

**Lézeres eljárások Teflon vékonyréteg
leválasztására valamint Teflon adhéziójának
módosítására**

PhD ÉRTEKEZÉS

Kresz Norbert Róbert

Témavezető: Dr. Hopp Béla tudományos főmunkatárs
Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, SZTE Optikai és
Kvantumelektronikai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2007

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	4
2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK.....	6
2.1. Az allergiáról általában.....	6
2.2. A Teflon fontosabb tulajdonságai.....	10
2.3. Az impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztás.....	13
2.4. Teflon felületek adhéziós tulajdonságának módosítása excimer lézeres besugárzással	17
3. CÉLKITŰZÉSEK.....	19
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	21
4.1. A szemcseméret hatása a Teflon vékonyréteg impulzuslézeres leválasztásra.....	21
4.1.1. Kísérleti elrendezés és vizsgálati eszközök	21
4.1.2. Kísérleti eredmények és következtetések	22
4.2. Szervezetbarát Teflon védőrétteg leválasztása allergén fém tárgyak felületére impulzuslézeres vékonyréteg-építéssel.....	28
4.2.1. Kísérleti elrendezés.....	28
4.2.2. Vékonyréteg leválasztás	33
4.2.2.1. Morfológiai vizsgálatok.....	33
4.2.2.2. A vékonyrétegek kémiai összetételének vizsgálata.....	41
4.2.3. Teflon védőrétteg létrehozása allergén fém felületeken	45
4.2.3.1. Morfológiai vizsgálatok.....	45
4.2.3.2. A rétegek tapadásának vizsgálata	47
4.2.3.3. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata	48
4.2.3.4. Kémiai szigetelőképeség vizsgálata.....	50
4.2.3.5. Fém hordozókra leválasztott, különböző hőkezelésen átesett rétegeken mért összesített eredmények.....	52
4.3. Teflon fólia adhéziós tulajdonságainak megváltoztatása UV lézeres besugárzással	53
4.3.1. Kísérleti elrendezés.....	53
4.3.2. Nedvesítési szög mérések.....	54
4.3.3. Adhéziós erő mérések.....	56
4.3.4. Atomi erő mikroszkópos vizsgálatok	57

4.3.5. Sejt-tapadási vizsgálatok.....	60
5. ÖSSZEFOGLALÁS	62
6. SUMMARY	66
7. HIVATKOZÁSOK.....	70
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	75

1. BEVEZETÉS

Napjaink egyik népbetegsége az allergia, mely egyre több embert érint. Ennek oka nem csak annak tudható be, hogy a betegség tünetei egyre szélesebb körben válnak ismertté. A megbetegedések számának növekedéséhez többek között hozzájárulnak az egyre fokozódó környezeti ártalmak, a sokasodó nem természetes anyagok, melyekkel nap mint nap találkozunk és érintkezésbe kerülünk. Az allergén anyagokkal való gyakori találkozások egyre hevesebb allergiás reakciókat eredményezhetnek, ráadásul az orvostudomány jelenlegi állása szerint az allergiás megbetegedés nem gyógyítható, a kezelés csak a tünetek enyhítésére irányul. Ezért az allergiás betegek legfontosabb teendője az allergénnel való érintkezés elkerülése, azaz a megelőzés.

Az egyik gyakori fajtája az allergiának a fémallergia, melyet a bőrrel gyakran érintkező fémtárgyak válhatnak ki. Ilyenek lehetnek mindennapi használati tárgyaink közül például a karóra hátlapja, a szemüvegkeret, a különböző ékszerek, illetve a fém orvosi implantátumok. Ezek legtöbbször ötvözetek, melyek általában tartalmaznak nikkelt is, amely a leggyakoribb fémallergén. De vannak betegek, akik érzékenyek az aranyra, ezüstre, sőt a biológiailag inaktívnak tartott titánra is! Az ilyen betegek számára megoldást jelenthet egy olyan védőréteg, mely megakadályozza a kontaktust az adott fém tárgy és a bőrfelület között és ezáltal az allergén anyagok szervezetbe jutását. A célnak megfelelő védő-szigetelő rétegnek biológiailag semlegesnek, kémiai ellenállónak, a fém ionok számára áthatolhatatlannak kell lennie és megfelelően kell tapadnia a hordozó felülethez.

Munkám során ilyen védőréteg létrehozásának a lehetőségét vizsgáltam. A Teflon (politetrafluoroetilén, PTFE) számos kiváló tulajdonságának köszönhetően megfelelő választásnak bizonyulhat. Kémiai rendkívül stabil anyag, nagyfokú vegyszerállóság és biológiai inaktivitás jellemzi, melyek lehetővé teszik az orvosi és biológiai alkalmazását.

A Teflon vékonyrétegek létrehozására alkalmas módszerek egyike az impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztás (Pulsed Laser Deposition, PLD). Az eljárás során egy vákuumkamrába helyezett céltárgyat sugároznak be egy impulzuslézer megfelelően nagy energiasűrűségű impulzusaival. Ennek hatására abláció következik be, melynek következtében a céltárgyból a felületére közel merőlegesen plazmaállapotú anyagfelhő lép ki. Az így eltávozó anyag a céltárgytól néhány centiméter távolságban,

vele párhuzamosan elhelyezett hordozón lerakódik, vékonyréteget létrehozva rajta. A módszer főbb előnyei, hogy a plazmafelhő nagy tágulási sebessége következtében a lerakódó anyag tömör vékonyréteget hoz létre, az impulzusok számával az épülő réteg vastagsága igen finoman kontrollálható, továbbá a megfelelő leválasztási paraméterek esetén sztöchiometrikus réteg jön létre.

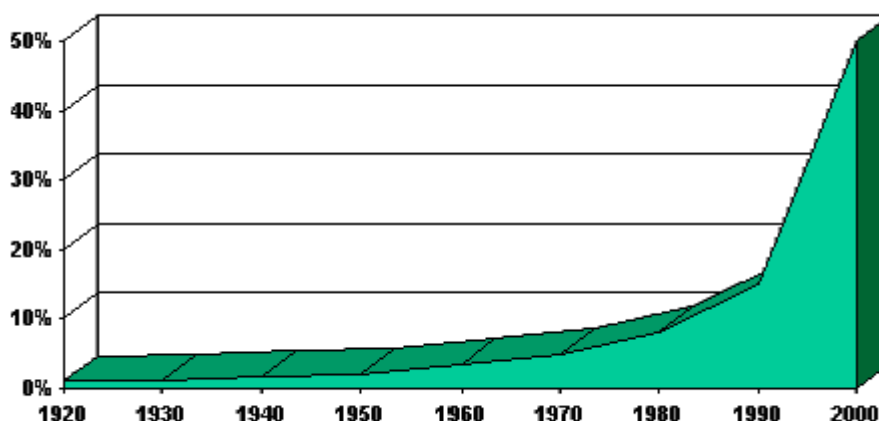
A Teflon számos kiváló tulajdonsága közül talán az adhéziós viselkedése a legközismertebb. Kis felületi energiájának köszönhetően nem nedvesíthető semmilyen folyadékkal és nem is ragasztható közvetlenül szilárd felületre. Ezért ez az adhéziós tulajdonság komoly problémát is jelent például az olyan alkalmazások során, ahol a Teflon ragasztására vagy festésére van szükség. Ez a probléma kiküszöbölhető a Teflon felületének kémiai módosításával, ami többek között valamilyen fotoreagens anyag és a Teflon közötti fotoindukált reakcióval valósítható meg.

Az értekezés első részében az allergiáról, mint vékonyréteg kutatásaim fő motivációjáról ejtek pár szót. Ezt követően ismertetem a Teflon főbb tulajdonságait, az impulzuszéres vékonyréteg-leválasztás folyamatát és előzményeit, végül a felületkémiai módosítások során eddig elért eredményeket. A dolgozat második része kísérleti eredményeimet foglalja össze, tartalmazza a vékonyréteg-leválasztáshoz használt vákuumkamra megtervezését, majd a Teflon ablációja során keletkező részecskék méretének hatását vizsgálja a kialakuló vékonyréteg vastagságára. Ezek után a vékonyréteg-építés során elért eredmények kerülnek ismertetésre. A fejezet végén bemutatom a kémiaailag módosított felületű Teflon fóliák adhéziós tulajdonságaira vonatkozó kísérleteimet és az elért eredményeket.

2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

2.1. Az allergiáról általában

A dolgozatomban ismertetésre kerülő vékonyréteg-építési kísérleteket és vizsgálatokat elsősorban orvosi, biológiai célok motiválták. Napjaink népbetegsége ugyanis az allergia, mely szinte minden harmadik embert érint. Maga az allergiás hajlam a lakosság 30-50%-ában jelen van, ez azonban csak az esetek egy részében nyilvánul meg tünet vagy betegség formájában. Az allergiás megbetegedések száma egyre növekszik, és nem csupán azért, mert a tünetek egyre szélesebb körben válnak ismertté (2.1. ábra, [1]).



2.1. ábra. Az allergiás betegek arányának alakulása Európában a XX. század során.

Az allergia oka rendkívül összetett, mind a környezetben egyre nagyobb számban előforduló nem természetes anyagok, mind a genetikai, pszichés és immunológiai faktorok fontos szerepet játszanak a betegség kialakulásában. Ezért az allergia úgynevezett *multifaktoriális* betegség. A környezeti ártalmak közül elég megemlíteni a környezetszennyezést, a számos vegyszert és mesterséges anyagot, melyekkel nap mint nap találkozunk. Ha azonban pontosak akarunk lenni, meg kell említeni, hogy például a légszennyeződésben és a cigarettafüstben lévő vegyi anyagok nem allergének, önmagukban allergiás reakciót nem okoznak. Azonban a meglévő allergiás betegség tüneteit ronthatják, előhívhatják azáltal, hogy izgatják a

nyálkahártyát, fokozzák a gyulladásra való készséget, elősegítik az allergén anyag bejutását a szervezetbe és az arra adott szervezeti reakciókat. Az allergiára való hajlam igazoltan öröklődik. Ez azt jelenti, hogy az allergiások családjában családi halmozottság figyelhető meg. Eddigi ismereteink szerint, ha egyik szülő sem allergiás, a születendő csecsemőnél 10% az esély az allergiás megbetegedésre. Ha az egyik szülő beteg, a kockázat 30%-os, ha azonban mindkét szülő allergiás, akkor kb. 70% a valószínűsége annak, hogy a gyermekük is allergiás lesz. Az allergia pszichoszomatikus betegség, ami azt jelenti, hogy a tünetek kialakulásában, lefolyásában, súlyosságában a betegség testi (biológiai, genetikai) alapjain túl pszichoszociális (lelki és környezeti/társadalmi) tényezők is közrejátszanak. Különösen az asztma esetén figyelték meg, hogy erős érzelmek, indulatok, stressz és a családi környezet is fontos szerepet játszhatnak a tünetek kiújulásában.

De mit is jelent pontosan az *allergia*? Az allergia a test abnormális válaszreakciója egy vagy több olyan anyagra, amely ártalmatlan a legtöbb ember számára. Az *ergia* görög szó, jelentése: valamire reagálni, választ adni. A belőle képzett *allergia* szó eltérő válaszadást, másképpen reagálást jelent. A szervezet hibás védekezése ez, védekezünk valami ellen, ami ellen nem is kellene!

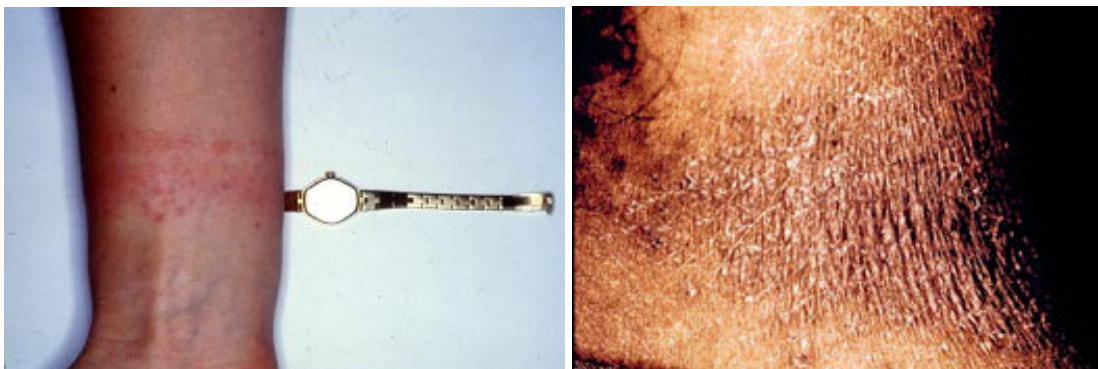
Beszélünk *perenniális*, azaz egész évben tartó (pl. házipor) és *szezonális* allergiáról (pl. pollen). Mindazt, ami allergiás reakciót vált ki, *allergénnek* nevezzük. A testbe különféle módon jutnak be az allergének: némelyik egyszerűen *inhalálás* útján, mint pl. a pollenszemek, a lakáspor, az ételekben és gyógyszerekben található allergének pedig az *emésztőcsatornán* keresztül. Bejuthatnak még *érintés* útján, mint pl. az ékszerek vagy a nikkelezett pénzérmék esetén, illetve bizonyos gyógyszerek allergénjei és a fullánkos rovarok mérgei *bőrön* keresztül (beinjektálva) hatolnak a testbe [2].

Az *antigén* (antitest) egy olyan anyag, amelyet a szervezet normális körülmények között termel. Az antigén termelés a szervezet természetes védekezése különböző fertőzések és más megbetegedések ellen. Az ember valamilyen külső hatásra többféle reakciót mutathat, ami tulajdonképpen a gyulladás mértékétől függ. *Normergiáról* beszélünk akkor, ha egy külső hatás teljesen normális reakciót vált ki az emberből. Ilyen, amikor az egészséges ember szervezetébe kórokozó kerül, ami miatt ellenanyagot termel. Ezt használják ki az oltásoknál is, hiszen régebben a legyengített kórokozót adták be, amely ellen az egészséges szervezet ellenanyagot termel, és ily módon védetté válik a kórral szemben anélkül, hogy bármilyen nagyobb betegségen

esett volna át. *Anergia* esetén a szervezet nem reagál a külső hatásra, vagyis nem termel ellenanyagot a bejutott kórokozó ellen. *Hiperergia*, amikor a beteg túlzott ellenhatást mutat a külső hatásra, és már nem a kórokozó, hanem maga ez az erős ellenhatás lesz a betegség okozója. Bár a köznyelvben ezt a hiperergiás állapotot nevezzük allergiának, tudnunk kell, hogy az allergia tulajdonképpen a normális reakciótól való eltérés, vagyis a nem, illetve a túlzott reagálás is az allergia fogalmába tartozik [3].

Az érzékeny váláshoz (szensibilizálódáshoz) idő kell. Az allergénnel való első találkozáskor még nem jelentkezik a tünetek, csak később. Hogy mikor, az azonban nagyon változó. Előfordulhat, hogy már az allergénnel való második találkozás súlyos tünetet vált ki, ugyanakkor arra is van példa, hogy valaki évtizedeken keresztül lélegzi be panaszmentesen a pollennel teli levegőt, de allergiája csak idős korban jelentkezik.

Mai ismereteink szerint az allergia nem gyógyítható. A betegségek kezelése csupán a tünetek kialakulásának megakadályozására illetve a kialakult tünetek enyhítésére irányul. Ezért az allergiás beteg legfontosabb feladata az allergénnel való találkozás kerülése, azaz a megelőzés. Por- és pollenallergia esetén ez megoldható légszűrő beépítésével, gyakori takarítással, szélsőséges esetben más vidékre költözés segíthet. Az érintés útján, bőrön át felszívódó allergénnel azonban nem ilyen egyszerű a helyzet. Ennek legfőbb okozói a bőrrel gyakran érintkező fémtárgyak, mint például az ékszerek, karórák hátlapja, szemüvegkeret szára, cipzár, evőeszközök, stb., illetve a szervezetbe beépített fém gyógyászati segédeszközök, fogtömések, implantátumok (2.2. ábra).

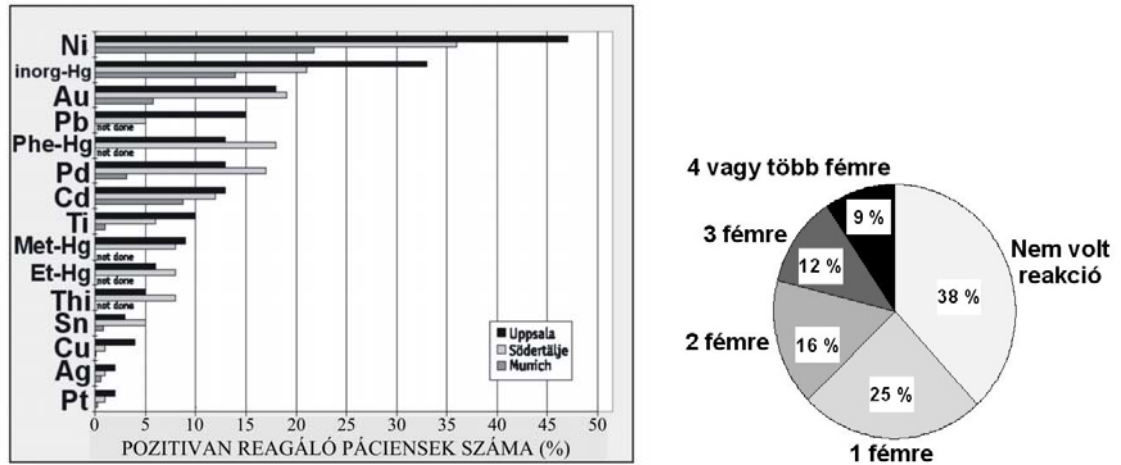


2.2.ábra. Karóra és nyaklánc által kiváltott allergiás bőrreakciók.

Azonban ha pontosan akarunk fogalmazni, akkor azt kell mondanunk, hogy fémallergia tulajdonképpen nem létezik: a szervezet immunrendszere a fématomokat önmagukban nem is veszi észre. A fématomok azonban kapcsolatba kerülnek a szervezet saját fehérjéivel és azokat módosítva új, a szervezet számára idegennek tűnő

anyagot állítanak elő. A szervezet ezen „idegen anyag” ellen védekezik, aminek látható jele a bőrpír, kellemetlen tünete az égő-viszkető érzés az érintett területen.

Mint az a 2.3. ábrán látható, nagyon gyakori az egyes fémekkel (nikkel, higany, arany, ólom, titán, ezüst, króm, stb.) szembeni allergia [4-9].



2.3. ábra. Különböző fémekre allergiás tüneteket mutató vizsgálati alanyok aránya (a), és fémallergiák gyakorisági diagrammja (b) [4].

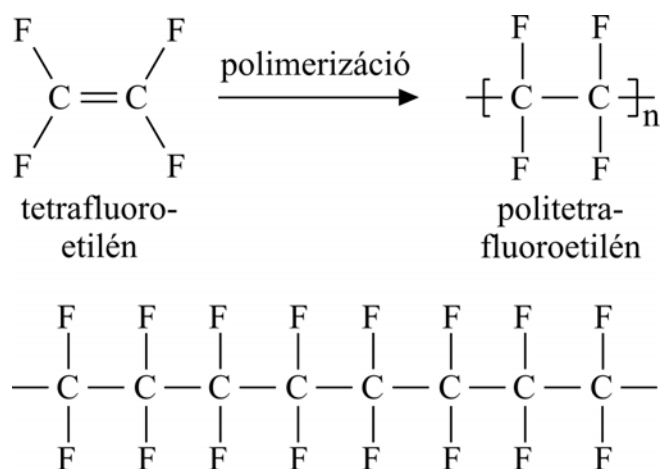
A leginkább allergén fémek közé tartozik a nikkel, amely a korábbiakban felsorolt tárgyak többségében megtalálható, így elég nehéz elkerülni a vele való mindennapos találkozást. Pedig el kell, ha valaki allergiás rá! Az allergia jelen ismereteink szerint nem múlik el. A gyakori találkozással csak azt „éri el” a beteg, hogy a későbbiekben már a fémtárgyakkal való minimális érintkezés is heves allergiás reakciókat eredményez. Ez akár odáig is fajulhat például, hogy már az ivóvízzel bejutó nikkel mennyiség is durva tüneteket okozhat. A felszíni vizek oldott nikkel tartalma átlagosan 7-10 $\mu\text{g/l}$, az ivóvíz megengedett határértéke pedig 50 $\mu\text{g/l}$. Még a levegőben is találunk nikkelt hozzávetőlegesen 6-25 ng/l koncentrációban!

Az egyetlen megoldás: minél inkább le kell szűkíteni a kockázat lehetőségeit, azaz amennyire csak lehet, el kell kerülni minden érintkezést az allergiát okozó fémeket tartalmazó tárgyakkal. Ennek egyik módja lehet például a fémtárgyak bőrrel érintkező felületének egy biológiailag semleges védő/szigetelő réteggel való bevonása.

2.2. A Teflon fontosabb tulajdonságai

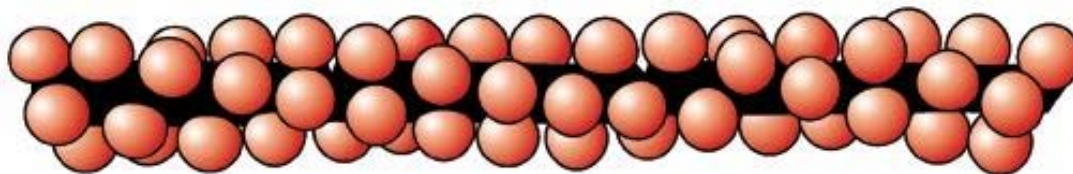
Az előző fejezet végén említett védőréteg szerepének ellátására az egyik legmegfelelőbb anyag a Teflon (politetrafluoroetilén, PTFE) lehet. Ugyanis egy sor olyan fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkezik – mint alacsony súrlódási együttható és adhézió, kémiai és termális stabilitás – melyek lehetővé teszik a PTFE orvosi, biológiai alkalmazását. Ugyanakkor ezek a tulajdonságai nélkülözhetetlenné teszik sok, már jelenleg is elterjedt eljárás kivitelezésében is, illetve lehetővé teszik az alkalmazási lehetőségeinek jövőbeli kibővítését. Egyik legfontosabb felhasználója az elektronikai ipar lehet, mivel fajlagos ellenállása 150°C-ig alig függ a hőmérséklettől, felületi ellenállása még 100 % relatív nedvességtartalom mellett sem csökken 10¹² Ohm alá, relatív dielektromos állandója 50-10¹⁰ Hz közötti tartományban közel állandó és 250°C-ig a hőmérséklettől is csak igen kis mértékben függ. A PTFE a legmagasabb jósági osztályba sorolható mind a kúszóáram, mind pedig az ívfényállóság szempontjából.

Sokféle kémiai alkalmazását nagyfokú vegyszerállósága teszi lehetővé. A Teflon, mint köztudomású, érzéketlen az agresszív anyagok, mint például a sósav, folyosav, füstölgő kénsav és salétromsav, forró nátriumhidroxid oldatok, klórgáz, hidrazin vagy nátriumoxid támadására, ahogyan nem reagál az alkoholok, észterek, ketonok vagy savkloridok hatásaira sem. Mindezidáig nem találtak olyan anyagot, amely a PTFE-t 300°C alatt oldja. Ezen tulajdonságokért a szén-fluor kötés erőssége és a szénláncnak a fluor atomok által történő fedése a felelős. A polimer lánc relatíve hosszú és lineáris (2.4. ábra).



2.4. ábra.. A Teflon molekula felépítése.

Ellentétben a lineáris hidrokarbonok síkbeli „zigzag” szerkezetével, ebben az esetben a relatíve nagy fluor atomok spirálisan helyezkednek el a szénlánc körül, ezzel téve a makromolekulát tömörré és merevvé (2.5. ábra).



2.5. ábra. A politetrafluoroetilén spirális molekulája.

Ennek következtében ezek a molekulák könnyen képesek kristályosodni. A gyenge molekulák közötti erők meghatározzák a PTFE mechanikai tulajdonságait. Viszonylag erős anyag, nyúlási erőssége a 7-28 MPa tartományba esik a gyártási módszertől függően.

Az orvostudományban is számos területen alkalmaznak politetrafluoroetilént, főként implantátumok készítésére, mivel egészségügyileg teljesen veszélytelen. Nem okoz bőrgyulladást, az állatokkal végzett etetési kísérletek során hónapokon keresztül sem mutatott semmiféle káros hatást. Teflon protézisek az élő szervezetbe beültetve (ez már a sebészetben rutin feladat) nem okoztak panaszt.

Néhány technikai alkalmazás a Teflon igen alacsony súrlódási tényezőjét (0,04 acélon) használja ki. A napelem-technológiában magas termális stabilitása és nagyfokú időjárás-állósága miatt kedvelt anyag.

A Teflon legközismertebb tulajdonsága az adhézios viselkedése. Mivel igen alacsony felületi energiával rendelkezik, ezért nem nedvesíthető szinte semmilyen folyadékkal (kivéve néhány perfluorozott hidrokarbont) és nem is ragasztható. Mindez azt jelenti, hogy a PTFE hidrofób és oleofób egyszerre. A széleskörű alkalmazás ellenére ezek a tulajdonságok komoly problémát jelentenek a felületkezelés és rögzítés során. A korábbi vizsgálatok kimutatták, hogy az adhézios megnövelhető egy reakcióközegben lejátszódó lézerindukált fotokémiai módosítással [10-12]. A felület morfológiája és ennek következtében tapadása megváltoztatható nagyobb energiasűrűségű (ablációs küszöb feletti) excimer lézeres besugárzással, ablációval is [13-16].

A hagyományos módon előállított Teflon alkalmazása az elektronikai iparban korlátozott nagy kristályossági foka és alacsony adhéziosja miatt. Amorf szerkezetű PTFE vékonyréteg előállítására több módszer is ismeretes, mint például a vákuum-

párologtatás [17, 18], nagyfrekvenciás porlasztás [19-23], vagy fluorokarbon monomer gázok plazma-polimerizációja [24-26], azonban kimutatták, hogy ezen módszerekkel készült PTFE filmek fluor-hiányosak, könnyebben oxidálódnak, kémiaiilag nem tökéletesek [27].

2.3. Az impulzslézeres vékonyréteg-leválasztás

A lézerek alkalmazása iránti folyamatosan növekvő érdeklődés a lézerfény egyedülálló tulajdonságainak köszönhető. A lézerekkel elérhető nagy térbeli koherencia következtében a nyaláb igen jól irányítható és fókuszálható, lehetővé téve nagy energiasűrűségek elérését. A lézerfény monokromatikussága és hangolhatósága következtében lehetségessé válik a rendkívül szelektív, keskeny sávú gerjesztés. Ráadásul a lézersugárzás időtartama rendkívül széles tartományon változhat a folytonos lézerektől kezdve a femtoszekundumos impulzusokig. Ezen tulajdonságok együttese teszi lehetővé a lézerek széleskörű és igen változatos alkalmazását számos területen.

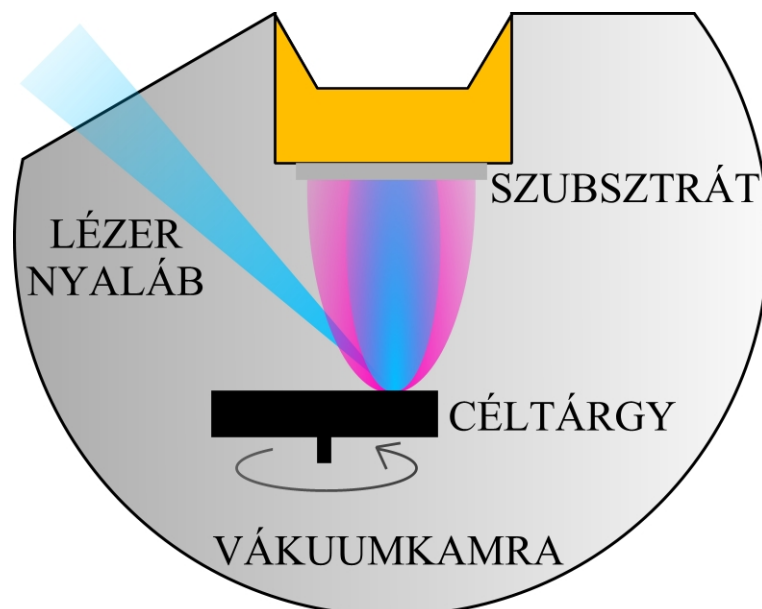
A lézeres anyagmegmunkálás további előnye - szemben a hagyományos, mechanikai eszközökkel -, hogy a lézerfény esetén nem beszélhetünk elhasználódásról. Ennél fogva a nyaláb megfelelő vezérlés esetén konstans megmunkálási minőséget garantál, továbbá a lézerfény - természetéből fakadóan - nem szennyezi be a munkadarabot. Ez a tulajdonsága rendkívül fontos az orvosi, biológiai alkalmazások esetén: a lézerfény ugyanis abszolút steril eszköz.

A lézer nem sokkal felfedezése után igen kedvelt eszköze lett a mérnököknek: számos esetben a különféle termékek gyártási folyamatát nem csak olcsóbbá, gyorsabbá, tisztábbá és sokkal pontosabbá tette a lézer, hanem egészen újfajta technológiák és gyártási folyamatok előtt nyitott utat, melyek a hagyományos technikákkal nem voltak elérhetők. A leginkább elterjedt alkalmazások a lézeres vágás, fúrás, és hegesztés, de az egyre jobban elterjedő lézeres technikák közé tartozik a felületkeményítés, újrakristályosítás és hőkezelés. A lézeres kémiai megmunkálásnak – mint például a felület-megmunkálás lézer-indukált maratással, lézeres anyagleválasztás és kémiai módosítás – is vannak már jelenlegi, illetve potenciális alkalmazási lehetőségei a mikromechanika, kohászat, integrált optika, elektronikus eszköz- és félvezetőgyártás, optoelektronika, szenzortechnológia és kémiai technológia területén.

Az első működő lézer bemutatása után a lézer – anyag kölcsönhatással kapcsolatos korai tanulmányok többnyire elméleti jellegűek voltak. Azonban az első nagyteljesítményű rubin lézer megalkotása után szinte azonnal megindultak a kísérleti kutatások is a lézer- szilárd, folyadék és gáznemű anyagok kölcsönhatásának vizsgálatára [28-31]. Az itt elért eredmények azt sugallták, hogy az intenzív lézersugárzás segítségével lehetőség van vékonyrétegek létrehozására is. Ez a gondolat

pár éven belül igazolást nyert, megteremtve egy újabb ágát a tudománynak [32]. Kezdetben a módszernek több neve is volt, mint például lézeres porlasztás (lasersputtering), impulzuslézeres párologtatás (pulsed laser evaporation, PLE), lézeres leválasztás és hőkezelés (laser assisted deposition and annealing, LADA), lézer-indukált gyors párologtatás (laser-induced flash evaporation, LIFE), stb... Az eljárás mai neve – impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztás (pulsed laser deposition, PLD) – az első „Material Research Society Symposium on Pulsed Laser Ablation” rendezvényen lett véglegesítve 1989-ben.

Az impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztás alapjaiban véve rendkívül egyszerű eljárás. A 2.6. ábrán egy ilyen elrendezést mutatok be. A rendszer főbb elemei egy vákuumkamra, benne egy céltárgy- és egy szubsztrát-tartóval.



2.6. ábra. Egy hagyományos PLD elrendezés vázlatos rajza.

A céltárgy ablálására külső energiaforrásként egy nagy teljesítményű lézert használnak. Választottak le rétegeket Nd:YAG, Nd:üveg lézerekkel, impulzus üzemű CO₂, sőt folytonos üzemű lézerekkel is, de leggyakoribb az UV excimer lézerek (ArF, KrF, XeCl) alkalmazása. Ezen lézerek „sikerüket” nagy impulzusenergiájuknak (akár több 100 mJ), rövid impulzusuknak (10-40 ns) és rövid hullámhosszuknak (193-308 nm) köszönhetik. Ugyanis az UV tartományban jellemzően megnő az anyagok abszorpciós együtthatója, a rövid impulzusidő pedig nagyobb teljesítménysűrűség elérését teszi lehetővé, ráadásul a hődisszipáció hatása is lecsökken. A módszer

segítségével nem csak vákuumban, hanem reaktív környezetben, különböző gázok jelenlétében is lehetőség van vékonyrétegek növesztésére.

A kísérleti elrendezés egyszerűségével ellentétben a lézer-anyag kölcsönhatás egy rendkívül összetett folyamat. Az ezt leíró elméletek mind igen komplexek, melyek az egyensúlyi és nemegyensúlyi folyamatokat kombinálják. A mechanizmus, ami az ablációhoz vezet, függ egyrészt az alkalmazott lézer paramétereitől, mint például az energia, a hullámhossz és az impulzushossz, másrészt a céltárgy optikai, topológiai és termodinamikai tulajdonságai is meghatározóak.

Amikor egy szilárd felszín molekulái elnyelik a lézernyalábot, az elektromágneses energia átalakul elektrongerjesztési energiává, ami tovább alakul hő-, kémiai- és mechanikai energiává, aminek a következménye az abláció és a plazmaképződés. Az eltávozó anyagfelhő tartalmaz atomokat, molekulákat, elektronokat, ionokat, mikron-méretű szilárd és olvadt részecskéket.

A PLD rugalmasságának köszönhetően a megfelelő lézer kiválasztásával lehetőség van szinte bármilyen anyagú és összetételű vékonyréteg létrehozására. Ennek ellenére a módszer az első kísérleteket követően feledésbe merült. Az első lökést a technika „újrafelfedezéséhez” a Q-kapcsolt lézerek megjelenése adta. A néhány 10 ns-os impulzusok alkalmazásának köszönhetően jelentősen kiszélesedett a PLD során alkalmazható anyagok köre: az 1991-es évben már 128 féle különböző anyagot tartottak nyilván, amelyekből PLD-vel sikerült vékonyrétegeket növesztetni, és 2000-re ez a szám 200 fölé emelkedett [33]. Az igazi áttörést a PLD ismertségében és elterjedésében az 1987-es év hozta meg, mikor először sikerült Y-Ba-Cu-oxid (YBCO) magas hőmérsékletű szupravezető réteget leválasztani [34]. A legintenzívebben vizsgált szupravezető anyag továbbra is az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ típusú rétegek. Azonban számos cikk foglalkozik a különböző összetételű és szerkezetű RE-123 (RE - rare earth, ritkaföldfém) kerámia rétegek tulajdonságaival. Ezen csoportba tartozik például a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)\pm\delta}$, melynél a kritikus hőmérséklet $n=3$ esetén $T_c = 110$ K, a $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)\pm\delta}$, melynél $T_c = 125$ K ($n=3$ esetén), a $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)\pm\delta}$, ahol $T_c = 134$ K ($n=3$). 1987 óta több mint 100 féle magas hőmérsékletű szupravezető anyagot állítottak elő, a jelenlegi rekordot a $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ összetételű kerámia tartja, melynek kritikus hőmérséklete normál nyomáson 138 K [33].

Az évek folyamán számos kísérlet irányult Teflon vékonyrétegek impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztással történő előállítására ultraibolya lézerek

alkalmazásával [35-38]. Az UV abszorpció hatására a szerves molekulák magasabb elektrongerjesztési állapotba kerülnek, ami vagy közvetlen kötésfelszakadást okoz, vagy az elektronok gerjesztési energiája rövid idő alatt átalakul vibrációs energiává, ami együtt jár a céltárgy nagymértékű felmelegedésével és kellő intenzitás esetén az abszorbeáló molekulák termális disszociációjával. A depolimerizáció során monomerek keletkeznek, melyek robbanásszerűen kilökődnek a céltárgy felszínéről és a szubsztrátra lerakódva újrapolimerizálódnak [35, 38]. Mivel a nagy energiájú lézernyaláb hatására a molekulaszervezet meglehetősen ellenőrizhetetlen módon bomlik fel, a szerves anyagok UV fotoablációja általában alkalmasabb anyageltávolításra, mint vékonyréteg-építésre. Mindazonáltal spektroszkópiai vizsgálatok bebizonyították, hogy megfelelő paraméterek, kísérleti körülmények mellett a PLD technológia is alkalmas eszköz lehet a kívánalmaknak megfelelő minőségű, sztöchiometrikus Teflon vékonyréteg leválasztására [35, 38].

Kimutatták, hogy a leválasztott PTFE film szerkezete a PLD eljárás közbeni szubsztrát-hőmérséklettől is függ [36, 39, 40]. 200°C alatt a leválasztott film amorf, magasabb szubsztrát-hőmérsékletek esetén mind amorf, mind kristályos összetevőket tartalmaz. A transzmissziós IR spektrum vizsgálata alapján az amorf és a kristályos változatok kémiaiilag azonosnak bizonyultak.

2.4. Teflon felületek adhéziós tulajdonságának módosítása excimer lézeres besugárással

A lézeres felületkezelés alapvetően két hatás eredményeként képes befolyásolni a Teflon felület adhézióját.

Az első, amikor a cél elsődlegesen a felületi topográfia megváltoztatása egyéb fizikai és kémiai paraméterek módosítása nélkül. Erre a femtoszekundumos impulzusú excimer vagy az igen távoli UV tartományon ($\lambda < 170$ nm) sugárzó lézeres ablációs maratás kiválóan alkalmas [13-16]. Ezekkel az eljárásokkal megfelelő maratási felületeket kapunk.

A másik lehetséges mód, amikor a minta felületi kémiáját változtatjuk meg, amit többféleképpen is elérhetünk. Például nátriumnaftalát oldattal [41], alkáli fémekkel folyékony NH_3 -ban, vagy amalgámokban [42]. Alumínium és króm párologtatása a felületre defluorizációt eredményez. Fluoridok és fémkarbidok jönnek létre, amelyek megnövelik a felület adhéziós képességét [43]. Egy másik lehetséges eljárás, amikor krómkénsavval kezelik a mintát [44]. Különböző sugárzásokkal (röntgen, elektron, ionos, stb...) szintén megváltoztatható a minta felületének kémiai szerkezete [41, 45, 46].

Ha a PTFE fóliát ArF excimer lézerrel ($\lambda = 193$ nm) besugározzuk, fotoindukált reakciót idézhetünk elő a Teflon és egy másik, a felületen lévő anyag molekulái között, ami szintén felületkémiai változásokat eredményez. Chatib és munkatársai kimutattak fotoreakciót a minta körül levő levegőbeli nedvességgel [47]. 300 mJ/cm^2 energiasűrűségű besugárzás hatására OH csoportok épültek be a polimerláncba és HF szabadult fel. Murahara, Okoshi és Toyada többféle bór vegyületet használt reakciópartnerként [44, 48, 49]. A PTFE oleofil tulajdonságát növelni tudták, ha a lézeres besugárzást 5-40 Torr trimetil-borán ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) gázban hajtották végre [48]. Úgy találták, hogy CH_3 csoportok kapcsolódtak a minta felületéhez. Ha az excimer lézeres kezelést egy vékony nátrium-borohidrid (NaBH_4) metilalkoholos oldat-rétegen keresztül végezték, a felületen lévő fluor atomok CH_3 és OH csoportokra cserélődtek. A fentebb említett kísérletekben a módosított felületek ragaszthatóságát is vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy epoxival való ragasztás után a szakítószilárdság jelentősen megnövekedett. Niino és Yabe amino csoportokat tartalmazó vegyületeket használtak

reakcióanyagként [50]. Megmérték a kezelt felületre vonatkozó nedvesedési szöget víz esetén, s úgy találták, hogy az 130° -ról 30° -ra csökkent.

Révész Károly és munkatársai a PTFE fotoindukált felületkémiai módosításához trietilamint és 1,2 diaminoetánt használtak [51, 52]. Kimutatták, hogy ezen kémiai reakcióanyagok segítségével a módszer már igen alacsony ($<1\text{mJ/cm}^2$) energiasűrűség tartományon is hatékonyan működik, szemben a fentebb említett módszerekkel, melyek $10\text{-}300\text{ mJ/cm}^2$ -t igényeltek. Megmutatták, hogy a $0,4\text{ mJ/cm}^2$ -es energiasűrűségű kezelés hatására a vízre vonatkozó nedvesedési szög 94° -ról igen gyorsan lecsökken 50° alá, míg a felületek ragasztási szakítószilárdsága $0,03\text{ MPa}$ -ról kb. 1000 lézerpulzus hatására $5\text{-}6\text{ MPa}$ -ra növekszik.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Munkám során két témát kívántam részletesen tanulmányozni. Először napjaink egyik egyre gyakoribb betegségének, az allergia egyik típusának, a fémallergiának a megelőzési lehetőségét kerestem. Erre alkalmas módszer az allergén fém felületek bőrrel való érintkezésének megakadályozása, ami megoldható egy megfelelő vékonyréteg létrehozásával az adott fém felületén. A vékonyréteg anyagának biológiailag semlegesnek, azaz szövetbarátnak, ugyanakkor kémiaiilag megfelelően stabilnak kell lennie. A Teflon tökéletesen megfelel ezen kritériumoknak, így választásom erre az anyagra esett. Védőrétegek létrehozására az impulzuslézeres vékonyréteg-építést alkalmaztam, a vizsgálataim során e módszer alkalmazhatóságát tanulmányoztam.

Ezért célom volt egy olyan Teflon védőréteg létrehozása, mely a fém hordozókhoz megfelelő mértékben tapad és képes megakadályozni a fém ionok átjutását.

Ennek érdekében célul tűztem ki egy impulzuslézeres vékonyréteg-építésre alkalmas PLD-kamra megtervezését és megépítését.

Célom volt továbbá a különböző leválasztási paraméterek (energiasűrűség, impulzusszám, szubsztrát hőmérséklet, stb...) optimalizálása. Ennek érdekében a különböző módon leválasztott vékonyrétegeken morfológiai és kémiai vizsgálatokat végeztem.

Az előző kísérletek során optimalizált paraméterekkel vékonyrétegeket választottam le különböző anyagú és összetételű – 14 karátos arany, ékszerszűst illetve titán – fém felületekre. Elvégeztem ezen rétegek strukturális vizsgálatát. Megvizsgáltam a rétegek mechanikai ellenálló képességét, azaz kvantitatív mérést végeztem a rétegek hordozóhoz való tapadásának mértékének meghatározására, illetve meghatároztam a leválasztott vékonyrétegek mechanikai keménységét.

Annak megállapítására, hogy a leválasztott Teflon rétegek képesek-e huzamosabb ideig távol tartani a fém ionokat a védeni kívánt felülettől, egy demonstrációs kísérletet végeztem ezen rétegek kémiai szigetelőképességének vizsgálatára.

A Teflon közismert tulajdonsága a rendkívül kis adhézió, ami azonban számos alkalmazásban hátrányt jelent. E probléma megoldására alkalmas lehet egy jól megválasztott fotoreagens közegben történő UV lézeres kezelés. Mivel korábbi kísérletek már igazolták, hogy amin-csoportok beépülésével a Teflon felületi adhéziója jelentősen növelhető, kísérleteim második felében azt vizsgáltam, hogy különböző amin-csoportokat tartalmazó fotoreagens anyagok esetén hogyan változik a Teflon adhéziós tulajdonsága, a választott anyagok közül (aminoetanol, 1,2 diaminoetán és triamino-tetramin) melyikkel hatékonyabb a kezelés.

Valamely felület adhéziójának egyik legfontosabb jellemzője az adott felület és valamilyen közismert folyadék közötti nedvesítési szög. Ezért célul tűztem ki a különböző fotoreagens anyagok jelenlétében UV lézerral kezelt Teflon fóliák és desztillált víz közötti nedvesítési szögek változásának megméréését.

Célom volt továbbá a kezelt Teflon fóliák ragaszthatóságának vizsgálata, amit szakítószilárdság mérésével terveztem megvalósítani.

A kezelt minták morfológiai változásainak megfigyelésére atomi erő mikroszkópos vizsgálatot terveztem. A lokális adhéziós erő mértékének változását a kezelés energiasűrűségének függvényében impulzus erő üzemmódú AFM-el határoztam meg.

Végezetül annak a demonstrációs kísérletnek az eredményét mutatom be, amely arra vonatkozik, hogy a fenti módon kezelt Teflon felületekre könnyebben megtapadnak a sejtek – ami Teflon protézisek szervezetbe való beépülését segítheti elő.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. A szemcseméret hatása a Teflon vékonyréteg impulzslézeres leválasztásra

Korábbi kísérleteink kimutatták, hogy a Teflon ablációja folyamán az ablátum két lépcsőben hagyja el a besugárzott minta felületét [53]. Az impulzust követő néhány ns-os időtartományban távozik a plazmafelhő. Azonban az eltávozó anyag számottevő része – néhány mikrométer méretű részecskék formájában – ezt követően, kb. 0,5 – 15 μ s-os időintervallumban hagyja el a felszínt. A részecskék mérete és száma természetesen hatással van a leválasztandó PTFE vékonyréteg átlagos vastagságára és homogenitására. Mivel a részecskék véletlenszerűen érik el a céltárggyal szemben elhelyezett hordozó felületét, megfelelő számú lézer impulzus hatására összefüggő vékonyréteg jön létre. Ennek átlagos vastagsága a teljes lefedettség elérésekor az átlagos részecskeméret néhányszorosa lehet. Fontos tehát tudni, hogy milyen a lerakódott részecskék méreteloszlása, illetve az átlagos részecskeméret különböző paraméterek esetén.

Ezért a kísérleteim során megvizsgáltam a Teflon ablációjakor keletkező részecskék méreteloszlásának az abláló lézer impulzus energiasűrűségétől való függését, továbbá megkíséreltem megbecsülni a részecskék méretének hatását összefüggő vékonyréteg keletkezésére.

4.1.1. Kísérleti elrendezés és vizsgálati eszközök

A Teflon részecskék leválasztása Si hordozóra hagyományos PLD elrendezésben történt. Céltárgynak 6-9 μ m átlagos szemcseméretű Teflon porból (Goodfellow) $4,7 \times 10^4$ N/cm² nyomással préselt, 10 órán keresztül 250°C-on utókezelt tablettát használtam. Az abláló ArF excimer lézer nyalábját ($\lambda = 193$ nm, FWHM = 20 ns) 45°-os beesési szögben fókuszáltam a céltárgy felületére. A besugárzott terület 0,88 mm², a távolság a céltárgy és a hordozó között 3 cm, a hordozó hőmérséklete 250°C volt. A nyomás a vákuumkamrában 2×10^{-5} Torr volt. Az alkalmazott energiasűrűséget

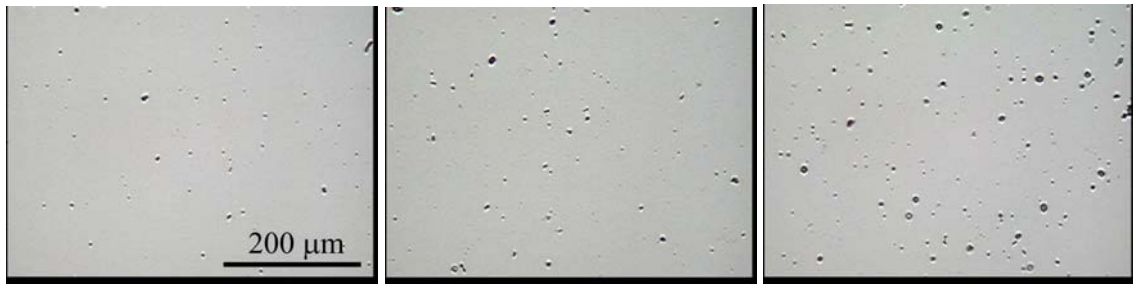
2,1 – 4,4 J/cm² között változtattam, a szemcsék leválasztásához 10 impulzust használtam. Az abláció során távozó részecskék száma és összetétele jelentősen függ a céltárgy felületének morfológiájától [53]. Mivel az első néhány száz impulzus teljesen más struktúrájú felületet ér, a leválasztás előtt a céltárgyat 1000 impulzussal előabláltam.

A szubsztrátra lerakódott részecskéket egy Nikon optikai mikroszkóppal figyeltem meg, a képeket digitális fényképezőgéppel rögzítettem. A vizsgált mintavételi terület képenként 0,21 mm² volt az anyaglerakódás maximum helyénél, a legkisebb mikroszkóppal megfigyelhető részecske mérete pedig 1 μm volt. A részecskék számát és méretét egy képfeldolgozó program (Scion Image) segítségével határoztam meg. A feldolgozás során a felvett 24 bites színes képeket 1 bites fekete-fehér képekké konvertáltam. Így az eredeti képen a halványan látszó kis részecskék, ha a konvertáláskor meghúzott küszöbszint alá estek, a fekete-fehér képen már nem látszódtak. Emiatt a kb. 4 μm-nél kisebb részecskék szoftver által megadott száma a valódinál kevesebbnek adódott.

A különböző energiasűrűségnél kapott részecskeméret-eloszlások, illetve a lerakódott szemcsék átmérő–térfogat összefüggésének ismeretében – amit egy PSIA XEI 100 típusú atomi erő mikroszkóp (AFM) segítségével határoztam meg – egy egyszerű Maple program alkalmazásával szimuláltam a vékonyréteg kialakulását: a program az általam meghatározott eloszlásnak megfelelő méretű részecskéket generált, melyeket véletlenszerűen helyezett el a modell szubsztrát felületen.

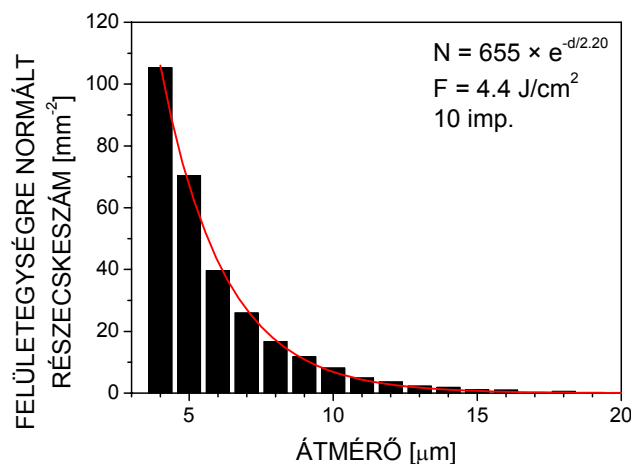
4.1.2. Kísérleti eredmények és következtetések

Teflon szemcséket választottam le Si hordozóra 2,1, 3,2 és 4,4 J/cm²-es energiasűrűség mellett, 10 impulzussal. A lerakódott szemcséket optikai mikroszkóppal vizsgáltam meg, majd a képeket digitális kamerával rögzítettem (4.1. ábra). Megszámláltam a szemcséket és meghatároztam az általuk lefedett területet. Majd – kör alakúnak feltételezve a részecskék alapját – kiszámítottam minden szemcséhez egy „effektív átmérőt”, és ennek segítségével kaptam meg a méreteloszlást.



4.1. ábra. Si hordozóra 10 impulzussal leválasztott PTFE szemcsék optikai mikroszkópos képe. A leválasztás során alkalmazott energiasűrűség rendre 2,1, 3,2 és 4,4 J/cm² volt.

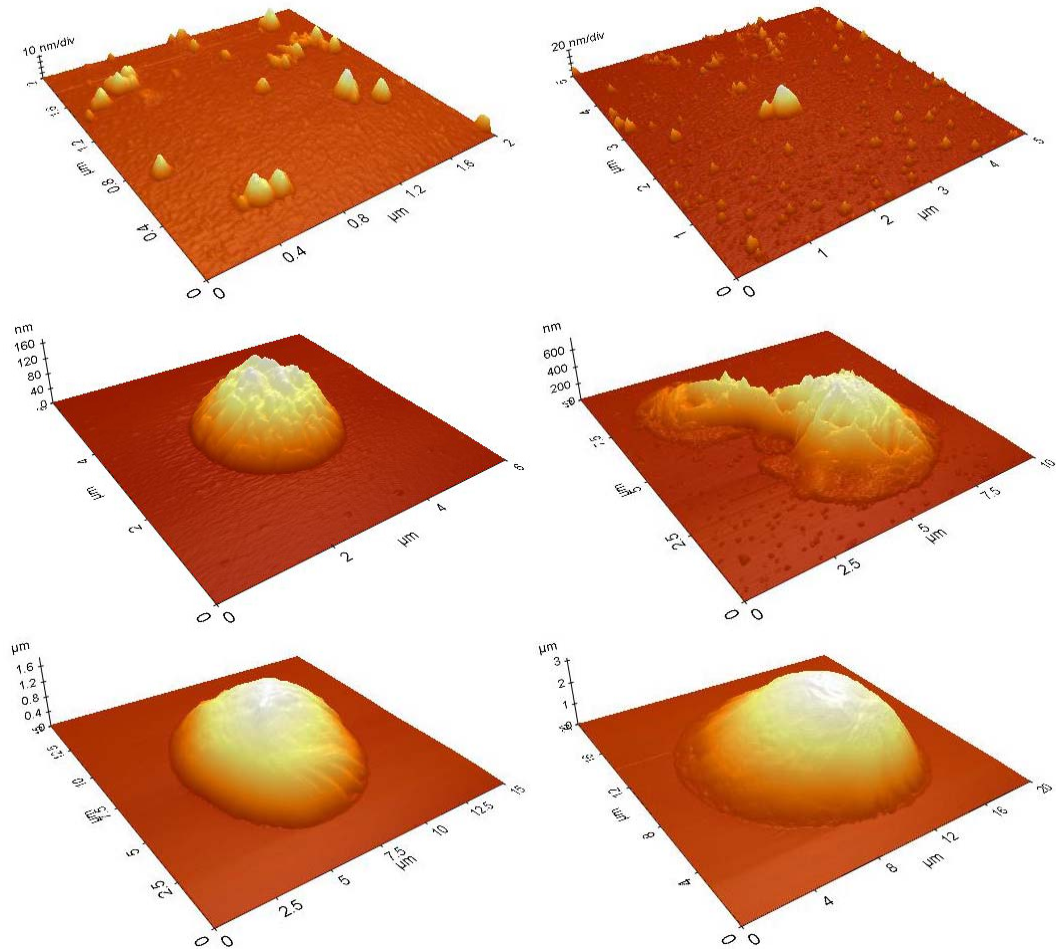
Azt tapasztaltam, hogy a leválasztott, 4 μm-nél nagyobb részecskék méreteloszlása a vizsgált energiasűrűség-tartományon jól közelíthető egy elsőrendű exponenciálisan csökkenő függvénnyel ($N(x)=A \cdot \exp(-x/t)$, 4.2. ábra), melyben a t csillapodási tényező az átlagos szemcsemérettel egyezik meg.



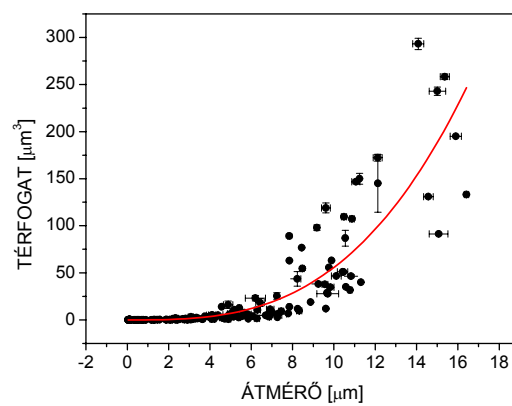
4.2. ábra. A részecskék méreteloszlása 4,4 J/cm² energiasűrűség esetén.

A rétegnövekedési szimuláció elvégzéséhez a szemcsék méreteloszlása mellett ismerni kellett azok térfogatát is. Ezért atomi erő mikroszkóppal megvizsgáltam számos, különböző formájú illetve különböző mérettartományba eső Teflon részecskét (4.3. ábra) és az AFM szoftverének segítségével meghatároztam a szemcsék alapterületét és térfogatát. Az így kapott átmérő – térfogat összefüggés látható a 4.4. ábrán. Megfigyelhető, hogy az átmérő növekedtével a részecskék térfogata egyre nagyobb szórást mutat. Ennek oka az, hogy minél nagyobb az átmérő, annál kevesebb részecske van, ami kevesebb mintavételezést tesz lehetővé, azaz „leromlik” a statisztika. Az átmérő-térfogat között köbös kapcsolatot feltételezve az illesztésnél a

$V = (0,056 \pm 0,002) \cdot d^3$ összefüggés adódott, mely ismeretében már képes voltam a réteg épülésének folyamatát szimulálni.

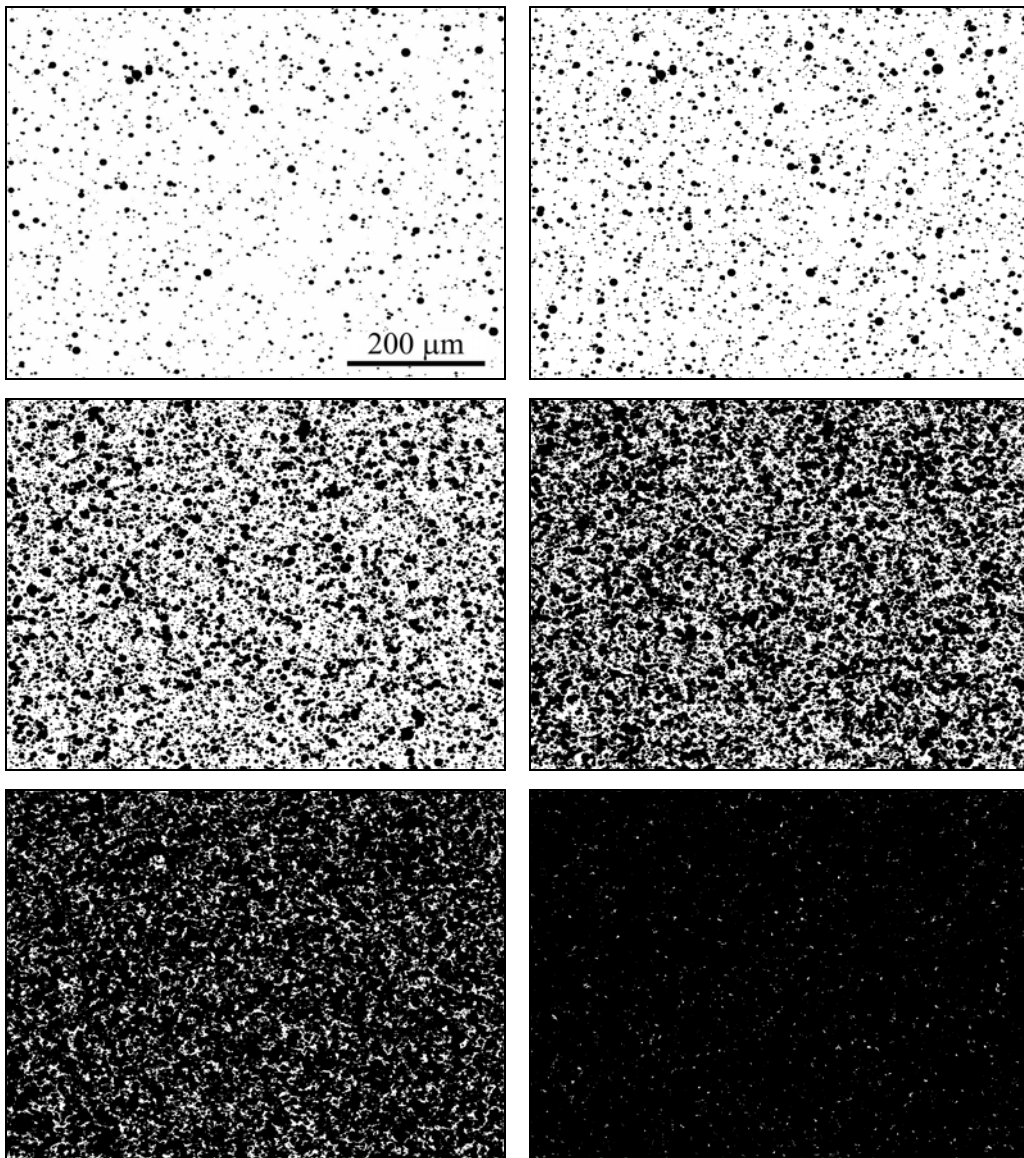


4.3. ábra. Különböző mérettartományba eső PTFE szemcsék AFM-es képei.



4.4. ábra. A részecskék térfogata az effektív átmérő függvényében AFM-mel meghatározva.

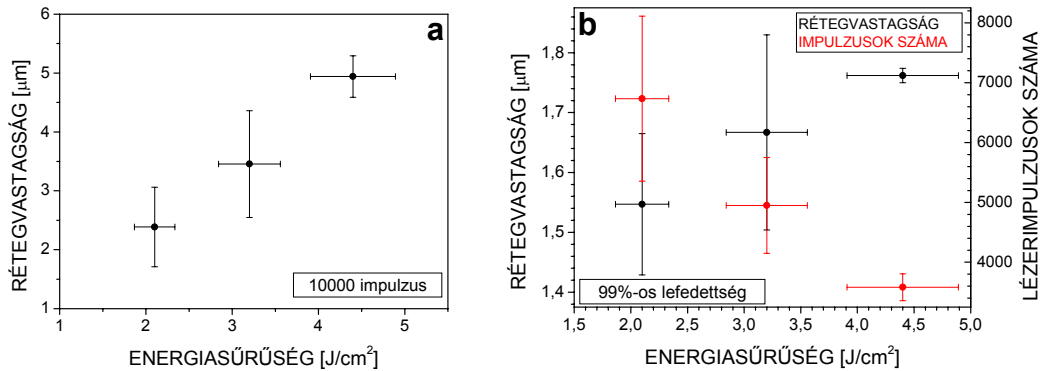
Az általam elkészített szoftver a méreteloszlásnak, adott impulzusszámnak, területnek, illetve 0,5-20 μm közötti átmérőnek megfelelő számú részecskét generált. Ugyanis az exponenciálisan csökkenő eloszlásnak köszönhetően a 20 μm -nél nagyobb részecskék kis számuk miatt, míg a 0,5 μm -nél kisebb részecskék feltételezett nagy számuk ellenére rendkívül kis térfogatuknak ($<10^{-3} \mu\text{m}^3$) köszönhetően elhanyagolhatóak. (Ez az elhanyagolás a végső rétegvastagságban kb. 3-4%-os hibát eredményez. Másrészt éltem azzal a feltételezéssel, hogy a méreteloszlásra vonatkozó exponenciális egyenlet a 0,5-4 μm tartományba eső részecskék számát is jó közelítéssel megadja.) A szimuláció során a program ezen szemcsék közül véletlenszerűen válogatott, majd ezeket véletlenszerűen elhelyezte az adott területen 50 impulzusnak megfelelő lépésekben.



4.5. ábra. Szimulált szemcselerakódások $3,2 \text{ J/cm}^2$ -es energiasűrűség esetén. Az alkalmazott impulzusszám rendre 50, 100, 500, 1000, 2000 és 5000.

A 4.5. ábrán különböző fázisokban látható a szimulált vékonyréteg épülése $3,2 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség mellett. A program számolta a lerakódott részecskék összterfogatát is és ebből a kialakuló vékonyréteg átlagos vastagságát.

A rétegépülést minden vizsgált energiasűrűség esetén 10000 lézerimpulzusig szimuláltam. Az ekkor kialakult szimulált rétegek átlagos vastagsága látható a 4.6.a ábrán az energiasűrűség függvényében. Megállapítható, hogy a rétegvastagság növekszik az energiasűrűség növelésével.

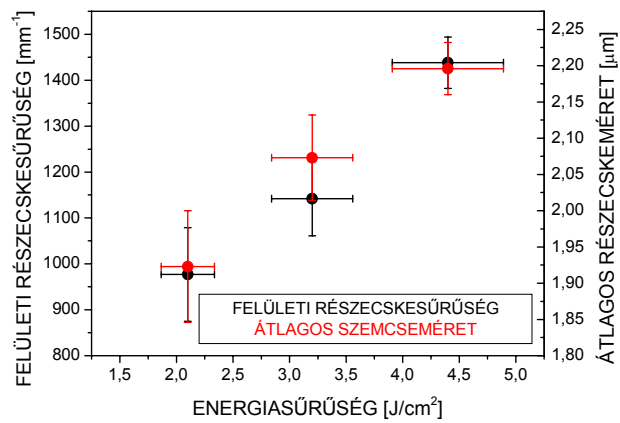


4.6. ábra. A 10000 szimulált lézer impulzus hatására létrejövő réteg vastagsága összevetve a kísérleti eredményekkel (a), illetve az összefüggő minimális rétegvastagság és ennek kialakulásához szükséges impulzusok száma az energiasűrűség függvényében (b).

Megvizsgáltam azt is, hogy a modell szerint hány impulzus szükséges az összefüggő vékonyréteg kialakulásához és hogy mekkora az ekkor létrejövő réteg vastagsága (4.6.b ábra). (Összefüggőnek akkor tekintetem a rétegeket, amikor a lefedettség elérte a 99%-ot.) Látható, hogy az energiasűrűség növelésével a szükséges impulzusszám csökken, míg az összefüggő minimális rétegvastagság növekszik. A 4.6.b ábrán megfigyeltekre a magyarázat a részecskesűrűség és az átlagos részecskeméret energiasűrűség függésében keresendő.

Ezért a méreteloszlási függvények ismeretében meghatároztam a szubsztrátra lerakódó, $0,5 - 20 \text{ μm}$ -es szemcsék részecskesűrűségét. A 4.7. ábrán a méreteloszlási függvény csillapodási tényezője (átlagos részecskeméret) illetve a felületi részecskesűrűség látható az energiasűrűség függvényében. A tanulmányozott $2,1 - 4,4 \text{ J/cm}^2$ -es tartományon mindkét mennyiség növekszik az energiasűrűség növekedésével. Ez pedig magyarázatot ad a 4.6.b ábrán megfigyeltekre. Ugyanis minél több és nagyobb

részecske rakódik le a szubsztrát felületére, annál kevesebb impulzusra van szükség az összefüggő réteg kialakulásához.

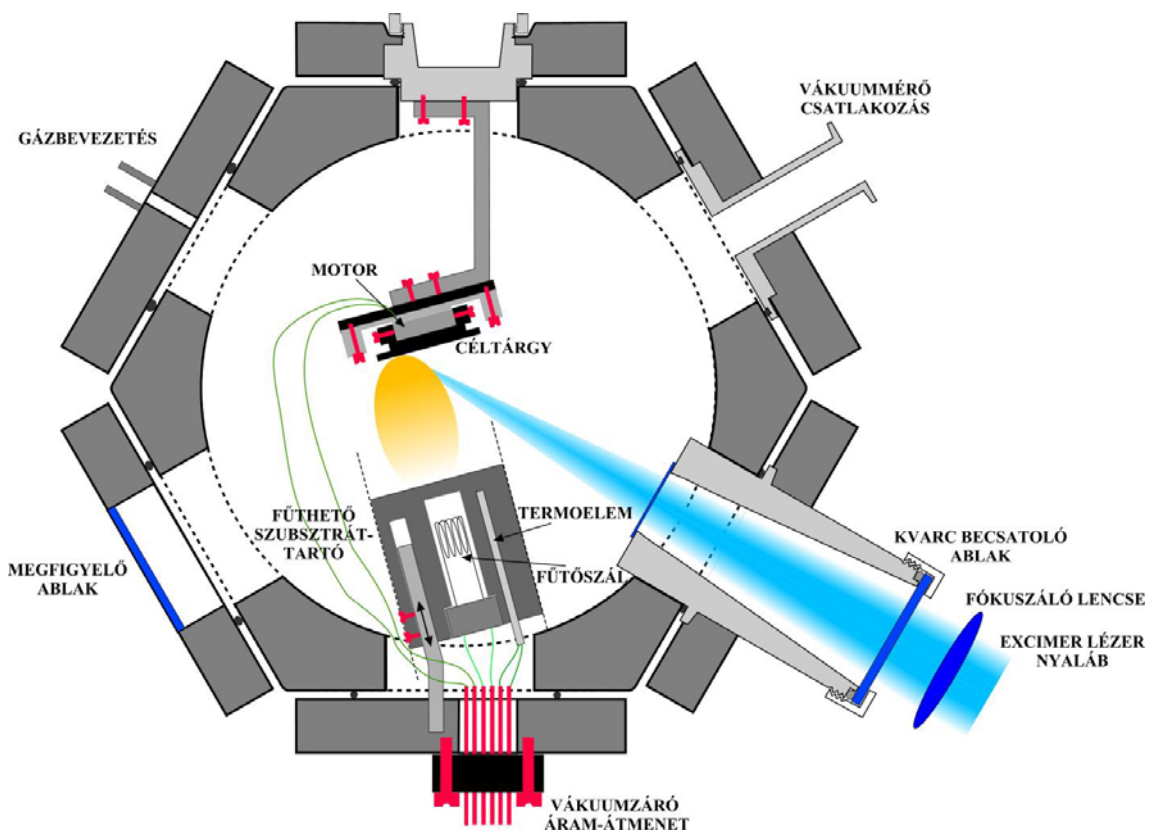


4.7. ábra. 10 impulzus hatására lerakódott PTFE szemcsék méreteloszlásának csillapodási tényezője és a felületi részecskesűrűség az energiasűrűség függvényében.

4.2. Szervezetbarát Teflon védőréteg leválasztása allergén fém tárgyak felületére impulzuslézeres vékonyréteg-építéssel

4.2.1. Kísérleti elrendezés

A kísérletek megkezdése előtt megterveztem és megépítettem a Teflon vékonyrétegek előállításához szükséges vákuumkamrát, mely egy rozsdamentes acél munkadarabból lett elkészítve (4.8. ábra). A kamra alpját képező hatszög-alapú hasáb alakja adott volt – mely a PLD technikában nem a legszerencsésebb. Azonban az ablakokat és egyéb tartozékokat igyekeztem oly módon kialakítani, hogy a kamra multifunkcionális legyen, azaz többféle elrendezést is meg lehessen benne valósítani kisebb módosításokkal, átalakításokkal.



4.8. ábra. Az impulzuslézeres vékonyréteg-építési eljáráshoz elkészített PLD-kamra vázlatos felépítése.

Mind a hat oldallapra nyílásokat vágattam, melyekhez ún. alaplapok segítségével többféle PLD modul is csatlakoztatható. Maga a PLD-kamra ezen belül több fontos elemből áll: céltárgytartó, szubsztrát-tartó, belépő és megfigyelő ablakok, vákuummérő csatlakozás, gázbevezető szelep.

A céltárgytartó tervezésekor a következő szempontokat vettem figyelembe: (a) a szubsztrát, azaz a leválasztandó vékonyréteg hordozója a céltárggyal párhuzamosan kell hogy elhelyezkedjen, ezért az abláló excimer lézer nyalábnak a céltárgyra ferdén kell beesni. A beesési szöveget a PLD technikában általában alkalmazott 45° -osra terveztem; (b) annak érdekében, hogy a céltárgyat ne mindig ugyanazon a helyen abláljuk, elkerülendő ezzel a minta átlukadását, felületének káros mértékű torzulását, zavaró krátterszerű struktúrák kialakulását, egy kívülről vezérelhető elektromos kismotor által forgatott tartóra helyeztem. A tartó a céltárgy síkjával párhuzamosan eltolható, így a céltárgy hasznos, ablálható felületének mérete optimalizálható a leválasztás megkezdése előtt.

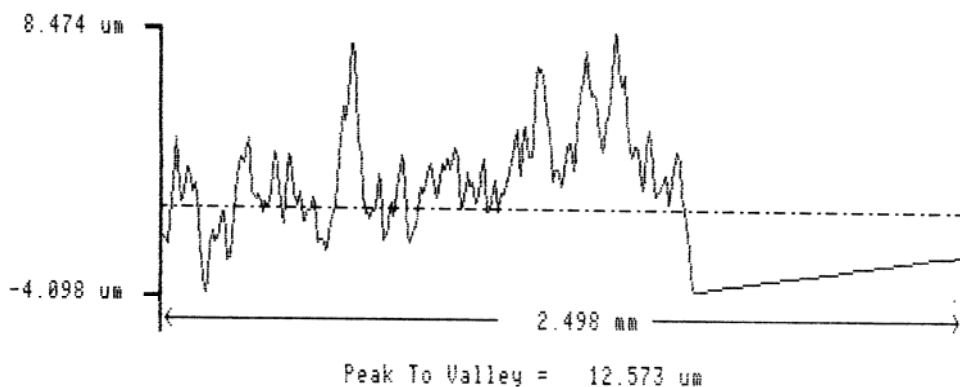
A szubsztrát-tartó a következő elvárásoknak kellett hogy megfeleljen: (a) az ablátum minél hatékonyabb összegyűjtése érdekében a szubsztrátot úgy kell elhelyezni, hogy a középpontja az eltávozó anyagfelhő szimmetriatengelyén legyen; (b) a szakirodalom alapján Teflon vékonyrétegek készítéséhez a szubsztrátnak fűthetőnek kell lennie [36, 39, 54-57]. A szubsztrát fűtését esetemben egy 100 W teljesítményű, 24 V-os halogén izzó biztosította. A hőmérsékletet egy K típusú termoelemmel mértem, mely a szubsztrát-tartóban volt elhelyezve néhány milliméterrel a szubsztrát alatt, s a fűtést egy digitális On-Off controllerrel szabályoztam. Az elérhető maximális hőmérséklet körülbelül 400°C volt. A szubsztrát-tartót olyan mozgatható állványra helyeztem, amely lehetővé tette a céltárgy-szubsztrát távolság 2,5-5 cm tartományon való változtatását. A szubsztrátot tartó alaplapon található még a szükséges elektromos bevezetések lehetővé tevő vákuumzáró 10 A-es áramátmeneti egység is.

Az alkalmazott ArF excimer lézer nyalábját egy 5 cm átmérőjű, 3 mm vastag kvarc ablakon keresztül vezettem be a vákuumkamrába. A felsoroltakon kívül a vákuumkamra tartalmaz még egy darab megfigyelő ablakot (üvegből) is, mely lehetővé teszi a minta in-situ megfigyelését.

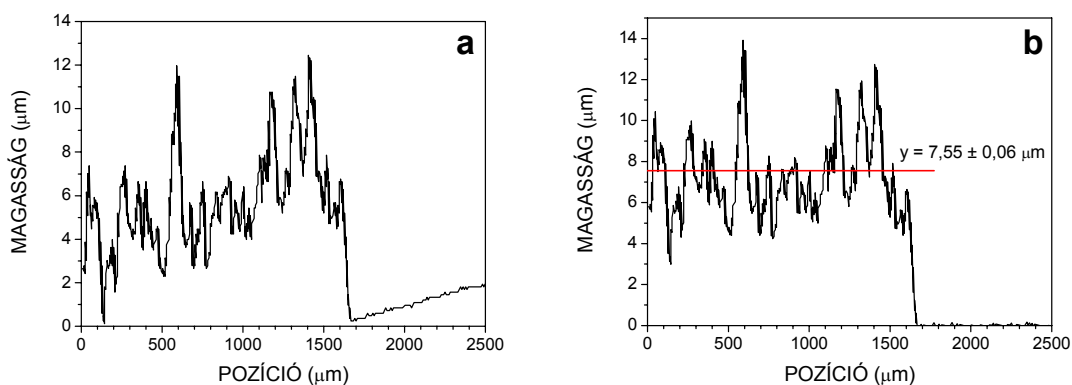
A kísérletek során céltárgyként Teflon porból (Goodfellow, szemcseméret 6-9 μm) $4,7 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ nyomáson préselt és 10 órán keresztül 250°C -on utókezelt tablettákat használtam. A besugárzott terület a leválasztás során $0,87 \text{ mm}^2$, az alkalmazott energiasűrűség $1,6 - 10 \text{ J/cm}^2$, a lézer frekvenciája 2 Hz volt. A céltárgy –

szubsztrát távolság 3 cm, a vákuumkamrában a nyomás 3×10^{-5} Torr volt, a szubsztrát hőmérsékletét 27°C és 250°C között változtattam. A Teflon vékonyrétegeket KBr, üveg, 14 karátos arany (Au: 58,5%; Cu: 19,75%; Ni: 14,69%; Zn: 7,06%), ékszerezüst (Ag: 92,5%; Cu: 7,5%) és titán hordozókra választottam le. A KBr lapkákra készített vékonyrétegeken vettem fel az FTIR-spektrumokat, az üvegre leválasztott rétegeket a morfológiai és adhéziós vizsgálatokhoz használtam fel.

A leválasztott Teflon vékonyrétegek sztöchiometriai vizsgálatait egy Biorad FTS-65 IR Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóppal (FTIR) és egy VG Microtech XR3E2 röntgen-fotoelektron spektroszkóppal (XPS) végeztem el. Az XPS mérésnél Mg anódú Röntgen-forrást használtam. Emiatt 8,4 illetve 10 eV-tal eltolva úgynevezett „szatellitcsúcsok” jelennek meg, melyeket ki kell hagyni a kiértékelésből. A morfológiai vizsgálatok során egy, a korábbi kísérletsorozatban is használt Nikon optikai mikroszkópot, egy TopoMetrix 2000 atomi erő mikroszkópot (AFM) és egy Hitachi S2400 pásztázó elektron mikroszkópot (SEM) használtam. A rétegek vastagsága egy Taylor-Hobson Form Talysurf profilométerrel lett meghatározva. Mivel a profilométer maximális leképezési hossza 2,5 mm, a rétegek mérete pedig 2×2 cm volt, így nem volt lehetőség teljes hosszúságú vonal-profil felvételére. Azonban a rétegeket egy megfelelő maszkon keresztül leválasztva a réteg „szélén” végeztem a mérést. A kapott profilok csak nyomtatott formában álltak rendelkezésre (4.9. ábra), ezért a rétegvastagság meghatározásához ezeket a képeket digitalizáltam. Az így nyert adatokat az Origin szoftverrel ábrázoltam, majd koordináta-transzformáció után a rétegvastagságot meghatároztam (4.10. ábra). (A réteg átlagos vastagságán a görbére a hordozó felületével párhuzamosan illesztett egyenes hordozótól való távolságát értem).



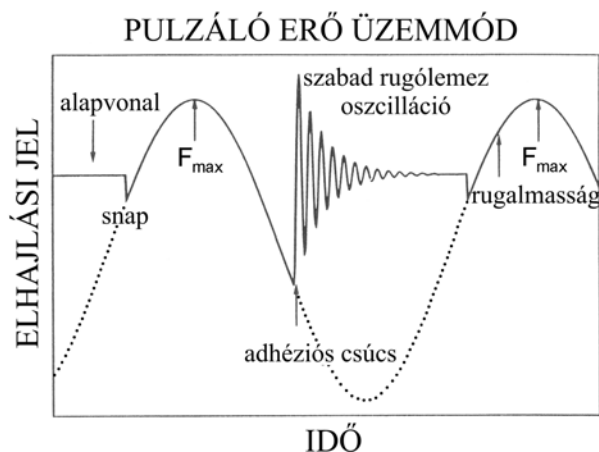
4.9. ábra. A Taylor-Hobson Form Talysurf profilométer által felvett és kinyomtatott vonalprofil szkennelt képe.



4.10. ábra. A 4.9. ábrán látható profil Origin szoftverbe illesztve és feldolgozva: koordináta-transzformáció előtt (a) illetve után (b).

A rétegek mechanikai keménységi vizsgálatai egy Shimadzu DUH-202 mikrokeménység mérő készülékkel történtek.

Az adhéziós és elasztikus tulajdonságok vizsgálatához egy pulzáló erő üzemmódú (Pulsed Force Mode, PFM - WITec GmbH) atomi erő mikroszkópot (Topometrix Explorer) használtam. A PFM működési elve a következő: az AFM z-piezoját egy 100 Hz-2 kHz frekvenciájú, 10-500 nm amplitúdójú szinuszos rezgésre kényszerítjük (moduláljuk). A 4.11. ábrán látható a modulációs feszültség (pontosított görbe) és az erőjel (folytonos görbe) egy teljes periódus közben.



4.11. ábra. A modulációs feszültség (pontosított görbe) és az erőgörbe egy teljes periódus alatt.

A ciklus kezdetén a tű viszonylag nagy távolságra van a minta felszínétől. Közelítve a felülethez, egy bizonyos távolságnál a tű és a minta között fellépő vonzóerő a tűt hirtelen a felülethez rántja (snap). Ahogy a piezo tovább nyomja a tűt, a vonzó erő

taszítóvá válik. Mikor elér egy maximális értéket (F_{\max}), a piezo visszahúzza a tűt, az erő csökken, előjelet vált (a taszító vonzóvá válik). Végül a tű elveszti a kapcsolatot a felülettel (adhéziós csúcs) és szabadon rezeg az alapvonal körül. Ezután a ciklus kezdődik előlről.

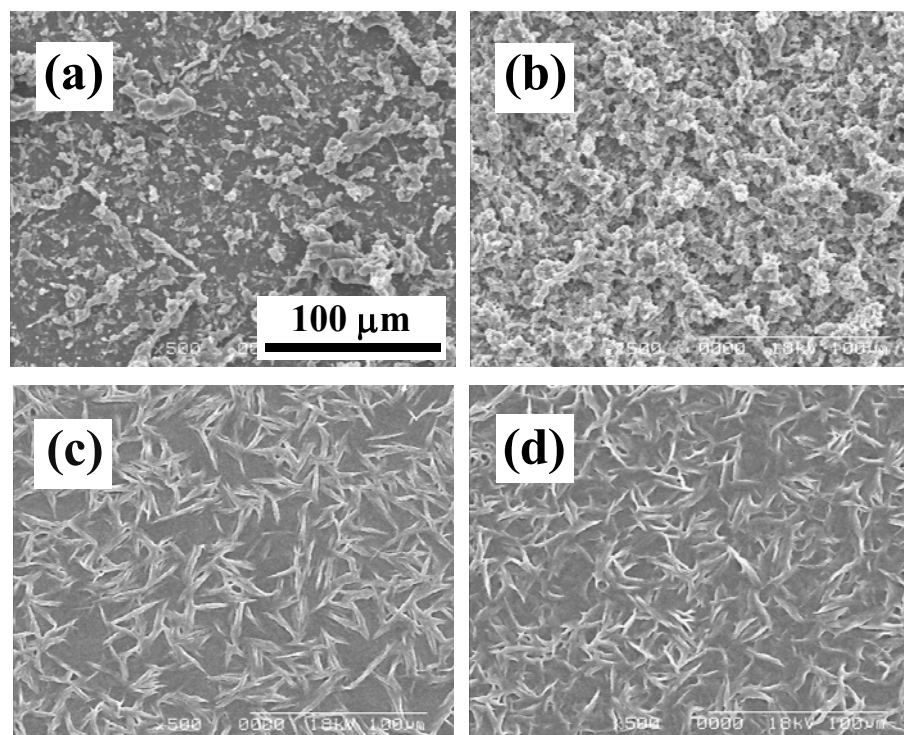
Elkerülendő a görbe teljes bedigitalizálását, a PFM elektronikája csak a számunkra értékes adatokat továbbítja: a maximális (taszító) erő (F_{\max}) konstans értéken tartásából adódik a *topográfia*, F_{\max} és egy, a felhasználó által beállított taszító erő különbségéből a *helyi rugalmasság* (ez az érték a minta keményebb területein nagyobb), illetve az adhéziós csúcsból az *adhéziós erő* határozható meg.

4.2.2. Vékonyréteg leválasztás

Első lépésként a Teflon vékonyrétegeket üveg hordozókra választottam le 27°C, 150°C és 250°C-os szubsztráthőmérsékletek mellett, miközben a besugárzás energiasűrűségét 1,6 – 10 J/cm² tartományon változtattam. A lézerimpulzusok száma minden esetben 10000 volt. A kifűtéses utókezelés levegőn történt, a mintákat 500°C-ra melegítettem fel, majd 30 perces várakozást követően 1°C/perces sebességgel lehűtöttem őket.

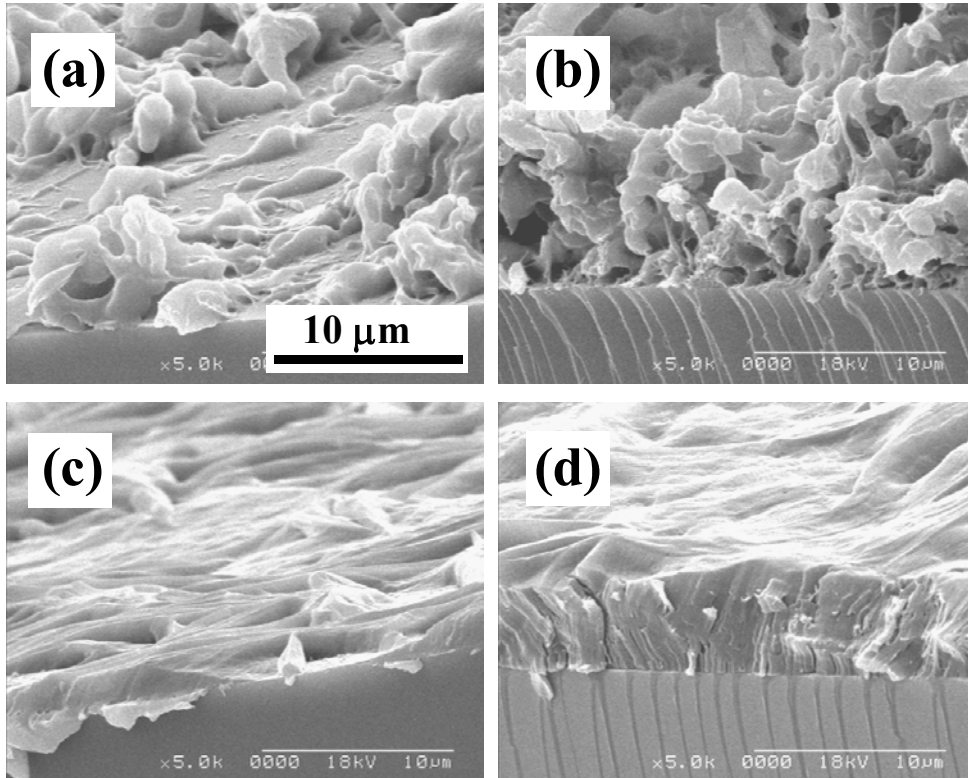
4.2.2.1. Morfológiai vizsgálatok

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok kimutatták, hogy kis energiasűrűségek (1,8 J/cm²) esetén a szubsztráton nem jött létre egységes, összefüggő vékonyréteg még 10000 impulzus után sem, csak egymástól elkülönült csomókba tömörült részecskék voltak megfigyelhetőek, míg 8,2 J/cm²-es energiasűrűség mellett összefüggő vékonyrétegek fedték be a hordozókat (4.12.a és b ábra).



4.12. ábra. 1,8 J/cm² ((a) és (c)) és 8,2 J/cm² ((b) és (d)) energiasűrűségen előállított Teflon vékonyrétegek pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képei: az (a) és (b) minták utókezelés nélkül, míg a (c) és (d) minták 500 °C-os utókezelés után.

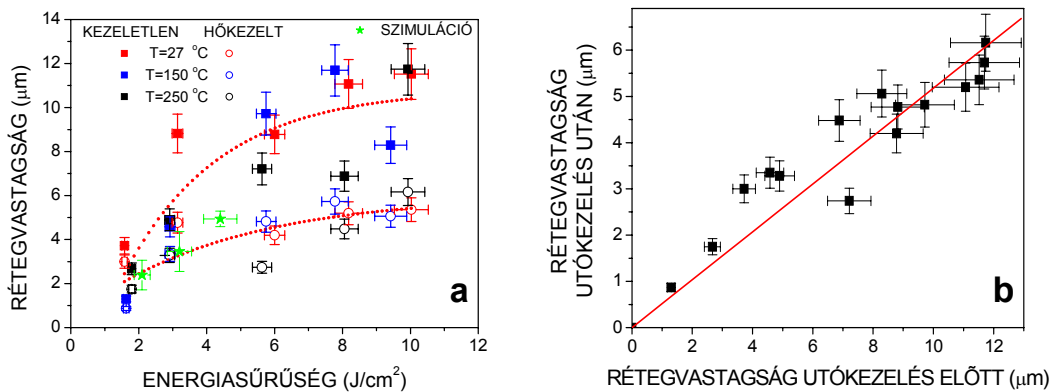
A megfigyelt struktúrájuk szivacszerű volt, mely mikronos mérettartományba eső klaszterekből tevődött össze. Ez a szerkezet a termális utókezelés hatására rostossá, szálkássá alakult át (4.12.c és d ábra). A vékonyrétegek keresztmetszetéről készített képeken jól megfigyelhető belső szerkezetük is (4.13. ábra). A 4.13.d ábrán látható, hogy a $8,2 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség mellett leválasztott vékonyréteg az utókezelés hatására kb. $5 \mu\text{m}$ vastagságú, meglehetősen masszív és tömör lett.



4.13. ábra. Teflon vékonyrétegek keresztmetszeti képei. Az (a) és (b) minták utókezelés nélkül, a (c) és (d) 500°C -os utókezeléssel készültek. Az (a) és (c) esetben $1,8 \text{ J/cm}^2$, a (b) és (d) esetben pedig $8,2 \text{ J/cm}^2$ volt az alkalmazott energiasűrűség.

A 4.14.a ábrán látható a leválasztott vékonyréteg vastagságának függése a szubsztráthőmérséklettől és az alkalmazott energiasűrűségtől. Megfigyelhető továbbá a termális utókezelés rétegvastagságra gyakorolt hatása is. Méréseim szerint a rétegek vastagsága és a szubsztráthőmérséklet között nem mutatható ki összefüggés a vizsgált tartományon. Ugyanakkor a rétegvastagság növekszik az energiasűrűség növekedésével. Ez a növekedés alacsonyabb energiasűrűségeknél ($1,6 - 4 \text{ J/cm}^2$) jelentősebb, magasabb értékeknél kevésbé. A 4.14.b ábrán pedig az figyelhető meg, hogy a hőkezelés hatására

a rétegvastagság kb. felére csökken a tömörödés, átstrukturizálódás következtében (az illesztett egyenes meredeksége $0,52 \pm 0,02$).

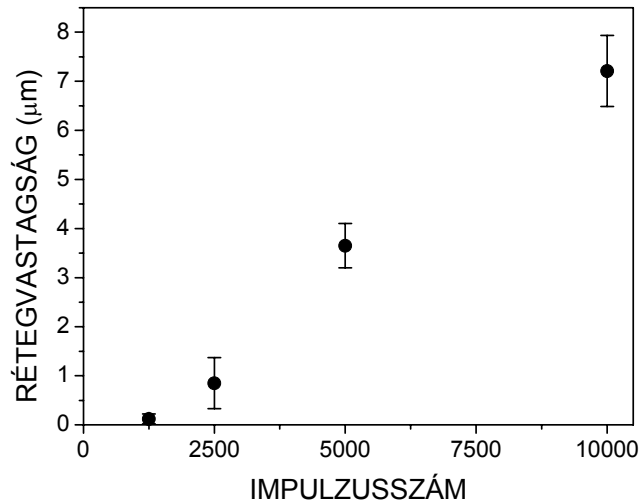


4.14. ábra. 10000 lézer impulzussal leválasztott Teflon vékonyrétegek vastagságának energiasűrűség-függése (27 , 150 és $250^\circ C$ -os hordozók esetén) hőkezelés előtt és után (a), és az utókezelés hatása a rétegvastagságra (b).

Érdeemes összehasonlítani az itt kapott rétegvastagság-értékeket a szimulációs modell által szolgáltatott értékekkel (ld. 4.6.a ábra, de az összevethetőség érdekében ezek az értékek a 4.14.a ábrán is fel lettek tüntetve). Mivel a modell nem számol a hőkezelés hatásával, ezért a belőle kapott rétegvastagságokat elvileg a hőkezelés előtti rétegvastagság-értékekkel kellene összevetni. Amikor azonban a program véletlenszerűen elhelyezi a részecskéket, nem számol azzal, hogy a részecskék egymásra épülnek, és szivacsos struktúra jön létre. A réteg vastagságának számításához meghatározza az adott energiaűrűség és impulzusszám mellett adott felületre lerakódó részecskék össztérfogatát – melyet leosztva a felülettel egy homogén rétegvastagság adódik. Márpedig a megfelelő hőmérsékletű utókezelés hatása éppen ez: a szivacsos szerkezet tömörre, „homogénné” válik. Emiatt a szimuláció során nyert vastagságértékek az utókezelt rétegeken mért vastagság-adatokkal vethetőek össze. És amint ez a 4.14.a ábrán megfigyelhető, a két adatsor jó egyezést mutat. Ez pedig azt jelenti, hogy a modell és néhány lézer impulzus segítségével meglehetősen jó pontossággal előre lehet jelezni a sok ezer impulzussal leválasztandó réteg hőkezelés utáni vastagságát.

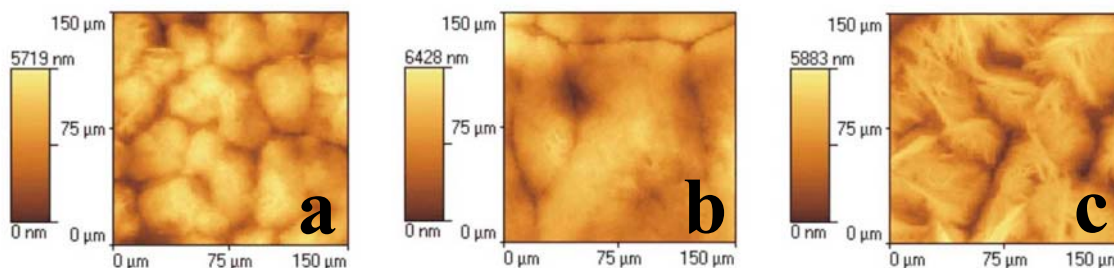
Megvizsgáltam, hogy adott energiasűrűség ($5,6 \pm 0,4 J/cm^2$) esetén mekkora a leválasztás sebessége, azaz hogyan függ a vékonyréteg átlagos vastagsága az

impulzusszámtól (4.15. ábra). Megfigyelhető, hogy ezen energiasűrűség mellett mérhető rétegvastagság csak körülbelül 1000 impulzus után jön létre. Ez összefüggésben van azzal, hogy a rétegvastagság definíciójának csak bizonyos lövésszám felett van csak értelme. Ez alatt feltehetően még nem jön létre az összefüggő vékonyréteg, a hordozó felületén csak elszórtan helyezkednek el a lerakódott szemcsék.



4.15. ábra. A Teflon réteg vastagságának impulzusszám függése $F=5,63 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség és $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ hordozó hőmérséklet alkalmazása esetén.

A következő kísérlet során azt tanulmányoztam, hogy az utókezelési hőmérséklet hogyan befolyásolja a kialakuló felszín minőségét és morfológiáját. Ezen vizsgálatok elvégzéséhez a vékonyrétegek leválasztásakor $7,7 \text{ J/cm}^2$ -es energiasűrűségű lézer impulzusokat alkalmaztam, mivel az előző kísérletekben úgy tapasztaltam, hogy egyrészt a $6 - 10 \text{ J/cm}^2$ -es tartományban leválasztott rétegek vastagsága csak kis mértékben függ az alkalmazott energiasűrűségtől (lásd 4.14.a ábra), másrészt ezen a tartományon összefüggő rétegek jönnek létre. A minták utókezelését különböző hőmérsékleteken végeztem, kevéssel a PTFE olvadási pontja (327°C , [58]) alatt (320°C), illetve a felett (350°C , 420°C , és 500°C). Az utókezelés 30 percig tartott, amit 1°C/perces sebességű hűtés követett. Az elkészült rétegeket megvizsgáltam AFM-mel (4.16. ábra).



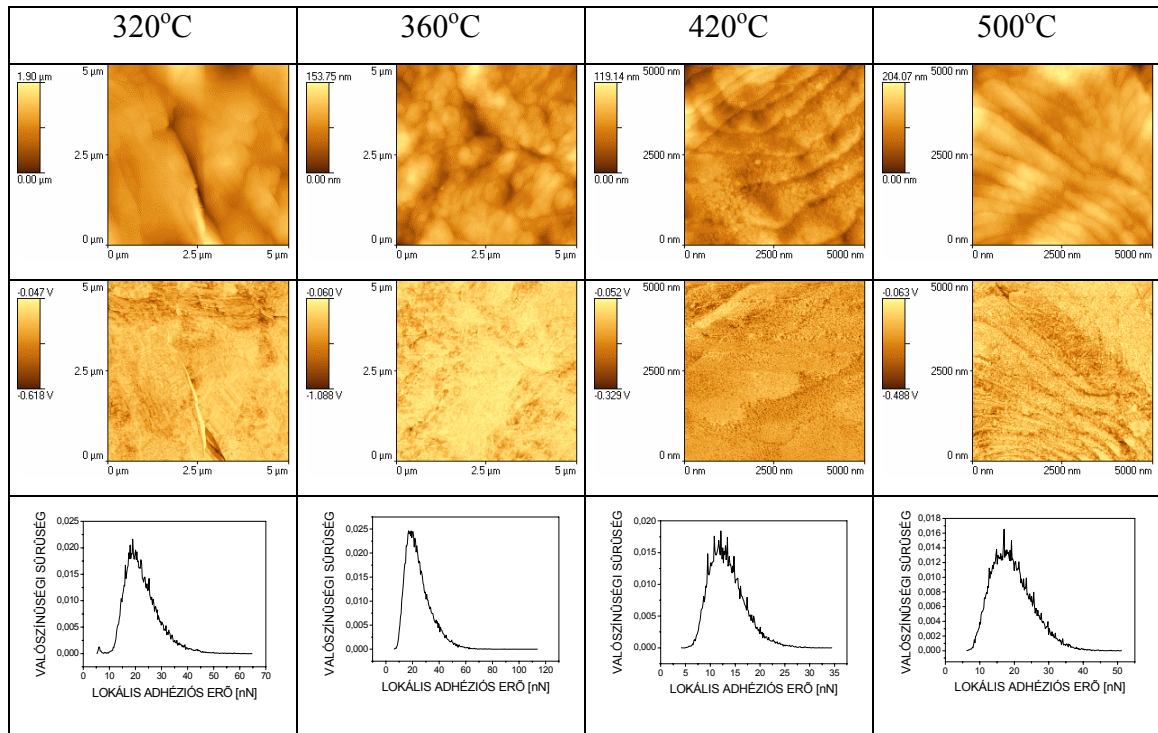
4.16. ábra. A leválasztott és hőkezelt Teflon vékonyrétegek atomi erő mikroszkópos képei. Az alkalmazott hőmérsékletek balról jobbra 320, 350 és 500 °C.

A hőkezelés előtt az AFM nem tudott képeket készíteni a felületről, mivel a felületek érdessége túl nagy volt (egyrészt a túl meredek falú struktúrákat a tű nem képes követni, másrészt az AFM maximum 10 μm-es szintkülönbséget tudott leképezni), így sajnos nem tudtam az elejétől kezdve nyomon követni a változást. Az azonban így is megfigyelhető, hogy 320°C-os kezelés hatására néhányszor 10 μm méretű kristallitok jelennek meg, miközben a hőkezelés előtt megfigyelt kisebb szemcsék teljesen eltűntek (4.16.a ábra). Ha növeljük a hőmérsékletet 350°C-ra, megközelítőleg 100 μm-es kristályos lemezek jönnek létre (4.16.b ábra). 500°C-ra emelve a hőmérsékletet, szálkás struktúrájú felület alakul ki (4.16.c ábra).

Ez a megfigyelés a következőképpen magyarázható. A hőmérséklet emelkedésének hatására a hosszú PTFE láncok ($\sim 10^5$ monomer) rövidebb darabokra hasadnak, ezáltal lehetővé válik a molekulák újrendeződése, és így a rétegben kristallitok jelennek meg. Az olvadáspont közelében a Teflon nagy viszkozitása még meggátolja, hogy a megolvadt szemcsék teljesen összeolvadjanak. Amikor azonban a hőmérséklet 350°C fölé emelkedik, a viszkozitás jelentős mértékben lecsökken, és így kialakulhat a simább és sokkal tömörebb vékonyréteg.

A pulzáló erő üzemmódú atomi erő mikroszkópia (PFM-AFM) lehetővé tette az utókezelt Teflon vékonyrétegek adhéziós tulajdonságainak vizsgálatát is. A PFM-es mérések során a nanotopográfia hatással van a lokális adhézió értékére, ugyanis a tű és a felület között fellépő adhéziós erőre hatással van a vizsgált felület görbülete is [59]. Következésképpen a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ -es kontakt módban készített képek lehető legsimább, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es területeit választottam ki a PFM-es vizsgálatokra. A vizsgálatok 320, 360,

420 és 500°C-on utókezelt vékonyrétegeken végeztem el, a kapott eredmények a 4.17. ábrán láthatóak.



4.17. ábra. Különböző hőmérsékleteken utókezelt Teflon vékonyrétegek kontakt módú és PFM-es képei. Topográfia – felső, adhézió – középső, adhéziós képek hisztogram-görbéi – alsó sor.

A lokális adhéziós erőt (F_a) a következő összefüggés segítségével lehet az adhéziós jelből (feszültségből) meghatározni:

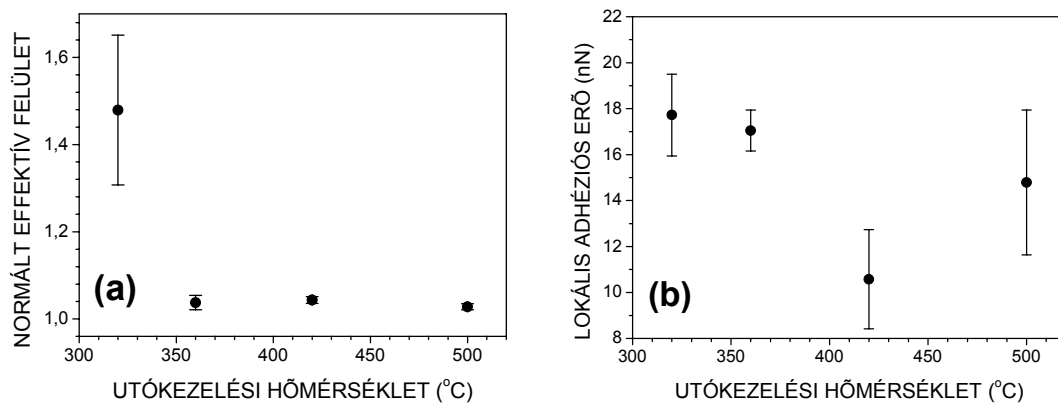
$$F_a = F_m \frac{1}{V} \frac{1}{S} Ck, \quad (3)$$

ahol F_m a mért adhéziós erő Voltban, V kalibrációs konstans, S az áramerősség – távolság, C a feszültség – áramerősség átalakító tényező és k az AFM tű rugólemezőnek rugóállandója. A C és S paraméterek értékeit az AFM vezérlő szoftveréből kaptam meg, míg a k rugóállandót a rugólemez geometriai méreteinek, jósági tényezőjének és rezonanciafrekvenciájának, illetve a levegő viszkozitásának és sűrűségének ismeretében lehet kiszámolni a Sader-módszer segítségével [60, 61]. Az így kapott F_a adhéziós erő a minta és a tű anyagára együtt jellemző érték. Ezért a különböző mintákat ugyanolyan tűvel mérve a kapott adhéziós erők összehasonlíthatóak.

Mivel egy adott minta ragasztásakor a tapadási szilárdság értékére az adhéziós tulajdonságokon felül hatással van a ragasztott felület valódi mérete, az effektív felület nagysága is, ezért ezt határoztam meg először (4.18.a ábra). Azt tapasztaltam, hogy az

effektív felület 320°C-nál volt a legnagyobb, míg magasabb utókezelési hőmérsékleteknél (360-500°C) ennek értéke lecsökkent egy megközelítőleg konstans – 26 μm^2 -es – értékre (a vizsgált tartomány $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ volt). Ez a csökkenés a magasabb hőmérsékleten bekövetkező felületi kisimulásnak tudható be. Ez az eredmény azt jelenti, hogy az utókezelt rétegek esetén a mért tapadási szilárdság értékek megváltozása nem magyarázható az effektív felületek méretének változásaival.

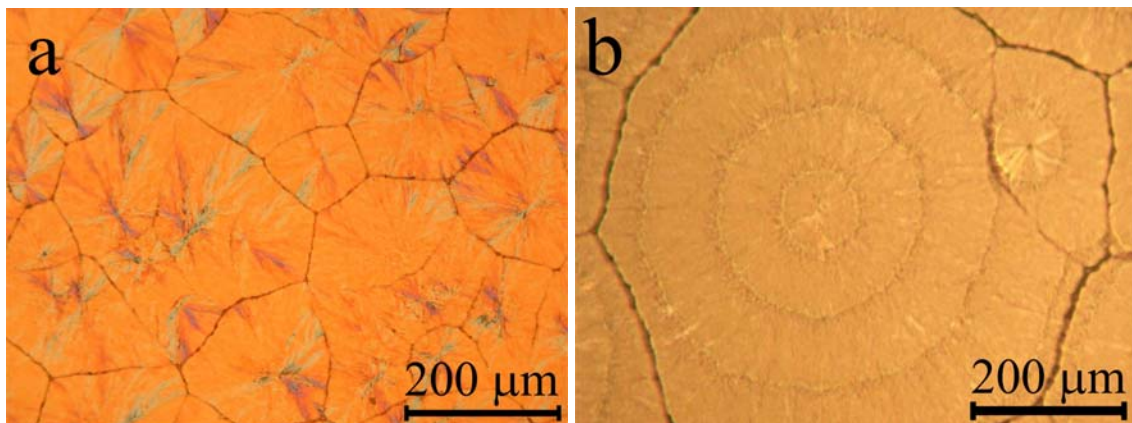
A 4.17. ábra alsó sorában láthatóak az adhéziós képek hisztogram-görbéi (melyeken az adhéziós képeken levő feszültség-értékek előfordulási gyakorisága látható), azonban a vízszintes tengelyen a feszültség-értékek helyett már a (3) egyenlet segítségével számolt adhéziós erő értékek szerepelnek. Az adhéziós görbék csúcsainál levő adhéziós erő értékeket vettem az azon a mintán mért adhéziós erő átlagos értékének. Ábrázolva az így kapott lokális adhéziós erő értékeket az utókezelés hőmérsékletének függvényében azt tapasztaltam, hogy az adhéziós erő értékei a 320 és 360°C-on hőkezelt minták esetén hibahatáron belül megegyeznek. Azonban 420°C mellett ez az érték felére, kétharmadára csökkent, míg 500°C-ra növelve az utókezelés hőmérsékletét, a lokális adhéziós erő mértékében ismét növekedést tapasztaltam (4.18.b ábra).



4.18. ábra. A normált effektív felület (az effektív felület és a vizsgált terület aránya) (a) illetve a minta és az AFM tű közötti lokális adhéziós erő (b) az utókezelési hőmérséklet függvényében.

A korábbi kísérletek során megfigyeltem, hogy a rétegek utókezelése során különböző hőmérsékleteket, hűtési és fűtési sebességeket alkalmazva különböző szerkezetű vékonyrétegek keletkeznek. A 4.19. ábrán látható vékonyrétegek hőkezelése 360°C-on történt 30 percen keresztül, amit 1°C/perces hűtés követett 250°C-ig. A (b)

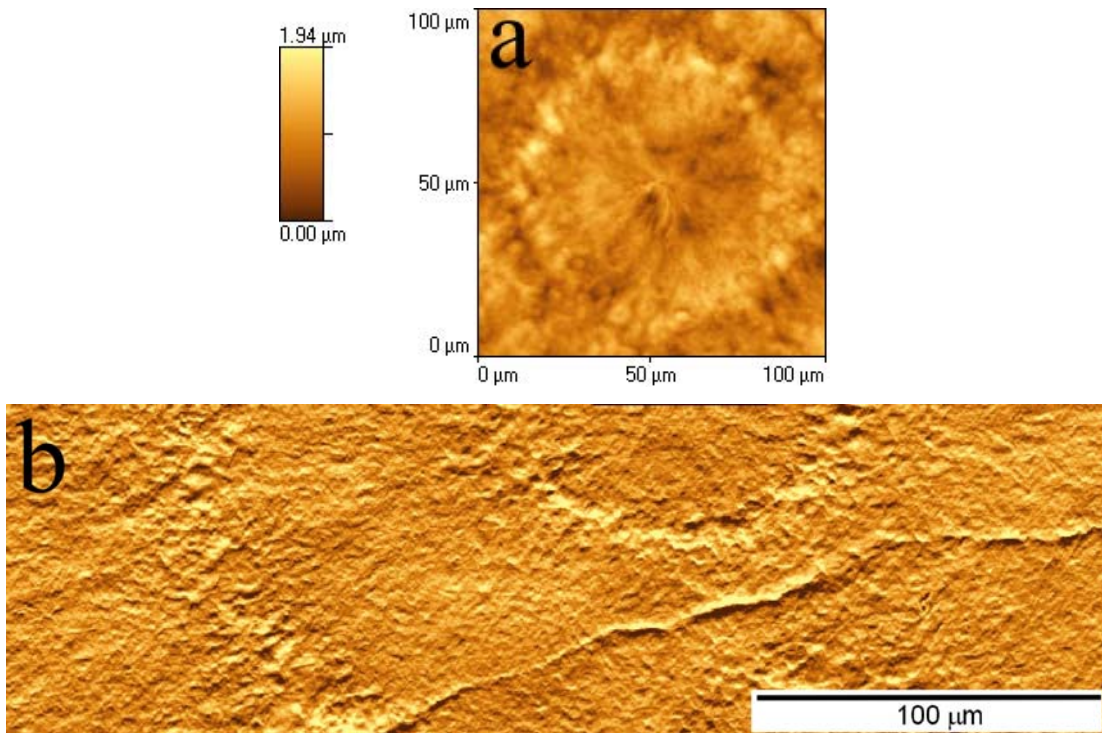
ábrán látható minta esetén ugyanezt a hőkezelést alkalmaztam, azzal a különbséggel, hogy a lehülési szakaszban a mintát 30 percen keresztül 320°C -on tartottam. A 4.19. (a) ábrán kb. $100\text{-}400\ \mu\text{m}$ átmérőjű kristályos lemezek figyelhetőek meg, míg az eltérő hűtés eredményeként ezen lemezek mérete megnőtt (a 4.19. (b) ábrán látható cella mérete kb. $680\ \mu\text{m}$), és gyűrűs szerkezet is kialakult, amire a szakirodalomban Teflon vékonyréteg esetén még nem láttam példát.



4.19. ábra. Teflon vékonyrétegek optikai mikroszkópos képei. Az utókezelési hőmérséklet 30 percig 360°C volt, amit $1^{\circ}\text{C}/\text{perces}$ folyamatos hűtés követett. Az (a) esetben 250°C -ig, míg a (b) esetben 320°C -ig, ahol 30 percen keresztül tartottam, majd ismét $1^{\circ}\text{C}/\text{perces}$ sebességgel hűlt 250°C -ig.

A rétegeket megvizsgáltam AFM-el is (4.20. ábra). Az (a) ábrán egy ilyen gyűrűs szerkezet közepe látható, míg a (b) ábrán egy nagyobb terület figyelhető meg árnyékolt nézetben. A PFM vizsgálatokat most is $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ -es tartományon végeztem.

Azt tapasztaltam, hogy az effektív felület – összehasonlítva a gyűrűs szerkezet nélküli, 360°C -on utókezelt mintákon mért értékekkel – nem változott számottevően. Azonban a lokális adhéziós erő a gyűrűs szerkezet középpontjában hozzávetőlegesen $30\ \text{nN}$ -nak, a külső gyűrűkön pedig kb. $50\ \text{nN}$ -nak adódott, ugyanakkor a gyűrűs szerkezet nélküli mintákon ez az érték kb. $20\ \text{nN}$ volt. Azaz megállapítható, hogy a gyűrűs szerkezetű minták felületi adhéziója nagyobb.

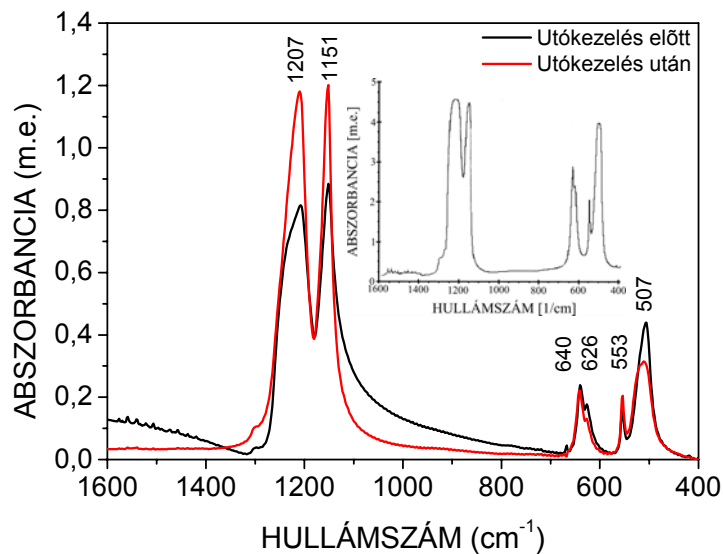


4.20. ábra. Gyűrűs szerkezetű Teflon vékonyrétegek AFM képei. A gyűrűs szerkezet középpontja (a), illetve egy nagyobb terület árnyékolt nézetben (b).

4.2.2.2. A vékonyrétegek kémiai összetételének vizsgálata

A szabad szemmel történt megfigyelések alapján a különböző szubsztráthőmérsékletek mellett előállított vékonyrétegekről elmondható, hogy a 250°C-on készített rétegek fehér, a 150°C-on sárgás, a szobahőmérsékleten (27°C) előállítottak pedig barnás színűek voltak. Az elszíneződés valószínűsíthető oka a polimer láncban kialakult fluorhiány [24], ezért a továbbiakban csak a 250°C-on előállított minták kémiai összetételét vizsgáltam.

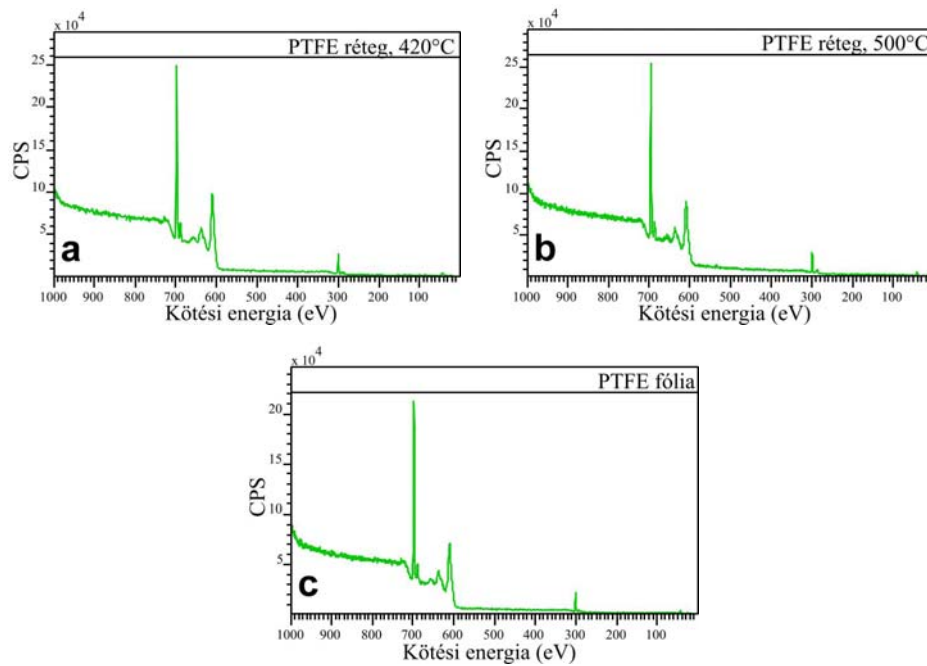
Vékonyrétegeket választottam le KBr hordozóra (az alkalmazott energiasűrűség 1,7, 5,6 és 9,0 J/cm², a szubsztrát hőmérséklete 250°C, lézer impulzusok száma 5000 volt) és felvettem az IR spektrumukat (400 – 4000 cm⁻¹, 2 cm⁻¹ felbontással) hőkezelés előtt és után (4.21. ábra).



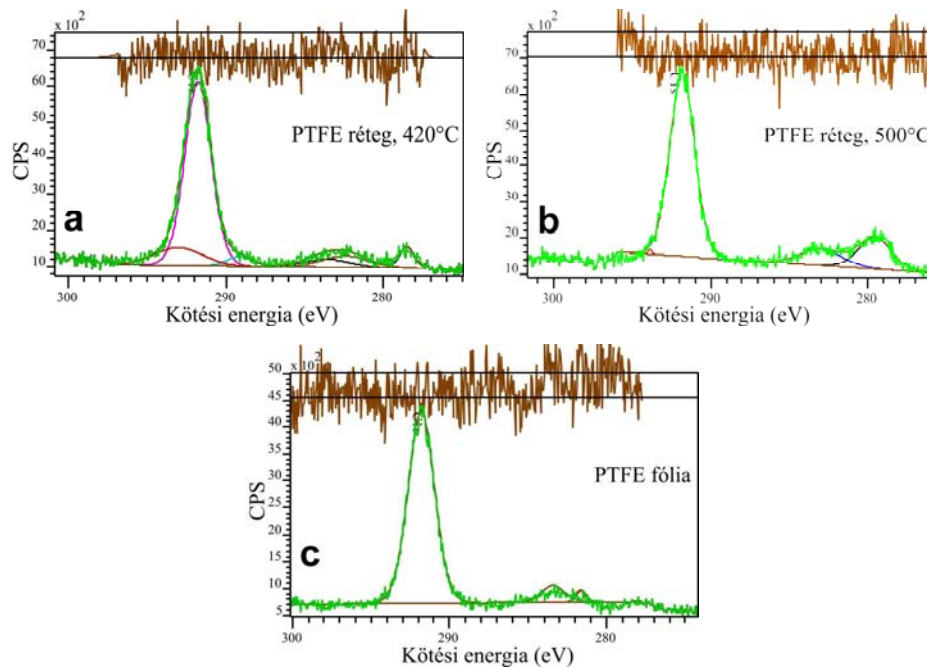
4.21. ábra. KBr hordozóra PLD-vel leválasztott ($F=9,0 \text{ J/cm}^2$) Teflon vékonyrétegek IR spektrumai hőkezelés előtt (fekete) és után (piros). A kis képen egy PTFE tömbről készült irodalmi IR spektrum látható [35].

Összehasonlítás céljából a kiindulási anyag, a PTFE por IR spektrumát is rögzítettem, illetve a szakirodalomban található Teflon tömb spektrumot is felhasználtam [35]. A 4.21. ábrán lévő spektrumokon a $-\text{CF}_2-$ csoport abszorpciós csúcsai figyelhetők meg: 1207 és 1151 cm^{-1} -nél az aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgések, 640 és 626 cm^{-1} -nél a C – C kötések vegyérték- és deformációs rezgések, végül 553 és 507 cm^{-1} -nél pedig a PTFE bólogató szimmetrikus illetve kaszáló aszimmetrikus deformációs rezgéseinek megfelelő csúcsok láthatóak [62].

Ellenőrzésképpen széles tartományú áttekintő ($0\text{-}1000 \text{ eV}$ kötési energia) XPS spektrumokat vettem fel a KBr hordozóra leválasztott, majd 420°C illetve 500°C -os hőmérsékleten utókezelt PTFE rétegekről, illetve Teflon fóliáról (4.22. ábra). Ezekon a spektrumokon kiugró eltérés nem figyelhető meg. Ezután a szén és fluor csúcsok körül részletes spektrumokat is rögzítettem (4.23. ábra).



4.22. ábra. KBr hordozóra leválasztott, 420 és 500°C-on hőkezelt Teflon vékonyrétegek (a, b), illetve PTFE fólia (c) áttekintő XPS spektrumai

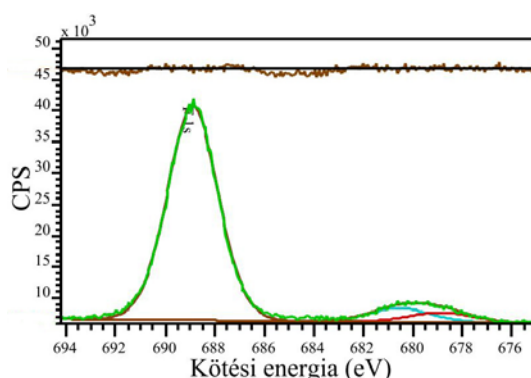


4.23. ábra. C1s csúcs környékén felvett részletes XPS spektrumok: PTFE rétegek 420 és 500°C-os hőkezelés után (a, b), illetve PTFE fólia (c).

A kötésállapotok változását leginkább a szén csúcsokon láthatjuk. A referenciaként PTFE fóliáról felvett spektrumon (4.23.c ábra) látható C1s csúcs teljes mértékben $-\text{CF}_2-$ kötésállapottal azonosítható. A 4.23.a és b ábrán azonban látható,

hogy a 420 illetve 500°C-os hőkezelésen átesett rétegek spektrumain a $-CF_2-$ mellett – ugyan elhanyagolható mértékben, de megjelentek a $-CF-$ és $-CF_3-$ kötésiállapotok is. A spektrumokon ugyanakkor grafit vagy amorf szén jelenlétére utaló csúcsok sem figyelhetők meg, ami a PTFE elszénesedésére utalhatna a leválasztás és az utókezelés alatt. Az ugyanezen ábrákon látható, 280 eV alatti csúcsokat azonban már nem lehet szén és fluor atomok között kialakuló kötésekkel magyarázni. Az itt (279 eV) megjelenő csúcs oka feltehetőleg a hordozóból a hőkezelés hatására kidiffundáló kálium. Erre utalhat az is, hogy magasabb hőmérsékletű kezelés hatására ennek a csúcsnak az intenzitása megnőtt. (Ennek bizonyítására azonban további vizsgálatokra lesz szükség.)

A fluor csúcsokat vizsgálva megállapítható volt, hogy minden mintánál $689 \pm 0,2$ eV-nál található a csúcs, ami a F-C kötésnek felel meg (4.24. ábra). Azaz a fluor mindig szén atomhoz kötődik, a minták között nincs jelentős eltérés.



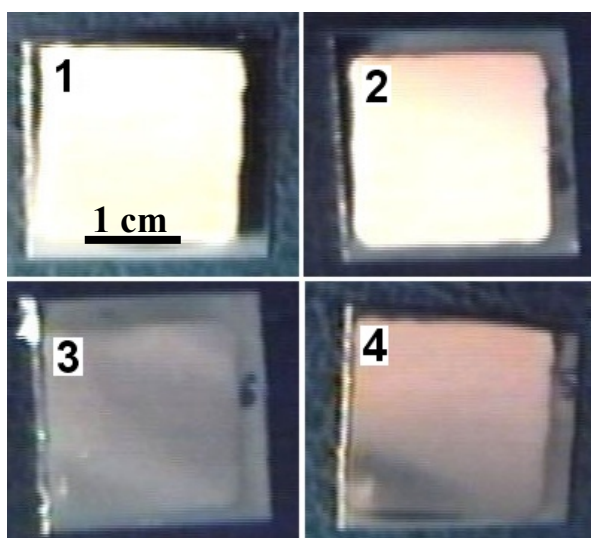
4.24. ábra. KBr hordozóra leválasztott, 500°C-on utókezelt Teflon vékonyréteg F1s kötésiállapot környékén rögzített részletes XPS spektruma. A két kisebb csúcs a szatellit csúcs.

Az XPS mérések során megvizsgáltam a vékonyrétegek elemösszetételét is. Ennek során a fluor – szén arányra 2-höz igen közel álló értéket kaptam. Mindezen eredmények összhangban állnak az infravörös spektrumok által mutatott eredményekkel. Ezek alapján megállapítható, hogy az általam vizsgált paraméterek, azaz 250°C-os szubsztráthőmérséklet, 3×10^{-5} Torr kamra-nyomás, illetve 1,7 – 9,0 J/cm²-es energiasűrűség alkalmazása esetén lehetséges PLD technikával Teflon vékonyrétegek leválasztása.

4.2.3. Teflon védőréteg létrehozása allergén fém felületeken

4.2.3.1. Morfológiai vizsgálatok

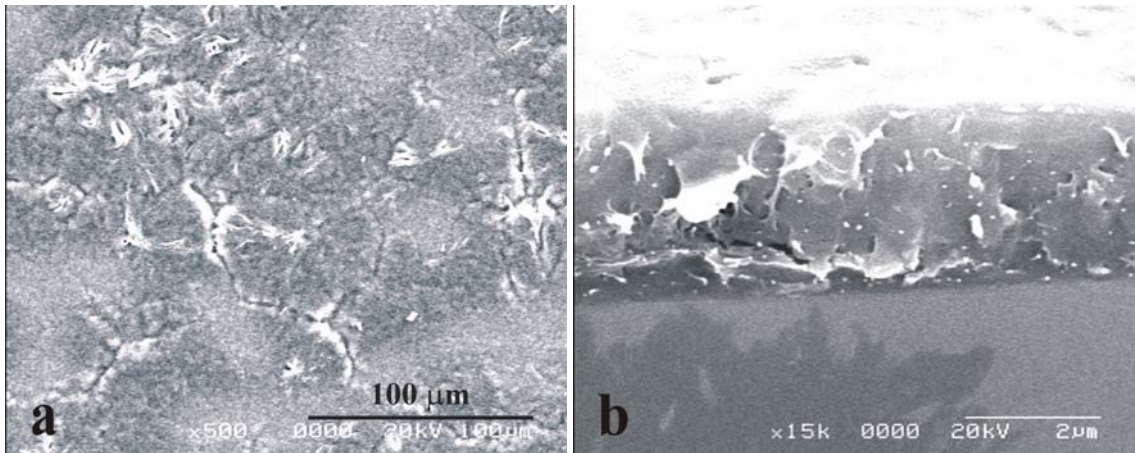
A következő kísérletekben Teflon réteggel vontam be fém szubsztrátok (18 karátos arany, ékszerezüst és titán) felületét a korábban megfelelőnek talált paraméterek mellett ($F \sim 7,5 \text{ J/cm}^2$, $T_{\text{szubsztrát}} = 250^\circ\text{C}$, az impulzusok száma 10000). Az így elkészült rétegek vastagsága a profilométeres vizsgálatok szerint $\sim 10 \mu\text{m}$ volt, míg a hőkezelés után újból elvégzett mérések szerint ez az érték $\sim 5 \mu\text{m}$ lett, ami a kifűtés során bekövetkező, az előző fejezetben tárgyalt szerkezeti változásoknak a következménye. A 4.25. ábrán arany hordozóra leválasztott rétegek láthatóak, az (1)-es minta utókezelés nélkül, míg a (2)-(4) minták rendre 320, 360 és 500°C -os hőkezelés után.



4.25. ábra. PTFE vékonyréteggel bevont aranylemezek hőkezelés után. Az utókezelési hőmérséklet 320 (2), 360 (3) és 500°C (4) volt. Az első minta utókezelés nélkül látható az összehasonlíthatóság érdekében.

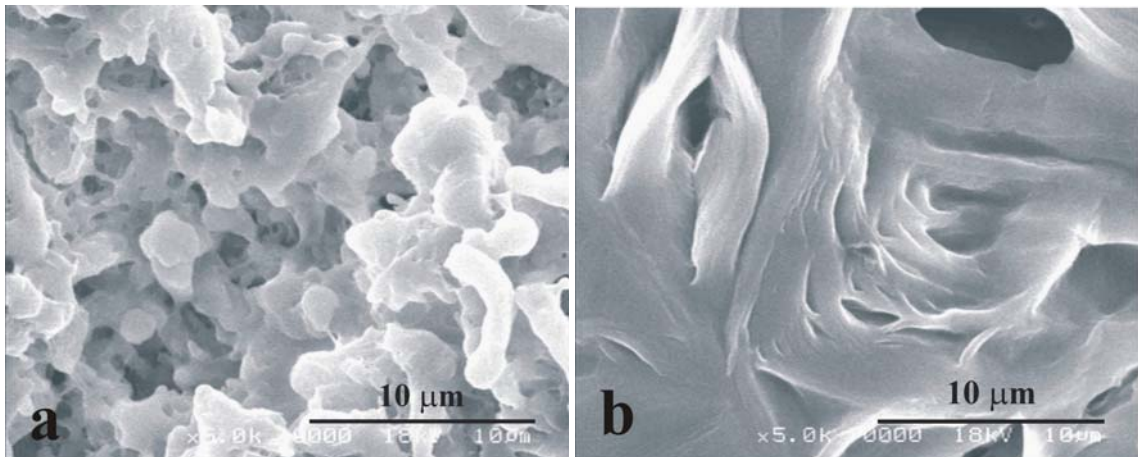
Szabad szemmel történt megfigyeléssel megállapítható volt, hogy a (2)-es minta esetén nem következett be jelentős változás az utókezelés hatására. A 360°C -os kezeléssel közel átlátszó réteget sikerült előállítani (3), míg a nagyobb hőmérsékleteken kezelt minták megbarnultak (4).

Az elektronmikroszkópos vizsgálat kimutatta, hogy a réteg igen tömör (4.26. ábra). A felülnézeti képen (a) kristály-szerű struktúrák láthatóak, míg a keresztmetszeti képen (b) a réteg belső szerkezete figyelhető meg.



4.26. ábra. A 360 °C-on utókezelt Teflon réteg pásztázó elektronmikroszkópos képei.

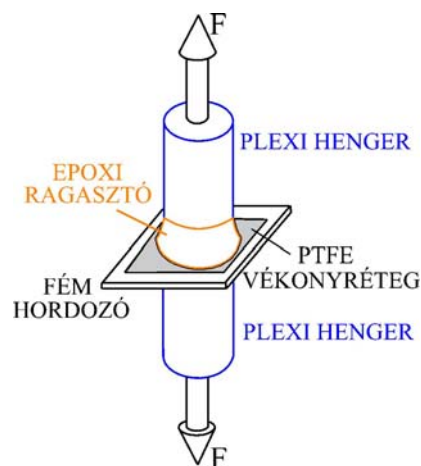
A hasonló körülmények között előállított és 320, valamint 420°C-on utókezelt rétegek pásztázó elektronmikroszkópos képei a 4.27. ábrán láthatóak. 320°C-nál a minta felülete szemcsés (a), míg 420°C-on és az ennél nagyobb hőmérsékleten kezelt minták szerkezete arra utal, hogy a kezelés során a réteg megolvadt (b). Hasonló eredményeket értem el az ezüst hordozókra leválasztott rétegek esetén is.



4.27. ábra. 320 (a) és 420°C-on (b) utókezelt PTFE vékonyrétegek elektronmikroszkópos képei.

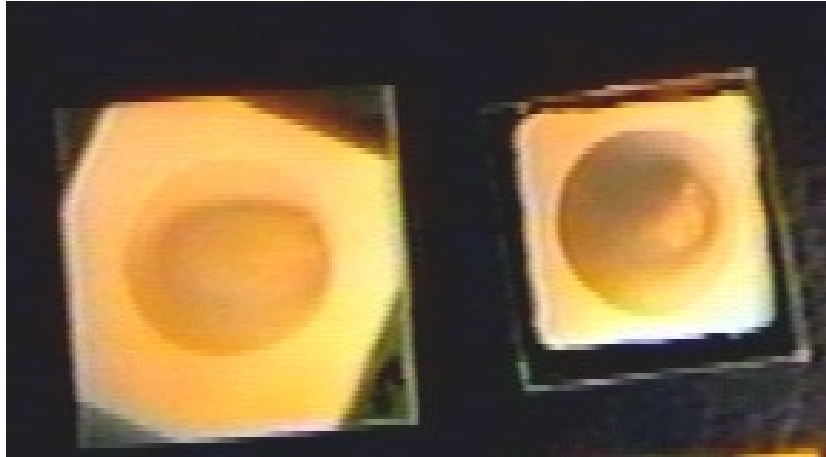
4.2.3.2. A rétegek tapadásának vizsgálata

A Teflon védőréteg megbízható és eredményes alkalmazásának szempontjából nézve nagyon fontos tényező, hogy a vékonyrétegek mennyire tapadnak a különböző hordozókhoz, esetünkben az arany és ezüst lemezekhez. Nyilvánvaló, hogy az a vékonyréteg, amelyik könnyen leválik, lekopik, vagy lepattogzik kis erők vagy dörzsölés, súrlódás hatására, alkalmatlan a célkitűzésben említett védőréteg feladat ellátására. Emiatt kvantitatív vizsgálatot végeztem, hogy meghatározzam a különböző hőmérsékleteken utókezelt Teflon vékonyrétegek és a fém hordozók között a tapadási erőt. A kísérlet során a mintákat két plexi henger közé ragasztottam UVRapid 20 típusú kétkomponensű epoxi ragasztóval (4.28. ábra). A ragasztást nehezítette, hogy a Teflon közismerten hidrofób és oleofób (az aranylemezen lévő PTFE vékonyréteg és víz közötti nedvesedési határszöget megmérve 112° -ot kaptam). A kezdetekben emiatt sikertelen volt a ragasztás: a szakítás során a ragasztóanyag előbb „engedte el” a Teflon vékonyréteget, még mielőtt a réteg elvált volna a hordozótól. Amint azonban azt a 4.3 pontban részletezem, sikerült a Teflon réteg adhézióját megnövelnem, mégpedig oly módon, hogy a rétegeket besugároztam az excimer lézer nyalábjával, igen kis ($<1 \text{ mJ/cm}^2$) energiasűrűségen, fotoreagens gőz (1,2-diaminoetán) jelenlétében. Ez a kezelés a vékonyréteg felületén kémiai változást eredményezett: amin csoportok épültek be a PTFE láncba [12], melynek következtében a Teflon réteg és az UVRapid között a ragaszthatóság drasztikusan megnőtt.



4.28. ábra. Kísérleti elrendezés a Teflon védőrétegek hordozókhoz való tapadásának meghatározásához.

Öt nap kötési idő után az egyes hengerpárokat fokozatosan növekvő erővel húzni kezdtem ellentétes irányba, s megmértem, mekkora erő hatására tudtam elszakítani a védőréteg megragasztott részét a hordozótól. Ezt az erőt elosztva a ragasztási felülettel (4.29. ábra) kapjuk a tapadási szilárdságot.



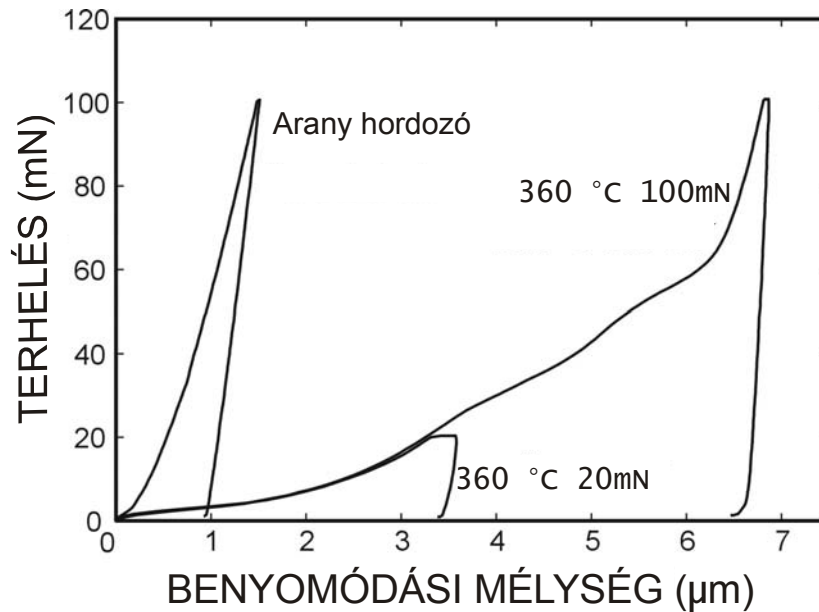
4.29. ábra. Amikor a szakító erő eléri a Teflon réteg és a hordozó közötti tapadási erőt, a plexi hengerhez ragasztott réteg teljesen leválik a hordozóról.

Azt tapasztaltam, hogy ennek értéke meghaladhatja akár az 1-4 MPa-t – az utókezelés hőmérsékletének függvényében – mind az arany, mind pedig az ezüst minták esetében. A legalacsonyabb értékeket (kb. 1 MPa) az utókezelés nélkül ragasztott mintáknál értem el, míg a legmagasabbakat (3,5 – 4 MPa) 360°C-os kezelés után mértem. Ami azt jelenti, hogy a hőkezelés hatására körülbelül négyszeresére nőtt a réteg és a hordozó közötti tapadás mértéke.

4.2.3.3. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Az előállított Teflon rétegek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata fontos adatokkal járul hozzá az anyag jellemzéséhez. Mivel ezek a rétegek meglehetősen vékonyak és nem különíthetők el a hordozóktól, ezért a keménységmérést egy Shimadzu DUH-202 ultra-mikrokeménységmérő készülékkel végeztük el (Dr. Juhász András és Nagy Piroska Mária segítségével, ELTE, Általános Fizika Tanszék), arany lemezekre leválasztott, utókezelt és kezeletlen PTFE rétegeken. Az utókezelés során most is 360, 420 és 500°C-os hőmérsékleteket alkalmaztam. A mérés során egy Vickers-piramis mérőfej nyomódott a minta felületébe egyenletesen növekvő terhelés

mellett egy beállított maximális terhelésig, majd egy bizonyos idő múlva a piramis ugyanazzal a sebességgel felemelkedett. Tiszta arany hordozón és befedett mintákon felvett benyomódási görbék láthatóak a 4.30. ábrán.



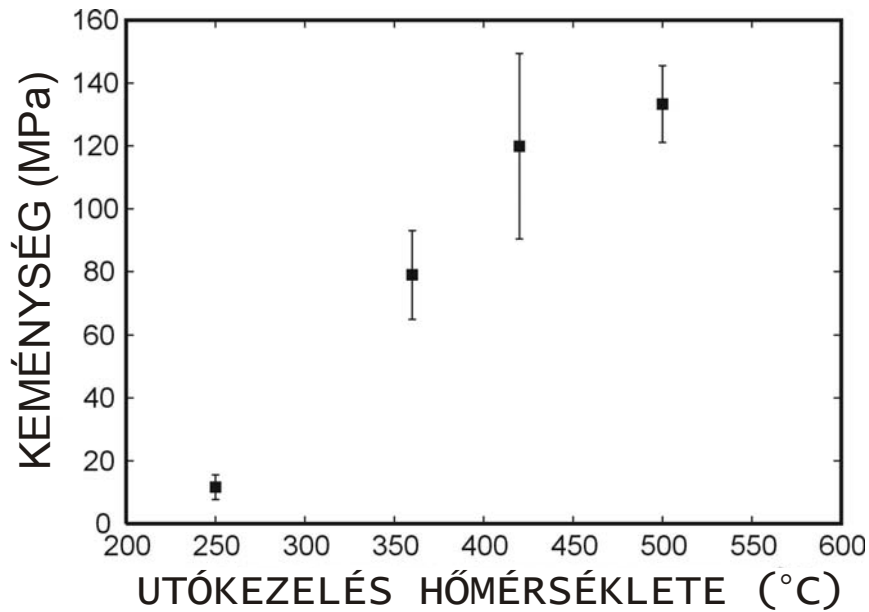
4.30. ábra. Jellegzetes benyomódási görbék tiszta és Teflon vékonyréteggel borított arany lemezeken. A maximális terhelés 20 és 100 mN, a terhelési sebesség 13,24 mN/s volt.

A terhelési sebesség 13,24 mN/s, a maximális terhelés 20 illetve 100 mN volt és 1 s-ig állott fenn. A görbéken megfigyelhető, hogy a 20 mN-os terhelés mellett végzett mérés a réteget jellemzi, míg a 100 mN-os az egész mintát (arany + Teflon). A Teflon rétegre jellemző dinamikus Vickers keménység (DHV) a maximális terhelésből és a maximális behatolási mélységből határozható meg a következő formula alapján:

$$DHV = 38.584P / d^2, \quad (4)$$

ahol a P terhelést mN-ban, a d benyomódási mélységet μm -ben és a DHV -t MPa-ban mérjük.

A 4.31. ábrán a dinamikus Vickers keménység értékek láthatóak az utókezelés hőmérsékletének függvényében. Megfigyelhető, hogy a keménység drasztikusan növekszik a hőmérséklet növekedtével. A keményedést a bevont minta szerkezeti változásai (kristályosodás, tömörödés) okozzák.

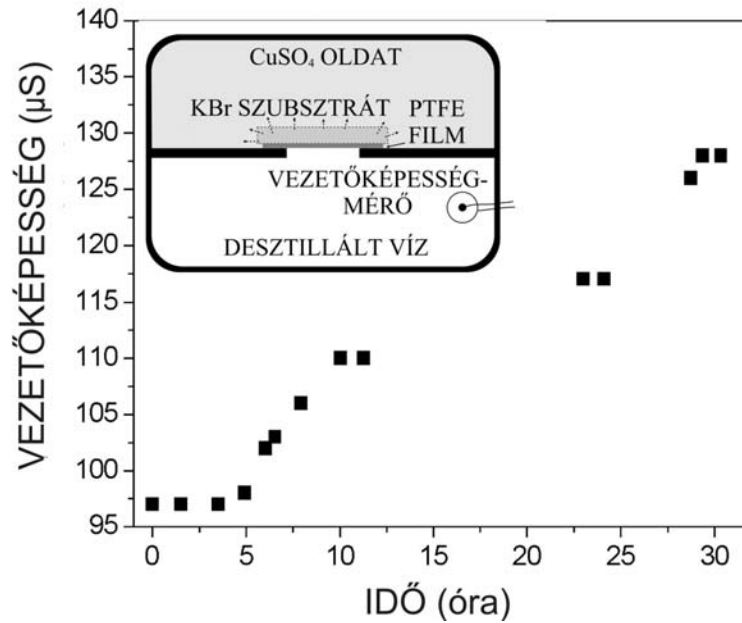


4.31. ábra. A dinamikus keménységértékek az utókezelés hőmérsékletének függvényében.

4.2.3.4. Kémiai szigetelőképeség vizsgálata

Szintén fontos kérdés, hogy vajon az általam PLD módszerrel előállított Teflon rétegek valóban elszigetelik-e a befedett hordozót a környezeti, kémiai behatások elől. Ezek szerint azt kell megvizsgálni, hogy a különböző kémiai vegyületek, ionok, molekulák át tudnak-e jutni a PTFE rétegen. Ennek kimutatására végeztem el a következő demonstrációs kísérletet. Először is egy új Teflon vékonyréteget választottam le KBr hordozóra 20000 excimer lézer impulzussal. A réteg vastagsága a 360°C-os kezelés után 12 µm-nek adódott. Az elkészített mintát egy műanyag edénykét kettéosztó plexi falon fűrt lyukra ragasztottam. Az edény egyik felébe desztillált vizet töltöttem, míg a másik (szobahőmérsékleten) telített CuSO₄ oldatot tartalmazott (4.32. ábra, kis kép). A KBr szubsztrát percek alatt feloldódott az oldatban, így a két részt csak a Teflon vékonyréteg választotta el egymástól. A kísérlet közben egy Radelkis vezetőképességmérő készülékkel folyamatosan nyomon követtem a desztillált víz vezetőképességének változását. Mivel ennek értéke rendkívül érzékeny az ionok jelenlétére, így amint Cu²⁺ illetve SO₄²⁻ gyökök jelennek meg a desztillált vízben, szinte azonnal érzékelt is lehet ezeket. Az alkalmazott réz-szulfát oldat és a desztillált víz vezetőképességében lévő nagy különbség (35 mS illetve 97 µS) növelte a mérés érzékenységét. Úgy találtam, hogy a vezetőképesség nem változott érzékelhető mértékben az első 5 óra alatt (4.32.

ábra). Körülbelül 5 óra után egy kis növekedést tapasztaltam. 30 óra alatt a desztillált víz vezetőképességének változása még nem érte el a 30%-ot, ami az alkalmazott CuSO_4 oldat vezetőképességének kevesebb, mint 0,4%-a! Ez pedig azt jelenti, hogy az allergiát okozó fém tárgyak kémiai izolálására a Teflon védőréteg viszonylag jó hatásfokkal alkalmazható. Természetesen csak korlátozott ideig, ami viszont a rétegvastagság növelésével tovább növelhető.



4.32. ábra. A próbafolyadék (desztillált víz) vezetőképességének változása az idő függvényében. A méréshez használt elrendezés a kis képen látható.

4.2.3.5. Fém hordozókra leválasztott, különböző hőkezelésen átesett rétegeken mért összesített eredmények

Összefoglalva az eredményeket, az látható, hogy összességében a 360°C-on hőkezelt, kb. 10-20 mikrométer vastag rétegek felelnek meg legjobban a védőréteggént való felhasználhatóság iránti kémiai, mechanikai, strukturális és esztétikai követelményeknek (lásd 1. táblázat).

KEZELÉSI HŐMÉRSEKLET [°C]	Nem volt utókezelés	320	360	500
SZÍN	fehér ☹	fehér ☹	átlátszó ☺	barnás ☹
RÉTEGALKOTÓK	<10 µm-es szemcsék	kb. 10 µm-es szemcsék	kb. 100 µm-es laterális méretű lapkák	szálkás, rostos olvadék
SZERKEZET	szivacsos ☹	szivacsos ☹	tömör ☺	tömör ☺
TAPADÁSI SZILÁRDSÁG [MPA]	1 ☹	1 ☹	3,5-4 ☺	3,2 ☺
KEMÉNYSÉG [MPA]	15 ☹	nincs adat ?	80 ☺	132 ☺
ÁTERESZTŐKÉPESSÉG	azonnal átenged ☹	azonnal átenged ☹	órákig szigetel ☺	nincs adat ?

1. táblázat. A különböző utókezelésen átesett rétegeken tapasztalt/mért összesített eredmények

Meg kell azonban jegyezni, hogy habár a 360 fokon hőkezelt Teflon rétegek közel átlátszóak, ékszerek felületére leválasztva mégis csökkentik azok természetes fényét, az általuk nyújtott esztétikai élményt. Ezért az ideális csak az emberi testtel érintkező felületek (óra hátlapja, medál hátoldala, fülbevalók csatja, stb.) védőréteggel történő bevonása lehet. Az is nyilvánvaló, hogy a védőréteg és a fém hordozó felület közötti tapadás meg sem közelíti a Teflon tömb szakító szilárdságát, ezért ezek nem alkalmazhatók jelentősebb erőhatásnak kitett felületeken.

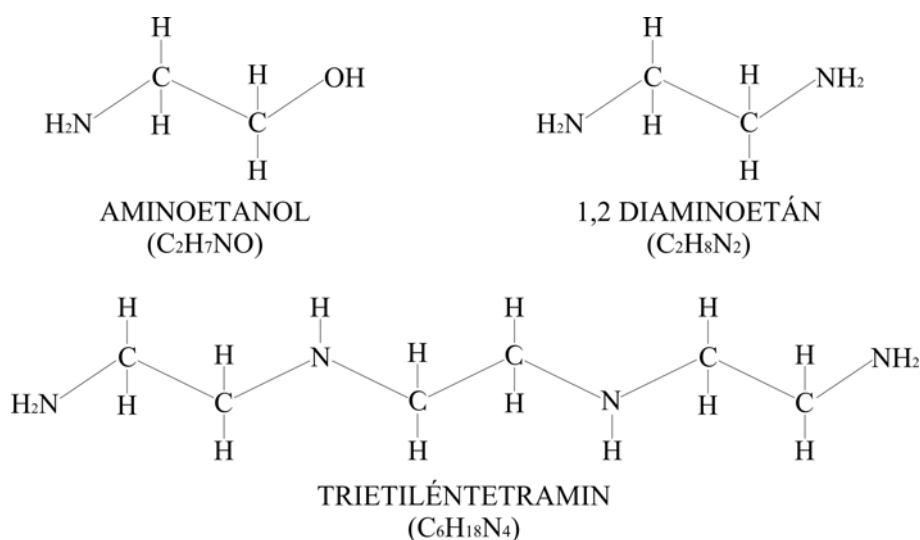
4.3. Teflon fólia adhéziós tulajdonságainak megváltoztatása UV lézeres besugárással

Mint a bevezetőben már említettem, a Teflon számos kiváló tulajdonsága közül talán az adhéziós viselkedése a legközismertebb. Kis felületi energiájának köszönhetően nem nedvesíthető semmilyen folyadékkal és nem is ragasztható közvetlenül szilárd felületekre. Éppen ezért ez az adhéziós tulajdonság komoly problémát is jelent a PTFE felületi megmunkálása (rögzítés, ragasztás, festés, stb...) során.

Ez a probléma a Teflon felületének kémiai módosításával kiküszöbölhető, ami többek között valamilyen fotoreagens anyag és a Teflon közötti fotoindukált reakcióval valósítható meg.

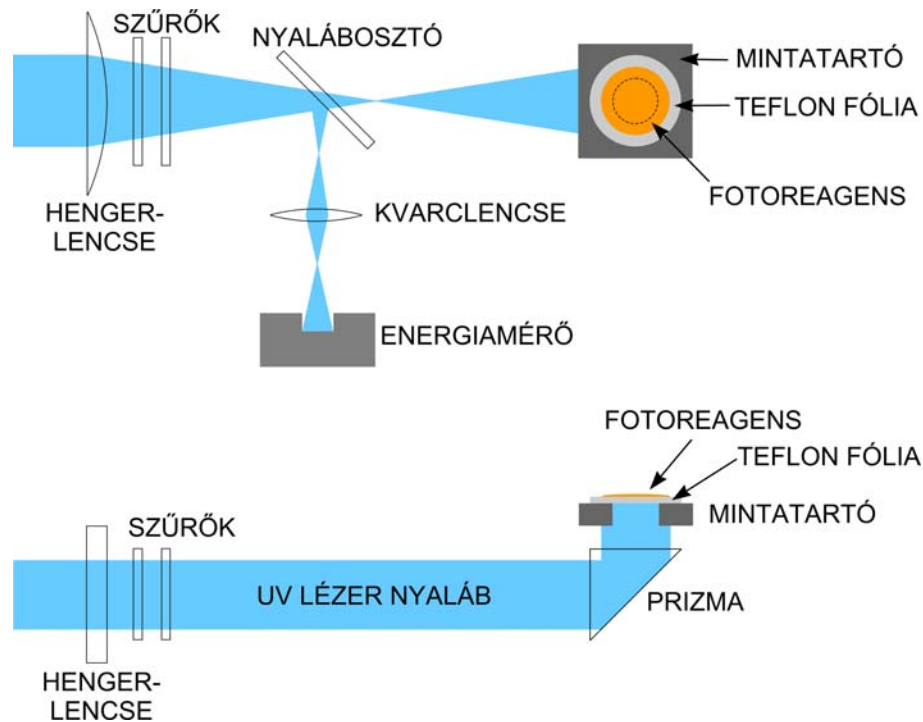
4.3.1. Kísérleti elrendezés

Az egyes kísérletekben a Teflon fóliára ($d = 50 \mu\text{m}$, Goodfellow Ltd.) kémiai reakcióanyagot, amincsoportokat tartalmazó folyadékot – aminoetanolt, 1,2-diaminoetánt, trietilén-tetramint (4.33. ábra) – rétegeztem, majd egy ArF excimer lézer nyalábjával ($\lambda = 193 \text{ nm}$, FWHM = 20 ns) a Teflon fólián keresztül besugároztam.



4.33. ábra. A kísérletekben alkalmazott fotoreagens anyagok kémiai szerkezete.

Az excimer lézer nyalábját egy kvarc hengerlencsével a kezelendő területnek megfelelő méretűre húztam össze, s egy kvarc prizma segítségével irányítottam a Teflon fóliára alulról (4.34. ábra). Megmérve az 50 μm vastag PTFE fólia transzmisszióját, az alkalmazott hullámhosszon kb. 49%-nak adódott, azaz a besugárzó energia kb. 49%-a érte el a fóliára rétegzett abszorbens folyadék–Teflon határfelületet.



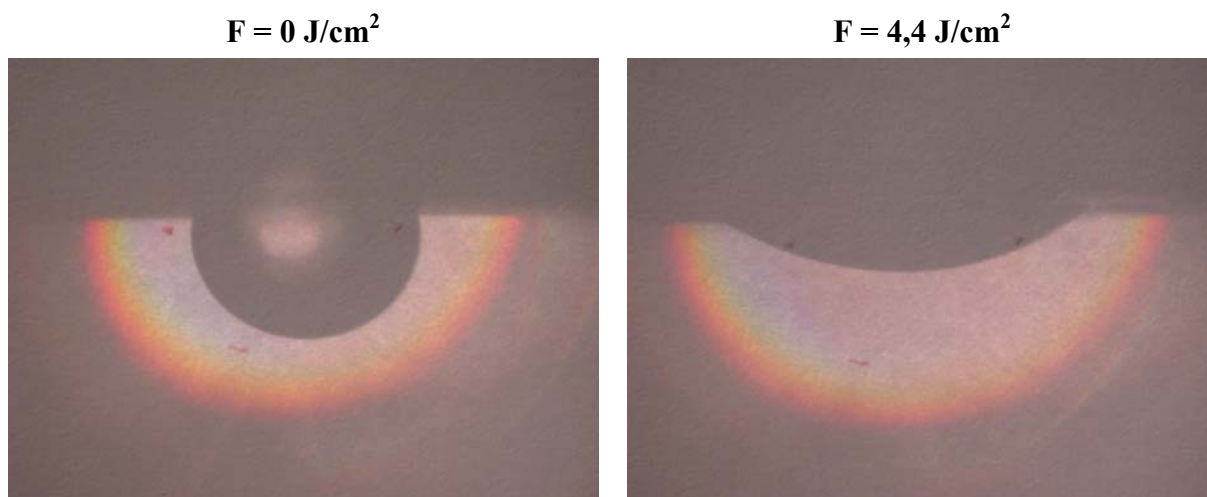
4.34. ábra. Teflon fólia adhéziójának módosítása során alkalmazott kísérleti elrendezés felül- és oldalnézeti rajza.

Az UV fotonok által indukált kémiai reakció, mely a minta adhéziós tulajdonságainak megváltozásáért felelős a Teflon – folyadék határfelületen játszódott le. Az egyes lézerimpulzusok energiáját egy kvarclap által kicsatolt nyaláb in-situ mérésén keresztül tudtam nyomon követni. A kezelés során alkalmazott impulzusok száma 1500 volt.

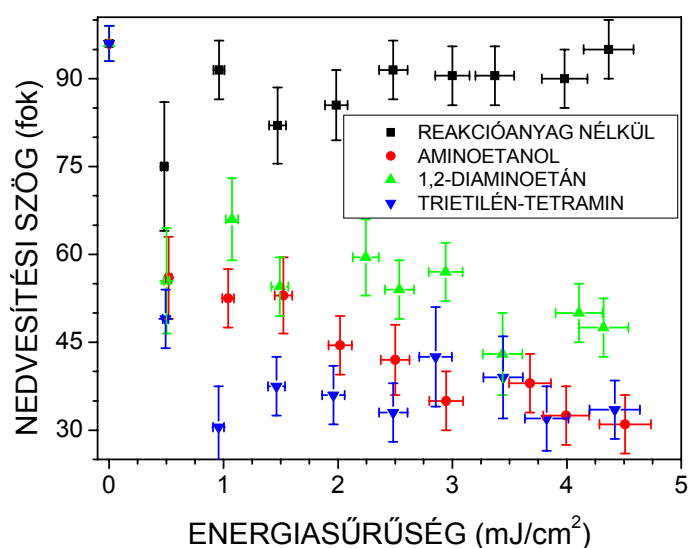
4.3.2. Nedvesítési szög mérések

Valamely felület adhéziós tulajdonságainak egyik legfontosabb jellemzője az adott felület és valamilyen közismert folyadék (pl. desztillált víz) közötti nedvesítési szög. Ezért a kezelés során bekövetkező felületkémiai változások demonstrálására az

egyik oldalukon kezelt minták felületére 20 μl desztillált vizet cseppentettem. Ezután egy hajszálcso segítségével addig csökkentettem a csepp térfogatát, míg az érintkező felület a film és a vízcsepp között már nem csökkent tovább. A cseppet fehér fényű fényforrással megvilágítottam, a körvonalát kivetítettem egy ernyőre, és a képet digitális fényképezőgéppel rögzítettem (4.35. ábra). Az így kapott képeken megmértem a Teflon fólia – desztillált víz közötti nedvesítési szög energiasűrűségtől való függését az egyes reakcióanyagokra (4.36. ábra).



4.35. ábra. Kezeletlen (a) és trietilén-tetramin jelenlétében kezelt (b) Teflon fóliára helyezett desztillált víz cseppek kivetített képei.



4.36. ábra. A különböző reakcióanyagok jelenlétében besugárzott Teflon minták vízre vonatkozó nedvesítési szögei a kezelés energiasűrűségének függvényében.

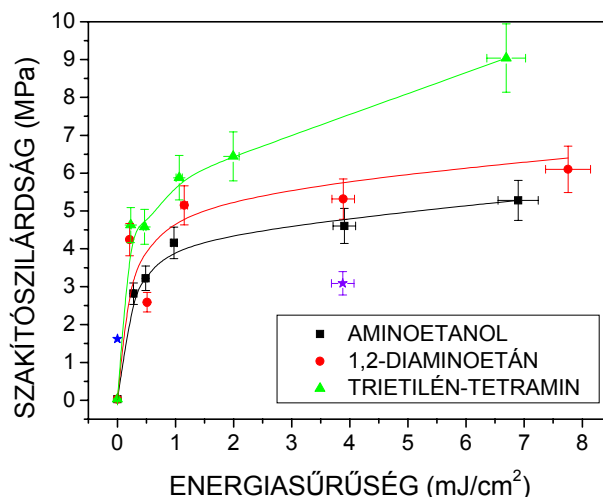
A 4.36. ábrán megfigyelhető, hogy a nedvesítési szög nem változik számottevően reakcióanyagok alkalmazása nélkül, viszont felére, harmadára csökken azok használata során. A változás mértéke a trietilén-tetramin esetén volt a legjelentősebb a vizsgált energiasűrűség tartományban, s a minimumát ($\sim 30^\circ$) már 1 mJ/cm^2 értéknél elérte. Mindez azt jelenti, hogy a három vizsgált vegyület közül ez a leghatékonyabb a Teflon adhéziójának megváltoztatásában.

4.3.3. Adhéziós erő mérések

Az adhéziós vizsgálatok elvégzéséhez mindkét oldalukon reakcióanyag jelenlétében azonos paraméterek mellett kezeltem a Teflon fóliákat. Első lépésként a vizsgálandó fólia mindkét oldalát bekentem kétkomponensű UVRapid 20 ragasztóval és két plexirúd közé szorítottam (a 4.28. ábrán látható Teflon vékonyrétegek adhéziós méréseinél alkalmazott elrendezéshez hasonlóan). Kontrollként ragasztottam besugárzatlan és reakcióanyag nélkül besugárzott Teflon mintákat is. A lézeres felületkezelés hatékonyságát bizonyítandó végeztem egy olyan vizsgálatot is, melynek során egy tiszta, érintetlen Teflon fóliát egy univerzálisnak jellemzett – a leírás szerint Teflonra is használható – ragasztópárral (Loctite 770 felület előkezelő, Loctite 406 ragasztó) megragasztottam.

A ragasztók kötési idejének letelte – öt nap szobahőmérsékleten ($\sim 300 \text{ K}$) való száradás – után, amikor is a ragasztók elérték a maximális keménységet, a mintákat szakítógépre helyezve megmértem, hogy az egyes minták szakításához mekkora erő szükséges. Lemérve minden minta ragasztási felületét, ki tudtam számolni a tapadási szilárdságot, mely a kezelés során alkalmazott energiasűrűség függvényében látható a 4.37. ábrán.

Megfigyelhető, hogy a szakítószilárdság értéke mind a három fotoreagens használata esetén drasztikusan növekszik a $0\text{-}1 \text{ mJ/cm}^2$ -es energiasűrűség tartományon. Növelve az energiasűrűséget, a szakítószilárdság növekedése lelassul. Az is látható, hogy a felületkémiai változások szempontjából a vizsgált anyagok közül a trietilén-tetramin a leghatékonyabb ebben az esetben is.



4.37. ábra A szakítószilárdság az alkalmazott energiasűrűség függvényében. A lila csillag a fotoreagensek nélkül, csak lézerrel besugárzott mintán, a kék csillag pedig a Loctite 406-tal ragasztott Teflon fólián mért értéket mutatja.

Ennek oka az, hogy a kezelés során a politetrafluoroetilén molekulákból fluor atomok távoznak el, s a helyükbe amin csoportok épülnek be, megváltoztatva ezzel a minta adhéziós tulajdonságait. Mivel pedig a trietilén-tetramin bomlása során keletkezik több amincsoport (lásd 4.33. ábra), így a vele való kezelés hatásfoka lesz a legnagyobb.

A szakítószilárdság legnagyobb mért értéke 9 MPa körüli volt, ami több mint 300-szorosa a kezelés nélkül ragasztott Teflon fólián mért értéknek (0,03 MPa). A Loctite ragasztópárral ragasztott mintán a szakítószilárdság mért értéke 1,6 MPa, míg a reakcióanyag jelenléte nélkül, $F = 3,9 \text{ mJ/cm}^2$ -es energiasűrűség mellett besugárzott mintán körülbelül 3,1 MPa volt. Ez alapján elmondható, hogy reakcióanyag jelenlétében a ragaszthatóság jelentősen javul.

4.3.4. Atomi erő mikroszkópos vizsgálatok

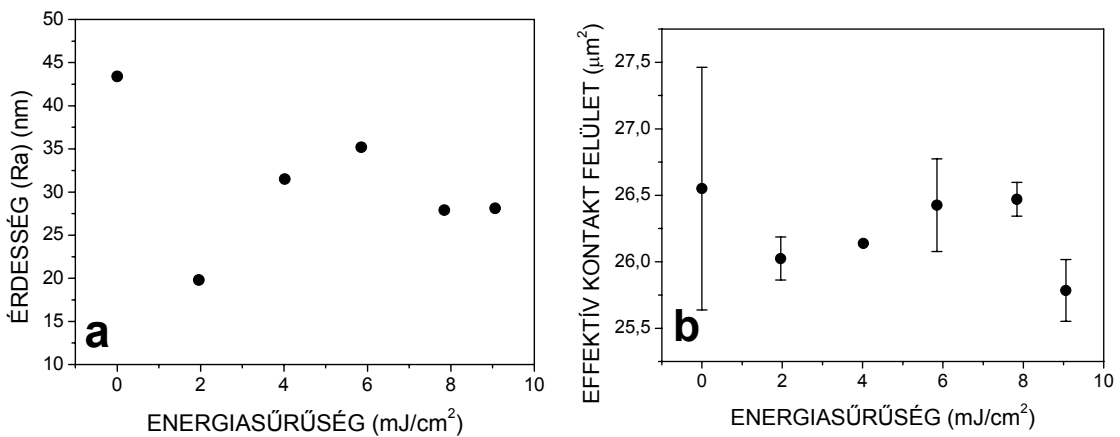
Két adott érintkező felület közti adhéziós erő mértékét jelentős mértékben befolyásolja a minták felületi adhéziós energiája, illetve az effektív kontakt felületek nagysága, amelyek lézeres besugárzás hatására megváltozhatnak. A felületi adhéziós energia a felületi kémia módosulása miatt, az effektív kontakt felület nagysága pedig a besugárzás hatására változó felületi érdesség miatt változhat. A morfológiai változások

detektálására kiválóan alkalmas eszköz az atomi erő mikroszkóp, míg impulzus erő üzemmódban képes az AFM-tű és a minta felülete közti lokális adhéziós erő detektálására is. Első lépésként a besugárzás hatására bekövetkező topográfiai változást kívántam vizsgálni, ezeket a vizsgálatokat kontakt módban végeztem el. Az effektív kontakt felület és az érdesség értékei az AFM képfeldolgozó és analizáló szoftverével lettek meghatározva. Az érdességi paraméter a leképezett felület átlagos és helyi vertikális eltéréseire jellemző érték, mely a következőképpen számolható:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx, \quad (5)$$

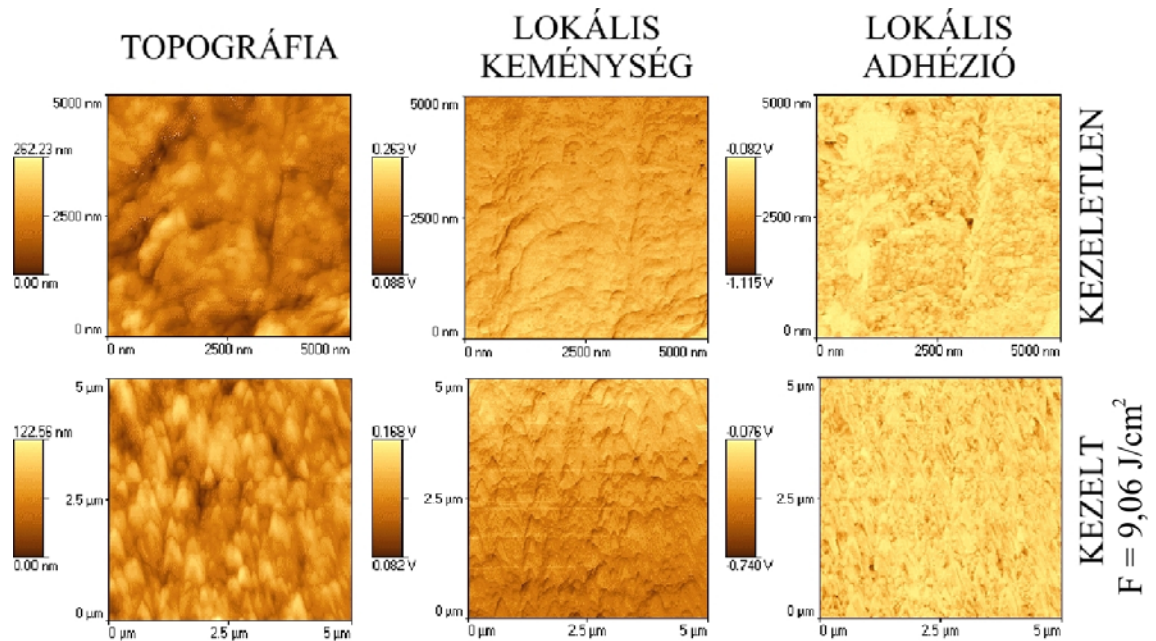
ahol L az ún. érdességi görbe hossza és $f(x)$ az érdességi görbe és a felület középvonalának viszonyát jelző függvény.

Ezeket az értékeket ábrázolva az energiasűrűség függvényében (4.38. ábra) megállapíthatjuk, hogy a minták érdessége és az effektív kontakt felületük nem növekedett a kezelés hatására. Ami azt jelenti, hogy a megfigyelt adhézió növekedést nem a felület morfológiájának változása okozza.



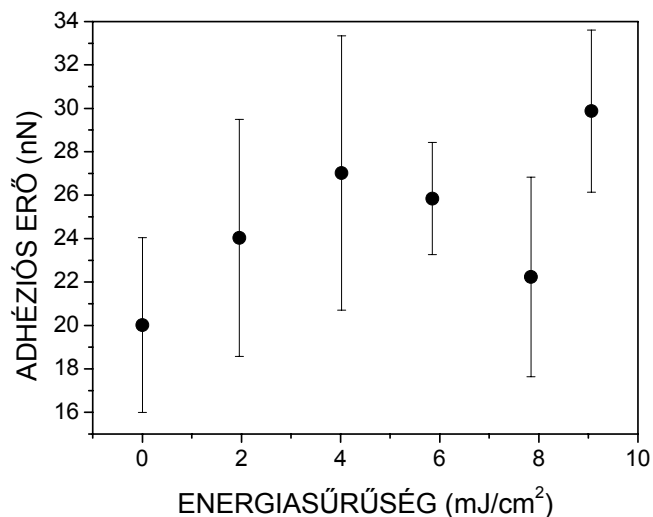
4.38. ábra. Trietilén-tetramin jelenlétében excimer lézerrel besugárzott Teflon mintákon AFM-mel mért R_a érdességi paraméter (a) és effektív kontakt felület (b) az alkalmazott besugárzás energiasűrűségének függvényében.

Az AFM-et impulzus erő üzemmódban használva a kezelt PTFE minták lokális keménységét és adhézióját is megvizsgáltam. A 4.39. ábrán látható a kezeletlen és kezelt Teflon felületek topográfiai, lokális keménység- és adhéziós képei.



4.39. ábra. Kezeletlen és kezelt PTFE fóliák topográfiai, lokális keménység- és adhéziós képei.

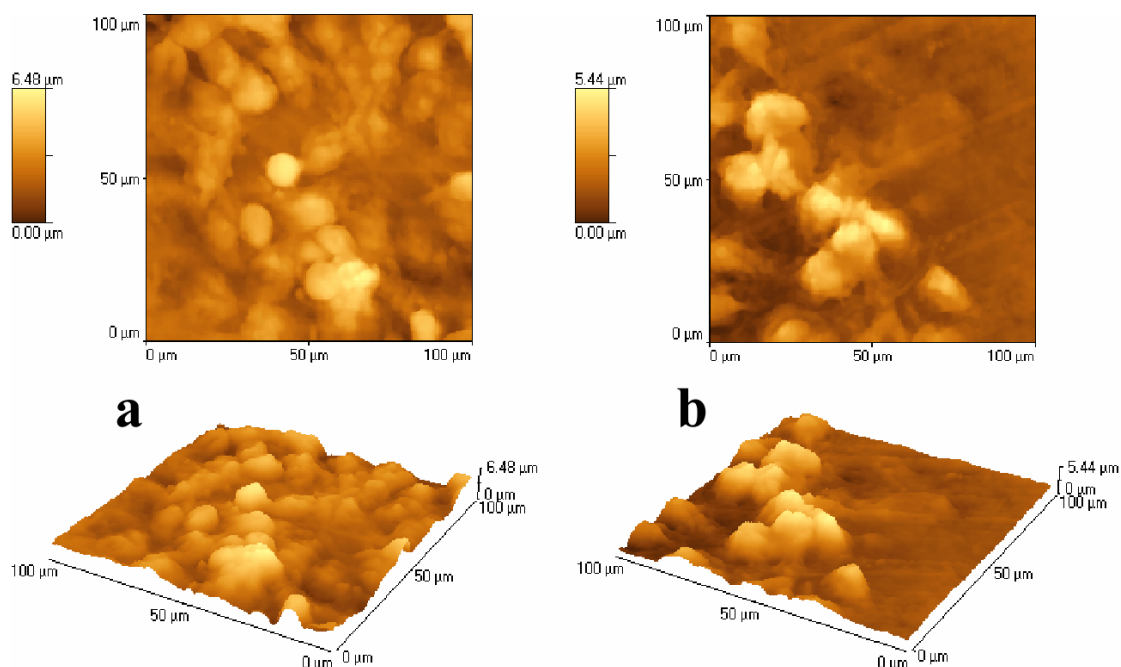
Az adhéziós erőt a korábbi (3) összefüggés segítségével számoltam, a kapott értékek a 4.40. ábrán láthatóak az energiasűrűség függvényében. A viszonylag nagy szórási értékek a lokális adhézió értékének a felület helyi érdességétől való függésének tudhatók be.



4.40. ábra. Trietilén-tetramin jelenlétében kezelt Teflon fóliákon mért adhézió az energiasűrűség függvényében.

4.3.5. Sejt-tapadási vizsgálatok

Az orvostudományban egyre gyakrabban használnak Teflonból készített implantátumokat, köszönhetően a Teflon biológiai semlegességének és kémiai stabilitásának. Ezen PTFE protézisek beépülési hatékonyságát jelentősen növelheti adhéziós, sejt-tapadási tulajdonságainak javítása. Az alábbiakban ismertetendő kísérletemben a célom annak a demonstrálása volt, hogy a Teflon fóliák fotoreagens jelenlétében UV lézerrel történő kezelése elősegíti a sejtek megtapadását a minták felületén.



4.41. ábra. *Atomi erő mikroszkóppal készített topográfiai képek sejtekkel borított kezelt Teflon mintán, a kezelt terület közepén (a), illetve szélén (b). A kezelés során alkalmazott energiasűrűség $F = 9,06 \text{ mJ/cm}^2$ volt.*

A kísérlet folyamán a trietilén-tetramin jelenlétében $9,06 \text{ mJ/cm}^2$ energiasűrűségeen besugárzott mintát AGSE emberi gyomorrákos sejtek tenyészetébe és táptalajba helyezték. Ez a sejtípus a nagy sejtburjánzási sebessége miatt lett kiválasztva. Az egy hét inkubációs idő letelte után a mintát mosás, dehidráálás és fixálás után megvizsgáltam atomi erő mikroszkóppal. A 4.41. ábrán látható AFM-es képeken

jól megfigyelhetőek a Teflon fóliához tapadt sejtek. A kezelt felületet teljesen beborítják a sejtek (4.41.a ábra), míg a kezelt felület határvonalán túl, az érintetlen Teflon felületen nem tudtak megtapadni (4.42.b ábra).

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjaink egyre gyakoribb betegsége az allergia, mely az orvostudomány mai állása szerint nem gyógyítható. Ezért a betegség kezelésében elsődleges feladat a megelőzés, ami az allergénnel való találkozás kerülését jelenti. A fémallergia allergénjei érintés útján, bőrön keresztül jutnak be a szervezetbe. Ilyen esetekben a megelőzést az allergiás tüneteket kiváltó anyaggal való találkozás, érintkezés kerülése jelenti, ami megoldható a bőrrel, szövetekkel érintkező felületek egy erre alkalmas, megfelelő védőréteggel történő bevonásával. Ilyen rétegek létrehozása jelentette a vékonyréteg-leválasztásos kísérleteim motivációját. A Teflon biológiai semlegességének, kémiai stabilitásának és egyéb jó tulajdonságainak köszönhetően alkalmas ilyen védőréteg szerepének ellátására. Teflon védőrétegek előállítására több módszer is ismeretes, ezek egyike az impulzuslézeres vékonyréteg-építés (Pulsed Laser Deposition, PLD).

Munkám során átfogó kísérletsorozatot végeztem annak érdekében, hogy megfelelő kémiai összetételű és szerkezetű Teflon réteget hozzak létre fém felületeken, melyek képesek megakadályozni a fématomok és -ionok átjutását.

1. A szemcseméret hatása a Teflon vékonyréteg impulzuslézeres leválasztásra

Első lépésként a rétegpülés folyamatát vizsgáltam. Teflon lézeres ablációja során az ablált anyag két lépcsőben távozik a felszínről: először a plazmaállapotú anyagfelhő figyelhető meg, majd valamivel később mikron méretű részecskék is távoznak. Mivel ezen mikronos részecskékkel távozik az anyag döntő hányada, így elsősorban ezen részecskékből épül fel a vékonyréteg a hordozón. Mivel a részecskék mérete (méreteloszlása) függ az abláló lézernyaláb energiasűrűségétől, ezért ez hatással van az épülő vékonyréteg szerkezetére. Ezért egy kísérletsorozatot végeztem, melyben először a Teflon PLD-je során használt PTFE tablettát ablálva az eltávozó részecskéket felfogtam egy szilícium hordozón, a PLD során fennálló kísérleti körülmények közepette. A különböző energiasűrűségnél kapott részecske-méreteloszlások, illetve a lerakódott szemcsék átmérő-térfogat összefüggésének ismeretében egy Maple program segítségével szimuláltam a vékonyréteg kialakulási folyamatát. A program számolta a lerakódott részecskék ösztérfogatát is és ebből a kialakuló vékonyréteg átlagos vastagságát.

- 1.a. Kimutattam, hogy az energiasűrűség növelésével az összefüggő vékonyréteg létrehozásához szükséges impulzusok száma csökken, míg az összefüggő minimális rétegvastagság növekszik. [T1]
- 1.b. Megmutattam, hogy ennek oka, hogy az alkalmazott energiasűrűség növekedtével nő az átlagos részecskeméret és a részecskesűrűség is. A szimulációs modell által szolgáltatott rétegvastagság-értékek jó összhangban állnak a kísérleteim során leválasztott és utókezelésen átesett rétegeken mért értékekkel [T1].

2. Szervezetbarát Teflon védőréteg leválasztása allergén fém tárgyak felületére impulzuszéres vékonyréteg-építéssel

Ezen kísérletsorozat célja az volt, hogy elsőként válasszak le olyan Teflon vékonyrétegeket allergén fém felületekre (14 karátos arany, ékszerézüst, titán), mely megakadályozza az emberi test és az allergén tárgy közötti kontaktus. Megterveztem és megépítettem a vékonyrétegek előállításához szükséges PLD rendszert. Üveg és KBr hordozókra leválasztott rétegeken elvégzett vizsgálatok alapján meghatároztam a megfelelő Teflon vékonyréteg építéséhez alkalmazandó optimális leválasztási paramétereket. A második kísérletsorozatban a fentebb említett fém hordozókra választottam le PTFE védő bevonatot

- 2.a. Az általam meghatározott leválasztási paraméterek esetén szivacsos szerkezetű vékonyrétegeket hoztam létre. Kimutattam, hogy ezen rétegek struktúrája termális utókezeléssel módosítható az alkalmazott hőmérséklet és hűtési sebesség függvényében, a mikrométeres szemcsés struktúrától akár a 600 μm -es, kristályos lapokból álló szerkezetekig. Elsőként állítottam elő gyűrűs szerkezetű Teflon vékonyréteget. Megmutattam, hogy 360-500°C-os utókezelést alkalmazva összefüggő, tömör vékonyréteg jön létre, melynek vastagsága ezen kezelés hatására körülbelül az eredeti vastagság felére csökken [T2, T3].
- 2.b. FTIR vizsgálat segítségével kimutattam, hogy 250°C-os szubsztráthőmérséklet mellett, 1,7-9,0 J/cm^2 -es energiasűrűséget alkalmazva KBr-ra leválasztott vékonyrétegek kémiai összetétele nem változott számottevően az eljárás során. Hasonló megállapításra jutottam az ellenőrzésképpen elvégzett XPS vizsgálatok alapján is. A 360°C-os utókezelés hatására a rétegek kémiai összetétele nem, 500°C-os utókezelés hatására pedig csak igen kis mértékben

módosult, a $-CF_2-$ csúcs intenzitása mellett a $-CF-$ és $-CF_3-$ csúcsok intenzitása elhanyagolható. [T2]

- 2.c. Megmutattam, hogy 14 karátos arany, ékszerezüst és titán hordozókra leválasztott PTFE rétegek 360°C -os kezelés hatására összefüggővé, tömörre és közel átlátszóvá válnak. A rétegek hordozóhoz való tapadása ezen hőmérséklet mellett a legnagyobb a vizsgált tartományon. Elsőként vizsgáltam meg az ilyen vékonyrétegek kémiai szigetelő képességét. Kimutattam, hogy a néhány mikrométer vastagságú Teflon vékonyrétegek órákon keresztül képesek megakadályozni a különböző ionok rétegen való áthatolását. [T4]

Mindezek alapján kijelenthető, hogy a PLD módszerrel leválasztott, megfelelő módon hőkezelt Teflon vékonyréteg alkalmas a célkitűzésnek megfelelő védőréteg szerepének ellátására.

3. Teflon fólia adhéziós tulajdonságainak megváltoztatása UV lézeres besugárással

A Teflon közismert adhéziós tulajdonságának köszönhetően nem nedvesíthető szinte semmilyen folyadékkal, és szilárd felületekhez való rögzítése, ragasztása is körülményes. Ez a probléma kiküszöbölhető a felület kémiai módosításával, amit kísérleteimben folyékony fotoreagens anyag és a Teflon közötti fotoindukált reakcióval valósítottam meg.

Kísérleteim során fotoreagensként háromféle vegyületet (folyékony aminokat) használtam: aminoetanolt, 1,2 diaminoetánt és trietilén-tetramint. A Teflon fóliákat azonos kísérleti körülmények mellett sugároztam be, más-más fotoreagenst alkalmazva.

- 3.a. Megmértem a desztillált víz és a különböző fotoreagens anyagok jelenlétében kezelt Teflon fóliák közötti nedvesítési szögeket az alkalmazott besugárzás energiasűrűségének függvényében. Kimutattam, hogy reakcióanyag nélkül a nedvesítési szög nem változott számottevően, viszont felére, harmadára csökkenthető azok használata során. A legjelentősebb változást trietilén-tetramin alkalmazásával értem el. [T5]
- 3.b. Mindkét oldalán azonos módon kezelt Teflon mintákat megragasztva kvantitatíve mérni és számolni tudtam a kezelt fóliák és a ragasztóanyag közötti szakítószilárdság értékét a kezelés energiasűrűségének függvényében. Bebizonyítottam, hogy mindhárom fotoreagens anyaggal való kezelés hatására

a szakítószilárdság értéke drasztikusan növekszik a 0-1 mJ/cm²-es tartományon. A kezelés hatékonysága szintén a trietilén-tetramin használatával bizonyult a legjobbnak. Atomi erő mikroszkópos vizsgálattal kimutattam, hogy a kezelt minták felületének érdességi paramétere nem változott számottevően, így a szakítószilárdság növekedése a Teflon fólia felületén bekövetkezett kémiai változások eredménye. [T5]

- 3.c. Végezetül egy demonstrációs kísérletet végeztem, melynek során egy trietilén-tetraminnal kezelt Teflon fólia került elhelyezésre egy sejtenyészetben. Az egy hét inkubációs időt követő mosás, dehidráció és rögzítés után atomi erő mikroszkópos vizsgálattal kimutattam, hogy az ilyen módon kezelt Teflon felületen a sejtek képesek voltak megtapadni, míg a kezeletlen területeken nem. Ez orvosi alkalmazások szempontjából fontos eredmény. [T5]

6. SUMMARY

Nowadays, more and more people are affected by allergic-type diseases. According to the present medicine the allergenic diseases are not curable, the treatment tends to the easement of symptoms. That's why the most important role of the allergic patients is the avoidance of contact with allergens, i.e. the prevention. Allergic symptoms induced by some metals are very frequent, which could be provoked by metal objects often contacting the skin. For these patients a solution could be a protective layer preventing the contact between the given metal object and skin surface, and thus the reaching by allergens of the organism. The motivation of my pulsed laser deposition experiments was to produce this protective layer. . The Teflon (politetrafluoroethylene, PTFE) could be a right choice due to several excellent qualities: it is chemically extremely stable material; it is also characterized by high chemical resistance and it is biologically inactive, which allow medical and biological application.

Wide-ranging experiments was performed to produce Teflon layers with adequate chemical composition and structure on metal surfaces, which able to prevent the pass trough of different metal atoms or ions.

1. The influence of the particulate size on pulsed laser deposition of Teflon

As a first step the process of the layer growth was studied. During the laser ablation the removed material leaves the Teflon surface in two steps: a plasma state material cloud is followed separated in time by micron sized particles. Since the majority of the ablated material is consisted by these micron sized particles the depositing layer is mostly built up of these. Since the size (size distribution) of the removed particles depend on the ablating fluence, this also influences the structure of the growing layer. For this reason a series of experiments were performed when the particles removed by ablation were collected on a silica substrate under circumstances corresponding to the real deposition. Based on the obtained size distribution and the particle diameter-volume relationship the formation of thin film was simulated using a Maple program. The program counted the total volume of the deposited particulates and from this the average thickness of the film was calculated.

- 1.a. It was shown that the increase of the fluence the number of pulses required to obtain contiguous layer decreased while the minimum thickness of the contiguous layer increased. [T1]
- 1.b. The reason of this is the increasing average particle size and the particulate density when increasing the laser fluence. The thicknesses given by the simulations were in good agreement with the experimental results obtained on deposited and post-annealed layers. [T1].

2. Deposition of biologically inert Teflon protective layers on surface of allergenic metals by pulsed laser deposition

The aim of the experiments to deposit on allergenic metal surfaces (14 carat gold, silver, titanium) Teflon thin films that can prevent the contact between human body and the allergenic object. The system used for the deposition was designed and built. The optimum depositing parameters were determined on the basis of the measurements performed on thin layers produced on glass and KBr substrates. Then films were deposited on the above mentioned metal surfaces under optimum conditions.

- 2.a. Sponge like structured thin films were produced at the optimized parameters. It was shown that their structures can be modified from micrometer sized grains to 600 μm crystalline plates with post annealing depending on the applied temperature and cooling rate. Production of ringed structure Teflon films was published in the literature for the first time. Compact thin films can be formed at 360-500°C post annealing which also results in decrease of the film thickness by 50%. [T2, T3].
- 2.b. FTIR measurements proved that at 250°C substrate temperature and 1.7-9.0 J/cm^2 fluence the chemical composition of the films deposited on the KBr substrates corresponds to the started material, as also confirmed by the XPS spectroscopy. The 360°C post annealing preserved the chemical composition of the deposits, while at 500°C only slight modification in polymer chain was caused (traces of $-\text{CF}-$ and $-\text{CF}_3-$ were observed). [T2]
- 2.c. It was proved that the layers deposited on 14 carat gold, silver and titanium substrates became contiguous, compact and nearly transparent as a

consequence of the 360°C post annealing. At this temperature (within the studied range) the best adherence to the substrate was obtained. The chemical isolation ability of such films was studied for the first time in literature. The films having few micrometer thickness were able to prevent the pass through of different ions for several hours. [T4]

On the basis of these can be affirmed that the Teflon layers produced by pulsed laser deposition and post annealed at appropriate temperature can be used as protective layers.

3. Change of adhesive properties of Teflon foils with UV laser irradiation

Due to its well known adhesive properties the Teflon is not wettable and its sticking is also difficult. This problem can be solved by surface chemical modifications. This was realized by photoinduced reaction between the Teflon and photoreagents in presence of UV laser light.

Three types of liquid amin photoreagents were used: aminoethanol, 1,2 diaminoethane and triethylene-tetramine. The Teflon foils were irradiated with the same laser parameters for all the reagents.

- 3.a. The wetting angle of distilled water was measured as the function of the laser fluence on Teflon foils treated in presence of different photoreagent materials. Without the use of photoreagent the laser irradiation did not change the wetting angle, while when using the amine compounds the angle decreased its half or even third part. The most significant change caused by the triethylene-tetramine. [T5]
- 3.b. The influence of the treatment on the adhesion strength was measured by sticking Teflon foils treated similarly on both sides. It was proven that the adhesion strength significantly increased for all the three reagents when increasing the laser fluence in the 0–1 mJ/cm² range. The most effective was the treatment in presence of triethylene-tetramine. Atomic force microscopic investigations showed, that the change in the surface roughness was insignificant, this means that the increase of adhesion strength can be attributed to the chemical changes on the surfaces of the Teflon foil. [T5]

3.c. Finally a demonstrative experiment was performed, where a Teflon foil treated with triethylene-tetramine was immersed in a cell culture. After one week incubation time the foil was washed, dehydrated and fixed. Atomic force microscopic measurements indicated that the cells adhered to the treated surfaces, while the untreated area was completely free of cells. This is an important result from point of view medical applications. [T5]

7. HIVATKOZÁSOK

1. <http://www.energymedic.co.uk/allergy-statistics.asp>
2. <http://www.sci.u-szeged.hu/pollinfo/index.php?melyik=2&nyelv=hun&oldal=doksik>
3. <http://www.hazipatika.com/topics/pollen/articles?aid=19990803160909>
4. V. D. M. Stejskal, A. Danersund, A. Lindwall, R. Hudecek, V. Nordman, A. Yaqob, W. Mayer, W. Bieger, M. Lindh: *Neuroendocrinology Letters* ISSN 0172-780X, 289-298 (1999)
5. L. T. Van Den Broeke, A. Gräslund, P. H. Larsson, J. L. Nillson, J. E. Wahlberg, A. Scheynius, A. T. Karlberg: *Acta Derm. Venereol.*, Mar, 78:2, 95-8 (1998)
6. S. Wöhrl, W. Hemmer, M. Focke, M. Götz, R. Jarisch: *J. American Academy of Dermatology*, 45 (6), 863, (2001)
7. N. J. Hallab, K. Mikecz, J. J. Jacobs: *J. Biomed. Mat. Res.*, 53 (5), 480 (2000)
8. N. J. Hallab: *J. Clinical Rheumatology*, 7: (4) Aug 215-218 (2001)
9. M. Hindsen: *Acta Derm. Venereol.*, 5-22, Suppl. 204, (1999)
10. M. Okoshi, M. Murahara, K. Toyoda: *J. Matter. Res.* 7, 1912 (1992)
11. H. Niino, A. Yabe: *Appl. Phys. Lett.* 63, 3527 (1993)
12. K. Révész, B. Hopp, Zs. Bor: *Langmuir* 13 (21), 5593-5601 (1997)
13. S. Küper, M. Stuke: *Appl. Phys. Lett.* 54, 4 (1989)
14. K. Seki, H. Tanaka, T. Ohta, Y. Aoki, A. Imamura, H. Fujimoto, H. Yamamoto, H. Inokuchi: *Phys. Scripta* 41 (1990)
15. T. Nakata, F. Kannari, M. Obara: *Optoelektronics* 8 (1993)
16. S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, H. Niino, A. Yabe: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993)
17. P. P. Iuff, M. White: *Vacuum* 18, 437 (1968)

18. W. De Wilde: *Thin Solid Films* 24, 101 (1974)
19. H. Biederman, S. M. Pjha, L. Holland: *Thin Solid Films* 41, 339 (1977)
20. H. Biederman: *Thin Solid Films* 55, L11 (1978)
21. R. Harrop, P. J. Hatrop: *Thin Solid Films* 3, 118 (1969)
22. D. J. Morrison, T. Robertson: *Thin Solid Films* 15, 76 (1973)
23. I. H. Pratt, T. C. Lausman: *Thin Solid Films* 10, 151 (1972)
24. L. Holland, H. Biederman, S. M. Ojha: *Thin Solid Films* 35, L19 (1976)
25. L. Holland, L. Laurensen, R. E. Hurley, K. Williams: *Nucl. Instrum. Methods* 3, 555 (1973)
26. R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, F. Iluzzi: "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers", edited by R. d'Agostino (Academic Press, New York, 1990)
27. R. Schwödiauer, J. Heitz, E. Arenholz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges: *J. Pol. Sci. B* 37, 2115 (1999)
28. J. F. Ready: *Appl. Phys. Lett.* 3(1), 11-13 (1963)
29. R. M. White: *J. Appl. Phys.* 34, 3559 (1963)
30. G. A. Askar'yan, A.M. Pokhorov, G. F. Chantutiya, G. P. Shipulo: *Sov. Phys. JETP* 17, 6 (1963)
31. R. G. Meyerand, A. F. Haught: *Phys. Rev. Lett.* 9, 403 (1963)
32. H. M. Smith, A. F. Turner: *Appl. Opt.* 4, 147-148 (1965)
33. Dieter Bäuerle: „Laser Processing and Chemistry”, ISBN 3-540-66891-8 3th Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
34. D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Minlee, W. L. Mclean, M. Croft: *Appl. Phys. Lett.* 51, 619-621 (1987)
35. G. B. Blanchet, S. I. Shah: *Appl. Phys. Lett.* 62 (9), 1026 (1993)

36. M. G. Norton, W. Jiang, J. T. Dickinson, K. W. Hips: *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 617 (1996)
37. T. Fugii, S. Inuoe, F. Kannari: *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 621 (1996)
38. G. B. Blanchet: *Appl. Phys. Lett.* 62, 479 (1993)
39. S. T. Li, E. Arenholz, J. Heitz, D. Bäuerle: *Appl. Surf. Sci.* 125, 17-22 (1998)
40. Q. Luo, X. Chen, Z. Liu, Z. Sun, N. Ming: *Appl. Surf. Sci.* 108, 89-93 (1997)
41. R. R. Rye, A. J. Howard, A. J. Rico: *Thin Solid Films* 262 (1995)
42. R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow: *Organofluorine chemistry*, Plenum Press, New York (1994)
43. M. K. Shi, B. Lamontagne, A. Selmani, L. Martinu, E. Sacher, M. R. Wertheimer, A. J. Yelon: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994)
44. M. Murahara, M. Okoshi, K. Toyada: *SPIE* 2502 (1995)
45. P. A. Ingemarsson, M. P. Keane, U. Gelius: *J. Appl. Phys.* 66 (1989)
46. D. R. Wheeler, S. V. Pepper: *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (1982)
47. M. Chatib, E. M. Roberfroid, Y. Novis, J. J. Pireaux, R. Caudano, P. Lutgen, G. Feyder: *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989)
48. M. Okoshi, M. Murahara, K. Toyoda: *J. Mater. Res.* 7 (1992)
49. M. Murahara, M. Okoshi, K. Toyoda: *SPIE* 2207 (1994)
50. H. Niino, A. Yabe: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993)
51. K. Révész, B. Hopp, *Zs. Bor: Langmuir* 13 (21), 5593 (1997)
52. K. Révész, B. Hopp, *Zs. Bor: Appl. Surf. Sci.* 110, 222-226 (1997)
53. T. Smausz, N. Kresz, B. Hopp, *Appl. Surf. Sci.* 177, 66 (2001)
54. R. Schwödiauer, J. Heitz, E. Arenholz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges: *Polym. Phys.* 37, 2115 (1999)

55. R. Schwödiauer, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, J. Heitz, E. Arenholz, D. Bäuerle:
Appl. Phys. Lett., 73, 2941 (1998)
56. G.B. Blanchet: Advanced Materials, 6 (11), 881 (1994)
57. N. Huber, J. Heitz, D. Bäuerle, R. Schwödiauer, S. Bauer, H. Niino and A.
Yabe: Appl. Phys. A., 72, 581 (2001)
58. Brandrup J, Immergut E H 1989 *Polymer Handbook*, 3rd ed. (NY, Wiley) p.
V/38
59. Th. Stifter, E. Weilandt, O. Marti, S. Hild: Appl. Phys A 66, 597 (1998)
60. J. E. Sader: J. Appl. Phys. 84 (1), 64 (1998)
61. J.E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney: Rev. Sci. Instrum. 70 (10), 3967 (1999)
62. Schrader, Bernhard 1989 *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*
(Weinheim, Wiley-VCH) p. N-08

Az értekezés alapját a következő nemzetközi, referált szakfolyóiratokban megjelent publikációk képezik:

- T1. N. Kresz, T. Smausz, B. Hopp: “*The dependence of the size distribution of the pulsed laser deposited micron sized particles from the laser fluence and its influence to the thickness of the deposited layer*”, Appl. Surf. Sci. 253, 8160-8164 (2007)
- T2. T. Smausz, B. Hopp, N. Kresz: “*Pulsed laser deposition of compact high adhesion polytetrafluoroethylene thin films*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 No 15, 1859-1863 (2002)
- T3. N. Kresz, J. Kokavecz, T. Smausz, B. Hopp, M. Csete, S. Hild, O. Marti: “*Investigation of pulsed laser deposited crystalline PTFE thin layer with pulsed force mode AFM*”, Thin Solid Films, 453-454, 239-244 (2004)
- T4. B. Hopp, T. Smausz, N. Kresz, P. M. Nagy, A. Juhász, F. Ignác, Z. Márton: “*Production of biologically inert Teflon thin layers on the surface of allergenic metal objects by pulsed laser deposition technology*”, Appl. Phys. A 76, 731-735 (2003)
- T5. B. Hopp, N. Kresz, J. Kokavecz, T. Smausz, H. Schieferdecker, A. Döring, O. Marti, Z. Bor: “*Adhesive and morphological characteristics of surface chemically modified polytetrafluoroethylene films*”, Appl. Surf. Sci. Vol. 221 (1-4), 437-443 (2004)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném hálámat és köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Hopp Bélának, hogy már egyetemi hallgató koromtól kezdve támogatott, tanított, és megismertette velem a kutatói munka szépségeit. Valahányszor akadályba ütköztem, mindig voltak újabb ötletei, amelyekkel a nehézségeken átsegített.

Köszönöm Dr. Bor Zsolt akadémikusnak, az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőjének, aki lehetővé tette számomra, hogy munkámat ezen a tanszéken végezzem.

Köszönettel tartozom Dr. Szörényi Tamásnak az értekezéssel kapcsolatos számtalan megjegyzéséért, javaslatáért.

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Smausz Kolombán Tominak a kísérletek elvégzésében, az eredmények kiértékelésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm Dr. Kokavec Jánosnak a segítségét is, ha bármikor probléma merült fel az atomi erő mikroszkópos vizsgálataim során, rá is mindig számíthattam.

Köszönet illeti továbbá Dr. Mihalik Erzsébetet (SZTE, Növénytani Tanszék) az elektronmikroszkópos felvételek elkészítésében, Dr. Deákné Tóth Máriát (Budapesti Műszaki Egyetem, Atomfizikai Tanszék) a profilométeres mérések elvégzésében, valamint Dr. Juhász Andrást és Nagy Piroska Máriát (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános Fizika Tanszék) a vékonyrétegeken végzett mikrokeménység-mérések kivitelezésében nyújtott segítségéért.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném köszönetemet kifejezni a tanszék minden dolgozójának - legyen oktató, kutató, irodai dolgozó vagy szakmunkás - segítségükért, és a kellemes légkörért, a jó hangulatért, mely nagyban hozzájárult a munkám elvégzéséhez és a dolgozatom megírásához.