

1949

Protonnyaláb okozta fizikai és kémiai változások vizsgálata polimerekben és alkalmazásaik a protonnyalábos mikromegmunkálásban

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Szilasi Szabolcs Zoltán

Témavezetők: Dr. Rajta István tudományos főmunkatárs

Dr. Kiss Árpád Zoltán Professor Emeritus Instituti

DEBRECENI EGYETEM Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Debrecen, 2012.

Készült

A Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében (Atomki). Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem Természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2012.

Szilasi Szabolcs Zoltán jelölt

Tanúsítom, hogy Szilasi Szabolcs Zoltán doktorjelölt 2006 - 2011 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2012.

Dr. Rajta István témavezető

Tanúsítom, hogy Szilasi Szabolcs Zoltán doktorjelölt 2006 - 2009 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2012.

Dr. Kiss Árpád Zoltán témavezető

Protonnyaláb okozta fizikai és kémiai változások vizsgálata polimerekben és alkalmazásaik a protonnyalábos mikromegmunkálásban

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében a fizika tudományágban

Írta: Szilasi Szabolcs Zoltán okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programja keretében

Témavezető: Dr. Rajta István, Dr. Kiss Árpád Zoltán

A doktori szi	orlati bizottság:	
elnök:	Dr	
tagok:	Dr	
	Dr	

A doktori szigorlat időpontja: 2012.

Dr	 	 	
Dr	 	 	

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr
tagok:	Dr
•	Dr
	Dr
	Dr

Az értekezés védésének időpontja: 2012.

"Azt készültem kimutatni, hogy még senki emberfia nem látta, milyen egy tégla belseje - hiszen abban a pillanatban, amint kettétörünk egy téglát, a belsejéből máris külső felület lesz! Az tehát, hogy a téglának van belseje, pusztán elméleti feltevés, és arra való, hogy jobban megértsük a valóságot."

Richard Feynman

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1 A LITOGRÁFIÁBAN HASZNÁLATOS FOGALMAK	
2.1.1 Reziszt	
2.1.2 Fluens	4
2.1.3 Érzékenvség	
2.1.4 Kontraszt	5
2.1.5 Laterális felbontás	5
2.1.6 Alámaródás	6
2.1.7 Oldalarány	7
2.1.8 Másodlagos sugárzások okozta kiszélesedés	8
2.2 LITOGRÁFIÁS TECHNIKÁK	8
2.2.1 Maszkos és direkt-írásos módszerek	8
2.2.2 Néhánv litográfiás technika bemutatása	
2.3 PROTONNYALÁBOS MIKROMEGMUNKÁLÁS	11
2.4 Ion-anyag kölcsönhatás	
2.4.1 Specifikus energiaveszteség	14
2.4.2 Ionok hatótávolsága	17
2.4.3 Szóródás, kiszélesedés	
2.4.4 Ionnyomok, roncsolás az anyagban	
2.4.5 Sugárzás okozta kémiai változások	
3. FELHASZNÁLT TECHNIKÁK, MÉRÉSI MÓDSZEREK	23
3.1 Mintapreparálás	
3.2 Besugárzások	
3.3 Ellipszometria	
3.4 INFRASPEKTROMETRIA	
3.5 RAMAN-SPEKTROSZKÓPIA	
4. PMMA	
4 1 Α ΤÖRÉSMUTATÓ VÁLTOZÁS MÉLVSÉGEÜGGÉSÉNEK VIZSGÁLATA	38
4 2 A KÉMIAI VÁLTOZÁSOK MÉLYSÉGEÜGGÉSÉNEK VIZSGÁLATA	46
4 2 1 FTIR mérések	47
4 2 2 Mikro-Raman mérések	
5 PDMS	60
5.1 A TORESMUTATO VALTOZAS MELYSEGFUGGESENEK VIZSGALATA	
5.2 KEMIAI VALTOZASOK VIZSGALATA	
5.2.1 Kémiai változások a mélység függvényében	
5.2.2 Kémiai változások a felszínen	
5.3 MINTAFELSZIN TOPOGRAFIAJANAK VALTOZASAI	
5.3.1 Komapktalodas	
5.5.2 Topografia es jazisvaitozas	
5.4 EKEDMENYEK ALKALMAZASA, OPTIKAI ELEMEK LETREHOZASA	81
5.4.1 Optikal nullamvezeto kialakitasa, jenyvezetes igazolasa	
5.4.2 Optikai racsok es Fresnei-jele zonalemezek letrehozasa	82

5.4.3 Domború lencse létrehozása	89
6. ÖSSZEFOGLALÁS	95
6.1 Összefoglalás 6.2 Summary	
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	104
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK	105
EGYÉB KÖZLEMÉNYEK	
IRODALOM	108

1. fejezet

BEVEZETÉS

Napjainkban mikro és nanostruktúrák létrehozására számos litográfiás technika áll rendelkezésre. A litográfia kifejezés a görög *lithos* (kő) és *graphos* (írás) szavakból keletkezett, eredetileg kőbe írást jelent. A kifejezést mai értelmében 1798-óta használják, amikor egy német színműíró, Johann Alois Senefelder, az akkor a nyomtatási folyamatban a lenyomat rögzítésére használt rézlemezt bajor mészkőre cserélte, hogy így csökkentse a nyomtatási költségeit. Ma a litográfia szót széles körben használják bármilyen folyamatra, amely egy mester-mintát egy másodlagos anyagra visz át.

A különböző litográfiás eljárások nélkülözhetetlenek például a mikrochip gyártásban, a mikro-elektromechanikus rendszerek (MEMS) vagy lab-on-a-chip eszközök előállításában. A miniatürizálásra mutatkozó növekvő igény kielégítése a mikro-optika, a mikromechanika, mikroelektronika vagy az orvosi eszközök gyártása területén egyre pontosabb nano/mikromegmunkálási eljárásokat kíván.

Doktori munkám során protonnyalábos mikromegmunkálással (angol nyelvű szakirodalomban elterjedt elnevezése *Proton Beam Writing*, *PBW*) foglalkoztam, ami egy viszonylag új, direkt írásos, háromdimenziós litográfiás eljárás. A módszer 1993-ban Oxfordban született [1], majd hamarosan gyors fejlődésnek indult. Jelenleg világszerte 8-10 olyan laboratórium létezik, ahol foglalkoznak PBW-vel, ezek közül kiemelkedik a Szingapúri Egyetemhez tartozó Center of Ion Beam Applications (CIBA). A módszer gyors elterjedését gátolja, hogy részecskegyorsító szükséges hozzá, illetve, hogy kereskedelmi forgalomban még nem kapható PBW célberendezés. A technikát világszerte pásztázó ionmikroszonda laboratóriumokban használják.

A Magyarországon a protonnyalábos mikromegmunkálás módszerét 2002-ben honosítottuk meg témavezetőmmel, és a technikát azóta is egyedüliként Debrecenben az Atomkiben alkalmazzuk. A PBW módszerrel végzett kísérletekbe először TDK-s diákként, majd mint diplomamunkás kapcsolódtam be, de PhD hallgatóként a doktori disszertációm elkészítéséhez szükséges kutatásokat is itt végeztem. Doktori értekezésemben bemutatom az általam elvégzett PBW-hez kapcsolódó szerteágazó vizsgálatok egy részét, valamint rámutatok a módszerben rejlő lehetőségekre, amelyek a jövőbeli kutatásaink alapját képezik. A téma interdiszciplináris jellegénél fogva a dolgozat több tudományterületet is érint.

Munkám során különböző polimerekben, poli(metil-metakrilát)-ban és poli(dimetil-sziloxán)-ban protonnyalábbal végeztem besugárzásokat, majd a kialakult fizikai és kémiai változásokat elsőként vizsgáltam a mélység, illetve a besugárzás paramétereinek függvényében. A kapott eredményeket a gyakorlatban is alkalmaztam, azok felhasználásával elsőként hoztam létre különböző mikrostruktúrákat, melyeket a dolgozatban szintén bemutatok.

Mivel Magyarországon ez az első PBW-ről szóló doktori értekezés, ezért a dolgozat magyar nyelven való elkészítésével a technika magyar szakirodalmát szeretném gazdagítani.

2. fejezet

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben a litográfiával kapcsolatos alapvető fogalmakat, jelenségeket ismertetek [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8].

2.1 A litográfiában használatos fogalmak

2.1.1 Reziszt

A litográfiában szükség van egy olyan anyagra, ami a sugárzással való kölcsönhatás következtében a besugárzás helyén megváltoztatja valamilyen fizikai és/vagy kémiai tulajdonságát, azaz érzékeny az adott sugárzásra. Ezeket az – általában polimereket – nevezzük *reziszt-anyag*nak vagy röviden *reziszt*nek. Kezdetben litográfiás célokra olyan anyagokat használtak, amelyeknek az alkalmazott előhívószerrel szemben a besugárzás helyén ellenállónak, rezisztívnek kellett lennie. Innen ered a reziszt szó. Ahhoz, hogy egy anyag alkalmas legyen rezisztnek, különböző kritériumoknak kell megfelelnie:

- megfelelő érzékenységűnek kell lennie a használt sugárzásra
- nagy kontrasztúnak kell lennie a jó felbontás elérése érdekében
- tapadjon elég jól a hordozóhoz, előhívás után viszont könnyen le lehessen választani róla
- az előhívószerrel szemben megfelelő mértékben ellenállónak kell lennie
- viszonylag széles hőmérsékleti határok között alkalmazhatónak kell lennie

A rezisztek besugárzás hatására megváltoztatják a szerkezetüket. A kialakult változástól függően beszélünk *pozitív* és *negatív reziszt*ekről. A pozitív reziszt szerkezete a sugárzás hatására *degradálódik*, a molekula főlánca aprózódik és oldalcsoportok szakadnak le róla. Ezek a folyamatok tipikusan gyengítik a polimer szerkezetét, aminek következtében az jobban oldhatóvá

válik bizonyos oldószerekben (pl. előhívószerekben). Negatív rezisztekben ezzel ellentétben a besugárzás hatására több molekula lánc vagy oldalcsoport között véletlenszerűen keresztkötések alakulnak ki, így a polimer szerkezete erősödik, oldhatósága csökken.

Mivel a rezisztekben kialakuló változások javarészt ionizáció és elektronikus gerjesztés útján jönnek létre, ezért azok érzékenyek lehetnek több különböző fajta részecskére vagy elektromágneses sugárzásra is.

A sugárzás a fenti folyamatok következtében látens képet alakít ki a rezisztben, ami megfelelő előhívási eljárással valódi háromdimenziós, topografikus struktúrává alakítható.

2.1.2 Fluens

A *fluens* a besugárzás ideje alatt a mintába felületegységenként beérkező részecskék száma. SI mértékegysége *ion/m*², a dolgozatban az irodalomban szokásos *proton/cm*² egységekben fogom megadni. A fluens és a mintára felvitt töltés szorzata a *felületi töltéssűrűség*, aminek a szokásos mértékegysége nC/mm^2 .

2.1.3 Érzékenység

A reziszt *érzékenysége* megmutatja, hogy mekkora az a legkisebb besugárzási dózis, amelynél a besugárzás helyén a minta bizonyos tulajdonságai megváltoznak a besugárzatlan részekhez képest. Az érzékenységi görbe megmutatja, hogy pozitív reziszt esetében a kimaródott, negatív reziszt esetében a megmaradt rétegvastagság hogyan változik a besugárzási dózis logaritmusa függvényében (1. ábra). Egy rezisztanyag adott sugárzásra való érzékenysége függ a használt ionizáló sugárzás típusától és energiájától.

A besugárzási dózis azon értékét, amelynél egy adott tulajdonság megváltozása valamilyen formában már érzékelhető, az adott energiájú és minőségű sugárzásra nézve a reziszt *érzékenységi küszöbének* (D^0) nevezzük. Egy reziszt *érzékenysége* (D) az a besugárzási dózis, ami ahhoz szükséges, hogy előhíváskor a besugárzott térfogat pozitív reziszt esetében teljes mértékben kimaródjon, negatív reziszt esetében teljesen térhálósodjon.

A D és D^{0} értékek a különböző rezisztek összehasonlítására szolgálnak. Értékeik megadása önmagukban nem elegendő, az egyértelműséghez a besugárzás körülményeinek pontos ismertetése szükséges.



1. ábra a.) pozitív és b.) negatív reziszt érzékenységi görbéje

2.1.4 Kontraszt

Egy reziszt *kontrasztja* (γ) az adott típusú és energiájú sugárzásra vonatkoztatott érzékenységi görbéje (1. ábra) lineáris szakaszának meredeksége (1. és 2. egyenlet).

$$\gamma_{p,n} = \left[\log \frac{D_p}{D_p^0} \right]^{-1} \quad 1. \text{ egyenlet} \qquad \qquad \gamma_{p,n} = \left[\log \frac{D_n}{D_n^0} \right]^{-1} \quad 2. \text{ egyenlet}$$

A reziszt kontrasztja összefügg a láncaprózódás / térhálósodás mértékével, illetve a különböző tömegű molekulatöredékek oldhatóságával. Nagy kontrasztú reziszt esetében a besugárzott és a besugárzatlan részek oldhatóságának mértéke jelentősen eltér egymástól. A besugárzáskor fellépő másodlagos sugárzás (pl. diffrakció, szekunder elektronok) ronthatja a létrehozni kívánt struktúra kontúrját. Ez a jelenség nagy kontrasztú reziszt használatával csökkenthető. Nagyobb kontrasztú reziszttel jobb laterális felbontás érhető el.

2.1.5 Laterális felbontás

Egy reziszt *laterális felbontása* úgy definiálható, mint a rezisztben az adott rétegvastagságnál elérhető legkisebb vonalszélesség. A laterális felbontás függ a besugárzás paramétereitől (pl. használt sugárzás típusa, nyalábfolt mérete), az előhívási eljárástól (pl. előhívószer pH értéke, hőmérséklet), a reziszt anyagi jellemzőitől (pl. molekulatömeg, hőstabilitás) és a rezisztben lezajló sugárzás-reziszt kölcsönhatás másodlagos jelenségeitől.

A felbontást csökkentő legfontosabb tényezők a szóródás és a szekunder-elektron keltés, melyek eredményeképpen sugárzás éri a rezisztet a szándékosan besugárzott területeken kívül is (ez az úgynevezett proximity effect). Ezen jelenségek hatása nagy kontrasztú reziszt használatával csökkenthető.

2.1.6 Alámaródás

A létrehozni kívánt struktúrák előhívás után általában nem egyeznek meg a besugárzás folyamán definiált alakzatokkal. Ez abban nyilvánul meg, hogy a struktúrák falai eltérnek a kívánt geometriától, például nem teljesen függőlegesek. Attól függően, hogy a kimaratott alakzatok szélessége a mélységgel nő vagy csökken *pozitív* vagy *negatív alámarásról* beszélhetünk.



2. ábra a.) pozitív és b.) negatív alámaródás a rezisztben

Az alámarás gyakran nem kívánatos jelenség, ezért az előhívási folyamat során figyelmet kell rá fordítani. Az alámarás előhívás közben létrejöhet a rezisztben (2. ábra) vagy a hordozóban is (3. ábra). Előidézheti az alkalmazott sugárzás szóródása az anyagban, a reziszt térfogatváltozása vagy a maratás izotróp természete.



3. ábra Hordozó alámaródása

Az alámaródást már a litográfiás folyamat tervezésekor figyelembe kell venni, így elérhető, hogy a létrehozott struktúra a kívánt geometriának megfelelő legyen. Az is elképzelhető, hogy éppen az alámaródást kihasználva kapjuk meg a kívánt háromdimenziós alakzatot.

2.1.7 Oldalarány

Az oldalarány (angolul aspect ratio) többféleképpen is definiálható, de mindig egy számmal vagy egy aránnyal adjuk meg. Az oldalarányt karcsúságnak is nevezhetjük, ha az egy struktúra magasságának/mélységének (h) és szélességének (x) a hányadosát (h/x) jelenti (4. ábra). Ebben az esetben egy 10 µm magas és 1 µm széles vonal oldalaránya 10 vagy 10:1.



4. ábra Karcsúságuk szerint különböző struktúrák

Ez a definíció azonban nem veszi figyelembe, hogy az elkészült struktúrák falai az alámaródás miatt nem feltétlenül függőlegesek.

A másik definíció ezért az oldalarányt a struktúra falainak meredekségeként, azaz a struktúra mélységének (h) és az oldalfal besugárzás síkjától (pl. függőlegestől) való eltérésének (a) hányadosaként (h/a) értelmezi (5. ábra).



5. ábra Az oldalarány értelmezhető a struktúra oldalfalának meredekségeként is

A második definíció inkább a különböző litográfiás technikák közötti különbségeket tükrözi arra nézve, hogy mennyire alkalmasak függőleges falú alakzatok létrehozására.

Az oldalarány mindkét definíció szerint egy számmal vagy egy hányadossal adható meg.

2.1.8 Másodlagos sugárzások okozta kiszélesedés

A kiszélesedés az a jelenség, amikor az előhívott struktúra szélesebb, mint a besugárzott mintázat. A kiszélesedést az okozza, hogy a rezisztbe beeső részecskenvaláb másodlagos sugárzásokat vált ki. Legnagyobb valószínűséggel szekunder elektronok (δ -sugarak) keletkeznek, de röntgen- és gamma-sugárzás is emittálódik (ezt használják ki a bizonvos jonnvalábanalitikai technikák). A keletkező különböző típusú sugárzások a besugárzott területen kívül veszítik el az energiájukat, így növelik a besugárzott térfogatot. A röntgen- és a gamma-sugárzás áthatolóképessége nagyobb, kölcsönhatási hatáskeresztmetszete pedig kisebb a szekunder elektronokénál. A keletkező sugárzások közül az általában alkalmazott rezisztekben csak a szekunder elektronok energiavesztesége olyan mértékű, hogy az az ionnyomok kiszélesedését okozhatja. A δ-sugarak hatótávolsága a ~10-100 nm nagyságrendbe esik reziszttől függően, azonban az ionnyaláb laterális szóródása (lásd. 2.4.3. fejezet) a mélység mentén ettől sokkal jelentősebb. ezért a struktúrák kiszélesedését inkább ez utóbbi határozza meg [9].

2.2 Litográfiás technikák

2.2.1 Maszkos és direkt-írásos módszerek

Egyes litográfiás eljárások során a használt sugárzás természetétől függően ún. *maszk* használata szükséges. A maszk anyaga elnyeli a rá eső sugárzást, ami így csak azokon a helyeken tud átjutni a maszkon, ahol az a használt sugárzásra nézve átlátszó, azaz meg van nyitva. Fontos, hogy az átlátszó és nem átlátszó részek kontrasztja nagy legyen. A megfelelő maszkon keresztül besugározott rezisztanyagban a maszkban kódolt geometria rögzíthető

(6. ábra).



6. ábra A maszkos technikák lényege, hogy a maszkban kódolt geometria sugárzás segítségével átvihető a rezisztre

Az olyan litográfiás technikákat, ahol nem szükséges maszk használata, direkt-írásos technikáknak nevezzük. Ezek lényege, hogy a céltárgyat egyszerre nem makronyalábbal nagy felületen, hanem egy fókuszált vagy kis méretűre kollimált nyalábbal kis felületen sugározzuk be. Tetszőleges mintázat kialakítása direkt írással úgy érhető el, hogy vagy a kis méretű sugárnyalábot pásztázzák a minta felületén, vagy a minta pozícióját változtatják a sugárnyalábhoz képest.



7. ábra Direkt-írásos technikák esetében kis méretű nyalábot pásztázunk egy érzékeny minta felületén

2.2.2 Néhány litográfiás technika bemutatása

A litográfiás eljárás folyamata és eszközei szerint különböző litográfiás technikákat különböztetünk meg. Ezek közül a teljesség igénye nélkül mutatok be néhányat.

Az optikai litográfia, vagy más néven fotolitográfia az iparban a szubmikrométeres mintázatok kialakításához használt legelterjedtebb mikromegmunkálási technológia. Maszkos eljárás, a létrehozni kívánt struktúra képét egy nagy pontosságú, általában üveg vagy kvarc maszk tartalmazza. A maszkban kódolt mintázatot fénnyel történő levilágítással rögzítjük egy fényérzékeny anyagon. A módszer során általában 157-351 nm hullámhosszú F₂, ArF, KrF, XeCl, XeF lézer fényforrásokat használnak. A technológia fejlődésével az egyre rövidebb alkalmazott hullámhosszak lehetővé teszik egyre kisebb alkatrészek előállítását, emiatt viszont a rezisztanyagokkal és a maszkokkal szemben támasztott követelmények nőnek. Ezzel a módszerrel a jelenleg az elérhető legjobb felbontás < 50 nm.

A röntgen litográfia - vagy másnéven LIGA technika - az optikai litográfiához hasonló maszkos technika, neve a német Lithographie, Galvanoformung, Abformung (litográfia, galvanizálás, öntőforma készítés) szavakból származik. Az eljárás lényege, hogy vékony polimer reziszttel bevont vezető réteget röntgen-abszorbens maszkon keresztül nagyenergiás röntgen (szinkrotron) sugárzással besugároznak, majd maratják. Az így kapott pozitív mintázatból galvanizálással többször használható öntőforma készíthető, melybe a végtermék anyagát injektálva az adott struktúra sokszorosítható. A módszer alkalmas nagy oldalarányú fém, kerámia vagy műanyag mikrostruktúrák készítésére. A LIGA előnye az optikai litográfiával szemben, hogy a röntgensugárzás sokkal rövidebb, hullámhossza ($\lambda \approx 1$ nm) miatt elkerülhető vele az ott jelentkező, nemkívánatos diffrakció. A létrehozható struktúrák méretei ezáltal tovább csökkenthetőek, emiatt a félvezető iparban új generációs technikaként tartják számon. Mivel a besugárzáshoz szükséges röntgensugárzást csak szinkrotronnal lehet előállítani, ezért a módszer költséges és nehezen hozzáférhető.

Az *interferencia litográfia* interferometrián vagy holográfián alapuló maszk nélküli technika. A működési elve az, hogy két vagy több koherens lézernyaláb a reziszt felületén minimum és maximum helyek váltakozásából álló interferencia mintázatot hoz létre. Általában periodikus struktúrák kialakítására használják, amelyek felbontása a 30 nanométert is elérheti. A technika nemcsak fénnyel, de például elektronokkal is megvalósítható, ekkor *elektron holográfiás litográfiáról* beszélünk. Ez a technika akár nanométer alatti felbontás elérésére is alkalmas [10].

Az elektronnyalábos litográfia során fókuszált elektronnyalábot pásztáznak egy rezisztminta felületén egy meghatározott mintázatnak megfelelően. A módszer előnye, hogy az optikai litográfiát korlátozó diffrakciós határ itt nem jelent akadályt, így akár 10 nm-nél kisebb struktúrák is létrehozhatóak vele. Az elektronok anyagban történő jelentős szóródása miatt jó felbontás azonban csak vékony reziszt rétegekben érhető el. A tipikus besugárzó energia néhányszor tíz keV, amihez rezisztanyagtól függően néhányszor tíz mikrométeres nagyságrendű behatolási mélység tartozik. A módszer hátránya az alacsony hatékonyság. Egy hordozó teljes felületének besugárzása nagyon hosszú időt igényel, illetve a hosszú besugárzási idő alatt jobban kifejezésre jutnak a nyaláb-stabilitási problémák. Ez a technika általánosan használt fotomaszkok készítésére, illetve mikro- és nanostruktúrák létrehozására.

A multifoton litográfia lézeres direktírásos módszer. Fókuszált lézernyalábbal speciális rezisztben két-foton abszorpcióval a hely függvényében polimerizációt váltanak ki, így háromdimenziós mikro- és nanoszerkezetek hozhatók létre. A multifoton litográfia működési elve és a reziszttel kapcsolatos magas elvárások együtt igen jó kontúrok létrehozását teszik lehetővé. A szükséges nagy foton-fluxust femtoszekundumos tartományban működő impulzuslézerekkel hozzák létre. A módszer hátránya, hogy csak a használt hullámhosszra nézve átlátszó rezisztek esetében alkalmazható.

A *fókuszált nehézionnyalábos* (*FIB* - Focused Ion Beam) litográfia lényege, hogy fókuszált lassú nehézion-nyaláb (pl. 50 keV-es gallium) bombázza a minta felszínét, ami kis mennyiségű anyagot porlaszt ki a felületből. A porlasztási folyamat pásztázó elektronmikroszkóppal in-situ nyomon követhető. A legnagyobb elérhető felbontás míg nagy áramnál több száz, addig kis áramnál 10 nm is lehet. A módszer nem csak porlasztásra alkalmas, hanem anyaglerakódást is létre lehet hozni a minta felületén.

2.3 Protonnyalábos mikromegmunkálás

A protonnyalábos mikromegmunkálás (angol nevének rövidítése alapján *PBW*) direktírásos, maszk nélküli technika, amely MeV energiájú, fókuszált protonnyalábbal alakít ki egy előre definiált látens képet egy rezisztanyagban. A PBW során használt nyalábfolt mérete a lehetőségek függvényében laboratóriumonként változik, találkozhatunk néhány mikrométeres, de néhányszor tíz nanométeres nyalábfolttal is. A protonnyaláb a minta felületén tetszőleges pálya mentén pásztázható, így igény szerinti mintázatnak

megfelelően hozható létre fizikai és/vagy kémiai változás az anyagban. A módszer direkt írásos jellege miatt maszkok, mikro-bélyegzők, mikroöntőformák vagy eszköz-prototípusok készítéshez ideális.

A 8. ábrán néhány litográfiás technikánál alkalmazott sugárzás fizikai jellemzőinek összehasonlítása látható.



8. ábra Mikrostruktúrák kialakításához használt részecskék és sugárzások összehasonlítása

A protonnyalábos mikromegmunkálás előnye más technikákhoz képest az alábbiak szerint foglalható össze:

- A protonok tömege sokkal nagyobb az elektronok tömegéhez képest, ezért a protonok kevésbé szóródnak az anyagban, képesek mélyebbre hatolni. Pályájuk nagy része egyenes, kismértékű laterális kiszélesedés csak a pálya végén tapasztalható. Ennek köszönhetően a PBW technika alkalmas függőleges és sima falú, nagy oldalarányú háromdimenziós struktúrák készítésére. Ez előnyös tulajdonság például az elektronnyalábos litográfiával vagy a fókuszált nehézion-nyalábos litográfiával (FIB) szemben.
- A protonok behatolási mélysége jól meghatározott és az energiával beállítható. Ez az egyedi tulajdonság lehetővé teszi többszintű struktúrák kialakítását egy rétegű rezisztben.
- A könnyű ionok használatának előnye, hogy az ionok lassulása közben az anyagban kevés nagy energiájú szekunder elektron keletkezik, így a reziszt kevésbé exponálódik a besugárzott területeken kívül. Ennek következtében a PBW-el létrehozott struktúrák kiszélesedése elhanyagolható.

- A nagy energiájú protonok energiavesztesége és az okozott roncsolás a pálya jelentős részén lassan változik, bizonyos esetekben álladónak tekinthető. Ez előnyös tulajdonság bizonyos technikákkal, például a röntgen litográfiával szemben, ahol az energia veszteség a behatolási mélység függvényében exponenciálisan csökken.
- PBW módszerrel számos különféle anyagban létrehozhatók mikrostruktúrák, míg más technikák esetében különleges korlátozó tényezők állhatnak fent. A nehézionokat alkalmazó FIB módszerrel például csak vezető mintát lehet megmunkálni, a multifoton litográfiában pedig kizárólag az alkalmazott hullámhosszra nézve átlátszó rezisztek alkalmazhatók.

A protonnyalábos mikromegmunkálás új technikának számít, így a világon jelenleg kereskedelmi forgalomban még nem kapható PBW-re alkalmas célberendezés. A módszert világszerte pásztázó ionmikroszonda laboratóriumokban alkalmazzák.

2.4 lon-anyag kölcsönhatás

A MeV energiájú könnyű ionok és az anyag kölcsönhatásának leírása elengedhetetlenül szükséges a dolgozatban vizsgált fizikai / kémiai változások értelmezéséhez. Geiger és Marsden visszaszórási kísérlete [11] óta, az utóbbi több mint száz évben az atommagokkal és atomi elektronokkal történő ütközésekkor bekövetkező energiaveszteséget és szóródást kimerítően tanulmányozták. Ebben a témában fontos mérföldkövet jelentett például Rutherford munkája a szóródás hatáskeresztmetszetének meghatározásában [12], illetve Bohr atommodellje [13]. A jelentős elméleti és kísérleti munka eredményeképpen a mért és számolt energiaveszteségek a legtöbb elemre széles energiatartományban 2%-10% pontossággal megadható [8]. Jobb egyezést elérni az elméleti és kísérleti értékek között nehéz feladat, mivel az ion és az atommag illetve az elektronok között számos különböző típusú kölcsönhatás létezik. Az eredmények pontosítására jelenleg is folynak mérések, a legpontosabb adatokat félempírikus módszerektől remélhetjük.

tetszőleges Az egvedi ionok összetételű anyagokkal való kölcsönhatásának szimulálására Monte-Carlo programokat használnak, szimulálják amelyek az elektron- és atommagfékezést, az ionok hatótávolságát, a hibahelvek keletkezését, az energia kiszélesedést amorf [14] és kristályos [15] anyagokban. Munkám során ezen paraméterek meghatározására a SRIM [16] programot használtam.

Amikor egy nagyenergiájú töltött részecske behatol az anyagba, ütközik elektronokkal. anvagban lévő atommagokkal. Az előbbit az elektronfékezésnek, az utóbbit atommagfékezésnek nevezzük. Az ütközések következtében a részecske fokozatosan elveszíti energiáját, miközben pálvája ütközésről-ütközésre megváltozik. Az atommagok közötti távolság az atommagok méretéhez (~10⁻¹⁵ m) képest hatalmas. Az atommagokkal történő ütközések ritkák, az atom és az atommag keresztmetszetének arányával közelítve $\sim 10^{\circ}$ -szer ritkábbak, mint a gerjesztés és az ionizáció. Az energiaveszteség legnagyobb részét tehát az atomi elektronokkal való rugalmatlan ütközések okozzák. Ha az átadott energia egy elektront egy magasabb energiájú pálvára visz át, akkor gerjesztésről beszélünk, ha viszont az energia elegendő arra, hogy az elektront kiszakítsa az atomi kötelékből, akkor ionizáció megy végbe. Ha a töltött részecske tömege sokkal nagyobb az elektron tömegénél, akkor egy elektronnal való ütközésben az ion csak kevés energiát veszít, és a pályája is csak kis mértékben változik meg. Egy E energiájú, M tömegű ion egy m_e tömegű elektronnal történő ütközés során az elektronnak maximálisan $(4Mm_eE)/(M+m_e)^2$ [8] energiát ad át. Ha az ion egy MeV energiájú proton, akkor az egy ütközésben maximálisan átadott energia a proton energiájának körülbelül 465-öd része. Egy nagy energiával rendelkező protonnak tehát sok elektronokkal történő ütközésre van szüksége, mielőtt teljesen lefékeződik anyagban.

2.4.1 Specifikus energiaveszteség

Egy részecske által az anyagban bejárt pálya egységnyi úthosszán leadott energiát *specifikus energiaveszteségnek* vagy az anyag *fékezőképességének* nevezzük, és $\frac{dE}{dx}$ -el jelöljük. Erre a későbbiekben csak mint energiaveszteség fogok hivatkozni. A teljes energiaveszteség az elektronokkal és az atommagokkal történő ütközésekben elszenvedett energiaveszteségek összege:

$$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{teljes}} = \left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{elektronikus}} + \left[\frac{dE}{dx}\right]_{\text{nukleáris}} \qquad 3. \text{ egyenlet}$$

Míg a nukleáris energiaveszteség kis ion energiáknál és nagy rendszámoknál dominál, addig az elektronikus energiaveszteség a nagy energiák és a kis rendszámok esetében jelentősebb.



9. ábra Protonok elektronikus és nukleáris energiavesztesége amorf szilíciumban, SRIM szimuláció

A könnyű ionok elektronikus energiavesztesége anyagban különböző módokon történik a kis- és a nagyenergiájú tartományokban. A két tartomány közötti határvonal a hidrogén atom legbelső elektronhéján lévő elektron Bohrsebességével becsülhető, ami $v_0 = e^2/\hbar = 2.2 \times 10^6$ m/s. Ez a sebesség ¹H ion esetében 25 keV, ⁴He ion esetében 100 keV energiához tartozik, így a MeV energiájú protonok és héliumionok energiavesztesége a nagyenergiájú tartományban írható le [8].

A nagyenergiájú tartományban, mivel a bombázó ion sebessége nagyobb, mint a céltárgy elektronjainak sebessége az elektronpályákon, ezért az atomok az bombázó ion számára statikusnak tűnnek. Az anyagban a bombázó ion elektronjai lefosztódnak (amennyiben vannak), ezért úgy kezelhető, mint egy teljesen ionizált, *Ze* pozitív töltéssel rendelkező részecske. Mivel egy nagyobb energiájú ion gyorsabban áthalad az elektronfelhőn és kisebb valószínűséggel ütközik elektronokkal, ezért az energiaveszteség nagysága a bombázó ion energiájának növelésével csökken. Fontos, hogy a nagyenergiájú tartományban az energiaveszteség gyakorlatilag független a céltárgy kémiai állapotától. A nagyenergiájú ionok energiaveszteségét a *Bethe-Bloch formula* adja meg:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi \cdot N \cdot z^2 \cdot e^4 \cdot Z}{m_e \cdot v^2} \cdot \left[\ln \frac{2m_e \cdot v^2 \cdot W_{max}}{I^2 \cdot (1 - \beta^2)} - 2\beta^2 - \delta - U \right] 4. \text{ egyenlet}$$

ahol N – az atomok száma a közeg 1 cm³-ében

- Z-az anyagban lévő atomok rendszáma
- z a bombázó részecske töltése
- v bombázó részecske sebessége
- m_e az elektron nyugalmi tömege
- $\beta = v/c$, ahol v a részecske sebessége
- I-a közeg atomjainak átlagos gerjesztési potenciálja

 W_{max} – a részecske által az atomi elektronoknak átadott maximális energia

 δ – sűrűségkorrekció

U-héjkorrekciós tag.

Az egyenlet ebben az alakjában az elektronnál nehezebb töltött részecskékre érvényes. A Bethe-Bloch formula csak két olyan paramétert tartalmaz, amely a bombázó részecskére jellemző, a töltést és a sebességet.

A kisenergiás tartományban az bombázó ion sebessége lassú a belső héjon keringő elektronokéhoz képest, így a céltárgy atomjait az ion már nem statikusnak látja. A bombázó ionról a kisebb sebesség miatt nem fosztódik le minden elektron (amennyiben vannak), így töltése kisebb lehet, mint Ze. A nagyenergiájú tartománnyal ellentétben az energiaveszteség itt nő a bombázó ion energiájának növelésével ($dE/dx \propto \sqrt{E}$), és a céltárgy atomjaival lejátszódó kölcsönhatások és az energiaveszteség sebessége függ a céltárgy kémiai állapotától. Ezeket a folyamatokat nehezebb modellezni, mint a nagyenergiás tartományban végbemenőket. Kisenergiás tartományban a maximális energiaveszteség a $v_1 = v_0 Z_1^{2/3}$ (ahol v_0 a Bohr-sebesség) Thomas-Fermi sebességnél várható, ami protonok esetében körülbelül 25 keV, héliumnál pedig 250 keV energiának felel meg [8].

Ha az ion egy atommaggal történő ütközésben veszít energiát, akkor nukleáris energiaveszteségről beszélünk. Ezekben az ütközésekben a MeV energiájú könnyű ionok nagytöbbsége tipikusan kevés energiát veszít (<10 keV). Előfordulhatnak azonban nagy energiaveszteséggel járó ütközések is, ezek következtében nagyszögű szóródás is bekövetkezhet. A nukleáris energiaveszteség a lassuló ionok pályájának végéhez közel maximális, könnyű ionok esetében körülbelül 100 eV, nehéz ionok esetében ~10 keV.

A részecske teljes energiaveszteségét a mélység függvényében a *Bragg-görbe* ábrázolja. A görbének az ion hatótávolságának végén maximuma van, ezt a maximumhelyet nevezzük *Bragg-csúcsnak*. A Bragg-görbe azért fontos, mert megmutatja az adott ion maximális energiaveszteségét és annak helyét/mélységét az adott közegben.

Egy részecske által bejárt pályája mentén a részecske által a közegnek átadott energia mennyisége a *lineáris energiaátadással* (angolul: *Linear Energy Transfer, LET*) jellemezhető. A lineáris energiaátadás értéke majdnem azonos a fékezőképességgel, a különbség köztük akkor jelentkezik, amikor a

részecske energiaveszteségét jelentős mennyiségű elektromágneses sugárzás keletkezése kíséri, és a keletkezett sugárzás az energiáját nem az adott közegben veszíti el, hanem kilép belőle. Ezt történik, például amikor gyors elektronok anyagban történő fékeződése közben röntgensugárzás keletkezik. A fékezőképesség magában foglalja a részecske összes energiaveszteségét, beleértve a keletkezett röntgensugárzást is, a LET azonban csak az ion pályája mentén elnyelt energiát jelenti. Egy gyors részecske energiaveszteségét főleg elektronokkal történő rugalmas ütközések okozzák. Ha a közegen áthaladó töltött részecske tömege sokkal nagyobb, mint az elektron tömege, akkor az elektronokkal való ütközések során a részecske a kinetikus energiájának csak egy kis részét veszíti el. Ennek következtében kisebb energiával rendelkező δ -sugarak (szekunder elektronok) keletkeznek, mintha egy könnyű töltött részecske (pl. elektron) ütközött volna elektronnal (elektron-elektron ütközésben a kinetikus energia fele is átadódhat). A keletkező kis energiájú δ-sugarak a keletkezési helyükhöz igen közel elnyelődnek. Mivel az elektronnál jelentősen nehezebb töltött részecskék által leadott energia a részecskék pályája mentén koncentrálódik, ezért esetükben a LET és a fékezőképesség közel egyenlő.

2.4.2 lonok hatótávolsága

Amikor egy párhuzamosan haladó részecskékből álló nyaláb behatol az anyagba, a részecskék különböző mélységekben, különböző úthosszak megtétele után állnak meg. A fékeződési folyamat statisztikus jellege miatt a behatolási mélység eloszlása közelítőleg Gauss-eloszlás.

Az ionok hatótávolsága az az átlagos úthossz, amit az ion az anyagban megtesz, mielőtt teljesen lefékeződik. A hatótávolság az energiaveszteségből az alábbi módon határozható meg:

$$R_{i} = \int_{0}^{E_{0}} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE$$
 5. egyenlet

ahol E_0 a beeső ion energiája. Nagyenergiájú ionok esetében az elektronikus energiaveszteség dominál, amit a Bethe-Bloch formula ír le. Ebből megállapítható, hogy a hatótávolság az ion energiájától, töltésétől illetve a közeg elemi összetételétől és sűrűségétől függ.



10. ábra 2 MeV energiájú protonok hatótávolsága amorf szilíciumban, SRIM szimuláció

2.4.3 Szóródás, kiszélesedés

Az anyagba behatoló MeV energiájú ionnyaláb ionjai az energiájukat különböző számú és geometriájú ütközésekben statisztikus módon veszítik el. Ennek következtében a belépő monoenergiás nyaláb adott vastagságú anyagrétegen áthaladva energiát veszít és energiaspektruma kiszélesedik (11. ábra). Ezt a statisztikus folyamatot nevezik *energia kiszélesedésnek (energy straggling)*.



11. ábra Eredetileg 2 MeV-es monoenergiás protonnyaláb energia-kiszélesedése 45 μm amorf szilíciumon való áthaladás után. SRIM szimuláció.

Mivel a különböző energiájú részecskék hatótávolsága az adott anyagban különböző, ezért az energia-kiszélesedés eredményeképpen a különböző energiájú részecskék egy intervallumon belül, különböző mélységekben állnak meg (10. ábra). Ezt a jelenséget hívják *longitudinális szóródásnak (longitudinal straggling)*.

A különböző számú és geometriájú ütközések következtében a beeső párhuzamos nyaláb részecskéi véletlenszerű irányokban és mértékben oldalirányú impulzusra is szert tesznek. Ennek következtében a beeső pontszerű részecskenyaláb oldalirányban kiszélesedik, így az ionok nem a beeső nyaláb tengelyében haladnak, majd állnak meg (12. ábra). Ezt a jelenséget *laterális szóródásnak (lateral straggling)* nevezzük.



12. ábra 2 MeV energiájú protonok és 2 MeV energiájú hélium ionok laterális szóródásának összehasonlítása amorf szilíciumban, SRIM szimuláció

Ezek a szóródási jelenségek csökkentik a MeV ionokat alkalmazó analitikai és megmunkálási technikák mélységi és laterális felbontását.

2.4.4 lonnyomok, roncsolás az anyagban

Amikor egy töltött részecske anyagon halad át és közben energiát veszít, a leadott energia nagy része a közeg atomjainak/molekuláinak gerjesztésére és ionizációjára fordítódik. A részecske pályája mentén keletkezett ionok, elektronok, molekula töredékek, gerjesztett atomok/molekulák által alkotott, tipikusan 1-2 nm sugarú [17] csepp alakú nyomokat *spur*oknak nevezzük [18]. A spurok a pálya mentén egyenletesen oszlanak el, a köztük lévő távolságot a spur keletkezéséhez szükséges energia és az energiaveszteség hányadosa adja meg [19]. Ha például egy spur keletkezéséhez 34 eV energia szükséges és az energiaveszteség mértéke 2 eV/nm, akkor a spurok átlagos távolsága 17 nm. Ha az energiaveszteség elér egy bizonyos értéket, akkor a spurok sűrűsége a részecske pályája mentén annyira megnő, hogy azok átfednek egymással, így folyamatos nyomokat alkotnak. Az ionnyomok úgynevezett *mag*ból *és penumbrá*ból állnak. A mag hengeres alakú, és az elsődleges folyamatokban gerjesztett és ionizált molekulák alkotják. A penumbra a magot körülvevő diffúz terület, amit a δ -sugarak által keltett gerjesztések és ionizáció hoz létre. A nyomok átmérője függ az őket létrehozó ionok energiájától és töltésállapotától. 1 MeV energiájú protonok 10 nm nagyságrendű nyomokat hoznak létre polimerekben [20].

2.4.5 Sugárzás okozta kémiai változások

A polimeren áthaladó gyors ionok kémiai változásokat is idézhetnek elő az anyagban. Az ionok energiavesztesége, illetve a közeg energia abszorpciója nem folytonosan, hanem energia csomagokban történik. A diszkrét energia szintek fontos szerepet játszanak a kémiai reakciókban: például ionizáció során egy elektronnak bizonyos potenciálgátat kell átlépnie, hogy elhagyhassa a pályáját, atomi ütközésekkor szintén egy bizonyos potenciálgát átlépése szükséges az atom kimozdításához és a kötések felszakadásához, és az elektronikus gerjesztés is energiakvantumokban történik. Besugárzás közben, mialatt az ion a pályája mentén távolságegységenként változó mennyiségű energiát veszít, sokféle folyamat lejátszódhat (13. ábra), kialakulhat gerjesztés, ionizáció, kötések szakadhatnak fel, keletkezhet ion- vagy gyökpár, főláncszakadás következhet be, illetve a főláncról oldalláncok szakadhatnak le. Ezen folyamatok termékei kémiai reakciókat válthatnak ki. Az ionizációban



13. ábra Ionbesugárzás hatására lejátszódó tipikus folyamatok

keletkezett elektronokat például befoghatja egy töltéssel rendelkező molekula, vagy egy eleve semleges másik molekula, ami ettől negatív töltésűvé válik. A keletkező pozitív és negatív ionok is részt vehetnek számos kémiai reakcióban, amikben megváltozhat a töltésük és a kémiai állapotuk. A besugárzás során keletkezett szabadgyökök igen aktívak, így számos kémiai reakciót okozhatnak polimerekben. Kiválthatnak például térhálósodást vagy akár depolimerizációt is. A kialakult kémiai változások a polimer tulajdonságainak maradandó megváltozását eredményezhetik. A polimerek besugárzása kapcsán fellépő legfontosabb reakciók azok, amelyek a molekulatömeg tartós megváltozásával járnak. A molekulatömeg csökkenését eredményező reakciókat *láncaprózódásnak*, míg a molekulatömeg növekedését kiváltó reakciókat *térhálósodásnak* nevezik. A láncaprózódás és térhálósodás az anyagban egyszerre is végbemehet, de ebben az esetben az egyik folyamat általában domináns. A polimerek fizikai és kémiai tulajdonságai a láncaprózódás vagy térhálósodás mértékétől függően megváltoznak.

A láncaprózódás gyakorlatilag a molekula főláncának feldarabolódását jelenti, de besugárzás hatására a főláncról oldalláncok vagy egyes atomok, atomcsoportok is leszakadhatnak. A polimer mechanikai tulajdonságai degradálódás hatására romlanak, bizonyos oldószereknek kevésbé tud ellenállni, oldhatósága megnő. Ennek köszönhetően az ilyen polimereket a litográfiában pozitív rezisztként lehet használni.

Térhálósodás akkor történik, ha két szabad gyök rekombinációja révén szomszédos molekulaláncok egyesülnek (14. ábra).



14. ábra Egy példa molekulák gyökpárral történő térhálósodására

Ezáltal összefüggő térhálós szerkezet alakul ki, aminek a tulajdonságai eltérnek a kiindulási polimerétől. A térhálósodott polimer olvadáspontja magasabb, lassabban megy végbe benne diffúzió, a keménysége nagyobb, kopásállóbb. A polimer oldhatósága különféle oldószerekben nagyságrendekkel csökkenhet, ezért a térhálósodó polimerek a litográfiában negatív rezisztként használhatóak.

A láncszakadások és a térhálósodás mellett besugárzáskor mindig bekövetkezik gázképződés is. A képződött gáz anyagi minősége és

mennyisége függ a polimer típusától, sugárzás minőségétől, a közölt dózistól és a hőmérséklettől. Szénhidrogén alapú polimerek esetében a leggyakoribb termék a hidrogén.

3. fejezet

FELHASZNÁLT TECHNIKÁK, MÉRÉSI MÓDSZEREK

3.1 Mintapreparálás

A mintapreparálásokat az Atomki Ionnyaláb-fizikai Osztályán végeztem. Ehhez egy pormentes szobát rendeztem be, melyben a minták előállításához és vizsgálatához szükséges berendezések együtt megtalálhatóak. A szobában szűrt-levegő befújás működik, ezáltal a pormentes szoba levegője tízszer tisztább a labor levegőjéhez képest, a szálló por mennyisége tízszer kevesebb. Ezt a laborban és a pormentes szobában vett aeroszol minták PIXE analízise megerősíti. A szoba tisztasági minősítéssel nem rendelkezik.

A munkám során a vékony minták elkészítéséhez egy Cammax Precima spin coatert használtam, amely fordulatszáma 880 és 9000 között változtatható. A "spin-coat technikával létrehozott" kifejezésnek nincs egységesen elfogadott magyar megfelelője, forgótárcsázásnak, pörgetésnek, forgatásos felületkezelésnek, pörgetéses felületbevonásnak, stb. nevezik, a dolgozatban én a gyakorlatban használt, és az angolból átvett kifejezéssel "spin-coatolás"-ként fogok rá hivatkozni. A minták tisztításához és a vékony polimer-fóliák előállításához egy 100 W kimenő teljesítményű, termosztátos, 42 kHz-es, Cole-Parmer gyártmányú ultrahangos tisztítót alkalmaztam. Polimer minták hőkezeléséhez illetve számos egyéb folyamat során egy digitális hőmérsékletszabályozóval felszerelt Velp gyártmányú Arex típusú fűthető mágneses keverőt használtam. A minták optikai vizsgálatát egy digitális fényképezővel felszerelt Zeiss Axio Imager mikroszkóppal végeztem ún. "bright field" (BF), "advenced dark field" (ADF), totális interferencia kontraszt (TIC), és cirkuláris differenciális interferencia kontraszt (C-DIC) módokban.

3.2 Besugárzások

Doktori munkám során a besugárzások elkészítéséhez az Atomki 5 MVos Van de Graaff típusú gyorsítóját használtam. A gyorsító energiastabilitása 992 keV proton energiánál \pm 1 keV, 1416 keV energiánál szintén \pm 1 keV.



15. ábra Az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójának nyalábcsatornái

A nagy átmérőjű homogén nyalábfoltot igénylő besugárzásokat a makro-PIXE kamrában, a bal-45°-os nyalábcsatornán végeztem [21]. Itt a részecskenyaláb egy réspáron, szórófólián és kollimátor-rendszeren keresztül jut a kamrába, ahol a mintára esik. Az előállított nyalábfolt kör alakú, 5 mm átmérőjű, laterálisan homogén.



A kamrában a minta a nyalábra merőlegesen helyezkedik el, a mintából kilépő röntgensugárzást a nyalábirányhoz képest 135°-ban elhelyezett Canberra Si(Li) detektorral mérjük. A kamrában az áramerősség értéke ~0.1 nA és 150 nA között változtatható. Az árammérést a mintán és az ezekkel galvanikusan összekötött teljes kamrán valósítjuk meg. Ez utóbbira azért van lehetőség, mert a kamra a nyalábcsatornától elektromosan szigetelt, ezért önmaga is Faraday-kalitkaként működik. Mivel a mintából kilépő szekunder elektronok nem tudják elhagyni a szigetelt kamrát, ezért ezzel a módszerrel pontos árammérés valósítható meg.

A töltött részecskékkel történő besugárzás következtében a szigetelő anyagú céltárgyak elektromosan feltöltődhetnek, ami a röntgenháttér megnövekedéséhez, illetve mintán belül bekövetkező kisülések keletkezéséhez vezethet. A feltöltődés a mintával szemben elhelyezett szénszálas elektronforrással csökkenthető, megakadályozható [22].

A kamrában létrehozható vákuum néhányszor 10⁻⁷ mBar (10⁻⁵ Pa).

Azokat a besugárzásokat, amelyekhez fókuszált ionnyaláb használata volt szükséges a 0°-os nyalábcsatornára telepített pásztázó ionmikroszondán végeztem [23]. Ezen a nyalábcsatornán a tárgyrésen és egy kollimátoron áthaladó részecskenyalábot három darab elektromágneses kvadrupól lencse (Oxford-triplett) fókuszálja megfelelő méretűre. A nyalábfolt mérete tipikusan $1.5 \times 1.5 \mu$ m, de kis áramok esetében a 0.8μ m $\times 0.8 \mu$ m-es nyalábméret is elérhető. Az ionnyaláb a kamrában elektromágneses tekercsek segítségével egy maximálisan 2,5 mm $\times 2,5$ mm-es területen belül tetszőleges pálya mentén pásztázható. A pásztázást az Ionscan program [24] segítségével, egy NI 6711 típusú I/O kártyán keresztül számítógép vezérli. A minta pozicionálását egy VG gyártmányú HPT típusú [25] 5-tengelyű goniomérterrel végezzük, a mozgatás pontossága a három egymásra merőleges transzlációs tengely mentén 2,5 μ m, a két tengely körüli elforgatás 0,01 fok pontossággal valósítható meg.

A kamrában az áramerősség széles határok között változtatható. Kis áramú technikákhoz (pl. STIM) a tipikus áramerősség 100-2000 proton másodpercenként (~10⁻⁵ pA), nagyáramú technikák esetén (PIXE, RBS, PIGE) 10 – 1000 pA áramerősség használható. Az árammérés lehetséges a minta mögött elhelyezett Faraday kalitkán, vagy mivel a mintatartó a kamrától elektromosan szigetelt, ezért a mintatartón vagy a minta felületén is. Ez utóbbi esetben figyelembe kell venni, hogy a szekunder elektronok keletkezése miatt a mért áramérték nagyobb a beeső nyaláb valós áramánál.



17. ábra A pásztázó ionmikroszonda felépítése

A nyalábméret meghatározása visszaszórt részecskék segítségével történik. A visszaszórt részecskék detektálásához nagyfelületű PIN diódákból álló detektormátrixot használtam, amit minden esetben a nyalábirányhoz képest 150 fokban helyeztem el. A nyalábméret meghatározást az OM-DAQ [26] program segítségével végeztem.



18. ábra A pásztázó ionmikroszonda kamrája

A besugárzások pontos pozícionálása a minta felületén két kamera segítségével történik. Az egyik egy széles látószögű, nagy mélységélességű kamera, amelyet minden esetben a minta elé, a nyalábhoz képest 45°-ban helyeztem el. Ez segíti a különböző minták közötti, illetve az egyes minták felületén történő durva tájékozódást. A másik pozícionálásra szolgáló eszköz egy CCD-kamerához csatolt nagy átfogású, kis mélységélességű optikai zoom mikroszkóp, ami minden esetben a minta mögött, pontosan a nyalábtengelyben foglalt helyet. Ennek segítségével a besugárzás helye a minta felületén néhány mikronos pontossággal beállítható, illetve a minták felülete a nyaláb fókuszsíkjába pozícionálható.

A kamrában elérhető vákuum értéke néhányszor 10⁻⁷ mBar (10⁻⁵ Pa).

3.3 Ellipszometria

Ha egy mintára fénysugarat ejtünk, a fénysugár polarizációs állapota a visszaverődést követően megváltozik a beeső sugáréhoz képest. Az ellipszometria ennek a polarizációs állapot változásnak a mérésén alapuló nagypontosságú optikai technika, amellyel anyagok felszínének illetve vékony rétegek optikai tulajdonságai vizsgálhatók. A méréseket leggyakrabban reflexiós módban végzik, de lehetséges transzmissziós elrendezés is. Ha a polarizáció változását egyszerre több hullámhosszon vizsgáljuk, *spektroszkópiai ellipszometriáról* beszélünk.

A fény transzverzális elektromágneses hullám. A beeső és reflektálódott (vagy transzmittálódott) hullám polarizációs állapota a terjedési irányra merőleges s és p komponensekkel jellemezhető, az E térerősség p komponense a beesési síkban, az s komponense pedig arra merőlegesen oszcillál. A beeső és visszavert fénysugár között a Fresnel-féle komplex reflexiós együtthatók teremtenek kapcsolatot (6., 7. egyenlet).

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}$$
 6. egyenlet $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}$ 7. egyenlet

ahol az r index a reflektált, az i index pedig a beeső hullámra utal. Ha egy felületre lineárisan polarizált fénysugár esik, a visszaverődés során az s és pkomponens amplitúdója és fázisa különböző mértékben változik meg, így a visszavert hullám elliptikusan poláros lesz. A polarizáció megváltozása a Fresnel-együtthatók hányadosával határozható meg:

$$\rho = \frac{r_{\rm p}}{r_{\rm s}} = \frac{|r_{\rm p}|}{|r_{\rm s}|} \exp(i(\delta_{\rm p} - \delta_{\rm s}))$$
8. egyenlet

ahol ρ a komplex reflexiós együttható, vagy reflektancia, $|\mathbf{r}|$ a beeső és a visszavert fény térerősségének amplitúdó-aránya, δ pedig a visszaverődéskor bekövetkező fáziseltolódást adja meg ($\delta = \delta_{refl} - \delta_{bees\delta}$). Az ellipszometria a rendszer ρ komplex reflexiós együtthatóját méri, amit Ψ -vel és Δ -val jellemeznek. Ψ és Δ ellipszometriai szögek, Ψ tangense a reflexió során a térerősség amplitúdó változásainak arányát adja (9. egyenlet), Δ pedig a reflektált fény *s* és *p* komponensének fáziskülönbsége (10. egyenlet).

$$\tan \Psi = \frac{|\mathbf{r}_{p}|}{|\mathbf{r}_{s}|}$$
 9. egyenlet $\Delta = \delta_{p} - \delta_{s}$ 10. egyenlet

Ezek felhasználásával kapjuk az ellipszometria alapegyenletét:

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta)$$
 11. egyenlet

Az ellipszometria indirekt módszer, azaz a mért paraméterek nem analitikus formában tartalmazzák a mintát jellemző állandókat. Így például a törésmutató és az extinkciós együttható közvetlen meghatározása csak a legegyszerűbb esetekben lehetséges, amikor a minta végtelenül vastag, homogén és izotróp. Minden más esetben azonban modellszámításokat kell végezni, amely során létre kell hozni a minta egy kezdeti réteg-modelljét, és a modell paramétereit – törésmutatókat, rétegvastagságokat, érdességet, stb. úgy kell módosítani, hogy a modellből számolt ellipszometriai szögek a lehető legjobban megközelítsék a mérésből származó adatokat.

A minta jellemzésére gyakran az $\langle n \rangle$ pszeudo törésmutatót és a $\langle k \rangle$ pszeudo extinkciós együtthatót használjuk. Ezek annak a tömbi, homogén anyagnak a törésmutatója és extinkciós együtthatója, amelyen ugyanazokat a Ψ és Δ értékeket mérnénk, mint az adott mintán. Az $\langle n \rangle$ és $\langle k \rangle$ értékek a Ψ -ből és Δ -ból a Fresnel egyenletek segítségével határozhatók meg, és a fenti meghatározás értelmében tömbi, homogén anyag esetében azonosak a valódi törésmutató és extinkciós együttható értékekkel.

Spektroszkópiai ellipszometria esetében a törésmutató hullámhosszfüggését különböző parametrikus modellekkel, modell-függvényekkel írjuk le, vagy használhatunk az irodalomban fellelhető törésmutató–hullámhossz táblázatokat is. Dielektrikumok esetében jól használható az egyik egyszerű, empirikus törésmutató–hullámhossz függést leíró formula, a Cauchy-formula:

$$\mathbf{n}(\lambda) = \mathbf{A} + \frac{\mathbf{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathbf{C}}{\lambda^4} + \dots \qquad 12. \text{ egyenlet}$$
ahol *A*, *B* és *C* illesztési paraméterek. Mivel a Cauchy-formulás illesztésnél négy illesztési paraméterünk (*A*, *B*, *C* és a rétegvastagság) és csak két független mért paraméterünk (Ψ és Δ) van, ezért az ismert paraméterek számát növelendő a mérést meg kell ismételni több különböző beesési szögnél. Ezt azért tehetjük meg, mert a törésmutató nem, de Ψ és Δ függ a beesési szögtől.

Az ellipszometriában a különböző típusú minták különböző modellek használatát követelhetik meg. A fent említett Cauchy-modell leginkább dielektrikumok jellemzésére alkalmas. Amorf anyagok leírására használható pl. a Tauc-Lorentz [27], míg felületi érdesség és porozitás vizsgálatára pl. az effektív közeg közelítés modell [28].

Számos ellipszométer típus létezik, itt az általam használt ellipszométer elrendezésén keresztül mutatom be az ellipszométerek működésének alapjait (19. ábra). A forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométer esetében széles spektrumú, általában fehér fényforrás fénye egy polarizátoron áthaladva meghatározott polarizációs állapotba kerül, ezt követően pedig egy kompenzátoron keresztül α szög alatt a minta felületére érkezik. A kompenzátor forgatásával különböző polarizációs állapotú nyalábok esnek a minta reflektáló felszínére. Az innen α szögben visszaverődő, immár elliptikusan poláros fény áthalad egy analizátoron - ami lényegében egy másik polarizátor - majd egy alkalmas detektorra esik. A fény polarizáltsága több hullámhosszon is mérhető a fényútba helyezett diszperzív elem segítségével, ami lehet például transzmissziós vagy reflexiós rács. A spektrálisan bontott nyaláb gyors detektálását CCD kamerával valósítják meg.



19. ábra A forgó kompenzátoros ellipszométer vázlatos felépítése

Az ellipszometriai módszer előnye, hogy mivel a vizsgálatokhoz kis energiájú fénynyalábot használunk, ezért segítségével érintés és roncsolásmentes mérés valósítható meg. Az, hogy a technika a mintáról visszaverődött fény polarizációjának megváltozását vizsgálja, azt eredményezi, hogy relatíve érzéketlen a diffrakcióra és a fényintenzitás fluktuációira. A pontos méréshez nincs szükség továbbá referencia fénysugárra és referencia mintára sem, sőt, a reflektált fény abszolút intenzitásának ismerete sem szükséges. Az ellipszometriáról a fentieknél részletesebben a [29, 30] forrás számol be.

A doktori munkám során elkészített minták optikai paramétereinek meghatározására az ellipszometria technika ideális választás volt, ezért a szükséges optikai vizsgálatok elvégzéséhez ezt a módszert választottam. Az ellipszometriai méréseket a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén Dr. Budai Judit, Dr. Tóth Zsolt és Pápa Zsuzsanna segítségével egy forgó kompenzátoros Woollam M2000F ellipszométerrel végeztük 250-1000 nm-es hullámhossz tartományban 476 különböző hullámhosszon. Az illesztési folyamat és a modellezés a Wollam ellipszométerekhez kifejlesztett WVASE programmal [31] történt.

3.4 Infraspektrometria

hogy a molekulák rezgéseinek frekvenciája Az а tény. az elektromágneses sugárzás infravörös tartományába esik, lehetővé teszi a molekulák különböző forgásainak, rezgéseinek infravörös fénnyel történő gerjesztését, miközben a molekulák, funkciós csoportok rezgéseire/forgásaira frekvenciákon abszorpció iellemző egyedi történik. Az infravörös spektrometria az anyagok IR abszorpciós színképének elemzésén alapuló, kémiai vizsgálatra és vegyületek szerkezetének meghatározásra alkalmas rezgési spektroszkópiai módszer. A rotációs spektroszkópiára a távoli infravörös, a rotációs-vibrációs rezgések gerjesztésére a közép infravörös, míg harmonikus rezgések vizsgálatára a közeli infravörös tartomány а legalkalmasabb.

Az egymással kötésben lévő és egyensúlyi helyzetük körül oszcilláló atomok, atomcsoportok, ionok mozgása transzlációs, rotációs és rezgési szabadsági fokokkal jellemezhető. Egy N atomos molekula minden egyes atomja a tér 3 irányába mozdulhat el, ezért a szabadsági fokok száma 3N. Egy molekulának 3 rotációs és 3 transzlációs (összesen 6) szabadsági foka van, így a rezgési szabadsági fokok száma 3N-6. Lineáris molekulák esetében azonban a molekula hossztengelye körüli forgás indifferens, ezért esetükben csak 3N-5 szabadsági fokról beszélhetünk. Szilárd testeknél csak a vibrációs rezgéseket vizsgáljuk, mivel a transzláció és a rotáció energiája elhanyagolható. Kristályok esetében, a rácsában fennálló szimmetria következtében az atomok mozgásai nem függetlenek egymástól, az elemi rezgések az egész kristályrácsra kiterjednek. A rezgések száma ekkor 3N-3, ahol N a primitív elemi cellában található atomok száma.

A molekulák méretétől függetlenül a molekulák rezgései mindig felbonthatók egymástól független elemi összetevőkre, úgynevezett *normálrezgésekre*. Minden normálrezgésnek egyedi *v* frekvenciája van, ami klasszikus közelítésben az alábbi módon határozható meg:

$$v = \frac{1}{2}\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
 13. egyenlet

ahol *k* a kötés erőssége, μ az oszcilláló atomok redukált tömege ($\mu = m_1 \cdot m_2/(m_1 + m_2)$). Külső gerjesztés során felvett energia hatására csak a rezgés amplitúdója változik, a frekvenciája állandó marad.

A normálrezgések fajtájuk és szimmetriájuk szerint különböző típusúak lehetnek:

 a kötéshossz változásával járó rezgés neve vegyértékrezgés vagy kötésnyúlás, ennek során a kötésszög állandó marad

 ha a kötésszög oszcillál, és a kötéshossz nem változik, akkor deformációs rezgésről beszélünk. Ezen belül a kötésszög változásának módjától függően megkülönböztetünk ollózó, kaszáló, bólogató és torziós rezgéseket.

Három vagy annál több atomos molekulák rezgésekor, ha az atomcsoport szimmetriája megmarad a rezgés során, akkor *szimmetrikus*, ha változik, *aszimmetrikus* rezgésről beszélünk.

Az infraspektrumok értékelésekor a molekulákban lévő kötések, csoportok a rájuk jellemző elnyelési sávok alapján azonosíthatóak. Azonosításhoz a minta spektrumát gyakran egy referencia minta spektrumával hasonlítjuk össze. Ha nem áll rendelkezésre referencia minta, de tudunk valamit a minta összetételéről, ismerjük a jellemző atomcsoportokat, kötéseket, akkor ezeket a spektrumban beazonosíthatjuk. Ha a minta összetételéről nincs információnk, akkor a spektrumban a nagy intenzitású csúcsok felől a kisebb intenzitásúak felé haladva sorban azonosítjuk a hozzájuk rendelhető kötéseket, csoportokat.

Az infravörös spektrométereknek két fő típusát különböztetjük meg, a *diszperzív* és a *Fourier-transzformációs infravörös (FTIR)* spektrométereket. Munkám során FTIR-t használtam, ezért az alábbiakban ezt fogom röviden ismertetni. Az FTIR berendezés alapja egy Michelson interferométer, amely egy, a műszer teljes frekvenciatartományát lefedő infravörös fényforrás fényét két sugárra bontja. Az egyik sugár egy álló, a másik pedig egy mozgó tükörről verődik vissza. Ez a fény először egy kollimátorlencsén halad keresztül, majd innen a párhuzamosított fénynyaláb egy féligáteresztő tükörre esik. Innen a

fény egy része egy rögzített tükörre visszaverődik, míg a másik része a féligáteresztő tükrön áthaladva egy mozgatható tükörre jut. A két reflektált nyaláb a fényosztó tükrön találkozva interferál egymással, ezért az eredeti sugárzás frekvencia összetétele megváltozik. Ezt a sugárzást ejtjük a mintára, ahonnan az transzmisszió vagy reflexió után egy detektorba jut, ahol jelet, ún. interferogramot hoz létre. A minta infravörös spektruma ennek a jelnek a Fourier-transzformáltjaként áll elő, innen származik a módszer elnevezése. Az FTIR spektrométerek előnye, hogy gyors és roncsolásmentes mérés valósítható meg kis anyagmennyiségeken. A módszer hullámhossz pontossága nagy és egyszerre minden frekvencia detektálható.

A transzmissziós mérési módszer alternatívája az *ATR* (*Attenuated Total Reflectance*) technika, amely során a mintát egy nagy törésmutatójú kristályra szorítjuk. A kristályba belépő IR fénysugár teljes visszaverődéssel visszaverődik a kristály-minta határfelületről, majd továbbhaladva a kristály aljáról is, ahonnan újból a kristály-minta határfelületre reflektálódik. Ez a visszaverődés többször megtörténik a kristályon belül, a visszaverődések száma a kristály hosszától, vastagságától és a fény kristályba való belépési szögétől függ. Az IR fény minden visszaverődés során kis mélységben (kb. 0,2-2 µm) behatol a mintába, és az anyagi minőségétől függően a fény egy részét elnyeli. Így egy karakterisztikus abszorpciós spektrum jön létre. A fény behatolási mélysége (d) a mintába az alábbi módon függ a hullámhossztól (λ), a kristály törésmutatójától (n_c) és a nyaláb beesési szögétől (θ):

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_{c} (\sin^{2} \theta - n_{mc}^{2})^{1/2}}$$
 14. egyenlet

ahol nmc a minta és az ATR kristály törésmutatóinak a hányadosa.

A Universal-ATR (UATR) egy sokoldalú ATR tartozék. Különlegessége az összetett szerkezetű DiCompTM kristály, ami egy cink-szelenid fókuszáló elemből és gyémánt lapból épül fel (20. ábra).

Az ATR technika olyan minták esetében jól alkalmazható, amelyek túl átlátszatlanok vagy túl vastagok a standard transzmissziós technikák számára. Használható folyékony, félkemény vagy rugalmas anyagok (pl. gumi, műanyagok) felszínének a vizsgálatára is, így kiválóan alkalmas volt a munkám során elkészített különböző típusú minták analízisére.

Az infravörös spektrometria fentieknél részletesebb ismertetése például a [32, 33] forrásokban található.



20. ábra Az UATR sematikus rajza

A dolgozatban található ATR-FTIR és transzmissziós méréseket a Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén Szikra Dezsővel közösen készítettem egy Perkin-Elmer gyártmányú Spectrum One típusú Fourier-transzformációs infravörös spektrométeren 650–4000 cm⁻¹ spektrális tartományban. A detektáló elem egy 4 cm⁻¹ felbontású DTGS detektor volt. Az adatok kiértékelésére a Spectrum ES 5.0 szoftvert használtuk. Az ATR méréseknél a mintát az UATR mérőfejhez szorító erő minden esetben egyforma volt.

3.5 Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia egy rugalmatlan fényszóráson alapuló rezgési spektroszkópiai technika, anyagvizsgálati módszer, amely információt nyújt az anyagszerkezet dinamikus változásairól, a minta kémiai állapotáról. A módszer a fény rugalmatlan szóródásán, a Raman-effektuson alapul. A monokromatikus fényforrás fénye kölcsönhatásba lép a molekulák rezgéseivel vagy a rendszer más gerjesztett állapotaival, aminek következtében a foton energiája megváltozik. A változás mértéke jellemző az anyag vibrációs átmeneteire. A Raman-spektroszkópia az IR-rel ellentétben szóródáson alapuló spektroszkópiai módszer. A rugalmatlan fényszórás, (Raman szórás) valószínűsége a rugalmas szóráshoz (Rayleigh szórás) képest nagyon kicsi, azonban a Raman-spektroszkópiában a kettő szétválasztása nélkülözhetetlen.

Ha a vizsgált anyagban az atomok egy elemi rezgése során a kötés polarizálhatósága változik, a rezgést *Raman-aktívnak* nevezzük. A vizsgált anyag Raman-spektrumában ezek a Raman-aktív rezgések figyelhetők meg. A Raman-aktivitás mértékét az elemi rezgésben részt vevő atomok minősége és elrendeződése, illetve a rezgések szimmetriája határozza meg. Mivel minden anyag szerkezete, atomi elrendeződése egyedi, ezért a Raman-spektruma is egy bizonyos energia tartományban kizárólag rá jellemző.

Attól függően, hogy a szórt foton energiája a gerjesztő foton energiájától kisebb vagy nagyobb, megkülönböztetünk *Stokes* és *anti-Stokes* Raman szórásokat. A szóródott fotonok energiája mindkét esetben pontosan ugyanannyival tér el a gerjesztő energiától negatív, illetve pozitív irányban, tehát a két oldal spektroszkópiai szempontból egyenértékű információt tartalmaz. A Stokes oldal intenzitása azonban sokkal nagyobb, mint az anti-Stokes oldalé, ezért a gyakorlatban általában elegendő a Stokes oldalt mérni.

Egy anyag Raman-spektruma a szórt fénynek a gerjesztő fény energiájához képest bekövetkező Raman-eltolódását jeleníti meg relatív skálán. A skála nulla pontja a gerjesztő energia, a pozitív értékek a Stokes-eltolódás oldalán, a csökkenő szórt energia irányában találhatók. A Raman-eltolódást hullámszámban adjuk meg, amely mértékegysége a Δcm^{-1} .

A Raman- és az infravörös-spektroszkópiát összehasonlítva elmondható, hogy mindkettő rezgési spektroszkópiai módszer, a molekulák rezgései révén ugyanarról a fizikai folyamatról szolgáltatnak információt. A két technika jól kiegészíti egymást, ez a működésük alapjául szolgáló effektusok különböző természetének köszönhető. A Raman-technika rugalmatlan fényszóródáson alapul, ami a molekulák *indukált* dipólus momentumának rezgés közbeni megváltozásának a következménye. Az IR viszont a molekulák *permanens* és/vagy rezgésben megjelenő dipólus momentuma révén bekövetkező infravörös abszorpción alapul. A két technika együttes használatával anyagok, molekulák olyan rezgési átmenetei is vizsgálhatóak, amelyek a kölcsönös kizárás szabálya alapján Ramanban tiltottak de IR-ben engedélyezettek, illetve fordítva.

A legelterjedtebb Raman-spektrométerek diszperziós elven működnek, ezek fő elemei a gerjesztő fényforrás, fényterelő elemek, lézervonalszűrők, diszperziós elem és a detektor. A Raman-effektus fontos tulajdonsága, hogy bizonyos határok között bármilyen gerjesztő energia hatására bekövetkezik, ezért a gerjesztő fényforrásként a távoli UV tartománytól kezdve a láthatón keresztül a közeli IR tartományig bármilyen hullámhosszú fény használható. A lézerek előnyös tulajdonságai miatt a Raman technikában ma már kizárólag lézer fényforrásokat alkalmaznak. A fény továbbítása a fényforrás és a detektor között tükrök és üvegszálak segítségével valósulhat meg. A fényútba helyezett lézervonalszűrő elválasztja a rugalmasan szóródott lézerfényt a Raman-szórást szenvedett fénytől. Ezek általában olyan holografikus szűrők, amelyek egy adott, nagyon szűk hullámhossztartományban erősen tükrözőek, de a rugalmatlanul szórt, kissé megváltozott frekvenciájú fényre nézve átlátszóak. Az átjutott fénynyaláb egy diszperziós elemre (általában optikai vonalrácsra) jut, ami azt spektrálisan felbontja, a felbontott fényt egy CCD detektor rögzíti.

A Raman készülékeknek általában része egy konfokális fénymikroszkóp, amely optikai tengelyébe vezetve a gerjesztő fényt, az a minta felületén vagy az alatt mikrométeres nagyságrendű folttá fókuszálható. A mintáról szóródott fényt a mikroszkóp objektívje gyűjti össze, ezáltal jól kizárható a környezetből származó fény és javul a jel-begyűjtés hatásfoka. Ha a berendezés fel van szerelve egy kéttengelyű mintamozgatóval, akkor a fókuszált nyalábbal mikrométeres felbontású, kétdimenziós Raman-térképek készíthetőek. Ha a minták mozgatása lehetséges a harmadik, felületre merőleges tengely mentén is, és a minta átlátszó, akkor a konfokalitásnak köszönhetően jó minőségű 3D térképek is előállíthatóak.



21. ábra Raman spektrométer vázlatos felépítése [34]

Az Raman spektrometria bemutatása az alábbi források alapján készült, melyek a módszert sokkal részletesebben tárgyalják [35, 36, 37].

A dolgozatban található Raman-spektroszkópiai méréseket a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Nanotechnológiai Intézetében Váczi Tamás végezte egy NT-MDT gyártmányú Ntegra Spectra típusú, diszperzív, konfokális, Olympus IX71 típusú mikroszkóppal egybeépített Ramanspektrométeren. A gerjesztő forrás a rendelkezésre álló három közül (473, 514 és 633 nm) a 473 nm-es hullámhosszon működő Nd:YAG lézer volt, melynek a kimenő teljesítménye 2 mW-ra volt redukálva. A lézerfény fókuszálása és a Raman-szórt fény begyűjtése egy 100×-os objektívvel történt. A konfokális diafragmák mérete a pontméréseknél 25 μ m, a vonalméréseknél 100 μ m volt, ami előbbi esetben 4 cm⁻¹, utóbbi esetben pedig 8-9 cm⁻¹ spektrális felbontást eredményezett. A fény felbontását egy 600 mm⁻¹ vonalsűrűségű rács végezte, a detektáló elem egy termoelektromosan hűtött CCD volt. A berendezés hitelesítése a lézerfény polisztirol standardon történő rugalmas szórásával történt, a spektrális pontosság jobb, mint 1 cm⁻¹.

A minta pozicionálása piezoelektromos mozgatással valósult meg, az objektív fókuszálását külön piezoelektromos foglalat végezte.

4. fejezet

PMMA

A poli(metil-metakrilát) (PMMA), vagy ismertebb nevén plexiüveg, kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkező víztiszta polimer. Molekulaszerkezete a 22. ábrán látható.



22. ábra PMMA molekulaszerkezete

A PMMA fényáteresztő képessége igen jó, a látható fény 92%-át átengedi (3 mm vastagság mellett) [38], a közeli IR tartományban 2200 nm hullámhosszig átlátszó. Híg savakkal, lúgokkal, olajokkal, zsírokkal szemben ellenálló. Alkoholban és szénhidrogénekben nem, aromás oldószerekben viszont oldódik [39]. A PMMA amorf szerkezetű, hőre lágyuló polimer, melegen jól alakítható, olvadáspontja ~160 °C. Felületi keménysége alacsony, könnyen karcolódik.

Alacsony proton-fluensekkel végzett besugárzás hatására pozitív rezisztként viselkedik [40], a molekulatömeg csökken, szerkezete degradálódik, de nagyobb fluensek esetén negatív rezisztként viselkedik, térhálósodás figyelhető meg [41]. A PMMA sugárzás érzékenységéért az akrilát és metil csoportot tartalmazó, főláncbeli szénatom a felelős [42]. A láncszakadások szempontjából a néhány keV/µm kritikus LET érték, az ettől kisebb energiaveszteségek mellett láncszakadások valószínűsége állandó, de a LET növekedésével a valószínűségük csökken [43]. A polimer lánc töredezésekor funkciós csoportok szakadnak le a főláncról, az aprózódás során

gáznemű termékek is keletkeznek, például H_2 , CO, CO₂, CH₄ [44]. A besugárzás helyén az anyag besüllyed, kompaktálódás történik [45].



+ H, CO, CO₂, CH₃, CH₂O

23. ábra PMMA makromolekula lebomlása ionizáló sugárzás hatására

Mivel a különböző litográfiás technikákkal a PMMA-ban elérhető felbontás jobb, mint 20 nm [46], és a létrehozott struktúrák nedves kémiai eljárással történő előhívása során a megduzzadás elhanyagolható [47], ezért a PMMA kedvelt rezisztanyag az elektron-[48][49], ion-[50], és röntgen-litográfiában [51].

Ismertsége, elterjedtsége valamint az anyaggal kapcsolatban felmerülő néhány releváns kérdés megválaszolása miatt doktori dolgozatomban részletesen foglalkozom a poli(metil-metakrilát)-ban proton-besugárzás hatására kialakuló változásokkal.

4.1 A törésmutató változás mélységfüggésének vizsgálata

A protonnyalábos mikromegmunkálás lehetőséget biztosít a gyorsított protonnyaláb minta felületén, tetszőleges pálya mentén történő pásztázására. Az anyagban ezáltal egy megadott mintázat szerint a hely függvényében hozhatók létre fizikai és kémiai változások. A besugárzással módosítható paraméterek egyike a törésmutató, amit megfelelő mintázat szerint kialakítva a PMMA-ban optikai eszközök, például hullámvezetők hozhatók létre. A hullámvezetők kulcsszerepet játszanak az optikai kommunikáció területén az optikai kapcsolókban, optikai csatolásokban, interferométerekben, stb.

Korábbi vizsgálatok megmutatták, hogy a PMMA törésmutatója ionokkal történő besugárzás hatására nő [52], illetve, hogy az ionok mélység szerint változó energia leadását kihasználva (lásd 2.4. fejezet) a felszín alatt akár eltemetett hullámvezető is kialakítható [53, 54].



24. ábra 2.0 MeV energiájú protonokkal PMMA-ban létrehozott eltemetett hullámvezető keresztmetszeti képe (a) DIC módban készült optikai felvételen, fény becsatolása nélkül (b) normál optikai módú felvételen, 632 nm hullámhosszú HeNe gázlézer fényének becsatolásakor [53].

Habár a hullámvezetőket létrehozták és a működőképességüket bebizonyították, a PBW esetében tipikus 2 MeV energiával létrehozott hullámvezetők törésmutató változásának mélységfüggését eddig senki nem vizsgálta.

A 2 MeV energiájú protonok által PMMA-ban létrehozott mélységi törésmutató profil vizsgálatához különböző minta-előkészítési és mérési módokat használtunk. Az első kísérleteket Michelson illetve Rayleigh interferométerrel végeztem a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizika Tanszékén, de ezek a módszerek a minták pozícionálhatósága, az érzékenység vagy más technikai problémák miatt nem voltak célravezetők. Ezeknél a transzmissziós elven működő módszereknél probléma volt továbbá, hogy a felület közelében a néhányszor tíz mikrométer vastag rétegben kialakult változás a vastag, mögöttes hordozó réteg törésmutató értékével kiátlagolódik. Emiatt ezekkel a technikákkal csak a minta teljes keresztmetszetének átlag törésmutató értékéről nyerhető információ, a mélységi törésmutató profil vizsgálatához más módszer alkalmazására volt szükség. A minták felszín-közeli törésmutató változásainak vizsgálatára a spektroszkópiai ellipszometria ideálisnak bizonyult, ezért az alább ismertetett mérések elvégzéséhez ezt választottam.

Az anyagban adott mélységben kialakult törésmutató változás szoros összefüggésben áll a protonok által az adott mélységben a közegnek átadott energiával (LET) [55]. Mivel az ellipszometria felszíni mérések elvégzésére alkalmas technika, ezért a minta vizsgálni kívánt mélységét a felszínre kellett hozni. Ennek több módja is lehetséges. A legkézenfekvőbb megoldás az lett volna, hogy egy 2 MeV energiával besugárzott mintából a minta felszínével párhuzamosan mikrotómmal vékony rétegeket vágunk le, így felszínre kerülnek a mélyebb rétegek, amelyeken a mérést el lehet végezni. Ennél a módszernél azonban problémát okozott volna, hogy a minta besugárzás hatására történő kilágyulása következtében a vágott felületek egyforma minőségét a különböző mélységekben nem lehetett volna biztosítani, az ellipszometria pedig érzékeny a felület minőségére, érdességére. Másik módszer az lehetett volna, hogy az utólagos vágás elkerülése érdekében a minta elé különböző vastagságú PMMA fóliát vagy fóliákat teszünk, és besugárzás után azokat eltávolítva a mérés elvégezhető. A különböző vastagságú PMMA abszorbens fóliákkal a minták felszínén különböző energiaveszteséget lehet létrehozni, ez azonban a beeső protonok energiájának, azaz a nyalábenergia változtatásával is elérhető. A besugárzások elvégzéséhez ez utóbbi a módszert választottam.

A monoenergiás besugárzó nyaláb energiaspektruma az anyag felső rétegein áthaladva kiszélesedik. Azért, hogy a minta felszínét ne monoenergiás nyaláb érje, a megfelelő energia-kiszélesedés megvalósítása, azaz a valós körülmények minél jobb közelítése végett a minta elé egy vastag PMMA fóliát helyeztem abszorbensként.



25. ábra A felületen elért energiaveszteségek és a Bragg-görbék néhány proton-energia esetében

A 25. ábrán látható, hogy a 2 MeV-es protonok energiavesztesége a pálya nagy részén, körülbelül az első 50 mikrométeren alig változik, ezért a pálya gyorsan változó, nagyobb energiaveszteségű részének részletesebb vizsgálata volt célszerű.

Mivel az ellipszometriás mérésekhez viszonylag nagyméretű, legalább néhány mm²-es homogén besugárzásra volt szükség, ezért a besugárzások elkészítéséhez az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójának bal 45°-os nyalábcsatornájára telepített makroPIXE kamrát (ld. 3.1 fejezet) használtam. A törésmutató vizsgálatokhoz 27 darab mintát készítettem Röhm GS233 típusú, 1.19 g/cm³ sűrűségű PMMA-ból, melyeket 1.7-2.1 MeV tartományban különböző energiákkal sugároztam be. A PMMA fóliák 50 µm vastagok sűrűségük megegyezett a minták sűrűségével. protonok voltak. А energiaveszteségével kapcsolatos számolásokat a SRIM program segítségével végeztem. A besugárzáshoz a hólyagosodás elkerülése érdekében kicsi, 1 nA áramerősséget használtam, a nyalábfolt homogén volt, kör alakú, 5 mm átmérőjű. A mintákkal közölt fluens 6,25×10¹³ proton/cm² volt, ez 100 nC/mm² felületi töltéssűrűségnek felel meg. A minták töltődését az elektronforrás üzemeltetésével csökkentettem, amelynek fűtőárama 350mA volt. A besugárzások közben gyűjtött PIXE spektrumokban a háttéren nem jelentkeztek minták elszennyeződésére utaló karakterisztikus а röntgenvonalak.

Az ellipszometriai mérések a 3.3 fejezetben leírt módon történtek a PMMA Brewster-szögének környezetében, 50°, 52°, 54°, 56°, 58°-on. Mivel a mért Ψ és Δ értékek átlátszó minták esetében a Brewster-szög közelében gyorsan változnak, ezért a különböző szögeknél mért Ψ és Δ adatok nagyon eltérőek lesznek, így a kiértékelés során pontosabb eredményt kaphatunk. Az ellipszométer által használt fénynyaláb elliptikus volt, a kistengely hossza kb. 1 mm, a nagytengely hossza a beesési szögtől függően 1,5-2 mm. Mivel a mintán a besugárzott folt átmérője ettől nagyobb (5 mm), ezért a mérést a mintá felületén több különböző helyen is meg tudtuk ismételni. Az átlátszó minták hátoldaláról visszaverődött fényt egy megfelelő apertúrával el tudtuk választani az elsődleges fénynyalábtól.

A mérésből származó Ψ és Δ értékekből kinyerhető információ maximum néhány mikrométeres mélységből származhat, ezért a minta felszínénél, ahol az energiaveszteség lassan változik, a minta tömbi anyagként kezelhető. Az 50 µm vastag PMMA fóliák eltávolítása után, a protonok hatótávolságának végénél azonban, ahol a Bragg-görbe gyorsan változik (25. ábra), ott az ellipszometria nagy felszíni érzékenysége miatt a pszeudo törésmutató és a pszeudo extinkciós együttható használata bizonyult jó közelítésnek. A mérésekből kiderült, hogy az egyes besugárzatlan PMMA minták törésmutatója nem teljesen homogén, hanem 10 milliméteres laterális skálán 10^{-3} nagyságrendben ingadozik. Mivel ez összemérhető a besugárzás által okozott várható törésmutató változással, ezért a kiértékeléshez nem egyetlen referencia értéket használtunk, hanem minden minta esetében külön referencia törésmutató értéket vettünk fel a besugárzott terület mellett. A mérés során fellépő zaj kiküszöbölése érdekében a mért $\langle n \rangle$ pszeudo törésmutató értékekre Cauchy-modellt illesztettünk, mintegy átlagolva így az $\langle n \rangle$ függvényt (26. ábra). Az illesztés a rövidebb hullámhosszakon kevésbé pontos, mivel a zaj ott lényegesen nagyobb. Ennek az az oka, hogy az UV tartományban az ellipszométer optikai elemeinek transzmissziója kisebb, illetve a berendezés fényforrásának intenzitása gyengébb.



26. ábra A mért (n) a hullámhossz függvényében az 1,77 MeV energiával besugárzott minta esetében. A zöld színű vonal a besugárzatlan, a vörös színű vonal a besugárzott terület pszeudo törésmutatója. A folytonos vonal a besugárzatlan, a szaggatott vonal a besugárzott pszeudo törésmutatókra illesztett Cauchy modell.

A mérések alapján a besugárzott terület törésmutatója minden minta esetében, a vizsgált hullámhosszak mindegyikén nagyobb volt, mint a besugárzatlan területé, azaz a proton besugárzás hatására nőtt a PMMA törésmutatója. A törésmutató különbség ($\Delta n = n_{besugárzott} - n_{besugárzatlan}$) szisztematikusan együtt változik a *névleges behatolási mélységgel*, amit úgy definiáltunk, mint a Bragg-csúcs mélységét a mintában a PMMA fólia eltávolítása után. A törésmutató változást a névleges behatolási mélység függvényében a 27. ábrán ábrázoltam néhány kiválasztott hullámhosszon.



27. ábra Törésmutató különbség a névleges behatolási mélység függvényében (a) 300 nm, (b) 600 nm, (c) 633 nm és (d) 900 nm hullámhosszon.

A mérések alapján megállapítható, hogy a névleges behatolási mélység növekedésével minden hullámhosszon egyre kisebb mértékű törésmutató növekedés következik be, azaz a mintában egyre mélyebbre haladva a protonok hatótávolságának végéig a törésmutató növekszik. A legnagyobb változás a legkisebb névleges behatolási mélységnél, azaz a protonok hatótávolságának végén alakul ki, ahol a legnagyobb a közegnek átadott energia. A besugárzás hatására PMMA-ban kialakult törésmutató változás tehát szorosan összefügg a protonok energiaveszteségével.

Mivel a protonok energiavesztesége a Bragg-görbének megfelelően változik, ezért a kialakult törésmutató változás profiljának is ahhoz hasonlónak kell lennie. A feltevés ellenőrzésére modellszámításokat végeztünk. A mintákban Bragg-görbének megfelelő törésmutató profilokat tételeztünk fel (25. ábra) és meghatároztuk milyen pszeudo törésmutató értékeket mértünk volna ezeken a mintákon.



28. ábra A pszeudo törésmutatók modellezésekor néhány különböző energiával besugárzott mintában kialakult, feltételezett törésmutató eloszlás

A modellszámítások eredményeként kapott pszeudo törésmutató értékeket a 29. ábrán folytonos vonallal tüntettem fel. Az ábrán látható, hogy a mintákban Bragg-görbének megfelelő törésmutató profilt feltételezve a modellből számolt pszeudo törésmutató értékek viszonylag jól közelítik a mérési eredményeket.





A SRIM program segítségével kiszámoltam az 1,7-2,1 MeV energiájú protonok energiaveszteségét a PMMA fóliaréteg alatt, az egyes minták felületén, és ennek az értéknek megfeleltettem azt a mélységet, amihez 2 MeV-es protonok esetében (amit modellezni szeretnénk) ugyanez a $\Delta E/\Delta x$ érték tartozik. A különböző minták felületén mért törésmutató értéket ezután

hozzárendeltem az előbb kiszámolt mélységekhez. Az eredmény a 30. ábrán látható, az ábrán összehasonlításképpen a Bragg-görbét is feltüntettem.



30. ábra 2 MeV energiájú protonokkal besugárzott PMMA mélységi törésmutató profilja 633 nm hullámhosszon. A folytonos vonallal feltüntetett Bragg-görbével összehasonlítva látható az egyező tendencia.

Az eredmények azt mutatják, hogy a PMMA törésmutatója a besugárzás hatására 40-55 μ m mélységben 0,003 – 0,006, míg 55-65 μ m között 0,007 és 0,01 közötti értékkel nő, de a Bragg-csúcsban a Δn meghaladhatja a 0,011-et is. A Bragg-görbe és a mért törésmutató értékek egyező tendenciát mutatnak, ami megerősíti, hogy a törésmutató változás arányosnak tekinthető a protonok lassulása közben a közegnek átadott energia mennyiségével. A kialakult törésmutató változásra hatással lehetnek a besugárzással az anyagba implantált protonok is, amelyek a hatótávolságuk végén, lelassulás után részt vehetnek kémiai reakcióban, vagy elektront felvéve diffundálhatnak is az anyagban.

PMMA-ban a nagy fluensekkel implantált hullámvezetők terjedési vesztesége a besugárzás közben végbemenő karbonizáció [56] következtében jelentőssé válhat [57]. A terjedési veszteség ellenőrzésére megvizsgáltuk az ellipszometiás mérésekből szintén meghatározható extinkciós együtthatókat. Az eredmények az extinkciós együttható detektálási határhoz közeli, 0,004 nagyságrendű növekedését mutatják minden minta estében, de a névleges behatolási mélységgel összefüggő szisztematikus változás nem figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy a $6,25 \times 10^{13}$ proton/cm² fluenssel PMMA-ban proton besugárzással létrehozott optikai hullámvezető terjedési vesztesége várhatóan nem lesz jelentős.

A 4.1 fejezetben foglalt eredményeket egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratban közöltük. A megjelent cikk adatai:

I. Rajta, <u>S.Z. Szilasi</u>, J. Budai, Z. Tóth, P. Petrik, E. Baradács, *Refractive index depth profile in PMMA due to proton irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 260 (2007) 400–404

A folyóirat impakt faktora a cikk megjelenésekor 0,997. A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig 7.

4.2 A kémiai változások mélységfüggésének vizsgálata

A PMMA szerkezetében a besugárzás következményeként létrejött fizikai változások – például törésmutató- vagy keménységváltozások – bizonyára szorosan összefüggenek a polimerben végbement kémiai változásokkal. Munkám következő lépéseként ezért a PMMA-ban besugárzás hatására végbement mélységfüggő kémiai változások vizsgálatát tűztem ki célul. Ezen vizsgálatok hozzásegítenek a fizikai és kémiai változások kapcsolatának jobb megértéséhez, de hasznosak lehetnek a polimer mikro/nanomegmunkálás területén is.

Miközben egy ion lassulása közben változó mennyiségű energiát ad át a közegnek, ezért feltehetőleg a pályája mentén felszakadó kötések száma sem állandó. Mivel a protonok energiavesztesége a mélység függvényében a Bragg-görbének megfelelően változik, ezért valószínűleg az anyag kémiai szerkezetének módosulása sem lesz lineáris a mélység függvényében. A legnagyobb mértékű kémiai változás a Bragg-csúcsban, az energiaveszteség maximuma körül várható.

A poli(metil-metakrilát) sugárzás hatására kialakuló kémiai változásaival már többen is foglalkoztak [58,59,60], mélységfüggő vizsgálatokról eddig azonban még senki nem számolt be. Ebben a fejezetben a PMMA-ban a 2 MeV energiájú protonokkal, különböző fluensekkel létrehozott kémiai változások mélységfüggésével foglalkozom.

Mintafelszínek összetételének vizsgálatára gyakran SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) [61] vagy SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) [62] technikákat használnak, de ezek a mi céljainkra nem alkalmazhatóak. A mérések elvégzésére két módszert választottam ki, amelyek jól kiegészítik egymást. Az egyik a transzmissziós és totál-reflexiós (ATR-FTIR) vizsgálatokra lehetőséget nyújtó Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia, a másik a Raman-mikrospektroszkópia. A két technika különböző mintapreparálási módokat kíván.

4.2.1 FTIR mérések

A transzmissziós és totál-reflexiós FTIR mérések vékony PMMA fóliákon történtek, melyek előállításának módját én dolgoztam ki, majd ez alapján a méréshez szükséges fóliákat elkészítettem. Ezek előállításához Alfa Aesar GmbH & Co KG gyártmányú, 350000 molekulatömegű poli(metilmetakrilát) port használtam, amiből toluolban szükséges töménységű oldatot hoztam létre. Ezt a megfelelő paraméterekkel üveg hordozóra spin-coatoltam, majd a létrehozott ~10 µm vastag réteget az üveghordozótól a kidolgozott módon jó minőségben elválasztottam. A létrehozott fóliák sűrűsége 0,95 g/cm³. Tíz ilyen réteget egymásra helyeztem és egyszerre sugároztam be. Besugárzás után a különböző mélységi rétegeket képviselő fóliákat az FTIR-es vizsgálatokhoz szétválasztottam. A besugárzással kapcsolatos szimulációkat a SRIM program segítségével végeztem.



31. ábra Az FTIR mérésekhez használt fóliaminták egymásra helyezve besugárzáskor. A besugárzott térfogatot sárga szín, a protonok energiaveszteségét a különböző fóliákban piros vonal jelöli.

A besugárzást az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítóján végeztem a makroPIXE kamrában, 5 mm átmérőjű homogén nyalábbal. A nyalábenergia 2 MeV, a nyalábáram 1 nA volt. A mintákkal $6,25 \times 10^{13}$ proton/cm² fluenst (100 nC/mm²) közöltem. A 2 MeV energiájú protonok hatótávolsága a kísérlethez használt PMMA-ban ~83 µm, tehát nem hatolnak át a tíz darab 10 µm vastag fóliarétegből álló mintán. A maximális energiaveszteség kb. 80 µm mélységben következik be (31. ábra). Besugárzás közben gyűjtöttem a PIXE spektrumot, amelyben nem voltak láthatók elszennyeződésre utaló karakterisztikus vonalak.

Az IR mérések a 3.4 fejezetben ismertetett berendezéssel készültek ATR és transzmissziós üzemmódban.

ATR-FTIR mérések

Az infravörös spektroszkópiában a kvantitatív mérések elvégzéséhez mind a spektrumban megjelenő csúcsok magasságai, mind a csúcs alatti területek használhatók. Csúcs alatti terület alapján pontosabb eredmények nyerhetők, viszont ez csak akkor határozható meg pontosan, ha az alapvonal egyenes, illetve biztosan ismerjük az alakját. Ha a mérendő csúcs jelentősen, esetleg teljesen átfed egy másik csúccsal, vagy a mellette lévő csúcs nem Gauss-görbe alakú (szinte sosem az) akkor a tapasztalatok szerint célravezetőbb csúcsmagasságot mérni, így kevésbé zavaró az alapvonal alakjának változása. Munkám során a fentiek, illetve a 650 cm⁻¹ és 1600 cm⁻¹ közötti spektrális tartományban előforduló nagyon sok átfedő abszorpciós sáv miatt a csúcsmagasságok mérése volt célravezető.

Az ATR mérésekkor a mintákat a berendezés gyémánt prizmájára helyeztem. Mivel ebben a módban a minta-prizma határfelület közelében teljes visszaverődést szenvedett infravörös fényt gyűjtjük, ezért ez a módszer csak a fóliák felületének egy vékony (~µm) rétegéről szolgáltat információt. Az infra spektrumban a csúcsok magassága egyenesen arányos az IR fény mintában – a többszörös visszaverődésekkel – megtett útjának hosszával, az úthossz függ a fény behatolási mélységétől (*dp*). Az IR fény behatolási mélysége definíció szerint az a távolság, ahol a beeső nyaláb intenzitása az 1/e –ad részére csökken [63].

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$
 15. egyenlet

Az 15. egyenlet szerint a behatolási mélység függ a prizma n_1 törésmutatójától, a minta ATR prizmához viszonyított n_{21} törésmutatójától, a θ beesési szögtől és a fény λ hullámhosszától. A kiszámolt behatolási mélységek a besugárzott és besugárzatlan PMMA esetében a hullámszám függvényében a 32. ábrán láthatók. A két görbe közötti különbség kevesebb, mint 1%. A nagyobb behatolási mélység a spektrumban nagyobb csúcsokat eredményez, kiértékeléskor ezt korrekcióba kell venni. A besugárzott minta törésmutató adatai a 4.1 fejezetben bemutatott törésmutató mérésekből származnak.



32. ábra Az IR nyaláb behatolási mélysége a besugárzott és besugárzatlan PMMA mintába a hullámszám függvényében. A két görbe közötti különbség kevesebb, mint 1%.

Az ATR mérések eredménye a különböző mélységeket reprezentáló fóliák esetében a 33. ábrán látható.



33. ábra A besugárzatlan és a besugárzott PMMA minták ATR-FTIR spektruma különböző mélységekben. A szaggatott téglalappal jelzett spektrum részlet a 34. ábrán kinagyítva látható.



34. ábra A 33. ábrán szaggatott vonallal jelzett részlet nagyítása a csúcsok hullámszámaival.

A különböző funkciós csoportok karakterisztikus csúcsainak azonosítása az FTIR mérésekhez a 1. táblázatban látható.

IR elnyelés (cm ⁻¹)	Csúcs hozzárendelés		
3000 - 2800	C–H vegyértékrezgés		
1724	nemkonjugált C=O vegyértékrezgés		
1483	C–CH ₃ síkbeli deformáció		
1449	CH ₂ hajlítás, C-CH ₃ síkra merőleges def.		
1386	CH ₂ síkra merőleges asszim. és szimm. def.		
1260 - 1000	C–O–C vegyértékrezgés		
1238	C–O–C aszimmetrikus vegyértékrezgés		
1144	C–O–C szimmetrikus vegyértékrezgés		
1063	polimer lánc kaszáló vázrezgése		
988	C–O–CH ₃ kaszáló rezgés		
965	C–CH ₃ kaszáló rezgés		
749 and 841	CH ₂ kaszáló rezgés		
1900 - 2300	a gyémántfej abszorpciója		

1. táblázat Csúcsazonosítás az FTIR mérésekhez

A mintában végbemenő kémiai változások hatására a spektrumban lévő összes karakterisztikus csúcs magassága csökkent. Mivel a 15. egyenlet szerint a minta törésmutatójának értéke meghatározza a fénynek az anyagban megtett úthosszát, ezért befolyásolja az IR mérések eredményét. A törésmutató értéke viszont a 4.1 fejezetben bemutatott módon a mélység mentén változik besugárzás hatására. A 4.1 fejezetben hasonló körülmények között kivitelezett mérésekből kiderül, hogy a legnagyobb várható törésmutató növekedés a mintákban ~0,012, ami az infravörös fény úthosszában illetve a csúcsok magasságában maximum 2,6%-os változás okoz. A csúcsmagasságok csökkenése azonban sokkal nagyobb, mint amit a minták törésmutató változásával meg lehet magyarázni. Ez azt jelzi, hogy a mintákban valóban kémiai változások mentek végbe, tehát az alkalmazott besugárzási körülmények között láncaprózódás történt.

A változás mértékének százalékos meghatározása végett a besugárzatlan és besugárzott minták csúcsmagasságait hasonlítottam össze és ábrázoltam a 35. ábrán. Az ábrán látható, hogy a PMMA-ban kialakult degradáció arányos



35. ábra Néhány IR csúcs magasságának százalékos változása a mélység függvényében. A piros folytonos vonal a besugárzáshoz használt 2 MeV energiájú protonok energiaveszteségét mutatja a mélység függvényében.

az ionok energiaveszteségével: a nagyobb energia leadás több kötés felszakadásához, a polimer jelentősebb degradációjához vezetett, ami a spektrumban karakterisztikus csúcsok intenzitásának ielentősebb а csökkenésében nvilvánult meg. А különböző funkciós csoportok körülbelül koncentrációja egyforma arányban változik mélység a függvényében. A legnagyobb változás a mérés alapján a 8. fólia felszínén, 70 µm mélységben található, ami jól egyezik az előzetes feltevésemmel.

Az infravörös spektrumban (33. ábra) látható, hogy a csúcsmagasság változás mértéke az alacsonyabb hullámszámok felé haladva növekedett. Ez amellett, hogy a nagyobb hullámhosszúságú fény mélyebbre hatol és nagyobb útvonal mentén képes kölcsönhatni a fólia anyagával még azt is jelenti, hogy a kimutatott kémiai átalakulások nemcsak a fóliák felületén, hanem azok belsejében is végbementek. A minta teljes keresztmetszetében kialakuló kémiai változások vizsgálatának céljából további méréseket végeztünk.

FTIR Transzmissziós mérések

Mivel transzmissziós üzemmódban az IR fény áthatol a minta teljes keresztmetszetén, ezért ezek a mérések – az ATR-el ellentétben – a minta teljes keresztmetszetének átlagos kémiai összetételéről adnak információt. A besugárzatlan területek kitakarása érdekében készítettünk egy mintatartót, amely az IR mérések területét az 5 mm átmérőjű besugárzott folton belül egy 3 mm átmérőjű körre korlátozza.

A transzmissziós mérések során a spektrumban interferencia csúcsok keletkeznek, melyekből a 16. egyenlet segítségével meghatározható az egyes fóliák vastagsága.

$$d = \frac{n}{2(v_1 - v_2)}$$
 16. egyenlet

ahol *d* a rétegvastagság, v_1 és v_2 a két, egymástól távol eső minimum hullámszáma, *n* pedig a két minimum közötti maximumok száma. A fóliavastagságok minden esetben a fólia szélén és a besugárzott területen is meg lettek határozva. A fóliák elvékonyodása/kompaktálódása a besugárzás hatására a mélység függvényében a 36. ábrán látható.



36. ábra A PMMA fóliák vastagságának változása a mélység függvényében

A vastagságmérések azt mutatják, hogy a besugárzás következtében a fóliák elvékonyodtak. Az elvékonyodás mértéke a mélység függvényében változik, a legnagyobb változás 70-80 µm mélységben történt, ami egybeesik a Bragg-csúcs helyével.

Minden minta esetében a besugárzatlan és a besugárzott területeken felvett transzmissziós spektrumokból meghatároztuk néhány karakterisztikus csúcs magasságának megváltozását. Az eredményt a mélység függvényében a 37. ábrán ábrázoltam.



37. ábra Néhány karakterisztikus csúcs magasságának változása a mélység függvényében

Az egyes karakterisztikus csúcsok magasságváltozásának mélységi profilja a várakozásoknak megfelelően követte a Bragg-görbe menetét, a legnagyobb változás itt is a Bragg-csúcs helyén következett be. A csúcsmagasságok változása nagyobb, mint amit az IR fény fóliákban megtett optikai úthosszának változásával indokolni lehetne, így az csak kémiai módosulás eredménye lehet.

Sem az ATR sem pedig a transzmissziós mérések során nem találtunk új, a besugárzás hatására megjelenő csúcsot a spektrumokban, ami azt jelenti, hogy az alkalmazott besugárzási körülmények között a PMMA-ban nem keletkezett új infra-aktív molekula.

4.2.2 Mikro-Raman mérések

A mikro-Raman mérésekhez tömbi mintákat készítettem. Röhm gyártmányú, GS233 típusú, 3 mm vastag PMMA lemezből 20 mm × 4 mm méretű mintákat vágtam le, ezeket a vágott oldalon a megfelelő felületminőség elérése érdekében felpolíroztam. Azért, hogy a minták besugárzásra merőleges oldalát ne érhesse közvetlen sugárzás, a mintákat párosával összeillesztettem úgy, hogy az eredeti, nem vágott felületük érintkezzen egymással és a polírozott felületek egy síkba essenek.

Ezeket a besugárzásokat szintén az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítóján készítettem a makroPIXE kamrában, 5 mm átmérőjű homogén

nyalábbal. A nyalábenergia minden minta esetében 2 MeV, a nyalábáram 2 nA volt. A mérésekhez három pár mintát sugároztam be a polírozott felületeik irányából úgy, hogy a nyalábfolt közepe a két minta érintkezési felületére essen.



38. ábra (a) Besugárzáskor összeillesztett PMMA minták (b) A Raman mérés a szétválasztott mintán az eredeti mintafelszín felől történt, a protonok behatolási mélysége mentén. A felvett vonalprofil a protonok hatótávolságán túl a már besugárzatlan mélységben kezdődött és a minták felszínén túl végződött.

A három mintapárt az átfogóbb vizsgálat érdekében különböző fluensekkel sugároztam be. Az alkalmazott fluensek $1,25 \times 10^{14}$ proton/cm² (200 nC/mm²), $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² (500 nC/mm²) és $6,25 \times 10^{14}$ proton/cm² (1000 nC/mm²). A minták töltődését minden esetben a kamrában lévő elektronforrás működtetésével akadályoztam meg.

A besugárzások közben gyűjtöttem a PIXE spektrumokat, melyekben nem voltak a minták elszennyeződésére utaló karakterisztikus vonalak.

A fent bemutatott infravörös spektroszkópiás módszereknél a konfokális Raman-mikroszkópiás mérések alapvetően jobb laterális felbontással rendelkeznek. Az alább bemutatott mérések a 3.5 fejezetben ismertetett berendezéssel történtek. A felszín esetleges egyenetlenségéből eredő mérési hibák elkerülése érdekében a lézernyaláb 3 µm-el a felszín alá volt fókuszálva. A vonalmenti spektrumok felvétele piezoelektromosan mozgatott tárgyasztal segítségével történt, minden felvett mélységi profil négy vonalpásztázás átlaga. A mérésidő vonalpásztázáskor a lépésenként 3 s, pontanalízisnél pedig 300 s volt. A mérés laterális felbontása kicsit rosszabb volt, mint 1 µm.

A pontmérések a maximális energia leadás helyén történtek, amit a mélység mentén végzett vonalpásztázással határoztunk meg. A besugárzatlan és a különböző fluensekkel besugárzott mintákon végzett pontmérések Raman-spektrumai a 39. ábrán láthatók, a csúcsazonosításokat [64] a 2. táblázat tartalmazza.



39. ábra A besugárzatlan és a különböző fluensekkel besugárzott minták Bragg-csúcsban felvett Raman spektrumai, egymástól elcsúsztatva a jobb láthatóság érdekében. A legfelső, besugárzatlan minta spektrumának intenzitása az eredeti 25%-ára van csökkentve.

Raman	
eltolódás	Csúcs hozzárendelés
(cm^{-1})	
301	C-C kvaterner szén deformációs vázrezgése
364	C-C kvaterner szén deformációs vázrezgése
483	C-C kvaterner szén deformációs vázrezgése
558	O–C=O deformációs rezgés
599	O–C=O deformációs rezgés
732	kaszáló rezgésével csatolt O–C=O deformációs rezgés
810	C-C kvaterner szén szimmetrikus vegyértékrezgés
965	C–C főlánc vegyértékrezgés
986	C–C főlánc vegyértékrezgés
1120	metilcsoport kaszáló rezgvel csatolt C–O vegyértékr.
1156	metilcsoport kaszáló rezgvel csatolt C–O vegyértékr.
1183	C-C kvaterner szén degenerált vegyértékrezgés
1237	C-C kvaterner szén degenerált vegyértékrezgés
1387	CH ₃ szimmetrikus hajlítás
1449	CH ₂ deformáció
1480	CH ₃ aszimmetrikus hajlítás
1725	C=O vegyértékrezgés
2840	CH ₂ szimmetrikus vegyértékrezgés
2948	CH ₃ szimmetrikus vegyértékrezgés
2997	Metilcsoport szimmetrikus vegyértékrezgése –O–CH ₃ -ban

2.	táblázat	Csúcsazonosítás	a Raman	spektrometriás	mérésekhez
	Cur Manuelle	Coucoulonioonuo	a realizant	openici onnennao	Inter coonnet

A spektrumokon jól látható, hogy a fluens növekedésével a háttér intenzitása növekszik. A legnagyobb fluens esetében a háttér annyira megnőtt, hogy a kisebb csúcsok beleolvadnak a háttérbe, alig láthatóak. Kivétel ez alól az 1449 cm⁻¹ -nél és 1480 cm⁻¹ -nél található dupla csúcs illetve a C=O vegyértékrezgés sávja 1725 cm⁻¹ -nél. A növekvő dózis hatására a Raman csúcsok általában veszítenek intenzitásukból és kiszélesednek. Erre jó példa a 2948 cm⁻¹ -nél elhelyezkedő összetett csúcs, amely szintén elég intenzív volt ahhoz, hogy a kísérlet során alkalmazott fluensek mellett ne tűnjön el. A spektrumban 1635 cm⁻¹ -nél egy erősen aszimmetrikus csúcsot figyeltünk meg minden mintában, a csúcsot nem sikerült minden kétséget kizáróan azonosítani.

A vonalspektrumok felvétele a protonok pályájával párhuzamosan a minta mélysége mentén történt, a pásztázás a protonok hatótávolságán túl (a már besugárzatlan mélységben) kezdődött és a minták felszínén túl végződött. A 40. ábrán a $1,25 \times 10^{14}$ proton/cm² fluenssel besugárzott minta teljes vonalspektruma látható a háttér levonása nélkül.



40. ábra A 1,25×10¹⁴ proton/cm² fluenssel besugárzott minta teljes vonalspektruma. A sötét sáv bal oldalon a mintafelszín fölötti rész. Ettől jobbra a minta besugárzott részének spektrumai láthatók, a karakterisztikus csúcsok magasságának hirtelen csökkenése kicsivel 70 μm alatt a Bragg-csúcsot jelzi. A Bragg-csúcstól jobbra a minta besugárzatlan mélységei találhatók.

A minta felszínét a csúcsok és a háttér intenzitásának gyors emelkedése jelzi az ábra bal oldalán. Az ábra jobb széléhez közel látható a Bragg-csúcs, amit a háttér hirtelen növekedése és a karakterisztikus csúcsok intenzitásának hirtelen csökkenése jelez. A felszín és a Bragg-csúcs között a minta besugárzott térfogata található, itt a háttér kissé megnövekedett. A Bragg-csúcstól jobbra a mintának a protonok hatótávolságán túl lévő besugárzatlan mélységei láthatók. Ezt a térrészt alacsony háttér és határozott csúcsok jellemzik.

A vonalpásztázások eredményeiből egy-egy Raman-sávot kiválasztva mélységi profilok készíthetők. A 41. ábrán néhány, különböző sávokból előállított mélységi profil látható a háttér levonása után. Mivel referencia minta nem állt rendelkezésünkre, és a mintafelszín egyenetlenségei miatt a gerjesztési térfogat nem volt biztosan állandó, ezért a sugárzás okozta kémiai változások kvantitatív meghatározása közvetlenül nem volt lehetséges. Az intenzitások ezért az ismert tulajdonságú mintához viszonyítva vannak megadva: 100% intenzitásnak a vizsgált csúcs besugárzatlan anyagban mért magassága felel meg, míg a 0% érték a minta felszínén túl, a levegőben mért jelerősséghez tartozik. Ez a skálázási módszer lehetővé teszi a különböző minták mélységi profiljainak összehasonlítását, a kapott normalizált intenzitás értékek jellemzőek a vizsgált kémiai csoportok koncentrációjára.

A 41. ábrán látható, hogy a besugárzás hatására a teljes besugárzott térfogat kémiai szerkezete megváltozott. A létrejövő kémiai átalakulás mértéke minden vizsgált sáv esetében egyértelműen függött a protonok energia leadásának mértékétől és a közölt fluenstől. A csúcsok intenzitása a fluens növekedésével minden esetben csökken, kivéve az 1635 cm⁻¹-es sugárzás keltette csúcsot. A kémiai módosulás profilja a legkisebb fluensnél majdnem pontosan megfelel a Bragg-görbének, itt a legnagyobb módosulás térfogata szinte csak a Bragg-csúcsra korlátozódik. A fluens növelésével a maximálisan módosult térfogat a felszín felé kiterjed, $6,25 \times 10^{14}$ proton/cm² fluensnél pedig a teljes besugárzott térfogat már minden mélységben majdnem egyformán, a felszín felé kissé csökkenő mértékben degradálódott (41./a/b ábra). Ennél a fluensnél tapasztalható a csúcsok legnagyobb intenzitáscsökkenése, azaz a legnagyobb a kémiai átalakulás.

Az 1635 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő csúcs a fluens növelésével és az ionok energiaveszteségének mélység szerinti növekedésével növekszik. Az 41/c. ábrán a $6,25 \times 10^{14}$ proton/cm² fluensnél a felszín közelében megjelenő csúcs műtermék.



41. ábra Néhány karakterisztikus csúcs mélységi profiljának összehasonlítása a különböző fluensekkel besugárzott mintákban. a: CC₄ szimmetrikus vegyértékrezgés mélységi profiljai (810 cm⁻¹), b: C–C főlánc vegyértékrezgésének mélységi profiljai (975 cm⁻¹) c: a sugárzás hatására 1635 cm⁻¹-nél létrejött csúcs mélységi profiljai. A 6,25×10¹⁴ proton/cm² fluenshez tartozó görbe hirtelen növekedése a felszín közelében műtermék. d: öt különböző csúcs mélységi profiljának összehasonlítása a 3,13×10¹⁴ proton/cm² fluenssel besugárzott mintában. A 24 µm körüli mélységben tapasztalt csúcs analitikai műtermék.

A különböző fluensekkel létrehozott változások mellett vizsgáltuk a mintákban a különböző sávok intenzitását a mélység függvényében. A 41/d. ábrán néhány csúcs mélységi profilja látható a $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² fluenssel besugárzott mintában. A felvett profilok a mélység mentén kialakult változás mértéke alapján két csoportra oszthatók. E szerint a 810 cm⁻¹ -nél és a 975 cm⁻¹-nél megjelenő csúcsok profiljai hasonlóak, de eltérnek a másik csoportétól, melyet a 1449 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹, 2948 cm⁻¹ rezgések alkotnak. A különbség a csoportok között az alacsony energiaveszteségű tartományban figyelhető meg, ahol az előbbi csoport intenzitásai 13-24%-al alacsonyabbak az utóbbi csoport intenzitásainál, ami ebben a tartományban 86-93%. A vizsgált csúcsok viselkedését más fluensekkel besugárzott minták esetében is hasonlónak találtuk.

A különböző fluensekhez tartozó profilokon Bragg-csúcs pozícióját, a protonok behatolási mélységét $\pm 1\mu$ m pontossággal ellenőrizni lehetett. A SRIM szimulációk szerint a Bragg-csúcs ~64 µm mélységben található, de a PMMA-ban a besugárzás hatására végbemenő változások (kigázosodás, sűrűség-csökkenés, mikro-buborékok keletkezése) következtében ez megváltozhat. A mérésekből kiderült, hogy az alacsony fluenseknél (1,25×10¹⁴ proton/cm²) a szimuláció jól egyezik a várakozásokkal, a protonok hatótávolsága 64–66 µm, a fluensek növekedésével a Bragg-csúcs azonban mélyebbre tolódik, 3,13×10¹⁴ proton/cm² fluens esetén a mélysége 65–68 µm, míg 6,25×10¹⁴ proton/cm² fluens esetén 68–70 µm.

A 4.2 fejezetben foglalt eredményeket egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratban közöltük. A megjelent cikk adatai:

S.Z. Szilasi, R. Huszank, D. Szikra, T. Váczi, I. Rajta, I. Nagy, *Chemical changes in PMMA as a function of depth due to proton beam irradiation*, Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 702–707.

A folyóirat impakt faktora 2010-ben 2,353. A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig 1.

5. fejezet

PDMS

A poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) rendkívül sokoldalúan felhasználható, széles körben alkalmazott, szilícium bázisú, vulkanizálható polimer. A molekulaszerkezete a 42. ábrán látható.



42. ábra A poli(dimetil-sziloxán) molekulaszerkezete

A vulkanizálódott PDMS viszkoelasztikus, külső erők hatására nem szenved maradandó alakváltozást. Kémiailag inert, nem toxikus, fizikai és/vagy kémiai kezeléssel biokompatibilissé tehető [65], így sokféle olyan aktív és passzív implantátumot készítenek belőle [66], amelyek hosszú időn keresztül közvetlen kapcsolatban vannak az emberi szövetekkel. A PDMS-nek jó az oxigén áteresztő képessége [67], hidrofób [68], széles hőmérsékleti tartományban stabil. Mivel a polimer optikailag tiszta és alacsony terjedési veszteség jellemzi [69], ezért jó választás optikai hullámvezetők, mikrolencsék létrehozására, a gyógyászatban pedig kontaktlencsék alapanyagaként [70] szolgál. A megszilárdult PDMS-be a víz vagy az alkohol molekulák nem tudnak behatolni, azonban számos szerves oldószer molekulái képesek bediffundálni és megduzzasztani az anyagot.

A PDMS litográfiás technikákban is ismert és alkalmazott anyag, jellemzően más rezisztekben létrehozott struktúrák sokszorosítására használják [71], például mikrofluidikai chipeket [72], vagy mikrobélyegzőket [73] öntenek ki belőle. A polimer tulajdonságai több módon is megváltoztathatóak, plazma-kezeléssel például a PDMS felülete hidrofillé tehető [74], így készíthetők belőle vízbázisú kísérletekhez használható mikrofluidikai chipek is.

A PDMS ugyan sokoldalú és igen elterjedt anyag, direkt írásos litográfiás technikákban azonban nem, vagy csak nagyon ritkán használják rezisztanyagként. Az anyag igen előnyös tulajdonságai miatt úgy döntöttem, hogy megvizsgálom a poli(dimetil-sziloxán) alkalmazhatóságát a protonnyalábos mikromegmunkálás területén, és részletesen foglalkozom a rezisztben besugárzás hatására kialakult fizikai és kémiai változásokkal.

5.1 A törésmutató változás mélységfüggésének vizsgálata

Mivel a poli(dimetil-sziloxán) rezisztként történő felhasználása új koncepció, ezért a tudományos irodalomban még alig található cikk, ami a PDMS törésmutatójának besugárzás hatására történő megváltozással foglalkozik. A már megjelent cikkekből kiderül, hogy a PDMS törésmutatója besugárzás hatására jelentős mértékben megváltozhat: infravörös lézerrel létrehoztak 2×10^{-3} törésmutató változást [75], de excimer UV lézerrel 4×10^{-2} változást is elértek már [76]. Az eddig közölt mérések a minták felszínén kialakult változásokat vizsgálták, eddig még senki nem foglalkozott a mélység függvényében kialakuló változásokkal. Ebben a fejezetben a poli(dimetilsziloxán)-ban 2 MeV energiájú protonok hatására kialakult mélységi törésmutató profil vizsgálatával foglalkozom.

mérés kivitelezésének módja és körülményei hasonlóak А а 4.1 fejezetben alkalmazottakhoz. A kísérlet megtervezésekor alkalmaztam a korábban beigazolódott feltevést, miszerint a besugárzás hatására kialakult törésmutató változás értéke arányosnak tekinthető а protonok energiaveszteségével. A törésmutató mérésekhez ismét az ellipszometria módszert választottam, ezért a mérni kívánt változást a minta felszínén kellett létrehozni. A vizsgálat céljából a szimulált Bragg-görbe mentén kiválasztott energiaveszteségeket a 43. ábrán tüntettem fel.

A mintákat Dow-Corning gyártmányú Sylgard 184 kitből készítettem. A vulkanizálószert és az alap polimert 1:10 térfogat-arányban kevertem, egy Petri-csészébe öntöttem 2 mm vastag rétegben, majd 25 °C –on 48 óráig vulkanizálódni hagytam. A reakció közben bekövetkező gázképződés miatt a PDMS-ben keletkezett buborékokat ultrahangos kezeléssel eltávolítottam. A vulkanizálódott PDMS-ből kloroformos extrakcióval eltávolítottam az oligomereket és az egyéb el nem reagált komponenseket. Az elkészült minták sűrűsége 1.0846 g/cm³, ezt piknométerrel határoztam meg. A SRIM számolások azt mutatatják, hogy a 2 MeV energiájú protonok hatótávolsága PDMS-ben ~79 μ m, a Bragg-csúcs ~76 μ m mélységben helyezkedik el.



43. ábra 2 MeV energiájú protonok Bragg-görbéje PDMS-ben és a méréshez kiválasztott energiaveszteségek.

Mivel az ellipszometriás mérésekhez ismét nagyméretű, homogén besugárzásra volt szükség, ezért a besugárzásokhoz az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójára telepített makroPIXE kamrát használtam. A minták felületén elérni kívánt különböző energiaveszteségeket a nyalábenergia 1,265 – 2,000 MeV közötti változtatásával és 9 vagy 18 μ m vastagságú alumínium abszorbens fóliák alkalmazásával értem el. A mintafelszínt elérő protonok energiája 170 keV – 2.00 MeV között változott. A nyalábfolt átmérője 5 mm, a nyalábáram 26 nA volt. Minden mintával 1,25×10¹⁵ proton/cm² fluenst közöltem, ami 2000 nC/mm² felületi töltéssűrűségnek felel meg. A besugárzások közben PIXE spektrumokat gyűjtöttem, melyekben nem voltak megfigyelhetők a minták elszennyeződésére utaló karakterisztikus csúcsok.

A besugárzott mintákon a 3.3 fejezetben ismertetett körülmények között spektroszkópiai ellipszometriás méréseket végeztünk 50° és 60° beesési szögnél, a PDMS Brewster-szöge (50°) közelében. Az ellipszometriás mérések mikrofolt optikával készültek, a fénynyaláb a minták felszínén elliptikus volt, körülbelül 0,2 mm × 0,5 mm méretű. A mérésekből származó Ψ relatív amplitúdó változást és Δ relatív fázisváltozást megadó ellipszometriai szögekből határoztuk meg a < n > pszeudo törésmutató és < k > pszeudo extinkciós együttható értékeket.

A mérések azt mutatták, hogy a minták törésmutatója 10 mm-es laterális skálán 0,01 nagyságrendben ingadozott, ezért minden minta törésmutatóját mind a besugárzott folton kívül, mind a besugárzott foltban 3-3 különböző helyen mértük meg. Az eredmények azt mutatják, hogy a PDMS törésmutatója a besugárzás hatására növekszik.

A törésmutató profil szimulációja során létrehoztuk a minták mélységi törésmutató modelljét. A modellek megalkotásakor azt feltételeztük, hogy a törésmutató a mélység mentén a Bragg-görbe szerint változik, és hogy a törésmutató maximumánál egy plató található. A modell bemenő paraméterei a Bragg-csúcs pozíciója, a módosult réteg vastagsága és a plató szélessége volt. A 44. ábrán egy minta törésmutató modellje látható.



44. ábra A legkisebb energiával, 170 keV-el besugárzott minta törésmutató modellje 500 nmes hullámhosszra.

Néhány mérés és a hozzájuk tartozó modellszámítások eredményeit a 45. ábrán ábrázoltam. A mérések során a besugárzott foltban a pszeudo optikai függvények kétféle viselkedése volt megfigyelhető: azokban a mintákban, amelyekben a Bragg-csúcs a felszín néhány mikronos környezetébe esett, az $\langle n \rangle$ görbe interferencia oszcillációkat mutatott (45. ábra /c. görbe), míg azokban a mintákban, amelyekben a Bragg-csúcs a felszíntől távolabb helyezkedett el, az $\langle n \rangle$ görbe simább volt (45. ábra /b. görbe). A mért adatok oszcillációját az okozza, hogy a törésmutató a felszínhez közel viszonylag hirtelen megváltozik, így a beeső fény egy része visszaverődik a mintán belül, és interferál a beeső nyalábbal. Ha a változás nagyon hirtelen, egy a felülettel párhuzamos sík mentén menne végbe, akkor a spektrumban a megfigyeltnél nagyobb amplitúdójú oszcillációk jelentkeznének. Ebből arra következtettem, hogy a mintákban a törésmutató változás folyamatos.





Az 45. ábra c. görbéjén látható, hogy a fenti módon elvégzett modellszámítások eredményei jól egyeznek a mérés adataival, és leírják a mért értékek oszcillációját. A legnagyobb törésmutató változás számolt mélysége és a módosult réteg vastagsága jól egyezik a besugárzás paraméterei alapján meghatározott Bragg-csúcs helyzetével (3. táblázat). Ezek az eredmények megerősítik, hogy a mintákban valóban a Bragg-görbéhez hasonló profilú törésmutató változás ment végbe.

3. táblázat A törésmutató modell bemenő paraméterei és a SRIM számolás adatai jól egyeznek egymással

${}^{\circ}$,		
	Rétegvastagság a	Törésmutató plató mélysége a	Bragg-csúcs mélysége SRIM-
	modellben (nm)	modellben (nm)	számolás alapján (nm)
	1580	1264-1343	1400
	2500	2025-2185	2500
	3050	2135-2440	3900
	3450	2932-3105	3500

A törésmutató mélységi eloszlásának meghatározásához szükség van a nagyobb energiájú besugárzások hatására kialakult felületi törésmutató változás meghatározására is. Az egységes kiértékelés érdekében az ellipszometriás mérésekből származó Ψ és Δ spektrumokra a fentebb bemutatott törésmutató modelltől függetlenül Cauchy-formulát is illesztettünk.

Azoknál a mintáknál, amelyeknél az < n > értékek oszcillációja figyelhető meg, a mért adatokra illesztett Cauchy-modellből meghatározott görbe az oszcillációk nullhelyzetéhez közel fut (45. ábra /c. görbe). A
Cauchy-modellből kapott törésmutató értékek jól egyeznek a Bragg görbét követő törésmutató modell eredményeivel. Erre példa a 44. ábrán látható minta, amely esetében az 500 nm-en meghatározott törésmutató a Cauchy-modell illesztésével 1,475, a Bragg görbét követő törésmutató modell segítségével 1,478-nak adódott.

Azokban a mintákban, amelyekben a Bragg-csúcs mélyebbre esett, az <n> értékek (a minta néhány µm mélységére jellemzőek) nem függenek a beesési szögtől, és a fent leírt oszcillációk sem jelentkeznek. Ez arra utal, hogy azokon a helyeken, ahol a beeső protonok energiavesztesége lassan változik, a minta tömbi anyagként kezelhető. Ezekben az esetekben az <n> értékek megfeleltethetőek a minta valódi törésmutatójának.

Az egyes mintákon mért törésmutató különbségeket ($\Delta n = n_{besugárzott} - n_{besugárzatlan}$) a mintafelszínen kialakult energiaveszteségek alapján, a 43. ábrának megfelelően különböző mélységekhez rendeltem hozzá (46. ábra).



46. ábra 400 és 800 nm hullámhosszon mért törésmutató értékek mélységekhez hozzárendelve. A Bragg-görbét összehasonlításként szaggatott vonallal feltüntettem.

Az eredményekből az látható, hogy a besugárzott mintákban jelentős törésmutató változás ment végbe. A mintafelszíntől a 60 µm mélységig terjedő tartományban 0,03-0,04, a 65 µm alatti térfogatban 0,04-0,06 törésmutató változás történt, de a Bragg-csúcsnál ez az érték elérheti a 0,09-et is. Ez a PMMA-ban mért, 4.1 fejezetben bemutatott értékekhez képest igen jelentős változás!

A törésmutató növekedést az anyag szerkezetében bekövetkezett változásokkal lehet magyarázni, ami a PDMS esetében is arányos a protonok energiaveszteségével. Mivel a LET értéke a Bragg-csúcsban a legnagyobb, itt megy végbe a legintenzívebb kémiai változás, ami hozzájárul a legnagyobb Δn kialakulásához. A mérések közben megfigyeltem, hogy a minták felszíne a besugárzás hatására jelentősen besüllyed, ami az anyag sűrűségének változását jelzi. A PDMS-ben kialakult mélységi kémiai változásokkal az 5.2 fejezetben, a kompaktálódás vizsgálatával az 5.3 fejezetben részletesen foglalkozom.

Relaxáció vizsgálata

A polimerben besugárzással létrehozott hullámvezetőkben a kialakult jelentős törésmutató változás hosszú idő után is megváltozhat. Ennek vizsgálata érdekében az ellipszometriás méréseket három hónap várakozási idő után megismételtük.

Az eredmények azt mutatják, hogy a kisebb energiával besugárzott, magasabb LET-hez tartozó, azaz nagyobb mélységnek megfelelő mintákban a törésmutató változás értéke még hosszú idő után is magasabb, mint az alacsonyabb LET-ű, kisebb mélységekhez tartozó mintákban. Az eltelt idő alatt a törésmutató változásban nem alakult ki egyértelmű trend: a Δn értékei az eredetileg mért értékek körül szórnak, néhány esetben jelentősnek mondható 0,03 nagyságú változások is megfigyelhetők (47. ábra).

A megismételt mérések során nem volt tapasztalható az $\langle n \rangle$ görbék korábban megfigyelt oszcillációja, ami arra utal, hogy a relaxáció a besugárzás hatására kialakult törésmutató profilt kissé elmosta. A törésmutató változás nagyságrendje a vizsgált időtartam alatt nem változott meg.

A PDMS relaxációját feltehetőleg a kis molekulatöredékek és a polimerláncok mozgékony részeinek diffúziója okozza.



47. ábra Relaxáció 400nm és 800 nm hullámhosszakon. Az ábrán összehasonlításképpen a Bragg-görbét is feltüntettem.

Abszorpció

A komplex törésmutató képzetes részének vizsgálatából kiderült, hogy a PDMS extinkciós együtthatója, azaz a terjedési veszteség nőtt a besugárzás hatására. Habár a mérések eredményei közel voltak a detektálási határhoz, az extinkciós együttható jól látható mélységfüggést mutat: kis LET-nél a *k* alacsony, a nagy LET értékű, Bragg-csúcshoz tartozó mintáknál azonban a *k* megemelkedése látható (48. ábra). Mivel az abszorpció a hosszabb hullámhosszakon kisebb, ezért a PDMS-ben ionbesugárzással készült

hullámvezetők használata a hosszabb hullámhossz tartományban (pl. vörös, vagy közeli infravörös) kedvezőbb.



48. ábra Az extinkciós együttható változása a mélység függvényében 400 nm és 800 nm hullámhosszakon

A 5.1 és a későbbi 5.4.1 fejezetben foglalt eredményeket egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratban közöltük. A megjelent cikk adatai:

<u>S. Z. Szilasi</u>, J. Budai, Z. Pápa, R. Huszank, Z. Tóth, I. Rajta, *Refractive index depth profile and its relaxation in polydimethylsiloxane (PDMS) due to proton irradiation*, Materials Chemistry and Physics 131 (2011) 370–374

A folyóirat 2010. évi impakt faktora 2,353.

A megjelent cikket 2011. decemberben az MTA Atommagkutató Intézetében a Hónap Cikkének választották.

5.2 Kémiai változások vizsgálata

Az előző fejezetben látható volt, hogy PDMS-ben besugárzás hatására jelentős törésmutató növekedés ment végbe és a kialakult változás

egyértelműen összefüggésben áll a protonok energiaveszteségének nagyságával. Ebben a fejezetben a PDMS felszínén és a felszín alatt a mélység mentén kialakuló kémiai változásokkal foglalkozom.

A vizsgálatokhoz a mintákat Dow-Corning gyártmányú Sylgard 184 kitből készítettem. A vulkanizálószert és az alap polimert 1:10 térfogatarányban kevertem, egy Petri-csészébe öntöttem 2 mm vastag rétegben, majd a gázképződés miatt a PDMS-ben keletkezett buborékokat 5 percig tartó ultrahangos kezeléssel eltávolítottam. Ezt követően vulkanizálás céljából a polimert 125 °C -on 30 percig hőkezeltem, majd egy éjszakán keresztül állni hagytam. A vulkanizálódott PDMS-ből 3 cm átmérőjű korongokat vágtam le, melyekből kloroformos extrakcióval eltávolítottam az el nem reagált komponenseket. Az elkészült minták sűrűsége 0,9836 g/cm³, ezt piknométerrel határoztam meg. A SRIM számolásokkal megállapítottam, hogy a 2 MeV energiájú protonok maximális hatótávolsága ilyen sűrűségű PDMS-ben ~87 μm, a Bragg-csúcs ~83 μm mélységben található.

A besugárzásokat az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójára telepített makroPIXE kamrában (ld. 3.1 fejezet) végeztem 5 mm átmérőjű, homogén protonnyalábbal. A nyalábáram 20 nA volt.

A kémiai vizsgálatokat ATR-FTIR technikával a 3.4 fejezetben leírt módon végeztük.

5.2.1 Kémiai változások a mélység függvényében

A PDMS-ben UV és gammasugárzás illetve elektronnyaláb hatására kialakuló kémiai változásokkal kapcsolatban az irodalomban több cikk is megjelent [77, 78, 79, 80], azonban az ionok okozta változásokkal eddig csak kevesen foglalkoztak [81]. Mélységfüggő vizsgálatokról eddig még senki nem számolt be. Ebben az alfejezetben PDMS-ben 2 MeV protonokkal létrehozható kémiai változások mélységfüggésével foglalkozom.

A kémiai mélységi profil vizsgálatához elvégzett besugárzás paraméterei hasonlóak voltak az 5.1 fejezetben alkalmazottakhoz. A vizsgálatok elvégzéséhez a 2 MeV energiájú protonok különböző mélységekhez tartozó energiaveszteségeit kellett létrehoznom az egyes minták felszínén. Ezt a nyalábenergia 1,260 – 2,000 MeV közötti változtatásával és 9 vagy 18 μm vastagságú alumínium abszorbens fóliák alkalmazásával értem el. A mérésekhez kiválasztott energiaveszteségeket a 49. ábrán tüntettem fel. A mintafelszínen elért energiaveszteség alapján az egyes mintákat különböző mélységekhez rendeltem hozzá.



49. ábra A kémiai mélységi profil vizsgálatához kiválasztott mérési pontok a 2 MeV energiájú protonok Bragg-görbéje mentén.

A mintafelszínt elérő protonok energiája 170 keV – 2.00 MeV között változott. Minden mintával $1,25 \times 10^{15}$ proton/cm² fluenst közöltem, ami 2000 nC/mm² felületi töltéssűrűségnek felel meg. A besugárzások közben PIXE spektrumokat gyűjtöttem, melyekben nem voltak megfigyelhetők a minták elszennyeződésére utaló karakterisztikus csúcsok.

A besugárzott minták infravörös abszorpciós spektrumait ATR-FTIR módszerrel vettünk fel. Az 50. ábrán látható, hogy a spektrumban található karakterisztikus csúcsok magasságai besugárzás következtében változtak, a különböző LET-ek hatására bekövetkező csúcsmagasság változások bizonyos tartományokban jól elkülöníthetőek egymástól. A 2960 cm⁻¹ -nél található metilén csoport és az 1258 cm⁻¹-nél látható –Si–CH₃ csoport abszorpciós csúcsainak intenzitása jelentősen csökkent. A Si–O–Si-hoz tartozó csúcs (~990 cm⁻¹) magassága kis mértékben szintén csökkent. A spektrumban új csúcsok jelentek meg: a 1625 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs –C=C– kettőskötés kialakulását, míg a 3200-3500 cm⁻¹-nél látható széles sáv –OH csoportok keletkezését jelzi. További kis intenzitású sávok jelentek meg az alábbi hullámszámoknál: 1720 cm⁻¹(karbonil), 2876 cm⁻¹ és 2928 cm⁻¹ (metilén csoport).

Az –OH csoportok nagy LET-ekhez, azaz nagy mélységekhez tartozó mintákban jelentek meg. Keletkezésük mechanizmusával egy korábbi cikkünkben [82] foglalkoztunk. Ebben a munkában megmutattuk, hogy vákuumban történő besugárzás során PDMS-ben –OH csoportok csak a –Si–O–Si– főlánc felszakadásával jöhetnek létre, mivel vákuumban a hidroxil csoportok oxigénje csak a felszakadt főláncból származhat.



50. ábra Különböző minták ATR-FTIR spektrumai. A minták felületével közölt LET értékek alapján a mintákat különböző mélységeknek feleltettem meg.

IR elnyelés (cm ⁻¹)	Csúcs hozzárendelés	
~3400	-OH vegyértékrSi-OH és -C-OH -ban	
2960, 2904	-CH ₃ aszimm. vegyértékrSi-CH ₃ -ban	
1900-2300	gyémántfej abszorpciója	
2928, 2876	-CH ₂ - vegyértékrezgés -Si-CH ₂ ban	
1720	–C=O vegyértékrezgés	
1625, 1357	–C=C– vegyértékrezgés, transz alkén	
1455	C–H hajlítás	
1407	-CH3 aszimm. deformáció -Si-CH3 -ban	
1258	-CH3 szimm. deformáció -Si-CH3 -ban	
1060	–Si–O–Si– aszimmetrikus vegyértékrezgés [–(CH ₃) ₂ Si–O–] -ban	
900	-Si-O vegyértékrezgés -Si-OH -ban	
790	–CH ₃ kaszáló és –Si–C– vegyértékrezgés –Si–CH ₃ -ban	

4. táblázat IR csúcsazonosítás

A karbonil csoportok az –OH csoportokhoz hasonlóan a nagy LET-ekhez, nagy mélységekhez tartozó mintákban jelentek meg. A karbonil csoportok keletkezése levegőben, molekuláris oxigén jelenlétében az oxigén metilén csoporttal (–CH₂–) történő reakciójával magyarázható, ami a metil csoportok (–CH₃) besugárzás hatására bekövetkező keresztkötődése révén alakult ki. Oxigén jelenléte nélkül karbonil csoport két,

besugárzás hatására kialakult gyök rekombinációs reakciójával jöhet létre, úgy, hogy például egy oxigén gyök és egy metilén gyök (–CH₂•) reakcióját kötésátrendeződés követi [82].

A 2 MeV energiájú protonokkal besugárzott PDMS degradációja során tehát molekulák aprózódnak. oldalcsoportok. а PDMS molekula fragmentumok (H•, CH₃•) szakadnak le a főláncról. A főlánc felszakadásából származó oxigén gyökök metil csoportokkal reagálnak, így hidroxil csoportok keletkeznek, valamint véletlenszerű rekombinációk révén etilén (-CH2-CH2-) csoportok jönnek létre. A degradációs folyamatok PDMS-ben szervetlen, szilikát szerű anyag (SiO_x, 1<x<2) keletkezéséhez vezetnek [83]. Ezzel egybevágnak a korábban ismertetett törésmutató mérések (5.1 fejezet), melyek szerint a PDMS törésmutatója besugárzás hatására a SiO₂ törésmutatója (400 nm-1,47; 500 nm-1,46, 800 nm-1,45) felé mozdul el, és el is éri azt.

A ~3400 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs alapján meghatároztuk a hidroxil csoport koncentrációját a különböző mélységekhez hozzárendelt mintákban. A koncentráció meghatározásához 90-150 cSt viszkozitású, láncvégi hidroxil csoportokat tartalmazó poli(dimetil-sziloxán)-t használtunk referenciaként, melyet az Aldrich-tól szereztünk be. Az 51. ábrán az -OH csoportok koncentrációváltozásait tüntettem fel a mélység függvényében. A mérések eredményei arra utalnak, hogy a 2 MeV energiájú protonokkal besugárzott PDMS-ben az –OH csoportok nem kezdenek el közvetlenül a minta felszíne közelében képződni, hanem csak a protonok pályájának végén, körülbelül 75 um mélység alatt növekszik meg jelentősen a koncentrációjuk. Ennek a jelenségnek a magyarázata még nem teljesen ismert, de valószínűleg részben a lelassult protonoknak a pályájuk végén elszenvedett ütközések nagyobb számával, az ütközések által kiváltott szekunder folyamatokkal, illetve a kötések energiájával van kapcsolatban. Mivel az általunk egy korábbi cikkben bemutatottak szerint а hidroxil csoportok vákuumban csak а -Si-O-Si- főlánc felszakadásával jöhetnek létre, ezért az -OH keletkezéséhez -Si-O- kötéseknek kell felszakadniuk.



51. ábra Az –OH csoport koncentrációjának változása a mélység függvényében. A folytonos vonallal a 2 MeV-es protonok Bragg-görbéjét tüntettem fel összehasonlításképpen.

Az eredményekből jól látható, hogy elég nagy energiával rendelkező ionokkal besugározva a PDMS-t, abban nemcsak mennyiségi, hanem minőségi kémiai változások is előidézhetők, és ezek mélysége a felszín alatt a besugárzás körülményeinek változtatásával jól meghatározható.

5.2.2 Kémiai változások a felszínen

Az előző alfejezetben bemutatott eredmények mellett vizsgáltuk a PDMS felszínén különböző fluensek hatására kialakuló kémiai változásokat is. Ezekkel a vizsgálatokkal többek között annak a bemutatása volt a célunk, hogy megmutassuk, hogy az –OH csoportok képződése egy bizonyos LET érték alatt nem következik be, tehát a felszínen előforduló kis energiaveszteségek mellett a fluens növelésével sem képződik. Ezekhez a vizsgálatokhoz a mintákat azonos, 2 MeV energiával, de különböző fluensekkel sugároztuk be, melyek az alábbiak voltak: $6,25 \times 10^{13}$ proton/cm² (100 nC/mm²), $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² (500 nC/mm²), $6,25 \times 10^{14}$ proton/cm² (3000 nC/mm²), $3,13 \times 10^{15}$ proton/cm² (5000 nC/mm²).

A besugárzatlan és a különböző fluensekkel besugárzott minták felszínét az előzőekhez hasonlóan ATR-FTIR módszerrel vizsgáltuk, a spektrumokat az 52. ábrán tüntettem fel. A spektrumban látható, hogy 2904 és 2960 cm⁻¹-nél a –CH₃ csoport és 1258 cm⁻¹-nél a –Si–CH₃ csoport abszorpciós csúcsainak intenzitása az állandó ionenergia, de változó fluensek hatására jelentősen csökkent. 2928 és 2876 cm⁻¹-nél metilén csoportok kialakulását figyeltük meg. Ez utóbbi megerősíti, hogy keresztkötések képződése is végbement a besugárzott PDMS-ben. Si-O-Si 100 aszimm. 95 vegyértékrezgés 90. CH vegyérfékr. 85 -OH 80 vegyértékr. 75 CH. CH, asszim. aszimm. 70 deformáció vegyértékr.



52. ábra A besugrárzatlan és a különböző fluensekkel besugárzott PDMS minták FTIR spektrumai

A spektrumban látható, hogy amíg az –OH csoportok a korábban alkalmazott fluensekhez képest jóval magasabb, $3,13 \times 10^{15}$ proton/cm² fluens hatására is csak elhanyagolható mértékben képződnek, addig a 2960 cm⁻¹-nél található metil csúcs jelentősen lecsökken.

A 2960 cm⁻¹-nél látható csúcs alapján meghatároztuk a metil csoport koncentrációváltozását különböző fluensek esetén (53. ábra). A koncentráció meghatározás a vulkanizálatlan PDMS különböző mértékű hígításával felvett kalibrációs görbe alapján történt.



53. ábra A metil csoport koncentrációváltozása a 2960 cm⁻¹-nél található csúcs alapján a közölt fluens függvényében

Az eredmények azt mutatják, hogy a metil csoportok koncentrációja 2 MeV-es protonokkal, nagy fluensekkel történő besugárzás hatására jelentős mértékben, a közölt fluenssel kvázi lineárisan csökken. A csökkenés mértéke nagyobb közölt fluensek esetében exponenciális lenne, az 53. ábrán az alkalmazott fluenseknél az exponenciális csökkenés kezdeti, lineáris részét látjuk. A csökkenés mértéke $3,13 \times 10^{15}$ proton/cm² fluens esetén ~70%.

A 5.2 fejezetben foglalt eredmények egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratba lesznek hamarosan beküldve. A beküldendő cikk adatai:

R. Huszank, S.Z. Szilasi, D. Szikra, Deposited energy dependent chemical processes in poly(dimethylsiloxane) induced by 2.0 MeV H+ irradiation, Beküldés alatt

5.3 Mintafelszín topográfiájának változásai

A különböző vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy besugárzás következtében a PDMS felszínének topográfiája jelentősen megváltozik. Ha a PDMS-ben besugárzással mikrostruktúrákat szeretnénk kialakítani, akkor fontos tudni, hogy a PDMS felszínének topográfiája hogyan függ a besugárzás paramétereitől. Ebben a fejezetben ezekkel a változásokkal foglalkozom,

vizsgálom a kialakult topográfia függését a közölt fluenstől, illetve a besugárzott struktúrák távolságától.

A vizsgálatokhoz a mintákat Dow-Corning gyártmányú Sylgard 184 kitből készítettem, a vulkanizálószert és az alap polimert 1:10 térfogatarányban kevertem. Ezt követően a polimerből üveg hordozóra spincoatolással (1500 RPM, 20 s) ~95 µm vastag réteget hoztam létre, majd a mintát 125 °C-on 30 percig hőkezeltem. Az elkészült minta sűrűsége 1,011 g/cm³, ezt piknométerrel határoztam meg. A SRIM számítások szerint a 2 MeV energiájú protonok hatótávolsága ilyen sűrűségű PDMS-ben ~85 µm, így a protonok a PDMS rétegben állnak meg, nem érik el az üveg hordozót. A minta ilyen módon történt preparálására azért volt szükség, mert az üveg hordozó növeli az egyébként rugalmas minta merevségét és a vékonyabb elasztikus réteg javítja a topográfiai mérések pontosságát.

A mintákat az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójára telepített pásztázó ionmikroszondán sugároztam be (3.1. fejezet) 2 MeV energiájú protonokkal. A nyalábméret 2 µm × 2 µm, az áram 200 pA volt. A besugárzott periodikus mintázat 1000 µm hosszú párhuzamos vonalakból állt, melyek mért távolsága változott. szélessége egymástól А mintázatok és szélesség/periódus aránya 15 µm /30 µm, 25 µm /50 µm és 25 µm /100 µm volt. A különböző mértékű kompaktálódások elérése érdekében minden mintázatot a következő öt fluens mindegyikével besugároztam: 3,13×1013 proton/cm² (50 nC/mm²), $6,25 \times 10^{13}$ proton/cm² (100 nC/mm²), $1,25 \times 10^{14}$ proton/cm² (200 nC/mm²), $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² (500 nC/mm²), $6,25 \times 10^{14}$ $proton/cm^2$ (1000 nC/mm²).

A minták felszínéről készült felvételeket a Szegedi Egyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén Kokavecz János készítette egy tapping módban üzemeltetett PSIA XE 100 atomerő mikroszkóppal (AFM). A tapping üzemmód a topográfiai térképek készítése mellett lehetőséget nyújt fázis térképezési technika használatára. Ezzel a módszerrel láthatóvá tehetők a kémiai változások hatására kialakuló különböző adhéziójú, eltérő nedvesítő képességű, különböző keménységű pontok nanométeres skálán. Mivel a besugárzások következtében a PDMS felszínének egyes anyagi tulajdonságai és topográfiája is jelentősen megváltozik, ezért ez a térképezési mód ideális ezek kapcsolatának vizsgálatára. A topográfiai és a fázis képek felvétele minden minta esetében egyszerre történt. A felvett AFM képek elemzését a XEI 1.7.5 képfeldolgozó programmal végeztem.

5.3.1 Komapktálódás

A felszín besüllyedésére vonatkozó adatokat a topográfiai képekből nyertem, a mérések eredményét az 54. ábrán tüntettem fel.



54. ábra A kompaktálódás mértéke a fluens függvényében különböző vonalszélesség/periódus arányok esetében. A vonalak az egyes adatsorokra illesztett $y=a-bc^x$ aszimptotikus függvényeket jelölik.

A különböző vonalszélesség/periódus arányú struktúrák eltérő fluensek hatására különböző mértékben kompaktálódtak. A kompaktálódás értéke egyértelműen függ az alkalmazott fluenstől és a vonalszélesség/periódus aránytól: a nagyobb periódussal rendelkező struktúrákban – ahol a vonalak egymástól mért távolsága nagyobb – mélyebb besüllyedés alakulhat ki. Ez a viselkedés az anyag rugalmas természetével az alábbi módon magyarázható: a besugárzás hatására kompaktálódó sávok összehúzódás közben magukkal húzzák a közöttük lévő besugárzatlan, rugalmas polimert, ezért annak felülete meggörbül. A felszín görbületét a polimer rugalmassági együtthatója határozza meg. A rugalmas alakváltozás miatt az anyagban feszültség ébred, ami a deformáció növekedésével folyamatosan növekszik. Amikor a rugalmas alakváltozásból eredő erő egyenlő lesz a polimer zsugorodásából származó erővel, a polimerben egyensúly alakul ki, és a kompaktálódás nem folytatódik tovább.

A fenti magyarázatból az következik, hogy egy adott struktúrát növekvő fluensekkel besugározva a kompaktálódásnak aszimptotikus jellegűnek kell

lennie. Ezt az $y=a-bc^x$ aszimptotikus függvény illesztetésével ellenőriztem, és azt találtam, hogy a függvény jól illeszkedik a mért adatsorokra (54. ábra). Az illesztéssel meghatározhattam a görbék aszimptotáit, azaz az egyes struktúrák legnagyobb elérhető besüllyedését. Azt találtam, hogy a 15 µm/30 µm, 25 µm/50 µm, 25 µm/100 µm struktúrák esetében az elérhető legnagyobb kompaktálódás rendre 1,376 µm, 2,162 µm és 4,789 µm. Az illesztett görbékből az is látható, hogy a mikromegmunkálásban gyakori, kis vonal-távolságokkal rendelkező alakzatok 9.34×10^{14} proton/cm² fluenssel (1500 nC/mm² felületi töltéssűrűséggel) besugározva érik el a kompaktálódás maximális értékét. A nagy fluenssel, 2 MeV energiájú protonokkal besugárzott távoli struktúrák besüllyedése elérheti a protonok hatótávolságának a 6%-át.

5.3.2 Topográfia és fázisváltozás

A vizsgálatok során felvett fázis-térképeken a mintafelszín fázisának megváltozása a minta besugárzott helyeit jelöli. Ebben az alfejezetben ezeket a fázisváltozásokat hasonlítom össze a kialakult felszíni topográfiával.

Az alacsony fluenssel besugárzott struktúrák esetében az tapasztalható, hogy a topográfia megváltozása nem követi pontosan a fázisváltozás görbéjét, azaz a besugárzás mintázatát (55. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy a kompaktálódás miatt az anyagban kialakult feszültség hatására a besugárzott mintázat eltorzul, összetöredezik. Ez azért lehetséges, mert a PDMS a besugárzás következtében megkeményedik, rideggé, törékennyé válik. A 55/b. ábrán látható, hogy a fázisgörbe csúcsainak helyén a topográfiai görbe megtörik. Ez repedések jelenlétére utal, amelyek azért nem látszanak a topográfiai képen, mert annak lépésköze 200 nm, a repedések pedig ennél valószínűleg keskenyebbek. A fázisgörbe magasabb értékei, illetve a világosabb helyek a fázis-térképen a mintafelszín megnövekedett adhézióját, nedvesítő képességét [84] és/vagy megnövekedett keménységét [85] jelzik.



55. ábra A 25μm/50μm vonalszélesség/periódus arányú, 3,13×10¹³ proton/cm² fluenssel (50 nC/mm²) besugározott minta felszíne. a.) fázistérkép b.) a topográfia és a fázisváltozás összehasonlítása az a.) ábrán jelzett keresztmetszet mentén. A besugárzott helyeket a fázis-görbe magasabb értékei jelzik.

Az 56. ábrán látható, hogy a $6,25 \times 10^{13}$ proton/cm² fluenssel (100 nC/mm²) besugárzott minta megnövekedett merevsége még mindig nem elegendő ahhoz, hogy ellenálljon az anyagban ébredő feszültségnek. A besugárzatlan területek felhúzták a besugárzott területek széleit, melyek emiatt V alakot formálnak.



56. ábra A topográfia és a fázisváltozás összehasonlítása a $6,25 \times 10^{13}$ proton/cm² fluenssel (100 nC/mm²) besugárzott 15 µm/30 µm vonalszélesség/periódus arányú minta esetében.

A fluens emelkedésével a felület topográfiája egyre jobban hasonlít a definiált mintázathoz, $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² fluensnél (500 nC/mm²) a

topográfia és a fázisváltozás között még nem tökéletes, de már elég jó egyezés tapasztalható (57. ábra). A besugárzott helyeken a minta jelentősen besüllyedt, a köztes, besugárzatlan területek felszíne szabályos görbület mutat.



57. ábra A 15μm/30μm vonalszélesség/periódus arányú, 3,13×10¹⁴ proton/cm² fluenssel (500 nC/mm²) besugározott minta felszíne. a.) fázistérkép b.) a topográfia és a fázisváltozás összehasonlítása az a.) ábrán jelzett keresztmetszet mentén.

Azt a jelenséget, hogy a felszín topográfiája nem követi pontosan a fázisváltozás görbéjét, a kompaktálódás következtében kialakult feszültséggel lehet magyarázni. Besugárzás közben a besugárzott területek besüllyednek, miközben a besugárzatlan területek próbálnak változatlanul maradni. A két fázis közötti topográfiai átmenet a PDMS rugalmas természete miatt nem lépcsőfüggvényhez hasonló, hanem folyamatos. Míg a besugárzott és besugárzatlan területek közötti fázisátmenet a nyalábmérettől függően néhány µm alatt bekövetkezik, addig a felszín topográfiája hosszú távú görbületet mutat, azaz a besugárzott struktúra két vonala között a teljes mintafelszín görbült. A besugárzatlan felszín görbülete a besugárzott részen belül kezdődik (57. ábra), amelynek szélén ennek hatására feltehetőleg törések, repedések keletkeznek.

A kompaktálódás mértékének és a felszín topográfiájának fluens-függése a kémiai változások fluens/LET függésével magyarázható. A PDMS-ben kialakuló jelentős kémiai változások közben többek között SiO_x és gáznemű termékek keletkeznek. A PDMS nagy előnye más polimerekhez (pl. PMMA-hoz) képest, hogy a keletkező gázok könnyen ki tudnak diffundálni az anyagból, így nem okoznak buborékosodást. A gáz eltávozása miatt a besugárzás helyén a polimer térfogata csökken. A visszamaradt roncsolt szerkezet merevsége jelentősen nagyobb, mint a kiinduló anyagé. Ezt igazolja a fent bemutatott felszíni struktúrák kialakulása és az a tény, hogy ezek képesek ellenállni a kompaktálódás hatására kialakult feszültségeknek.

A 5.3 fejezetben foglalt eredményeket egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratban közöltük. A megjelent cikk adatai:

<u>S.Z. Szilasi</u>, J. Kokavecz, R. Huszank, I. Rajta, *Compaction of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to proton beam irradiation*, Applied Surface Science 257 (2011) 4612–4615

A folyóirat 2010. évi impakt faktora 1,793.

5.4 Eredmények alkalmazása, optikai elemek létrehozása

A PDMS kiváló optikai tulajdonságainak köszönhetően alkalmas jó minőségű optikai eszközök létrehozására. A korábbi fejezetekben bemutatattam, hogy PDMS-ben protonnyalábbal igen könnyen létrehozható jelentős kémiai, törésmutató, és topográfiai változás. Ebben a fejezetben ezen eredményeim lehetséges alkalmazásait mutatom be különböző optikai elemek létrehozásán keresztül.

5.4.1 Optikai hullámvezető kialakítása, fényvezetés igazolása

Az 5.1 fejezetben bemutatott törésmutató vizsgálat eredményei alapján, azok ellenőrzéseként, illetve demonstráció céljából optikai hullámvezetőket készítettem PBW technikával poli(dimetil-sziloxán)-ban. Az 5.1 fejezetben ismertetett módon elkészített PDMS-ből 2,5 mm széles és 1 cm hosszú csíkokat vágtam le, majd ezekben 2,5 mm hosszú és 120 μ m széles hullámvezetőket hoztam létre besugárzással. A besugárzásokhoz 2 MeV energiájú protonokat használtam, a nyalábméret ~2 μ m×2 μ m, a nyalábáram 950 pA volt. A megfelelő törésmutató különbség elérése miatt a mintákkal közölt fluens 9.38 × 10¹⁴ proton/cm² volt, ami 1500 nC/mm² felületi töltéssűrűségnek felel meg. A besugárzások elkészítéséhez az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójára telepített pásztázó ionmikroszondát használtam (3.1. fejezet).

Az elkészült hullámvezetőkbe az egyik végén 633 nm hullámhosszúságú monokromatikus lézerfényt csatoltam be 50/125 FIS ST/PC optikai szál segítségével, míg a másik végén a kilépő fényt egy nagy munkatávolságú, CCD kamerával felszerelt mikroszkóp segítségével rögzítettem.



58. ábra a) a hullámvezető keresztmetszete bright field módú optikai mikroszkópos felvételen, lézerfény nélkül, külső megvilágítással b) a hullámvezetőből kilépő 633 nm hullámhosszúságú fény, külső fényforrás nélkül. A hullámvezető szélessége 120 μm.

Az 58. ábrán látható, hogy a létrehozott struktúra valóban képes fényvezetés megvalósítására, optikai hullámvezetőként működik. A kísérlettel tehát sikerült igazolnom, hogy a fent bemutatott módszerrel lehetséges optikai fényvezető létrehozása PDMS-ben.

5.4.2 Optikai rácsok és Fresnel-féle zónalemezek létrehozása

Munkám során elsőként hoztam létre PDMS-ben diffrakciós rácsokat és Fresnel-zónalemezeket PBW technikával valamint vizsgáltam a létrehozott elemek optikai tulajdonságait. Ebben a fejezetben ezeket az eredményeimet mutatom be.

A protonnyaláb laterális szóródásának (2.4.3 fejezet) és a besugárzás következtében kialakult változások hatásának csökkentése érdekében a vizsgálni kívánt struktúrákat a 2 MeV-es protonok hatótávolságához képest vékony PDMS rétegben hoztam létre. A mintákat Dow Corning Sylgard 184 kitből készítettem. A vulkanizálószert és a polimert 1:10 térfogat arányban kevertem, majd ebből üveg hordozón 20 µm vastag réteget hoztam létre spin-coatolással. Ezt követően a mintákat 125 °C-on 30 percig hőkezeltem.

A kívánt struktúrákat az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójára telepített pásztázó ionmikroszondán (3.1. fejezet) besugárzással hoztam létre 2 MeV energiájú protonokkal. A nyalábáram 200pA, a nyalábméret $1,4\mu m \times 2,1\mu m$ volt.

Optikai rácsok

Az optikai rácsok mérete 1000 μ m×1000 μ m volt, létrehozásukhoz 3,13×10¹⁴ proton/cm² (500 nC/mm²) és 6,25×10¹⁴ proton/cm² (1000 nC/mm²) fluenst használtam. A rácsállandó és a vonalszélesség változtatásával különböző egy- és kétdimenziós rácsokat hoztam létre, melyek paraméterei a 59. ábrán láthatóak.



59. ábra a.) A létrehozott egy dimenziós és két dimenziós rácsok vonalszélességei, rácsállandói és b.) besugárzási mintázatai.

A kívánt struktúrák PDMS-ben egy lépésben létrehozhatók, nincs szükség további előhívási eljárásra. Mivel a PDMS igen érzékenyen reagál a besugárzásra, az alakzatok mikroszkópon keresztül már létrehozásuk közben is könnyen megfigyelhetőek. Néhány elkészült rács optikai mikroszkópos képe a 60. ábrán látható.



60. ábra Az elkészült rácsok: a.) egydimenziós rács, 30 μm rácsállandó, 15 μm vonalszélesség, b.) egydimenziós rács, 50 μm rácsállandó, 8 μm vonalszélesség, c.) kétdimenziós rács, 50 μm rácsállandó, 8 μm vonalszélesség

Ezeken a képeken megfigyelhető, hogy a rácsok éles kontúrokkal rendelkeznek, az elkészült struktúrák egyeznek a besugárzási mintázatokkal,

torzulás, vonalkiszélesedés nem történt. A rácsok vonalai az optikai mikroszkóppal készült képeken inhomogénnek tűntek, ami a besugárzott egvenetlenségére utalhat. Ennek ellenőrzésére területek pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálatokat végeztünk és nem tapasztaltunk felszíni egyenetlenségeket. Az, hogy a látott egyenetlenségek csak az optikai felvételeken látszanak arra utal, hogy azok a mintában kialakult inhomogén törésmutató eloszlás következményei. Ezeket az inhomogenitásokat valószínűleg a pásztázás közben bekövetkező nyalábáram ingadozások okozzák. Jelenleg tervezés alatt állnak olyan kísérletek, amelyek célja a mikronyalábbal létrehozott törésmutató eloszlás homogenitásának jelentős iavítása.

A rács diffrakciós képének, optikai minőségének ellenőrzését egy 633 nm hullámhosszúságú He-Ne lézerrel végeztem. A lézernyalábot 1 mm átmérőjűre kollimáltam, a rácsokra ejtettem, majd a felfogó ernyőn kialakult diffrakciós képet lefényképeztem. A diffrakciós képek minőségének vizsgálata alapján elmondható, hogy a rácsok kialakításához 3,13×10¹⁴ proton/cm² (500 nC/mm²) fluens elegendő. A létrejött elhajlási képek közös jellemzője, hogy mindegyik esetében nagyszámú intenzitás maximum figyelhető meg (61. ábrán).

A 61/b ábrán látható kétdimenziós, 8/50 µm vonalszélesség/ rácsállandó arányú rács esetében kétdimenziós diffrakciós kép keletkezik, az erről készült képeken minden irányban 13. rendű elhajlások is megfigyelhetőek. A 15/30 µm és 8/50 µm arányú rácsoknál (61/a és /b ábra) az észlelhető elhajlások rendje 13-15. A 15/30 µm arányú rács esetében az elhajlási képben kis szabálytalanságokat fedeztem fel, ami a besugárzás közben bekövetkező hibák, illetve a mintában meglévő vagy besugárzás hatására kialakult inhomogenitások következményei.





Optikai rács elhajlási képében a látható intenzitás maximumok helye a

$$d(\sin \alpha + \sin \beta_k) = k\lambda$$
 17. egyenlet

egyenlet segítségével határozható meg, ahol *d* a rácsállandó, *k* (0,1,2,3,...) az elhajlás rendje, α a rácsra eső fénysugár beesési merőlegessel bezárt szöge, β_k a *k*-adik rendű maximum szöge, λ pedig a beeső fény hullámhossza. A 17. egyenlet segítségével a hullámhossz, a beesési szög és a diffrakciós kép paramétereinek ismeretében ellenőrizhető a létrehozott rácsok rácsállandója. Ezt a számolást $\alpha = 0^{\circ}$ (merőleges beesés) mellett több esetben elvégeztem és jó egyezést tapasztaltam a besugárzási mintázattal.

A bemutatott eredményekből látható, hogy PBW technikával más módszerekhez [75, 86] képest jó minőségű optikai rácsok hozhatók létre.

Fresnel-féle zónalemezek

A Fresnel-féle zónalemezeket különböző méretben, különböző fókusztávolsággal "gyűjtő-" és "szórólencse" kialakítással is létrehoztam

(62. ábra). A szórólencse mintázata a gyűjtőlencse mintázatának inverze. A zónalemezeket az elérhető besugárzási paramétereink figyelembe vételével a Fresnel féle zónaelmélet alapján, az alábbi egyenletek segítségével méreteztem:

$$f \approx \frac{r_n^2}{n\lambda}$$
 18. egyenlet
 $r_m \approx \sqrt{n\lambda \frac{tk}{t+k}}$ 19. egyenlet

$$T_n \approx \pi \lambda \frac{tk}{t+k}$$
 20. egyenlet

ahol *f* a zónalemez fókusztávolsága, r_n az *n*-edik Fresnel-zóna külső átmérője, T_n az *n*-edik zóna területe, λ a fényforrás hullámhossza (itt 633 nm), *t* a fényforrás és a zónalemez távolsága, *k* a zónalemez és a kép távolsága. Mivel fényforrásként lézernyalábot használtam, ezért a $t \times k/(t+k)$ tag *k*-ra egyszerűsödik, ami egyenlő a fókusztávolsággal. A következő paraméterekkel rendelkező zónalemez mintázatokat készítettem el: 2000 µm átmérőjű és 130 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse, 2000 µm átmérőjű és 130 mm fókusztávolságú szórólencse, 1000 µm átmérőjű és 30 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse illetve 1000 µm átmérőjű és 30 mm fókusztávolságú szórólencse. A kiszámolt és elkészített zónalemez mintázatokat az 62. ábra mutatja.



62. ábra A Fresnel-féle zónalemezek besugárzási mintázata: a.) 2000 μm átmérőjű és 130 mm fókusztávolságú szórólencse, b.) 2000 μm átmérőjű és 130 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse, c.) 1000 μm átmérőjű és 30 mm fókusztávolságú szórólencse d.) 1000 μm átmérőjű és 30 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse.

A struktúrák kialakításához PDMS-ben $1,56 \times 10^{14}$ proton/cm² (250 nC/mm²), $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² (500 nC/mm²) és $6,25 \times 10^{14}$ proton/cm²

(1000 nC/mm²) fluenseket használtam. Az elkészült alakzatok besugárzás után azonnal, további előhívási eljárás nélkül látszottak, a róluk készült optikai mikroszkópos felvételek a 63. ábrán láthatóak.



63. ábra Az elkészült Fresnel-féle zónalemezek: a.) 2000 μm átmérőjű, 130 mm fókusztávolságú szórólencse, b.) 2000 μm átmérőjű, 130 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse, c.) 1000 μm átmérőjű, 30 mm fókusztávolságú szórólencse d.) 1000 μm átmérőjű, 30 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse.

A létrehozott struktúrák egyeznek a besugárzási mintázatokkal, torzulás, kontúrok törésmutató vonalkiszélesedés nem történt, а élesek. А inhomogenitások nagyobb vonalszélességek miatt itt iobban а megfigyelhetőek, mint a rácsoknál.

A zónalemezek optikai minőségének ellenőrzését a rácsok esetében bemutatottakhoz hasonlóan egy 633 nm hullámhosszúságú He-Ne lézerrel végeztem. A Fresnel lencsékre eső lézernyalábot a lencse átmérőjének megfelelően kollimáltam. A mintákon áthaladó fényt egy változtatható távolságú ernyőn fogtam fel. A lencsék vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy zónalemez fókuszpontjában a diffrakciós képnek pontosan a közepén egy világos folt látható, ami a különböző Fresnel zónákból érkező fénysugarak konstruktív interferenciájának az eredménve. Az ernvőt а lencse fókuszpontjából kimozdítva a világos folt eltűnik, és a kép közepe sötét marad. Az 64. ábrán a 2000 µm átmérőjű és 130 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse által létrehozott diffrakciós képek láthatóak 130 mm és 420 mm képtávolságban.



64. ábra A kipróbált 2000 μm átmérőjű, 130 mm fókusztávolságú gyűjtőlencse diffrakciós képe (a) a fókuszpontban és (b) 420 mm-re a zónalemeztől. A megfigyelt koncentrikus körök a fényképezés szöge miatt elliptikusnak látszanak.

Az ábrákon megfigyelhető, hogy a megvilágított terület nagy méretű. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a létrehozott Fresnel lencsék besugárzott területei nem átlátszatlanok, hanem csak eltérő törésmutatójúak. Ennek következtében az egyes Fresnel zónák nem blokkolják a fényt a szükséges helyeken, és az fent említett besugárzás okozta inhomogenitásokon a lézerfény szóródik a polimerben.

A diffrakciós képek alapján az látható, hogy a zónalemezek létrehozásához szükséges minimális fluens a rácsok esetéhez hasonlóan $3,13 \times 10^{14}$ proton/cm² (500 nC/mm²). A kisebb fluens diffúz képet eredményezett, a nagyobb fluens pedig nem javított tovább az elhajlási kép minőségén.

Az ebben a fejezetben bemutatott eredmények igazolják, hogy PBW technikával lehetséges PDMS-ben törésmutató eltérésen alapuló optikai eszközöket – rácsokat és Fresnel-féle zónalemezeket – kialakítani. A jó minőségű elhajlási képek eléréséhez szükség van a besugárzás paramétereinek optimizálására.

A 5.4.2 fejezetben foglalt eredményeket egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratban közöltük. A megjelent cikk adatai:

R. Huszank, <u>S.Z. Szilasi</u>, I. Rajta, A. Csik, *Fabrication of optical devices in poly(dimethyl-siloxane) by proton microbeam*, Optics Communications 283 (2010) 176–180

A folyóirat 2010. évi impakt faktora 1,517. A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig 1.

5.4.3 Domború lencse létrehozása

Az alábbiakban az 5.3 fejezetben ismertetett, kompaktálódással kapcsolatos eredményeim egy lehetséges alkalmazását mutatom be.

Korábban kimutattam, hogy a vonaltávolságok és a fluensek alkalmas megválasztásával a besugárzatlan PDMS felszínének görbülete változtatható, beállítható. Mivel a besugárzott alakzatok között a felszín görbülete szabályos, ezért PDMS-ben lehetséges direkt írással szabályos felületi görbülettel rendelkező struktúrák létrehozása.

Ezen tapasztalatok alapján PBW technikával PDMS-ben a kompaktálódás felhasználásával különböző fókusztávolságú domború mikrolencséket hoztam létre, amelyek az első direkt írással készült háromdimenziós struktúrák ebben az anyagban.

A mintákat az előzőekhez hasonlóan Dow Corning Sylgard 184 kitből készítettem. A vulkanizálószert és a polimert 1:10 térfogat arányban kevertem, majd ebből üveg hordozón ~85 µm vastag réteget hoztam létre spin-coatolással. Ezt követően a mintákat 125 °C-on 30 percig hőkezeltem. Az elkészült minták sűrűsége 1,011 g/cm³ volt, ezt piknométerrel határoztam meg. A SRIM számolások azt mutatják, hogy a 2 MeV energiájú protonok hatótávolsága a mintákban körülbelül megegyezik a PDMS réteg vastagságával. A protonok tehát éppen elérik az üveg hordozót, de szinte az összes energiájukat a polimerben veszítik el.

A besugárzott struktúrák mátrix alakzatba rendezett körgyűrűk voltak, melyek az eltérő lencse profilok létrehozása érdekében különböző (15, 30, 60, 100 és 200 μ m) belső átmérővel rendelkeztek. A besugárzásokat az Atomki 5 MV-os Van de Graaff gyorsítójára telepített pásztázó ionmikroszondán (3.1. fejezet) végeztem 2 MeV energiájú protonokkal. A nyalábáram 500pA, a nyalábméret 2 μ m × 2,5 μ m volt. A korábbi eredmények alapján a közölt fluens értékének 9,38×10¹⁴ proton/cm²-t (1500 nC/mm²) választottam, mert ez elegendő a maximális kompaktálódás, és így a felület legnagyobb lehetséges görbületének eléréséhez.

A fluens értéke minden struktúra esetében állandó volt, de a körgyűrűk belső átmérője változott. Ez az 5.3 fejezet eredményei alapján azt jelenti, hogy a különböző belső átmérőjű körgyűrűk esetében a kompaktálódás mértéke, a felszín görbülete és így a fókusztávolság is a különböző struktúráknál eltérő.

A DIC üzemmódban készült mikroszkópos felvételeken (65. ábra) látszik, hogy a besugárzott területek a várakozásoknak megfelelően besüllyedtek, a körgyűrűk belsejének felülete pedig a belső átmérő függvényében meggörbült. Ezzel a mintán létrejött egy domború mikrolencsékből álló mátrix.



65. ábra A mátrix alakzatba rendezett 100 μm átmérőjű lencsék besugárzási mintázata (balra) és az elkészült lencsékről differenciális interferencia kontraszt (DIC) üzemmódban készített mikroszkópos felvétel (jobbra).

Mivel a PDMS törésmutatója besugárzás hatására változik (5.1 fejezet), ezért a kialakult mikrolencséket eltérő törésmutatójú területek veszik körül. Az 5.3 fejezetben látható volt, hogy a besugárzott és besugárzatlan területek között a topográfiai átmenet nem lépcsőfüggvényhez hasonló, hanem folytonos, így a lencsék görbülete a besugárzott területen belül kezdődik. Mivel a besugárzott területek merevsége eltér a besugárzatlanok merevségétől, ezért a mikrolencse peremének a görbülete más lesz (66. ábra). A lencse szélei mentén a megnövekedett törésmutató és az eltérő görbületi sugár szférikus aberrációt okoz.



66. ábra Egy mikrolencse háromdimenziós vázlata. A felszín görbülete a besugárzott (szürke) területen belül kezdődik, így a lencse széleinek a törésmutatója és görbülete eltér a besugárzatlan részekétől.

A mintafelszín topográfiáját, az elkészült lencsék magasságát, profilját és a fókusztávolságát különböző eszközökkel vizsgáltam.

A 100 µm és 200 µm átmérőjű lencsék profiljait az Atomkiben, Csík Attila segítségével, egy AMBIOS XP-I típusú profilométerrel vettük fel. A terhelés 0,1 mg volt, ami elegendően kicsi ahhoz, hogy a gumiszerű anyagon pontos profilokat tudjunk felvenni, de már ennél a terhelésnél is megfigyelhetők a minta különböző merevségű tartományai. Az eltérő merevségű tartományokban a profilométer mérőfeje különböző mértékben nyomódik be a polimerbe, ami a felvett profilokban műtermékeket eredményez. Ilyenek például a 67. ábrán a lencsék határánál látható csúcsok, amik a besugárzott és besugárzatlan területek határait jelzik.



Lencsék szélessége (µm)

67. ábra 200 μm átmérőjű mikrolencsék profiljai. A szürke területek a besugárzott, nagyobb törésmutatójú részeket jelölik. A mikrolencse széle közelében lévő csúcsok műtermékek, a profilométeres mérésből erednek, a besugárzott és besugárzatlan területek merevségbeli különbségének következményei.

Mivel a mintafelszín görbülete a besugárzott részen belül kezdődik, ezért a mikrolencse átmérője nagyobb a besugárzott körgyűrűk belső átmérőjénél. Erre példa a 67. ábrán látható, ahol a 200 µm átmérőjűre tervezett lencse külső átmérője a periférikus részekkel 260 µm.

A 60 µm vagy kisebb átmérőjű lencsékről a Bay Zoltán Nanotechnológiai Kutatóintézetben Hegman Norbert segítségével egy NT-MDT Ntegra típusú atomerő mikroszkóppal tapping módban topográfiai felvételeket készítettünk. A nagyobb átmérőjű lencséket ezzel a módszerrel nem tudtuk tanulmányozni, mert esetükben a vizsgálni kívánt terület túl nagy volt az berendezés 140 μ m × 140 μ m méretű maximális pásztázható tartományához képest.

A kétdimenziós, felülnézeti AFM képekből kiderült, hogy az elkészült lencsék nem teljesen kör alakúak. A 68/a. ábrán látható 30 µm-esre tervezett átmérőjű mikrolencse vízszintes tengelye 31 µm, a függőleges tengelye pedig 30 µm hosszú. Ezt az eltérést az aszimmetrikus protonnyaláb körkörös pálya mentén történő pásztázása okozza. Szimmetrikus, kör alakú nyalábfoltot használva ez a hiba kiküszöbölhető.



68. ábra Egy 30 µm átmérőjű mikrolencse AFM képei. a.) felülnézet b.) perspektivikus nézet

A mikrolencsék profiljait részletesen vizsgáltam, amely során kiderült, hogy a lencsék felszíne nem gömbszerű, hanem parabolikus. A mikrolencsék besugárzatlan részeinek keresztmetszetére az $y = Ax^2 + Bx + C$ parabolikus függvényt illesztettem, ami minden esetben jól illeszkedik (0,992 < R²) a felvett profilokra (69. ábra).



69. ábra Egy 60 µm átmérőjű mikrolencse profilja és a rá illesztett parabolikus függvény.

Az illesztett függvény segítségével a lencsék fókusztávolságait is meghatároztam. Mivel a lencsék a nem kör keresztmetszetű nyalábprofil miatt nem hengerszimmetrikusak, ezért a fókuszpontjaik az x és y síkban eltérnek egymástól (asztigmatizmus). A fókusztávolságokat a hosszabb (x) tengely mentén felvett profilokból határoztam meg, az eredmény az 5. táblázatban látható.

Lencseátmérő	Fókusztávolság	Lencsemagasság
(µm)	(µm)	(µm)
15	18	0,9
30	24	1,9
60	150	2,5
100	180	2,6
200	-	2,7

5. táblázat A különböző átmérőjű mikrolencsék magasságai és fókusztávolságai

A 200 μ m átmérőjű mikrolencsék közepe a relatív nagy méret miatt ~50 μ m átmérőjű körben lapos volt. Ebben az esetben a parabolikus függvény illesztése és így a fókusztávolság meghatározása nem volt lehetséges.

A PDMS réteg vastagsága körülbelül 85 μ m volt, így a 15 és a 30 μ m átmérőjű lencsék fókuszpontja a rétegen belülre esik. A 60 és 100 μ m

átmérőjű lencsék fókusztávolsága nagyobb, mint a rétegvastagság, így esetükben a fókuszpont a rétegen kívül van. Mivel a besüllyedés mértéke, és így a lencse görbülete a közölt fluens nagyságával változtatható, ezért alacsonyabb fluensek alkalmazásával a mikrolencsék fókusztávolsága megnövelhető, beállítható.

A 5.4.3 fejezetben foglalt eredményeket egy nemzetközi, referált, impakt faktorral rendelkező folyóiratban közöltük. A megjelent cikk adatai:

S.Z. Szilasi, N. Hegman, A. Csik, I. Rajta, *Creation of convex microlenses in PDMS with focused MeV ion beam*, Microelectronic Engineering 88 (2011) 2885–2888

A folyóirat impakt faktora 2010-ben 1,569.

6. fejezet

ÖSSZEFOGLALÁS

6.1 Összefoglalás

Doktori értekezésemben ismertettem az általam elvégzett PBW-hez kapcsolódó szerteágazó vizsgálatok egy részét, és bemutattam az eredményeim lehetséges gyakorlati alkalmazásait különböző mikrostruktúrák létrehozásán keresztül. A vizsgálatokat poli(metil-metakrilát) (PMMA) és poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) polimereken végeztem.

során meghatároztuk PMMA-ban MeV Munkám 2 energiáiú protonokkal létrehozott törésmutató változások nagyságát több hullámhosszon a mélység függvényében, és vizsgáltuk a kialakuló törésmutató profilt. A méréseket spektroszkópiai ellipszometria technika segítségével végeztük. Az eredmények azt mutatták, hogy a PMMA törésmutatója a besugárzás hatására megnőtt. A protonok behatolási mélységének növekedésével egyre magasabb Δn értékek mérhetők, a legmagasabb értékek a legnagyobb energiaveszteségek helyén, a pálya végén, a Bragg-csúcsban fordultak elő. 633 nm hullámhosszúságon vizsgálva 40-55 µm mélységben a törésmutató növekedés értéke 0.003-0.006. 55-65 μm mélységben 0,007-0,01 volt. а Bragg-csúcsban a Δn azonban a 0,011-et is elérheti. A terjedési veszteség a mintákban éppen detektálhatóan növekedett, mélységfüggés azonban itt nem volt megfigvelhető.

Mivel egy polimer szerkezetében a besugárzás következtében létrejött fizikai változások szorosan összefüggenek a polimerben végbement kémiai átalakulásokkal, ezért részletesen foglalkoztam a PMMA-ban besugárzás hatására kialakult kémiai változások mélységfüggésével is. Fouriertranszformációs infravörös (FTIR) és Raman-spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk a különböző funkciós csoportokban bekövetkező változások mélységfüggésének meghatározására. A transzmissziós módú FTIR adatok elemzésével vizsgálatokból meghatároztam a PMMA fóliák elvékonyodását a mélység függvényében. A hasábmintákon végzett mikro-Raman mérések a besugárzott térfogat különböző fluensekkel hatására végbemenő degradációjának mélységfüggéséről szolgáltatott információt. А két módszerrel mért eredmények összhangban voltak egymással. A legnagyobb változásokat a várakozásainknak megfelelően a Bragg-csúcsban mértük.

Részletesen foglalkoztam а PDMS optikai paramétereinek megváltozásával 2 MeV energiájú protonokkal történő besugárzás hatására. Meghatároztuk a mélység mentén kialakuló törésmutató profilt és terjedési veszteséget, illetve vizsgáltuk a törésmutató profil relaxációját. Az ellipszometriás mérés eredményeit elemezve azt találtam, hogy a besugárzott mintákban jelentős törésmutató növekedés következett be. A mintafelszíntől a kb. 60 µm mélységig terjedő tartományban 0,03-0,04, a 65 µm alatti térfogatban 0,04-0,06 volt a törésmutató változás, de a Bragg-csúcsnál 0,09-et is mértünk. A PMMA-ban mért értékekhez képest ez jelentős változás. A terjedési veszteség a növekvő energiaveszteség hatására kis mértékben növekszik, jól látható mélységfüggést mutat. A törésmutató profil relaxációjának vizsgálatából kiderült, hogy a törésmutató profilt a relaxációs folyamatok kissé elmosták, de a törésmutató változás nagyságrendje a vizsgált időtartam alatt nem változott.

A PDMS-ben ionokkal történő besugárzás hatására létrejövő kémiai változásokkal kapcsolatban az irodalomban alig található publikáció, a mélység mentén kialakuló változásokat pedig még senki nem vizsgálta. A kémiai mélységi profil vizsgálatát a törésmutató vizsgálatoknál ismertetett módon elkészített mintákon végeztünk ATR-FTIR módszerrel. A spektrumban a csökkenő magasságú csúcsokon kívül új, hidroxil, karbonil és metilén csoportok keletkezésére utaló csúcsokat találtunk. Meghatároztuk a hidroxil csoportok koncentrációváltozását a mélység, illetve a metil csoport koncentrációváltozásait a közölt fluens függvényében. A mérésekből kiderült, hogy az -OH csoport koncentrációja csak a Bragg-csúcs közelében, a protonok pályájának utolsó 15 µm-én növekszik meg. A CH3 csoport koncentrációja növekvő fluensek hatására jelentős mértékben, a közölt fluenssel lineárisan csökkent, miközben számottevő -OH képződést nem történt. A mérések megerősítették, hogy elég nagy energiával rendelkező ionokkal történő besugárzással nem csak mennyiségi, hanem minőségi kémiai változások is előidézhetők, és azok mélysége a felszín alatt a besugárzás körülményeinek változtatásával jól meghatározható.

A különböző vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a besugárzások következtében a PDMS felszínének topográfiája jelentősen megváltozik. Ha a PDMS felszínén besugárzással mikrostruktúrákat alakítunk ki, akkor ismernünk kell a mintafelszín topográfiájának függését a besugárzás paramétereitől. Ennek tanulmányozására 2 MeV energiájú fókuszált protonnyalábbal mikrostruktúrákat hoztam létre PDMS-ben és AFM segítségével vizsgáltam a kialakuló kompaktálódás mértékét a közölt fluensek és struktúra távolságok függvényében. Megmutattam, hogy a kompaktálódás mértéke egyértelműen függ az alkalmazott fluenstől és a mikrostruktúrák vonalszélesség/periódus arányától. Meghatároztam a valóban elért besüllyedések mértékét, valamint a különböző esetekben elérhető maximális kompaktálódás értékét. Tanulmányoztam a felszín topográfiájának és fázisváltozásainak kapcsolatát, megmutattam, hogy különböző fluensek esetében hogyan követi a topográfia a felszín fázisváltozásait, azaz a besugárzási mintázatot. Meghatároztam azt a fluens értéket, amely minimálisan szükséges jó minőségű topografikus struktúrák létrehozásához PDMS felszínén.

Az eredményeim gyakorlati alkalmazhatóságát protonnyalábos mikromegmunkálással PDMS-ben kialakított optikai elemek létrehozásán keresztül mutattam be. 120 µm szélességű, hordozóba integrált optikai hullámvezetőt készítettem 2 MeV energiájú protonokkal, majd a hullámvezető működését demonstráltam.

Létrehoztam különböző vonalszélesség/rácsállandó arányú optikai rácsokat eltérő fluensekkel, majd vizsgáltam az elhajlási képüket. Három különböző fluenssel készítettem különböző átmérőjű és fókusztávolságú Fresnel lencséket, melyek működését vizsgáltam. Meghatároztam azt a fluenst, amit közölni kell a kialakítandó optikai elemekkel a megfelelő minőség eléréséhez.

A korábbi eredményeim alapján a besugárzás helyén kialakuló kompaktálódás felhasználásával különböző átmérőjű domború mikrolencséket hoztam létre PDMS-ben. Profilométerrel és AFM technikával vizsgáltam a létrehozott mikrolencsék felépítését, méreteit, meghatároztam a mikrolencsék profilját, és fókusztávolságát. A mikrolencsék fókusztávolságai a kompaktálódás vizsgálatánál kapott eredmények alapján beállíthatók.

6.2 Summary

In my thesis I have presented a part of those comprehensive investigations that I have carried out connecting to proton beam writing (PBW). When an energetic ion penetrates into a material, energy is transferred to the material during deceleration resulting changes in the materials structure. Since the amount of energy transferred to the material varies along the path of the ion, the degree of the generated chemical and physical modifications also change. I have performed irradiations on poly(methyl-methacrylate) (PMMA) and poly(dimethyl-siloxane) (PDMS) with MeV protons and investigated the occurred chemical and physical changes as a function of the penetration depth of protons and the irradiation parameters. I have also presented a few examples of potential applications of these results through creating various microstructures.

Refractive index depth profile in PMMA

I determined the refractive index depth profile in PMMA irradiated by 2 MeV protons. For these investigations spectroscopic ellipsometry was applied, which is a powerful tool for the determination of optical properties of a sample. Since ellipsometry is a surface characterization technique it is not capable of providing information from tens of microns depth below the sample surface. To carry out measurements at various depths it was necessary to bring the desired depth to the surface. To achieve this I attached 50 µm thick PMMA foils (as absorbents) to the surface of the PMMA samples and used various energies for the irradiations. With this method on the sample surface, below the PMMA foil, different energy losses could be achieved. After removing the foils the sample surface became accessible for ellipsometry measurements. To compose the refractive index depth profile of 2 MeV protons I assumed that the occurred refractive index change at a certain depth was proportional to the energy transferred to the polymer at that depth. By this assumption I could identify which sample corresponds to what depth in a 2 MeV proton irradiated PMMA.

The samples were irradiated with 1.7-2.1 MeV energy protons, the delivered fluence was 6.25×10^{13} protons/cm². The beam was homogeneous and 5 mm in diameter. The ellipsometry measurements were carried out at 5 different angles in the vicinity of the Brewster angle of PMMA.

The results showed that the refractive index of the irradiated PMMA increased in all the samples at all the wavelengths. The value of Δn increased with the penetration depth of protons, the highest values were measured at the

highest energy losses, present at the end-of-range region, in the Bragg peak. At 633 nm wavelength in 40-55 μ m depth the refractive index increment was 0.003-0.006, between 55-65 μ m it was 0.007-0.01, but in the Bragg peak Δn reached even the 0.011 value. The increase of the propagation loss was also observed in the samples, although it was close to the detection limit. A systematic change of the extinction coefficients with the depth could not be observed.

Chemical changes in PMMA as a function of depth

Since the irradiation induced physical changes in the structure of a polymer are closely related to the chemical modification of the polymer, I studied in detail the depth dependence of the chemical changes occurred in PMMA irradiated with 2 MeV protons. To determine the depth profile of different functional groups FTIR and Raman spectroscopy measurements were performed.

For the FTIR investigations I created foil samples of which I placed ten pieces behind each other. The irradiation of these foil stacks was done with 2 MeV protons, the delivered fluence was 6.25×10^{13} protons/cm². After irradiation the foils were separated and the FTIR measurements were carried out in ATR and transmission modes.

For the Raman spectroscopy measurements I cut 2 mm thick PMMA blocks and polished them on the cut sides. Pairs of these blocks were joined together with the original sides facing each other and I irradiated them from the direction of the polished side. The delivered fluences for these samples were 1.25×10^{14} protons/cm², 3.13×10^{14} protons/cm² and 6.25×10^{14} protons/cm². By separating the samples after irradiation it was possible to carry out micro-Raman measurements on the good quality, original side of the samples along the penetration depth of protons. The resolution of the measurements was ~1 μ m.

With the applied two spectroscopy methods we determined the depth dependence of several functional groups. By the transmission mode FTIR measurement it was also possible to determine the thinning (i.e. the compaction) of the PMMA foils as a function of depth. The micro-Raman measurements performed on the separated block samples showed the degradation of the entire irradiated volume as the function of the irradiation fluence and the protons penetration depth. The results obtained with FTIR and Raman spectroscopy were in good agreement. According to the expectations the entire irradiated volume degraded, the highest chemical modification occurred at the Bragg peak.

Refractive index depth profile and its relaxation in PDMS

Besides PMMA I also dealt with the detailed investigation of the irradiation induced changes in PDMS.

I studied the modification of the optical properties of PDMS due to 2 MeV proton irradiation. We determined the refractive index depth profile and the extinction coefficients as a function of depth and investigated the relaxation of the refractive index profile. Similarly to the irradiations on PMMA, the PDMS samples were also irradiated with different energies through absorbent foils. The energy of the protons reaching the sample surfaces was in the range of 170 keV - 2 MeV. The energy losses achieved on the surface of the samples were assigned to different depths by the energy loss of a 2 MeV proton at different penetration depths. The delivered fluence was $1.25 \times 10^{15} \text{ protons/cm}^2$. The diameter of the irradiated area was 5 mm.

To determine the refractive index changes of the samples spectroscopic ellipsometry technique was applied. The measurements were performed with a micro-spot optics in the 400–1000 nm range at 384 different wavelengths at two angles of incidence, close to the Brewster angle of PDMS. The size of the light spot on the sample surface was ~0.2 mm × 0.5 mm.

The measurements showed that the refractive index of the irradiated PDMS increased significantly. Between the surface and ~60 μ m depth the refractive index change was 0.03–0.04, below ~65 μ m it was 0.04–0.06, and at the Bragg peak Δn can reach even 0.09. This value is very high compared to the highest value measured in PMMA. The propagation loss showed depth dependence, at shorter wavelengths it increased slightly with the increasing energy loss. The investigation of the relaxation showed that the relaxation processes in proton irradiated PDMS slightly blur the refractive index profile inside the irradiated volume, but the refractive index does not change significantly in time.

Chemical changes in PDMS as a function of depth

For the better understanding of the modification of PDMS as a function of penetration depth of protons, chemical changes due to proton irradiation were also studied. The conditions of irradiation for these measurements were identical to those of the PDMS refractive index investigations. I irradiated the PDMS samples with various energy protons through absorbent foils, so I attained energy losses in the range of 170 keV – 2.00 MeV on the sample surface. I assigned the energy losses achieved on the surface of the samples to
different depths by the energy loss of 2 MeV protons at different penetration depths. The delivered fluence was 1.25×10^{15} protons/cm² in this case too.

The chemical investigations were carried out with ATR-FTIR spectroscopy. The measurements showed that the intensity of the absorption bands of the methyl and the $-Si-CH_3$ groups decreased considerably, while new peaks appeared in the spectra. The new peaks indicate the formation of -OH, $-CH_2$ and -C=O groups, where the appearance of CH_2 denotes cross-linking reaction. The hydroxyl and carbonyl formation is significant at high LET values.

The concentration determination of –OH groups as a function of protons penetration depth showed that in case of irradiation with 2 MeV protons the –OH concentration increases significantly only between 75-83 μ m depth, near the Bragg-peak. This result points out that in PDMS not only quantitative but also qualitative chemical changes occur along the trajectory of the decelerating protons.

To demonstrate that the –OH formation does not occur on the sample surface due to 2 MeV protons at higher fluences either, I carried out irradiations on PDMS with various fluences. At the highest fluences the FTIR investigations showed a minimal increase of –OH groups on the surface, due to the statistical nature of energy loss, and a considerable decrease in –CH₃.

The concentration of the methyl groups was also determined as a function of the delivered fluence. The concentration of the $-CH_3$ groups decreases linearly with the delivered fluence, the decrease is approximately 70% at 3.13×10^{15} protons/cm² fluence.

Changes of the surface topography

During several measurements I observed that the surface topography of PDMS changes significantly due to irradiation. For the creation of microstructures in PDMS with PBW technique it is essential to know how the surface topography depends on the irradiation parameters. To investigate this I created periodic patterns consisting of lines with various width/distance ratios. In order to achieve different compaction rates five different fluences were delivered to each pattern. The energy of the proton beam was 2 MeV.

The surface topography and phase changes were investigated with an AFM in tapping mode. The results showed that the rate of compaction strongly depends on the applied fluence and the width/distance ratio of the structures. This latter is possible due to the elastic nature of PDMS. Besides the occurred degree of compaction, I determined the achievable maximal shrinkage of the surface for each pattern. I also studied the relation of the topography and phase

change of the surface, and showed how the topography follows the phase change (i.e. the irradiation pattern) at different delivered fluences. I determined the fluence limit for protons necessary for creating good quality microstructures in PDMS.

With a focused ion beam it is possible to create symmetric, curved-edge, couple of micrometers deep microstructures in PDMS. The curvature and the depth of a microstructure can be adjusted with the delivered ion fluence and structure spacing.

Fabrication of optical devices in PDMS

Due to the excellent optical properties, PDMS is ideal for optical applications. In my thesis I presented some application possibilities of my results through the creation of various optical microstructures in PDMS by PBW method.

Optical waveguides in PDMS

Based on the results of the refractive index investigations, I created 120 μ m wide optical waveguides in PDMS and successfully demonstrated their operation. The irradiations were done with a 2 MeV energy proton microbeam, the size of the beam spot was ~2 μ m × 2 μ m, the delivered fluence was

 9.38×10^{14} protons/cm². For the demonstration of the operation the waveguides were coupled with 633 nm wavelength light from a laser source using an optical fiber. The output light was imaged with a CCD camera mounted on a long working distance microscope.

Optical gratings and Fresnel zone plates

I fabricated diffraction gratings and Fresnel zone plates in 20 µm thick PDMS layers with a 2 MeV focused proton beam with different fluences.

The gratings were created with different lattice constant / line width ratios. The dimension of a grating was 1 mm \times 1 mm. The diffraction pattern of each grating was studied.

The Fresnel zone plates were fabricated with diameters of 1 mm and 2 mm, the focal lengths were 30 mm and 130 mm. In order to determine the necessary fluence for optimal operation each structure was created with three different fluences. The demonstration of operation was done with 633 nm wavelength laser light source.

The demonstrations showed that the minimum fluence for the creation of good quality optical gratings or Fresnel zone plates is 3.13×10^{14} protons/cm².

Creation of convex microlenses in PDMS

The investigation of compaction proved that the PDMS shrinks at the areas of irradiation, and the unirradiated surface has a regular curvature between the irradiated places. The degree of shrinkage and the curvature of the surface depend on the irradiation parameters. To introduce a possible application of compaction I created convex microlenses in PDMS without any post-irradiation development processes.

The irradiations were done with a 2 MeV focused proton beam, the delivered fluence to each structure was 9.38×10^{14} protons/cm². The microlenses were arranged in arrays, their diameters were 5, 30, 60, 100 and 200 μ m. To study the properties of the formed structures a profilometer and an AFM was used. The profile of the microlenses was found to be parabolic, the focal lengths changed between 18 and 180 μ m depending on the diameters. The focal length can be adjusted with the delivered ion fluence and the lens diameter.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom mindenkinek, aki segített, közreműködött, bármilyen módon hozzájárult e dolgozat vagy a benne foglalt eredmények megszületéséhez!

Külön megköszönöm témavezetőmnek, Dr. Rajta Istvánnak, hogy lehetővé tette a kutatási programom megvalósítását, és hogy a kezdetektől fogva segítette, támogatta munkámat!

Köszönetet mondok Dr. Kiss Árpád Zoltán professor emeritusnak, kezdeti témavezetőmnek a sok hasznos tanácsért, megjegyzésért, és hogy szorgalmazta a dolgozatom megírását.

Köszönöm a kutatásaim során született cikkek társszerzőinek az elvégzett munkájukat, tanácsaikat, segítségüket. Nagyszerű szakembereket ismerhettem meg személyükben, igazi élmény volt velük együtt dolgozni!

Köszönettel tartozom az Ionnyaláb-fizikai Osztály dolgozóinak, kollégáimnak, akik tudásukkal, segítségükkel, szakértelmükkel támogattak!

Köszönöm kollégámnak, Dr. Huszánk Róbertnek a hasznos diszkussziókat, a hatékony közös munkát, ötleteléseket és a kémiai témákban nyújtott segítségét.

Meg kell köszönnöm Dr. Raics Péternek az optikai kísérletek kivitelezésében kapott elméleti és gyakorlati segítséget!

Köszönettel tarozom Dr. Tóth Zsoltnak, Dr. Szikra Dezsőnek, Dr. Váczi Tamásnak, Dr. Kis Árpád Zoltánnak, Dr. Huszánk Róbertnek, Dr. Rajta Istvánnak a dolgozathoz fűzött szakmai javaslatokért, korrekciókért.

Nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak, mert mindvégig támogattak és biztosították a munkámhoz szükséges nyugodt hátteret, ami nélkül ez a dolgozat bizonyára meg sem születhetett volna.

A kutatások elkészítését a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

- I. Rajta, <u>S.Z. Szilasi</u>, J. Budai, Z. Tóth, P. Petrik, E. Baradács, *Refractive index depth profile in PMMA due to proton irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 260 (2007) 400–404 A folyóirat impakt faktora a cikk megjelenésekor *0,997*. A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig *7*.
- S.Z. Szilasi, R. Huszank, D. Szikra, T. Váczi, I. Rajta, I. Nagy, *Chemical changes in PMMA as a function of depth due to proton beam irradiation*, Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 702–707. A folyóirat impakt faktora 2010-ben 2,353. A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig 1.
- S. Z. Szilasi, J. Budai, Z. Pápa, R. Huszank, Z. Tóth, I. Rajta, *Refractive index depth profile and its relaxation in polydimethylsiloxane (PDMS) due to proton irradiation*, Materials Chemistry and Physics 131 (2011) 370–374 A folyóirat 2010. évi impakt faktora 2,353.
 A hónap cikke, Atomki, 2011. december
- <u>S.Z. Szilasi</u>, J. Kokavecz, R. Huszank, I. Rajta, *Compaction of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to proton beam irradiation*, Applied Surface Science 257 (2011) 4612–4615 A folyóirat 2010. évi impakt faktora *1,793*.
- R. Huszank, <u>S.Z. Szilasi</u>, I. Rajta, A. Csik, *Fabrication of optical devices in poly(dimethyl-siloxane) by proton microbeam*, Optics Communications 283 (2010) 176–180 A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig *1* A folyóirat 2010. évi impakt faktora *1,517*.
- S.Z. Szilasi, N. Hegman, A. Csik, I. Rajta, Creation of convex microlenses in PDMS with focused MeV ion beam, Microelectronic Engineering 88 (2011) 2885–2888 A folyóirat impakt faktora 2010-ben 1,569.
- (7. R. Huszank, S.Z. Szilasi, D. Szikra, *Deposited energy dependent chemical* processes in poly(dimethylsiloxane) induced by 2.0 MeV H+ irradiation, Beküldés alatt)

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

 Rajta I., Bartha L., Uzonyi I., Hunyadi I., <u>Szilasi S. Z.</u>, Kiss Á. Z.: Proton beam micromachining in Debrecen, Hungary. Proceedings of the 16th European Conference on Solid-State Transducers. EUROSENSORS XVI. (2002) 1306

Proceedings, impact factor: 0.000

 Szilasi S.Z., Baradács E., Daruka I., Raics P., Cserháti Cs., Dobos E., Rajta I.: *PMMA melting under proton beam exposure*. Nuclear Instruments and Methods B 231 (2005) 419-422

A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében 1,181.

 Szilasi S.Z., Huszank R., Csik A., Cserháti C., Rajta I.: *PDMS patterning* by proton beam, Nuclear Instruments and Methods B 267 (2009) 2296-2298

A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig *1* A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében *1,156*.

- Rajta I., <u>Szilasi S.Z.</u>, Fürjes P., Fekete Z., Dücső Cs., *Si Micro-turbine by Proton Beam Writing and Porous Silicon Micromachining*, Nuclear Instruments and Methods B 267 (2009) 2292-2295 A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig 9 A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében 1,156.
- **12.** Huszank R., <u>Szilasi S.Z.</u>, Vad K., Rajta I., *Fabrication of a microreactor by proton beam writing technique*, Nuclear Instruments and Methods B 267 (2009) 2299-2301

A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig *1* A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében *1,156*.

13. Rajta I., Gál G. A. B., <u>Szilasi S.Z.</u>, Juhász Z., Biri S., Mátéfi-Tempfli M., Mátéfi-Tempfli S., *Nanochannel alignment analysis by scanning transmission ion microscopy*, Nanotechnology 21 (2010) 295704 (4pp) A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében 3,644.
- A hónap cikke, Atomki, 2010. július

Huszank R., Szikra D., Simon A., <u>Szilasi S.Z.</u>, I. P. Nagy, ⁴He⁺ Ion Beam Irradiation Induced Modification of Poly(dimethylsiloxane). Characterization by Infrared Spectroscopy and Ion Beam Analytical Techniques, Langmuir 27 (2011) 3842 – 3848 A folyóirat impakt faktora 2010-ben 4,268.

A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig *I*. - A hónap cikke, Atomki, 2011. július

15. Gál G.A.B., Rajta I., <u>Szilasi S.Z.</u>, Juhász Z., Biri S., Cserháti C., Csik A., Sulik B., *Scanning transmission ion microscopy of polycarbonate*

nanocapillaries, Nuclear Instruments and Methods B 269 (2011) 2322-2325

A folyóirat impakt faktora 2010 -ben 1,042

16. Juhász Z., Kovács S.T.S., Herczku P., Rácz R., Biri S., Rajta I., Gál G.A.B., <u>Szilasi S.Z.</u>, Pálinkás J., Sulik B., *Guided transmission of 3 keV Ar⁷⁺ ions through dense polycarbonate nanocapillary arrays: Blocking effect and time dependence of the transmitted neutrals*, Nuclear Instruments and Methods B (2012) 177–181

IRODALOM

- [1] M.B.H. Breese, G.W. Grime, F. Watt, *MeV ion beam lithography of PMMA*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 77 (1993) 169–174
- [2] J. Manyam, Novel resist materials for next generation lithography, PhD disszertáció, University of Birmingham (2010)
- [3] I. Gomez-Morilla, An investigation of novel processes for microlithography using MeV ion beams, PhD disszertáció, University of oxford (2003)
- [4] L. Wojnárovits, *Sugárkémia*, Akadémiai Kiadó (2007)
- [5] D. J. T. Hill, Andrew K. Whittaker, *Encyclopedia of Polymer Science* and *Technology: Radiation chemistry of polymers*, John Wiley & Sons, Inc. (2005)
- [6] D. Kiss, Á. Horváth, Á. Kiss, Kísérleti atomfizika, ELTE Eötvös kiadó (1998)
- [7] D. Kiss, Zs. Kajcsos., Nukleáris technika, Tankönyvkiadó (1984)
- [8] M. B.H. Breese, D. N. Jamison, P. J.C. King, *Materials analysis using a nuclear microprobe*, John Wiley & Sons, (1996) 38
- [9] J.A. van Kan, T.C. Sum, T. Osipowicz, F. Watt, Sub 100 nm proton beam micromachining: theoretical calculations on resolution limits, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 161-163 (2000) 366–370
- [10] F. Hasselbach, Selected topics in charged particle interferometry, Scanning Microscopy 11 (1997) 345–366
- [11] H. Geiger, E. Marsden, On a Diffuse Reflection of the α -Particles, Proceedings of the Royal Society A 82 (1909) 495–500
- [12] E. Rutherford, *The Scattering of \alpha and \beta Particles by Matter and the Structure of the Atom*, Philosophical Magazine 6 (1911) 669–688
- [13] N. Bohr, On the Constitution of Atoms and Molecules, Philosophical Magazine 26 (1913) 1–25, 476–502, 857–875
- [14] J. Biersack, L. Haggmark, A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets, Nucl. Instrum. Methods 174 (1980) 257–269
- [15] M. Posselt and J.P. Biersack, Computer simulation of ion implantation into crystalline targets, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 64 (1992) 706–710
- [16] J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 268 (2010) 1818. <J.F. Ziegler, SRIM-2010.01. http://www.srim.org>
- [17] C. H. Bamford, C. Frank, H. Tipper, Degradation of polymers, Elsevier (1975)

- [18] A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers, Elsevier (2008)
- [19] E. H. Lee, Ion-beam modification of polymeric materials-fundamental principles and applications, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 151 (1999) 29–41
- [20] Z. Lounis-Mokrania, A. Badreddine, D. Mebhah, D. Imatoukene, M. Fromm, M. Allab, *Determination of the proton latent track dimensions in CR-39 detectors using small angle neutron scattering*, Radiation Measurements 43 (2008) S41–S47
- [21] I. Borbély-Kiss, E. Koltay, S. László, Gy. Szabó, L. Zolnai, Experimental and theoretical calibration of a PIXE setup for K and L Xrays, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 12 (1985) 496–504
- [22] I. Borbély-Kiss, Á.Z. Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, L. Bozó, Saharan dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories, Aerosol Science 35 (2004) 1205–1224
- [23] I. Rajta, I. Borbély-Kiss, Gy. Mórik, L. Bartha, E. Koltay, Á. Z. Kiss, *The new ATOMKI scanning proton microprobe*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 109 (1996) 148–153.
- [24] A.A. Bettiol, C.N.B. Udalagama, J.A. van Kan, F. Watt, *Ionscan: scanning and control software for proton beam writing*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 231 (2005) 400–406
- [25] http://www.vgscienta.com/
- [26] http://www.microbeams.co.uk/
- [27] J. Budai, I. Hanyecz, E. Szilágyi, Z. Tóth, *Ellipsometric study of Si_xC films: Analysis of Tauc–Lorentz and Gaussian oscillator models*, Thin Solid Films 519 (2011) 2985–2988
- [28] G. Srinivas, V. D. Vankar, Microstructural studies of molybdenum silicide thin films by spectroscopic ellipsometry, Materials Letters 30 (1997) 35–40
- [29] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of ellipsometry, Springer Science & Business, (2005)
- [30] H. Fujiwara, Spectroscopic ellipsometry: principles and applications, John Wiley and Sons, (2007)
- [31] Guide to Using WVASE32, J.A. Woollam Co. Inc.
- [32] Z. Dinya, Infravörös spektroszkópia, Tankönyvkiadó, (1994)
- [33] K. Kiss Józsefné Erőss, Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása, Műegyetemi Kiadó, (1993)
- [34] Ntegra Spectra Instruction Manual, NT-MDT, (2010)
- [35] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman* spectroscopy, Academic Press, (2003)

- [36] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, (1990)
- [37] Váczi T. (2011): Raman-spektroszkópia. In: Váczi T. (szerk.): Nanometrológia. Egyetemi tankönyv. Miskolci Egyetem, Miskolc.
- [38] G. Hougham, *Fluoropolymers: Properties*, Springer, (1999)
- [39] G. Wypych, *Handbook of solvents*, ChemTec Publishing, (2001)
- [40] J.A. van Kan, J.L. Sanchez, B. Xu, T. Osipowicz, F. Watt, *Resist materials for proton micromachining*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 158 (1999) 179–184
- [41] E.H. Lee, G.R. Rao, L.K. Mansur, *LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation*, Radiation Physics and Chemistry 55 (1999) 293–305
- [42] D. Fink, F. Hosol, H. Omichi, T. Sasuga, L. Amaral, Infrared transmissions of ion irradiated polymers, Radiat. Eff. Defects Solids 132 (1994) 313–328
- [43] H. Kudoh, T. Sasuga, T. Seguchi, *High energy ion irradiation effects* on polymer materials: 2. Proton irradiation effects on PMMA and GFRP, Radiat. Phys. Chem. 50 (1997) 299
- [44] L. A. Wall, D. W. Brown, *γ*–*Irradiation of poly(methyl methacrylate)* and polystyrene, J. Phys. Chem. 61 (1957) 129–136
- [45] H.W. Choi, H.J. Woo, W. Hong, J.K. Kim, S.K. Lee, C.H. Eum, Structural modification of poly(methyl methacrylate) by proton irradiation, Applied Surface Science 169–170 (2001) 433–437
- [46] A.N. Broers, A.C.F. Hoole, J.M. Ryan, *Electron beam lithography— Resolution limits*, Microelectronic Engineering 32 (1996) 131–142
- [47] Ji-Yen Cheng, Cheng-Wey Wei, Kai-Hsiung Hsu, Tai-Horng Young, Direct-write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development, Sensors and Actuators B 99 (2004) 186– 196
- [48] S. Gorelick, J. Vila-Comamala, V. Guzenko, R. Mokso, M. Stampanoni, C. David, Direct e-beam writing of high aspect ratio nanostructures in PMMA: A tool for diffractive X-ray optics fabrication, Microelectronic Engineering, 87 (2010) 1052–1056
- [49] M. Prasciolu, 3D laser scanner based on surface silicon micromachining techniques for shape and size reconstruction of the human ear canal, PhD disszertáció, Universitá Degli Studi Di Trieste (2007)
- [50] Y. Gonin, F. Munnik, F. Benninger, S. Mikhaılov, Creating sub-surface channels in PMMA with ion beam lithography in only one step, Applied Surface Science 217 (2003) 289–293

- [51] P Meyer, A El-Kholi, J Schulz, *Investigations of the development rate of irradiated PMMA microstructures in deep X-ray lithography*, Microelectronic Engineering 63 (2002) 319–328
- [52] J.P. Biersack, R. Kallweit, *Ion beam induced changes of the refractive index of PMMA*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 46 (1990) 309–312
- [53] A.A. Bettiol, S.V. Rao, T.C. Sum, J.A. van Kan, F. Watt, *Fabrication of optical waveguides using proton beam writing*, Journal of Crystal Growth 288 (2006) 209–212
- [54] D.M. Rück, S. Brunner, K. Tinschert, W.X.F. Frank, Production of buried waveguides in PMMA by high energy ion implantation, Nucl. Instr. and Meth. B 106 (1995) 447–451
- [55] W. Hong, H.J. Woo, H.W. Choi,Y.S. Kim, G. Kim, Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation, Applied Surface Science 169–170 (2001) 428–432
- [56] A. Kondyurin, M. Bilek, Etching and structure changes in PMMA coating under argon plasma immersion ion implantation, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 269 (2011) 1361–1369
- [57] P.D. Townsend, *Development of ion implantation for optical applications*, Vacuum 51 (1998) 301–304
- [58] S. Shah, A. Qureshi, N.L. Singh, P.K Kulriya, K.P. Singh, D.K. Avasthi, Structural and chemical modification of polymer composite by proton irradiation, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2595–2599
- [59] D.M. Rück, J. Schulz, N. Deusch, Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 131 (1997) 149–158
- [60] A. El-Kholi, J. Mohr, V. Nazmov, Study of properties of irradiated PMMA by the method of thin sections, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 448 (2000) 497–500
- [61] M. Lancin, E. Le Strat, E. Fries, M. Miloche, SIMS analysis of the nearsurface layer of fibres of small diameter, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 163 (1997) 69-79
- [62] G.L. Katona, Z. Berényi, L. Péter, K. Vad, Depth profile analysis of electrodeposited nanoscale multilayers by SNMS, Vacuum 82 (2007) 270–273
- [63] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press (2009)
- [64] A. Matsushita, Y.Z. Ren, K. Matsukawa, H. Inoue, Y. Minami, I Noda, Y Ozaki, Two-dimensional Fourier-transform Raman and near-infrared correlation spectroscopy studies of poly(methyl methacrylate) blends: 1. Immiscible blends of poly(methyl methacrylate) and atactic polystyrene, Vib Spectrosc 24 (2000) 171–180

- [65] Y. Tanaka, K. Sato, T. Shimizu, M. Yamato, T. Okano, T. Kitamori, *Biological cells on microchips: new technologies and applications*, Biosens. Bioelectron. 23 (2007) 449
- [66] S.J. Lugowski, D.C. Smith, H. Bonek, J. Lugowski, W. Peters, J. Semple, Analysis of silicon in human tissues with special reference to silicone breast implants, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 14 (2000) 31–42
- [67] H. Matsui, T. Osada, Y. Moroshita, M. Sekijima, T. Fujii, S. Takeuchi, Y. Sakai, *Rapid and enhanced repolarization in sandwich-cultured hepatocytes on an oxygen-permeable membrane*, Biochemical Engineering Journal 52 (2010) 255–262
- [68] D. Bodas, C. Khan-Malek, Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation, Sensors and Actuators B 123 (2007) 368–373
- [69] D.K. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H.M. Heise, *Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication*, Optical Materials 30 (2008) 1157–1161
- [70] P.C. Nicolson, J. Vogt, *Soft contact lens polymers: an evolution*, Biomaterials 22 (2001) 3273–3283
- [71] Y.T. Chen, Shung-Wen Kang, Lung-Chi Wu, Sheng-Hua Lee, Fabrication and investigation of PDMS micro-diffuser/nozzle, Journal of Materials Processing Technology 198 (2008) 478–484
- [72] T. Fujii, *PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications*, Microelectronic Engineering 61-62 (2002) 907–914
- [73] W. Zhang, C.Y. Xue, K.L. Yang, A method of printing uniform protein lines by using flat PDMS stamps, Journal of Colloid and Interface Science 353 (2011) 143–148
- [74] H. T. Kim, O. C. Jeong, PDMS surface modification using atmospheric pressure plasma, Microelectronic Engineering 88 (2011) 2281–2285
- [75] S. Cho, W. Chang, K. Kim, J. Hong, Femtosecond laser embedded grating micromachining of flexible PDMS plates. Opt. Commun. 282 (2009) 1317
- [76] B. Schnyder, T. Lippert, R. Keotz, A. Wokaun, VM Graubner, O. Nuyken, UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry. Surf. Sci. 532–535 (2003) 1067
- [77] V.M. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz,
 A. Wokaun, *Photochemical Modification of Cross-Linked Poly(dimethylsiloxane) by Irradiation at 172 nm*, Macromolecules 37 (2004) 5936–5943

- [78] E.A. Waddell, S.Shreeves, H. Carrell, C. Perry, B. A. Reid, J. McKee, Surface modification of Sylgard 184 polydimethylsiloxane by 254 nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy, Applied Surface Science 254 (2008) 5314–5318
- [79] D.J.T. Hill, C.M.L Preston, A.K. Whittaker, *NMR study of the gamma radiolysis of poly(dimethyl siloxane) under vacuum at 303 K*, Polymer 43 (2002) 1051–1059
- [80] A.A. Miller, Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. I. Crosslinking and Gas Yields, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 3519–3523
- [81] V. Borjanović, L. Bistričić, I. Vlasov, K. Furić, I. Zamboni, M. Jakšić, and O. Shenderova, *Influence of proton irradiation on the structure and stability of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsiloxane)nanodiamond composite*, J. Vac. Sci. Technol. B 27 (2009) 2396
- [82] R. Huszank, D. Szikra, A. Simon, S. Z. Szilasi and I. P. Nagy, ⁴He⁺ Ion Beam Irradiation Induced Modification of Poly(dimethylsiloxane). Characterization by Infrared Spectroscopy and Ion Beam Analytical Techniques, Langmuir 27 (2011) 3842–3848
- [83] V.M. Graubner, O. Nuyken, T. Lippert, A. Wokaun, S. Lazare, L. Servant, Local chemical transformations in poly(dimethylsiloxane) by irradiation with 248 and 266 nm, Applied Surface Science 252 (2006) 4781–4785
- [84] T. Hino, Y. Igarashi, Y. Ymauchi, M. Nishikawa, Surface wettability of silicon rubber after irradiation with a glow discharge plasma, Vacuum 83 (2009) 506–509
- [85] E.A. Waddell, S. Shreeves, H. Carrell, C. Perry, B.A. Reid, J. McKee, Surface modification of Sylgard 184 polydimethylsiloxane by 254 nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5314–5318
- [86] T.K. Shih, J.R. Ho, H.Y. Liao, C.F. Chen, C.Y. Liu, Fabrication of optical gratings by shrinkage of a rubber material, Thin Solid Films 516 (2008) 5339–5343