纳秒激光诱导聚酰亚胺薄膜周期性结构的产生

林素颖,廖小杰,韩 冰

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏南京210094)

摘 要:采用波长为 355 nm、脉宽为 7 ns、重复频率为 1 Hz 的线性偏振激光在聚酰亚胺薄膜表面制备 了微米量级的周期性表面结构,并讨论了激光参数对条纹形貌的影响。实验发现,周期性结构的产生 存在一定的能量密度阈值和脉冲个数阈值,当激光能量密度范围在 54~586 mJ/cm²,脉冲个数在 1~50 时,能在聚合物薄膜表面产生周期为 4~6.65 µm 的规整条纹结构。在保持激光能量密度不变的 情况下,增加脉冲个数,或者保持脉冲个数不变,增大入射到材料表面的激光能量密度,都能引起条纹 周期增大,并且根据实验结果,随着脉冲个数的增加,烧蚀坑的深度增加,LIPSS 能持续出现在坑底。 此外,为分析周期性结构形成的可能原因,通过对热传导模型的建立讨论了当周期性结构形成时材料 历经的物理状态。文中的相关研究结果对基于 LIPSS 实现的材料表面润湿性、摩擦力学、光学特性的 改善提供了一定的研究基础。

关键词:激光诱导表面周期性结构;聚合物薄膜;纳秒激光;表面改性中图分类号:TN249 文献标志码:A DOI: 10.3788/IRLA20210911

Nanosecond laser-induced periodic structures on polyimide film

Lin Suying, Liao Xiaojie, Han Bing

(School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) were created by a 355 nm linearly polarized laser with the pulse duration of 7 ns and the pulse repetition rate of 1 Hz on polyimide films. The influences of different laser parameters on the morphology of the formed LIPSS were investigated. It is found that there is a certain fluence threshold and pulse number threshold for the generation of periodic structure. When the laser fluence is in the range of 54-586 mJ/cm², and the pulse number is between 1-50, the well-ordered LIPSS are formed with the periods between 4-6.65 µm. The pulse number and the laser fluence are changed in the experiment. With the same laser fluence, increasing the pulse number, or with the same pulse number, increasing the laser fluence, the period of the ripples can be increased. It is also observed that the formation of LIPSS is accompanied by the removal of materials, with the increase of the pulse number, the depth of the crater increases, and LIPSS can continue to appear at the bottom of the crater. In addition, in order to analyze the possible causes of the formation of periodic structure, the physical state of the material is discussed by establishing the heat conduction model when the periodic structure is formed. These works provide potential support for studying the improvement of material surface wettability, friction mechanics, and optical properties.

Key words: laser-induced periodic surface structures (LIPSS); polymer film; nanosecond laser; surface modification

收稿日期:2021-11-26; 修订日期:2022-01-25

作者简介:林素颖,女,硕士生,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。

导师简介:韩冰,女,副教授,博士,主要从事激光与物质相互作用、激光空泡动力学、激光微纳制造方面的研究。

0 引 言

在利用激光对材料表面进行改性与加工的过程 中,人们发现了一种特殊的周期性结构,称为激光诱 导表面周期性结构 (LIPSS),它能在一定的激光能量 密度和脉冲个数下产生,并出现在金属、半导体、电 介质等几乎一切物质上^[1]。利用它能够改善材料表面 的诸多性能,例如摩擦特性、润湿特性、生物相容性 以及一些光学特性^[2-4]。区别于常规加工技术,激光 提供了一种快速、非接触、精确和清洁的表面处理技 术,故有其值得探究的地方。

近几年来,关于激光诱导材料表面产生周期性结 构的研究日益增多,尤其是自 1965年, M.Birnbaum 首 次报道了经过红宝石激光束照射在抛光锗单晶表面 形成 LIPSS 后^[5],关于在金属、半导体^[6-8]上制备 LIPSS 的研究,引发了科研人员的广泛兴趣。与金 属、半导体相比,关于聚合物的报道相对有限,尽管如 此, R.-A.Barb 和 C.Hrelescu 等人在具有 LIPSS 的聚合 物材料上培养了生物细胞,描述了 LIPSS 在排列和激 活培养人类细胞的潜在应用^[9]。Shuhei Yada 等人在 可生物降解的支架聚合物上成功制备了 LIPSS, 拓展 了激光加工在组织工程领域中制备高生物相容性支 架的潜力^[10]。E.Rebollar 在聚合物的周期性结构上施 加少量的金,获得的拉曼光谱的增强效应约为未处理 的聚合物表面的10倍[11]。研究人员发现,在聚合物 上制备这种周期性结构是具有实际意义的。而文中 的实验对象聚酰亚胺 (PI), 更是常用作于液晶分子的 基底材料,在 PI 上制备周期性条纹结构,为液晶的取 向技术提供了新的潜在方法。

由于大部分聚合物对紫外光的吸收率较高,经紫 外光的辐照容易激发自由基,导致分子链的断裂,影 响材料在力学、光学等方面的性能,故大部分利用光 对聚合物进行表面改性的实验都在紫外波段进行^[12-13]。 文中首次利用波长为 355 nm 的纳秒激光器在聚酰亚 胺薄膜上制备了微米量级的周期性条纹结构,研究条 纹周期与激光参数的关系,包括激光的能量密度、脉 冲个数对条纹周期的影响,并探究周期性结构的产生 机理。

1 聚酰亚胺薄膜表面 LIPSS 制备实验

研究使用的激光器波长为 355 nm、脉宽 7 ns、重

复频率1Hz。实验光路如图1所示。激光器出射的 激光经过半波片与偏振分光棱镜后,通过一个焦距 f=50mm的凸透镜和f=-25mm的凹透镜聚焦到材 料表面。所有光学元器件的中心共轴,其中,凹透镜 与凸透镜的组合起到了缩束的作用,减小光斑面积, 增大到靶的能量密度,比起使用单个凸透镜进行会 聚,该组合系统焦距更长,能量密度变化缓慢,能够更 精确地确定 LIPSS 出现的阈值,半波片和偏振分光棱 镜的组合实现了能量的调节。



实验样品采用的是厚度为 30 μm 的聚酰亚胺薄 膜,将样品置于三维平移台上,通过改变到靶激光能 量密度找寻能够产生 LIPSS 图样的能量密度阈值。 同时,在不改变到靶能量密度的情况下,改变到靶的 脉冲个数 N,当 N = 1、3、5、9、15、20、30、40、50 时, 观察表面周期性条纹的变化。实验使用原子力显微 镜 (AFM)对材料进行扫描,获得表面形貌。

2 结果与分析

2.1 关于纳秒紫外激光制备 LIPSS 的结果讨论

通过实验可知,周期性条纹结构的出现存在明显 的激光能量密度阈值与脉冲个数的阈值。图 2 为不 同能量密度、脉冲个数下表面形貌分类图,其中,黄色 部分为尚未出现 LIPSS 的区域,灰色部分代表薄膜被 烧蚀穿透。当能量密度小于 45 mJ/cm²时,材料表面 有明显的响应,粗糙度发生了一定的变化,出现了随 机分布的点状结构,但并未观察到 LIPSS 的产生,能 量密度低于 LIPSS 的产生阈值。即使不断增大脉冲 个数,使得材料表面出现明显的烧蚀坑直至烧透,也 并未观察到条纹结构,如图 3(a)所示。同时,在能量 密度阈值临界处,脉冲个数过小时也没有观察到明显 的周期性条纹结构。实验最终找到了能够在实验室 光学显微镜下清晰观测到的 LIPSS 图样的最佳激光 能量密度范围约为 54~586 mJ/cm²,如图 3(b) 所示。





继续增大激光的能量密度,表面形貌开始变得扭曲, 又进入了一种无序的状态。而随着脉冲个数的增大, 烧蚀坑的深度逐渐加深,但周期性结构始终没有随着 材料的烧蚀进一步的熔融,可以存在于数十微米以下 的烧蚀坑底部,如图 3(c) 所示。

图 4(a) 是在能量密度 345 mJ/cm² 时在显微镜下 观测到有明显的烧蚀坑并存在周期性条纹结构的图 样,在显微镜下测得该点处 LIPSS 的周期为 4.38 μm。 用 AFM 对实验结果进行扫描,结果见图 4(b),图 4(c) 是图 4(b) 白线位置的 AFM 纵向截面图,可以看到该 位置处的条纹深度与周期情况,得到该点处 LIPSS 的 周期为 4.42 μm。同时,对图 4(a) 做二维傅里叶变换, 得到侧视图见图 4(d),横坐标代表波数,纵坐标表示 幅值,图中在波数 2.27×10⁵ 处出现峰值,周期为频率 的倒数可以得到此时 LIPSS 的周期为 4.40 μm,使用 多种手段对 LIPSS 的周期进行测量对比,得到的结果 大致相同,可以增强其测量结果的可信度。



- 图 3 (a) 材料表面发生响应,出现无序散点,激光能量密度 F= 0.187 J/cm², N = 1 时的表面光学显微镜图像; (b) 表面出现明显 LIPSS 结构,激光 能量密度 F= 0.345 J/cm², N = 9 时的表面光学显微镜图像; (c) 材料出现明显烧蚀,但烧蚀坑底部仍有 LIPSS 存在,激光能量密度 F= 0.248 J/cm², N = 40 时的表面光学显微镜图像
- Fig.3 (a) Surface optical microscope image when the laser fluence F=0.187 J/cm², pulse number N=1, it shows the response of the material surface with disordered scattered points; (b) Surface optical microscope image when the laser fluence F=0.345 J/cm², pulse number N=9, it shows the obvious LIPSS structure on the surface; (c) Surface optical microscope image when the laser fluence F=0.248 J/cm², pulse number N=40, it means that the material is obviously ablated, but LIPSS still exists at the bottom of the ablation pit

与大多数作者得到的结果类似,在文中实验中, LIPSS 的周期也随着能量密度的增大而增大。如 图 5(a) 展示了在脉冲个数 N= 5、9、15、20、30、40下, 条纹周期随脉冲能量的变化关系。在能量密度较低 的情况下,LIPSS 周期的增长随脉冲能量密度的增大 变化得较为缓慢,随着能量密度的增大,条纹周期与 能量密度呈线性近似的关系,而后能量密度进一步增 大,LIPSS 周期随能量密度增长而增加的速度又逐渐 趋于平缓。当入射的脉冲激光能量越大时,材料的温 升越高,材料表面扰动加剧,分子运动愈发剧烈,材料 在非平衡状态停留时间长^[14],更有利于形成大周期的 条纹结构。对线性增长部分进行拟合, 拟合直线的斜率随 N 变化的关系在图 5(b)中给出。由图 5(b)可见, N<15时, 周期随能量密度增加的增长率基本恒定; N>15时, 周期随能量密度增加的增长率随着 N 增加而迅速增大。图 5(c)为同一脉冲个数下, 改变激光能量密度所能得到的 LIPSS 周期的下限与上限, 对其进行拟合, 周期上下限随着脉冲个数的变化都是线性的, 且周期上限随着脉冲个数变化的增长率高于下限。

而在能量密度不变的情况下,图 6(a)为在能量密 度F为94 mJ/cm²、160 mJ/cm²、248 mJ/cm²、345 mJ/cm²、



图 4 (a) 激光能量密度为 345 mJ/cm², N=7 时材料表面的光学显微镜图像; (b) 图 (a) 黑框部分的 AFM 扫描图; (c) 代表图 (b) 中白线部分的周期 与深度; (d) 图 (a) 的二维傅里叶变换图像侧视图

Fig.4 (a) Optical microscope image of material surfaces with the laser fluence is 345 mJ/cm², pulse number *N*= 7; (b) AFM scanning diagram of the black frame part of figure (a); (c) Period and depth of the white line in figure (b); (d) Side view of the two-dimensional Fourier transform image of figure (a)



图 5 (a) 脉冲个数 N= 5、9、15、20、30、40 下,能量密度与条纹周期的拟合关系图; (b) 不同脉冲个数、周期与能量密度呈近似线性关系时, 对线性增长部分进行拟合, 拟合直线的斜率随 N 变化的关系图; (c) 不同脉冲个数下, 改变激光能量密度所得到的 LIPSS 周期的下限与上限与脉冲个数关系的拟合图

Fig.5 (a) Fitting relationship between the fluence and fringe period, pulse number N= 5, 9, 15, 20, 30, 40; (b) When there is an approximate linear relationship between pulse number, period and fluence, the linear growth part is fitted, relationship between slope of fitting line and *N*; (c) Fitting diagram of the relationship between the lower limit and upper limit of LIPSS period and the pulse number obtained by changing the laser fluence under different pulse number

467 mJ/cm²和 589 mJ/cm²下条纹周期与脉冲个数的 关系图, LIPSS 的周期随着脉冲个数的增加而增大。 将周期与脉冲个数的关系进行分段线性拟合得到周 期随脉冲个数增加的增长率与能量密度的关系,如 图 6(b) 所示, 在同样的能量密度下, 周期对脉冲的增 长率并不是恒定的, 当脉冲个数较少时, 周期随脉冲 个数增加的增长率较小,脉冲个数大时,周期随脉冲 个数增加的增长率更大。这种结果可能是孵化效应^[15] 的结果,即当能量密度较低时,在激光与材料相互作 用的过程中,往往需要几个脉冲的预作用,这种预作 用使得材料表面的粗糙度不断增加,不仅增大了材料 的作用面积,后续入射的激光在缺陷中来回反射,也

第51卷

提高了材料对能量的吸收率,材料产生了更为明显的 响应。同时,不论是在脉冲个数较少的还是脉冲个数 较多的情况下,随着能量密度的上升,周期随脉冲个 数增加的增长率逐渐增大。当能量密度越大时,温升 越高,根据经典的 Arrhenius 模型^[15],热分解反应速率 随温度的升高而增大,大分子链断裂,聚酰亚胺降解 速率越快,单位脉冲作用下材料去除速率越高,周期 随脉冲个数增加的增长率也增大。



图 6 (a) 激光能量密度 F=94 mJ/cm², F=160 mJ/cm², F=248 mJ/cm², F=345 mJ/cm², F=467 mJ/cm², F=569 mJ/cm² 下, 脉冲个数与条纹周期的拟 合关系图; (b) 根据 (a) 图得到的不同能量密度下, 周期随脉冲个数增大的增长率与能量密度的关系图

Fig.6 (a) Fitting relationship between pulse number and fringe period when laser fluence $F=94 \text{ mJ/cm}^2$, $F=160 \text{ mJ/cm}^2$, $F=248 \text{ mJ/cm}^2$, $F=345 \text{ mJ/cm}^2$, $F = 467 \text{ mJ/cm}^2$; $F = 569 \text{ mJ/cm}^2$; (b) Relationship between the growth rate of the period increasing with the pulse number and the fluence under different fluence obtained according to figure (a)

2.2 基于材料表面物理状态的理论分析

在激光与物质相互作用的模型中,根据光子能 量、脉宽长度或者功率密度的不同,建立的理论模型 是不同的。对于聚合物而言,光热作用与光化学作用 一般情况下是同时存在的,但在紫外纳秒激光的作用 下,光热作用往往占据主导地位。从实验结果也可以 看出,当激光能量密度大时,在产生周期性条纹结构 的烧蚀坑周围,能够观察到明显的迸溅点,说明激光 的能量已经超过了材料的熔融阈值,公式(1)为一维 热传导方程,用其估算激光入射后材料的温升[16]。

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - a^2 \frac{\partial T(x,t)}{\partial T} = -\frac{\alpha}{k} P(t) \exp(-\alpha x) F_0 \qquad (1)$$

式中: $a^2 = \rho c/k$, ρ 为密度; k为导热系数; α 为材料在 355 nm 处的吸收系数; F₀ 为激光的入射能量, 具体数 值见表 1; P(t) 用来描述高斯激光, 是关于时间 t 的函

数,定义为:

$$P(t) = \frac{2t}{\tau^2} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right]$$
(2)

式中: τ 为脉冲宽度, 这里取 7 ns。

值得注意的是,为了简化该物理模型,计算时并 未考虑各参数对温度的依赖性,以及可能引起的材料 物理化学状态的变化对热传导的影响。在此基础上, 可以计算得出,产生 LIPSS 时, PI 表面温度远高于 PI的玻璃化转变温度 516 K,以及熔点 607 K。这与 在烧蚀坑周围看到的迸溅点相吻合。

当材料温升的峰值达到熔点时,得到对应入射激 光能量密度为 29 mJ/cm²。这些计算结果表明,在 LIPSS 的形成过程中,能量阈值的存在可能是为了确 保材料的温升高于熔点。该值取决于材料的热性能, 当温度高于玻璃化转化温度后,聚合物分子链段开始

表1 PI 的热物性参数

Гаb.1 Т	hermop	hysical	parameters	of Pl	l
---------	--------	---------	------------	-------	---

Parameter	Density $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Thermal conductivity, $k/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Specific heat capacity, $c/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Absorption coefficient, α/m^{-1}
Value	1420	0.2	1 1 3 8	2×10^{6}

运动^[17],表面不稳定性增强,温度继续上升高于熔点, 分子链可以整体运动,发生迁移,聚合物有明显的流 动性,此后熔化的材料再冷却,该过程可能是 LIPSS 形成的原因。同时,在激光对材料进行加热的过程 中,材料软化,表观粘度随温度的升高而降低。根据 已有的研究^[18],高粘度区域 LIPSS 的周期会比较小, 这与笔者的实验结果相吻合,当激光能量密度高时, 材料温升高,表观粘度小,不稳定性增加,周期更大。

第2期

如图 7 所示,随着能量密度的增大,能够达到熔 点与玻璃化转变温度的薄层厚度就越厚,当聚合物材 料温度高于玻璃化转变温度时,进入强烈的不稳定状 态,称为高弹态^[19]。材料在较小的外力下也能迅速产 生可恢复的形变。当温度高于熔点时,聚合物进入粘 流态^[19],这时,在外力的作用下,材料将发生不可逆的 形变,材料的部分物理性能随之变化。此外,达到熔 点的薄层冷却后进行重结晶^[17],也会导致材料特性的 变化,这可能解释了孵化效应产生的原因。将薄膜达 到玻璃化温度的厚度和到达熔点的厚度与激光能量 密度作线性拟合,到达玻璃化转化温度的薄膜厚度随 激光能量密度增大的增长率始终高于温升到达熔点 的薄膜厚度随能量密度增大的增长率。

图 8 描绘了不同能量密度下,材料表面温度维持 在高于玻璃化转变温度以及熔点的时间。当能量密 度越大时,材料在高弹态以及粘流态停留的时间越 长,材料对外力高度敏感的时间越长,分子剧烈运动,



图 7 在不同脉冲能量密度下, 温升可达熔点、玻璃化温度的最大深 度示意图

Fig.7 Schematic diagram of the maximum depth at which the temperature rise can reach the melting point and glass transition temperature under different laser fluences

向外扩散碰撞传递动能,对已有的周期性结构不断地加强,起到一种正反馈作用,也有利于更大周期的 LIPSS的形成。



图 8 材料表面温度维持在高于玻璃化转变温度、熔点的时间

Fig.8 Time when the surface temperature of the material is maintained higher than the glass transition temperature and melting point

3 结 论

文中利用 7 ns 的紫外激光对聚酰亚胺薄膜进行 表面改性,当能量密度在 54~589 mJ/cm²时,能观察 到材料表面有微米级的周期性条纹产生,随着能量密 度的增大,脉冲个数的增多,条纹周期增大,在 4~6.65 μm 间变化,并始终存在于激光烧蚀坑底部。 当脉冲个数增多时,周期随着能量密度增大的增长率 增大。同时,随着激光能量密度的上升,周期也随着 脉冲个数增加的增长率而增大。文章通过热传导模 型计算激光入射后材料温度随时间的变化,结果表 明:在单脉冲激光作用下,聚酰亚胺表面温升已经高 于材料的玻璃化转化温度以及熔点,聚合物从玻璃态 向高弹态、粘流态转变,在外力的作用下发生不可逆 形变,同时聚合物分子链断裂扩散,材料熔化,再冷 却,最终导致了聚酰亚胺薄膜表面周期性结构的形成。

参考文献:

- Li Chen, Stoian Razvan, Cheng Guanghua. Laser-induced periodic surface structures with ultrashort laser pulse [J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(1): 1-17. (in Chinese)
- [2] Zhang Jiaru, Guan Yingchun. Surface functional microstructure of biomedical materials prepared by ultrafast laser: A review [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(2): 199-213. (in Chinese)

[3]

- Wang Feiyue, Zou Tingting, Xin Wei, et al. Control of the wettability of graphene oxide surface with femtosecond laser irradiation (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020,
- [4] Trtica M S, Gakovic B M, Radak B B, et al. Material surface modification by ns, ps and fs laser pulses [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, 19(19): 221-227. (in Chinese)

49(12): 20201064. (in Chinese)

- [5] Birnbaum M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers [J]. *Appl Phys*, 1965, 36: 3688-3689.
- [6] Gao Yufan, Yu Caiyun, Han Bing, et al. Picosecond laserinduced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicont [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 19: 100538.
- [7] Zhang Chengyun, Liu Haiying, Man Wenqing, et al. Femtosecond laser induced surface micro-and nano-structures by orthogonal scanning processing [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(12): 3063-3069. (in Chinese)
- [8] Li Zhiming, Wang Xi, Nie Jinsong, et al. High frequency femtosecond laser induced periodic spatial structure on silicon surface [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(1): 0106003. (in Chinese)
- [9] Barb R A, Hrelescu C, Dong L. Laser-induced periodic surface structures on polymers for formation of gold nanowires and activation of human cells polymers for formation of gold nanowires and activation of human cells [J]. *Appl Phys A*, 2014, 117(1): 295-300.
- [10] Yada S, Terakawa M. Femtosecond laser induced periodic surface structure on poly-L-lactic acid [J]. *Optics Express*, 2015, 23(5): 5694-5703.

- [11] Esther Rebollar, Marta Castillejo, Tiberio A Ezquerra. Laser induced periodic surface structureson polymer films: From fundamentals to applications [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 73: 162-174.
- [12] Mezera M, Bonse J, Rmer G. Influence of bulk temperature on laser induced periodic surface structures on polycarbonate [J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1947.
- [13] Mezera M, Alamri S, Hendriks W. Hierarchical micro-/nanostructures on polycarbonate via UV pulsed laser processing [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1184.
- [14] Varlamova O, Reif J, Varlamov S, et al. Self-organized Surface Patterns Originating from Laser-Induced Instability[M]. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [15] Bonse J, Grf S. Maxwell meets marangoni A review of theories on laser induced periodic surface structures [J]. *Laser Photonics Reviews*, 2020, 14(10): 2000215.
- [16] Jing Cui, Aurora Nogales, Tiberio A Ezquerra. Influence of substrate and film thickness on polymer LIPSS formation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394(2): 125-131.
- [17] Csete M, Marti O, Bor Z. Laser-induced periodic surface structures on different poly-carbonate films [J]. *Applied Physics A*, 2001, 73(4): 521-526.
- [18] Stephan G, Clemens K, Frank M. Formation and properties of laser-induced periodic surface structures on different glasses [J]. *Materials*, 2017, 10(8): 399.
- [19] Qian Renyuan, Yu Yansheng. Transition of polymer from highly elastic state to fluid state [J]. *Chemical Bulletin*, 2008, 71(3): 164-171. (in Chinese)