



Doctoral Thesis

Laser interaction with materials: From transparent materials to thin films

Author(s):

Dumont, Thomas Paul

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005209645> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 16620

**LASER INTERACTION WITH MATERIALS:
FROM TRANSPARENT MATERIALS TO THIN FILMS**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

For the degree of

Doctor of Natural Sciences

Presented by

THOMAS PAUL DUMONT

Dipl. Chem. Ing. ETHZ, Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich

Born 04.12.1975

Citizen of the

Grand Duchy of Luxembourg

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. D. Günther, co-examiner

PD. Dr. Th. Lippert, co-examiner

2006

Abstract

Laser processing in general is often characterized by either mass loss, e.g. laser structuring, or mass gain, e.g. laser deposition. This work examines both phenomena and tries to quantify the mass loss and mass gain by a high precision gravimetric tool, i.e. the Quartz Crystal Microbalance (QCM), and to compare the results with another characterization technique, i.e. profilometry. In the first part, the primary aim of the project was to determine the optimum laser parameters for 2D laser marking of pharmaceutical glass vials for a new commercial application. Laser marking can be used to create a permanent marking for tracing products by adjusting various parameters such as laser wavelength, fluence and pulse numbers. Creating one pixel by several marking revealed a great flexibility to change the optical appearance of the resulting matrix, such as the encoded text and the visibility, a high reproducibility, and low failure number. The results of this project were utilized to design a complete prototype laser marking setup for the pharmaceutical industry. However, the mass removal caused by the laser irradiation of the glass is very difficult to quantify because of the high roughness of the craters in the glass which makes it difficult to determine the depth of the markings. Furthermore, it is not possible to measure the mass removal of the glass samples with the QCM. This makes the glass vials unsuitable to study the mass removal by laser irradiation. For this reason, for the second part of this work, the laser ablation of polymers was chosen as a model for studying the laser induced mass loss because the studied polymers can be spincoated onto the QCM oscillators. Furthermore, the irradiation behaviour of the studied polymers is already intensively studied in our group and by other authors, which allows comparing the results obtained by QCM with the results obtained by other techniques, such as profilometry or by other authors.

Three different polymers, i.e. a polyimide (PMDA), a triazene (TP) polymer and a specially designed photosensitive polyimide (DurimidTM) were irradiated at three different laser wavelengths, i.e. 193, 248 and 308 nm. The ablation process was studied with a Quartz Crystal Microbalance and a profilometer.

The comparison of the ablation rates obtained by gravimetric and profilometric methods revealed a significant mass loss prior to ablation for the triazene polymer and DurimidTM at irradiation wavelengths of 248 and 308 nm in the case of TP, and 193 nm in the case of DurimidTM, and a clear difference between the ablation rates obtained from profilometry and from QCM. Further-

more the QCM study revealed a clear dependence of the ablation behavior between successive laser pulses at constant fluence for all three polymers studied. Both observations can be explained by partial carbonization of the polymer surfaces after the first laser pulse. In addition to that, the frequency measurements during laser irradiation of PMDA show a strong influence of the ambient gas. It could be demonstrated that some species from the ambient air (most probably water) can be removed with one or several laser pulses and that they get reabsorbed or react to the polymer surface. Finally, surface swelling occurs for irradiation of DurimidTM at an irradiation wavelength of 308 nm and laser fluences below the threshold fluence. This swelling could be measured both with profilometry and gravimetry and is most probably due to entrapment of gaseous products formed upon laser irradiation. These results show that the QCM is a very valuable tool to study the laser ablation of materials such as polymers and that their high precision and resolution can be utilized to detect laser induced processes that cannot be observed by other methods such as profilometry.

After establishing the QCM as a gravimetric tool, it was utilized in the last part to characterize the deposition process of lithium manganate (LiMn_2O_4) for thin film electrodes in lithium batteries. The stoichiometry and the crystallinity as well as the electrochemical activity were studied by Rutherford Backscattering combined with Elastic Recoil Detection Analysis (RBS/ERDA), X-Ray Diffraction Analysis (XRD) and Cyclic Voltammetry (CV). The deposition at different oxygen background pressures and constant laser fluence and substrate temperature revealed a very narrow window for depositing nearly stoichiometric films with an electrochemical activity in the expected voltage range. However, the films exhibit a lithium deficiency, i.e. a Li/Mn ratio between 0.4 and 0.5. Two main reasons may be responsible for this: the evaporation of lithium from the deposited film and the resputtering of the film by high energetic ions in the plasma plume. Both effects depend on the background pressure in the deposition chamber, especially in the case of the ionic species. The data collected with the QCM revealed a pronounced resputtering of the deposited film by the plasma species at high vacuum. The sputtering yield decreased with increasing background pressure.

The pressure at which the sputtering is almost absent lies between 0.1 and 0.3 mbar. This is the same value which is found to be optimum condition for deposition of Li-Mn-O films. It is therefore possible that the high energetic species in the plasma are resputtering the film deposited on the substrate. The sputtering yield for lithium may be higher than for manganese which could

explain the deficiency of lithium in the film especially at low background pressures. Measurements with the Langmuir Probe revealed a strong interaction of the ionic species with the background gas and a pronounced slowing down at higher pressures. Mass spectrometry identified manganese as the most energetic species in the plume.

Zusammenfassung

Die Laserbearbeitung unterschiedlicher Materialien wie z.B. Glas, Polymere und Keramiken, zeichnet sich meistens durch einen Massenverlust oder eine Massenzunahme aus. Die vorliegende Arbeit untersucht beide Phänomene mit Hilfe der Quarz Mikrowaage (Quartz Crystal Microbalance, QCM) und vergleicht die Resultate mit profilometrischen Messungen. Im ersten Teil der Arbeit bestand die Zielsetzung des Projektes darin, eine neue Beschriftungstechnik mittels Laser zur Beschriftung von Ampullen mit einer 2D Daten Matrix für den Gebrauch in der Pharmaindustrie zu entwickeln und auf ihre Machbarkeit zu testen. Dabei wurden mehrere Parameter wie Wellenlänge des Laserlichtes, Laserenergie und Lasertyp (Hochfrequenzlaser für die Punkt-für-Punkt-Markierung bzw. Niederfrequenzlaser für die Markierung mittels einer Maske) untersucht. Es erwies sich als vorteilhaft, die einzelnen Datenpunkte der Datenmatrix durch mehrere Lasermarkierungen darzustellen. Dadurch erreicht man eine hohe Flexibilität in der Herstellung der Datenmatrix was etwa die optische Sichtbarkeit und den kodierten Text angeht. Ausserdem erhöht sich die Reproduzierbarkeit der Methode. Allerdings sind die Markierungen im Glas schwer zu charakterisieren, weil die Kraterböden eine sehr hohe Rauigkeit aufzeigen. Zudem gibt es keine Möglichkeit den Massenverlust mit Hilfe der QCM zu messen da man keine dünnen Glasschichten auf die Schwingquarze auftragen kann. Aus diesem Grunde wurden im zweiten Teil dieser Arbeit Polymere als Model ausgesucht, um den Massenverlust durch Lasereinwirkung zu untersuchen. Diese Polymere können als dünne Schichten auf die Schwingquarze aufgebracht werden und sie sind bereits innerhalb der Forschungsgruppe und von mehreren anderen Autoren untersucht worden wodurch die gefundenen Resultate verglichen werden. Es wurden ein Polyamid (PMDA), ein Triazenpolymer (TP) und ein speziell entwickeltes, photosensitives Polymer (DurimidTM), bei drei unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen (193, 248 und 308 nm) untersucht. Der Ablationsprozess wurde mittels einer Quarz Mikrowaage und eines Profilometers untersucht.

Der Vergleich zwischen den profilometrischen und den gravimetrischen Messungen zeigte einen klaren Massenverlust durch die Laserbestrahlung bevor eine Veränderung in der Morphologie gemessen werden konnte. Dies war der Fall bei TP bei einer Bestrahlungswellenlänge von 248 und 308 nm und bei DurimidTM bei einer Bestrahlungswellenlänge von 193 nm. Ausserdem wurde eine klare Abweichung zwischen den profilometrischen gefundenen Abtragsraten und den

gravimetrisch berechneten beobachtet. Die Untersuchung mittels QCM ergab bei allen untersuchten Polymeren eine starke Abweichung der Abtragsrate nach mehreren Pulsen mit gleicher Energie gegenüber dem Wert welcher nach dem ersten Puls gemessen wurde. Die beiden letzten Beobachtungen können auf die Karbonisierung der Oberfläche nach dem ersten Laserpuls zurückgeführt werden. Bei sehr niedrigen Laserenergien konnte im Fall von PMDA gezeigt werden, dass Moleküle aus der Umgebungsluft, z.B. Wasser, an der bestrahlten Polymeroberfläche adsorbiert werden können. Dies macht sich in einer Massenzunahme bemerkbar, welche mittels der QCM gemessen werden kann.

Bei DurimidTM konnte zudem ein Anschwellen der Oberfläche bei niedrigen Laserenergien nachgewiesen werden, welches auf eingefangene Produktgase zurückgeführt werden kann. Die Quarz Mikrowaage ist durch ihre hohe Präzision und Massenauflösung ein wichtiges Instrument in der Untersuchung der Laserablation von Polymeren da sie auch Prozesse aufzeichnen kann welche mit anderen Methoden nicht gemessen werden können. Im letzten Teil der Arbeit wurde die Quarz Mikrowaage als gravimetrisches Instrument zur Messung der Abscheidungsrate in einem Beschichtungsprozess verwendet. Mittels Laserbeschichtung (Pulsed Laser Deposition, PLD) wurden, dünne Elektroden aus Lithiummanganoxyd (LiMn_2O_4) auf einem Substrat

abgeschieden. Die Stöchiometrie der Filme sowie die Kristallinität und die elektrochemische Aktivität wurden mittels Rutherford Backscattering in Kombination mit Elastic Recoil Detection Analysis (RBS/ERDA), Röntgenbeugungsanalyse (XRD) und Zyklovoltametrie (CV) gemessen. Die Studie ergab einen sehr engen Spielraum für die experimentellen Parameter wie Gasdruck und Substrattemperatur um (fast-) stöchiometrische Filme herzustellen welche die gewünschte elektrochemische Aktivität aufweisen. Die optimalen Bedingungen liegen bei 0.2 mbar Hintergrunddruck und 500°C Substrattemperatur. Allerdings weisen alle Filme eine Substöchiometrie bezüglich Lithiums auf. Diese Substöchiometrie kann zum einen auf Verdampfen bzw. Diffusion von Lithium aus den Filmen bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden und zum anderen auf das Sputtern des Filmes durch hochenergetische Ionen. Beide Effekte sind abhängig vom Hintergrunddruck und können somit von aussen beeinflusst werden. Aus den Messungen mit der Quarz Mikrowaage ergab sich eine starke Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Hintergrunddruck. Durch das Ionensputtern der Filme wird die gemessene Beschichtungsrate reduziert. Bei ansteigendem Druck steigt sie allerdings an da die Ionen durch die Moleküle des Hintergrundgases abgebremst und gestreut werden. Der Druck bei

dem der Sputtereffekt nahezu vernachlässigbar ist liegt im selben Bereich als der optimalen Druck für die Beschichtung stöchiometrischer Filme. Man kann daher davon ausgehen, dass die hochenergetischen Ionen zum Teil für die tiefen Gehalt an Lithium verantwortlich sind. Diese Annahmen wurden mit Hilfe einer Langmuir Probe überprüft, welche einen starken Einfluss der Moleküle des Hintergrundgases auf die kinetische Energie der Ionen bestätigte. Massenspektrometrische Messungen ergaben Mangan als die höchstenergetische Spezies.