

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE PROSTOROVĚ TVAROVANÝCH PERIODICKÝCH STRUKTUR NA POVRCHU POLYMERŮ

JIŘÍ TŮMA, OLEKSIY LYUTAKOV a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha
vaclav.svorcik@vscht.cz

Došlo 2.12.18, přijato 28.1.19.

Klíčová slova: periodické struktury, polymerní substrát, laserové skenování, stříbro, grafen

Obsah

1. Úvod
2. Uspořádané periodické struktury
 - 2.1. Techniky vytváření periodických struktur
 - 2.2. Příprava pravidelných struktur laserovým skenováním
 - 2.3. Selektivní zvýšení vodivosti povrchů
3. Charakterizace prostorově tvarovaných periodických struktur
4. Závěr

1. Úvod

Polymery jsou stále vhodnějšími materiály pro vytváření složitých stavebních jednotek speciálně „na míru šitých“ materiálů. Je to především díky jejich cenové dostupnosti, dobré zpracovatelnosti, snadné chemické a fyzikální modifikovatelnosti. V kombinaci s dalšími materiály (např. kovy) vytvářejí zcela nezastupitelné materiály pro přípravu i velmi složitých struktur. Poslední výzkumy v oblastech fotoniky a optoelektroniky vyžadují materiály se speciálními elektrickými a optickými vlastnostmi, např. zápornou permeabilitou¹, záporným indexem lomu² či nelineárním chováním světla³, které se v přírodě nevyskytují⁴.

2. Uspořádané periodické struktury

„Uměle“ připravené materiály mohou výše uvedené vlastnosti vykazovat na základě velikosti a uspořádání speciálně navržených stavebních jednotek celé struktury. Důvod, proč běžné materiály v přírodě některé vlastnosti nevykazují, je dán jejich vnitřním uspořádáním molekul

a atomů. Nano- a mikroměřítko „uměle“ připravených struktur pak disponuje odlišnými mechanickými, optickými, elektrickými i magnetickými vlastnostmi ve srovnání se stejným typem materiálů bez této periodické struktura-ce⁵. Účelově navrženým materiálům složeným z „meta“ atomů se říká metamateriály. Jejich neobvyklé vlastnosti se mohou projevovat při interakci s elektromagnetickým zářením o vlnové délce odpovídající rozměrům kompozitních stavebních jednotek (meta atomů), ze kterých je struktura složena^{6,7}.

2.1. Techniky vytváření periodických struktur

Obecně jsou rozpracovány dva způsoby vytváření nano- a mikrostruktur, které se označují anglickými názvy „top-down“ a „bottom-up“. U přístupů strukturujících povrchy litografickými cestami, laserovým skenováním přes masku nebo přímým psaním se hovoří o způsobech „top-down“, kdy jsou z celku vyčleňovány drobné struktury. Je-li povrch utvářen na základě samoorganizujících se metod, např. ve vrstvách polymerů složených z dílčích kopolymerů, hovoří se o přístupu „bottom-up“. Tam jsou stavební jednotky v materiálu již obsaženy a zbývá najít jen vhodný způsob k zajištění jejich definované separace případně uspořádání. Každá technologie má své určité výhody a nevýhody, které spočívají především v dosažitelné rozlišitelnosti, reprodukovatelnosti, časové náročnosti a cenové dostupnosti.

Litografie

Princip litografických technik, jak byl zaveden Aloisem Senefelderem v roce 1796 (cit.⁸), se používá dodnes. Jen vedle uvedených historických materiálů se využívají polymerních rezistů a k záznamu slouží různé formy záření (viditelné světlo, ultrafialové světlo, elektronové nebo iontové svazky či rentgenové záření). Elektromagnetické osvětlení materiálu vede k chemické změně molekulové struktury exponované oblasti, která se díky tomu stává více nebo méně rozpustnou⁹.

Optická litografie

Materiál je exponován přes masku s motivem ultrafialovým zářením. Postupnou změnou úhlů dopadajícího záření kombinovanou se současnou rotací vzorku během expozice je možné docílit trojrozměrných struktur¹⁰. Mezi obecné nevýhody této techniky se řadí nežádoucí jevy související s vlnovými vlastnostmi světla. Jedná se především o difrakci a interferenci, které mohou vést k rozmazávání vytvořených ostrých hran struktur. I přesto patří tato metoda k nejrozšířenějším ve strukturování povrchů pro mikroelektroniku, kdy krátké expoziční časy činí metodu velmi rychlou.

Optická litografie blízkého pole

Metoda je založena na skenování povrchu laserovým svazkem, který je přiveden vláknem do hrotu s velmi ostrým zakončením a je jím možné manipulovat mikroskopickým způsobem¹¹. Ke strukturování (fotoreakci) povrchu dochází pouze pod špičkou hrotu. Získaná výsledná struktura závisí na několika experimentálních parametrech např. polarizaci, režimu osvětlení, geometrii hrotu¹².

Extrémní ultrafialová litografie

Využívá fotonů s nižší vlnovou délkou světla (např. 13,5 nm). Zhruba jen třetina záření je povrchem absorbována, proto musí být systémy vybaveny vysoce výkonnými zdroji laserového záření. Další podmínkou je vysoký požadavek na rovinnost litografické masky. Odchylky již v několika jednotkách nm mohou způsobit defekty ve vytvářených strukturách⁹.

Interferenční (holografická) litografie

Postup je založen na interferenci koherentního laserového svazku s vytvářenou strukturou na povrchu polymeru. Perioda struktur je dána vlnovou délkou zdroje a úhlem vzájemné interakce jednotlivých paprsků. Interferenci svazků je docíleno nižší periody ve srovnání s jednosvazkovou expozicí¹³. Technika je velmi citlivá na vyladění laserových svazků. Celkové uspořádání je náchylné na vibrační nerovnosti. Obecně se jedná o vysoce produktivní techniku bez nutnosti použití litografických masek.

Rentgenová litografie

Krátká vlnová délka (řádově 10^{-1} nm) je předurčena k vytváření strukturálních motivů na povrchu vzorku s vysokým rozlišením v řádu nm. Současně jsou eliminovány problémy s difrakčními jevy a snižuje se riziko podleptání struktur, kdy téměř nedochází k odrazu světla po průchodu substrátem. Nevýhody této metody jsou spojeny se zhotovením litografické masky, která musí být uzpůsobena povaze rentgenového záření. Nezanedbatelná je dále i cena zdrojů rentgenového záření.

Elektronová litografie

Litografie využívající svazek elektronů dokáže vytvářet struktury velmi malých rozměrů, které nejsou omezeny vlnovou délkou použitého zdroje jako v případě litografie optické¹⁴. Dopadající elektrony generují sekundární elektrony s nízkou energií vytvářející volné radikály, které interagují s povrchem rezistu, což vede k lokálnímu ovlivnění rozpustnosti daného materiálu v příslušné vývojce. Nevýhodou je požadavek na prostředí vakua a časová náročnost¹⁵.

Iontová litografie

Využíván je svazek fokusovaných iontů, které iniciují sekundární elektrony v rezistu, které jsou následně zodpovědné za lokální chemickou reakci¹³. Nejčastěji se jedná o ionty Ga^+ , H^+ a He^+ , které dokáží pronikat do materiálu definovanou cestou. Hloubka průniku do rezistu závisí na

energii iontů. Vzhledem k těžší hmotnosti iontů oproti elektronům je směr iontů s větší kinetickou energií po průniku do materiálu jen minimálně ovlivněn, proto je možné tímto způsobem vytvářet trojrozměrné struktury s kolmými stěnami o vysokém rozlišení¹⁶.

Skenující litografie

Povrchové chemické složení rezistu je ovlivňováno emitovanými elektrony z ostřejšího atomárního zakončení hrotu v bezprostřední blízkosti povrchu nebo přímo v kontaktu s ním. Kontrolovaný pohyb hrotu je zajištěn piezoelektrickými posuvy. Rychlost posuvu je velmi pomalá, ale přesnost je vysoká dosahující rozlišení v jednotkách nm (cit.¹⁷).

Alternativní litografické techniky

Jedná se o znovuzavedení „starých“ metod, jako je např. ražení, formování, lití, lisování nebo tisknutí se snahou vypořádat se s limitujícími difrakčními vlastnostmi světla, s jeho rozptylem a zpětným odrazem. K daným strategickým přístupům přispívá kombinace teplotního ovlivnění vrstev, dále ovlivnění pomocí záření nebo vhodných chemických rozpouštědel. Hlavní výhodou je absence energetického svazku strukturujícího povrch vzorku. Nejnáročnějším krokem je zhotovení formy pro následné tvarování¹⁸.

Litografie otiskem s „nano-rozměry“

Tento typ litografie je založen na otisknutí motivu raznice (nejčastěji křemíkové nebo kovové) do polymerní vrstvy¹⁹. Zvýšení teploty nad teplotu skelného přechodu polymeru vyvolává snížení viskozity polymeru. Aplikovaný tlak působí roztání polymeru a tok polymeru do dutin formy. Následné ochlazení systému zajistí ztuhnutí struktury. Výsledky realizovaných struktur závisí na parametrech použitých polymerů a na kvalitě procesu oddálení formy raznice od strukturovaného povrchu. Je nezbytné, aby polymer neulpíval v dutinách formy. Tyto požadavky splňují speciálně připravené polymery²⁰.

„Měkká“ litografie

V tomto případě se využívá forem (šablon) z elastomerů pro získání strukturovaných povrchů na jiných polymerních materiálech – odtud plyne název „soft“ (měkké). Hovoří se o elastomerních raznicích, které dokáží tvarovat povrch mikro-kontaktním tištěním, formováním nebo ražením^{18,21}. Vytvářet lze i třídimenzionální struktury²².

Koloidní litografie

Při tomto postupu se pracuje s částicemi, které jsou schopny vlastní sebeorganizace²³. Jedná se o metodu s levnými provozními náklady a možností velké produkce pro širokou škálu materiálů. K přípravě koloidních částic lze využít řadu polymerizačních metod, např. emulzní, disperzní či suspenzní polymerizaci²⁴. Nevýhodou této techniky je tvarové omezení vznikajících struktur, které jsou předdefinovány trojúhelníkovými nebo bodovými motivy. Vzájemné uspořádání koloidních částic je možné

do určité míry ovlivnit teplotními podmínkami a docílit tak širší škály výsledných vzorů²⁵.

Řezání fokusovaným iontovým svazkem

K prostorovému obrábění různých druhů materiálů je využíváno fokusovaného iontového svazku tvořeného nejčastěji ionty Ga, které jsou emitovány z iontového zdroje a ve vakuu fokusovány elektrickým polem na povrch vzorku. Řízenou rotací vzorku je možné vytvářet i složitější prostorové tvary²⁶. Tato technika má vysoké prostorové rozlišení, ale svým provedením je velmi časově náročná.

Formování skenujícím hrotem

Jedná se o mechanické tvarování povrchu vzorku. Hrot působí jako rycí nástroj a materiál je přeskupován z původního místa na jiné. Nejčastěji se tak vytváří příkopy nebo body. Proces vyžaduje přímý kontakt s povrchem, který je usnadněn teplotním ohřevem hrotu nad teplotu skelného přechodu polymeru. Nevýhody se projevují v opotřebením hrotu a ulpívání materiálu na jeho povrchu. Metoda není vhodná pro vytváření struktur s vysokým poměrem výšky k šířce. Vyšší produktivity této techniky je možné docílit zakomponováním více hrotů²⁷.

Využití blokových kopolymerů

Vnitřní struktura kopolymeru je tvořena dvěma nebo více polymerními řetězci (bloky), které jsou mezi sebou propojeny odlišnou silou chemické vazby. Je-li např. takový blokový kopolymer zahřát na odpovídající teplotu, dochází k roztavení jen části vnitřní struktury a k uvolnění pouze příslušného počtu makromolekul. Ty se stávají v rámci hlavního řetězce pohyblivými a pod vlivem okolního pole se mohou orientovat požadovaným směrem²⁸. Vzhledem k délce těchto řetězců, která se pohybuje v řádech nm, vznikají struktury s odpovídajícím rozlišením²⁹. Metoda je náročná na přípravu vhodných polymerů, ve kterých musí být dodržena vnitřní stavba řetězců na dlouhé vzdálenosti a polymerů vzájemně vykazujících rozdílné vlastnosti, aby jejich rozlišení (oddělení) bylo proveditelné.

Uspořádání vlivem elektrického pole

Polymerní vrstva mezi deskami rovinného kondenzátoru ohřátá nad teplotu skelného přechodu se po zvýšení napětí tvaruje do sloupkového uspořádání. Po zchlazení systému pod teplotu skelného přechodu za současného udržování elektrického pole jsou polymerní řetězce zafixovány v nových polohách a vytvořená struktura je poté stálá. Původ vzniku nestability vrstvy je založen na polarizaci dielektrika, při které dochází k přemístění hustoty náboje k rozhraní polymeru se vzduchem, což vrstvu destabilizuje³⁰. Celý proces je závislý na velikosti aplikovaného napětí, tloušťce polymerní vrstvy, vzdálenosti mezi deskami kondenzátoru, dielektrické konstantě polymeru a době teplotního žhání^{31,32}.

Uspořádání vlivem teplotního pole

Vodivá deska umístěná v definované vzdálenosti od polymerní vrstvy svojí přítomností ovlivňuje rozložení hustoty nábojů v polymerní vrstvě vzniklé na základě ohřevu polymeru nad teplotu skelného přechodu¹³. Proces tvarování polymeru je závislý na tvaru a velikosti použité masky, vzdálenosti masky od původní polymerní vrstvy, tloušťce polymerní vrstvy, rozdílu povrchových energií polymerního materiálu a masky, a prostředí vyplňujícím mezeru mezi maskou a tvarovaným polymerem.

2.2. Příprava pravidelných struktur laserovým skenováním

Celá oblast technik tvarování polymerů se soustřeďuje na modifikaci pomocí laserového skenování. Základní výhodou těchto metod je, že jsou to techniky bezmaskové. Je možné využívat široké nabídky laserů od UV, nanosekundových pulzních, excimérových, Nd:YAG až po piko- a femtosekundové lasery, které jsou vhodné především pro vytváření přesných trojrozměrných struktur s možností využití jednokrokových dvou-fotonových polymerizačních systémů.

Excimérový laser

Je-li povrch polymeru exponován polarizovaným pulzním zářením s takovou dávkou a výkonem pulzů překračující práh ablace polymeru, dochází po interakci dopadajícího a absorbovaného záření s odraženými nebo rozptýlenými vlnami na povrchových nerovnostech k interferenci a vytváření periodické zvlněné struktury. Může tak nastat tok polymeru způsobený teplotním nebo elektrickým gradientem. Výhoda této metody spočívá v aplikovatelnosti na širokou škálu polymerů³³.

Dvou-fotonová laserová litografie

Elektronový přechod v materiálu je vyvolán současnou absorpcí dvou fotonů s poloviční energií. Z jednoho laseru je paprsek rozdělen na dva svazky, které se znovu „scházejí“ v definovaném místě tvarovaného rezistu³⁴. Výhodami této techniky jsou unikátní tvořivost prostorových struktur a hloubka tvarování, která je významná při vytváření motivů s vysokým poměrem výšky k šířce. K její realizaci není potřeba masek, raznic ani prostředí vakua. Nevýhody vycházejí z časové náročnosti a relativně velké vlnové délky použitého záření, která svými difrakčními jevy zhoršuje prostorové rozlišení.

Laserová dioda

Laserového paprsku je využíváno k vytvoření tepelného gradientu po absorbování záření v polymerní vrstvě, které vyvolává gradient povrchového napětí a vede k deformaci polymerního materiálu^{35–37}. Připravené struktury nejsou omezeny difrakčními limity použitého světla. Navržená technika otevírá možnosti pro využití široké škály materiálů, tj. různých druhů polymerů a dopantů, které slouží ke zvýšení jejich absorpčních vlastností, přičemž nemusí být ani splněna podmínka jejich vzájemné

mísitelnosti. Je možné využít např. organická barviva (dopanty) ze skupiny ftalocyaninů, která jsou špatně rozpustná v běžných rozpouštědlech a vytvořit s nimi strukturovaný povrch, ve kterém mohou následně sloužit jako aktivní materiál v senzorických aplikacích.

2.3. Selektivní zvýšení vodivosti povrchů

Pro vytvoření selektivně pokovených strukturovaných polymerních povrchů byla navržena řada postupů. První skupina metod se ubírá cestou primárního pokovení hladkých polymerních vrstev s následnou sekundární modifikací kompozitních povrchů. Např. mechanické vtisknutí ostré matrice do rovinné kompozitní vrstvy kov/polymer³⁸ nebo přímé laserové psaní do kompozitní vrstvy kov/polymer založené na tepelném ohřevu polymeru s vytvořením gradientu povrchového napětí^{39,40}.

Principiálně jiným směrem postupuje dodatečná selektivní depozice kovu na již modifikovanou polymerní strukturu. Technikou napařování (nejčastěji Ag, Au nebo Co) řízenou podmínkami procesu (tlak, proud) v kombinaci s reliéfní strukturou matrice je možné ovlivňovat výsledné uspořádání napařených atomů. Pokud atomy dopadají na modifikovanou polymerní strukturu pod jistým úhlem odchýleným od kolmého směru dopadu, dochází ke stínovému efektu a přednostnímu usazování deponovaných atomů v nejvyšších polohách (hřebenech) struktury^{41–43}. Ke skupině těchto technik lze řadit i metody pokovování povrchů napařováním kovů přes koloidní částicové nebo jiným způsobem hustě perforované masky^{25,44}.

Třetí cesta k dosažení selektivně oddělených kompozitních periodických struktur je založena na kombinaci dvou předchozích směrů. Myšlenka spočívá ve vytvoření modulované kompozitní struktury na jednom druhu polymeru (pomocný substrát) a z něho, nejčastěji kombinací techniky tisknutí, přenesení struktury do jiného typu polymeru. Na základě rozdílných vlastností polymerů a rozdílné adheze ke kovové vrstvě je možné docílit selektivního přenosu kovu se současným zajištěním přípravy struktury v původně hladkém polymerním substrátu^{45,46}.

Komplexní metody

Způsob vytvářející rozmanité trojrozměrné kompozitní struktury nabízí technika laserového přímého psaní pomocí femtosekundového laseru vyvolávající lokální chemické reakce ve vybraných kovových iontových roztocích⁴⁷. Prostorové dichirální plasmonové krystaly byly připraveny technikou přímého laserového psaní doplněného chemickým stříbřením⁴⁸. Multifotonovým laserovým přímým psaním bylo docíleno selektivních kompozitních struktur zprostředkovaných lokálními povrchovými reakcemi⁴⁹. Kompaktní technologie využívající synchrotronového zdroje rentgenového záření umožňuje vytvářet kompozitní struktury s vysokým poměrem výšky k šířce. Technika je kombinací rentgenové litografie, elektrodového pokovování a tisknutí⁵⁰.

Alternativní způsoby zvýšení vodivosti povrchu

Vedle zvýšení vodivosti modulovaných polymerních struktur kovy se v posledních letech aplikuje grafen. Grafen je jedna atomární rovinná vrstva uhlíku v hybridizaci sp^2 , kde atomy jsou „hustě“ uloženy v krystalové mřížce připomínající svým tvarem včelí plástev. Grafen má ve své vnitřní elektrické struktuře nulový zakázaný pás, čímž se elektrony chovají, jako by „neměly hmotnost“. To jsou vlastnosti vysoce žádané v aplikacích v oblasti fotoniky a optoelektroniky⁵¹. Při rozdělení kompaktní grafenové vrstvy do definovaných tvarů dochází k nárůstu žádoucích elektrických vlastností^{52–54}. Lze postupovat např. cestou oxidace a rozřezání vícestěnných grafenových trubiček⁵⁵ nebo laserového skenování kompozitní rovinné struktury grafen/polymer. Na základě zvýšeného teplotního gradientu v polymerní vrstvě dochází k nárůstu gradientu povrchového napětí, který vyvolává formování polymerní hmoty a souběžně dochází k definovanému dělení grafenové vrstvy^{56,57}.

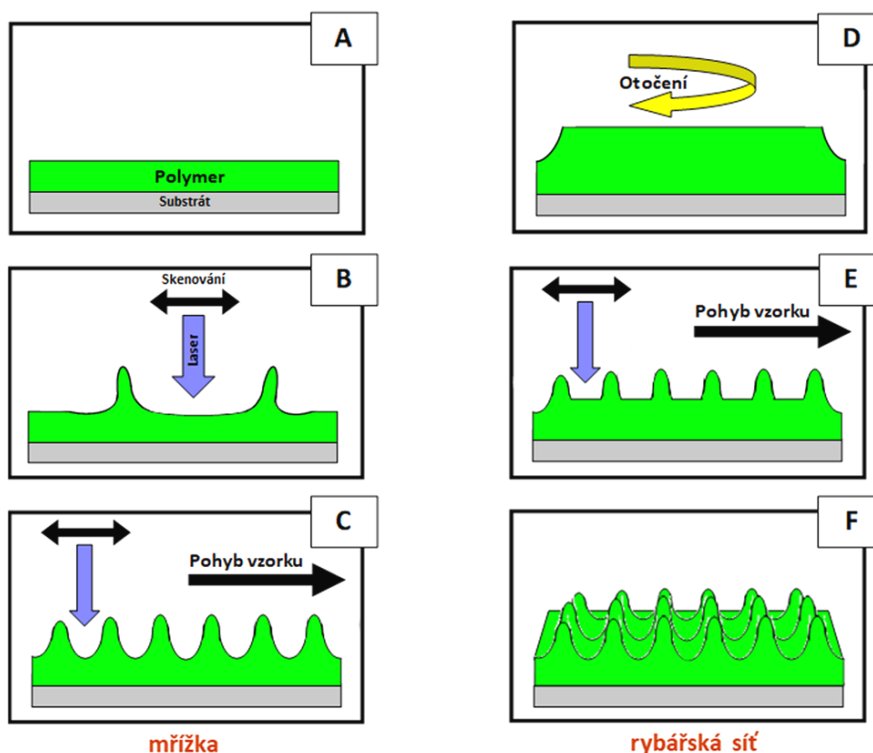
3. Charakterizace prostorově tvarovaných periodických struktur

Na základě předchozího výčtu možných způsobů formování periodických struktur na površích polymerů byly experimenty na našem pracovišti soustředěny na tvarování polymerních vrstev laserovým skenováním s následnou/předchozí depozicí kovu. Pro modifikaci hladké struktury bylo využito dvou druhů laserových zařízení (konfokální mikroskop a laserová dioda). Bližší popis navrženého a realizovaného postupu je podrobněji popsán v následující části.

Mechanismus vzniku periodické struktury

Dotování vybraného polymeru (polymethylmethakrylát) příslušným organickým barvivem (porfyrin) bylo provedeno za účelem zvýšení jeho absorpce na laserové záření o vlnové délce 405 nm (pracovní vlnová délka konfokálního laserového rastrovacího mikroskopu Olympus Lext OLS 3100 a laserové diody Thorlabs LP405-SF30), která koresponduje s maximem absorpčního pásu barviva^{58,59}. V místě skenování povrchu je výkon svazku laserového zařízení vrstvou dotovaného polymeru silně absorbován a dochází k vytvoření teplotního gradientu vyvolávajícího redistribuci hmoty skenovaného polymeru. Mechanismus tvarování polymerní hmoty je vysvětlen na základě Marangoniho jevu^{60,61}, který popisuje chování vzniklé nestabilitou povrchového napětí na rozhraní dvou fází vyvolané teplotním gradientem.

Pro úspěšné periodické modulování polymerní struktury je zapotřebí docílit optimálních parametrů procesu: (a) optimální koncentrace barviva v polymeru (ovlivňuje amplitudu mřížky, nesmí být však příliš vysoká, jinak dochází k degradaci polymeru), (b) optimálního výkonu dopadajícího laserového záření (v případě konfokálního mikroskopu je výkon řízen nastavením velikosti skenující plochy, v případě laserové diody velikostí procházejícího proudu),

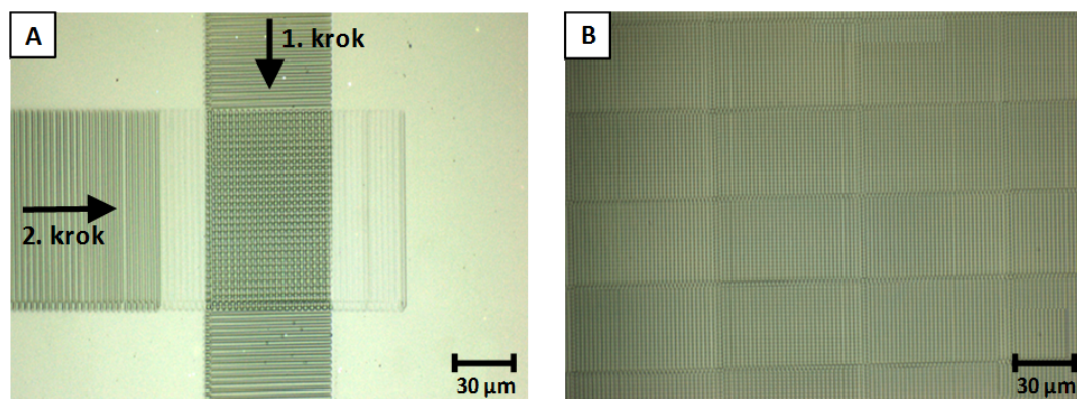


Obr. 1. Schéma přípravy periodické struktury laserovým skenováním s využitím konfokálního mikroskopu. A – příprava polymerní vrstvy metodou „spin-coating“ na substrát, B – modifikace povrchu laserovým skenováním bez pohybu vzorku, C – laserové skenování povrchu se současným pohybem vzorku za vzniku mřížky, D – otočení vzorku o 90° v rovině kolmé na směr skenování, E – zopakování procesu skenování za současného pohybu vzorku, F – vznik dvojitě mřížky tzv. struktury „rybářské sítě“⁴³

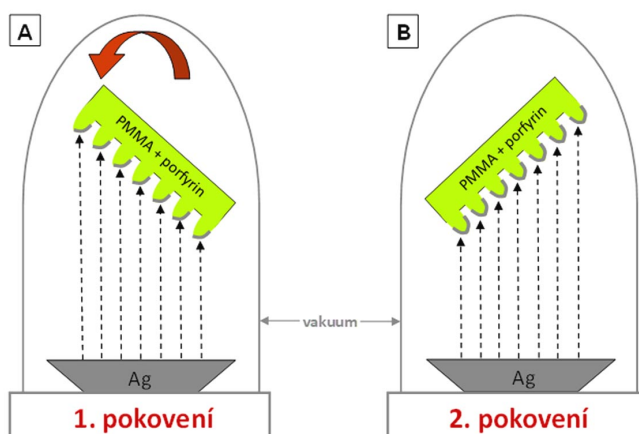
(c) vhodné rychlosti pohybu piezostolku, která při skenování povrchu má vliv na periodicitu připravené struktury (rychlost v jednotkách $\mu\text{m s}^{-1}$)³⁶.

Periodickou strukturu (mřížku) vytvořenou konfokálním mikroskopem je možné v rovině skenování pootočit (běžně o 90°) a skenování (při shodně nastavených para-

metrech) zopakovat. Dochází ke vzniku dvou přes sebe vytvořených mřížek – tzv. „rybářské sítě“, kde uzly sítě zaplní prostor do výšky a „oka“ sítě tvoří údolí struktury (obr. 1 a 2)⁴³. V případě využití laserové diody vzniká prostorově opačně vyplněný prostor, nejmělká místa se nacházejí v uzlech struktury (dvojitě skenování téhož místa)

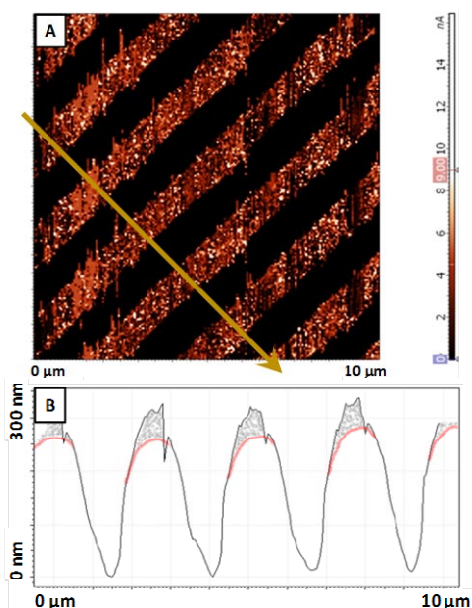


Obr. 2. Fotografie z konfokální mikroskopie v optickém režimu zachycující strukturu „rybářské sítě“ (pohled shora) připravenou skenováním vrstvy PMMA objemově dotovaného porfyrinem. A – detail přípravy „rybářské sítě“ skládající se ze dvou dílčích přes sebe vytvořených mřížek, B – velká plocha „rybářské sítě“ složená z jednotlivých na sebe přilehlých pásů³⁶



Obr. 3. Schéma šikmého stínového napařování Ag pod úhlem 80° . A – první fáze napařování, atomy Ag symetricky usedají z jedné strany valů mřížky, B – druhá fáze napařování, atomy Ag obsazují opačnou stranu valu, vzniká homogenní Ag vrstva ve tvaru písmene „U“ (cit.⁴³)

a v oblastech ohraničených v rozích čtyřmi uzly vzniká zajímavý tvar podobající se lidskému zubu – „zubová struktura“ (obr. 6 a 7)³⁹.



Obr. 4. Struktura polymerní mřížky po první fázi šikmého napařování Ag. A – foto z mikroskopie atomárních sil v kontaktním vodivostním módu, světlé oblasti reprezentují vodivou oblast pokrytou Ag, žlutá šipka naznačuje řez, jehož profil je znázorněn níže, B – profil struktury po první fázi šikmého napařování Ag, černá křivka vykresluje reálnou skutečnost, červená křivka znázorňuje stav před napařením Ag, šedé šrafování odpovídá napařené vrstvě Ag (cit.⁴³). V barvě v internetové verzi

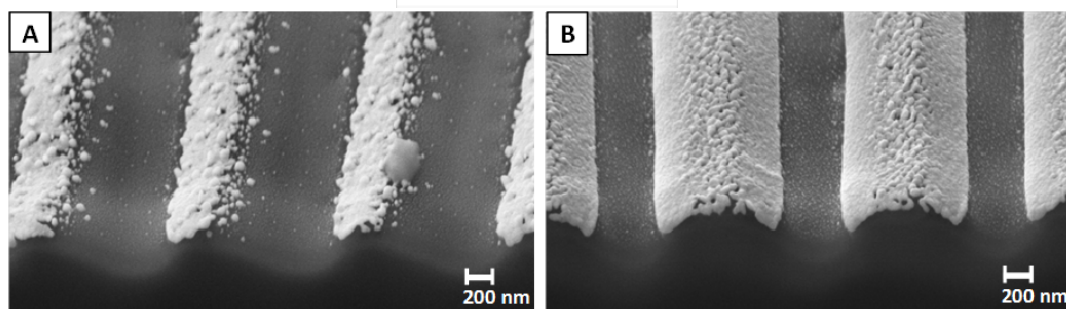
Depozice kovů

První použitou metodou zajišťující selektivní pokovení periodických struktur bylo stínové šikmé napařování kovu na sinusoidální mřížky pod úhlem 80° , přičemž vlastní uspořádání struktury v takovém případě brání dopadávání napařovaných atomů kovu mezi dílčí valy připravené mřížky (polohy v údolích jsou vlastní strukturou geometricky chráněny) – obr. 3a, 4 a 5a. Druhé stínové šikmé napařování kovu, které vede k symetrickému pokrytí protilehlé části oblouku mřížky, je uvedeno na obr. 3b a 5b. Technika stínového šikmého napařování je principiálně velmi jednoduchá, ale je zároveň geometricky velmi náročná k chybě a je časově náročná⁴².

Technologické zjednodušení ve vytváření selektivně oddělených periodických kompozitních struktur přinesla možnost skenování povrchu polymeru pokrytého souvislou vrstvou kovu pomocí laserové diody. Její paprsek dokáže při optimalizaci pracovních podmínek a optimální tloušťce Ag vrstvy proniknout přes kovovou vrstvu do dotovaného polymeru. Na základě ohřevu polymerní hmoty dochází k její redistribuci a tím současně ke kontrolovanému porušení spojitě kovové vrstvy, čímž je zajištěno selektivní zvodivění (zvýšení vodivosti) polymerního povrchu – obr. 6 a 8 (cit.³⁹).

Měřicí metody

Pro charakterizaci připravených struktur bylo použito několik analytických metod. Změny povrchové morfologie byly studovány mikroskopií atomárních sil (AFM) – obr. 4 a 7. Morfologie připravených struktur byla analyzována skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) – obr. 8. Prostorové snímky byly pořízeny na rastrovací elektronové mikroskopii s fokusovaným iontovým svazkem (FIB-SEM) – obr. 5. Pro měření chemického složení povrchu modifikovaných vzorků byla využívána rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)³⁶.



Obr. 5. Fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu pořízené metodou FIB-SEM. A – polymerní mřížka po první fázi stínového napařování Ag, B – symetricky pokovená struktura metodou stínového napařování ve dvou krocích⁴²



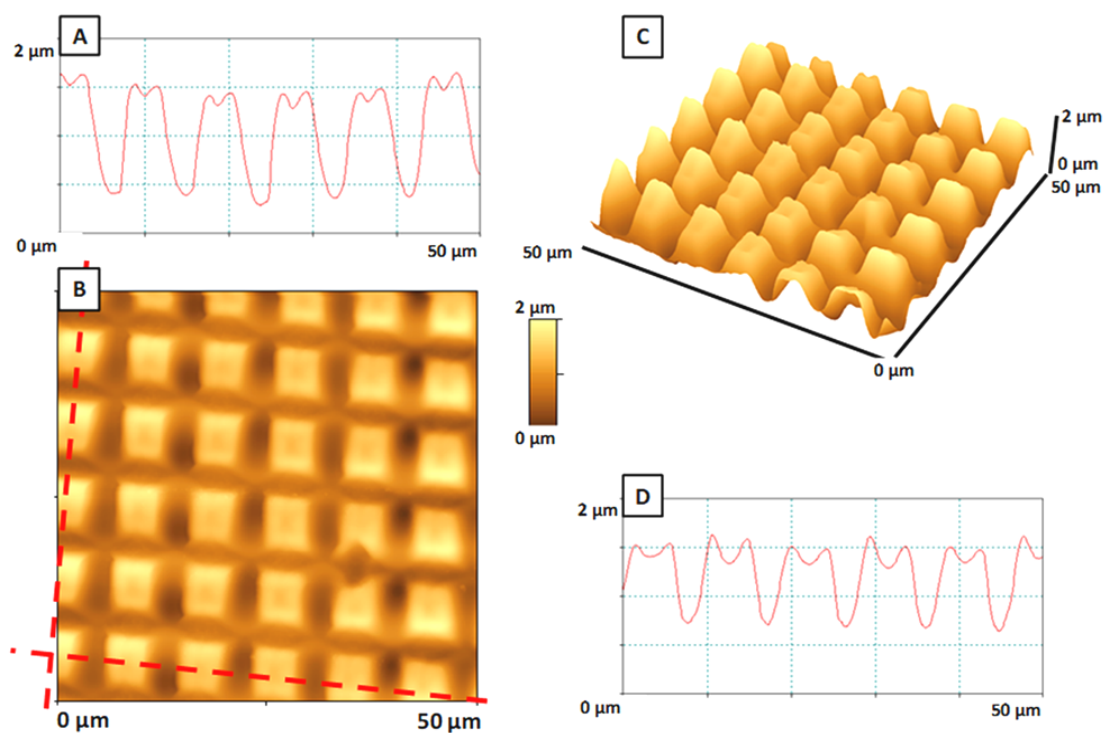
Obr. 6. Schéma přípravy „zubové struktury“ pomocí laserové diody (analogie „rybářské sítě“ při využití konfokálního mikroskopu). A – použitý polymer dotovaný barvivem nanesený metodou „spin-coating“ na sklo, B – jednokrokové standardní kolmé napařování Ag, C – laserové skenování polymeru pokrytého souvislou vrstvou Ag, dochází k redistribuci skenované hmoty, D – finální „zubová struktura“ vzniklá po skenování v rovině xy (pohled shora), větší kontrast zelené a šedé barvy odpovídá větší tloušťce příslušného materiálu, E – finální „zubová struktura“ (boční pohled v řezu)³⁹

Aplikační možnosti strukturovaných kompozitních materiálů

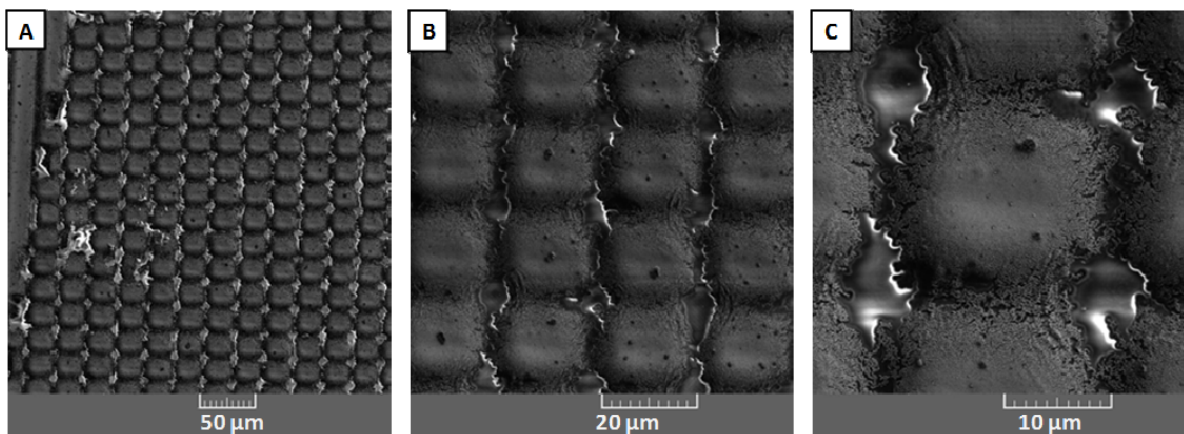
Je známo mnoho oblastí^{62,63}, ve kterých „hrají“ periodické nano- a mikrostrukturní prvky hlavní roli. Jedná se především o uplatnění např.: (a) ve fotonice, kdy se jedná o struktury citlivé na vlnové záření⁶⁴ nebo fotokrystaly⁶⁵, (b) v plasmonice⁶⁶, (c) v optice při konstrukci obvodů, super čoček s velkým rozlišením⁶⁷ nebo paměti⁶⁸, (d) v elektronice jako materiálů s magneto- či piezorezistivitou^{69,70}, (e) v senzorice^{71–74}, (f) v katalýze^{75,76} nebo (g) v biosenzorice přispívající k diagnostice chorob, bioaktivních materiálů^{77,78}, buněčném a tkáňovém inženýrství^{79–83} a polymerů s tvarovou pamětí⁸⁴ nebo (h) v problematice maskování předmětů⁸⁵.

4. Závěr

Přípravy periodických struktur jsou v současnosti velmi žádanými a studovanými oblastmi výzkumu. Za účelem zvýšení absorpce dopadajícího laserového záření mohou být polymery dotovány organickými barvivy. Při interakci laserového záření s dotovaným povrchem polymeru za současného pohybu se vzorkem dochází k periodickému teplotnímu ohřevu polymeru a následnému vytváření pravidelných periodických obrazců. Různé kombinace polymerů a barviv mohou poskytnout širokou škálu připravovaných geometrických struktur. Použití laserové diody umožnilo nastavením vhodných parametrů procesu skenování definovaně „prožávat“ svrchní kovovou vrstvu na polymeru a tím vytvářet obnaženým polymerem vzájemně oddělené stavební jednotky, kdy na vrchu zůstává neporušená vodivá Ag vrstva. Celkový přínos navržené a realizované metody laserového skenování s vytvářením selektivně vodivých periodických struktur spočívá především v jednoduchosti postupů oproti jiným litografickým nebo ablačním technikám. Přípravy probíhají za běžných okolních podmínek a nevyžadují prostředí vakua a výkonné zdroje záření. Selektivně vodivé prostorově modulované struktury rozmanitých tvarů by mohly nacházet své uplatnění mimo jiné v oblastech struk-



Obr. 7. Fotografie z mikroskopie atomárních sil doplněné dvěma profilovými řezy zobrazujícími prostorové uspořádání „zubové struktury“ vytvořené laserovou diodou ve vrstvě PMMA dotovaného porfyrinem. A, D – výškové profily připravené struktury v řezu, B – pohled na strukturu shora, červené přerušované čáry odpovídají dvěma výškovým profilům, C – 3D snímek „zubové struktury“³⁹



Obr. 8. Fotografie z elektronové skenovací mikroskopie zachycující postupně od nejmenšího rozlišení k největšímu detail „zubové struktury“ připravené laserovou diodou ve vrstvě polymeru pokryté souvislou tenkou vrstvou Ag. A – zobrazení dvou přes sebe překrývajících mřížek, B – „zubová struktura“ ve větším přiblížení, C – „korunka“ zubu s detaily uzlů struktury (světlá místa jsou dvojnásobně skenovaná a reprezentují nabíjející se polymer)³⁹

tur pro metamateriály, plasmonické aplikace nebo substráty pro povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji práci Grantové agentuře ČR v projektu 18-26170S.

LITERATURA

- Zhou J., Zhang L., Tuttle G., Koschny T., Soukoulis C. M.: *Phys. Rev. B* 73, 041101 (2006).
- Zhang S., Fan W., Panoui N. C., Malloy K. J., Osgood R. M., Brueck S. R. J.: *Phys. Rev. Lett.* 95, 137404 (2005).
- Linden S., Enkrich C., Dolling G., Klein M. W., Zhou J., Koschny T., Soukoulis C. M., Burger S., Schmidt F., Wegener M.: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 12, 1097 (2006).
- Kriegler C. E., Rill M. S., Linden S., Wegener M.: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 16, 367 (2010).
- Huczko A.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 70, 365 (2000).
- Shalaev V. M.: *Nat. Photonics* 1, 41 (2007).
- Singh R., Plum E., Menzel C., Rockstuhl C., Azad A. K., Cheville R. A., Lederer F., Zhang W., Zheludev N. I.: *Phys. Rev. B* 80, 153104 (2009).
- Tůma J.: *Doktorská práce*. VŠCHT Praha, Praha 2018.
- Mack C.: *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*, J. Wiley, Hoboken, New Jersey 2007.
- Han M., Lee W., Lee S. K., Lee S. S.: *Sens. Actuators, A* 111, 14 (2004).
- Smolyaninov I. I., Mazzoni D. L., Davis C. C.: *Appl. Phys. Lett.* 67, 3859 (1995).
- Royer P., Barchiesi D., Lerondel G., Bachelot R.: *Philos. Trans. R. Soc., A* 362, 821 (2004).
- Campo A. d., Arzt E.: *Chem. Rev.* 108, 911 (2008).
- Elsner H., Meyer H. G.: *Microelectron. Eng.* 57, 291 (2001).
- Levinson H. J., McCord M. A., Cerrina F., Allen R. D., Skinner J. G., Neureuther A. R., Peckerar M. C., Perkins F. K., Rooks M. J.: *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication: Microlithography*, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, San Francisco 1997.
- Kan J. A. v., Bettiol A. A., Watt F.: *Appl. Phys. Lett.* 83, 1629 (2003).
- Soh H. T., Guarini K. W., Quate C. F.: *Scanning Probe Lithography*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001.
- Acikgoz C., Hempenius M. A., Huskens J., Vancso G. J.: *Eur. Polym. J.* 47, 2033 (2011).
- Guo L. J.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, R123 (2004).
- Choi P., Fu P. F., Guo L. J.: *Adv. Funct. Mater.* 17, 65 (2007).
- Xia Y., Rogers J. A., Paul K. E., Whitesides G. M.: *Chem. Rev.* 99, 1823 (1999).
- Jeon S., Menard E., Park J. U., Maria J., Meitl M., Zaumseil J., Rogers J. A.: *Adv. Mater.* 16, 1369 (2004).
- Yang S. M., Jang S. G., Choi D. G., Kim S., Yu H. K.: *Small* 2, 458 (2006).
- Arshady R.: *Colloid Polym. Sci.* 270, 717 (1992).
- Kosiorrek A., Kandulski W., Glacynska H., Giersig M.: *Small* 1, 439 (2005).
- Fujii T., Iwasaki K., Munekane M., Takeuchi T., Hasuda M., Asahata T., Kiyohara M., Kogure T., Kijima Y., Kaito T.: *J. Micromech. Microeng.* 15, S286 (2005).
- Despont M., Drechsler U., Yu R., Pogge H. B., Vettiger P.: *J. Microelectromech. Syst.* 13, 895 (2004).
- Morkved T. L., Lu M., Urbas A. M., Ehrichs E. E., Jaeger H. M., Mansky P., Russell T. P.: *Science* 273, 931 (1996).
- Park C., Yoon J., Thomas E. L.: *Polymer* 44, 6725 (2003).
- Schaffer E., Thurn-Albrecht T., Russell T. P., Steiner U.: *Europhys. Lett.* 53, 518 (2001).
- Lyutakov O., Huttel I., Prajzler V., Jerabek V., Jancarek A., Hnatowicz V., Svorcik V.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 47, 1131 (2009).
- Lyutakov O., Tůma J., Prajzler V., Huttel I., Hnatowicz V., Svorcik V.: *Thin Solid Films* 519, 1452 (2010).
- Krajcar R., Siegel J., Lyutakov O., Slepicka P., Svorcik V.: *Mater. Lett.* 137, 72 (2014).
- Sun H. B., Kawata S.: *Adv. Polym. Sci.* 170, 169 (2004).
- Lyutakov O., Huttel I., Siegel J., Švorčík V.: *Appl. Phys. Lett.* 95, 173103 (2009).
- Lyutakov O., Tůma J., Prajzler V., Siegel J., Švorčík V.: *Appl. Phys. B* 110, 539 (2013).
- Lyutakov O., Hüttel I., Tůma J., Švorčík V.: *CZ patent 305109* (2015).
- Stutzmann N., Tervoort T. A., Bastiaansen K., Smith P.: *Nature* 407, 613 (2000).
- Tůma J., Lyutakov O., Šimek P., Hnatowicz V., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 158, 388 (2015).
- Tůma J., Lyutakov O., Švorčík V.: *CZ patent 306205* (2016).
- Yao J. H., Guo H.: *Phys. Rev. E* 47, 1007 (1993).
- Tůma J., Lyutakov O., Huttel I., Siegel J., Heitz J., Kalachyova Y., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* 48, 900 (2013).
- Tůma J., Lyutakov O., Goncharova I., Švorčík V.: *Mater. Chem. Phys.* 148, 343 (2014).
- Gwinner M. C., Koroknay E., Fu L., Patoka P., Kandulski W., Giersig M., Giessen H.: *Small* 5, 400 (2009).
- Lyutakov O., Tůma J., Kalachyova Y., Huttel I., Prajzler V., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24, 3541 (2013).
- Lyutakov O., Tůma J., Janoušek M., Huttel I., Švorčík V.: *Thin Solid Films* 550, 459 (2014).
- Zhang Y. L., Chen Q. D., Xia H., Sun H. B.: *Nano Today* 5, 435 (2010).
- Radke A., Gissibl T., Klotzbucher T., Braun P. V., Giessen H.: *Adv. Mater.* 23, 3018 (2011).
- Baldacchini T., Pons A. C., Pons J., LaFratta C. N., Fourkas J. T.: *Opt. Express* 13, 1275 (2005).
- Malek C. K., Saile V.: *Microelectron. J.* 35, 131

- (2004).
51. Batzill M.: *Surf. Sci. Rep.* 67, 83 (2012).
 52. Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y., Duan X.: *Nat. Nanotechnol.* 5, 190 (2010).
 53. Su C. Y., Fu D., Lu A. Y., Liu K. K., Xu Y., Juang Z. Y., Li L. J.: *Nanotechnology* 22, 185309 (2011).
 54. Chernozatonskii L. A., Sorokin P. B.: *J. Phys. Chem. C* 114, 3225 (2010).
 55. Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M.: *Nature* 458, 872 (2009).
 56. Lyutakov O., Huttel I., Siegel J., Prajzler V., Tůma J., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* 47, 4585 (2012).
 57. Lyutakov O., Huttel I., Tůma J., Kalbač M., Janoušek M., Šimek P., Švorčík V.: *Appl. Phys. Lett.* 101, 173102 (2012).
 58. Lyutakov O., Tůma J., Siegel J., Huttel I., Švorčík V., v knize: *Polymer Science: Nonconventional Method of Polymer Patterning* (Yilmaz F., ed.), kapitola 6, str. 151. InTech Press, Novi Sad 2013.
 59. Smith K. M.: *Porphyrins and metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1975.
 60. Malkin A. Y.: *Colloid J.* 70, 673 (2008).
 61. Velarde M. G.: *Philos. Trans. R. Soc., A* 356, 829 (1998).
 62. Michaljaničová I., Slepíčka P., Kolská Z., Švorčík V.: *Chem. Listy* 111, 486 (2017).
 63. Fajstavr D., Slepíčka P., Kolská Z., Švorčík V.: *Chem. Listy* 112, 762 (2018).
 64. Kalachyova Y., Lyutakov O., Prajzler V., Tůma J., Siegel J., Švorčík V.: *Polym. Compos.* 35, 665 (2014).
 65. Deubel M., Freymann G. V., Wegener M., Pereira S., Busch K., Soukoulis C. M.: *Nat. Mater.* 3, 444 (2004).
 66. Popok V. N., Hanif M., Mackova A., Mikšova R.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 53, 664 (2015).
 67. Lu D., Liu Z.: *Nat. Commun.* 3, 1 (2012).
 68. Tsakmakidis K. L., Boardman A. D., Hess O.: *Nature* 450, 397 (2007).
 69. Ruiz M. M., Marchi M. C., Perez O. E., Jorge G. E., Fascio M., D'Accorso N., Negri R. M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 53, 574 (2015).
 70. Guselnikova O., Elashnikov R., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 37461 (2018).
 71. Tůma J., Lyutakov O., Huttel I., Slepíčka P., Švorčík V.: *J. Appl. Phys.* 114, 093104-1 (2013).
 72. Elashnikov R., Mares D., Podzimek T., Švorčík V., Lyutakov O.: *Analyst* 142, 2974 (2017).
 73. Švanda J., Kalachyova Y., Slepíčka P., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 225 (2016).
 74. Feeney R., Kounaves S. P.: *Electroanalysis* 12, 677 (2000).
 75. Murphy C. J., Gole A. M., Hunyadi S. E., Orendorff C. J.: *Inorg. Chem.* 45, 7544 (2006).
 76. Guselnikova O., Postnikov P., Elashnikov R., Trusova M., Kalachyova Y., Libanský M., Barek J., Kolská Z., Švorčík V., Lyutakov O.: *Colloids Surf., A* 516, 274 (2017).
 77. Shih S. J., Tzeng W. L., Jatnika R., Shih C. J., Borisenko K. B.: *J. Biomed. Mater. Res., Part B* 103B, 899 (2015).
 78. Guselnikova O., Kalachyova Y., Hroboňová K., Trusova M., Barek J., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O.: *Sens. Actuators, B* 265, 182 (2018).
 79. Nahmias Y., Schwartz R. E., Verfaillie C. M., Odde D. J.: *Biotechnol. Bioeng.* 92, 129 (2005).
 80. Slepíčka P., Siegel J., Lyutakov O., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* 36, 839 (2018).
 81. Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Smetana K.: *J. Mater. Sci. Mat. Med.* 8, 435 (1997).
 82. Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Bačáková L., Lisá V.: *J. Mater. Chem.* 5, 27 (1995).
 83. Slepíčka P., Trostová S., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Malinský P., Macková A., Bačáková L., Švorčík V.: *Polym. Degrad. Stab.* 97, 1075 (2012).
 84. Lu H., Zhu S., Yang Y., Huang W. M., Leng J., Du S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 41673 (2015).
 85. Perczel J., Leonhardt U.: *Procedia Computer Science* 7, 216 (2011).
- J. Tůma, O. Lyutakov, and V. Švorčík** (*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Preparation and Characterization of Spatially Shaped Periodic Structures on Polymer Surfaces**
- This work deals with the preparation of spatially modulated composite structures on surfaces of polymers with regard to their high orderliness, periodicity and symmetry. Such structures on the basis of composition and shape of its structural units have a potential to exhibit properties other materials found in nature do not, for example, negative permittivity, permeability and refractive index. Defined absorption of radiation in the polymer layer caused heating of the polymer resulting in temperature gradient leading to surface tension. When combined with sample's movement it subsequently led to the structuring of the polymer layer. Structures of various shapes were prepared by this mechanism. The advantage of the proposed techniques leading to the realized structures lies in the possibility to prepare them under normal ambient conditions without the need of ablation of polymers, lithographic masks and powerful radiation sources.
- Keywords: periodic structures, polymer substrate, laser scanning, silver, graphene
- Acknowledgements*
Financial support from the Czech Science Foundation (GACR) (Grant number: 18-26170S).