

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

PhD tézisek

Kresz Norbert Róbert

Témavezető: Dr. Hopp Béla tudományos főmunkatárs

Szegedi Tudományegyetem
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
MTA Lézerfizikai Kutatócsoport

Szeged

2007

I. BEVEZETÉS

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

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

Munkám során többek között ilyen védőréteg létrehozásának a lehetőségét vizsgáltam. A Teflon (politetrafluoroetilén, PTFE) számos kiváló tulajdonságának köszönhetően megfelelő választásnak bizonyulhat. Kémiaiailag rendkívül stabil anyag, nagyfokú vegyszerállóság és biológiai inaktivitás jellemzi, melyek lehetővé teszik az orvosi és biológiai alkalmazását. A közismerten alacsony adhéziója azonban bizonyos esetekben (ahol szükséges ragasztás, rögzítés, implantátumok szövetekhez való kötődése) esetén problémát jelenthet. Ezért a felületi adhézió megváltoztatásának lehetőségét is vizsgáltam.

II. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK

A Teflon vékonyrétegek létrehozására alkalmas módszerek egyike az impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztás (Pulsed Laser Deposition, PLD). Az eljárás során egy

vákuumkamrába helyezett céltárgyat sugároznak be egy impulzuszézer megfelelően nagy energiasűrűségű impulzusaival. Ennek hatására abláció következik be, melynek eredményeképpen a céltárgyból a felületére közel merőlegesen plazmaállapotú anyagfelhő lép ki. Az így eltávozó anyag a céltárgytól adott távolságra, vele párhuzamosan elhelyezett hordozón lerakódik, vékonyréteget létrehozva rajta. A módszer főbb előnyei, hogy az ablátum nagy sebességének köszönhetően a lerakódó anyag tömör vékonyréteget hoz létre, az impulzusok számával az épülő réteg vastagsága igen finoman kontrollálható, továbbá a megfelelő leválasztási paraméterek esetén sztöchiometrikus réteg jön létre.

Az évek folyamán több kísérlet irányult Teflon vékonyrétegek impulzuszézeres vékonyréteg-leválasztással történő előállítására ultraibolya lézerek alkalmazásával. Mivel a nagyenergiájú lézernyaláb hatására a molekulaszervezet meglehetősen ellenőrizhetetlen módon bomlik fel, ezért a szerves anyagok UV fotoablációja általában alkalmasabb anyageltávolításra, mint vékonyréteg-építésre. Mindazonáltal spektroszkópiai vizsgálatok bebizonyították, hogy megfelelő kísérleti körülmények mellett a PLD technológia is alkalmas eszköz lehet a kivánalmaknak megfelelő minőségű, sztöchiometrikus Teflon vékonyréteg leválasztására [1-2]. Kimutatták, hogy a leválasztott film összetétele, szerkezete a PLD eljárás közbeni szubsztrát-hőmérséklettől is függ [3-5].

A fentiek ismeretében azt a célt tűztem ki magam elé, hogy olyan leválasztási paraméterkészletet kutassak fel, melyek alkalmazása mellett PLD módszerrel olyan Teflon védőrétegek hozhatók létre, melyek a fém hordozókhoz megfelelő mértékben tapadnak és képesek megakadályozni a fém ionok átjutását, elszigetelhetik az emberi szervezetet az allergén tárgyaktól.

A Teflon számos kiváló tulajdonsága közül talán az adhéziós viselkedése a legközismertebb. Kis felületi energiájának köszönhetően nem nedvesíthető semmilyen folyadékkal és nem is ragasztható közvetlenül. Ez az adhéziós tulajdonság komoly problémát is jelenthet például az olyan alkalmazások során, ahol a Teflon ragasztására vagy festésére van szükség.

A lézeres felületkezelés alapvetően két hatás eredményeként képes befolyásolni a Teflon felület adhézióját. Az első, amikor a cél a felületi topográfia megváltoztatása egyéb fizikai és kémiai paraméterek módosítása nélkül. Erre a femtoszekundumos impulzusú excimer vagy az igen távoli UV tartományon ($\lambda < 170$ nm) sugárzó lézeres ablációs maratás kiválóan alkalmas [6-9].

A másik lehetséges mód, amikor a minta felületi kémiáját változtatjuk meg. Ha a PTFE fóliát ArF excimer lézerrel ($\lambda=193$ nm) besugározzuk, fotoindukált reakciót idézhetünk elő a Teflon és egy másik, a felületén lévő anyag molekulái között, ami felületkémiail változásokat eredményez. Chatib és munkatársai kimutattak fotoreakciót a minta körül levő levegőbeli nedvesség hatására is [10]. 300 mJ/cm^2 energiasűrűségű besugárzás eredményeképp OH csoportok épültek be a polimerláncba és HF szabadult fel. Murahara, Okoshi és Toyada többféle bór vegyületet használt reakciópartnerként [11-13]. A PTFE oleofil tulajdonságát növelni tudták, ha a lézeres besugárzást 5-40 Torr trimetil-borán ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) gázban hajtották végre [12]. Úgy találták, hogy CH_3 csoportok kapcsolódtak a minta felületi molekuláihoz. Ha az excimer lézeres kezelést egy vékony nátrium-borohidrid (NaBH_4)⁻ metilalkohol oldat rétegen keresztül végezték, a felületen lévő fluor atomok CH_3 és OH csoportokra cserélődtek. A fentebb említett kísérletekben a módosított felületek ragaszthatóságát is vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy epoxival való ragasztás után annak szakítószilárdsága jelentősen megnövekedett. Niino és Yabe amino csoportokat tartalmazó vegyületeket használtak reakcióanyagként [14]. Megmérték a kezelt felületre vonatkozó nedvesedési szöget víz esetén, s úgy találták, hogy az 130° -ról 30° -ra csökkent.

Révész Károly és munkatársai a PTFE fotoindukált felületkémiail módosításához trietilamint és 1,2 diaminoetánt használtak [15-16]. Kimutatták, hogy ezen kémiai reakcióanyagok segítségével a módszer már igen alacsony ($<1 \text{ mJ/cm}^2$) energiasűrűség tartományon is hatékonyan működik, szemben a fentebb említett módszerekkel, melyek 10-300 mJ/cm^2 -t igényeltek. Megmutatták, hogy a $0,4 \text{ mJ/cm}^2$ -es energiasűrűségű kezelés hatására a vízre vonatkozó nedvesedési szög 94° -ról igen gyorsan lecsökken 50° alá, míg a felületek ragasztási szakítószilárdsága $0,03 \text{ MPa}$ -ról $5-6 \text{ MPa}$ -ra növekszik kb. 1000 lézerimpulzus hatására.

Ez utóbbi anyagok alkalmazásakor a fotoindukált reakció során a Teflon-lánc fluor atomjai helyére amin-csoportok épülnek be, ami a felületi adhézió drasztikus növekedését eredményezi. Céлом volt annak megvizsgálása, hogy több amincsoporttal rendelkező molekulák alkalmazása esetén a kezelés hatékonysága javul-e, azaz a különböző anyagok esetén azonos kísérleti paraméterek (energiasűrűség, impulzusszám) mellett hogyan változik a nedvesítési szög illetve a szakítószilárdság értéke.

III. ELÉRT EREDMÉNYEK

1. A szemcseméret hatása a Teflon vékonyréteg impulzulézeres leválasztásra

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

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

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

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

- 2.a. Az általam meghatározott leválasztási paraméterek esetén szivacsos szerkezetű vékonyrétegeket hoztam létre. Kimutattam, hogy ezen rétegek struktúrája termális utókezeléssel módosítható az alkalmazott hőmérséklet és hűtési sebesség

függvényében, a mikrométeres szemcsés struktúrától akár a 600 µm-es, kristályos lapokból álló szerkezetekig. Elsőként állítottam elő gyűrűs szerkezetű Teflon vékonyréteget. Megmutattam, hogy 360-500°C-os utókezelést alkalmazva összefüggő, tömör vékonyréteg jön létre, melynek vastagsága ezen kezelés hatására körülbelül az eredeti vastagság felére csökken [T2, T3].

- 2.b. FTIR vizsgálat segítségével kimutattam, hogy 250°C-os szubsztráthőmérséklet mellett, 1,7-9,0 J/cm²-es energiasűrűséget alkalmazva KBr-ra leválasztott vékonyrétegek kémiai összetétele nem változott számottevően az eljárás során. Hasonló megállapításra jutottam az ellenőrzésképpen elvégzett XPS vizsgálatok alapján is. A 360°C-os utókezelés hatására a rétegek kémiai összetétele nem, 500°C-os utókezelés hatására pedig csak igen kis mértékben módosult, a –CF₂– csúcs intenzitása mellett a –CF– és –CF₃– csúcsok intenzitása elhanyagolható. [T2]
- 2.c. Megmutattam, hogy 14 karátos arany, ékszerezüst és titán hordozókra leválasztott PTFE rétegek 360°C-os kezelés hatására összefüggővé, tömörre és közel átlátszóvá válnak. A rétegek hordozóhoz való tapadása ezen hőmérséklet mellett a legnagyobb a vizsgált tartományon. Elsőként vizsgáltam meg az ilyen vékonyrétegek kémiai szigetelő képességét. Kimutattam, hogy a néhány mikrométer vastagságú Teflon vékonyrétegek órákon keresztül képesek megakadályozni a különböző ionok rétegen való áthatolását. [T4]

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

3. Teflon fólia adhéziós tulajdonságainak megváltoztatása UV lézeres besugárással

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

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

- 3.a. Megmértem a desztillált víz és a különböző fotoreagens anyagok jelenlétében kezelt Teflon fóliák közötti nedvesítési szögeket az alkalmazott besugárással

energiasűrűségének függvényében. Kimutattam, hogy reakcióanyag nélkül a nedvesítési szög nem változott számottevően, viszont felére, harmadára csökkenthető azok használata során. A legjelentősebb változást trietilén-tetramin alkalmazásával értem el. [T5]

- 3.b. Mindkét oldalán azonos módon kezelt Teflon mintákat megragasztva kvantitatíve mérni és számolni tudtam a kezelt fóliák és a ragasztóanyag közötti szakítószilárdság értékét a kezelés energiasűrűségének függvényében. Bebizonyítottam, hogy mindhárom fotoreagens anyaggal való kezelés hatására a szakítószilárdság értéke drasztikusan növekszik a 0-1 mJ/cm²-es tartományon. A kezelés hatékonysága szintén a trietilén-tetramin használatával bizonyult a legjobbnak. Atomi erő mikroszkópos vizsgálattal kimutattam, hogy a kezelt minták felületének érdességi paramétere nem változott számottevően, így a szakítószilárdság növekedése a Teflon fólia felületén bekövetkezett kémiai változások eredménye. [T5]
- 3.c. Végezetül egy demonstrációs kísérletet végeztem, melynek során egy trietilén-tetraminnal kezelt Teflon fólia került elhelyezésre egy sejtenyészetben. Az egy hét inkubációs időt követő mosás, dehidráció és rögzítés után atomi erő mikroszkópos vizsgálattal kimutattam, hogy az ilyen módon kezelt Teflon felületen a sejtek képesek voltak megtapadni, míg a kezeletlen területeken nem. Ez orvosi alkalmazások szempontjából fontos eredmény. [T5]

IV. HIVATKOZÁSOK

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

T1. N. Kresz, T. Smausz, B. Hopp: “*The dependence of the size distribution of the pulsed laser deposited micron sized particles from the laser fluence and its influence to the thickness of the deposited layer*”, Appl. Surf. Sci. 253, 8160-8164 (2007)

T2. T. Smausz, B. Hopp, N. Kresz: “*Pulsed laser deposition of compact high adhesion polytetrafluoroethylene thin films*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 No 15, 1859-1863 (2002)

- T3. N. Kresz, J. Kokavecz, T. Smausz, B. Hopp, M. Csete, S. Hild, O. Marti: “*Investigation of pulsed laser deposited crystalline PTFE thin layer with pulsed force mode AFM*”, Thin Solid Films, 453-454, 239-244 (2004)
- T4. B. Hopp, T. Smausz, N. Kresz, P. M. Nagy, A. Juhász, F. Ignácz, Z. Márton: “*Production of biologically inert Teflon thin layers on the surface of allergenic metal objects by pulsed laser deposition technology*”, Appl. Phys. A 76, 731-735 (2003)
- T5. B. Hopp, N. Kresz, J. Kokavecz, T. Smausz, H. Schieferdecker, A. Döring, O. Marti, Z. Bor: “*Adhesive and morphological characteristics of surface chemically modified polytetrafluoroethylene films*”, Appl. Surf. Sci. Vol. 221 (1-4), 437-443 (2004)

Hivatkozott közlemények:

1. G. B. Blanchet, S. I. Shah: Appl. Phys. Lett. 62 (9), 1026 (1993)
2. G. B. Blanchet: Appl. Phys. Lett. 62, 479 (1993)
3. M. G. Norton, W. Jiang, J. T. Dickinson, K. W. Hips: Appl. Surf. Sci. 96-98, 617 (1996)
4. S. T. Li, E. Arenholz, J. Heitz, D. Bäuerle: Appl. Surf. Sci. 125, 17-22 (1998)
5. Q. Luo, X. Chen, Z. Liu, Z. Sun, N. Ming: Appl. Surf. Sci. 108, 89-93 (1997)
6. S. Küper, M. Stuke: Appl. Phys. Lett. 54, 4 (1989)
7. K. Seki, H. Tanaka, T. Ohta, Y. Aoki, A. Imamura, H. Fujimoto, H. Yamamoto, H. Inokuchi: Phys. Scripta 41 (1990)
8. T. Nakata, F. Kannari, M. Obara: Optoelektronics 8 (1993)
9. S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, H. Niino, A. Yabe: Appl. Phys. Lett. 62 (1993)
10. M. Chatib, E. M. Roberfroid, Y. Novis, J. J. Pireaux, R. Caudano, P. Lutgen, G. Feyder: J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989)
11. M. Murahara, M. Okoshi, K. Toyoda: SPIE 2502 (1995)
12. M. Okoshi, M. Murahara, K. Toyoda: J. Mater. Res. 7 (1992)
13. M. Murahara, M. Okoshi, K. Toyoda: SPIE 2207 (1994)
14. H. Niino, A. Yabe: Appl. Phys. Lett. 63 (1993)
15. K. Révész, B. Hopp, Zs. Bor: Langmuir 13 (21), 5593 (1997)
16. K. Révész, B. Hopp, Zs. Bor: Appl. Surf. Sci. 110, 222-226 (1997)