

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE ABLAÇÃO DO POLÍMERO POLIESTIRENO COM LASERS DE PULSOS ULTRACURTOS

J. T. Pereira Júnior¹, W. de Rossi¹

¹Centro de Lasers e Aplicações (CLA).

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Avenida Lineu Prestes, 2242

Cidade Universitária - São Paulo - SP. CEP 05508-000. Brasil.

jedaias.junior@gmail.com

RESUMO

Através da aplicação de microusinagem com laser de femtosegundos é possível fazer a ablação de cavidades na ordem de poucos μm em praticamente qualquer substrato em duas ou três dimensões. Neste trabalho foram estudadas estratégias e parâmetros com laser de femtosegundos para ablação do polímero poliestireno, material que, como exemplo de aplicação, tem sido texturizado para cultura controlada de células do coração. Foram utilizadas as técnicas D-Scan e regressão de diâmetro a fim de se fazer o levantamento do limiar de ablação. Também foram realizados traços e, por fim, uma superfície. Foi investigada a influência da variação da sobreposição de pulsos, fluência e taxa de repetição, bem como os efeitos de incubação e possíveis efeitos térmicos. Os resultados demonstram a enorme variedade de combinações e parâmetros que podem ser obtidos com a técnica de microusinagem com laser de femtosegundos e favorecem o estudo do processamento deste polímero.

Palavras-chave: laser, ultracurto, femtosegundo, ablação, poliestireno.

INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico, diversas aplicações do cotidiano estão utilizando dispositivos com dimensões reduzidas. Seja nas áreas da informática, eletrônica, mecânica, medicina, os componentes e detalhes estão cada vez menores. Em alguns casos a preocupação está relacionada com os aspectos microscópicos da superfície ou até mesmo com a estrutura molecular do material.

E, para atender esta demanda de trabalho, a microusinagem vem sendo cada vez mais utilizada, sendo muitos os processos nesta direção.

Um método que vem ganhando espaço é o de microusinagem com *laser* (*light amplification by stimulated emission of radiation*) de pulsos ultracurtos ⁽¹⁾. Com ele é possível fazer a ablação de cavidades na ordem de poucos micrometros, tanto na largura como na profundidade. Se comparado com o processo de litografia, por exemplo, apresenta algumas vantagens como poder ser aplicado em praticamente qualquer tipo de substrato, ser sem contato, programável e preciso ⁽²⁾.

Com a utilização do laser de pulsos ultracurtos (menor que picosegundo, femtosegundo), a duração do pulso é menor que o período de vibração térmica da estrutura. Assim, os elétrons que absorvem a energia do feixe laser, são aquecidos e ejetados antes que este calor se propague à volta da região irradiada. Para esta condição foi atribuído o nome de ablação a frio ⁽³⁾. O resultado é a eliminação ou diminuição drástica da zona afetada pelo calor ⁽⁴⁾ (ZAC), diminuindo a alteração das propriedades e resultando em uma melhora no acabamento do perfil usinado. Além disso, qualquer material pode ser processado, como metais e dielétricos, por exemplo.

Os polímeros, com baixos coeficientes de difusão térmica e a baixas temperaturas de fusão, quando comparados a outros materiais, apresentam desafios maiores em sua ablação, como controle do perfil usinado, redução ou eliminação da fusão e manutenção das propriedades da área afetada.

O estudo da ablação de polímeros, sobretudo dos biodegradáveis, é de grande importância, pois estes materiais vêm sendo crescentemente aplicados na área médica.

Em foco neste trabalho, o poliestireno vem sendo objeto de um estudo em colaboração com o Instituto do Coração (InCor) do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da USP. Estão sendo usinadas estruturas micrométricas em

placas de cultura de poliestireno com o objetivo de se conseguir o alinhamento de células de coração e, com isso, a produção de um músculo cardíaco.

Por isso, é de fundamental importância a obtenção de estruturas usinadas com precisão, dentro de formas e dimensões pré-definidas, e com a menor degradação das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas na vizinhança da área processada.

Assim, o objetivo deste trabalho foi identificar parâmetros para o processo de ablação do poliestireno com lasers de pulsos ultracurtos que apresentassem um resultado com controle do perfil usinado, redução ou eliminação da fusão e manutenção das propriedades da área irradiada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Centro de Lasers e Aplicações do IPEN. Utilizou um sistema laser-amplificador de Ti:Safira da empresa Femtolaser, com emissão centrada em 785 nm, pulsos de largura temporal de 30 femtosegundos, taxa de repetição máxima de 10 kHz e 200 μ J de energia máxima por pulso, e emissão linearmente polarizada.

O sistema conta com óptica para manipulação e focalização de feixe, sistema de movimentação 3D com precisão submicrométrica e diversos dispositivos para monitoração e controle dos pulsos laser. Também possui visão ampliada do campo de usinagem, através de zoom óptico e CCD (*Charge-coupled device*) colinear com o ponto focal. Qualquer geometria e sequência de parâmetros de processo podem ser programados através de um sistema CAD (*computer-aided design*)/CAM (*computer-aided manufacturing*) dedicado.

A caracterização morfológica das estruturas foi feita com microscopia eletrônica de varredura - MEV (Hitachi modelo TM 3000).

Foram utilizadas lâminas planas do poliestireno, adquirido comercialmente como placas de cultura de células.

Este polímero é um termoplástico transparente, com peso molecular entre 50000 e 200000 g/mol. O monômero para sua produção é o estireno ou vinil benzeno, um hidrocarboneto. Apresenta boa dureza e estabilidade dimensional,

facilidade de processamento, pequena absorção de umidade, boas propriedades de isolamento elétrica, razoável resistência química e baixo custo.

Em alguns momentos foi feito revestimento por evaporação de fio de carbono (Leica modelo EM ACE200) na superfície das amostras deste polímero para melhorar a visualização no MEV.

A fluência de limiar F_{th} , ou limiar de ablação, de um material é uma grandeza muito importante na determinação de parâmetros de processo quando do uso de lasers de pulsos ultracurtos. Ela mostra a fluência (densidade de energia) mínima necessária para causar um dano físico na superfície de um determinado material. Assim, em princípio, quando se quer evitar a produção de calor na região de interação do ponto focal do laser com o material, não devem ser utilizadas fluências muito acima de F_{th} . Neste trabalho, utilizaram-se duas técnicas distintas para esta medida: o D-Scan ⁽⁵⁾ e a regressão de diâmetro ⁽⁶⁾.

O limiar de ablação foi medido não só para pulsos únicos como também para sobreposição de pulsos N . Isto é necessário porque a fluência de limiar diminui com o acúmulo de pulsos sobrepostos em uma mesma região. Isto tem que ser levado em conta para o caso de usinagem, pois geralmente é preciso utilizar uma série de pulsos sobrepostos para se atingir a profundidade desejada.

Também foram feitas matrizes de pontos variando-se o número de pulsos sobrepostos e a fluência. Foram executados diversos traços variando-se as velocidades de deslocamento do eixo longitudinal, conseguindo-se desde pulsos separados até traços com muitos pulsos sobrepostos E , por fim, foi ablacionada uma pequena área neste polímero, aumentando-se a largura dos traços com passes laterais.

Em praticamente todos os experimentos procurou-se variar a frequência dos pulsos e, proporcionalmente, as velocidades de deslocamento da amostra com o intuito de investigar o aparecimento de um possível efeito térmico através de diferenças nos perfis ablacionados.

Os pontos, traços e áreas ablacionadas foram analisados em MEV e com o perfilômetro óptico para se obter informações sobre o estado da superfície gerada e as características e dimensões das estruturas formadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação da fluência de limiar de ablação - Método D-Scan

Neste experimento a superfície da amostra foi movida simultaneamente nos eixos transversal e longitudinal à direção de propagação do feixe laser na região do ponto focal e com velocidades iguais nas duas direções.

Foram utilizados pulsos de 30 fs de largura temporal e lente de focalização com comprimento focal de 20 mm, resultando em um ponto focal de aproximadamente 3,5 μm de diâmetro. Todos os demais experimentos seguiram esta configuração.

Utilizou-se fluência na cintura do feixe de aproximadamente 6,2 J/cm² e, para investigar um possível efeito térmico, foram escolhidas taxas de repetição 10 e 1000 Hz para um mesmo N. Assim, para números iguais de pulsos sobrepostos, o intervalo de tempo entre eles foi de 10⁻¹ s e 10⁻³ s. Alguns dos resultados podem ser vistos na Figura 1.

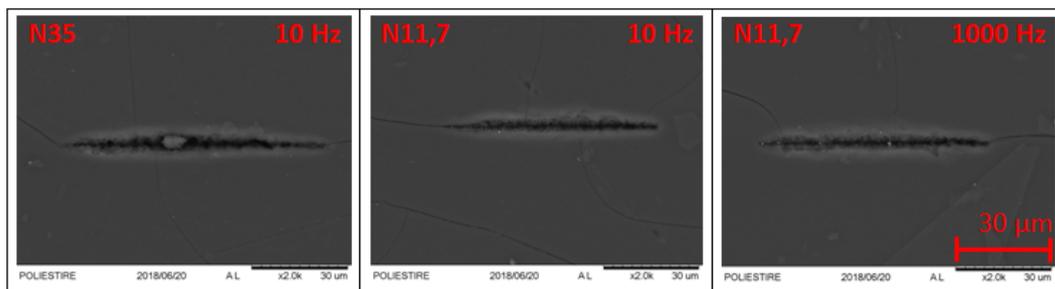


Figura 1 - Micrografia obtida por MEV de traços D-Scan no poliestireno. Fluência 6,2 J/cm².

Com estes parâmetros não houve variação significativa nos diferentes traços. Também não foram identificados efeitos térmicos visuais com a variação da frequência e em todos os casos não houve ejeção de material para fora da região ablacionada.

O perfil esperado para o D-Scan, com os dois lóbulos simétricos, não foi observado nestes experimentos. Esta característica sempre foi observada tanto em metais como em semicondutores ou dielétricos, como vidro e diversos cristais iônicos. Ainda não há uma explicação para este fato, mas isto impediu a realização de medidas para o cálculo do limiar de ablação através do D-Scan.

Como alternativa, foi então utilizada a técnica da regressão de diâmetro para medida de F_{th} em função de N ($F_{th,N}$). Diversos pontos foram executados variando-se a fluência e número de pulsos sobrepostos. Foram medidos e calculados os valores do diâmetro ao quadrado e construídas curvas para cada N utilizado.

Nestas medições foram identificados os regimes de baixa e alta fluência. No primeiro a retirada de material é muito pequena quando comparada ao segundo e praticamente não teria justificativa para uma aplicação prática. Desta forma, são apresentados na Figura 2 somente os dados do regime de alta fluência para os N s escolhidos neste experimento.

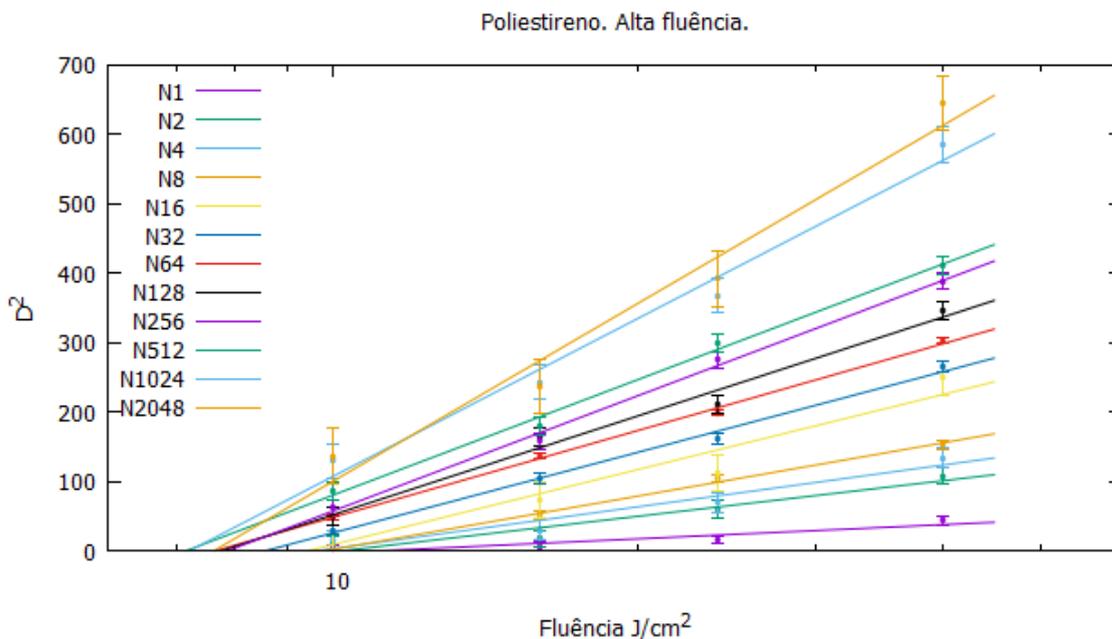


Figura 2 - Diâmetro ao quadrado em função da fluência para diferentes N s (1 a 2048) em pontos no poliestireno.

A extrapolação das curvas dos ajustes para o valor de $D^2 = 0$ fornece os limiares de ablação para cada N . Com estes valores foi construída a curva da Figura 3, que relaciona o número de pulsos sobrepostos com sua fluência de limiar.

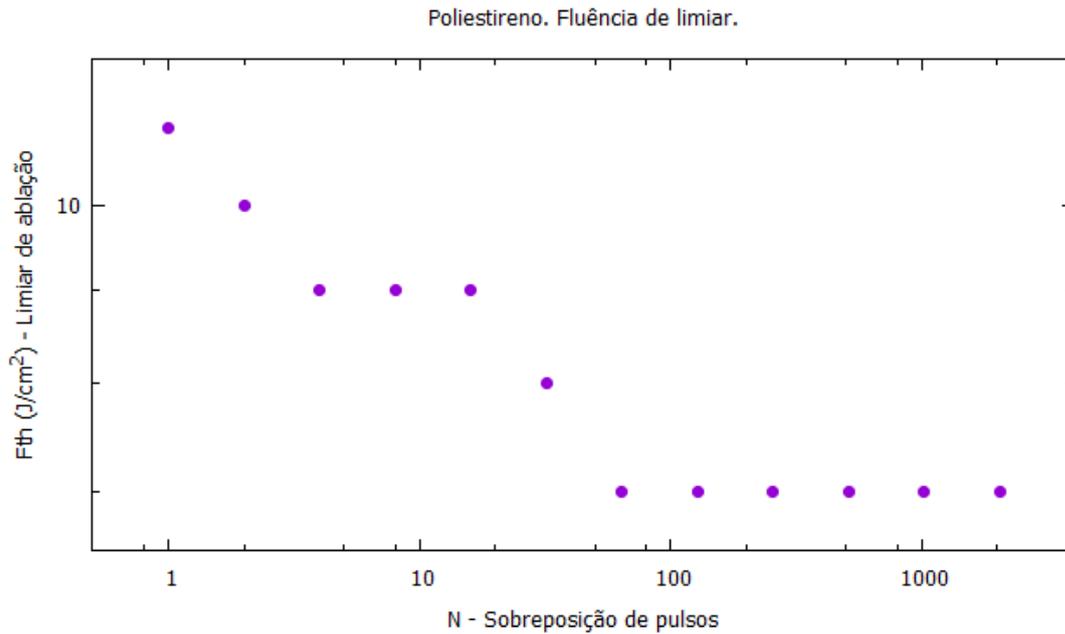


Figura 3 - Fluência de limiar de ablação estimada do poliestireno para diferentes Ns.

O gráfico da figura 3 mostra uma queda no limiar de ablação em função da sobreposição de pulsos. Para o intervalo de N entre 1 e 2048 esta queda foi de quase 2 vezes. Assim, em uma usinagem é aconselhável o cálculo de N para uma dada relação entre a velocidade, taxa de repetição e diâmetro do ponto focal utilizados. Também é recomendado utilizar uma fluência não muito mais alta que a fluência de limiar correspondente.

Os resultados obtidos se assemelham aos que são encontrados em metais ⁽⁷⁾ e dielétricos ⁽⁵⁾.

Influência da taxa de repetição

Neste experimento pretendeu-se verificar a influência do intervalo temporal entre pulsos na produção de efeitos térmicos visíveis. Se existe um calor residual produzido na região de interação, então este calor pode se acumular com os diversos pulsos em função da relação entre a condução térmica e a taxa de repetição do laser.

Assim foram irradiados na placa de poliestireno diversos pontos com fluência fixada em 4,2 J/cm² (muito próximo ao limiar para 1 pulso), variando-se o número de pulsos sobrepostos e, na sequência, com diferentes taxas de repetição. A Figura 4 apresenta algumas imagens obtidas.

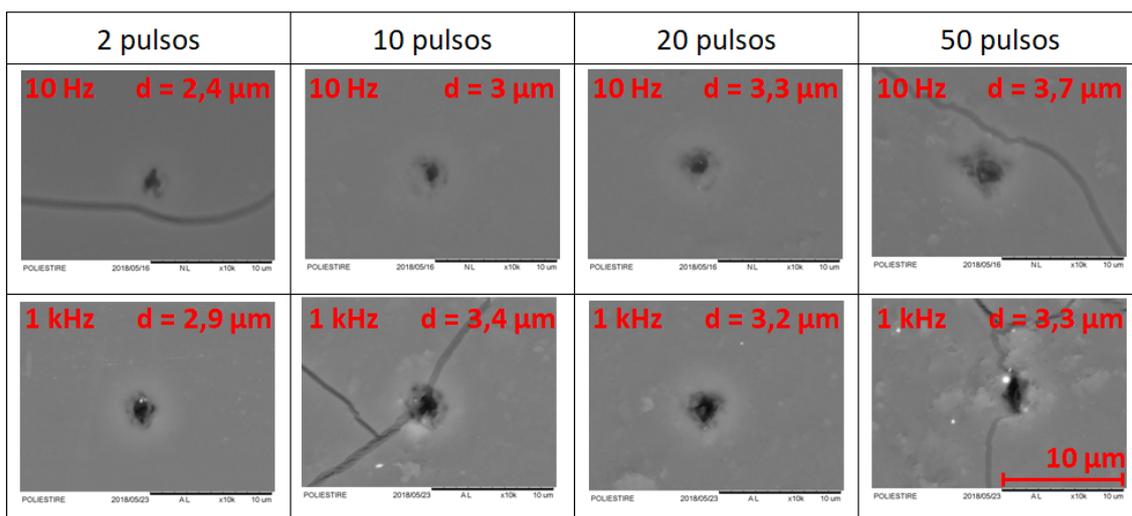


Figura 4 - Micrografia obtida por MEV. Influência da taxa de repetição no poliestireno. Fluência $4,2 \text{ J/cm}^2$.

As trincas observadas nas imagens apareceram após o recobrimento de carbono, utilizado para melhorar a visualização no MEV e entende-se que elas não têm a ver com a ablação dos pulsos.

Os valores de diâmetros encontrados indicam que uma possível produção de calor não está sendo significativa com o aumento dos pulsos sobrepostos. Também não foi observado material fundido na região ablacionada com nenhuma taxa de repetição utilizada.

Produção de traços

Este experimento teve como objetivo a obtenção das características geométricas de traços com utilização de diferentes parâmetros de usinagem. Também serviram para investigar possíveis efeitos térmicos nestas condições. Foram executados 8 traços de 3,0 mm de comprimento, espaçados a 0,075 mm, utilizando uma energia de 0,8 μJ , fluência de 8,3 J/cm^2 e taxa de repetição de 1000 Hz.

Foram testadas diferentes sobreposições de pulsos N, variando-se as velocidades de avanço da amostra, a saber 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,16, 0,08 e 0,04 mm/s. O primeiro avanço utilizado de 4 mm/s foi escolhido para se obter pulsos perfeitamente encostados uns nos outros. A Figura 5 apresenta as imagens obtidas.

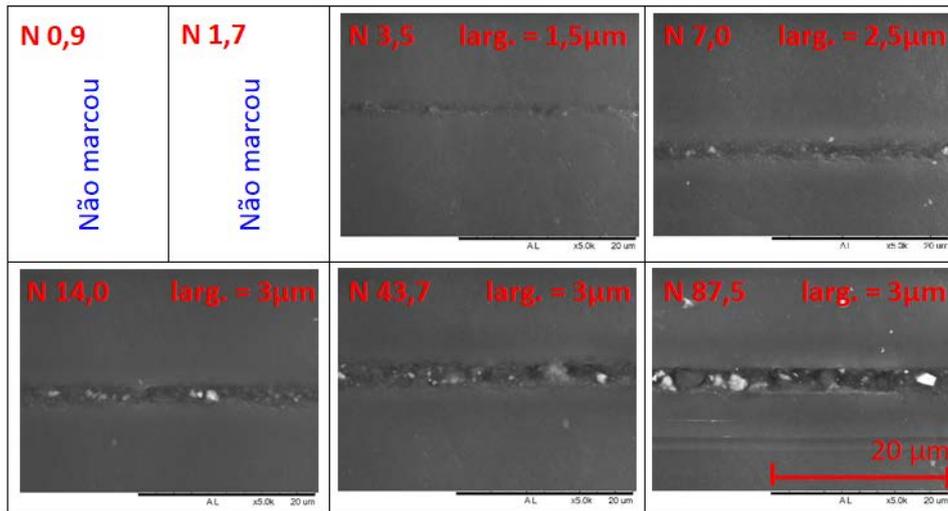


Figura 5 - Micrografia obtida por MEV. Variação da sobreposição de pulsos em traços no poliestireno. Fluência 8,3 J/cm². Frequência 1000 Hz.

Com a fluência escolhida, somente a partir de N 3,5 houve alterações visíveis na superfície. Nota-se um aumento na largura dos traços com o incremento de pulsos sobrepostos (diminuição da velocidade) até N 14. Esta é uma consequência do efeito de incubação e que demonstra a influência de N nas características geométricas dos traços e, conseqüentemente, na precisão de qualquer usinagem deste material com pulsos ultracurtos. Acima de N 14 a largura dos traços praticamente não mais se altera com o incremento de pulsos e o efeito de incubação é pouco visível na borda dos traços.

Em nenhuma dessas condições foi identificado material ejetado para fora da região ablacionada, o que aponta a possibilidade da execução deste tipo de perfil sem efeitos térmicos aparentes.

Produção de superfícies ablacionadas

Em alguns casos não é possível obter-se o perfil desejado com a execução de apenas um traço, sendo necessárias sobreposições laterais. Com o objetivo de avaliar as características de uma área irradiada, neste experimento foi ablacionada uma superfície com 500 µm de comprimento por 30 µm de largura, com taxa de repetição 1000 Hz, fluência 5,2 J/cm² e N = 1,7. Para isso, entre um traço e outro houve um incremento na largura de aproximadamente 2 µm, cerca de 57% de sobreposição lateral sobre o diâmetro do feixe calculado. O resultado pode ser visto na Figura 6.

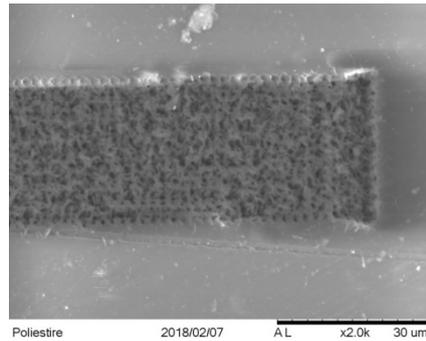


Figura 6 - Superfície ablacionada em poliestireno de 500 μm x 30 μm . Frequência 1000 Hz, fluência 5,2 J/cm² e N 1,7.

Com os parâmetros utilizados, notou-se no fundo da região ablacionada uma superfície bastante irregular, apesar de não haver efeitos térmicos aparentes. Nas bordas do comprimento da área usinada, foi identificado um dano maior, devido à aceleração e desaceleração do sistema de deslocamento CNC e pelo incremento lateral acontecer nesta posição antes da mudança de direção do traço subsequente.

CONCLUSÃO

O método D-Scan demonstrou não ser adequado para a medida do limiar de ablação para o caso do poliestireno, pois os traços não apresentaram o perfil esperado. Como alternativa, foi utilizada a técnica da regressão de diâmetro para esta finalidade.

Com fluências de 8 J/cm², aproximadamente, conseguiu-se ablação de traços sem efeitos térmicos aparentes, apesar da rugosidade na região usinada apresentar um aspecto irregular. Abaixo deste valor pequenos danos foram observados na execução de pulsos, em regime de baixa fluência.

Foi possível realizar a ablação controlada de superfícies. As dimensões externas da região usinada puderam ser controladas pela movimentação dos eixos coordenados a CNC, considerando-se a precisão destes sistemas e o pequeno diâmetro da cintura do feixe laser. Porém a rugosidade no fundo pareceu não ficar uniforme com os parâmetros testados.

Os resultados apresentados, além de demonstrarem a enorme variedade de combinações e parâmetros que podem ser obtidos com a técnica de microusinagem com laser de femtosegundos, favorecem o estudo do processamento do poliestireno, facilitando sua aplicação nas áreas de interesse, como na biomedicina.

REFERÊNCIAS

1. SAMAD, R. E.; MACHADO, L. M.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; DE ROSSI, W. Ultrashort laser pulses machining. In: PESHKO, I. (Ed.) Laser Pulses-Theory, Technology, and Applications. InTech, 2012, p.143-174.
2. LIM, Y. C.; BOUKANY, P. E.; FARSON, D. F.; LEE, L. J. Direct-write femtosecond laser ablation and DNA combing and imprinting for fabrication of a micro/nanofluidic device on an ethylene glycol dimethacrylate polymer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 21, n. 1, p. 015012, 2010.
3. NOLTE, S.; SCHREMPEL, F.; DAUSINGER, F. Ultra Short Pulse Laser Technology. *Springer Series in Optical Sciences*, v. 195, p. 200, 2016.
4. GARASZ, K.; TAŃSKI, M.; KOCIK, M.; IORDANOVA, E.; YANKOV, G.; KARATODOROV, S.; GROZEVA, M. The Effect of Process Parameters in Femtosecond Laser Micromachining. *Bulgarian Journal of Physics*, v. 43, n. 2, 2016.
5. MACHADO, L. M.; SAMAD, R. E.; DE ROSSI, W.; VIEIRA JUNIOR, N. D. D-Scan measurement of ablation threshold incubation effects for ultrashort laser pulses. *Optics Express*, v. 20, n. 4, p. 4114-4123, 2012.
6. LIU, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics letters*, v. 7, n. 5, p. 196-198, 1982.
7. SAMAD, R. E.; MIRIM, D. C.; DE ROSSI, W.; VIEIRA JUNIOR, N. D. Determination of the AISI 1045 steel ablation threshold dependence on the pulse superposition using the Diagonal Scan (D-Scan) technique. In: *Frontiers in Ultrafast Optics: Biomedical, Scientific, and Industrial Applications XIV*. International Society for Optics and Photonics, p. 89721G, 2014.

DEVELOPMENT OF ABLATION PROCESSES OF POLYSTYRENE POLYMER WITH ULTRASHORT PULSE LASER

ABSTRACT

Through the use of femtosecond laser micromachining, it is possible to ablate cavities in the order of a few μm in practically any substrate in two or three dimensions. In this work it was studied strategies and parameters with femtosecond laser for ablation of polystyrene polymer, material that, as an example of application, has been textured for controlled culture of heart cells. The D-Scan and Diameter regression techniques were used in order to find out the ablation threshold. Traces were also made and, finally, a surface. The influence of the variation of the pulse overlap, fluence and repetition rate, as well as the effects of incubation and possible thermal effects were investigated. The results demonstrate the enormous variety of combinations and parameters that can be obtained with the femtosecond laser micromachining technique and favor the study of the processing of this polymer.

Keywords: laser, ultrashort, femtosecond, ablation, polystyrene.