

文章编号: 0258-7025(2007)08-1155-04

# 飞秒激光制备阵列孔金属微滤膜

杨洗陈<sup>1</sup>, 汪刚<sup>1</sup>, 赵友博<sup>2</sup>, 王明伟<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 天津工业大学激光技术研究所, 天津 300160; <sup>2</sup> 南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

**摘要** 选用不锈钢、铜和铝三种金属薄膜作为实验材料, 厚度 10~50  $\mu\text{m}$ 。对不锈钢、铜和铝三种金属薄膜进行飞秒激光加工, 研究了所形成的微纳米孔直径与飞秒激光加工参数的关系。结果表明, 飞秒激光加工的微孔直径随单脉冲能量和脉冲数的平方根的增大而增大。不锈钢薄膜适于飞秒激光制作金属微孔膜, 在 25  $\mu\text{m}$  厚的不锈钢薄膜上制备了大面积阵列微孔, 孔直径为 2.5~10  $\mu\text{m}$ , 孔间距为 10~50  $\mu\text{m}$ 。与传统烧结金属微孔过滤膜比较, 飞秒激光制备阵列微孔金属膜具有膜孔尺寸均匀一致、直通孔形、膜孔尺寸和间距可控等特点, 可获得较高的孔隙率, 有利于提高透过水通量。

**关键词** 激光技术; 微纳加工; 飞秒; 金属膜; 阵列孔

中图分类号 TN 249 文献标识码 A

## Femtosecond Laser Processing of Arrayed Micro Holes of Metal Filtration Membrane

YANG Xi-chen<sup>1</sup>, WANG Gang<sup>1</sup>, ZHAO You-bo<sup>2</sup>, WANG Ming-wei<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Laser Processing Center, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)  
(<sup>2</sup>Modern Optics Institute, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** Three metal membranes of stainless, Al and Cu with thickness of 10~50  $\mu\text{m}$  are selected and processed by femtosecond (fs) laser to fabricate arrayed micro holes. The relationships between micro hole diameter and laser microprocessing parameter have been researched in details. The experimental results of laser drilling of stainless, Cu and Al have been examined. It is shown that the diameters of micro hole are increased with single pulse energy and pulse number. Stainless is available for fs laser micro drilling of metal filtration membrane. The straight arrayed structure micro holes with diameters of 2.5~10  $\mu\text{m}$  and spaces of 10~50  $\mu\text{m}$  have been achieved in stainless of depth of 25  $\mu\text{m}$ . Comparing with traditional sintered metal porous membrane, the fs laser microprocessing metal filtration membrane has some excellences in uniform hole diameter, straight and arrayed hole, adjustable size and space of holes, and it is benefited to increase the hole area rates in the membrane and improve the permeated water flux.

**Key words** laser technique; micro/nano processing; femtosecond; metal membrane; array hole

## 1 引言

在生物制药、啤酒饮料和工业污水处理等领域, 常采用微孔膜进行水质分离过滤<sup>[1,2]</sup>。目前大量应用的微孔分离膜有高分子材料制作的有机膜和采用烧结法制作的陶瓷膜和金属膜。有机膜机械强度低, 寿命短。陶瓷膜具有较高的脆性, 不耐冲击。烧

结金属膜具有较高的强度特性, 但由于材料和烧结工艺的局限, 膜孔尺寸大小不等, 膜孔取向倾斜杂乱分布, 致使它的孔隙率和通透性能较低。本文提出了采用金属薄膜作基材, 利用超短脉冲激光加工形成阵列孔制作金属过滤膜的实验方案。该金属过滤膜不仅具有金属材料较高的强韧性能, 而且阵列分布的直通孔有利于提高金属膜的孔隙率和通透性

收稿日期: 2006-10-27; 收到修改稿日期: 2007-01-26

基金项目: 国家教育部光电信息技术科学重点实验室(2003-2-4)资助项目。

作者简介: 杨洗陈(1941—), 男, 吉林人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光材料相互作用和激光加工理论及应用方面的研究。E-mail: yangxich@126.com

能。近年来超短脉冲激光微加工已成为微纳制造的重要技术之一。激光二极管抽运固体激光器(DPSS)激光微加工系统可以打微孔,但其脉冲宽度处于纳秒量级,加工金属材料会产生较大的热影响区,孔边缘出现熔渣和坚硬的冷凝层,很难制备优良性能的微纳米级的金属膜孔,这是因为金属材料具有很高导热率,声子/电子弛豫时间大多处于皮秒级。只有当激光作用脉宽小于金属中声子/电子弛豫时间,光子能量瞬间被晶格吸收,材料来不及产生热传导而瞬间被气化,才能产生无热激光加工<sup>[3]</sup>。因此,飞秒激光窄脉冲宽度的优点使得其成为微纳米级加工的优良手段。为推进该项技术的应用,从飞秒激光与金属膜相互作用机制到精密打孔技术已开展了诸多研究<sup>[4~7]</sup>。但该项技术仍处于发展阶段。

本文主要针对制作金属过滤膜的要求,选用三种金属(不锈钢、铝和铜)膜材料,开展了飞秒激光加工参数关系实验和面积阵列打微孔实验,探讨飞秒激光微纳加工技术用于制备新型金属过滤膜的可能性。

## 2 实 验

选择铜、铝和不锈钢三种金属薄膜作为实验材料,它们的厚度分别为 12~25  $\mu\text{m}$ , 9~20  $\mu\text{m}$  和 20~50  $\mu\text{m}$ 。为考虑工业应用成本,所有的金属薄膜材料均选用工业级的。

采用美国光谱物理公司生产的钛宝石飞秒激光

系统进行金属膜打微孔实验,它的主要技术参数为:中心波长 800 nm,脉冲重复频率 1000 Hz,脉冲宽度 400 fs~10 ps,单脉冲能量 2 mJ。采用微动平台移动试样,其定位精度为 1  $\mu\text{m}$ 。用光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观测激光微孔的形貌。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 微孔直径与飞秒激光参数的关系

飞秒激光单脉冲能量对三种金属膜(不锈钢、铝、铜)微加工孔径的影响实验曲线分别示于图 1(a)~(c)中。分析可知,单脉冲能量  $E$  与微孔直径  $d$  呈现类抛物线函数关系  $E \propto d^2$ 。这可以根据能量守恒关系作解释:在达到烧蚀阈值条件下,去除微孔材料所需能量等于单脉冲激光能量。令  $E$  为达到烧蚀阈值所需的激光单脉冲能量, $d$  为孔的直径, $h$  为金属薄膜的厚度, $L_p$  为破坏比能

$$E \propto \frac{1}{4} \pi d^2 h L_p, \quad (1)$$

由于  $L_p = L_B + 2L_M$ ,则有

$$d = 2 \left[ \frac{3\alpha E}{\pi(L_B + 2L_M)} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

其中  $\alpha$  为材料吸收率, $L_B$  为材料气化比能, $L_M$  为材料的熔化热比能。对于固定的材料, $\alpha$ , $L_B$  和  $L_M$  都为常数,则可导出孔径  $d$  与激光单脉冲能量  $E$  的简化关系

$$d \propto (3E)^{1/2}. \quad (3)$$

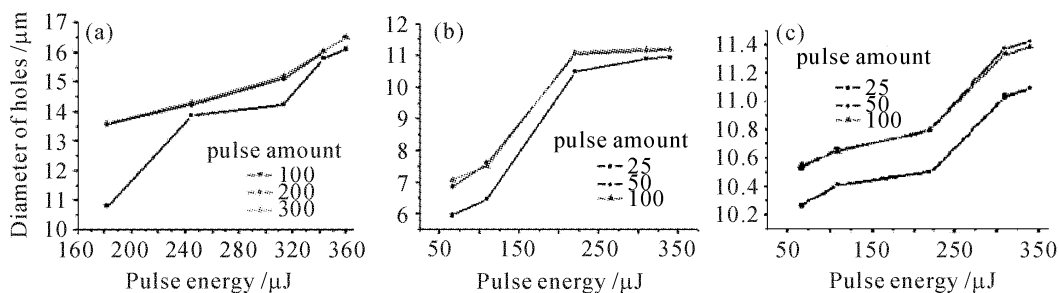


图 1 飞秒激光微加工孔直径与脉冲能量的关系曲线

(a) 不锈钢薄膜, 25  $\mu\text{m}$ ; (b) 铜薄膜, 12  $\mu\text{m}$ ; (c) 铝薄膜, 9  $\mu\text{m}$

Fig. 1 Relationship curves of holes diameter with pulse energy in laser micro processing

(a) stainless, 25  $\mu\text{m}$ ; (b) Cu, 12  $\mu\text{m}$ ; (c) Al, 9  $\mu\text{m}$

图 2(a)~(c)分别是不锈钢、铜和铝三种材料飞秒激光微加工脉冲数对孔径大小的影响曲线。可见,激光脉冲数对孔径大小的影响类似于单脉冲能量对孔径大小的影响,呈现出直径大小随激光脉冲数平方根增大而增大的关系。由此可以推断:开始

阶段,当脉冲能量累计超过材料烧蚀阈值时,微孔形成。进一步增加激光脉冲数,激光能量越来越大;则由(3)式可知,孔径也越来越大。

三种材料激光加工微孔直径与激光脉冲宽度的关系实验曲线分别示于图 3(a)~(c)中。可以看

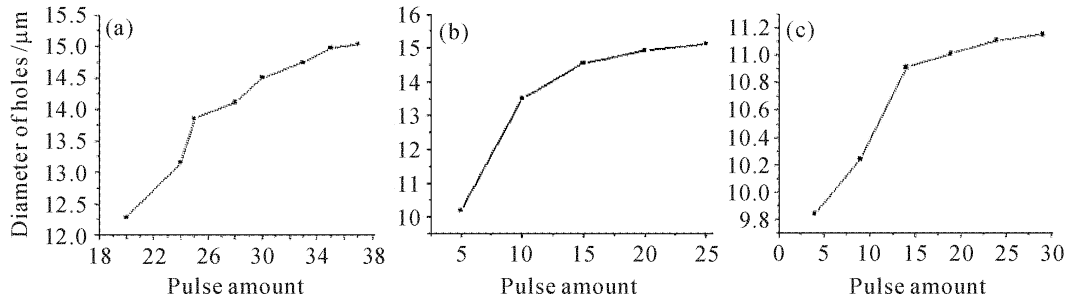


图2 飞秒激光微加工的孔径与脉冲数关系的实验曲线

(a) 不锈钢薄膜, 25 μm, 360 μJ, 50 fs; (b) 铜薄膜, 12 μm, 340 μJ, 50 fs; (c) 铝薄膜, 9 μm, 340 μJ, 50 fs

Fig. 2 Relationship curves between laser pulse amount and diameter of holes

(a) stainless steel, 25 μm, 360 μJ, 50 fs; (b) Cu, 12 μm, 340 μJ, 50 fs; (c) Al, 9 μm, 340 μJ, 50 fs

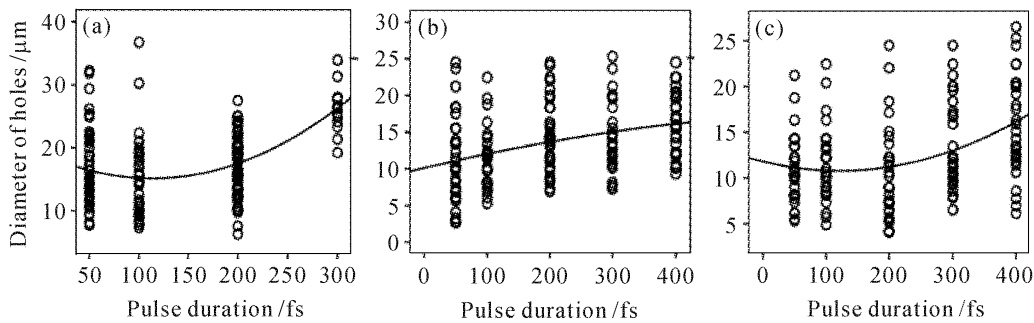


图3 飞秒激光微加工脉宽与孔径关系实验曲线

(a) 不锈钢薄膜; (b) 铜薄膜; (c) 铝薄膜

Fig. 3 Relationship curves between laser pulse duration and diameter of holes

(a) stainless steel; (b) Cu; (c) Al

出,在所选用的激光脉冲宽度区间内,脉宽对孔径大小变化影响很小。因为选用的激光脉宽范围为 50~400 fs,远小于金属材料中声子/电子弛豫时间 2~7 ps;在此飞秒激光脉宽范围内,材料迅速气化,能量无积累,不致引起孔径增大。

### 3.2 金属微孔过滤膜材料的选择

飞秒激光打孔实验发现,材料化学成分对飞秒激光加工性能具有较大的影响。不锈钢、铜和铝三种金属膜相比较,在不锈钢膜上比在铜膜和铝膜上更容易打出高质量的膜孔,得到了与文献[8,9]工作相似的结果。文献[8]详细研究了 Mo, Ni, Cu, Ag, Au 和 Al 等金属膜的烧蚀阈值,测得铝、铜和镍三种金属膜的气化比能  $L_0$  的比值为 35:53:72;达到它们烧蚀阈值所需脉冲数的比值为 32:50:64;表明三者之中镍膜烧蚀阈值最高,铜膜次之,铝膜最低。文献[9]从实验上测得 Pa, Cu 和 Al 三种金属膜的烧蚀阈值分别为 139 MJ/cm<sup>2</sup>, 86 MJ/cm<sup>2</sup> 和 71 MJ/cm<sup>2</sup>;并指出金属膜的烧蚀阈值越高,则越容易控制打孔能量强度,从而使工艺过程越容易控制,越容易打出高精度质量的膜孔。本文实验中选用的不锈钢膜是镍基金属膜,结合文献[8,9]的结果和分

析,故选用不锈钢作为飞秒激光制备微孔过滤膜的材料。

### 3.3 阵列金属微孔过滤膜的结构及性能

采用飞秒激光制备了不锈钢(厚度 25 μm, 脉冲能量 180 μJ, 脉宽 100 fs, 脉冲数 100)和铝(厚度 9 μm, 单脉冲能量 100 μJ, 脉宽 50 fs, 脉冲数 20)大面积阵列微孔膜,其扫描电镜放大形貌分别示于图 4(a)和(b)。从图 4(a)可见,飞秒激光制备的不锈钢阵列孔金属膜具有良好的结构特点:它们都是直通孔,孔边缘明晰,无飞溅无熔渣。孔径尺寸最小可达 2.5 μm,而且孔直径尺寸在 2.5~10 μm 间可调;微孔最小间距可达 10 μm,容易实现 10~50 μm 间距调整,因此可制备出孔隙率高达 65% 的二维阵列分布的膜孔图案。经测试,透水通量达 400 L/(h·cm<sup>2</sup>) × 0.1 MPa (等效透水通量 1 × 10<sup>-4</sup> L/(min·cm<sup>2</sup>·Pa))。采用飞秒激光也可以在铝金属膜上制备出二维阵列直通孔,从图 4(b)可见,孔径 15 μm,孔间距 25 μm,孔径大小和孔间距也是可以调整的。仔细观察图 4(b),可发现膜孔周围出现一些微细条状黑斑,经分析认定是由于打孔工艺参数选择不当产生的飞溅物。

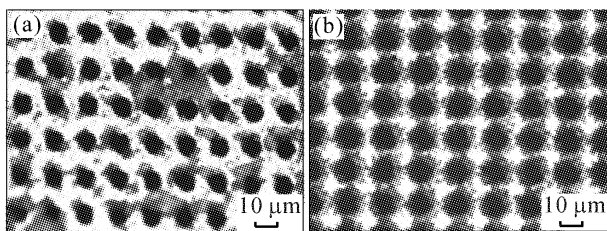


图 4 飞秒激光制备阵列微孔金属膜扫描电镜形貌

(a) 不锈钢, 厚度 25  $\mu\text{m}$ , 孔径 10  $\mu\text{m}$ , 孔间距 20  $\mu\text{m}$ ;

(b) 铝, 厚度 8  $\mu\text{m}$ , 孔径 15  $\mu\text{m}$ , 孔间距 25  $\mu\text{m}$

Fig. 4 SEM morphology of arrayed holes by fs laser microprocessing

(a) stainless, 25  $\mu\text{m}$ , hole diameter 10  $\mu\text{m}$ , hole space 20  $\mu\text{m}$ ;

(b) aluminum, 8  $\mu\text{m}$ , hole diameter 15  $\mu\text{m}$ , hole space 25  $\mu\text{m}$

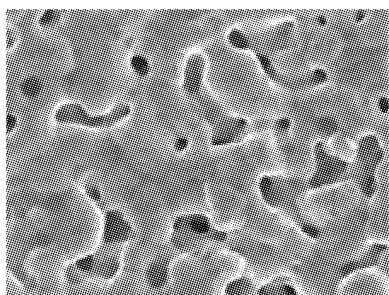


图 5 烧结金属微孔膜扫描电镜形貌

Fig. 5 SEM morphology of a sintered metal porous membrane

图 5 是一种市售烧结金属微孔板的膜孔扫描电镜形貌图案。它的主要性能参数为:等效孔径 2~50  $\mu\text{m}$ , 孔隙率 20%~40%, 透水通量为  $1 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Pa})$ 。可以看出,与常规烧结金属微孔膜相比,飞秒激光制备的微滤膜具有一些独特的分离过滤性能:过滤膜孔形状为直通孔,膜孔尺寸均匀一致,膜孔直径小于烧结金属微孔膜的平均孔径尺寸;孔径大小和孔间距也可以调整。金属膜的孔隙率显著增大,金属过滤膜的透水通量也有成倍提高。

## 4 结 论

1) 飞秒激光单脉冲能量和脉冲数对微加工孔径有很大影响,微孔直径随单脉冲能量或脉冲数的

平方根增大。

2) 不锈钢薄膜适于飞秒激光加工,在不锈钢薄膜上可制备成大面积阵列微孔,孔尺寸 2.5~10  $\mu\text{m}$  可调,孔间距 10~50  $\mu\text{m}$  可调。

3) 飞秒激光制备的不锈钢金属微滤膜,具有膜孔尺寸均匀一致等独特的分离过滤性能,可用于一些要求精确过滤尺寸等场,如精密制药、精细化工等。

## 参 考 文 献

- Li Fayong, Li Yangchu, Kong Ying *et al.*. Status and development of inorganic and inorganic membrane reactors [J]. *Membrane Science and Technology*, 2002, **22**(6):48~53  
李发永,李阳初,孔 瑛等. 无机膜及无机膜反应器研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2002, **22**(6):48~53
- Li Weiyong, Akira Yuasa, Li Fusheng *et al.*. Micro-particle removal using metallic membrane [J]. *China Water & Wastewater*, 2004, **20**(10):1~5  
李伟英,汤浅晶,李富生等. 金属过滤膜去除微粒子的研究 [J]. *中国给水排水*, 2004, **20**(10):1~5
- P. T. Mannion, S. Favre, D. S. Ivanov *et al.*. Experimental investigation of micromachining on metals with pulse durations in the range of the electron-phonon relation time (pico to sub-picosecond) [C]. *Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing*, 2005. 521~526
- Zhao Quanzhong, Qiu Jianrong, Jiang Xiongwei *et al.*. Mechanism and applications of femtosecond laser induced microstructures in metals [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, **41**(6):46~50  
赵全忠,邱建荣,姜雄伟等. 飞秒激光诱导金属功能微结构的机理与应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2004, **41**(6):46~50
- J.-H. Klein-Wiele, J. Bekesi, J. Ihlemann *et al.*. High speed fabrication of periodic nanostructure [C]. *Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing*, 2005. 477~480
- Ni Xiaochang, Wang Qingyue. Finite difference method for thermal analysis of femtosecond-picosecond pulse laser ablation on metal surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3):277~280  
倪晓昌,王清月. 飞秒、皮秒激光烧蚀金属表面的有限差分热分析 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(3):277~280
- M. Baumeister, K. Dickmann. High-speed laser micro-perforation and cold-roll forming-process combination for micro-sieve production [C]. *Proceedings of the Third International WLT-Conference in Manufacturing*, 2005. 465~468
- X. Zhu, A. Yu. Naumov, D. M. Villeneuve *et al.*. Influence of laser parameters and material properties on micro drilling with femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69** (Suppl.):367~371
- K. Venkatakrishnan, B. Tan, N. R. Sivakumar. Sub-micron ablation of metallic thin film by femtosecond pulse laser [J]. *Optics & Laser Technology*, 2002, **34**:575~578