



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
« ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Ανάπτυξη πολυστρωματικών υμενίων και εφαρμογή τους
στη φωτονική και τους αισθητήρες.**

**ΓΕΩΡΓΑΚΗ ΜΑΡΙΑ-ΙΣΙΔΩΡΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΑΘΗΝΑ

Σεπτέμβρης 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ανάπτυξη πολυστρωματικών υμενίων και εφαρμογή τους στη φωτονική και τους αισθητήρες

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

Γεωργάκη Μαρία-Ισιδώρα

A.M.: 101001

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη

Ιωάννης Ράπτης

Μαρίνος Πιτσικάλης

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 23/10/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η κατασκευή και η μελέτη μονοδιάστατων πολυμερικών φωτονικών κρυστάλλων για δύο διαφορετικές εφαρμογές: ως χρωματικός αισθητήρας υγρασίας και ως φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας.

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι μίας διάστασης αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα δύο υλικών με διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Η κατασκευή των φωτονικών κρυστάλλων βασίστηκε σε εμπορικά πολυμερή, τον πολυ(μεθακρυλικό 2-υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA), τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) και το εποξειδικό πολυμερές EPR που είναι ένα υλικό χημικής ενίσχυσης αρνητικού τόνου παρασκευασμένο στο εργαστήριο. Για περαιτέρω αύξηση της διαφοράς του δείκτη διάθλασης των υλικών χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξειδίου του τιτανίου, το οποίο αναμείχτηκε με το EPR.

Οι πολυμερικοί φωτονικοί κρύσταλλοι κατασκευάστηκαν με απλές συμβατικές μεθόδους λιθογραφίας. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με οπτικές μεθόδους ανάλυσης, η αρχή λειτουργίας των οποίων στηρίζεται στην συμβολομετρία ευρέου φάσματος.

Όταν το δείγμα PHEMA-EPR (αισθητήρας υγρασίας) βρεθεί σε περιβάλλον υγρασίας το υδρόφιλο πολυμερικό υμένιο (PHEMA) διογκώνεται, μετατοπίζοντας το φάσμα ανάκλασης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος με αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος του δείγματος. Είναι επομένως ένας αισθητήρας υγρασίας χωρίς τη χρήση εξωτερικής πηγής ενέργειας. Το φαινόμενο της διόγκωσης του υδρόφιλου υμενίου είναι αναστρέψιμο και επαναλαμβανόμενο, αφού η όλη διαδικασία βασίζεται σε φυσική προσρόφηση. Πρόκειται για μια εύχρηστη και χαμηλού κόστους διαδικασία.

Τα πολυμερικά υλικά PMMA και EPR (φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας) είναι φωτοευαίσθητα υλικά που μπορούν να κατασκευάσουν φωτονικούς κρυστάλλους διαφόρων σχημάτων και μεγεθών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανάπτυξη πολυστρωματικών υμενίων και εφαρμογή τους στη φωτονική και τους αισθητήρες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: φωτονικός κρύσταλλος, πολυμερή, αισθητήρας υγρασίας, διόγκωση, οπτικές μέθοδοι.

ABSTRACT

In the present thesis the fabrication and characterization of one dimensional photonic crystals for two different applications is presented: as chromic humidity sensor and as a narrow wavelength filter.

The 1D photonic crystals consist of alternative films of two materials having different refractive indexes. The fabrication of the photonic crystals was based on commercial polymers: poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA), poly(methyl methacrylate) (PMMA) and an negative chemically amplified epoxide based photoresist (EPR) that was synthesized in our lab. In order to increase the refraction index difference of the materials, a titanium dioxide solution was mixed with the EPR resist.

The polymeric photonic crystals were fabricated using conventional lithographic techniques. The characterization of the samples was made by optical methods based on white light interferometry.

When the PHEMA-EPR (humidity sensor) sample is situated in a humidity environment, the hydrophilic PHEMA film swells giving a red-shift on the reflectance peak of the photonic crystal and thus the sample changes color. This sample is a humidity sensor that does not require any external power. The swelling of the hydrophilic film is a reversible and reproducible phenomenon since the whole process is based on physisorption of water molecules. It is an easy and low cost fabrication.

The polymeric materials PMMA and EPR (narrow wavelength filter) are photosensitive resists and thus are capable of fabricate photonic crystals of diverse patterns.

SUBJECT AREA: Development of multilayer polymer films and their application in photonic and sensors

KEYWORDS: photonic crystal, polymers, humidity sensor, swelling, optical methods

Στην οικογένεια και τους φίλους που με στηρίζουν πάντα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό για μένα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που βοήθησαν στην ολοκλήρωση της εργασίας μου. Όλη η εργασία υλοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής στο <<ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος>> το χρονικό διάστημα 2010-2012 στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών <<Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της>> του Χημικού τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα ερευνητή Ράππη Ιωάννη για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση της εργασίας όπως και τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε. <<ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ>>, Δρ. Π. Αργεΐτη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της εργασίας μου λέκτορα του Χημικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη για την συνεχή καθοδήγηση της εργασίας μου όπως και για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια αυτών των δυο χρόνων.

Ευχαριστώ πολύ τον διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος κ. Ερμόλαο Ιατρού που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετέχω σε αυτό το μεταπτυχιακό πρόγραμμα.

Επίσης ευχαριστώ πολύ το μηχανικό έρευνας κ. Αθανάσιο Μποτσιαλά και το διδάκτορα κ. Πέτρο Οικονόμου για την βοήθεια τους και τις συμβουλές τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	21
1.1 Αντικείμενο Εργασίας	21
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ.....	24
2.1 Φωτονικοί κρύσταλλοι	24
2.1.1 Φωτονικοί Κρύσταλλοι Μιας Διάστασης (1D-PC).....	26
2.1.2 Φωτονικοί κρύσταλλοι σε δυο διαστάσεις (2-D)	29
2.1.3 Φωτονικοί κρύσταλλοι σε τρεις διαστάσεις (3-D).....	30
2.2 Πολυμερικοί φωτονικοί κρύσταλλοι μιας διάστασης.....	30
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ.....	32
3.1 Οπτική λιθογραφία.....	32
3.2 Διεργασίες οπτικής λιθογραφίας	32
3.3 Διάκριση λιθογραφικών τεχνικών ως προς το είδος της πηγής έκθεσης.....	34
3.4 Βασικές απαιτήσεις λιθογραφίας	35
3.5 Μέθοδοι ανάπτυξης πολυμερικών υμενίων	35
3.6 Μηχανισμοί αλλαγής της διαλυτότητας μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων	38
3.7 Χαρακτηρισμός λιθογραφικών υλικών με καμπύλες αντίθεσης	39
3.8 Συμβατικά υλικά λιθογραφίας	41
3.9 Υλικά Μηχανισμού Χημικής Ενίσχυσης	43
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	46
4.1 Εισαγωγή.....	46
4.1.1 Γενικά για τους αισθητήρες.	46
4.1.2 Τα μέρη ενός αισθητήρα	46
4.1.3 Χαρακτηριστικά αισθητήρων	48
4.1.4 Πλεονεκτήματα αισθητήρων.....	52
4.2 Είδη αισθητήρων	53

4.3	Αισθητήρες υγρασίας.....	55
4.4	Πολυμερικοί αισθητήρες υγρασίας.....	57
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	59
5.1	Λιθογραφία	59
5.1.1	Περιστροφικός επιστρωτής	59
5.1.2	Θερμαινόμενες πλάκες (hot plates).....	60
5.1.3	Έκθεση με λάμπα UV	60
5.2	Χαρακτηρισμός φωτονικού κρυστάλλου	61
5.2.1	Μέτρηση πάχους με φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός, White light reflectance spectroscopy (WLRS)	61
5.2.2	Μέθοδος Μέτρησης Διόγκωσης	63
5.2.3	Μέτρηση ρυθμού εμφάνισης, Dissolution rate monitor (DRM)	65
5.2.4	Ελλειψομετρία.....	67
5.3	Φασματοσκοπία μάζας δευτερογενών ιόντων, Secondary ion mass spectroscopy (SIMS).....	68
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ.....	70
6.1	Πολυμερή	70
6.2	Διαλύτες.....	73
6.3	Συγκεντρώσεις διαλυμάτων	74
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΝΙΚΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ	75
7.1	Επίδραση διαλυτών	75
7.2	Κατασκευή.....	78
7.3	Διόγκωση των πολυμερών	82
7.3.1	Διόγκωση των επιμέρους πολυμερών.....	82
7.3.2	Διόγκωση εναλλασσόμενου πολυμερικού υμενίου.....	84
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	87
8.1	Αισθητήρας Υγρασίας.....	87

8.1.1	Φωτονικός κρύσταλλος ΡΗΕΜΑ-ΕΡΡ.....	87
8.1.2	Φωτονικός κρύσταλλος ΡΗΕΜΑ-ΕΡΡ-ΤΙΤΑΝΙΑ.....	95
8.2	Φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας.....	98
8.2.1	Φωτονικός κρύσταλλος ΡΜΜΑ-ΕΡΡ.....	98
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	103
10.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	106
11.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	108
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	109

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Εξάρτηση της ανάκλασης του φωτός από τη γωνία πρόσπτωσης (φ) [9].....	27
Σχήμα 2: Κυματομορφές σήματος εισόδου [25].....	52
Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας επίστρωσης [38].	60
Σχήμα 4: Με το κόκκινο φαίνεται η εμφάνιση του PHEMA σε PGMEA, ενώ με το μαύρο φαίνεται η εμφάνιση του EPR σε Ethyl Lactate.	76
Σχήμα 5: Αποτελέσματα από την μέθοδο SIMS. Η ομάδα $-CHO$ αποδίδεται στην ύπαρξη του PMMA ενώ η ομάδα Sb^- στην ύπαρξη του EPR.	77
Σχήμα 6: α) Εμφάνιση του PMMA στο νερό και β) Εμφάνιση του EPR στο νερό.....	77
Σχήμα 7: Απεικόνιση της κατασκευής φωτονικού κρυστάλλου.	79
Σχήμα 8: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης στα 526nm για 20 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR για πάχη 90nm-80nm αντίστοιχα.....	81
Σχήμα 9: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης στα 645nm για 20 εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR για πάχη 100nm-110nm αντίστοιχα.....	81
Σχήμα 10: Διόγκωση υμενίου PHEMA (πάχους 157nm σε 0% RH) σε περιβάλλον υγρασίας 0-60% RH.	82
Σχήμα 11: Μέτρηση πάχους υμενίου EPR σε περιβάλλον υγρασίας 0-60%. Το πάχος του υμενίου είναι 102nm σε 0% υγρασία.	83
Σχήμα 12: Η διόγκωση του δείγματος από ένα ελεύθερο υμένιο PHEMA και η διόγκωση δείγματος από δυο εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR.	84
Σχήμα 13: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-70nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.	87
Σχήμα 14: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-70nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.	88
Σχήμα 15: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-80nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.	89
Σχήμα 16: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-80(nm) αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.	90
Σχήμα 17: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 130-50nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.	91

Σχήμα 18: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 130-50nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.....	92
Σχήμα 19: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 140-40nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.....	93
Σχήμα 20: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 140-40(nm) αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.....	94
Σχήμα 21: Το πάχος του υμενίου συναρτήση του χρόνου για κάθε ποσοστό υγρασίας.	95
Σχήμα 22: Πειραματικά φάσματα ανάκλασης για δείγματα από 20 εναλλασσόμενα υμένια με πάχη 100-97nm α) PHEMA-EPR και β)PHEMA-EPR-TITANIA για σχετικές υγρασίες από 0%-40% και γ) από 0%-30%.....	96
Σχήμα 23: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-(EPR-titania) με πάχη 100-97nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.....	97
Σχήμα 23: Η μετατόπιση της κορυφής ανάκλασης προς το ποσοστό σχετικής υγρασίας για φωτονικό κρύσταλλο PHEMA-EPR (μαύρο χρώμα) και PHEMA-EPR-titania (κόκκινο χρώμα) με πάχη υμενίων 100-97nm και στις δύο περιπτώσεις.	98
Σχήμα 25: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για 5, 10, 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR.	98
Σχήμα 26: Τα πάχη των υμενίων για δείγμα με 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR είναι 101nm ±10nm και 96nm ±8nm αντίστοιχα.....	99
Σχήμα 27: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης για τα 15 διπλά εναλλασσόμενα υμένια PMMA-EPR.	100
Σχήμα 28: Τα πάχη των υμενίων για δείγμα με 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR είναι 100nm ±5nm και 110nm ±8nm αντίστοιχα.....	101
Σχήμα 29: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης για τα 15 διπλά εναλλασσόμενα υμένια PMMA-EPR πάχους 100-110nm αντίστοιχα.....	101

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Φωτονικός κρύσταλλος μιας διάστασης από δυο υλικά με διαφορετικό δείκτη διάθλασης [5].	21
Εικόνα 2: Φωτονικοί κρύσταλλοι σε μια, δυο και τρεις διαστάσεις [5].	25
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση οπτικής ίνας.	29
Εικόνα 4: Δομές από κατά συστάδες συμπολυμερή P(S-b-I). α) Για ποσοστό PS 0-21% προκύπτει σφαιρική δομή, β) Για ποσοστό PS 21-33% προκύπτει κυλινδρική δομή και γ) Για ποσοστό PS 37-50% προκύπτει φυλλοειδής δομή. Οι διαστάσεις των δομών των φωτονικών κρυστάλλων που φαίνονται στο σχήμα είναι τέτοιες ώστε να εκπέμπουν στο ορατό φάσμα [11].	31
Εικόνα 5 : Τυπικό φάσμα ανάκλασης 50 εναλλασσόμενων στρωμάτων PS-PMMA [10]	31
Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών της οπτικής λιθογραφίας[40].	33
Εικόνα 7: Μηχανισμοί αλλαγής διαλυτότητας φωτοπολυμερικών υλικών λιθογραφίας. α) Δημιουργία σταυροδεσμών, β) Διάσπαση αλυσίδων του πολυμερούς, γ) Αλλαγή της υδροφιλικότητας της πλευρικής ομάδας [51].	39
Εικόνα 8: Καμπύλες αντίθεσης λιθογραφικών υλικών α) θετικού τόνου β) αρνητικού τόνου [37,51].	40
Εικόνα 9: Φωτοδιάσπαση της κύριας αλυσίδας του PMMA (ομολυτική σχάση δεσμών) [37].	42
Εικόνα 10: Χημεία θετικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση αποπροστασίας του υδροξυλίου του πολυμερούς tBOC [37].	44
Εικόνα 11: Χημεία αρνητικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση κατιονικού πολυμερούς μεταξύ των εποξειδικών δακτυλίων του μερικά εποξειδωμένου πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδευδής [37].	44
Εικόνα 12: α) Εικόνα TEM του μονοδιάστατου φωτονικού κρυστάλλου από νανοπορώδη πολυμερή και β) το φάσμα διαπερατότητας του φωτονικού κρυστάλλου για διάφορες σχετικές υγρασίες [36].	57
Εικόνα 13: Τυπικές εικόνες μικροσκοπίου από την κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου με σφαίρες latex α) σε ξηρή κατάσταση β) σε υγρή μορφή (μετά από εμβάπτιση σε νερό) γ) σχηματική απεικόνιση της αλλαγής της περιοδικής δομής του	

φωτονικού κρυστάλλου πριν και μετά την εμφάνιση σε νερό d) φωτογραφίες που δείχνουν τα χρώματα που παρουσιάζει ο φωτονικός κρύσταλλος για υγρασίες 20%, 50%, 70%, 80%, 90% και 100% [37].	58
Εικόνα 14: Τυπική διάταξη της μεθόδου WLRS, α) Διαμόρφωση των οπτικών ινών, β) Η διαδρομή που ακολουθεί το φως όταν πέφτει πάνω στο δείγμα κ ανακλάται [39].	62
Εικόνα 15: Όργανο για την μέτρηση του πάχους [39].	63
Εικόνα 16: Διάταξη DRM [40]	65
Εικόνα 17 : α) Αρχή λειτουργίας και β) Το σήμα συμβολής του DRM. [40]	66
Εικόνα 18: Πειραματική διάταξη DRM [39].	67
Εικόνα 19 : Τυπικό διάγραμμα ελλειψόμετρου [41].	67
Εικόνα 20 : Απεικόνιση του βομβαρδισμού ενός δείγματος από ιόντα [43].	68
Εικόνα 21: Η γραφική παράσταση πάχους ως προς το χρόνο που εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή κατά την διάρκεια της πειράματος υγρασίας.	86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συγκεντρωτικός πίνακας πλεονεκτημάτων-μειονεκτημάτων των παραπάνω μεθόδων.	37
Πίνακας 2: Παρουσίαση δεικτών διάθλασης με και χωρίς το διάλυμα του οξειδίου του τιτανίου.	72
Πίνακας 3: Οι διαλύτες των πολυμερών.	73
Πίνακας 4: Διακυμάνσεις του πάχους ανάλογα της συγκέντρωσης των διαλυμάτων για το PHEMA, το EPR και το PMMA	74
Πίνακας 5: Μήκος κύματος ανακλώμενου φωτός για τα συγκεκριμένα πάχη των πολυμερών PHEMA με EPR.	80
Πίνακας 6: Μήκος κύματος ανακλώμενου φωτός για τα συγκεκριμένα πάχη των πολυμερών PMMA με EPR.	80
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.	90
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.	94
Πίνακας 9: Πίνακας ορολογίας με της αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.	106

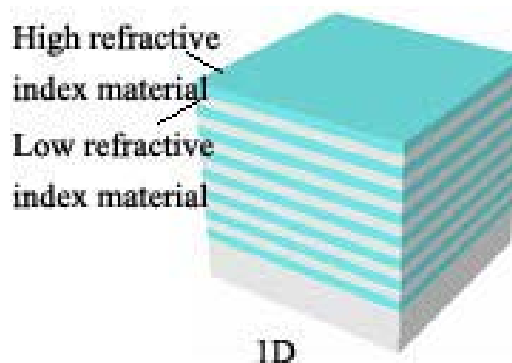
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο Εργασίας

Την τελευταία δεκαετία σημειώνεται έντονη ερευνητική δραστηριότητα σε παγκόσμια κλίμακα στην κατασκευή φωτονικών κρυστάλλων (photonic crystal, PC). Οι φωτονικοί κρύσταλλοι είναι περιοδικές μικρο-νανο δομές τουλάχιστον δύο υλικών με διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Οι φωτονικές δομές μπορεί να είναι μιας, δύο ή τριών διαστάσεων και κατασκευάζονται με ποικίλες τεχνολογίες π.χ. μικροηλεκτρονικής, αυτο-οργάνωσης κλπ. Οι φωτονικοί κρύσταλλοι βρίσκουν εφαρμογή τόσο στη φωτονική (π.χ. Bragg mirrors) όσο και στην κατασκευή αισθητήρων (π.χ. βιοαισθητήρες, χημικοί αισθητήρες).

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η κατασκευή και η μελέτη πολυμερικών φωτονικών κρυστάλλων μιας διάστασης (1D-PC). Δύο εφαρμογές μελετήθηκαν. Η πρώτη αφορά τη χρήση του φωτονικού κρυστάλλου ως χρωματικό αισθητήρα υγρασίας και η δεύτερη τη χρήση του ως ανακλαστήρα στενού φάσματος ακτινοβολίας.



Εικόνα 1: Φωτονικός κρύσταλλος μιας διάστασης από δυο υλικά με διαφορετικό δείκτη διάθλασης.

Στα πλαίσια της εργασίας σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε η τεχνολογία παρασκευής πολυστρωματικών εναλλασσόμενων πολυμερικών υμενίων

χρησιμοποιώντας πολυμερή με κατάλληλες οπτικές ιδιότητες και συμβατικές διεργασίες μικροηλεκτρονικής. Για την κατασκευή των πολυμερικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε περιστροφικός επιστρωτής με τον οποίο επιτυγχάνουμε το επιθυμητό πάχος των υμενίων, θερμαινόμενες πλάκες και έκθεση στο υπεριώδες.

Τα πολυμερή που επιλέχθηκαν παρουσιάζουν διαφορά στο δείκτη διάθλασης από 0.8 και πάνω καθιστώντας τα κατάλληλα για κατασκευή 1D-PC. Λόγω της διαδοχικής εναπόθεσης των υμενίων από διαλύματα είναι πολύ κρίσιμο να μην υπάρχει ανάμιξη των υμενίων στις μεσεπιφάνειές τους, δηλαδή να μην διαλύει ο διαλύτης του ενός πολυμερούς το υμένιο του άλλου κατά την επίστρωσή του. Στα πλαίσια της επιλογής των υλικών παρασκευάστηκε επίσης διάλυμα οξειδίου του τιτανίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση του δείκτη διάθλασης του πολυμερικού υμενίου με τον υψηλό δείκτη διάθλασης. Αυτή η προσθήκη αυξάνει περαιτέρω τη διαφορά του δείκτη διάθλασης μεταξύ των πολυμερικών υμενίων γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της ανακλαστικότητας με μικρότερο αριθμό υμενίων.

Οι συνδυασμοί των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή 1D-PC ήταν οι εξής: το υδρόφιλο πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας) (PHEMA), με ένα υδρόφοβο φωτοευαίσθητο εποξειδικό πολυμερές μηχανισμού χημικής ενίσχυσης (EPR) ή με το εποξειδικό πολυμερές ενισχυμένο με οξείδιο του τιτανίου (EPR-TiO₂) και το πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA) με το ίδιο εποξειδικό πολυμερές (EPR). Για την κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου έγιναν περαιτέρω συνδυασμοί πολυμερών, όπως πολυστυρένιο (PS) με πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA), PVA με PMMA, PVA με EPR, από τα οποία δεν προέκυψαν επιθυμητά αποτελέσματα σε βασικά στάδια της κατασκευής του φωτονικού κρυστάλλου.

Ο πρώτος συνδυασμός (PHEMA-EPR) και (PHEMA-EPR-TiO₂) χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της διόγκωσης μέσω υγρασίας, μια μέθοδος που βασίζεται στην οπτική συμβολομετρία ευρέου φάσματος. Πρόκειται για μια οπτική μέθοδο ανάλυσης που υπολογίζει, μέσω κατάλληλου αλγορίθμου, το πάχος του υμενίου συναρτήσει του χρόνου, από το φάσμα ανάκλασης στην περιοχή του ορατού-εγγύς υπεριώθρου. Η τεχνική της οπτικής συμβολομετρίας

επιτρέπει την άμεση παρατήρηση των μεταβολών που υφίσταται το πάχος του υμενίου από την επίδραση της υγρασίας.

Ο δεύτερος συνδυασμός (PMMA-EPR), ο οποίος κατασκευάστηκε σε υπόστρωμα πυριτίου μελετήθηκε ως προς την ιδιότητα του ως φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας. Χαρακτηριστικό των φωτονικών κρυστάλλων είναι ότι το φως συγκεκριμένων συχνοτήτων δεν μπορεί να διαδοθεί σε συγκεκριμένες διευθύνσεις στον κρύσταλλο. Αυτές οι «απαγορευμένες» συχνότητες σχηματίζουν το «φωτονικό χάσμα ζώνης» (photonic bandgap). Τα πολυμερή PMMA και EPR είναι λιθογραφικά υλικά, δηλαδή με ακτινοβολία μέσω μάσκας σε κατάλληλο μήκος κύματος μπορούν να δημιουργήσουν μικρο/νάνο δομές οποιουδήποτε σχήματος, συνεπώς μπορεί να κατασκευαστεί πολυμερικός φωτονικός κρύσταλλος συγκεκριμένων διαστάσεων και σχήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

2.1 Φωτονικοί κρύσταλλοι

Το 1887 ο L. Rayleigh ξεκίνησε την έρευνα για τους μονοδιάστατους φωτονικούς κρυστάλλους που βρίσκονταν στη μορφή εναλλασσόμενων στρωμάτων από υλικά με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και ανακάλυψε την ύπαρξη του φωτονικού διάκενου. Το 1987 οι E. Yablonovitch και J. Sajeev, ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, δημοσίευσαν δυο σημαντικές εργασίες που αφορούσαν τους φωτονικούς κρυστάλλους υψηλής διάστασης. Μέχρι το 1991 ο E. Yablonovitch απέδειξε την δημιουργία του πρώτου τρισδιάστατου φωτονικού κρυστάλλου ενώ το 1998 ο P. Russell ανέπτυξε την πρώτη οπτική ίνα φωτονικού κρυστάλλου.

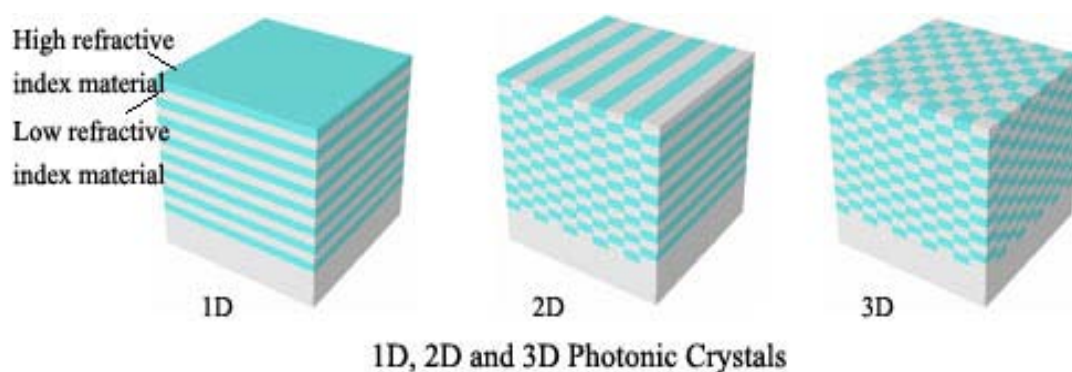
Ο κρύσταλλος είναι μια περιοδική διάταξη ατόμων ή μορίων. Η κατανομή των ατόμων στον κρύσταλλο οφείλεται σε μπλοκ από άτομα ή μόρια που επαναλαμβάνονται στον χώρο. Επομένως, ένας κρύσταλλος μπορεί να αντιπροσωπεύει ένα περιοδικό δυναμικό σε ένα ηλεκτρόνιο που διαδίδεται μέσα από τον κρύσταλλο, ενώ η γεωμετρία του κρυστάλλου υπαγορεύει πολλές από τις ιδιότητές του. Σε ένα φωτονικό κρύσταλλο το περιοδικό δυναμικό οφείλεται σε ένα πλέγμα από διηλεκτρικά μέσα και όχι σε άτομα [1,2].

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι είναι δομές με κρίσιμη διάσταση στη μικρο/νανο κλίμακα στις οποίες δύο υλικά με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης διατάσσονται στο χώρο έτσι ώστε να κατασκευάζουν μια περιοδική δομή. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται διατάξεις όπου περιοχές με υψηλό δείκτη διάθλασης εναλλάσσονται περιοδικά με περιοχές με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Συνεπώς, ένας φωτονικός κρύσταλλος είναι μια περιοδική δομή χαμηλών απωλειών με περιοδικότητα της τάξεως του μήκους κύματος του φωτός. Το φως κατά τη διάδοσή του στον φωτονικό κρύσταλλο αλληλεπιδρά με την περιοδική γεωμετρία του δείκτη διάθλασης. Έτσι σχηματίζονται επιτρεπτές και μη επιτρεπτές ζώνες οπτικών μήκων κύματος. Χαρακτηριστικό των φωτονικών κρυστάλλων είναι η δημιουργία φωτονικών διάκενων ή χασμάτων. Τα φωτονικά διάκενα είναι ζώνες συχνοτήτων στις οποίες το φως

δε μπορεί να διαδοθεί διαμέσου της κρυσταλλικής δομής. Δηλαδή, όταν προσπέσει φως συχνότητας του φωτονικού διάκενου εντός της περιοδικής ζώνης αποκοπής δε μπορεί να διαδοθεί στη κατεύθυνση της περιοδικότητας αλλά ανακλάται. Στις υπόλοιπες συχνότητες που είναι εκτός του εύρους των φωτονικών διάκενων το φως διαδίδεται ελεύθερα.

Η έννοια του φωτονικού κρυστάλλου εισήχθη το 1987 από τον E. Yablonovitch και την ομάδα του οι οποίοι απέδειξαν ότι μπορούν να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν περιοδικές διατάξεις οι οποίες να αλληλεπιδρούν με τα φωτόνια [3]. Ο E. Yablonovitch υποστήριξε ότι η αυθόρμητη εκπομπή των φωτονίων από την αποδιέγερση των ατόμων ενός στερεού μπορούσε να αποτραπεί με την χρήση περιοδικών δομών και την εκμετάλλευση του φωτονικού τους διάκενου. Πρώτη φορά γίνεται αναφορά στο φωτονικό διάκενο από τους τους Ho, Chan και Soukoulis το 1990 [4]. Ο Yablonovitch βασισμένος στην ιδέα των Ho, Chan και Soukoulis πρότεινε μία εύκολα υλοποιήσιμη διάταξη με συμμετρία παρόμοια με του διαμαντιού που πήρε το όνομά του και λέγεται Yablonite και κατάφερε να κατασκευάσει τον πρώτο τρισδιάστατο φωτονικό κρύσταλλο με πλήρες φωτονικό χάσμα για μικρο-κυματικές συχνότητες.

Τα χαρακτηριστικά που καθορίζουν τις ιδιότητες των φωτονικών κρυστάλλων είναι το είδος της περιοδικότητας και η διαφορά των δεικτών διάθλασης των υλικών που τον αποτελούν. Η περιοδικότητα του κρυστάλλου εντοπίζεται σε 1,2 ή και 3 διαστάσεις του χώρου όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 2: Φωτονικοί κρύσταλλοι σε μια, δυο και τρεις διαστάσεις [5].

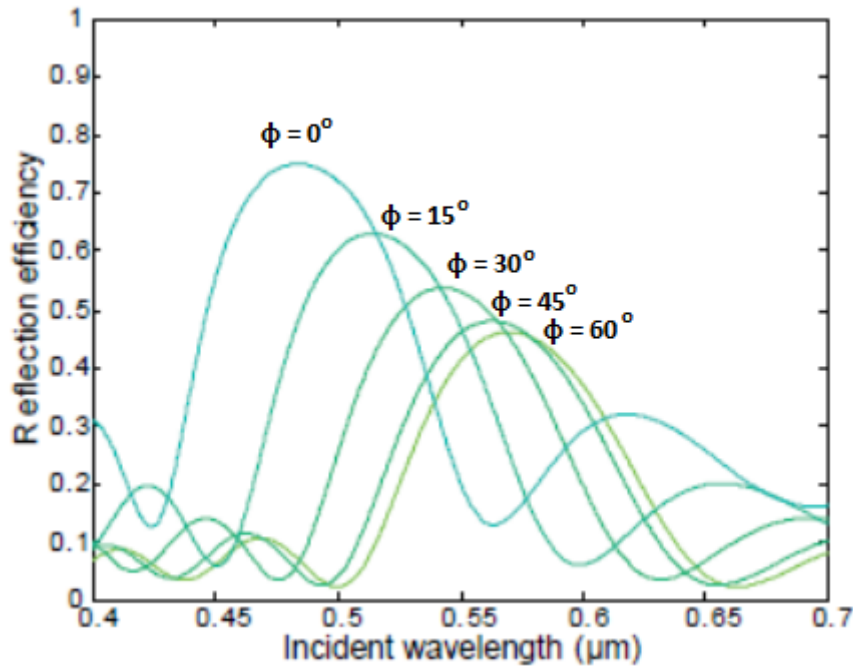
Έχουν προβλεφθεί αρκετές εφαρμογές για τους φωτονικούς κρυστάλλους. Η εφαρμογή με τη μεγαλύτερη επιτυχία μέχρι στιγμής είναι οι φωτονικές ίνες. Έχουν, επίσης, κατασκευαστεί φωτονικές συσκευές που βασίζονται σε μη γραμμικά οπτικά χαρακτηριστικά των δομών αυτών. Μια ακόμα εφαρμογή των φωτονικών κρυστάλλων είναι η χρήση τους ως αισθητήρες. Υπάρχουν πολλά είδη αισθητήρων όπως χημικοί, βιοχημικοί, αισθητήρες υγρασίας, αερίου, θερμοκρασίας κ.α. [6].

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ειδικών κεραιών ή προστατευτικών φίλτρων στην κινητή τηλεφωνία, στην κατασκευή αποδοτικότερων λέιζερ και άλλων πηγών εκπομπής ή λήψης ακτινοβολίας. Ένας άλλος κλάδος στον οποίο βρίσκουν εφαρμογή είναι αυτός της αστρονομίας στην οποία χρησιμοποιούνται ως οπτικά φίλτρα για την αναγνώριση ουράνιων σωμάτων [7].

2.1.1 Φωτονικοί Κρύσταλλοι Μιας Διάστασης (1D-PC)

Η πιο απλή μορφή φωτονικού κρυστάλλου είναι αυτή του πολυστρωματικού υμενίου όπου εναλλασσόμενα στρώματα δυο υλικών με διαφορετικό δείκτη διάθλασης στοιβάζονται κατά μήκος ενός μόνο άξονα, με το πιο απλό παράδειγμα έναν καθρέφτη Bragg. Το 1887 ο Rayleigh δημοσίευσε μια από τις πρώτες αναλύσεις των οπτικών ιδιοτήτων τους [8] και έδειξε ότι τέτοιου είδους συστήματα μονοδιάστατων κρυστάλλων έχουν ένα συγκεκριμένο φασματικό εύρος με μεγάλη ανακλαστικότητα.

Όταν φως συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτει κάθετα στην δομή, ανακλάται από το φωτονικό διάκενο. Καθώς αλλάζει η γωνία που πέφτει το φως, αλλάζει και η περιοδικότητα σε αυτή τη κατεύθυνση και η ανακλώμενη δέσμη μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.



Σχήμα 1: Εξάρτηση της ανάκλασης του φωτός από τη γωνία πρόσπτωσης (ϕ) [9].

Η θεωρία για την κατασκευή πολυστρωματικών υμενίων ξεκινάει από το 1969 με τον T. Alfrey [10] ο οποίος εξηγεί πως συνδέεται το μήκος κύματος της ανακλώμενης ακτινοβολίας με τους δείκτες διάθλασης και το πάχος των υμενίων μέσω της σχέσης:

$$\lambda = 2(n_1 d_1 + n_2 d_2)$$

Όπου λ το μήκος κύματος του ανακλώμενου φωτός, n_1 και n_2 οι δείκτες διάθλασης και d_1 , d_2 το πάχος κάθε στρώματος των δυο διαφορετικών πολυμερικών υλικών. Αυτή η σχέση έδωσε τη δυνατότητα κατασκευής φωτονικών κρυστάλλων με συγκεκριμένες οπτικές ιδιότητες.

Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης του φωτός από το πολυστρωματικό υμένιο είναι ανάλογη του πάχους των στρωμάτων καθώς και της διαφοράς των δεικτών διάθλασης μεταξύ των στρωμάτων. Η ανάκλαση για ένα πολυστρωματικό υμένιο που αποτελείται από N στρώματα και ισχύει $n_2 < n_1$ δίνεται από την σχέση [11]:

$$R = \left[\frac{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^{2N}}{1 + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^{2N}} \right]^2$$

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι χρησιμεύουν και ως διηλεκτρικοί κυματοδηγοί εξαιτίας της ιδιότητας του διάκενου το οποίο απαγορεύει το φως να διαδίδεται σε οποιαδήποτε διεύθυνση εκτός από μια συγκεκριμένη ευθεία. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα στενής ζώνης φωτός όπου εδώ το φως για συγκεκριμένες συχνότητες διαδίδεται κοντά στις συχνότητες συντονισμού και ανακλάται για χαμηλότερες ή υψηλότερες συχνότητες.

Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με την κατασκευή φωτονικών κρυστάλλων. Το 2010 ο Z. Wang και η ομάδα του κατασκεύασαν μονοδιάστατο φωτονικό κρύσταλλο από τυχαίο συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα - μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα - διμεθακρυλικής αιθυλενογλυκόλης) και διάλυμα νανοσωματιδίων τιτανίας. Το τυχαίο συμπολυμερές και το διάλυμα της τιτανίας επιστρωνόταν διαδοχικά με περιστροφικό επιστρωτή σε δισκίο πυριπίου δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο ένα μονοδιάστατο φωτονικό κρύσταλλο λόγω της διαφοράς του δείκτη διάθλασης των στρωμάτων. Ο φωτονικός κρύσταλλος χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήρας διαφορετικών οργανικών διαλυτών. Οι οργανικοί διαλύτες που επιλέχθηκαν είχαν διαφορετικό ποσοστό απορρόφησης στο πολυμερικό υμένιο του κρυστάλλου, διογκώνοντας το υμένιο σε διαφορετικό βαθμό κάθε φορά και επομένως ο φωτονικός κρύσταλλος ανακλούσε σε διαφορετική ζώνη μηκών κύματος ανάλογα το διαλύτη που απορροφούσε. Τα πάχη των υμενίων του φωτονικού κρυστάλλου επιλέχθηκαν ώστε οι αλλαγές του μήκους κύματος του ανακλώμενου φωτός να είναι στην περιοχή του ορατού και επομένως να αλλάζει χρώμα ο φωτονικός κρύσταλλος αναλόγως το διαλύτη που απορροφούσε [12].

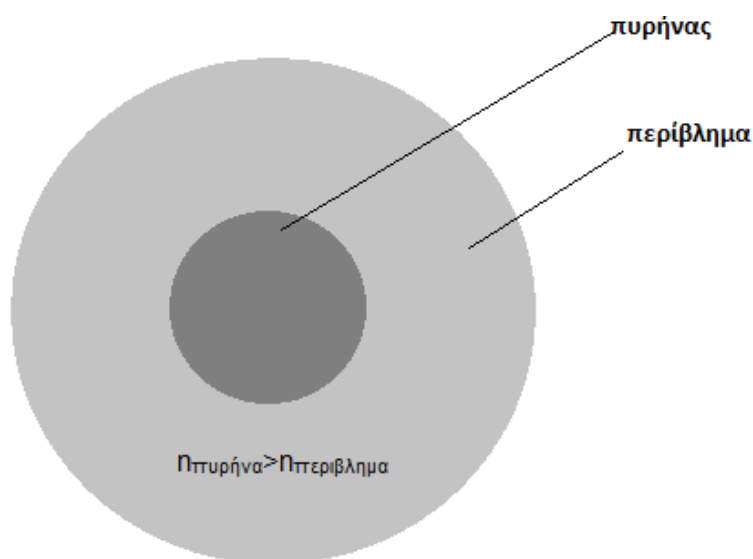
Μια άλλη ομάδα ερευνητών κατασκεύασε φωτονικό κρύσταλλο με εναλλάξ εναπόθεση 50 υμενίων πολυ(βινυλοπυρρολιδόνης) και πολυστυρενίου πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού με περιστροφικό επιστρωτή επιτυγχάνοντας υψηλή ανακλαστικότητα στα όρια του ορατού φάσματος [13]. Φωτονικοί κρύσταλλοι έχουν κατασκευαστεί με πολλές άλλες μεθόδους όπως με χημική εναπόθεση ατμών [14], τη μέθοδο της εξάτμισης [15] ή του ψεκασμού [16-17].

2.1.2 Φωτονικοί κρύσταλλοι σε δυο διαστάσεις (2-D)

Για την επίτευξη ανάκλασης από περισσότερες γωνίες πρόσπτωσης χρησιμοποιούνται πολυπλοκότερες δομές με περιοδικότητα στις δυο ή και στις τρεις διαστάσεις. Ο δισδιάστατος φωτονικός κρύσταλλος υπερτερεί του τρισδιάστατου γιατί η κατασκευή του είναι πιο εύκολη και χρησιμοποιείται ευρέως στις περισσότερες φωτονικές διατάξεις.

Ένας φωτονικός κρύσταλλος δυο διαστάσεων είναι περιοδικός κατά μήκος των δυο αξόνων του και ομογενής προς τον τρίτο. Η πιο γνωστή δομή δισδιάστατου φωτονικού κρυστάλλου είναι αυτή που αποτελείται από άπειρες στοίβες κυλίνδρων με συγκεκριμένο δείκτη διάθλασης ενώ το διάκενο μεταξύ τους μπορεί να είναι είτε αέρας είτε κάποιο άλλο μέσο με διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Γνωρίζοντας ότι το φως έχει δυο δυνατές καταστάσεις πόλωσης, στους δισδιάστατους φωτονικούς κρυστάλλους διακρίνονται και τα δυο είδη σε αντίθεση με τους μονοδιάστατους όπου οι δυο πολώσεις λόγω κάθετης πρόσπτωσης του φωτός είναι ισοδύναμες [1].

Δισδιάστατη περιοδικότητα εμφανίζουν οι οπτικές ίνες φωτονικού κρυστάλλου οι οποίες βρίσκουν πολλές εφαρμογές στις τηλεπικοινωνίες, την ιατρική, την τεχνολογία αισθητήρων και τη φασματοσκοπία. Συγκεκριμένα ο δείκτης διάθλασης του πυρήνα της ίνας πρέπει να είναι υψηλότερος από αυτόν του περιβλήματος όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση οπτικής ίνας.

Διάφορες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των δισδιάστατων φωτονικών κρυστάλλων. Ο Divliansky και η ομάδα του το 2001 πρότειναν μια σύνθετη μέθοδο για την κατασκευή δισδιάστατου φωτονικού κρυστάλλου με ηλεκτροαπόθεση σεληνιούχου καδμίου (CdSe) σε ένα πρότυπο πολυμερούς χρησιμοποιώντας λιθογραφία με συμβολή [18].

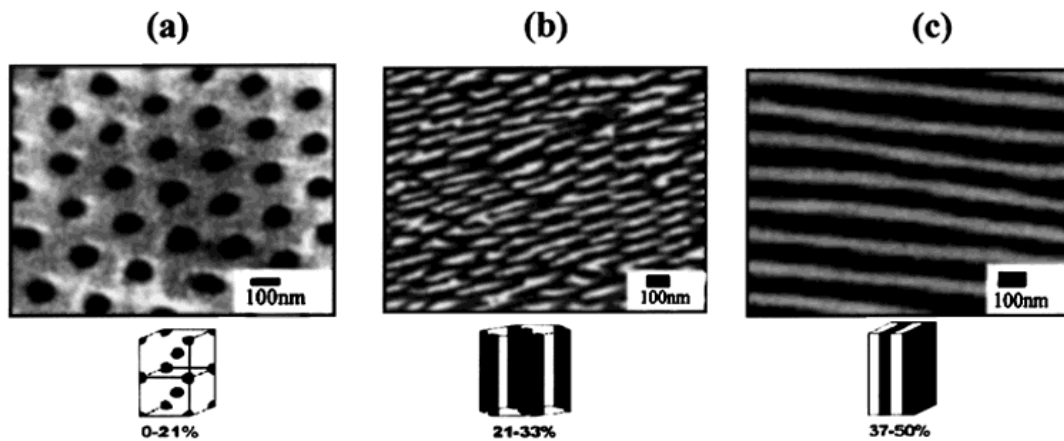
2.1.3 Φωτονικοί κρύσταλλοι σε τρεις διαστάσεις (3-D)

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι τριών διαστάσεων είναι το οπτικό ανάλογο ενός κανονικού κρυστάλλου. Πρόκειται για δομές περιοδικές και στις τρεις διαστάσεις που έχουν ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των άλλων δυο ειδών φωτονικών κρυστάλλων [1,6].

Οι τρισδιάστατοι φωτονικοί κρύσταλλοι διαθέτουν πλήρες φωτονικό διάκενο, πράγμα που σημαίνει ότι εμποδίζουν τη διάδοση του φωτός οποιαδήποτε πολικότητας, σε οποιαδήποτε κατεύθυνση προερχόμενο από οποιαδήποτε πηγή. Με τον τρισδιάστατο φωτονικό κρύσταλλο υπάρχει η δυνατότητα να περιορίσουμε το φως και στις 3 διαστάσεις. Υπάρχουν αμέτρητες γεωμετρικές φωτονικών κρυστάλλων τριών διαστάσεων, αλλά ενδιαφερόμαστε κυρίως για εκείνες που προωθούν την ύπαρξη διακένων.

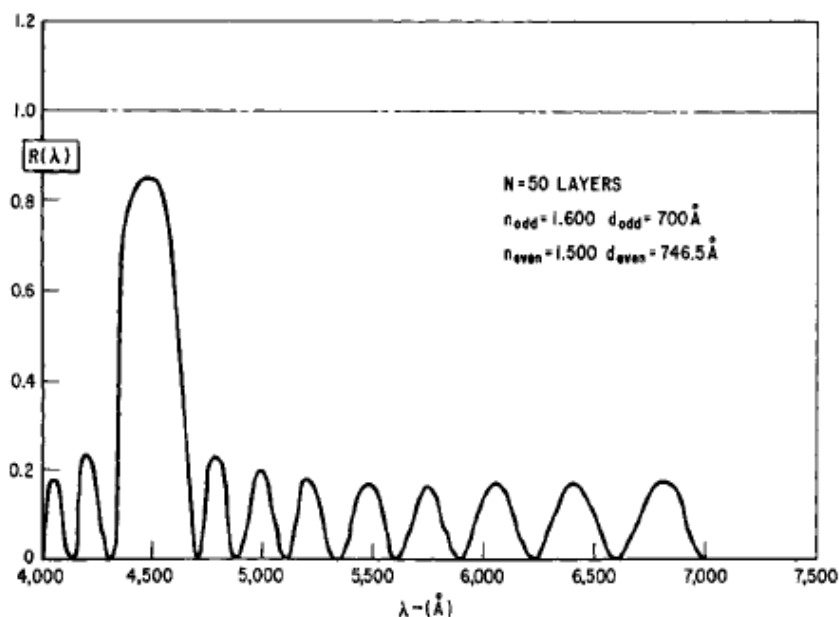
2.2 Πολυμερικοί φωτονικοί κρύσταλλοι μιας διάστασης

Δομές που αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα δυο ή και περισσότερων πολυμερικών υλικών και είναι περιοδικά προς τη μια κατεύθυνση, συνθέτουν τον πολυμερικό μονοδιάστατο φωτονικό κρύσταλλο. Ο πρώτος πολυμερικός φωτονικός κρύσταλλος μιας διάστασης κατασκευάστηκε από κατά συστάδες συμπολυμερή και πιο συγκεκριμένα από πολυστυρένιο και πολυϊσοπρένιο P(S-b-I), με φυλλοειδή διαμόρφωση [11].



Εικόνα 4: Δομές από κατά συστάδες συμπολυμερή P(S-b-I). α) Για ποσοστό PS 0-21% προκύπτει σφαιρική δομή, β) Για ποσοστό PS 21-33% προκύπτει κυλινδρική δομή και γ) Για ποσοστό PS 37-50% προκύπτει φυλλοειδής δομή. Οι διαστάσεις των δομών των φωτονικών κρυστάλλων που φαίνονται στο σχήμα είναι τέτοιες ώστε να εκπέμπουν στο ορατό φάσμα [11].

Κατασκευή εκατοντάδων έως χιλιάδων πολυμερικών εναλλασσόμενων στρωμάτων μπορεί να γίνει με τη μέθοδο της συν-διέλασης (co-extrusion) [13,19,20]. Πρόκειται για μια μέθοδο τη οποία εισήγαγε η Dow Chemical Company πριν 40 χρόνια [10,21]. Η μέθοδος αυτή έχει εισαχθεί από τον Alfrey και την ομάδα του και η επίστρωση των πολυμερών γίνεται με παραγωγή υμενίων που περιλαμβάνει εκατοντάδες εναλλασσόμενα στρώματα από PS και PMMA με δείκτες διάθλασης 1.6-1.5 αντίστοιχα με κυμαινόμενο πάχος και μπορεί να γίνει είτε με δυο είτε με τα τρία διαφορετικά πολυμερή.



Εικόνα 5 : Τυπικό φάσμα ανάκλασης 50 εναλλασσόμενων στρωμάτων PS-PMMA [10]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ

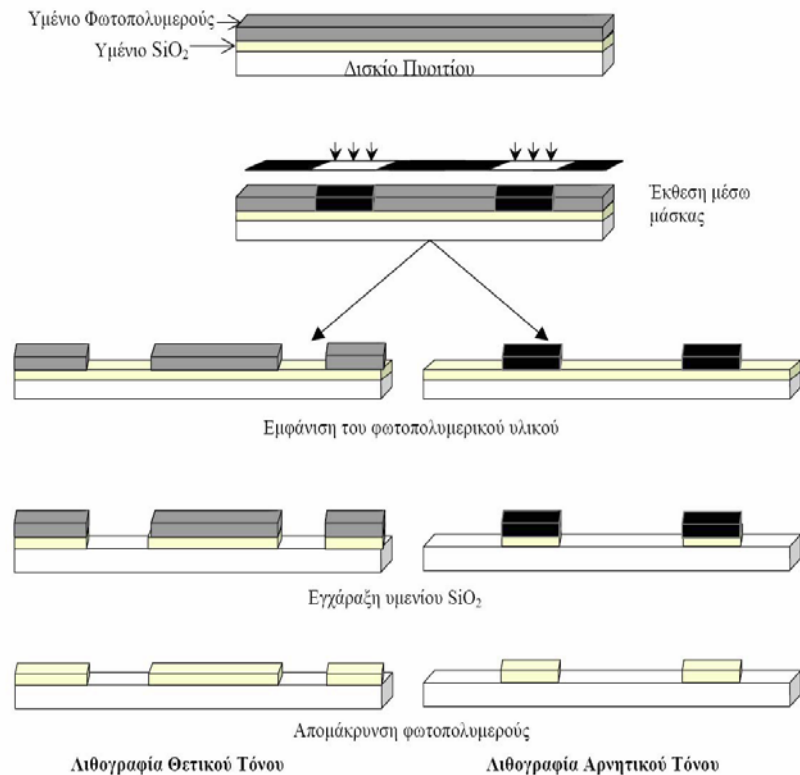
3.1 Οπτική λιθογραφία

Φωτολιθογραφία ή οπτική λιθογραφία είναι η μεταφορά ενός γεωμετρικού σχεδίου από μία μάσκα σε ένα φωτοευαίσθητο πολυμερικό υμένιο μέσω της επίδρασης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (από 460–0.03nm). Τα φωτοευαίσθητα πολυμερικά υμένια είναι πολυμερικά υλικά στα οποία η επίδραση του φωτός έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικών ή/και χημικών ιδιοτήτων του. Η συνήθης ιδιότητα που διαφοροποιείται είναι η διαλυτότητα του υμενίου, η οποία είτε αυξάνει (θετική λιθογραφία) είτε μειώνεται (αρνητική λιθογραφία) σε κάποιο διαλύτη.

Ο σκοπός της λιθογραφίας είναι η μεταφορά ενός σχεδίου από την μάσκα στο φωτοπολυμερικό υμένιο και στη συνέχεια στο υπόστρωμα πάνω στο οποίο βρίσκεται το υμένιο αυτό. Το ίδιο το φωτοπολυμερικό υμένιο, στις περισσότερες εφαρμογές, δεν έχει καμία θέση στην τελική διάταξη, είναι απλώς ένα μέσο σχηματοποίησης και μετά από αυτήν απομακρύνεται [22].

3.2 Διεργασίες οπτικής λιθογραφίας

Η διαμόρφωση του σχήματος πάνω σε κάποιο υπόστρωμα π.χ SiO₂, γίνεται με τις διεργασίες λιθογραφίας και εγχάραξης.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών της οπτικής λιθογραφίας[23].

Η αποτύπωση του σχεδίου μίας μάσκας πάνω σε ένα φωτοευαίσθητο πολυμερικό υλικό απαιτεί αρκετά βήματα. Η μάσκα είναι μία γυάλινη τετράγωνη επιφάνεια που επιτρέπει την διέλευση της ακτινοβολίας η οποία έχει από την μία πλευρά δισδιάστατες δομές χρωμίου (το οποίο απορροφά την ακτινοβολία). Με έκθεση του φωτοπολυμερικού υμενίου μέσω μάσκας αποτυπώνονται σε αυτό οι περιοχές εκείνες της μάσκας που δεν καλύπτονται από χρώμιο.

Οι βασικές διεργασίες της λιθογραφίας είναι οι εξής:

- Καθαρισμός του δισκίου(υποστρώματος)
- Priming
- Επίστρωση ακτινοευαίσθητου πολυμερικού υλικού
- Θερμικές διεργασίες πριν την έκθεση
- Ευθυγράμμιση και έκθεση
- Εμφάνιση
- Θερμικές διεργασίες μετά την εμφάνιση
- Έλεγχος

- Εγχάραξη
- Αφαίρεση ρητίνης ή lift off
- Τελικός έλεγχος

Η ποιότητα της τελικής δομής του φωτοπολυμερικού υμενίου και της σχηματοποίησης του υποστρώματος είναι συνάρτηση μιας σειράς από πολλές παραμέτρους.

3.3 Διάκριση λιθογραφικών τεχνικών ως προς το είδος της πηγής έκθεσης

Η αρχή της φωτολιθογραφίας είναι η έκθεση ενός κατάλληλου υλικού μέσω μάσκας σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την οποία εισάγεται σε αυτό μία λανθάνουσα εικόνα (της μάσκας) ως αποτέλεσμα μιας σειράς χημικών αλλαγών στην μοριακή δομή του υλικού. Στη συνέχεια αυτή η εικόνα εμφανίζεται (δηλαδή δημιουργούνται περιοχές με το πολυμερικό υμένιο και περιοχές από τις οποίες έχει φύγει) και αντιστέκεται (οι περιοχές που έχουν πολυμερικό υμένιο) στην μετέπειτα εγχάραξη. Υπάρχουν και μέθοδοι λιθογραφίας οι οποίες βασίζονται στην εγγραφή με σωματίδια (ηλεκτρόνια, ιόντα, κ.α.) και έχουν το ίδιο αποτέλεσμα με την φωτολιθογραφία μόνο που εδώ το αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με σάρωση της δέσμης των σωματιδίων ή με προβολή της εικόνας των σωματιδίων αντί των φωτονίων.

Στην φωτολιθογραφία η διαρκής προσπάθεια μείωσης των διαστάσεων της μικρότερης δομής που μπορεί να αποτυπωθεί και δίνεται από το νόμο του Rayleigh, οδήγησε στην χρήση όλο και μικρότερων μήκων κύματος έκθεσης.

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA}$$

Όπου λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έκθεσης, k_1 : μία παράμετρος που εξαρτάται από τη διαδικασία αποτύπωσης και τις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτήν, με τιμές μεταξύ 0.4-1, NA : το αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως πηγή έκθεσης η λυχνία εκκένωσης Hg-Xe με μέγιστη ένταση φωτός στα 436 nm (G-line), 405 nm (H-line) και 365 nm (I-line). Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν μήκη κύματος μικρότερα των 300 nm..

Τα μήκη κύματος μεταξύ 150-200 nm απορροφούνται έντονα από το οξυγόνο και γι' αυτό το λόγο λιθογραφία σε αυτά τα μήκη κύματος γίνεται σε ατμόσφαιρα απαλλαγμένη από οξυγόνο, με συνηθέστερη αυτή του καθαρού αζώτου.

Η συνήθης χρήση της φωτολιθογραφίας είναι η αντιγραφή της δομής της μάσκας (του προτύπου) στην επιφάνεια του πολυμερούς. Η αντιγραφή αυτή γίνεται με τρεις τρόπους:

- Με προβολή της δομής της μάσκας, συνήθως με μία μείωση των δομών στο φωτοπολυμερές μέσω ενός οπτικού συστήματος
- Με εκτύπωση μέσω γεινίασης (μικρή απόσταση μάσκας-υμενίου)
- Με αντιγραφή μέσω φυσικής επαφής της μάσκας με το φωτοπολυμερικό υμένιο (δημιουργία κενού μεταξύ της μάσκας και του υμενίου)

3.4 Βασικές απαιτήσεις λιθογραφίας

Τα πολυμερικά υμένια πρέπει να διαθέτουν συγκεκριμένες ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν στην λιθογραφία. Οι βασικές ιδιότητες των υλικών πρέπει να είναι οι εξής:

- Σχηματισμός ομοιόμορφων υμενίων με περιστροφική επίστρωση (spin-coating)
- Απορρόφηση ακτινοβολίας ομοιόμορφα σε όλο το πάχος υμενίου ώστε η ακτινοβολία να μην απορροφάται μόνο από το επιφανειακό στρώμα
- Φωτοχημική αλλαγή διαλυτότητας με γρήγορη απόκριση στην ακτινοβολία (μεγάλη ευαισθησία)
- Αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα
- Μεγάλη διακριτική ικανότητα
- Μεγάλο παράθυρο ανοχής διεργασιών (process latitude)
- Κατάλληλες θερμικές ιδιότητες (θερμική σταθερότητα του υμενίου και μεγάλη σχετικά θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g))
- Ικανοποιητική πρόσφυση στο υπόστρωμα

3.5 Μέθοδοι ανάπτυξης πολυμερικών υμενίων

Υπάρχουν πολλές τεχνικές για την ανάπτυξη πολυμερικών υμενίων και μερικές από αυτές αναφέρονται παρακάτω:

➤ Επίστρωση εκ περιστροφής:

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη διάλυση του πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη και την εναπόθεση του σε ένα περιστρεφόμενο υπόστρωμα [24]. Κατά την εναπόθεση του διαλύματος το υπόστρωμα είναι ακίνητο ενώ στη συνέχεια κινείται περιστροφικά και συγκρατείται στην περιστροφική κεφαλή με κενό. Οι συγκολλητικές δυνάμεις στη διεπιφάνεια υγρού/υποστρώματος και οι φυγόκεντρες δυνάμεις που ασκούνται στο περιστρεφόμενο υγρό έχουν σαν αποτέλεσμα το άπλωμα του διαλύματος στο υπόστρωμα και την εξάτμιση του μεγαλύτερου μέρους του διαλύτη δημιουργώντας ένα ομοιογενές λεπτό υμένιο. Η απομάκρυνση του εναπομείναντος διαλύτη γίνεται με την μετέπειτα θέρμανση του υμενίου σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη.

➤ Ηλεκτροχημική εναπόθεση:

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη τεχνική για την ανάπτυξη υμενίων ενδογενώς αγώγιμων πολυμερών. Κατά την μέθοδο αυτή γίνεται ηλεκτροπολυμερισμός στην επιφάνεια του υποστρώματος ενός προπολυμερούς. Περιορισμός της μεθόδου αυτής είναι η χρήση αγώγιμων υποστρωμάτων. Το πάχος των υμενίων μπορεί να ελεγχθεί από το συνολικό ρεύμα που διέρχεται από την κυψελίδα, κατά τη διαδικασία ανάπτυξης.

➤ Εναπόθεση επί τόπου (in situ)

Η επί τόπου εναπόθεση από υδατικά διαλύματα είναι μια απλή διαδικασία για την παρασκευή υμενίων αγώγιμων πολυμερών, καθώς δεν απαιτείται ιδιαίτερος εξοπλισμός. Κατά τη μέθοδο αυτή, ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία της επιφάνειας που πρόκειται να επικαλυφθεί, ενώ ο ρυθμός εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μονομερούς και του μέσου οξειδωσης, τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται η διαδικασία και την επεξεργασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα.

➤ Επίστρωση με εμβάπτιση

Η μέθοδος βασίζεται στην εμβάπτιση ενός υποστρώματος σε διάλυμα πολυμερισμού, που έχει σαν αποτέλεσμα την εναπόθεση μέρους του πολυμερούς στην επιφάνεια του. Η διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί σε μια ποικιλία υποστρωμάτων με το πάχος του υμενίου να εξαρτάται από το χρόνο εμβάπτισης. Μια παραλλαγή της μεθόδου συνίσταται στη διαδοχική

εμβάπτιση του υποστρώματος στο διάλυμα του μονομερούς και σε εκείνο του οξειδωτή. Προκειμένου για την ανάπτυξη συνθέτων πολυμερών/αγώγιμων εγκλεισμάτων, η εμβάπτιση πραγματοποιείται σε διάλυμα του πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη. Η απομάκρυνση του πολυμερούς από το διάλυμα και η ακολουθούμενη εξάτμιση του διαλύτη οδηγεί στο σχηματισμού του υμενίου στο υπόστρωμα.

➤ Θερμική εξάχνωση

Το αγώγιμο πολυμερές θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (400°C) υπό κενό και εναποτίθεται στο επιλεγμένο υπόστρωμα [25]. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από τη διάρκεια της εξάχνωσης και τη θερμοκρασία του εξαχνωτή.

➤ Εναπόθεση με εκτύπωση ψεκασμού

Η τεχνική εκμεταλλεύεται την τεχνολογία εκτυπωτών ψεκασμού μελάνης και βασίζεται στην εκτόξευση πολύ μικρού όγκου μελάνης (της τάξης των picoLitre) μέσω ακροφυσίων που βρίσκονται στην κεφαλή του εκτυπωτή [26]. Με τη χρήση αραιών διαλυμάτων πολυμερών, αντί μελάνης στους υποδοχείς των εκτυπωτών ψεκασμού, μπορεί να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση τους με συνεχή τρόπο, είτε με τη μορφή μεμονωμένων σταγόνων με ακρίβεια ευθυγράμμισης της τάξης των μικρομέτρων.

Πίνακας 1: Συγκεντρωτικός πίνακας πλεονεκτημάτων-μειονεκτημάτων των παραπάνω μεθόδων.

Μέθοδος ανάπτυξης πολυμερικών υμενίων	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Επίστρωση εκ περιστροφής	Απλή μέθοδος	Όχι πάντα ομοιογενές υμένιο
Ηλεκτροχημική εναπόθεση	Χρησιμοποιείται ευρέως	Μόνο σε αγώγιμα υποστρώματα
Εναπόθεση επί τόπου (in situ)	Δεν απαιτείται ιδιαίτερος εξοπλισμός.	Μόνο για υδατικά διαλύματα
Επίστρωση με	Ποικιλία υποστρωμάτων	Μέρος του πολυμερούς

εμβάπτιση		εναποτίθεται
Θερμική εξάχνωση	Ομοιογενή υμένια	Περιορισμένη χρήση υλικών
Εναπόθεση με εκτύπωση ψεκασμού	Εναπόθεση σε μεγάλες επιφάνειες	Όχι πάντα ομοιογενές υμένιο

Η διαδικασία κατασκευής πολυμερικού μονοδιάστατου φωτονικού κρυστάλλου σε ένα εργαστήριο ξεκινάει με την επιλογή δύο πολυμερών με δείκτες διάθλασης που να διαφέρουν τουλάχιστον κατά 0.08, όσο μεγαλύτερη η διαφορά αυτή τόσο μεγαλύτερη και η ανάκλαση του φωτονικού κρυστάλλου. Οι διεπιφάνειες των πολυμερικών υμενίων πρέπει να έχουν σαφή όρια ώστε να μην γίνεται ανάμιξη αυτών δημιουργώντας λεπτά υμένια με δείκτη διάθλασης μεταξύ του δείκτη διάθλασης των δύο πολυμερών.

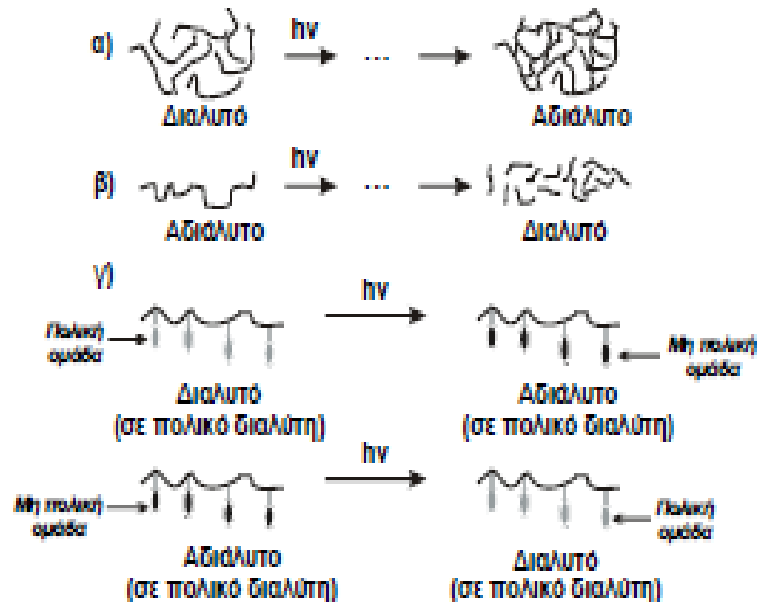
3.6 Μηχανισμοί αλλαγής της διαλυτότητας μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων

Η αλλαγή διαλυτότητας ενός φωτοπολυμερικού υμενίου μπορεί να γίνει με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Δημιουργία σταυροδεσμών (π.χ υλικά που περιέχουν αζίδια ως φωτοχημικά ενεργούς διασταυρωτές)
- Διάσπαση της βασική αλυσίδας του πολυμερούς (π.χ. διάσπαση του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα)
- Αλλαγή της υδροφιλικότητας μιας πλευρικής ομάδας του πολυμερούς (από πολική σε μη πολική, ή το αντίστροφο)

Η δημιουργία σταυροδεσμών, δηλαδή η ένωση των πολυμερικών αλυσίδων είτε μέσω διασταυρωτών είτε με απευθείας ένωση ομάδων του πολυμερούς, οδηγεί σε απεικόνιση αρνητικού τόνου. Η διάσπαση των αλυσίδων του πολυμερούς γίνεται είτε λόγω της επίδρασης της ακτινοβολίας στο ίδιο πολυμερές, είτε μέσω της επίδρασης ουσιών που παράγονται από τους φωτοευαίσθητοποιητές και οδηγούν σε απεικόνιση θετικού τόνου. Η αλλαγή

της υδροφιλικότητας μιας πλευρικής ομάδας μπορεί να οδηγήσει τόσο σε θετικού τόνου όσο και σε αρνητικού τόνου απεικόνιση, αναλόγως του εμφανιστή που θα χρησιμοποιηθεί.



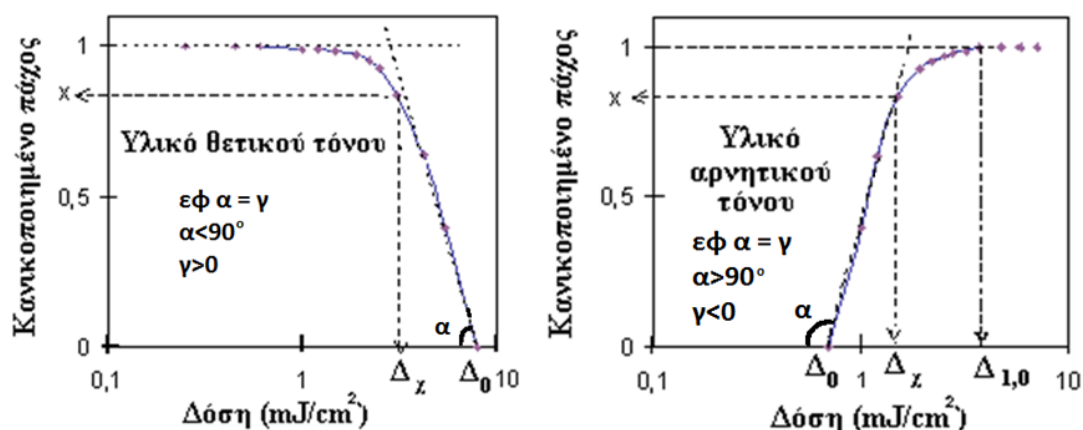
Εικόνα 7: Μηχανισμοί αλλαγής διαλυτότητας φωτοπολυμερικών υλικών λιθογραφίας. α) Δημιουργία σταυροδεσμών, β) Διάσπαση αλυσίδων του πολυμερούς, γ) Αλλαγή της υδροφιλικότητας της πλευρικής ομάδας [22].

3.7 Χαρακτηρισμός λιθογραφικών υλικών με καμπύλες αντίθεσης

Η λιθογραφική συμπεριφορά των υλικών τόσο θετικού όσο και αρνητικού τόνου απεικονίζεται χαρακτηριστικά από τις καμπύλες ευαισθησίας ή αντίθεσης. Οι καμπύλες αυτές δίνουν το κανονικοποιημένο πάχος του υμενίου για διάφορες δόσεις έκθεσης, δηλαδή το πάχος του υμενίου μετά την εμφάνιση διαιρεμένο με το αρχικό του πάχος (πριν την έκθεση), συναρτήσει της δόσης έκθεσης, η οποία απεικονίζεται σε λογαριθμική κλίμακα. Από τις καμπύλες αντίθεσης προκύπτουν οι δόσεις που χαρακτηρίζουν την ευαισθησία των υλικών καθώς και η τιμή της αντίθεσής τους.

Η κρίσιμη δόση χαρακτηρισμού της ευαισθησίας των πολυμερικών υλικών είναι εκείνη η δόση που απαιτείται για την πλήρη διάλυση των υλικών αυτών ($\Delta\chi_0$) για υλικά θετικού τόνου ή αντίστοιχα η δόση που απαιτείται για την πλήρη αδιαλυτοποίηση των υλικών αυτών ($\Delta_{1.0}$) για υλικά αρνητικού τόνου.

Υπάρχει περίπτωση να ληφθούν τιμές κανονικοποιημένου πάχους μεγαλύτερες της μονάδος. Τέτοιες τιμές αποδίδονται σε φαινόμενα διόγκωσης, δηλαδή σε εγκλωβισμό στο υμένιο μορίων διαλύτη κατά την εμφάνιση ή και σε αύξηση του ελευθέρου όγκου.



Εικόνα 8: Καμπύλες αντίθεσης λιθογραφικών υλικών α) θετικού τόνου β) αρνητικού τόνου [22,27].

Η τιμή της αντίθεσης (γ) χαρακτηρίζει τη διακριτική ικανότητα των υλικών. Η αντίθεση είναι η κλίση της καμπύλης ευαισθησίας, η οποία υπολογίζεται από τους παρακάτω τύπους α και β για τα πολυμερικά υλικά θετικού και αρνητικού τόνου, αντίστοιχα.

$$\gamma = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta_z}\right)} \quad (\alpha)$$

$$\gamma = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta_z}{\Delta_0}\right)} \quad (\beta)$$

Επειδή η κλίση της καμπύλης τις περισσότερες φορές δεν είναι σταθερή, συνήθως υπολογίζεται η κλίση στο τμήμα της καμπύλης που αντιστοιχεί στα μικρότερα πάχη. Στη λιθογραφία προτιμούνται τα πολυμερικά υλικά με μεγαλύτερη αντίθεση γιατί αυξάνοντας την αντίθεση των υλικών μειώνεται η επίδραση των φαινομένων περίθλασης του φωτός και έτσι αυξάνεται η διακριτική τους ικανότητα. Περιοχές στις άκρες της δομής οι οποίες πρέπει να εκτεθούν λαμβάνουν μικρότερη δόση από την επιθυμητή, ενώ περιοχές οι οποίες δεν πρέπει να εκτεθούν, λαμβάνουν σημαντική δόση ακτινοβολίας. Δημιουργούνται δηλαδή περιοχές οι οποίες π.χ. σε ένα υλικό θετικού τόνου, μέρος του υλικού θα παραμείνει αδιάλυτο (ενώ δεν θα έπρεπε), ή περιοχές

στις οποίες θα ελαττωθεί το πάχος τους (ενώ θα έπρεπε να μείνει ανέπαφο), με αποτέλεσμα να μην μεταφέρεται κατά την εγχάραξη πιστά το σχήμα στο υπόστρωμα. Το πρόβλημα αυτό, που εντοπίζεται στα όρια μεταξύ των εκτεθειμένων και μη εκτεθειμένων περιοχών, καθίσταται εντονότερο όσο μικραίνουν οι δομές που πρόκειται να κατασκευαστούν.

Γενικά, τα υλικά λιθογραφίας αποτελούνται από τα ακόλουθα συστατικά, τα οποία είναι διαλυμένα σε κατάλληλο διαλύτη: (α) πολυμερές, (β) φωτοευαίσθητοποιητή και (γ) πρόσθετα. Στα συστατικά αυτά περιέχονται κατάλληλες λειτουργικές ομάδες. Η επιλογή του διαλύτη είναι επίσης κρίσιμη, διότι επηρεάζει την ποσότητα της επίστρωσης καθώς και τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνται ορισμένες θερμικές κατεργασίες. Το πολυμερές είναι απαραίτητο για την ομοιόμορφη επίστρωση, την αλλαγή διαλυτότητας με μικρής έκτασης χημικές αλλαγές και την αντίσταση στο μέσο εγχάραξης. Ο φωτοευαίσθητοποιητής απορροφά έντονα την ακτινοβολία και συντελεί στην ενεργοποίηση μιας χημικά δραστικής ομάδας μέσω των φωτοχημικών αντιδράσεων που υφίσταται. Η χημικά δραστική ομάδα ανήκει είτε στο πολυμερές είτε στο φωτοπαραγωγό οξέος. Η ενεργοποίησή της γίνεται από τον φωτοευαίσθητοποιητή και οδηγεί τελικά σε αλλαγή της διαλυτότητας του υλικού.

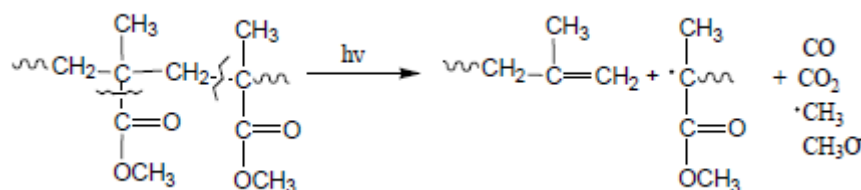
Τέλος τα πρόσθετα εισάγονται για τον έλεγχο συγκεκριμένης ιδιότητας του υλικού π.χ. αύξηση της αντίστασης στην εγχάραξη ή την αύξηση της αντοχής των εκτεθέντων περιοχών του μενίου στον εμφανιστή. Τα λιθογραφικά υλικά διακρίνονται σε συμβατικά και χημικής ενίσχυσης. Η διαφορά τους έγκειται στην χημική τους σύσταση και στο γεγονός ότι στα τελευταία η ευαισθησία είναι αισθητά μεγαλύτερη, διότι οι αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις αλλαγής διαλυτότητας καταλύονται.

3.8 Συμβατικά υλικά λιθογραφίας

Συμβατικά λιθογραφικά υλικά είναι τα φωτοευαίσθητα υλικά στα οποία ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία επιφέρει την επιθυμητή αλλαγή της διαλυτότητας κατά την απορρόφησή της από το ίδιο το πολυμερές. Είναι τα πρώτα που εισήχθησαν στη λιθογραφία και χρησιμοποιούνται συνήθως για έκθεση σε μήκη κύματος από 350-450nm. Το κλασικότερο υλικό για

λιθογραφία θετικού τόνου σε αυτή τη περιοχή του φάσματος είναι η νεολάκα-διαζωναφθοκινόνης (novolac-DiazoNaphthoQuinone, novolac-DNQ). Η αδιάλυτη σε υδατικό διάλυμα βάσης DNQ αναστέλλει τη διάλυση της νεολάκας ενώ με έκθεση στο κοντινό υπεριώδες μετατρέπεται σε διαλυτό συστατικό (ινδενοκαρβοξυλικό οξύ) το οποίο επιταχύνει τη διάλυση της πολυμερικής μήτρας..

Το πλέον αντιπροσωπευτικό υλικό θετικού τόνου με αλλαγή διαλυτότητας μέσω διάσπασης της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (εικόνα 9). Το συγκεκριμένο υλικό απαρτίζεται από ένα και μόνο συστατικό, το πολυμερές. Κατά την έκθεση στο βαθύ υπεριώδες, το καρβονύλιο του πολυμερούς απορροφά την ακτινοβολία και καταρχήν διασπάται ο α δεσμός C-C ως προς το καρβονύλιο. Το υλικό αυτό προσφέρει μεγάλη διακριτική ικανότητα, όμως παρουσιάζει χαμηλή ευαισθησία (μεγάλοι χρόνοι έκθεσης) και περιορισμένη αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα.



Εικόνα 9: Φωτοδιάσπαση της κύριας αλυσίδας του PMMA (ομολυτική σχάση δεσμών) [27].

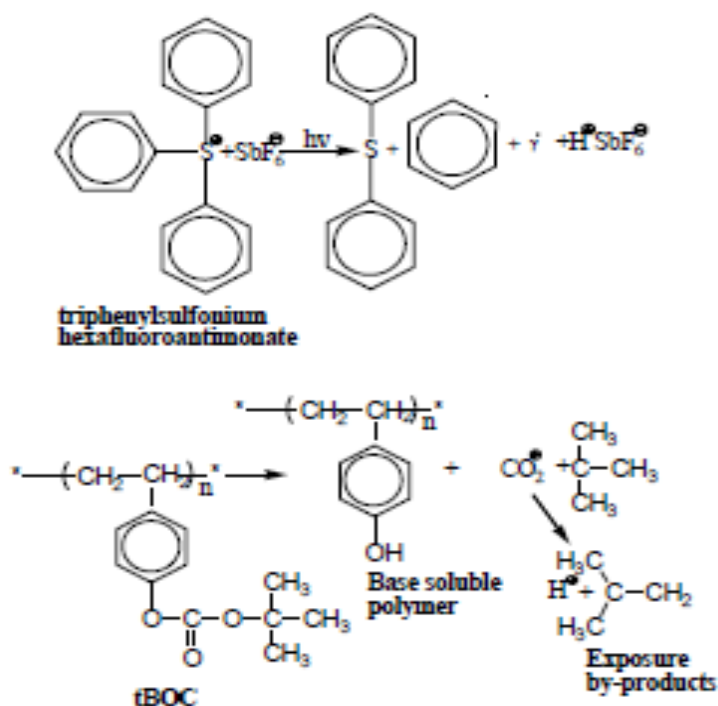
Χαρακτηριστικά υλικά αρνητικού τόνου στα οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί είναι υλικά τα οποία βασίζονται στη φωτοχημεία των αζιδίων.

Το κυριότερο μειονέκτημα των συμβατικών ρητινών αρνητικού τόνου είναι η διόγκωση των δομών που παρουσιάζεται λόγω του εμφανιστή (οργανικός διαλύτης) ο οποίος παρόλο που δεν διαλύει τις εκτεθειμένες περιοχές, εισέρχεται σε κάποιο βαθμό σε αυτές. Το πρόβλημα της διόγκωσης συνήθως αντιμετωπίζεται σε νεότερα υλικά με τη χρήση υδατικών εμφανιστών (διαλύματα βάσης) ή και με την αύξηση της πυκνότητας των σταυροδεσμών.

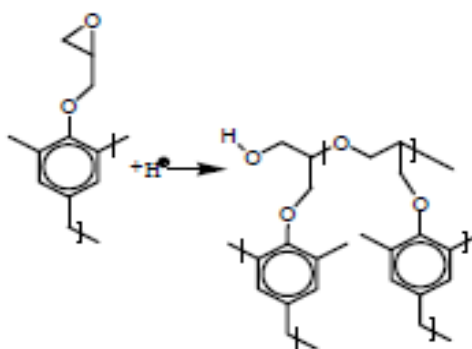
3.9 Υλικά Μηχανισμού Χημικής Ενίσχυσης

Τα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης πρωτοεμφανίστηκαν το 1982 από τους Ito και Willson (Ito and Willson 1983) [28]. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως για λιθογραφία σε μήκη κύματος μικρότερα από 350nm. Η εισαγωγή τους ήταν ιδιαίτερα σημαντική μιας και η κβαντική απόδοση των περισσοτέρων συμβατικών φωτοπολυμερών είναι αρκετά χαμηλότερη από 1.0 ενώ είναι επιθυμητή η χρήση μικρών χρόνων έκθεσης. Επίσης, συχνά τα νέα λιθογραφικά συστήματα έχουν πηγές μικρής ισχύος. Αυτά τα υλικά περιέχουν μία φωτοχημική ουσία η οποία παρουσία υπεριώδους φωτός παράγει συνήθως ένα ισχυρό οξύ, το οποίο στη συνέχεια καταλύει ή εκκινεί αντιδράσεις που οδηγούν σε αλλαγή της διαλυτότητας του πολυμερούς, δηλαδή δεν είναι απαραίτητο το πολυμερές να απορροφά στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, αρκεί παρουσία του οξέος που δημιουργείται από τον φωτοπαραγωγό οξύς κατά την έκθεση και με τη βοήθεια της θέρμανσης να επιτευχθεί η αλλαγή της διαλυτότητας του πολυμερούς. Τα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης συνήθως βασίζονται στις ακόλουθες αντιδράσεις:

- Δημιουργία σταυροδεσμών μέσω κατιονικού πολυμερισμού μιας πλευρικής ομάδας για αρνητική λιθογραφία
- Οξεοκαταλυόμενη αποπροστασία μέσω κατιονικού πολυμερισμού μιας πλευρικής ομάδας για αλλαγή της διαλυτότητας τόσο για θετική όσο και για αρνητική λιθογραφία
- Οξεοκαταλυόμενη διάσπαση της βασικής αλυσίδας για θετική λιθογραφία



Εικόνα 10: Χημεία θετικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση αποπροστασίας του υδροξυλίου του πολυμερούς tBOC [27].



Εικόνα 11: Χημεία αρνητικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση κατιονικού πολυμερούς μεταξύ των εποξειδικών δακτυλίων του μερικά εποξειδωμένου πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδεύδης [27].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αρνητικού τόνου λιθογραφικό υλικό χημικής ενίσχυσης με δημιουργία σταυροδεσμών μέσω πλευρικών ομάδων είναι τα εποξειδικά υλικά. Σε αυτά τα υλικά επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση, μείωση της συρρίκνωσης του υμενίου και της διόγκωσης κατά την εμφάνιση με διαλύτες, εξαιρετική θερμική σταθερότητα και καλή ευαισθησία. Γενικά, τα εποξειδικά πολυμερή, αλειφατικά ή αρωματικά λειτουργούν ως βασικά υλικά σε

αρνητικού τόνου συστήματα. Τα αλειφατικά υλικά μειονεκτούν λόγω της μη επαρκούς θερμικής τους σταθερότητας. Επιπλέον, τα αρωματικά παρουσιάζουν ισχυρή αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα λόγω των αρωματικών δακτυλίων του πολυμερούς. Γενικότερα η αντίσταση στην εγχάραξη αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

4.1 Εισαγωγή

4.1.1 Γενικά για τους αισθητήρες.

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με τη σχεδίαση, κατασκευή και αξιολόγηση αισθητήρων υγρασίας που βασίζονται σε φωτονικούς κρυστάλλους. Με τον όρο αισθητήρα εννοείται μια συσκευή η οποία ανιχνεύει ένα μακροσκοπικό φυσικό μέγεθος και το μετατρέπει σε ένα μετρήσιμο μέγεθος συγκεκριμένων χαρακτηριστικών. Οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την συλλογή πληροφοριών από ένα σύστημα καθώς και για τον έλεγχο των συστημάτων. Διάφορα φυσικά μεγέθη που μετρώνται με αισθητήρες είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, η πίεση, η ταχύτητα, η κίνηση ενός σώματος και άλλα. Τις τελευταίες δεκαετίες οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται ευρέως σε όλους τους κλάδους της επιστήμης και της τεχνολογίας καλύπτοντας ένα τεράστιο φάσμα εφαρμογών όπως [29] :

- i. Στην Χημεία ως ειδικοί αισθητήρες, μεγέθους ολοκληρωμένου κυκλώματος.
- ii. Στην Βιοτεχνολογία, ψηφίδες DNA-πρωτεϊνών-κυττάρων.
- iii. Στην τεχνολογία τροφίμων, διαγνωστική τροφίμων.
- iv. Στην Φαρμακευτική για την ανίχνευση και τον έλεγχο των φαρμάκων.
- v. Στην Αυτοκινητοβιομηχανία για την μέτρηση πίεσης ελαστικών, για την ενεργοποίηση των ζωνών ασφάλειας και των αερόσακων.
- vi. Στην Ιατρική για την διάγνωση.
- vii. Στην τεχνολογία του περιβάλλοντος για την ανίχνευση της θερμοκρασίας, της υγρασίας, για τον έλεγχο του νερού κ.α.

4.1.2 Τα μέρη ενός αισθητήρα

Ένας αισθητήρας αποτελείται από δυο διακριτά τμήματα [30]:

- **Μετατροπέας (Transducer):** ανιχνεύει και μετατρέπει τη μετρήσιμη φυσική ή χημική ποσότητα σε ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα

- **Κύκλωμα οδήγησης (Driving Circuit):** ηλεκτρονικό τμήμα που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε τυποποιημένης μορφής σήμα.

Ο μετατροπέας είναι το δυσκολότερο και πιο κρίσιμο μέρος ενός αισθητήρα. Από την ποιότητα καθώς και από την αρχή κατασκευής του θα καθοριστούν και τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα (περιοχή λειτουργίας, ακρίβεια). Για να γίνει δυνατή η κατασκευή ενός μετατροπέα θα πρέπει να υλοποιηθεί μια δομή σύμφωνα με την οποία να είναι δυνατές μεταβολές του μακροσκοπικού μεγέθους ώστε να επιφέρουν μεταβολή σε ένα ηλεκτρικά μετρήσιμο μέγεθος.

Οι αισθητήρες κατασκευάζονται για να συλλέγουν πληροφορίες από απομακρυσμένα και πολλές φορές επικίνδυνα σημεία. Πρόκειται συνήθως για συμπαγείς μονάδες, οι οποίες τοποθετούνται τις περισσότερες φορές μακριά από τη μονάδα ελέγχου-συλλογής δεδομένων (π.χ. κινητήρας μηχανής οχήματος). Θα πρέπει επομένως το σήμα να μπορεί να διανύσει όσο το δυνατόν μεγαλύτερες αποστάσεις με την ελάχιστη δυνατή παραμόρφωση. Το κύκλωμα οδήγησης ενός μετατροπέα επιβάλλεται αρχικά να μετατρέψει το συνήθως ευαίσθητο σήμα του (μια χωρητικότητα ή μια μικρή τάση) σε κάποιο ηλεκτρικό σήμα πιο σταθερής μορφής, πρόκειται λοιπόν για ένα μεταλλάκτη σε συνδυασμό ίσως με κάποια ενισχυτική διάταξη.

Ένας μετατροπέας από μόνος του δεν αποτελεί μια ιδιαίτερα αξιόπιστη λύση ως αισθητήρας. Τα ηλεκτρικά σήματα τα οποία συνήθως δίνει είναι πολύ μικρής έντασης και τις περισσότερες φορές δύσκολα μετρήσιμα. Σαν μια ελάχιστη διαμόρφωση θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ένα μετατροπέα μαζί με ένα μεταλλάκτη, ώστε να έχουμε ένα πιο σταθερό σήμα, αλλά εάν λάβουμε υπόψη μας τις διακυμάνσεις της τάσης ή την μεταβολή της θερμοκρασίας θα δούμε ότι ούτε αυτό είναι αρκετό. Συνεπώς σαν ελάχιστη διαμόρφωση θα πρέπει να θεωρηθεί ο μετατροπέας και το κύκλωμα οδήγησης το οποίο πρέπει να συμπεριλαμβάνει κάποια υποκυκλώματα σταθεροποίησης, έτσι ώστε ο αισθητήρας τελικά να μπορεί να εργαστεί με προβλεπόμενο τρόπο και χαρακτηριστικά μέσα στην περιοχή λειτουργίας του.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό ενός αισθητήρα είναι το περίβλημα (package) μέσα στο οποίο θα συναρμολογηθεί. Το περίβλημα ενός αισθητήρα καθορίζεται από τις απαιτήσεις του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο θα

τοποθετηθεί. Τις περισσότερες φορές συνιστά όχι μόνο το φορέα του αισθητήρα αλλά και το μέσο προστασίας του από το περιβάλλον (υψηλή θερμοκρασία, διαβρωτική ατμόσφαιρα, ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές). Κατά συνέπεια, τα χαρακτηριστικά του περιβλήματος ενός αισθητήρα δύναται να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην απόδοση του ίδιου του αισθητήρα, ιδίως στον χρόνο απόκρισής του. Τελικό κριτήριο για την τελική διαμόρφωση του αισθητήρα είναι το περιβάλλον μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί και η κρισιμότητα των μετρήσεων που πρόκειται να πραγματοποιηθούν.

Αξίζει ακόμη να αναφερθεί ότι το ηλεκτρικό σήμα από τον αισθητήρα συχνά χρειάζεται να τροποποιηθεί πριν μπορέσει να αξιοποιηθεί, όπως π.χ. για την απεικόνιση πληροφορίας σε κάποιον χειριστή, την καταγραφή του ή τη μετάδοσή του. Τα περισσότερα σήματα που προέρχονται από ένα αισθητήριο στοιχείο είναι από τη φύση τους αναλογικά και απαιτείται ως εκ τούτου αναλογική επεξεργασία. Ως επεξεργαστή εννοούμε οποιαδήποτε διάταξη που τροποποιεί το προερχόμενο από έναν αισθητήρα ηλεκτρικό σήμα χωρίς να αλλάζει τη μορφή της ενέργειας του σήματος.

4.1.3 Χαρακτηριστικά αισθητήρων

Η σχέση μεταξύ μιας μετρήσιμης φυσικής ποσότητας X και της μεταβλητής Y του σήματος εξόδου του αισθητήρα είναι θεμελιώδης για τη λειτουργία του. Βάση αυτής της σχέσης καθορίζονται τα χαρακτηριστικά και γίνεται η βαθμονόμηση του αισθητήρα. Οι αισθητήρες βαθμονομούνται με εφαρμογή γνωστών φυσικών μεγεθών και καταγραφή της απόκρισης του συστήματος. Τα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα καθορίζουν την απόδοση του, τη σταθερότητα της λειτουργίας του και την ταχύτητα της απόκρισης του στα ερεθίσματα που δέχεται. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να είναι είτε στατικά, είτε δυναμικά [30].

Στατικά Χαρακτηριστικά: χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα που καθορίζουν την απόδοσή του σε μια σταθερή κατάσταση.

➤ **Ακρίβεια**

Η ακρίβεια είναι η ικανότητα ενός συστήματος να δίνει αποτελέσματα ταυτόσημα με την πραγματική τιμή της μετρήσιμης ποσότητας. Ως ανακρίβεια ορίζεται η απόκλιση της μέτρησης του αισθητήρα από την πραγματική τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος. Είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα άλλων χαρακτηριστικών όπως της υστέρησης και των σφαλμάτων βαθμονόμησης. Μπορεί να εκφρασθεί σαν απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης, ποσοστό της κλίμακας εισόδου ή ποσοστό της κλίμακας εξόδου.

➤ **Διακριτική Ικανότητα**

Ορίζεται ως η ελάχιστη μεταβολή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας που χρειάζεται για να παρατηρηθεί ανιχνεύσιμη μεταβολή στο σήμα εξόδου. Η ελάχιστη μεταβολή της μετρήσιμης ποσότητας από το μηδέν ορίζεται ως όριο της διακριτικής ικανότητας.

➤ **Επαναληψιμότητα**

Είναι η ικανότητα ενός μετρητικού συστήματος να δίνει το ίδιο αποτέλεσμα όταν μετρά την ίδια φυσική ποσότητα υπό τις ίδιες συνθήκες. Σχετίζεται με τη στατιστική διακύμανση των μετρήσεων. Η πιστότητα είναι απαραίτητη αλλά όχι αρκετή συνθήκη για την ακρίβεια.

➤ **Ικανότητα αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων**

Είναι η πιστότητα των μετρήσεων σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, ή σε διαφορετικά εργαστήρια, ή χρησιμοποιώντας διαφορετικό εξοπλισμό.

➤ **Ευαισθησία**

Η ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς ως προς τη μετρήσιμη φυσική ποσότητα για μια ορισμένη τιμή της ποσότητας αυτής. Για μια γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, η ευαισθησία του αισθητήρα είναι γραμμική. Ένας αισθητήρας με ιδανικά χαρακτηριστικά έχει μεγάλη και σταθερή ευαισθησία.

➤ **Διαστάσεις**

Οι διαστάσεις ενός αισθητήρα είναι το μέτρο του φυσικού του μεγέθους και αναγράφονται στις προδιαγραφές του.

➤ **Μονοτονικότητα**

Η μονοτονικότητα της συνάρτησης μεταφοράς ενός αισθητήρα σημαίνει ότι η καμπύλη της συνάρτησης μεταφοράς είναι πάντα αύξουσα ή πάντα φθίνουσα ως προς την αύξηση της μετρήσιμης ποσότητας.

➤ **Πλήρης κλίμακα εισόδου**

Ορίζεται ως η μέγιστη μεταβολή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας την οποία μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας με σχετική ακρίβεια.

➤ **Πλήρης κλίμακα εξόδου**

Ορίζεται ως η αλγεβρική διαφορά μεταξύ των τιμών εξόδου ενός αισθητήρα που αντιστοιχούν στην μέγιστη και την ελάχιστη ανιχνεύσιμη τιμή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας.

➤ **Υστέρηση**

Είναι η απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων του αισθητήρα, όταν η μετρήσιμη φυσική ποσότητα προσεγγίζεται από αντίθετες κατευθύνσεις.

➤ **Σφάλμα μη γραμμικότητας**

Ορίζεται μόνο για αισθητήρες με γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, η οποία στην πράξη δεν είναι τελείως γραμμική. Για να έχει νόημα το σφάλμα αυτό, πρέπει να ορίσουμε την ευθεία γραμμή σε σχέση με την οποία θα το μετρήσουμε. Μια συνήθης επιλογή είναι η ευθεία που προκύπτει την ανάλυση των τιμών των μετρήσεων με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Το σφάλμα μη γραμμικότητας υπολογίζεται ως ποσοστό της μέγιστης τιμής εισόδου.

➤ **Σφάλματα βαθμονόμησης**

Τα σφάλματα βαθμονόμησης οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση του αισθητήρα. Έτσι αν η βαθμονόμηση δεν γίνει αναλυτικά (για κάθε σημείο της συνάρτησης μεταφοράς) αλλά για λίγα μόνο αντιπροσωπευτικά σημεία, προκύπτει ένα συστηματικό σφάλμα. Τα σφάλματα βαθμονόμησης μπορεί επίσης να σχετίζονται με την ανακρίβεια στη γνώση της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας κατά τη βαθμονόμηση ή την λανθασμένη καταγραφή της απόκρισης του αισθητήρα στην αλλαγή αυτής της ποσότητας.

➤ **Συστηματικά σφάλματα**

Τα συστηματικά σφάλματα είναι αποτέλεσμα διάφορων παραγόντων όπως:

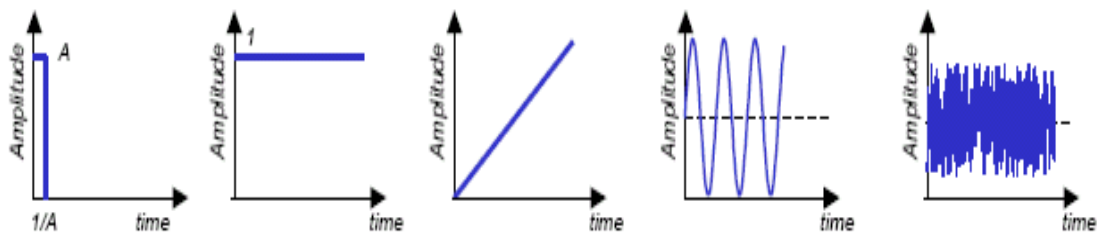
- Μεταβλητές που επηρεάζουν τη λειτουργία του αισθητήρα (π.χ. θερμοκρασία)
- Αλλαγές στη χημική σύνθεση ή μηχανική τάση εξαρτημάτων του αισθητήρα
- Επίδραση της μετρητικής διαδικασίας στη μετρήσιμη φυσική ποσότητα
- Φαινόμενα εξασθένησης του σήματος
- Τα συστηματικά σφάλματα μπορούν να διορθωθούν με τεχνικές αντιστάθμισης όπως η ανάδραση και το φιλτράρισμα.

➤ **Τυχαία σφάλματα**

Τα τυχαία σφάλματα, γνωστά και ως "θόρυβος" είναι ένα σήμα που δε μεταφέρει δεδομένα. Πραγματικά τυχαία σφάλματα όπως ο "λευκός θόρυβος" περιγράφονται από μια γκαουσιανή κατανομή. Μπορεί να οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες ή να σχετίζονται με τη μετρητική διαδικασία και τη μετάδοση του σήματος. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις τους, θα πρέπει ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο να είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας.

Δυναμικά Χαρακτηριστικά:

Η απόκριση ενός αισθητήρα σε ένα μεταβλητό σήμα εισόδου είναι διαφορετική από την απόκριση σε ένα σταθερό σήμα εισόδου. Η απόκριση χαρακτηρίζεται από μια δυναμική συμπεριφορά που δε μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο λόγος για αυτή τη δυναμική συμπεριφορά είναι η παρουσία εξαρτημάτων που συσσωρεύουν ενέργεια όπως μάζες, πυκνωτές, επαγωγικά ή θερμικά στοιχεία κ.α. Τα δυναμικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα προσδιορίζονται εξετάζοντας την απόκριση του σε διάφορες κυματομορφές του σήματος εισόδου. Αυτές μπορεί να είναι κυματομορφές ώθησης, βήματος, γραμμικές, ημιτονοειδείς ή θορύβου.



Σχήμα 2: Κυματομορφές σήματος εισόδου [29]

Σε ένα πραγματικό αισθητήρα η συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά του πάντα αποκλίνουν από τον ιδανικό. Οι αιτίες είναι τόσο τα κατασκευαστικά προβλήματα που προκύπτουν όσο και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία του. Το ηλεκτρονικό κύκλωμα που συνοδεύει έναν αισθητήρα μπορεί επίσης να επιβάλλει περιορισμούς στη λειτουργία του.

4.1.4 Πλεονεκτήματα αισθητήρων

Βελτίωση των τρεχόντων αισθητήρων αναμένεται να οδηγήσει σε καλύτερη απόδοση, μεγαλύτερη αξιοπιστία και μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Επίσης, αναμένεται βελτίωση της ακρίβειας και της ανθεκτικότητας λόγω της μελέτης νέων υλικών. Τέλος, νέοι σχεδιασμοί συνδυασμένοι με την υπάρχουσα τεχνολογία (lab-on-a-chip, συστοιχίες αισθητήρων), θα προκαλέσουν την αύξηση του ενδιαφέροντος και τη διεύρυνση της αγοράς των αισθητήρων.

Τα **πλεονεκτήματα** που προκύπτουν από τη χρήση των μικροαισθητήρων συνοπτικά είναι:

- Μικρότερο μέγεθος, χαρακτηριστικό κρίσιμο σε αρκετές εφαρμογές (εμφυτεύματα).
- Μειωμένο κόστος κατασκευής (εξαρτώμενο από τον όγκο της παραγωγής).
- Ελαττωμένη κατανάλωση ενέργειας, χαρακτηριστικό κρίσιμης σημασίας για εφαρμογές όπου η διάρκεια λειτουργίας περιορίζεται από τη διάρκεια ζωής της ενεργειακής πηγής.
- Μικρότερες ποσότητες ακριβών χημικών αντιδραστηρίων όπως επίσης και σε περιπτώσεις στις οποίες το δείγμα δεν είναι διαθέσιμο σε αρκετά μεγάλες ποσότητες.
- Βελτιωμένη απόδοση.

- Μεγαλύτερη παραγωγή λόγω παράλληλων και ταχύτερων διαδικασιών.
- Ολοκλήρωση και πολυλειτουργικότητα.
- Αυτοματοποιημένη προετοιμασία δείγματος, σύνθεση σε ψηφίδα.
- Ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων ελέγχεται από συστήματα παρακολούθησης.
- Νέες λειτουργίες εξαιτίας νέων φαινομένων που προκύπτουν από τον παράγοντα σμίκρυνσης.
- Αυξημένη ασφάλεια.

4.2 Είδη αισθητήρων

Οι αισθητήρες ανάλογα την λειτουργία την οποία επιτελούν και την φυσική αρχή στην οποία στηρίζεται αυτή η λειτουργία διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [29,30]:

- Θερμικοί Αισθητήρες

Η λειτουργία των θερμικών αισθητήρων βασίζεται στο μετασχηματισμό της θερμικής ενέργειας (ή των αποτελεσμάτων της θερμικής ενέργειας) σε μια αντίστοιχη ηλεκτρική ποσότητα που μπορεί να επεξεργασθεί περαιτέρω. Ένα μη θερμικό σήμα μετατρέπεται σε μια ροή θερμότητας. Η ροή θερμότητας μεταφράζεται σε αλλαγή της θερμοκρασίας και τελικά μετατρέπεται σε ένα ηλεκτρικό σήμα. Οι θερμικοί αισθητήρες ταξινομούνται σε ηλεκτρικούς και μη ηλεκτρικούς ανάλογα με το σήμα εξόδου. Η εφαρμογή τους εστιάζεται κυρίως στη μέτρηση της θερμοκρασίας και έχει αξιοποιηθεί στη βιομηχανία, την ιατρική, την επιστήμη του περιβάλλοντος και σε πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής.

- Αισθητήρες Ακτινοβολίας

Οι αισθητήρες ακτινοβολίας μετατρέπουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι αισθητήρες ακτινοβολίας βοηθούν στην ανίχνευση και την καταγραφή ακτινοβολίας που δε γίνεται αντιληπτή με γυμνό μάτι. Ταξινομούνται συνήθως σε αισθητήρες πυρηνικών σωματιδίων και αισθητήρες ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

- Ηλεκτρικοί Αισθητήρες

Οι ηλεκτρικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν ποσότητες όπως φορτίο, ένταση, τάση, αντίσταση, αγωγιμότητα, χωρητικότητα, επαγωγή, διηλεκτρική σταθερά, πόλωση, συχνότητα. Η μέτρηση ισχύος, ένα σημαντικό μέτρο της συμπεριφοράς πολλών διαδικασιών κατασκευής, συμπεριλαμβάνεται επίσης εδώ.

- Μαγνητικοί αισθητήρες

Ένας μαγνητικός αισθητήρας μετατρέπει τη μεταβολή της έντασης ενός μαγνητικού πεδίου σε ηλεκτρικό σήμα. Εφαρμόζονται άμεσα ως μαγνητόμετρα και στην ανάγνωση δεδομένων (κεφαλές για τις μαγνητικές συσκευές αποθήκευσης δεδομένων) ή έμμεσα σαν μέσο ανίχνευσης μη μαγνητικών σημάτων (π.χ. μέτρηση γωνιακής ορμής ή μέτρηση ταχύτητας) ή ως αισθητήρες εγγύτητας.

- Χημικοί αισθητήρες

Ο χημικός ή βιοχημικός αισθητήρας είναι μια συσκευή, η οποία είναι ικανή να μετατρέψει μία χημική ή βιολογική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Ο σκοπός του είναι η αναγνώριση και η επιλογή μιας αναλυόμενης ουσίας η οποία είναι παρούσα είτε μέσα στην αέρια είτε μέσα στην υγρή φάση πιθανότατα συνδυασμένη με μεγάλη ποικιλία άλλων ουσιών. Οι εφαρμογές της τεχνολογίας του χημικού αισθητήρα καλύπτουν τεράστιο εύρος. Παραδείγματα αποτελούν η μελέτη του εξωτερικού περιβάλλοντος όσον αφορά την ανίχνευση δηλητηριωδών αερίων, η ανάλυση αερίων καυσίμων, κ.α. Μια συγκεκριμένη μορφή, ο βιοαισθητήρας, αποτελεί ένα ξεχωριστό ερευνητικό πεδίο λόγω της σημαντικότητας και του εύρους των εφαρμογών όσον αφορά την ανάλυση των βιοχημικών δειγμάτων.

- Μηχανικοί αισθητήρες:

Οι μηχανικοί αισθητήρες αποτελούν ίσως τη μεγαλύτερη τάξη αισθητήρων εξαιτίας της ευρύτητας των εφαρμογών τους. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μηχανικών μετρήσιμων ποσοτήτων προς εξέταση, εκ των οποίων οι κυριότερες είναι οι εξής: μετατόπιση, ταχύτητα, επιτάχυνση, δύναμη, ροπή στρέψης, τάση, πίεση, ροή, πυκνότητα, συχνότητα, ελαστικότητα,

παραμόρφωση, τραχύτητα. Η εξέλιξη τους υπήρξε ραγδαία λόγω της ήδη υπάρχουσας τεχνολογίας επεξεργασίας ημιαγωγών. Το πυρίτιο είναι το κύριο τρέχον υλικό κατασκευής μικροδομών εξαιτίας της ανθεκτικότητας και των καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Μερικά παραδείγματα μηχανικών αισθητήρων είναι: ταχύμετρα, επιταχυνσιόμετρα, δυναμόμετρα, μετρητές ροής, γυροσκόπια, αισθητήρες τύπου πιεζοαντίστασης, αισθητήρες τύπου χωρητικότητας.

- Αισθητήρες υγρασίας

Περιγράφονται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο γιατί αποτελούν αντικείμενο μελέτης της εργασίας αυτής.

4.3 Αισθητήρες υγρασίας

Οι αισθητήρες υγρασίας χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους **αισθητήρες σχετικής υγρασίας (Relative Humidity, RH)** και τους **αισθητήρες απόλυτης υγρασίας (Absolute humidity, AH)**. Η σχετική υγρασία είναι το ποσοστό της μέγιστης δυνατής ποσότητας υδρατμού του αέρα βάση τη θερμοκρασία την στιγμή της μέτρησης. Η μέτρηση γίνεται επί τοις 100 (%). Η απόλυτη υγρασία είναι το βάρος του περιεχομένου νερού στον αέρα, δηλαδή η πυκνότητα του νερού με μονάδα μέτρησης το gr/m^3 . Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν αισθητήρες σχετικής υγρασίας και παρακάτω αναφέρονται μερικά υλικά από τα οποία μπορούν να κατασκευαστούν [31]:

1. **Κεραμικά υλικά:** Οι αισθητήρες βασίζονται στην υγρή φάση των κεραμικών υλικών και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία και στα ερευνητικά εργαστήρια. Το πιο διαδεδομένο κεραμικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι το οξειδίο του αργιλίου (Al_2O_3) γιατί δεν επηρεάζεται η μέτρηση της σχετικής υγρασίας για θερμοκρασίες από 20°C έως 80°C . Πολύ συχνά χρησιμοποιείται το οξειδίο του τιτανίου (TiO_2) και το οξειδίο του πυριτίου (SiO_2), υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως και στην ηλεκτρονική [31,32]. Αυτοί οι αισθητήρες βασίζονται στην μέτρηση της αλλαγής της διηλεκτρικής σταθεράς των κεραμικών υλικών λόγω της συμπύκνωσης των υδρατμών στην επιφάνειά τους (αισθητήρες χωρητικότητας).

Η ομάδα του Lakhtakia κατασκεύασε έναν αισθητήρα υψηλής υγρασίας που βασικό στοιχείο είναι νανοσωλήνες TiO_2 με ελικοειδή μορφή. Οι νανοσωλήνες ήταν πανομοιότυποι και τοποθετούνταν παράλληλα σε ένα υπόστρωμα. Λόγω της ελικοειδούς μορφής του υμενίου υπάρχουν περιοχές σε αυτό οι οποίες είναι κενές και το νερό μπορεί να προσροφηθεί σε αυτές αλλάζοντας το δείκτη διάθλασης και μετατοπίζοντας το σήμα ανάκλασης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Ο αισθητήρας αυτός είχε εξαιρετική αναστρεψιμότητα και ευαισθησία για ποσοστά υγρασίας από 40% έως 100% και λόγω του ότι το υλικό από το οποίο αποτελούνταν ήταν χημικώς αδρανές στους υδρατμούς είχε εξαιρετική επαναληψιμότητα. Ο χρόνος προσρόφησης του αισθητήρα που μετρήθηκε ήταν πολύ χαμηλός της τάξης των 140msec [33].

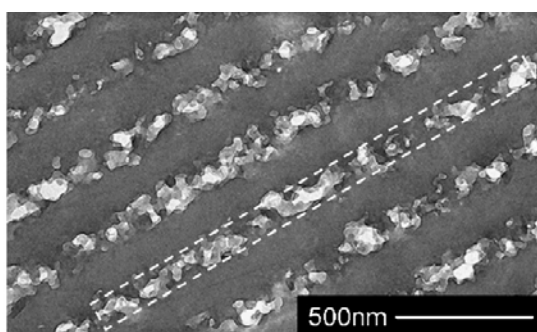
2. Ημιαγώγιμα υλικά: Αισθητήρες που βασίζονται σε λεπτά φιλμ οξειδίου του κασσίτερου (SnO_2) περίπου 60-90nm και μπορούν να κατασκευαστούν με τη μέθοδο sol-gel. Το SnO_2 χρησιμοποιείται ευρέως και για την ανίχνευση βλαβερών αερίων πέραν της ανίχνευσης υδρατμών. Αισθητήρες υγρασίας έχουν κατασκευαστεί από οξειδία περοβσκίτη με τη μέθοδο bulk sintering με ανάμειξη δυο ή περισσότερων οξειδίων μετάλλου ή ανθρακικά οξειδία [31,34]. Τα οξειδία περοβσκίτη παρουσιάζουν ευαισθησία στην υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου. Ένα ακόμη υλικό που χρησιμοποιείται είναι το οξείδιο του ινδίου (In_2O_3) το οποίο αν και ανταποκρίνεται σε υγρασία μικρότερη από 25% είναι ακόμη υπό μελέτη και χρειάζεται βελτίωση [35-38]. Αυτοί οι αισθητήρες βασίζονται στην μέτρηση της αλλαγής της αγωγιμότητας των ημιαγώγιμων υλικών λόγω της απορρόφησης του νερού στην επιφάνειά τους (αισθητήρες αντίστασης).

3. Πολυμερή: Αισθητήρες από πολυμερή, όπου επαναλαμβάνεται μια συγκεκριμένη δομή. Οι περισσότεροι πολυμερικοί αισθητήρες υγρασίας αποτελούνται από πορώδη υμένα πολυμερών πολύ μικρού πάχους, μερικές φυσικές ιδιότητες των οποίων αλλάζουν όταν απορροφούν το νερό. Χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: τους αισθητήρες αντίστασης (resistive type) οι οποίοι όταν μεταβάλλεται η υγρασία αλλάζει η αγωγιμότητα τους και τους αισθητήρες χωρητικότητας (capacitive type) στους οποίους αλλάζει η διηλεκτρική σταθερά με τη μεταβολή της υγρασίας. Στους αισθητήρες

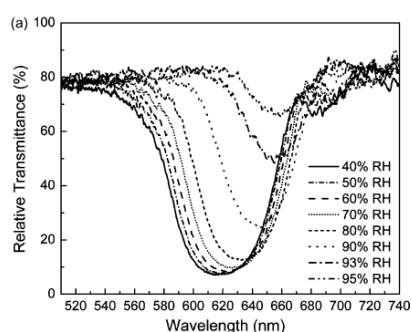
αντίστασης υπάγονται οι πολυηλεκτρολύτες και τα συζευγμένα πολυμερή. Στους αισθητήρες χωρητικότητας ανήκουν υδρόφοβα πολυμερή όπως ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), πολυϊμίδια κ.α. [31].

4.4 Πολυμερικοί αισθητήρες υγρασίας.

Όπως αναφέρθηκε οι πολυμερικοί αισθητήρες είναι αισθητήρες που αποτελούνται από πολυμερή και βασίζονται στη δομή του φωτονικού κρυστάλλου. Ο Shi και η ομάδα του ανέπτυξαν αισθητήρα υγρασίας που βασίζεται στη δομή φωτονικού κρυστάλλου ο οποίος κατασκευάστηκε από νανοπορώδη πολυμερή. Ο φωτονικός κρύσταλλος κατασκευάστηκε με μία τεχνική έκθεσης που ονομάζεται ολογραφική συμβολή σε ένα προπολυμερές με ένα φωτοευαίσθητοποιητή το οποίο ήταν διάσπαρτο σε ένα σύστημα υγρών κρυστάλλων. Μετά την έκθεση δημιουργήθηκαν στρώματα του πολυμερούς με νανοπόρους ενναλλάξ με στρώματα χωρίς νανοπόρους. Η υγρασία που εισερχόταν στους νανοπόρους άλλαζε το δείκτη διάθλασης της πορώδους περιοχής καθώς και το πάχος της λόγω της πρόσφησης του νερού και επομένως, το σήμα ανάκλασης του φωτονικού κρυστάλλου μετατοπίζονταν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Για ένα PC με 30% πορώδους υφής υμένα πάχους 220nm, για αλλαγή της σχετικής υγρασίας από 40%RH σε 95%RH στους 34°C παρατηρήθηκε μετατόπιση του σήματος ανάκλασης του φωτός κατά 43nm [39].



α)

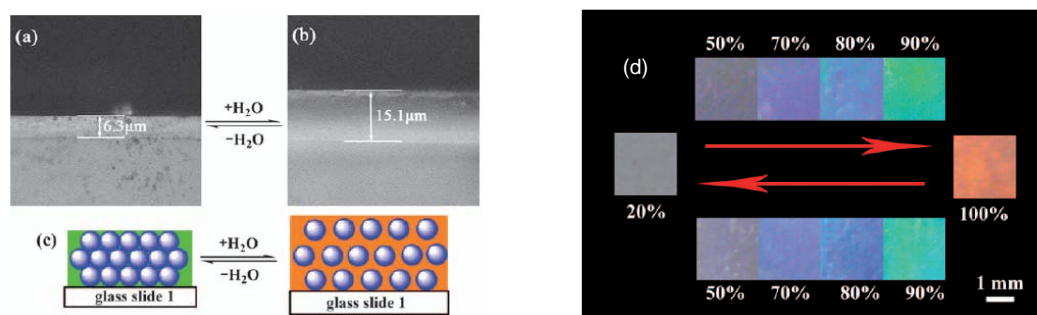


β)

Εικόνα 12: α) Εικόνα TEM του μονοδιάστατου φωτονικού κρυστάλλου από νανοπορώδη πολυμερή και β) το φάσμα διαπερατότητας του φωτονικού κρυστάλλου για διάφορες σχετικές υγρασίες [39].

Ένα άλλο είδος αισθητήρα υγρασίας είναι αυτό του χρωματικού αισθητήρα που βασίζεται στη διάθλαση μιας φωτεινής δέσμης που δημιουργείται π.χ. από μια οπτική ίνα ή από ένα πολυμερικό υμένιο που έρχεται σε επαφή με το αέριο ή το υγρό-διαλύτη. Η μεταβολή στη διαθλώμενη δέσμη μπορεί να περιέχει αλλαγές στη φωτεινή ένταση, φασματικές μετατοπίσεις ή και τα δυο. Αυτές οι μεταβολές καταγράφονται εύκολα από ένα φασματόμετρο και οφείλονται στην αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το αέριο ή το υγρό.

Το 2008 ο E. Tian και η ομάδα του κατασκεύασαν πολυμερικό φωτονικό κρύσταλλο από συμπολυμερές πολυ(στυρενίου-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-ακρυλικού οξέος) (latex) το οποίο διαμορφώνονταν σε σφαίρες διαμέτρου 150nm. Οι σφαίρες αυτές στη συνέχεια τοποθετούνταν σε γυαλί από διάλυμα όπου και κάλυπταν την επιφάνεια κατά στρώματα. Τα κενά μεταξύ των σφαιρών καλύπτονταν με διάλυμα ακρυλαμιδίου το οποίο φωτοπολυμεριζόταν δημιουργώντας κατά αυτό τον τρόπο ένα υδροπήκτωμα (hydrogel). Το υδροπήκτωμα αυτό χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήρας υγρασίας ο οποίος άλλαζε χρώμα από διάφανο σε μοβ, μπλε, πράσινο και κόκκινο στην περιοχή του ορατού φάσματος λόγω της απορρόφησης υγρασίας, και επομένως της διόγκωσης και αλλαγής της διαμέτρου των σφαιρών, από το υδρόφιλο κέλυφος των σφαιρών latex. Η απόκριση του χρώματος ήταν σταθερή στη διάρκεια όλων των επαναλαμβανόμενων πειραμάτων υγρασίας που έγιναν [40].



Εικόνα 13: Τυπικές εικόνες μικροσκοπίου από την κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου με σφαίρες latex a) σε ξηρή κατάσταση b) σε υγρή μορφή (μετά από εμβάπτιση σε νερό) c) σχηματική απεικόνιση της αλλαγής της περιοδικής δομής του φωτονικού κρυστάλλου πριν και μετά την εμβάπτιση σε νερό d) φωτογραφίες που δείχνουν τα χρώματα που παρουσιάζει ο φωτονικός κρύσταλλος για υγρασίες 20%, 50%, 70%, 80%, 90% και 100% [40].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

5.1 Λιθογραφία

5.1.1 Περιστροφικός επιστρωτής

Η δημιουργία των πολυμερικών υμενίων γίνεται με περιστροφική επίστρωση του πολυμερικού διαλύματος σε δισκίο πυριτίου ή σε γυαλί μικροσκοπίου.

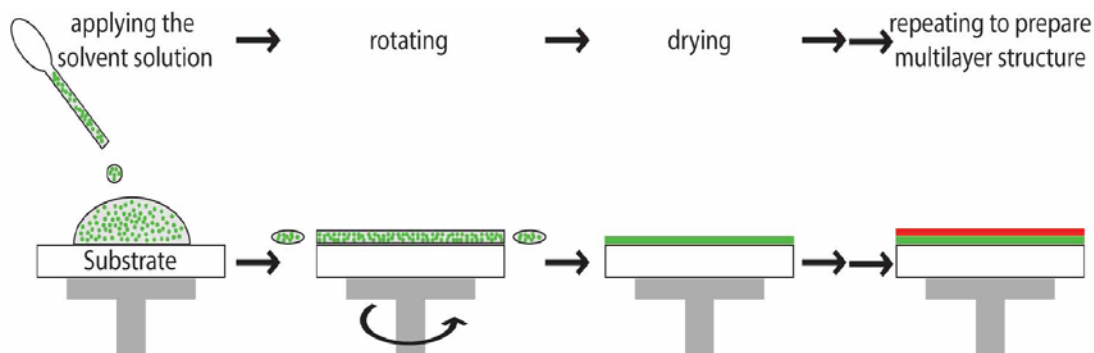
Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η δημιουργία ενός υμενίου χωρίς ατέλειες και ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια του δισκίου. Πριν από κάθε επίστρωση το δισκίο τοποθετείται πάνω στην κεφαλή του περιστροφέα όπου συγκρατείται με κενό και ρυθμίζονται οι στροφές (500-5000rpm) και ο χρόνος περιστροφής του δείγματος (10-120sec). Προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα πολυμερούς, συνήθως τέτοια ώστε να καλύπτει τα 2/3 της επιφάνειας, στο δείγμα με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθούν τυχόν φυσαλίδες οι οποίες επηρεάζουν την ομοιομορφία του υμενίου. Με την περιστροφή το πολυμερές κατανέμεται πάνω στο δισκίο και με το πέρασ του χρόνου δημιουργείται υμένιο με το επιθυμητό πάχος. Στη συνέχεια το δισκίο τοποθετείται σε θερμική πλάκα με σκοπό την εξάτμιση του εναπομένοντος διαλύτη και την ομογενοποίηση του πάχους του υμενίου.

Το πάχος του λεπτού υμενίου καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος, τη συγκέντρωση του διαλύματος και το μοριακό βάρος (εσωτερικό ιξώδες) και υπολογίζεται από την εμπειρική εξίσωση:

$$T = \frac{\kappa c^{\beta} \eta^{\gamma}}{\omega^{\alpha}}$$

Το κ είναι μία σταθερά βαθμονόμησης, C συγκέντρωση πολυμερούς σε gr ανά 100 ml διαλύματος, η το εσωτερικό ιξώδες και ω στροφές ανά λεπτό (rpm). Μόλις προσδιοριστούν οι εκθέτες β , γ , α , η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του πάχους του υμενίου από διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, διαφορετικά μοριακά βάρη πολυμερούς και

διάφορες ταχύτητες επιστρώσεων για ένα προκαθορισμένο σύστημα πολυμερούς/διαλύτη [27].



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας επίστρωσης [41].

5.1.2 Θερμαινόμενες πλάκες (hot plates)

Μετά την επίστρωση ακολουθεί η θέρμανση του υμενίου με σκοπό την απομάκρυνση του εναπομείναντος διαλύτη. Η θέρμανση γίνεται σε θερμαινόμενες πλάκες αλουμινίου με ένα ρυθμιστή θερμοκρασίας ακρίβειας της τάξης του $\pm 1^\circ\text{C}$. Η θερμοκρασία θέρμανσης μετά την επίστρωση ρυθμίζεται κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη. Οι θερμαινόμενες πλάκες είναι απαραίτητες και για την θέρμανση των φωτοπολυμερικών υλικών χημικής ενίσχυσης μετά την έκθεσή τους. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία θέρμανσης επιλέγεται κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του πολυμερούς.

5.1.3 Έκθεση με λάμπα UV

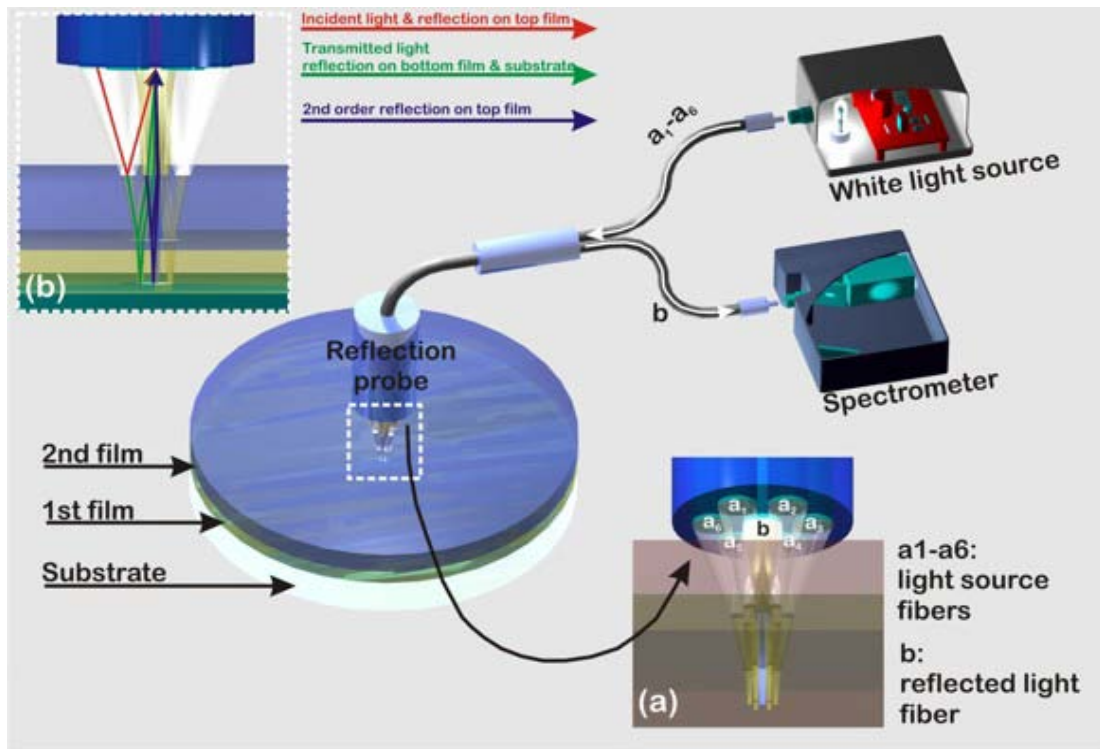
Για την έκθεση του πολυμερικού υμενίου στο βαθύ υπεριώδες χρησιμοποιήθηκε λυχνία εκκένωσης Oriel Hg-Xe ισχύος 500 W με ευρύ φάσμα ακτινοβολίας κυρίως γύρω από τα 254 nm. Η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη λυχνία έγινε με τη συσκευή ακτινομετρίας International Light 1700.

5.2 Χαρακτηρισμός φωτονικού κρυστάλλου

5.2.1 Μέτρηση πάχους με φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός, White light reflectance spectroscopy (WLRS)

Οπτική μεθοδολογία χαμηλού κόστους κατάλληλη για μετρήσεις δυναμικών και στατικών φαινομένων που γίνονται σε πραγματικό χρόνο όπως είναι η διόγκωση, η μέτρηση ρυθμού υμενίων εμφάνισης και η μέτρηση του πάχους του υμενίων αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε παχιά ή λεπτά, ημιδιαφανή ή διαφανή υμένια. Το δείγμα τοποθετείται σε μια επίπεδη επιφάνεια και η όλη διάταξη αποτελείται από ένα reflection probe, ένα φασματόμετρο, τη πηγή φωτός τα τροφοδοτικά, και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την επεξεργασία δεδομένων.

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το λευκό φως καθοδηγείται μέσω οπτικής ίνας στο υπό μέτρηση πολυμερικό υμένιο. Η ακτινοβολία που εκπέμπει η πηγή προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του υμενίου. Το φως ανακλάται μερικώς σε κάθε στρώμα που έχει διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Αρχικά συναντά τα στρώματα του πολυμερούς μέσα στα οποία διαθλάται μέχρις ότου συναντήσει το υπόστρωμα που είναι είτε πυρίτιο είτε γυαλί μικροσκοπίου όπου έχουμε πλήρη ανάκλαση. Αυτή η αλληλεπίδραση του φωτός με το δείγμα παράγει ένα σήμα ανάκλασης το οποίο καταγράφεται και συλλέγεται από ένα φασματόμετρο. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ένα τυπικό σχήμα της διάταξης της μεθόδου [42].



Εικόνα 14: Τυπική διάταξη της μεθόδου WLRs, α) Διαμόρφωση των οπτικών ινών, β) Η διαδρομή που ακολουθεί το φως όταν πέφτει πάνω στο δείγμα κ ανακλάται [42].

Η συνολική ενέργεια της ακτινοβολίας για κάθε μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση:

$$E=A+B \cos \left(\frac{4\pi n_1}{\lambda} d_1 \right) + C \cos \left(\frac{4\pi n_2}{\lambda} d_2 \right) + D \cos \left(\frac{4\pi (n_2 d_2 + n_1 d_1)}{\lambda} \right)$$

Όπου: $A= r_{01}^2 + r_{12}^2 (1-r_{01}^2)^2 + r_{23}^2 (1-r_{01}^2)^2 (1-r_{12}^2)^2$

$$B= 2r_{01} r_{12} (1-r_{01}^2)^2$$

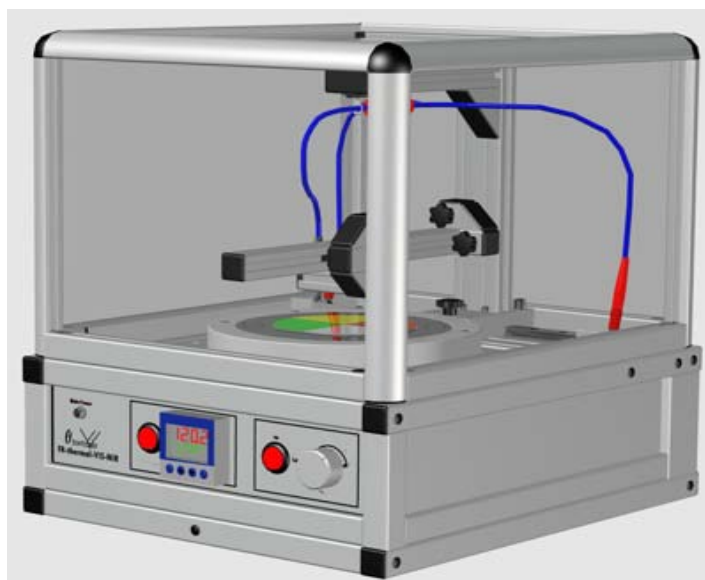
$$C= 2r_{12} r_{23} (1-r_{01}^2) (1-r_{12}^2)^2$$

$$D= 2r_{01} r_{23} (1-r_{01}^2) (1-r_{12}^2)^2$$

Με r_{01}, r_{12}, r_{23} συμβολίζονται οι σχετικοί δείκτες διάθλασης μεταξύ των στρωμάτων που έρχονται σε επαφή, το 0 αντιστοιχεί στον αέρα πάνω από το δείγμα, 1 είναι το Α πολυμερές, 2 το Β πολυμερές και 3 το υπόστρωμα του δείγματος (πυρίτιο ή γυαλί μικροσκοπίου), λ το μήκος κύματος. Πρόκειται για ημιτονοειδή συνάρτηση και οι τιμές του συνημιτόνου δίνουν τα μέγιστα και τα ελάχιστα που απαιτούνται για την ακρίβεια της μέτρησης. Η παραπάνω σχέση υπολογίζεται για δυο υμένα [42].

Η αλλαγή στο πάχος ενός υμενίου μπορεί να μετρηθεί έμμεσα με την οπτική συμβολομετρία ευρέος φάσματος. Στηρίζεται δηλαδή στη μεταβολή του φάσματος ανάκλασης ενός λεπτού υμενίου εξαιτίας κάποιας αλλαγής στο πάχος ή στον δείκτη διάθλασης. Πρόκειται για μια εύκολη και γρήγορη μέθοδο η οποία δεν προκαλεί καταστροφή του δείγματος.

Συγκεκριμένα πρόκειται για μια μέθοδο ανάλυσης που υπολογίζει το πάχος του υμενίου συναρτήσει του χρόνου στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους φάσματος. Το φάσμα προκύπτει από τη συμβολή του ανακλώμενου φωτός από την επιφάνεια του υμενίου.



Εικόνα 15: Όργανο για την μέτρηση του πάχους [42].

5.2.2 Μέθοδος Μέτρησης Διόγκωσης

Η μέτρηση της διόγκωσης των υμενίων είναι μια δυναμική μέτρηση της οποίας η αρχή λειτουργίας στηρίζεται και αυτή στην φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός. Με την τεχνική αυτή παρακολουθείται η μεταβολή του πάχους του υμενίου εξαιτίας της διόγκωσης που υφίσταται όταν αυτό εκτίθεται σε υγρασία. Η μεταβολή του πάχους προκαλεί μετατόπιση του φάσματος και η ανίχνευση γίνεται σε πραγματικό χρόνο.

Πιο συγκεκριμένα μια διπλή οπτική ίνα συνδέεται με λάμπα εκπομπής φωτός και ύστερα διαιρείται σε δυο δέσμες φωτός. Η μια δέσμη καταλήγει απευθείας

σε ένα φασματόμετρο δυο καναλιών, στο κανάλι αναφοράς (slave channel) εν ώ η άλλη δέσμη το ένα μέρος προσπίπτει κάθετα στο υπό μελέτη πολυμερικό υμένιο και το άλλο μέρος ανακλάται και μέσω της οπτικής ίνας οδηγείται στο κανάλι μέτρησης (master channel) του φασματόμετρου.

Το φασματόμετρο συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και μέσω του προγράμματος Labview είναι δυνατόν να καταχωρηθούν το φάσμα αναφοράς και το πειραματικό φάσμα. Το πρόγραμμα αυτό υπολογίζει για κάθε μήκος κύματος την ενέργεια με την οποία ανακλώνται οι δέσμες στον ανιχνευτή. Μέσω του αλγορίθμου συγκρίνονται οι πειραματικές τιμές με τις θεωρητικές μέχρι τα δύο φάσματα ταυτιστούν. Θεωρούμε ότι η ένταση της πηγής για κάθε μήκος κύματος είναι γνωστή από το φάσμα αναφοράς, ο δείκτης διάθλασης δεν μεταβάλλεται παρά την ρόφηση της υγρασίας και το μόνο που μένει να υπολογιστεί είναι το πάχος του υμενίου. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται η μεταβολή του πάχους συναρτήσει του χρόνου με τη βοήθεια του συγκεκριμένου αλγορίθμου.

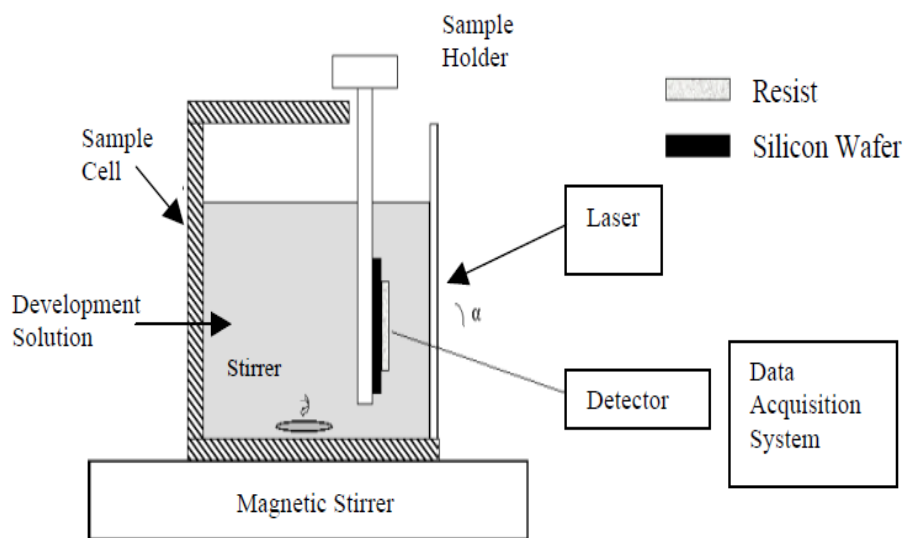
Όλη η ακρίβεια της μεθόδου στηρίζεται στον αριθμό των κορυφών του φάσματος που καταγράφεται. Το πάχος του υμενίου που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο όπως και σημαντικό ρόλο παίζει το υπόστρωμα (πυρίτιο, οξειδίο του πυριτίου, γυαλί μικροσκοπίου) το οποίο συμβάλει στο να μετράσει οπτική διαδρομή και να δώσει περισσότερες κορυφές στο φάσμα στην περιοχή του μήκους κύματος που θέλουμε.

Κατά την διάρκεια όλων των πειραμάτων της διόγκωσης η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή στους 30°C. Η πειραματική διάταξη της συμβολομετρίας αποτελείται :

- Από έναν θάλαμο μέσα στον οποίο υπάρχουν δοχεία με τους διαλύτες (bubblers), τους ρυθμιστές ροής μάζας αερίων (Mass flow controllers) και έναν μικρότερο θάλαμο μέσα στον οποίο γίνεται η ανάμειξη του αζώτου με την πτητική ένωση. Το μίγμα κορεσμένων ατμών του διαλύτη και του αζώτου αναμιγνύεται σε διάφορες αναλογίες ανάλογα την συγκέντρωση την οποία επιθυμούμε και καταλήγει στον θάλαμο που βρίσκεται το υπό μελέτη δείγμα.

- Το δείγμα τοποθετείται σε μεταλλική πλάκα και καλύπτεται από έναν πλαστικό θάλαμο ο οποίος στο πάνω μέρος του έχει εσοχές για τις οπτικές ίνες. Καλύπτοντας το δείγμα διατηρείται σταθερή η υγρασία και η πίεση. Το άζωτο και η υγρασία εισχωρούν στο δείγμα μέσω μιας άλλης εσοχής που βρίσκεται πάνω στον πλαστικό θάλαμο.
- Οι οπτικές ίνες συνδέονται με ένα φασματόμετρο το οποίο βρίσκεται εκτός θαλάμου, τη λάμπα ορατού-εγγύς υπερύθρου και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

5.2.3 Μέτρηση ρυθμού εμφάνισης, Dissolution rate monitor (DRM)



Εικόνα 16: Διάταξη DRM [23]

Το DRM είναι μία ιδιοκατασκευή η οποία χρησιμεύει στην παρακολούθηση της εμφάνισης των πολυμερικών υμενίων, η αρχή λειτουργίας της οποίας στηρίζεται στη συμβολή φωτός [43,44]. Το πολυμερικό υμένιο πάνω στο δισκίο πυριτίου, εμβαπτίζεται σε γυάλινο δοχείο το οποίο περιέχει τον εμφανιστή. Η δέσμη (laser He-Ne) προσπίπτει στο πολυμερικό υμένιο υπό γωνία $\sim 5^\circ$. Μέρος της δέσμης ανακλάται από την επιφάνεια του υμενίου. Η υπόλοιπη δέσμη διαθλάται καθώς εισχωρεί στο υμένιο, ανακλάται στην μεσεπιφάνεια του υμενίου με το δισκίο πυριτίου και εξέρχεται από το υμένιο.

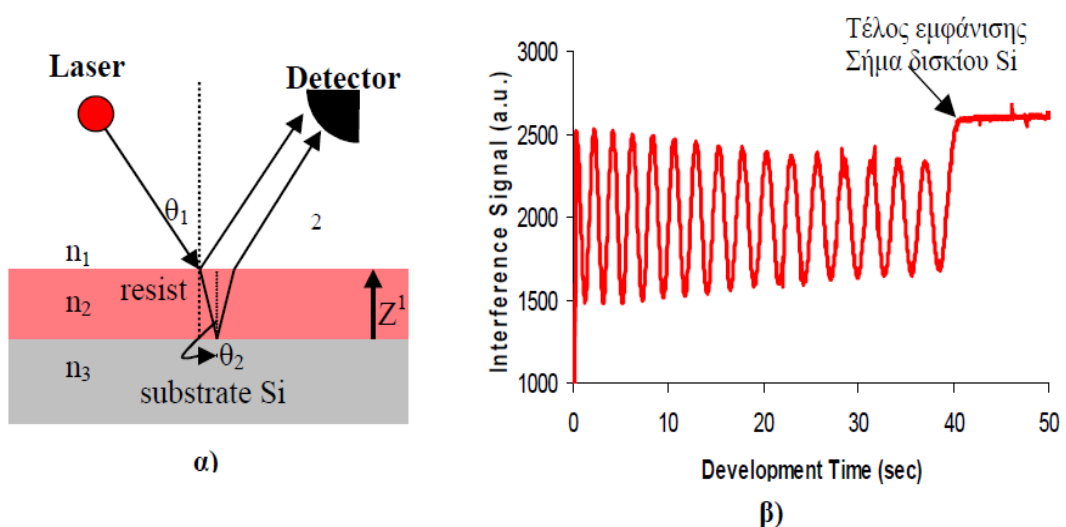
Οι δύο δέσμες του φωτός ανιχνεύονται από μία οπτική ίνα και η έντασή τους αναλύεται στον ανιχνευτή, οπότε προκύπτει στην έξοδο ένα σήμα συμβολής

από περιοδικές ταλαντώσεις. Οι κορυφές και οι κοιλίες του σήματος αντιστοιχούν στους κόμβους ενισχυτικής και καταστροφικής συμβολής, που οφείλονται στη μεταβολή του πάχους του υλικού κατά την εμφάνισή του το οποίο αλλάζει την διαφορά φάσης των δύο κυμάτων. Το πάχος του υμενίου (d) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

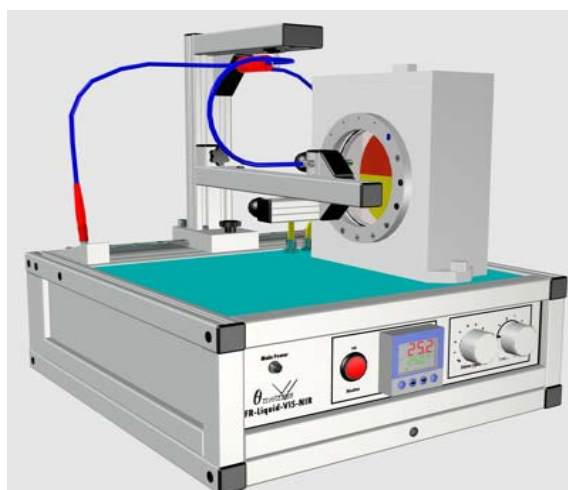
$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}}$$

Όπου λ το μήκος κύματος του λέιζερ (650nm), n ο δείκτης διάθλασης του πολυμερικού υμενίου και α η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης στο υμένιο. Κάθε κροσσός αντιστοιχεί σε πάχος υμενίου περίπου 2,17 μ m (για δείκτη διάθλασης 1,5). Η εμφάνιση του υμενίου τελειώνει όταν το σήμα συμβολής φτάσει σε ένα υπερυψωμένο πλατό, χαρακτηριστικό του σήματος που δίνει το καθαρό δισκίο πυριτίου.

Το DRM είναι ένα πολύ χρήσιμο όργανο για την παρακολούθηση της εμφάνισης του υμενίου, π.χ. αν αυτή γίνεται ομαλά ή αν γίνεται βίαια, αν ο ρυθμός παραμένει ο ίδιος καθ' όλη την διάρκεια της εμφάνισης ή όχι (αν δηλαδή οι κροσσοί εμφανίζονται σε ίδια χρονικά διαστήματα), αν υπάρχουν υπολείμματα του υμενίου (αν το τελικό σήμα δεν φτάσει στο υπερυψωμένο σήμα που δίνει το δισκίο πυριτίου), αν υπάρχει διόγκωση του π.χ. ανέκθετου υμενίου για θετικού τόνου υλικό (όταν το σήμα δεν είναι σταθερό), κ.α. Ο ανιχνευτής είναι, εφοδιασμένος με κατάλληλο φίλτρο ώστε να ελαχιστοποιείται η επίδραση του περιβάλλοντος φωτός.



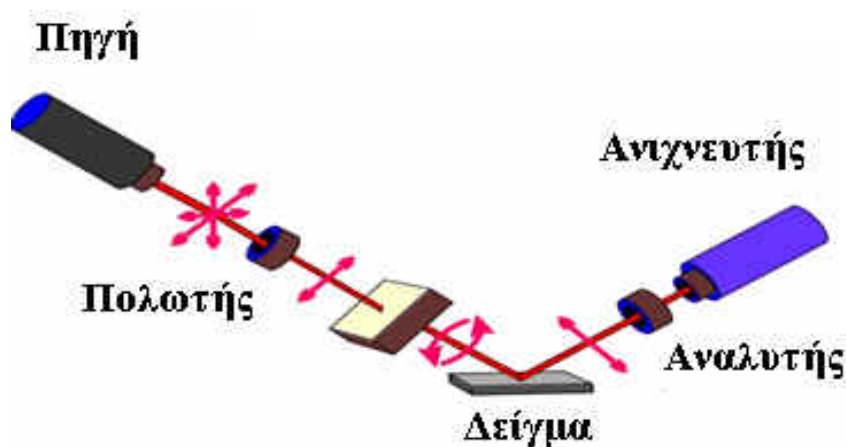
Εικόνα 17 : α) Αρχή λειτουργίας και β) Το σήμα συμβολής του DRM. [23]



Εικόνα 18: Πειραματική διάταξη DRM [42].

5.2.4 Ελλειφομετρία

Η ελλειφομετρία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον οπτικό χαρακτηρισμό και συγκεκριμένα για την εύρεση του δείκτη διάθλασης των πολυμερικών υμενίων. Το ελλειψόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το L116B Gaertner Scientific το οποίο διαθέτει πηγή Laser He-Ne στα 632 nm. Η μέθοδος στηρίζεται στην αλλαγή της πόλωσης του φωτός μετά την ανάκλαση του από την επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνική αυτής είναι ο μη καταστρεπτικός χαρακτήρας και ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύ μικρά ή και μεγάλα δείγματα.

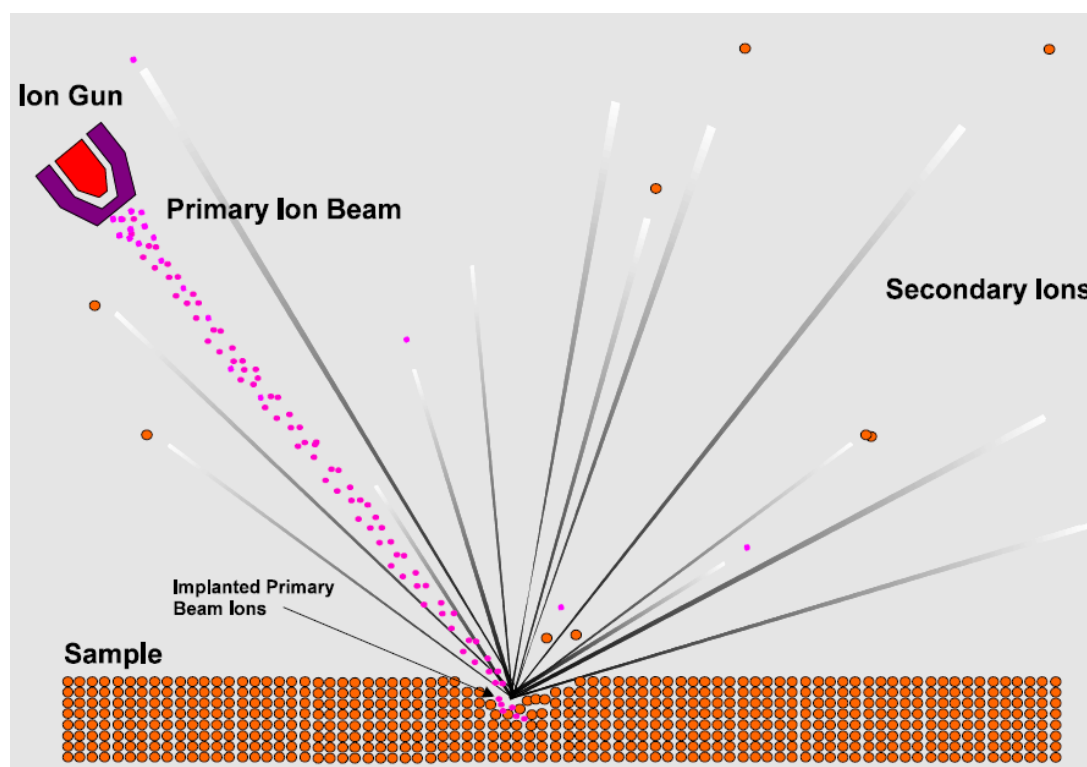


Εικόνα 19 : Τυπικό διάγραμμα ελλειψόμετρου [45].

Η τεχνική αυτή εμφανίζει υψηλή ευαισθησία σε μικρές αλλαγές πάχους και δείκτη διάθλασης και σε αντίθεση με άλλες τεχνικές ανάκλασης δεν απαιτεί μετρήσεις αναφοράς. Είναι μια επαναλήψιμη και ακριβής μέθοδος τεχνικής ανάκλασης.

5.3 Φασματοσκοπία μάζας δευτερογενών ιόντων, Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε στερεά υλικά όπως ημιαγωγούς και λεπτά υμένια. Παρατηρείται εκτόξευση σωματιδίων από μια περιοχή του δείγματος όταν αυτή βομβαρδίζεται από ιόντα με υψηλές ενέργειες [46], όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 20 : Απεικόνιση του βομβαρδισμού ενός δείγματος από ιόντα [47].

Με την τεχνική αυτή γίνεται ανάλυση της μάζας των ιόντων και επιτρέπεται η ανίχνευση της χημικής σύστασης και της συγκέντρωσης του υλικού που υπάρχει στο δείγμα.

Μια βασική διάταξη SIMS πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά :

- Τα ιόντα που χρησιμοποιούνται και φέρουν υψηλές ενέργειες είναι συνήθως O_2^- , Cs^+ , Ar^+ .
- Το δείγμα-στόχος πρέπει να είναι στερεό και σταθερό μέσα σε κενό.
- Μια μέθοδο συλλογής
- των σωματιδίων που εκτοξεύονται κατά τον βομβαρδισμό.
- Ένας αναλυτής μάζας για να απομονώσει τα ιόντα που μας ενδιαφέρουν.
- Ένα σύστημα ανίχνευσης για την καταγραφή του σήματος του δευτερογενούς ιόντος.

Η φασματοσκοπία SIMS παρουσιάζει ένα μεγάλο πλεονέκτημα, είναι η πιο ευαίσθητη φασματοσκοπία για την ανάλυση χημικής σύστασης επιφανειών. Επιπλέον, δίνει στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας με βάθος πληροφορίας περίπου 10\AA και μπορεί να ανιχνεύσει το υδρογόνο. Πρόκειται για μια καταστροφική μέθοδο αφού η χημική σύσταση της επιφάνειας αλλοιώνεται λόγω μερικής εμφύτευσης των ιόντων στο δείγμα [46].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

6.1 Πολυμερή

Κατά τη διάρκεια της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πολυμερή:

- **ΡΗΕΜΑ: Πολυ(μεθακρυλικος υδροξυαιθυλεστερας)**

- Χημικός τύπος:

- Μοριακός τύπος : (C₆H₁₀O₃)_n
 - Μοριακό βάρος : 300K
 - Δείκτης διάθλασης (n) =1.51 nm

Είναι ένα υδρόφιλο πολυμερές και αποτελεί τη βάση των περισσότερων φακών επαφής.

- **ΡΜΜΑ: Πολυ(μεθακρυλικος μεθυλεστερας)**

- Χημικός τύπος:

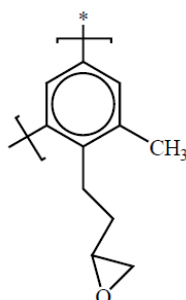
- Μοριακός τύπος : (-CH₂-C(CH₃)-(CO₂CH₃)-)_n
 - Μοριακό βάρος : 996 K
 - Δείκτης διάθλασης (n) =1.49 nm

Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία και για αυτό το λόγο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα επιχρίσματα εξωτερικής χρήσεως (μπετονοχρώματα), υαλοπίνακες ασφαλείας κ.α. [48].

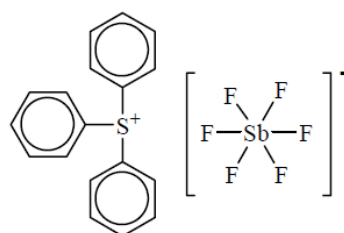
Τα δύο αυτά πολυμερή προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν.

- **EPR: φωτοευαίσθητο εποξειδικό πολυμερές νεολάκας**

- Χημικός τύπος:



Εποξειδική νεολάκα



TPS-SbF₆
φωτοπαραγωγός οξέος

- Δείκτης διάθλασης (n) = 1.59 nm
- Ύστερα από κλασματοποίηση της εποξειδικής νεολάκας παρασκευάστηκαν 3 διαφορετικά κλάσματα: χαμηλού, μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους. Στα πειράματα της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα του μεσαίου μοριακού βάρους.

Πρόκειται για ένα εποξειδικό πολυμερές, το οποίο είναι φωτοευαίσθητο υλικό χημικής ενίσχυσης αρνητικού τόνου και έχει παρασκευαστεί στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά [49] :

- Εποξειδική νεολάκα.
- Φωτοπαραγωγό οξέος, (Photo Acid Generator, PAG) τριφαινυλοσουλφονικό άλας του αντιμονίου (triphenylsulfonium antimonite, TPS-antimonate) με συγκέντρωση 1% w/w ως προς το βάρος του πολυμερούς το οποίο κάνει το EPR φωτοευαίσθητο υλικό.

Για την αύξηση του δείκτη διάθλασης το οποίο μας επιτρέπει κορυφές ανάκλασης υψηλής έντασης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα οξειδίου του τιτανίου το οποίο παρασκευάστηκε στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας στο «ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος». Πρόκειται για διάλυμα Titania (iv) isopropoxide σε ακετυλακετόνη (acetyl acetone) σε αναλογία 1:2 αντίστοιχα [50,51]. Η αναλογία διαλύματος EPR και οξειδίου του τιτανίου ήταν 5:1 αντίστοιχα. Παρακάτω φαίνεται η διαφορά στο δείκτη διάθλασης του EPR.

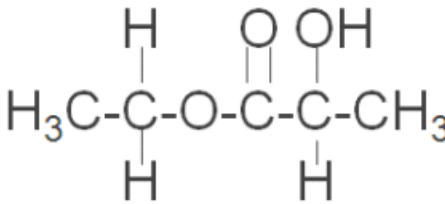
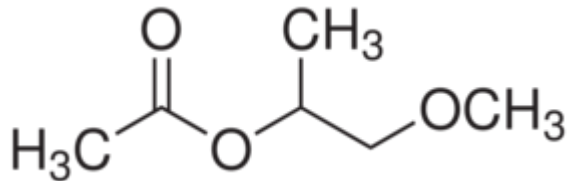
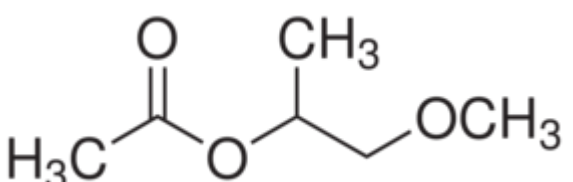
Πίνακας 2: Παρουσίαση δεικτών διάθλασης με και χωρίς το διάλυμα του οξειδίου του τιτανίου.

Διάλυμα	Δείκτης διάθλασης (nm)
EPR	1.59
EPR-Titania	1.64

6.2 Διαλύτες

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων οι οποίοι προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich.

Πίνακας 3: Οι διαλύτες των πολυμερών.

Πολυμερές	Διαλύτης
ΡΗΕΜΑ	Γαλακτικός Αιθυλεστέρας, (Ethyl Lactate) 
ΡΜΜΑ	Οξικός εστέρας της 1-μεθοξυ προπανόλης-2 (Propylene Glycol Methyl Acetate, PGMEA) 
ΕΡΡ	Οξικός εστέρας της 1-μεθοξυ προπανόλης-2 (Propylene Glycol Methyl Acetate, PGMEA) 

6.3 Συγκεντρώσεις διαλυμάτων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν διαφορετικά πάχη υμενίων. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται συγκεντρωτικά τα πάχη των υμενίων που μελετήθηκαν καθώς οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων και η ταχύτητα του περιστροφικού επιστρωτή για την δημιουργία των υμενίων. Τα πάχη των υμενίων μετρήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ανάκλασης λευκού φωτός.

Πίνακας 4: Διακυμάνσεις του πάχους ανάλογα της συγκέντρωσης των διαλυμάτων για το PHEMA, το EPR και το PMMA

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	Συγκέντρωση διαλύματος (% w/w)	Στροφές περιστροφικού επιστρωτή (rpm)	Πάχος υμενίου (nm)
PHEMA	3	2400	90
	5	1500	130
	5	1200	140
EPR	3	5200	40
	3	5000	50
	3	3800	70
	5	4000	80
	5	2500	100
PMMA	3	3500	100

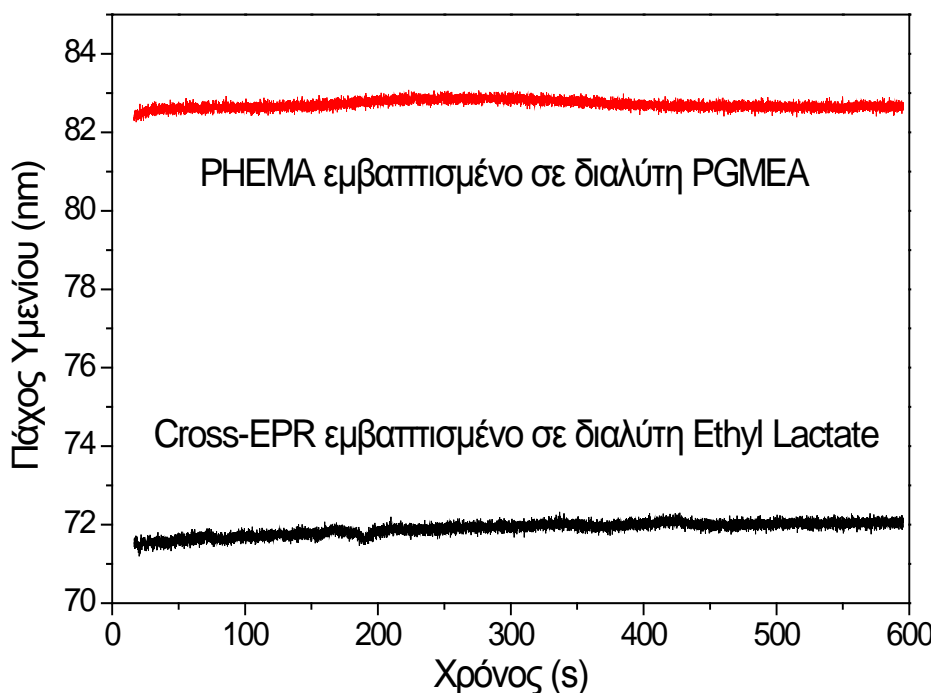
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΦΩΤΟΝΙΚΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ

7.1 Επίδραση διαλυτών

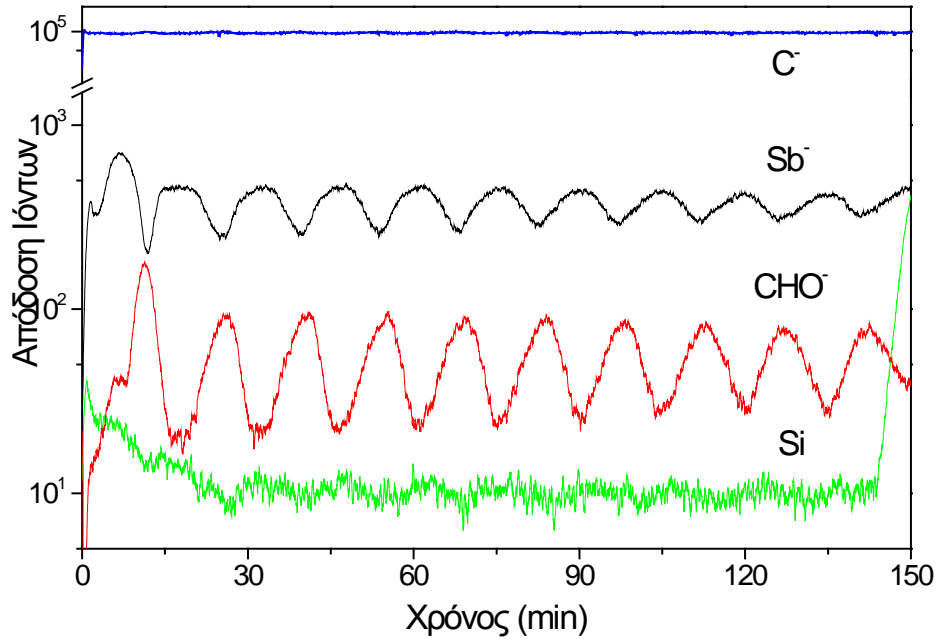
Πριν την κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου μελετήθηκε η επίδραση που έχει κάθε υμένιο πολυμερούς ως προς το άλ λ.ο. Κατά τη διάρκεια της επίστρωσης κάθε πολυμερές έρχεται σε επαφή με το διαλύτη του άλλου πολυμερούς. Το ΡΗΕΜΑ συναντά το διαλύτη του ΕΡΡ και το ΕΡΡ το διαλύτη του ΡΗΕΜΑ. Επειδή είναι σημαντικό να μην επηρεάζεται το ένα υμένιο από το άλλο έγιναν μετρήσεις ρυθμού εμφάνισης (DRM) που έδειξαν ότι καμία σημαντική επίδραση δεν υπάρχει εξαιτίας των διαφορετικών διαλυτών. Με την ίδια μέθοδο μελετήθηκε η επίδραση του νερού στα υδρόφοβα πολυμερή ΕΡΡ και ΡΜΜΑ.

Κατά τη μελέτη αυτή το πολυμερικό υμένιο, το οποίο είναι επιστρωμένο σε δισκίο πυριτίου, εμβαπτίζεται σε γυάλινο δοχείο, το οποίο περιέχει τον διαλύτη του άλλου πολυμερούς και παρατηρείται η αλλαγή του πάχους του υμενίου σε πραγματικό χρόνο. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν (σχήμα 4) είναι φανερό ότι το πάχος του ΡΗΕΜΑ και του ΕΡΡ παραμένουν σταθερά σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης που ήταν 10min, ενώ στην πραγματικότητα η επαφή του υμενίου με το διαλύτη έχει διάρκεια μικρότερη από 1min για κάθε επίστρωση. Επομένως, η εναπόθεση εναλλάξ υμενίων ΡΗΕΜΑ-ΕΡΡ είναι δυνατή χωρίς ανάμιξη των πολυμερών στην διεπιφάνειά τους κατασκευάζοντας ένα φωτονικό κρύσταλλο υψηλής ποιότητας.



Σχήμα 4: Με το κόκκινο φαίνεται η εμβάπτιση του PHEMA σε PGMEA, ενώ με το μαύρο φαίνεται η εμβάπτιση του EPR σε Ethyl Lactate.

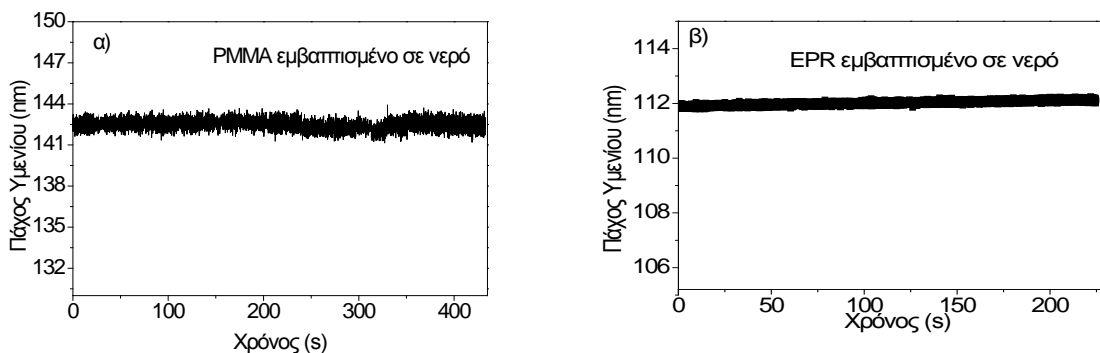
Για να αποδείξουμε ότι δεν υπάρχει ανάμειξη των πολυμερών PMMA και EPR, παρόλο που χρησιμοποιούν τον ίδιο διαλύτη, στις διεπιφάνειες τους, τα δείγματα μελετήθηκαν μέσω της φασματομετρίας δευτερογενούς μάζας ιόντων (SIMS). Κατασκευάστηκαν 20 εναλλάξ υμένα EPR και PMMA σε δισκίο πυριτίου. Στο σχήμα 5 φαίνεται η περιεκτικότητα των υμενίων σε $-CHO$ που είναι χαρακτηριστική ομάδα του PMMA και σε Sb που είναι χαρακτηριστική ομάδα του φωτοευαίσθητοποιητή του EPR. Και οι δύο καμπύλες έχουν ημιτονοειδή μορφή ενώ το μέγιστο της μίας συμπίπτει με το ελάχιστο της άλλης υποδηλώνοντας ότι τα υμένα των πολυμερών είναι διακριτά. Δεν υπάρχει ανάμειξη στην διεπιφάνεια των πολυμερικών υμενίων ή αν υπάρχει αυτή εκτείνεται σε περιορισμένο πάχος μεταξύ των επιφανειών. Από το σχήμα 5 φαίνεται επίσης ότι κάθε καμπύλη έχει 10 κορυφές όσες και τα υμένα του δείγματος (σύνολο 20). Επίσης διακρίνεται ότι η παρουσία του Si είναι πολύ μικρή στα υμένα, ενώ αυξάνεται κατακόρυφα μόλις η δέσμη του SIMS φτάσει στο υπόστρωμα.



Σχήμα 5: Αποτελέσματα από την μέθοδο SIMS. Η ομάδα -CHO αποδίδεται στην ύπαρξη του PMMA ενώ η ομάδα Sb⁻ στην ύπαρξη του EPR.

Τα δύο αυτά πολυμερή είναι κατάλληλα για την δημιουργία φωτονικών κρυστάλλων, όμως λόγω της υδροφοβικότητας τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά για κατασκευή αισθητήρα υγρασίας.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του νερού στα υδρόφοβα πολυμερή PMMA και EPR. Χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη με πριν εμβαπτίστηκαν υμένα των πολυμερών σε καθαρό νερό. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα σχήματα 6 και 7 όπου είναι εμφανές ότι το νερό δεν επηρεάζει κανένα από τα δύο υλικά.



Σχήμα 6: α) Εμβάπτιση του PMMA στο νερό και β) Εμβάπτιση του EPR στο νερό.

7.2 Κατασκευή

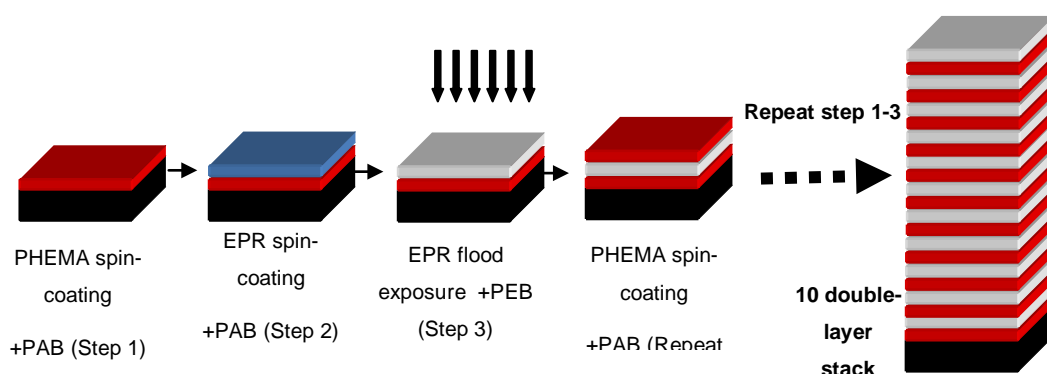
Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η παρασκευή διαλυμάτων. Τα διαλύματα των πολυμερών PMMA και PHEMA ακολούθησαν κοινή διαδικασία παρασκευής. Αρχικά ζυγίζονταν το πολυμερές και ο διαλύτης σε ζυγό ακριβείας και αφηνόταν το διάλυμα υπό ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια γινόταν διήθηση από φίλτρο PTFE με διάμετρο πόρων 0.2 μm για την απομάκρυνση τυχόν σκόνης.

Το υπόστρωμα, γυαλί μικροσκοπίου 2x2 cm ή δισκίο πυριτίου 3 ιντσών, το οποίο έχει πρώτα κοπεί σε επιθυμητό μέγεθος 1.5x1.5 cm, καθαρίζεται πριν την εναπόθεση του υμενίου με καθαρό διάλυμα ακετόνης και ισοπροπανόλης και στη συνέχεια στεγνώνεται σε ροή αζώτου. Στον περιστροφικό επιστρωτή ρυθμιζόταν η ταχύτητα και ο χρόνος περιστροφής ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος. Στη συνέχεια γινόταν ρίψη του διαλύματος στη μέση του δείγματος μέσω μιας πλαστικής πιπέτας. Με το πέρας της περιστροφής το δείγμα τοποθετούταν σε θερμαινόμενη πλάκα (hot plate), ώστε να εξατμιστεί ο εναπομείναντας διαλύτης. Το PHEMA και το PMMA ακολούθησαν θέρμανση στους 110°C για 5 λεπτά.

Στο διάλυμα του εποξειδικού πολυμερούς EPR, μετά από ανάδευση μιας ημέρας του διαλύτη και του πολυμερούς ριπτόταν στο διάλυμα και ο φωτοπαραγωγός οξέος, TPS- antimonite με συγκέντρωση 1% w/w ως προς το πολυμερές. Ακολουθούσε διήθηση του διαλύματος από φίλτρο PTFE με διάμετρο πόρων 0.2 μm. Για τη δημιουργία υμενίων EPR με σταυροδεσμούς ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- 1) Επίστρωση του EPR στον περιστροφικό επιστρωτή.
- 2) Θέρμανση του υμενίου σε θερμαινόμενη πλάκα στους 110°C για 5 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση του εναπομένουτος διαλύτη.
- 3) Έκθεση του υμενίου στα 254nm για την δημιουργία οξέος από το φωτοπαραγωγό οξέος.
- 4) Θέρμανση του υμενίου στους 110°C για 5 λεπτά για την δημιουργία των σταυροδεσμών.

Σε όλους τους φωτονικούς κρυστάλλους που κατασκευάστηκαν, αρχικά γινόταν εναπόθεση του υμενίου με το χαμηλότερο δείκτη διάθλασης (PHEMA ή PMMA) και στη συνέχεια πάνω από το πρώτο υμένιο γινόταν εναπόθεση του υμενίου με το υψηλότερο δείκτη διάθλασης (EPR). Οι εναποθέσεις των υμενίων γίνονταν εναλλάξ και για κάθε εναπόθεση ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Ένα σχηματικό διάγραμμα της κατασκευής των φωτονικών κρυστάλλων δίνεται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7: Απεικόνιση της κατασκευής φωτονικού κρυστάλλου.

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από 20-26 πολυμερικά υμένια. Βάσει της σχέσης $\lambda=2(n_1d_1+n_2d_2)$ υπολογιζόταν το πάχος των υμενίων των δύο πολυμερών και διατηρούταν σταθερά κατά την κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου. Τα πάχη των υμενίων επιλεγόντουσαν ώστε το φάσμα ανάκλασης του φωτονικού κρυστάλλου που προέκυπτε να είναι στην περιοχή του ορατού φάσματος. Στους πίνακες 5 και 6 δίνονται συγκεντρωτικά τα πάχη των υμενίων που επιλέχθηκαν για την κατασκευή φωτονικών κρυστάλλων με PHEMA-EPR και PMMA-EPR αντίστοιχα, καθώς και το θεωρητικό μήκος κύματος ανάκλασης που προκύπτει από τη σχέση $\lambda=2(n_1d_1+n_2d_2)$.

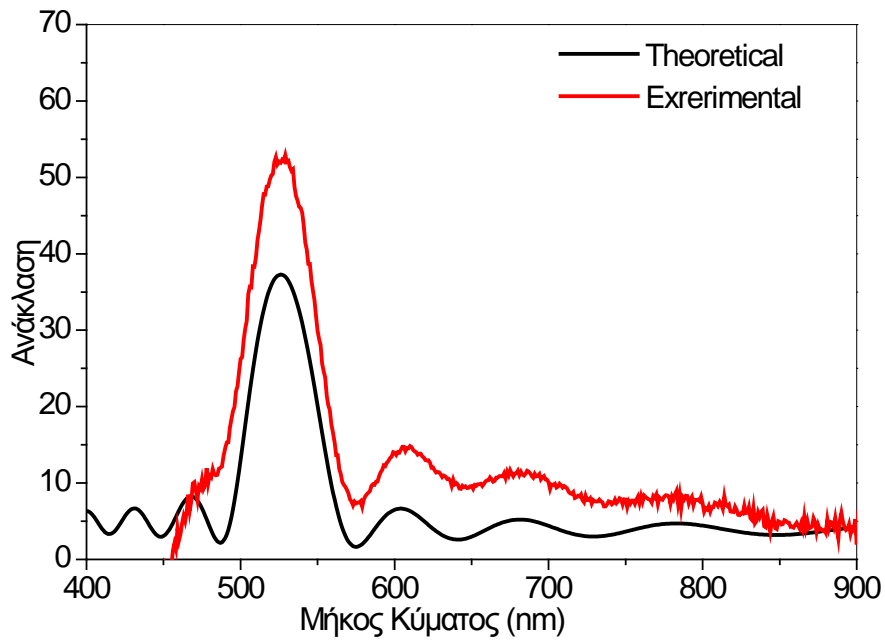
Πίνακας 5: Μήκος κύματος ανακλώμενου φωτός για τα συγκεκριμένα πάχη των πολυμερών PHEMA με EPR.

$d_{\text{PHEMA}(n=1.51\text{nm})}$	$d_{\text{EPR}(n=1.59\text{nm})}$	$\lambda=2(n_1d_1+n_2d_2)$
90	70	494.4nm
90	80	526.2 nm
130	50	551.6 nm
140	40	550.0 nm

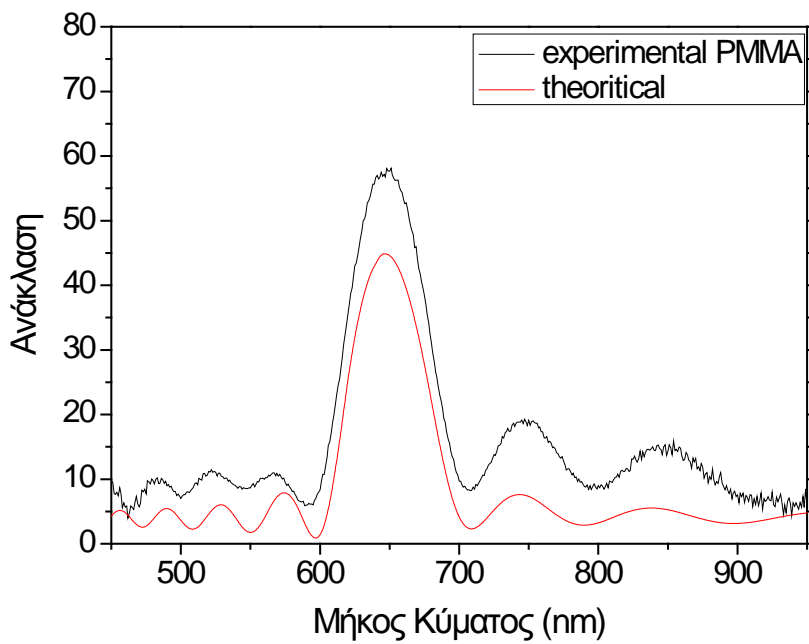
Πίνακας 6: Μήκος κύματος ανακλώμενου φωτός για τα συγκεκριμένα πάχη των πολυμερών PMMA με EPR.

$d_{\text{PMMA}(n=1.49\text{nm})}$	$d_{\text{EPR}(n=1.59\text{nm})}$	$\lambda=2(n_1d_1+n_2d_2)$
100	110	647.8 nm
100	95	600.1 nm

Στα σχήματα 9 και 10 που ακολουθούν φαίνεται το θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης των φωτονικών κρυστάλλων για 20 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA(90nm)-EPR(80nm) και PMMA(100nm)-EPR(110nm) αντίστοιχα. Οι τιμές των δεκτών διάθλασης των πολυμερών είναι 1.51 (PHEMA), 1.59 (EPR) και 1.49 (PMMA) και προκύπτουν κορυφές ανάκλασης στα 526nm και στα 645nm όπως και αναμενόταν από τους υπολογισμούς στους πίνακες 5 και 6. Το θεωρητικό φάσμα ανάκλασης συμπίπτει με το πειραματικό φάσμα και στις δύο περιπτώσεις επιβεβαιώνοντας ότι οι φωτονικοί κρύσταλλοι που κατασκευάστηκαν είναι υψηλής ποιότητας χωρίς πειραματικό σφάλμα, σχήματα 8 και 9.



Σχήμα 8: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης στα 526nm για 20 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR για πάχη 90nm-80nm αντίστοιχα.



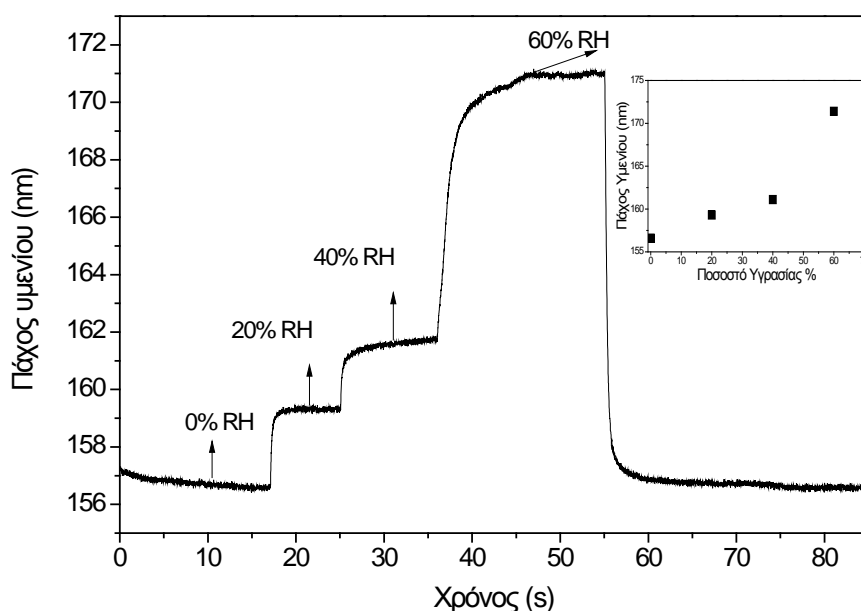
Σχήμα 9: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης στα 645nm για 20 εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR για πάχη 100nm-110nm αντίστοιχα.

7.3 Διόγκωση των πολυμερών

7.3.1 Διόγκωση των επιμέρους πολυμερών

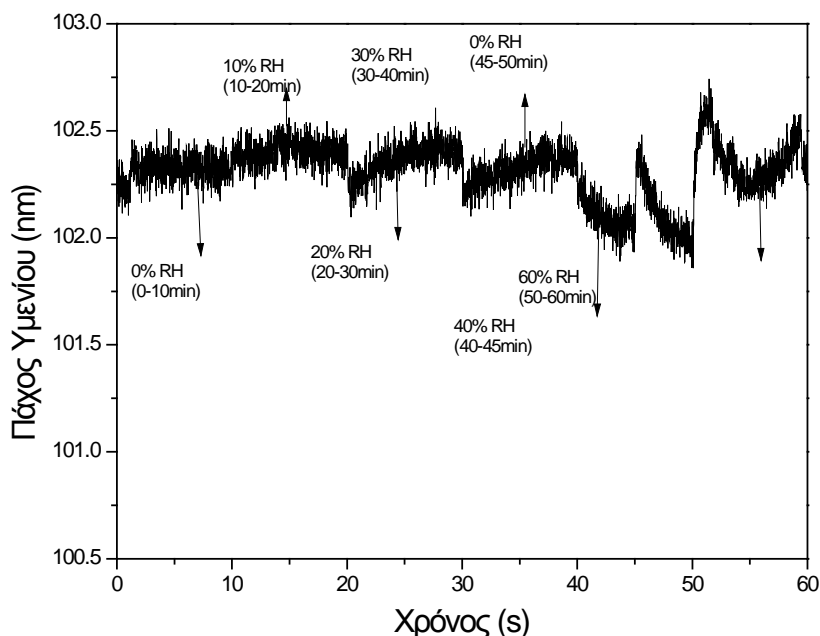
Γενικά η διόγκωση των πολυμερών είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας που απορροφάται από το δείγμα. Όσο μεγαλύτερη συγκέντρωση μορίων αερίου τόσο μεγαλύτερη είναι και η διόγκωση-ρόφηση. Στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχει ισορροπία τόσο κατά την απορρόφηση όσο και κατά την εκρόφηση της υγρασίας και αναμένεται να αποκαθίσταται γρηγορότερα στα δείγματα με λεπτά στρώματα πολυμερούς από ότι σε δείγματα με μεγάλο πάχος.

Το PHEMA ως υδρόφιλο πολυμερές απορροφά υγρασία και διογκώνεται. Η υδροφιλικότητά του οφείλεται στις υδροξυλικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριό του οι οποίες δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού και το συγκρατούν. Καθώς αυξάνεται η υγρασία, αλληλεπιδρούν τα μόρια του νερού μεταξύ τους οδηγώντας το πολυμερές σε μεγαλύτερη διόγκωση [43-44]. Επομένως σε περιβάλλον υγρασίας το πάχος των υμενίων του PHEMA αυξάνεται σε αντίθεση με το υδρόφοβο EPR που δεν απορροφάει υγρασία. Αυτό το φαινόμενο αποτυπώνεται στα σχήματα 11 και 12 για υμένιο PHEMA και EPR αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν με το FR-Basic [42].



Σχήμα 10: Διόγκωση υμενίου PHEMA (πάχους 157nm σε 0% RH) σε περιβάλλον υγρασίας 0-60% RH.

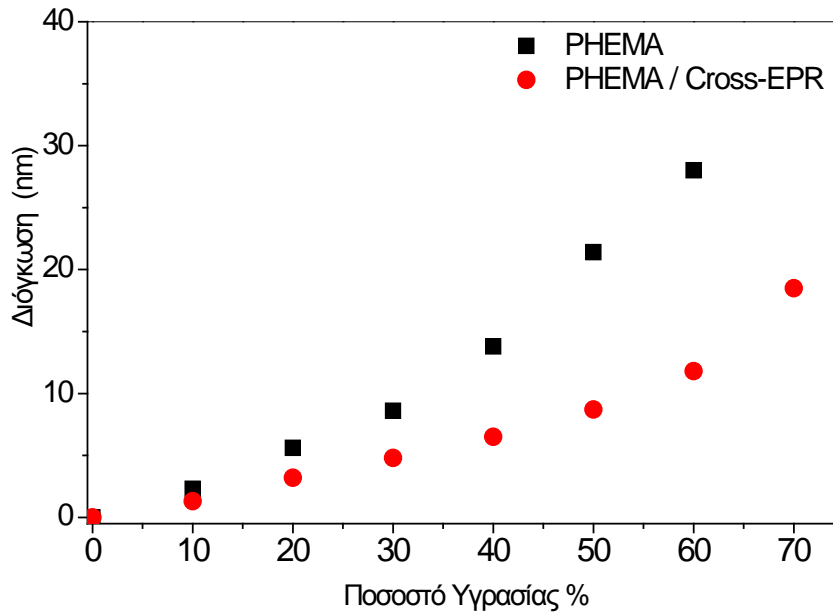
Το πάχος του PHEMA αυξάνεται καθώς αλλάζει το ποσοστό υγρασίας. Από 0% υγρασίας σε 20% έχουμε μια διαφορά στο πάχος 3nm, από 0% υγρασίας σε 40% έχουμε μια διαφορά στο πάχος 5nm και από 0% υγρασίας σε 60% έχουμε μια διαφορά στο πάχος 15nm.



Σχήμα 11: Μέτρηση πάχους υμενίου EPR σε περιβάλλον υγρασίας 0-60%. Το πάχος του υμενίου είναι 102nm σε 0% υγρασία.

Στο σχήμα 12 παρατηρείται πολύ μικρή διαφορά στο πάχος καθώς αυξάνεται η υγρασία. Η μεταβολή του σήματος ανάκλασης του φωτονικού κρυστάλλου σε μεγαλύτερα μήκη κύματος παρουσία υγρασίας αποδόθηκε αποκλειστικά στην διόγκωση του υμενίου του PHEMA.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκε δείγμα από δυο εναλλασσόμενες στρώσεις PHEMA-EPR και παρατηρήθηκε ότι η διόγκωση του υμενίου PHEMA είναι μικρότερη από τη διόγκωση του ελεύθερου υμενίου PHEMA. Αυτή η διαφορά πιθανώς να οφείλεται στο ότι στο ελεύθερο υμένιο η επιφάνεια του PHEMA έρχεται απευθείας σε επαφή με την υγρασία και είναι εύκολη η διείσδυση των μορίων του νερού στο υμένιο. Όταν το υμένιο του PHEMA καλύπτεται με το υδρόφοβο υμένιο του EPR είναι πολύ δυσκολότερη η διείσδυση των μορίων του νερού στο υμένιο του PHEMA, αφού το EPR δεν απορροφά την υγρασία.



Σχήμα 12: Η διόγκωση του δείγματος από ένα ελεύθερο υμένιο PHEMA και η διόγκωση δείγματος από δυο εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR.

7.3.2 Διόγκωση εναλλασσόμενου πολυμερικού υμενίου

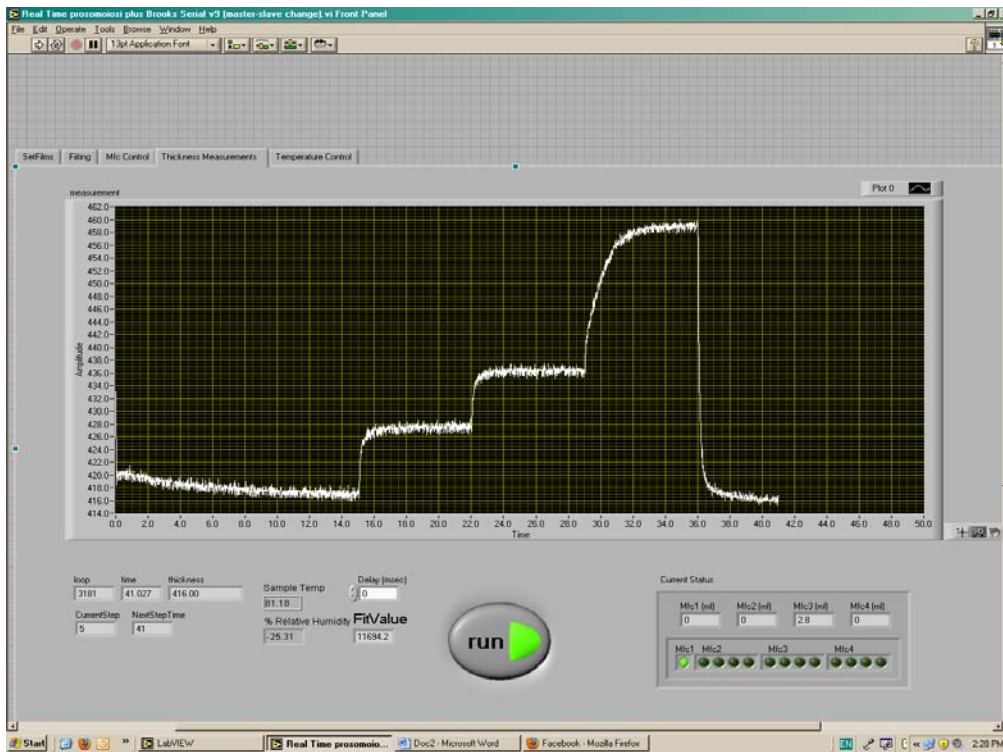
Λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα αποτελέσματα κατασκευάστηκαν φωτονικοί κρύσταλλοι από 20 έως 26 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA και EPR και μελετήθηκαν ως αισθητήρες υγρασίας.

Πριν από κάθε μέτρηση είναι απαραίτητο να ελέγχεται ότι η διάταξη παρασκευής αερίων βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία 30°C. Σε ειδικά κατασκευασμένο θάλαμο μικρής χωρητικότητας για γρήγορη ισορροπία των αερίων που διοχετεύονται, εισάγεται το ως προς μέτρηση δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς, συνήθως από αλουμίνιο. Στο θάλαμο αυτό είναι προσαρμοσμένα το φασματοφωτόμετρο και η λάμπα ορατού φωτός μέσω οπτικών ινών. Οι ενδείξεις του φασματοφωτομέτρου λαμβάνονται σε πραγματικό χρόνο και επεξεργάζονται μέσω του προγράμματος Labview, εμφανίζοντας το διάγραμμα του πάχους ως προς το χρόνο της μέτρησης στην οθόνη του υπολογιστή. Λαμβάνονται ταυτόχρονα δυο φάσματα, το φάσμα αναφοράς (slave) από το δείγμα αναφοράς και το φάσμα του δείγματος (master). Για να υπάρχει ακρίβεια στην μέτρηση πρέπει η ένταση των δυο κορυφών των φασμάτων να συμπίπτουν.

Για την μετατροπή του σήματος του φασματοφωτομέτρου σε μέτρηση πάχους του δείγματος από το λογισμικό με ακρίβεια 0.1nm πρέπει να καθοριστούν μία σειρά παραμέτρων. Στη συνέχεια εισάγονται στο πρόγραμμα οι τιμές των συγκεντρώσεων των επιθυμητών οργανικών πτητικών ενώσεων και καθορίζονται τα βήματα της μέτρησης: i) του χρόνου εισροής ξηρού αζώτου, ii) του χρόνου ανάμιξης του αζώτου και των ατμών και το χρόνο εισαγωγής του μίγματος στο θάλαμο του δείγματος, iii) του χρόνου εκρόφησης των ατμών. Ο χρήστης έχει την δυνατότητα αλλαγής της συγκέντρωσης των πτητικών ενώσεων και του χρόνου εισροής αυτών κατά την διάρκεια του πειράματος.

Αρχικά το δείγμα ξηραίνεται με παροχή ξηρού αζώτου ώστε να αποκτήσει το αρχικό του πάχος απουσία υγρασίας. Όταν το πάχος του υμενίου φτάσει σε ισορροπία εισάγεται στο θάλαμο του δείγματος το μίγμα του αζώτου και των ατμών. Η απόκριση της συσκευής είναι άμεση και παρατηρείται απότομη αύξηση στο πάχος του υμενίου.

Με την έναρξη της μέτρησης εμφανίζεται στην οθόνη απευθείας η γραφική παράσταση του πάχους σε συνάρτηση με το χρόνο και κάθε 500ms λαμβάνεται και μια νέα τιμή πάχους για το δείγμα. Το μίγμα υγρασίας αζώτου εισρέει στο χώρο του δείγματος έως ότου το πάχος του δείγματος να παραμείνει σταθερό. Τότε έχει επιτευχθεί ισορροπία στη ρόφηση της υγρασίας από το δείγμα. Στη συνέχεια εισάγεται στο θάλαμο μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας και παρακολουθείται η ρόφησή της από το δείγμα ωσότου φτάσει σε νέα ισορροπία κ.ο.κ. Οι χρόνοι για κάθε δείγμα είναι διαφορετικοί. Στο τέλος διακόπτεται η παροχή υγρασίας και στο δείγμα παρέχεται εκ νέου ξηρό ρεύμα αζώτου. Για να μελετηθεί η εκρόφηση της υγρασίας από το δείγμα ώστε να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται παροχή ξηρού αζώτου πριν την εισαγωγή της συγκέντρωσης υγρασίας στο θάλαμο, οπότε λαμβάνεται κάθε φορά κύκλος ρόφησης και εκρόφησης υγρασίας από το δείγμα. Πρόκειται για μια αναστρέψιμη μέθοδο καθώς το δείγμα επιστρέφει στο αρχικό του πάχος και ένα μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι το δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά καθώς δεν υφίσταται καμία φθορά. Τα αποτελέσματα είναι όλα αποθηκευμένα και η επεξεργασία τους είναι αρκετά εύκολη.



Εικόνα 21: Η γραφική παράσταση πάχους ως προς το χρόνο που εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή κατά την διάρκεια της πειράματος υγρασίας.

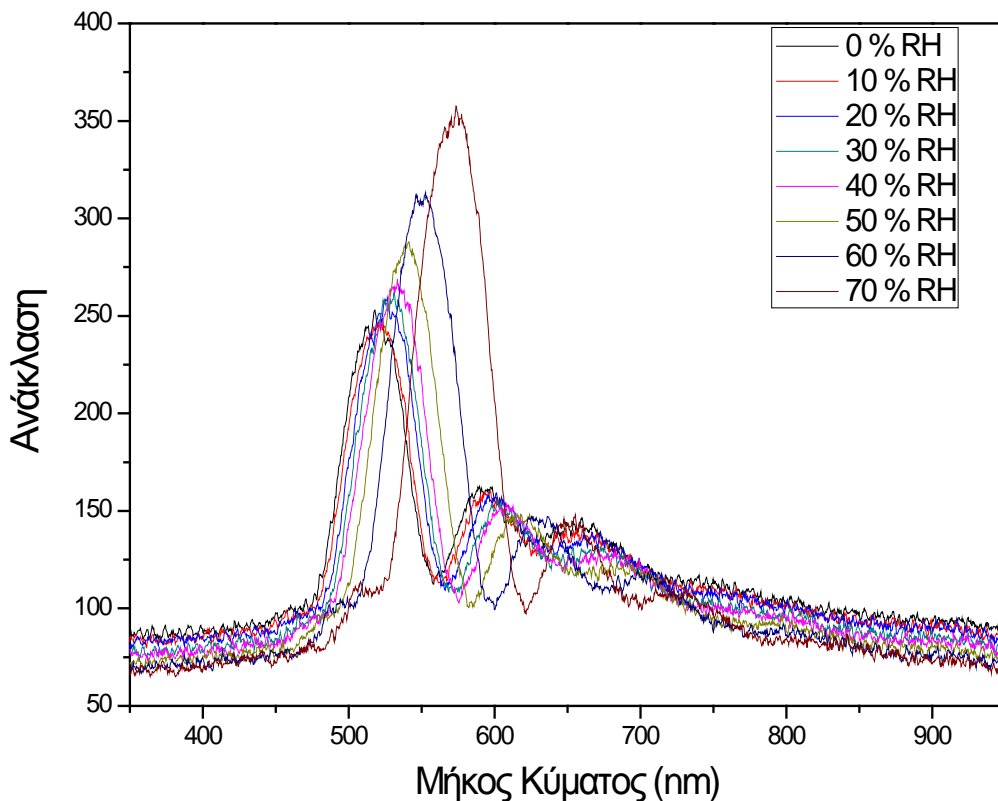
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Αισθητήρας Υγρασίας

8.1.1 Φωτονικός κρύσταλλος PHEMA-EPR

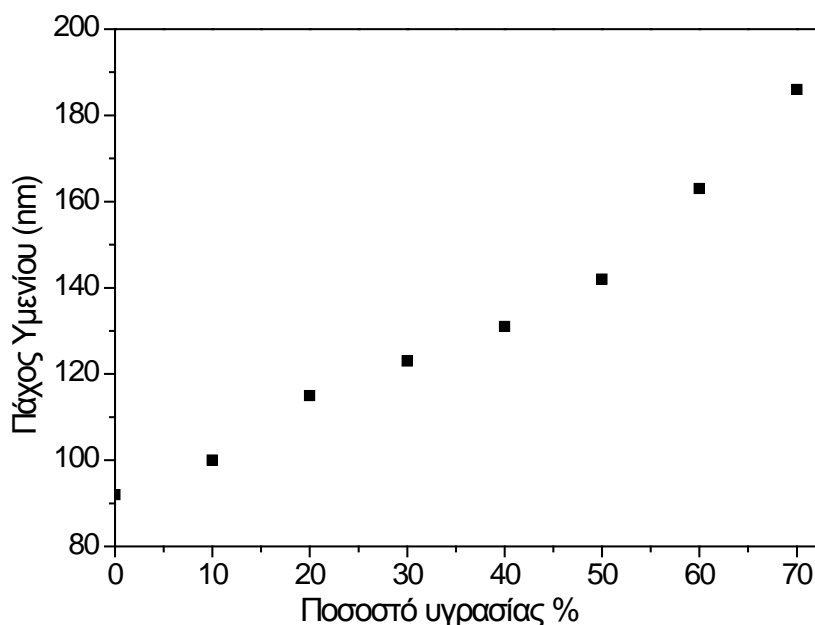
Ο αισθητήρας υγρασίας που κατασκευάστηκε αποτελούνταν από το υδρόφιλο πολυμερές PHEMA και το υδρόφοβο EPR. Στα πειράματα διόγκωσης των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν ποσοστά υγρασίας από 0%-70% RH. Στα σχήματα 13 και 14 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα ανάκλασης και η διακύμανση του πάχους για δείγμα κατασκευασμένο από 20 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR πάχους 90 και 70 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 13: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-70nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.

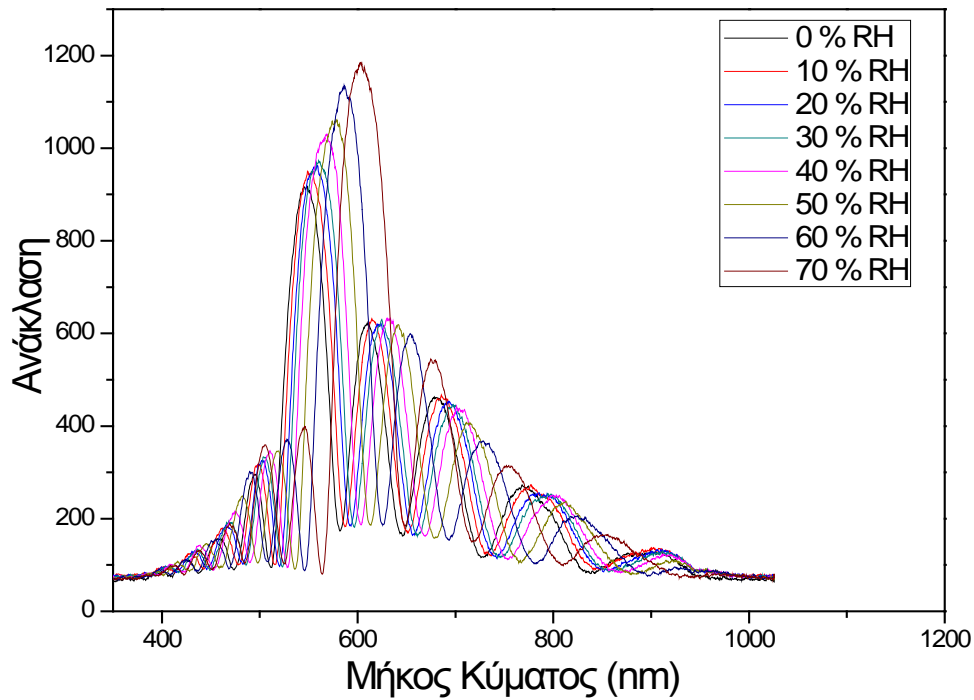
Στο σχήμα 13 παρουσιάζονται τα φάσματα ανάκλασης, όπως καταγράφονται από το μηχάνημα FR-Basic για μήκη κύματος εύρους από 350nm-950nm περίπου. Καθώς αυξάνεται η υγρασία το υδρόφιλο PHEMA διογκώνεται και το φάσμα ανάκλασης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Για 0%

υγρασία η κορυφή του φάσματος ανάκλασης βρίσκεται στα 520 nm (μπλε χρώμα), ενώ για μέγιστη υγρασία 70% βρίσκεται στα 574nm (κοντά στο κόκκινο χρώμα). Η μετατόπιση που παρατηρήθηκε είναι 54nm.



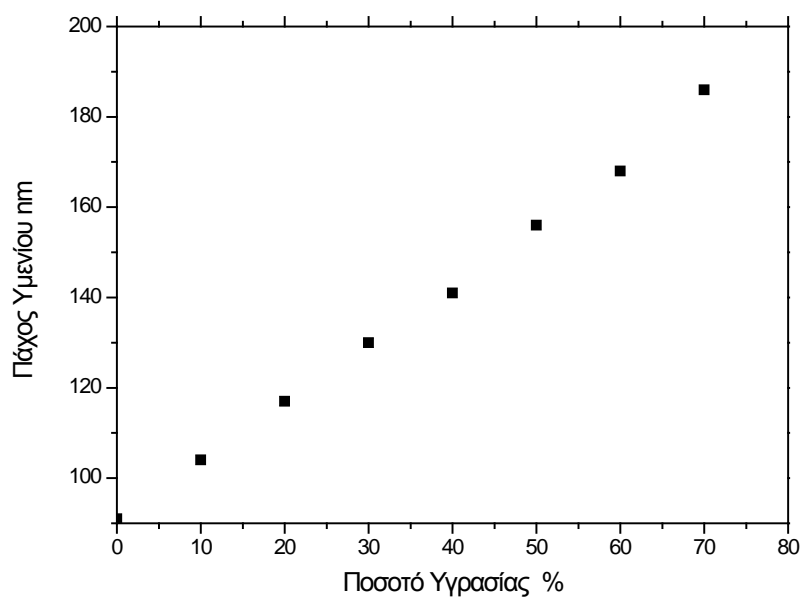
Σχήμα 14: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-70nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.

Η αύξηση που φαίνεται στο σχήμα 14 οφείλεται στη διόγκωση του PHEMA όταν αυτό εκτίθεται σε διάφορα ποσοστά υγρασίας. Για 0% έως 10% υγρασία υπάρχει αύξηση 8nm, για 0% έως 20% υγρασία υπάρχει αύξηση 23nm, για 0% έως 30% υγρασία υπάρχει αύξηση 32nm, για 0% έως 40% υγρασία υπάρχει αύξηση 39nm, για 0% έως 50% υγρασία υπάρχει αύξηση 50nm, Για 0% έως 60% υγρασία υπάρχει αύξηση 71nm, για 0% έως 70% υγρασία υπάρχει αύξηση 95nm.



Σχήμα 15: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-80nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.

Στα σχήματα 15 και 16 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα ανάκλασης και η διακύμανση του πάχους για δείγμα που αποτελούταν από 20 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR πάχους 90 και 80 nm αντίστοιχα. Για 0% υγρασία το φάσμα ανάκλασης είναι στα 546nm κοντά στο πράσινο ενώ για ποσοστό υγρασίας 70% η κορυφή βρίσκεται στα 605nm κοντά κόκκινο. Παρουσιάζουν μία διαφορά 59nm σχεδόν παρόμοιο με το προηγούμενο.

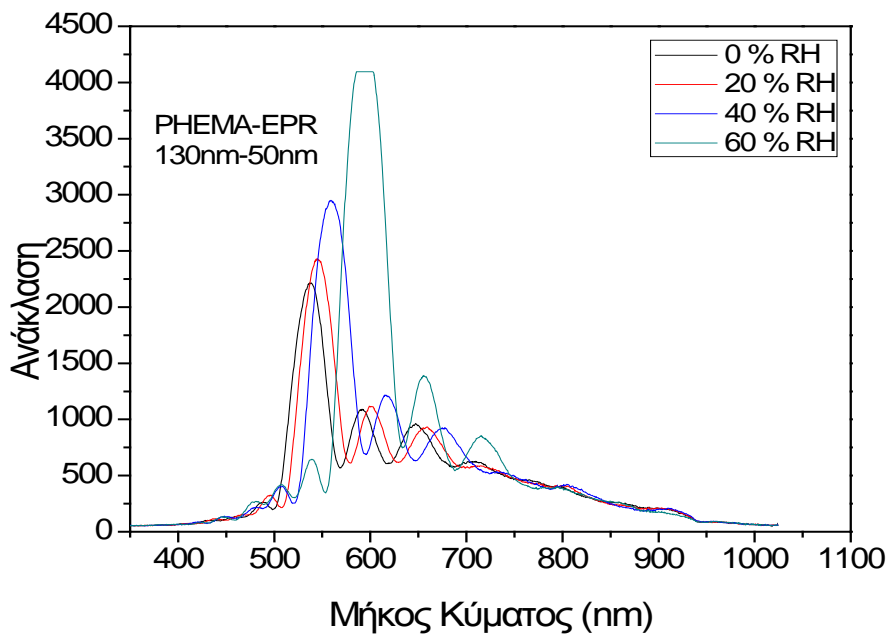


Σχήμα 16: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 90-80(nm) αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.

Η αύξηση του πάχους του PHEMA για τις υγρασίες 0%,10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% και 70% ήταν 13nm, 26nm, 39nm, 50nm, 65nm, 77nm και 95nm αντίστοιχα.

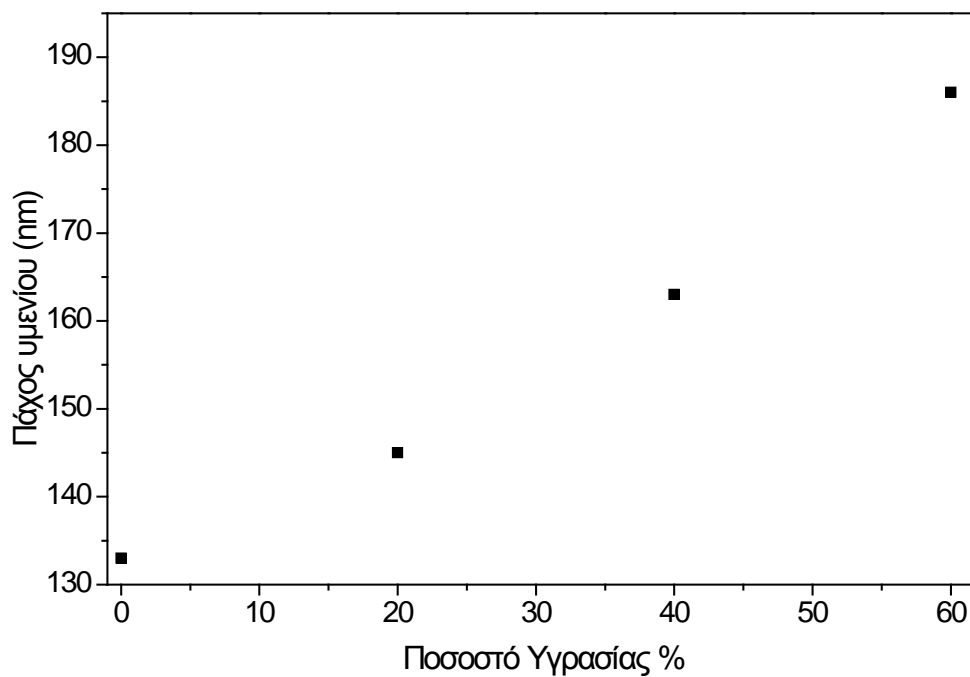
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

Πάχος PHEMA-EPR (nm)	Μετατόπιση κορυφής φάσματος (nm)	Μεταβολή πάχους από 0%-10% (nm)	Μεταβολή πάχους από 0%-70% (nm)
PHEMA-EPR 90-70	54	8	95
PHEMA-EPR 90-80	59	13	95



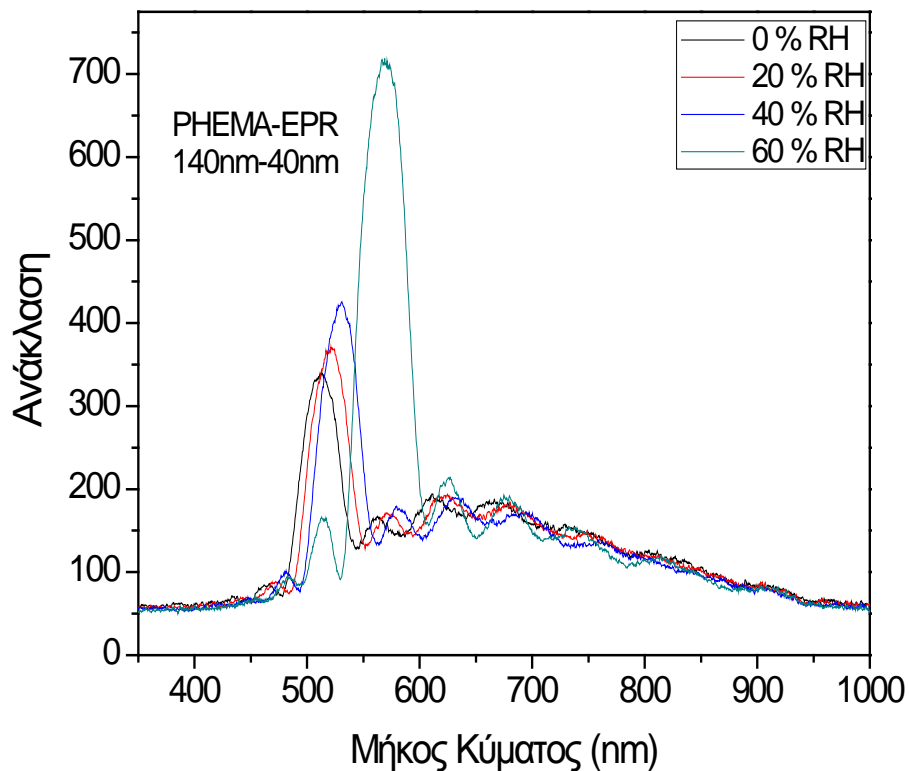
Σχήμα 17: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 130-50nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.

Στα σχήματα 17 και 18 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα ανάκλασης και η διακύμανση του πάχους για δείγμα που αποτελούνταν από 26 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR πάχους 130 και 50 nm αντίστοιχα. Για 0% υγρασία το φάσμα ανάκλασης είναι στα 537nm κοντά στο πράσινο χρώμα, ενώ για ποσοστό υγρασίας 60% η κορυφή βρίσκεται στα 594nm κοντά στο κίτρινο χρώμα. Παρουσιάζουν μία διαφορά 57nm για υγρασία 0-60%RH ενώ τα προηγούμενα δείγματα με λεπτότερο υμένιο PHEMA παρουσίαζαν την ίδια διαφορά για υγρασία 70%RH. Αυξάνοντας το αρχικό πάχος της PHEMA είναι δυνατό να κατασκευάσουμε αισθητήρες υγρασίας με μεγαλύτερη ευαισθησία.



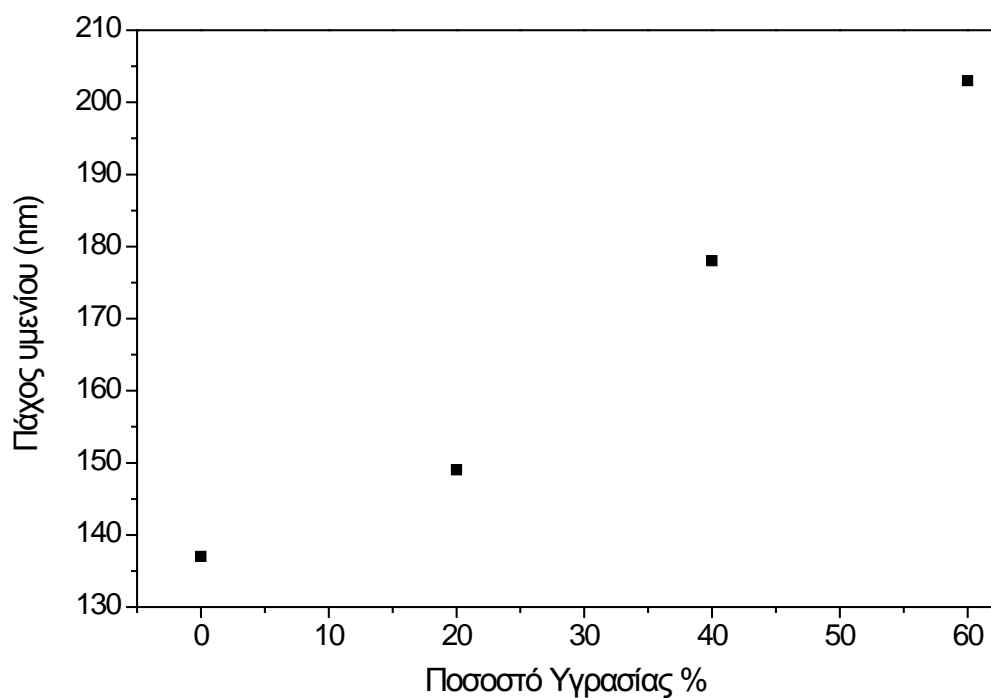
Σχήμα 18: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 130-50nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.

Η αύξηση του πάχους του PHEMA για τις υγρασίες από 0% έως 20% η διαφορά πάχους είναι 12nm, από 0% έως 40% η διαφορά πάχους είναι 29nm και από 0% έως 60% η διαφορά πάχους είναι 53nm.



Σχήμα 19: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 140-40nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.

Στα σχήματα 19 και 20 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα ανάκλασης και η διακύμανση του πάχους για δείγμα που αποτελούταν από 26 εναλλασσόμενα στρώματα PHEMA-EPR πάχους 140 και 40 nm αντίστοιχα. Για 0% υγρασία το φάσμα ανάκλασης είναι στα 508nm (πράσινο χρώμα) ενώ για ποσοστό υγρασίας 60% η κορυφή βρίσκεται στα 567nm (κίτρινο χρώμα). Η διαφορά που παρουσιάζουν είναι 59nm σχεδόν ίδια με το προηγούμενο δείγμα με πάχος υμενίου PHEMA 130nm.



Σχήμα 20: Διακύμανση του πάχους για δείγμα PHEMA-EPR με πάχη 140-40(nm) αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-60%.

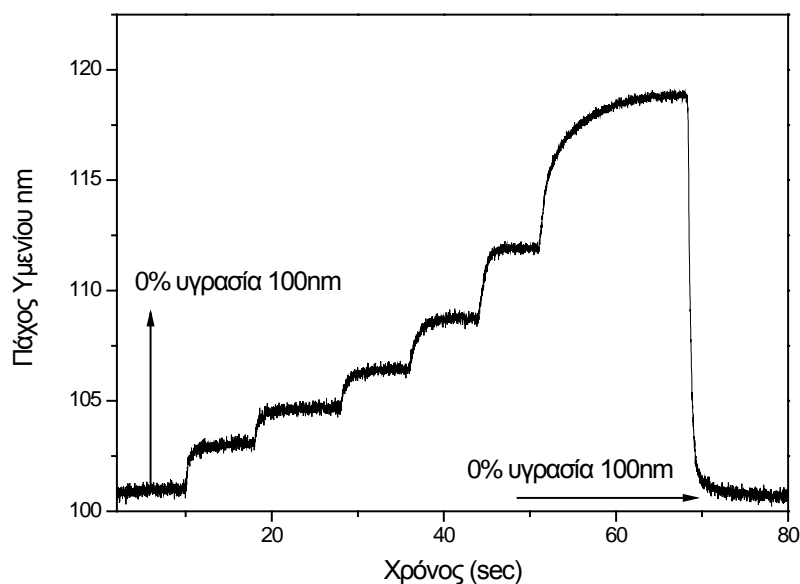
Η αύξηση του πάχους του PHEMA από 0% έως 20% είναι 11nm, από 0% έως 40% είναι 40nm και από 0% έως 60% η διαφορά πάχους είναι 66nm.

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

Πάχος PHEMA-EPR (nm)	Μετατόπιση κορυφής φάσματος (nm)	Μεταβολή πάχους από 0%-20% (nm)	Μεταβολή πάχους από 0%-60% (nm)
PHEMA-EPR 130-50	57	12	53
PHEMA-EPR 140-40	55	11	66

Στο επόμενο διάγραμμα φαίνεται ότι η διαδικασία με την οποία πραγματοποιήθηκαν όλα τα παραπάνω πειράματα είναι αντιστρεπτή. Εφόσον

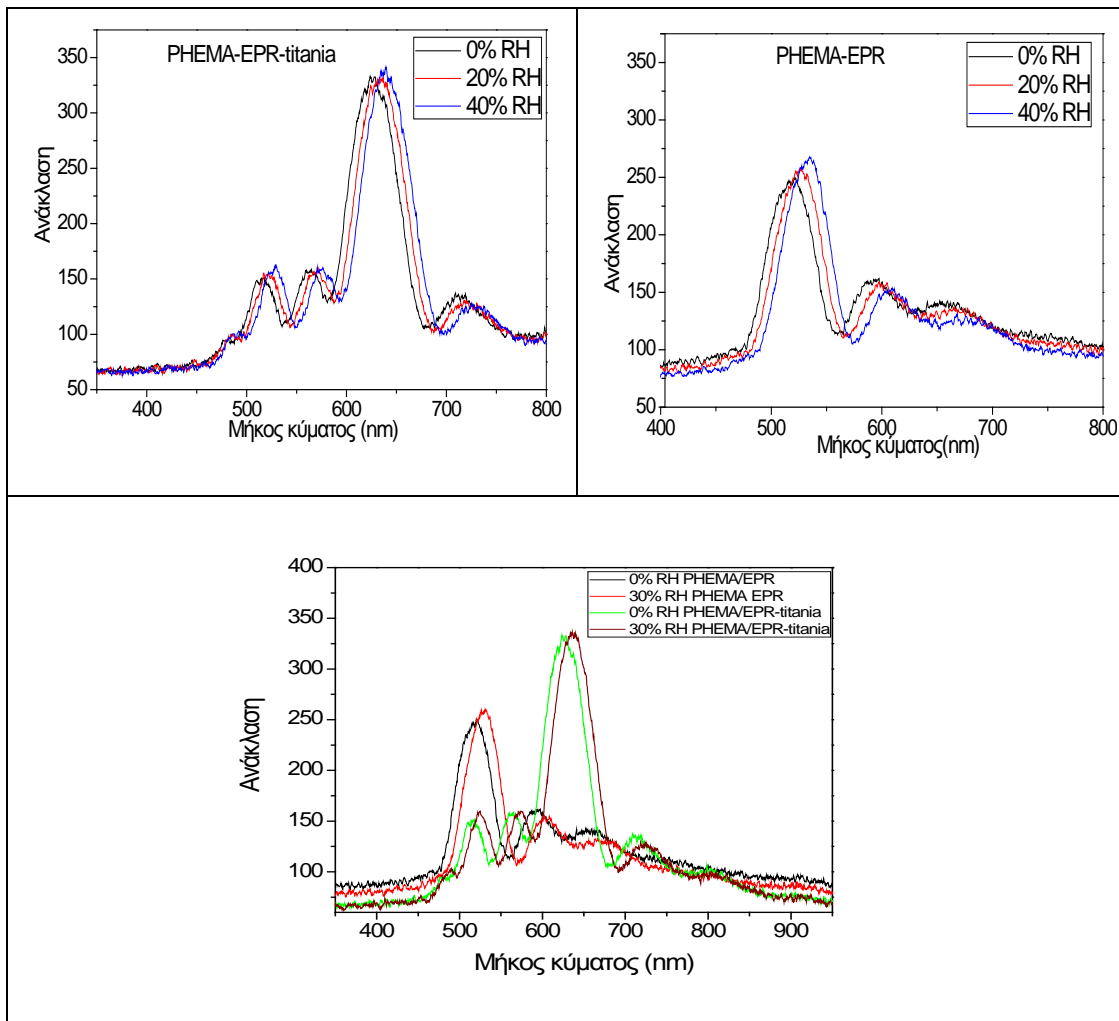
φτάσει στο επιθυμητό ποσοστό υγρασίας η μέτρηση, ακολουθεί διοχέτευση καθαρού αζώτου και το δείγμα επιστρέφει στο αρχικό του πάχος.



Σχήμα 21: Το πάχος του υμενίου συναρτήση του χρόνου για κάθε ποσοστό υγρασίας.

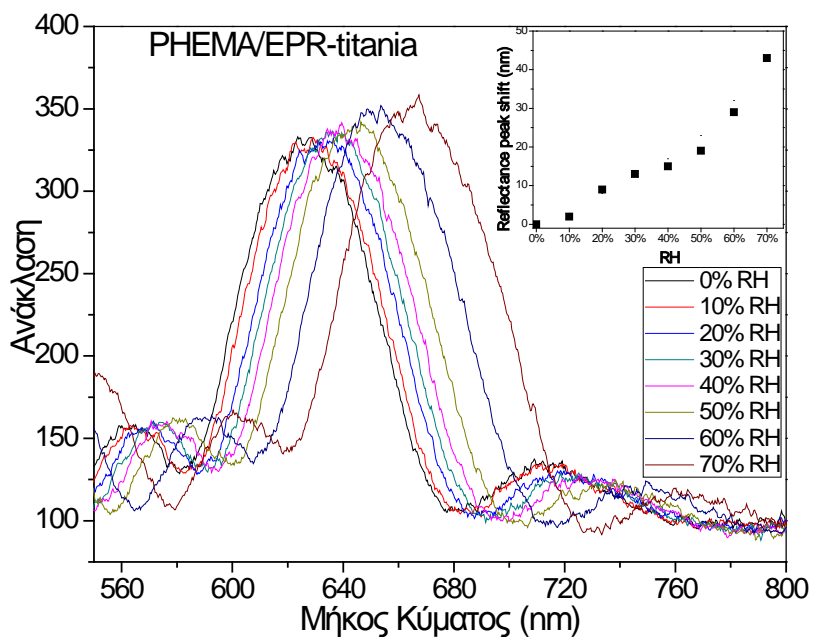
8.1.2 Φωτονικός κρύσταλλος PHEMA-EPR-TITANIA

Για την αύξηση της διαφοράς του δείκτη διάθλασης μεταξύ των πολυμερικών υμενίων προστέθηκε στο διάλυμα του EPR τιτανία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διόγκωσης για υγρασία από 0% έως 40% και από 0% έως 30% για τον φωτονικό κρύσταλλο που κατασκευάστηκε από 20 εναλλασσόμενα υμένια PHEMA και EPR-TITANIA πάχους 100nm-97nm αντίστοιχα, δίνονται από το σχήμα 22. Προσθέτοντας το διάλυμα τιτανίας αυξήθηκε η διαφορά μεταξύ των δεικτών διάθλασης από 0.08 σε 0.13. Για δείγματα με ίδιο αριθμό υμενίων αυτή η διαφορά συνεπάγεται αύξηση της κορυφής του φάσματος ανάκλασης. Για τα συγκεκριμένα πάχη των υμενίων το φάσμα ανάκλασης για 0% υγρασία είναι στα 520nm (πράσινο) για το δείγμα PHEMA-EPR ενώ για το δείγμα PHEMA - EPR-TITANIA βρίσκεται στα 625nm (κόκκινο).



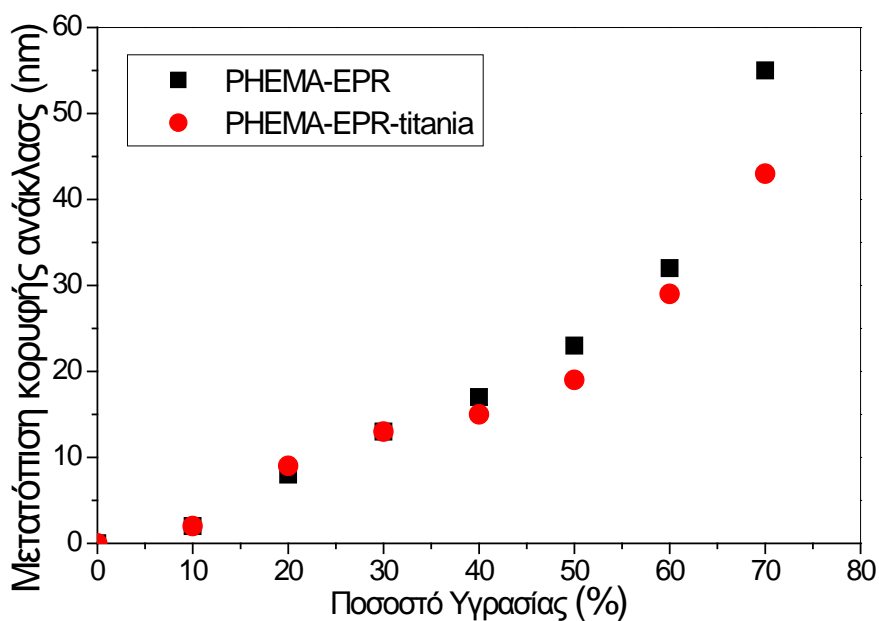
Σχήμα 22: Πειραματικά φάσματα ανάκλασης για δείγματα από 20 εναλλασσόμενα υμένια με πάχη 100-97nm α) PHEMA-EPR και β)PHEMA-EPR-TITANIA για σχετικές υγρασίες από 0%-40% και γ) από 0%-30%.

Στο σχήμα 22 γίνεται σαφές ότι η προσθήκη τιτανίας αυξάνει το σήμα ανάκλασης και επομένως δίνει πιο έντονο χρώμα.



Σχήμα 23: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA-(EPR-titania) με πάχη 100-97nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%.

Στο σχήμα 22 παρουσιάζεται το πειραματικό φάσμα ανάκλασης για το δείγμα από 20 εναλλασσόμενα υμένα PHEMA-(EPR-titania) με πάχη 100-97nm αντίστοιχα για σχετική υγρασία από 0%-70%. Για 0% υγρασία το φάσμα ανάκλασης είναι στα 623nm κοντά στο πορτοκαλί ενώ για ποσοστό υγρασίας 70% η κορυφή βρίσκεται στα 667nm στο κόκκινο.



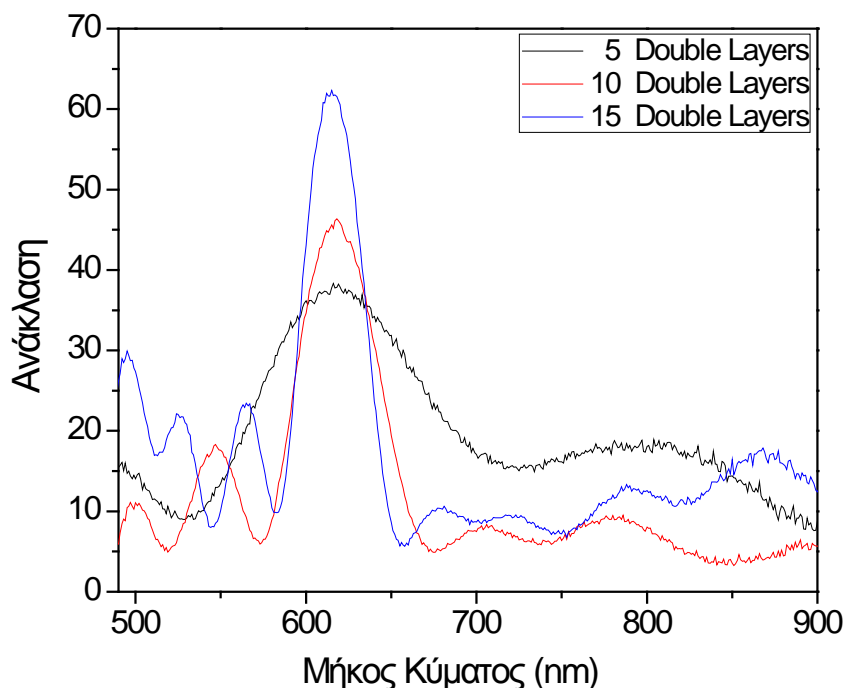
Σχήμα 24: Η μετατόπιση της κορυφής ανάκλασης προς το ποσοστό σχετικής υγρασίας για φωτονικό κρύσταλλο PHEMA-EPR (μαύρο χρώμα) και PHEMA-EPR-titania (κόκκινο χρώμα) με πάχη υμενίων 100-97nm και στις δύο περιπτώσεις.

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι και για τα δυο δείγματα PHEMA-EPR, PHEMA-EPR-TITANIA η μετατόπιση του φάσματος είναι 10nm για ποσοστό υγρασίας 20% ενώ για ποσοστό υγρασίας 60% η μετατόπιση της κορυφής για το PHEMA-EPR είναι 31nm, ενώ για το PHEMA-EPR-TITANIA είναι 28nm. Όταν η υγρασία αγγίζει το 70% υπάρχει εκθετική αύξηση και για τα δυο δείγματα με μεγαλύτερη εκείνη του PHEMA-EPR.

8.2 Φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας

8.2.1 Φωτονικός κρύσταλλος PMMA-EPR

Κατασκευάστηκαν 2 φωτονικοί κρύσταλλοι από 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR διαφορετικών παχών. Η αύξηση του αριθμού των πολυμερικών υμενίων αυξάνει την ένταση της κορυφής της ανάκλασης και μειώνει το εύρος της ζώνης του μήκους κύματος όπως φαίνεται στο σχήμα 24.

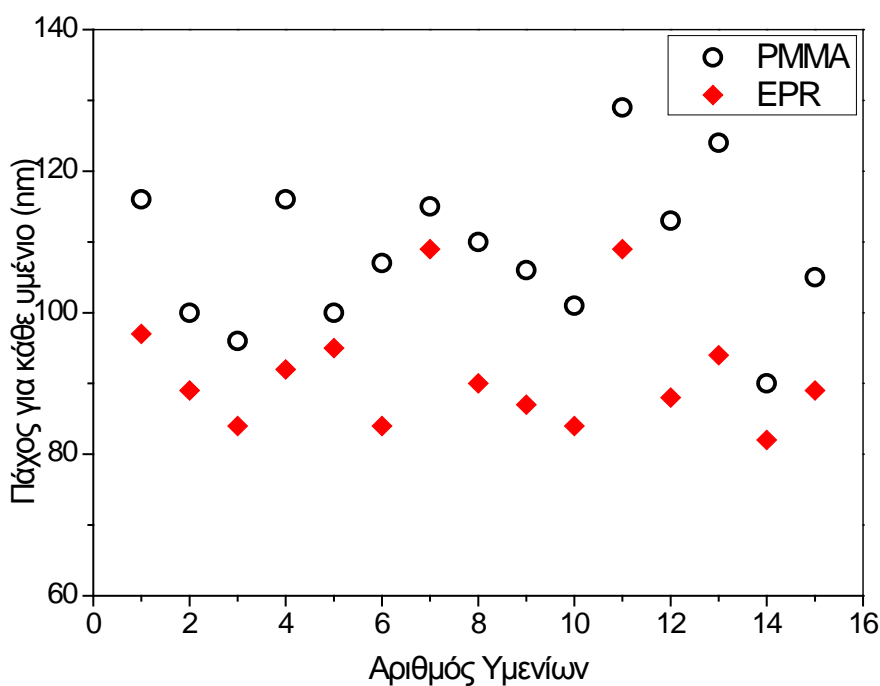


Σχήμα 25: Πειραματικό φάσμα ανάκλασης για 5, 10, 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR.

Από το παραπάνω σχήμα είναι εμφανές ότι ο φωτονικός κρύσταλλος παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες ως φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας καθώς αυξάνονται τα εναλλασσόμενα πολυμερικά υμένια, από τα οποία αποτελείται. Σύμφωνα και με τον παρακάτω τύπο [11]:

$$R = \left[\frac{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^{2N}}{1 + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^{2N}} \right]^2$$

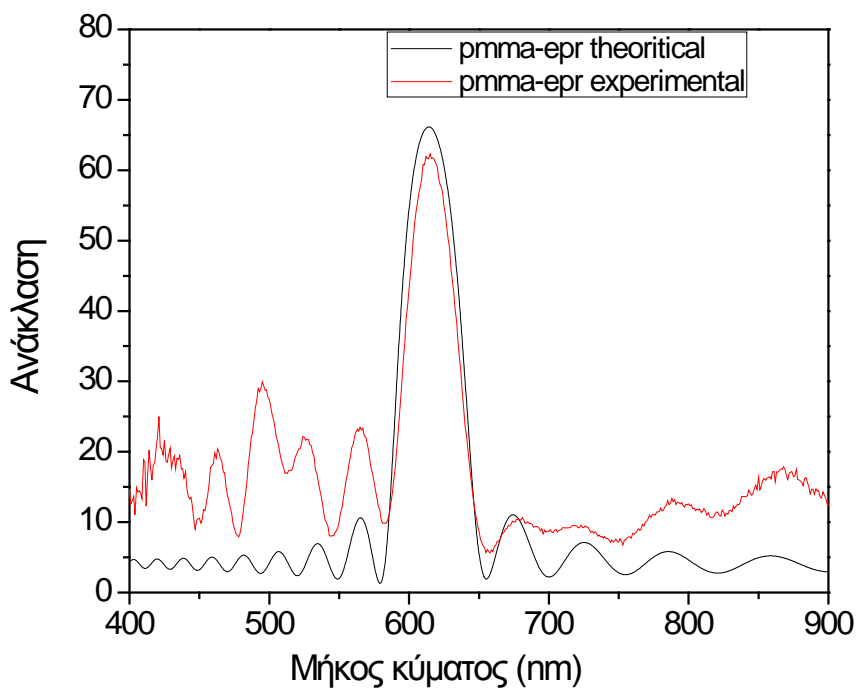
Καθώς αυξάνονται τα πολυμερικά υμένια αυξάνεται το πάχος του υμενίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ένταση της ανακλώμενης δέσμης.



Σχήμα 26: Τα πάχη των υμενίων για δείγμα με 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR είναι $101\text{nm} \pm 10\text{nm}$ και $96\text{nm} \pm 8\text{nm}$ αντίστοιχα.

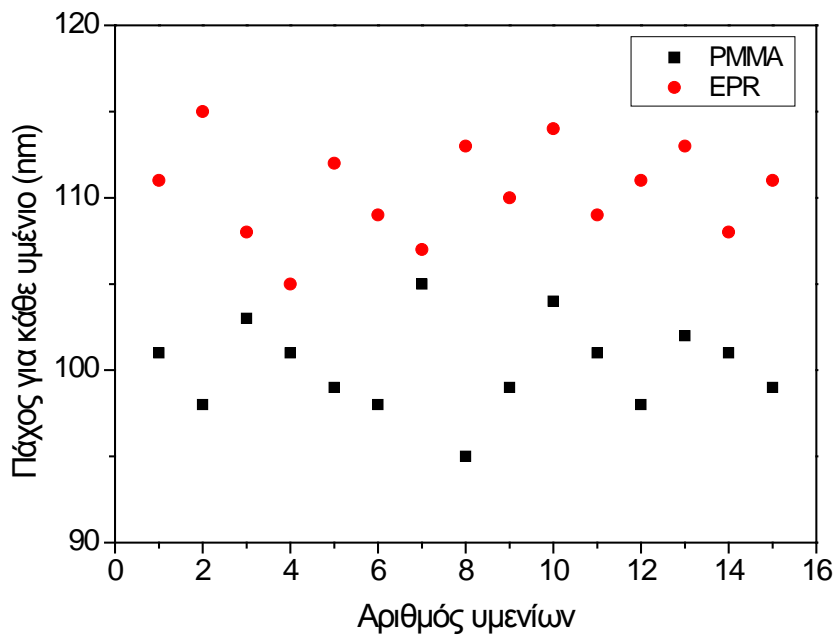
Στο σχήμα 26 δίνονται τα πειραματικά πάχη του κάθε υμενίου ενός φωτονικού κρυστάλλου που αποτελείται από 15 εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR. Είναι φανερό ότι στην κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου υπήρχε μια τυπική απόκλιση στο πάχος των υμενίων περίπου της τάξης του 10%, η οποία όμως δεν επηρέασε τα αποτελέσματα και αυτό φαίνεται στη σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό φάσμα ανάκλασης σχήμα 27. Για το φωτονικό κρύσταλλο PMMA-EPR με πάχη 101nm-96nm η κορυφή του

ανακλώμενου φωτός για το θεωρητικό φάσμα είναι στα 612nm, ενώ για το πειραματικό φάσμα στα 614nm, διαφορά αμελητέα που δεν δημιουργεί κανένα πρόβλημα στο φωτονικό κρύσταλλο

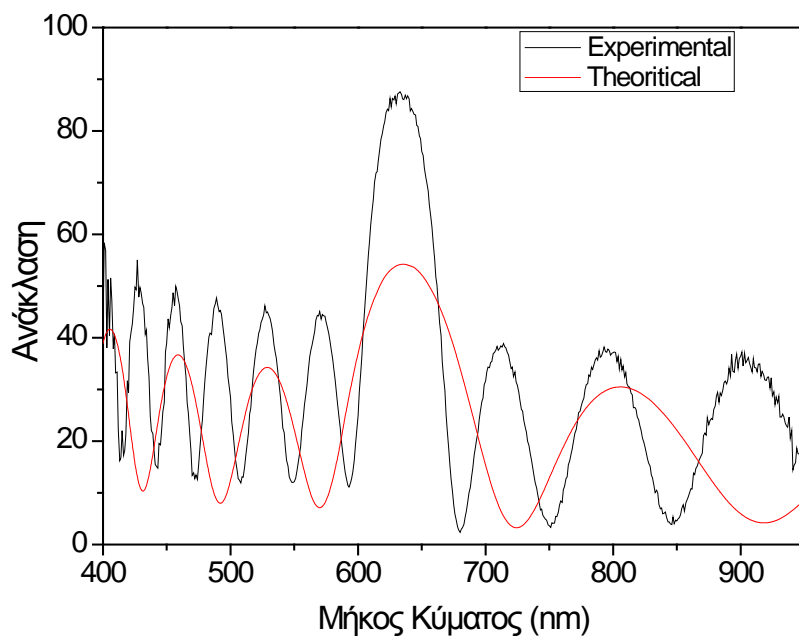


Σχήμα 27: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης για τα 15 διπλά εναλλασσόμενα υμένια PMMA-EPR.

Το πάχος του κάθε υμενίου φωτονικού κρυστάλλου PMMA-EPR με 15 εναλλασσόμενα στρώματα παρουσιάζεται στο σχήμα 28. Η απόκλιση στο πάχος των υμενίων από το αναμενόμενο πάχος PMMA-EPR 100nm-110nm είναι περίπου $\pm 5\text{nm}$ και $\pm 8\text{nm}$ αντίστοιχα. Η κορυφή ανάκλασης για το θεωρητικό φάσμα αυτού του φωτονικού κρυστάλλου είναι στα 633nm ενώ για το πειραματικό φάσμα στα 635nm, σχήμα 27.



Σχήμα 28: Τα πάχη των υμενίων για δείγμα με 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR είναι $100\text{nm} \pm 5\text{nm}$ και $110\text{nm} \pm 8\text{nm}$ αντίστοιχα.



Σχήμα 29: Θεωρητικό και πειραματικό φάσμα ανάκλασης για τα 15 διπλά εναλλασσόμενα υμένια PMMA-EPR πάχους 100-110nm αντίστοιχα.

Είναι επομένως φανερό ότι μία απόκλιση της τάξης του 10% στο πάχος των υμενίων κατά την κατασκευή του φωτονικού κρυστάλλου δεν επηρεάζει την λειτουργικότητα του κρυστάλλου.

Τα πολυμερή που επιλέχθηκαν για την κατασκευή του συγκεκριμένου κρυστάλλου είναι λιθογραφικά υλικά ικανά να δώσουν δομές στη νανοκλίμακα και να κατασκευάσουν φωτονικούς κρυστάλλους μικρού μεγέθους και καθορισμένου σχήματος μέσα σε μία πιο πολύπλοκη διάταξη.

Είναι επίσης πολύ σημαντικό να τονισθεί ότι δεν έχει κατασκευαστεί άλλος πολυμερικός φωτονικός κρύσταλλος με εναπόθεση υμενίων μέσω περιστροφικής επίστρωσης δύο πολυμερών που χρησιμοποιούν τον ίδιο διαλύτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μονοδιάστατοι πολυμερικοί φωτονικοί κρύσταλλοι για δύο διαφορετικές εφαρμογές: ως χρωματικοί αισθητήρες υγρασίας και ως φίλτρα στενού φάσματος ακτινοβολίας. Ο φωτονικός κρύσταλλος που χρησιμοποιήθηκε ως χρωματικός αισθητήρας υγρασίας κατασκευάστηκε από τα πολυμερή πολυ(μεθακρυλικό 2-υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA) και το εποξειδικό πολυμερές EPR και από διάλυμα οξειδίου του τιτανίου το οποίο αναμείχθηκε με το EPR προκειμένου να αυξηθεί η διαφορά των δεικτών διάθλασης. Ο φωτονικός κρύσταλλος που χρησιμοποιήθηκε ως φίλτρο στενού φάσματος ακτινοβολίας κατασκευάστηκε από τα πολυμερή πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) και το εποξειδικό πολυμερές EPR.

Φωτονικοί κρύσταλλοι κατασκευάστηκαν με απλές συμβατικές μεθόδους λιθογραφίας. Η εναπόθεση των υμενίων πραγματοποιήθηκε από διαλύματα των πολυμερών αυτών με περιστροφικό επιστρωτή και ήταν πολύ σημαντικό να μην γίνονται ανώμειξη των υμενίων στις μεσεπιφάνιες τους. Μέσω των μετρήσεων DRM και SIMS διαπιστώθηκε ότι δε συνέβη καμία ανάμειξη. Τέσσερις φωτονικοί κρύσταλλοι κατασκευάστηκαν από τα πολυμερή PHEMA-EPR που διέφεραν ως προς τα πάχη. Οι δύο φωτονικοί κρύσταλλοι αποτελούνταν από 20 εναλλασσόμενα υμένια PHEMA- EPR με σταθερό το πάχος του PHEMA 90nm και το πάχος του EPR 70nm για τον έναν και 80nm για τον άλλον. Οι επόμενοι φωτονικοί κρύσταλλοι κατασκευάστηκαν από 26 εναλλασσόμενα υμένια PHEMA- EPR με πάχη 130-50nm και 140-40nm αντίστοιχα.

Από την μέτρηση της διόγκωσης που πραγματοποιήθηκε έγινε άμεση παρατήρηση των μεταβολών που υφίσταται το πάχος του υμενίου όταν απορροφά υγρασία. Κατά τη διάρκεια της διόγκωσης το πάχος του PHEMA αυξάνεται και το φάσμα ανάκλασης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Παρατηρήθηκε μία μετατόπιση από 54nm-59nm για υγρασία 0-70%RH. Τα δείγματα με το μεγαλύτερο πάχος παρουσίασαν ίδια διαφορά με τα δείγματα με μικρότερο πάχος PHEMA.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκε φωτονικός κρύσταλλος από 20 εναλλασσόμενα υμένια PHEMA και EPR-TITANIA πάχους 100nm-97nm. Αυξάνοντας την διαφορά των δεικτών διάθλασης με το διάλυμα της τιτανίας διαπιστώθηκε αύξηση της κορυφής του φάσματος ανάκλασης. Συγκεκριμένα για 0% υγρασία, το φάσμα ανάκλασης για το δείγμα PHEMA- EPR-TITANIA βρίσκεται στα 625nm (κόκκινο) ενώ για το δείγμα PHEMA-EPR στα 520nm (πράσινο). Με την επιλογή των πολυμερών αυτών κατασκευάστηκαν φωτονικοί κρύσταλλοι υψηλής ποιότητας

Ως φίλτρα στενού φάσματος ακτινοβολίας κατασκευάστηκαν 2 φωτονικοί κρύσταλλοι από 15 διπλά εναλλασσόμενα στρώματα PMMA-EPR με πάχη 101nm-96nm και 100nm-110nm. Είναι αξιοσημείωτο ότι ήταν δυνατή η κατασκευή αυτών των φωτονικών κρυστάλλων μέσω περιστροφικής επίστρωσης, λόγω του ότι τα δύο πολυμερή έχουν τον ίδιο διαλύτη. Το φάσμα ανάκλασης για πάχη 100nm-110nm βρίσκεται στα 635nm (κόκκινο) ενώ για πάχη 101nm-96nm στα 614nm (κίτρινο). Με τα πολυμερή αυτά είναι δυνατή η κατασκευή φωτονικών κρυστάλλων διαφόρων σχημάτων και μεγεθών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 9: Πίνακας ορολογίας με της αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Photonic Crystal	Φωτονικός Κρύσταλλος
Photonic Bandgaps	Φωτονικά διάκενα
Dissolution Rate Monitor	Μέτρηση Ρυθμού Εμφάνισης
White Light Reflectance Spectroscopy	Φασματοσκοπία Ανάκλασης Λευκού Φωτός
Reflection probe	Οπτική ίνα πρόσπτωσης ανάκλασης
Slave channel	Κανάλι αναφοράς
Master channel	Κανάλι μέτρησης
Mass flow controllers	Ρυθμιστές ροής μάζας αερίων
Bubblers	Δοχεία με διαλύτες
Transducer	Μετατροπέας
Driving Circuit	Κύκλωμα οδήγησης
Secondary Ion Mass Spectroscopy	Φασματοσκοπία μάζας δευτερογενών Ιόντων
Relative Humidity	Σχετική υγρασία
Absolute Humidity	Απόλυτη υγρασία
Poly(methyl methacrylate)	Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)	Πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας)
Epoxydised Resist	Εποξειδική ρητίνη
Polyvinyl Alcohol	Πολυβινυλική αλκοόλη
Polystyrene	Πολυστυρένιο
Propylene Glycol Methyl Acetate	Οξικός εστέρας της 1-μεθοξυ

	προπανολης-2
Ethyl lactate	Γαλακτικός Αιθυλεστέρας
Photo Acid Generator	Φωτοπαραγωγό οξέος
Acetyl acetone	Ακετυλακετόνη
Hydrogel	Υδροπύκτωμα
Triphenylsulfonium – antimonate	Εξαφθορο αντιμονικό άλας του τριφαίνυλο σουλφωνίου
Post Apply Bake	Θέρμανση μετά την επίστρωση
Post Exposure Bake	Θέρμανση μετά την έκθεση
Co-extrusion	Συν-διέλαση
Lab-on-a-chip	Συστοιχίες αισθητήρων
Hot plates	Θερμαινόμενες πλάκες

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

PC	Photonic Crystal
DRM	Dissolution Rate Monitor
WRLS	White Light Reflectance Spectroscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)
EPR	Epoxydised Resist
PVA	Polyvinyl Alcohol
PS	Polystyrene
RH	Relative Humidity
AH	Absolute Humidity
PGMEA	Propylene Glycol Methyl Acetate
PAG	Photo Acid Generator
PAB	Post Apply Bake
PEB	Post Exposure Bake
TPS-antimonate	Triphenylsulfonium antimonite

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals : Molding the Flow of Light*, 2nd edition, Princeton University Press, 2008.
2. K. Busch, G. von Freymann, S. Linden, S.F. Mingaleev, L. Tkeshelashvili, M. Wegener, Periodic nanostructures for photonics, *Phys. Rep.*, vol.444, 2007, pp. 101-102.
3. E. Yablonovitch, Inhabited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 20, 1987, pp. 2059-2062.
4. K. Ho, C. Chan, C. Soukoulis, Existence of a photonic gap in Periodic Dielectric Structures, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 25, 1990
5. <http://www.photonic-lattice.com/en/Tech01.html>
6. R. V. Nair and R. Vijaya, Photonic crystal sensors: An overview, *Prog. Quant. Electron.*, vol. 34, 2010, pp. 89-134.
7. <http://www.physics4u.gr/faq/crystallphotonic.html>
8. J. W. S. Rayleigh, On the remarkable phenomenon of crystalline reflection described by Prof. Stokes, *Phil. Mag.*, vol. 26, no. 160, 1888, pp. 256-265.
9. Sylvain Jaquet, Thesis: Polymer multilayer photonic micro- and nanostructures with tailored spectral properties, Sept. 2007.
10. T. Alfrey, E. F. Gurnee and W. J. Schrenk, Physical Optics of Iridescent Multilayered Plastic Films, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 6, 1989, pp. 400-404.
11. A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege, C. X. Chen, T. M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L. J. Fetters, J. D. Joannopoulos, Y. Fink and E. L. Thomas, Polymer-Based Photonic Crystals, *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 6, 2001, pp. 421-425.
12. Z. Wang, j. Zhang, J. Li, J. Xie, Y. Li, S. Liang, Z. Tian, C. Li, Z., T. Wang, H. Zhang and B. Yang, Colorful detection of organic solvents

based on responsive organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystal, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, 2011, pp. 1264-1270.

13. J. Bailey, J.S. Sharp, Thin film polymer photonics: Spin cast distributed Bragg reflectors and chirped polymer structures, *Eur. Phys. J.*, vol. 33, 2010, pp. 41-49.
14. M. Patrini, M. Galli, M. Belotti, L. C. Andreani, G. Guizzetti, G. Pucker, A. Lui, P. Bellutti and L. Pavesi, Optical response of one-dimensional $(\text{Si}/\text{SiO}_2)_m$ photonic crystals, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 4, 2002, pp. 1816-1820.
15. M.J. Bloemer and Scalora, Transmissive properties of Ag/MgF₂ photonic band gaps, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, 1998, pp. 1676-1678.
16. H. Y. Lee, T. Yao, TiO_2 (ZnS) / SiO_2 One-Dimensional Photonic Crystals and a Proposal for Vertical Micro-Cavity Resonators, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 44, no. 2, 2004, pp. 387-392.
17. H. Y. Lee, Reflectance Spectra of Si/SiO_2 Double-Period One-Dimensional Photonic Crystals, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, no. 4, 2006, pp. 1450-1454.
18. I. B. Divliansky, A. Shishido, I.-C. Khoo, T. S. Mayer, D. Pena, S. Nishimura, C. D. Keating and T. E. Mallouk, Fabrication of two-dimensional photonic crystals using interference lithography and electrodeposition of CdSe, *App. Phys. Lett.*, vol. 79, 2001
19. J. Zhou, K. Singer, H. Song, Y. Wu, J. Lott, J. Andrews, A. Hiltner, E. Baer, C. Weder, Multilayer Polymer Films for Photonic Applications, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1196, 2010.
20. C. D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T. L. Schuman, A. Hiltner, E. Baer, Novel structures by microlayer coextrusion-talc-filled PP, PC/SAN and HDPE/LLDPE, *Poly. Eng. And Sci.*, vol. 37, 1997, pp. 355-362.
21. J. A. Radford, T. Alfrey and W. J. Schrenk, Reflectivity of Iridescent Coextruded Multilayer Plastic Films, *Polym. Eng. Sci.*, vol.13, 1973, pp. 216-221.

22. Π. Αργεΐτης, *Πολυμερή στη Μικροηλεκτρονική*, σημειώσεις μαθήματος στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών <<Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της>>, Αθήνα 2002.
23. Μ. Χατζηχρηστίδη, Διδακτορική Διατριβή, «Φωτοευαίσθητα πολυμερικά υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης για κατασκευή μικροσυστημάτων», Αγία Παρασκευή 2004.
24. K. Norman, A. Ghanbari-Siahkali and N. B. Larseu, 6 Studies of spin coated polymer films, *Annu. Rep. Chem., Sect C: Phys. Chem.*, vol. 101, 2005, pp. 174-201.
25. N. E. Agbor, M. C. Petty, A. P. Monkman, Polyaniline thin films for gas sensing, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 28, no. 3, 1995, pp. 173-179.
26. B.-J. de Gans, P. C. Duineveld and U. S. Schubert, Inkjet Printing of polymers: state of the art and future developments, *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, 2004, pp. 203-213.
27. Μ. Χατζηχρηστίδη, Πολυμερή σε τεχνολογίες αιχμής, σημειώσεις μαθήματος στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών <<Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της>>.
28. H. Ito and C. Grant Wilson, Applications of Photoinitiators to the Design of Resists for Semiconductor Manufacturing, *ACS Symposium Series*, vol. 242, 1984, pp. 11-23.
29. P. Elgar, 2000, Αισθητήρες Μέτρησης και Ελέγχου, Θεσ/κη: Εκδόσεις Τζιόλα.
30. J. Fraden, *The Handbook of Modern Sensor*, American Institute of Physics.
31. Z. Chen and C. Lu, Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms, *Sensor Lett.*, vol. 3, no. 4, 2005, pp. 274-295.
32. S. Chakraborty, K. Nemoto, K. Hara and P.T. Lai, Moisture sensitive field effect transistors using SiO₂ / Si₃N₄ / Al₂O₃ gate structure, *Smart Mater. Structure*, vol. 8, 1999, pp. 274-277.

33. Y. J. Liu, J. Shi, F. Zhang, H. Liang, J. Xu, A. Lakhtakia, S. J. Fonash, T. J. Huang, High-speed optical humidity sensors based on chiral sculptured thin films, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 156, 2011, pp. 593-598.
34. J. P. Lukaszewicz, Diode-type humidity sensor using perovskite-type oxides operable at room temperature, *Sens. Actuators B*, vol. 4, 1991, pp. 227-232.
35. J. Kleperis, M. Kundzins, G. Vitins, V. Eglitis, G. Vaivars and A. Lulis, Gas sensitive gap formation by laser ablation in In_2O_3 layer: Application as humidity sensor, *Sens. Actuators B*, vol. 28, 1995, pp. 135-138.
36. G. Vaivars, J. Kleperis, J. Zubkans, G. Vitins, G. Liberts and A. Lulis, Influence of thin film coatings on the gas sensitivity properties of narrow laser cut gap in In_2O_3 on glass substrate, *Sens. Actuators B*, vol. 33, 1996, pp. 173-177.
37. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, Humidity- Sensing Characteristics of Divalent-Metal-Doped Indium Oxide Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 2, 1998, pp. 321-327.
38. K. Arshak and K. Twomey, Thin Films of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}$ for Humidity Sensing Applications, *Sensors 2*, 2002, pp. 205-218.
39. J. Shi, V. K.S. Hsiao, T. R. Walker, T. J. Huang, Humidity sensing based on nanoporous polymeric photonic crystals, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 129, 2008, pp. 391-396.
40. E. Tian, J. Wang, Y. Zheng, Y. Song, L. Jiang and D. Zhu, Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel, *J. Mater. Chem.*, vol. 18, 2008, pp. 1116-1122.
41. http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm?forprint
42. <http://www.thetametrisis.com>
43. A. Kokkinis, E. S. Valamontes, I. Raptis, Dissolution properties of ultrathin photoresist films with multiwavelength interferometry, *J. Phys.: Conf. Ser. 10401*, 2005, pp. 401-404.

44. A. Kokkinis, E. S. Valamontes, D. Goustouridis, Th. Ganetsos, K. Beltsios, I. Raptis, Molecular weight and processing effects on the dissolution properties of thin poly(methyl methacrylate) films, *Micronelectron. Eng.*, vol. 85, 2008, pp. 93-99.
45. <http://photonics.ucy.ac.cy/optikon/elleipsometria.htm>
46. <http://www.iontof.com/technique-sims-IONTOF-TOF-SIMS-TIME-OF-FLIGHT-SURFACE-ANALYSIS.htm>
47. <http://www.geos.ed.ac.uk/facilities/ionprobe/SIMS4.pdf>
48. Γ.Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Χημεία Πολυμερών, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ, 2006
49. P. Argitis, I. Raptis, C.J. Aidinis, N. Glezos, M. Baciocchi, J. Everett and M. Hatzakis, J. Vac., An advanced epoxy novolac resist for fast high-resolution electron beam-lithography, *Sci. Technol. B*, vol. 13, no. 6, 1995, pp. 3030-3034.
50. P. Obreja, M. Kusko, D. Cristea, M. Purica, R. Gavrilă, F. Comanescu, Doped polymers with controllable refractive index-preparation processing and applications, Proc. Symp. Technol. 7th Framework Prog., Wrocław 12-14, 2006, pp. 392-395.
51. P. Obreja, D. Cristea, M. Purica, R. Gavrilă, F. Comanescu, Polymers doped with metal oxide nanoparticles with controlled refractive index, *Polimery*, vol. 52, 2007, pp. 679-685.