

Rövid összefoglaló

A téma keretében a mikromegmunkálás módszerét telepítettük az ATOMKI pásztázó proton mikroszondájához (1. pont). Második lépésben különböző nyomdetektor és más reziszt anyagokat vizsgáltunk a mikromegmunkálás szempontjából (2. pont). A megmunkált anyagok különböző jellemzőit vizsgáltuk a besugárzási paraméterek függvényében (3. pont). Az előállított eszközök (mikrostruktúrák) alkalmazási lehetőségeit fel kívántuk kutatni, mikrostruktúrákat állítottuk elő demonstrációs és konkrét alkalmazási célból (4. pont). Egyéb kapcsolódó megjegyzések (5. pont).

A világon második kutatócsoport lettünk e témában, szerepünk azonban nem másodrendű. Kihasználva saját adottságainkat, a nemzetközi irodalomhoz új kutatási eredményekkel járultunk hozzá. Az ATOMKI pásztázó proton mikroszondája így egy új, perspektivikus alkalmazási területet nyert.

Az eredmények részletezése

1. A protonnyalábos mikromegmunkálás (PBM/PBW) megvalósítása az ATOMKI pásztázó proton mikroszondáján

A projekt kezdetekor a protonnyalábos mikromegmunkálás (a nemzetközi szakirodalomban elterjedt kifejezések Proton Beam Micromachining {PBM}, ill. P-beam Writing {PBW}) megvalósításához az ATOMKI eszközei jórészt rendelkezésre álltak. A pásztázó nukleáris mikroszonda bizonyos egységein a kitűzött célok eléréséhez kisebb-nagyobb mértékű fejlesztést kellett elvégezni. A hiányzó eszközöket (National Instruments mérésvezérlő, adatgyűjtő kártyák és az IonScan nevű pásztázásvezérlő programcsomag) ezen OTKA keretéből megvásároltuk és üzembe helyeztük. Egy saját fejlesztésű gyors (1 μ s) elektrosztatikus nyalábszagató tervezését, építését és beüzemelését is megvalósítottuk. Ez feltétlenül szükséges volt ahhoz, hogy pontosan tudjuk vezérelni, mikor juthatnak ionok a mintára.

2. Nyomdetektorok és más reziszt anyagok kísérleti vizsgálata a mikromegmunkálás szempontjából

2.1. A CR-39 nyomdetektor anyag felhasználhatósága mikromegmunkálásra

Az eddig mikromegmunkálásban nem használt, de az ATOMKI korábbi munkáiban nagy hagyományokat szerzett CR-39 típusú szilárdtest nyomdetektort megvizsgáltuk, mint új pozitív reziszt anyagot ebben a technológiában. Ezért CR-39 mintákon proton és He^+ ionnyalábokkal dózis tesztet végeztünk, ezek eredményeképpen meghatároztuk ezen detektoranyag mikromegmunkálásához szükséges optimális fluens. Protonok esetén 600 nC/mm^2 , míg He^+ ionok esetén 60 nC/mm^2 értékeket kaptunk, amelyek összhangban vannak analitikus számításainkkal és Monte Carlo modellezéseinkkel.

A Szingapúri Egyetemmel együttműködve kontrollméréseket végeztünk a CR-39 protonokkal történő besugárzására. Az ottani besugárzásokból kapott optimális fluens megegyezett az itthon kapott értékkel. (Ez azért volt fontos kiegészítő információ, mert a szingapúri rendszeren 1-2 nagyságrenddel jobb a nyaláb laterális feloldása.

Annak a rendszernek a fejlesztésében ezen OTKA kutatás témavezetője is részt vett 2001-ben szingapúri tanulmányútja során).

Méréseink alapján megállapítottuk, hogy a CR-39 típusú nyomdetektor ideális reziszt anyag mikromegmunkáláshoz, mert az eredményes besugárzáshoz szükséges optimális fluens nem igényel túlságosan hosszú besugárzási időt, tehát gazdaságos a gyorsító üzemidejének szempontjából. Továbbá a besugárzott struktúrák jól körülhatároltak, a detektor nem ég meg és nem hólyagosodik fel [1,2].

2.1.1. CR-39 típusú szilárdtest nyomdetektor érzékenységének növelése CO₂ kezeléssel

Egy reziszt megválasztásánál fontos szempont, hogy az eredményes besugárzáshoz szükséges dózis ne legyen túlságosan nagy, mert az lassúvá tenné a megmunkálást, megnövelné a költségeket. Ezért célunk volt, hogy a CR-39 mikromegmunkálásához szükséges optimális fluens tovább csökkentsük. A nyomdetektor technikában széndioxid kezelést alkalmaznak a nyomdetektorok érzékenységének növelésére.

A CR-39 mintákat 100-1000 nC/mm² proton nyalábbal besugároztuk. Ezután, még az előhívás (maratás) előtt, a besugárzott mintákat CO₂ gázban nyomás alatt tároltuk az irodalomból ismert paraméterekkel azonos körülmények között. Praktikus megoldásként hagyományos szódásszifonban végeztük a kezelést, 1 hét tárolási idő, 1 bar parciális légnyomás és 3-9 bar parciális CO₂ nyomás alatt, majd a kezelés végeztével 5 perc normál légnyomáson való tartózkodás után kezdtük meg a minták maratását a szokásos módon: 6.25N NaOH oldatban, 70 °C-ra termosztált hőmérsékleten.

A CO₂ kezeléssel a korábban megállapított ideális 600 nC/mm² értékről 400 nC/mm²-re csökkentettük a mikromegmunkáláshoz szükséges fluens. Tehát a mintákon a besugárzás után, de még az előhívás előtt alkalmazott CO₂ kezeléssel megnöveltük az érzékenységet, ami esetünkben azt jelenti, hogy kisebb besugárzott töltésmennyiség is elegendő ugyanolyan kimaródás előidézéséhez.

2.1.2. CR-39 típusú szilárdtest nyomdetektoron elő- és utóvákuumozás hatásának vizsgálata

A CO₂ kezeléssel kapcsolatos kísérletekkel egyidőben felmerült az a kérdés is, hogy vajon a CR-39 érzékeny-e a besugárzások előtt és után vákuumban eltöltött idő hosszára. Ezt azért kellett ellenőrizni, mert a nyomdetektor anyag hagyományos használata során az ionokat (elsősorban alfa-részecskéket) légköri nyomáson detektálja, viszont a PBM módszerhez nagyvákuum szükséges.

Az elővákuumozás hatásának vizsgálata során a mintákat az Atomki pásztázó nukleáris mikroszondájánál jellemző vákuumban ($\sim 10^{-6}$ mbar) tároltuk a besugárzás előtt 12 órán át, majd a besugárzás után azonnal kivettük normál légköri nyomásra. Egy további kísérletben az elővákuumozás néhány órás intervallumát céloztuk meg. Ekkor a mintákat 30 percenként sugároztuk be, és a besugárzások közötti időben azokat vákuumban tároltuk.

Az utóvákuumozás hatását vizsgáló kísérletsorozatban a mintákat közvetlenül a besugárzás előtt helyeztük vákuumba, majd a besugárzás után azonnal kivettük. Ezekkel a kísérletekkel az utóvákuumozási időről kaptunk információt mind a rövid, mind pedig a hosszú elővákuumozás esetén.

Megállapítottuk, hogy a CR-39 nem érzékeny a besugárzás előtt és után a vákuumban töltött időre, így ez az anyag praktikusán használható több besugárzás egymás utáni elvégzésére [3].

2.2. Új típusú negatív reziszt anyag fejlesztése, tesztelése

Korábbi eredményeinknek köszönhetően felkérést kaptunk egy görög kutatócsoporttól, hogy vizsgáljuk meg az általuk kifejlesztett új típusú negatív reziszt anyag (először ADEPR, majd TADEP kódnévvel jelölve) tulajdonságait PBM besugárzások hatására. Az első eredményeinket 2004-ben közöltük a mikroszonda konferencián (International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications), ahol ezzel nagy érdeklődést váltottunk ki. A jelenleg alkalmazott egyetlen negatív reziszt (SU-8) néhány hátrányos tulajdonsággal rendelkezik (pl. az előhívott reziszt a galvanizálás után nem távolítható el teljesen, és ehhez veszélyes vegyszerek szükségesek). Az általunk tesztelt és együttműködésben továbbfejlesztett reziszt anyag vízbázisú vegyszerekben hívható elő, és egyszerű szerves oldószerekben maratható az előhívás és galvanizálás után [4].

Az ADEPR/TADEP reziszt anyagokon kívül a litográfiában elterjedt SU-8 anyagon is folytattunk kísérleteket annak érdekében, hogy optimalizálni tudjuk a PBM módszer paramétereit.

Mikrocsatornák létrehozására – különböző módszereket és reziszt anyagokat alkalmazva – jelenleg néhány eljárás létezik. Munkánk során egy új megközelítési módot fejlesztettünk ki, amellyel igen hatékonyan lehet mikrocsatornákat létrehozni. Ehhez kihasználtuk a PBM módszer egyik olyan egyedi tulajdonságát, amelynek révén más litográfiás módszerrel el nem érhető eredményeket kaphattunk. A csatornák falát két különböző besugárzással készítettük el, úgy hogy a mintát a nyaláb irányához képest +/- 30 fokkal elfordítottuk. Az így előállított struktúrákat az alakjuk (és a görög kapcsolat) miatt „Lambda struktúráknak” neveztük el [5,6].

A közös munka eredményességét tükrözi, hogy elnyertünk egy „Magyar-görög TÉT” kétoldalú pályázatot (2005-2006). Ez a projekt azóta sikeresen lezárult, a zárójelentésünket elfogadták.

3. A megmunkált anyagok jellemzőinek vizsgálata a besugárzási paraméterek függvényében

3.1. Törésmutató vizsgálat

Mikrofotonikai alkalmazások fejlesztésénél nagyon fontos információ a besugárzás által okozott törésmutató-változás, és annak a mélységi függése. Mások eddig „bulk” módszerekkel vizsgálták a törésmutatót, majd direkt írással hoztak létre eltemetett hullámvezetőket. Mi a Szegedi Tudományegyetem (Tóth Zsolt, Budai Judit) és az MTA MFA (Petrik Péter) kutatóival együttműködésben a spektroszkópiai ellipszometria módszerét használtuk a törésmutató meghatározására. Ezzel a módszerrel a hullámhossz és a mélység függvényében tudtuk mérni a törésmutatót nagy érzékenységgel.

Az ellipszometria a felület közelében képes a törésmutató meghatározására. Ezért a minták törésmutató mélységi profilját úgy határoztuk meg, hogy egy abszorbens fólia alkalmazásával a felület közelébe hoztunk különböző mélységű rétegeket. Ily módon kimutattuk, hogy a törésmutató a besugárzás hatására megnő, mégpedig a mélység függvényében az ionok energia leadását leíró Bragg-görbéhez hasonló alakú profilt mutat. Az extinkciós együttható alig detektálható növekedését figyeltük meg, tehát a protonnyalábbal készített hullámvezető vesztesége alacsony szinten tartható.

Ezt a munkát 2006-ban az “International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications” konferencián meghívott szóbeli előadásként mutattuk be [7].

3.2. PMMA olvadása

Korábbi besugárzásaink során megfigyeltük, hogy a PMMA (poli-metil-metakrilát) pozitív reziszt anyag bizonyos besugárzási körülmények között megolvad. Ez nyilvánvalóan lehetetlenné teszi mikrostruktúrák készítését egyszerűen azért, mert a kész struktúrák cseppekké állnak össze vagy szétfolynak a felületen a nedvesítés és a felületi feszültség viszonyoknak megfelelően. Ezért ebben a témában szisztematikus vizsgálatokat kezdtünk, és meghatároztuk, hogy különböző áramerőségek esetén mennyi töltés vihető fel a mintára anélkül, hogy az megolvadna. Az eredményekből egy cikk készült, valamint a témában közreműködő hallgató TDK dolgozatot készített és ezzel díjazott lett az OTDK konferencián [8].

3.3. Keménység vizsgálat

A polimereknek a megolvadás előtti állapotban megváltozik a keménysége, ezért célul tűztük ki, hogy a megolvadás alatti tartományban megvizsgáljuk a polimerek keménységét. PMMA mintákon olyan besugárzásokat készítettünk, amelyek lehetővé teszik, hogy az ionok behatolási mélységének függvényében mérjük a keménységet. A keménység méréseket az ELTE Anyagfizikai Tanszékén végeztük egy CSIRO Nanoindentorral Juhász András közreműködésével. Az első besugárzott mintákon valóban a keménység változását mutattuk ki [9]. Jelenleg további mintákon vannak folyamatban keménység mérések. Az eddigi eredmények egy PhD dolgozat egyik fejezetének alapját képezik [10].

4. Mikromegmunkálással előállított eszközök alkalmazási lehetőségeinek felkutatása, mikrostruktúrák előállítása demonstrációs és konkrét alkalmazási célból

4.1. Szilícium mikromegmunkálás

Szilíciumban vizsgáltuk a proton mikronyalábbal történő lokális implantálás hatását az elektrokémiai marás jellegére (együttműködők: Dücső Csaba, Fürjes Péter, MTA MFA). A roncsolással lokálisan megnövelt ellenállás eredményeként a pórusos Si marás szelektívvé tehető, azaz a mikronyalábbal implantált ábra egykristályos marad, és a pórusos Si kioldása után a nyaláb behatolási mélységéig 3D alakzatok állíthatók elő.

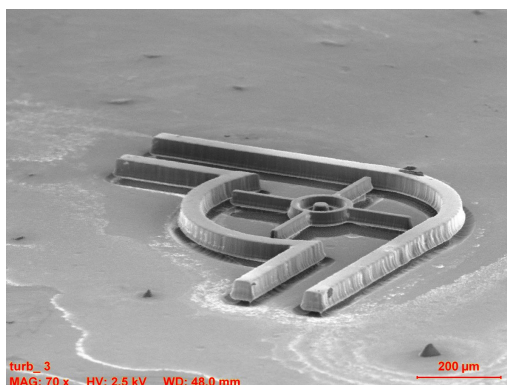
Az eljárás alkalmazását egy mikroszkopikus méretű visszacsapó szelep előállításával demonstráltuk. Kétféle szerkezetet készítettünk, mindkét esetben a PBM módszer egy-egy egyedi jellemzőjét használtuk ki.

Az egyik esetben az implantálással kialakított csatornafalak között az áramlás irányával 30-60°-os szöget bezáró, az egyik csatornafalról kiinduló, a felületre merőleges, 10 μm falvastagságú lapátot hoztunk létre. Ezt a mintát a pórusos Si izotróp marási profilját kihasználva, a behatolási mélységen kissé túlmarva szabaddá tettük, így a lapát kizárólag az egyik oldalfalhoz kapcsolódik.

A másik konstrukcióban az implantáló kamrára telepített goniométer adta lehetőséget használtuk ki: a Si mintába nem merőlegesen, hanem 40°-os szögben implantálva alakítottuk ki a ferde lapátot, amely ebben az esetben a csatorna aljához kapcsolódik (nem alkalmazunk túlmarást). [11]

Az ionok a behatolási mélység körüli térben jelentősebb roncsolást okoznak, ami kettős hatással jár: egyrészt az alakzat alján a tervezettnél sokkal szélesebb Si tömb marad a pórusos Si marása és kioldása után, másrészt a közvetlen környezetben a

marási front előreszalad és így a minta alja nem lesz sík. Ezért a folytatásban egy olyan szelep konstrukció megvalósítását tűztük ki, amelyben a szelep egy független tengelyen mozog. Az új szerkezet kialakításában is kihasználjuk az ionnyaláb biztosította unikális lehetőségeket. Nevezetesen két különböző energiával végezzük a besugárzásokat, de ezeket megfelelően jól egymáshoz illesztve. A pórusos Si maratást olyan mélységig végezzük, hogy a kisenergiájú besugárzással létrehozott szelep lapátot teljesen alámarjuk, de a nagyobb energiájú besugárzással definiált csatorna oldalfalak és a szeleptartó tengely mélységét még ne érjük el.



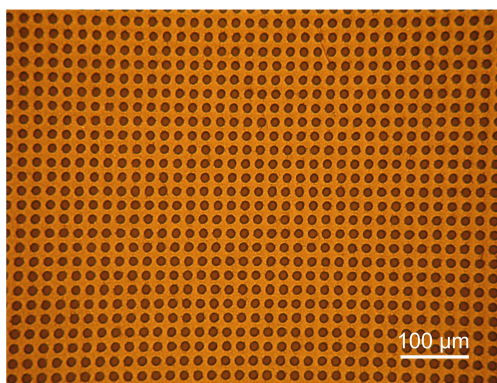
A két különböző energiával készült mikroturbina elektronmikroszkópos képe. A turbina házat és a tengelyt 2 MeV, a lapátot 1,6 MeV proton energiával sugároztuk be. Így a megfelelő mélységig történő alámarással elérhető, hogy a lapát forogni képes.

A kísérletek értékelése jelenleg folyamatban van. Ezekről a legújabb eredményekről további cikkeket készülünk írni, és azokat nemzetközi referált folyóiratokban megjelentetni, ezekben az OTKA támogatását fel fogjuk tüntetni.

4.2. PMMA fóliában kialakított mikrokapillárisok orvosi alkalmazásokra

A PBW módszerrel 10 μm átmérőjű pórusokat tartalmazó szűrőlemezt készítettünk 50 μm vastag PMMA fóliákra. A kész lemezek minőségét optikai- és elektronmikroszkóppal ellenőriztük. Megállapítottuk, hogy a tervezett lyukak a vártak megfelelően kör alakúak és a hibahelyek száma minden minta esetében kisebb mint 2%. A szűrők átteresztőképessége 20% (lyuk terület / össz. terület).

A témából ebben a stádiumban egyelőre csak egy rövid jelentést írtunk az MTA kutatás-fejlesztési eredményeiről szóló kiadványában, amelynek egyik célközönsége a kutatási eredményeket felhasználni képes ipar tájékoztatása [12]. ATOMKI Annual Report 2007 című éves kiadványában is közzeltünk egy rövid leírást a témáról [13].



Orvosi alkalmazások céljára készített polimer mikrokapilláris szűrőlemez optikai mikroszkópos fényképe. A lyukak átmérője 10 μm , a lemez vastagsága (a kapillárisok hossza) 50 μm .

Jelenleg a DEOEC III. Belgyógyászati Klinika Regionális Immunológiai Laboratóriumában ígéretes kísérletek kezdődtek a szűrők gyakorlati alkalmazására biológiai rendszerekben. Lehetőség látszik egy védhető nemzetközi szabadalom kidolgozására, illetve egy termék fejlesztésére is. Az ipari szféra felől is mutatkozik érdeklődés.

5. Egyéb kapcsolódó megjegyzések

5.1. GVOP pályázat teljesítése

2006-ban sikeresen befejeztünk egy 100 Mft értékű GVOP pályázatot, amelynek keretében a régi ionnyaláb analitikai rendszerünk helyett létrehoztunk egy új, nagy tisztaságú mikroanalitikai laboratóriumot. A jelen OTKA pályázat szempontjából a projekt legjelentősebb eredménye az, hogy a pásztázó ion mikroszonda kvadrupól dublett lencserendszerét triplettre cseréltük, ezáltal a nyalábátmérőben elértük a specifikációban meghatározott 3-szoros javulást. Így a továbbiakban a mikromegmunkálást is már ezzel a jobb minőségű nyalábbal végezzük.

5.2. Ismeretterjesztés

A projekt öt éve alatt a témavezető rendszeresen tartott egyetemi előadásokat, tanszéki és intézeti szemináriumokat különböző helyszíneken (BMGE Villamosmérnöki Kar Elektronikus Eszközök Tanszéke, DE TTK Szilárdtest Fizika Tanszék, ELTE TTK Anyagfizikai Tanszék, MTA MFA, MTA SZBK Biofizikai Intézet, MTA SZAB – Szegedi Egyetem TTK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, stb.) Ezek többségéből jó kapcsolatok, együttműködések alakultak ki. A magyar nyelvű szakirodalmat sem hanyagolandó a témavezető egy ismeretterjesztő cikket jelentetett meg a Fizikai Szemlében [14].

5.3. Konferencia rendezés

A projekt zárásaként – mintegy megkoronázva az eddigi munkát – örömmel jelenthetjük, hogy elnyertük a jogot a 2008. évi „11th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications” című nemzetközi konferencia megrendezésére. A konferenciával együtt szintén mi rendezzük a „3rd International Workshop on Proton Beam Writing” című műhelyt is. Ez a konferencia a szakterület legjelentősebb fóruma, két évente kerül megrendezésre. Nagy megtiszteltetés számunkra, hogy sikeres pályázatunk alapján a Nemzetközi Bizottság úgy döntött, mi rendezhetjük ezt a konferenciát Debrecenben. Természetesen ez az egész Ionnyaláb Alkalmazások Csoport érdeme, feladata és felelőssége is. Ezen OTKA kutatás témavezetője a konferencia társelnöke és az ICNMTA Nemzetközi Bizottság tagja.

Közlemények

1. Rajta I, Gómez-Morilla I, Abraham MH, Kiss ÁZ: *Proton beam micromachining on PMMA, Foturan and CR-39 materials*. Nucl. Instr. and Meth. B210 (2003) 260-265. Független idéző: 11
2. Rajta I, Baradács E, Bettiol AA, Csige I, Tőkési K, Budai L, Kiss ÁZ: *Optimization of particle fluence in micromachining of CR-39*. Nucl. Instr. and Meth. B231 (2005) 384-388. Független idéző: 2
3. Baradács E, Csige I, Rajta I: *CO₂ treatment and vacuum effects in proton beam micromachining of PADC*, Radiation Measurements (közlésre elfogadva) 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.02.007>
4. Rajta I, Baradács E, Chatzichristidi M, Valamontes ES, Uzonyi I, Raptis I: *Proton beam micromachining on strippable aqueous base developable negative resist*. Nucl. Instr. and Meth. B231 (2005) 423-427. Független idéző: 5
5. Rajta I, Chatzichristidi M, Baradács E, Cserháti C, Raptis I, Manoli K, Valamontes ES: *Proton beam micromachined buried microchannels in negative tone resist materials*. Nucl. Instr. and Meth. B260 (2007) 414-418.
6. Chatzichristidi M, Rajta I, Speliotis Th, Argitis P, Raptis I: *Aqueous base developable: easy stripping, high aspect ratio negative photoresist for optical and proton beam lithography*, Microsystem Technologies (közlésre elfogadva) 2008, <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-008-0571-x>
7. Rajta I, Szilasi SZ, Budai J, Tóth Z, Petrik P, Baradács E: *Refractive index depth profile in PMMA due to proton irradiation*. Nucl. Instr. and Meth. B260 (2007) 400-404.
8. Szilasi SZ, Baradács E, Daruka I, Raics P, Cserháti C, Dobos E, Rajta I: *PMMA melting under proton beam exposure*. Nucl. Instr. and Meth. B231 (2005) 419-422.
9. Szilasi SZ, Rajta I, Juhász A, Szommer P, Baradács E: *Hardness changes in PMMA due to proton beam micromachining*, poszter előadás, 10th Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications. Singapore, 9-14 July, 2006
10. Nagy Piroska Mária, *Viszkoelasztikus szerkezeti polimerek tömbi és felületi mechanikai tulajdonságainak vizsgálata benyomódási mérés technikával*, PhD értekezés, ELTE TTK Anyagfizikai Tanszék, Budapest, 2007, Témavezető: Juhász András egyetemi docens.
11. Dűcső Cs, Rajta I, Fürjes P, Baradács E: *Concept for processing of silicon check valves by proton beam micromachining*. Nucl. Instr. and Meth. B260 (2007) 409-413.
12. Válogatás a Magyar Tudományos Akadémia kutatás-fejlesztési eredményeiből 2007, 14-15. old. http://www.mta.hu/fileadmin/2008/01/KIADVANY_MTA_2007_A5.pdf
13. Szilasi SZ, Rajta I, Sipka S, Sulik B, Juhász Z, *Polymer microcapillaries created by P-beam Writing*, ATOMKI Annual Report 2007 (2008) http://www.atomki.hu/ar2007/8_develop/8.5.pdf
14. Rajta I: *Protonnyalábos mikromegmunkálás: Egy új, direkt írásos, 3-dimenziós litográfias eljárás*. Fizikai Szemle 57 (2007) 187-190.