



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

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

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυαιθυλενοξειδίου  
με Πολυ(μεθακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα) για Χρήση  
στην Top-Down και Bottom-Up Λιθογραφία**

**ΓΙΑΚΟΥΜΑΚΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ  
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Νοέμβριος 2011**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Σύνθεση Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυαιθυλινοξειδίου με Πολυ(μεθακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα) και χρήση τους στην Top-down και Bottom-up λιθογραφία

**ΓΙΑΚΟΥΜΑΚΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ**

**A.M.:** 291001

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Λέκτορας ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Λέκτορας ΕΚΠΑ

Παναγιώτης Αργείτης, Ερευνητής Α Ε.ΚΕ.Φ.Ε. Δημόκριτος

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 25/11/2011



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν δισυσταδικά συμπολυμερή πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) με δεύτερη συστάδα πολυ(μεθακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα) (P*t*-BMA). Η σύνθεση των πολυμερών έγινε με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP). Αρχικά συντέθηκε ο μακροαπαρχητής (PEO-Br) με αντίδραση εστεροποίησης της ακραίας υδροξυλομάδας με κατάλληλο ακυλοβρωμίδιο. Κατά την αντίδραση συμπολυμερισμού ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο βρωμιούχος χαλκός στην πρώτη οξειδωτική του κατάσταση (Cu(I)Br) με υποκαταστάτη του συμπλόκου μετάπτωσης τη N,N,N',N'',N'''-[(πενταμέθυλο)διαίθυλο]τριαμίνη (PMDETA), σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) για θερμοκρασία πολυμερισμού 25° C και τολουόλιο για θερμοκρασία πολυμερισμού 90° C.

Παρασκευάστηκαν τέσσερα δισυσταδικά συμπολυμερή (PEO-*b*-P*t*-BMA), με μοριακά βάρη 21.700, 27.700, 32.200 και 37.000 και μοριακό βάρος PEO 5000, με διαφορετικά κλάσματα όγκου φ των δύο συστάδων. Επίσης, παρασκευάστηκε άλλο ένα δισυσταδικό συμπολυμερές με μοριακό βάρος 28.500 και μοριακό βάρος PEO 2000. Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν λεπτά υμένια (thin films) με περιστροφική εναπόθεση διαλυμάτων των πολυμερών αυτών, πάνω σε υποστρώματα SiO<sub>2</sub>. Με μια διαδικασία επεξεργασίας των λεπτών υμενίων με ατμούς διαλύτη (solvent annealing), οι πολυμερικές αλυσίδες υπόκειταν σε μικροφασικό διαχωρισμό αναλόγως το κλάσμα όγκου των συστάδων τους. Οι μορφολογίες που προέκυψαν ανιχνεύτηκαν με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ήταν η σφαιρική και η κυλινδρική.

Εκτός από την αυτο-οργάνωση των πολυμερικών υμενίων μελετήθηκε και η λιθογραφική τους συμπεριφορά. Καταλληλότερος φωτοπαραγωγός οξέος για τη χημική ενίσχυση του P(*t*-BMA) ήταν το triflate άλας του τριφαίνυλο σουλφωνίου (TPS-triflate), σε ποσοστό 5 wt% με πηγή έκθεσης στα 254 nm.

Στόχος της εργασίας ήταν η δημιουργία δομών μερικών μικρόμετρων μέσω οπτικής λιθογραφίας στο υμένιο του συμπολυμερούς (top-down lithography) και κατόπιν ανάπτυξη νανοδομών (κύλινδροι ή σφαίρες) μέσω μικροφασικού διαχωρισμού στις μικροδομές αυτές (bottom-up lithography) και το αντίστροφο.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Σύνθεση συμπολυμερών PEO-*b*-P(*t*-BMA) μέσω ATRP και μελέτη της μορφολογίας και της λιθογραφικής τους συμπεριφοράς.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** PEO, P(*t*-BMA), ATRP, bottom-up και top-down λιθογραφία



## ABSTRACT

In this thesis the synthesis of diblock copolymers of PEO with P(*t*-BMA) as the second block is accomplished via atom transfer radical polymerization (ATRP). Initially, the synthesis of the macroinitiator (PEO-Br) is accomplished via an esterification reaction between the end-hydroxyl groups with 2-bromoisobutyryl bromide. At the ATRP of P(*t*-BMA), Cu(I)Br was the catalyst with PMDETA as the ligand of the transition metal complex, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was the solvent for polymerization temperature at 25° C while toluene was the solvent for polymerization temperature at 90° C.

Four PEO-*b*-P(*t*-BMA) block copolymers with molecular weights 21.700, 27.700, 32.200 and 37.000 having the same PEO (MW=5000) block and various compositions were synthesized. Moreover, one more block copolymer was synthesized with molecular weight 28.500 containing PEO of 2000 as the first block. Thin films of block copolymer solutions onto silicon oxide substrates were prepared via spin-coating. Upon solvent annealing, polymeric chains form microphase separated structures depending on the volume fractions of the components. The morphologies obtained, were detected via phase atomic force microscopy (AFM), indicating spherical and cylindrical morphology.

Apart from block copolymer thin film self-assembly, their lithographic ability was studied as well. The most suitable photoacid generator for the chemical amplification of P(*t*-BMA) was triphenylsulfonium triflate (TPS-triflate), at 5 wt% percentage and the irradiation source was at 254nm.

The aim of this thesis was the patterning of structures of several micrometers via optical lithography (top-down) and afterwards the development of nanodomains (cylinders or spheres) through microphase separation on those microstructures (bottom-up lithography), and vice-versa.

**SUBJECT AREA:** ATRP of PEO-*b*-P(*t*-BMA) block copolymers and investigation of their self-assembly conditions and their lithographic ability.

**KEYWORDS:** PEO, P(*t*-BMA), ATRP, bottom-up lithography, top-down lithography





***Αφιερωμένο στους γονείς μου,  
την αδερφή μου & το Γιάννη.***

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ομότιμο καθηγητή του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Νικόλαο Χατζηχρηστίδη, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συμμετάσχω στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα <<Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της>>, όπως επίσης και τον διευθυντή της Βιομηχανικής Χημείας κ. Μαρίνο Πιτσικάλη για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε. <<ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ>>, Δρ. Π. Αργείτη για την διαρκή καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την επιβλέπουσα της εργασίας μου κ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, για το αμείωτο ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθεια που μου έδινε σε κάθε στάδιο της εργασίας μου από την αρχή μέχρι και το τέλος της διεξαγωγής της.

Ευχαριστώ πολύ τον διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος κ. Ερμόλαο Ιατρού και τον λέκτορα κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για την βοήθεια, τις συμβουλές τους.

Ευχαριστώ όλους μου τους συνάδελφους για την στήριξη και την βοήθεια τους αυτά τα 2 χρόνια, μα περισσότερο την Ιωάννα, τη Μαριτζένη, την Μαργαρίτα και την Ματίνα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια και θα συνεχίσουν να μου προσφέρουν.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>20</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	<b>21</b>
1.1 Κατά συστάδες συμπολυμερή στην οπτική λιθογραφία .....	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	<b>29</b>
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>29</b>
2.1 Οπτική Λιθογραφία .....	29
2.1.1 Πηγές έκθεσης .....	29
2.1.2 Συστήματα αποτύπωσης .....	30
2.2 Λιθογραφικά υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης .....	31
2.3 Αλλαγή διαλυτότητας φωτοπολυμερούς .....	33
2.3.1 Μηχανισμοί δικτύωσης .....	35
2.3.2 Διάσπαση της κύριας αλυσίδας .....	36
2.3.3 Μηχανισμός αποπροστασίας .....	37
2.4 Φωτοευαισθητοποιητές .....	37
2.5 Λιθογραφική διαδικασία .....	38
2.5.1 Επίστρωση πολυμερικού υλικού .....	40
2.5.2 Θέρμανση μετά την επίστρωση .....	40
2.5.3 Έκθεση .....	41
2.5.4 Θέρμανση μετά την έκθεση .....	42
2.5.5 Εμφάνιση .....	42
2.5.6 Εγχάραξη .....	42
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	<b>45</b>
3.1 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP) .....	45
3.1.1 Μονομερή που χρησιμοποιούνται στον ATRP .....	47
3.1.2 Απαρχητές κατάλληλοι για ATRP .....	49

3.1.3	Καταλύτες ATRP .....	51
3.1.4	Υποκαταστάτες (ligand) στον ATRP .....	53
3.1.5	Διαλύτες.....	54
3.1.6	Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης .....	55
3.1.7	Μοριακά βάρη και κατανομές μοριακών βαρών .....	55
3.1.8	ATRP του μεθακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα.....	57
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....</b>		<b>60</b>
4.1	Μοριακός Χαρακτηρισμός .....	60
4.1.1	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	60
4.1.2	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) .....	61
4.1.3	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS) .....	63
4.1.4	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).....	65
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....</b>		<b>66</b>
5.1	Χαρακτηρισμός μορφολογίας .....	66
5.1.1	Μικροφασικός Διαχωρισμός.....	66
5.1.2	Ανόπτηση μέσω ατμών διαλύτη (solvent annealing).....	69
5.1.3	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	72
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 .....</b>		<b>74</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>		<b>74</b>
6.1	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	74
6.1.1	Τεχνική υψηλού κενού .....	74
6.1.2	Καθαρισμός διαλυτών .....	76
6.1.3	Καθαρισμός μονομερών .....	76
6.1.4	Παρασκευή μακροαπαρηχητή.....	78
6.1.5	Σύνθεση συμπολυμερών PEO-b-P(t-BMA).....	80
6.2	Όργανα μοριακού χαρακτηρισμού .....	82
6.2.1	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	82

6.2.2	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) .....	82
6.2.3	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS) .....	83
6.2.4	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR) .....	83
6.3	Όργανα λιθογραφίας .....	83
6.3.1.	Περιστροφικός επιστρωτής (Spin-coater).....	83
6.3.2.	Προφیلόμετρο ακίδας.....	84
6.3.3.	Λυχνία εκκενώσεως Υδραργύρου-Ξένου .....	85
6.3.4.	Εγχάραξη σε αντιδραστήρα πλάσματος αερίων.....	86
6.3.5.	Οπτικό μικροσκόπιο.....	87
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7</b>	<b>.....</b>	<b>88</b>
7.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	88
7.1.1	Σύνθεση και μοριακός χαρακτηρισμός των κατά συστάδες συμπολυμερών PEO-b-P( <i>t</i> -BMA).....	88
7.1.2	Μικροφασικός διαχωρισμός μέσω solvent annealing .....	101
7.1.3	Εικόνες από AFM .....	106
7.1.4	Λιθογραφική συμπεριφορά των συμπολυμερών PEO-b-P( <i>t</i> BMA) .....	111
7.1.5	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) .....	116
7.1.6	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR).....	118
7.1.7	Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο .....	121
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>.....</b>	<b>129</b>
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ</b>	<b>.....</b>	<b>131</b>
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b>	<b>.....</b>	<b>133</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση αποτύπωσης σχήματος με λιθογραφία και εγχάραξη. ....	21
Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση οπτικής λιθογραφίας με χρήση κατά συστάδων συμπολυμερών ως φωτοευαίσθητα υλικά. ....	24
Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση οπτικής λιθογραφίας με χρήση κατά συστάδων συμπολυμερών ως φωτοευαίσθητα υλικά [7]. ....	26
Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση οπτικής λιθογραφίας του συμπολυμερούς PEO-b-P( <i>t</i> -BMA) για δημιουργία μικροδομών και στη συνέχεια αυτό-οργάνωση του εναπομείναντος υλικού για δημιουργία νανοδομών. ....	27
Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση αυτό-οργάνωσης του συμπολυμερούς PEO-b-P( <i>t</i> -BMA) για δημιουργία νανοδομών και στη συνέχεια έκθεση του οργανωμένου υλικού με οπτική λιθογραφία για σχηματισμό μικροδομών. ....	27
Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση των τριών διαφορετικών συστημάτων αποτύπωσης δομών πάνω σε υμένα φωτοευαίσθητων υλικών. ....	31
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση λιθογραφίας με φωτοευαίσθητο υλικό χημικώς ενισχυμένο. ....	32
Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση οξεοκαταλυόμενης αντίδρασης αποπροστασίας της tBOC ομάδας. ....	33
Σχήμα 9: Καμπύλες αντίθεσης λιθογραφικών υλικών θετικού και αρνητικού τόνου. ....	34
Σχήμα 10: Χημεία αρνητικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού μεταξύ εποξειδικών δακτυλίων του πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδεΐδης. ....	36
Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών της οπτικής λιθογραφίας. ....	39
Σχήμα 12: Ισοτροπική εγχάραξη με υγρή εγχάραξη. ....	43
Σχήμα 13: Ανισοτροπική εγχάραξη με εγχάραξη με πλάσμα αλογόνου. ....	43
Σχήμα 14: Γενικός μηχανισμός ATRP [14]. ....	46
Σχήμα 15: Σύμπλοκα χαλκού που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στον ATRP. ....	52
Σχήμα 16: Μερικά παραδείγματα ligands που χρησιμοποιούνται στον ATRP με καταλύτες χαλκού. ....	53

Σχήμα 17: Το $M_n$ είναι μία γραμμική συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς. ....	56
Σχήμα 18: Οπτική διαδρομή για το φασματοφωτόμετρο υπεριώδης- ορατού. ....	64
Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση των ανακλάσεων από το υμένιο και το δισκίο πυριτίου. ....	65
Σχήμα 20: Μορφολογίες δισυσταδικών συμπολυμερών σε κατάσταση ισορροπίας. ....	67
Σχήμα 21: Αριστερά: κατάσταση τάξης, δεξιά: κατάσταση αταξίας, σε ένα τήγμα συμμετρικού κατά συστάδες συμπολυμερούς. ....	68
Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης AFM. ....	73
Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού. ....	74
Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση μιας απλής αντλίας διαχύσεως υδραργύρου. ....	75
Σχήμα 25: Συσκευή καθαρισμού του <i>t</i> -BMA με $CaH_2$ . ....	77
Σχήμα 26: Αμπουλοσυσκευή τριαιθυλαμίνης. ....	78
Σχήμα 27: Αντίδραση σύνθεσης του μακροαπαρχητή PEO-Br. ....	78
Σχήμα 28: Συσκευή σύνθεσης μακροαπαρχητή. ....	79
Σχήμα 29: Συσκευή πολυμερισμού των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO- <i>b</i> -P( <i>t</i> -BMA). ....	80
Σχήμα 30: Αντιδραστήρας πλάσματος. ....	86
Σχήμα 31: Σύνθεση μακροαπαρχητή PEO-Br κατάλληλου να εκκινήσει τον ATRP του <i>t</i> -BMA. ....	88
Σχήμα 32: Φάσμα $^1H$ -NMR του ομοπολυμερούς PEO <sub>5000</sub> -Br σε $CDCl_3$ . ....	89
Σχήμα 33: Φάσμα $^1H$ -NMR του ομοπολυμερούς PEO <sub>2000</sub> -Br σε $CDCl_3$ . ....	91
Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO <sub>5000</sub> - <i>b</i> -P( <i>t</i> -BMA) σε θερμοκρασία 25° C. ....	92
Σχήμα 35: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br και του συμπολυμερούς Sample 1 (πίνακας 4). ....	94
Σχήμα 36: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br και του συμπολυμερούς Sample 2 (πίνακας 4). ....	95
Σχήμα 37: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br και του συμπολυμερούς Sample 3 (πίνακας 4). ....	95

Σχήμα 38: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br και του συμπολυμερούς Sample 4 (πίνακας 4).....	96
Σχήμα 39: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO <sub>2000</sub> Br και του συμπολυμερούς Sample 5 (πίνακας 4).....	97
Σχήμα 40: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO <sub>5000</sub> -b-P( <i>t</i> -BMA) (sample 1 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br. ....	98
Σχήμα 41: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO <sub>5000</sub> -b-P( <i>t</i> -BMA) (sample 2 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br. ....	99
Σχήμα 42: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO <sub>5000</sub> -b-P( <i>t</i> -BMA) (sample 3 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br. ....	100
Σχήμα 43: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO <sub>5000</sub> -b-P( <i>t</i> -BMA) (sample 4 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή PEO <sub>5000</sub> Br. ....	100
Σχήμα 44: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO <sub>2000</sub> -b-P( <i>t</i> -BMA) (sample 5 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή PEO <sub>2000</sub> Br. ....	101
Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης του HMDS με υγρασία. ....	103
Σχήμα 46: Διάγραμμα φάσεων του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-b-PI [69]. ....	105
Σχήμα 47: Χημική δομή του φωτοευαίσθητοποιητή TPS-trilate. ....	112
Σχήμα 48: Χημική δομή των φωτοευαίσθητοποιητών TPS-antimonate και UVI. ....	112
Σχήμα 49: Καμπύλη αντίθεσης του sample 1. ....	114
Σχήμα 50: Καμπύλη αντίθεσης του sample 3. ....	114
Σχήμα 51: Καμπύλη αντίθεσης του sample 4. ....	115
Σχήμα 52: Φάσμα UV του συμπολυμερούς sample 1. ....	117
Σχήμα 53: Φάσμα UV του συμπολυμερούς sample 3. ....	117
Σχήμα 54: Φάσμα UV του συμπολυμερούς sample 4. ....	118
Σχήμα 55: Φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 1. ....	120
Σχήμα 56: Φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 3. ....	120
Σχήμα 57: Φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 4. ....	121
Σχήμα 58: Μάσκα Lithotest με μικροδομές 50μm, 20μm, 10μm, 5μm, 2μm. ....	121



Σχήμα 59: Μάσκα Samstest 1μm, 0,7 μm και 0,5 μm 1/1 και 1/2 (τρύπες και κολωνάκια).

..... 122

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σφαιρική μορφολογία του sample 1 ( $\phi_{PEO} = 0,12$ ). Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 60% (πάνω αριστερά), σε 72% υγρασία (πάνω δεξιά) και σε 60% υγρασία (κάτω αριστερά και μεγέθυνση δεξιά) .....	106
Εικόνα 2: Κυλινδρική μορφολογία του sample 2 ( $\phi_{PEO} = 0,20$ ). Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 85% (πάνω αριστερά και δεξιά), σε 80% υγρασία (μέση αριστερά και δεξιά) και σε 67% υγρασία (κάτω αριστερά και μεγένθυση δεξιά).....	108
Εικόνα 3: Σφαιρική μορφολογία του sample 3 ( $\phi_{PEO} = 0,14$ ) αριστερά και μεγέθυνσή της δεξιά. Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 93%. .....	109
Εικόνα 4: Κυλινδρική μορφολογία (κάθετοι κύλινδροι) του sample 4 ( $\phi_{PEO} = 0,21$ ) αριστερά και μεγέθυνσή της δεξιά. Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 93%. .....	109
Εικόνα 5: Solvent annealing του sample 3 ( $\phi_{PEO} = 0,14$ ) μετά από λιθογραφία, σε ατμούς βενζολίου, για 15h, σε 57% υγρασία. ....	110
Εικόνα 6: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 1 με μάσκα Lithotest.....	123
Εικόνα 7: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 3 με μάσκα Lithotest.....	124
Εικόνα 8: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 4 με μάσκα Lithotest.....	125
Εικόνα 9: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 1 με μάσκα Samstest.....	126
Εικόνα 10: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 3 με μάσκα Samstest.....	127

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ομοπολυμερισμός του <i>t</i> -BMA.....	58
Πίνακας 2: Συμπολυμερισμός του <i>t</i> -BMA.....	58
Πίνακας 3: Συμπολυμερισμός του <i>t</i> -BMA με απαρχηγή PSt-Br.....	59
Πίνακας 4: Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών συμπολυμερών PEO- <i>b</i> -P( <i>t</i> -BMA)93	

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

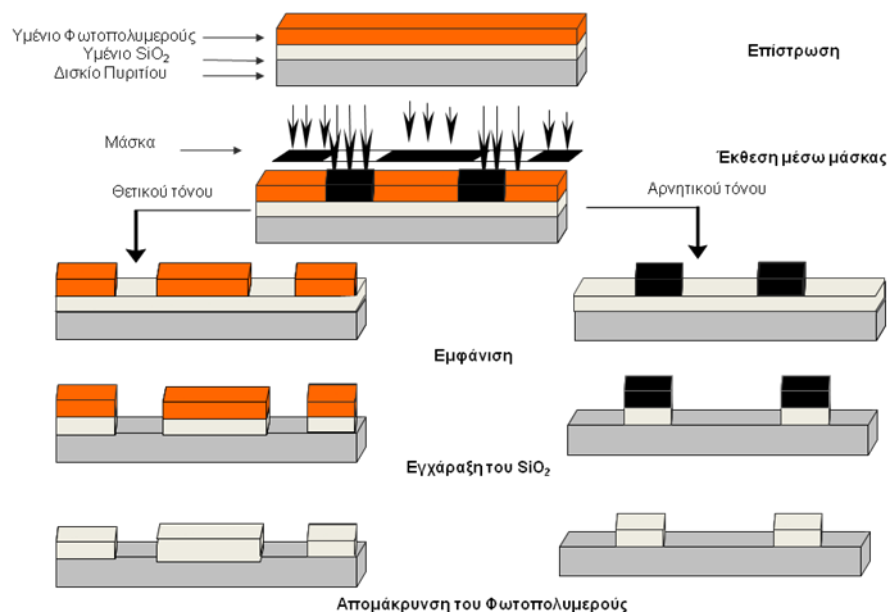
Στην παρούσα εργασία, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος << Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της >> κατά το χρονικό διάστημα 2009-2011, η σύνθεση και ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Ο μικροφασικός διαχωρισμός και ο λιθογραφικός χαρακτηρισμός των πολυμερών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο πολυμερικών υλικών του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. <<ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ>>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Κατά συστάδες συμπολυμερή στην οπτική λιθογραφία

Η τεχνική της οπτικής λιθογραφίας στηρίζεται στην έκθεση ενός φωτοευαίσθητου υλικού σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μέσω μάσκας (σχήμα 1). Η μάσκα αποτελείται από γυαλί ή χαλαζία, όπου η μία πλευρά της έχει τις προς αποτύπωση δομές από υλικό αδιαπέραστο από το μήκος κύματος, συνήθως χρώμιο. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προκαλεί χημικές ή/και φυσικές μεταβολές στις περιοχές του υλικού που έχουν εκτεθεί, με χρησιμότερη στην λιθογραφία την αύξηση ή μείωση της διαλυτότητάς τους. Στη συνέχεια γίνεται εμβάπτιση του υλικού μέσα σε κατάλληλο διαλύτη, ο οποίος διαλύει είτε τις εκτεθειμένες είτε τις ανέκθετες περιοχές, μεταφέροντας έτσι τη δομή της μάσκας στο υλικό. Έπειτα, με εγχάραξη, μεταφέρεται η δομή από το φωτοευαίσθητο υλικό στο αγώγιμο, ημιαγώγιμο ή μονωτικό στρώμα που βρίσκεται κάτω από το φωτοευαίσθητο υλικό.



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση αποτύπωσης σχήματος με λιθογραφία και εγχάραξη.

Η οπτική λιθογραφία είναι το εργαλείο που πυροδότησε την επανάσταση στην βιομηχανία των ημιαγωγών. Εδώ και περίπου 40 χρόνια η οπτική λιθογραφία έχει ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της βιομηχανίας των ημιαγωγών για όλο και μικρότερες και γρηγορότερες συσκευές, λόγω της ευελιξίας και προσαρμοστικότητας της μεθόδου.

Ήδη το κατώφλι της μικρότερης διάστασης των 45nm στα στοιχεία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ξεπεράστηκε και η βιομηχανία απαιτεί ακόμη μεγαλύτερη μείωση της διάστασης σύμφωνα με το “νόμο του Moore”. Ο εμπειρικός αυτός νόμος λέει ότι ο αριθμός των τρανζίστορ που μπορούν να ενσωματωθούν σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα θα διπλασιάζεται κάθε δύο χρόνια. Η αντίληψη αυτή διατυπώθηκε το 1965 από τον συνιδρυτή της Intel Gordon Moore, από όπου και πήρε το όνομα της και αποτελούσε μια πρόβλεψη για τα επόμενα 10 χρόνια, η οποία όμως ακολουθείται μέχρι σήμερα από τη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής.

Συνεπώς δεδομένου ότι η κατασκευή στοιχείων διαστάσεων 45nm είναι ήδη υλοποιήσιμη στη βιομηχανία από το 2010, οι επόμενες διαστάσεις πρέπει να φτάσουν τα 32nm το 2013, τα 23nm το 2016, τα 16nm το 2019 και τα 11nm το 2022.

Μέχρι το 1980 η επικρατέστερη τεχνική οπτικής λιθογραφίας ήταν τα συστήματα προβολής. Σε αυτή την τεχνική, τα χαρακτηριστικά της μάσκας αποτυπώνονταν πάνω στο υλικό με αναλογία 4:1. Η ελάχιστη διάσταση  $CD_{min}$  που μπορεί να αποτυπωθεί αξιόπιστα με έκθεση προβολής δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$CD_{min} \sim \frac{k \cdot \lambda}{NA}$$

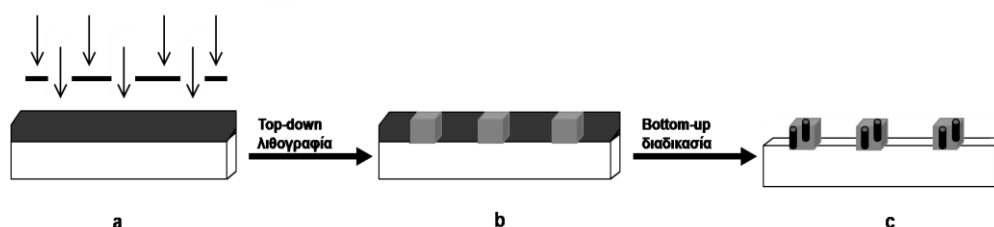
Όπου το  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έκθεσης, το  $k$  είναι παράμετρος που εξαρτάται από το υλικό και τη λιθογραφική διαδικασία και δεν είναι μικρότερη από  $\frac{1}{4}$  και το  $NA$  είναι το αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού.

Τα τελευταία 20 χρόνια και οι 3 παράμετροι έχουν τροποποιηθεί έτσι ώστε να μειωθεί το  $CD_{min}$ , ως εξής:

- Το NA έχει αυξηθεί από 0.5 σε 1.35 με την υιοθέτηση μιας τεχνικής η οποία μέχρι τότε θεωρούταν μη πρακτική, τη λιθογραφία εμβάπτισης (liquid immersion lithography). Στη λιθογραφία αυτή, ανάμεσα στο οπτικό σύστημα και το δισκίο παρεμβάλλεται ένα διαφανές υγρό με δείκτη διάθλασης  $n$  ( $n > n_{\text{αέρα}}$ ), ο οποίος προκαλεί την αύξηση του NA. Στα συστήματα εμβάπτισης που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία ανάμεσα στο οπτικό σύστημα και το δισκίο παρεμβάλλεται νερό το οποίο στα 193nm που είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, έχει δείκτη διάθλασης  $n=1.44$ , το οποίο οδηγεί στην αύξηση του NA στα 1.35. Περαιτέρω αύξηση του NA θα μπορούσε να επιτευχθεί με την εισαγωγή υγρών μέσων με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης. Ωστόσο, η επιλογή ενός διαλύτη ο οποίος να έχει αρκετά υψηλό δείκτη διάθλασης, αλλά και μικρή απορρόφηση στα 193 nm είναι υπό διερεύνηση.
- Το  $\lambda$  έχει μειωθεί από τα 365nm στα 193nm. Από το 1997 έως το 2003 έγιναν προσπάθειες για περαιτέρω μείωση του μήκους κύματος στα 157nm και στα 121.6nm, όμως η διαθεσιμότητα πηγών τόσο ισχυρής ακτινοβολίας, η σύνθεση φωτοευαίσθητων υλικών κατάλληλων για τα μήκη κύματος αυτά και η εύρεση υλικών για την χρησιμοποίησή τους στα οπτικά συστήματα παραμένουν μια μεγάλη πρόκληση.
- Η παράμετρος  $k$  έχει μειωθεί από τα 0.7 στα 0.27 με τη χρησιμοποίηση μασκών ολίσθησης φάσης καθώς και με τη σύνθεση φωτοευαίσθητων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες και λιγότερες ατέλειες.

Η ανάγκη για περαιτέρω μείωση της κρίσιμης διάστασης των υπό δημιουργία δομών, οδήγησε στη χρησιμοποίηση των κατά συστάδων συμπολυμερών. Όπως είναι γνωστό, τα κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν την ικανότητα κάτω από κατάλληλες συνθήκες να αυτο-οργανώνονται σε δομές καλά καθορισμένες (bottom-up διαδικασία). Το γεγονός αυτό αποτέλεσε έναυσμα τα τελευταία χρόνια, για να γίνουν επιτυχημένες προσπάθειες συνδυασμού αυτών των δύο τεχνικών, της bottom-up και top-down λιθογραφία (συμβατική λιθογραφία) (σχήμα 1). Η top-down λιθογραφία αποτελεί την επίστρωση ενός υλικού πάνω σε ένα δισκίο (π.χ. διοξείδιο του πυριτίου), η ανάπτυξη δομών

πάνω στο υλικό αυτό με έκθεση σε ακτινοβολία μέσω μάσκας και η αποτύπωση των δομών αυτών πάνω στο δισκίο με εγχάραξη.



**Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση οπτικής λιθογραφίας με χρήση κατά συστάδων συμπολυμερών ως φωτοευαίσθητα υλικά.**

Όπως απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα, αφού έχει γίνει επίστρωση του φωτοευαίσθητου κατά συστάδες συμπολυμερούς πάνω σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$  γίνεται έκθεση μέσω μάσκας, η οποία έχει αποτυπωμένες τις επιθυμητές δομές (a), διαμορφώνοντας το επιθυμητό σχήμα πάνω στο υμένιο του συμπολυμερούς (b). Στη συνέχεια, μέσω κατάλληλων συνθηκών και διαδικασιών, οι δομές συμπολυμερούς που έχουν δημιουργηθεί, αυτο-οργανώνονται σε νανοδομές (c).

Οι αυτο-οργανωμένες αυτές δομές οι οποίες έχουν διαστάσεις από 10 έως 100 nm μπορούν να βρουν εφαρμογή στη βιομηχανία ως μεμβράνες με νανοπόρους, ως πρότυπα μεταφοράς σχεδίου για την κατασκευή μεταλλικών ή κεραμικών νανοτελειών (nanodots) και νανοσωλήνων, ως μονοδιάστατοι, δισδιάστατοι και τρισδιάστατοι φωτονικοί κρύσταλλοι και ως μάσκες λιθογραφίας για κατασκευή αποθηκευτικών μέσων πληροφορίας υψηλής πυκνότητας.

Πρώτος ο Hashimoto το 1997 [1] κατάφερε να δημιουργήσει μία “μεμβράνη-αντιδραστήρα” δημιουργώντας νανοκανάλια μέσα σε δομή διπλού γυροειδούς χρησιμοποιώντας μίγμα από κατά συστάδες συμπολυμερές πολυστυρενίου - πολυϊσοπρενίου (PS-b-PI) με ομοπολυμερές PS.

Την ίδια χρονιά η ομάδα του Fogg [2], κατάφερε την επιλεκτική διασπορά κβαντικών τελειών μέσα σε μικροδομές κατά συστάδων συμπολυμερούς

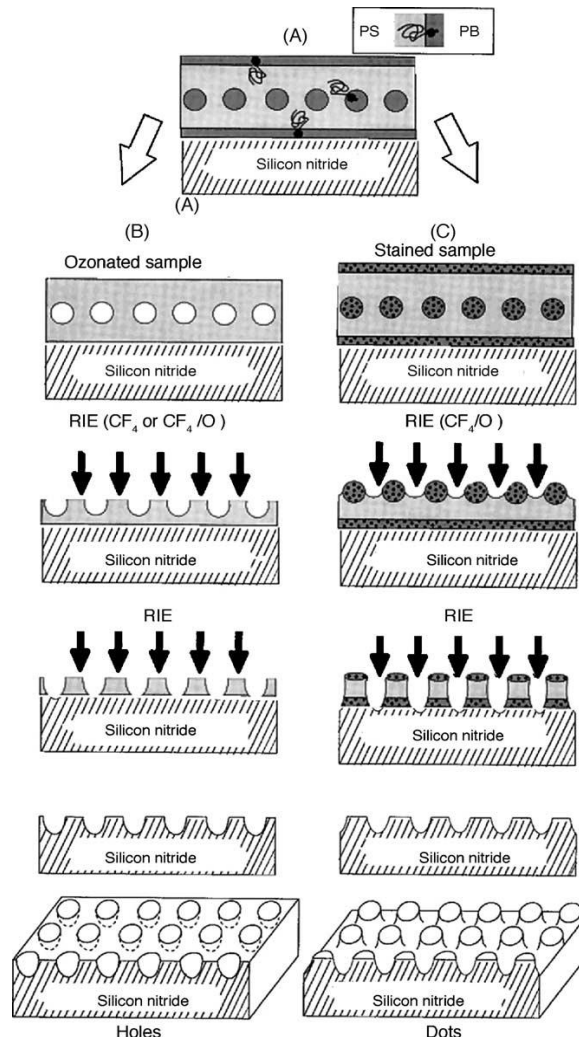


πολυνορβορνενίου μέσω ελέγχου της συγγένειας μεταξύ της συστάδας-στόχου και της επιφάνειας της κβαντικής τελείας.

Ο πρώτος μονοδιάστατος φωτονικός κρύσταλλος κατασκευάστηκε από κατά συστάδες συμπολυμερές PS-b-PI μεγάλου μοριακού βάρους, το οποίο αυτο-οργανωνόταν σε εναλλασσόμενα φύλλα [3,4].

Η χρήση κατά συστάδων συμπολυμερών ως μάσκες λιθογραφίας, αναπτύχθηκε ως ιδέα το 1995 από τον P. Mansky [5]. Τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάστηκαν τον επόμενο χρόνο από τον ίδιο [6] και αφορούσαν το κατά συστάδες συμπολυμερές πολυστυρενίου πολυβουταδιενίου (PS-b-PB).

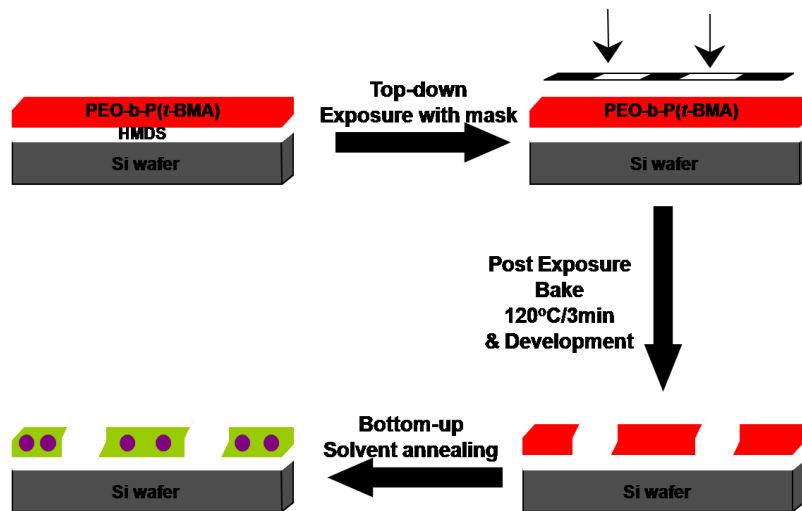
Ωστόσο, η πρώτη λιθογραφία με κατά συστάδες συμπολυμερή έγινε το 1997 από τον M. Park [7]. Το κατά συστάδες συμπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε ήταν PS-b-PB, το οποίο διαχωριζόταν μικροφασικά σε σφαίρες PB διεσπαρμένες περιοδικά μέσα σε μήτρα PS. Στη συνέχεια, αυτό το στρώμα νανοδομών λειτουργούσε ως μάσκα λιθογραφίας για την αποτύπωση δομών σε νιτρίδιο του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ανάλογα με το αέριο εγχάραξης (reactive ion etching, RIE) του υμενίου του συμπολυμερούς (σχήμα 3), οδηγούσε είτε στη δημιουργία οπών (holes) στο υπόστρωμα  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , είτε στην δημιουργία τελειών (dots) στο υπόστρωμα  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση οπτικής λιθογραφίας με χρήση κατά συστάδων συμπολυμερών ως φωτοευαίσθητα υλικά [7].**

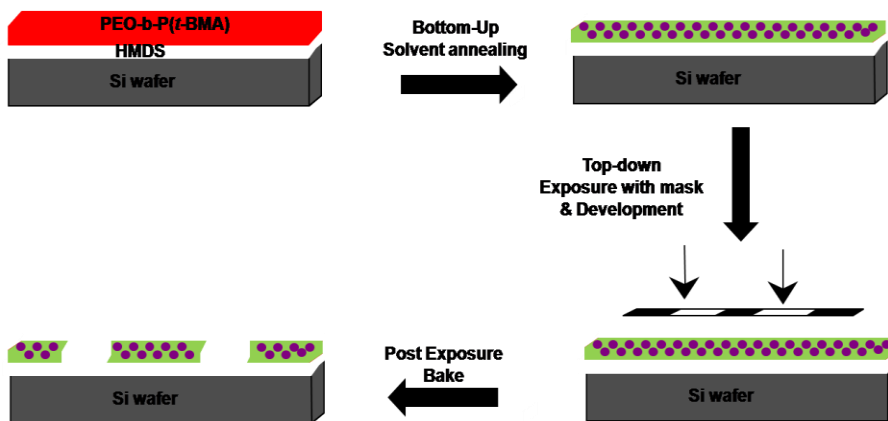
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να συνδυαστεί η αυτο-οργάνωση των κατά συστάδων συμπολυμερών με την οπτική λιθογραφία σύμφωνα με τους παρακάτω τρόπους:

- Ο πρώτος τρόπος είναι, μέσω οπτικής λιθογραφίας με μάσκα να αποτυπωθούν δομές μεγέθους μικρομέτρων πάνω στο υμένιο του συμπολυμερούς. Στη συνέχεια, οι περιοχές που έχουν απομείνει, μέσω solvent annealing, να αυτο-οργανωθούν είτε σε σφαιρική είτε σε κυλινδρική μορφολογία μεγέθους μερικών nm (σχήμα 4).



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση οπτικής λιθογραφίας του συμπολυμερούς PEO-b-P(t-BMA) για δημιουργία μικροδομών και στη συνέχεια αυτό-οργάνωση του εναπομείναντος υλικού για δημιουργία νανοδομών.

- Ο δεύτερος τρόπος είναι, αρχικά να αυτο-οργανωθεί το υμένιο του συμπολυμερούς στην εκάστοτε μορφολογία μέσω solvent annealing και στη συνέχεια να εκτεθεί μέσω μάσκας για τη δημιουργία μικροδομών (σχήμα 5).



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση αυτό-οργάνωσης του συμπολυμερούς PEO-b-P(t-BMA) για δημιουργία νανοδομών και στη συνέχεια έκθεση του οργανωμένου υλικού με οπτική λιθογραφία για σχηματισμό μικροδομών.

Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να γίνει αποτύπωση νανοδομών μέσω μικροφασικού διαχωρισμού σε συγκεκριμένες μικροπεριοχές του δισκίου

μέσω οπτικής λιθογραφίας. Σε κάθε περίπτωση το πολυμερές είναι θετικού τόνου υλικό.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 2.1 Οπτική Λιθογραφία

##### 2.1.1 Πηγές έκθεσης

Η οπτική λιθογραφία ή αλλιώς φωτολιθογραφία, είναι η αποτύπωση του σχεδίου μιας μάσκας στο φωτοευαίσθητο υλικό μέσω ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Το σύστημα της έκθεσης που χρησιμοποιείται και κατ'επέκταση η πηγή της ακτινοβολίας επιλέγεται κάθε φορά με βάση το φωτοευαίσθητο υλικό και τη διάσταση των υπό δημιουργία δομών. Η ελάχιστη διάσταση, η οποία μπορεί να αποτυπωθεί με μεγάλη ακρίβεια και που ορίζει τελικά την διακριτική ικανότητα της λιθογραφικής διαδικασίας, είναι ανάλογη με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σύμφωνα με το νόμο του Rayleigh:

$$CD_{\min} = \frac{k \cdot \lambda}{NA}$$

όπου  $k$  είναι μια παράμετρος ανεξάρτητη της διαδικασίας και η τιμή της κυμαίνεται από 0,25-1,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έκθεσης και το  $NA$  αναφέρεται στο αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού του οπτικού συστήματος [8].

Όλα αυτά τα χρόνια, στόχος στη λιθογραφία αποτελεί η βελτιστοποίηση της διακριτικής ικανότητας. Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην λιθογραφία ήταν σχεδιασμένα για πηγές έκθεσης στα 436nm (G-line), μετά για τα 405nm (H-line) και τα 365nm (I-line). Για αυτά τα μήκη κύματος οι πηγές που χρησιμοποιούνταν ήταν οι λυχνίες εκκένωσης Hg και Hg-Xe.

Η χρήση των excimer lasers που βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από μίγματα αλογόνων και ευγενών αερίων, προτάθηκε για περαιτέρω μείωση του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στο βαθύ υπεριώδες και συνεπώς για μείωση της ελάχιστης διάστασης  $CD_{\min}$ . Πιο συγκεκριμένα, το

excimer laser KrF εκπέμπει φωτόνια μήκους κύματος 248nm, το excimer laser ArF εκπέμπει στα 193nm και το excimer laser F<sub>2</sub> στα 157nm [9].

### 2.1.2 Συστήματα αποτύπωσης

Στην οπτική λιθογραφία υπάρχουν 3 τρόποι αποτύπωσης των υπό δημιουργία δομών πάνω στο φωτοευαίσθητο υλικό με βάση τον τρόπο που γίνεται η έκθεση μέσω της μάσκας.

#### 1. Αποτύπωση με επαφή (*contact printing*)

Σε αυτή τη μέθοδο, υπάρχει μηχανική επαφή της μάσκας με το πολυμερικό υμένιο (συνήθως δημιουργείται κενό μεταξύ τους) γεγονός που οδηγεί σε αρκετά μεγάλη διακριτική ικανότητα η οποία εξαρτάται και από την πηγή έκθεσης. Για παράδειγμα, η διακριτική ικανότητα για έκθεση στα 153nm είναι από 0,5-0,2μm [9]. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος έχει ένα βασικό μειονέκτημα, τη χημική και φυσική αλληλεπίδραση του πολυμερικού υμενίου και της μάσκας η οποία οδηγεί στην καταστροφή και των δύο.

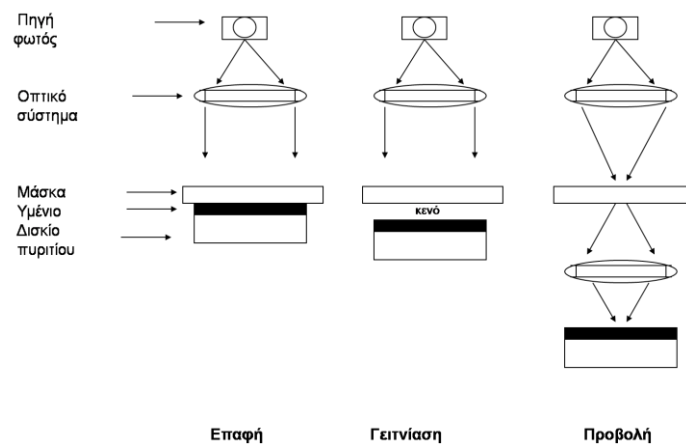
#### 2. Αποτύπωση με γεινίαση (*proximity printing*)

Σε αυτό το σύστημα έκθεσης, υπάρχει κενό της τάξης των 10-25 μm ανάμεσα στη μάσκα και το πολυμερικό υμένιο. Με αυτό τον τρόπο, μειώνεται το πρόβλημα αλλοίωσης του υμενίου και της μάσκας, αλλά η διακριτική ικανότητα είναι μικρότερη (~2 με 4μm στα 241nm), λόγω της μεγαλύτερης επίδρασης του φαινομένου της περίθλασης του φωτός.

#### 3. Αποτύπωση προβολής (*projection printing*)

Σε αυτό το σύστημα έκθεσης, η ακτινοβολία προσπίπτει στη μάσκα και διερχόμενη από αυτή εστιάζεται πάνω στο πολυμερικό υμένιο σε σμίκρυνση, μέσω μιας σειράς αντικειμενικών φακών. Επομένως, η αποτύπωση των δομών εξαρτάται από το διακριτικό όριο του οπτικού συστήματος και την σωστή εστίαση των δομών πάνω στο δισκίο.

Στο παρακάτω σχήμα, (σχήμα 6), παρουσιάζονται και τα τρία συστήματα αποτύπωσης δομών.



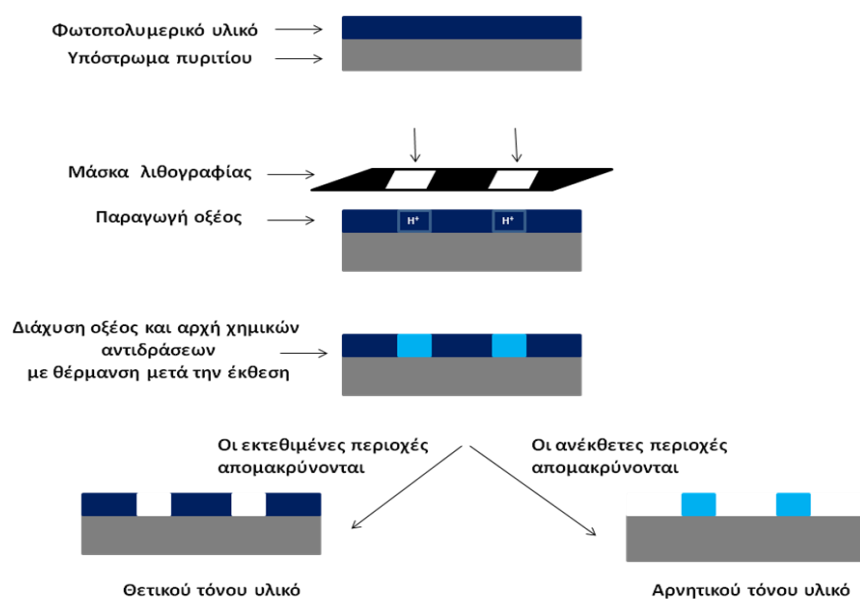
**Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση των τριών διαφορετικών συστημάτων αποτύπωσης δομών πάνω σε υμένια φωτοευαίσθητων υλικών.**

## 2.2 Λιθογραφικά υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης

Όπως προαναφέρθηκε, η ανάγκη της βιομηχανίας της μικροηλεκτρονικής για ολοένα και μικρότερες δομές οδήγησε στην χρήση συστημάτων έκθεσης με μικρότερα μήκη κύματος. Αυτό όμως προϋποθέτει την ανάπτυξη καινούργιων φωτοευαίσθητων υλικών, τα οποία πρέπει να έχουν κατάλληλη απορρόφηση και φωτοχημικές ιδιότητες που να ανταποκρίνονται στις νέες συνθήκες και τεχνικές έκθεσης.

Όσον αφορά τη μετάβαση της λιθογραφίας από τα 436nm στα 365nm, δεν αντιμετωπίστηκε καμία δυσκολία, διότι πολλά από τα πολυμερή που χρησιμοποιούνταν στα 436nm ήταν εξίσου αποτελεσματικά και στα 365nm. Τα φωτοπολυμερή που χρησιμοποιούνταν σε αυτά τα μήκη κύματος βασίζονταν κυρίως σε υλικά νεολάκας-διαζωναφθοκινόνης. Κατά τη μετάβαση όμως από τη λιθογραφία με 365nm στα 248nm υπήρχαν πολλά προβλήματα. Ο κύριος λόγος ήταν ότι τα υλικά αυτά απορροφούσαν πλέον έντονα στα 248 nm με αποτέλεσμα τα υμένιά τους να μην εκθέτονται ομοιόμορφα. Συνεπώς, μια νέα γενιά υλικών εισήχθεισαν για την έκθεση σε μικρότερα μήκη κύματος. Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από ένα πολυμερές το οποίο απορροφάει λίγο έως και καθόλου στο μήκος κύματος έκθεσης και από ένα μικρό μόριο το οποίο απορροφάει έντονα. Τα συστήματα αυτά ονομάζονται χημικής ενίσχυσης.

Η ιδέα της χημικής ενίσχυσης, προτάθηκε αρχικά από τους Ito, Willson και Frechet το 1982. Τα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης αποτελούν φωτοχημικώς καταλυόμενα συστήματα, τα οποία περιέχουν μια φωτοχημική ουσία (φωτοευαισθητοποιητής), η οποία παρουσία υπεριώδους φωτός, παράγει μία ουσία (συνήθως ένα ισχυρό οξύ). Στην συνέχεια, το ισχυρό οξύ καταλύει ή εκκινεί αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική κατεργασία μετά την έκθεση, που οδηγούν σε αλλαγή διαλυτότητας του πολυμερούς (σχήμα 7).



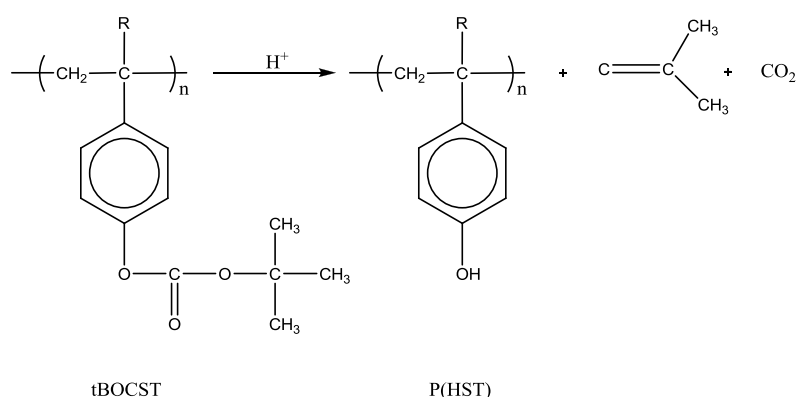
**Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση λιθογραφίας με φωτοευαίσθητο υλικό χημικώς ενισχυμένο.**

Το πρώτο σύστημα μηχανισμού χημικής ενίσχυσης αποτελούσαν από το πολυμερές: πολυ(4-t-βουτοξυκαρβονυλοξυστυρένιο), το οποίο περιέχει την τριτοταγή βουτόξυ καρβονυλική ομάδα (tBOC) και το φωτοευαισθητοποιητή: εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριφαινυλοσουλφωνίου.

Αρχικά, με την έκθεση του υλικού ο φωτοευαισθητοποιητής δημιουργεί οξύ, το οποίο κατά τη μετέπειτα θέρμανση του υμενίου διαχέεται μέσα στο υλικό και αρχίζει να καταλύει αντιδράσεις μετατροπής των ομάδων tBOC σε πολικές πολυ(βινυλο φαινολικές) ομάδες σύμφωνα με το σχήμα 8. Το υλικό μπορεί να λειτουργήσει είτε ως θετικού τόνου χρησιμοποιώντας ένα πολικό διαλύτη (υδατικό διάλυμα βάσης) για να απομακρυνθούν οι εκτεθειμένες περιοχές, είτε



ως αρνητικού τόνου χρησιμοποιώντας έναν μη πολικό διαλύτη για την απομάκρυνση των ανέκθετων περιοχών.



**Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση οξεοκαταλυόμενης αντίδρασης αποπροστασίας της tBOC ομάδας.**

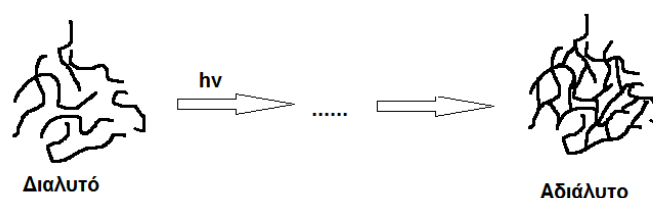
### 2.3 Αλλαγή διαλυτότητας φωτοπολυμερούς

Όπως προαναφέρθηκε, το οξύ το οποίο παράγεται με την επίδραση της ακτινοβολίας, προκαλεί μία σειρά αντιδράσεων, οι οποίες αλλάζουν τις φυσικές ή τις χημικές ιδιότητες των εκτεθειμένων περιοχών και κυρίως την διαλυτότητά τους. Όταν αυξάνεται η διαλυτότητα του υμενίου οδηγεί σε θετικού τόνου λιθογραφία, ενώ όταν μειώνεται οδηγεί σε αρνητικού τόνου λιθογραφία.

Η αλλαγή διαλυτότητας μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους [9].

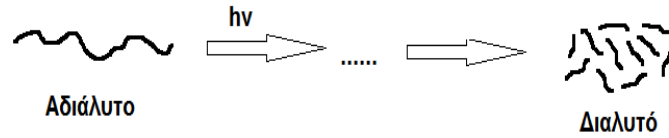
#### 1. Δημιουργία σταυροδεσμών.

Η δημιουργία σταυροδεσμών αναφέρεται στην ένωση των πολυμερικών αλυσίδων είτε μέσω διασταυρωτών, είτε με απευθείας ένωση των ομάδων του πολυμερούς και οδηγεί σε αρνητικού τόνου λιθογραφία.



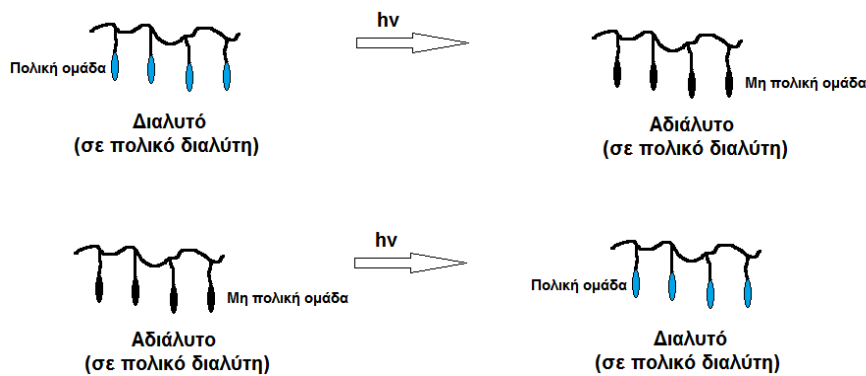
## II. Διάσπαση της βασικής αλυσίδας του πολυμερούς

Η διάσπαση της βασικής αλυσίδας του πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μορίων μικρότερου μοριακού βάρους και παραπροϊόντων (πολλές φορές πτητικών) και οδηγεί σε θετικού τόνου λιθογραφία.

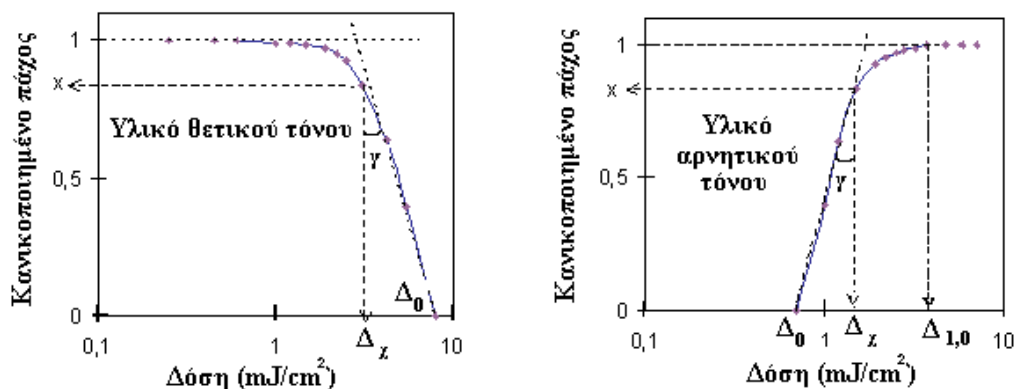


## III. Αλλαγή της υδροφιλικότητας μιας πλευρικής ομάδας του πολυμερούς

Η αλλαγή της υδροφιλικότητας μιας πλευρικής ομάδας του πολυμερούς από πολική σε μη πολική ή το αντίστροφο, μπορεί να οδηγήσει είτε σε θετικού είτε σε αρνητικού τόνου λιθογραφία αναλόγως τον εμφανιστή που θα χρησιμοποιηθεί.



Για το χαρακτηρισμό της λιθογραφικής συμπεριφοράς των υλικών χρησιμοποιούνται οι καμπύλες ευαισθησίας ή αντίθεσης (σχήμα 9).



Σχήμα 9: Καμπύλες αντίθεσης λιθογραφικών υλικών θετικού και αρνητικού τόνου.

Σε αυτές τις καμπύλες απεικονίζεται το πάχος του υμενίου μετά την εμφάνιση διαιρεμένο με το αρχικό του πάχος, συναρτήσει της δόσης έκθεσης (σε λογαριθμική κλίμακα). Οι δόσεις δηλαδή που χαρακτηρίζουν την ευαισθησία των υλικών προκύπτουν από αυτές τις καμπύλες.

Για τα θετικού τόνου υλικά, η κρίσιμη δόση χαρακτηρισμού της ευαισθησίας τους είναι η δόση εκείνη όπου παρατηρείται η πλήρης διάλυση τους ( $\Delta_0$ ).

Για τα αρνητικού τόνου υλικά, κρίσιμη δόση χαρακτηρισμού της ευαισθησίας τους είναι η δόση εκείνη όπου παρατηρείται η πλήρης αδιαλυτοποίηση τους ( $\Delta_{1,0}$ ) αλλά και η δόση από την οποία ξεκινά η αδιαλυτοποίησή τους ( $\Delta_0$ ).

Η κλίση της καμπύλης ευαισθησίας είναι η αντίθεση,  $\gamma$ , των υλικών και χαρακτηρίζει τη διακριτική τους ικανότητα. Για θετικού τόνου υλικά η αντίθεση υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\gamma = \frac{x}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta_x}\right)}$$

ενώ για αρνητικού τόνου υλικά υπολογίζεται από τον τύπο:

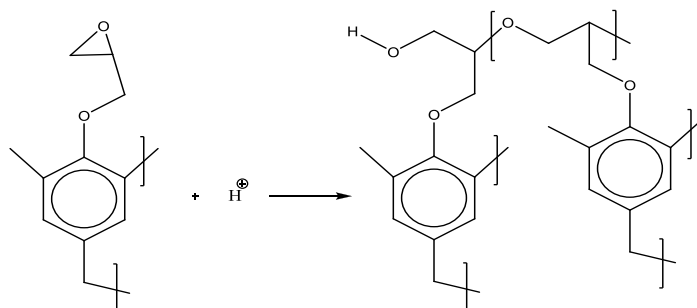
$$\gamma = \frac{x}{\log\left(\frac{\Delta_x}{\Delta_0}\right)}$$

Στη λιθογραφία προτιμούνται πολυμερικά υλικά τα οποία έχουν μεγάλη αντίθεση διότι με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η επίδραση των φαινομένων περίθλασης του φωτός με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διακριτική τους ικανότητα.

### 2.3.1 Μηχανισμοί δικτύωσης

Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορεί να γίνει δικτύωση ενός πολυμερούς με την επίδραση του φωτοπαραγώμενου οξέος. Η πιο συνηθισμένη κατηγορία φωτοπολυμερικών υλικών μηχανισμού χημικής ενίσχυσης βασίζεται στη χημεία δημιουργίας σταυροδεσμών εποξειδικών ομάδων μέσω κατιοντικού πολυμερισμού. Το αρωματικό πολυμερές κρεσόλης-φορμαλδεΐδης (νεολάκα), το οποίο είναι μερικά εποξειδωμένο στο

φαινολικό υδροξύλιο, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας. Η χημεία αλλαγής διαλυτότητας βασίζεται στην οξεοεκκινώμενη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των εποξειδικών δακτυλίων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 10: Χημεία αρνητικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού μεταξύ εποξειδικών δακτυλίων του πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδεΐδης.**

Τα πλεονεκτήματα των εποξειδικών πολυμερών είναι τα εξής:

- Έχουν καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα
- Υπάρχει μείωση της συρρίκνωσης και της διόγκωσης των δομών στο στάδιο της εμφάνισης
- Έχουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα
- Εμφανίζουν καλή ευαισθησία στην ακτινοβολία
- Παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση στην εγχάραξη

### 2.3.2 Διάσπαση της κύριας αλυσίδας

Σε αυτόν τον μηχανισμό, με την επίδραση του φωτοπαραγόμενου οξέος κατά την θέρμανση, προκαλείται διάσπαση της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. Για να πραγματοποιηθεί διάσπαση της κύριας αλυσίδας απαραίτητη προϋπόθεση είναι να υπάρχουν όξινα διασπώμενες ομάδες στην αλυσίδα του πολυμερούς. Τέτοιες ομάδες είναι οι αιθέρες, οι ακετάλες, οι εστέρες και γενικότερα ομάδες που περιέχουν στην κύρια αλυσίδα τους δεσμούς C-O. Το φωτοπαραγόμενο οξύ ουσιαστικά καταλύει αυτούς τους δεσμούς και προκαλεί διάσπαση της κύριας αλυσίδας στις περιοχές που έχουν ακτινοβοληθεί.

### 2.3.3 Μηχανισμός αποπροστασίας

Στο μηχανισμό αυτό, το οξύ που δημιουργείται κατά την έκθεση καταλύει μια σειρά αντιδράσεων αποπροστασίας της πλευρικής ομάδας του πολυμερούς.

Η πολικότητα του πολυμερούς αλλάζει δραματικά μετά την απομάκρυνση της προστατευτικής ομάδας στις περιοχές που έχουν ακτινοβοληθεί. Κατά αυτόν τον τρόπο, η λιθογραφία μπορεί να γίνει θετικού τόνου εάν με κατάλληλο διαλύτη απομακρυνθούν οι περιοχές που έχουν ακτινοβοληθεί, ή αρνητικού τόνου εάν απομακρυνθούν οι περιοχές που δεν έχουν ακτινοβοληθεί.

Ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά χημικής ενίσχυσης αυτού του μηχανισμού είναι το ομοπολυμερές ή και συμπολυμερές πολυ(τ-βουτοξυκαρβονυλοξυστυρένιο) (tBOCST). Στο υλικό αυτό, μέσω οξεοκαταλυόμενης αντίδρασης, γίνεται αποπροστασία του υδροξυλίου του πολυμερούς, το οποίο ήταν προστατευμένο με την tBOC ομάδα (σχήμα 8). Το πολυ(υδροξυστυρένιο) που παράγεται είναι υδρόφιλο και συνεπώς διαλυτό σε υδατικά διαλύματα βάσης (θετικού τόνου) και αδιάλυτο σε αρκετούς μη πολικούς διαλύτες (αρνητικού τόνου).

### 2.4 Φωτοευαισθητοποιητές

Ένα από τα πιο βασικά συστατικά των υλικών μηχανισμού χημικής ενίσχυσης είναι οι φωτοευαισθητοποιητές. Οι φωτοευαισθητοποιητές, στο στάδιο της έκθεσης, παράγουν φωτοχημικά ένα ισχυρό οξύ, το οποίο κατά το στάδιο της θέρμανσης μετά την έκθεση (Post Exposure Bake, PEB), καταλύει μια σειρά από οργανικές αντιδράσεις.

Για να είναι κατάλληλο ένα υλικό ως φωτοευαισθητοποιητής πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις:

- Να έχει κατάλληλη ευαισθησία στην ακτινοβολία έκθεσης, ώστε να παράγει ικανοποιητική ποσότητα οξέος
- Να είναι συμβατός με την πολυμερική μήτρα, ώστε να μην προκαλείται διαχωρισμός φάσεων
- Να είναι θερμικά σταθερός, ώστε να μην γίνεται πρόωρη παραγωγή οξέος

- Αν προορίζονται για κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων, να μην περιέχει μεταλλικά στοιχεία, όπως αντιμόνιο Sb και αρσενικό As.

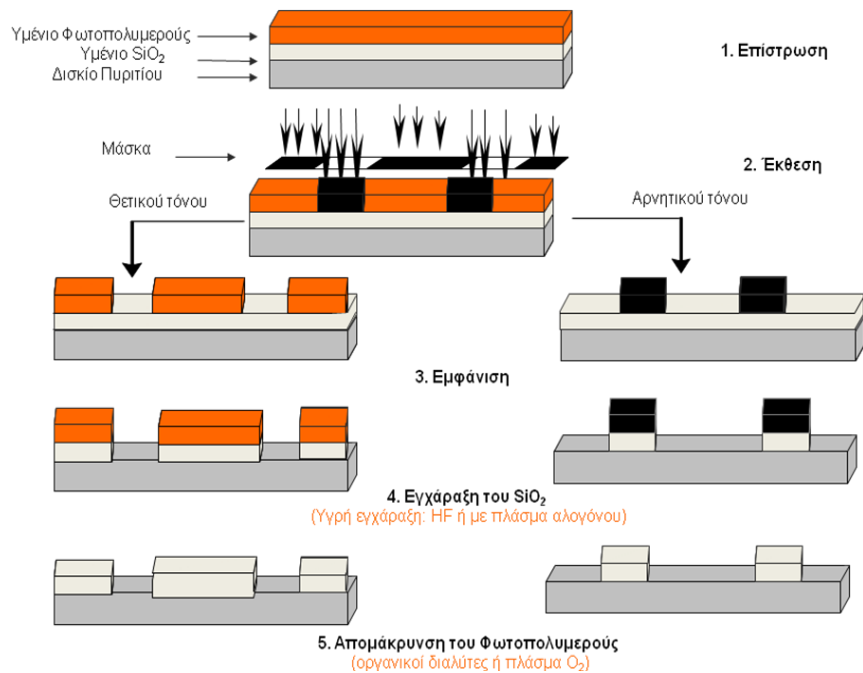
Το οξύ που παράγεται τις περισσότερες φορές αναγεννάται και είναι διαθέσιμο για επόμενη αντίδραση. Σε αυτή τη δράση έγκειται η φύση της χημικής ενίσχυσης του συστήματος. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει αναφερθεί, ότι ένα φωτόνιο μέσω του μηχανισμού χημικής ενίσχυσης, μπορεί να προκαλέσει την αποπροστασία 800 έως και 1200 ομάδων [10].

Τα άλατα σουλφωνίου (τριαρυλοσουλφωνίου) και ιωδονίου (διαρυλοϊωδωνίου) αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική ομάδα φωτοευαίσθητοποιητών. Τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου ειδικότερα, έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε οξεοκαταλυόμενες αντιδράσεις δημιουργίας σταυροδεσμών εποξειδικών πολυμερών, στον αποπολυμερισμό πολυφθαλικών αλδεϋδών και στην αποπροστασία προστατευμένων πλευρικών ομάδων πολυμερών.

## **2.5 Λιθογραφική διαδικασία**

Σκοπός της λιθογραφίας είναι η αποτύπωση ενός σχεδίου σε ένα υπόστρωμα (π.χ.  $\text{SiO}_2$ ). Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται με τη δημιουργία δομών πάνω σε ένα φωτοπολυμερικό υμένιο μέσω έκθεσης και στη συνέχεια γίνεται εγχάραξη του υποστρώματος [12].

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 12, η διαδικασία της λιθογραφίας και της εγχάραξης απαρτίζονται από πολλές επιμέρους διεργασίες. Βασική προϋπόθεση στη λιθογραφική διαδικασία, αποτελεί η επιλογή κατάλληλων συνθηκών και φωτολιθογραφικού υλικού, ώστε η αποτύπωση στο υπόστρωμα να είναι πιστή αντιγραφή της δομής της μάσκας.



**Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών της οπτικής λιθογραφίας.**

Η διαδικασία της λιθογραφίας αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Επίστρωση του φωτοπολυμερικού υμενίου.
2. Θέρμανση μετά την επίστρωση.
3. Έκθεση.
4. Θέρμανση μετά την έκθεση.
5. Εμφάνιση.
6. Εγχάραξη του υποστρώματος.
7. Απομάκρυνση πολυμερούς.

Κάποιοι από τους παράγοντες που πρέπει να ρυθμιστούν κατάλληλα είναι:

- Ο διαλύτης και η συγκέντρωση του διαλύματος του φωτοπολυμερούς.
- Η ταχύτητα επίστρωσης του φωτοπολυμερικού υλικού ώστε να δημιουργηθεί υμένιο με το επιθυμητό πάχος.
- Η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης μετά τη δημιουργία του υμενίου.
- Η δόση και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έκθεσης.

- Η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης μετά την έκθεση.
- Ο διαλύτης-εμφανιστής και ο χρόνος εμφάνισης.
- Η επιλογή κατάλληλου διαλύτη (υγρή εγχάραξη) ή μίγμα αερίων (ξηρή εγχάραξη).

Οι παραπάνω παράγοντες είναι αυτοί που επηρεάζουν άμεσα τη λιθογραφική διαδικασία και μια μικρή αλλαγή σε έναν από αυτούς επηρεάζει δραματικά την υπο διαμόρφωση δομή.

### **2.5.1 Επίστρωση πολυμερικού υλικού**

Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας της λιθογραφίας αποτελεί η επίστρωση του διαλύματος του φωτοπολυμερικού υλικού πάνω σε ένα υπόστρωμα για παράδειγμα σε υμένιο SiO<sub>2</sub>.

Η επίστρωση του φωτοπολυμερικού υλικού γίνεται συνήθως με περιστροφική εναπόθεση (συνηθέστερα πάχη υμενίων 3 x μικρότερη δομή). Πολύ σημαντικός παράγοντας στη δημιουργία υμενίων είναι η ομοιόμορφη επίστρωση. Το πάχος δηλαδή του υμενίου να είναι ίδιο σε όλη την επιφάνεια του δισκίου έτσι ώστε η ακτινοβολία να είναι εστιασμένη καθ'όλη την επιφάνεια του δισκίου για τα συστήματα προβολής και να μην υπεισέρχονται προβλήματα περίθλασης στα συστήματα επαφής. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται σωστή ευθυγράμμιση της μάσκας με το δισκίο και επίσης οι επερχόμενες αλλαγές διαλυτότητας στο στάδιο της εμφάνισης είναι ελεγχόμενες.

Μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε η επιφάνεια του δισκίου στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση του φωτοπολυμερικού υλικού να είναι όσο το δυνατόν απαλλαγμένη από κάθε σωματίδιο. Σωματίδια μεγέθους 1/5 της μικρότερης διάστασης του κυκλώματος καθιστά το κύκλωμα μη λειτουργικό.

### **2.5.2 Θέρμανση μετά την επίστρωση**

Κατά το στάδιο της περιστροφικής εναπόθεσης απομακρύνεται ένα μεγάλο μέρος του διαλύτη από το υμένιο. Ωστόσο, για την πλήρη απομάκρυνση απαραίτητο είναι το στάδιο της θέρμανσης μετά την επίστρωση (Post Applied Bake, PAB). Στο στάδιο αυτό οι πολυμερικές αλυσίδες επαναδιευθετούνται και



μειώνεται ο ελεύθερος όγκος. Το PAB είναι ένα βασικό βήμα, διότι εκτός από το ότι με την απομάκρυνση του διαλύτη αποφεύγεται η ανάμιξη των προϊόντων της έκθεσης του υμενίου με τις ανέκθετες περιοχές, βελτιώνεται και η πρόσφυση του υμενίου στο δισκίο. Παρ'όλα αυτά αν το PAB γίνει σε πολύ μεγάλη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει είτε σε πολυμερισμό, είτε σε αποικοδόμηση του πολυμερικού υμενίου, ακόμα και σε δημιουργία ραγισμάτων λόγω μηχανικών τάσεων. Αντιθέτως, αν το PAB γίνει σε μικρή θερμοκρασία, η διακριτική ικανότητα του υμενίου μπορεί να μειωθεί, λόγω του διαλύτη που έχει απομείνει, ο οποίος μπορεί να μειώσει το  $T_g$  του υμενίου ή ακόμα και να διογκώσει το αρνητικού τόνου υμένιο κατά τη διάρκεια της εμφάνισης.

Υπάρχουν τρόποι με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί το PAB: με μικροκύματα, με μεταφορά αέρα (θερμός αέρας) και με θερμαινόμενη πλάκα. Ο πιο συνήθης τρόπος είναι με θερμαινόμενη πλάκα.

### **2.5.3 Έκθεση**

Το σχήμα αποτυπώνεται πάνω στο φωτοπολυμερικό υμένιο με ακτινοβολία στο υπεριώδες μέσω μιας μάσκας, η οποία έχει αποτυπωμένη την επιθυμητή δομή.

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που θα χρησιμοποιηθεί καθορίζεται μέσω κατάλληλων οπτικών φίλτρων διέλευσης δέσμης ή με χρήση μονοχρωματικών πηγών (laser).

Η μάσκα περιέχει διαφανείς και αδιαφανείς στην ακτινοβολία περιοχές, έτσι ώστε από τις διαφανείς περιοχές διέρχεται το φως το οποίο προσπίπτει πάνω στο υμένιο και προκαλεί τις διάφορες χημικές αντιδράσεις αλλαγής διαλυτότητας του φωτοπολυμερούς.

Οι μάσκες που χρησιμοποιούνται για μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα των 193nm αποτελούνται από γυαλί χαλαζία και χρώμιο. Η κατασκευή της μάσκας γίνεται με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Ένα πλακίδιο χαλαζία καλύπτεται με χρώμιο και στη συνέχεια με φωτοπολυμερικό υμένιο. Μετά τη λιθογραφία η δομή του φωτοπολυμερικού υμενίου περνάει στο χρώμιο με εγχάραξη και

απομακρύνεται το φωτοπολυμερικό υμένιο. Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων είναι σειριακή και δεν χρειάζεται μάσκα. Η δομή δημιουργείται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και η δέσμη των  $e^-$  είναι είτε ανοικτή είτε κλειστή αποτυπώνοντας κατ'αυτό τον τρόπο το σχέδιο στο φωτοπολυμερικό υλικό.

Κατά αυτόν τον τρόπο, η μάσκα έχει περιοχές που επιτρέπουν τη διάλευση του φωτός (χαλαζία) και περιοχές που το απορροφούν πλήρως (χρώμιο).

#### **2.5.4 Θέρμανση μετά την έκθεση**

Όσον αφορά τα χημικώς ενισχυμένα φωτοπολυμερικά υλικά, μετά την έκθεση, ακολουθεί ακόμα μια διεργασία, η θέρμανση μετά την έκθεση (Post Exposure Bake, PEB). Στο στάδιο αυτό, το οξύ που έχει δημιουργηθεί από την έκθεση ενεργοποιείται και ξεκινάει να καταλύει τις αντιδράσεις αλλαγής διαλυτότητας.

Το πρακτικό όριο θερμοκρασίας στο PEB, είναι η θερμοκρασία εκείνη κατά την οποία παρατηρείται μεγάλη παραμόρφωση της εικόνας που αποτυπώθηκε στο υμένιο, είτε λόγω φυσική τήξης, είτε λόγω ανεπιθύμητων θερμοχημικών αντιδράσεων αποικοδόμησης του πολυμερούς.

#### **2.5.5 Εμφάνιση**

Μετά το στάδιο του PEB, ακολουθεί το στάδιο της εμφάνισης κατά το οποίο το δισκίο με το φωτοπολυμερικό υμένιο εμβαπτίζεται μέσα σε κατάλληλο διαλύτη ανάλογα με το ποιες περιοχές πρέπει να απομακρυνθούν. Εάν οι περιοχές που έχουν εκτεθεί απομακρυνθούν με το διαλύτη, τότε η λιθογραφία είναι θετικού τόνου, ενώ αν παραμείνουν και απομακρυνθούν οι ανέκθετες περιοχές, η λιθογραφία είναι αρνητικού τόνου.

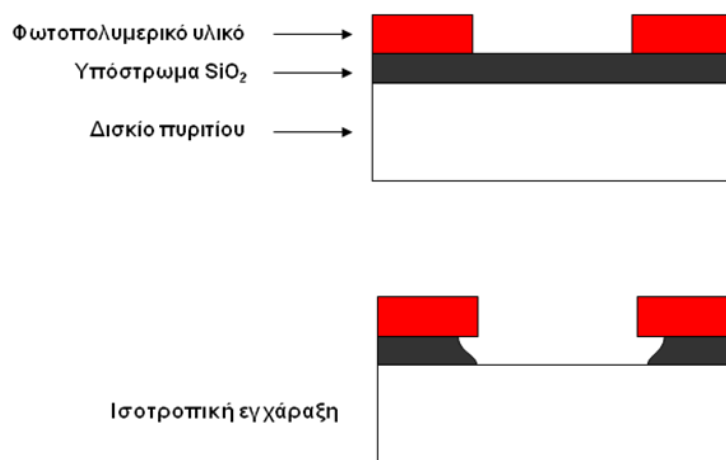
Αξιοσημείωτο είναι, πως ενώ όλη η βιομηχανία της Μικροηλεκτρονικής στηρίζεται στη διάλυση των πολυμερικών υμενίων, δεν έχει γίνει ακόμα πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός διάλυσης για κάθε είδος πολυμερούς που χρησιμοποιείται.

#### **2.5.6 Εγχάραξη**

Σε αυτό το στάδιο έχει δημιουργηθεί η επιθυμητή δομή στο φωτοπολυμερικό υμένιο. Στη συνέχεια, πρέπει η δομή αυτή να αποτυπωθεί πάνω στο αγώγιμο,

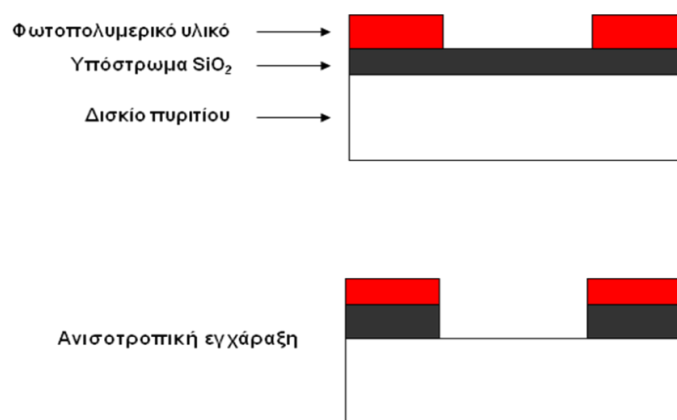
ημιαγώγιμο ή μονωτικό υμένιο. Η αποτύπωση αυτή γίνεται με εγχάραξη. Η εγχάραξη μπορεί να γίνει είτε με ιοντισμένο αέριο που δημιουργείται με ηλεκτρική εκκένωση (εγχάραξη με πλάσμα), είτε με ισχυρά οξέα HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (υγρή εγχάραξη SiO<sub>2</sub>).

Η υγρή εγχάραξη χρησιμοποιούνταν παλαιότερα, αλλά πλέον έχει εγκαταλειφθεί, διότι οδηγούσε σε παραγωγή ισοτροπικών προφίλ δομών. Αυτό σημαίνει πως ο ρυθμός εγχάραξης στην οριζόντια κατεύθυνση είναι ο ίδιος με αυτόν στην κατακόρυφη κατεύθυνση έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της διακριτικής ικανότητας (σχήμα 12).



**Σχήμα 12: Ισοτροπική εγχάραξη με υγρή εγχάραξη.**

Η εγχάραξη με πλάσμα, αν πραγματοποιηθεί υπό κατάλληλες συνθήκες, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ανισοτροπικά προφίλ δομών, όπου ο ρυθμός εγχάραξης στην κατακόρυφη διεύθυνση είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν στην οριζόντια (σχήμα 13).



**Σχήμα 13: Ανισοτροπική εγχάραξη με εγχάραξη με πλάσμα αλογόνου.**

Το τελικό στάδιο της λιθογραφίας αποτελεί η απομάκρυνση του φωτοπολυμερικού υμενίου μετά το στάδιο της εγχάραξης [13]. Αυτό συμβαίνει γιατί το φωτοπολυμερικό υλικό λειτουργεί σαν ένα ενδιάμεσο υλικό, το οποίο βοηθάει στην αποτύπωση της επιθυμητής δομής πάνω στο αγώγιμο, ημιαγώγιμο ή μονωτικό υπόστρωμα αλλά δεν είναι κομμάτι της τελικής διάταξης. Το φωτοπολυμερικό υμένιο μπορεί να απομακρυνθεί, είτε με οργανικούς διαλύτες, είτε με πλάσμα οξυγόνου το οποίο δεν επηρεάζει το υπόστρωμα του SiO<sub>2</sub>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### 3.1 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)

Ο κλασικός ριζικός πολυμερισμός ελευθέρων ριζών αποτελεί πλέον το πιο σημαντικό εργαλείο βιομηχανικά για τη σύνθεση πολυμερών με μεγάλα μοριακά βάρη. Ο λόγος είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί για τον πολυμερισμό πολλών βινυλικών μονομερών υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης, απουσία οξυγόνου, αλλά παράλληλα είναι ανεκτικός σε συνθήκες υγρασίας. Επίσης μπορεί να διεξαχθεί σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από τους  $-80^{\circ}\text{C}$  μέχρι τους  $250^{\circ}\text{C}$  [14].

Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα του κλασικού ριζικού πολυμερισμού αποτελεί το γεγονός ότι δεν μπορεί να υπάρξει μεγάλος έλεγχος όσον αφορά τα μοριακά βάρη, τις κατανομές των μοριακών βαρών, της αρχιτεκτονικής των πολυμερών, όπως επίσης και της σύστασης τους.

Ως εκ τούτου, από τα τέλη του 1990, η ακαδημαϊκή και βιομηχανική έρευνα έστρεψε το ενδιαφέρον της στην ανάπτυξη συνθηκών για ελεγχόμενους/“ζωντανούς” ριζικούς πολυμερισμούς.

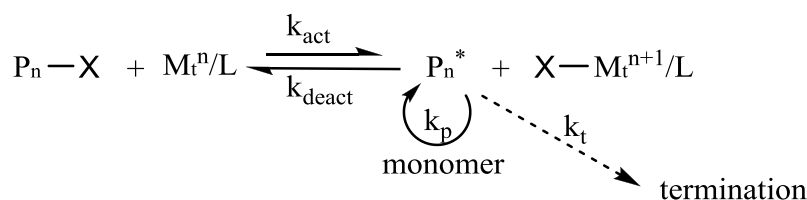
Η σύνθεση καλά καθορισμένων πολυμερών απαιτεί οι αναπτυσσόμενες αλυσίδες να ξεκινούν ταυτόχρονα και να διατηρούν την ίδια πιθανότητα ανάπτυξης από την αρχή μέχρι και το τέλος του πολυμερισμού. Αυτό προϋποθέτει η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού να είναι γρηγορότερη από την ταχύτητα διάδοσης και επίσης η συνεισφορά αντιδράσεων μεταφοράς και τερματισμού να είναι αμελητέα.

Ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός βασίζεται πάνω σε τρεις αρχές [15]:

- i) Η ταχύτητα τερματισμού σε σχέση με τη συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών πρέπει να έχει συμπεριφορά δεύτερης τάξης, ενώ η ταχύτητα διάδοσης σε σχέση με τη συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών πρέπει να έχει συμπεριφορά πρώτης τάξης. Έτσι, η συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών πρέπει να είναι μικρή.

- ii) Η συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από την συγκέντρωση των ελεύθερων ριζών και καθώς όλες οι αλυσίδες πρέπει να διατηρούν την ικανότητα να αναπτύσσονται καθ'όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, οι ελεύθερες ρίζες πρέπει να είναι σε δυναμική ισορροπία με ένα μεγάλο ποσοστό των αδρανών ενώσεων.
- iii) Τέλος, η ταχύτητα έναρξης πρέπει να είναι γρήγορη, έτσι ώστε να παρέχει μια σταθερή συγκέντρωση αναπτυσσόμενων αλυσίδων.

Ο ATRP, αποτελεί μια μέθοδο ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού που καταλύεται από ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης. Ο γενικός μηχανισμός του ATRP απεικονίζεται στο σχήμα 14.



**Σχήμα 14: Γενικός μηχανισμός ATRP [14].**

Οι αναπτυσσόμενες ρίζες  $\text{P}_n^*$  παράγονται μέσω μιας αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που καταλύεται από ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης ( $\text{M}_t^n\text{-Y/Ligand}$ , όπου ligand είναι ο υποκαταστάτης του μετάλλου και Y είναι ένας άλλος υποκαταστάτης ή το αντισταθμιστικό ιόν που συνήθως είναι αλογόνο). Το μέταλλο μετάπτωσης υφίσταται οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με συνακόλουθη αφαίρεση ενός ατόμου αλογόνου X από το αδρανές σωματίδιο  $\text{P}_n\text{-X}$ . Οι ρίζες που αναπτύσσονται αντιδρούν αντιστρεπτά με το οξειδωμένο σύμπλοκο  $\text{X-M}_t^{n+1}/\text{Ligand}$ , το οποίο είναι ο απενεργοποιητής, προς ανασχηματισμό των αδρανών σωματιδίων και του ενεργοποιητή  $\text{M}_t^n\text{-Y/Ligand}$ . Η διαδικασία αυτή εξελίσσεται με σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης  $k_{\text{act}}$  και απενεργοποίησης  $k_{\text{deact}}$ .

Οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται με την προσθήκη των ελεύθερων ριζών στα μονομερή με τρόπο παρόμοιο, όπως και στον κλασσικό ριζικό πολυμερισμό με σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $k_p$ .

Αντιδράσεις τερματισμού,  $k_t$ , λαμβάνουν χώρα στον ATRP, κυρίως μέσω αντιδράσεων συνένωσης και ανακατανομής [16]. Ωστόσο, σε έναν καλά ελεγχόμενο ATRP, μόνο ένα μικρό ποσοστό των πολυμερικών αλυσίδων υφίσταται τερματισμό.

Το 1995 δύο πολύ υποσχόμενα συστήματα πολυμερισμού με ATRP αναφέρθηκαν. Το πρώτο σύστημα βασιζόταν στον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA), με απαραίτητη τετραχλωράνθρακα ( $\text{CCl}_4$ ), και καταλύτη  $\text{RuCl}_2/(\text{PPh}_3)_2$  [17]. Το μειονέκτημα αυτού του συστήματος ήταν ότι από μόνο του ήταν ανενεργό και χρειαζόταν ενεργοποίηση με αλκοξειδίο του αλουμινίου.

Το δεύτερο σύστημα βασιζόταν στον πολυμερισμό του στυρενίου (St, χρησιμοποιώντας ως εκκινητή 1-φαινυλο-αίθυλο χλωρίδιο (1-PE-Cl), και καταλύτη χλωριούχο χαλκό (I) με ligand διπυριδίνη (2-bipy) [18].

### 3.1.1 Μονομερή που χρησιμοποιούνται στον ATRP

Με τον ATRP έχουν πολυμεριστεί επιτυχώς διάφορα βινυλικά μονομερή συμπεριλαμβανομένου των στυρενικών [19], (μεθ)ακρυλικών [18, 20], διενικών [22] και το ακρυλονιτρίλιο [21].

Ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί ο ίδιος καταλύτης κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το κάθε μονομερές έχει μοναδική σταθερά ισορροπίας στην αντίδραση μεταφοράς ατόμου όσον αφορά τα ενεργά και αδρανή σωματίδια. Η σταθερά ισορροπίας  $K_{eq}=k_a/k_{da}$  είναι αυτή που ουσιαστικά καθορίζει την ταχύτητα πολυμερισμού [23]. Συνεπώς, εάν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μικρή τότε ο πολυμερισμός θα διεξαχθεί πολύ αργά ή και καθόλου. Αντιθέτως, εάν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μεγάλη, θα υπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό αντιδράσεων τερματισμού, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ριζών. Αυτό συνοδεύεται από την παραγωγή ενός μεγάλου ποσοστού απενεργοποιημένων καταλυτικών συμπλεγμάτων (το στοιχείο μετάπτωσης βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση), τα οποία μετατοπίζουν την ισορροπία προς τα αδρανή σωματίδια καθιστώντας τον πολυμερισμό αργό. Για κάθε μονομερές η συγκέντρωση και η ταχύτητα απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων ριζών πρέπει να ρυθμίζεται για να είναι ελεγχόμενος ο

πολυμερισμός. Επειδή όμως ο ATRP αποτελεί μια καταλυτική διαδικασία, η θέση της ισορροπίας δεν εξαρτάται μόνο από τη ρίζα του μονομερούς και τα αδρανή σωματίδια, αλλά και από το ποσοστό και τη δραστικότητα του καταλύτη της αντίδρασης [23].

Περιληπτικά αναφέρονται οι συνθήκες πολυμερισμού κάποιων από τα μονομερή που έχουν πολυμεριστεί με ATRP.

- *Στυρενικά*

Το στυρένιο και τα παράγωγά του, έχουν πολυμεριστεί μέσω του ATRP με διάφορα καταλυτικά συστήματα, όπως από χαλκό [22], σίδηρο [24], ρουθίνιο [25], αλλά περισσότερο από όλα έχει χρησιμοποιηθεί το καταλυτικό σύστημα με τον χαλκό. Τα πολυστυρένια που έχουν προκύψει έχουν μοριακά βάρη από 1000-100.000 με στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Ένα από τα πιο εκτενέστερα μελετημένα συστήματα είναι ο πολυμερισμός του στυρενίου σε θερμοκρασία 110° C με καταλυτικό σύστημα βρωμιούχου χαλκού, με dNbry ως ligand και απαραίτητη αλκυλοβρωμίδιο. Παρόμοια ταχύτητα πολυμερισμού προκύπτει με χρήση χλωριούχου χαλκού CuCl, σε θερμοκρασία πολυμερισμού 130° C.

Η αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να διεξαχθεί είτε με διαλύτη είτε χωρίς αλλά γενικότερα προτιμάται σύστημα με μη-πολικούς διαλύτες [26].

- *Ακρυλικά*

Ακρυλικά μονομερή έχουν πολυμεριστεί επιτυχώς με καταλυτικά συστήματα τα οποία περιέχουν ως στοιχεία μετάπτωσης χαλκό [18], ρουθίνιο [27] και σίδηρο [28]. Τα καταλυτικά συστήματα με χαλκό είναι τα πιο κατάλληλα, διότι παράγονται καλά καθορισμένα πολυμερή, με στενές κατανομές μοριακών βαρών, σε σχετικά μικρό χρόνο. Οι πολυμερισμοί διεξήχθησαν χωρίς διαλύτη με απαραίτητη 2-bromopropionyl και τα πολυακρυλικά πολυμερή που παρήχθησαν ήταν καλά καθορισμένα με μοριακά βάρη μέχρι 100.000 και κατανομή μοριακών βαρών μικρότερη από 1.1.

- *Μεθακρυλικά*



Στον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα, μερικά από αυτά έχουν ως μέταλλα μετάπτωσης το ρουθίνιο [27], το χαλκό [29], το νικέλιο [30], το σίδηρο [24], το ρόδιο [31] και το παλλάδιο [32].

Οι περισσότεροι πολυμερισμοί διεξήχθησαν σε διάλυμα, διότι βοηθάει στην διαλυτοποίηση του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα, όπως επίσης κράταει την συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών χαμηλή. Οι θερμοκρασίες πολυμερισμού κυμαίνονταν από 70 έως 90° C.

Τα χλωρίδια του θειικού οξέος (sulfonyl chlorides), και το 2-αλογονωμένο προπιονιτρίλιο αποτελούν τους καλύτερους απαρχητές παράγοντας καλά καθορισμένους πολυμεθακρυλικούς μεθυλεστέρες με μοριακά βάρη από 1000 έως 180.000.

Εκτός από το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, έχουν πολυμεριστεί επιτυχώς και άλλοι μεθακρυλικοί εστέρες όπως, ο μεθακρυλικός βουτυλεστέρας, μεθακρυλικός 2-(διμεθυλοαμινο) αιθυλεστέρας, μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας και άλλοι.

- Ακρυλονιτρίλιο

Για τον πολυμερισμό του ακρυλονιτριλίου έχουν αναφερθεί προς το παρόν μόνο καταλυτικά συστήματα με χαλκό [33,34].

Καλά καθορισμένο πολυακρυλονιτρίλιο με μοριακά βάρη από 1000 έως 10.000 και κατανομή μοριακών βαρών μικρότερη από 1,05 έχουν παραχθεί σε διαλύτη ethylene carbonate, με απαρχητή α-bromopropionitrile, καταλυτικό σύμπλεγμα  $\text{CuBr}(\text{bpy})_2$  και σε θερμοκρασία από 44 έως 64° C.

### 3.1.2 Απαρχητές κατάλληλοι για ATRP

Ο βασικός ρόλος του απαρχητή στον ATRP, είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων. Όταν η μετατροπή του μονομερούς είναι πλήρης, το μοριακό βάρος του πολυμερούς εξαρτάται από την ποσότητα του απαρχητή. Ο βαθμός πολυμερισμού (DP), στο ζωντανό πολυμερισμό, είναι αντιστρόφως ανάλογος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$DP = \frac{[M]_0}{[\text{απαρχητής}]_0} \times \text{μετατροπή}$$

Μια μεγάλη ποικιλία απαρχητών έχουν χρησιμοποιηθεί, όμως τα αλκυλαλογονίδια (RX) αποτελούν τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους απαρχητές. Για να παραχθούν καλά καθορισμένα πολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών, το αλογόνο X θα πρέπει να μεταναστεύει γρήγορα και επιλεκτικά ανάμεσα στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα και στο σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης [14]. Μέχρι στιγμής, ο καλύτερος έλεγχος όσον αφορά το μοριακό βάρος επιτυγχάνεται όταν η ομάδα του αλογόνου είναι Cl ή Br. Πιο συγκεκριμένα η σειρά ισχύος των αλκυλαλογονιδίων είναι: R-Cl > R-Br > R-I με τα αλκυλαλοϊώδια να είναι οι αποτελεσματικότεροι απαρχητές [23].

Γενικά, κάθε αλκυλαλογονίδιο με ενεργοποιημένους υποκαταστάτες στον α-άνθρακα όπως άρυρο-, άλλυλο- ή καρβόνυλο- ομάδες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής. Επίσης πολυαλογονίδια, όπως ο τετραχλωράνθρακας και το χλωροφόρμιο και ενώσεις με ασθενή δεσμό R-X, όπως για παράδειγμα δεσμοί N-X, S-X και O-X μπορούν εξίσου να χρησιμοποιηθούν ως ATRP απαρχητές.

Υπάρχουν κάποιοι παράγοντες οι οποίοι θα πρέπει να μελετηθούν πριν την επιλογή κάποιου απαρχητή [14]:

- i) Η σειρά των ομάδων που σταθεροποιούν τον απαρχητή είναι κατά προσέγγιση  $CN > C(O)R > Ph > CO(O)R > Cl > CH_3$ . Υπάρχουν πολλές λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αυξήσουν την ενεργότητα του αλκυλαλογονιδίου. Μερικές από αυτές είναι ο  $CCl_4$ . Επιπλέον, τα τριτοταγή αλκυλαλογονίδια είναι καλύτεροι απαρχητές από τα δευτεροταγή, τα οποία με τη σειρά τους είναι καλύτεροι απαρχητές από τα πρωτοταγή.
- ii) Η ισχύς του δεσμού στα αλκυλαλογονίδια έχει την παρακάτω σειρά, όπως έχει προαναφερθεί:  $R-Cl > R-Br > R-I$ . Αν και τα αλκυλοϊώδια αποτελούν τους πιο αποτελεσματικούς απαρχητές, η χρήση τους απαιτεί την λήψη ειδικών προφυλάξεων. Αυτό

συμβάινει διότι τα αλκυλοϊωδίδια είναι ευαίσθητα στο φως και επίσης μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με το χαλκό με ασυνήθιστη δραστικότητα. Για παράδειγμα το σύμπλοκο  $CuI_2$  είναι θερμοδυναμικά ασταθές και δεν μπορεί να απομονωθεί. Συνήθως το ίδιο αλογόνο χρησιμοποιείται και στο καταλυτικό σύμπλοκο και στον απαρχητή. Ωστόσο έχει αναφερθεί, πως η ανταλλαγή διαφορετικών αλογόνων πολλές φορές όχι μόνο βοηθάει στον καλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού, αλλά παρέχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ένα αλκυλαλογονίδιο χαμηλής δραστικότητας για τον πολυμερισμό ενός μονομερούς με υψηλότερη σταθερά ισορροπίας.

- iii) Η επιτυχημένη έναρξη στον ATRP εξαρτάται ισχυρά και από την επιλογή του καταλύτη. Για τον πολυμερισμό του MMA, ως απαρχητής χρησιμοποιείται το 2-bromobutyrophenone και στο καταλυτικό σύμπλοκο, τα μέταλλα μετάπτωσης νικέλιο και ρουθίνιο ενώ για καταλυτικά σύμπλοκα με χαλκό δεν έχει πραγματοποιηθεί επιτυχημένος πολυμερισμός.
- iv) Η σειρά της προσθήκης των αντιδραστηρίων είναι πολύ σημαντική. Για παράδειγμα η αργή προσθήκη του απαρχητή benzhydryl chloride στον ATRP του MMA με καταλυτικό σύμπλοκο  $CuCl(dNbpy)_2$ , μειώνει την συγκέντρωση των benzhydryl ριζών γεγονός το οποίο μειώνει την ταχύτητα τερματισμού μεταξύ των ριζών.

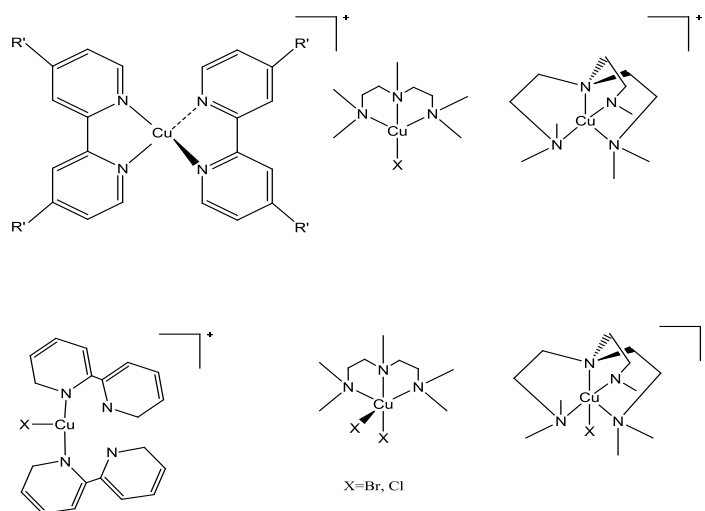
### 3.1.3 Καταλύτες ATRP

Ίσως τον πιο σημαντικό ρόλο στον ATRP να τον διαδραματίζει ο καταλύτης. Ο καταλύτης είναι το στοιχείο εκείνο το οποίο καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων.

Για να είναι ένας καταλύτης κατάλληλος για πολυμερισμό μέσω ATRP θα πρέπει να τηρεί κάποιες προϋποθέσεις [23]:

- Το μεταλλικό κέντρο να έχει διαθέσιμες τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις οι οποίες να διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο.
- Το μεταλλικό κέντρο να έχει σημαντική συγγένεια έναντι ενός αλογόνου.
- Η εσωτερική σφαίρα του μετάλλου να έχει την δυνατότητα να συμπεριλάβει ένα ακόμα υποκαταστάτη (αλογόνο), μετά την οξείδωσή του.
- Ο υποκαταστάτης του άλατος του μετάλλου (ligand) θα πρέπει να συμπλέκεται με το μέταλλο σχετικά ισχυρά.
- Τελικά, εφόσον τηρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις, η θέση και η δυναμική της ισορροπίας του ATRP πρέπει να είναι η κατάλληλη για το υποψήφιο σύστημα.

Οι καταλύτες με μέταλλο μετάπτωσης το χαλκό αποτελούν τους καλύτερους καταλύτες στον ATRP, λόγω της προσαρμοστικότητάς τους και του χαμηλού κόστους (σχήμα 15). Τα συρένια, οι (μεθ)ακρυλικοί εστέρες, το ακρυλονιτρίλιο και τα αμίδια έχουν πολυμεριστεί επιτυχώς μέσω ATRP με καταλυτικό σύστημα χαλκού [35-37].



**Σχήμα 15: Σύμπλοκα χαλκού που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στον ATRP.**

Η πρώτη αναφορά πολυμερισμού με ATRP με καταλυτικό σύστημα χαλκού έγινε το 1995 [17,18]. Ελεγχόμενοι πολυμερισμοί με μοριακά βάρη τα οποία

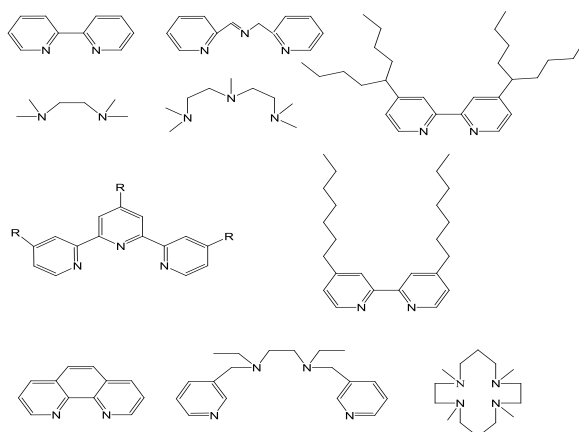
είναι γραμμική συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς, έχουν πραγματοποιηθεί για το στυρένιο, το μεθακρυλικό εστέρα και το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα [38]. Οι πολυμερισμοί ήταν ελεγχόμενοι με πολυδιασπορές από 1,2 έως 1,5 και μοριακά βάρη μέχρι και 100.000.

### 3.1.4 Υποκαταστάτες (ligand) στον ATRP

Ο κύριος ρόλος του ligand είναι η αύξηση της διαλυτότητας του άλατος του συμπλόκου μετάπτωσης στο μέσο της αντίδρασης (ομογενής κατάλυση). Για να συμβεί αυτό, θα πρέπει να συμπλέκεται ισχυρά με το μέταλλο μετάπτωσης. Επίσης, θα πρέπει να ρυθμίζει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου για κατάλληλη δραστηριότητα και δυναμική για τη μεταφορά του ατόμου [39]. Πιο συγκεκριμένα, ο ligand θα πρέπει να συμπλέκεται με το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος να το σταθεροποιεί προσωρινά στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση. Έτσι, το μέταλλο μπορεί να δεχτεί το άτομο του αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα και να συνεχιστεί ο πολυμερισμός.

Στην περίπτωση που τα μονομερή έχουν ομάδες, οι οποίες μπορούν να συμπλεχθούν με το μέταλλο, ο ligand θα πρέπει να συμπλέκεται ισχυρότερα με το μέταλλο σε σχέση με τις ομάδες του μονομερούς.

Οι ligands με ομάδες αζώτου έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενέστερα σε ATRP με καταλύτες χαλκού και σιδήρου [24,39] σχήμα 16.



Σχήμα 16: Μερικά παραδείγματα ligands που χρησιμοποιούνται στον ATRP με καταλύτες χαλκού.

Η ηλεκτρονιακή και στερεοχημική επίδραση των ligands παίζει πολύ μεγάλο ρόλο στην διαδικασία του πολυμερισμού καθώς επηρεάζουν την ισορροπία μεταξύ των αδρανών και ενεργών ενώσεων.

Μειωμένη καταλυτική ενεργότητα παρατηρείται όταν υπάρχει πολύ μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο ή ο ligand φέρει υποκαταστάτες, οι οποίοι έλκουν ισχυρά ηλεκτρόνια από το μέταλλο.

Η δραστηριότητα των ligands με ομάδες αζώτου μειώνεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων ατόμων αζώτου  $N_4 > N_3 > N_2 >> N_1$ , όπως επίσης και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων αζώτου  $C_2 > C_3 >> C_4$  [34]. Η δραστηριότητα είναι συνήθως υψηλότερη με κυκλικά συστήματα και με συστήματα με γέφυρες σε αντίθεση με τα γραμμικά.

### 3.1.5 Διαλύτες

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάλυμα, σε μάζα ή σε ετερογενή συστήματα όπως σε γαλάκτωμα ή σε αιώρημα [14]. Μερικοί από τους διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό διάφορων μονομερών είναι: βενζόλιο, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλαιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, αιθανόλη, διμεθυλοφορμαμίδιο και νερό. Ο διαλύτης είναι απαραίτητος όταν το πολυμερές που συντίθεται δεν είναι διαλυτό στο μονομερές του, όπως το πολυακρυλονιτρίλιο.

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Αρχικά οι αντιδράσεις μεταφοράς στο διαλύτη θα πρέπει να είναι ελάχιστες. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ καταλυτικού συστήματος και διαλύτη θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν. Τυχόν δηλητηρίαση του καταλύτη από το διαλύτη (π.χ. καρβοξυλικά οξέα σε καταλυτικό σύστημα χαλκού), καθώς και παράπλευρες αντιδράσεις που οφείλονται στο διαλύτη (απόσπασση του HX από πολυστυρενο-αλογονίδια που ευνοείται σε πολικούς διαλύτες) [26], θα πρέπει αν όχι να αποφευχθούν, τουλάχιστον να ελαχιστοποιηθούν. Επίσης, υπάρχει και η πιθανότητα η δομή του καταλύτη να αλλάζει παρουσία διαφορετικών διαλυτών. Ένας πολικός διαλύτης μπορεί να βοηθήσει στη διάλυση του καταλύτη, όπως για παράδειγμα επιτεύχθηκε σε

ομογενή ATRP με καταλυτικό σύμπλοκο  $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$  σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο 10% κατ'όγκο [40].

### 3.1.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης

Με αύξηση της θερμοκρασίας προκαλείται αύξηση της ταχύτητας διάδοσης των ριζών καθώς και αύξηση της σταθεράς ισορροπίας μεταφοράς ατόμου, η οποία συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ο λόγος  $k_p/k_t$  αυξάνεται ως αποτέλεσμα της ενεργοποίησης των ριζών στη διάδοση σε σχέση με τον τερματισμό και παρατηρείται καλύτερος έλεγχος. Ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις μεταφοράς και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις είναι πιο έντονες [36]. Επιπλέον, η διαλυτότητα του καταλύτη αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, όμως μπορεί και να υποστεί διάσπαση [43]. Η ιδανική θερμοκρασία πολυμερισμού εξαρτάται κυρίως από το μονομερές, τον καταλύτη και το μοριακό βάρος που επιδιώκεται.

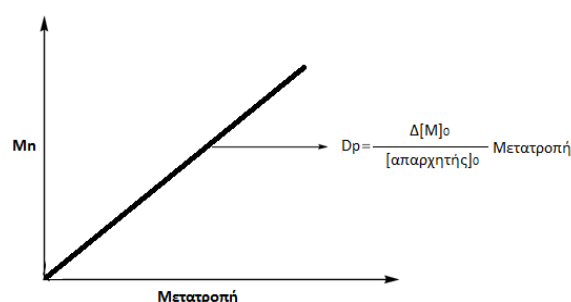
Σε υψηλές μετατροπές μονομερούς, η ταχύτητα διάδοσης μειώνεται αρκετά, οι παράπλευρες αντιδράσεις, όμως δεν αλλάζουν σημαντικά καθώς οι περισσότερες από αυτές είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση του μονομερούς [23]. Παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης, οι οποίοι οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς, μπορεί να μην αυξάνουν την κατανομή μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, προκαλούν όμως την απώλεια των τελικών ομάδων του πολυμερούς [41]. Κατά συνέπεια, για να ληφθούν πολυμερή με μεγάλο ποσοστό λειτουργικών τελικών ομάδων ή για να μπορεί στη συνέχεια να συντεθούν κατά συστάδες συμπολυμερή, η μετατροπή του μονομερούς δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 95%.

### 3.1.7 Μοριακά βάρη και κατανομές μοριακών βαρών

Κατά τον ίδιο τρόπο που συμβαίνει σε έναν τυπικό ζωντανό πολυμερισμό, το μέσο μοριακό βάρος ενός πολυμερούς που συντίθεται μέσω καλά ελεγχόμενου ATRP, μπορεί να προκαθοριστεί από την αναλογία του καταναλώμενου μονομερούς και του απαρχητή ως εξής: 
$$DP = \frac{\Delta[M]_0}{[\text{απαρχητής}]_0},$$

εφόσον διατηρείται μια σχετικά στενή κατανομή μοριακών βαρών,  $1,0 < M_w/M_n < 1,5$ .

Με τη μέθοδο του ATRP έχουν παρασκευαστεί επιτυχώς καλά καθορισμένα πολυμερή με μοριακά βάρη που κυμαίνονται από 1000 έως 150.000. Παρ'όλα αυτά, αντιδράσεις τερματισμού και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις προκύπτουν και στον ATRP και ευνοούνται περισσότερο όταν επιδιώκονται πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη.



**Σχήμα 17:** Το  $M_n$  είναι μία γραμμική συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς.

Το μοριακό βάρος κατ' αριθμό  $M_n$ , είναι γραμμική συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, το οποίο είναι αποτέλεσμα σταθερής συγκέντρωσης ριζών καθ'όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού.

Η κατανομή μοριακών βαρών ή πολυδιασπορά αποτελεί δείκτη της κατανομής του μήκους της αλυσίδας του πολυμερούς. Η τιμή της είναι μικρότερη ή ίση του 1,10 όταν ο πολυμερισμός είναι καλά ελεγχόμενος. Η εξάρτηση της κατανομής μοριακών βαρών από την συγκέντρωση του απαρχητή  $RX$ , του απενεργοποιητή  $D$ , τη σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $k_p$  και απενεργοποίησης  $k_{deact}$  και τη μετατροπή του μονομερούς, παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση, όταν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού απουσιάζουν οι αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς [42].

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left( \frac{[RX]_0 k_p}{[D] k_{deact}} \right) \left( \frac{2}{P} - 1 \right)$$



Η εξίσωση αυτή ισχύει στην περίπτωση που ο απαρχητής καταναλώνεται ποσοτικά και ο βαθμός πολυμερισμού είναι αρκετά μεγάλος, ειδικά ο όρος του Poisson ( $1/DP_n$ ) θα πρέπει να προστεθεί.

Στην περίπτωση που ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις, για το ίδιο μονομερές, πολυμερή με μικρές κατανομές μοριακών βαρών, (μικρότερος ο λόγος  $k_p/k_{deact}$ ), θα συντεθούν αν ο καταλύτης απενεργοποιεί ταχύτερα τις αναπτυσσόμενες αλυσίδες. Εναλλακτικά, η κατανομή μοριακών βαρών μπορεί να μειωθεί με αύξηση της συγκέντρωσης του απενεργοποιητή, το οποίο όμως συνεπάγεται μείωση της ταχύτητας πολυμερισμού. Για παράδειγμα, η προσθήκη ενός μικρού ποσοστού  $CuX_2$  οδηγεί σε καλύτερα ελεγχόμενους πολυμερισμούς με χαμηλές ταχύτητες πολυμερισμού [43]. Ωστόσο, ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την κατανομή μοριακών βαρών είναι η σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $k_p$ . Τα πολυακρυλικά έχουν πιο μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών από τα πολυμεθακρυλικά και τα πολυστυρενικά, διότι τα ακρυλικά έχουν πολύ μεγάλη τιμή της σταθεράς  $k_p$  [44].

### **3.1.8 ATRP του μεθακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα**

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα (*t*-BMA), ερευνήθηκε από τους R. Krishnan και K.S.V Srinivasan [45], χρησιμοποιώντας καταλυτικά συστήματα χαλκού, με διαφορετικούς ligands, θερμοκρασίες, διαλύτες και απαρχητές. Ο τύπος των ligands, οι απαρχητές και οι διαλύτες επηρεάζουν σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα του ATRP. Κάποια από τα αποτελέσματα του ομοπολυμερισμού του *t*-BMA παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Όλοι οι πολυμερισμοί διεξήχθησαν με το καταλυτικό σύμπλοκο  $Cu(I)Br/PMDETA$ .

Πίνακας 1: Ομοπολυμερισμός του *t*-BMA

No	Απαρχητής	Διαλύτης	T	Μετατροπή	M <sub>n</sub> (GPC)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	BPN	DPE	25° C	75%	4000	1,2
2	MBP	Bulk	90° C	90%	10.000	>1,45
3	MBP	Methanol	60° C	60%	4.000	>1,3
			25° C <i>Χαμηλότερη ταχύτητα πολυμερισμού</i>	53%	6.000	1,2

BPN:2-bromopropionitrile

MBP:methyl 2-bromopropionate

DPE:diphenyl ether

Πολυμερισμός δεν πραγματοποιήθηκε με απαρχητή *p*-dibromoxylene, με ligand διπυριδίνη και με απαρχητή MBP σε διαλύτη ανισόλη.

Εκτός από τον ομοπολυμερισμό του *t*-BMA, ερευνήθηκε και ο συμπολυμερισμός του με μακροαπαρχητή PSt-Br. Τα αποτελέσματα των συμπολυμερισμών παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Ο μακροαπαρχητής PSt-Br είχε μοριακό βάρος 4.210gr/mol με κατανομή μοριακών βαρών 1,20 και το καταλυτικό σύμπλοκο που χρησιμοποιήθηκε ήταν πάλι Cu(I)Br/PMDETA.

Πίνακας 2: Συμπολυμερισμός του *t*-BMA

No	Διαλύτης	Χρόνος	Μετατροπή Diblock	T	M <sub>n,th</sub>	M <sub>ndiblock</sub> (GPC)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	Bulk	10h	26%	25° C	23360	7000	1,71
2	Bulk	3h	12%	25° C	13050	5700	1,53
3	Bulk	2h	43%	90° C	20050	6650	2,79

Σύμφωνα με τον πίνακα 2, τα μοριακά βάρη των συμπολυμερών είναι αρκετά κοντά στο μοριακό βάρος του μακροαπαρχητή και οι κατανομές μοριακών βαρών είναι αρκετά διευρυμένες. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην αργή έναρξη που προκαλεί ο μακροαπαρχητής PSt και σε κάποιες παράπλευρες αντιδράσεις που προκαλούνται από τις τελικές ομάδες Br.

Ως εκ τούτου, ως καταλυτικό σύμπλοκο χρησιμοποιήθηκε ο χλωριούχος χαλκός Cu(I)Cl, ο οποίος με βάση την τεχνική ανταλλαγής αλογόνου βελτίωσε την αποτελεσματικότητα του μακροαπαρχητή [46]. Τα αποτελέσματα των συμπολυμερισμών του *t*-BMA με μακροαπαρχητή PSt-Br και καταλυτικό σύμπλοκο Cu(I)Cl/PMDETA παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

**Πίνακας 3: Συμπολυμερισμός του *t*-BMA με απαρχητή PSt-Br**

<b>No</b>	<b>Διαλύτης</b>	<b>Χρόνος</b>	<b>Μετατροπή Diblock</b>	<b>T</b>	<b>M<sub>n,th</sub></b>	<b>M<sub>ndiblock</sub> (GPC)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> Diblock</b>
<b>1</b>	Bulk	180h	82%	25° C	19370	13150	1,41
<b>2</b>	Bulk	240h	73%	25° C	31200	21500	1,45
<b>3</b>	Bulk	240h	91%	90° C	37880	30380	1,41

Στον 1 και 2 συμπολυμερισμό το μοριακό βάρος του PSt-Br είναι 4210 με κατανομή μοριακών βαρών 1,20, ενώ στον 3 συμπολυμερισμό το μοριακό βάρος του PSt-Br είναι 7600 με κατανομή μοριακών βαρών 1,24.

Συμπερασματικά είναι προφανές πως ο συμπολυμερισμός του *t*-BMA με μακροαπαρχητή PSt-Br και καταλυτικό σύμπλοκο Cu(I)Cl/PMDETA, δίνει σχετικά καλά καθορισμένα συμπολυμερή PSt-b-P(*t*-BMA) με μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών σε σχέση με το καταλυτικό σύμπλοκο Cu(I)Br/PMDETA.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### 4.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός

#### 4.1.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή αλλιώς χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί μια αναγνωρισμένη μέθοδο [47,48]. προσδιορισμού του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυμερών. Πρόκειται για μια τεχνική υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, προσαρμοσμένης για την ανάλυση μεγαλομορίων, όπως τα πολυμερή.

Το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό (π.χ. δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγάλου εύρους πόρων ( $500-10^6 \text{ \AA}$ ).

Μέσα στις στήλες τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο [49] διαχέονται μέσα σε περισσότερους πόρους καθυστερώντας αρκετά σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, τα οποία εκλούνται νωρίτερα, αφού αδυνατούν να εισέλθουν σε όλους τους πόρους. Σε ιδανικές στήλες ο διαχωρισμός οφείλεται μόνο στο μοριακό μέγεθος (υδροδυναμικό όγκο) και δεν υπάρχει άλλου είδους αλληλεπίδραση μεταξύ πορώδους υλικού και μακρομορίων. Ο μηχανισμός διαχωρισμού, ο αποκλεισμός δηλαδή λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, επιτρέπει στα μεγαλύτερα μόρια να περάσουν μέσα από ένα μικρό ποσοστό πόρων, ενώ τα μικρότερα μόρια διέρχονται από περισσότερους πόρους. Συνεπώς, οι πολυμερικές αλυσίδες διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος τους, αφού τα μεγαλύτερα μακρομόρια διανύουν μικρότερη απόσταση και εκλούνται σε συντομότερους χρόνους από τα μικρότερα μακρομόρια.

Η ανίχνευση των μορίων που εκλούνται πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή ο οποίος βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές βασίζονται στις διαφορές στο δείκτη διάθλασης, στην μέτρηση της σκέδασης φωτός σε μικρές γωνίες, στο ιξώδες του διαλύματος και τέλος στη

μέτρηση των μεταβολών της απορρόφησης των συστατικών του διαλύματος σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους.

Η SEC αποτελεί έμμεση μέθοδο για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών, δηλαδή απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών, η οποία πραγματοποιείται με μέτρηση του χρόνου έκλουσης δειγμάτων με γνωστό μοριακό βάρος (π.χ. πρότυπα πολυστυρένια). Η απευθείας αντιστοίχιση του μοριακού βάρους στον όγκο έκλουσης μπορεί να γίνει στην περίπτωση που τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του οργάνου και τα άγνωστα δείγματα είναι ομοειδή πολυμερή. Στην περίπτωση όμως των συμπολυμερών και διακλαδισμένων ή αστεροειδών ομοπολυμερών ή συμπολυμερών θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τα εξής:

- Για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος των διακλαδισμένων πολυμερών είναι μικρότερος από του αντίστοιχου γραμμικού.
- Σε ένα συμπολυμερές ο μερικός μοριακός όγκος  $M_i/V_h$  είναι διαφορετικός για κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Άρα για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους πολυμερών τα οποία έχουν διαφορετική χημική σύσταση ή αρχιτεκτονική από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρησιμοποίηση μια παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς. Η καμπύλη αυτή έχει τη μορφή  $\log([\eta]M)=f(V_e)$ , όπου  $[\eta]$  είναι το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς με μοριακό βάρος  $M$  και  $V_e$  είναι ο όγκος έκλουσής του.

#### 4.1.2 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) [51] είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σχεδόν σε όλους τους κλάδους της χημείας. Στον χώρο των πολυμερών βρήκε τεράστια εφαρμογή στην εύρεση της στερεοχημικής απεικόνισης (τακτικότητα) του πολυμερούς όπως επίσης και της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης των συμπολυμερών,

ενώ τελευταία έχει αναπτυχθεί και η μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Το φάσμα πρωτονίου  $^1\text{H}$  NMR, το οποίο και χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μια ομάδα φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Οι βασικές πληροφορίες που μπορούν να προσδιοριστούν από ένα φάσμα είναι οι εξής:

1. Η θέση της φασματικής γραμμής που λέγεται χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των σωματιδίων.
2. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των σωματιδίων που υπάρχουν στο δείγμα.
3. Το εύρος της φασματικής γραμμής το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία που προασπίζουν τον πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο πυρήνας να αισθάνεται ένα πεδίο  $B_{loc}$  διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο πεδίο  $B$ .

$$B_{loc}=B(1-\sigma)$$

όπου  $\sigma$  είναι η σταθερά χημικής προάσπισης (shielding or screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και συνεπώς τον βαθμό προάσπισης του.

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), TMS, και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση  $\delta$  ορίζεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{\nu_{\alpha} - \nu_{\delta}}{\nu_{\alpha}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

όπου  $B_{\alpha}$  και  $B_{\delta}$  είναι τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ τα  $\nu_{\alpha}$  και  $\nu_{\delta}$  είναι οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του  $\sigma$ ), τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας τον λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων, μπορεί να προσδιοριστεί η σύσταση των συμπολυμερών.

Τέλος ο βαθμός διάσχισης της κορυφής μας βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που προσδιορίζεται δίνεται από τον τύπο  $(2n_x I_x + 1)$ , όπου  $n_x$  είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και  $I_x$  είναι το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του  $H^1$  και του  $^{13}C$  όπου το spin τους είναι  $I=1/2$ , η παραπάνω σχέση ανάγεται στην  $n_x+1$ . Οι δε σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές του όρου του αναπτύγματος  $(1+x)^n$ . Έτσι, ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς θα δίνει μια τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

#### 4.1.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS)

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, είναι ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης και έχει φασματική περιοχή σάρωσης από 190-1100nm.

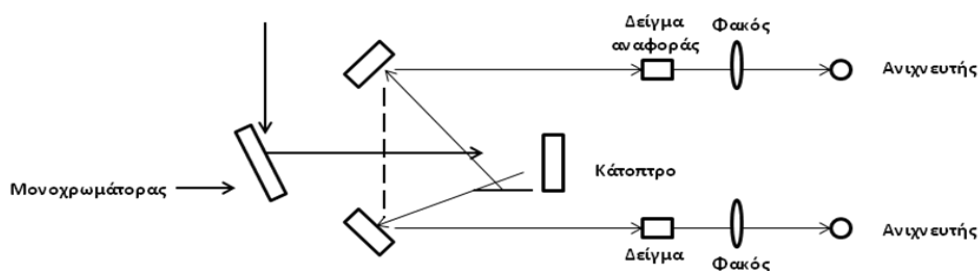
Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από:

- το κύριο όργανο το οποίο έχει την πηγή, το οπτικό σύστημα φακών και τον ανιχνευτή.
- Το σύστημα του ηλεκτρονικού υπολογιστή για τη ρύθμιση λειτουργίας και την επεξεργασία του σήματος του ανιχνευτή ως τη λήψη του φάσματος.

Είναι εφοδιασμένο με μία λυχνία δευτερίου για την εκπομπή υπεριώδους φωτός, μια λυχνία αλογόνου για την εκπομπή ορατού φωτός, ένα μονοχρωμάτορα και το οπτικό σύστημα.

Το οπτικό σύστημα του φασματοφωτόμετρου λειτουργεί με κάτοπτρα. Τα οπτικά μέρη του οργάνου καλύπτονται με ένα στρώμα οξειδίου του πυριτίου για να έχουν μεγαλύτερη αντοχή. Το σύστημα κατόπτρων επιτρέπει να φτάνει στο μονοχρωμάτορα και άρα στο δείγμα, μόνο το ένα είδος της ακτινοβολίας κάθε φορά.

Στο φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού διπλής δέσμης (σχήμα 18), αρχικά η δέσμη περνά από το μονοχρωμάτορα, όπου ανάλογα με την κλίση του, τμήμα του φάσματος ανακλάται προς το κάτοπτρο, όπου και πάλι ανακλάται. Με αυτό τον τρόπο, το 50% της ακτινοβολίας φτάνει στο θάλαμο του δείγματος, όπου και ανιχνεύεται από μια φωτοδίοδο και το υπόλοιπο 50% φτάνει στο θάλαμο που βρίσκεται το δείγμα αναφοράς και ανιχνεύεται επίσης.



**Σχήμα 18: Οπτική διαδρομή για το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους- ορατού.**

Για λήψη φασμάτων απορρόφησης από υγρά δείγματα, συνήθως χρησιμοποιούνται κυψελίδες χαλαζία, ενώ για τη μελέτη υμενίων χρησιμοποιούνται δισκία χαλαζία πάνω στα οποία επιστρώνεται το υπό μελέτη δείγμα.

Η τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται εξαρτάται από το πάχος των υμενίων του δείγματος με τη σχέση:  $A = \alpha \cdot d$ , όπου  $A$  είναι η απορρόφηση,  $\alpha$  είναι ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας και  $d$  είναι το μήκος της διαδρομής που θα διανύσει η ακτίνα του φωτός.



Με το φασματοφωτόμετρο αυτό μπορεί να μετρηθεί και το πάχος του υμενίου (σχήμα 19) το οποίο είναι επιστρωμένο σε δισκίο πυριτίου με φάσμα ανάκλασης.

**Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση των ανακλάσεων από το υμένιο και το δισκίο πυριτίου.**

#### **4.1.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)**

Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου είναι απλής δέσμης με φασματική περιοχή σάρωσης από  $4000-400\text{cm}^{-1}$ . Τα τμήματα που το απαρτίζουν είναι:

- η πηγή ακτινοβολίας,
- ο ενισχυτής,
- και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής που επιτρέπει τη γρήγορη και εύκολη αποτίμηση του φάσματος.

Μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, μπορεί να ρυθμιστεί η ευθυγράμμιση της φωτεινής δέσμης, το εύρος του φάσματος, η ταχύτητα σάρωσης, η υψηλή ή χαμηλή ανάλυση του φάσματος, η αυτόματη διόρθωση της γραμμής βάσης, η ρύθμιση της 100% διαπερατότητας καθώς και η αυτόματη εύρεση των κορυφών (μετά τη λήψη του φάσματος).

Για την λήψη ενός φάσματος υπερύθρου αρχικά θα πρέπει να ληφθεί το φάσμα αναφοράς. Η αναφορά είναι ένα καθαρό δισκίο πυριτίου, στο φάσμα του οποίου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα  $\text{CO}_2$  (ασύμμετρη δόνηση τάσης και δόνηση κάμψης στα  $2350$  και  $700-600\text{cm}^{-1}$ ), του νερού (υγρασία περιβάλλοντος) (δόνηση τάσης στα  $3700\text{cm}^{-1}$ ) και του δεσμού  $\text{Si-O-Si}$  (δόνηση τάσης στα  $1115-1065\text{cm}^{-1}$ ), λόγω του φυσικώς σχηματισμένου επιφανειακού στρώματος διοξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$ . Μετά τη λήψη του φάσματος αναφοράς, το όργανο μηδενίζεται και λαμβάνονται τα φάσματα των πολυμερικών υμενίων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### 5.1 Χαρακτηρισμός μορφολογίας

#### 5.1.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός

Η θεωρία του μικροφασικού διαχωρισμού βασίστηκε στο μακροφασικό διαχωρισμό που παρατηρείται σε μίγμα διαφορετικών ομοπολυμερών.

Στην περίπτωση του μακροφασικού διαχωρισμού δύο ομοπολυμερών A και B, η ελεύθερη ενέργεια G του συστήματος, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{G}{KT} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B$$

όπου  $\phi_i$  είναι το κλάσμα όγκου του συστατικού i,  $N_i$  είναι ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων στην αλυσίδα του i και  $\chi$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins.

Οι όροι  $\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A$  και  $\frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B$  αντιπροσωπεύουν την εντροπία αναμίξεως των δύο συστατικών, ενώ ο όρος  $\chi_{AB} \phi_A \phi_B$  αντιπροσωπεύει την ενθαλπία αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα ανόμοια πολυμερή που τελικά οδηγεί το σύστημα σε μακροφασικό διαχωρισμό.

Η παράμετρος  $\chi$ , καθορίζεται από τις ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ των A και B και είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta$$

Στην κατάσταση ισορροπίας, οι πολυμερικές αλυσίδες τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο, ώστε το σύστημα να αποκτά την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια.

Στα κατά συστάδες συμπολυμερή, καθώς οι αλυσίδες των ανόμοιων ομοπολυμερών είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, ο εντροπικός παράγοντας δεν καθορίζεται μόνο από τον όρο ανάμιξης, αλλά και από την τάση των αλυσίδων να διατηρήσουν τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Έτσι, η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας επιτυγχάνεται με

ελαχιστοποίηση των επαφών ανάμεσα στις ανόμοιες αλυσίδες που γίνεται με τοπικό διαχωρισμό φάσεων.

Επειδή στα συμπολυμερή, τα διαφορετικά πολυμερή είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους, οι φάσεις που διαχωρίζονται δεν είναι μακροσκοπικές, αλλά έχουν διαστάσεις της τάξης των εκατοντάδων Å, ανάλογα με το μοριακό βάρος των συστάδων.

Σε κατάσταση ισορροπίας, τα δισυσταδικά συμπολυμερή AB, με κλάσματα όγκου  $\phi_A$  και  $\phi_B$ , στα οποία  $\phi_A \approx \phi_B$  οι ανόμοιες συστάδες, αυτο-οργανώνονται σε μικροδομές, οι οποίες αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα της συστάδας A και της συστάδας B, φύλλα (σχήμα 20).

Όταν το  $\phi_A$  είναι ελάχιστα μικρότερο από το  $\phi_B$ , προκύπτει μια μορφολογία γνωστή ως “perforated layers”, διάτρητα στρώματα, η οποία είναι μία ασταθής κατάσταση (όχι κατάσταση ισορροπίας), που διευκολύνει τη μετάβαση από τη φυλλοειδή μορφολογία στη μορφολογία του διπλού γυροειδούς.

Η μορφολογία του διπλού γυροειδούς αποτελείται από δύο συνεχή και περιοδικά δίκτυα του συστατικού με τη μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου.

Όταν το  $\phi_A < \phi_B$ , η συστάδα A, με το μικρότερο κλάσμα όγκου, αυτο-οργανώνεται σε κυλίνδρους που διευθετούνται σε εξαγωνικό πλέγμα μέσα στη μήτρα της συστάδας B.

Τέλος, όταν το  $\phi_A \ll \phi_B$ , η συστάδα A αυτο-οργανώνεται σε σφαιρική μορφολογία μέσα στη μήτρα της συστάδας B.

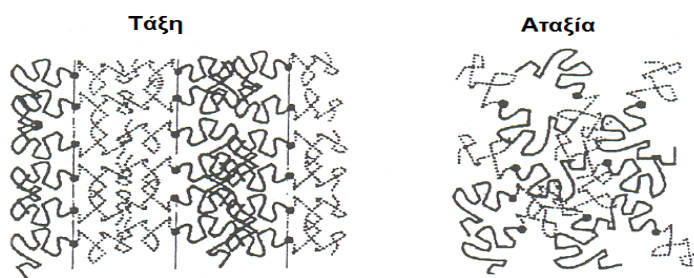


Σχήμα 20: Μορφολογίες δισυσταδικών συμπολυμερών σε κατάσταση ισορροπίας.

Η συμπεριφορά των φάσεων των κατά συστάδων συμπολυμερών έχει περιγραφεί με διαφορετικές προσεγγίσεις [53-54].

Σύμφωνα με τη θεωρία του μέσου πεδίου (mean-field theory, MFT) [55], η συμπεριφορά των φάσεων υπαγορεύεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins  $\chi$ , το βαθμό πολυμερισμού  $N$  και το κλάσμα όγκου  $\phi$ , με το γινόμενο  $N\chi$  να καθορίζει τον διαχωρισμό των φάσεων.

- Εάν το  $N\chi \leq 10$ , επικρατούν οι εντροπικοί όροι, οδηγώντας το σύστημα σε αταξία (σχήμα 21).
- Εάν το  $N\chi > 10$ , επικρατούν οι ενθαλπικοί όροι, οδηγώντας το σύστημα σε μία *μετάπτωση τάξης-αταξίας* (order to disorder transition, ODT), όπου οι ανόμοιες συστάδες διαχωρίζονται σε καλά οργανωμένες περιοδικές μικροδομές (σχήμα 21).



**Σχήμα 21: Αριστερά: κατάσταση τάξης, δεξιά: κατάσταση αταξίας, σε ένα τήγμα συμμετρικού κατά συστάδες συμπολυμερούς.**

Η μορφολογία στην οποία θα μεταβεί ένα πολυμερικό τήγμα όταν επέλθει μικροφασικός διαχωρισμός, καθορίζεται από τις ενθαλπικές και τις εντροπικές τάσεις, οι οποίες οδηγούν σε ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας. Έτσι, ο ενθαλπικός όρος ευνοεί την ελαχιστοποίηση της μεσεπιφάνειας που διαχωρίζει τις διαφορετικές συστάδες, ενώ ο εντροπικός όρος ευνοεί τις διαμορφώσεις των συστάδων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας που πλησιάζουν τις αδιατάρακτες.

Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των μικροφάσεων, όπως είναι: η αρχιτεκτονική των πολυμερών, η δομική ασυμμετρία και τα φαινόμενα διακυμάνσεων [57].

Παρόλο που ο μικροφασικός διαχωρισμός στα κατά συστάδες συμπολυμερή σε μάζα, υπαγορεύεται από τον παράγοντα αλληλεπίδρασης Flory-Huggins,

χ, και τα κλάσματα όγκου των συστάδων, φ, στις μορφολογίες των κατά συστάδες συμπολυμερών σε film υπάρχουν επιπρόσθετοι παράγοντες που ρυθμίζουν τον μικροφασικό διαχωρισμό. Παράγοντες όπως, ο βαθμός συμμετρίας ανάμεσα στην περίοδο του κατά συστάδες συμπολυμερούς και του πάχους του film του και διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων και της επιφάνειας του υποστρώματος αποτελούν επιπρόσθετους περιορισμούς στο διαχωρισμό των φάσεων των films των κατά συστάδες συμπολυμερών [65].

Στα περισσότερα συστήματα, υπάρχουν προτιμητέες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις συστάδες και στις διεπιφάνειες (πάνω επιφάνεια: αέρας, κάτω επιφάνεια: υπόστρωμα, π.χ SiO<sub>2</sub>), οι οποίες οδηγούν σε παράλληλο προσανατολισμό των μικροδομών.

Για συμμετρικά συμπολυμερή τύπου AB, υπάρχουν 2 περιπτώσεις: η *συμμετρική* και η *ασύμμετρη διαβροχή* [58]. Στη *συμμετρική διαβροχή*, η μία συστάδα διαβρέχει και τις 2 διεπιφάνειες (πάνω και κάτω), ενώ στην *ασύμμετρη διαβροχή*, η μία συστάδα διαβρέχει την πάνω επιφάνεια και η άλλη συστάδα διαβρέχει την κάτω επιφάνεια. Επομένως, στην περίπτωση της ασύμμετρης διαβροχής, το πάχος του film, t, είναι ανάλογο με την περίοδο του συμπολυμερούς, L<sub>0</sub>, όταν

**$t=(n+0,5)L_0$** , ενώ στην περίπτωση της συμμετρικής διαβροχής, όταν  **$t=nL_0$** , όπου n είναι ακέραιος.

Για τα ασύμμετρα κατά συστάδες συμπολυμερή, τα οποία σε μάζα υιοθετούν εξαγωνική ή κυβική σφαιρική μορφολογία, σε film, σχηματίζουν παράλληλους κύλινδρους (ραβδώσεις) ή σειρές από τελείες (σφαίρες ή κάθετοι κύλινδροι) σε 2 διαστάσεις [66].

### **5.1.2 Ανόπτηση μέσω ατμών διαλύτη (solvent annealing)**

Το solvent annealing αποτελεί μια μέθοδο διαμόρφωσης μορφολογίας και ελέγχου του προσανατολισμού της μορφολογίας για διάφορα συστήματα κατά συστάδες συμπολυμερών. Όπως ακριβώς η θερμική ανόπτηση (thermal annealing), το solvent annealing βασίζεται στην αυξημένη κινητικότητα που

προκαλείται σε ένα λεπτό υμένιο (film) κατά συστάδες συμπολυμερούς. Η διαφορά με το *thermal annealing* έγκειται στο γεγονός, ότι το film του συμπολυμερούς δεν υπόκειται σε ανόπτηση σε θερμοκρασίες πάνω από το  $T_g$  του συμπολυμερούς, αλλά μέσω κορεσμένων ατμών διαλύτη αυξάνεται μερικώς η διαλυτότητά του και με αυτόν τον τρόπο το film πλαστικοποιείται και αυξάνεται η κινητικότητά του.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι συνήθως καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς. Σε περιβάλλον κορεσμένων ατμών διαλύτη, τα films διογκώνονται αρκετά και οδηγούνται σε κατάσταση αταξίας. Ενδιαφέρουσες μορφολογίες έχουν επιτευχθεί μέσω ταχείας εξάτμισης του διαλύτη από το film (το film απομακρύνεται από τους κορεσμένους ατμούς του διαλύτη και εκτίθεται στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα).

Κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης του διαλύτη, η εξάτμιση ξεκινάει από την επιφάνεια προκαλώντας μία βαθμίδα στη συγκέντρωση του διαλύτη κάθετα στην επιφάνεια του film. Καθώς συνεχίζεται η εξάτμιση, αναμένεται ότι η επιφάνεια θα οδηγηθεί σε κατάσταση τάξης (οργάνωση), και αυτή η οργάνωση θα διαδοθεί από την επιφάνεια στο κάτω μέρος του film, προκαλώντας πλευρική οργάνωση.

Οι G. Kim και M. Libera [59], απέδειξαν ότι διάφορες μορφολογίες σε film μπορούν να επιτευχθούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες της ανόπτησης, όπως για παράδειγμα τον ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Το σύστημα που χρησιμοποίησαν ήταν ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές πολυ(στυρενίου-b-βουταδιενίου-b-στυρενίου), το οποίο οργανωνόταν σε κυλινδρική μορφολογία κάθετου ή παράλληλου προσανατολισμού σε σχέση με το υπόστρωμα ανάλογα με τον ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Γενικότερα έχουν αναφερθεί πολλές προσπάθειες για τον έλεγχο του προσανατολισμού ή και της μορφολογίας των films διάφορων συμπολυμερών εξετάζοντας την επίδραση πολλών παραγόντων, όπως είναι η διαλυτότητα της κάθε συστάδας, ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη, η σχετική υγρασία στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, το πάχος των films και πολλά άλλα.

Η καλύτερη πιθανότητα για απόκτηση καλά καθορισμένων νανοδομών μέσω της διαδικασίας του solvent annealing αφορά τα κατά συστάδες συμπολυμερή με μία συστάδα πολυ(αιθυλενοξειδίου) PEO, όπου η σχετική υγρασία στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της νανοδομής [60-62].

Μελέτες έχουν δείξει ότι, κατά τη διάρκεια του solvent annealing σε συμπολυμερή με μία συστάδα PEO, δύο μεταβλητές παίζουν τεράστιο ρόλο στην οργάνωση και τον προσανατολισμό των μικροδομών, η σχετική υγρασία και τα σύμπλοκα των αλάτων [63]. Όταν το solvent annealing πραγματοποιείται υπό συνθήκες ελεγχόμενης υγρασίας, παράλληλος προσανατολισμός κυλινδρικών μικροδομών παρατηρήθηκε σε χαμηλή σχετική υγρασία, ενώ κάθετος προσανατολισμός επιτεύχθηκε υπό συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (>70%) για films τρισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(στυρενίου-b-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-b-αιθυλενοξειδίου) [60].

Με βάση την απόκριση των films των συμπολυμερών με τουλάχιστον μία συστάδα PEO, κατά τη διάρκεια του solvent annealing, στη σχετική υγρασία και στα σύμπλοκα των αλάτων, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί [58].

#### *Πρώτος Μηχανισμός*

Ο πρώτος μηχανισμός βασίζεται στον παράγοντα αλληλεπίδρασης Flory-Huggins  $\chi$ , μεταξύ των μικροδομών του PEO και των άλλων περιοχών. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, κατά τη διάρκεια του solvent annealing των films σε περιβάλλον υγρασίας, η επιφάνεια τους ψύχεται, λόγω της εξάτμισης του διαλύτη. Έτσι, το νερό μπορεί να συμπυκνωθεί πάνω στη επιφάνεια του film και αρχικά να διογκώσει τις υδρόφιλες περιοχές του PEO. Ο αυξημένος μη ευνοϊκός παράγοντας αλληλεπίδρασης  $\chi$ , μαζί με την αύξηση της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, λόγω του διαλύτη, οδηγούν σε υψηλού βαθμού πλευρικό προσανατολισμό στο film. Εφόσον η συγκέντρωση του διαλύτη είναι μικρή στην επιφάνεια του film, δημιουργείται μια βαθμίδα συγκέντρωσης του διαλύτη κάθετα στην επιφάνεια του film. Καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται, η διαμόρφωση που έχει δημιουργηθεί στην επιφάνεια θα διαδοθεί

σε όλο το film δημιουργώντας έτσι κάθετη ως προς το υπόστρωμα, κυλινδρική μορφολογία.

### *Δεύτερος Μηχανισμός*

Σε αυτόν τον μηχανισμό θεωρείται πως η οργάνωση υποκινείται από τη συμπύκνωση σταγόνων νερού πάνω στην παγωμένη επιφάνεια του film, κατά τη διάρκεια του solvent annealing. Στη περίπτωση του συμπολυμερούς PS-b-PEO, οι σταγόνες του νερού θα συμπυκνωθούν πάνω στις υδρόφιλες περιοχές του PEO, οδηγώντας σε μία ετερογενή δημιουργία πολύ μικρών σταγονιδίων νερού ακριβώς στις διαστάσεις των περιοχών του PEO καθώς περιβάλλονται από υδρόφοβη μήτρα PS. Οι οργανωμένες μικροπεριοχές στην επιφάνεια του film λειτουργούν ως καλούπι και η διαμόρφωση μπορεί να διαδοθεί σε όλο το film με περαιτέρω εξάτμιση του διαλύτη.

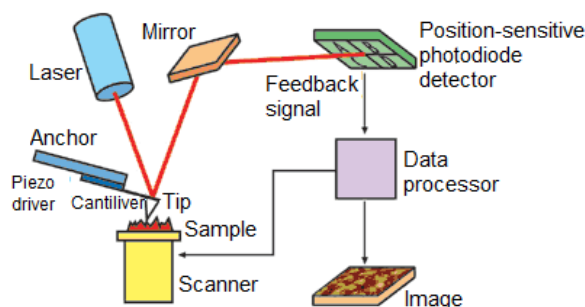
### **5.1.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)**

Με την τεχνική της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, η εικόνα παράγεται με σάρωση επιφάνειας με στερεά ακίδα. Επίσης, γίνεται ανίχνευση των μεταβολών στην αλληλεπίδραση ακίδας-επιφάνειας, οι οποίες μέσω κατάλληλου λογισμικού αναπαράγουν τρισδιάστατη τοπογραφία της επιφάνειας

Το AFM δεν απεικονίζει μόνο την επιφάνεια σε ατομικό επίπεδο, αλλά μετράει και τη δύναμη μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας σε κλίμακα nano-Newton επεκτείνοντας έτσι το φάσμα των πληροφοριών που λαμβάνονται. Η βασική διάταξη ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων, σχήμα 22, αποτελείται από μια ακίδα μοριακών διαστάσεων (ακτίνας από 10-100nm), η οποία είναι προσαρμοσμένη στο άκρο ενός βραχίονα. Η ακίδα φέρεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος με ευαίσθητο πιεζοηλεκτρικό κινητήρα, ο οποίος έχει ακρίβεια ~1nm. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του δείγματος και αυτών της ακίδας έχουν ως αποτέλεσμα την απόκλιση του βραχίονα. Ο βραχίονας λυγίζει κατακόρυφα (πλησιάζει ή απομακρύνεται από το δείγμα) ανταποκρινόμενος έτσι στις ελκτικές ή



απωστικές δυνάμεις που εφαρμόζονται στην ακίδα. Όταν η ακίδα βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα η απόκλιση του βραχίονα από τη θέση ισορροπίας είναι ανάλογη με το κανονικό φορτίο που εφαρμόζεται σε αυτόν από την ακίδα. Πλάγιες δυνάμεις έχουν αποτέλεσμα μετατόπιση του βραχίονα (στρίψιμο) από τη θέση ισορροπίας.



**Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης AFM.**

Για να μετρηθούν ταυτόχρονα οι πλάγιες και οι κάθετες μετατοπίσεις, χρησιμοποιείται η μέθοδος εκτροπής της οπτικής ακτίνας. Η ακίδα βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος και μια ακτίνα laser εστιάζεται στο πίσω μέρος του βραχίονα και ανακλάται σε έναν φωτοανιχνευτή. Οι κάθετες δυνάμεις εκτρέπουν τον μοχλό πάνω ή κάτω και οι πλάγιες το μετατοπίζουν δεξιά ή αριστερά. Αυτές οι εκτροπές συμβαίνουν ταυτόχρονα και μετρώνται ανεξάρτητα, παρακολουθώντας την εκτροπή της ανακλώμενης ακτίνας laser. Η μέθοδος ουσιαστικά μετράει τις γωνίες κάμψης του βραχίονα, εξαιτίας των εφαρμοζόμενων δυνάμεων, οι οποίες για μικρές γωνίες είναι γραμμικά ανάλογες με τις αποκλίσεις της ακίδας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

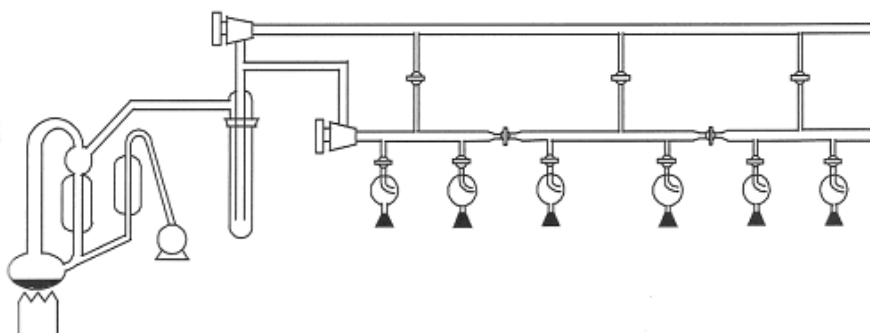
### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 6.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

##### 6.1.1 Τεχνική υψηλού κενού

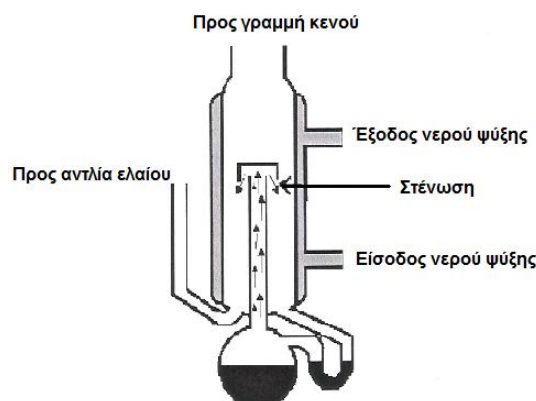
Η σύνθεση των συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP), χρησιμοποιώντας την τεχνική του υψηλού κενού. Η τεχνική του υψηλού κενού χρησιμοποιείται καθώς με αυτή επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρως η απομάκρυνση διαφόρων χημικών ουσιών από το σύστημα, όπως για παράδειγμα δραστικές προσμίξεις στα αντιδραστήρια (αλκοόλες, οξέα), διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία και ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Οι διαδικασίες καθαρισμού των μονομερών, των διαλυτών καθώς και η σύνθεση των πολυμερών πραγματοποιήθηκαν με τη γραμμή υψηλού κενού (σχήμα 23).



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.

Η γραμμή κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες Pyrex, στρόφιγγες Teflon υψηλού κενού (Rotaflo HP mm,  $10^{-8}$  mmHg), μια αντλία ελαίου και μια αντλία διαχύσεως υδραργύρου (σχήμα 24). Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης του  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mmHg το οποίο είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία.



**Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση μιας απλής αντλίας διαχύσεως υδραργύρου.**

Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση η οποία δημιουργεί αύξηση της ταχύτητάς τους και κατ'επέκταση μείωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli, δημιουργώντας διαφορά πίεσης (υποπίεση) στα άκρα της στήλης. Όταν ο υδράργυρος έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα του ψυκτήρα, συμπυκνώνεται και επιστρέφει στην φιάλη, όπου η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται το τελικό κενό που είναι της τάξης των  $10^{-6}$  mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.

Για να προστατευτούν οι αντλίες ελαίου και διαχύσεως από πτητικά συστατικά, υπάρχουν δύο παγίδες υγρού αζώτου πριν από κάθε αντλία. Με τις στρόφιγγες το κενό εφαρμόζεται στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, ενώ τα υπόλοιπα μένουν απομονωμένα. Επιπλέον, με τη βοήθεια διάφορων εσμυρισμάτων, επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή κενού και γίνεται η απόσταξη των διάφορων ουσιών (διαλύτες, μονομερή, κ.τ.λ.) στις συγκεκριμένες συσκευές.

Προτού χρησιμοποιηθεί η γραμμή κενού για απαέρωση, πρέπει να τεθεί σε λειτουργία, να προσαρμοστεί σε αυτήν η συσκευή του πειράματος και να ανιχνευθεί τυχόν ύπαρξη μικροοπών με τη βοήθεια του σπινθηριστή Tesla. Εφόσον εξασφαλιστεί απόλυτη στεγανότητα, η γραμμή είναι έτοιμη για τη διεξαγωγή της διαδικασίας απομάκρυνσης του αέρα από οποιοδήποτε προς πολυμερισμό σύστημα.

Αναγκαία προϋπόθεση για την διεξαγωγή των πειραμάτων, είναι η λήψη των απαραίτητων μέτρων ασφαλείας.

### **6.1.2 Καθαρισμός διαλυτών**

#### ***Διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )***

Το διχλωρομεθάνιο (σ.ζ.  $39.6\text{ }^\circ\text{C}$ ) μεταφέρεται σε μία σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει μαγνητικό αναδευτήρα και μικρή ποσότητα πεντοξειδίου του φωσφόρου ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Η φιάλη αφήνεται υπό έντονη ανάδευση για μια ημέρα, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ίχνη νερού και υγρασίας. Στη συνέχεια σε μία δεύτερη σφαιρική φιάλη τοποθετείται πάλι μαγνητικός αναδευτήρας και μικρή ποσότητα μοριακών κόσκινων, τοποθετείται η φιάλη στη γραμμή και απαερώνεται.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, η φιάλη με το διχλωρομεθάνιο και το  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , τοποθετείται πάνω στη γραμμή, απαερώνεται και αποστάζεται στη φιάλη που περιέχει τα κόσκινα και αφήνεται υπό κενό. Η απόσταξη πραγματοποιείται θερμινοντας ελαφρά, (όταν είναι απαραίτητο), το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο.

#### ***Τολουόλιο ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )***

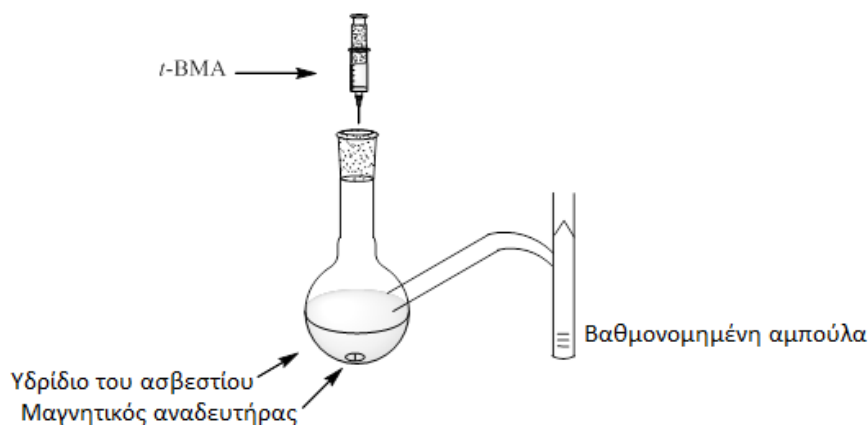
Το τολουόλιο (σ.ζ  $110.6\text{ }^\circ\text{C}$ ), τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη με λειοτριβιμένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ) για να αντιδράσει η τυχόν υγρασία και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα. Στη συνέχεια τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται, θερμαίνεται ελαφρά και αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει n-βουτυλολίθιο (n-BuLi). Το ζωηρό πορτοκαλί χρώμα του παραπάνω διαλύματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητάς του.

### **6.1.3 Καθαρισμός μονομερών**

#### ***Μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας (t-BMA)***

Ο μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας (σ.ζ.  $132\text{ }^\circ\text{C}$ ) εισάγεται μέσω σύριγγας σε σφαιρική φιάλη, σχήμα 25, η οποία είναι εφοδιασμένη με αμπούλες, παρουσία λειοτριβιμένου σε λεπτό διαμερισμό  $\text{CaH}_2$ . Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση

για μία νύχτα. Την επόμενη ημέρα, απαερώνεται εκ νέου και αποστάζεται στις βαθμονομημένες αμπούλες. Για την απόσταξη το διάλυμα του *t*-BMA θερμαίνεται στους 65° C.



Σχήμα 25: Συσκευή καθαρισμού του *t*-BMA με CaH<sub>2</sub>.

Μετά την απόσταξη στην αμπούλα, η αμπούλα απομακρύνεται από τη συσκευή του καθαρισμού με σύντηξη και προσαρμόζεται στη συσκευή του πολυμερισμού για τη πραγματοποίηση του ATRP.

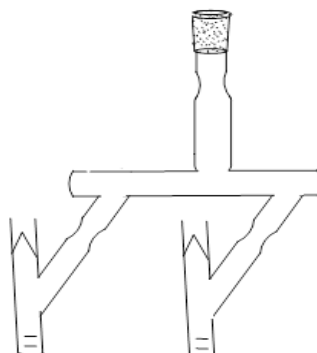
### Καθαρισμός λοιπών αντιδραστηρίων

#### Τριαιθυλαμίνη (Et<sub>3</sub>N)

Αρχικά μεταφέρεται η τριαιθυλαμίνη σε φιάλη με λειοτριβιμένο CaH<sub>2</sub> και αφήνεται μια νύχτα υπό ανάδευση, για να αντιδράσει η τυχόν υγρασία. Την επόμενη μέρα τοποθετείται στη γραμμή, απαερώνεται και αποστάζεται σε μια δεύτερη φιάλη η οποία περιέχει κομμάτια μεταλλικού νατρίου και αφήνεται εκεί.

Για την απόσταξη της τριαιθυλαμίνης σε βαθμονομημένες αμπούλες χρησιμοποιείται η παρακάτω αμπουλοσυσσκευή. Αρχικά, τοποθετείται η αμπουλοσυσσκευή επάνω στη γραμμή όπου γίνεται έλεγχος με τον σπινθηριστή Tesla για τυχόν μικροοπές. Εφόσον γίνει ο έλεγχος η συσκευή απαερώνεται. Στη συνέχεια, απαερώνεται εκ νέου η φιάλη που περιέχει το μεταλλικό νάτριο και την ποσότητα της τριαιθυλαμίνης και αποστάζεται μέσα στις αμπούλες. Η κάθε μια από τις αμπούλες απαερώνεται και απομακρύνεται από τη συσκευή με σύντηξη στα σημεία του σωλήνα όπου υπάρχει στένωση.

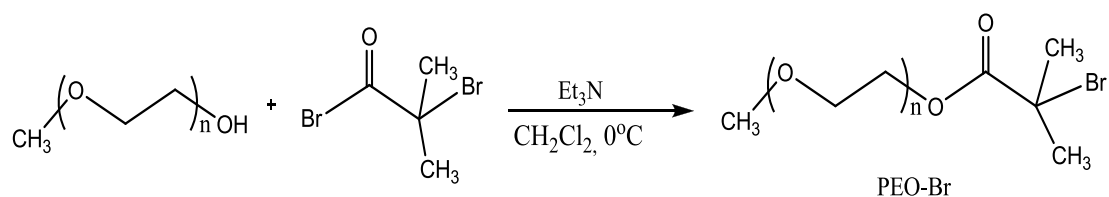
Μέχρι να χρησιμοποιηθούν σε πείραμα, οι αμπούλες της τριαιθυλαμίνης φυλάσσονται στους  $-20^{\circ}\text{C}$ .



Σχήμα 26: Αμπουλοσυσσκευή τριαιθυλαμίνης.

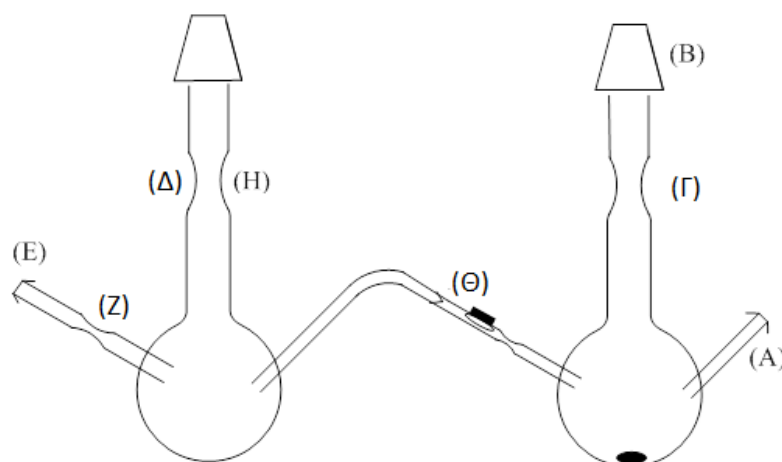
#### 6.1.4 Παρασκευή μακροαπαρχητή

Η σύνθεση του μακροαπαρχητή, κατάλληλου για την εκκίνηση του ATRP του *t*-BMA, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, επιτεύχθηκε έπειτα από την αντίδραση του πολυμερούς του μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης που φέρει μια ακραία ελεύθερη υδροξυλομάδα, με το εμπορικά διαθέσιμο αντιδραστήριο 2-βρομοϊσοβουτυλο βρωμίδιο (2-BIB) (Sigma-Aldrich: 2-bromoisobutyryl bromide,  $d=1.86\text{gr/ml}$ ,  $M_n=229.90\text{gr/mol}$ ), σχήμα 27.



Σχήμα 27: Αντίδραση σύνθεσης του μακροαπαρχητή PEO-Br.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του μακροαπαρχητή παρουσιάζεται στο σχήμα 28.



Σχήμα 28: Συσκευή σύνθεσης μακροαπαρχητή.

Αρχικά εισάγεται από τον παχύτοιχο (heavy wall) σωλήνα στο σημείο A ο μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης και τοποθετείται ελαστικό πώμα. Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή από το σημείο εισόδου B, απαερώνεται και αποστάζεται σε αυτή διαλύτης  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Έπειτα, από το σημείο A, εισάγεται με σύριγγα τριαιθυλαμίνη ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) και το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη του παχύτοιχου σωλήνα. Η συσκευή απαερώνεται και απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη από το σημείο Γ.

Στη συνέχεια, η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού από το σημείο Δ, απαερώνεται και από το ελαστικό πώμα στο σημείο E, εισάγεται με σύριγγα η ποσότητα του 2-BIB. Με σύντηξη στο σημείο Z απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και αποστάζεται στη φιάλη διαλύτης  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η συσκευή απαερώνεται εκ νέου και με σύντηξη στο σημείο H απομακρύνεται από τη γραμμή κενού.

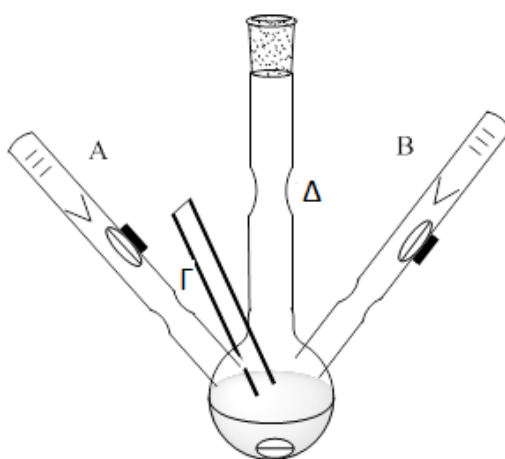
Στο επόμενο στάδιο, θρυματίζεται ο λεπτός υμένας που βρίσκεται στο σημείο Θ και προστίθεται στάγδην το διάλυμα του 2-BIB σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , στη φιάλη που περιέχει το διάλυμα του μονομεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης, της τριαιθυλαμίνης και του  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η διαδικασία προσθήκης του ακυλοβρωμιδίου πραγματοποιείται στους  $0^\circ\text{C}$ , σε χρονικό διάστημα τριάντα λεπτών, υπό έντονη ανάδευση και απουσία φωτός.

Η εμφάνιση λευκού ιζήματος υποδεικνύει την παραγωγή άλατος  $\text{Et}_3\text{N}^+\text{HBr}^-$ , το οποίο σηματοδοτεί την έναρξη της αντίδρασης. Το διάλυμα αφήνεται υπό έντονη ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας των

24 ωρών και αφού έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση, ανοίγεται η συσκευή και το διάλυμα διηθείται από πτυχωτό ηθμό έτσι ώστε ο ηθμός να συγκρατήσει τα άλατα που έχουν παραχθεί. Στη συνέχεια, το πολυμερές καταβυθίζεται σε επτάνιο και αφήνεται στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για μία νύχτα. Την επόμενη μέρα, γίνεται απόχυση του υπερκείμενου διαλύτη και ακολουθούν εκπλύνσεις με αιθέρα σε χωνί Büchner με βοήθεια κενού. Το τελικό πολυμερές τοποθετείται μέσα σε φούρνο κενού και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### 6.1.5 Σύνθεση συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA)

Η σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(αιθυλενοξειδίου)-b-πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα) PEO-b-P(*t*-BMA), πραγματοποιήθηκε με χρήση του μακροαπαρχητή PEO-Br, απουσία φωτός χρησιμοποιώντας την παρακάτω συσκευή.



Σχήμα 29: Συσκευή πολυμερισμού των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA).

Αρχικά, πάνω στη συσκευή, προσκολλούνται οι αμπούλες του μονομερούς *t*-BMA (A) και του διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (B). Στη συνέχεια, προστίθεται μέσω του παχύτοιχου σωλήνα (Γ), ο μακροαπαρχητής PEO-Br και ο καταλύτης  $\text{Cu(I)Br}$ . Η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού και απαερώνεται για περίπου 2 ώρες, έτσι ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία ή τυχόν διαλύτες που έχουν εγκλωβιστεί στη μάζα του μακροαπαρχητή.



Ακολουθως, εισάγεται με σύριγγα από το ελαστικό πώμα του παχύτοιχου σωλήνα ο ligand PMDETA και με σύντηξη του παχύτοιχου σωλήνα απομακρύνεται το ελαστικό πώμα. Το σύστημα απαερώνεται εκ νέου. Μόλις έχει απομακρυνθεί η υγρασία, η συσκευή πολυμερισμού απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο ( $\Delta$ ).

Αφού τοποθετήσουμε τη συσκευή πάνω σε ένα αναδευτήρα, εισάγεται στη φιάλη που βρίσκεται το PEO-Br, ο CuBr και το PMDETA, πρώτα τον διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , που βρίσκεται μέσα στην αμπούλα, με θράυση του γυάλινου υμένα και αφήνεται το διάλυμα υπό ανάδευση μέχρις ότου γίνει ομογενές και διαυγές.

Στη συνέχεια, προστίθεται το μονομερές *t*-BMA, το οποίο βρίσκεται μέσα στη δεύτερη αμπούλα, με θράυση του γυάλινου υμένα και το διάλυμα αφήνεται υπό σταθερή ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Στην περίπτωση πολυμερισμού του *t*-BMA σε θερμοκρασία  $90^\circ\text{C}$ , ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο και η συσκευή τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας  $90^\circ\text{C}$  υπό σταθερή ανάδευση για 24 ώρες.

Η χρονική διάρκεια του πολυμερισμού καθορίζονταν από το ιξώδες του διαλύματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, στόχος δεν ήταν η συγκράτηση των ακραίων ατόμων βρωμίου στις πολυμερικές αλυσίδες, οπότε ο χρόνος πολυμερισμού ήταν παρατεταμένος για την επίτευξη πλήρους μετατροπής του μονομερούς.

Ο τερματισμός πραγματοποιήθηκε με εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα και καταβύθιση του συμπολυμερούς σε μεγάλη περίσσεια επτανίου. Στην περίπτωση θερμοκρασίας πολυμερισμού  $90^\circ\text{C}$ , η συσκευή τοποθετούταν σε παγόλουτρο και στη συνέχεια γινόταν η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα.

Ο καθαρισμός των συμπολυμερών PEO-b-(P*t*-BMA) από το σύμπλοκο του χαλκού, πραγματοποιήθηκε με χρήση ιονανταλλακτικής ρητίνης Dowex MSC-1, αποτελούμενη από πολυστυρένιο με όξινο αντισταθμιστικό ιόν, το οποίο έχει την ιδιότητα να δεσμεύει το σύμπλοκο του χαλκού με τον ligand σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [52]:



όπου ligand=PMDETA και R=δικτυωμένο πολυστυρένιο.

Αρχικά, μετά την καταβύθιση του συμπολυμερούς, γινόταν απόχυση του επτανίου σε ένα ποτήρι ζέσεως. Έπειτα ξαναδιαλύονταν το συμπολυμερές σε πολύ μικρή ποσότητα διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ή και σε χλωροφόρμιο CHCl<sub>3</sub> και με ένα μαγνητικό αναδευτήρα αναδευόταν πάνω σε μια θερμαινόμενη πλάκα/αναδευτήρα μέχρις ότου το διάλυμα να γίνει ομογενές και διαυγές. Στη συνέχεια, γινόταν η προσθήκη μικρής ποσότητας ιονανταλλακτικής ρητίνης μέσα στο διάλυμα. Η ανάδευση συνεχίζονταν μέχρι η ρητίνη να μαυρίσει (δέσμευση του καταλυτικού συμπλόκου) και να εξαφανιστεί ο πράσινος χρωματισμός του διαλύματος που οφείλονταν στο χαλκό. Πολλές φορές αναγκαία ήταν η θέρμανση του διαλύματος στους 40°C [52].

Μετά τη διαδικασία του καθαρισμού του συμπολυμερούς από το καταλυτικό σύμπλοκο, γινόταν διήθηση του συμπολυμερούς σε χωνί Buchner, όπου το διάλυμα του συμπολυμερούς το διαπερνούσε, ενώ η ρητίνη συγκρατιόταν στο φίλτρο. Τέλος, ακολουθούσε καταβύθιση του συμπολυμερούς σε περίσσεια επτανίου.

## 6.2 Όργανα μοριακού χαρακτηρισμού

### 6.2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών έγινε με χρήση αντλίας Waters 510 και ενός διαφορικού διαθλασίμετρου Waters 410 ως ανιχνευτή. Ο φέρον διαλύτης ήταν χλωροφόρμιο με παροχή 1ml/min σε θερμοκρασία 40°C. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις στήλες τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο), με μέγεθος πόρων από 10<sup>2</sup> έως 10<sup>6</sup> Å.

### 6.2.2 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (<sup>1</sup>H-NMR) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των συμπολυμερών. Για το σκοπό αυτό, ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των συμπολυμερών σε

διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ), σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54.

### **6.2.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-VIS)**

Η φασματοσκοπία UV-VIS είναι πολύ σημαντική στη λιθογραφική διαδικασία, διότι στα φάσματα που λαμβάνονται απεικονίζεται η απορρόφηση των υλικών στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που γίνεται η έκθεση. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Perkin Elmer UV-VIS Lamda 40. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικά δισκία χαλαζία, τα οποία δεν απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους.

### **6.2.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)**

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι εξίσου σημαντική για τη λιθογραφική διαδικασία καθώς από τα φάσματα IR που αντλούνται πληροφορίες για όποια χημική αλλοίωση έχει συμβεί στο υλικό καθ'όλα τα στάδια της λιθογραφίας. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Brunker Tensor 27 FT-IR Spectrometer. Η εναπόθεση των υλικών έγινε πάνω σε δισκία πυριτίου και ως φάσμα αναφοράς λήφθηκε το φάσμα καθαρού δισκίου πυριτίου. Τα πάχη των υμενίων ήταν της τάξης των 150nm.

## **6.3 Όργανα λιθογραφίας**

### **6.3.1. Περιστροφικός επιστρωτής (Spin-coater)**

Ο περιστροφικός επιστρωτής χρησιμοποιείται για την επίστρωση του φωτοπολυμερούς από το διάλυμά του πάνω σε δισκίο πυριτίου έτσι ώστε να σχηματιστεί υμένιο με επιθυμητό πάχος. Το δισκίο συγκρατείται με τη βοήθεια κενού, το οποίο δημιουργείται μέσω μηχανικής αντλίας κενού. Η περιστροφή πραγματοποιείται με τη βοήθεια ηλεκτρικού κινητήρα ειδικού περιστροφέα, πάνω σε αυτοπεριστρεφόμενη κεφαλή. Η διάταξη του περιστροφικού επιστρωτή ελέγχεται από ένα ταμπλό οργάνων και έναν μηχανισμό εκκίνησης και τερματισμού.

Η ταχύτητα περιστροφής της κεφαλής και ο χρόνος ρυθμίζεται πριν από κάθε επίστρωση. Αυτές οι δύο παράμετροι και η συγκέντρωση του διαλύματος καθορίζουν το πάχος του σχηματιζόμενου υμενίου.

Αρχικά το δισκίο τοποθετείται πάνω στην κεφαλή του περιστροφέα και με τη βοήθεια ενός σταγονόμετρου γίνεται έκχυση σε αυτό ποσότητα διαλύματος φωτοπολυμερούς, καλύπτοντας περίπου τα 2/3 του δισκίου ξεκινώντας από το κέντρο του. Απαιτείται προσοχή ώστε η μάζα του εναποτιθέμενου φωτοπολυμερούς να μην υπάρχουν φυσαλίδες και σκόνη διότι επηρεάζεται η ποιότητα του υμενίου. Στη συνέχεια, γίνεται εκκίνηση της περιστροφής με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού. Όταν ο προκαθορισμένος χρόνος επίστρωσης τελειώσει, η περιστροφή τερματίζεται και παύει και η εφαρμογή του κενού. Το επιστρωμένο δισκίο απομακρύνεται και είναι έτοιμο για περαιτέρω εφαρμογή στα άλλα στάδια της λιθογραφικής διαδικασίας.

### **6.3.2. Προφιλόμετρο ακίδας**

Το προφιλόμετρο ακίδας χρησιμοποιείται για την μέτρηση της επιφανειακής τοπογραφίας ποικίλου εύρους δειγμάτων. Αποτελείται από δύο τμήματα: το χώρο του δείγματος και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Ο χώρος του δείγματος βρίσκεται σε κλειστό θάλαμο, με δυνατότητα εφαρμογής κενού, και περιλαμβάνει:

- μια ακίδα από διαμάντι ώστε η επαφή με την επιφάνεια του φωτοπολυμερικού υμενίου να είναι όσο το δυνατόν ανεπαίσθητη και να μην χαράζεται το υμένιο,
- και την επιφάνεια τοποθέτησης του δείγματος η οποία μετακινείται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή παρέχοντας με αυτό τον τρόπο τη δυνατότητα μέτρησης του πάχους σε οποιοδήποτε σημείο του πολυμερικού υμενίου.

Για τα πολυμερικά υμένια, δημιουργείται μια χαραγή στην επιφάνεια τους. Στη συνέχεια, η ακίδα σαρώνει το υμένιο σε ευθεία κάθετη ως προς τη χαραγή. Πριν τη μέτρηση του πάχους, είναι απαραίτητη η επιλογή κατάλληλου <<βήματος>> (step). Καθώς η ακίδα συναντά το <<βήμα>> προκαλείται

αλλαγή στο σήμα επαγωγικού χαρακτήρα, η οποία είναι ενδεικτική του ύψους του <<βήματος>>.

Οι ρυθμίσεις που γίνονται στο χώρο του δείγματος αφορούν κυρίως τη ρύθμιση της κλίσης της επιφάνειας τοποθέτησης του δείγματος.

Οι ρυθμίσεις που γίνονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή αφορούν το είδος του <<βήματος>>, το μήκος του προφίλ, την ταχύτητα σάρωσης της επιφάνειας από την ακίδα και την πίεση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του υμενίου. Μέσω του υπολογιστή δίνεται η εντολή σάρωσης του δείγματος και τελικά μετρείται το πάχος από την υψομετρική διαφορά ανάμεσα στο σημείο αναφοράς και στο σημείο που γίνεται η μέτρηση.

### **6.3.3. Λυχνία εκκενώσεως Υδραργύρου-Ξένου**

Η λυχνία εκκενώσεως υδραργύρου-ξένου χρησιμοποιείται στην οπτική λιθογραφία και αποτελείται από το τροφοδοτικό της λάμπας υδραργύρου, το ρυθμιστή της έντασης της ακτινοβολίας, τον ανιχνευτή της έντασης της ακτινοβολίας και τη λυχνία με το σύστημα καθρεπτών και το διάφραγμα.

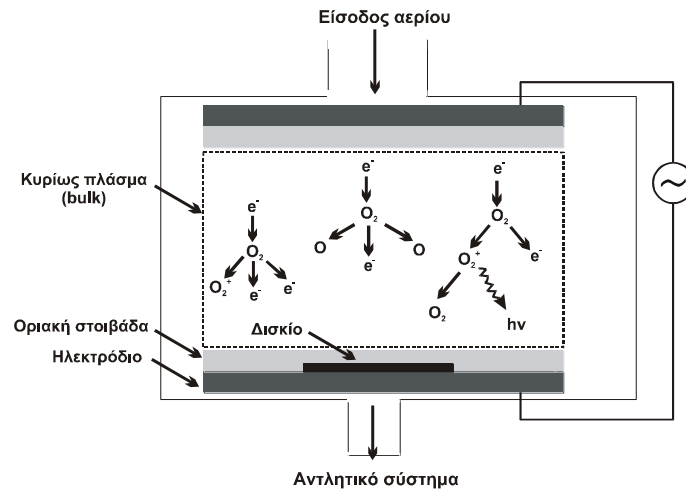
Παρέχει τη δυνατότητα χρήσης δισκίων μέχρι 4 ίντσες (10 εκατοστά) καθώς και μικρότερων υποστρωμάτων διαφόρων σχημάτων.

Η ισχύς της λάμπας επιλέγεται στα 350 W. Η ενέργεια της ακτινοβολίας προκύπτει πολλαπλασιάζοντας την μετρούμενη ισχύ με το χρόνο έκθεσης και έχει μονάδες  $J/cm^2$ .

Αρχικά ρυθμίζεται ο χρόνος της έκθεσης μέσω κατάλληλου ρυθμιστή και στη συνέχεια τοποθετείται το υπόστρωμα, η μάσκα και το φίλτρο. Με τη χρήση του επιπρόσθετου φίλτρου, αποκόπτονται οι ανεπιθύμητες περιοχές της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και το υπόστρωμα εκτίθεται πλέον σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (π.χ. 248nm). Μετά το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου, η έκθεση σταματάει αυτόματα. Ωστόσο, υπάρχει η δυνατότητα απεριόριστης έκθεσης εφόσον παρακαμφθεί ο ρυθμιστής χρόνου και ο τερματισμός γίνεται μέσω του διακόπτη τερματισμού.

### 6.3.4. Εγχάραξη σε αντιδραστήρα πλάσματος αερίων

Ο αντιδραστήρας εγχάραξης με πλάσμα αερίου χρησιμοποιείται ευρέως στη λιθογραφική τεχνολογία κυρίως για τη μεταφορά δομών από το φωτοευαίσθητο υλικό στο υποκείμενο υπόστρωμα πυριτίου.



Σχήμα 30: Αντιδραστήρας πλάσματος.

Το πλάσμα δημιουργείται εφαρμόζοντας τάση κατά μήκος 2 ηλεκτροδίων, ανάμεσα στα οποία υπάρχει αέριο υπό χαμηλή πίεση, οπότε ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση (σχήμα 30). Το αέριο εισέρχεται στο θάλαμο από το ένα ηλεκτρόδιο, ενώ απομακρύνεται από κάποια οπή του θαλάμου, μέσω αντλιών κενού. Το προς εγχάραξη δισκίο τοποθετείται πάνω στο ένα ηλεκτρόδιο. Εφαρμογή ισχύος εναλλασσομένου ρεύματος μπορεί να δημιουργήσει πλάσμα. Με τον τρόπο αυτό έχουμε γένεση πλάσματος ακόμη και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, της τάξης των  $10^{-3}$  torr.

Υπάρχουν διάφοροι αντιδραστήρες πλάσματος:

Ο απλός αντιδραστήρας που χαρακτηρίζεται από χαμηλή πυκνότητα πλάσματος (Low Density Plasma, LDP), είναι χωρητικής σύζευξης (Capacitive Coupling, CC) και χρησιμοποιεί μία μόνο γεννήτρια πλάσματος. Αντιδραστήρες τέτοιου τύπου ονομάζονται και αντιδραστήρες ενεργών ιόντων (Reactive Ion Etching, RIE). Βασικό μειονέκτημα των αντιδραστήρων RIE είναι ο μικρός ρυθμός εγχάραξης λόγω της μειωμένης πίεσης, που είναι όμως αναγκαία για την εξασφάλιση ικανοποιητικής ανισοτροπίας.

Οι αντιδραστήρες τελευταίας τεχνολογίας χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα πλάσματος (High Density Plasma, HDP), είναι επαγωγικής σύζευξης (inductively coupled plasma, ICP) και έχουν 2 γεννήτριες, προκειμένου να υπάρχει ανεξάρτητος έλεγχος της πυκνότητας πλάσματος και της ενέργειας των ιόντων.

### **6.3.5. Οπτικό μικροσκόπιο**

Ένα από τα πιο διαδεδομένα μέσα μικροσκοπίας είναι το οπτικό μικροσκόπιο. Η πρώτη του μορφή εφευρέθηκε από του Ολλανδούς αδερφούς Johann και Zaccharias Jansen το 1590 ενώ στα τέλη του 17<sup>ου</sup> αιώνα ο R. Hooke, συνέβαλε σημαντικά στη βελτίωση και τη διάδοσή του.

Το κύριο τμήμα του οπτικού μικροσκοπίου αποτελεί το οπτικό σύστημα η λειτουργία του οποίου υποστηρίζεται από το μηχανικό σύστημα του οργάνου.

Το οπτικό σύστημα αποτελείται από δύο συγκλίνοντες ομοαξονικούς φακούς, τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο. Το δείγμα τοποθετείται σε μικρή απόσταση από την εστία του αντικειμενικού φακού σχηματίζοντας είδωλο πραγματικό, ανεστραμμένο και με μέγεθος αντιστρόφως ανάλογο με την απόσταση ανάμεσα στο δείγμα και την εστία. Ο προσοφθάλμιος φακός, μέσω του οποίου γίνεται η μικροσκοπική παρατήρηση, μεγεθύνει το παραπάνω είδωλο.

Το μηχανικό σύστημα του μικροσκοπίου συγκροτείται από τη βάση στήριξης, την τράπεζα όπου τοποθετείται το δείγμα, το βραχίονα με τους κοχλίες μετακίνησης της τράπεζας και τον οπτικό σωλήνα.

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνουν οι φακοί κυμαίνεται μεταξύ 6x και 25x για τους προσοφθάλμιους και 2,5x έως 100x για τους αντικειμενικούς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### 7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

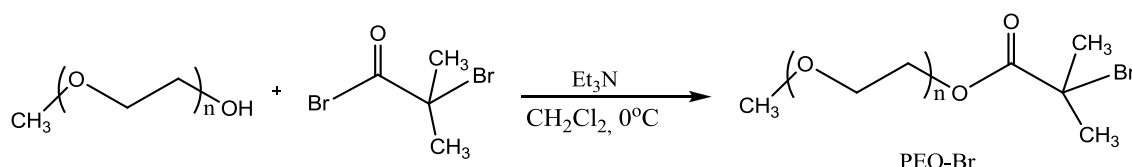
#### 7.1.1 Σύνθεση και μοριακός χαρακτηρισμός των κατά συστάδες συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA)

Ο βασικός στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση αμφίφιλων γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών που έχουν την ικανότητα να βαίνουν σε μικροφασικό διαχωρισμό και η μελέτη της λιθογραφικής του συμπεριφοράς.

Η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA) έγινε μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) χρησιμοποιώντας ως μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίο με ακραία ομάδα βρωμίου.

#### *Σύνθεση του μακροαπαρχητή PEO-Br*

Για τη σύνθεση του μακροαπαρχητή χρησιμοποιήθηκε το εμπορικά διαθέσιμο πολυμερές μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης, (Sigma-Aldrich: Poly(ethylene glycol)methyl ether,  $M_n=5000$ ). Για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της εστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε το εμπορικά διαθέσιμο ακυλοβρωμίδιο 2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμίδιο και τριαιθυλαμίνη, η οποία αποστάχθηκε σε βαθμονομημένη αμπούλα. Η αντίδραση εστεροποίησης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 31: Σύνθεση μακροαπαρχητή PEO-Br κατάλληλου να εκκινήσει τον ATRP του *t*-BMA .**

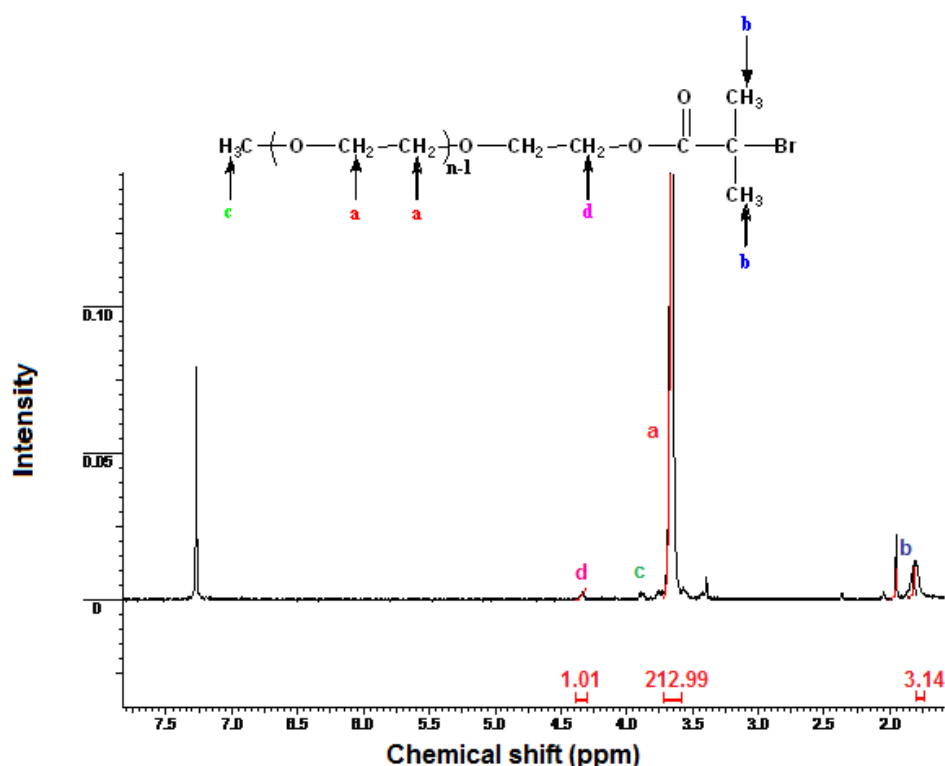
Όπως φαίνεται και από το σχήμα, η αντίδραση είναι στοιχειομετρική. Ωστόσο, η αναλογία κατά mole των αντιδραστηρίων που εισήχθησαν τελικά μέσα στη συσκευή ήταν PEO:2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμίδιο:τριαιθυλαμίνη 1:3:4. Το 2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμίδιο είναι μία ένωση που υδρολύεται πολύ εύκολα, η χρήση αυξημένης περισσειάς του ως προς τις υδροξυλομάδες του



πολυμερούς εξασφαλίζει ότι όλες οι ακραίες υδροξυλομάδες του PEO θα μετατραπούν στα αντίστοιχα βρωμίδια.

Η τριαιθυλαμίνη βρίσκεται σε περίσσεια ως προς το 2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμίδιο με σκοπό να δεσμεύσει το παραγόμενο υδροβρώμιο HBr από την αντίδραση, καθώς και το καρβοξυλικό οξύ που θα παραχθεί από την υδρόλυση του 2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμιδίου.

Η πορεία της αντίδρασης εστεροποίησης παρακολουθήθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 3.65ppm αντιστοιχεί στα 4H (a) της μονομερικής μονάδας του αιθυλενοξειδίου, ενώ παρατηρείται η εμφάνιση μιας νέας κορυφής στα 1.95ppm, σε σχέση με το αρχικό πολυμερές, η οποία αποδίδεται στα μεθύλια, (6H), (b) του μακροαπαρχητή που προέκυψαν μετά την αντίδραση της εστεροποίησης (σχήμα 32).



Σχήμα 32: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του ομοπολυμερούς PEO<sub>5000</sub>-Br σε CDCl<sub>3</sub>.

- a → 3.65ppm
- b → 1.94ppm

- **c** → 3.95ppm
- **d** → 4.25ppm

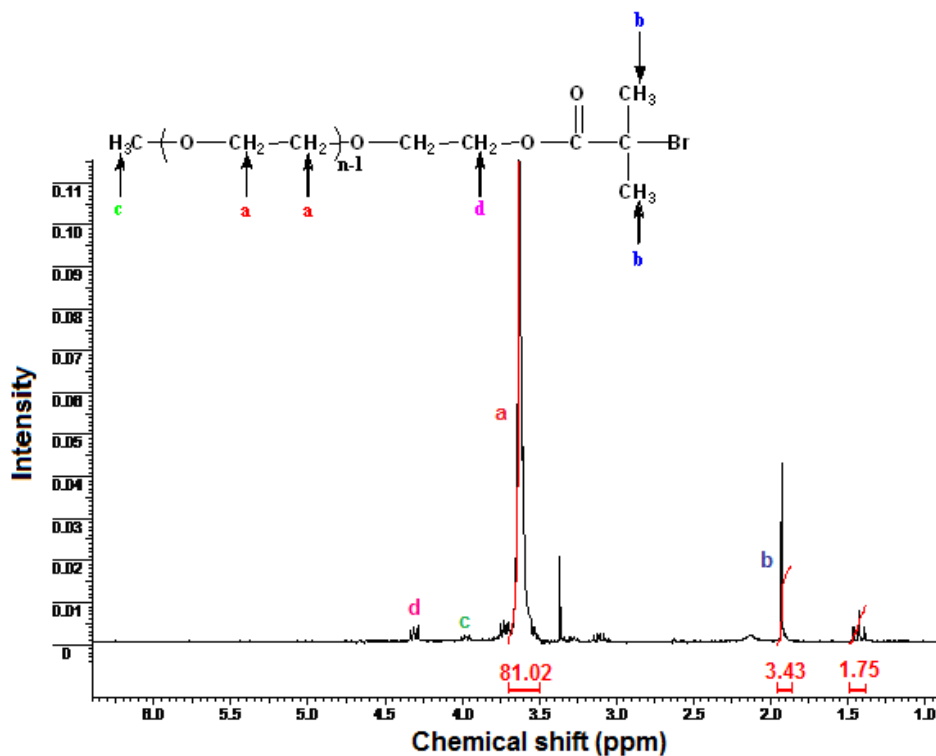
Για να επιβεβαιωθεί αν η μετατροπή των ακραίων υδροξυλίων σε βρώμια είναι ποσοτική υπολογίστηκε αρχικά ο θεωρητικός βαθμός πολυμερισμού και στη συνέχεια, με βάση τα εμβαδά των κορυφών των ισοδύναμων υδρογόνων **a** και **d**, διαπιστώθηκε αν η εστεροποίηση ήταν επιτυχής.

$$DP = \frac{Mw_{\text{πολυμερούς}}}{Mw_{\text{μονομερούς}}} = \frac{5000 \frac{gr}{mol}}{44 \frac{gr}{mol}} = 113,6$$

$$\frac{H_{21299}}{\frac{4}{x} H_{1.01}} = 113,6 \Rightarrow x = 2,15$$

Το  $x$  συμφωνεί με τον αριθμό των H, **d**, της ομάδας CH<sub>2</sub>, γεγονός που επιβεβαιώνει πως η μετατροπή ήταν ποσοτική.

Εκτός από τη σύνθεση μακροαπαρχητή με μοριακό βάρος 5000, έγινε και σύνθεση μακροαπαρχητή χρησιμοποιώντας το εμπορικά διαθέσιμο πολυμερές μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης, (Sigma-Aldrich: Poly(ethylene glycol)methyl ether,  $M_n=2000$ ). Η πορεία της αντίδρασης εστεροποίησης του PEO<sub>2000</sub> είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε και περιγράφηκε παραπάνω. Στο σχήμα 33 παρατίθεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR που λήφθηκε μετά την αντίδραση για να επιβεβαιωθεί η πορεία της εστεροποίησης. Όπως φαίνεται, στα 1.95ppm εμφανίζεται μια νέα κορυφή, σε σχέση με το αρχικό πολυμερές, η οποία αποδίδεται στα μεθύλια, (**6H**), (**b**) του μακροαπαρχητή που προέκυψαν μετά την αντίδραση της εστεροποίησης.



Σχήμα 33: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του ομοπολυμερούς PEO<sub>2000</sub>-Br σε CDCl<sub>3</sub>.

Για να επιβεβαιωθεί πάλι αν η μετατροπή των ακραίων υδροξυλίων σε βρώμια είναι ποσοτική υπολογίστηκε αρχικά ο θεωρητικός βαθμός πολυμερισμού και στη συνέχεια, με βάση τα εμβαδά των κορυφών των ισοδύναμων υδρογόνων a και d, διαπιστώθηκε αν η εστεροποίηση ήταν επιτυχής.

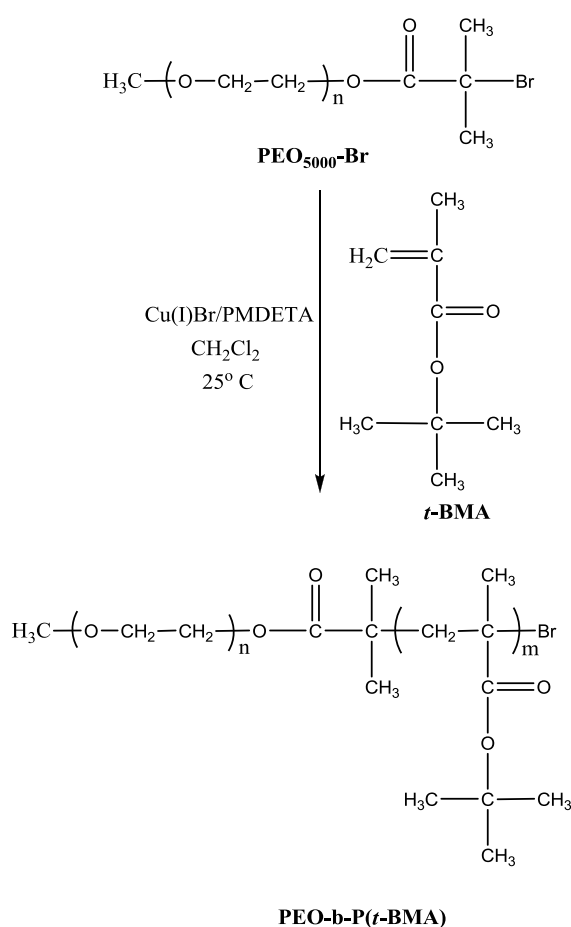
$$DP = \frac{M_{W_{\text{πολυμερούς}}}}{M_{W_{\text{μονομερούς}}}} = \frac{2000 \frac{gr}{mol}}{44 \frac{gr}{mol}} = 45,45$$

$$\frac{\frac{H_{81.02}}{4}}{\frac{H_{1.54}}{x}} = 45,45 \Rightarrow x = 3,45$$

Το x είναι μεγαλύτερο από τον αριθμό των H, d, της ομάδας CH<sub>2</sub>, γεγονός που επιβεβαιώνει πως υπάρχει περίσσεια του 2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμιδίου. Η περίσσεια του 2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμιδίου απομακρύνθηκε με διαδοχικές εκπλύσεις του μακροαπαρηχητή με διαιθυλαιθέρα και καταβυθίσεις σε επτάνιο.

### Σύνθεση των συμπολυμερών PEO<sub>5000</sub>-b-P(*t*-BMA)

Η πορεία του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου του *t*-BMA, παρουσιάζεται συνοπτικά στο σχήμα 34. Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τον CuBr και τον υποκαταστάτη (ligand) PMDETA [45]. Ως διαλύτης, για τους πολυμερισμούς που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, επιλέχθηκε το CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, καθώς είναι αρκετά καλός διαλύτης για τον μακροαπαρχητή. Ενώ για τους πολυμερισμούς που διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 90°C, επιλέχθηκε το τολουόλιο ως διαλύτης.



Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO<sub>5000</sub>-*b*-P(*t*-BMA) σε θερμοκρασία 25° C.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PEO<sub>5000</sub>-*b*-P(*t*-BMA) παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

**Πίνακας 4: Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών συμπολυμερών ΡΕΟ-b-P(ϵ-BMA)**

Samples	$M_{nPEO}$	$M_{nP(\epsilon-BMA)}^a$	$I=(M_w/M_n)^b$	%PEO <sup>a</sup> moles	%P(ϵ-BMA) <sup>a</sup> moles	$\phi_{PEO}^a$	$\phi_{P(\epsilon-BMA)}^a$	T(°C)	t(h)	%α
<b>1</b>	5000	32000	1,18	33,5	66,5	0,12	0,88	25	3	21
<b>2</b>	5000	17500	1,10	48	52,0	0,20	0,80	25	3	52
<b>3</b>	5000	27200	1,09	37	63,0	0,14	0,86	90	24	50
<b>4</b>	5000	17700	1,15	47	53,0	0,21	0,79	90	24	70
<b>5</b>	2000	26500	1,08	19	81,0	0,06	0,94	25	3	22

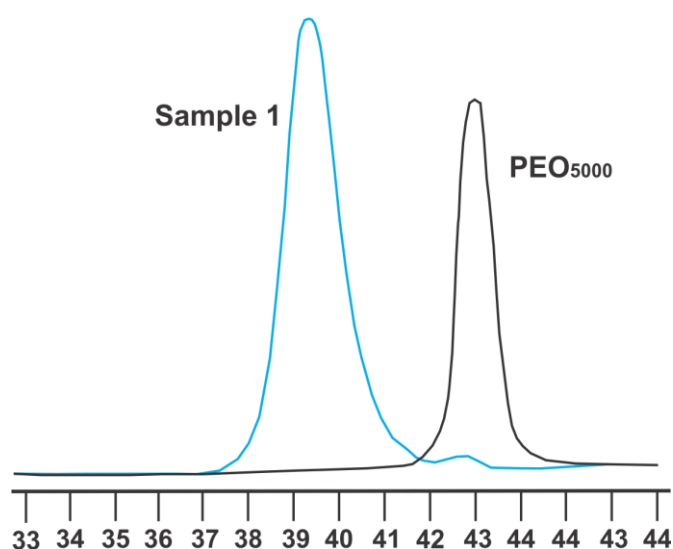
<sup>a</sup> Προσδιορισμός του μοριακού βάρους, των % κατά moles συσταδών και των κλασματων όγκων με NMR

<sup>b</sup> Προσδιορισμός της κατανομής μοριακών βαρών με SEC

Στον πίνακα 4, T είναι η θερμοκρασία πολυμερισμού, t είναι ο χρόνος πολυμερισμού και α είναι η απόδοση.

Σε όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν, η κατά moles αναλογία του μακροαπαρχητή, του καταλύτη και του ligand ήταν: [PEO-Br]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:1.

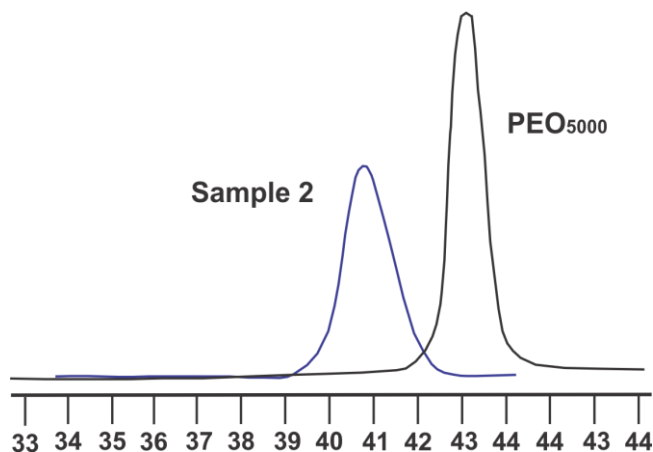
Στο σχήμα 35 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών, του μακροαπαρχητή με μοριακό βάρος 5000 και των αντίστοιχων συμπολυμερών του, όπως προέκυψαν από το SEC με διαλύτη έκλουσης  $\text{CHCl}_3$ .



**Σχήμα 35: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$  και του συμπολυμερούς Sample 1 (πίνακας 4).**

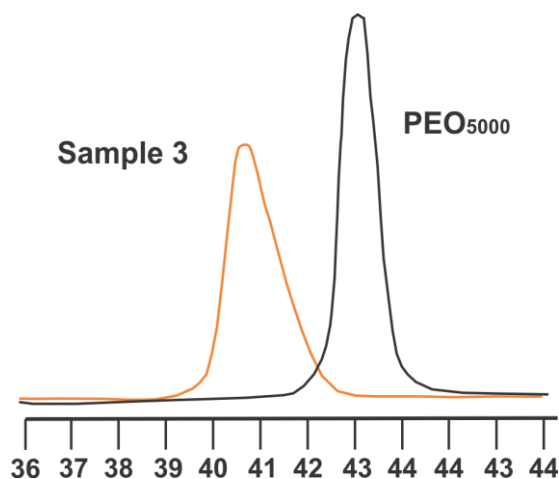
Όπως φαίνεται στο παραπάνω χρωματογράφημα, η εμφάνιση κορυφής σε μικρότερους χρόνους έκλουσης, αποτελεί ένδειξη ότι σχηματίστηκε το δισυσταδικό συμπολυμερές. Όπως φαίνεται στο χρόνο έκλουσης 42 με 43 εμφανίζεται μία πολύ μικρή κορυφή, η οποία σύμφωνα με το χρωματογράφημα του  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$  αντιστοιχεί στον μακροαπαρχητή που δεν έχει αντιδράσει. Οι πιθανοί λόγοι για τους οποίους έχει παραμείνει ποσοστό του μακροαπαρχητή που δεν έχει αντιδράσει, είναι αφενός το γεγονός ότι μπορεί να έχασε κάποιες ομάδες βρωμίου και αφετέρου να μην μετατράπηκαν όλες οι ακραίες υδροξυλομάδες σε ομάδες βρωμίου. Επίσης, ένας ακόμη λόγος που έχει παραμείνει ποσοστό του μακροαπαρχητή που δεν έχει

αντιδράσει, είναι η πιθανότητα να υπήρχαν αντιδράσεις τερματισμού. Το ποσοστό του μακροαπαρχητή που έχει παραμείνει είναι ιδιαίτερα μικρό, γεγονός που καταδεικνύει ότι η αντίδραση συμπολυμερισμού είναι πολύ καλά ελεγχόμενη.



**Σχήμα 36:** Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO<sub>5000</sub>Br και του συμπολυμερούς Sample 2 (πίνακας 4).

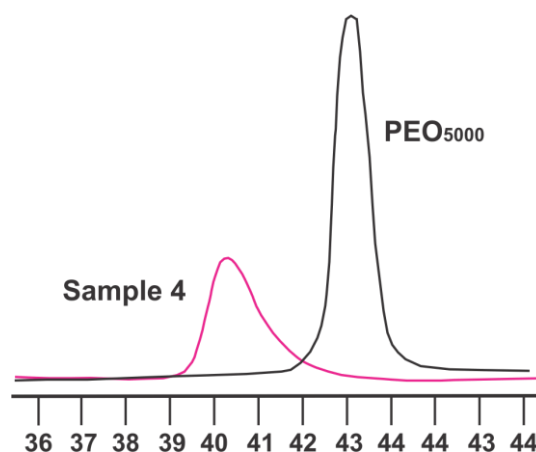
Όπως φαίνεται και σε αυτό το χρωματογράφημα (σχήμα 36), η εμφάνιση κορυφής σε μικρότερους χρόνους έκλουσης, αποτελεί ένδειξη ότι σχηματίστηκε το δισυσταδικό συμπολυμερές.



**Σχήμα 37:** Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO<sub>5000</sub>Br και του συμπολυμερούς Sample 3 (πίνακας 4).

Επίσης και σε αυτό το χρωματογράφημα (σχήμα 37), η εμφάνιση κορυφής σε μικρότερους χρόνους έκλουσης, αποτελεί ένδειξη ότι σχηματίστηκε το

δισυσταδικό συμπολυμερές. Η κατανομή είναι αρκετά στενή, 1,09, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι αντιδράσεις τερματισμού κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού ήταν ελάχιστες. Και στα 2 χρωματογραφήματα (σχήματα 37 και 38) δεν υπάρχει κανένα ίχνος του PEO<sub>5000</sub> που να μην έχει αντιδράσει γεγονός το οποίο δείχνει ότι η σύνθεση του μακροαπαρχητή έγινε επιτυχώς και η αντίδραση συμπολυμερισμού ήταν απόλυτα ελεγχόμενη.

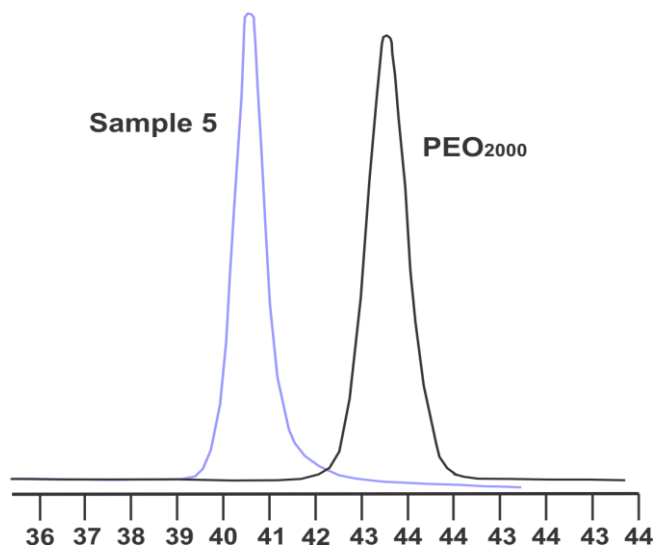


**Σχήμα 38:** Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO<sub>5000</sub>Br και του συμπολυμερούς Sample 4 (πίνακας 4).

Η ουρά στην κορυφή του συμπολυμερούς είναι ευδιάκριτη σε αυτό το χρωματογράφημα (σχήμα 38). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε πιθανές αντιδράσεις τερματισμού στο στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού.

Στο σχήμα 39, παρουσιάζεται το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του μακροαπαρχητή με μοριακό βάρος 2000 και του αντίστοιχου συμπολυμερούς του.



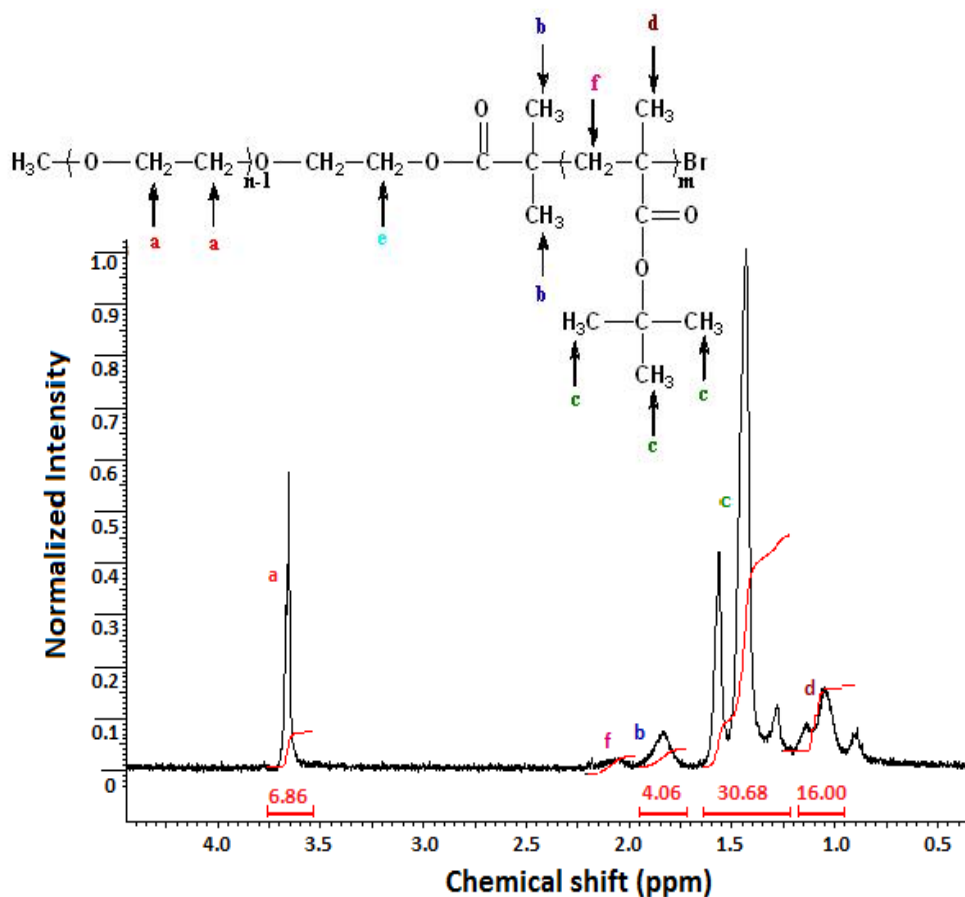


**Σχήμα 39: Χρωματογραφήματα SEC του μακροαπαρχητή PEO<sub>2000</sub>Br και του συμπολυμερούς Sample 5 (πίνακας 4).**

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός τόσο της % κατά mole όσο και της % κατά βάρος σύστασης των συμπολυμερών. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των μοριακών βαρών της συστάδας του P(*t*-BMA) και κατ'επέκταση του συμπολυμερούς, καθώς η γνωστού μοριακού βάρους συστάδα του μακροαπαρχητή PEO, λειτουργεί ως εσωτερικό πρότυπο.

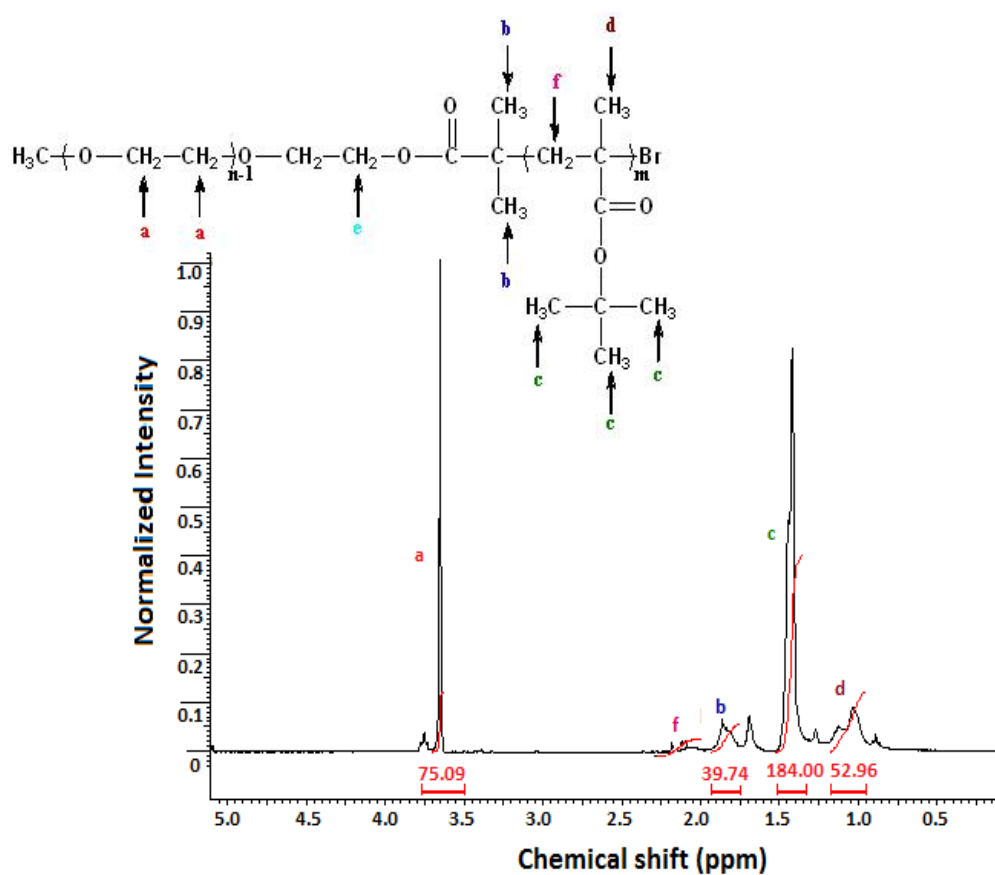
Στο σχήμα 40, παρατίθεται το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO<sub>5000</sub>-b-P(*t*-BMA) (sample 1 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή PEO<sub>5000</sub>Br. Η αντιστοιχία των κορυφών είναι:

- **a** → 3.65ppm
- **b** → 2.15ppm
- **c** → 1.41ppm
- **d** → 0.96ppm
- **e** → 4.25ppm
- **f** → 2.15ppm



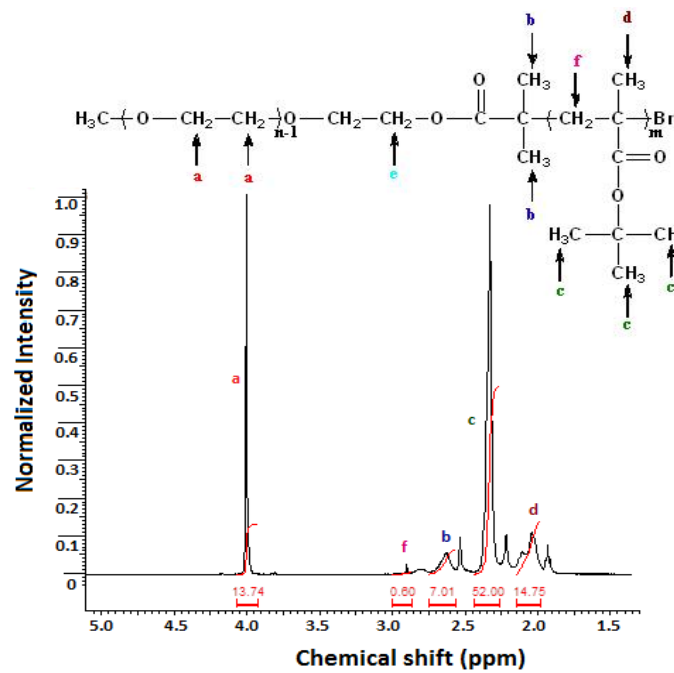
Σχήμα 40: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 1 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρρηγή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .

Στο σχήμα 41, παρατίθεται το  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 2 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρρηγή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .



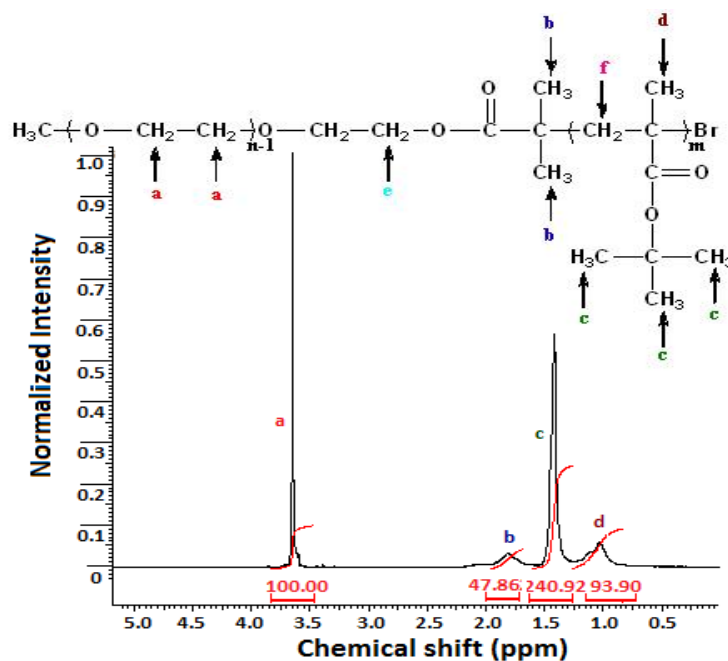
Σχήμα 41: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 2 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .

Στο σχήμα 42, παρατίθεται το  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 3 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .



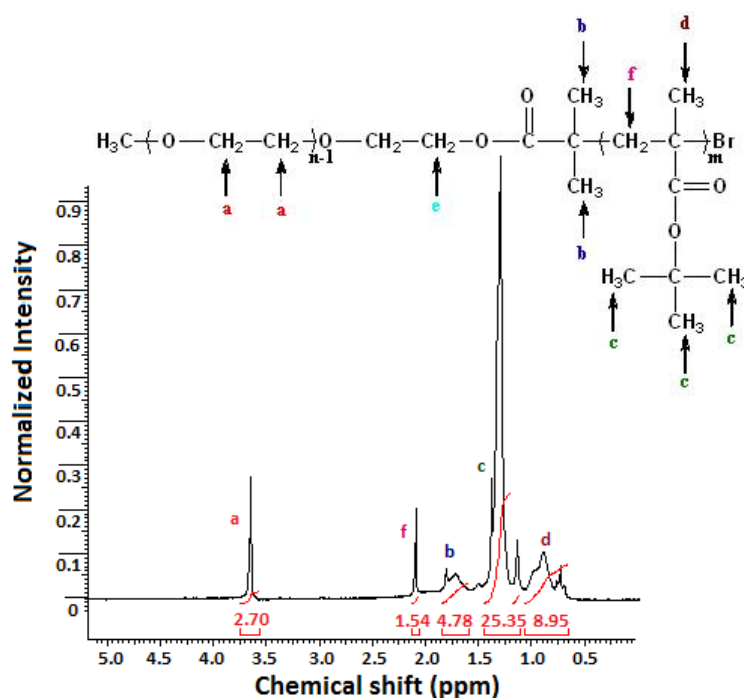
Σχήμα 42: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 3 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .

Στο σχήμα 43, παρατίθεται το  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 4 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .



Σχήμα 43: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{5000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 4 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{5000}\text{Br}$ .

Στο σχήμα 44, παρατίθεται το  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{2000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 5 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{2000}\text{Br}$ .



Σχήμα 44: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δισυσταδικού συμπολυμερούς  $\text{PEO}_{2000}\text{-b-P}(t\text{-BMA})$  (sample 5 από τον πίνακα 4) με μακροαπαρχητή  $\text{PEO}_{2000}\text{Br}$ .

### 7.1.2 Μικροφασικός διαχωρισμός μέσω solvent annealing

Για τη δημιουργία λεπτών υμενίων (thin films), αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα του συμπολυμερούς (sample 2 από τον πίνακα 4), συγκέντρωσης 4% κατά βάρος σε διαλύτη βενζόλιο. Το διάλυμα διηθήθηκε με φίλτρο μεγέθους πόρων 0,22 $\mu\text{m}$  για να απομακρυνθεί η σκόνη, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε περιστροφική εναπόθεσή του πάνω σε δίσκιο Si στις 1000 στροφές ανά λεπτό (rpm). Τα λεπτά films που δημιουργήθηκαν υπέστησαν θερμική κατεργασία μετά την εναπόθεση (PAB) στους 120°C για 10 λεπτά για να φύγει ο εναπομείνων διαλύτης και να γίνει επαναδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων. Τα πάχη των films μετρήθηκαν με το προφιλόμετρο ακίδος και βρέθηκαν ότι είναι 150nm.

Στη συνέχεια, στα δείγματα πραγματοποιήθηκε solvent annealing. Οι συνθήκες στις οποίες έγινε το solvent annealing, βασίστηκαν στην υπάρχουσα

βιβλιογραφία για δισυσταδικά και τρισυσταδικά συμπολυμερή τα οποία έχουν μία συστάδα PEO. Πιο συγκεκριμένα, ο S. Kim, χρησιμοποιώντας ένα δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PEO με μοριακό βάρος 25.400 και  $\phi_{PEO}=0,25$ , έφτιαξε films με πάχη 28nm, στα οποία κατά τη διάρκεια της περιστροφικής τους εναπόθεσης, πραγματοποιούσε το solvent annealing [67]. Η υγρασία κυμαίνονταν από 35 έως 51%. Για solvent annealing με ατμούς βενζολίου η μορφολογία που διαμορφώνονταν ήταν παράλληλοι κύλινδροι, ενώ με ατμούς βενζολίου και νερού η μορφολογία που διαμορφώνονταν ήταν κάθετοι κύλινδροι. Οι J. Bang και S. H. Kim, χρησιμοποίησαν ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PMMA-b-PEO, το οποίο με solvent annealing σε ατμούς βενζολίου για 12h με 70-90% υγρασία, διαχωρίζονταν μικροφασικά σε κάθετους κυλίνδρους διαμέτρου 10-15nm όταν τα μοριακά βάρη ήταν [64]:

α) PS(13.500)-b-PMMA(1.500)-b-PEO(5.000) με  $\phi_{PS}=0,69$ ,  $\phi_{PMMA}=0,07$  και  $\phi_{PEO}=0,24$ .

β) PS(19.400)-b-PMMA(2.600)-b-PEO(5.000) με  $\phi_{PS}=0,74$ ,  $\phi_{PMMA}=0,08$  και  $\phi_{PEO}=0,18$ .

γ) PS(22.600)-b-PMMA(3.000)-b-PEO(5.000) με  $\phi_{PS}=0,76$ ,  $\phi_{PMMA}=0,09$  και  $\phi_{PEO}=0,16$ .

Οι J. Bang και B. J. Kim, χρησιμοποιώντας ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές PEO-b-PMMA-b-PS μέσω solvent annealing με ελεγχόμενη υγρασία, διαπίστωσαν τα εξής [60]:

A) Για PEO(5.000)-b-PMMA(6.000)-b-PS(32.400) με  $\phi_{PEO}=0,11$ ,  $\phi_{PMMA}=0,13$  και  $\phi_{PS}=0,77$ , η μορφολογία που διαμορφώνονταν σε films πάχους 100nm, υπό ατμούς βενζολίου για 12h με υγρασία από 50%-70%, ήταν παράλληλοι κύλινδροι, ενώ το ίδιο δείγμα σε υγρασία 70-90% διαχωριζόταν μικροφασικά σε κάθετους κυλίνδρους.

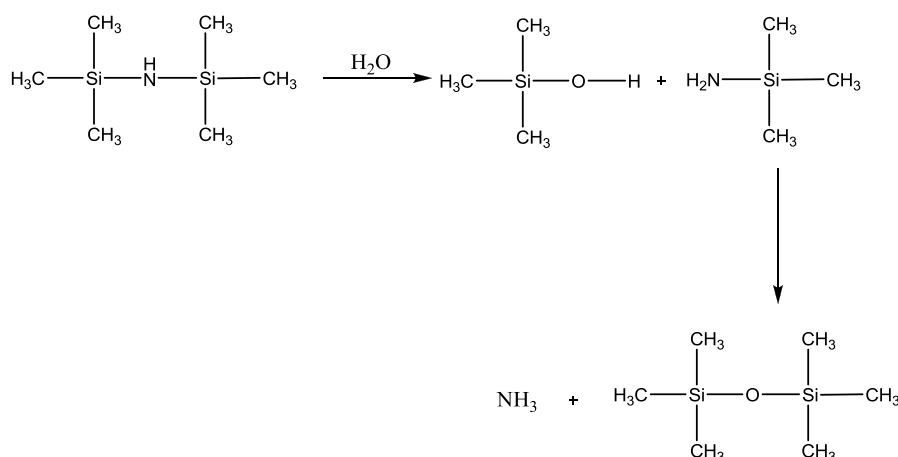
B) Για PEO(5.000)-b-PMMA(11.700)-b-PS(20.000) με  $\phi_{PEO}=0,13$ ,  $\phi_{PMMA}=0,30$  και  $\phi_{PS}=0,57$ , η μορφολογία που διαμορφώνονταν σε films πάχους 100nm, υπό ατμούς βενζολίου για 12h με υγρασία από 50%-70%, ήταν παράλληλα

φύλλα, ενώ το ίδιο δείγμα με υγρασία 70-90% διαχωριζόταν μικροφασικά σε εξαγωνική δομή διάτρητων φύλλων.

Τέλος, οι C. Tang και J. Bang [68], χρησιμοποίησαν ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές PEO(5.000)-b-PMMA-b-PS με μοριακό βάρος 45.500 καθώς και  $\phi_{PEO}$ ,  $\phi_{PMMA}$  ίσοι προς 8 και 10% αντίστοιχα. Τα films είχαν πάχος 117nm και το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 16h, σε υγρασία 80-90%. Ο μικροφασικός διαχωρισμός που προέκυψε ήταν συνύπαρξη σφαιρικής μορφολογίας εξαγωνικής και τετραγωνικής διάταξης, με μέγεθος πόρων από 1 έως 2μm.

Επομένως, ακολουθώντας τη βιβλιογραφία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε έναν ξηραντήρα με αρχική υγρασία 67%, και σκεπάστηκαν με μία κάψα σε ατμούς βενζολίου για 15h. Μετά το πέρας των 15h, αφού ρυθμίστηκε η υγρασία στο 80% ξεσκεπάστηκαν τα films, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης-βενζόλιο και αφέθηκαν για 1h να εξατμιστεί εντελώς ο διαλύτης. Το solvent annealing για το sample 2 πραγματοποιήθηκε και με τελική υγρασία 85% και 67%.

Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και για το συμπολυμερές (sample 1 από τον πίνακα 4). Η διαφορά ήταν ότι η εναπόθεση του διαλύματος του συμπολυμερούς έγινε πάνω σε δισκίο Si επικαλυμμένο με μονοστρωματικό εξαμέθυλο δισιλοξάνιο, (hexamethyldisiloxane, HMDS). Το HMDS αντιδράει με τα υδροξύλια του SiO<sub>2</sub> σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, αλλάζοντας την υδροφιλικότητα της επιφάνειας του δισκίου από υδρόφιλη σε υδρόφοβη.



Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης του HMDS με υγρασία.

Επίσης η τελική υγρασία, στην οποία έγινε η εξάτμιση του διαλύτη, ήταν 60% και 72%.

Τέλος έγινε solvent annealing και στα συμπολυμερή (sample 3 και sample 4 από πίνακα 4), πάνω σε HMDS monolayer, με αρχική υγρασία 75% και τελική υγρασία 93%.

Έγιναν κάποιες προσπάθειες για solvent annealing στο συμπολυμερές (sample 5 από πίνακα 4) με αρχική υγρασία 57% και τελική υγρασία 72% πάνω σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub>, χωρίς όμως να παρατηρηθεί οργανωμένη δομή.

Στο υπό μελέτη σύστημα, PEO-b-P(*t*-BMA), εκτός από το γεγονός ότι η μορφολογία αναπτύσσεται σε λεπτά υμένια (thin films) και όχι σε μάζα, υπάρχει και δομική ασυμμετρία μεταξύ των δύο συστάδων. Η συστάδα του PEO είναι κρυσταλλική ενώ η συστάδα του P(*t*-BMA) είναι ημι-εύκαμπτη. Βιβλιογραφικά, δεν έχει αναφερθεί η ανάπτυξη μορφολογίας σε λεπτά υμένια ενός τέτοιου δομικά ασύμμετρου συστήματος. Ωστόσο, έχει μελετηθεί από τους G. Floudas et. al, ο μικροφασικός διαχωρισμός σε ένα παρόμοια δομικά ασύμμετρο σύστημα, με μια συστάδα κρυσταλλική (PEO) και μια συστάδα εύκαμπτη (PI), σε μάζα.

Η θεωρία μέσου πεδίου υποδεικνύει πως η δομική ασυμμετρία παίζει κυρίαρχο ρόλο στα όρια των φάσεων μεταβολών τάξης-αταξίας (order-to-disorder) και τάξης-τάξης (order-to-order). Η κύρια επίδραση της δομικής ασυμμετρίας είναι να μεταβάλλει τα όρια των φάσεων προς συστάσεις πλουσιότερες στα τμήματα που έχουν τη μεγαλύτερη ασυμμετρία [69]. Αυτή η ασυμμετρία αποδίδεται στις διαφορές όγκου των μονομερών και στην ευελιξία της κύριας αλυσίδας των συστάδων του συμπολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, η συνολική δομική ασυμμετρία περιγράφεται με την παρακάτω αναλογία [70]:

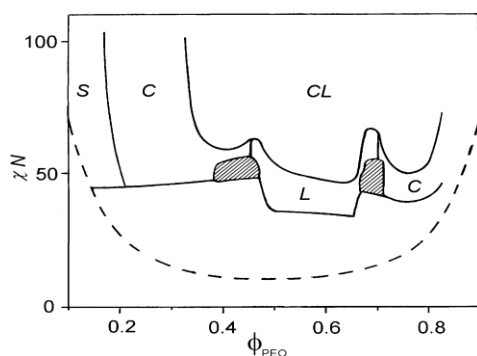
$$\varepsilon = \frac{\left( \frac{\alpha_A^2}{u_A} \right)}{\left( \frac{a_B^2}{u_B} \right)}$$



όπου  $\alpha_i$  είναι το μήκος του στατιστικού τμήματος της αλυσίδας  $i$  και  $u_i$  είναι ο όγκος του στατιστικού τμήματος της αλυσίδας  $i$ .

Η ομάδα του G. Floudas κατασκεύασε το παρακάτω διάγραμμα φάσεων για το σύστημα PEO-b-PI, βασισμένη στο μικροφασικό διαχωρισμό μέσω θερμικής ανόπτησης (thermal annealing) 25 συμπολυμερών με διαφορετική σύσταση.

Το διάγραμμα φάσεων αποτελείται από πέντε φάσεις σε κατάσταση ισορροπίας. Την κρυσταλλική φυλλοειδή (CL), την άμορφη φυλλοειδή (L), την κυλινδρική με εξαγωνική διάταξη (C), την σφαιρική με κυβική διάταξη (S) και τέλος η μορφολογία του διπλού γυροειδές (G), η οποία είναι οι σκιασμένες περιοχές του διαγράμματος.



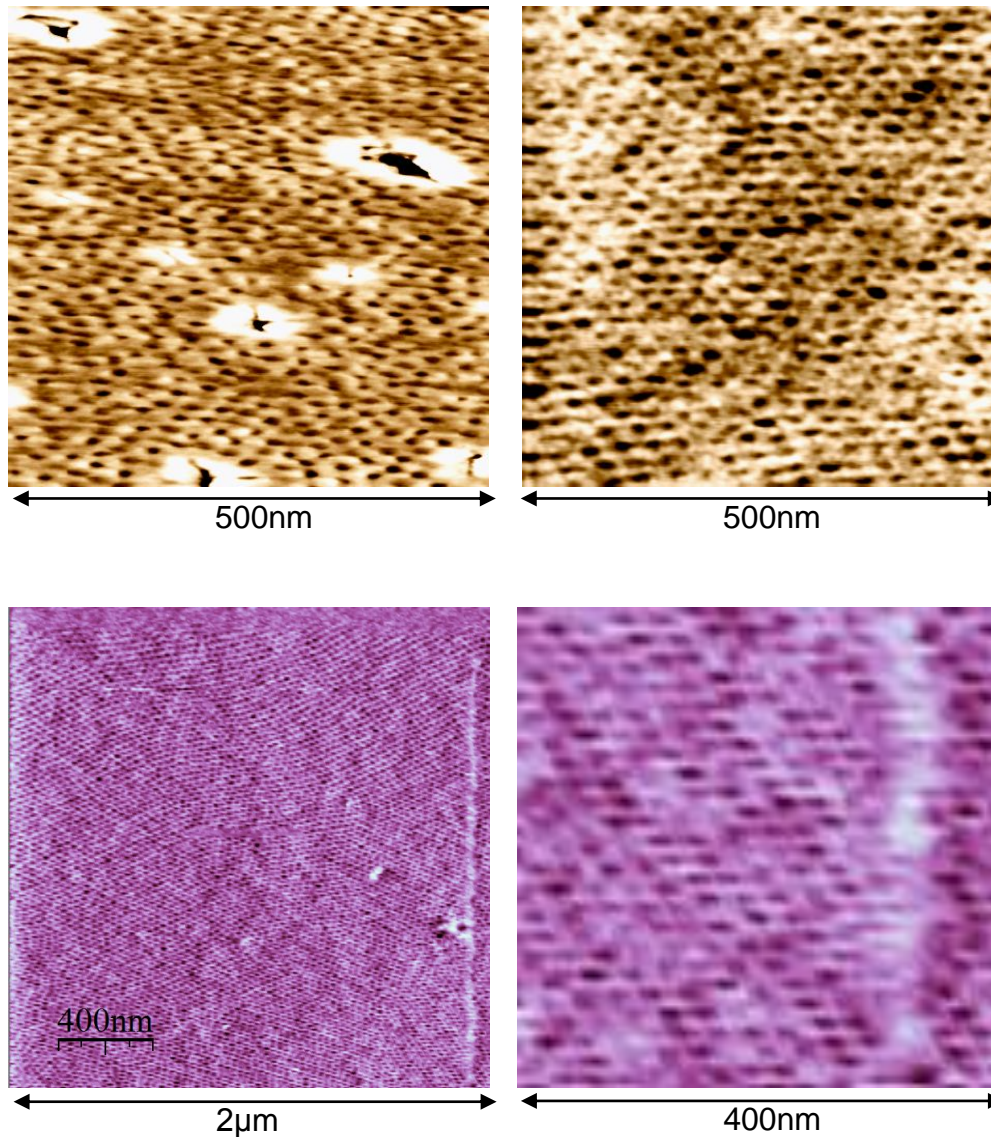
**Σχήμα 46: Διάγραμμα φάσεων του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-b-PI [69].**

Από τα συμπολυμερή PEO-b-PI με βάση τα οποία κατασκευάστηκε το διάγραμμα φάσης, αναφορικά θα αναφερθούν αυτά που πλησιάζουν στα μοριακά βάρη ή στα κλάσματα όγκου των συστάδων των συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA) που παρασκευάστηκαν σε αυτή την εργασία.

- 1) PEO(19.700)-b-PI(10.600) με  $M_{n(\text{total})}=30.300$  και  $\phi_{\text{PEO}}=0,596$  από CL με θέρμανση στα 344K διαχωρίστηκε μικροφασικά σε παράλληλα φύλλα.
- 2) PEO(21.000)-b-PI(5.400) με  $M_{n(\text{total})}=26.400$  και  $\phi_{\text{PEO}}=0,75$  από CL με θέρμανση στα 325K διαχωρίστηκε μικροφασικά σε κυλίνδρους εξαγωνικής διάταξης.

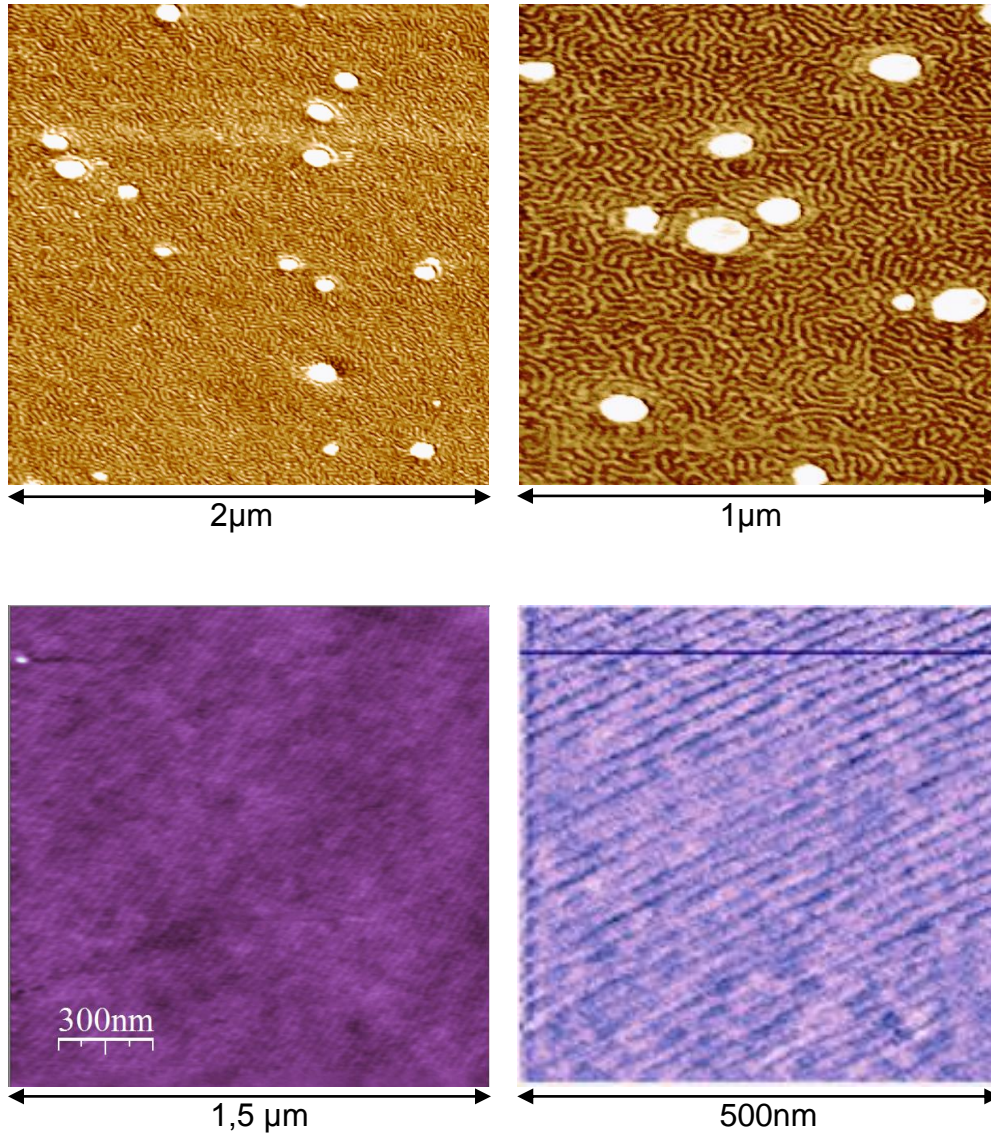
- 3) PEO(2.900)-b-PI(12.400) με  $M_{n(\text{total})}=15.300$  και  $\phi_{\text{PEO}}=0,156$  από CL με θέρμανση στα 318K διαχωρίστηκε μικροφασικά σε σφαίρες κυβικής διάταξης (bcc).

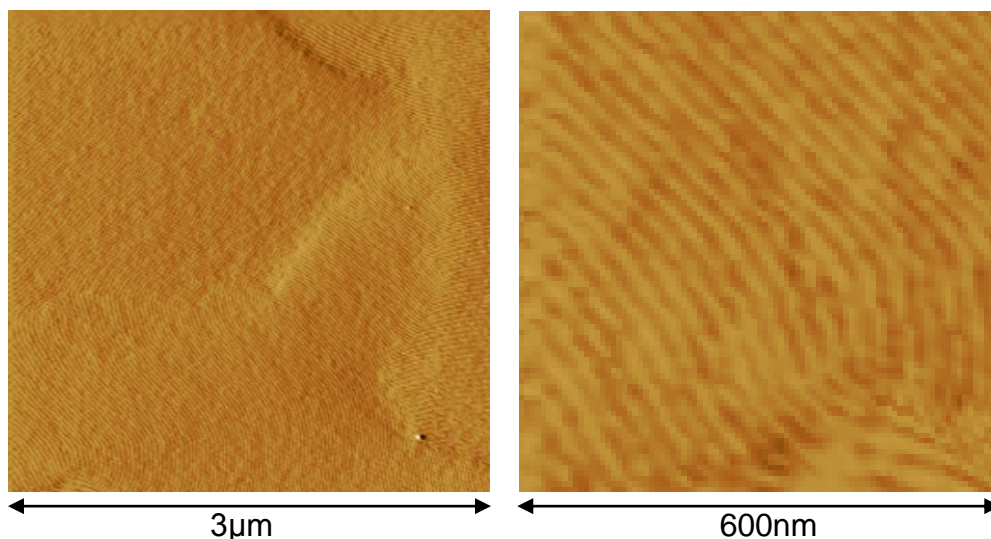
### 7.1.3 Εικόνες από AFM



Εικόνα 1: Σφαιρική μορφολογία του sample 1 ( $\phi_{\text{PEO}} = 0,12$ ). Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 60% (πάνω αριστερά), σε 72% υγρασία (πάνω δεξιά) και σε 60% υγρασία (κάτω αριστερά και μεγέθυνση δεξιά)

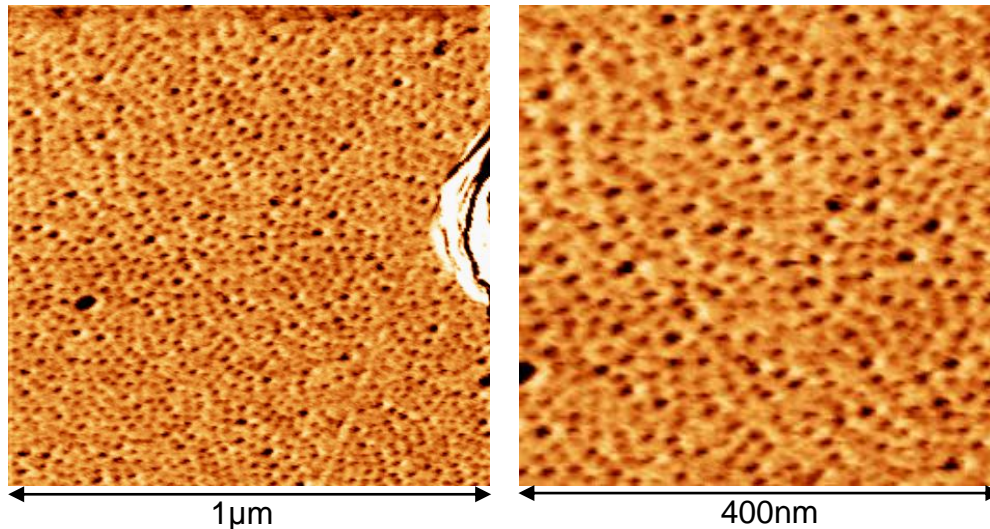
Στην εικόνα 1, είναι εμφανές ότι το sample 1 παρουσιάζει σφαιρική μορφολογία και σε χαμηλή, αλλά και σε υψηλή υγρασία. Η σφαιρική μορφολογία εκτείνεται σε μεγάλη επιφάνεια του υμενίου, όπως φαίνεται από την κάτω αριστερά εικόνα. Η διάμετρος  $d$  των σφαιρών κυμαίνεται από 14-17nm.





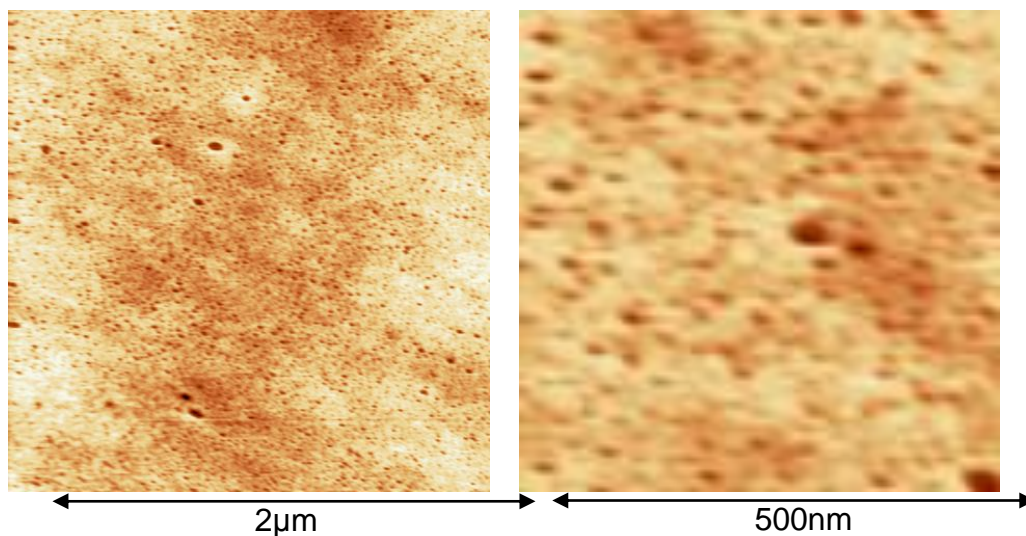
**Εικόνα 2:** Κυλινδρική μορφολογία του sample 2 ( $\phi_{PEO} = 0,20$ ). Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 85% (πάνω αριστερά και δεξιά), σε 80% υγρασία (μέση αριστερά και δεξιά) και σε 67% υγρασία (κάτω αριστερά και μεγένθυση δεξιά).

Στην εικόνα 2, φαίνεται το δείγμα να παρουσιάζει είτε φυλλοειδή μορφολογία είτε κυλινδρική μορφολογία, όμως δεδομένου της σύστασης του συμπολυμερούς η μορφολογία είναι κυλινδρική. Οι κύλινδροι είναι παράλληλοι ως προς το υπόστρωμα σε όλες τις περιπτώσεις. Σε υγρασία >80%, οι κύλινδροι δεν έχουν καλό πλευρικό προσανατολισμό και η διάμετρος  $d$  των κυλίνδρων είναι 15nm, σε αντίθεση με τους κυλίνδρους σε υγρασία <80% όπου η διάμετρος  $d$  των κυλίνδρων είναι 12nm [64].



**Εικόνα 3:** Σφαιρική μορφολογία του sample 3 ( $\phi_{PEO} = 0,14$ ) αριστερά και μεγέθυνσή της δεξιά. Το solvent annealing πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 93%.

Στην εικόνα 3, είναι εμφανές ότι το sample 3 παρουσιάζει σφαιρική μορφολογία η οποία όμως δεν έχει καλή περιοδικότητα, λόγω της υψηλής υγρασίας που πραγματοποιήθηκε το solvent annealing. Η διάμετρος  $d$  των σφαιρών είναι 5nm. Σε χαμηλότερη υγρασία, αναμένεται να έχει καλύτερη περιοδικότητα.

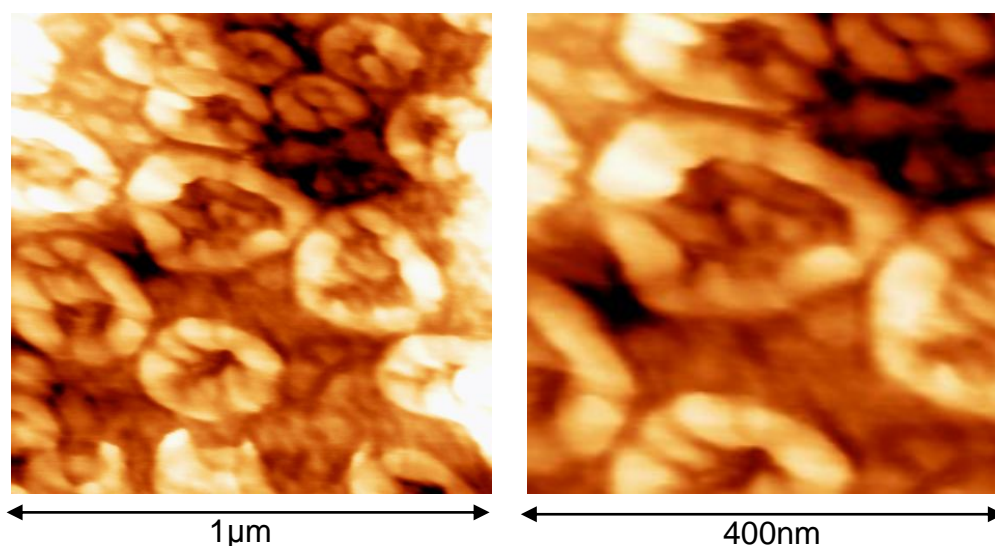


**Εικόνα 4:** Κυλινδρική μορφολογία (κάθετοι κύλινδροι) του sample 4 ( $\phi_{PEO} = 0,21$ ) αριστερά και μεγέθυνσή της δεξιά. Το solvent annealing

πραγματοποιήθηκε με ατμούς βενζολίου για 15h, σε υγρασία 93%.

Στην εικόνα 4, είναι εμφανές ότι το sample 4 παρουσιάζει κυλινδρική μορφολογία. Το solvent annealing, πραγματοποιήθηκε σε πολύ υψηλή υγρασία με αποτέλεσμα οι κύλινδροι να έχουν κάθετο προς το υπόστρωμα προσανατολισμό. Η διάμετρος  $d$  των κυλίνδρων είναι 8nm.

Στα ίδια συμπεράσματα όπως στην εικόνα 2 και 3, κατέληξαν οι J. Bang και B.J.Kim χρησιμοποιώντας το τρισυσταδικό συμπολυμερές PEO-b-PMMA-b-PS [64].



**Εικόνα 5: Solvent annealing του sample 3 ( $\phi_{PEO} = 0,14$ ) μετά από λιθογραφία, σε ατμούς βενζολίου, για 15h, σε 57% υγρασία.**

Σε αυτή την εικόνα παρατηρείται το πρόβλημα που αντιμετωπίζεται όταν γίνεται προσπάθεια ανάπτυξης μορφολογίας μέσω solvent annealing σε films συμπολυμερών, τα οποία περιέχουν ποσοστό TPS-triflate 5% κατα βάρος ως προς το συμπολυμερές. Ο σχηματισμός αυτών των συσσωματωμάτων πιθανόν οφείλεται στην ασυμβατότητα μεταξύ του TPS-triflate και του διαλύτη με τον οποίο πραγματοποιείται

το solvent annealing, το βενζόλιο.

#### **7.1.4 Λιθογραφική συμπεριφορά των συμπολυμερών PEO-b-P(*t*BMA)**

Εφόσον διαπιστώθηκε η δυνατότητα δημιουργίας μορφολογίας μέσω της τεχνικής του solvent annealing, το επόμενο βήμα ήταν η εξέταση της λιθογραφικής συμπεριφοράς των συμπολυμερών αυτών. Στόχος ήταν (όπως παρουσιάστηκε και στο σχήμα 4), να δημιουργηθούν δομές μερικών μικρομέτρων μέσω φωτολιθογραφίας με μάσκα και στη συνέχεια το υλικό που έχει απομείνει να μεταβεί σε μικροφασικό διαχωρισμό δημιουργώντας νανοδομές. Επομένως για την φωτολιθογραφία έπρεπε να ακολουθηθούν τα παρακάτω βήματα.

- 1) Παρασκευή διαλυμάτων του συμπολυμερούς συγκέντρωσης 4% κατά βάρος (%wt).
- 2) Δημιουργία λεπτών υμενίων πάνω σε υποστρώματα Si, μέσω περιστροφικής εναπόθεσης και PAB.
- 3) Μέτρηση του πάχους των υμενίων μετά το PAB.
- 4) Έκθεση του υλικού με φίλτρο στα 249,1nm, χωρίς μάσκα, για τη δημιουργία καμπύλης αντίθεσης του υλικού.
- 5) Εμφάνιση σε υδροξείδιο του τετραμέθυλο-αμμωνίου (TMAH) 0,26N, ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και στέγνωμα υπό ροή N<sub>2</sub>.
- 6) Μέτρηση του πάχους των εκτεθειμένων περιοχών.

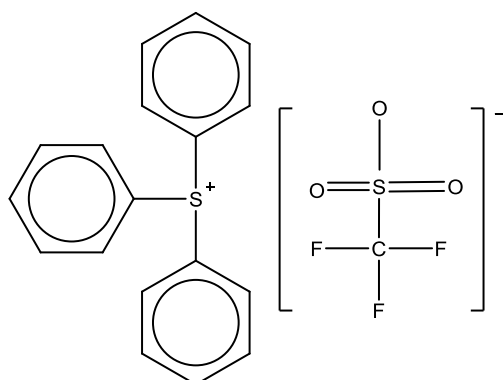
#### ***Παρασκευή Διαλυμάτων***

Για την παρασκευή διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl Lactate ή EL, 98%, Aldrich) και η συγκέντρωση των διαλυμάτων των συμπολυμερών ήταν 4% wt. Ο φωτοευαισθητοποιητής που χρησιμοποιήθηκε τελικά ήταν το triflate άλας του τριφαίνυλο σουλφωνίου (TPS-triflate, σχήμα 47). Διεξήχθισαν πειράματα με 4 διαφορετικούς φωτοευαισθητοποιητές, τον TPS-antimonate, TPS-nonafate, UVI και τέλος τον TPS-triflate, σε διάφορα ποσοστά, από 1% έως και 10% wt. Ο TPS-triflate

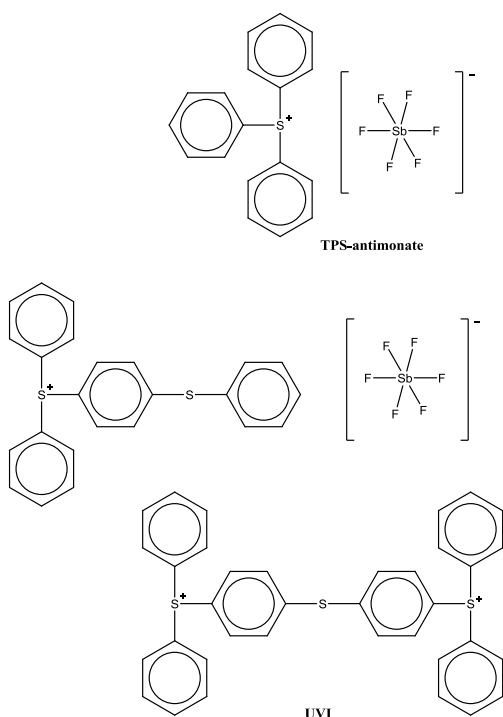
κρίθηκε ο καταλληλότερος για το υπό μελέτη συμπολυμερές και χρησιμοποιήθηκε σε συγκέντρωση 5% wt ως προς το συμπολυμερές.

TPS-antimonate:εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριφαινυλοσουλφονίου.

UVI:ισομοριακό μίγμα δύο εξαφθοροαντιμονικών αλάτων του τριφαινυλοσουλφονίου, εκ των οποίων το ένα έχει το διφαινυλοθειαιθέρα ως αρυλοϋποκαταστάτη και το άλλο αποτελεί το θειοδιμερές του εξαφθοροαντιμονικού άλατος του τριφαινυλοσουλφονίου.



Σχήμα 47: Χημική δομή του φωτοευαισθητοποιητή TPS-trilate.



Σχήμα 48: Χημική δομή των φωτοευαισθητοποιητών TPS-antimonate και UVI.



Αρχικά, παρασκευαζόταν το διάλυμα του συμπολυμερούς σε EL και αφηνόταν υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία δωματίου ωσότου γίνει το διάλυμα διαυγές. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη του TPS-triflate και το διάλυμα αφηνόταν υπό έντονη ανάδευση για μία νύχτα.

### ***Δημιουργία λεπτών υμενίων πάνω σε υποστρώματα Si, μέσω περιστροφικής εναπόθεσης***

Την επόμενη μέρα γινόταν η περιστροφική εναπόθεση του διαλύματος του συμπολυμερούς, το οποίο είχε διηθηθεί με φίλτρο μεγέθους πόρων 0,22μm. Οι στροφές που επιλέχθηκαν για να γίνει η περιστροφή ήταν 1000 στροφές ανά λεπτό (rpm) και ο χρόνος που διαρκούσε η περιστροφή ήταν 40 seconds.

Μετά την εναπόθεση, το δισκίο θερμαίνονταν στους 120°C για 10 λεπτά πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα.

### ***Μέτρηση του πάχους των υμενίων μετά το PAB***

Η μέτρηση του πάχους, T, των υμενίων πραγματοποιήθηκε με χρήση του προφιλόμετρου ακίδος. Τα πάχη που μετρήθηκαν ήταν τα εξής:

Sample 1 (πίνακας 4) → T=143 nm

Sample 3 (πίνακας 4) → T=145 nm

Sample 4 (πίνακας 4) → T=146 nm

### ***Έκθεση του υλικού με φίλτρο στα 249.1nm, χωρίς μάσκα, για τη δημιουργία καμπύλης αντίθεσης του υλικού***

Στη συνέχεια γινόταν η τοποθέτηση του δισκίου κάτω από τη λυχνία εκκενώσεως υδραργύρου-ξένου, με φίλτρο στα 249,1nm. Οι χρόνοι έκθεσης για το κάθε συμπολυμερές ήταν:

Sample 1 (πίνακας 4) → 120s - 135s – 150s - 165s – 180s

Sample 3 (πίνακας 4) → 180s – 195s – 210s – 225s – 240s

Sample 4 (πίνακας 4) → 180s – 195s – 210s – 225s – 240s

Έπειτα από την έκθεση και των τριών συμπολυμερών, τα δισκία τοποθετήθηκαν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα για να πραγματοποιηθεί το PEB στους 120° C για 3 λεπτά.

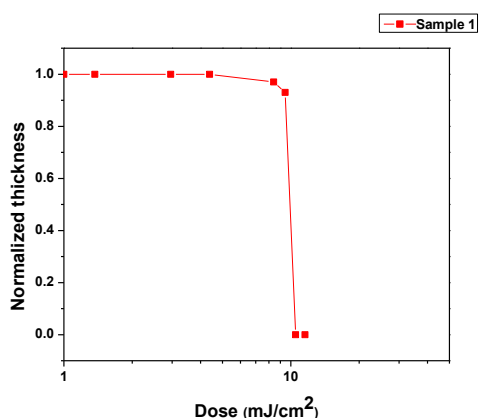
### **Εμφάνιση σε εμφανιστή**

Ως εμφανιστής χρησιμοποιήθηκε το υδροξείδιο του τετραμέθυλο-αμμωνίου (TMAH) συγκέντρωσης 0,26N (Clariant Co.). Το εμπορικό του όνομα είναι AZ 726MIF και χρησιμοποιήθηκε για την εμφάνιση, αραιωμένο 100 φορές σε απιονισμένο νερό. Η εμφάνιση του δισκίου μέσα στον εμφανιστή H<sub>2</sub>O:AZ=100:1, διήρκησε 1 λεπτό με συνεχή χειροκίνητη ανάδευση του διαλύματος. Μετά την εμφάνιση, γινόταν εκπλύσεις των δισκίων με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια στέγνωμά τους με ροή αζώτου.

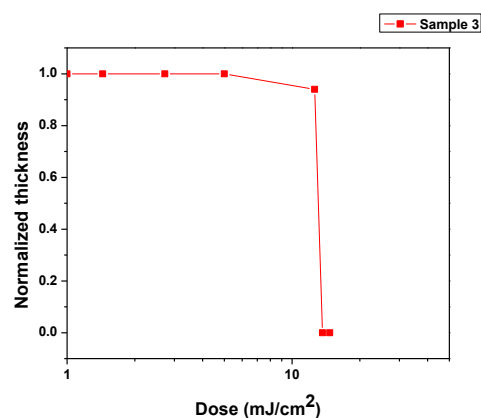
### **Μέτρηση πάχους των εκτεθειμένων και των ανέκθετων περιοχών.**

Η μέτρηση πάχους των εκτεθειμένων και των ανέκθετων περιοχών, μετά την εμφάνιση, πραγματοποιήθηκε με το προφιλόμετρο ακίδος.

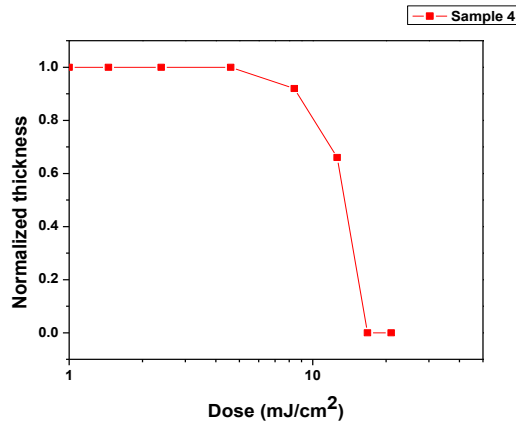
Τα αποτελέσματα των καμπύλων αντίθεσης που προέκυψαν παρατίθενται στα σχήματα 49, 50, 51.



Σχήμα 49: Καμπύλη αντίθεσης του sample 1.



Σχήμα 50: Καμπύλη αντίθεσης του sample 3.



Σχήμα 51: Καμπύλη αντίθεσης του sample 4.

Από τις καμπύλες αντίθεσης των υλικών στα σχήματα 49-51, η αντίθεση  $\gamma$ , υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\gamma = \frac{x}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta_x}\right)}$$

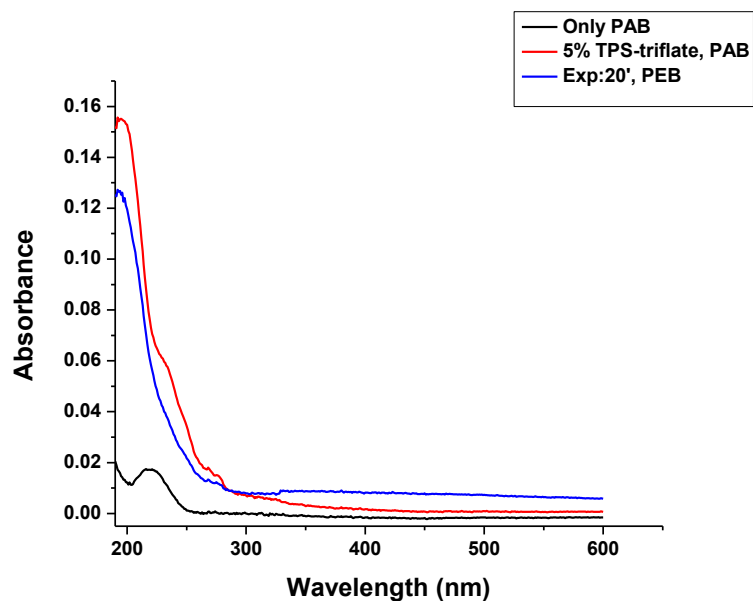
Συνεπώς για το sample 1 προκύπτει ότι η τιμή της αντίθεσης  $\gamma$  είναι 20, για το sample 3 η τιμή της αντίθεσης  $\gamma$  είναι 26 και τέλος για το sample 4 η τιμή της αντίθεσης  $\gamma$  είναι 5,5.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, το sample 1 και 3 έχουν πολύ μεγάλη αντίθεση γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα υλικά για λιθογραφία καλής διακριτικής ικανότητας. Όταν η αντίθεση, δηλαδή η ανταπόκριση του υλικού σε μικρές διαφορές στη δόση, είναι αυξημένη, συνεπάγεται μείωση της επίδρασης των φαινομένων περίθλασης του φωτός και συνεπώς αύξηση της διακριτικής ικανότητας των υλικών. Το sample 4 έχει μικρότερη αντίθεση σε σχέση με τα άλλα 2 υλικά, αλλά οφείλεται κυρίως στην παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας PEO στο sample 4. Το PEO δεν είναι λιθογραφίσιμο υλικό όπως επίσης δεν είναι διαλυτό στο διαλύτη του P(t-BMA) και του φωτοπαραγωγού οξέος, τον EL.

### 7.1.5 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)

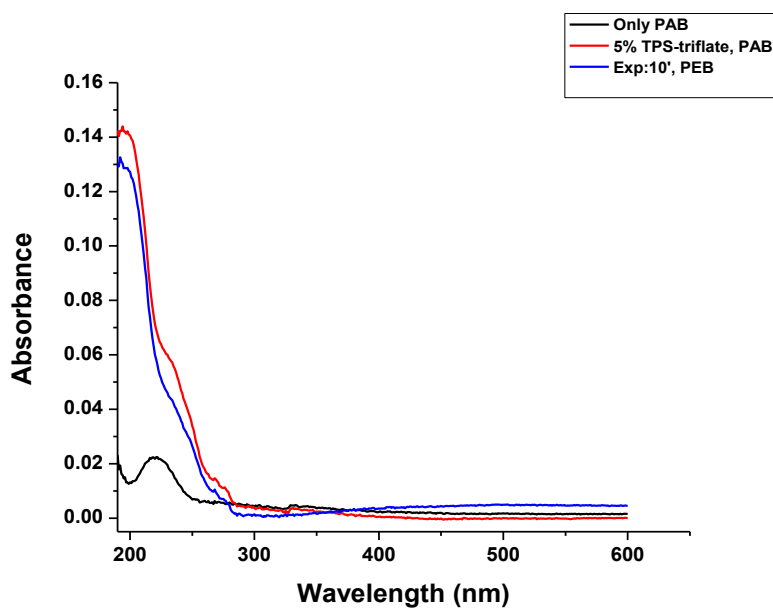
Για κάθε ένα από τα παραπάνω συμπολυμερή ελήφθη φάσμα UV-VIS, στο οποίο παρουσιάζονται οι αλλαγές στην απορρόφηση του πολυμερούς, χωρίς φωτοευαισθητοποιητή, με τον φωτοευαισθητοποιητή και στη συνέχεια με έκθεση και θέρμανση.

Στο φάσμα UV-VIS του συμπολυμερούς sample 1 (σχήμα 52), το μαύρο φάσμα απεικονίζει την απορρόφηση του film του διαλύματος του συμπολυμερούς συγκέντρωσης 4% wt, απουσία φωτοευαισθητοποιητή σε διαλύτη EL, μετά από PAB στους 120°C για 10 λεπτά. Υπάρχει μία μικρή απορρόφηση του πολυμερούς γύρω στα 210 nm που οφείλεται στην ομάδα –RCOOR'. Το κόκκινο φάσμα απεικονίζει το film του διαλύματος του συμπολυμερούς συγκέντρωσης 4% wt, με συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή TPS-triflate 5% wt ως προς το συμπολυμερές, σε διαλύτη EL, μετά από PAB στους 120°C για 10 λεπτά. Το σύστημα αρχίζει να απορροφά στα 290nm αυξάνοντας την απορρόφηση του έντονα μέχρι τα 190nm. Υπάρχουν 2 μέγιστα, ένα γύρω στα 270nm και ένα γύρω στα 235nm χαρακτηριστικά της ομάδας TPS (σχήμα 47). Η αύξηση της απορρόφησης οφείλεται τόσο στις φαινολικές ομάδες όσο και στους δεσμούς θείου-φαινυλίου, S-Ph (κυρίως στα 235nm). Στη συνέχεια, το μπλέ φάσμα απεικονίζει την απορρόφηση του film έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία για 20 λεπτά και θέρμανση μετά την έκθεση (PEB) στους 120°C για 3 λεπτά. Υπάρχει αισθητή μείωση της απορρόφησης του συστήματος στα 235nm γεγονός που υποδηλώνει την αλλαγή στο TPS, το σπάσιμο του δεσμού S με την ομάδα του φαινυλίου και τη δημιουργία του πρωτονίου (οξέος).



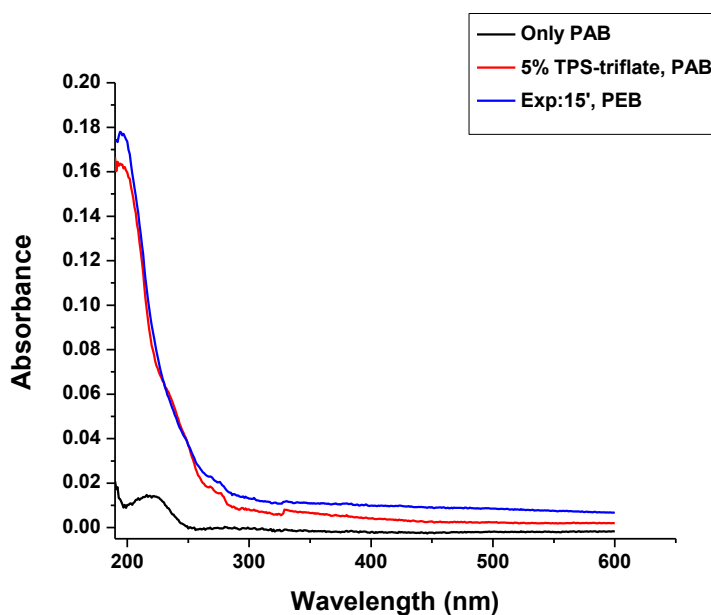
Σχήμα 52: Φάσμα UV του συμπολυμερούς sample 1.

Τα ίδια ακριβώς συμπεράσματα με τα παραπάνω, προκύπτουν και στο φάσμα UV-VIS του συμπολυμερούς sample 3 (σχήμα 53).



Σχήμα 53: Φάσμα UV του συμπολυμερούς sample 3.

Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και στο φάσμα UV-VIS του συμπολυμερούς sample 4 (σχήμα 54).



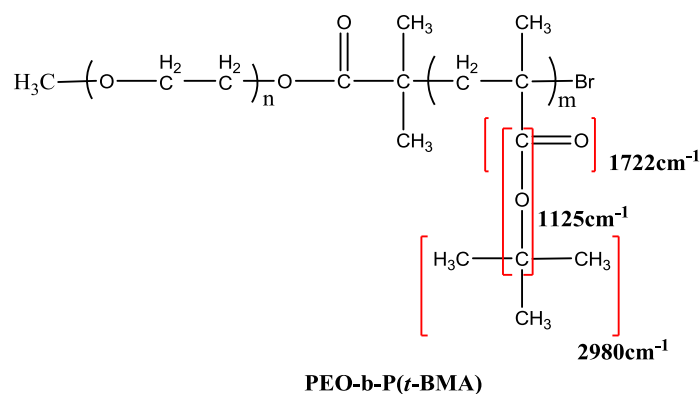
Σχήμα 54: Φάσμα UV του συμπολυμερούς sample 4.

#### 7.1.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεράυθρου (FT-IR)

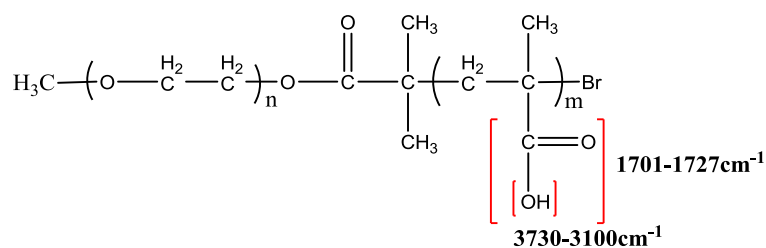
Για να επιβεβαιωθούν οι αλλαγές στη χημική δομή που υπόκειται το συμπολυμερές με την επίδραση της έκθεσης και του PEB και με την επίδραση του HMDS, λήφθηκαν και φάσματα IR.

Το HMDS χρησιμοποιήθηκε για την πυριτίωση του μεθακρυλικού οξέος που δημιουργήθηκε με την αποπροστασία του P(*t*-BMA) λόγω της έκθεσης και του PEB. Η πυριτίωση, δηλαδή η προσθήκη ομάδων Si στο πολυμερές, αυξάνει την αντοχή του στην εγχάραξη.

Στο σχήμα 55 απεικονίζεται το φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 1. Το μαύρο φάσμα απεικονίζει το film του διαλύματος του συμπολυμερούς συγκέντρωσης 4% wt σε διαλύτη EL, απουσία φωτοευαισθητοποιητή, μετά από θέρμανση στους 120° C για 10 λεπτά. Η κορυφή στα **2980cm<sup>-1</sup>** αντιστοιχεί στο δεσμό **C-CH<sub>3</sub>** (bending) της *t*-butyl ομάδας του συμπολυμερούς. Η κορυφή στα **1722 cm<sup>-1</sup>** αντιστοιχεί στο **C=O** του εστέρα (stretching) και τέλος η κορυφή στα **1125 cm<sup>-1</sup>** αντιστοιχεί στο δεσμό **C – O – C** (stretching).

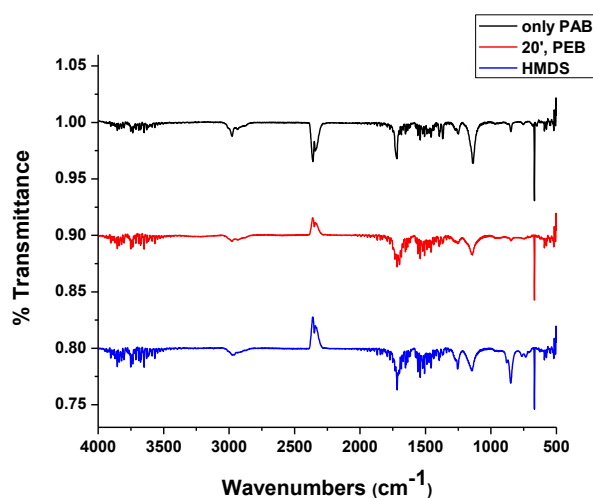


Το κόκκινο φάσμα απεικονίζει το film του διαλύματος του συμπολυμερούς συγκέντρωσης 4% wt, με συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή TPS-triflate 5% wt ως προς το συμπολυμερές, σε διαλύτη EL, έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία για 20 λεπτά και PEB στους 120° C για 3 λεπτά. Όπως φαίνεται η κορυφή στα  $2980\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στο δεσμό **C-CH<sub>3</sub>** (bending) της *t*-butyl ομάδας, έχει μειωθεί και έχει διευρυνθεί γεγονός που οφείλεται στην αποπροστασία της *t*-butyl ομάδας με συνακόλουθο σχηματισμό ομάδων **OH**. Επιπλέον η κορυφή στα  $1722\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στο **C=O** του εστέρα (stretching) έχει μετατοπιστεί στα  $1715\text{cm}^{-1}$  και έχει υποστεί μια μείωση και μια διεύρυνση, λόγω της δημιουργίας του καρβοξυλικού οξέος **COOH**. Τέλος, η κορυφή στα  $1125\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στο δεσμό **C - O - C** (stretching) έχει μειωθεί γεγονός που οφείλεται στην μετατροπή του δεσμού σε **C - O - H**.



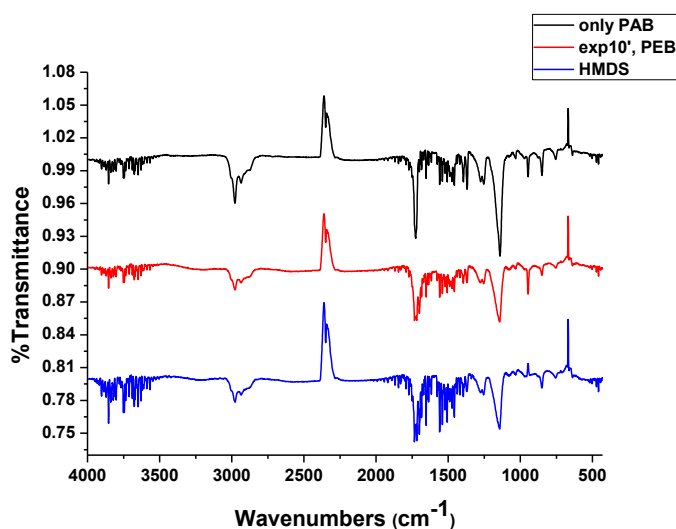
Το μπλε φάσμα απεικονίζει το film του συμπολυμερούς μετά το PEB, με επίστρωση του HMDS και θέρμανση στους 115° C για 15 λεπτά. Με αυτό τον τρόπο, το HMDS ενώνεται με τα υδροξύλια που έχουν δημιουργηθεί από την διάσπαση της *t*-butyl ομάδας του συμπολυμερούς από το οξύ που παράχθηκε από τον TPS-triflate. Από όσο φαίνεται στο φάσμα, δεν παρουσιάζεται καμία ουσιαστική αλλαγή στις κορυφές του συμπολυμερούς πέρα από το γεγονός ότι υπάρχει μία λέπτυνση της κορυφής στα  $1715\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί **COOH**.

Αυτό υποδηλώνει την πιθανότητα οι δεσμοί των OH του καρβοξυλικού οξέος να έχουν αντικατασταθεί από τους δεσμούς **C – O – Si**.



Σχήμα 55: Φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 1.

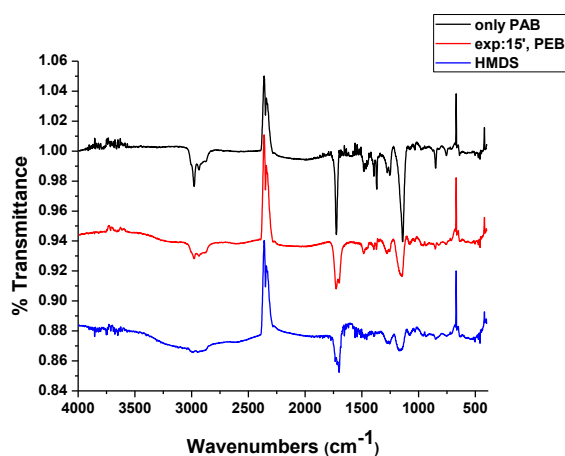
Οι ίδιες μεταβολές, όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω, παρατηρούνται και στα φάσματα IR του συμπολυμερούς sample 3 (σχήμα 56). Μια βασική διαφορά αποτελεί το γεγονός ότι στο κόκκινο φάσμα, είναι πιο ήπια η μεταβολή και διεύρυνση της κορυφής στα  $2980\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχούσε στο δεσμό **C-CH<sub>3</sub>** (bending) της *t*-butyl ομάδας που αντιστοιχεί στην παρουσία των ομάδων **OH**, σε σχέση με το sample 1. Αυτό υποδηλώνει πως η αποπροστασία της της *t*-butyl ομάδας έγινε σε μικρότερο ποσοστό.



Σχήμα 56: Φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 3.



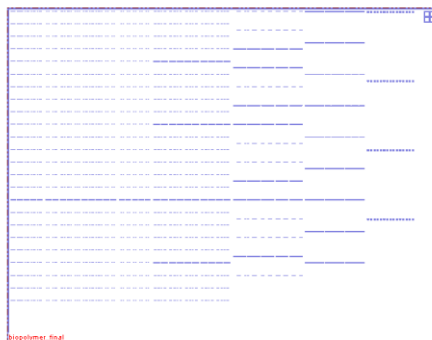
Όσον αφορά το φάσμα IR του sample 4 (σχήμα 57), όλες οι μεταβολές των κορυφών είναι πιο έντονες. Εκτός από την σμίκρυνση και διεύρυνση της κορυφή στα  $2980\text{cm}^{-1}$  που υποδηλώνει την πραγματοποίηση της αποπροστασίας της *t*-butyl ομάδας προς σχηματισμό ομάδων OH, και η κορυφή στα  $1722\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχούσε στον δεσμό  $\text{C}=\text{O}$  του εστέρα (stretching) έχει μετατοπιστεί στα  $1715\text{cm}^{-1}$  ( $\text{COOH}$ ) και έχει διευρυνθεί στο κόκκινο φάσμα. Επίσης η ίδια κορυφή έχει υποστεί μεταβολή και στο μπλέ φάσμα γεγονός που οφείλεται στη δημιουργία των δεσμών  $\text{C} - \text{O} - \text{Si}$  (πυριτίωση).



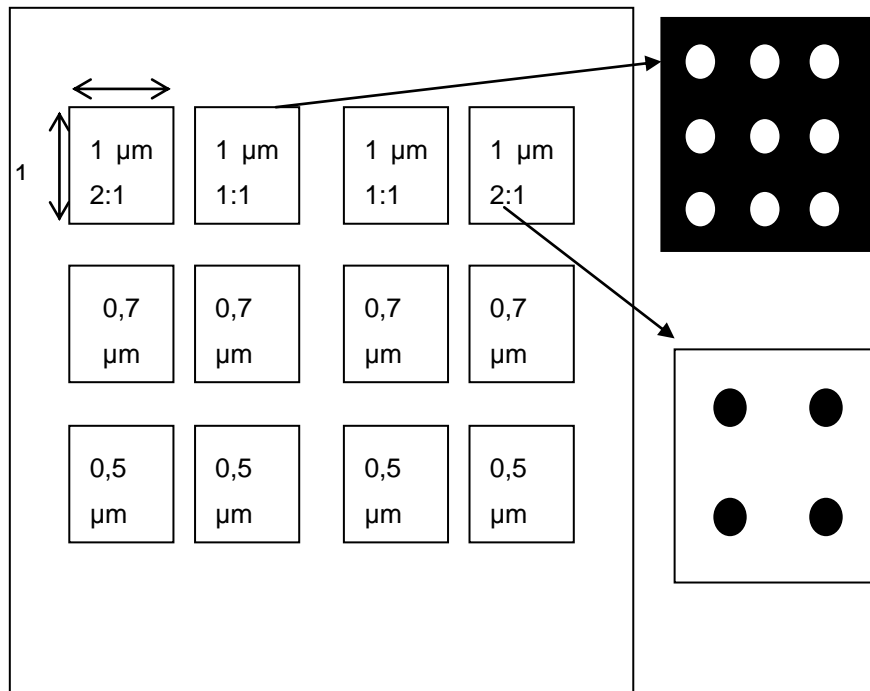
Σχήμα 57: Φάσμα IR του συμπολυμερούς sample 4.

### 7.1.7 Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο

Για την οπτική λιθογραφία με χρήση μάσκας των συμπολυμερών sample 1, sample 3 και sample 4 χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών μάσκες (σχήμα 58 και 59).



Σχήμα 58: Μάσκα Lithotest με μικροδομές  $50\mu\text{m}$ ,  $20\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$ ,  $2\mu\text{m}$ .



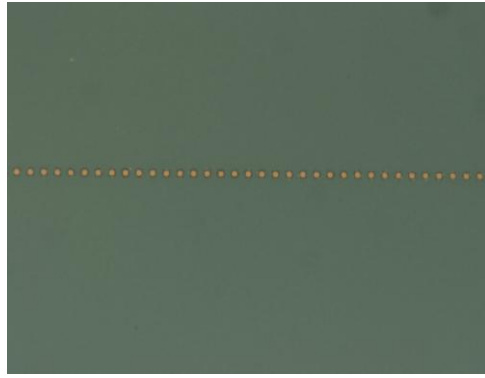
**Σχήμα 59: Μάσκα Samstest 1 μm, 0,7 μm και 0,5 μm 1/1 και 1/2 (τρύπες και κολωνάκια).**

Οι μάσκες αυτές είναι από χαλαζία και έχουν κατασκευαστεί με λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης.

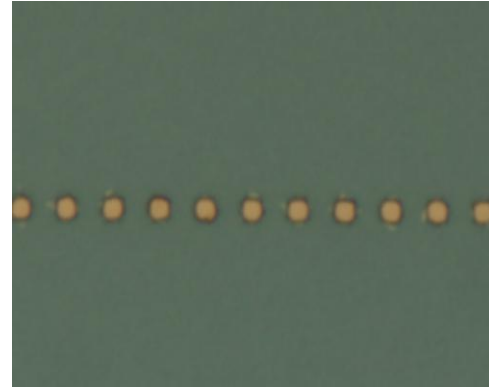
#### **Μάσκα Lithotest για δημιουργία δομών (τρύπες):**

##### Sample 1: χαρακτηριστικά λιθογραφίας

- 4%wt συμπολυμερές sample 1 σε EL με 5%wt TPS-triflate
- Περιστροφική εναπόθεση στις 1000 rpm
- Πάχος film T=150nm
- PAB=120° C για 10 λεπτά
- Φίλτρο στα 249,1nm
- Χρόνος έκθεσης = 20 λεπτά
- PEB=120° C για 3 λεπτά
- Εμφάνιση σε διάλυμα H<sub>2</sub>O:AZ=100:1 για 1 λεπτό



A) Δομές 2μm (1:1)



A1) Μεγέθυνση της A



B) Δομές 5μm (1:1)



Γ) Δομές 10μm (1:1)

**Εικόνα 6: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 1 με μάσκα Lithotest.**

Από την εικόνα 6 φαίνεται ότι το sample 1 έχει πολύ καλή λιθογραφική συμπεριφορά στα 249nm. Οι μικρότερες δομές τις μάσκας, τα 2 μm, αποτυπώνονται με μεγάλη ακρίβεια. Τα όρια των δομών είναι καθαρά και οι περιοχές από όπου έχει απομακρυνθεί το πολυμερές φαίνονται να έχουν καθαρίσει μέχρι το υπόστρωμα, δηλαδή δεν υπάρχει εναπομείνων υλικό. Η σκουρόχρωμη περιοχή γύρω από τις δομές οφείλεται στο μικροσκόπιο και όχι σε τυχόν μείωση του πάχους του φωτοπολυμερούς ή διόγκωσής του.

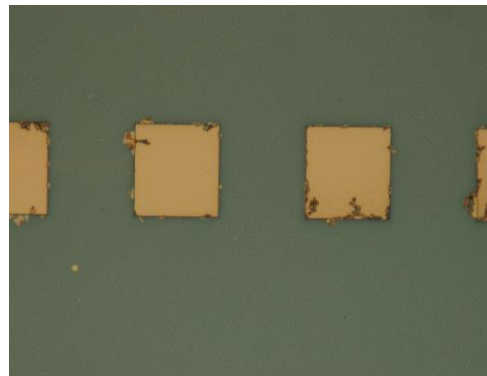
#### Sample 3: χαρακτηριστικά λιθογραφίας

- 4%wt συμπολυμερές sample 3 σε EL με 5%wt TPS-triflate
- Περιστροφική εναπόθεση στις 1000 rpm

- Πάχος film T=150nm
- PAB=120° C για 10 λεπτά
- Φίλτρο στα 249,1nm
- Χρόνος έκθεσης = 15 λεπτά
- PEB=120° C για 3 λεπτά
- Εμφάνιση σε διάλυμα H<sub>2</sub>O:AZ=100:1 για 1 λεπτό



A) Δομές 10μm



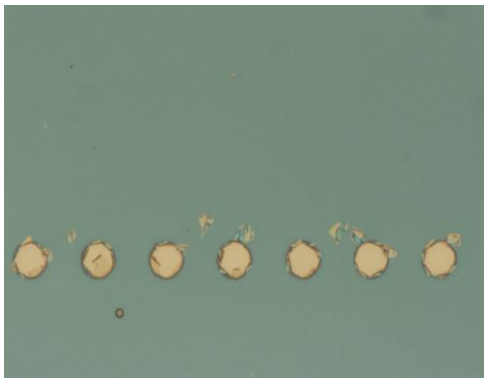
B) Δομές 50μm

**Εικόνα 7: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 3 με μάσκα Lithotest.**

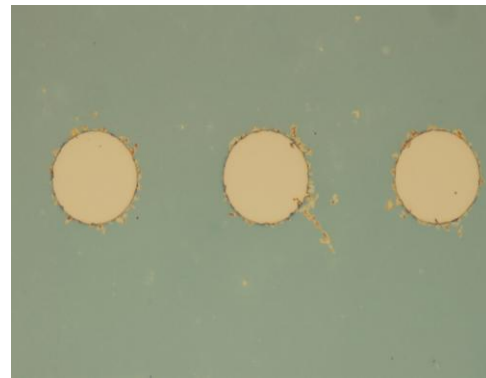
Από την εικόνα 7 φαίνεται ότι το sample 3 έχει καλή λιθογραφική συμπεριφορά στα 249nm. Οι δομές των 10μm της μάσκας, αποτυπώνονται καλά. Στο περίγραμμα των δομών παρατηρείται υπολείμματα του film τα οποία οφείλονται στον τρόπο εμφάνισης του φωτοπολυμερούς. Η εμφάνιση σε αυτό το φωτοπολυμερές γίνεται με εισχώρηση του εμφανιστή στις εκτεθειμένες περιοχές και βίαιη απομάκρυνση του film με αποτέλεσμα μέρος του είτε να απομακρύνεται τελείως είτε να προσκολλάται πάνω στο ανέκθετο film. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με εμφάνιση στον περιστροφικό επιστρωτή που είναι και το σύνηθες στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής. Η σχηματισμένες δομές φαίνεται να έχουν καθαρίσει πλήρως μέχρι το υπόστρωμα και τα όρια των δομών είναι καθαρά (π.χ. το τετράγωνο τμήμα των δομών είναι ευδιάκριτο ακόμα και στις γωνίες του).

Sample 4: χαρακτηριστικά λιθογραφίας

- 4%wt συμπολυμερές sample 4 σε EL με 5%wt TPS-triflate
- Περιστροφική εναπόθεση στις 1000 rpm
- Πάχος film T=150nm
- PAB=120° C για 10 λεπτά
- Φίλτρο στα 249,1nm
- Χρόνος έκθεσης = 7 λεπτά
- PEB=120° C για 3 λεπτά
- Εμφάνιση σε διάλυμα H<sub>2</sub>O:AZ=100:1 για 1 λεπτό



A) Δομές 10μm



B) Δομές 50μm

**Εικόνα 8:** Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 4 με μάσκα Lithotest.

Την ίδια λιθογραφική συμπεριφορά με το sample 3, παρουσιάζει και το sample 4 (εικόνα 8). Το κύριο πρόβλημα των κατά τα άλλα πολύ ευδιάκριτων δομών είναι η επικόλληση του εμφανισμένου υμενίου σε παρακείμενες περιοχές του υμενίου.

**Μάσκα Samstest για δημιουργία δομών (κολωνάκια):**

Sample 1: χαρακτηριστικά λιθογραφίας

- 4%wt συμπολυμερές sample 1 σε EL με 5%wt TPS-triflate
- Περιστροφική εναπόθεση στις 1000 rpm

- Πάχος film T=150nm
- PAB=120° C για 10 λεπτά
- Φίλτρο στα 249,1nm
- Χρόνος έκθεσης = 10 λεπτά
- PEB=120° C για 3 λεπτά
- Εμφάνιση σε διάλυμα H<sub>2</sub>O:AZ=100:1 για 1 λεπτό



Δομές 0.7μm

**Εικόνα 9: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 1 με μάσκα Samstest.**

Στην εικόνα 9 είναι εμφανές ότι το sample 1, μπορεί να δημιουργήσει δομές κοντά στα όρια του οπτικού συστήματος έκθεσης που χρησιμοποιήθηκε. Οι δομές είναι ευδιάκριτες, χωρίς προβλήματα επικόλλησης του εμφανισμένου υμενίου σε άλλες περιοχές. Επίσης, η μεταφορά των δομών από τη μάσκα στο φωτοπολυμερές είναι πιστή αν και λόγω της διάστασης των δομών και του μικροσκοπίου που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι δυνατό να γίνει ακριβής μετρολογία των δομών. Τέλος, τα όρια των δομών είναι καθαρά και φαίνεται να μην υπάρχουν υπολείμματα του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές.

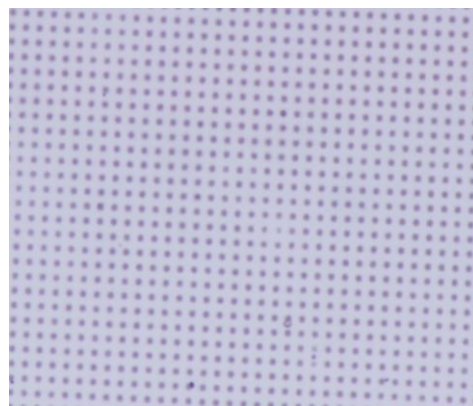
#### Sample 3: χαρακτηριστικά λιθογραφίας

- 4%wt συμπολυμερές sample 3 σε EL με 5%wt TPS-triflate
- Περιστροφική εναπόθεση στις 1000 rpm

- Πάχος film T=150nm
- PAB=120° C για 10 λεπτά
- Φίλτρο στα 249,1nm
- Χρόνος έκθεσης = 4.5 λεπτά
- PEB=120° C για 3 λεπτά
- Εμφάνιση σε διάλυμα H<sub>2</sub>O:AZ=100:1 για 1 λεπτό



A) Δομές 0.7μm (1:1)



A1) Μεγέθυνση της A



B) Δομές 0.7μm (1:2)



B1) Μεγέθυνση της B

**Εικόνα 10: Εικόνες, από οπτικό μικροσκόπιο, λιθογραφίας του sample 3 με μάσκα Samstest.**

Στην εικόνα 10 είναι εμφανές ότι και το sample 3 είναι ικανό να δημιουργήσει δομές στα όρια του οπτικού συστήματος έκθεσης. Σε αυτές τις εικόνες έχει

αποτυπωθεί η αντίστροφη δομή από την εικόνα 9, δηλαδή δεν δημιουργήθηκαν οπές στο υμένιο, αλλά νησίδες υμενίου στο υπόστρωμα. Είναι πιο ευδιάκριτο σε αυτές τις εικόνες η καλή απομάκρυνση του εκτεθειμένου υμενίου. Επίσης, οι δομές έχουν σαφή όρια υποδηλώνοντας πολύ καλή αποτύπωση του σχεδίου της μάσκας στο υμένιο. Στις εικόνες Α και Β όπου η μεγέθυνση είναι μικρότερη φαίνεται η καλή λιθογραφική συμπεριφορά του φωτοπολυμερούς σε μεγάλες περιοχές και επομένως η δημιουργία ομοιόμορφων υμενίων και η καλή δημιουργία κενού μεταξύ της μάσκας και του υποστρώματος.

Τα πολυμερή που κάνουν σφαιρική διαμόρφωση έδειξαν καλύτερη λιθογραφική συμπεριφορά από αυτό που παρουσίασε κυλινδρική διαμόρφωση. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται αφενός στο μικρότερο ποσοστό της σύστασης του PEO, το οποίο δεν είναι λιθογραφίσιμο πολυμερές και αφετέρου στην παρεμπόδιση της ομογενούς διασποράς του φωτοευαισθητοποιητή στο σύστημα. Επίσης, ο λόγος της μη ομογενούς διασποράς του φωτοευαισθητοποιητή είναι ότι το *t*-BMA και ο φωτοευαισθητοποιητής έχουν κοινό διαλύτη το EL, το οποίο όμως δεν είναι καλός διαλύτης για το PEO, επομένως το μεγαλύτερο ποσοστό PEO στο σύστημα παρεμπόδιζε την ομοιογένεια του διαλύματος.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης κατά συστάδες συμπολυμερών PEO-b-P(*t*-BMA) για τη δημιουργία μικροδομών με τη χρήση της οπτικής λιθογραφίας και την ανάπτυξη νανοδομών μέσω μικροφασικού διαχωρισμού στις μικροδομημένες περιοχές. Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν χαρακτηρίζονται από στενές κατανομές μοριακών βαρών και διαφορετικά κλάσματα όγκου  $\phi$ , των δύο συστάδων.

Αρχικά, μελετήθηκε η μορφολογία των λεπτών υμενίων τους, χωρίς την προσθήκη φωτοευαίσθητοποιητή, μέσω της διαδικασίας του solvent annealing. Το solvent annealing σε όλες τις περιπτώσεις έγινε σε ατμούς βενζολίου για 15 ώρες.

Πιο συγκεκριμένα, το συμπολυμερές sample 1 με μοριακό βάρος 37.000 και κλάσμα όγκου  $\phi_{PEO}=0,12$ , σε 72% υγρασία, ανέπτυξε σφαιρική μορφολογία.

Το συμπολυμερές sample 2 με μοριακό βάρος 22.500 και κλάσμα όγκου  $\phi_{PEO}=0,20$ , σε 80% υγρασία, ανέπτυξε κυλινδρική μορφολογία. Το συμπολυμερές sample 3 με μοριακό βάρος 32.000 και κλάσμα όγκου  $\phi_{PEO}=0,14$ , σε 89% υγρασία, ανέπτυξε σφαιρική μορφολογία. Τέλος, το συμπολυμερές sample 4 με μοριακό βάρος 22.700 και κλάσμα όγκου  $\phi_{PEO}=0,21$ , σε 70% υγρασία, ανέπτυξε κυλινδρική μορφολογία.

Στη συνέχεια, αξιολογήθηκε η λιθογραφική συμπεριφορά των συμπολυμερών. Τρεις φωτοευαίσθητοποιητές σε ποσοστό 1, 2,5 και 5% κατά βάρος ως προς τα συμπολυμερή μελετήθηκαν για τα συμπολυμερή sample 1, sample 3 και sample 4. Καταλληλότερος κρίθηκε ο TPS-triflate σε ποσοστό 5% κατά βάρος ως προς το συμπολυμερές. Ακολούθως, έγιναν λιθογραφίες στα 248nm με 2 μάσκες, η μία με δομές 2-50 $\mu$ m και η δεύτερη με δομές 0,5-1 $\mu$ m. Όλα τα συμπολυμερή έδειξαν ικανοποιητική λιθογραφική συμπεριφορά και δημιούργησαν δομές έως 0,7 $\mu$ m.

Μετά τη λιθογραφική αξιολόγηση των συμπολυμερών, έγινε προσπάθεια ανάπτυξης μορφολογίας στις δομές που δημιουργήθηκαν. Η προσθήκη όμως

του φωτοευαισθητοποιητή σε ποσοστό 5%, αποδείχτηκε ανασταλτική στη δημιουργία μορφολογίας, λόγω του ότι ο TPS-triflate δεν ήταν διαλυτός στον διαλύτη του solvent annealing. Παρατηρήθηκαν μεγάλα συσσωματώματα στην επιφάνεια των δομών του υμενίου που πιστεύεται ότι οφείλονται στο φωτοευαισθητοποιητή. Επιπρόσθετα, το ποσοστό του φωτοευαισθητοποιητή, 5% κατά βάρος, δεν μπορούσε να μειωθεί παραπάνω, διότι δεν ήταν επαρκές για την σωστή διάχυση του οξέος στις περιοχές που είχαν ακτινοβοληθεί και συνεπώς στη δημιουργία δομών.

Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν είχαν τόσο τη δυνατότητα να αναπτύξουν νανοδομές μέσω solvent annealing όσο και να δημιουργήσουν μικροδομές μέσω οπτικής λιθογραφίας με την προσθήκη φωτοευαισθητοποιητή. Ωστόσο, η χρήση του συγκεκριμένου φωτοευαισθητοποιητή κατέστησε αδύνατη τη δημιουργία νανοδομών.

Περαιτέρω μελέτη του συστήματος θα περιελάμβανε την δοκιμή άλλων φωτοευαισθητοποιητών σε μικρότερη αναλογία ή ακόμη και τη χρήση και άλλων διαλυτών σε συνδιασμό με το βενζόλιο, στους οποίους ο φωτοευαισθητοποιητής να είναι διαλυτός. Επίσης, θα μπορούσε να επιτευχθεί λιθογραφία χωρίς τη χρήση φωτοευαισθητοποιητή, με παρατεταμένη έκθεση του υμενίου, η οποία θα προκαλούσε τη διάσπαση της κύριας αλυσίδας του P(*t*-BMA). Τέλος, θα μπορούσε να αντικατασταθεί η συστάδα του P(*t*-BMA) με κάποιο άλλο πολυμερές το οποίο θα είναι λιθογραφίσιμο χωρίς τη χρήση κάποιου φωτοευαισθητοποιητή.

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

<b>PEO</b>	Πολυ(αιθυλενοξειδίο)
<b>P(<i>t</i>-BMA)</b>	Πολυ(μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας)
<b>CuBr</b>	Βρωμιούχος χαλκός
<b>PMDETA</b>	N,N,N',N'',N'''-[(πενταμέθυλο)διαίθυλο]τριαμίνη
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Χλωροφόρμιο
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Διοξειδίο του πυριτίου
<b>AFM</b>	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης
<b>PS</b>	Πολυστυρένιο
<b>PI</b>	Πολυ(ισοπρένιο)
<b>tBOC</b>	Τριτοταγή βουτόξυ καρβονυλική ομάδα
<b>PAB</b>	Θέρμανση μετά την επίστρωση
<b>PEB</b>	Θέρμανση μετά την έκθεση
<b>ATRP</b>	Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου
<b>MMA</b>	Μεθακρυλικού μεθυλεστέρα
<b>M<sub>w</sub></b>	Μοριακό βάρος κατά βάρος
<b>M<sub>n</sub></b>	Μοριακό βάρος κατ' αριθμό
<b><sup>1</sup>H NMR</b>	Φάσμα πρωτονίου
<b>ODT</b>	Μετάπτωση τάξης-αταξίας

<b>φ</b>	Κλάσμα όγκου
<b>EL</b>	Γαλακτικός αιθυλεστέρας
<b>2-BIB</b>	2-βρωμοϊσοβουτυλοϋλο βρωμίδιο
<b>TPS-triflate</b>	Τριφθορομεθυλο-σουλφόνυλο άλας του τριφαίνυλο σουλφωνίου
<b>PB</b>	Πολυβουταδιένιο
<b>HMDS</b>	Εξαμέθυλο δυσιλοξάνιο
<b>TPS-antimonate</b>	Εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριφαίνυλο σουλφωνίου
<b>UVI</b>	Ισομοριακό μίγμα δύο εξαφθοροαντιμονικών αλάτων του τριφαίνυλοσουλφωνίου

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. T. Hashimoto, K. Tsutsumi, Y. Funaki, *Nanoprocessing based on Bicontinuous Microdomains of Block Copolymers: Nanochannels Coated with Metals*, Langmuir, vol. 13, no. 26, 1997, p. 6869.
2. D. Fogg, L. Radzilowski, B. Dabbousi, R. Schrock, E. Thomas, M. Bawendi, *Fabrication of Quantum Dot Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties*, Macromolecules, vol. 30, no. 26, 1997, p. 417.
3. A. Edrington, A. Urbas, P. Derege, C. Chen, T. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, J. Fetters, J. Joannopoulos, Y. Fink, E. Thomas, *Polymer-Based Photonic Crystals*, Advanced Materials, vol. 13, no. 6, p. 421.
4. Y. Fink, A. Urbas, B. Bawendi, J. Joannopoulos, E. Thomas, *Block Copolymers as Photonic Bandgap Materials*, Journal of Lightwave Technology, vol. 17, no. 11, p. 1963.
5. P. Mansky, P. Chaikin, and E. L. Thomas, *Monolayer Films of Diblock Copolymer Microdomains for Nanolithographic Applications*, Journal of Material Science, vol. 30, no. 8, 1997, pp. 1987-1992
6. P. Mansky, C. Harrison, P. Chaikin, R. Register and N. Yao, *Nanolithographic Templates from Diblock Copolymer Thin Films*, Applied Physics Letters, vol. 68, no. 18, 1996, pp. 2586-2588.
7. M. Park, C. Harrison, P. Chaikin, R. Register and D. Adamson, *Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of  $\sim 10^{11}$  Holes in 1 Square Centimeter*, Science, vol. 276, 1997, p. 1401.
8. G. Wallraff and W. Hinsberg, *Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features*, Chemical Reviews, vol. 99, no. 7, 1999, pp. 1801-1821.

9. Π. Αργεΐτης, *Πολυμερή στη Μικροηλεκτρονική*, σημειώσεις μαθήματος στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών <<Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της>>, Αθήνα 2002.
10. E. Reichmanis, F. Houlihan, O. Nalamasu, T.X. Neenan, *Chemical Amplification Mechanisms for Microlithography*, Chemistry Materials, vol. 3, no. 3, 1991, p. 394.
11. J. Dectar and N. Hacker, *Photochemistry for Triarylsulfonium Salts*, Journal of American Chemistry Society, vol. 112, no. 16, 1990, p. 6004.
12. W. Moreau, *Semiconductor Lithography. Principles, Practices and Materials*, Plenum Press, New York, 1998.
13. J. O'Brien, P. Hughes, M. Brunet, B. O'Neill, J. Alderman, B. Lane, A. O'Riordan and C O'Driscoll, *Advanced Photoresist Technologies for Microsystems*, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 11, 2001, pp. 353-358.
14. K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*.
15. K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerization*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 1, 1996, pp. 769-776.
16. G. Moad and D. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, 1995, p. 207.
17. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium (II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization*, Macromolecules, vol. 28, no. 5, 1995, pp. 1721-1723.
18. J. Wang and K. Matyjaszewski, *Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes*, Journal of American Chemical Society, vol. 117, no. 20, 1995, pp. 5614-5615.

19. J. Wang and K. Matyjaszewski, *Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process*, *Macromolecules*, vol. 28, no. 23, 1995, pp. 7901-7910.
20. D. Haddleton, C. Jasieczek, M. Hannon and A. Shooter, *Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes*, *Macromolecules*, vol. 30, no. 7, 1997, pp. 2190-2193.
21. K. Matyjaszewski, S. Jo, H. Paik, S. Gaynor, *Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromolecules*, vol. 30, no. 20, 1997, pp. 6398-6400.
22. K. Matyjaszewski, J. Wang, J.S. WO Patent. 9630421, U.S. Patent. 5,-763,548.
23. K. Matyjaszewski, and J. Xia, *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 9, pp. 2921-2990.
24. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, and N. E. McDermott, *Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes*, *Macromolecules*, vol. 30, no. 26, 1997, pp. 8161-8164.
25. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts*, *Macromolecules*, vol. 33, no. 18, 2000, pp. 6746-6751.
26. K. Matyjaszewski, K. Davis, T. Patten, M. Wei, *Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene*, *Tetrahedron*, vol. 53, no. 45, 1997, pp. 15321-15329.
27. F. Simal, A. Demonceau, and A. F. Noels, *Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization*

- of Vinyl Monomers*, Angewandte Chemie International Edition, vol. 38, no. 4, 1999, pp. 538-540.
28. M. Teodorescu, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromolecules*, vol. 33, no. 7, 2000, pp. 2335-2339.
  29. T. Grimaud and K. Matyjaszewski, *Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromolecules*, vol. 30, no. 7, 1997, pp. 2216-2218.
  30. C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides*, *Macromolecules*, vol. 29, no. 27, 1996, pp. 8576-8582.
  31. G. Moineau, C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of a Wilkinson Catalyst*, *Macromolecules*, vol. 31, no. 2, 1998, pp. 542-544.
  32. Ph. Lecomte, I. Drapier, Ph. Dubois, Ph. Teyssie and R. Jerome, *Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of a Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride*, *Macromolecules*, vol. 30, no. 24, 1997, pp. 7631-7633.
  33. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. Paik, and D. A. Shipp, *An Investigation into the CuX/2,2'-Bipyridine (X=Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile*, *Macromolecules*, vol. 32, no. 20, 1999, pp. 6431-6238.
  34. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. Paik, S. G. Gaynor, *Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromolecules*, vol. 30, no. 20, 1997, pp. 6398-6400.
  35. K. Matyjaszewski, T. E. Patten, *Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials*, *Advanced Materials*, vol. 10, no. 20, 1998, pp. 901-915.



36. K. Matyjaszewski, *Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization*, Chemistry-A European Journal, vol. 5, no. 11, 1999, pp. 3095-3102.
37. K. Matyjaszewski, and T. E. Patten, *Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization*, Accounts of Chemical Research, vol. 32, no. 10, pp. 895-903.
38. J. Wang, and K. Matyjaszewski, "Living"/ Controlled Radical Polymerization. *Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator*, Macromolecules, vol. 28, no. 22, 1995, pp. 7572-7573.
39. J. Xia, X. Zhang, and K. Matyjaszewski, *The Effect of Ligands on Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization*, ACS symposium series, vol. 760, 2000, pp. 207-223.
40. S. Pascual, B. Coutin, M. Tardi, A. Polton and J. P. Vairon, *Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1-phenylethane/Copper(I) Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide*, Macromolecules, vol. 32, no. 5, 1999, pp. 1432-1437.
41. K. Matyjaszewski, *Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations*, ACS symposium series, vol. 768, 2000, pp. 2-26.
42. K. Matyjaszewski, *The Importance of Exchange Reactions in Controlled/Living Radical Polymerization in the Presence of Alkoxyamines and Transition Metals*, Macromolecular Symposia, vol. 111, 1996, pp. 47-61.
43. K. A. Davis, H-J Paik, and K. Matyjaszewski, *Kinetic Investigation of the Atom Radical Polymerization of Methyl Methacrylate*, Macromolecules, vol. 32, no. 6, 1999, pp. 1767-1776.

44. M. Buback, *Initiation and Termination Rates Associated with Free-Radical Polymerization in Extended Ranges of Temperature and Pressure*, ACS symposium series, vol. 768, 2000, pp. 39-56.
45. R. Krishnan, K.S.V. Srinivasan, *Homo and Block Copolymers of Tert-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization*, European Polymer Journal, vol. 40, 2004, pp. 2269-2276.
46. S. Karanam, H. Goossens, B. Klumperman, P. Lemstra, "Controlled" *Synthesis and Characterization of Model Methyl Methacrylate/tert-Butyl Methacrylate Triblock Copolymers via ATRP*, Macromolecules, vol. 36, no. 9, 2003, pp. 3051-3060.
47. S.T. Balke, in *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons Inc, chapter 1, 1991.
48. J.C. Moore, *Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers*, Journal of Polymer Science:Part A, vol. 2, 1964, pp. 835-843.
49. McCaffery, L. Edward, *Laboratory preparation for Macromolecular Chemistry*, 1970, New York: McGraw-Hill Book co.
50. H. Kazama, Y. Tezuka, and K. Imai, *Synthesis and Reaction of Uniform-Size of Poly(dimethylsiloxane)s Having Carboxylic Acid as a Single Edge Group and Both End Groups*, Macromolecules, vol. 24, no. 1, 1991, pp. 122-125.
51. H.G Barth, and J.W. Mays, *Modern Methods of Polymer Characterization*, J. Wiley & Sons Ed., 1991, pp. 408-485.
52. H. Gao, G. Louche, B. S. Sumerlin, N. Jahed, P. Golas, and K. Matyjaszewski, *Gradient Polymer Elution Chromatography Analysis of  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dihydroxypolystyrene Synthesized via ATRP and Click Chemistry*, Macromolecules, vol. 38, no.22, 2005, pp. 8979-8982.
53. I. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, 2005, Oxford.

54. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Block Copolymers-Designer Soft Materials*, Physics Today, vol. 52, 1999, p. 32.
55. L. Leibler, *Theory of Microphase Separation*, Macromolecules, vol. 13, 1980, pp. 1602-1617.
56. E. J. Helfand, and Z. R. Wasserman, *Developments in Block Copolymers*, vol. 1, 1982, pp. 99-125.
57. V. Abetz and P. F. W. Simon, *Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers*, Advances in Polymer Science, vol. 189, 2005, pp. 125-212.
58. J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. Russel, and G. J. Hawker, *Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level Control to Nanoscale Patterns*, Advanced Materials, vol. 21, 2009, pp. 4769-4792.
59. G. Kim and M. Libera, *Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films*, Macromolecules, vol. 31, no. 8, 1998, pp. 2569-2577.
60. J. Bang, B. J. Kim, G. E. Stein, T. P. Russel, X. Li, J. Wang, E. J. Kramer and C. J. Hawker, *Effect of Humidity on the Ordering of PEO-Based Copolymer Thin Films*, Macromolecules, vol. 40, no. 19, 2007, pp. 7019-7025.
61. S. H. Kim, M. J. Misner and T. P. Russel, *Solvent-Induced Ordering in Thin Film Diblock Copolymer/Homopolymer Mixtures*, Advanced Materials, vol. 16, no. 23-24, 2004, pp. 2119-2123.
62. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura and T. P. Russel, *Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation*, Advanced Materials, vol. 16, no. 23, 2004, pp. 226-231.
63. S. H. Kim, M. J. Misner, L. Yang, O. Gang, B. M. Ocko and T. P. Russel, *Salt Complexation in Block Copolymer Thin Films*, Macromolecules, vol. 39, no. 24, 2006, pp. 8473-8479.
64. J. Bang, S. J. Kim, G. E. Drockenmuller, M. J. Misner, T. P. Russel, and C. J. Hawker, *Defect-Free Mesoporous Thin Films from ABC Triblock*

- Copolymers*, J. Am. Chem. Society, vol. 128, no. 23, 2006, pp. 7622-7629.
65. C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Enabling Nanotechnology with Self-Assembled Block Copolymer Patterns*, *Polymer*, vol. 44, 2003, pp. 6725-6760.
  66. I. W. Hamley, *Nanostructure Fabrication using Block Copolymers*, *Nanotechnology*, vol. 14, 2003, pp. R39-R54.
  67. S. Kim, R. M. Briber, A. Karim, R. L. Jones and Ho-Cheol Kim, *Environment-Controlled Spin Coating To Rapidly Orient Microdomains in Thin Block Copolymer Films*, *Macromolecules*, vol. 40, no. 12, 2007, pp. 4102-4105.
  68. C. Tang, J. Bang, G. E. Stein, G. H. Fredrickson, C. J. Hawker, E. J. Kramer, M. Sprung and J. Wang, *Square Packing and Structural Arrangement of ABC Triblock Copolymer Spheres in Thin Films*, *Macromolecules*, vol. 41, no. 12, 2008, pp. 4328-4339.
  69. G. Floudas, B. Vazaiou, F. Schipper, R. Ulrich, U. Wiesner, H. Iatrou and N. Hadjichristidis, *Poly(ethylene oxide-*b*-isoprene) Diblock Copolymer Phase Diagram*, *Macromolecules*, vol. 34, no. 9, 2001, pp. 2947-2957.
  70. J. H. Rosedale, and F. S. Bates, *Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts*, *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, 1995, pp. 1429-1443.

