

SUBMIKRONOVÉ STRUKTURY PŘIPRAVENÉ EXCIMEROVÝM LASEREM – TEORIE, VLASTNOSTI A VYUŽITÍ

**DOMINIK FAJSTAVR^a, PETR SLEPIČKA^a,
ZDEŇKA KOLSKÁ^b a VÁCLAV ŠVORČÍK^a**

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha,

^b Přírodovědecká fakulta, Ústecké materiálové centrum,
Univerzita J. E. Purkyně, České Mládeže 8, 400 96 Ústí
nad Labem
fajstavd@vscht.cz

Došlo 12.2.18, přijato 29.5.18.

Klíčová slova: excimerový laser, polymer, povrchová
morfologie, nanostruktura

Obsah

1. Úvod
 - 1.1. Obecné vlastnosti laseru
 - 1.2. Aplikace laseru
2. Excimerové lasery – teorie a vlastnosti laserového svazku
 - 2.1. Mechanismus excitace
 - 2.2. Způsob excitace
 - 2.3. Vysokoenergetické lasery
 - 2.4. Aplikace excimerových laserů
3. Nanostruktury, příprava a jejich využití
 - 3.1. Laserem indukované pravidelné povrchové struktury
 - 3.2. Tvorba LIPSS při nanosekundovém laserovém pulzu
 - 3.3. Vliv polarizace svazku
 - 3.4. Tvorba LIPSS při femtosekundovém laserovém pulzu
 - 3.5. Substráty pro modifikaci
4. Závěr

1. Úvod

Nanostrukturování s definovanou periodicitou na povrchu substrátu má značný význam pro úpravu materiálových vlastností. Periodické nanostruktury lze připravit také pomocí excimerového pulzního laseru pracujícího s vlnovými délkami v UV oblasti. Nejčastěji dochází ke tvorbě pravidelných bodových a liniových struktur v závislosti na absorpčních vlastnostech substrátu, hodnotě laserového toku, vlnové délky laseru, počtu modifikujících

pulzů, polarizaci svazku, úhlu dopadu a na dalších faktorech. Pravidelný nanostrukturovaný povrch materiálu nachází své uplatnění např. v biotechnologiích, při přípravě biosenzorů nebo v mikroelektronice, kde se využívá zlepšených povrchových vlastností po následné metalizaci substrátu.

1.1. Obecné vlastnosti laseru

Současný zájem o využití laserů, ať už jde o vědecký výzkum či průmyslové aplikace, je přímo spojen s jedinečnými vlastnostmi laserového svazku. Vysoká koherence a monochromaticnost laseru umožňuje soustředit paprsek na malou plochu s velkým množstvím energie. Monochromaticnost společně s nastavitelností výkonu laseru otevírá možnost vysoce selektivního úzkopásmového buzení. Kombinace těchto vlastností nabízí širokou řadu zcela odlišných aplikací. Laserové zpracování materiálů využívá prakticky všechny charakteristiky laserového světla¹. Vysoká hustota energie a směrovost dosažená laserem umožňuje modifikovat materiál s prostorovým rozlišením až několika jednotek nanometrů¹.

Díky monochromaticnosti laserového světla lze kontrolovat hloubku tepelného zpracování či selektivní netermální excitaci a to jednoduše změnou vlnové délky laserového svazku. Vzhledem k tomu, že laserový svazek je v podstatě „nehmotný nástroj“, není třeba žádných mechanických upevnění. Výhoda aplikace laserového svazku je rovněž v rychlosti opracování, které při použití mechanických nástrojů nebo konvenčních zdrojů ohřevu lze dosáhnout daleko obtížněji a teprve při mnohem delším působení. Pokud je paprsek správně seřízen, zaručuje konstantní vlastnosti zpracování.

Dále oproti mechanickým nástrojům laserový svazek nepodléhá opotřebení a ani nekontaminuje sterilní vzorek, což je naprosto zásadní výhoda v oblasti potenciálních lékařských a biologických aplikací². V biomedicíně zaznamenává laserová technologie za poslední roky výrazný rozvoj. Výhodou laserových chirurgií je možnost bezdotykového ostře ohraničeného řezu tkání a odstranění i velmi malých struktur bez poškození okolí a bez případného zanesení infekce do rány. Nejen proto se lze setkat s laserovým zařízením v řadě lékařských odvětví, jako je oftalmologie, dermatologie, obecná chirurgie, plastická chirurgie, kardiiovaskulární chirurgie, neurochirurgie, onkologie, ortopedie a další². Nejčastěji se používá ArF (193 nm) nebo KrF (248 nm) excimerový laser^{7,8}.

1.2. Aplikace laseru

Pro své výjimečné vlastnosti nacházejí laserová zařízení svá uplatnění v širokém spektru aplikací. Laserové

svazky s „malou“ rozbíhavostí jsou využívány v technologických optických záznamových médiích (např. CD, DVD, magnetooptické disky) nebo lze svazek využít pro opravu polovodičových pamětí³. Dále se lze s využitím laserů setkat v oblasti navigačních a navigačních systémů, při měření vzdálenosti a polohy v terénu⁴. Monochromaticnost a možnost rychlé modulace polovodičových laserů je využívána pro datové přenosy prostřednictvím optických vláken⁵. Možnost vysoké koncentrace energie na malé ploše je využita v metalurgickém průmyslu při řezání nebo vrtání materiálů nebo pro tzv. „laser polishing“, což je proces čištění, kdy se tenká fólie (např. polymer, kov, sklo) s drsným povrchem ozáří laserem a následkem ablace dojde k vyleštění (vyčištění) povrchu⁶.

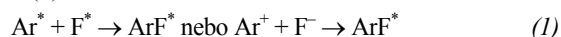
2. Excimerové lasery – teorie a vlastnosti

Název „excimerový“ pochází z výrazu excitovaný dimer. Jedná se o dvojici halogenu a atomu vzácného plynu. Ten je nutné vybudit do excitovaného stavu, aby mohl vytvořit vazbu s atomem halogenu (podobně jako s alkalickým kovem). Pokud se excitovaný monomer nestihne s halogenem navázat a vrátí se zpět do základního stavu, monomery vazbu neutvoří a atomy v základním stavu se budou odpuzovat⁹. Označení „excimerový laser“ je zažitou konvencí, kdy se popisuje excitovaný komplex (exciplex) halogenidu vzácného plynu. Tyto exciplexy jsou stabilní pouze ve své excitované formě a mají velmi krátkou dobu života v řádu nanosekund. Exciplexy halidů vzácných plynů se tvoří mezi vzácným plynem Ar, Kr či Xe a halogenem F či Cl. Nejpoužívanějšími typy excimerů jsou ArF, KrF, XeCl a XeF (cit.¹⁰).

2.1. Mechanismus excitace

Emise excimerovým laserem začíná formováním excitovaného stavu prvků excimerových molekul na vyšší energetické hladině laseru. Vzhledem k tomu, že základní stav těchto molekul není stabilní, není možné obsadit vyšší hladinu přímým čerpáním ze základního stavu. Z tohoto důvodu je nutné čerpání „nepřímé“. Laserové médium obsahuje atomy vzácného plynu, jako je Ar, ale také i molekuly F ve formě F₂ (cit.¹⁰).

Při vzniku elektrického výboje mezi dvěma elektrodami dojde k excitaci atomů vzácného plynu. Vzniká tedy například Ar* nebo Ar⁺ a molekuly F₂ jsou disociovány za vzniku atomů F. Mnoho z F atomů rychle zachytí volný elektron (vytvořený ionizací Ar) za vzniku F⁻ aniontů. Excitované dimery molekul ArF* v horní hladině vznikají kolizemi mezi těmito dvěma prvky pomocí následujících reakcí (1):



ArF* molekuly následně vyzáří energii, což je uvádí do základního stavu ArF, kde okamžitě disociují za vzniku Ar a F atomů. Proces se pak znovu opakuje, když dojde k dalšímu impulzu elektronů¹.

2.2. Způsob excitace

Aparatura laserového zařízení závisí na druhu excitace. Ta může být provedena v zásadě třím způsobem: (a) elektronovým svazkem, (b) mikrovlnami či (c) výboji v plynu. V prvním případě je excitační energie dodána pulzem elektronového svazku, který vnikne do laserové komory naplněné plynem přes tenkou folii. Tato metoda excitace vyniká vysokou pulzní energií v řádech kJ, avšak vnitřně ji limituje opakovací frekvence počtu pulzů pouze několika Hz. Tato aparatura není vhodná pro průmyslové využití z důvodu vysoké provozní ceny a krátké životnosti komor plněných plynem. Aparatury využívající excitaci mikrovlnným zářením dosahují pulzních frekvencí až 8 kHz, ale metoda opět nenachází průmyslové využití pro nízkou energii pulzu okolo 100 μJ a s tím spojeným průměrným výkonem ve zlomcích Wattu¹¹.

Nejrozšířenější aparatura pro využití excimerových laserů je založena na metodě excitace výboje ve vysokotlakém plynu. Ta nabízí výstup energie několika Joulů a opakovací frekvenci v řádu kHz. Výbojová jednotka je zintegrována do laserové komory, která je navržena jako vysokotlaká nádoba. Laserová plnicí plyná směs se skládá z 0,05–0,50 % halogenového komponentu pro halogenové excimerové lasery, 3,0–10,0 % inertního plynu a plnicího plynu (He či Ne) o tlaku 150–600 kPa. Vysoký tlak přímo znemožňuje delší výboj v plynu. Bez vysokého tlaku by se po desítkách ns začal tvořit elektrický proud a počáteční doutnavý výboj by tak poklesl na výboj obloukový, což není vhodné pro tento způsob excitace. Tím by došlo k poškození elektrod. Proto zejména průmyslové excimerové lasery využívají krátkého excitačního pulzu, který se ukončí před vznikem výboje. To má za následek typicky krátké laserové pulzy 10 až 30 ns. Technika vytvoření a udržení homogenního výboje v plynu je tedy zcela zásadní pro běh excimerového laseru¹¹.

2.3. Vysokoenergetické lasery

Excimerová laserová výstupní energie o velikosti přibližně 10 kJ se dnes získává pomocí systému elektronového děla. V takovém případě se buzení aktivního plynového prostředí provádí s použitím jednoho či více proudů elektronových svazků o vysoké energii. Pro zajištění potřebné rovnoměrnosti elektronového paprsku a vysoké účinnosti laseru je zapotřebí vysokonapěťový impulz o amplitudě >250 kV a době trvání >500 ns (cit.¹¹). Takové napěťové impulzy jsou dodávány vysokonapěťovými generátory založenými na síti vytvářející impulzy. Elektronové svazky se přenesou do aktivního prostředí přes tenkou kovovou fólii, čímž se oddělí vakuová oblast elektronové pistole od laserové nádoby s plynem. Taková fólie by měla držet významné mechanické vlastnosti (kvůli rozdílu tlaku až několik barů a tepelnému namáhání). Vnější magnetické pole poskytuje efektivní a jednotné dodávání elektronového paprsku do laserové komory s proudovou hustotou 10–20 A/cm².

Vysoce výkonný KrF laser s pulzní výstupní energií 112 J a opakovací frekvencí 20 Hz (aktivní objem média $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} = 22,5 \text{ dm}^3$) byl vytvořen v TRINITY v roce 1990 (cit.¹¹). Speciálně konstruované excimerové lasery čerpané elektronovým dělem jsou osvědčenými prostředky k dosažení energie až několika kJ a kW pro excimerové laserové operace. Takovéto systémy však nejsou hojně používány jako vysoce výkonné lasery kvůli významným technologickým problémům. Konkrétně se jedná o zavedení elektronového paprsku do laserové komory a obtížnost uspořádání rovnoměrného elektronového paprsku. Při použití vysoce výkonného elektronového svazku je také nutná ochrana personálu před rentgenovým zářením.

2.4. Aplikace excimerových laserů

Excimerové lasery jsou „nejsilnější“ lasery existující v UV oblasti. Používá se mnoho různých přechodů excimerového laseru pro generování laserového výstupu o různých vlnových délkách mezi 126 nm (pro UV ve vakuu) a asi 660 nm v „červené“ oblasti¹². Mezi nejčastěji používaná excimerová laserová média patří KrF (248 nm), ArF (193 nm) a XeCl (308 nm). V poslední době se užívá také F₂ laser (157 nm) s velmi krátkou vlnovou délkou, díky čemuž se stává velice atraktivní pro velký počet aplikací^{13–15}.

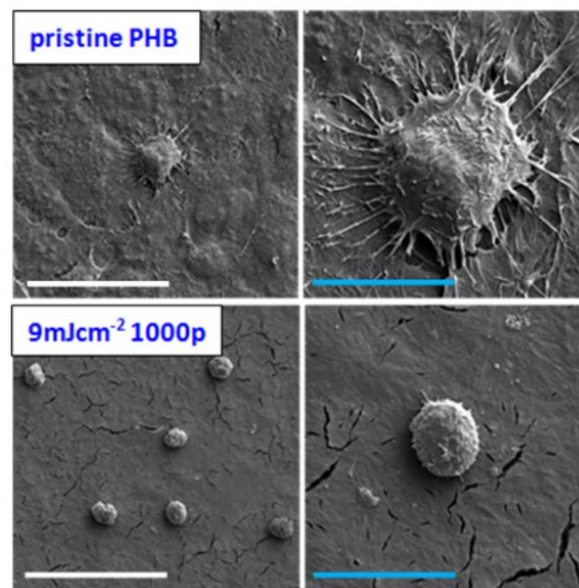
Charakteristické vlastnosti aplikace excimerového laseru pro mikro- nebo nano-strukturování jsou jeho krátké vlnové délky v oblasti UV, vysoká pulzní energie a vysoký průměrný výkon. Každá funkce podmiňuje specifické aplikace, avšak jejich společným znakem je využití krátkých vlnových délek umožňující ještě vyšší přesnost zobrazování a inherentní vysoká kvantová energie poskytující silnou interakci záření s hmotou. Využití je vhodné pro vysoce přesné zpracování materiálu (např. expozice polovodičového materiálu a mikrostrukturování či modelování lidského oka). Příkladem zpracování materiálů je tvorba mřížkových struktur, které mají s rozměry v oblasti submikrometru¹⁰.

3. Nanostruktury a jejich využití

V průběhu posledních desetiletí bylo úspěšné zvládnutí procesu nanostrukturování na polymerních fóliích značnou technologickou výzvou. Hlavním motivem byla celá řada výhod a nových materiálových vlastností, které by s sebou zvládnutí procesu nanostrukturování přineslo. Proces je založen na přípravě tvarů různých vzorů v řádu nm na homogenním povrchu funkčních polymerních materiálů, což propůjčuje materiálu nové, modifikované fyzikální, chemické a povrchové vlastnosti^{16,17}.

Mezi nejpůvodnější příklady nanostrukturních vzorů, které lze nalézt v přírodě, je noha gekona či lotosový list, kdy v prvním případě nanostruktura poskytuje vysoce adhezivní vlastnosti¹⁸ a v druhém superhydrofobicitu¹⁹. Historicky první inspirace pro vznik oboru nanotechnolo-

gie je přisuzována fyziku R. Feynmanovi²⁰: „Ukázalo se, že pokud vezmete všechny knihy ze všech knihoven, všechny z celého světa, (...) tak se to všechno vejde do objemu materiálu o hraně jedné setiny palce, což je nejmenší zrnko prachu, které jste schopni vidět.“ Zejména v posledních několika letech bylo možné pozorovat vznik nového odvětví nanostrukturních technik se specifickými funkcemi založenými na laserovém využití. Změna povrchové morfologie vytvořením specifických nano- či mikrostruktur může být rovněž využita ke konstrukci anticeulárního povrchu (obr. 1).



Obr. 1. Snímky ze SEM mikroskopu: U-2 OS buňky kultivané 48 h na původním polymeru polyhydroxybutyrátu (PHB) a modifikovaném PHB laserovým tokem 9 mJ cm^{-2} s počtem pulzů 1000. Levý sloupec představuje skeny o velikosti $100 \mu\text{m}$, pravý sloupec $30 \mu\text{m}$. Bílé linie značí $50 \mu\text{m}$ a modré $15 \mu\text{m}$

3.1. Laserem indukované pravidelné povrchové struktury

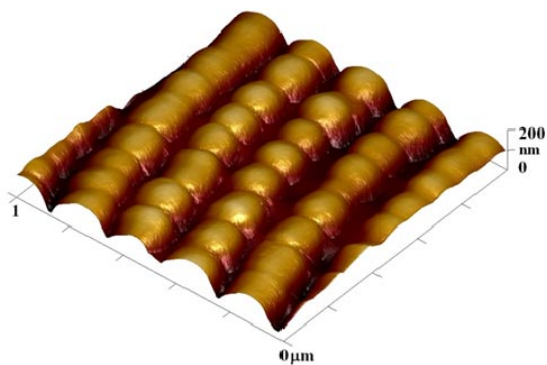
Laserové nanostrukturování představuje vhodnou alternativu pro tvoření struktur o vysokém rozlišení nejen na polymerních materiálech. Příkladem jsou techniky na bázi laserové ablace (např. laserové pění (LF), litografie laserovým paprskem (LIL), technologie laserového psaní (LIFT), pulzní laserová depozice (PLD), matrix-assistované pulzní laserové odpařování (MAPLE) a laserem indukované periodické povrchové strukturování (LIPSS)^{21–26}. Tyto techniky se přizpůsobují jak vlastnostem materiálu, tak požadované struktuře na ploše a to řízením laserových parametrů (intenzita, tok, vlnová délka, doba trvání impulzu, celková dávka fotonů a další podmínky ozařování).

Studie zabývající se oblastí laserem indukované periodické povrchové struktury (LIPSS) zkoumají způsob, jak

polarizovaný laserový svazek generuje periodickou strukturu na povrchu substrátu. To se provádí na polymerech za použití vhodných vlnových délek laseru a různých dobách trvání pulzu^{27–31}.

LIPSS struktury vznikají interferencí dopadajícího a odraženého nebo lomeného laserového svazku s vlnou rozptýlenou na povrchu v blízkosti mezifázového rozhraní. Interference různých vln vede k nehomogenní distribuci intenzity záření, což spolu s mechanismem pozitivní zpětné vazby může způsobit nárůst hloubky modulace a vznik povrchové nestability^{32–36}. Celý mechanismus zodpovědný za tvorbu zvlněné struktury je složitý a stále ještě není dobře prostudován.

LIPSS lze připravit na povrchu kovů, polovodičů a dielektrik pomocí laserového svazku s různou dobou pulzu od ns po fs a při různých vlnových délkách od ultrafialové (UV) oblasti po infračervené (IR) (cit^{37–39}). V případě polymerů je známo, že ozáření polarizovaným laserovým paprskem indukuje tvorbu samospořádaných zvlněných struktur v úzkém rozmezí laserové intenzity hluboko



Obr. 2. AFM snímek polymeru PES (polyethersulfon) ozářeného laserovým svazkem (vlnová délka 248 nm, 6000 pulzů, laserový tok 8 mJ cm^{-2} , lineární i cirkulární polarizace)

pod prahem ablace (viz obr. 2, cit^{40,41}).

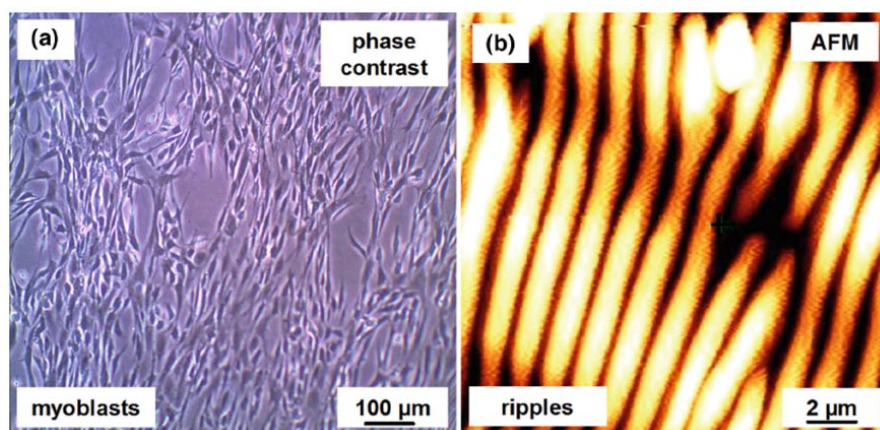
U polymerů ozářených nanosekundovým laserovým pulzem lze pozorovat odlišné procesy při tvorbě zvlněné struktury (např. termická/netermická fotofragmentace polymerních řetězců, amorfizace krystalické domény, lokální povrchové tavení, ablace, fotolytické smrštění, fotooxidace, transport materiálu a jeho reorganizace, cit.⁴²).

LIPSS mohou být připraveny na polymerech vzniklých metodou „spin-coating“⁴³ nebo „free standing polymer film“^{44,45}. Díky tomu je možné připravit LIPSS i o velké ploše a s dobrou kvalitou. K přípravě LIPSS lze také použít kontaktní masky na povrchu substrátu a kontrolovat oblast modifikace^{46,47}. Charakteristické povrchové struktury vytvořené uvedeným způsobem lze použít pro modifikaci řady povrchových vlastností (např. adheze a tření^{21,48}, zarovnání buněk (obr. 3)⁴⁹, zarovnání tekutých krystalů⁵⁰ nebo barevnost generovaná povrchovými mřížkami)⁵².

Při použití laseru s pulzy v řádu ns je výsledek určen zejména teplotními materiálovými vlastnostmi substrátu. Pro laser pracující s pulzy v řádu fs je pro výsledný stav klíčovým faktorem interakce laser-substrát. V tomto případě možnost krátkodobého tvarování fs pulzem nabízí nové možnosti příprav vytvořených struktur a ovládní jejich průběhu^{52,53}.

3.2. Tvorba LIPSS při nanosekundovém laserovém pulzu

Pro dosažení LIPSS při laserové modifikaci ns pulzy je zapotřebí vysoký absorpční koeficient polymeru pro použitou vlnovou délku ozařujícího laseru. Proto je nutné znát UV-Vis absorpčního spektra polymeru a vzorky musí také vykazovat hladký povrch s odpovídající drsností v rozmezí několika nm^{54,55}. Vlnková struktura se objeví po ozáření laserem o vhodné vlnové délce, intenzitě laserového svazku a pod hranicí ablace a daným počtem pulzů³².



Obr. 3. a) sken fázově kontrastní mikroskopie uspořádaných lidských buněk myoblastů na LIPSS struktuře na polymeru PS (polystyren), b) AFM snímek odpovídající LIPSS vlnkovité struktury

Perioda vlnky L závisí na vlnové délce laseru a na úhlu dopadu záření, což popisuje následující vztah⁵⁶ (2):

$$L = \frac{\lambda}{n - \sin(\theta)} \quad (2)$$

kde λ je vlnová délka laseru, n je efektivní index lomu materiálu a θ je úhel dopadu laserového paprsku. Osa struktury vlnek je rovnoběžná s polarizačním vektorem laserového paprsku a oblast s vytvořenými nanostrukturami je omezena průměrem fokusovaného laserového svazku – typicky jde o oblast řádově několika desítek mm^2 (cit.³²).

Tvorba LIPSS závisí na intenzitě laserového svazku. Při nízké intenzitě k žádné morfologické změně na povrchu polymeru nedochází a jeho drsnost zůstane nezměněna. Při středně zvolené intenzitě začíná proces povrchové modifikace, která je provázána zvýšením povrchové drsnosti. Pro vyšší hodnoty intenzity se začnou tvořit struktury ve tvaru vlnek, které jsou rovnoběžné a jasně zřetelné v úzkém rozmezí absorbované energie. V závěrečné fázi vyšší intenzity absorbované energie se LIPSS zdeformuje a vyššími dávkami energie lze rovněž dosáhnout vícenásobnou opakovanou modifikaci (obr. 4). Tento trend je společný většině polymerů ačkoliv konkrétní hodnoty laserové intenzity se liší a závisí na vlastnostech polymeru^{30,44}. Z uvedených studií je známo, že tvorbou LIPSS na polymerech (PS, PMMA, PES, PEN či PET) je možné připravit nanostruktury vlnek, drátů či teček^{57–63}. Podrobněji byla příprava a vlastnosti LIPSS nanostruktur diskutovány dříve⁶⁴.

Také jsou známy studie zabývající se interakcí povrchových nanostruktur s buněčnou tkání^{65–67}. Optimální hodnota drsnosti povrchu polymeru je zásadní pro uchycení buněk a jejich následnou kultivaci^{68–73}.

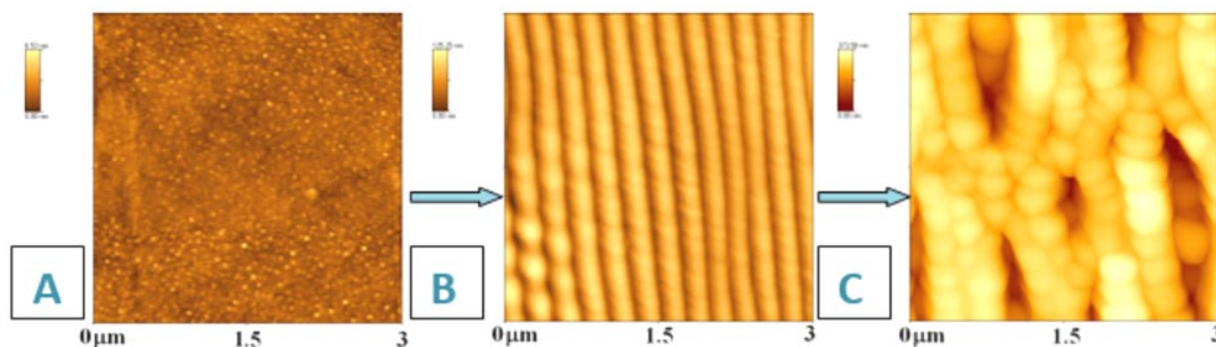
3.3. Vliv polarizace svazku

Dalším způsobem kontroly morfologie povrchových struktur je změna polarizace laserového paprsku. Lineární nebo cirkulární polarizace může vzniknout vložením čtvrtvlnné desky do dráhy laserového paprsku nebo použitím různých druhů polarizátorů. Ozáření lineárně polarizovaným paprskem vyvolá standardní formaci LIPSS rovnoběžně s polarizačním vektorem. Odlišného povrchového vzoru lze dosáhnout při cirkulární polarizaci³².

Současné experimenty ukazují, že cirkulárně polarizované světlo vyvolává tvorbu mnoha mikroskopických spirál nebo složitějších struktur na povrchu polymeru. Přesná geometrie, tvar, velikost, orientace a uspořádání takovýchto umělých materiálů závisí na polarizované světelné vlně způsobem, který není u přírodních materiálů pozorován⁶³. Může dojít k rovnoměrnému pokrytí vzorku tzv. nanotečkami („nanodots“) s průměrem kolem 260 nm, což odpovídá vlnové délce laseru. Tato změna morfologie může souviset s tím, že amplituda elektrického vektoru pro cirkulárně polarizované světlo je konstantní a otáčí se kolem směru šíření takovým způsobem, že se ozáření a následně zahřátý a reorganizovaný povrch materiálu zároveň do po sobě jdoucích směrů polarizace a vede ke vzniku rovnoměrně distribuovaných vzorů³².

3.4. Tvorba LIPSS při femtosekundovém laserovém pulzu

Jak bylo uvedeno výše, pro dosažení LIPSS s ns pulzy laseru je zapotřebí významná absorpce polymeru pro vlnovou délku ozařujícího svazku. Bylo však zjištěno, že LIPSS mohou být vytvářeny i při ozáření fs pulzy i o vlnové délce, při které má materiál lineární absorpční koeficient nízký. V důsledku působení vysoké laserové intenzity při ozáření s fs impulzy zprostředkuje multifotonová absorpce a ionizační procesy spojení laserového



Obr. 4. Jednotlivé kroky modifikace povrchové morfologie na PES ilustrované snímky AFM (A–C): neupravený vzorek (A), vzorek po primární modifikaci (B) a po sekundární modifikaci (C). Pro každou modifikaci byl použit laserový svazek s hodnotou toku 8 mJ cm^{-2} a počtem pulzů (600). Sekundární modifikací je myšleno opětovné ozáření primárně modifikovaného vzorku pootočeného o 90° stejným laserovým tokem

svazku s vnější vrstvou polymerního filmu. To umožní tvorbu LIPSS i při této vlnové délce, při které je absorbance polymerů velmi malá. V tomto případě periodičita a výška LIPSS struktur mají tendenci se zvyšovat s rostoucí dávkou energie i počtem pulzů^{27,74}.

3.5. Substráty pro modifikaci

Většina polymerních materiálů, jako je např. PEN, PET, PS nebo PES, je chemicky inertní a na svém původním povrchu má nízkou smáčivost. Je tedy obtížné na ně navázat polární sloučeniny^{60,61}. To je však potřeba pro aplikace, které vyžadují vysokou adhezi, jako jsou povlaky, lepidla či biomedicínské aplikace, kde je obzvláště důležitá určitá kombinace smáčivosti a drsnosti povrchu. Proto je při některých aplikacích vyžadována povrchová úprava morfologie či chemie a konkrétně vyšší adheze a polaritu vzorků lze dosáhnout účinnou fotooxidací na povrchu po UV ozáření⁵⁴. Polymer ozařovaný s intenzitou laserového paprsku pod hranicí ablace pak vykazuje vyšší smáčivost oproti vzorku původnímu. Takové laserové ošetření vyvolává změny v chemickém složení způsobené interakcí s okolní atmosférou, což vede ke zvýšení koncentrace kyslíku na povrchu⁶². Chemické složení povrchu je důležité pro určení imobilizace biologicky aktivních sloučenin na polymerní substrát, nebo pro posílení biokompatibility povrchu polymeru. Bylo prokázáno, že laserové opracování povrchu polymeru zvyšuje i adhezi buněk⁷⁵. Dále může být laserová úprava použita pro ovládnání stupně krystalinity povrchu polymeru a to v případě, kdy je zapotřebí daná degradace polymeru pro transport léčiva a jeho uvolnění v konkrétním čase⁵⁹.

Polyethersulfon (PES) jako substrát pro modifikaci je tepelně, chemicky a mechanicky odolný aromatický polymer s vysokým absorpčním koeficientem při vlnové délce excimerových laserů⁶⁸. Mezi nejznámější produkty z PES materiálu jsou separační membrány pro mikro a ultrafiltraci, které se používají pro různé účely, např. čištění vody, hemodialýza nebo plazmové separace⁵⁸. PES polymer lze dále použít pro široký rozsah možných aplikací v tkáňovém inženýrství nebo v kombinaci s metalizací v elektronice, např. pro biosenzory⁸.

4. Závěr

V současnosti nacházejí excimerové lasery široké uplatnění v materiálovém inženýrství i biomedicině díky svým jedinečným vlastnostem při interakci s biologickou tkání. Byly popsány způsoby generace laserového pulzu a mechanismus tvorby excitovaného dimeru. Laserové ozařování tenkých vrstev syntetických polymerů vede k tvorbě LIPSS za použití lineárně polarizovaného světla při hodnotách laserového toku značně pod úrovní ablace v časovém rozmezí pulzu od ns po fs. LIPSS struktury nachází své uplatnění jako senzory s povrchově zesílenou Ramanovou spektroskopií. Dále je pro LIPSS struktury možné využití pro pěstování buněčných kultur s možností

cíleného růstu buněk. Do budoucna lze odhadovat rostoucí význam v této oblasti za předpokladu rozvoje laserové technologie umožňující přípravu struktur na větším povrchu, vývoj nových senzitivních materiálů pro specifické vlnové délky použitelné v senzorce a v neposlední řadě také studium interakce polymerních kompozitů např. na bázi grafénu s excimerovými lasery.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR (projekt P108/12/G108).

LITERATURA

1. Silfvast W. T.: *Laser fundamentals*. Cambridge University Press, Cambridge 2004.
2. Dausinger F., Lichtner F., Lubatschowski H.: *Femtosecond technology for technical and medical applications*. Springer Science & Business Media, Berlin 2004.
3. Sturm J., Leifhelm M., Schatzmayr H., Groiss S., Zimmermann H.: *IEEE J. Sol. State Circ.* 40, 1406 (2005).
4. Barawid O. C., Mizushima A., Ishii K., Noguchi N.: *Biosyst. Eng.* 96, 139 (2007).
5. Mann G., Vogel J., Zoheidi M., Eberstein M., Krüger J.: *Appl. Surf. Sci.* 255, 5519 (2009).
6. Dubowski J., Poole P., Sproule G., Marshall G., Moisa S., Lacelle C., Buchanan M.: *Appl. Phys. A* 69, S299 (1999).
7. Lubatschowski H., Maatz G., Heisterkamp A., Hetzel U., Drommer W., Welling H., Ertmer W.: *Graefes Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.* 238, 33 (2000).
8. Michaljanicova I., Slepicka P., Heitz J., Barb R. A., Sajdl P., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* 339, 144 (2015).
9. Neděla O.: *Diplomová práce*, VŠCHT, Praha 2013.
10. Von Bergmann H., Stamm U., v knize: *Excimer laser technology* (Basting D., Marowsky G., ed.), kap. 3. str. 42. Springer, Berlin 2005.
11. Von Bergmann H., Rebhan U., Stamm U., v knize: *Excimer laser technology* (Basting D., Marowsky G., ed.), kap. 4. str. 47. Springer, Berlin 2005.
12. Von Bergmann H., Stamm U., v knize: *Excimer laser technology* (Basting D., Marowsky G., ed.), kap. 3. str. 41. Springer, Berlin 2005.
13. Bohac V., D'Anna E., Leggieri G., Luby S., Luches A., Majkova E., Martino M.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 56, 391 (1993).
14. Obata K., Sugioka K., Akane T., Midorikawa K., Aoki N., Toyoda K.: *Opt. Lett.* 27, 330 (2002).
15. Ohfuji T., Ogawa T., Kuhara K., Sasago M.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 4203 (1996).
16. Castillejo M., v knize: *Lasers in Materials Science* (Castillejo M., Ossi P., Zhigilei L., ed.), kap.13. str. 325. Springer, Dordrecht 2014.
17. Kvítek O., Fajstavr D., Řezníčková A., Kolská Z., Slepicka P., Švorčík V.: *Thin Solid Films* 616, 188 (2016).
18. Huber G., Mantz H., Spolenak R., Mecke K., Jacobs

- K., Gorb S. N., Arzt E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* *102*, 16293 (2005).
19. Li X.-M., Reinhoudt D., Crego-Calama M.: *Chem. Soc. Rev.* *36*, 1350 (2007).
 20. Feynman R. P.: *Eng. Sci.* *23*, 22 (1960).
 21. Bolle M., Lazare S., Le Blanc M., Wilmes A.: *Appl. Phys. Lett.* *60*, 674 (1992).
 22. Yu F., Li P., Shen H., Mathur S., Lehr C.-M., Bakowsky U., Mücklich F.: *Biomaterials* *26*, 2307 (2005).
 23. Thomas B., Alloncle A. P., Delaporte P., Sentis M., Sanaur S., Barret M., Collot P.: *Appl. Surf. Sci.* *254*, 1206 (2007).
 24. Sirajuddin M., Reddy P. J.: *Thin Solid Films* *124*, 149 (1985).
 25. Lazare S., Tokarev V., Sionkowska A., Wiśniewski M.: *Appl. Phys. A* *81*, 465 (2005).
 26. Piqué A., McGill R., Chrisey D., Callahan J., Mlsna T.: *MRS Online Proc. Libr. Arch.* *526*, (1998).
 27. Rebollar E., Vázquez de Aldana J. R., Pérez-Hernández J. A., Ezquerro T. A., Moreno P., Castillejo M.: *Appl. Phys. Lett.* *100*, 041106 (2012).
 28. Csete M., Kokavecz J., Bor Z., Marti O.: *Mater. Sci. Eng. C* *23*, 939 (2003).
 29. Rebollar E., Pérez S., Hernández J. J., Martín-Fabiani I., Rueda D. R., Ezquerro T. A., Castillejo M.: *Langmuir* *27*, 5596 (2011).
 30. Forster M., Kautek W., Faure N., Audouard E., Stoian R.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* *13*, 4155 (2011).
 31. Baudach S., Krüger J., Kautek W.: *Rev. Laser Eng.* *29*, 705 (2001).
 32. Rebollar E., Castillejo M., Ezquerro T. A.: *Eur. Polym. J.* *73*, 162 (2015).
 33. Csete M., Bor Z.: *Appl. Surf. Sci.* *133*, 5 (1998).
 34. Bolle M., Lazare S.: *J. Appl. Phys.* *73*, 3516 (1993).
 35. Sanz M., Rebollar E., Ganeev R. A., Castillejo M.: *Appl. Surf. Sci.* *278*, 325 (2013).
 36. Reif J., Varlamova O., Ratzke M., Schade M., Leipner H. S., Arguirov T.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* *101*, 361 (2010).
 37. Li M., Lu Q., Yin J., Sui Y., Li G., Qian Y., Wang Z.: *Appl. Surf. Sci.* *193*, 46 (2002).
 38. Csete M., Hild S., Plettl A., Ziemann P., Bor Z., Marti O.: *Thin Solid Films* *453*, 114 (2004).
 39. Bonse J., Krüger J.: *J. Appl. Phys.* *108*, 034903 (2010).
 40. Lazare S., Benet P.: *J. Appl. Phys.* *74*, 4953 (1993).
 41. Csete M., Eberle R., Pietralla M., Marti O., Bor Z.: *Appl. Surf. Sci.* *208*, 474 (2003).
 42. Rodríguez-Rodríguez Á., Rebollar E., Soccio M., Ezquerro T. A., Rueda D. R., Garcia-Ramos J. V., Castillejo M., Garcia-Gutierrez M.-C.: *Macromolecules* *48*, 4024 (2015).
 43. Martín-Fabiani I., Rebollar E., Pérez S., Rueda D. R., García-Gutiérrez M. C., Szymczyk A., Roslaniec Z., Castillejo M., Ezquerro T. A.: *Langmuir* *28*, 7938 (2012).
 44. Pérez S., Rebollar E., Oujja M., Martín M., Castillejo M.: *Appl. Phys. A* *110*, 683 (2013).
 45. Slepicka P., Rebollar E., Heitz J., Švorčík V.: *Appl. Surf. Sci.* *254*, 3585 (2008).
 46. Neděla O., Slepicka P., Sajdl P., Veselý M., Švorčík V.: *Surf. Interface Anal.* *49*, 25 (2017).
 47. Neděla O., Slepicka P., Malý J., Štofík M., Švorčík V.: *Appl. Surf. Sci.* *321*, 173 (2014).
 48. Bolle M., Lazare S.: *Appl. Surf. Sci.* *69*, 31 (1993).
 49. Rebollar E., Frischauf I., Olbrich M., Peterbauer T., Hering S., Preiner J., Hinterdorfer P., Romanin C., Heitz J.: *Biomaterials* *29*, 1796 (2008).
 50. Niino H., Kawabata Y., Yabe A.: *Jpn. J. Appl. Phys.* *28*, L2225 (1989).
 51. Lochbihler H.: *Opt. Express* *17*, 12189 (2009).
 52. Rebollar E., Mildner J., Götte N., Otto D., Sarpe C., Köhler J., Wollenhaupt M., Baumert T., Castillejo M.: *Appl. Surf. Sci.* *302*, 231 (2014).
 53. Englert L., Wollenhaupt M., Haag L., Sarpe-Tudoran C., Rethfeld B., Baumert T.: *Appl. Phys. A* *92*, 749 (2008).
 54. Slepicka P., Michaljanicova I., Sajdl P., Fitl P., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* *283*, 438 (2013).
 55. Slepicka P., Michaljanicova I., Svorcik V.: *Express Polym. Lett.* *7*, 950 (2013).
 56. Biegel W., v knize: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, str. 984, 2. vydání. Springer, Berlin 1997.
 57. Slepicka P., Nedela O., Siegel J., Krajcar R., Kolska Z., Svorcik V.: *Express Polym. Lett.* *8*, 459 (2014).
 58. Michaljanicova I., Slepicka P., Vesely M., Kolska Z., Svorcik V.: *Mater. Lett.* *144*, 15 (2015).
 59. Štofík M., Semeradtova A., Malý J., Kolska Z., Neděla O., Wrobel D., Slepicka P.: *Colloids Surf. B* *128*, 363 (2015).
 60. Slepicka P., Nedela O., Sajdl P., Kolska Z., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* *285*, 885 (2013).
 61. Slepicka P., Chaloupka A., Sajdl P., Heitz J., Hnatowicz V., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* *257*, 6021 (2011).
 62. Krajcar R., Siegel J., Slepicka P., Fitl P., Švorčík V.: *Mater. Lett.* *117*, 184 (2014).
 63. Kalachyova Y., Lyutakov O., Goncharova I., Svorcik V.: *Opt. Mater. Express* *5*, 2761 (2015).
 64. Michaljanicova I., Slepicka P., Kolská Z., Švorčík V.: *Chem. Listy* *111*, 486 (2017).
 65. Michaljanicová I., Slepicka P., Slepicková Kasálková N., Sajdl P., Švorčík V.: *Vacuum* *107*, 184 (2014).
 66. Barb R.-A., Hrelescu C., Dong L., Heitz J., Siegel J., Slepicka P., Vosmanska V., Svorcik V., Magnus B., Marksteiner R.: *Appl. Phys. A* *117*, 295 (2014).
 67. Slepicka P., Michaljanicová I., Rimpelová S., Švorčík V.: *Mater. Sci. Eng., C* *76*, 818 (2017).
 68. Michaljanicová I., Slepicka P., Rimpelová S., Slepicková Kasálková N., Švorčík V.: *Appl. Surf. Sci.* *370*, 131 (2016).
 69. Slepicka P., Kasalkova N. S., Siegel J., Kolska Z., Bacakova L., Svorcik V.: *Biotechnol. Adv.* *33*, 1120 (2015).

70. Slepíčka P., Siegel J., Lyutakov O., Kasálková N. S., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* 36, 839 (2018).
71. Slepicka P., Siegel J., Lyutakov O., Svorcik V.: *Chem. Listy* 106, 875 (2012).
72. Arenholz E., Svorcik V., Kefer T., Heitz J., Bäuerle D.: *Appl. Phys. A* 53, 330 (1991).
73. Švorčík V., Ročková K., Ratajova E., Heitz J., Huber N., Bäuerle D., Bačáková L., Dvořánková B., Hnatowicz V.: *Nucl. Instrum. Methods, B* 217, 307 (2004).
74. Rebollar E., de Aldana J. R. V., Martín-Fabiani I., Hernández M., Rueda D. R., Ezquerra T. A., Domingo C., Moreno P., Castillejo M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 11287 (2013).
75. Pfleging W., Torge M., Bruns M., Trouillet V., Welle A., Wilson S.: *Appl. Surf. Sci.* 255, 5453 (2009).

D. Fajstavr^a, P. Slepíčka^a, Z. Kolská^b, and V. Švorčík^a (^a *Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic,* ^b *Faculty of Science, J. E. Purkyně University in Ústí nad Labem, Czech Republic*): **Submicron Structures Prepared by Excimer Laser – Theory, Properties, and Use**

This paper discusses methods for the preparation of nanostructures, especially the preparation by excimer laser beam. Modification with the laser beam has many advantages due to the unique physical properties of the beam and therefore this method is currently applied in a wide range of applications (ophthalmology, dermatology, plastic surgery and others). When modifying the polymeric substrate, morphological surface changes occur, together with the formation of nanostructures, which are controlled by both the laser beam parameters and by the selected substrate. This paper deals with these nanostructures, laser beam usage, as well as its properties and possibilities.

Keywords: excimer laser, polymer, surface morphology, nanostructure