

准分子激光快速诱导聚偏氟乙烯材料导电层的研究

刘 莹 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 采用 KrF 准分子激光直写刻蚀技术在聚偏氟乙烯(PVDF)材料表面引入刻蚀缺陷,利用刻蚀点缺陷和线缺陷的活性中心作用实现了聚偏氟乙烯表面导电层的快速制备。实验结果表明,通过激光刻蚀在该材料表面产生的刻蚀点或刻蚀线均可起到活性中心的作用,轻易地控制导电层的形成,降低了激光改性阈值,低阈值实现了导电层快速制备的目的。通过激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)及扫描电镜(SEM)观察,刻蚀缺陷边缘产生类导电层的二维规整网络微结构,为导电层的初期形式。激光刻蚀过程中的激光热交联反应及激光辐照交联反应的交替作用是聚偏氟乙烯导电层快速产生并大面积形成的主要原因。

关键词 激光技术;准分子激光;直写刻蚀;导电层;聚偏氟乙烯

中图分类号 TN249;TN305.7 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0406002

Rapid Fabrication of Conducting Ploy(Vinylidene Fluoride) Surfaces Using a 248 nm Excimer Laser

Liu Ying Jiang Yijian

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract A rapid fabrication method for conducting poly(vinylidene fluoride) by creating active centre using KrF excimer laser direct etching technique is demonstrated. Study shows that the etching point-defects and line-defects perform active centre function for facilely controlling conducting layer when laser irradiation decreases the laser threshold. The results of laser scanning confocal microscope (LSCM) and scanning electron microscope (SEM), indicate that the 2D net-like microstructures surround the defects are the precursor of conducting layer, which significantly affect the velocity of preparation. The effect of laser thermal cross-linking reaction and laser irradiation cross-linking reaction together contributes to the rapid formation of great conducting layer.

Key words laser technique; excimer laser; direct etching technique; conducting layer; ploy(vinylidene fluoride)

OCIS codes 140.3390; 220.4000; 140.2180; 160.5470

1 引 言

近年来,聚合物导体或半导体材料相关领域的研究已进入蓬勃发展时期^[1~5]。由于聚合物基电子电路、传感器、晶体管等在高新技术领域的潜在应用,各种类型的聚合物导体/半导体材料的开发及制备方法的研究受到广泛的关注^[6~9]。其中采用激光技术制备导电聚合物的研究经过几十年的发展,已取得丰硕成果。例如,1999年,W. K. Roth等^[10]

采用 KrF 激光辐照改良后的聚乙烯,20 个脉冲后其表面的电导率发生永久性变化,导电性能上升到 $10^{-5} \sim 200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间;1991 年 Z. Ball 等^[11]、1993 年 E. Arenholz 等^[12]以及 2000 年 Z. Y. Qin 等^[13]均发现了激光处理后的聚酰亚胺在激光烧蚀阈值附近,表面电导率有明显的提高;2006 至 2009 年间,本课题组采用 KrF 激光辐照技术制备出导电聚偏氟乙烯(PVDF)材料,发现不同激光能量密度

收稿日期: 2010-09-20; **收到修改稿日期**: 2010-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(10974009)资助课题。

作者简介: 刘 莹(1981—),女,博士研究生,主要从事激光辐照聚合物效应方面的研究。

E-mail: risiying@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事激光制备新材料、激光光散射、激光技术与材料研究结合等方面的研究。E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn(通信联系人)

下,一定激光脉冲个数累积后其表面电导率可从 $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高 12 个数量级到 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,该结果打破了以共轭 π 体系为主的传统导电聚合物类型^[4,14]。但是分析这些研究成果可知,材料表面电学性能的突变不仅需要激光能量密度达到一定阈值,还需要一定数量的激光脉冲个数累积才可实现,这一点严重地制约着各种导电聚合物材料的激光制备改性的速度。同时,从激光制备导电聚偏乙烯材料实验过程中发现,导电层始终是从激光辐照区域的任意某点(将该起点命名为“活性中心”)开始,随着激光光子的不断作用,向周边区域扩展后形成。导电层出现的时间及位置的任意性,使其可控操作性极弱。如果这些关键问题能够解决,导电聚偏氟乙烯材料在高新技术领域的潜在应用将进一步扩大,也可为其他导电聚合物材料激光制备提供理论支持和实验依据。

因此,本文提出材料表面缺陷形成改性起点的假设,采用 KrF 准分子激光直写技术在聚偏氟乙烯表面上引入刻蚀点或刻蚀线(统称为“刻蚀缺陷”)作为活性中心,从而实现 PVDF 表面导电层的快速及可控制备。

2 实验

PVDF 材料由锦州科信电子材料有限公司提供,材料的厚度为 $500 \mu\text{m}$,横向尺寸为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 。其化学式为 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$,分子结构规整,碳主链呈锯齿形向两侧无限延伸,氢原子和氟原子相互排斥交替地包裹在碳长链两侧^[15,16]。实验前,样品均经过超声波清洗、烘干。

实验采用德国 Lambda Physik 公司制造的 LPX305iF 型准分子激光器,激光波长为 248 nm ,脉宽为 20 ns ,最大脉冲能量为 1.2 J ,平均输出功率为 60 W ,激光输出能量 E 范围为 $200 \sim 700 \text{ mJ}$,重复频率 F 为 $1 \sim 50 \text{ Hz}$ 。在准分子激光直写光路系统中,激光光束经过几级反射镜的反射后,将光路中掩模板上的图案经物镜缩小 10 倍后成像在样品表面。刻蚀缺陷的图案成像特征可通过激光参数、掩膜图案及三维工作台的速度调节。刻蚀后的样品在准分子激光辐照光学系统中进行改性操作,通过改变激光输出能量和辐照面积,获得样品表面能量密度 E_d 调节范围为 $20 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ 。另外,系统中激光光束经过两组 9×9 透镜阵列后,保证在样品表面获得较均匀的能量分布。所有实验均在室温空气环境中进行。

各样品的表面形貌特征通过激光扫描共聚焦显微镜(LSCM, OLS-3100, Olympus)和扫描电镜(SEM, FEI Quanta 200)进行检测。采用 SB100A/1 四探针导体/半导体电阻率测量仪对辐照改性后的 PVDF 进行表面电导率(σ)的测量。

3 结果与讨论

图 1 是激光输出能量为 300 mJ , F 分别为 10 Hz 和 4 Hz 时,通过激光扫描共聚焦显微镜看到的 PVDF 材料表面上随激光脉冲个数 N 的增加所形成的刻蚀点缺陷结果,点缺陷直径约为 0.6 mm 。从图 1(a)可知, N 从 1 增加到 300 过程中,除点缺陷的形貌基本保持不变外,当在 $N=10$ 时,缺陷周围隐约出现白色圆环结构,而且这种结构随 N 增加是一直存在且会变得更加明显。另外,这一现象在 $F=4 \text{ Hz}$ 时也被观察到,如图 1(b)所示: N 在 $10 \sim 250$ 之间时,白色环状结构从出现逐渐变得清晰可见。下面以 $F=4 \text{ Hz}$, $N=100$ 时为例,从其边缘逐步放大图[图 1(c)和(d)]中发现,该白色环状结构是由规整的、具有一定方向性的三维网状结构单元重复组成,并以开放式环绕在点缺陷周围。值得注意的是这两种情况在刻蚀初期($N < 10$ 时)是不存在的。以上结果表明,该白色环状结构是激光光子与材料相互累积作用后的产物,普遍地存在于刻蚀点缺陷边缘。

为了验证刻蚀点缺陷在激光诱导聚偏氟乙烯材料导电层上的作用,在 PVDF 材料表面刻蚀 9 个点缺陷,并将其排成 3×3 阵列后,在 $E_d=92 \text{ mJ/cm}^2$, $F=1 \text{ Hz}$ 条件下进行激光辐照改性实验。刻蚀点缺陷(直径为 0.24 mm)的激光制备参数为 $E=300 \text{ mJ}$, $F=4 \text{ Hz}$ 和每个点均为 $N=100$ 。PVDF 表面的激光刻蚀与改性结果如图 2 所示:图 2(a)是当 $N=30$ 时,在激光辐照区域 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 内形成了以刻蚀区域为中心的改性层,该改性层的 σ 由四探针测量为 $8.64 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;图 2(b)和(c)是其中一个刻蚀点缺陷辐照前的扫描电镜图,缺陷周围的三维网状结构清晰可见,且它的形成与刻蚀点缺陷尺寸无关;改性过程中,观察到导电层从该点阵列出发并向周边扩展,导电层的微观结构从扫描电镜图 2(d)可知,同为三维网状结构^[17]。因此说明,首先在缺陷周围观察到的 2D 网状结构是导电层的初期形式,它是由于缺陷周边 PVDF 材料吸收了激光刻蚀过程中产生的剩余热量后,重排、塑化、发生热交联反应的结果^[18~20];随后在激光辐照过程

中, PVDF 继续吸收激光光子能量, 导电层从其开放式的初期形式处开始产生并不断地向四周扩展后形

成, 此过程以激光辐照交联反应为主^[20~22]。

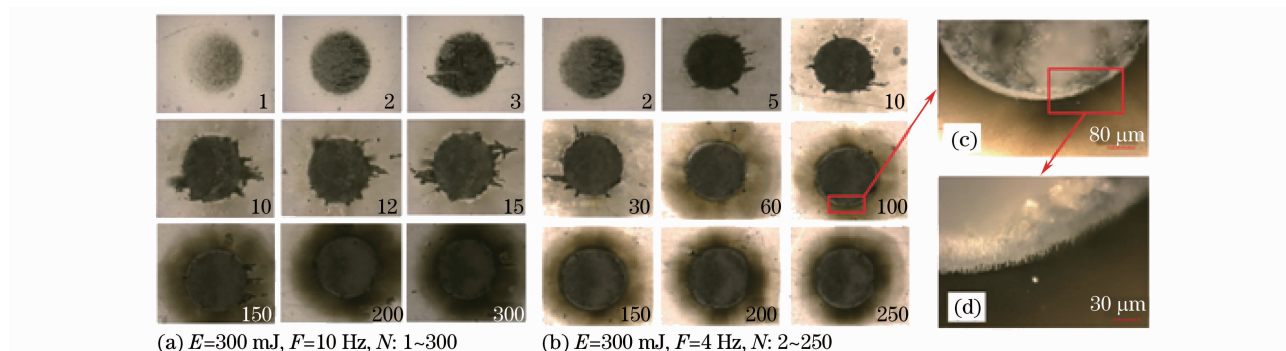


图1 $E=300$ mJ, F 分别为(a)10 Hz 和(b)4 Hz 时, PVDF 表面上点缺陷随 N 变化的激光扫描共聚焦显微照片, 点缺陷的直径约 0.6 mm。(c)和(d)分别是 $F=4$ Hz, $N=100$ 时, 缺陷边缘的逐步放大图

Fig.1 Effect of etching point-defects on PVDF surfaces at 300 mJ, (a) 10 Hz and (b) 4 Hz by the increase of laser shots, and the diameter of point-defect is 0.6 mm. (c) and (d) are the detail with enlarged scale of the edge of the sample at 4 Hz, 100 pulses. They are all investigated by LSCM

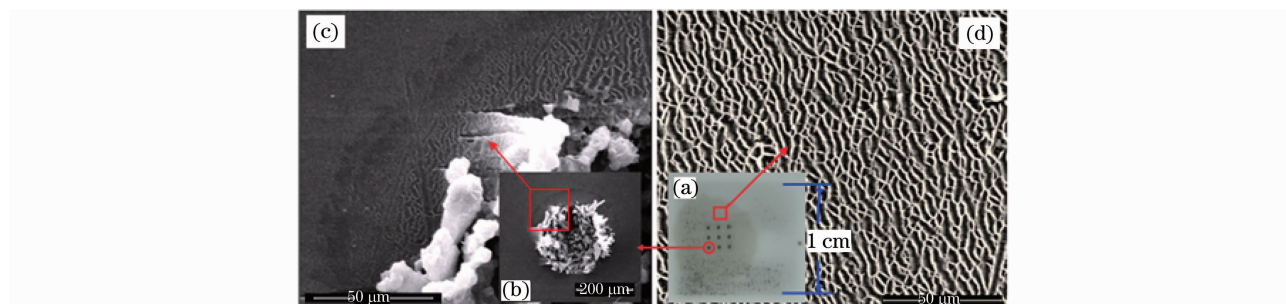


图2 (a)添加 3×3 点缺陷阵列的 PVDF 样品在 30 个激光脉冲作用后的光学图像;(b),(c)其中一个点缺陷的放大 SEM 图;(d)PVDF 表面导电层的微观结构 SEM 照片

Fig.2 (a) Optical image of 3×3 etching point-defects after 30 pulses modification; (b), (c) detail SEM images of one point-defect; (d) SEM image of conducting layer

对不同激光刻蚀速度 v 下产生的刻蚀线缺陷进行实验, 激光刻蚀参数为 $E=300$ mJ, $F=4$ Hz 及直径为 4 mm 的圆形掩膜, v 为 2, 6, 12, 20 mm/min 的结果如图 3(a)~(d)所示, $v=10$ mm/min 的结果如图 4(b)所示。除观察到 PVDF 材料在刻蚀区域内有明显的剥离脱落现象外, 刻蚀速度较低 ($v \leq 10$ mm/min) 时, 线缺陷两侧出现有一定方向性网状波纹结构, 且速度越低, 波纹结构越明显, 向外延伸的范围越宽; 随刻蚀速度的变快, 该结构消失, 激光刻蚀过程几乎对线缺陷周边材料不产生任何影响。这说明该结构的产生与激光的刻蚀速度有着直接关系: 激光刻蚀速度低, 激光刻蚀过程中产生的剩余热量多, 波纹结构出现的几率就越高, 影响材料范围就越广, 反之亦然。因此, 有效地控制刻蚀速度, 才能保证网状波纹结构的出现。

接下来, 直接对不同 E 下所形成的线缺陷进行实验, 实验结果如图 4(a)~(d)所示。其中 $F=$

4 Hz, $v=10$ mm/min, 直径 3 mm 圆形掩膜, 激光输出能量分别为 400, 300, 250 和 200 mJ。由图可知, 当 $E \geq 300$ mJ 时, 线缺陷的两侧也极易出现网状波纹结构, 且影响范围随 E 的增大而增大; 而当 $E < 300$ mJ 时, 缺陷周边材料的表面状态与刻蚀速度较大时保持一致, 几乎不受影响。这说明激光的输出能量可有效地控制网状波纹结构的出现, 激光输出能量越高, 必然产生的剩余热量就越多, 网状波纹结构出现的几率越大。因此, 为了在线缺陷两侧产生波纹结构, 激光能量和刻蚀速度的组合方式应为较大的输出能量配较小的刻蚀速度; 若 $v > 10$ mm/min, E 必须设置大于 300 mJ 为佳。

基于以上结果, 选择刻蚀参数为 $E=300$ mJ, $v=2$ mm/min 时, 在 PVDF 表面制备长为 3 mm 的刻蚀线, 对其刻蚀后的样品在激光能量密度为 62 mJ/cm² 条件下进行进一步改性实验, 实验结果如图 5 所示。激光辐照过程中发现, 一旦激光能量

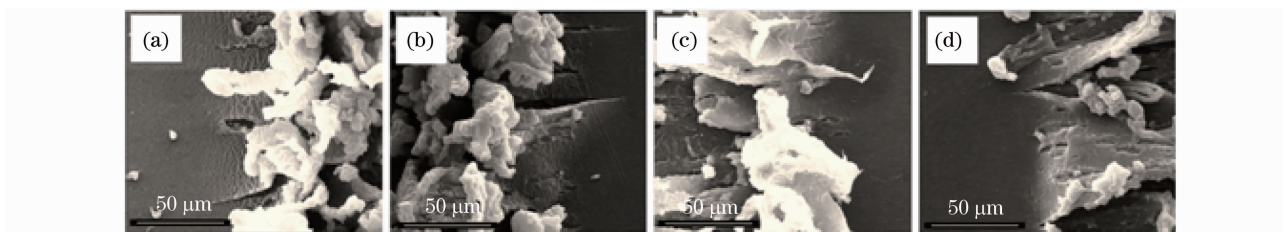


图 3 不同速度下线缺陷的 SEM 图。刻蚀速度是(a)2,(b)6,(c)12 和(d)20 mm/min

Fig. 3 SEM images of etching line-defects under (a)2, (b)6, (c)12 and (d)20 mm/min, respectively

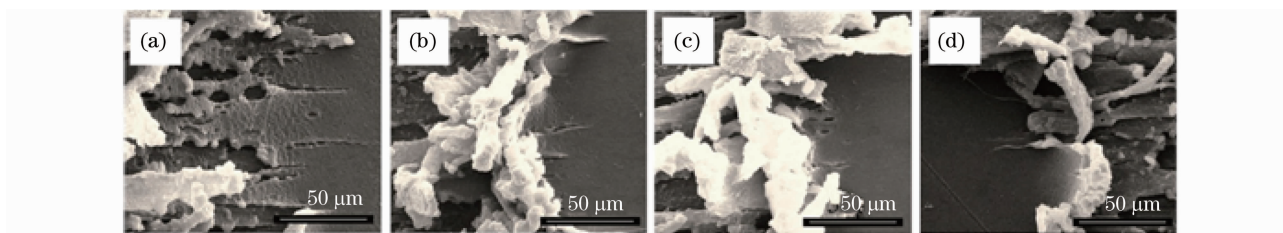


图 4 不同激光输出能量下线缺陷的 SEM 图。激光输出能量是(a)400,(b)300,(c)250 和(d)200 mJ

Fig. 4 SEM images of etching line-defects under (a)400, (b)300, (c)250 and (d)200 mJ, respectively

辐照到 PVDF 表面时,导电层直接从刻蚀线缺陷周边开始快速产生,降低了激光改性能量阈值,有效地提高制备速度;从图 5(a)到图 5(c),随着 N 由 5 个增加到 25 个,导电层以线缺陷为中心逐步向周边材料扩展后形成;导电层的 σ 通过四探针方法测量为 $1.20 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该结果再次证明了刻蚀过程中在线缺陷两侧形成的波纹结构也是导电层的初期形式,它的存在是改性过程中导电层可快速形成的主要原因。

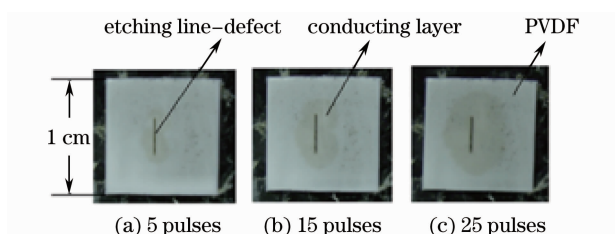


图 5 添加线缺陷后,PVDF 表面导电层形成过程图

Fig. 5 Optical images of the conducting layer formation on PVDF surfaces

4 结 论

从材料表面缺陷形成导电层活性中心的假设出发,采用 KrF 准分子激光刻蚀技术在 PVDF 表面添加刻蚀点缺陷和线缺陷,通过实验证明刻蚀缺陷可以作为活性中心实现导电聚偏氟乙烯导电层的快速制备。对不同重复频率和脉冲个数下所形成的点缺陷,以及不同刻蚀速度和激光输出能量下形成的线缺陷进行分析发现:当刻蚀缺陷周边 PVDF 材料吸收足够的热量后,随即发生塑化、重排,最终形成具

有规整 2D 微结构的导电层初期形式,是激光改性过程中导电层可快速形成的主要原因。导电层初期形式的产生和制备降低了激光辐照改性制备材料中激光阈值的存在,有效地提高了制备速度,使进一步实现导电层图案化制备成为可能。

参 考 文 献

- 1 R. Gangopadhyay, A. De. Conducting polymer nanocomposites: A brief overview[J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(3): 608~622
- 2 G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes *et al.*. Operating characteristics of a semiconducting polymer pumped by a microchip laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(3): 313~315
- 3 Yang Yajie, Jiang Yadong, Xu Jianhua. Preparation and properties of conducting polymeric ultrathin films[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, **23**(4): 484~488
杨亚杰, 蒋亚东, 徐建华. 导电聚合物超薄膜的制备及性能表征[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(4): 484~488
- 4 Y. L. Ji, Y. J. Jiang. Increasing the electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride) by KrF excimer laser irradiation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(22): 221103
- 5 Xing Xiaobo, Cai Jiye, Wang Yuqing *et al.*. Polymer nanofiber based microphotonic devices and applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(10): 100601
邢晓波, 蔡继业, 王宇清 等. 基于聚合物纳米光纤的微光子学器件及其应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(10): 100601
- 6 V. Bajpai, P. G. He, L. M. Dai. Conducting-polymer microcontainers; Controlled syntheses and potential applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(2): 145~151
- 7 J. R. Tumbleston, D. H. Ko, E. T. Samulski *et al.*. Absorption and quasiguided mode analysis of organic solar cells with photonic crystal photoactive layers [J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(9): 7670~7681
- 8 H. D. Tran, D. Li, R. B. Kaner. One-dimensional conducting polymer nanostructures: bulk synthesis and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(14-15): 1487~1499
- 9 Wen Changli, Ji Jiarong, Dou Wenhua *et al.*. Polymer material for optical waveguide used in integrated circuit [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(7): 35~40

- 温昌礼, 季家谔, 窦文华等. 集成电路用聚合物光波导材料[J]. 激光与光电子学进展, 2009, **46**(7): 35~40
- 10 W. K. Roth, V. I. Krinichnyi, M. Schrodner *et al.*. Electronic properties of laser modified poly (bis-alkylthio-acetylene) [J]. *Synthetic Met.*, 1999, **101**(1-3): 832~833
- 11 Z. Ball, H. M. Phillips, D. L. Callahan *et al.*. Percolative metal-insulator-transition in excimer-laser irradiated polyimide [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**(15): 2099~2102
- 12 E. Arenholz, J. Heitz, M. Wagner *et al.*. Laser-induced surface modification and structure formation of polymers [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, **69**(1-4): 16~19
- 13 Z. Y. Qin, X. Y. Huang, D. K. Wang *et al.*. Formation of conducting layers on excimer-laser-irradiated polyimide film surfaces[J]. *Surf. Interface Anal.*, 2000, **29**(8): 514~518
- 14 Liu Ying, Jiang Yijian. Preparation of high-grade electrical conductivity on polyvinylidene fluoride films by KrF excimer laser irradiation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1122~1126
刘莹, 蒋毅坚. 激光辐照制备高导电聚偏氟乙烯聚合物的研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(4): 1122~1126
- 15 S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee *et al.*. An electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(23): 2027~2032
- 16 Zhang Junying, Wang Qinghai, Ji Kejian *et al.*. Research on the process of PVDF crystallizing[J]. *New Chem. Mater.*, 2009, **37**(6): 112~114
张军英, 王清海, 冀克俭等. 聚偏氟乙烯结晶过程的研究[J]. 化工新型材料, 2009, **37**(6): 112~114
- 17 N. Bituryn, E. Arenholz, N. Arnold *et al.*. Laser-induced structure formation on stretched polymer foils[J]. *Phys. Rev. E*, 2007, **75**(4): 041603
- 18 Y. Lzumi, S. Kawanishi, S. Hara *et al.*. Irradiation effects of excimer laser light on poly(vinylidene fluoride) (PVdF) film[J]. *B. Chem. Soc. Jap.*, 1998, **71**(11): 2721~2725
- 19 Zhang Lin, Lou Qihong, Wei Yunrong *et al.*. Copparison of etching characteristics of polymers by 193 nm and 308 nm excimer laser radiation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(1): 25~28
章琳, 楼祺洪, 魏运荣等. 193 nm 和 308 nm 准分子激光对聚合物刻蚀特性的比较[J]. 中国激光, 2002, **A29**(1): 25~28
- 20 Fu Bo, Zhang Cuijuan, Luo Fei *et al.*. Studies on pulsed laser induced damage of silicon on insulator material[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1413~1417
付博, 张翠娟, 罗飞等. 脉冲激光对绝缘体上硅材料的损失机理研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(5): 1413~1417
- 21 J. E. A. Pedder, A. S. Holmes, P. E. Dyer. Improved model for the angular dependence of excimer laser ablation rates in polymer materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(17): 174105
- 22 T. Tada, H. Masuhara. Nanometer-nanosecond dynamics in laser-induced expansion/contraction and ablation of polymer films [J]. *J. India Chem. Soc.*, 2010, **87**(1): 65~83
- 22 Liu Aihua, Zhang Yunhai, Man Baoyuan. Surface modification and ablation of polytetrafluorethylene by excimer laser irradiation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1073~1077
刘爱华, 张运海, 满宝元. 聚四氟乙烯材料表面激光改性与刻蚀[J]. 光学学报, 2006, **26**(7): 1073~1077