

B3562

PhD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI



POLIMEREK FELÜLETMÓDOSÍTÁSA ÉS FOLYADÉKOK ABLÁCIÓJA  
EXCIMER LÉZERES BESUGÁRZÁSSAL

Írta:  
CSETE MÁRIA

JATE  
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék  
Szeged, 1998

## I. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A lézerek megalkotása (1960) új korszakot nyitott az optikában. Az azóta kifejlesztett lézertípusok olyan tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek a klasszikus fényforrásokat messze felülműlják, ilyen pl. a koherencia, monokromatikusság, kis divergencia, rövid impulzushossz és az ennek eredményeként elérhető nagy teljesítmény. Az alkalmazási területek a fenti tulajdonságok valamely csoportjának a hasznosításán alapulnak. A lézerek fejlesztésével lehetővé vált a szerves anyagok magas abszorpciójának megfelelő UV hullámhossz-tartományban nagy energiasűrűségű nyalábok létrehozása. Ezen fényforrások alkalmazása a fény-anyag kölcsönhatás vizsgálatában és hasznosításában nagy előrelépést jelentett. A disszertációban tárgyalt UV excimer lézeres ablációnak is számos gyakorlati vonatkozása van.

A PhD dolgozat fő témája különböző polimerek felületén excimer lézeres besugárzás hatására bekövetkező folyamatok vizsgálata. A polimerek UV excimer lézeres ablációját Srinivasan és Mayne-Banton fedezte fel 1982-ben. Az UV tartományban erősen abszorbeáló polimert nagy teljesítményű excimer lézérimpulzussal besugározva, a felületről a polimer anyagától, a hullámhossztól, az impulzus időtartamtól és az energiasűrűségtől függően 0.01 - 1  $\mu\text{m}$  vastagságú réteg távozik el. A jelenség felfedezése a mikroelektronikában, az integrált áramkörök előállításában új távlatokat nyitott. Az abláció alkalmazásával egyszerűbbé válhat a litográfia kémiai maratáson alapuló, többlépcsős folyamata, mivel a módszerrel az áramköri elemek helyét kijelölő maszk jól definiált, reprodukálható mélységű, "száraz" maratási képe hozható létre. A polimerek ablációjának kutatását fotomaratásuk tökéletesítésének igénye motiválta, azonban a lézeres kezelés hatására a felületükön keletkező vezetőréteg és szubmikrométeres nagyságrendű periodikus struktúrák újabb alkalmazási lehetőséget hordoznak magukban.

Az irodalomban számos modell található, amely a polimerek felületmódosítását kísérő folyamatokat értelmezi, azonban a jelenségkör komplexitása következtében nagy számú a megválaszolatlan kérdés. Munkám célja az volt, hogy új, nagy idő, valamint térbeli feloldást biztosító kísérleti módszerek alkalmazásával újabb részleteket szolgáltatassak az ablációs mechanizmusról, a felületi vezetőréteg és struktúrák keletkezéséről.

Az excimer lézeres ablációs mechanizmus tanulmányozására a PoliMetil-MetAkrilátot választottam. Célul tűztem ki a felületi jelenségek vizsgálatát optikai módszerekkel: a reflexió időbeli változásának és az anyageltávozás dinamikájának kísérleti tanulmányozását.

Poliimid felületén excimer lézeres besugárzás hatására a vezetőképesség növekedését okozó szénréteg jelenik meg. A polimerfelület optikai tulajdonságainak (transzmisszió, reflexió, szórás) időbeli vizsgálatát a vezetőrég keletkezését okozó folyamatok megismerése céljából végeztem el.

A lézeres felületmódosítás a kezelt felületrézsin minőségének ellenőrzését és kontrollált strukturálását is magában foglalja. Az excimer lézeres abláció során PoliEtilén-Tereftalát felületén mikrométeres nagyságrendű kváziperiodikus struktúrák keletkeznek. Atomi-erő mikroszkóp (AFM) alkalmazásával vizsgálatokat végeztem azzal a céllal, hogy megállapítsam, a kísérleti körülmények változtatása hogyan befolyásolja ezen struktúrák paramétereit. A kialakulási folyamat értelmezése céljából tanulmányoztam a struktúráképződés dinamikáját.

Polarizált excimer lézerefényvel való besugárzással, az ablációs küszöb alatti szűk energiasűrűség-tartományban a polimerek felületén hullámhossz nagyságrendű struktúrák hozhatóak létre. Célul tűztem ki a PET felületén excimer lézerelel indukált periodikus felületi struktúra (Laser Induced Periodic Surface Structure) kialakulási folyamatának, a struktúra-periódus hullámhossztól és beesési szöggtől való függésének tanulmányozását AFM-mel. Választ kerestem a következő kérdésekre: mely összefüggések határozzák meg a LIPSS irányát; milyen optikai folyamat okoz inhomogén intenzitás-eloszlást; milyen termális folyamatok vezetnek az inhomogenitás LIPSS formájában történő megjelenéséhez.

A fotoabláció fontos felhasználó területe az orvostudomány. Excimer lézereket alkalmaznak a cornea görbületének korrigálására és a fogászatban, kisebb energiasűrűségben bőrproblémák kezelésére. A gyógyítás szempontjából lényeges előnye a lézeres beavatkozásnak, hogy a nagy abszorpciónak és a rövid impulzushossznak köszönhetően a környező szövetben nem történik szignifikáns változás, termális károsodás. A biológiai szövetek jelentős része (80 %) folyadék, ezért a folyadékok ablációjának tanulmányozása fontos a lézeres orvosi beavatkozások hatásának megismerése és modellezése érdekében. A disszertáció második része az ún. lágy biológiai szövetekhez hasonló tulajdonságokkal rendelkező, magas abszorpciós együtthatójú folyadékok vizsgálatának eredményeit tartalmazza.

A folyadékok tanulmányozásakor célul tűztem ki egy egyszerű, direkt, kis költség-igényű mérési módszer kidolgozását erősen abszorbeáló folyadékok abszorpciós együtthatójának meghatározására. Az abszorpció ismeretében a lézerelel besugárzott folyadékokban lezajló fizikai folyamatok modellezésének lehetőségét szándékoztam megvizsgálni.

## II. AZ ALKALMAZOTT ESZKÖZÖK, MÓDSZEREK

A polimerek felületmódosítására ArF, KrF és XeCl gázkeverékekkel feltöltött excimer lézerek (Lambda Physik EMG 102 MSC) a kívánt energiasűrűségnek megfelelően lefokuszált homogén nyalábrészt használtam. Az excimer lézerimpulzusok energiáját Gen-tec ED 100 típusú piroelektromos mérőfejjel mértem.

A lézeres besugárzást kísérő felületi optikai változások (reflexió, transzmisszió, szórás) kísérleti tanulmányozására 1 ns időfelbontást biztosító "pump and probe" módszert alkalmaztam: a besugárzó excimer lézerhez képest impulzusgenerátor (SM-036) segítségével elektronikusan késleltetett nitrogén lézer, vagy a nitrogén lézerrel gerjesztett festéklézer (Coumarin, Nile-blue) próbanyalábjával világítottam meg a kezelt felületet. A kis időkésleltetéseknel excimer lézerrel pumpált, optikai úton késleltetett Fluorescein festéklézert használtam. Az anyageltávozás dinamikájának vizsgálatára 1 ns felbontású gyors-fotográfias elrendezést alkalmaztam: a minta felületét a próbanyalábbal oldalról világítottam meg, a felületi jelenségeket videokamera (ITT Nokia) segítségével rögzítettem.

A lézerrel kezelt felületrész minőségének ellenőrzésére, strukturáltságának tanulmányozására optikai mikroszkópot (Nikon), a finomabb struktúrák vizsgálatára nagy térbeli feloldású mikroszkópiás eljárásokat: atomi-erő mikroszkópot (AFM, TMX 2000) és elektronmikroszkópot (SEM, Hitachi S2400) használtam. A felületi struktúrák kialakulási folyamatának követésére a lézernyaláb és az AFM alá reprodukálhatóan visszahelyezhető mintatartót készítettem.

Az erősen abszorbeáló folyadékok abszorpciós együtthatójának meghatározására kidolgozott új módszerrel a látható tartományban kapott eredményeket spektrofotométerrel (Shimadzu UV-2101) végzett méréssel ellenőriztem.

A lézerfény által okozott hőmérsékletváltozás idő- és helyfüggésének meghatározására Green-függvényes módszerrel oldottam meg az egydimenziós hővezetési egyenletet. A lézerfény hatására bekövetkező optikai változások értelmezésére a rétegzett közegekre kidolgozott mátrix-módszert alkalmaztam, folytonosan változó törésmutató létezését feltételezve.

### III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megvizsgáltam, hogyan változik az idő függvényében a PMMA felületének reflexiója az ArF excimer lézerrel ( $\lambda_{\text{ArF}} = 193 \text{ nm}$ ) történő besugárzás hatására. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy már az excimer lézerimpulzus után 5 ns-mal elkezdődik a reflexió csökkenése, így a jelenség befolyásolhatja az excimer lézerfény abszorbeálódásának mértékét [1,12]. Bizonyítottam, hogy a reflektált próbanyaláb intenzitásának tranziens csökkenése a felületi réteg excimer lézeres besugárzással módosított törésmutatójával és extinkciójával magyarázható [1,11]. Megmutattam, hogy nagyobb energiasűrűség hatására nagyobb a csökkenés, a magasabb hőmérsékleten bekövetkező nagyobb optikai változások és a degradáció során keletkező anyag abszorpciója és szórása következtében [1,11,12].

Abláció során vizsgáltam a PMMA felületén lezajló folyamatok időbeli lefutását. Kimutattam, hogy az anyageltávozás előtt a polimer felületén egy kiemelkedés jelenik meg, amit a bevitt energia hatására lezajló hőtágulás és fázisátalakulások okoznak [1,12]. Megállapítottam, hogyan hat a környezeti nyomás változása az anyagfelhő paramétereire, eltávozásának dinamikájára. Ráműtattam egy 0.08 bar értékű küszöb-nyomás létezésére, amely alatt az anyag a felülettől elszakadó felhő formájában hagyja el a mintát [1,12]. Modellszámítással meghatároztam az anyag eltávozásának sebességét és a kísérleti eredményekkel jól egyező 39 m/s értéket kaptam.

2. PI felületén ArF excimer lézerrel ( $\lambda_{\text{ArF}} = 193 \text{ nm}$ ) vezető szénréteget hoztam létre. A vezetőrétteg kialakulásának dinamikáját a felület optikai tulajdonságainak időfüggése alapján írtam le. A 150 ns-ig megfigyelhető reflexió-csökkenést és transzmisszió-növekedést a komplex törésmutató excimer lézeres megvilágítás által meghatározott profil szerinti változásával értelmeztem [2,7,11,13].

A nagyobb késleltetésnél megfigyelt transzmisszió-csökkenés és szórás-növekedés alapján megállapítottam, hogy az abszorbeáló szén az excimer lézerimpulzus után 150 ns-mal jelenik meg a felületen, és a klaszterek formálódása 400 ns-ig befejeződik [3,7,13].

Modellszámítással meghatároztam a hőmérsékletváltozás időbeli lefutását. Ráműtattam, hogy a szénklaszterek formálódását eredményező hőmérséklet relaxációja és a megjelenésük által okozott optikai változások azonos időfüggést mutatnak [3,11,13].

3. Atomi-erő mikroszkóp (AFM) segítségével tanulmányoztam a PET felületén excimer lézeres besugárzás során kialakuló kváziperiodikus struktúrákat. Kimutattam, hogy az ArF lézerral generált struktúra alakja és mérete függ az energiasűrűségtől. Ezt azzal magyaráztam, hogy az ablációs küszöb alatt a feszültség relaxációja által befolyásolt áramlási struktúra jön létre, míg a küszöb fölött a lövésszám logaritmusával arányosan növekedik az elemi cellák mérete és magassága az abláció hatására. Kísérletileg kimutattam, hogy az  $\alpha$  beesési szög növelésével a struktúra tranzverzális mérete csökken, a longitudinális dimenzió  $d_L = c \tan \alpha + d_0$  alakú függvény szerint növekedik a már létező struktúra-élek árnyékoló hatása következtében [4,8].

A struktúráképződés dinamikáját a felület szórásának időfüggése alapján írtam le. Megállapítottam, hogy a kváziperiodikus struktúra az excimer lézerrimpulzust követő 20  $\mu$ s alatt alakul ki, ami jól egyezik az olvadt réteg megszilárdulásához szükséges időtartam hőmérséklet-modellszámítással meghatározott értékével [4,8].

Kimutattam, hogy a PET felületén XeCl excimer lézerréfényel ( $\lambda_{XeCl} = 308$  nm), az ablációs küszöb közelében generált struktúra formálódását a felület megolvadása, a termális degradáció során keletkező buborékok határozzák meg, és az abláció növeli a modulációs mélységet.

4. PET felületén, az ablációs küszöb alatti szűk energiasűrűség-tartományban, polarizált UV excimer lézerréfényel szub-mikrométeres periodikus struktúrát (Laser Induced Periodic Surface Structure) hoztam létre. A minta reprodukálható visszahelyezését biztosító mintatartót készítettem, amellyel lehetővé vált a polimer felületének ugyanazon részén az egymást követő lézerrimpulzusok által okozott változások AFM-mel való tanulmányozása.

Leírtam a struktúrákeletkezés folyamatát: az eredeti polimerfelületen is vannak szemcsék, ezek száma az első 200 lövés alatt növekedik, körülöttük ellipszis alakú moduláció jelenik meg 200 és 400 lövés között, amely 400 és 1000 lövés között párhuzamos csíkokból álló periodikus struktúrává transzformálódik át [5,9,10,14].

Vizsgáltam a struktúra periódusának hullámhossztól való függését, bizonyítottam, hogy

hullámhossz - periódus arány állandó:  $\frac{\lambda_{ArF}}{\Lambda_{ArF}} = \frac{\lambda_{KrF}}{\Lambda_{KrF}} = 1.33$  [5,10,14].

Tanulmányoztam a struktúrát "s" polarizált nyaláb ferde beesésénél, a periódus szögfüggését a  $\frac{\lambda}{n - \sin \alpha}$  függvényvel adtam meg, ahol  $n = 1.33$  [5,10,14].

5. A LIPSS kialakulásához vezető inhomogén intenzitás-eloszlást eredményező optikai folyamatot a következő modellel írtam le: a bejövő homogén lézertény interferál a szemcséken és a - nagyobb lövésszámnál - már létező LIPSS-en szórt nyalábokkal a PET excimer lézertény által módosított,  $n = 1.33$  törésmutatójú felületi rétegében. A keletkező interferencia-mintázat periódusának felületre eső vetülete:  $\Lambda^{\mp} = \frac{\lambda}{n \mp \sin \alpha}$  [5,10,14].

Kísérletileg megmutattam, hogy a (-) előjelnek megfelelő előre szóródáshoz tartozó nagyobb periódus választódik ki, ezt és a LIPSS  $\vec{E}$  -ral párhuzamos irányát a reflektált polarizált fény intenzitásának beesési szögtől való függésével indokoltam [5,10,14].

Leírtam a visszacsatolást, ami az önszerveződő rács keletkezéséhez vezet: a  $\Lambda^-$  periódusú moduláció jelenlétében az újabb bejövő nyaláb a felülettel párhuzamosan, -1 rendben szóródik. A szórt hullámok interferenciája a már létező,  $\Lambda^-$  periódusú modulációt felerősíti [5,10,14]. Az így keletkező önfenntartó rács diffrakciós hatáskörének mélységfüggése miatt a moduláció nem nő minden határon túl, beáll egy stacionárius értékre, amit AFM-mel  $\approx 80$  nm-nek mértem [5,10].

6. Hőmérséklet-modellszámítást végeztem, és leírtam a lézertény által bevitt energia hatására lezajló lehetséges fázisátalakulásokat, amelyek a LIPSS megjelenését eredményezik. Az egydimenziós hővezetési egyenlet megoldásával megadtam a  $T(x,t)$  függvényt, és megállapítottam, hogy maximum 25 nm mélyen éri el a polimer az olvadáspontot, mélyebb rétegekben történhet gyors felmelegedés és lehűlés az üvegesedési ponton át [5,9].

7. Bizonyítékot adtam arra vonatkozóan, hogy a LIPSS az inhomogén fázisátalakulás által meghatározott anyagátrendeződés eredményeként jön létre. Él mellett meglőtt PET AFM-es vizsgálatával bizonyítottam, hogy nincs számottevő anyageltávozás, a LIPSS az eredeti felület modulációja [5,9].

AFM-mel végzett "lokális-erő" vizsgálattal bizonyítékot adtam arra vonatkozóan, hogy a felület adhéziója megnövekedik a LIPSS keletkezése következtében [9].

8. Az orvosi alkalmazások szempontjából fontos folyadék-vizsgálatok előkészítése céljából összeállítottam egy új, plankonkáv mikroküvetttát. Elméleti úton megmutattam: plankonvex lencsét helyezve egy planparalel lemezre, közöttük rendkívül vékony, parabolikusan változó vastagságú folyadék réteget hozhatunk létre. A küvetttát merőlegesen megvilágítva, a mögötte kialakuló Gauss-burkolójú transzmissziós profilból a folyadék abszorpciók együtthatója meghatározható [6,15,16].

A plankonkáv mikroküvétát alkalmaztam erősen abszorbeáló folyadékok abszorpciós együtthatójának meghatározására. Megmértem a malachit-zöld magas koncentrációjú etilén-glikolos oldatainak abszorpciós együtthatóját a festék abszorpciós maximumának közelében. A  $c = 10^{-1}$  mol/l koncentrációjú oldat esetében meghatározott abszorpciós együttható  $\alpha = 1.54 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  volt [6,15,16].

A mikroküvétát alkalmazva meghatároztam a KBr 4 mólos vizes oldatának abszorpciós együtthatóját az ArF excimer lézer hullámhosszán [17].

Vizsgáltam a víz és a KBr oldat ArF excimer lézeres ablációját. Kimutattam, hogy a anyagmennyiség csökkenéséhez nagy abszorpciós együttható esetében hozzájárul forrás, azonban az ablációt a lefókuszált lézerimpulzus által generált akusztikus folyamatok határozzák meg [17].

#### IV. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

A PMMA ablációjának tanulmányozása során megismert jelenségek a polimerek felületének kontrollált, mikrométeres megmunkálása szempontjából fontosak.

A PI felületén keletkező vezetőréteg a mikroelektronikában nyithat új távlatokat, lehetővé teszi az elektromos tulajdonságok mikrométeres feloldású modulálását.

A PET felületén abláció során létrejövő struktúrák jellege alapvetően változik az energiasűrűséggel és beesési szöggel, ami változatos finomstrukturálást, felületnövelést tesz lehetővé.

A PET felületén vizsgált LIPSS különlegessége, hogy periódusa hullámhossz nagyságrendű, a periodikus struktúrákat tartalmazó felület alkalmas pl. molekulaklaszterek orientálására. Az ablációs küszöb alatti besugárzással lehetséges a felület adhéziójának növelése.

A plankonkáv mikroküvetta direkt abszorpciómérési eljárást tesz lehetővé erősen abszorbeáló folyadékok esetében. Közvetlenül mérhetővé válnak pl. a dimerizáció során a spektrumban bekövetkező változások.

A folyadék-ablációs vizsgálatok eredményei elősegítik a szemmütéteket kísérő folyamatok modellezését.



## V. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

### *Nemzetközi folyóiratban megjelent cikkek:*

1. B. Hopp, M. Csete, G. Szabó, Zs. Bor: "Time-resolved study of ArF-excimer-laser ablation processes of polymethylmethacrylate", Appl. Phys. A **61**, 339-345 (1995).
2. Z. Ball, B. Hopp, M. Csete, F. Ignác, B. Rác, R. Sauerbrey, G. Szabó: "Transient optical properties of excimer-laser-irradiated polyimide I. Refractive index", Appl. Phys. A **61**, 547-551 (1995).
3. Z. Ball, B. Hopp, M. Csete, F. Ignác, B. Rác, R. Sauerbrey, G. Szabó: "Transient optical properties of excimer-laser-irradiated polyimide II. Carbon cluster scattering", Appl. Phys. A **61**, 575-578 (1995).
4. B. Hopp, M. Csete, K. Révész, J. Vinkó, Zs. Bor: "Formation of the surface structure of polyethylene-terephthalate (PET) due to ArF excimer laser ablation", Appl. Surf. Sci. **96-98**, 611-616 (1996).
5. M. Csete and Zs. Bor: "Laser Induced Periodic Surface Structure Formation on Polyethylene-terephthalate", Appl. Surf. Sci. **133**, 5-16 (1998).
6. M. Csete and Zs. Bor: "Plano-concave microcuvette for measuring the absorption coefficient of highly absorbing liquids", Appl. Opt. **36**, 2133-2138 (1997).

### *Nemzetközi konferencián bemutatott publikációk:*

7. G. Szabó, B. Hopp, M. Csete, B. Rác, Z. Ball, R. Sauerbrey: "Mechanism of laser ablation; time resolved studies", CLEO Pacific Rim '95, meghívott előadás.
8. B. Hopp, M. Csete, Zs. Bor, K. Révész, J. Vinkó: "Development of the surface structure of polyethylene-terephthalate (PET) due to ArF excimer laser ablation", COLA '95, Strassbourg.
9. M. Csete and Zs. Bor: "Excimer laser induced periodic surface structure formation on polyethylene-terephthalate", CIMTEC '98, Firenze.
10. M. Csete and Zs. Bor: "Development of submicrometer periodic surface structures on polyethylene-terephthalate", OPTIKA '98, Budapest.
11. B. Hopp, Zs. Márton, M. Csete, F. Ignác, Zs. Bor: "Investigation of changes in optical properties of excimer laser irradiated polymers", OPTIKA '98, Budapest.

*Hazai konferencián bemutatott publikációk:*

12. Hopp Béla, Csete Mária, Szabó Gábor, Bor Zsolt: "PMMA ArF excimer lézeres ablációjának dinamikai vizsgálata", Kvantumelektronika '94.
13. Hopp Béla, Zane Ball, Csete Mária, Ignác Ferenc, Rácz Béla, Szabó Gábor, Ronald Sauerbrey: "ArF excimer lézer indukált vezetőképesség változás dinamikai vizsgálata poliimiden", Kvantumelektronika '94.
14. Csete Mária és Bor Zsolt: "Lézerrel indukált periodikus felületi struktúrák polythylene-terephthalaton", Kvantumelektronika '97.
15. Csete Mária és Bor Zsolt: "Új plankonkáv mikroküvetta erősen abszorbeáló folyadékok abszorpciós együtthatójának meghatározására", OLSI '96.
16. Csete Mária és Bor Zsolt: "Plankonkáv mikroküvetta nagy abszorpciós együtthatók meghatározására", Kvantumelektronika '97.
17. Hopp Béla, Szij Zoltán, Csete Mária, Ignác Ferenc, Bor Zsolt: "Folyadékok excimer lézeres ablációjának vizsgálata", Kvantumelektronika '97.