

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei
Abstract of PhD Thesis

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

**Investigation of physical and chemical changes in polymers due
to proton irradiation, applications of the results in proton beam
writing**

Szilasi Szabolcs Zoltán

Témavezetők/Supervisors:

Dr. Rajta István

Dr. Kiss Árpád Zoltán



Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Debrecen, 2012

University of Debrecen
PhD School in Physics
Debrecen, 2012

Készült

A Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának „Fizikai
módszerek interdiszciplináris kutatásokban” programja keretében a Magyar
Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében (ATOMKI)

Prepared at

the University of Debrecen
PhD School in Physics
and
the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences
(ATOMKI)

Bevezetés

A protonnyalábos mikromegmunkálás (az angol nyelvű szakirodalomban elterjedt elnevezése *Proton Beam Writing, PBW*) olyan új direktírási litográfiai technika, ami fókuszált, nagy energiájú (MeV), tetszőleges pálya mentén pásztázható protonnyalábot alkalmaz struktúrák, mintázatok létrehozására reziszt anyagokban. A módszer talán az elektronnyalábos litográfiához áll a legközelebb. Mivel azonban a protonok tömege sokkal nagyobb az elektronok tömegénél, ezért azok kevésbé szóródnak az anyagban, így képesek mélyebbre hatolni. Pályájuk nagy része egyenes, kismértékű laterális kiszélesedés csak a pálya végén tapasztalható. Ennek köszönhetően a PBW módszer alkalmas függőleges, sima falú, nagy oldalarányú háromdimenziós struktúrák készítésére. További előnyös tulajdonság, hogy mivel a protonok behatolási mélysége jól meghatározott, így az energia változtatásával egyrétegű rezisztben többszintű struktúrák is kialakíthatók. Az, hogy a protonok energiavesztése és az okozott roncsolás mértéke a pálya jelentős részén lassan változik, majd a pálya végén hirtelen megnövekszik, szintén érdekes új alkalmazásokra teremt lehetőséget.

A protonnyaláb által bejárt pályán a reziszt fizikai és kémiai tulajdonságai módosulnak, így egy látens kép jön létre az anyagban, ami megfelelő eljárással előhívható. A kialakult változások mértékét hangolni lehet a besugárzás paramétereinek megfelelő megválasztásával. Mikrostruktúrák létrehozásakor a reziszt anyagokban lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok ismerete alapvető fontosságú.

Doktori munkám során a PBW-hez kapcsolódó szerteágazó vizsgálatokat végeztem két különböző polimeren. Vizsgáltam a protonnyalábbal történő besugárzás hatására kialakuló fizikai és kémiai változásokat, és a kapott eredményeket a gyakorlatban is alkalmaztam mikrostruktúrák létrehozására.

Az egyik vizsgált polimer a poli(metil-metakrilát) (PMMA) volt, ami igen sokoldalú, kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkező, átlátszó, hőre lágyuló műanyag. A különböző sugárzásokra való érzékenysége, az elérhető jó felbontás és az alkalmazható egyszerű előhívási eljárás miatt igen elterjedten használják rezisztként például az elektronnyalábos, UV és röntgen litográfiában, de nagyon népszerű a protonnyalábos mikromegmunkálásban is. A PMMA kis proton-fluensekkel végzett besugárzás hatására pozitív rezisztként viselkedik, szerkezete degradálódik, molekulatömege csökken, míg nagyobb fluensek esetén a negatív rezisztre jellemző tulajdonságot mutat.

A vizsgált polimerek közül a második a poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) volt, ami egy rendkívül sokoldalúan felhasználható, széles körben alkalmazott, szilícium bázisú, szerves, térhálósodó polimer. A térhálósodott PDMS viszkoeelasztikus, külső erők hatására nem szenved maradandó alakváltozást. Kémiaiilag inert, nem toxikus, fizikai és/vagy kémiai kezeléssel biokompatibilissé tehető. A PDMS a litográfiai technikákban is ismert. Jellemzően más rezisztekben létrehozott struktúrák sokszorosítására használják, azonban a direkt írásos

litográfiai technikákban nem, vagy csak nagyon ritkán alkalmazzák. A PDMS igen előnyös tulajdonságai miatt úgy döntöttem, hogy megvizsgálom az alkalmazhatóságát a protonnyalábos mikromegmunkálás területén, és részletesen tanulmányozom az anyagban besugárzás hatására kialakult fizikai és kémiai változásokat és azok gyakorlatban történő felhasználhatóságát.

Felhasznált technikák, mérési módszerek

A kutatásaimhoz szükséges besugárzásokat a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (Atomki) 5 MV-os Van de Graaff gyorsítóján készítettem. A nagy felületű, homogén nyalábfoltot igénylő besugárzások a PIXE-kamrában, a mikronyalábot igénylő besugárzások pedig a pásztázó proton mikroszondában készültek. A besugárzások tervezéséhez a SRIM programot használtam.

Az elkészült mintákon számos különböző vizsgálatokat hajtottunk végre, melyek részben együttműködések formájában valósultak meg. A Szegedi Egyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén ellipszometriás és atomerő mikroszkópos (AFM) vizsgálatokat végeztünk, míg a Raman spektroszkópiás mérések és egyes AFM felvételek Miskolcon a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Nanotechnológiai Kutatóintézetében készültek. A Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) vizsgálatokat a Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén hajtottuk végre.

Új tudományos eredmények

A disszertációmban bemutatott kutatásokat az Atomki Ionnyaláb-fizikai Osztály tagjaként végeztem 2006 és 2011 között. Kutatási eredményeim az alábbi tézispontokban foglalhatók össze:

1. Kulcs szerepet játszottam azokban a kutatásokban, amelyek során kétféle polimer optikai tulajdonságainak megváltozását vizsgáltuk különböző hullámhosszakon 2 MeV energiájú protonokkal történő besugárzás hatására a protonok behatolási mélységének függvényében. Kimutattam, hogy a besugárzás hatására kialakult törésmutató változás szorosan összefügg a protonok energiavesztésével. Az eredményeim felhasználásával optikai eszközöket hoztam létre.
 - (a) Ellipszometriás mérések adatainak elemzésével, kiértékelésével kimutattam, hogy a PMMA törésmutatója a besugárzás hatására 40-

55 μm mélységben 0,003–0,006, míg 55–65 μm között 0,007 és 0,01 közötti értékkel nő, a Bragg-csúcsban a Δn eléri a 0,011-et.

Megfigyeltük, hogy az extinkciós együttható éppen detektálható mértékben növekszik. A behatolási mélységgel összefüggő szisztematikus változást nem találtam [1].

- (b) Ellipszometriás mérésekkel kimutattuk, hogy PDMS-ben besugárzás hatására jelentős törésmutató változás megy végbe. A mérési adatok elemzésével, kiértékelésével meghatároztam, hogy a mintafelületről a 60 μm mélységig terjedő tartományban 0,03–0,04, a 65 μm alatti mélységben 0,04–0,06 a törésmutató növekedés, de a Bragg-csúcsnál a változás értéke elérheti a 0,09-at is.

A PDMS esetében vizsgáltuk a törésmutató relaxációját is. Ezekből a mérésekből azt a következtetést vontam le, hogy a vizsgált időtartam alatt a törésmutató változásban nem alakult ki egyértelmű trend, a Δn értékei az eredetileg mért értékek körül szórtak. A relaxáció a besugárzás hatására kialakult törésmutató profilt kissé elmosta, de a törésmutató értékek nagyságrendje nem változott meg.

Megfigyeltük, hogy az extinkciós együttható növekedésének értékei közel voltak a detektálási határhoz, valamint, hogy a jelenség rövidebb hullámhosszakon jelentősebb. Megmutattam, hogy az extinkciós együttható értékei jól látható mélységfüggést mutatnak: a k kis LET értékeknél kis mértékben, magasabb LET értékeknél (az ionok pályájának végén) nagyobb mértékben növekszik [2].

- (c) Elsőként hoztam létre jó minőségű Fresnel lencsákat és optikai rácsokat PBW módszerrel PDMS-ben, majd működésüket sikeresen demonstráltam [3].

- 2. Kulcs szerepet játszottam kétféle polimerben protonokkal történő besugárzás hatására kialakuló kémiai változások vizsgálatában a protonok behatolási mélységének függvényében. A kísérleti eredmények elemzésével megmutattam, hogy a besugárzás hatására kialakult kémiai változás szorosan összefügg a protonok energiavesztésével. PMMA esetében meghatároztam a bekövetkező kompaktálódás mértékét a mélység függvényében [4, 7].

3. Besugárzásokat végeztem 2 MeV energiájú proton mikronyalábbal PDMS polimeren, és megmutattam, hogy a PDMS felszínének topográfiája hogyan függ a besugárzás bizonyos paramétereitől. Az eredményeim alapján mikrooptikai eszközöket készítettem.

(a) Megmutattam, hogy a kompaktálódás mértéke egyértelműen függ a közölt fluenstől, illetve a besugárzott struktúrák vonalszélesség/periódus arányától. A nagyobb fluensekkel, valamint a nagyobb periódussal rendelkező struktúrákban nagyobb mértékű kompaktálódás alakul ki. Meghatároztam a kialakított mintázatok közötti különböző távolságok esetén a legnagyobb elérhető besüllyedés mértékét.

Megmutattam, hogy különböző fluensek esetében hogyan követi a topográfia a felszín fázisváltozásait (azaz a besugárzási mintázatot) [5].

(b) Elsőként hoztam létre PDMS-ben különböző átmérőjű, különböző fókusz távolságú domború mikrolencsét, majd meghatároztam a létrehozott mikrolencsék geometriáját [6].

Introduction

Proton beam writing (p-beam writing or PBW) is a new direct-write lithography process, which utilizes a focused high energy (MeV) proton beam to create micropatterns or microstructures in various resist materials. The method is quite similar to electron beam lithography, but there are some important differences. Since the mass of protons is much higher than the mass of electrons, the scattering of protons in a material is much less significant, thus they are able to penetrate deeper. The trajectory is mainly straight, only a slight straggling occurs close to the end of the protons range. This feature makes PBW capable of creating high aspect ratio, three dimensional micro/nanostructures with smooth and vertical sidewalls. The well defined penetration depth of protons is a further advantageous property, which makes possible the creation of multilevel structures in a single resist layer by adjusting the energy of the irradiations. The fact that the energy loss of protons and the produced damage changes slowly at the beginning of the trajectory but increases significantly at the end of it, it also makes some interesting, new applications possible.

Along the path of the proton beam the physical and chemical properties of the resist modify, so a latent image forms in the material. The degree of the created modifications can be adjusted by changing the irradiation parameters. The detailed knowledge of the physical and chemical processes taking place in the resist material during the creation of microstructures is essential.

During my doctoral work I carried out various investigations on two different polymers. I investigated the occurred physical and chemical changes due to proton irradiation, and applied the results in practice for the creation of microstructures.

One of the investigated materials was poly(methyl-methacrylate) (PMMA), which is a very versatile, transparent thermoplastic polymer with great optical properties. Due to its sensitivity to various types of radiation, the achievable good resolution and the simplicity of the necessary developing process it is a widely used resist material in electron beam-, UV, and X-ray lithography and also common in proton beam writing. PMMA behaves as a positive resist due to low irradiation fluences, its structure degrade, the molecular mass decreases.

The other investigated material was poly(dimethyl-siloxane) (PDMS), which is a widely used, cross-linking, organic, silicon based elastomer. The cross-linked polymer is a rubbery solid, it does not permanently deform under stress or strain. It is chemically inert and with certain chemical and/or physical treatment it can be turned into biocompatible. In lithography techniques PDMS is usually applied as a casting or replicating material, but it is very rarely used in direct writing lithography. Due to its exceptional material properties, I decided to study the applicability of PDMS in proton beam writing, and investigate the physical and chemical changes occurred in the polymer due to proton irradiation. I also introduced some possible practical applications of my results.

Applied techniques

The irradiations necessary for my research were carried out at the 5MV Van de Graaff accelerator of the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences (MTA ATOMKI). The large area, homogenous irradiations were done in the PIXE chamber, the irradiations that needed a micrometer spot size were made in the scanning proton microprobe. For planning and simulations the SRIM code was used.

On the irradiated samples numerous different measurements were accomplished partly in the framework of collaborations. The ellipsometry and atomic force microscopy (AFM) measurements were carried out at the Department of Optics and Quantum Electronics of the University of Szeged. The Raman spectrometry and some other AFM investigations were made at the Bay Zoltán Research Institute for Nanotechnology (Miskolc, Hungary). The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements were carried out at the Department of Physical Chemistry of the University of Debrecen.

New scientific results

I have prepared my thesis as a member of the Section of Ion Beam Physics of MTA ATOMKI from 2006 to 2011. The results of my research can be summarized in the following thesis points:

1. I took a key part in the experiments aiming the characterisation of optical changes due to 2 MeV proton irradiation in two different polymers as a function of the penetration depth of protons. I revealed that the energy loss is closely related to the formed refractive index. Using my results, I created optical devices in PDMS.

- (a) By the analysis of the data of the ellipsometry measurements I showed that the refractive index of PMMA increased by 0.003-0.006 at the depth of 40-55 μm , and by 0.007-0.01 at the depth of 55-65 μm . The refractive index increment at the Bragg peak reached the value of 0.011.

An increase of the extinction coefficient of PMMA after irradiation was also observed. The increment was close to the detection limit, a systematic change in the extinction coefficients could not be observed [1].

- (b) The ellipsometry measurements showed that the refractive index of PDMS changed considerably due to irradiation. By the analysis of

the data of the ellipsometry measurements I showed that the refractive index increased by 0.03-0.04 between the surface of the sample and 60 μm depth. The refractive index increment below 65 μm was 0.04-0.06, but at the Bragg peak it exceeded the value of 0.09.

In PDMS we also investigated the relaxation of the formed refractive index. I concluded that there was no systematic refractive index change during the examined period, the relaxed values spread around the original ones. The relaxation processes in proton irradiated PDMS slightly blurred the refractive index depth profile inside the irradiated volume, but the order of magnitude of the refractive index change did not change in time.

It was observed that the increase of the extinction coefficient was close to the detection limit, and has a wavelength and depth dependence. The extinction coefficient is higher at shorter wavelengths than at longer ones, and also higher close to the Bragg peak [2].

- (c) I created and tested good quality Fresnel lenses and optical gratings with PBW method in PDMS [3].
- 2. I played a key role in the characterisation of chemical changes due to proton irradiation. The investigations were carried out in two different polymers as a function of the penetration depth of protons. By the analysis of the experimental data I showed that the occurred chemical changes are closely related to the energy loss of protons. In case of PMMA I determined the occurred compaction as a function of depth [4, 7].
- 3. I carried out irradiations on PDMS by 2 MeV proton microbeam and revealed how the topography of the surface depends on the irradiation parameters. Using these results I created microoptical devices in PDMS.
 - (a) I showed how the degree of compaction depends on the delivered fluence and the line width/spacing ratio of the structures. In case of those samples that were irradiated with higher fluences and larger line spacing, higher compaction occurred. I determined the achievable degree of compaction as a function of the delivered fluence and line width/spacing ratio. I showed how the surface

topography follows the phase changes of the sample surface (i.e. the irradiation pattern) [5].

- (b) I was the first who formed convex microlenses directly in PDMS using a lithography technique and determined their geometry. The lenses were created with different diameters and focal lengths [6].

Az értekezés témakörében megjelent referált közlemények
Scientific papers relating to the dissertation

1. I. Rajta, **S.Z. Szilasi**, 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**.
2. **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 (2011) 370-374
A folyóirat 2010. évi impakt faktora **2,353**.
3. R. Huszank, **S.Z. Szilasi**, 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**
4. **S.Z. Szilasi**, R. Huszank, D. Szikra, T. Vácz, 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. **S.Z. Szilasi**, 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**.
6. **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 referált közlemények
Other peer reviewed papers

8. Rajta I., Bartha L., Uzonyi I., Hunyadi I., **Szilasi S. Z.**, 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

9. **Szilasi S.Z.**, Baradács E., Daruka I., Raics P., Cserhádi Cs., Dobos E., Rajta I.: *PMMA melting under proton beam exposure*. Nuclear Instruments and Methods B 231 (2005) 419
A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében **1,181**.
10. **Szilasi S.Z.**, Huszank R., Csik A., Cserhádi C., Rajta I.: *PDMS patterning by proton beam*, Nuclear Instruments and Methods B 267 (2009) 2296
A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében **1,156**.
A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig: **1**
11. Rajta I., **Szilasi S.Z.**, 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
A cikkre érkezett független hivatkozások száma a dolgozat benyújtásáig: **9**
A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében **1,156**.
12. Huszank R., **Szilasi S.Z.**, Vad K., Rajta I., *Fabrication of a microreactor by proton beam writing technique*, Nuclear Instruments and Methods B 267 (2009) 2299
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., **Szilasi S.Z.**, Juhász Z., Biri S., Mátéfi-Tempfli M., Mátéfi-Tempfli S., *Nanochannel alignment analysis by scanning transmission ion microscopy*, Nanotechnology 21 (2010) 295704
A folyóirat impakt faktora a megjelenés évében **3,644**.
14. Huszank R., Szikra D., Simon A., **Szilasi S.Z.**, 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: **1**
15. Gál G.A.B., Rajta I., **Szilasi S.Z.**, Juhász Z., Biri S., Cserhádi C., Csik A., Sulik B., *Scanning transmission ion microscopy of polycarbonate nanocapillaries*, Nuclear Instruments and Methods B (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., **Szilasi S.Z.**, Pálkás 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 in Physics Research B 279 (2012) 177–181
A folyóirat impakt faktora 2010-ben **1,042**.