



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



بررسی آبدوستی سطح پلیمر PADC تابش دهی شده با لیزر فرابنفش ArF

میترا رفاهی زاده^۱، پرویز پروین^{۱*}، عباس مجدآبادی^۲، کاوه سیلاخوری^۲، سیده زهرا مرتضوی^۳، اکبر مهدیلو^۱ و هانیه دالوند^۱

^۱ دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی امیرکبیر، خیابان حافظ، تهران

^۲ پژوهشکده لیزر و اپتیک، موسسه علوم و فنون هسته‌ای، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، خیابان خلیج فارس، قزوین

چکیده - در این پژوهش، تغییرات آبدوستی سطح نمونه‌های پلیمری PADC در پی تابش دهی با لیزر ArF با شاریدگی $50-500 \text{ mJ/cm}^2$ و تا ۳۰۰۰ تپ بررسی شده است. آب‌پذیری سطح PADC به دوز کل انرژی تابیده وابسته است چنان‌که ابتدا با افزایش دوز انرژی تابیده تا 50 J/cm^2 ، آبدوستی کاهش یافته و سپس با افزایش بیشتر دوز، افزایش می‌یابد. تغییر زاویه‌ی تماس در شاریدگی 500 mJ/cm^2 نسبت به 50 mJ/cm^2 نزدیک به دو برابر بوده است. بررسی نتایج ریخت‌شناسی و پیوندهای شیمیایی سطح نشان دادند که عامل اصلی و تعیین‌کننده‌ی افزایش آبدوستی سطح، ناهمواری‌های سطحی پدید آمده در پی تابش دهی لیزری هستند.

کلید واژه - آبدوستی، برهم‌کنش لیزر-پلیمر، پلی‌الیل دیگلاکول کربنات، ریخت‌شناسی، ساختار شیمیایی، لیزر آرگون-فلوراید.

Hydrophilicity investigations on PADC surface irradiated by UV ArF laser

Mitra Refahizadeh¹, Parviz Parvin^{1*}, Abbas Majdabadi², Kaveh Silakhori², S.Zahra Mortazavi³ and Hanye Dalvand¹

¹ Department of Physics, Amir Kabir University, Tehran,

² Laser & Optic Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran

³ Department of Science, Emam Khomeini International University, Ghazvin,

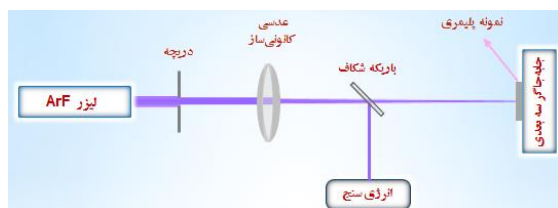
(*Corresponding author: parvin@aut.ac.ir)

Abstract- In this study, the surface hydrophilicity changes of PADC due to exposing by ArF laser with $50-500 \text{ mJ/cm}^2$ fluences and up to 3000 shots was investigated. It was shown that wettability of the surface is dependent on the total irradiated dose such that, the hydrophilicity initially decreases with increasing of the energy dose up to 50 J/cm^2 and then, increases at higher doses. The value of contact angle variation for 500 mJ/cm^2 fluence is about 2 times greater than that was observed at 50 mJ/cm^2 case. The morphology and chemical results depict that laser-induced surface roughness is the dominant parameter for increasing hydrophilicity on exposed PADC.

Keywords: ArF laser, Chemical structure, Hydrophilicity, Laser-polymer interaction, Morphology, PADC.

۱- مقدمه

می‌شود، به‌گونه‌ای که، افزایش زاویه تماس متناظر با کاهش آبدوستی سطح می‌باشد.

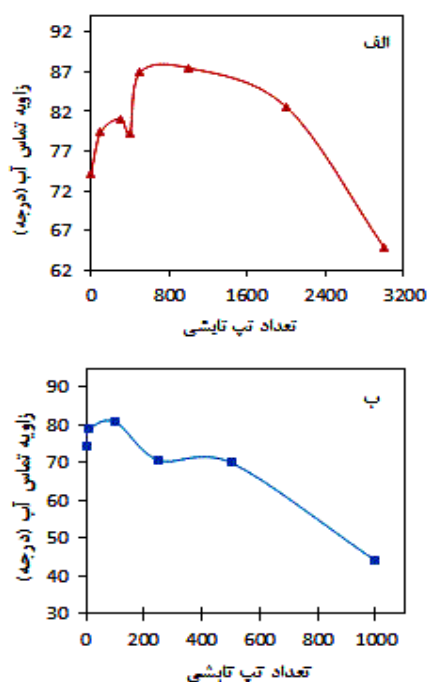


شکل ۱: چیدمان اپتیکی به‌کار رفته برای تابش‌دهی.

برای بررسی وابستگی آبدوستی سطح پلیمر به ناهمواری‌ها و تغییرات شیمیایی پیامد تابش‌دهی، به ترتیب از میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) مدل Philips-XL30 با بزرگنمایی بیشینه $400,000\times$ و طیف‌سنج تبدیل فوریه‌ای فروسرخ-بازتاب کلی تضعیف شده (FTIR-ATR) مدل Nicolet IR-100 بهره گرفته شده است.

۳- یافته‌ها

شکل (۲) نمودار تغییر زاویه تماس آب برای آن پلیمر را بر حسب تعداد تپ تابشی با شاریدگی الف (50 mJ/cm^2) و ب (500 mJ/cm^2) نشان می‌دهد.



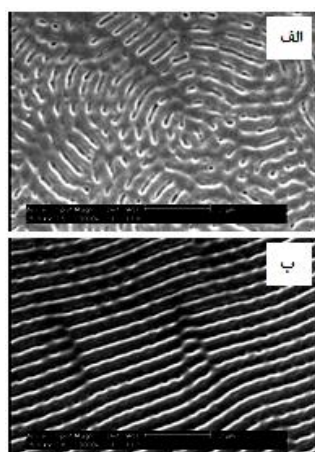
شکل ۲: نمودار تغییر زاویه تماس آب با سطح پلیمر PADC بر حسب تعداد تپ در تابش‌دهی با لیزر ArF با چگالی انرژی الف (50 mJ/cm^2) و ب (500 mJ/cm^2).

دستاوردهای درخشان پژوهش‌های انجام یافته در زمینه‌ی برهم‌کنش‌های سطحی لیزر-پلیمر امروزه جایگاه بسیار ارزشمندی در شاخه‌های گوناگون پژوهشی و کاربردی یافته‌اند. از یک سو، پلیمرها به خاطر ویژگی‌های ارزنده‌ای همچون سبکی، ارزانی، پایداری مکانیکی، شفافیت خوب، ماندگاری بالا و تنوع رفتاری، به‌فراوانی در فناوری‌های گوناگون به‌کار گرفته می‌شوند. از سوی دیگر، دستکاری ویژگی‌های سطحی پلیمرها، به‌ویژه به‌کمک لیزر، به‌طور چشمگیری بر دامنه‌ی این فعالیت‌ها افزوده است. در این میان، ایجاد و کنترل ساختارهای سطحی و دگرگونی در ویژگی‌های زیست‌سازگاری پلیمرهای زیست‌سازگار با بهره‌گیری از تپ‌های لیزری یکی از فعال‌ترین شاخه‌ها در این زمینه به‌شمار می‌رود. آبدوستی پلیمرها در پی تابش‌دهی لیزری رفتارهای متنوعی از خود نشان می‌دهد که بسته به نوع لیزر و پلیمر به‌کار رفته و شرایط تابش‌دهی همچون چگالی انرژی، پهنای تپ و تعداد آن‌ها، همچنین با توجه به تغییر در ریخت‌شناسی سطح و پیوندهای سطحی توجیه می‌گردد [۱-۵]. در اینجا، تغییرات آبدوستی سطح پلیمر پلی‌الیل‌دیگلاکول کربنات (PADC) که یکی از پلیمرهای زیست‌سازگار به‌شمار می‌رود، پس از تابش‌دهی با لیزر فرابنفش اگزایمر مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش‌های آزمایشی

لیزر به‌کار رفته، یک لیزر اگزایمر ArF (Lambda Physik, LPX 220i) با طول‌موج 193 nm ، پهنای زمانی 15 ns و اندازه‌ی لکه‌ی $1 \times 2/5 \text{ cm}^2$ بوده است. آن‌چنان که در چیدمان اپتیکی شکل (۱) دیده می‌شود، به‌کمک یک عدسی MgF_2 با فاصله کانونی 20 cm و جابه‌جایی محل نمونه، شاریدگی فرودی در بازه‌ی $50-500 \text{ mJ/cm}^2$ تنظیم شده است. به‌این ترتیب، نمونه‌های پلیمری PADC با $10-3000$ تپ لیزری تابش‌دهی شده‌اند. آبدوستی سطح نمونه‌های خام و تابش‌دهی شده با اندازه‌گیری زاویه تماس آب با سطح نمونه‌ها و به‌رگیری از دستگاه Kruss-G10 بر پایه‌ی روش قطره‌ی سسیل بررسی شده است. در این روش، زاویه‌ی تماس قطره‌های کوچک آب با سطح نمونه‌ها اندازه‌گیری

50 mJ/cm^2 نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در شاریدگی‌های پایین، حتی با چند صد تپ هم ریزساختاری بر سطح پلیمر به چشم نمی‌خورد و تنها با افزایش تعداد تپ‌ها تا چند هزار، ریزساختارهای دانه‌ای و پراکنده‌ای بر سطح پدید آمده‌اند. با این همه، در شاریدگی‌های بالاتر از آستانه‌ی 300 mJ/cm^2 ، ریزساختارهای شیار مانند‌ی پدیدار می‌گردند، که ساختارهای متناوب القای لیزری نامیده می‌شوند. این ریزساختارها، در تپ‌های تابشی کم همچون رشته‌های به هم گره خورده‌ای هستند که با افزایش تعداد تپ‌ها از گره‌های آن کاسته شده و به شیارهای هم‌راستا با تناوبی پیرامون $400\text{--}800 \text{ nm}$ تغییر شکل می‌دهند [۱]. برای نمونه، تصاویر SEM نمونه‌های تابش‌دهی شده با 50 و 1000 تپ لیزری با شاریدگی 500 mJ/cm^2 در شکل (۴) نشان داده شده‌اند.

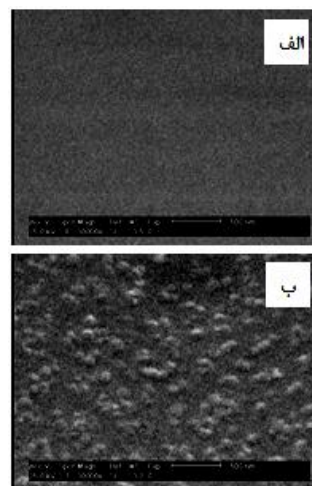


شکل ۴: تصویر SEM برای پلیمر PADC تابش‌دهی شده با لیزر ArF با شاریدگی 500 mJ/cm^2 (الف) با 50 تپ و (ب) 1000 تپ.

در شکل (۵) طیف‌های FTIR-ATR برای پلیمر خام (خط پیوسته) و نمونه‌های تابش‌دهی شده با 300 و 3000 تپ با شاریدگی 50 mJ/cm^2 آورده شده‌اند. چنان‌که دیده می‌شود، در پی تابش‌دهی پیوندهای تازه‌ی C-H، O-H و C-O در سطح این پلیمر پدید آمده‌اند، که با افزایش تعداد تپ‌های تابشی فزونی یافته‌اند. این پیوندهای تازه می‌توانند از برهم‌کنش رشته‌های گسسته شده در سطح پلیمر با اکسیژن موجود در هوا پدید آمده باشند.

در تابش‌دهی با شاریدگی 50 mJ/cm^2 ، از شکل (۲-الف) به خوبی پیداست، گذشته از یک مینیمم نسبی $79/3^\circ$ برای 400 تپ تابشی، زاویه‌ی تماس از 74° در نمونه‌ی خام به بیشینه‌ی 87° پس از نزدیک به 1000 تپ می‌رسد. پس از آن و با افزایش بیشتر تعداد تپ‌ها، زاویه‌ی تماس کاهش می‌یابد و سرانجام به 67° برای 3000 تپ افت می‌کند. به زبان دیگر، برای آغاز روند افزایش آبدوستی باید نمونه تحت تابش 1000 تپ با چگالی انرژی 50 mJ/cm^2 ، هم‌ارز با دوز کل 50 J/cm^2 (دوز کل = تعداد تپ $\times$ شاریدگی) قرار گرفته باشد. همچنین برای افزایش آبدوستی سطح پلیمر نسبت به پلیمر خام، به بیش از 2400 تپ (دوز کل 120 J/cm^2) نیاز است.

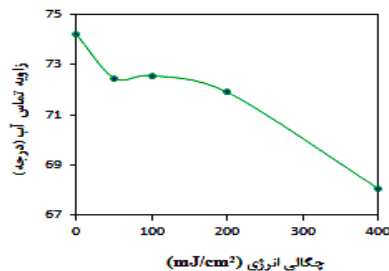
از سوی دیگر، در شاریدگی 500 mJ/cm^2 ، چنان‌که در شکل (۲-ب) دیده می‌شود، زاویه‌ی تماس سطح به شدت تغییر می‌یابد؛ به گونه‌ای که پس از رسیدن به بیشینه‌ی 81° پس از 100 تپ، به 44° پس از 1000 تپ افت نموده است. به گفته‌ی دیگر، آبدوستی سطح پس از یک روند کاهشی تا 100 تپ اولیه، به تندی با بیشتر شدن تعداد تپ تابشی افزایش می‌یابد. در اینجا نیز، آستانه‌ی کاهش زاویه‌ی تماس (افزایش آبدوستی) همچون پیش در دوز تابشی کل 50 J/cm^2 و افزایش آبدوستی نسبت به نمونه خام در دوز تابشی کل بیشتر از 100 J/cm^2 رخ داده است.



شکل ۵: تصویر SEM پلیمر PADC تابش‌دهی شده با لیزر ArF با شاریدگی 50 mJ/cm^2 (الف) 300 تپ و (ب) 3000 تپ.

شکل (۳) برای نمونه‌ی نمایی از ریخت سطحی پلیمر PADC را پس از تابش 300 و 3000 تپ با شاریدگی

پلیمر PADC بر حسب شاریدگی در تابش‌دهی با ۵۰۰ تپ در شکل (۷) آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، افزایش شاریدگی همواره با کاهش زاویه‌ی تماس (افزایش آبدوستی) همراه است، که چنان‌که گفته شد، می‌تواند با افزایش ناهمواری‌های سطحی به عنوان عامل موثر در آب‌پذیری این پلیمر توجیه شود.



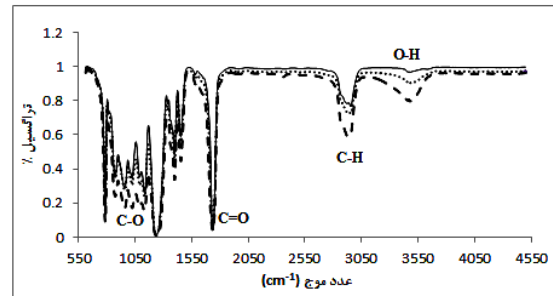
شکل ۷: نمودار تغییر زاویه‌ی تماس آب با سطح پلیمر PADC بر حسب شاریدگی در تابش‌دهی با ۲۵۰ تپ.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، آبدوستی سطح پلیمر PADC پس از تابش‌دهی با لیزر ArF با شاریدگی و تعداد تپ گوناگون بررسی شد. ریخت‌شناسی سطحی و تغییرات شیمیایی سطح تابش‌دیده برای تابش‌دهی با شاریدگی‌های مختلف رفتارهای گونه‌گونی از خود نشان می‌دهند. در تابش‌دهی با شاریدگی ۵۰ mJ/cm^2 ، تغییر ریخت سطحی ناچیز و تغییر شیمیایی سطح چشمگیر است. در شاریدگی ۵۰۰ mJ/cm^2 ، ریخت سطحی به‌شدت تغییر کرده اما تغییر شیمیایی سطح اندک است. تغییر زاویه‌ی تماس در این پلیمر در تابش‌دهی با لیزر ArF گذشته از یک ضریب ثابت، روند نسبی یکسانی دارد؛ به‌گونه‌ای که پس از آستانه‌ی دوز ۵۰ J/cm^2 شروع به افزایش می‌کند.

مراجع

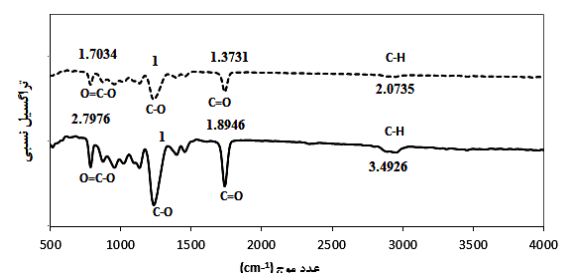
- [1] Parvin P., Refahizadeh M., Mortazavi S. Z., Silakhori K., Mehdilo A. and Aghaii P.; Regular self-microstructuring using high UV laser dose, *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 247-25.
- [2] Cassie A.B.D., Barter S., *Wettability of porous surfaces*, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546-551.
- [3] Wenzel R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 28 (1936) 988-994.
- [4] Qi H., Chen T., Yao L. and Zuo T., *Hydrophilicity modification of PMMA by excimer laser ablation and irradiation*, *Microfluid. Nanofluid.* 5, (2008) 139-143.
- [5] Jaleh B., Parvin P., Sheikh N., Zamanipour Z. and Sajad B., *Hydrophilicity and morphological investigation of PC irradiated by ArF excimer laser*, *NIMB.* 265, (2007) 330.



شکل ۵: طیف فروسرخ برای PADC خام (خط پیوسته) و پلیمر تابش‌دهی شده با لیزر ArF با شاریدگی ۵۰ mJ/cm^2 و با ۳۰۰ تپ (نقطه‌چین) و ۳۰۰۰ پالس (خط‌چین).

بدین ترتیب، اگرچه این پیوندهای تازه قطبیت سطح پلیمر را افزایش داده و موجب بالاتر رفتن پتانسیل شیمیایی سطح شده‌اند، اما بهبود آبدوستی سطح تنها پس از تابش چند هزار تپ، نشان می‌دهد که دست‌کم در تابش‌دهی با شاریدگی پایین، ناهمواری‌های سطحی نقش بسزایی در افزایش آبدوستی سطح داشته‌اند.

در تابش‌دهی با شاریدگی ۵۰۰ mJ/cm^2 نیز، افزایشی در فراوانی نسبی پیوندهای C=O/C-O ، C=O/C-O و نیز C-H/C-O (متناظر با کاهش در تراگسیل نسبی پلیمر برای آن پیوندها) در طیف فروسرخ نمونه‌ها دیده می‌شود، که در شکل (۶) آمده است. در این طیف، شدت‌ها نسبت به قله‌ی پیوند C-O بهنجار شده‌اند.



شکل ۶: شدت بهنجار شده برای طیف فروسرخ PADC خام (خط پر) و پلیمر تابش‌دهی شده با لیزر ArF با شاریدگی ۵۰۰ mJ/cm^2 و با ۱۰۰۰ تپ (خط‌چین).

با توجه به ناچیز بودن این تغییرات شیمیایی همراه با تغییرات شدید در آبدوستی، بار دیگر می‌توان گفت که عامل اصلی و موثر در تغییر آب‌پذیری و افزایش آبدوستی نمونه‌های تابش‌دیده را باید ناهمواری‌های سطحی پدید آمده دانست.

برای بررسی بیشتر، نمودار تغییر زاویه‌ی تماس آب برای