

مکانیسم کندن پلیمرهای آلی به وسیله لیزرهای فرابنفش و زیرقرمز

Ablation Mechanism of Organic Polymers Using UV and IR Lasers

محمد عترتی خسروشاهی^۱، پیترو دایر^۲

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی؛ ۲- دانشگاه هال انگلستان، دانشکده فیزیک کاربردی

دریافت: ۱۳۹۴/۴/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۳

چکیده

در این مقاله، فیزیک برهم‌کنش لیزر با پلیمرهای آلی و مکانیسم کندن آنان بررسی می‌شود. آزمایشها با استفاده از لیزرهای فرابنفش اکسایمر (ArF و KrF، XeCl) و زیر قرمز (HF و CO₂) روی پلیمرهای پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌ایمید انجام گرفته است. بر اساس نتایج به دست آمده کیفیت کندن با لیزرهای اکسایمر، بویژه در مورد پلیمرهایی که ضریب جذب زیادی دارند، بهتر از لیزرهای زیرقرمز است.

واژه‌های کلیدی: پلیمرهای آلی، مکانیسم کندن، لیزرهای فرابنفش و زیر قرمز، شاردگی، نورصوتی

Key Words: organic polymers, ablation mechanism, UV and IR lasers, fluence, photoacoustic

مقدمه

امکان ایجاد برشهای تمیز و دقیق همراه با کمترین آسیب گرمایی و تفکیک فضایی زیاد روی پلیمرهای آلی و بافتهای زیستی همیشه از نظر مکانیسم کندن و کاربردهای آن مورد توجه و بحث بوده است. این کار نخستین بار توسط سربینواسان و همکارانش [۱-۳] در اوایل سال ۱۹۸۰ با لیزر اکسایمر (ArF excimer) ۱۹۳ nm، انجام شد. دو نظریه برای رد وجود آسیب گرمایی در طول موجهای کوتاه فرابنفش ارائه شده است. نظریه اول توسط سربینواسان، به دلیل جذب فوتونهای پراثری و شکست مستقیم پیوندهای پلیمر که اصطلاحاً آن را کندن نور تجزیه‌ای می‌گویند، پیشنهاد شد. نظریه دوم را دیر و همکارانش [۴] پیشنهاد کردند که مبنی بر تخریب نور گرمایی (photothermal degradation) بسیار سریع است. در حالت دوم، برانگیختگی الکترونی اولیه به وسیله جذب پرتو فرابنفش انجام می‌شود که در مرحله بعد از راه آسایش سریع به انرژی ارتعاشی

در حالت پایدار تبدیل می‌گردد و تخریب نور گرمایی پلیمر روی می‌دهد.

به نظر می‌رسد که میزان آسیب‌دیدگی پلیمرها پس از جذب انرژی لیزر از طریق مکانیسمی انجام می‌گیرد که در آن انرژی با سرعت زیاد توزیع می‌گردد. جذب انرژی توسط پلیمر باعث برانگیختگی ارتعاشی می‌شود و نسبت میزان اتلاف انرژی در محل جذب به میزان جذب شده مشخص می‌کند که پلیمر ذوب خواهد شد یا کندگی روی خواهد داد. سه حالت کلی وجود دارد:

- اگر میزان جذب انرژی کم باشد، پلیمر یا هیچ‌گونه انتقالی نخواهد داشت، یا اینکه ذوب خواهد شد.

- اگر میزان انرژی جذب شده زیاد ولی زیر آستانه کندگی باشد، گسیختگی پیوندها در پلیمر روی خواهد داد که با مقداری ذوب همراه است.

- اگر میزان جذب انرژی خیلی زیاد باشد، انرژی به سرعت در

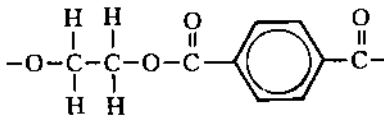
نتایج

برش PET با لیزر XeCl

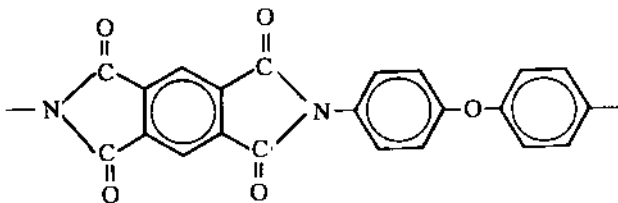
فیلمهای PET به ضخامت $50\ \mu\text{m}$ با لیزر XeCl دارای باریکه $5 \times 1\ \text{Vmm}^2$ ، انرژی ضربه حدود $50\ \text{mJ}$ ، پهنای ضربه $7\ \text{ns}$ ، که در فرکانسهای زیر $10\ \text{Hz}$ عمل می‌کند، برش داده شده‌اند. آستانه شاریدگی (fluence threshold, F_{th}) برای کندن تقریباً $170\ \text{mJcm}^{-2}$ است که در این ناحیه ذرات یا پلوم (plume) فاقد هرگونه روشنایی بودند، ولی با افزایش شاریدگی تا بالای آستانه بتدریج درخشان شدند. نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز، طیف‌نمایی همراه با اندازه‌گیری افت وزن (weight loss) بالای آستانه، که در یک محفظه بسته دارای هوای خشک و در فشار اتمسفر انجام گرفت، نشان می‌دهد که مواداصلی حاصل از برهم‌کنش لیزر با PET عبارت‌اند از: CO ، CO_2 ، H_2O ، CH_3CHO و مقدار کمی C_2H_2 [۴، ۱۴]. در مطالعات جداگانه‌ای [۱۵] معلوم شد که کارایی برش PET با این لیزر در فرکانسهای بالا ($\approx 100\ \text{Hz}$) بیشتر می‌شود که احتمالاً علت اصلی آن افزایش آثار گرما در حین فرایند کندن است و میزان برش فیلم PET به ضخامت $12\ \mu\text{m}$ در فرکانس $900\ \text{Hz}$ حدود $130\ \text{cms}^{-1}$ به دست آمد.

برش پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌ایمید با لیزرهای ArF و KrF

در این آزمایشها از لیزرهای KrF (EMG-50) با طول موج $248\ \text{nm}$ و پهنای ضربه (FWHM) $15\ \text{ns}$ و ArF با طول موج $193\ \text{nm}$ و پهنای ضربه (FWHM) $10\ \text{ns}$ که هر دو در $1\ \text{Hz}$ عمل می‌کنند، برای برش

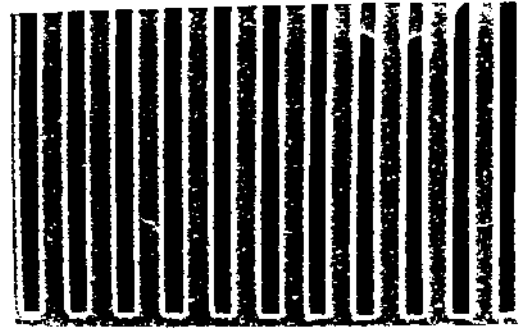


(الف)



(ب)

شکل ۲ - ساختار شیمیایی: (الف) PET و (ب) پلی‌ایمید.



شکل ۱ - ریزنگاشت الکترونی پلیمر PET به ضخامت $50\ \mu\text{m}$ که با لیزر XeCl ($308\ \text{nm}$) برداشت شده است [۱۳].

نواحی محدود انباشته می‌شود و فرایند تفکیک چند فوتونی (multiple photon dissociation) روی می‌دهد و در اثر جذب انرژی فوتونها از راه ارتعاش پیوندها سرانجام عمل گسیختگی آنها صورت می‌گیرد. در این فرایند هیچ‌گونه اثر ذوب‌شدگی نیز مشاهده نمی‌شود [۵-۱۲].

کاربردهای مهمی که برای برش پلیمرها با لیزر می‌توان در نظر گرفت عبارت‌اند از: میکروالکترونیک، اپتو الکترونیک، سوراخ کردن میکرومکانیکی و پزشکی است (شکل ۱).

لازم به یادآوری است که برش پلیمرهای همگن و آلی را می‌توان به عنوان مدل ساده‌ای برای کاربردهای پزشکی از قبیل برش پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) در جراحی فیکوآمولسیفیکاسیون (phacoemulsification) و کپسولاتمی عدسی (lens capsulotomy) به کار گرفت، هرچند برای بررسی دقیقتر باید عواملی مانند مقدار آب و چندلایه بودن محیط را در نظر گرفت. در این آزمایشها پلیمرهای پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) و پلی‌ایمید عمدتاً مورد استفاده قرار گرفتند که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۲ نشان داده شده است.

تجربی

مواد و دستگاهها

در این پژوهش از پلی‌ایمیدهای کاپتون (Kapton) از شرکت دوپسان و یوپیلکس (Upilex) نوع R و S و فیلمهای PET با نام تجاری ملینکس (Melinex) نوع S از شرکت ICI استفاده شده است.

لیزرهای فرابنفش اکسایمر XeCl، KrF و ArF و همچنین زیرقرمز HF و CO_2 به کار گرفته شد که جزئیات هر یک از آنها در بخش نتایج ارائه شده است.

همان طور که در تصویر شکل ۶ دیده می‌شود، لبه برش فیلم تمیزتر از تصویر آن در شکل ۴ است که به علت بیشتر بودن ضریب جذب این پلیمر نسبت به PET است.

نکته جالب توجه این است که تغییر سطح پلیمر در فرایند کندن به صورت نواحی مخروطی (conical regions) مشاهده می‌شود. این پدیده که قبلاً گزارش شده است [۱۷، ۱۸] به دلیل آلودگی پلیمر به ذرات در حین تولید، ته‌نشینی دوباره ذرات هنگام عمل کندن و رهایی از فشار به وجود آمده در فیلم است.

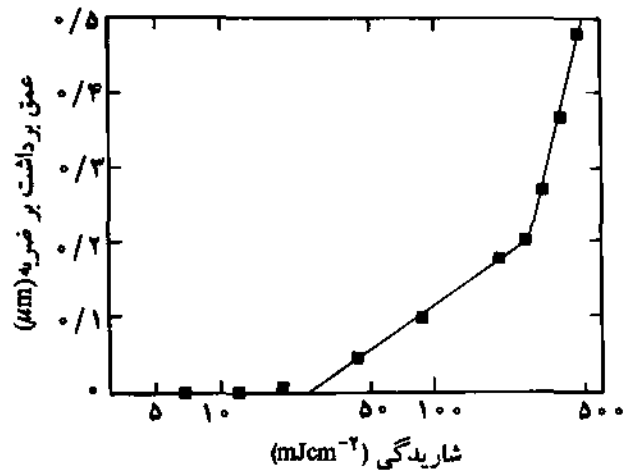
آخرین آزمایش با لیزر ArF روی پلیمر PET انجام شده است که نتایج آن در نمودار ۸ ارائه شده است. آستانه برداشت بالای 15 mJcm^{-2} است که تا 100 mJcm^{-2} رفتار خطی مشاهده می‌شود و بعد از آن ناحیه غیرخطی آغاز می‌گردد.

اشاره می‌شود که در پژوهشهای جداگانه‌ای [۱۶، ۱۹] از حسگر نور صوتی (photoacoustic) که عمدتاً شامل میبدل پیزوالکتریک پلی وینیلیدن فلورئید (PVDF) است، برای مطالعه زمان کندن و فشار وارد شده بر سطح پلیمر استفاده شده است. مثلاً، آستانه زمان کندن پلی‌ایمید با لیزرهای ArF و XeCl حدود $4-6 \text{ ns}$ بعد از شروع ضربه لیزر است و فشار وارد شده در پهنای تقریبی 20 ns بیش از 10^7 Pa (حدود 100 atm) است.

اشاره می‌شود که به غیر از لیزرهای اکسایمر منابع UV دیگری مانند آرگون به کار گرفته شده‌اند [۲۰] که در این مطالعات از طول موجهای بین $330-350 \text{ nm}$ و $350-380 \text{ nm}$ با چگالی توان حدود 10 kWcm^{-1} روی پلیمرهای کاپتون استفاده شده است. از آنجا که این یک لیزر پیوسته است و با دستگاه الکترونیکی ضربه‌های حدود 1 ms را می‌دهد، امکان وجود آسیب گرمایی زیاد است. با وجود این، اگر لکه لیزر با پهنای ضربه $1-1000 \mu\text{s}$ روی سطح پلیمر حرکت کند آسیب کمتری روی خواهد داد.

برش PET با لیزر CO_۲

در این آزمایشها لیزر پیش یون شده CO_۲ که در مد TEM_{۰۰} عمل می‌کند به وسیله یک پراش خط ۹R۴۲ در 1091 cm^{-1} ، یعنی طول موج $9/2 \mu\text{m}$ ، انتخاب شد. زیرا، ضریب جذب این طول موج حدود $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ بیشتر از خط دیگر لیزر، یعنی $10R18$ در 975 cm^{-1} است. ذرات کنده شده پلیمر PET که در محفظه‌ای به حجم 66 cm^3 در دمای معمولی قرار داشت با استفاده از نیتروژن مایع منجمد شد. نتایج آزمایشهای کروماتوگرافی گازی نشان می‌دهد که مواد تولید شده اصلی CO_۲، CO، CH_۴، C_۲H_۴، C_۲H_۶ و C_۲H_۲ هستند. آغاز برداشت پلیمر حدود 60 mJcm^{-2} است که البته تا شاریدگی 10 mJcm^{-2} رفتار خطی مشاهده می‌شود. یکی از ویژگیهای



شکل ۳- برداشت پلیمر PET ($70 \mu\text{m}$) با لیزر KrF در هوا یا تازوری.

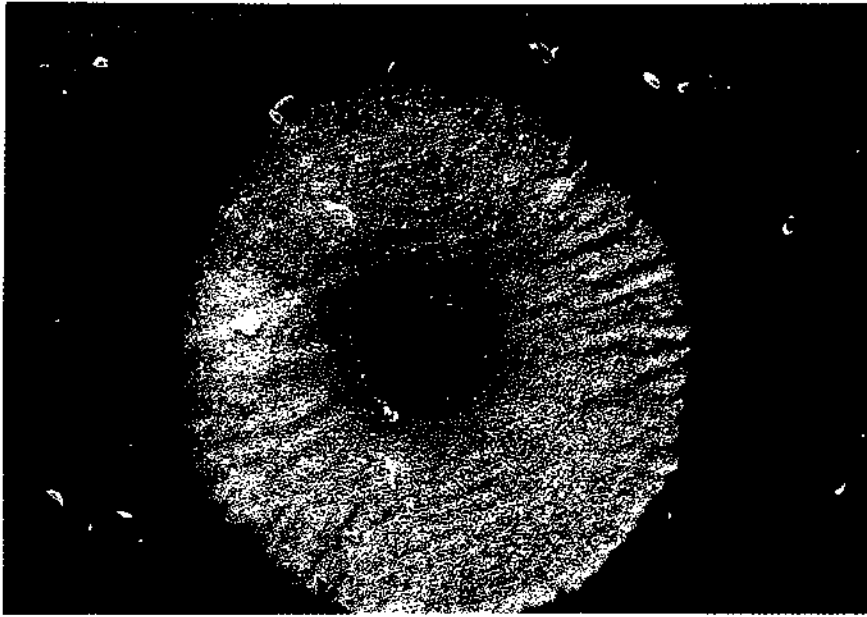
فیلمهای پلیمر با ضخامتهای متفاوت استفاده شده است [۱۶]. از آنجا که در بسیاری موارد از تارهای نوری (optical fibers) جهت انتقال باریکه لیزر برای برش مواد از راه دور استفاده می‌شود، از این رو مقایسه نتایجی که با استفاده از تارهای نوری و بدون آنها به دست می‌آید لازم و ضروری است.

همانطور که از شکل ۳ پیداست، آستانه شاریدگی برای برداشت حدود 25 mJcm^{-2} است و تا شاریدگی 300 mJcm^{-2} میزان برداشت رابطه مستقیم با لگاریتم شاریدگی دارد (قانون بیر). پس از آن شیب خط به تندی تغییر می‌کند و میزان برداشت رابطه مستقیم با شاریدگی پیدا می‌کند. در شاریدگیهای بالای آستانه صدا شنیده می‌شود که علت عمده آن حرکت ذرات تولید شده با سرعت فراصوت است. اطراف محل برهم‌کنش لیزر با پلیمر به رنگ قهوه‌ای روشن درمی‌آید که به دلیل مواد حاوی کربن است.

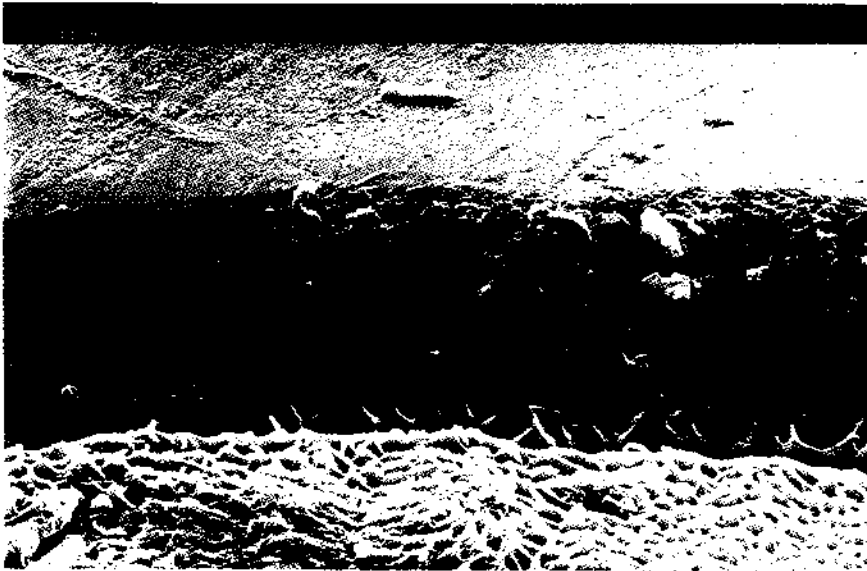
چنانچه از شکل ۴ الف پیداست، کندن پلیمر از مرکز شروع می‌شود که در واقع نشان دهنده زیاده‌تر بودن انرژی (و در نتیجه شاریدگی) در مرکز محور اپتیکی است. ناهمواری سطح کنده شده در شکل ۴ ب بخوبی مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل جذب نسبتاً ضعیف این طول موج و همچنین کافی نبودن تعداد ضربه‌ها در شاریدگی داده شده باشد.

از سوی دیگر، وقتی پلی‌ایمید کاپتون با این لیزر برش داده می‌شود، نتایج جالب و متفاوتی بدست می‌آید که در شکل‌های ۵ تا ۷ نشان داده شده است.

چنانچه ملاحظه می‌شود آستانه شاریدگی حدود 20 mJcm^{-2} است و در محل برهم‌کنش مانند آزمایش قبلی رنگ قهوه‌ای ایجاد می‌شود که در شاریدگیهای بالاتر پورنگتر می‌گردد.



(الف)



(ب)

شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی PET که با لیزر KrF برداشت شده است: (الف) در 58 mJcm^{-2} با 150 ضربه و (ب) در 200 mJcm^{-2} با 90 ضربه به وسیله تار نوری برداشت شده است.

$3-2/5 \mu\text{m}$ با پهنای ضربه 400 ns تابش‌دهی شدند. یکی از مشخصه‌های اکثر پلیمرها این است که در محدوده طول موج $2/5-3 \mu\text{m}$ (مانند لیزر HF) جذب بسیار ضعیفی نسبت به لیزرهای اکسایمر و CO_2 دارند، به غیر از پلی‌وینیل الکل، PVA، که جذب آن خوب است [۱۶]. همان‌طور که از نتایج طیف نورسنجی مشاهده می‌شود (شکل ۱۰) این نوع پلیمرها در خط 3470 cm^{-1} ($\lambda = 2/88 \mu\text{m}$) بیشترین جذب را دارند و در این طول موج دو ضربه

خاص و مورد توجه این است که هرچند کیفیت کندن خوب و دیواره نسبتاً تمیز و صاف است (شکل ۹) ولی به نظر می‌رسد که مواد کنده شده به صورت تپه در اطراف محل برهم‌کش روی سطح سالم انباشته می‌شوند [۲۱].

برش پلی‌ایمید با لیزر HF
پلی‌ایمید یوپیلکس نوع R و S به وسیله لیزر چند طول موجی

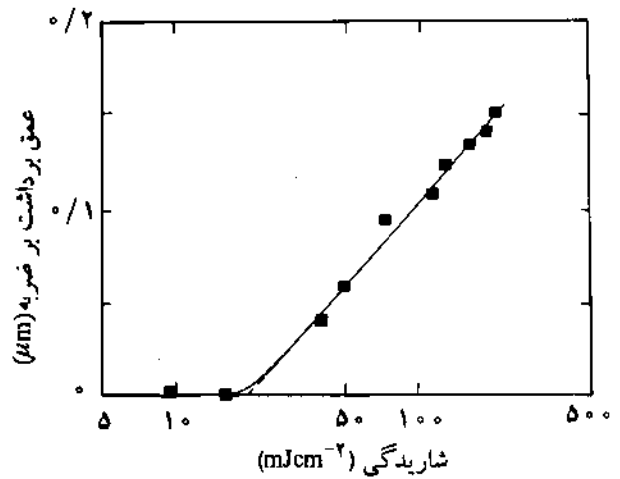
که میانگین برداشت تعداد زیادی ضربه در نظر گرفته شود که با توجه به شکل ۱۲ آستانه شاریدگی برای نوع S، 1 Jcm^{-2} و برای نوع R، 2 Jcm^{-2} به دست می آید.

همان طور که در تصویر میکروسکوپ الکترونی پلیمر نوع R در شکل ۱۳ مشاهده می شود، توپوگرافی سطح فیلم پس از برهم کنش ۶۰ ضربه در شاریدگی $2/5 \text{ Jcm}^{-2}$ تا حدود زیادی تغییر یافته است. ظاهراً بخشهای کوچک مواد به شکل حباب درآمده و در برخی جاهای دیگر سوراخ ایجاد شده است. هنگامی که شاریدگی به $7/5 \text{ Jcm}^{-2}$ افزایش می یابد، مقدار زیادی از پلیمر به صورت لایه کنده شده به عقب رانده می شود، در حالی که مرز محل کندن مشخص نیست.

آزمایشهای مشابهی روی پلیمرهای PET و PVA انجام گرفت. نتایج PET کم یا بیش مانند پلی ایمید است، ولی PVA به دلیل وجود گروه OH- در واحد تکراری خود ضریب جذب زیادی در محدوده طول موج $2/5 - 3 \mu\text{m}$ دارد. در هر حال وجه مشترک در نتایج تمام آزمایشهای IR وجود حفره های ایجاد شده در پلیمرهاست که بیانگر خروج مواد گازی از داخل پلیمر به بیرون است.

برش قرنیه چشم با لیزر HF

از آنجا که حداکثر جذب طول موج $2/9 \mu\text{m}$ در آب مشاهده می شود و قرنیه دارای حدود ۷۵% آب است، بنابراین برش بافت قرنیه (برداشت پروتئینها) به آسانی از روشهای نور گرمایی امکان پذیر است. اطلاعات مفصلتر را می توان در مراجع ۱۶، ۲۲ و ۲۳ به دست آورد.

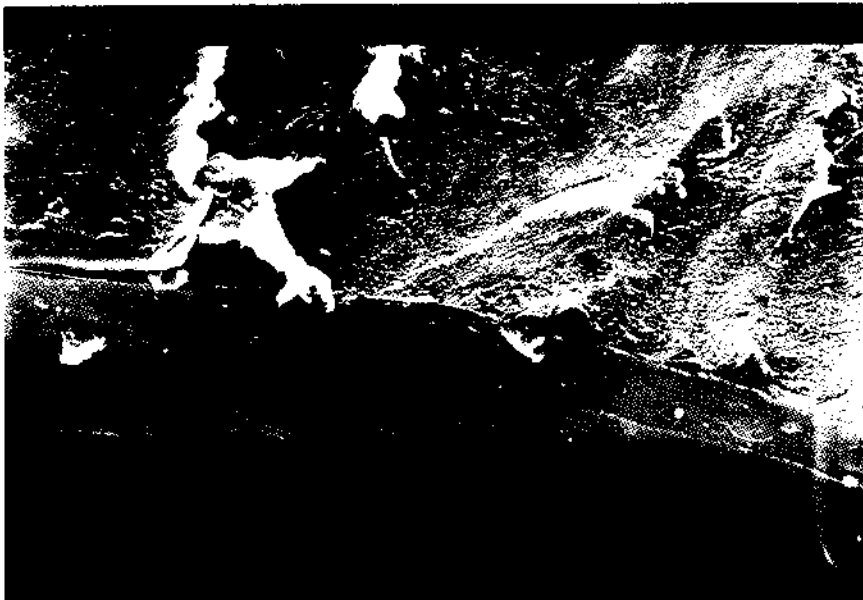


شکل ۵- کندگی پلیمر پلی ایمید ($9.0 \mu\text{m}$) با لیزر KrF در هوا با تار نوری.

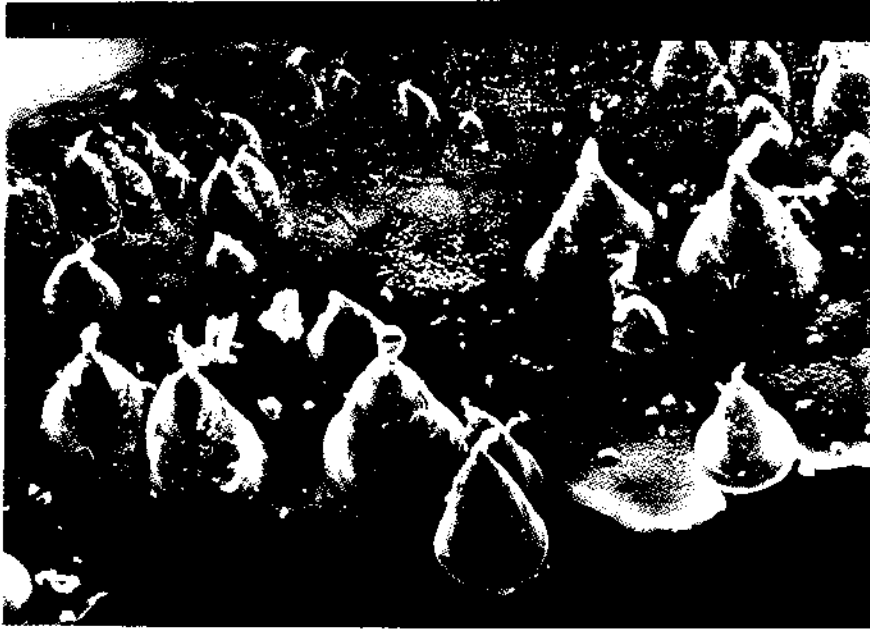
جذب 160 و 230 cm^{-1} ، که از راه اندازه گیری میزان عبور به دست آمده اند، وجود دارد. این بدان معناست که میزان نفوذ فوتون با این طول موج در پلیمر به ترتیب 44 و $62 \mu\text{m}$ است.

یکی از مهمترین مشاهدات در این آزمایشها دوره نهفتگی است. بدین معنا که برای شروع کندن ذرات، تعدادی ضربه لازم است تا از راه مکانیسمی در اثر برهم کنش لیزر با ماده انرژی جمع شود و کندن ذرات آغاز گردد. به عنوان مثال برای یوپیلکس نوع R، 12 ضربه و نوع S، 5 ضربه در شاریدگی 5 Jcm^{-2} لازم است (شکل ۱۱).

بنابراین، رابطه بین کندن و شاریدگی وقتی مفهوم پیدا می کند



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی پلیمر پلی ایمید با لیزر KrF در هوا بدون تار نوری در شاریدگی 1200 و 115 ضربه.



شکل ۷- ایجاد نواحی مخروطی روی پلی‌ایمید با لیزر KrF در شاریدگی 200 و 600 mJcm^{-2} ضربه.

بحث

برای درک بهتر فرایند برهم‌کنش پرتوهای لیزر با ماده (مانند پلیمر و بافت) دانستن فیزیک و مکانیسمهای مربوطه شرط لازم است. برهم‌کنش لیزر با پلیمرها و مکانیسم‌کنند آنها که سالها مورد بحث و توجه قرار گرفته است، در انتخاب درست کاربردهای لیزر مهم و مؤثر است. نظریه نور تجزیه بر این اساس است که برهم‌کنش فوتونهای پرتوهای UV با پلیمر یک فرایند نورشیمیایی است که بر اثر جذب فوتونها، نور تفکیک (photodissociation) مستقیم پیوندهای مولکولهای پلیمر به ذرات کوچکتر ایجاد می‌شود. عمل‌کنند نیز در واقع نتیجه این فرایند است و به صورت برداشت ذرات کوچک که با سرعت زیاد از سطح ماده استخراج می‌شوند، مشاهده می‌گردد. برهم‌کنش لیزرهای UV با بافتهای زیستی نیز به همین طریق است، یعنی عمدتاً جذب فوتونها توسط رنگسازهای درون ساختار پروتئین انجام می‌شود. نظریه نورگرمایی بر این اساس است که تمام رویداد برهم‌کنش یک فرایند گرمایی بسیار سریع است که بر اثر آن برانگیختگی الکترونی اولیه، ناشی از جذب فوتونهای UV، به وسیله آسایش سریع به انرژی ارتعاشی مولکولها در حالت پایدار تبدیل می‌شود که در نتیجه آن تجزیه گرمایی رخ می‌دهد.

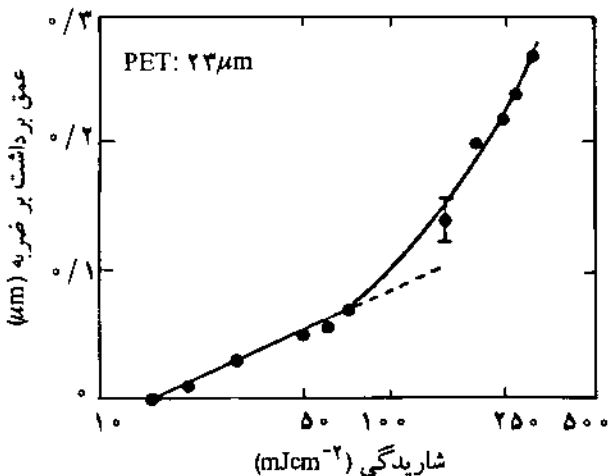
مدل نورشیمیایی

اصولاً میزان جذب انرژی پرتو به وسیله ماده از رابطه $I = I_0 e^{-\gamma x}$ پیروی می‌کند که $\gamma = \alpha + \beta$ ضریب افت کلی پرتو است که خود شامل

ضریب جذب (α) و ضریب پراکندگی (β) است. ضریب پراکندگی از رابطه $\beta = \left(\frac{\alpha V}{D}\right)^{1/2}$ به دست می‌آید که V و D به ترتیب سرعت نور و ضریب پخش فوتونها در هدف است. میزان برداشت ماده به ازای هر ضربه لیزر بر حسب شاریدگی را می‌توان با استفاده از قانون بیر مطالعه کرد که به شکل کلی زیر ارائه می‌شود:

$$D_e = \frac{\lambda}{\alpha_p} \ln \left[\frac{\alpha_p F}{\alpha F_{th}} - \frac{\alpha_p}{\alpha + 1} \right] \quad (1)$$

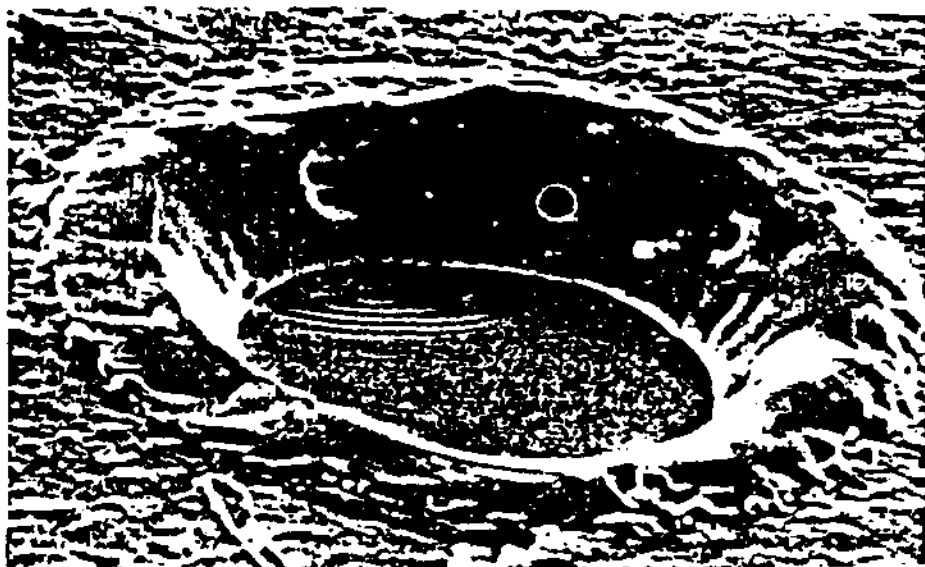
که در آن D_e عمق برداشت، α_p ضریب جذب ذرات یا پلوم، F



شکل ۸- برداشت پلیمر PET به وسیله لیزر ArF در هوا با تار نوری.



(الف)



(ب)

شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی PET که با لیزر CO_۲ برداشت شده است: (الف) با خط ۹R۴۲ و (ب) با خط ۱۰R۴۲.

حالتی که ضریب جذب پلوم مانند خود پلیمر $(\alpha = \alpha_p)$ است داریم:

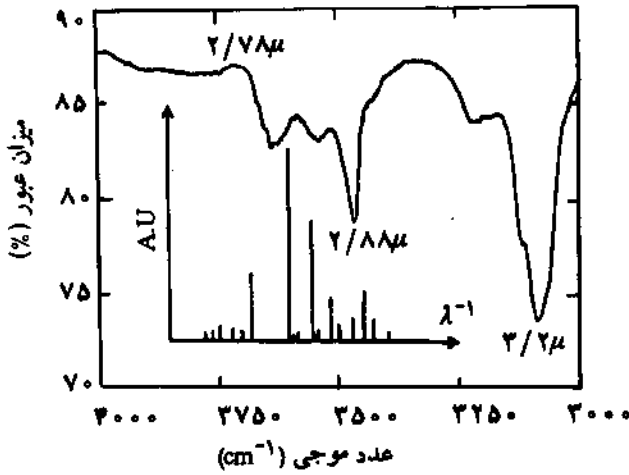
$$D_e = \frac{1}{\alpha} \ln \left[\frac{F}{F_{ib}} \right] \quad (۳)$$

و میزان برداشت با لگاریتم شاریدگی تغییر می‌کند که این رابطه عمدتاً در مقادیر پایین صدق می‌کند. از سوی دیگر، وقتی پلوم شفاف است $(\alpha_p \rightarrow 0)$ ، داریم:

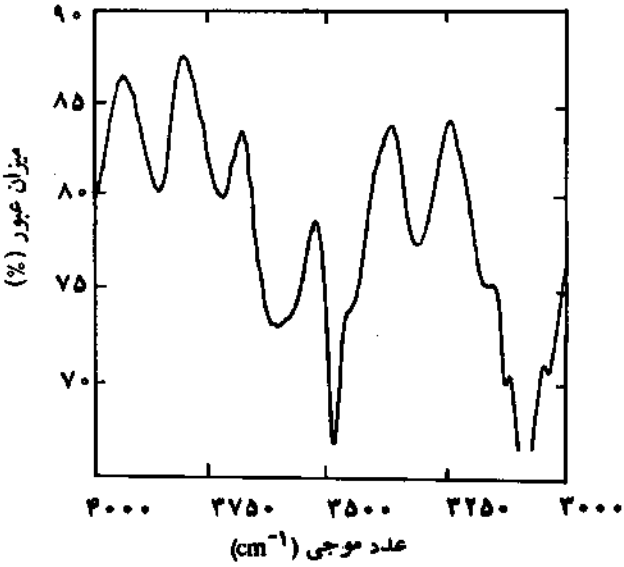
شاریدگی لیزر و F_{th} آستانه شاریدگی است. در معادله ۱ از اتلاف ناشی از رسانندگی گرمایی، K ، می‌توان صرف نظر کرد، به شرط آنکه اندازه لکه ضربه لیزر و عمق نفوذ فوتون در مقایسه با عمق پخشندگی گرمایی، D_T ، بیشتر باشد:

$$D_T = (Fk\tau_p)^{1/2} \quad (۲)$$

k ضریب پخشندگی گرمایی و τ_p پهنای ضربه لیزر است. برای



(الف)

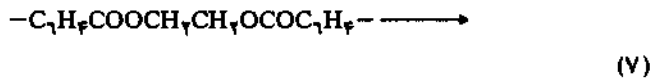


(ب)

شکل ۱۰- طیف جذبی علامتهای ضعیف IR در پلی ایمید آپیلکس: (الف) نوع R (۷/۵μm) و (ب) نوع S (۲۰μm).

تجزیه گرمایی PET با لیزرهای XeCl یا CO₂

به نظر می رسد که نخستین مرحله در تجزیه گرمایی پلیمر PET تشکیل اسید کربوکسیلیک و گروههای اولفینی در اثر شکستن پیوند استری است [۲۵، ۲۶].



با استفاده از پارامترهای معادله آرنیوس، ضریب A حدود

$$D_e = \frac{F - F_{th}}{\alpha F_{th}} \quad (4)$$

و میزان برداشت مستقیماً با شاریدگی تغییر می کند که این رابطه در مقادیر زیاد قابل استفاده است. حالا عبارت $n(x,t)$ را به عنوان تعداد پیوندهای شکسته شده در واحد حجم در فاصله x از سطح پلیمر در زمان t تعریف می کنیم:

$$n = (\alpha \alpha F / h\nu) e^{-\alpha x} \quad (5)$$

که در آن $h\nu$ انرژی فوتون و α درصد جذب فوتونهاست که منجر به شکسته شدن پیوندها می شود. آستانه شاریدگی که برای شکستن n پیوند در واحد حجم لازم است عبارت است از:

$$F_{th} = \frac{nh\nu}{\alpha f} \quad (6)$$

یکی از ویژگیهای مهم نظریه یاد شده این است که پیوندهای شکسته شده در قسمت کنده نشده پلیمر باقی می ماند و ماهیت قانون بیر وجود چگالی زیاد این پیوندهای شکسته شده را ضمانت می کند. باید توجه داشت که اگر لیزر در فرکانس پایین عمل کند، اثر گرمایی ایجاد شده به وسیله پالسها را می توان نادیده گرفت. به طور کلی اگر شاریدگی زیر آستانه کندن باشد، فشار یا علامتهای گرماکشسان (thermoelastic) به وجود می آید که بر اثر جذب انرژی در زمان پهنای ضربه، انبساط سریع امواج گرمایی به وجود می آید و شوک تولید می کند. اگر شاریدگی بالای آستانه باشد، ذرات کنده شده دارای انرژی جنبشی $E_x = mv^2/2$ می باشند. در این رابطه v سرعت ذره حدود 10^5 cm/s و m جرم ذره است. بنابراین، ذرات به دلیل انتقال اندازه حرکت، نیرویی در خلاف جهت حرکت به سطح پلیمر وارد می کنند که تقریباً مساوی $d(mv)/dt = mv/t_p$ است. در بسیاری از موارد در شاریدگی زیاد کندن توام با تشکیل پلاسماست که با سرعت فراسوت در برابر گازهای اطراف انبساط می یابد و در حین این عمل گازهای اطراف بیشتر مکیده می شوند و خلاء ایجاد می شود. از آنجا که انرژی ضربه لیزر محدود است، سرعت انبساط شوک با افزایش فاصله از سطح ماده بتدریج کاسته می شود. این نوع مدل ناپایدار وقتی صدق می کند که انرژی زیادی در حجم کوچکی متمرکز شود [۲۴].

مدل نورگرمایی

همان طور که اشاره شد، این مدل کاملاً در مورد لیزرهای IR و تا حدودی برای طول موجهای بلند UV (XeCl, ArF) و KrF (صدق می کند).

مکانیسم کندن پلیمرهای آلی به وسیله...

$$T_f = \frac{(1-R)F\alpha}{\rho C} + T_i \quad (9)$$

که در آن T_i ، T_f دمای اولیه و نهایی، R درصد بازتاب نور از سطح فیلم، ρ چگالی و C گرمای ویژه است.

دمای درون پلیمر

وقتی انرژی ضربه لیزر IR به وسیله پلیمر جذب می‌شود، بلافاصله به گرما تبدیل می‌شود و پروفیل زمان-گرمای، $T(x,t)$ ، پلیمر برابر است با:

$$T(x,t) = \frac{\alpha(1-R)}{\rho C} e^{-\alpha x} \int_0^t I(t) dt + T_R \quad (10)$$

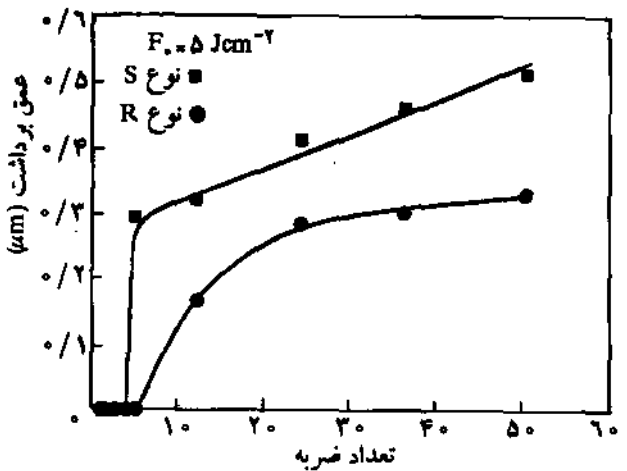
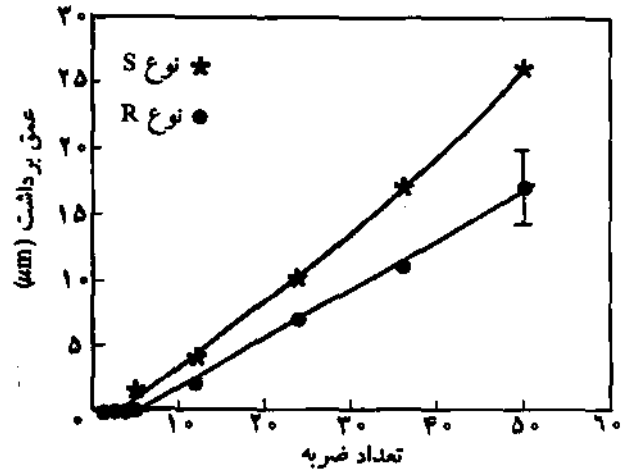
که در آن x ضخامت (عمق) فیلم، $I(t)$ چگالی توان لیزر و T_R دمای معمولی است. مدت زمان لازم برای انتقال گرمای به وجود آمده از محل برهم کنش به نواحی دیگر پلیمر زمان آسایش گرمایی (thermal relaxation time) نامیده می‌شود:

$$\tau_r = (\rho k \alpha^2)^{-1} \quad (11)$$

k ضریب پخشندگی گرمایی و α ضریب جذب پلیمر است. اگر زمان بیشتر از پهنای ضربه τ_p ، و کوچکتر از τ_r باشد، معادله ۱۰ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$T(x) = \frac{F\alpha(1-R)}{\rho C} e^{-\alpha x} + T_R \quad (12)$$

بنابراین با داشتن پارامترهای بالا می‌توان برای پلیمر یا بافت خاص، دمای



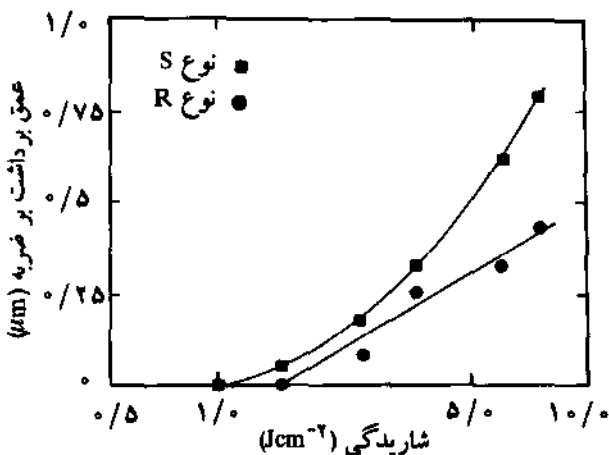
شکل ۱۱ - عمق برداشت و میانگین آن به ازای هر ضربه لیزر.

10^{12} - 10^{14} s^{-1} ، انرژی فعالسازی E حدود 170 - 210 $KJmol^{-1}$ و تجزیه گرمایی PET در محدوده دمایی 280 - 300 $^{\circ}C$ است. مقادیر E محدوده وسیعی دارد که میانگین آن حدود 196 $KJmol^{-1}$ است. به طور کلی، مقدار ثابت سرعت مرتبه یک، k' ، برابر است با:

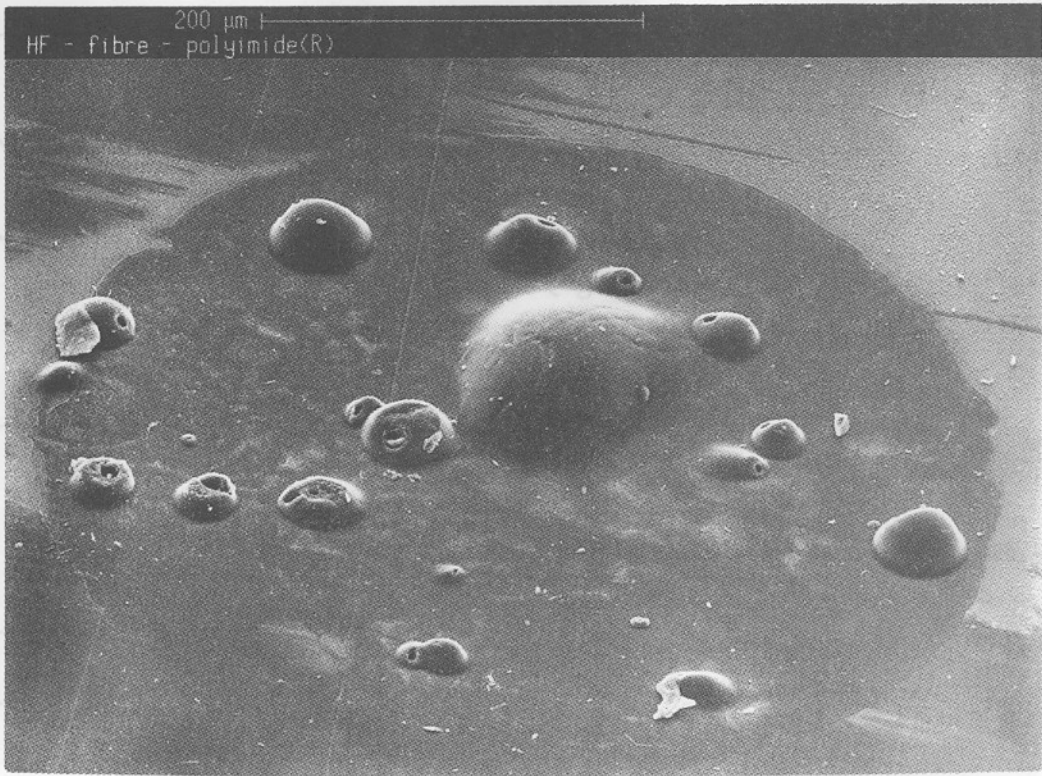
$$k' = 1/4 \times 10^{12} e^{-196000/831T} \quad (8)$$

که در محاسبات از آن استفاده می‌شود. در این معادله k' برحسب s^{-1} است.

دمای سطح پلیمر از رابطه (۹) به دست می‌آید:



شکل ۱۲ - عمق برداشت به ازای هر ضربه برحسب شاریدگی.



شکل ۱۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی پلیمر پلی‌ایمید نوع R پس از ۶۰ ضربه در شاریدگی $2/5 \text{ Jcm}^{-2}$.

یک ضربه) عمل می‌کند.

مکانیسم کندن در این شرایط بر اساس وجود ناخالصیهای ریز (microinclusions) کدر با قطر کمتر از $1 \mu\text{m}$ پیشنهاد شده است که این ذرات در سراسر پلیمر پخش شده‌اند [۱۷]. وقتی ضربه لیزر با چگالی توان زیاد با این ناخالصیها برخورد می‌کند، انرژی آن جذب و گرما ایجاد می‌شود که خیلی بیشتر از بقیه نواحی است. این ناخالصیها در واقع به عنوان مراکز جذب عمل می‌کنند که در نهایت منجر به پیدایش مکانهای کرن‌دار می‌شود. در ادامه تابش دهی پلیمر با لیزر قطر این مراکز جذب و ناخالصی افزایش می‌یابد که سرانجام تحت تاثیر فشار مواد گازی تولید شده که ناشی از پیرولیز است آسیب دیدگی روی می‌دهد. بنابراین، برای حالت پایدار داریم:

$$T_s = \frac{\sigma I}{4\pi K r} \quad (13)$$

که در آن T_s دمای سطح، K رسانندگی گرمایی، r شعاع ذرات کروی، I چگالی توان لیزر و $\sigma = \pi r^2$ مساحت ذرات است. برای لیزر HF با پهنای ضربه 400 ns ، $I = 2/5 (10^6) \text{ Wcm}^{-2}$ ، $r = 0/1 \mu\text{m}$ ، $\sigma = 3/14 (10^{-10}) \text{ cm}^2$ و $K = 1/6 (10^{-3}) \text{ Wcm}^{-1}\text{K}$ است، بنابراین T_s تقریباً 4000 K خواهد بود. نکته قابل توجه دیگر ماهیت

سطح یا درون هدف را محاسبه کرد. مثلاً برای PET داریم:

$$C = 1/32 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}, \quad k = 1/5 \times 10^{-3} \text{ Js}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}, \\ R = 0/05, \quad \rho = 1/39 \text{ gcm}^{-3}$$

پس در شاریدگی زیر آستانه کندن، مثلاً 100 mJcm^{-2} ، دمای سطح بعد از برهم‌کنش حدود 1330 K خواهد بود. برای پلی‌ایمید نوع R که با لیزر HF آزمایش شده‌اند فرض می‌کنیم:

$$R = 0/05, \quad \alpha = \alpha, \quad F = F_{th}, \quad \rho = 1/39 \text{ gcm}^{-3}, \\ \alpha = 111 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 1/1 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$$

بنابراین، T_f تقریباً 430 K است. برای نوع S:

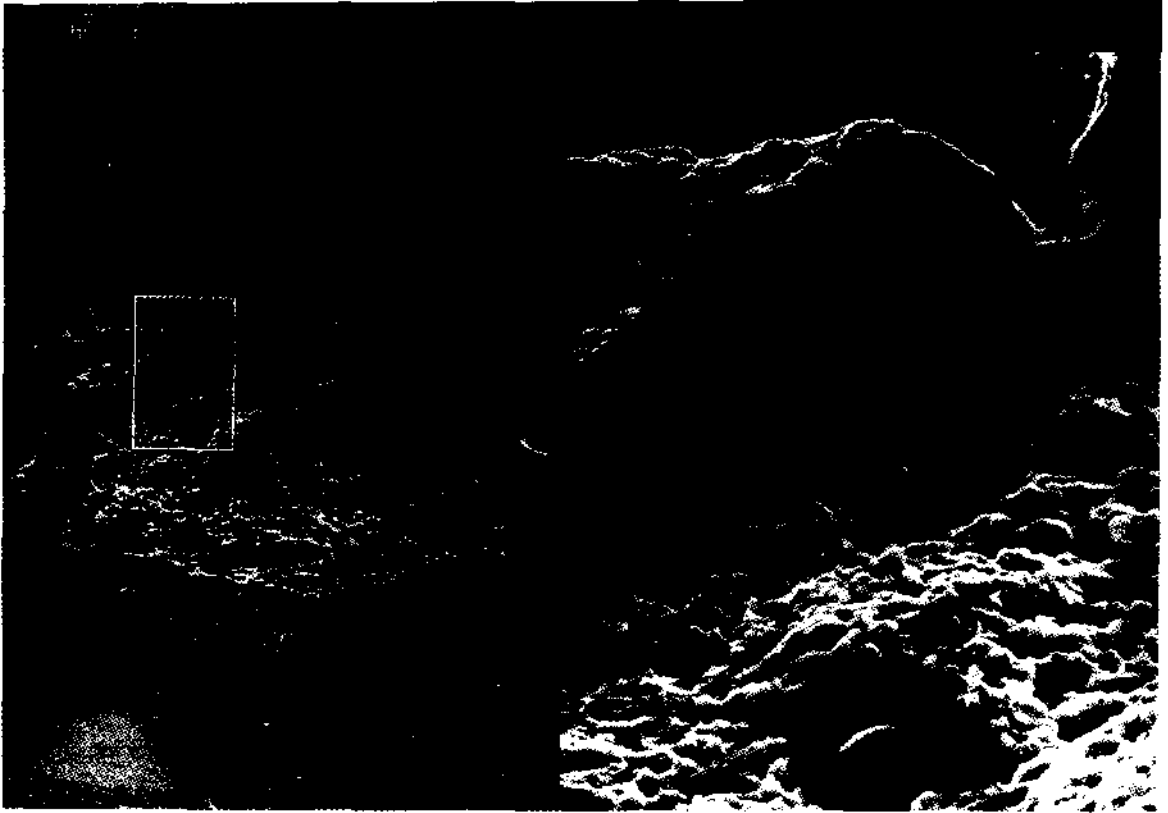
$$\rho = 1/47 \text{ gcm}^{-3}, \quad \alpha = 183 \text{ cm}^{-1}, \quad F_{th} = 1 \text{ Jcm}^{-2}, \\ C = 1/13 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}, \quad R = 0/05$$

بنابراین، T_f تقریباً 398 K است.

استثناها در مورد آزمایش پلی‌ایمید با لیزر HF چیست؟

دماهایی که برای نوع R و S محاسبه شد خیلی کمتر از دمای تجزیه گرمایی است (حدود 748 K) که سازنده ICI داده است. بنابراین، علت آسیب دیدن پلی‌ایمید گرمای ایجاد شده نیست.

اشاره می‌شود که اثر انباشتگی (accumulative effect) گرما نیز اینجا نقش ندارد، چون لیزر در فرکانس $0/2 \text{ Hz}$ (یعنی هر پنج ثانیه



شکل ۱۴ - تصویر میکروسکوپ الکترونی پلیمر پلی ایمید نوع S بعد از ۲۴ ضربه در شاریدگی $۷/۵ \text{ Jcm}^{-۲}$.



شکل ۱۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی قرنيه چشم كنده شده به وسیله ليزر HF.

جدول ۲ - اطلاعات به دست آمده از معادله‌های ۳ و ۴ برای پلیمرهای پلی‌ایمید و پلی‌اتیلن ترفتالات.

پلی‌ایمید				پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)				λ (nm)
$\alpha_e F_{th}$ (KJcm ^{-۳})	$\alpha_e(10^4)$ (cm ^{-۱})	F_{th} (mJcm ^{-۲})	t (μ m)	$\alpha_e F_{th}$ (KJcm ^{-۳})	$\alpha_e(10^4)$ (cm ^{-۱})	F_{th} (mJcm ^{-۲})	t (μ m)	
					۲	۱۷۰	۵۰	۳۰۲
۲	۱۵	۲۰	۹۰	۲	۱۲	۲۵	۷۰	۲۴۵
				۷	۲۸			
				۲	۲۱	۱۶	۲۳	۱۹۳
				۲	۱۲			
					۴×10^3	۶۰۰	۵۰	$۹/۲(10^3)$
۳۶	۳/۶	۱۰۰۰	R=۷/۵					۵۲/۵
۴۰	۲	۲۰۰۰	S=۲۰					۳(10 ^۳)

توضیح: Lp شاریدگی کم و Hp شاریدگی زیاد است.

۷- ضریب جذب طول موج ۱۹۳nm در PET و پلی‌ایمید به ترتیب ۲۴۸ و ۳۰۸nm در پلی‌ایمید ۹/۲ μ m و در PET زیاد است. از سویی جذب طول موج ۱۹۳nm در PMMA و ۳۰۸nm در PET ضعیف است.

۸- در پلیمرهایی مانند پلی‌ایمید (S و R) که در طول موج ۲/۵-۳ μ m جذب ضعیفی دارند، مکانیسم آسیب دیدن آنها عمدتاً به دلیل مراکز جذب و ناخالصیهاست که تنها با مدل ساده نور گرمایی قابل توضیح نیست.

۹- از آنجا که برهم کنش پرتوهای لیزر با مواد مختلف ذرات یا پلوم خطرناک تولید می‌کند، باید نهایت دقت برای حفاظت و ایمنی در نظر گرفته شود.

مراجع

- 1 Srinivasan R. and Mayne-Banton; *Appl. Phys. Lett.*; **41**, 576, 1982.
- 2 Srinivasan R. and Leigh J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **104**, 6784, 1982.
- 3 Trokel S. and Srinivasan R.; *Am. J. Ophthalmol.*; **96**, 710, 1983.
- 4 Andrew J. and Dyer P.E. et al.; *Appl. Phys. Lett.*; **43**, 717, 1983.
- 5 Schulz P.A., Sudbo A.S., Krajnovich D.J., Kwok H.S.,

بهمین مانند فرایند است، یعنی با افزایش قطر این مراکز ناخالصی (σ) تقریباً برابر t^2 است) دمای سطح نیز زیاد می‌شود که نتیجه آن ایجاد کربن بیشتر است.

نتیجه گیری

از جمع بندی مطالب می‌توان چنین نتیجه گرفت:

- ۱- با استفاده از معادلات ۳ و ۴ اطلاعات مربوط به پلیمرهای پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌ایمید در جدول ۱ خلاصه می‌شود.
- ۲- مکانیسم کندن مواد آلی با طول موجهای کوتاه (< 200 nm)، نور شیمیایی و در طول موجهای بلندتر و IR نور گرمایی و تا حدودی نور شیمیایی است.
- ۳- رفتار پلیمر در برابر عمل کندن، که از نمودارهای عمق برداشت در مقابل شاریدگی به دست می‌آید، شامل دو حالت است: حالت اول به وسیله قانون بیر (معادله ۳) تعریف می‌شود و ضریب جذب از شیب خط به دست می‌آید. حالت دوم با معادله ۴ تعریف می‌شود که در آن عمق برداشت رابطه مستقیم با مقادیر شاریدگی دارد.
- ۴- در بسیاری از موارد زیر آستانه کندن دوره نهفتگی وجود دارد و در مواردی دیگر این دوره وجود ندارد.
- ۵- وجود نواحی مخروطی در کاپتون عمدتاً به دلیل ناخالصیها و ذرات ته نشین شده است.
- ۶- برای محدود کردن گرمای ایجاد شده بهتر است که $t_p < t_c$ باشد.

- 15 Bishop G. and Dyer P.E.; *Appl. Phys. Lett.*; **47**, 1229, 1985.
- 16 Khosroshahi M.E., Ph.D Thesis, Hull University, Department of Applied Physics, Laser Group, 1993.
- 17 Dyer P.E. and Jenkins S.; *Appl. Phys. Lett.*; **49**, 453, 1986.
- 18 Dyer P.E. and Jenkins S.; *Appl. Phys. Lett.*; **52**, 1880, 1988.
- 19 Dyer P.E. and Srinivasan R.; *Appl. Phys. Lett.*; **48**, 445, 1986.
- 20 Srinivasan R.; *Appl. Phys. Lett.*; **58**, 2895, 1991.
- 21 Dyer P.E., Oldershaw J.; *Appl. Phys.*; **B48**, 489, 1989.
- 22 Dyer P.E., Khosroshahi M.E., Tuft S.; *Lasers Med. Sci.*; **7**, 331, 1992.
- 23 Dyer P.E., Khosroshahi M.E. and Tuft S.; *Appl. Phys.*; **B56**, 84, 1993.
- 24 Zel'dovich Y. and Raizer Y.; *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamics Phenomena*; Academic, New York, 1966.
- 25 Buxbaum L.H.; *Angew. Chem., Int. ed.*; **7**, 182, 1968
- 26 Bednas M.E. and Day M., et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **26**, 277, 1981.
- Y.R. and Lee Y.T.; *Ann. Rev. Phys. Chem.*; **30**, 379, 1979.
- 6 Letokhov V.S.; *Appl. Phys.*; **B46**, 237, 1988.
- 7 Letokhov V.S., Nonlinear Laser Chemistry with Multiple Photon Excitation; *Springer Ser. Chem. Phys.*; **22**, 417, Springer, Berlin, Heidelberg, 1983.
- 8 Hinsta E.J., Wodtke A.M. and Lee Y.T.; *J. Phys. Chem.*; **92**, 5387, 1988.
- 9 Zhao Y., Hinsta E.J. and Lee Y.T.; *J. Phys. Chem.*; **88**, 801, 1988.
- 10 Kawai M., Tsuboi Y., Tanaka K., Tertani S. and Taya K.; *Proc. of the Symposium on Dry Process*; Nishizawa J., et. al. (Eds.); The Electro Chemical Soc.; **87-8**, 310, 1988.
- 11 Brannon I.H. and Laukard J.R.; *Appl. Phys. Lett.*; **48**, 18, 1226, 1986.
- 12 Pola J., Vitek J., Polyakov Y.P. Gusebnikov L.E., Matreycher P.M. Bashkirova S.A., Tlaskal J. and Mayer R.; *Appl. Organomet. Chem.*; **5**, 56, 1991.
- 13 Dyer P.E. and Sidhu J.; *Optics and Lasers in Eng.*; **6**, 67, 1985.
- 14 Dyer P.E. and Sidhu J.; *J. Appl. Phys.*; **64**, 4657, 1988.