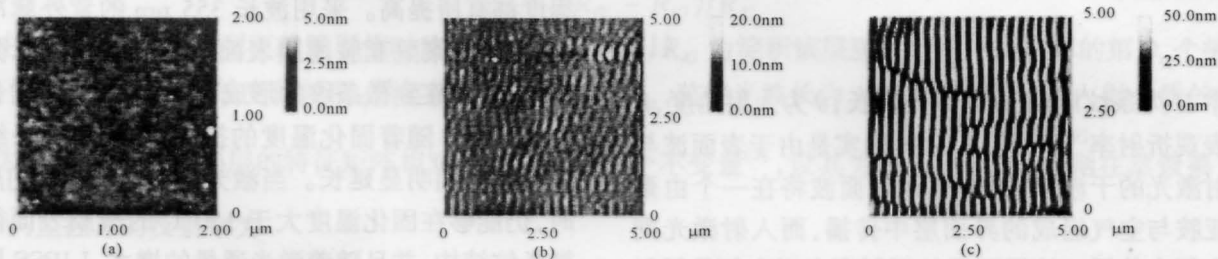


图 1 曝光前后 PI(100) 薄膜表面的 AFM 图。(a) 曝光前; (b) 100 个脉冲后; (c) 200 个脉冲后 (34 mJ/cm², 0°)

Fig. 1 AFM images of PI(100) surface. (a) Before irradiation and after exposed; (b) for 100 laser pulses; (c) for 200 laser pulse (34 mJ/cm², 0°)

图 2 是薄膜表面的均方根粗糙度 RMS 随激光脉冲数变化的关系曲线。可以看到, 起初条纹结构随着激光脉冲数的增加稳定扩展, 薄膜表面粗糙度逐渐增加, 大于 1500 个脉冲后表面粗糙度不再增加, 条纹达到稳定结构。这说明 LIPSS 的形成过程

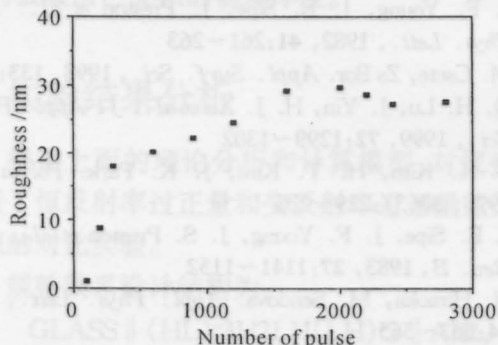


图 2 PI(100) 薄膜表面粗糙度随激光脉冲数的变化

Fig. 2 Roughness of the surfaces vs the number of laser pulse

可分为三个阶段: 孵化过程、自增长期和稳定期。对于条纹结构的产生机理, Sipe 等^[8]提出的表面波理论较为得到大家的认同, 它认为 LIPSS 的形成与表面电磁波有关。由于薄膜表面具有一定的粗糙度, 使入射激光在薄膜表面反射产生表面波, 入射激光与表面波在薄膜表面发生干涉, 从而使激光能量在表面呈周期性分布。每个脉冲到达聚合物表面后, 这种能量的不同引起聚合物的表面温度发生周期性分布, 使能量较高的区域的温度迅速升高到玻璃化转变温度附近, 聚合物分子链在表面张力的作用下发生迁移。脉冲过后, 聚合物表面温度又迅速降低。由于脉冲宽度只有 5 ns, 每秒钟有 10 个脉冲, 在每两个脉冲之间, 聚合物表面温度都能够降低到室温。孵化过程中, 在激光脉冲的连续作用下, 聚合物分子链逐渐发生迁移, 经过一定时间的积累, 使薄膜的表面形态发生改变, 产生波纹状的结构。在后续脉冲

的作用下,波纹结构逐渐扩展成稳定的条纹结构。

当激光通量为 34 mJ/cm^2 时,四种聚酰亚胺表面都能够产生条纹结构,但是 PI(100) 表面 200 个脉冲后就能够观察到比较清晰的条纹结构;PI(150) 和 PI(200) 在此时只能观察到不规则结构,在 300 个脉冲以后才能形成较清晰的条纹结构;而 PI(270) 在 600 个脉冲以后才能观察到条纹的产生,700 个脉冲以后才能形成较清晰的条纹结构。这主要是因为随着热固化温度的提高,聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度提高,聚合物分子链的迁移变得更加困难,因此需要更多的激光脉冲才能在薄膜表面产生印记,孵化期明显延长。对于同一种聚酰亚胺薄膜,随着入射激光通量的增大,孵化期缩短。

3.3 固化温度对条纹周期的影响

当入射激光通量为 34 mJ/cm^2 时,入射角度为 $0^\circ \sim 60^\circ$ 之间,在聚酰亚胺薄膜表面都能够得到条纹结构,条纹的周期随着入射角度的增大而增大,符合以下关系式:

$$\Pi = \frac{\lambda}{n - \sin\theta} \quad (1)$$

式中 Π 为条纹周期, λ 为激光波长, θ 为入射角度, n 为表观折射率^[9]。如果 LIPSS 确实是由于表面波与入射激光的干涉形成的,那么表面波将在一个由聚酰亚胺与空气组成的界面层中传播,而入射激光则在空气中传播。该界面层的折射率介于空气的折射率 1 和聚酰亚胺的折射率 1.7 之间。该理论能够较好地解释本实验获得的现象。

当入射激光通量在 $22 \sim 98 \text{ mJ/cm}^2$ 之间时,PI(100) 表面能够形成条纹结构,其周期不随入射激光通量增大而改变,与文献报道相一致^[4,5]。但是我们在实验中还观察到 PI(150), PI(200) 和 PI(270)

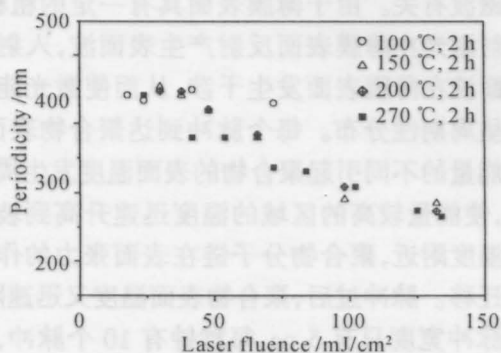


图3 LIPSS周期与激光通量的关系

Fig.3 Dependence of the periodicity of LIPSS on laser fluence

表面形成的条纹结构,周期随着入射激光通量的增加而下降,如图3所示。我们认为这可能是因为随着入射激光通量增大,激光光子在聚合物表面的渗透深度增加^[10],在表面波传播的界面层中聚合物所占的比重增加,使其表观折射率增大,因而条纹周期下降。同时,随着固化温度提高,聚酰亚胺的玻璃化转变温度提高,对高能量激光的耐受能力增强。当激光通量大于 98 mJ/cm^2 时,PI(100) 表面不能形成条纹结构,PI(150) 和 PI(200) 表面形成的条纹结构发生明显的扭曲,而 PI(270) 表面还能够得到线条直并且规则的条纹结构。这说明随着热固化温度的提高,薄膜对高能量激光的耐受能力增强。

4 结 论

本文在 100°C 、 150°C 、 200°C 和 270°C 下固化得到四种聚酰亚胺薄膜,随着固化温度的提高,聚酰亚胺薄膜的表面粗糙度、玻璃化转变温度和亚胺化程度都有所提高。采用波长 355 nm 的紫外脉冲激光,在四种聚酰亚胺薄膜表面成功制备了纳米微条纹结构,观察到微条纹的形成分为孵化期、自增长期和稳定期。随着固化温度的提高,薄膜表面条纹形成的孵化期明显延长。当激光通量大于 98 mJ/cm^2 时,仍能够在固化温度大于 150°C 的薄膜表面得到微条纹结构,并且随着激光通量的增大,LIPSS 周期下降。

参 考 文 献

- 1 A. Slocombe, L. Li. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154**: 617~621
- 2 S. M. Huang, Y. F. Lu, Z. Sun *et al.*. *Surf. & Coat. Tech.*, 2000, **125**: 25~29
- 3 D. C. Emmony, R. P. Howson, L. J. Willis. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**: 598~600
- 4 J. F. Young, J. E. Sipe, J. Preston *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**: 261~263
- 5 M. Csete, Zs Bor. *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **133**: 5~16
- 6 Q. H. Lu, J. Yin, H. J. Xu *et al.*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **72**: 1299~1302
- 7 S. K. Kim, H. T. Kim, J. K. Park. *Polym. J.*, 1998, **30**(3): 229~233
- 8 J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston *et al.*. *Phys. Rev. B*, 1983, **27**: 1141~1152
- 9 H. Hiraoka, M. Sendova. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 563~565
- 10 S. Lazare, J. C. Soullignac, P. Fragnaud. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(10): 624~626