

·光电系统与amp;设计·

## 激光与聚合物的相互作用及其应用

李阳龙, 王伟平

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 激光与聚合物相互作用研究是当今国内外研究的热点. 综述了激光与聚合物相互作用在激光加工、液晶光学器件激光束控制、微激光等离子体推进器等方面的应用. 介绍了激光与聚合物相互作用的基本原理, 总结了激光烧蚀聚合物的理论模型, 包括光化学模型、光热模型、稳态模型、羽饰屏蔽模型以及光热-光化学模型. 总结了关于烧蚀率、烧蚀阈值和聚合物激光烧蚀分解机理的实验研究. 提出了激光与聚合物相互作用可能的研究和新的应用方向.

**关键词:** 激光辐照; 聚合物; 光化学过程; 光热过程

中图分类号: TN244; O437

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2010)02-0008-06

## Laser Interaction with Polymers and Its Applications

LI Yang-long, WANG Wei-Ping

(Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Research of laser interaction with polymers attracts more and more attention. Applications of interaction of laser and polymers are reviewed, including laser machining, laser beams control in liquid crystal optical elements, and micro laser plasma thruster. The theory of laser interaction with polymers is introduced, and the ablation models are summarized, including photochemical model, photothermal model, steady-state model, plume shielding model and photothermal-photochemical model. The experimental results of etching rate, ablation threshold and disassociation principle are summarized. The possible research and new applications of laser interaction with polymers are put forward.

**Key words:** laser irradiation; polymers; photochemical process; photothermal process

### 1 激光与聚合物相互作用应用概述

自激光器问世以来, 激光与新材料相互作用研究一直是人们非常感兴趣的课题. 1982 年, 美国 IBM 公司的 R. Srinivasan 等人<sup>[1]</sup>用波长 193 nm 的 ArF 激光照射聚对苯二甲酸二乙酯 (PET) 薄膜, 发现可使薄膜表面发生烧蚀, 并生成低分子量气体, 包括 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub> 等多种低聚物和固体残片. 这项研究开创了激光加工聚合物的研究与应用. 经激光处理后, 聚合物表面变得粗糙, 产生沟槽等结

构, 其粘结性能和染色性能将得到提高; 激光辐照聚合物改变表面碳氧原子数之比, 影响其亲水性能; 激光处理还可以在聚合物表面形成富碳层, 提高其电导率<sup>[2]</sup>.

利用激光对聚合物的烧蚀效应, 可以加工聚合物, 包括激光切割或焊接聚合物、激光烧结聚合物成型、激光刻蚀聚合物光栅等. 2003 年, 王兆国等人<sup>[3]</sup>开展了激光对聚合物内切割技术的研究, 将高斯激光聚焦于透明材料内部, 可以在聚合物内部雕刻出各种花纹图案, 这解决了聚合物内部难以加工的缺陷. 选择性激光烧结技术是采用红外激光作为热源

收稿日期: 2010-02-03

基金项目: 中国工程物理研究院重点基金 (2007A01003)

作者简介: 李阳龙 (1984-), 男, 云南元阳人, 硕士研究生, 主要从事激光与材料相互作用研究.

来烧结粉末材料成型的一种快速成型技术,聚合物材料与金属及陶瓷材料相比,具有成型温度低、烧结激光功率小、精度高等优点,成为目前应用最为广泛的选择性激光烧结材料之一<sup>[4]</sup>. 2007年, S. L. Johnson 等人<sup>[5]</sup>开展了有机电子元器件的研究,在真空环境下使用共振红外脉冲激光沉积聚合物生成多层聚合物发光二极管.

在液晶光学元器件的研制与应用中,需要研究激光与聚合物相互作用,以改善器件的性能,比如液晶光学器件的激光束控制技术、利用激光研究液晶聚合物薄膜的光致双折射效应、光记录特性以及激光烧蚀特性等<sup>[6-8]</sup>.

激光作用聚合物还可以应用到微激光等离子体推进器当中,微激光等离子体推进器是设计操纵和推进小卫星(1~10 kg)的微推进装置,对于这样的推进系统,质量、体积和功率均有特殊要求,最重要的是质量要小于1 kg. 微激光等离子体推进器用二极管激光器驱动,发射功率为1~15 W,脉冲长度范围从一百微秒到毫秒的近红外波长激光. 这些要求限制了所选择的材料热导率要低,聚合物满足这一点,从而可以作为微激光等离子体推进器材料. 由于很多聚合物在红外波段是透明的,因此需要加入碳纳米粒子或红外染料使得材料可以吸收红外波段的激光<sup>[9]</sup>. L. Urech 等人<sup>[10]</sup>尝试了3种不同聚合物材料来研究它们的推进能力: Poly(vinyl chloride) (PVC), glycidyl azide polymer (GAP) 和 Poly(vinyl-nitrate) (PVN), 实验结果表明,在高激光能量密度条件下, GAP + C(碳掺杂)的表现最好,也即其获得动力最大;而在低激光能量密度条件下, PVN + C 的表现最佳.

激光与聚合物的相互作用研究了二十多年,人们发展了很多应用,也建立了理论模型. 文中综述了激光与聚合物相互作用的理论模型和实验研究结果,并对激光与聚合物相互作用研究进行了展望.

## 2 激光与聚合物相互作用的理论模型

对于不同激光光子能量或功率密度,激光与聚合物作用类型是不同的. 当激光功率密度很低时,聚合物分子吸收光子之后可以与环境之中的氧气或其他分子发生化学反应,光子仅相当于催化剂;当激光功率密度提高时,分子能级之间的系间穿越过程和无辐射跃迁过程放出的热量不可忽视,激光加热聚

合物,表现为聚合物温度的升高;当激光功率密度进一步提高,或激光与聚合物相互作用时间变长时,聚合物温度升高到热分解点,从而达到热分解,而在这一过程中,如果激光波长很短,也即光子能量很高,超过了聚合物大分子之间化学键的分离能,则激光光子直接打断化学键,发生光烧蚀反应;当激光功率密度很高时,发生光学击穿,发生的反应有诱导等离子体烧蚀、冲击波产生等. 在一般的科学研究中,激光功率不是太高,很少涉及到光学击穿的程度. 研究得比较多的是激光烧蚀聚合物,发展了光化学模型、光热模型、稳态模型以及羽饰屏蔽模型.

### 2.1 光化学模型

E. Sutcliffe 和 R. Srinivasan<sup>[11]</sup>发展了光化学烧蚀的理论模型. 该模型将被烧蚀的基片分成多个连续层,将激光脉冲也分成多个时间段,计算出每一时间段  $t_i$  内传递到基片的脉冲能量,并利用 Beer 定律来计算深度  $x_j$  处每层吸收的光子流量

$$\Pi(x, t) = I(x, t)(\alpha\lambda/hc) \quad (1)$$

和有效光子深度

$$\rho(t_k, x_j) = \sum_{i=1}^k \theta[\Pi(t_i, x_j) - \Pi_T] \Delta t_i$$

$$\theta(z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ z, & z \geq 0 \end{cases} \quad (2)$$

当每单位时间单位体积内吸收的光子数即光子流量超过阈值流量  $\Pi_T$  即可发生聚合物的有效分解;当所吸收的有效光子浓度超过阈值光子浓度  $\rho_T$  即可发生烧蚀. 对于给定的材料  $\Pi_T$  和  $\rho_T$  都是常数. 在这个理论模型的基础上得到的烧蚀率曲线与 248 nm 和 193 nm 准分子激光在低能量 ( $< 1 \text{ J/cm}^2$ ) 时烧蚀 PMMA 和 Polyimide 的实验数据能较好地吻合.

光化学过程中,烧蚀能量阈值  $\varphi_{th}$  取决于材料的吸收系数  $\alpha$ , 在烧蚀阈值  $\varphi_{th}$  附近单脉冲烧蚀深度  $d$  和入射能量的关系为<sup>[12]</sup>

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\varphi}{\varphi_{th}} \quad (3)$$

由式(3)可知,当入射能量一定时,烧蚀深度为定值,可以利用这一点来精确控制烧蚀深度.

### 2.2 光热模型

Treyz 和 Cain 等人<sup>[13,14]</sup>发展了激光与聚合物相互作用的光热模型,在此模型中,温度和易挥发性产物形成的反应速率的关系由 Arrhenius 速率描述

$$k = Ae^{(-E_A/RT)} \quad (4)$$

式中,  $k$  为反应速率;  $T$  为温度;  $R$  为普适气体常数; 指前因子  $A$  和它在任意给定温度  $T$  下发生反应的几率有关;  $E_A$  是与化学键解离能相关的活化能. 光热过程起主导作用的烧蚀率公式

$$d = k_0 \times e^{-E/RT} \quad (5)$$

式中,  $k_0$  是 Arrhenius 指数因子;  $E$  是激活能;  $R$  是普适气体常数;  $T$  是激光辐射区域的平均温度.

Kuper 等人<sup>[15]</sup>在阈值附近仔细研究了聚酰亚胺, 发现 248、308、351 nm 的准分子激光产生的烧蚀率—光通量曲线和热模型是一致的, 并没有明显的阈值.

### 2.3 稳态模型

微秒量级激光脉冲时间较长, 在此过程中, 持续性烧蚀材料的能量与激光脉冲沉积的能量持平, 故为稳态模型. 当激光烧蚀聚合物时, 烧蚀深度和激光能量密度之间的关系如下<sup>[16]</sup>

$$d_{\text{steady-state}} = \frac{\varphi - \varphi_{th}}{\rho h_a} \quad (6)$$

式中,  $\rho$  为聚合物材料的密度;  $h_a$  为烧蚀焓.

### 2.4 羽饰屏蔽模型

激光烧蚀聚合物之后会形成羽饰, 羽饰会吸收激光, 从而影响激光烧蚀聚合物. 在稳态烧蚀过程的基础上发展了羽饰屏蔽模型<sup>[16]</sup>, 此模型考虑了羽饰屏蔽的影响, 得出烧蚀深度为

$$d = \frac{1}{\alpha_p} \ln \left[ \frac{\alpha_p}{\alpha} \left( \frac{\varphi}{\varphi_{th}} - 1 \right) + 1 \right] \quad (7)$$

可以看出, 烧蚀深度与羽饰对激光的吸收系数  $\alpha_p$ 、聚合物材料对激光的吸收系数  $\alpha$ 、激光能量密度  $\varphi$ 、聚合物烧蚀阈值能量密度  $\varphi_{th}$  有关. 定义参量  $\gamma = \alpha_p/\alpha$ , 图 1 给出不同  $\gamma$  值时的  $d\alpha - \varphi/\varphi_{th}$  曲线. 当

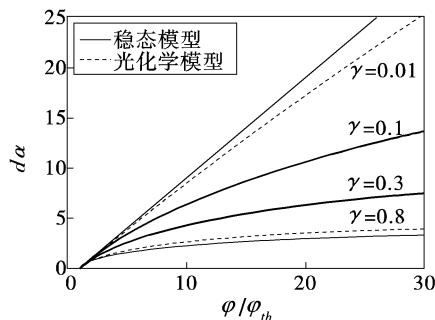


图 1 不同  $\gamma$  值的  $d\alpha - \varphi/\varphi_{th}$  曲线

$\gamma$  为零时, 表示羽饰不存在, 模型变为稳态模型; 而  $\gamma$  为 1 时, 模型变为光化学模型.

### 2.5 其他模型

光化学模型和热模型又可以细分为体积模型及表面模型<sup>[13,17,18]</sup>. 对于表面模型, 烧蚀过程仅仅发生在表面的几层, 表面温度或激光强度明显地影响着气相和固相界面的速度; 体积模型, 烧蚀发生在材料之内.

长波长激光与聚合物相互作用类型为光热模型, 而在紫外短波长激光与聚合物的相互作用过程中, 光热过程与光化学过程均不可忽视. 将光化学和光热过程很好地结合起来, 则为新的光热—光化学模型<sup>[19]</sup>. 该新模型中烧蚀率由两部分即光热烧蚀率和光化学烧蚀率组成, 其烧蚀率公式为

$$d_{f, total} = d_{f, photo} + d_{f, thermal} \quad (8)$$

由式(3)及式(5)可知

$$\begin{aligned} d_{f, photo} &= \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\varphi}{\varphi_{th}} \\ d_{f, thermal} &= k_0^* e^{(-E/RT)} \end{aligned} \quad (9)$$

通过该模型得到的理论曲线在很大能量范围内 ( $0 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ ) 与以 193 nm、248 nm 波长激光烧蚀多种聚合物的实验数据都较为符合.

### 2.6 吸收效率因子

由于在激光烧蚀聚合物中存在光热过程和光化学过程 2 种不同机制, 有必要知道它们在烧蚀过程中所占激光能量的份额. 所谓吸收效率因子也即聚合物所吸收激光能量中转化为热的百分比. 目前, 国内外还没有什么好的办法来测定吸收效率因子. Gordon 等人<sup>[20]</sup>在紫外激光烧蚀聚酰亚胺的模拟中, 考虑羽饰的影响, 推断出转化为热的能量占脉冲总能量的 13.2% ~ 17.6% 之间. 浙江大学的 Feng 等人<sup>[21]</sup>在研究 248 nm 激光作用聚合物时, 经过一系列复杂的推导, 得出光化学与光热过程所占脉冲能量之比与聚合物的吸收截面、热传导系数、化学键解离能、激光强度、激光光子能量、脉冲时间、初始温度等有关.

## 3 激光与聚合物相互作用的实验研究

激光与聚合物相互作用的实验研究主要围绕 2 个方面, 一方面是激光烧蚀聚合物的烧蚀率、烧蚀阈值的研究, 另一方面是关于烧蚀后聚合物成分变化

的研究.

1994 年, Couto 等人<sup>[22]</sup>研究了不同脉宽激光作用下聚酰亚胺材料的烧蚀率与烧蚀阈值, 得出激光烧蚀聚合物的烧蚀率、烧蚀阈值与激光脉冲的脉宽及激光能量密度相关, 如图 2、图 3 所示. 可以看出, 脉冲能量密度越大, 烧蚀率越大; 脉宽越大, 烧蚀阈值越大.

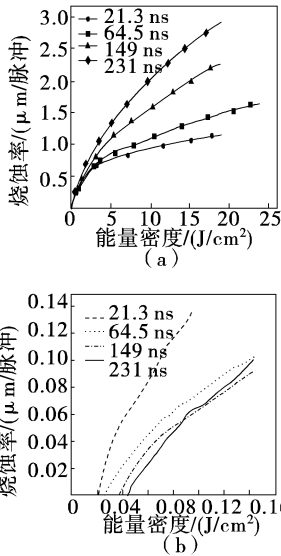


图 2 248 nm 不同脉宽激光辐照 PI 的烧蚀率曲线

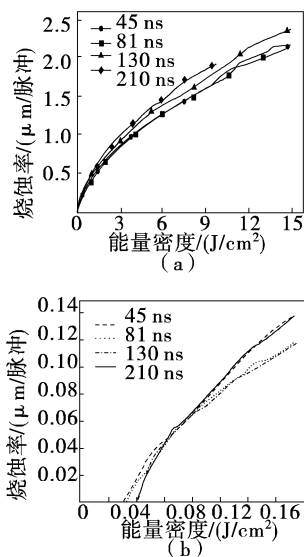


图 3 308 nm 不同脉宽激光辐照 PI 的烧蚀率曲线

2000 年, Zhongyi Qin 等人<sup>[23]</sup>得出, 氮分子激光(波长 337 nm)与 KrF 激光(波长 248 nm)辐照聚酰亚胺材料的烧蚀率与烧蚀阈值不同, 如图 4a 所示; Sato 等人<sup>[24]</sup>于 2001 年也得出不同波长激光辐照聚酰亚胺薄

膜的烧蚀率与烧蚀阈值不同, 如图 4b 所示.

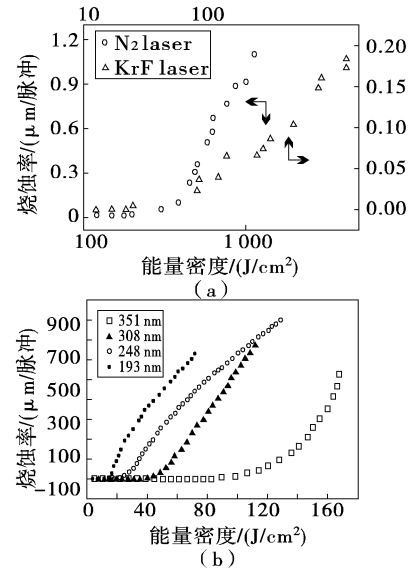


图 4 不同波长激光辐照聚酰亚胺材料的烧蚀率曲线

2007 年, Gordon 等人<sup>[20]</sup>在研究紫外激光烧蚀聚酰亚胺材料时, 发现随着基底温度的升高, 脉冲重复频率的增大, 烧蚀阈值减小, 烧蚀率增加, 如图 5、图 6 所示.

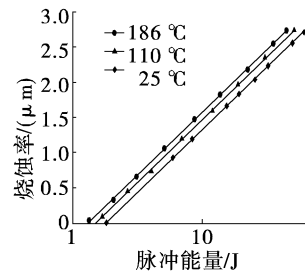


图 5 不同基底温度对烧蚀率的影响

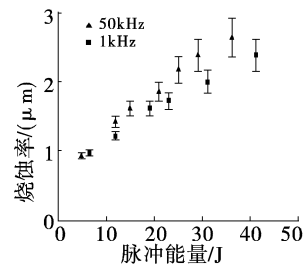


图 6 不同脉冲重复频率对烧蚀率的影响

对于烧蚀前后, 聚合物成分一般使用红外吸收光谱以及拉曼光谱来测定. 2000 年, Zhongyi Qin 等人<sup>[23]</sup>用氮分子激光在近阈值辐照降解聚酰亚胺 1 h, 对比前后傅里叶红外光谱, 可知激光辐照后, 少了 1 240/cm 的吸收带以及 1 500/cm 的吸收带, 分析

聚酰亚胺相关基团的红外吸收情况,得出 2 个苯环之间的 C—O 键断裂了.此外,还常用 X 射线光电子能谱来测量激光辐照聚合物前后原子基团的比例.2001 年,K. C. Yung 等人<sup>[25]</sup>在研究 355 nm 波长 Nd:YAG 激光辐照 Upilex-S PI 时,使用 XPS 分析出,激光烧蚀前,材料中的原子数之比为:C:O=3.45,C:N=9.09;而烧蚀后这个比例分别提高到了:5.56~11.11、21.28~25,他们还据此分析出激光辐照聚酰亚胺的一种键断裂方式,如图 7 所示.2002 年,D. W. Zeng 等人<sup>[26]</sup>使用激光辐照 Kapton 薄膜时,使用 XPS 分析出一种可能的键断裂方式,如图 8 所示.2004 年,Kiran P. Adhi 等人<sup>[27]</sup>由实验分析出激光烧蚀 Kapton PI 首先打断的是碳氮键和碳氧键,而且激光烧蚀前后,C:O 比分别为:5.02,5.93;C:N 比分别为:7.5,13.44.

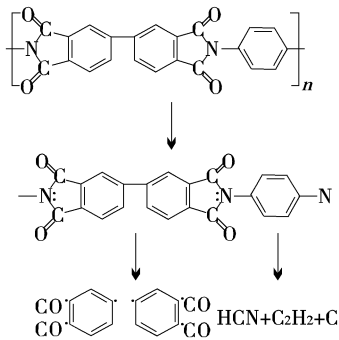


图 7 激光辐照 Upilex-S PI 的一种键断裂方式

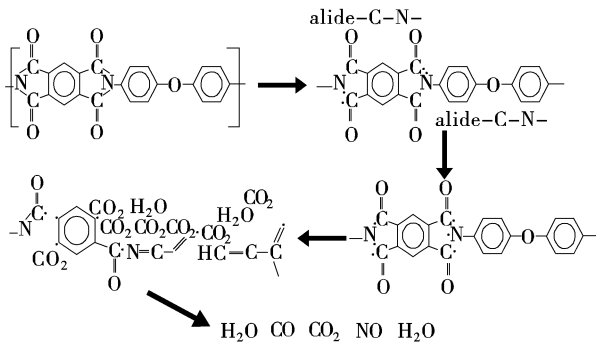


图 8 激光辐照 Kapton 的一种可能键断裂方式

此外,实验研究得出激光烧蚀聚合物的特点:激光烧蚀聚合物具有潜伏效应,在烧蚀开始的时候,需要几个脉冲的预热后才能发生明显的烧蚀,需要的脉冲数随着入射激光能量的增加而减少;入射激光能量低于阈值时,聚合物温度的升高与激光能量成正比;发生烧蚀时在烧蚀表面形成的一层气体物质,也即烧蚀羽饰,阻碍了烧蚀;对于一些聚合物材料,典型的产物有氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙炔

等;烧蚀率在不同的烧蚀环境(氧气、氩气、空气、真空)下略有不同<sup>[15,28-32]</sup>.

根据上面描述,影响激光烧蚀聚合物的参数主要有波长、材料的吸收系数、烧蚀环境、脉冲宽度等.

## 4 总结与展望

激光与聚合物相互作用的研究开展了很多年,发展了激光钻孔、激光切割、激光焊接、激光烧蚀聚合物成型、激光改变聚合物表面性能、液晶光学器件的激光束控制技术、微激光等离子体推进器等多种应用.理论上,根据烧蚀率或烧蚀深度发展了光化学模型、光热模型、稳态模型、羽饰屏蔽模型以及光热—光化学模型,而根据研究聚合物整体或表面又可以将光化学模型和光热模型分为表面模型和体模型.实验研究时,所用激光波长从红外波段到紫外波段,使用光学显微镜、扫描电子显微镜、原子力显微镜、三维形貌分析仪等仪器观察激光辐照聚合物前后的形貌;使用拉曼光谱技术、傅里叶红外光谱技术以及 X 射线光电子能谱技术测定聚合物中各原子比例、各化学键或基团在激光辐照聚合物前后变化,从而推测出聚合物分子在激光辐照中哪个化学键断裂、聚合物激光烧蚀分解的可能方式等.

在已做工作中,紫外激光烧蚀聚合物的研究较多,关注较多的是烧蚀率与烧蚀阈值.实验证实了影响激光烧蚀聚合物的参数主要有激光波长、脉冲宽度、材料的吸收系数、烧蚀环境、基底和环境的温度等.以往研究中较少关注激光作用聚合物对其他性能(如磁学、声学、光学等方面)的影响.已经发展的理论模型很粗糙,仅仅是关于烧蚀率或烧蚀深度的模型.激光与聚合物相互作用研究与应用趋势有以下几点:

(1)发展、完善激光与聚合物相互作用的机制,使实验结果与理论更加吻合;聚合物热分解是一个放热过程,而且激光辐照聚合物将会影响聚合物对激光的吸收率、反射率,为了更好地反映激光与聚合物相互作用过程,数值模拟中应该考虑这两点.

(2)研究激光辐照聚合物对其多种性能(介电、压电、磁学、光学、声学等方面)的影响,并根据结果开展新型应用.

(3)发展新型聚合物材料,比如在聚合物中掺杂,用激光辐照新型聚合物材料进行改性并检验新型材料的抗激光性能;利用激光沉积聚合物薄膜到

其他材料上形成新型功能材料。

### 参考文献

- [1] R Srinivasan, W J Leigh. Ablative photodecomposition: Action of far-ultraviolet (193 nm) laser radiation on poly (ethylene terephthalate) films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104:6784 - 6785.
- [2] 朱敏,周翔. 准分子激光对聚合物材料的表面改性处理[J]. *纺织学报*, 2004(1):7 - 9.
- [3] 王兆国,师汉民,任清荣,等. 聚焦激光在透明聚合物中的作用研究[J]. *激光杂志*, 2003, 24(2): 23 - 25.
- [4] J P Kruth, X Wang, T Laoui, et al. Lasers and materials in selective laser sintering [J]. *Assembly Automation*, 2003, 23(4): 357 - 371.
- [5] S L Johnson, H K Park, R F Haglund Jr. Fabrication of multi-layered polymer LEDs by resonant infrared pulsed-laser deposition[J]. *Proceeding of SPIE*, 2007, 6655.
- [6] 骆永全,张犬勇,罗飞,等. 大口径近红外激光液晶波片研制[J]. *应用激光*, 2009, 29(2):136 - 138.
- [7] 刘键,卢勇,张其锦. 偶氮侧链液晶聚合物薄膜中基于光致双折射效应长久光存储的机理探讨[J]. *量子电子学报*, 2003, 20(1):104 - 108.
- [8] K C Yung, S M Mei, T M Yue. Pulsed UV laser ablation of a liquid crystal polymer[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2005, 26:1231 - 1236.
- [9] L Urech, T Lippert, C R Phipps, et al. Polymer ablation: From fundamentals of polymer design to laser plasma thruster[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 6409 - 6415.
- [10] L Urech, T Lippert, C R Phipps, et al. Polymers as fuel for laser-based microthrusters: An investigation of thrust, material, plasma and shockwave properties[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253 : 7646 - 7650.
- [11] E Sutcliffe, R Srinivasan. Dynamics of UV laser ablation of organic polymer surfaces[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(9):3315 - 3322.
- [12] T Lippert, M Hauer, C R Phipps, et al. Fundamentals and applications of polymers designed for laser ablation [J]. *Applied Physics A*, 2003, 77:259 - 264.
- [13] G V Treyz, R Scarmozzino, R M Osgood. Deep ultraviolet laser etching of vias in polyimide films[J]. *Applied Physics Letter*, 1989, 55(4):346 - 348.
- [14] Stephen R Cain, F C Burns. On single-photon ultraviolet ablation of polymeric materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(9):4107 - 4117.
- [15] S Kuper, J Brannon, K Brannon. Threshold Behavior in polyimide photoablation: single-shot rate measurements and surface-temperature modeling [J]. *Applied Physics A*, 1993, 56:43 - 50.
- [16] Stephen L Johnson. Resonant-infrared laser ablation of polymers: Mechanisms and applications[D]. Nashville: Vanderbilt University, 2008.
- [17] H Schmidt, J Ihlemann, B Wolff-Rottke, et al. Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(10):5458 - 5468.
- [18] N Arnold, N Bityurin, D Bäuerle. Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: bulk model [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 138 - 139: 212 - 217.
- [19] S V Bahu, G C D' Couto. Excimer laser induced ablation of polyetheretherketone, polyimide, polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(2):692 - 698.
- [20] P Gordon, B Balogh, B Sinkovics. Thermal simulation of UV laser ablation of polyimide[J]. *Microelectronics Reliability*, 2007, 47:347 - 353.
- [21] Y Feng, Z Q Liu, X S Yi. Co-occurrence of Photochemical and thermal effects during laser polymer ablation via a 248-nm excimer laser [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 156: 177 - 182.
- [22] G C D' Couto, S V Babu. Heat transfer and material removal in pulsed excimer-laser-induced ablation: Pulsewidth dependence[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(5): 3052 - 3058.
- [23] Zhongyi Qin, Jin Zhang, Hong Zhou, et al. Degradation of polyimide induced by nitrogen laser irradiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, 170:406 - 412.
- [24] H Sato, S Nishio. Polymer laser photochemistry, ablation, reconstruction, and polymerization[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2001(2):139 - 152.
- [25] K C Yung, D W Zeng, T M Yue. XPS investigation of Upilex-S polyimide ablated by 355 nm Nd: YAG laser irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 173: 193 - 202.
- [26] D W Zeng, K C Yung, C S Xie. XPS investigation of the chemical characteristics of Kapton films ablated by a pulsed TEA CO<sub>2</sub> laser[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153: 210 - 216.

板数据越大,滤波后产生的图像越模糊.取高斯半径

$r=0.1$ ,所得到的模板为  $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ ,只是对中间的

元素乘以系数1,相当于对图像未做任何改变.当高斯半径取  $r=0.5$  时,所得到的模板为

$\begin{bmatrix} 0.0113 & 0.0838 & 0.0113 \\ 0.0838 & 0.6193 & 0.0838 \\ 0.0113 & 0.0838 & 0.0113 \end{bmatrix}$ ,用此模板对编码像

进行高斯模糊,得出的编码像如图5a所示,复原出来的解码像如图5b所示.

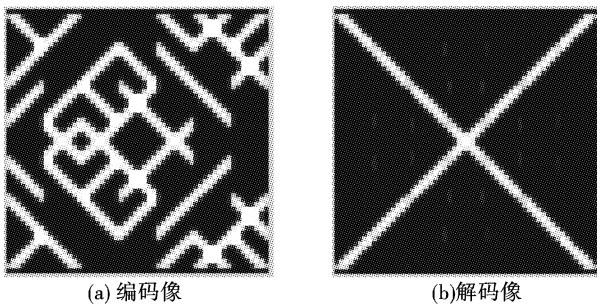


图5 经过一种高斯模板模糊后的编码像与解码像

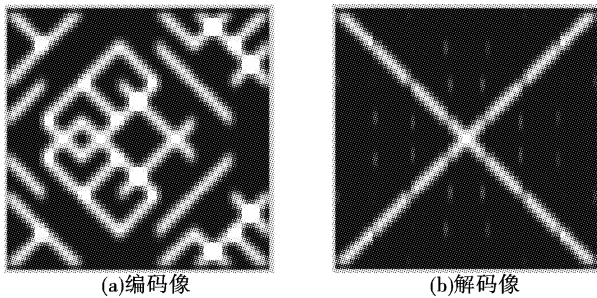


图6 用通常高斯模板模糊后的编码像与解码像  
当高斯半径取  $r=0.849$  时,就得到通常使用

的高斯模板  $\begin{bmatrix} 0.0625 & 0.125 & 0.0625 \\ 0.125 & 0.250 & 0.125 \\ 0.0625 & 0.125 & 0.0625 \end{bmatrix}$  用此模板对编码像进行高斯模糊,得出的编码像如图6a所示,复原出来的解码像为图6b所示.

由以上计算机仿真结果,可以得出用逆滤波法进行哈达码解码可在一定程度上抑制高斯模糊所产生的图像退化,但对于退化得非常厉害的图像,其复原效果并不是很理想,同时还在复原图像中引进了新的噪声,新噪声也是呈对称分布,这是因为高斯模板本身是呈对称分布的.针对高斯模板这种特性,可以对逆滤波法进行一定的优化与改进,有待于进一步研究.

### 参考文献

- [1] GOLAY Marcel J E. Multi-Slit Spectrometry[J]. JOSA, 1949, 39(6): 437-444.
- [2] HARWIT Martin. Spectrometric Imager[J]. Applied Optics, 1971, 10(6): 1415-1421.
- [3] HARWIT M, SLOANE N JA. Hadamard Transform Optics[M]. Academic Press, 1979.
- [4] 张攀博. 阿达玛变换光谱仪中编码模板的研究[D], 硕士学位论文, 2009.
- [5] DECKER J A, HARWIT M Jr. Experimental Operation of a Hadamard Spectrometer[J]. Applied Optics, 1969, 8(12): 2552-2554.
- [6] 贾辉, 李福田. 哈达码变换成像光谱仪编码模板的设计与制作[J]. 光电工程, 2003, 30(4): 53-55.
- [7] 张凤生, 徐志良, 徐松柳. 提高光谱编码测量分辨本领的精细采样与快速解码[J]. 青岛大学学报, 1999, 14(3).
- [8] R ROCCHIA, M ARNAUD, et al. A Multiplex Imaging Spectrometer For Low Energy X-ray Astronomy[J]. Astrophysics and Space Science, 1983, 96: 361-374.

(上接第13页)

- [27] Kiran P Adhi, Roger L Owings, et al. Chemical modifications in femtosecond ultraviolet (248 nm) excimer laser radiation-processed polyimide[J]. Applied Surface Science, 2004, 225: 324-331.
- [28] P E Dyer. Excimer laser polymer ablation: twenty years on[J]. Applied Physics A, 2003, 77: 167-173.
- [29] B Luk'yanchuk, N Bityurin, M Himmelbauer, et al. UV-laser ablation of polyimide: from long to ultra-short laser pulses[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 122: 347-355.
- [30] A Braun, K Zimmer, F Bigl. The influence of ambient

temperature on KrF laser ablation of polyimide in air[J]. Applied Surface Science, 2000, 154-155: 73-77.

- [31] T Lippert, J T Dickinson. Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: Special features and novel directions[J]. Chemical Reviews, 2003, 103: 453-485.
- [32] Chong Zhang, Islam A Salama, Nathaniel R Quick, et al. Determination of thermophysical properties for polymer films using conduction analysis of laser heating[J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(3): 980-995.