

PIOTR RYTLEWSKI, MARIAN ŻENKIEWICZ^{*)}

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
Katedra Inżynierii Materiałowej
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Laserowe modyfikowanie materiałów polimerowych

CZ. III. ABLACJA LASEROWA I ZMIANY STRUKTURY GEOMETRYCZNEJ POWIERZCHNI^{**) **)}

Streszczenie — Przedstawiono podstawowe mechanizmy ablacji laserowej materiałów polimerowych, omawiając dwa jej główne rodzaje, tj. fotochemiczną i fototermiczną, które w warunkach rzeczywistych występują wspólnie. Scharakteryzowano najważniejsze czynniki (od strony zarówno działającego promieniowania, jak i modyfikowanego materiału) wpływające na przebieg i efekty procesu ablacji. Opisano model tego procesu, będący podstawą do obliczania głębokości ablacji. Przedstawiono najważniejsze rodzaje struktur geometrycznych powierzchni kształtowanych pod wpływem promieniowania laserowego — koherentnej okresowej oraz niekoherentnych (stożkowej i dendrytowej). Wskazano na duże możliwości szerokiego zastosowania ablacji laserowej w obróbce materiałów polimerowych.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, modyfikowanie laserowe, warstwa wierzchnia, struktura powierzchni.

LASER MODIFICATION OF POLYMERIC MATERIALS. PART III. LASER ABLATION AND CHANGES OF GEOMETRIC STRUCTURE OF THE SURFACE

Summary — The basic mechanisms of laser ablation of polymeric materials were presented. Two main types of ablation were discussed: photochemical and photothermal ones, occurring commonly in actual conditions. The most important factors influencing the course of ablation and the results of the process were characterized, both these concerning irradiation acting and those concerning the material modified. The model of the process, being the base for ablation depth calculation, was described. Most important geometric structures of the surfaces modified with laser irradiation — coherent periodic or incoherent (conical or dendritic) ones — were presented. The possibilities of wide applications of laser ablation in polymeric materials treatment were noticed.

Key words: polymeric materials, laser modification of surface layer, surface structure.

Ablacja laserowa stanowi proces, w toku którego pod wpływem światła laserowego pękają wiązania chemiczne makrocząsteczek modyfikowanego materiału polimerowego, a następnie fragmenty tych makrocząsteczek odrywają się od jego warstwy wierzchniej (WW). Zjawisko ablacji występuje zwłaszcza podczas obróbki erozyjnej materiałów — i to nie tylko polimerowych, ale także stopów trudno topliwych metali (np. tytanu lub tantalu). Umiejętność generowania promieniowania laserowego dużej gęstości mocy (rzędu 10^6 – 10^8 W/cm²) umożliwia wykorzystanie laserów do drażenia otworów i szczelin, cięcia termicznego oraz spawania. W odniesieniu do materiałów polimerowych, ablację laserową stosuje się w procesach wytwarzania mikrootworów,

mikromodułów (mikrolitografia), zminiaturyzowanych maszyn i ich elementów konstrukcyjnych, soczewek kontaktowych, a także do bardzo precyzyjnego korygowania kształtu miniaturowych przedmiotów. Ablacja jest również podstawowym procesem towarzyszącym zabiegom chirurgicznym wykonywanym za pomocą laserów [1–4].

W niniejszym artykule kontynuujemy analizę laserowego modyfikowania materiałów polimerowych [5, 6], przy czym naszą uwagę skupiliśmy obecnie na zjawisku ablacji i możliwościach kształtowania struktury geometrycznej powierzchni tych materiałów.

RODZAJE I WARUNKI PROCESU ABLACJI

Pod względem mechanizmu wyróżnia się ablację fotochemiczną i fototermiczną, ale obydwa te procesy

^{*)} e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

^{**) **)} cz. II — por. [6]

mogą przebiegać jednocześnie [7]. Początkowo uważano powszechnie, że jest to zjawisko czysto fotochemiczne [8], polegające na wspomnianym już pękaniu wiązań chemicznych, dlatego nazwano je ablacyjną fotodekompozycją (*ablative photodecomposition*) materiału [9, 10]. Jednak niektórzy autorzy sformułowali hipotezy o czysto termicznej naturze ablacji [10, 11]. Problem ten nadal stanowi przedmiot wielu dyskusji naukowych [12–15].

Proces ablacji o charakterze, z założenia, fotochemicznym zapoczątkowuje fotolityczne pęknięcie wiązań chemicznych, zwłaszcza wiązań C-H. Następuje ono wskutek wzbudzenia elektronów w segmentach (chromoforach^{*)} makrocząsteczek do wysoko energetycznych stanów elektronowych. Zasadnicza faza procesu ablacji rozpoczyna się wówczas, gdy napromienienie impulsem laserowym o znacznej energii powoduje jednoczesne pęknięcie dużej liczby wiązań chemicznych.

Zależność między wartością energii (E_j^{th}) potrzebnej do zainicjowania ablacji (zwaną progą ablacji) a liczbą (n) pękniętych wiązań chemicznych można przedstawić za pomocą równania [16]:

$$E_j^{th} = n \frac{h\nu}{\phi\alpha(1-R)} \quad (1)$$

gdzie: ϕ — wydajność kwantowa pęknięcia wiązań (przybierająca wartości z przedziału 0—1), R — współczynnik odbicia promieniowania laserowego od powierzchni materiału polimerowego, $h\nu$ — energia fotonu, α — liniowy współczynnik absorpcji promieniowania.

Interpretacja wyników badań wielu polimerów charakteryzujących się rzeczywistą wartością ϕ rzędu 10^{-3} , oparta na równaniu (1), wskazuje, że obliczona wartość ϕ jest znacznie większa [16]. Ten brak zgodności obliczeń z doświadczeniami może wynikać z pominięcia wpływu ciepła pochodzącego z relaksacji wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczek.

Rozważając natomiast termiczny charakter procesu ablacji zakłada się, że promieniowanie laserowe silnie absorbowane przez materiał najpierw wzbudza cząsteczki do stanów wysoko energetycznych. W wyniku wzajemnych zderzeń, relaksują one następnie do stanów odpowiadających ich energii podstawowej. Ciepło generowane w ten sposób powoduje wzrost temperatury wystarczający do pęknięcia wiązań chemicznych w WW, przy czym w większości przypadków zmiany te zachodzą w temperaturze niższej od temperatury topnienia materiału [1].

Proces termicznej ablacji WW materiału polimerowego rozpoczyna się po przekroczeniu wartości temperatury, zwanej progową temperaturą ablacji (T_D). Relację między E_j^{th} a T_D przedstawia zależność [16]:

$$E_j^{th} = c_v \frac{(T_D - T_R)}{\alpha(1-R)} \quad (2)$$

^{*)} Pojęcie chromoforów rozszerzyliśmy na dowolne grupy absorbujące promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali z całego zakresu promieniowania (od ultrafioletu próżniowego do dalekiej podczerwieni).

gdzie: T_R — początkowa temperatura materiału polimerowego, c_v — ciepło właściwe materiału polimerowego.

W warunkach rzeczywistych jednocześnie przebiega ablacja fotochemiczna i fototermiczna, a składowe te jest trudno rozdzielić [17]. Oznacza to, że wpływ na grubość warstwy oderwanej z WW (głębokość ablacji L) wywierają obydwie wspomniane mechanizmy ablacji. Wartość (L) może być zatem przedstawiona jako suma dwóch składowych [3]:

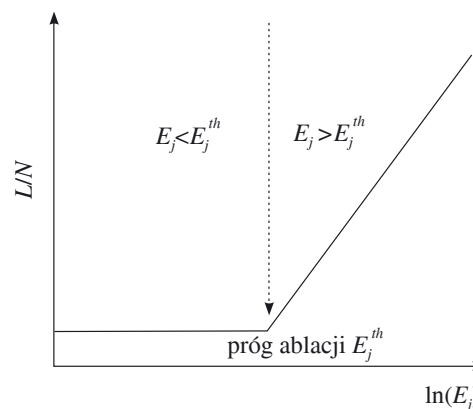
$$L = L_{foto} + L_{termo} \quad (3a)$$

$$L = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln \left(\frac{E_j}{E_j^{th}} \right) + A \exp \left(-\frac{E_a}{kBT} \right) \quad (3b)$$

gdzie: E_j — jednostkowa energia impulsu laserowego (energia pojedynczego impulsu laserowego przypadająca na jednostkę powierzchni napromienianego materiału), E_a — energia aktywacji ablacji (bariera energii potencjalnej jaką musi pokonać cząsteczka materiału aby w wyniku ablacji oderwać się od podłoża), α_{eff} — efektywny współczynnik absorpcji, A — stała przedwykładnicza.

Pierwsza składowa równania (3b) (L_{foto}), wynikająca z prawa Lamberta-Beera, opisuje ablację fotochemiczną, druga zaś (L_{termo}) — ablację fototermiczną przedstawianą równaniem Arrheniusa.

Na rysunku 1 przedstawiono zależność szybkości ablacji [zdefiniowanej jako iloraz całkowitej głębokości (L) ablacji i liczby (N) impulsów laserowych] od jednostkowej energii impulsu (z pominięciem składowej termicznej). Jak widać, powyżej progu ablacji rozpoczyna się



Rys. 1. Szybkość ablacji laserowej (L/N) w funkcji energii jednostkowej (E_j) impulsu światła laserowego

Fig. 1. Laser ablation rate (L/N) versus the laser fluence (E_j)

szybkie odrywanie fragmentów materiału polimerowego. Jednocześnie nie towarzyszą temu istotne zmiany chemiczne, a występują jedynie zmiany struktury geometrycznej napromienianej powierzchni [18]. Natomiast poniżej progu ablacji zachodzą opisane [równ. (3)] reakcje fotochemiczne [18, 19]. Głębokość wnikania promieniowania lasera KrF oraz wartości progowe energii ablacji wybranych polimerów zestawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Głębokość wnikania (L) promieniowania KrF ($\lambda = 248$ nm) i progowa wartość energii ablacji (E_j^{th}) wybranych polimerów [20, 21]

T a b l e 1. Depth of penetration (L) of KrF laser beam ($\lambda=248$ nm) and threshold ablation fluence (E_j^{th}) for selected polymers [20, 21]

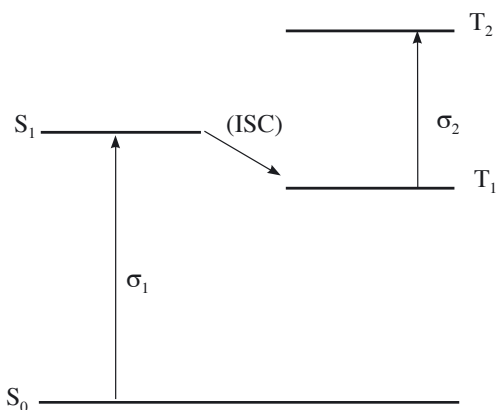
Rodzaj polimeru	$L, \mu\text{m}$	$E_j^{th}, \text{mJ}/\text{cm}^2$
PE	16,00	≈ 1000
PP	3,21	≈ 1026
PS	0,52	140
PET	0,10	30
PC	0,06	74

MODELE PROCESU ABLACJI

Szybkość ablacji zależy od rodzaju modyfikowanego materiału, wartości E_j (długości fali promieniowania laserowego), czasu trwania impulsu laserowego oraz warunków otoczenia [10]. Ze względu na tak wiele zmiennych, do których zaliczyć można również absorpcję dwustopniową oraz tłumienie wiązki promieniowania przez odrywany materiał, istnieje wiele modeli przebiegu tego procesu [22—25].

Rozważany przez nas teoretyczny model ablacji zakłada, że procesem dominującym jest dwustopniowa absorpcja, bezpośrednio wpływająca na grubość odrywanej WW. Uwzględnia on także tłumienie wiązki promieniowania przez odrywany materiał [26]. Model ten dotyczy laserów impulsowych działających w zakresie promieniowania ultrafioletowego i przyjmuje się przy tym, że początkowo wszystkie chromofory są w stanie podstawowym S_0 (rys. 2).

Liniowa absorpcja światła laserowego przez chromofory o przekroju czynnym σ_1 , powoduje wzbudzenie ich do stanu singletowego S_1 . Następnie chromofory te ze stanu wzbudzonego S_1 przechodzą do metastabilnego stanu trypletowego T_1 (przejście międzysystemowe — *Intersystem Crossing*, ISC). Sytuacja ta wyklucza emisję wymuszoną powodowaną przejściami chromoforów ze stanu S_1 do stanu S_0 . Z tego względu pod wpływem



Rys. 2. Poziomy energetyczne chromoforów materiału polimerowego; objaśnienie symboli i omówienie por. tekst
Fig. 2. Energy levels of polymeric material chromophores; symbols' explanation and discussion — see text

odpowiednio silnego impulsu światła laserowego stan podstawowy może być całkowicie depopulowany. Depopulacja stanu S_0 jest bardzo szybka (10^{-12} — 10^{-11} s) i przebiega z kwantową wydajnością zbliżoną do 1 [27].

Przejściom chromoforów ze stanu T_1 do stanu S_0 może towarzyszyć emisja promieniowania. Zakłada się, że czas życia wzbudzonych stanów energetycznych jest dłuższy niż czas trwania impulsu laserowego (czas życia poziomów metastabilnych mieści się w przedziale 10^{-9} — 10^{-4} s).

Chromofory o przekroju czynnym σ_2 , w trypletowym stanie wzbudzonym T_1 pochłaniają energię poprzez absorpcję jednofotonową przechodząc do stanu wzbudzonego T_2 . Na tym poziomie energetycznym materiał odrywany z WW osłabia natężenie promieniowania laserowego w wyniku absorpcji własnej, której odpowiada przekrój czynny (oznaczany symbolem σ_p).

Ponieważ stan singletowy S_1 charakteryzuje się krótkim czasem życia, można, formułując równania stanów, rozważać tylko stany S_0 , T_1 i T_2 [26].

$$\frac{\partial N_0(z,t)}{\partial t} = -\sigma_1 N_0(z,t)\phi(r,z,t) \quad (4a)$$

$$\frac{\partial N_1(z,t)}{\partial t} = [\sigma_1 N_0(z,t) - \sigma_2 N_1(z,t)]\phi(r,z,t) \quad (4b)$$

$$\frac{\partial N_2(z,t)}{\partial t} = \sigma_2 N_1(z,t)\phi(r,z,t) \quad (4c)$$

gdzie: N_0, N_1, N_2 — gęstości chromoforów w stanach, odpowiednio, S_0, T_1, T_2 ; t — czas, z, r — współrzędne przestrzenne, odpowiednio, w kierunku propagacji i w kierunku poprzecznym do padającego promieniowania.

Zakłada się również, że:

$$N_0(z,t) + N_1(z,t) + N_2(z,t) = N(0) \quad (4d)$$

z warunkiem początkowym:

$$N_1(0) = N_2(0) = 0 \quad (4e)$$

Równanie propagacji natężenia promieniowania laserowego w kierunku z , z uwzględnieniem absorpcji materiału oderwanego z WW, ma postać:

$$\frac{\partial \phi(r,z,t)}{\partial z} = -[\sigma_1 N_0(z,t) + \sigma_2 N_1(z,t) + \sigma_p N_2(z,t)]\phi(r,z,t) \quad (5)$$

Podstawione do równania (5) rozwiązania układu równań (4) dla N_0, N_1, N_2 , w odniesieniu do określonego czasu trwania impulsu, dają następującą zależność:

$$\frac{dE_j}{dz} = -N(0) \left\{ \sigma_p + \frac{E_j^1}{E_j} \left(\sigma_1 + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} - \frac{\sigma_2 \sigma_p}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{E_j}{E_j^1} \right] \right) - \frac{E_j^2}{E_j} \left(\frac{\sigma_1 \sigma_2 - \sigma_1 \sigma_p}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) \left(1 - \exp \left[-\frac{E_j}{E_j^2} \right] \right) \right\} E_j \quad (6)$$

gdzie: $E_j^1 = hc/\lambda\sigma_1$, $E_j^2 = hc/\lambda\sigma_2$, (h — stała Plancka, c — prędkość światła, λ — długość fali światła laserowego).

Dokonując separacji zmiennych i obliczając różniczkę w równaniu (6) otrzymuje się wzór na głębokość (L) ablacji:

$$L = \int_{E_j^{th}}^{E_j} \frac{1}{\alpha_{eff}(E_j)E_j} dE_j \quad (7)$$

gdzie

$$\alpha_{eff} = N(0) \left\{ \sigma_p + \frac{E_j^1}{E_j} \left(\sigma_1 + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} - \frac{\sigma_2 \sigma_p}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{E_j}{E_j^1} \right] \right) - \frac{E_j^2}{E_j} \left(\frac{\sigma_1 \sigma_2 - \sigma_1 \sigma_p}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) \left(1 - \exp \left[-\frac{E_j}{E_j^2} \right] \right) \right\} \quad (8)$$

Złożone równanie (7), przedstawiające zależność między głębokością ablacji (L), przekrojami czynnymi ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_p$) na wychwyty fotonów oraz E_j i E_j^{th} , trudno jest rozwiązać analitycznie. Jeżeli jednak założy się wartości E_j zbliżone do wartości E_j^{th} , wtedy udział członów $\sigma_2 N_1(z, t)$ i $\sigma_p N_2(z, t)$ w równaniu (5) w stosunku do wartości $\sigma_1 N_0(z, t)$ jest tak nieznaczny, że można je pominąć. Otrzymuje się wówczas uproszczony wzór określający głębokość ablacji:

$$L = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{E_j}{E_j^{th}} \right) \quad (9)$$

gdzie: α (liniowy współczynnik absorpcji światła laserowego) wynosi $N(0)\sigma_1$.

W miarę zwiększania wartości E_j parametry σ_1 i σ_2 tracą na znaczeniu, gdyż zachodzi proces odrywania się materiału z WW i promieniowanie laserowe jest silnie tłumione. W przypadku dużych wartości E_j równanie (7) redukuje się więc do postaci:

$$L = \frac{1}{N(0)\sigma_p} \ln \left(\frac{E_j}{E_j^{th}} \right) \quad (10)$$

Przedstawiony tu teoretyczny model procesu ablacji charakteryzuje się dużą zgodnością z wynikami doświadczeń. Ujęto w nim najważniejsze elementy różnych innych modeli ablacji, uwzględniających opisane uprzednio efekty fotochemiczne i fototermiczne, absorpcję dwufotonową oraz absorpcję materiału dynamicznie odrywanego z napromienianej WW. Nie uwzględnia on jednak czasu trwania impulsu laserowego oraz pomija ciepło generowane podczas napromieniania.

Procesy ablacyjne mają, wspomniane już, duże znaczenie w różnych technologiach przemysłowych a także w medycynie. Z tych względów są one przedmiotem wielu badań i analiz [16, 28–31].

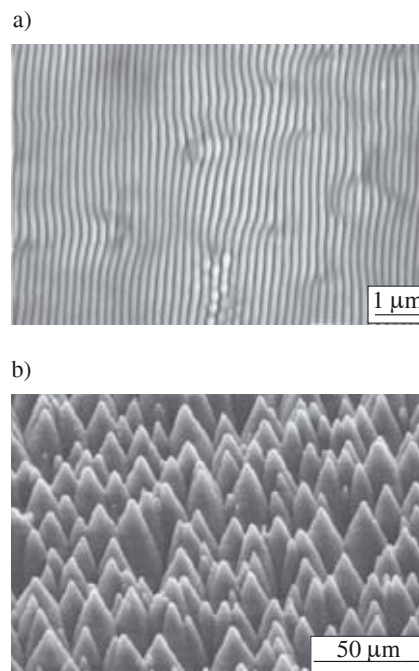
ZMIANY STRUKTURY GEOMETRYCZNEJ POWIERZCHNI

Pod wpływem promieniowania laserowego, oprócz chemicznych, mogą zachodzić również zmiany fizyczne WW materiałów polimerowych, np. przekształcenie struktury geometrycznej ich powierzchni w postać koherentną lub niekoherentną.

Kształt elementów struktury koherentnej zależy od stopnia koherencji, długości oraz polaryzacji fali promie-

niowania laserowego, natomiast kształt elementów struktury niekoherentnej jest niezależny od tych wielkości. Powstawanie obu wymienionych rodzajów struktur może być uwarunkowane przede wszystkim następującymi czynnikami: lokalnymi różnicami rozszerzalności cieplnej materiału napromienianego, zmianami jego właściwości optycznych lub termicznych, naprężeniem mechanicznym, tworzeniem się powierzchniowej fali akustycznej oraz topnieniem i odparowywaniem materiału WW [13].

Przyczyną powstawania struktury koherentnej jest oscylujące pole elektromagnetyczne generowane wskutek interferencji fali promieniowania laserowego padającego i odbitego od powierzchni materiału. Odległość między elementami tak ukształtowanej struktury jest proporcjonalna do długości fali promieniowania laserowego. Przykład okresowej struktury koherentnej przedstawia rys. 3a.



Rys. 3. Struktura powierzchni ukształtowana pod wpływem napromieniania laserowego: a) koherentna okresowa, b) niekoherentna stożkowa [31]

Fig. 3. Surface structures formed as the results of laser irradiation: a) coherent periodic one, b) incoherent conical one [31]

Struktury okresowe o submikronowych wymiarach, tzw. LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*), tworzące się w wyniku poddawania PET i PS działaniu promieniowania laserowego o długości fali 193 nm lub 248 nm, po raz pierwszy zostały opisane w [32]. Koniecznym warunkiem powstania takich struktur jest co najmniej częściowa polaryzacja. W przypadku napromieniania PET falą długości 193 nm zakres wartości E_j potrzebnej do uzyskania LIPSS wynosi: 3–5 mJ/cm² [31, 33]. Okres (Π) tych struktur zależy od długości fali

(λ) oraz od kąta padania wiązki promieniowania laserowego na materiał (β) [33, 34]:

$$\Pi = \frac{\lambda}{n_z \pm \sin(\beta)} \quad (11)$$

gdzie: n_z — współczynnik załamania światła na granicy faz powietrze—materiał polimerowy.

Istotne znaczenie w formowaniu struktur koherentnych ma obecność tlenu, co wskazuje na ważną rolę fotoutleniania w tym procesie. Łatwość generowania LIPSS na dużych powierzchniach wykorzystuje się w przemyśle elektronicznym.

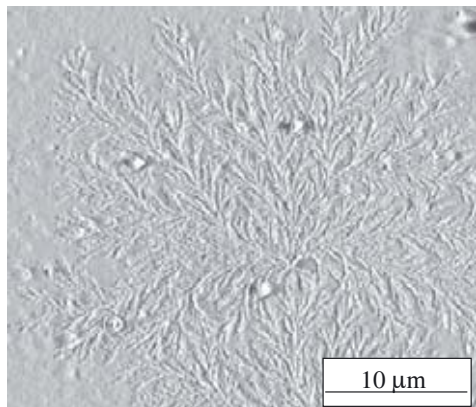
Przykładem struktur niekoherentnych są struktury stożkowe (rys. 3b), przedstawione po raz pierwszy w [35, 36]. Publikacje te opisują oddziaływanie promieniowania laserowego o długości fali z zakresu 157–308 nm z PET i poliwęglanem, a także z poliimidem (PI) — materiałem o coraz powszechniejszym zastosowaniu m. in. w elektronice [37]. Kąt wierzchołkowy (θ) otrzymywanych w ten sposób stożków zmienia się wraz z zmianami wartości E_j oraz E_j^{th} [31]:

$$\theta = 2 + \sin \left[\frac{E_j^{th}(1-R_0)}{E_j(1-R(\theta))} \right]^{-1} \quad (12)$$

gdzie: R_0 , $R(\theta)$ — współczynniki odbicia światła od powierzchni materiału odnoszące się do kąta padania wiązki promieniowania laserowego równego, odpowiednio, 90° i θ .

Tworzenie się struktur stożkowych jest związane z istnieniem lokalnych zanieczyszczeń pokrywających materiał polimerowy [35], albowiem dyfrakcja promieniowania w tych miejscach powoduje stopniowy wzrost E_j wraz ze zwiększaniem odległości od ich centrum. W wyniku tego powstają powierzchnie pochyłe w kształcie ostrosłupów, będące elementami struktury niekoherentnej. Odpowiednio dobrana wartość E_j pozwala na ukształtowanie powierzchni materiału w postaci niemal idealnych stożków.

Innym przykładem struktur niekoherentnych są struktury dendrytowe (rys. 4). Wymiary i gęstość den-



Rys. 4. Struktura dendrytowa PET napromienianego laserem KrF o E_j równej 30 mJ/cm^2 [38]

Fig. 4. Dendritic structure of PET irradiated with KrF laser of fluence E_j equal 30 mJ/cm^2 [38]

drytów wiąże się z udziałem i składem wtórnie osadzonego materiału. Zjawisko to zawsze towarzyszy procesowi ablacji i zależy od długości fali świetlnej oraz od warunków otoczenia, takich jak ciśnienie i skład chemiczny gazu (powietrze, azot, argon, tlen), w którym prowadzi się napromienianie. Mianowicie, wraz ze zmniejszaniem ciśnienia tego gazu, odległość pomiędzy sąsiednimi dendrytami rośnie, co ułatwia ich wzrost. Struktury dendrytowe obserwuje się tylko na obszarze napromienianym, mimo że materiał jest wtórnie osadzany również w sąsiedztwie tego obszaru. Może to oznaczać, że ważną rolę odgrywają tu fizyczne i chemiczne właściwości miejsca na powierzchni, od którego następuje odrywanie materiału [31].

PODSUMOWANIE

Ablacja laserowa jest jednym z efektów oddziaływania promieniowania laserowego z modyfikowanym materiałem. Występuje ona wówczas, gdy natężenie tego promieniowania przekracza wartość zwaną progiem ablacji. Zasadnicze skutki ablacji to odrywanie fragmentów materiału z jego WW i zmiany geometrycznej struktury modyfikowanej powierzchni.

Z teoretycznego punktu widzenia wyróżnia się dwa rodzaje ablacji: fotochemiczną i fototermiczną, uwzględniające, odpowiednio, efekty wyłącznie fotochemiczne lub fototermiczne. W warunkach rzeczywistych zawsze jednak występują jednocześnie te dwa rodzaje ablacji.

Analizując mechanizmy i skutki ablacji należy uwzględniać warunki prowadzenia procesu oraz właściwości WW napromienianego materiału. Najważniejsze czynniki to natężenie, długość fali i kąt padania wiązki promieniowania laserowego oraz energia progu ablacji E_j^{th} a także wartość współczynnika absorpcji użytego promieniowania przez modyfikowany materiał polimerowy (α).

Ważnym kryterium stosowanym w ocenie skuteczności i efektywności procesu ablacji jest jej głębokość. W dużym uproszczeniu głębokość ta zależy od jednostkowej energii promieniowania laserowego oraz również od E_j^{th} i α . Wartość E_j^{th} różnych polimerów charakteryzuje duże zróżnicowanie i np. w przypadku PP jest ona ok. 35 razy większa niż w przypadku PET (por. tabela 1).

Efekty ablacji laserowej są podstawą zastosowań laserów w szeroko rozumianej obróbce materiałów polimerowych, zwłaszcza wszędzie tam, gdzie wymagana jest bardzo duża dokładność i miniaturyzacja wytwarzanych elementów. Zmiany struktury geometrycznej napromienianych powierzchni mogą zwiększać zwilżalność i poprawiać adhezję do tych materiałów, klejów, farb, lakierów lub metali.

LITERATURA

1. Ozdemir M., Sadikoglu H.: *Trends Food Sci. Technol.* 1998, 9, 159.

2. Anisimov S. J.: „Instabilities in laser-matter interactions”, CRC Press, Boca Raton 1995.
3. Wirth P.: „Introduction to Industrial Laser Materials Processing”, Rofin, Hamburg 2003.
4. Basting D., Marowsky G.: „Excimer Laser Technology”, Springer, Berlin 2005.
5. Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 243.
6. Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 401.
7. Srinivasan V., Smrtic M. A.: *J. Appl. Phys.* 1986, **59**, 3861.
8. Srinivasan R., Mayne-Banton V.: *Appl. Phys. Lett.* 1982, **41**, 576.
9. Dadsetan M., Mirzadeh H., Sharifi N.: *Rad. Phys. Chem.* 1999, **56**, 597.
10. Kuper S., Stuke M.: *Appl. Phys. B* 1987, **44**, 199.
11. Dyer P. E., Sidhu J.: *J. Appl. Phys.* 1986, **57**, 1420.
12. Sato H., Nishio Z.: *J. Photochem. Photobiol. C* 2001, **2**, 139.
13. Bäuerle D.: „Laser Processing and Chemistry”, Springer, Berlin 2000.
14. Bityurin N.: *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 2005, **101**, 216.
15. Jaleh B., Parvin P., Katoozi M., Zamani Z., Zare A.: *Radiat. Measur.* 2005, **40**, 731.
16. Dyer P. E.: *Appl. Phys. A* 2003, **77**, 167.
17. Feng Y., Liu Z. Q., Yi X.-S.: *Appl Surf. Sci.* 2000, **156**, 177.
18. Lippert T., Nakamura T., Niino H., Yabe A.: *Appl. Surf. Sci.* 1997, **109/110**, 227.
19. Laurens P., Bouali M. O., Sadras M. B.: *Appl. Surf. Sci.* 2000, **154—155**, 211.
20. Horn H., Beil S., Wesner D. A., Weichenhain R., Kreutz E. W.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 1999, **151**, 279.
21. Kreutz E. W., Freichs H., Mertin M., Wesner D. A., Pflieger W.: *Appl. Surf. Sci.* 1995, **86**, 266.
22. Kuper S., Stuke M.: *Appl. Phys. Lett.* 1989, **54**, 51.
23. Pettit G. H., Sauerbrey R.: *Appl. Phys. A* 1993, **56**, 51.
24. Sauerbrey R., Pettit G. H.: *Appl. Phys. Lett.* 1989, **55**, 421.
25. Castex M. C., Bityurin N., Olivero C., Muraviov S., Bronnikowa N., Riedel D.: *Appl. Surf. Sci.* 2000, **168**, 175.
26. Mansour N., Jamshidi-Ghalen K.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, **38**, 852.
27. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bauerle D.: *Appl. Phys. A* 1993, **57**, 367.
28. Bityurin N., Luk'yanchuk B. S., Hong H. M., Chong C. T.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 119.
29. Lippert T.: *Adv. Polym. Sci.* 2004, **168**, 51.
30. Zhigilei L. V., Leveugle E., Garrison B. J., Yingling Y. G., Zeifman M. I.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 321.
31. Lippert T., Dickinson J. T.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 453.
32. Bolle M., Lazare S., Le Blanc M., Wilmes A.: *Appl. Phys. Lett.* 1992, **60**, 674.
33. Csete M., Bor Zs.: *Appl. Surf. Sci.* 1998, **133**, 5.
34. Hiraoka H.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 1995, **92**, 129.
35. Dyer P. E., Jenkins S. D., Sidhu J.: *Appl. Phys. Lett.* 1988, **52**, 1880.
36. Dyer P. E., Jenkins S. D., Sidhu J.: *Appl. Phys. Lett.* 1986, **49**, 453.
37. Borycki J., Wilczek M., Kolendo A. Y.: *Polimery* 2006, **51**, 257.
38. Heitz J., Arenholz E., Bäuerle D., Schilcher K.: *Appl. Surf. Sci.* 1994, **81**, 108.

Otrzymano 21 VII 2006 r.