

准分子激光技术实现聚偏氟乙烯表面 导电图形化研究

刘 莹 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 设计了采用准分子激光技术实现聚偏氟乙烯(PVDF)表面导电层图形化的制备方案。根据刻蚀缺陷为导电层活性中心的结论,利用刻蚀线构造图形控制导电层的扩展路径,再在光学掩模的协助下对导电层扩展外形进行限制,实现了PVDF表面多种导电图形的制备。实验结果表明,刻蚀缺陷不仅起到活性中心的作用,同时对导电区域进行了有效分割;掩模起到了对激光辐照区域限制的作用,进而实现了对导电层生长区域外形的控制。采用扫描电镜沿导电层的扩展方向对不同位置的导电层的微观形貌进行观察,提出导电层的形成扩展机理。为PVDF基电子器件的开发提供可能,为各种类型导电高分子聚合物材料表面快速图形化制备提供技术指导和实验基础。

关键词 准分子激光;导电层图形化;聚偏氟乙烯;直写刻蚀

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0903001

Patterned Organic Semiconductor Poly (Vinylidene Fluoride) Surfaces Using KrF Excimer Laser Treatment

Liu Ying Jiang Yijian

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

Abstract We describe a novel procedure for fabricating conductive patterns on polyvinylidene fluoride (PVDF) substrates using KrF excimer laser treatment. Based on the etching defects which act active centre for conducting layer, the outline of the patterns formed by etching lines is created on PVDF surfaces via a 248 nm excimer laser direct-writing optical system; the semi-conducting layer can be induced along the selective direction, so that various patterned conductive surface is obtained via 248 nm laser irradiation. The results show that the etching defects not only play the active centres but also effectively separate the conducting layer; using the mask to limit the area of laser irradiation so that it controls the outline of conducting layer. Formation mechanism for conducting layer is proposed by the SEM results at different positions of conducting layer along its spreading direction. The paper will be possible to provide guidance for the conducting PVDF based electronic devices, and patterning other conducting polymer by laser techniques.

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

OCIS codes 140.3390; 220.4000; 140.2180; 160.5470

1 引 言

高分子聚合物材料可以是绝缘体、半导体、导体和超导体。高分子聚合物按照其表面电导率(σ)可划分为导电材料($\sigma > 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、抗静电材料($10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} < \sigma < 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)和绝缘材

料($\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[1~3]。到目前为止,导电高分子聚合物的制备方法有多种多样^[4~6],其中针对共轭型导电高分子材料表面图形化的研究也蓬勃发展,包括光刻、物理化学沉积、印刷等都被广泛地应用^[7~11]。近年来,本课题组发表了关于采用

收稿日期:2011-04-15; 收到修改稿日期:2011-05-11

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、激光光散射研究,特色为激光技术与材料研究相结合。E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn(通信联系人)

KrF 激光辐照技术制备出高导电活性聚偏氟乙烯 (PVDF) 材料, 及准分子激光快速诱导 PVDF 导电层的研究结果^[12,13]。这些研究结果不仅打破了以共轭 π 体系为主的导电聚合物类型, 同时提出了激光快速制备导电聚合物的方法, 实现了无时限的制备目标。在快速诱导 PVDF 导电层的研究结果基础上, 如果能不仅对导电层产生的时间和位置进行控制, 也能同时对导电层的扩展路径及外形进行控制, 则有望实现 PVDF 导电层图形化制备目标。该研究结果应用到高新技术领域, 如高分子聚合物微电子电路、传感器和半导体晶体管等方面将成为新的生长点^[14~16]。本文的研究内容将讨论 3 个问题: 1) 实现对导电层扩展方式的控制; 2) 开发一项用于复杂导电图的图形制备方法; 3) 揭示 PVDF 表面导电层形成扩展机理。

2 激光技术实现 PVDF 导电层图形化技术方案

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, 激光输出能量范围为 200~700 mJ, 重复频率为 1~50 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、掩模图案及

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调节范围为 20~400 mJ/cm²。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 进行表面电导率的测量。

实验中的 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 μm , 其化学式为 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ 。实验前, 样品均经超声波清洗、烘干后使用。由于金属材料对 248 nm 激光的吸收率较弱, 铝金属将作为主要掩模材料使用。

具体实验设计方案如图 1 所示。(a) 为利用准分子激光直写刻蚀系统在 PVDF 表面上形成的刻蚀缺陷构造所需图案; (b) 为根据图案要求制备金属掩模, 将样品与掩模进行组装。利用刻蚀缺陷在激光辐照改性过程中起活性中心作用的同时, 采用掩模控制改性层的生长方向。值得注意的是, 掩模与刻蚀后的样品进行配合时, 必须保证刻蚀缺陷暴露在激光辐照范围内以达到其起活性中心的目的; (c) 为采用激光辐照系统对组装后的样品进行改性, 完成导电层图形化制备。改性层的电导率可通过调节激光辐照过程中激光输出能量和脉冲个数进行控制。

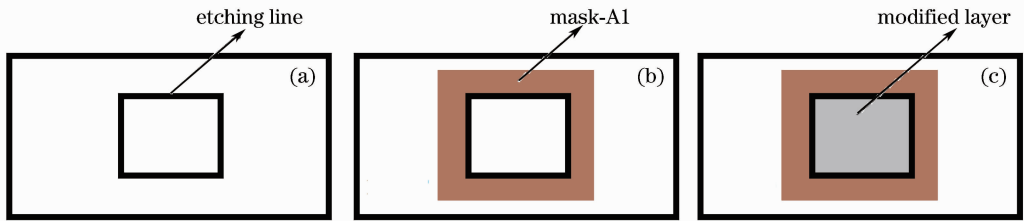


图 1 PVDF 表面导电层图形化制备流程。(a) 构造缺陷; (b) 样品与掩模组装; (c) 激光改性

Fig. 1 Fabrication process of conductive pattern on PVDF surface

(a) Form the defects; (b) assembled sample; (c) laser modification

2.1 简单导电图形激光制备技术

为了证明上述方案的可行性, 首先尝试进行了简单正方形导电图形的制备, 实验结果如图 2 所示。制备过程为: 首先通过准分子激光刻蚀系统在厚为 0.5 mm 的 PVDF 表面刻蚀形成规整的正方形, 激光加工参数为: 能量 300 mJ, 重复频率 4 Hz, 工作台运动速度为 10 mm/min, 获得的正方形边长为 5 mm, 刻蚀线宽约为 0.20 mm; 接着, 根据所制备出

的刻蚀图案, 采用三倍频 Nd:YAG 激光制备光学掩模, 正方形掩模的边长范围需精确到 5~5.20 mm 范围内, 目的是保证改性过程中对活性中心的需求。组装后的样品在激光能量密度为 100 mJ/cm², 重复频率为 4 Hz 的条件下进行激光辐照改性。当准分子激光作用约 10 个脉冲后 [图 2(a)], 均匀的改性层如实验方案所设计的从刻蚀缺陷处开始产生, 并随脉冲个数的增加不断地向辐照区域扩展; 图 2(b) 和

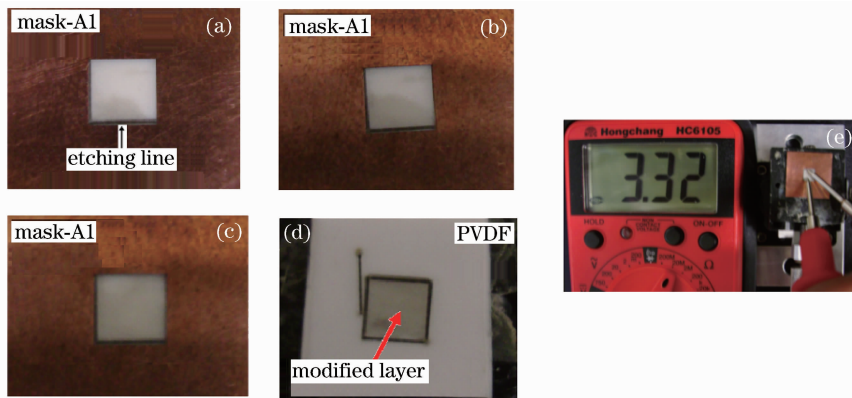


图2 PVDF表面正方形导电图形演变过程图,激光脉冲数为

(a) 10; (b) 20; (c) 40; (d) 50; (e)为电阻测试结果

Fig. 2 Evolution of the square-like conducting layer on PVDF surface when the number of pulse is

(a) 10; (b) 20; (c) 40; (d) 50 and (e) test for electrical property

图2(c)分别是激光作用约20个脉冲和40个脉冲后PVDF的表面状态;激光作用约50个脉冲后,去掉铝掩模在PVDF表面获得的规整的正方形导电图形,如图2(d)所示;另外,从图2(d)中发现,正方形外侧的一条刻蚀线在掩模的保护下,在其周围并未出现改性层。激光作用约20个脉冲(约5 s)后,改性层快速扩展达到图形面积的50%左右,50个脉冲(约13 s)后,完整的正方形导电图形制备完成。采用普通万用表电阻档位(量程20 M Ω)对PVDF改性表面进行导通性初步测量,指示性测量值为3.32 M Ω ,电学导通性效果良好[图2(e)],随后,采用四探针测量对其电导率约为 $1.22 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。以上这些结果说明,激光技术实现了在PVDF表面简单导电图形的制备;刻蚀缺陷在激光诱导改性层过程中起到活性中心的作用,是导电层快速产生的前提条件,而激光辐照操作是导电层产生的必要条件;改性层起始于刻蚀缺陷,同时也终止于它们;清晰地观察到在金属掩模所限制的辐照区域内生成改性导电层,掩模有效地起到了控制导电层扩展范围的作用。

2.2 多种复杂导电图形的激光制备技术

结合以上研究结果,进行了复杂导电图形制备实验。以“迷宫”式导电图形制备为例,实验结果如图3所示。激光辐照前,在PVDF表面用刻蚀线构造形成“迷宫”式图案,刻蚀线的激光制备参数为能量300 mJ,重复频率4 Hz,直写速度为6 mm/min,刻蚀线宽约为0.24 mm,相邻线之间距离为2 mm,如图3(a)所示。组装掩模后的样品在激光能量密度为100 mJ/cm 2 条件下进行激光辐照改性。实验中发现,激光一旦与PVDF表面接触,改性层立即从不同位置刻蚀缺陷处同时产生,并随脉冲个数的

增加不断扩展,当激光辐照作用150个脉冲(约37.5 s)后,迅速产生的改性层覆盖辐照区域面积的20%以上,如图3(b)所示。随脉冲个数的增加,除已诱导产生的导电层继续扩展外,又不断地从各活性中心处产生新的导电层[图3(c)]。当脉冲个数增加到350个后[图3(d)],已存在和新产生的导电层基本上完成连接并覆盖整个辐照区域。采用普通万用表电阻档位(量程20 M Ω)对PVDF改性表面的最远两点进行导通性初步测量,指示性测量值为3.6 M Ω ,电学导通性效果良好,如图3(g)所示。从最后除去掩模的样品[图3(f)]中可清楚地观察到:在激光辐照范围内,不导通的刻蚀线有效地将导电区域按所设计路径分割开,但在整体上仍保持电学导通;掩模把在样品表面有效划分为辐照区域和不辐照区域,并获得所需要的导通和绝缘物理性能;准分子激光刻蚀技术、光学掩模的应用及激光辐照改性技术相结合,实现了PVDF表面较复杂导电图形的制备。另外,由于PVDF本身是一种塑料,塑料的最大特点之一为柔韧性,因此在PVDF表面构造的导电图形可随材料本身进行弯曲,进一步扩大了新一代柔性导电高分子聚合物的应用范围,如图4(a)和(b)所示

接着,采用相同的方案尝试进行“电路式”导电图形的制备,实验结果如图5所示。制备过程如下:同样采用厚度为0.5 mm的PVDF材料,经超声波清洗后,在其表面构造刻蚀一个具有闭合回路式的导电图形,刻蚀线宽约为0.2 mm,激光制备参数为能量300 mJ,重复频率4 Hz和工作台运动速度30 mm/min。然后,将三倍频Nd:YAG激光制备的铝制光学掩模与刻蚀后的样品进行配合,配合后效

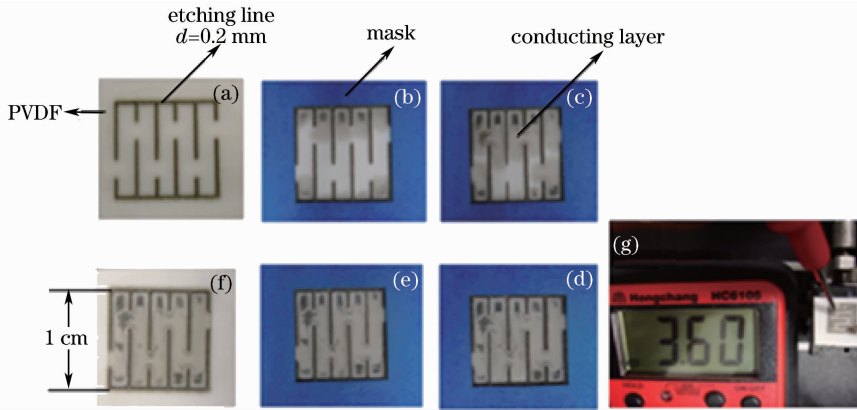


图 3 PVDF 表面“迷宫式”导电图形随脉冲个数(a) 0;(b) 150;(c) 250;(d) 350;(e) 400 的形成过程以及(f)去除掩模后的样品和(g)电阻测试结果

Fig. 3 Optical images of fabricating a maze electronic pattern on PVDF substrate with different number of laser shots in (a) 0; (b) 150; (c) 250; (d) 350; (e) 400 and (f) sample removing mask, (g) test for electrical property

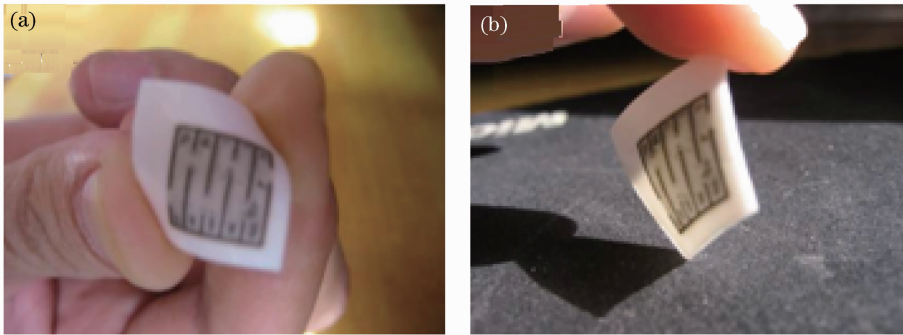


图 4 激光制备图形化后的 PVDF

Fig. 4 Patterned PVDF material after laser irradiation

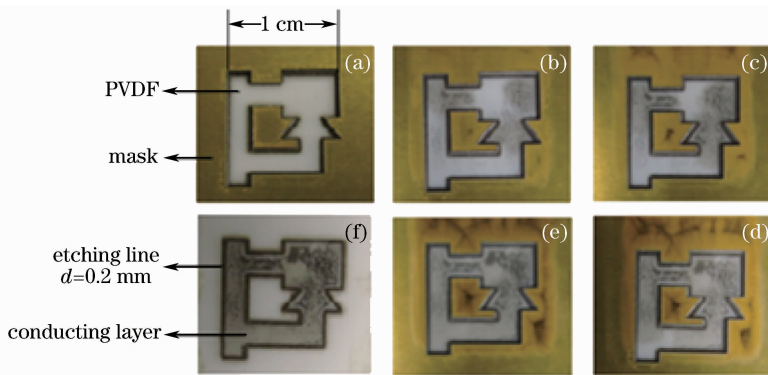


图 5 PVDF 表面“电路式”导电图形随脉冲个数(a) 0;(b) 100;(c) 200;(d) 300;(e) 400 的形成过程以及(f)去除掩模后的样品

Fig. 5 Optical images of fabricating a circuit electronic pattern on PVDF substrate with different number of laser shots in (a) 0; (b) 100; (c) 200; (d) 300; (e) 400 and (f) sample removing mask

果如图 5(a)所示,从图中可清楚地观察到在掩模边界上黑色刻蚀线构成的图形轮廓。样品在激光能量密度 $110 \text{ mJ}/\text{cm}^2$,重复频率 4 Hz 条件下进行改性操作。激光作用100个脉冲[图 5(b)]后, PVDF 表面在不同刻蚀缺陷位置出现改性层,随着激光脉冲个数继续增加,激光与 PVDF 表面相互作用,改性区

域不断扩大并覆盖所有白色部分,此时的激光脉冲个数为400个(约为100 s),如图 5(e)所示,其表面电导率通过四探针测量结果为 $4.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。从实验效果来看,实现了具有闭合回路式电路导电图形的制备,但诱导产生的导电层并不均匀,从辐照初期开始就可观察到颗粒的黑色物质析出,并随

激光的连续作用,略有所增加。该现象与激光光能分配不均匀和输出能量较高有关。该物质的存在极大程度地影响改性层的功能,因此制备过程中应通过调节光路和激光输出能量等方式尽可能避免。

3 激光诱导 PVDF 表面导电层形成过程分析

为了确定 PVDF 表面导电层的形成过程,沿导电层的扩展方向对不同位置的改性层进行微观结构扫描电镜观察,典型的观察结果如图 6 所示。激光辐照改性过程中,改性层从缺陷处产生并随脉冲个数增加不断扩展,扩展路径从图 6(a)所示范围,经由图 6(b)处,到达图 6(c)处,最后将扩展到母材表面图 6(d)处。与光滑平整的 PVDF 原材料表面[图 6(d)]相比,改性层具有明显的网状微观结构,但每处所对应区域内的重复单元线宽各不同,沿着改性层扩展方向,网状微结构的重复单元线宽呈现出由大变小的趋势。

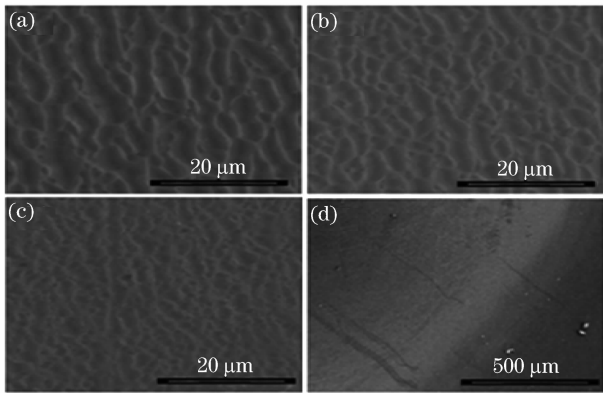


图 6 导电层沿扩展方向上不同位置的 SEM 照片
Fig. 6 SEM results of conducting layer at different points along spreading direction

根据扫描电镜所观察结果,推测导电层形成机理如图 7 所示。图 7(a)为激光辐照改性初期,导电层迅速从活性中心缺陷处出现,形成具有一定重复单元的网状微观结构;(b)为随着激光的不断作用,在已生成的改性层的区域中,部分结构单元断裂、合并形成线宽较大的重复单元,保持着类似网状结构;(c)为与此同时,激光辐照效应诱导产生的新改性层从各个活性点处向母材的方向继续结合;(d)为改性层扩展的过程中,一端在原有结构基础上不断地分裂,另一端在不断结合中生长;(e)为再扩展的结果是使网状结构不断地向前推进的同时,表面上获得裂解程度各不相同的微观结构。因此,准分子激光直写刻蚀所产生的刻蚀缺陷可为导电层的生成提供

活性中心的同时,也是导电层在激光辐照区域内扩展的终点,有效地对改性导电层进行区域分割。

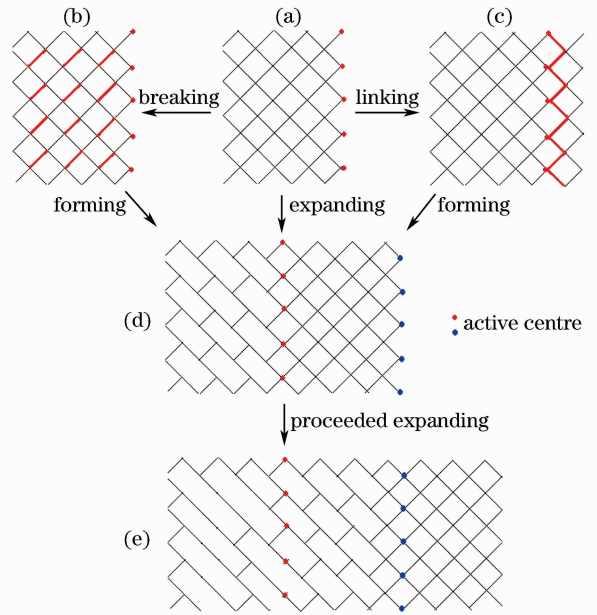


图 7 PVDF 导电层形成过程机理分析

Fig. 7 Mechanism analysis of conducting layer formation

4 结 论

通过所设计的 PVDF 表面导电层图形化制备方案,完成了正方形、“迷宫式”及“电路式”等导电图形的制备。结合刻蚀缺陷为导电层活性中心的结论,利用金属掩模对激光的屏蔽效应控制导电层的扩展范围和方向,进而实现了导电层图形化过程。利用掩模选择所需改性区域,划分材料表面导通和不导通电学性能,也可利用不导通的刻蚀线对辐照区域的导电层进行有效分割构图。该成果为激光技术实现各种类型导电聚合物材料表面快速图形化制备提供了技术指导 and 实验基础。

参 考 文 献

- G. Wee, O. Larsson, M. Srinivassan *et al.*. Effect of the ionic conductivity on the performance of polyelectrolyte-based supercapacitors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(24):4344~4350
- M. Polomska, K. Pogorzelec-Glaser, C. Pawlaczyk. Ft-NIR Raman and proton conductivity studies of new polymer composite: alginic acid-heterocyclic molecules [J]. *Phase Transit.*, 2010, **83**(10-11):844~853
- Li Xiaogang, Chen Jimin, Liu Furong. Study on direct writing thin film conductive line using pulse fiber laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12):3196~3200
李晓刚,陈继民,刘富荣. 脉冲光纤激光直写金属薄膜电阻实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(12):3196~3200
- N. Dubey, M. Leclerc. Conducting polymers: efficient thermoelectric materials [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*,

- 2011, **49**(7):467~475
- 5 J. N. Baris, R. Stella, G. M. Spinks *et al.*. Characterisation of the topography and surface potential of electrodeposited conducting polymer films using atomic force and electric force microscopies [J]. *Electrochemical Acta*, 2000, **46**(4):519~531
- 6 R. Gangopadhyay, A. De. Conducting polymer nanocomposites; a brief overview [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(3):608~622
- 7 Li Feng, Chen Sihai, Lai Jianjun *et al.*. Design and fabrication of polymer microlens array with self-written waveguide [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3):0310003
李 风,陈四海,赖建军等. 自写入光波导聚合物微透镜阵列的设计与制作[J]. *中国激光*, 2011, **38**(3):0310003
- 8 A. Viad, C. A. Dutu, P. Guillet *et al.*. Highly ordered conjugated polymer nanoarchitectures with three-dimensional structural control [J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**(8):2838~2843
- 9 K. H. Yim, Z. J. Zheng, R. H. Friend *et al.*. Surface-directed phase separation of conjugated polymer blends for efficient light-emitting diodes [J]. *Adv. Fun. Mater.*, 2008, **18**(19):1897~1904
- 10 A. Kumar, S. Y. Jang, J. Padilla *et al.*. Photopatterned electrochromic conjugated polymer films via precursor approach [J]. *Polym.*, 2008, **49**(17):3686~3692
- 11 Cao Yuting, Wang Xiangzhao, Qiu Zicheng *et al.*. Simplified model for mask diffraction in extreme-ultraviolet projection lithography [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(4):0405001
曹宇婷,王向朝,邱自成等. 极紫外投影光刻掩模衍射简化模型的研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(4):0405001
- 12 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
- 13 Liu Ying, Jiang Yijian. Rapid fabrication of conducting poly(vinylidene fluoride) surfaces using a 248 nm excimer laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(4):0406002
刘 莹,蒋毅坚. 准分子激光快速诱导聚偏氟乙烯材料导电层的研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(4):0406002
- 14 A. Pron, P. Rannou. Processible conjugated polymers: from organic semiconductor to organic metals and superconductors [J]. *Pro. Polym. Sci.*, 2002, **27**(1):135~190
- 15 U. Lange, N. V. Roznyatouskaya, V. M. Mirsky. Conducting polymer in chemical sensors and arrays [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**(1):1~26
- 16 D. H. Read, J. E. Martin. Field-structured chemiresistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(10):1577~1584