



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Πολυμερικά υλικά κατάλληλα για λιθογραφία μέσω
φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down) και μέσω
αυτο-οργάνωσης (bottom-up)**

**ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΝΙΚΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2020

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Πολυμερικά υλικά κατάλληλα για λιθογραφία μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down) και μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up)

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΝΙΚΑ

A.M.: 001514

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Μαρία Βαμβακάκη, Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Κρήτης

Παναγιώτης Αργεΐτης, Ερευνητής Α' Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρία Βαμβακάκη, Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Κρήτης

Παναγιώτης Αργεΐτης, Ερευνητής Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ιωάννης Ράπτης, Ερευνητής Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Μερόπη Σανοπούλου, Ερευνήτρια Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 03/06/2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή κατασκευάστηκαν μικροσυστήματα, συνδυάζοντας τη λιθογραφία μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down) και μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up). Ο συνδυασμός των δύο τεχνικών λιθογραφίας δημιούργησε νανοδομές (< 15 nm) υψηλής ανάλυσης. Συνεπώς, συντέθηκαν με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή του πολυ[μεθακρυλικού (2-διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρα]-b-πολυ(μεθακρυλικού 2-τετραϋδροπυραυλεστέρα) (PDMAEMA-b-PTHPMA), όπου οι τριτοταγείς αμινομάδες του PDMAEMA τεταρτοταγοποιήθηκαν με το 1-(χλωρομεθυλο) ναφθαλένιο. Λεπτά υμένα των qPDMAEMA-b-PTHPMA με προσθήκη φωτοπαραγωγού οξέος δημιουργήθηκαν με περιστροφική εναπόθεση των διαλυμάτων των συμπολυμερών σε ουδετεροποιημένα πυριτικά υποστρώματα. Περιοχές των υμενίων εκτέθηκαν σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm επιλεκτικά μέσω μάσκας, υδρολύοντας όξινά την εστερομάδα της συστάδας του PTHPMA. Η μικρότερη διάσταση αυτών των περιοχών ήταν στα 500 nm (όριο του οργάνου). Στις ανέκθετες περιοχές των δειγμάτων επήλθε μικροφασικός διαχωρισμός των συστάδων του qPDMAEMA-b-PTHPMA μέσω ανόπτησης σε μη εκλεκτικό διαλύτη, δημιουργώντας νανοδομές. Επίσης, στις αυτο-οργανωμένες περιοχές απομακρύνθηκε επιλεκτικά η συστάδα του PTHPMA με πλάσμα οξυγόνου, ενώ παρέμεινε η συστάδα του qPDMAEMA λόγω αυξημένης αντοχής στην εγχάραξη. Τα αποτελέσματα της μορφολογίας αξιολογήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο και μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων. Επιπλέον, έγινε εναπόθεση σταγόνας με επίσταξη των διαλυμάτων qPDMAEMA-b-PTHPMA, ομοπολυμερών qPDMAEMA και PBuMA σε συστοιχία αισθητήρων για ανίχνευση οργανικών πτητικών ενώσεων. Τα αισθητήρια υμένα των qPDMAEMA-b-PTHPMA και ομοπολυμερών qPDMAEMA ήταν ιδιαίτερα εκλεκτικά σε πολικούς και μη-πολικούς αναλύτες και διαχώρισαν ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης. Συμπερασματικά, επιχειρήθηκε ανάπτυξη πολυμερικών υλικών και καθορισμός των διεργασιών για το συνδυασμό δύο τεχνικών λιθογραφίας αιχμής σε ένα μόνο σύστημα. Εναλλακτικά, τα συγκεκριμένα πολυμερικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χημειοπυκνωτές, ανιχνεύοντας πτητικές οργανικές ενώσεις.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Νανοτεχνολογία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αυτο-οργάνωση κατά συστάδες συμπολυμερών, νανοδομές, οπτική λιθογραφία, πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας, χημειοπυκνωτές

ABSTRACT

In this thesis, the microsystems were developed, combining top-down and bottom-up lithography. The combination of these lithographic techniques created nanostructures (< 15 nm) with high resolution. Consequently, the amphiphilic poly(2-dimethylamino)ethyl methacrylate-b-poly(tetrahydropyranyl) methacrylate copolymers, denoted (PDMAEMA-b-PHPMA) were synthesized by group transfer polymerization and the tertiary amine groups of PDMAEMA were quaternized using 1-(chloromethyl) naphthalene. Thin films of qPDMAEMA-b-PHPMA copolymers in the presence of photoacid generator were developed via spin coating of copolymers solution on neutralized silicon substrates. A few regions of the films were exposed to 254 nm through a mask, causing the acidic hydrolysis of PHPMA block. The smallest created structures had 500 nm line width. The unexposed regions of the samples were self-assembled through solvent annealing method in non-selective solvent, creating nanostructures. Moreover, at self-assembled areas the PHPMA block was selectively removed by oxygen plasma etching, while the qPDMAEMA block has high etch resistance. The morphological results were evaluated by optical and atomic force microscopy.

Also, drop casting of qPDMAEMA-b-PHPMA copolymers, qPDMAEMA and PBuMA homopolymers solutions on chemocapacitive sensor array were used to detect volatile organic compounds. The sensing layers of qPDMAEMA-b-PHPMA copolymer and qPDMAEMA homopolymers were selective to polar and non-polar analytes and discriminated methanol and ethanol vapors.

In conclusion, it was attempted the development of polymeric materials and the process definition to combine two cutting-edge lithographic techniques in one system. Alternatively, these polymeric materials can be applicable in chemocapacitors, detecting volatile organic compounds.

SUBJECT AREA: Nanotechnology

KEYWORDS: block copolymer self-assembly, nanostructures, photolithography, group transfer polymerization, chemocapacitors.

Στην οικογένειά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την τριμελή επιτροπή παρακολούθησης της διατριβής, συγκεκριμένα την επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μ. Χατζηχρηστίδη, την Καθηγήτρια Μ. Βαμβακάκη και τον Διευθυντή Ερευνών Δρ. Π. Αργείτη για τη συνεχή καθοδήγηση, τη σημαντική συμβολή τους στην ολοκλήρωση της διατριβής, το αμείωτο ενδιαφέρον και τη διαρκή μετάδοση γνώσεων. Ακόμα, θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Θ. Μανουρά για την ουσιαστική και αδιάλειπτη καθοδήγηση και στήριξη κατά την εκπόνηση της διατριβής μου.

Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Π. Οικονόμου για τις πολύτιμες συμβουλές του και τις μετρήσεις χωρητικότητας αισθητήρων, τον Δρ. Α. Σπηλιώτη για την εκμάθηση του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων, καθώς και τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου «Σύνθεσης Οργανικών και Υβριδικών υλικών» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης, ιδιαιτέρως τους Μ. Ψαρρού και Ε. Κουφάκη για τη σπουδαία συμβολή τους στη σύνθεση των πολυμερικών υλικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας για τη χρηματοδότηση της παρούσας διατριβής κατά την 1^η Δράση Χρηματοδότησης Υποψήφιων Διδακτόρων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη συνεχή και αδιάλειπτη στήριξή της, καθώς και τον Κωνσταντίνο Χατζηπαπά για την αμέριστη βοήθειά του και την κριτική του ματιά.



Η ερευνητική εργασία υποστηρίχθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) και από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ), στο πλαίσιο της Δράσης «Υποτροφίες ΕΛΙΔΕΚ Υποψηφίων Διδακτόρων» (αρ. Σύμβασης 1257).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	21
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	22
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ	26
2.1 Γενικά για την οπτική λιθογραφία	26
2.2 Ιδιότητες των λιθογραφικών υλικών.....	27
2.3 Αξιολόγηση των λιθογραφικών υλικών	28
2.4 Άλλες τεχνικές λιθογραφίας.....	29
2.4.1 Λιθογραφία στο ακραίο υπεριώδες (EUV)	29
2.4.2 Λιθογραφία κατά συστάδες συμπολυμερών (Block copolymer lithography)	
30	
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	32
3.1 Γενικά για την αυτο-οργάνωση των κατά συστάδες συμπολυμερών	32
3.2 Ανόπτηση μέσω ατμών διαλύτη (solvent annealing)	34
3.3 Μέθοδοι ελέγχου αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών	38
3.3.1 Τοπογραφική επιταξία (Graphoepitaxy).....	39
3.3.2 Χημική επιταξία (Chemical epitaxy)	40
3.4 Συνδυασμός της αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών με τεχνικές λιθογραφίας.....	41
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΧΗΜΕΙΟΠΥΚΝΩΤΕΣ	44
4.1 Γενικά για τους χημικούς αισθητήρες.....	44
4.2 Αρχή λειτουργίας των χημειοπυκνωτών	45
4.3 Απόκριση του χημειοπυκνωτή σε περίπλοκα χημικά συστήματα	46
4.4 Εφαρμογές των χημειοπυκνωτών	47
4.5 Μέθοδος αναγνώρισης προτύπων (Principle Component Analysis, PCA)	48

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	49
5.1 Διαλύτες και χημικά αντιδραστήρια.....	49
5.2 Φωτοπαραγωγός οξέος.....	50
5.3 Υποστρώματα	50
5.4 Οργανολογία	51
5.4.1 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)	51
5.4.2 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	51
5.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).....	51
5.4.4 Μηχανικός περιστροφικός επιστρωτής (spin coater)	52
5.4.5 Προφιλόμετρο ακίδας.....	53
5.4.6 Λυχνία εκκενώσεως Υδραργύρου – Ξένου (Oriol)	54
5.4.7 Αντιδραστήρας εγχάραξης με πλάσμα αερίων.....	54
5.4.8 Οπτικό μικροσκόπιο Jenavert.....	55
5.4.9 Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM).....	55
5.4.10 Πειραματική διάταξη μετρήσεων συστοιχίας αισθητήρων χωρητικότητας 57	
5.4.11 Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνιών επαφής	57
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ	59
6.1 Σύνθεση καταλύτη.....	60
6.2 Καθαρισμός διαλύτη	61
6.3 Καθαρισμός απαρχητή.....	61
6.4 Καθαρισμός μονομερών.....	61
6.5 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών	62
6.6 Σύνθεση primer (ουσία πρώτης επίχρισης)	72
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	74
7.1 Μεθοδολογία	74

7.2	Κατασκευή καμπυλών αντίθεσης.....	77
7.3	Εγχάραξη με πλάσμα O ₂	80
7.4	Χαρακτηρισμός με Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)	82
7.5	Αποτύπωση δομών μέσω μάσκας	85
7.6	Εναλλακτική διαδικασία εμφάνισης.....	87
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	89
8.1	Αυτο-οργάνωση των συμπολυμερών παράλληλα στο υπόστρωμα	89
8.2	Αυτο-οργάνωση των συμπολυμερών κάθετα στο υπόστρωμα.....	91
8.3	Συνδυασμός αυτο-οργάνωσης των συμπολυμερών με την οπτική λιθογραφία	94
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΧΗΜΕΙΟΠΥΚΝΩΤΗ	
	99	
9.1	Σύνθεση ομοπολυμερών PDMAEMA.....	100
9.2	Δημιουργία συστοιχίας αισθητήρων χωρητικότητας	104
9.3	Μετρήσεις χωρητικότητας.....	106
9.4	Εφαρμογή της μεθόδου αναγνώρισης προτύπων	124
10.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	126
11.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	130
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	133
12.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	135
13.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	144
14.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.....	154
15.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	156

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Παρουσίαση του υλικού και της φωτοχημικής αντίδρασης.	23
Σχήμα 2: Προτεινόμενη πειραματική διαδικασία συνδυασμού δύο τεχνικών λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών και μέσω αυτο-οργάνωσης.....	24
Σχήμα 3: Βασικές διεργασίες οπτικής λιθογραφίας.....	26
Σχήμα 4: Καμπύλες αντίθεσης λιθογραφικών υλικών.	28
Σχήμα 5: Διάγραμμα φάσεων για κατά συστάδες συμπολυμερή.	34
Σχήμα 6: Χημική δομή του φωτοπαραγωγού οξέος.....	50
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση του φασματοφωτόμετρου IR [105].	52
Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση της περιστροφικής εναπόθεσης.	53
Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του προφιλόμετρου ακίδας.	53
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων [106].	56
Σχήμα 11: Φάσμα ^1H NMR του καταλύτη TBABB.	60
Σχήμα 12: Φάσμα ^1H NMR του μονομερούς THPMA.....	62
Σχήμα 13: Σύνθεση του συμπολυμερούς PDMAEMA-b-PTHPMA με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας.	64
Σχήμα 14: Αντίδραση τεταρτοαγοποίησης των τριτοταγών αμινομάδων του PDMAEMA.	64
Σχήμα 15: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D πριν την τεταρτοαγοποίηση.....	65
Σχήμα 16: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D πριν την τεταρτοαγοποίηση.....	66
Σχήμα 17: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 50D πριν την τεταρτοαγοποίηση.....	67
Σχήμα 18: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D μετά την τεταρτοαγοποίηση.....	68

Σχήμα 19: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D μετά την τεταρτοταγοποίηση.....	69
Σχήμα 20: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 50D μετά την τεταρτοταγοποίηση.....	69
Σχήμα 21: Χρωματογράφημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D.	70
Σχήμα 22: Χρωματογράφημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D.	71
Σχήμα 23: Χρωματογράφημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς 50D.	71
Σχήμα 24: Χημική δομή του primer.....	73
Σχήμα 25: Φάσμα ^1H NMR του primer.	73
Σχήμα 26: Καμπύλη αντίθεσης του συμπολυμερούς 25D.	77
Σχήμα 27: Καμπύλη αντίθεσης του συμπολυμερούς 32D.	78
Σχήμα 28: Καμπύλη αντίθεσης του συμπολυμερούς 50D.	79
Σχήμα 29: Συγκριτικό ιστόγραμμα του ρυθμού εγχάραξης πολυμερών.....	81
Σχήμα 30: Φάσματα FTIR του πολυμερικού υμενίου 25D με PAG.....	83
Σχήμα 31: Φάσματα FTIR του πολυμερικού υμενίου 32D με PAG.....	83
Σχήμα 32: Φάσματα FTIR του πολυμερικού υμενίου 50D με PAG.....	84
Σχήμα 33: Πειραματική διαδικασία λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down).	85
Σχήμα 34: Πειραματική διαδικασία λιθογραφίας μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up) παράλληλα στο υπόστρωμα.....	89
Σχήμα 35: Πειραματική διαδικασία λιθογραφίας μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up) κάθετα στο υπόστρωμα.....	91
Σχήμα 36: Πειραματική διαδικασία συνδυασμού τεχνικών λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down) και μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up).	94
Σχήμα 37: Φάσμα ^1H NMR του ομοπολυμερούς q1D.	103
Σχήμα 38: Φάσμα ^1H NMR του ομοπολυμερούς qND.....	103

Σχήμα 39: Δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας των πέντε αισθητήρων της συστοιχίας επικαλυπτόμενων με τα qID, qND, 50D, 25D και PBU ₄ MA πολυμερή για μια σειρά αναλυτών διαφόρων συγκεντρώσεων σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.....	108
Σχήμα 40: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το PBU ₄ MA αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.	109
Σχήμα 41: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το 50D πολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.....	110
Σχήμα 42: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το 25D πολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.....	110
Σχήμα 43: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το qND ομοπολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.....	111
Σχήμα 44: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το qID ομοπολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.....	111
Σχήμα 45: Δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας των πέντε αισθητήρων της συστοιχίας επικαλυπτόμενων με τα qID, qND, 25D, 50D και PBU ₄ MA πολυμερή για μια σειρά δυαδικών μιγμάτων υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και αναλυτών διαφόρων συγκεντρώσεων σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.	112
Σχήμα 46: Δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας των δύο αισθητήρων της συστοιχίας επικαλυπτόμενων με τα qID και PBU ₄ MA πολυμερή για μια σειρά δυαδικών μιγμάτων μεθανόλης και αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.	113
Σχήμα 47: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών μεθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.....	115
Σχήμα 48: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.....	115

Σχήμα 49: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών υγρασίας διαφόρων συγκεντρώσεων.	116
Σχήμα 50: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών τολουολίου διαφόρων συγκεντρώσεων.	116
Σχήμα 51: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών οξικού αιθυλεστέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.	117
Σχήμα 52: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών μεθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.....	117
Σχήμα 53: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.....	118
Σχήμα 54: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών τολουολίου διαφόρων συγκεντρώσεων.....	118
Σχήμα 55: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών οξικού αιθυλεστέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.	119
Σχήμα 56: Μεταβολές χωρητικότητας των δύο αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος αιθανόλης (6600 ppm) και μεθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.	119
Σχήμα 57: Μεταβολές χωρητικότητας των δύο αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος μεθανόλης (15500 ppm) και αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.	120
Σχήμα 58: Διάγραμμα PCA των αποκρίσεων της συστοιχίας.....	124

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάγραμμα διάταξης EUV.	30
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση των μορφολογιών, που προκύπτουν από την αυτο-οργάνωση [27]......	33
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της εξάτμισης του διαλύτη σε λεπτό υμένιο κατά συστάδες συμπολυμερούς [32].	36
Εικόνα 4: Εικόνα SEM του υμενίου PS-b-PFS με την επίδραση τοπογραφικής επιταξίας [53].	39
Εικόνα 5: Εικόνα AFM (αριστερά) με τη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια και εικόνα SEM (δεξιά) του αυτο-οργανωμένου υμενίου PS-b-PMMA με την επίδραση χημικής επιταξίας [56].	40
Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση ενός χημειοπυκνωτή [79].	45
Εικόνα 7: Αντιδραστήρας πλάσματος.	55
Εικόνα 8: Πειραματική διάταξη μετρήσεων χωρητικότητας [107]......	57
Εικόνα 9: Γωνία επαφής σε υδρόφιλη επιφάνεια (αριστερά) και σε υδρόφοβη επιφάνεια (δεξιά)......	58
Εικόνα 10: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου μετά την αποτύπωση μικροδομών χρησιμοποιώντας τα 25D (α), 32D (β) και 50D (γ) συμπολυμερή.....	86
Εικόνα 11: Εικόνες των δειγμάτων των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D μετά την εμφάνιση με υδατικά διαλύματα NaOH 0.1 M και MeOH:H ₂ O 2:1.	87
Εικόνα 12: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D πριν την ανόπτηση και μετά από 72 ώρες ανόπτησης σε ατμούς EI.	90
Εικόνα 13: Εικόνες AFM των δειγμάτων των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D.	93
Εικόνα 14: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM του δείγματος 25D.	96
Εικόνα 15: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM του δείγματος 32D.	96
Εικόνα 16: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM του δείγματος 50D.	97
Εικόνα 17: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (πάνω) και σχηματική αναπαράσταση (κάτω) των αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων.	105

Εικόνα 18: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 25D μετά την επίστρωση και το PAB.	135
Εικόνα 19: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 25D μετά την επίστρωση και το PAB.	135
Εικόνα 20: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 25D μετά το solvent annealing.	136
Εικόνα 21: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 25D μετά το solvent annealing.	136
Εικόνα 22: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 25D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O ₂	137
Εικόνα 23: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 25D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O ₂	137
Εικόνα 24: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά την επίστρωση και το PAB.	138
Εικόνα 25: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά την επίστρωση και το PAB.	138
Εικόνα 26: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.	139
Εικόνα 27: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.	139
Εικόνα 28: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O ₂	140
Εικόνα 29: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O ₂	140
Εικόνα 30: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 50D μετά την επίστρωση και το PAB.	141
Εικόνα 31: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 50D μετά την επίστρωση και το PAB.	141

Εικόνα 32: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 50D μετά το solvent annealing.	142
Εικόνα 33: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 50D μετά το solvent annealing.	142
Εικόνα 34: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 50D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O ₂	143
Εικόνα 35: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 50D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O ₂	143
Εικόνα 36: Πιθανή αλληλεπίδραση της τριτοταγούς αμινομάδας με το καρβονύλιο. ...	144
Εικόνα 37: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.	145
Εικόνα 38: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.	145
Εικόνα 39: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 13.....	146
Εικόνα 40: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 13.....	146
Εικόνα 41: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 11.....	147
Εικόνα 42: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 11.....	147
Εικόνα 43: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 8.....	148
Εικόνα 44: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 8.....	148
Εικόνα 45: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε νερό pH = 7.....	149
Εικόνα 46: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε νερό pH = 7.....	149

Εικόνα 47: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε διάλυμα με pH = 7.4.....	150
Εικόνα 48: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε διάλυμα με pH = 7.4.....	150
Εικόνα 49: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε διάλυμα με pH = 6.5.....	151
Εικόνα 50: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε διάλυμα με pH = 6.5.....	151
Εικόνα 51: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε διάλυμα με pH = 5.....	152
Εικόνα 52: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε διάλυμα με pH = 5.....	152
Εικόνα 53: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε υδατικό διάλυμα HCl με pH = 1.....	153
Εικόνα 54: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμφάνιση σε υδατικό διάλυμα HCl με pH = 1.....	153
Εικόνα 55: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας κατασκευής αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων [163].	155

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συνθήκες πολυμερισμών και χαρακτηριστικά συντεθειμένων πολυμερών	71
Πίνακας 2: Μοριακά χαρακτηριστικά συντεθειμένων ομοπολυμερών	102
Πίνακας 3: Τιμές του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης (LOD) για κάθε σύστημα αισθητήρα-αναλύτη	121
Πίνακας 4: Συγκριτικός πίνακας της συγκεκριμένης συστοιχίας αισθητήρων με άλλους αισθητήρες, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία	123
Πίνακας 5: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	130

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Υλικών Νανολιθογραφίας και Οργανικών Ηλεκτρονικών» του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών ‘Δημόκριτος’ κατά το χρονικό διάστημα 2016-2020. Μέρος της διατριβής χρηματοδοτήθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας κατά την 1^η Δράση Χρηματοδότησης Υποψήφιων Διδασκόντων. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των πολυμερικών υλικών με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό και Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο «Σύνθεσης Οργανικών και Υβριδικών υλικών» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης σε συνεργασία με τον Δρ. Θ. Μανουρά και τη Μ. Ψαρρού. Για τη λήψη των εικόνων AFM χρησιμοποιήθηκε το Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών ‘Δημόκριτος’ με τη βοήθεια του Δρ. Α. Σπηλιώτη. Τα πειράματα με τους χημειοπυκνωτές έγιναν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών ‘Δημόκριτος’ από τον Δρ. Π. Οικονόμου, ο οποίος επεξεργάστηκε τα πειραματικά δεδομένα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

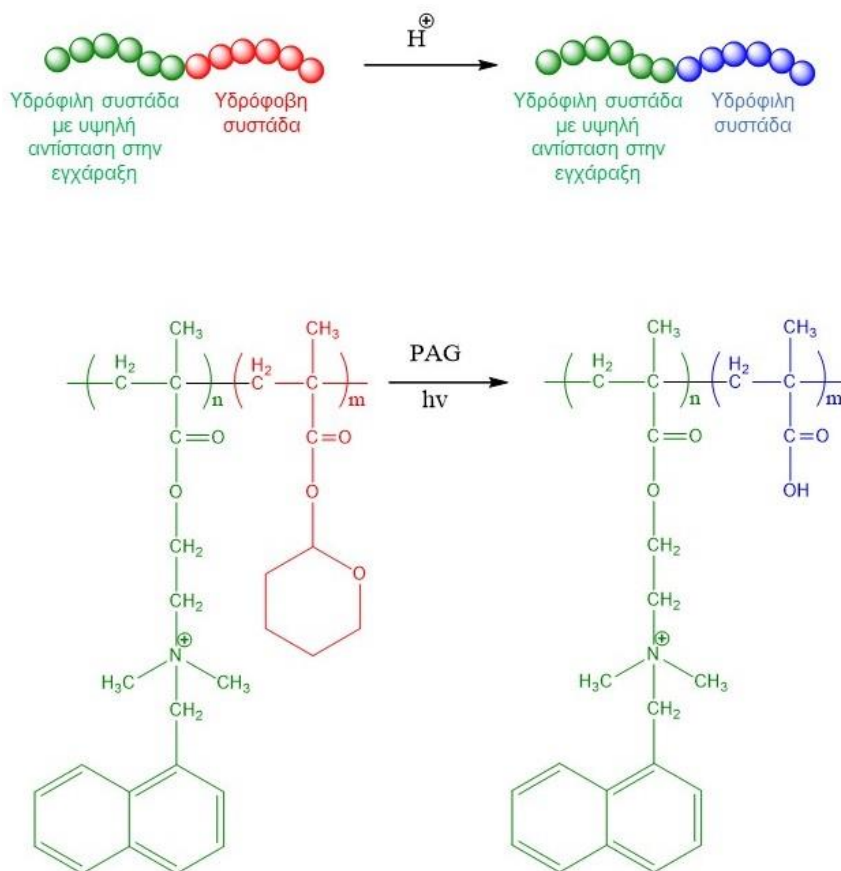
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η βιομηχανία των ημιαγωγών απαιτεί την ανάπτυξη ολοένα και μικρότερων δομών ώστε να γίνουν οι ηλεκτρονικές συσκευές πιο γρήγορες, αποδοτικότερες και μικρότερων διαστάσεων. Για να επιτευχθεί αυτό υπάρχει μία συνεχής αναζήτηση νέων υλικών με αυξημένη ευαισθησία για δημιουργία όλο και μικρότερων δομών [1], καθώς και ανάπτυξη νέων τεχνικών λιθογραφίας ώστε να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις. [2].

Στην παρούσα διατριβή, προτείνεται ένας μηχανισμός σχηματοποίησης επιφανειών, χρησιμοποιώντας αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή, όπου συνδυάζεται η αυτο-οργάνωση τους με τη χημικά ενισχυόμενη όξινη υδρόλυση της υδρόφοβης συστάδας των συμπολυμερών. Αν και ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι πολλά υποσχόμενος, παρουσιάζει ένα μειονέκτημα: τις μη ελεγχόμενες ατέλειες που μπορεί να εμφανιστούν στις σχηματοποιημένες επιφάνειες, κατά την αυτο-οργάνωση των κατά συστάδες συμπολυμερών [3]. Πρόκειται για ένα μηχανισμό σχηματοποίησης, που ανήκει στις λιθογραφικές τεχνικές νέας γενιάς (Next Generation Lithography, NGL), όπου αξιοποιούνται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των αμφίφιλων κατά συστάδες συμπολυμερών να αναπτύσσουν νανοδομές. Επίσης, με το συνδυασμό των δύο τεχνικών λιθογραφίας φαίνεται ότι οι δομές, που κατασκευάζονται με την οπτική λιθογραφία «καθοδηγούν» τις νανοδομές, που αναπτύσσονται με την αυτο-οργάνωση με απώτερο σκοπό τη μείωση των ατελειών στις αυτο-οργανωμένες περιοχές.

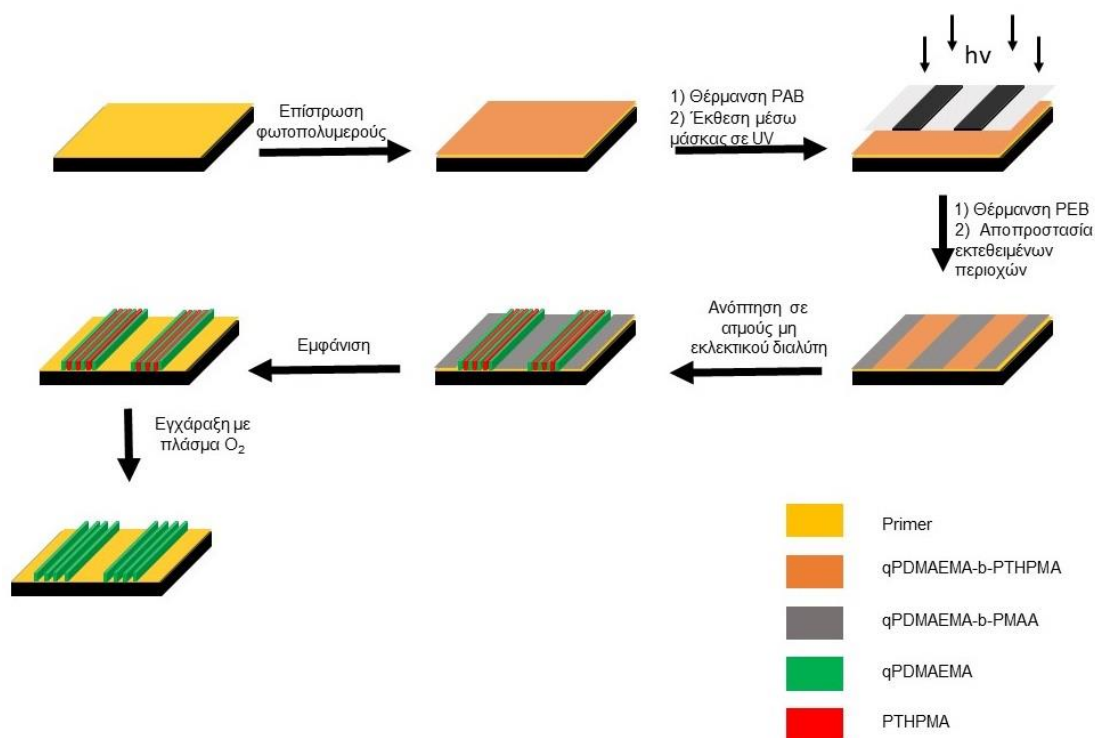
Βασισμένοι στο συμπολυμερές PS-b-PMMA, που έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα [4-7], λόγω της ικανότητάς του να αυτο-οργανώνεται σε κυλινδρική ή φυλλοειδή μορφολογία κάθετη προς το υπόστρωμα μέσω ανόπτησης, δημιουργήσαμε το qPDMAEMA-b-PTHPMA ως εναλλακτικό υλικό. Συντέθηκαν τρία δείγματα qPDMAEMA-b-PTHPMA με συστάσεις % κατά βάρος 25%-75% (25D), 32%-68% (32D) και 50%-50% (50D), ώστε να δημιουργηθεί σφαιρική μορφολογία με το 25D, κυλινδρική μορφολογία με το 32D και φυλλοειδής μορφολογία με το 50D μέσω αυτο-οργάνωσης.

Ένα κατάλληλο λιθογραφικό υλικό οφείλει να έχει αντίσταση στην εγχάραξη, αυξημένη τιμή ευαισθησίας και αντίθεσης και διαλυτότητα σε διαλύτες μεσαίας πολικότητας με σημεία ζέσεως 120 – 160 °C και το υμένιο να μην επηρεάζεται από υδατικά διαλύματα βάσης, τα οποία συνήθως λειτουργούν ως εμφανιστές. Για αύξηση της αντίστασης στην εγχάραξη, προτείνεται η προσθήκη αρωματικών ομάδων ναφθαλενίου στη συστάδα του PDMAEMA. Επίσης, στα υλικά χημικής ενίσχυσης προστίθεται ο φωτοπαραγωγός οξέος, ένωση η οποία παράγει ισχυρό οξύ κατά την έκθεση σε UV ακτινοβολία, καταλύοντας μια σειρά οργανικών αντιδράσεων κατά τη θέρμανση μετά την έκθεση. Κυρίως, ως φωτοπαραγωγοί οξέος χρησιμοποιούνται άλατα τριαρυλοσουλφονίου και διαρυλοϊωδωδινίου [8]. Μία ακόμα καινοτομία της παρούσας διατριβής είναι η χρήση μη-ιοντικού φωτοπαραγωγού οξέος του τριφθορο(N-υδροξυναφθαλιμιδίου) με σκοπό να «προτιμήσει» τη μη-ιοντική συστάδα του PTHPMA και το παραγόμενο οξύ να υδρολύσει τον εστέρα της συγκεκριμένης συστάδας.



Σχήμα 1: Παρουσίαση του υλικού και της φωτοχημικής αντίδρασης.

Τα προτεινόμενα βήματα της πειραματικής διαδικασίας του συνδυασμού των δύο λιθογραφικών τεχνικών μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών και μέσω αυτο-οργάνωσης απεικονίζονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2: Προτεινόμενη πειραματική διαδικασία συνδυασμού δύο τεχνικών λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών και μέσω αυτο-οργάνωσης.

Λόγω της αμφίφιλης φύσης των δισυσταδικών πολυμερών καθώς και της εύκολης διαμόρφωσης των ιδιοτήτων τους μέσω της τεταρτοταγοποίησης των τριτοταγών ομάδων του PDMAEMA, διερευνάται η δυνατότητα χρήσης τους ως αισθητήρια πολυμερικά υμένα σε συστοιχία μικρο-αισθητήρων και αξιολογείται η ικανότητά τους να ανιχνεύουν πτητικές ενώσεις διαφόρων συγκεντρώσεων, μίγματα αυτών με υγρασία και δυαδικά μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης. Οι αισθητήρες, που χρησιμοποιούνται είναι τύπου αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων και μετρούν τη μεταβολή της χωρητικότητας των αισθητήριων πολυμερικών υμενίων παρουσία ατμών αναλύτη. Ο σχεδιασμός τους γίνεται με συμβατικές μεθόδους λιθογραφίας [9]. Επιλέχθηκαν οι χημειοπυκνωτές διότι

είναι αρκετά διαδεδομένοι στην αγορά ως ανιχνευτές υγρασίας, είναι εύχρηστοι, με γρήγορες αποκρίσεις, χαμηλό κόστος κατασκευής και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας [10-13]. Για συγκεκριμένες διαστάσεις του αισθητήρα, η απόκρισή του εξαρτάται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση του εξεταζόμενου αναλύτη και από τις διηλεκτρικές σταθερές αναλυτών και πολυμερών [14]. Ο αισθητήρας θα χαρακτηριστεί από τις αποκρίσεις του σε πολικούς και μη-πολικούς αναλύτες, αλλά και σε μίγματα αυτών με την υγρασία, καθώς και δυαδικών μιγμάτων μεθανόλης-αιθανόλης, για σταθερή θερμοκρασία στους 21 °C. Θα υπολογιστεί το ελάχιστο όριο ανίχνευσης για κάθε αναλύτη και μίγμα και θα μελετηθεί η ποιοτική αναλυτική ικανότητα του αισθητήρα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αναγνώρισης προτύπων (PCA). Επιπλέον, ο αισθητήρας θα αξιολογηθεί ως προς την ικανότητά του για αντιστρεψιμότητα, επαναληψιμότητα, ευαισθησία και εκλεκτικότητα.

Τα συγκεκριμένα συμπολυμερή θεωρούνται ως ιδανικά αισθητήρια υμένα διότι είναι ευδιάλυτα σε μεθανόλη, ενώ δε διαλύονται σε αιθανόλη, άρα αναμένεται να μπορούν να διαχωρίσουν τις συγκεκριμένες αλκοόλες [15]. Επίσης, είναι ευδιάλυτα στο τολουόλιο, ο οποίος είναι μη-πολικός αναλύτης, λόγω της παρουσίας της μεθακρυλικής ομάδας [16].

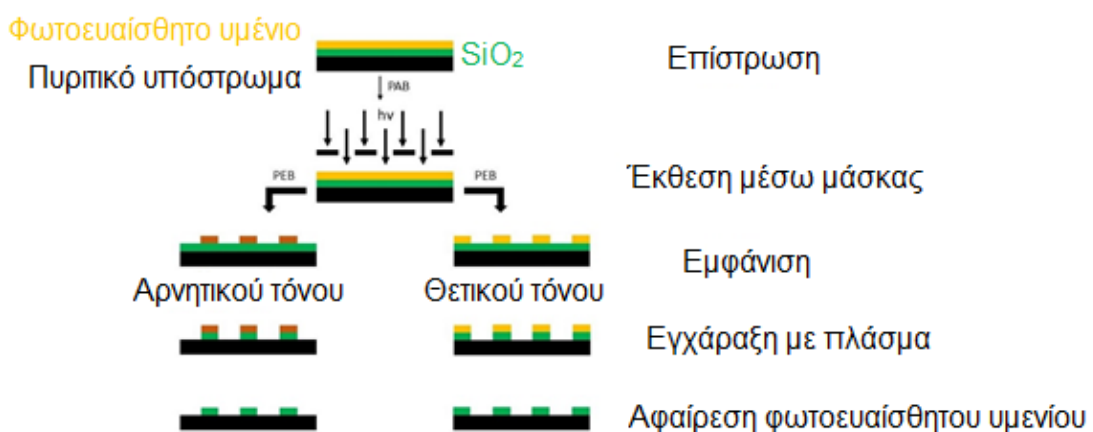
Συμπερασματικά, η χρήση των συγκεκριμένων πολυμερικών υλικών ως αισθητήρια υμένα σε χημειοπυνωτές θα οδηγήσει στην κατασκευή αισθητήρων για ανίχνευση πτητικών ενώσεων και διαχωρισμού αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη), βρίσκοντας εφαρμογή σε συστήματα ασφαλείας εργαστηρίων και βιομηχανικών εγκαταστάσεων με μετρήσεις από την αέρια φάση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ

2.1 Γενικά για την οπτική λιθογραφία

Οπτική λιθογραφία ή φωτολιθογραφία ονομάζεται η τεχνική κατά την οποία μεταφέρεται ένα γεωμετρικό σχέδιο από μία μάσκα σε ένα φωτοευαίσθητο πολυμερικό υμένιο μέσω της επίδρασης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (460 nm – 0.03 nm). Η επίδραση του φωτός στα φωτοευαίσθητα πολυμερικά υμένια έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικών ή/και χημικών ιδιοτήτων του υλικού. Η οπτική λιθογραφία βασίζεται στην αλλαγή της διαλυτότητας του υμενίου, η οποία είτε αυξάνει (θετικού τόνου λιθογραφία) είτε μειώνεται (αρνητικού τόνου λιθογραφία) σε κάποιον διαλύτη. Με εμβάπτιση του δείγματος σε κατάλληλο διάλυμα εμφανιστή, διαλύονται οι εκτεθειμένες ή οι ανέκθετες περιοχές και μεταφέρεται η δομή της μάσκας στο υμένιο. Με τη διεργασία της εγχάραξης μεταφέρεται η δομή από το φωτοευαίσθητο υμένιο στο υπόστρωμα. Οι μάσκες, που χρησιμοποιούνται, είναι κατασκευασμένες από γυαλί ή χαλαζία και η μία πλευρά τους έχει την επιθυμητή δομή, που θα περάσει στο υμένιο και είναι επιλεκτικά επικαλυμμένη με χρώμιο. Η τεχνική της οπτικής λιθογραφίας χρησιμοποιείται στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Παρακάτω απεικονίζονται οι κύριες διεργασίες της οπτικής λιθογραφίας (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Βασικές διεργασίες οπτικής λιθογραφίας.

Η διακριτική ικανότητα της λιθογραφικής διαδικασίας, δηλαδή η ελάχιστη διάσταση, που αποτυπώνεται με υψηλή ακρίβεια ορίζεται με το νόμο του Rayleigh:

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

όπου k είναι μια παράμετρος, που εξαρτάται από το υλικό και τις τεχνικές της λιθογραφίας και έχει τιμή 0.25-1, λ είναι το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας και NA είναι το αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού του οπτικού συστήματος.

Συνεχώς είναι η αναζήτηση για βελτιστοποίηση της διακριτικής ικανότητας, γεγονός που οδηγεί στη χρήση πηγών έκθεσης με ακτινοβολίες μικρότερων μηκών κύματος π.χ. ArF που εκπέμπει στα 193 nm, F₂ που εκπέμπει στα 157 nm. Επίσης, έχουν αναπτυχθεί και τεχνικές λιθογραφίας με χρήση ακτινοβολίας μικρότερου μήκους κύματος, π.χ. EUV λιθογραφία (13 nm). [17]

2.2 Ιδιότητες των λιθογραφικών υλικών

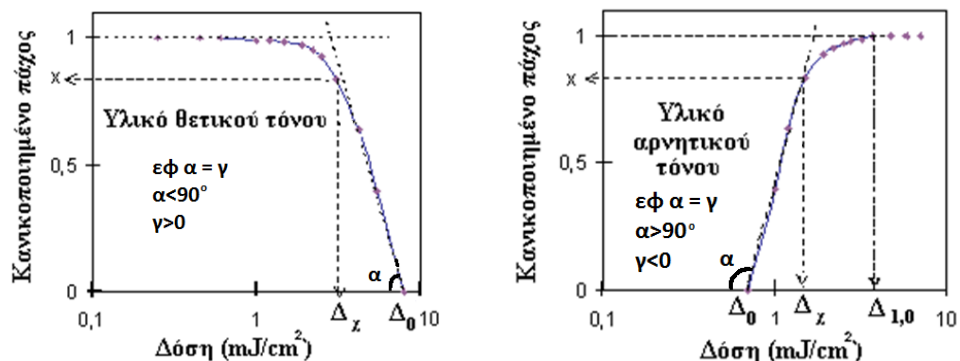
Η διαρκής ανακάλυψη συστημάτων έκθεσης με ακτινοβολίες μικρών μηκών κύματος αυξάνει την ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών με κατάλληλες φωτοχημικές ιδιότητες ώστε να υφίστανται φυσικοχημική αλλαγή με το μήκος κύματος της έκθεσης και να είναι ιδανικά για τα οπτικά συστήματα της βιομηχανίας. Οι βασικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών, ώστε να χρησιμοποιηθούν στην οπτική λιθογραφία είναι: η δυνατότητα σχηματισμού ομοιόμορφου φιλμ κατά την επίστρωση με περιστροφική εναπόθεση, να απορροφούν στο μήκος κύματος της έκθεσης, να αλλάζει η διαλυτότητά τους μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, να εμφανίζουν αντίσταση στο μέσο εγχάραξης, να έχουν μεγάλη διακριτική ικανότητα και αυξημένη ανοχή στις διεργασίες [17].

Ένα βασικό πρόβλημα κατά τη μετάβαση σε μικρότερα μήκη κύματος είναι ότι τα υλικά απορροφούν πολύ έντονα την ακτινοβολία και δεν εκτίθενται ομοιόμορφα. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με τα συστήματα χημικής

ενίσχυσης. Στα συστήματα χημικής ενίσχυσης υπάρχει μια φωτοχημική ουσία, ο φωτοπαραγωγός οξέος, που παράγει ισχυρό οξύ παρουσία υπεριώδους φωτός. Το ισχυρό οξύ, που παράγεται, εκκινεί ή καταλύει αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη θερμική κατεργασία μετά την έκθεση και αλλάζουν τη διαλυτότητα του φωτοευαίσθητου πολυμερικού υλικού. Ως φωτοπαραγωγοί οξέος χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα σουλφωνίου (τριαρυλοσουλφονίου) ή ιωδονίου, όμως έχουν αναπτυχθεί και μη ιοντικοί φωτοπαραγωγοί οξέος, π.χ. τριφθορο(N-υδροξυαφθαλιμίδιο) [18].

2.3 Αξιολόγηση των λιθογραφικών υλικών

Η αξιολόγηση των λιθογραφικών υλικών γίνεται με την κατασκευή καμπύλης αντίθεσης ή ευαισθησίας. Η καμπύλη αντίθεσης παρουσιάζει το κανονικοποιημένο πάχος του υμενίου συναρτήσει της δόσης έκθεσης, απεικονιζόμενη σε λογαριθμική κλίμακα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4: Καμπύλες αντίθεσης λιθογραφικών υλικών.

Από τις συγκεκριμένες καμπύλες μπορούν να υπολογιστούν με τους μαθηματικούς τύπους, που παρατίθενται, οι τιμές της κρίσιμης και χρήσιμης δόσης καθώς και η τιμή αντίθεσης.

$$\text{Θετικού τόνου: } \gamma = \tan \alpha = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta\chi}\right)}$$

$$\text{Αρνητικού τόνου: } \gamma = \tan \alpha = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta\chi}{\Delta_0}\right)}$$

Με την τιμή της αντίθεσης χαρακτηρίζεται η διακριτική ικανότητα των υλικών, δηλαδή κατά πόσο μπορούν να αποτυπώσουν μικρές διαστάσεις χωρίς παραμόρφωση. Ένα ιδανικό λιθογραφικό υλικό πρέπει να έχει υψηλή τιμή αντίθεσης ώστε να μειώνεται η επίδραση των φαινομένων περίθλασης του φωτός και να αποτυπώνονται με ακρίβεια οι δομές [19].

2.4 Άλλες τεχνικές λιθογραφίας

2.4.1 Λιθογραφία στο ακραίο υπεριώδες (EUV)

Η λιθογραφία στο ακραίο υπεριώδες βασίστηκε σε έρευνες, που γίνονταν στην Ιαπωνία και στην Αμερική κατά τη δεκαετία του 1980, όπου χρησιμοποιούσαν για λιθογραφία «μαλακές ακτίνες-Χ» με μήκος κύματος εύρους 4 nm – 40 nm. Στην EUV λιθογραφία το μήκος κύματος της έκθεσης είναι 13.4 nm, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την αύξηση της διακριτικής ικανότητας και τη δημιουργία δομών με διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων. Ως πηγή έκθεσης χρησιμοποιείται κυρίως μία πηγή πλάσματος. Τα οπτικά μέρη της διάταξης είναι ανακλαστικά και κατασκευάζονται από πολυστρωματικά διηλεκτρικά υλικά, διότι στα 13.4 nm σχεδόν όλα τα υλικά απορροφούν και οι καλύτεροι καθρέπτες ανακλούν μόνο το 60-70% της ακτινοβολίας. Επίσης, νέα πολυμερικά υλικά με υψηλή ευαισθησία πρέπει να αναπτυχθούν για να εφαρμοστούν στην EUV λιθογραφία, καθώς η ακτίνα δράσης των φωτοηλεκτρονίων είναι < 5 nm [17], [20].



Εικόνα 1: Διάγραμμα διάταξης EUV.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 1, η EUV ακτινοβολία παράγεται από μία πηγή πλάσματος, συλλέγεται από το συλλέκτη. Μέσω των οπτικών μερών της διάταξης, η ανακλαστική μάσκα εκτίθεται ομοιογενώς στην ακραία υπεριώδη ακτινοβολία. Τελικά, το σχέδιο της μάσκας μεταφέρεται στο πυριτικό υπόστρωμα, μέσω ενός συστήματος προβολής.

2.4.2 Λιθογραφία κατά συστάδες συμπολυμερών (Block copolymer lithography)

Μία εναλλακτική τεχνική λιθογραφίας, που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, είναι η λιθογραφία των κατά συστάδες συμπολυμερών. Η πρώτη λιθογραφία με κατά συστάδες συμπολυμερή έγινε το 1997 από τους Mark et al., όπου χρησιμοποιήθηκε το πολυστυρένιο-b-πολυ(βουταδιένιο) (PS-b-PB), το οποίο διαχωριζόταν μικροφασικά σε σφαίρες πολυβουταδιενίου διεσπαρμένες σε μήτρα πολυστυρενίου. Έπειτα, με την εγχάραξη του πολυμερικού υμενίου μπορούσαν να δημιουργήσουν οπές ή τελείες σε υπόστρωμα νιτριδίου του πυριτίου (Si_3N_4). Αυτή η τεχνική εκμεταλλεύεται την ικανότητα αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών σε καλά καθορισμένες νανοδομές κάτω

από κατάλληλες συνθήκες. Συνήθως, χρησιμοποιείται συνεργατικά με άλλες μεθόδους λιθογραφίας, όπως η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων [21]. Δηλαδή, αποτυπώνονται οι δομές της μάσκας επάνω σε φωτοευαίσθητο πολυμερικό υμένιο μέσω της λιθογραφίας με δέσμη ηλεκτρονίων (top-down, από επάνω προς τα κάτω) και στη συνέχεια μέσω κατάλληλων διαδικασιών και συνθηκών το φωτοευαίσθητο πολυμερικό υλικό αυτο-οργανώνεται, δημιουργώντας νανοδομές (bottom-up, από κάτω προς τα πάνω). Οι αυτο-οργανωμένες δομές έχουν διαστάσεις από 10 – 100 nm. Η λιθογραφία των κατά συστάδες συμπολυμερών βρίσκει εφαρμογή στους φωτονικούς κρυστάλλους, σε μεμβράνες διαχωρισμού με νανοπόρους, ως πρότυπα μεταφοράς σχεδίου για κατασκευή μεταλλικών ή κεραμικών νανοτελειών και νανοσωλήνων [22-25].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

3.1 Γενικά για την αυτο-οργάνωση των κατά συστάδες συμπολυμερών

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή αποτελούνται από δύο ή περισσότερα πολυμερή ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό. Το πιο συνηθισμένο και περισσότερο μελετημένο σύστημα είναι αυτό των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στα συμπολυμερή κατά συστάδες στηρίχθηκε στο μακροφασικό διαχωρισμό μιγμάτων διαφορετικών ομοπολυμερών. Για δύο ομοπολυμερή A και B, η σχέση για την ελεύθερη ενέργεια G του συστήματος είναι η εξής:

$$\frac{G}{KT} = \frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B + \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B$$

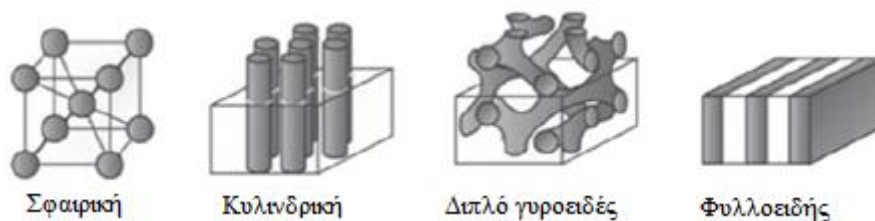
όπου, φ_A και φ_B είναι το κλάσμα όγκου του συστατικού A και B αντίστοιχα, N_A και N_B είναι ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων στην αλυσίδα του A και B αντίστοιχα και χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins.

Οι παράγοντες φ και N σχετίζονται με τη στοιχειομετρία του συμπολυμερούς και επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης ενώ ο παράγοντας χ αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των ομοπολυμερών A και B. Για την παράμετρο χ ισχύει:

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

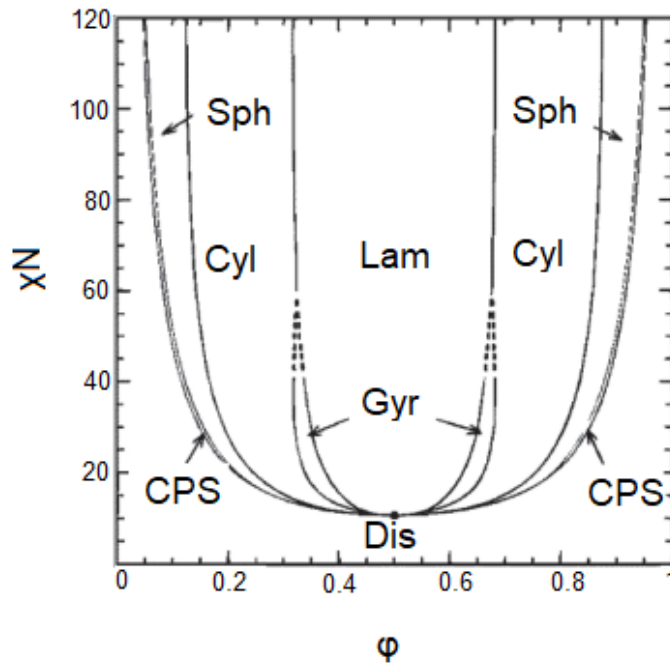
Είναι φανερό από την παραπάνω σχέση ότι το χ είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη θερμοκρασία, όπου α ($\alpha > 0$) και β είναι σταθερές, οι οποίες εξαρτώνται από τις τιμές φ και N . Από τη σχέση (1) προκύπτει ότι οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το N^{-1} , ενώ οι ενθαλπικές από το χ και επειδή $\chi \ll N$, ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από το γινόμενο $\chi \cdot N$ [26].

Οι μορφολογίες, που προκύπτουν από την αυτο-οργάνωση, καθορίζονται από τους εντροπικούς και ενθαλπικούς όρους που συνιστούν την εξίσωση της ολικής ελεύθερης ενέργειας και είναι: σφαιρική, κυλινδρική, φυλλοειδής, διπλού γυροειδούς.



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση των μορφολογιών, που προκύπτουν από την αυτο-οργάνωση [27].

Σύμφωνα με τη θεωρία του Μέσου Πεδίου (Mean-Field Theory), η συμπεριφορά των φάσεων υπαγορεύεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ , το βαθμό πολυμερισμού N και το κλάσμα όγκου ϕ , με το γινόμενο χN να καθορίζει το διαχωρισμό φάσεων. Συνεπώς, όταν το γινόμενο $\chi N > 10$, επικρατούν οι ενθαλπικοί όροι, οδηγούν το σύστημα σε μετάπτωση τάξης-αταξίας (Order to Disorder Transition), όπου οι ανόμοιες συστάδες διαχωρίζονται σε καλά οργανωμένες περιοδικές μικροδομές. Ακόμα, σημαντικό ρόλο παίζει το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς, όπου για μοριακά βάρη 20-100 kg mol⁻¹ η περιοδικότητα της μορφολογίας που αναπτύσσεται είναι 20-50 nm.



Σχήμα 5: Διάγραμμα φάσεων για κατά συστάδες συμπολυμερή.

Η αυτο-οργάνωση επιτυγχάνεται, όταν οι πολυμερικές αλυσίδες είναι μη-αναμίξιμες και ευκίνητες υπό συνθήκες θερμικής ανόπτωσης με θέρμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης των συστάδων. Επίσης, υπάρχει και η ανόπτωση σε ατμούς διαλύτη, όπου το πολυμερικό υμένιο τοποθετείται σε περιβάλλον κορεσμένο από ατμούς μη εκλεκτικού διαλύτη και διαχωρίζεται μικροφασικά σε θερμοκρασία δωματίου.

Όταν το κατά συστάδες συμπολυμερές βρίσκεται υπό τη μορφή υμενίου, η αυτο-οργάνωση επηρεάζεται και από τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – υποστρώματος και του πολυμερούς με την ελεύθερη επιφάνεια πάνω από αυτό [28, 29].

3.2 Ανόπτωση μέσω ατμών διαλύτη (solvent annealing)

Η ανόπτωση μέσω ατμών διαλύτη είναι μία τεχνική διαμόρφωσης και ελέγχου της μορφολογίας για διάφορα συστήματα κατά συστάδες συμπολυμερών. Βασίζεται στη διόγκωση του πολυμερικού υμενίου και στην αύξηση της

κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, που προκαλείται σε ένα λεπτό υμένιο κατά συστάδες συμπολυμερούς, όταν βρεθεί σε περιβάλλον κορεσμένο από ατμούς καλού διαλύτη. Επίσης, το T_g του διογκωμένου υμενίου του συμπολυμερούς παρουσία πλαστικοποιητή είναι ελαττωμένο, καθώς αύξηση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή προκαλεί μετάπτωση από τις περιοχές υψηλής ελαστικότητας στις περιοχές χαμηλών τιμών ελαστικότητας [30] και υπολογίζεται από τον παρακάτω μαθηματικό τύπο:

$$T_g = \frac{T_{gP} + (KT_{gS} - T_{gP})\phi_S}{1 + (K - 1)\phi_S}$$

όπου, T_{gP} είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς, T_{gS} είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πλαστικοποιητή/διαλύτη, ϕ_S είναι το κλάσμα όγκου του πλαστικοποιητή/διαλύτη και K είναι μία σταθερά με τιμές μεταξύ 1-3 και ορίζεται ως:

$$K \approx \frac{\alpha_{1S} - \alpha_{gS}}{\alpha_{1P} - \alpha_{gP}}$$

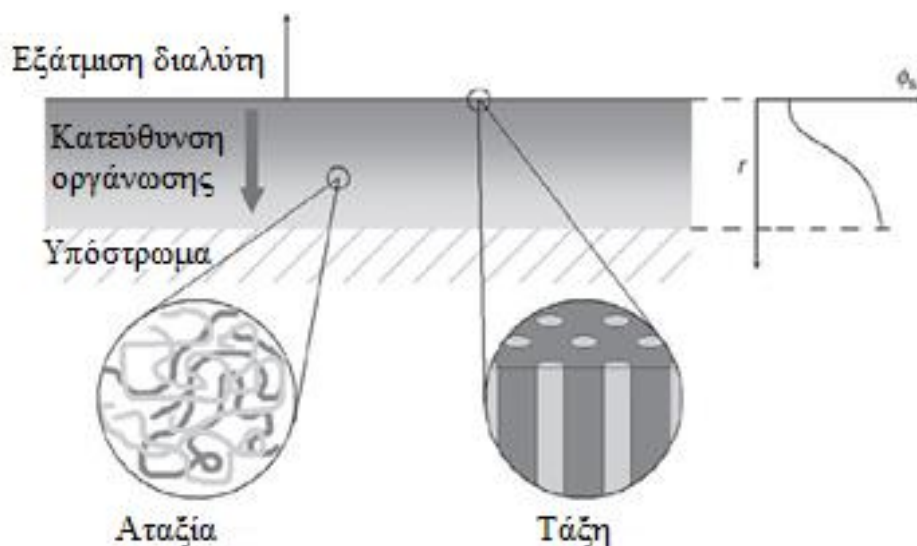
όπου, α_1 είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής για τη ρευστή κατάσταση ενώ α_g είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής για την υαλώδη κατάσταση.

Συνεπώς, παρουσία πλαστικοποιητή, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του διογκωμένου υμενίου του πολυμερούς υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\frac{T_{gP} - T_g}{T_{gP} - T_{gS}} = \frac{1 - \phi_P}{1 - \phi_P \left(1 - \frac{1}{K}\right)}$$

όπου, ϕ_P είναι το κλάσμα όγκου του πολυμερούς.

Στην περίπτωση των πολυμερικών υμενίων, η εξάτμιση του διαλύτη ξεκινάει επιφανειακά, προκαλώντας μια κλιμάκωση στη συγκέντρωση του διαλύτη κάθετα στο υμένιο. Καθώς συνεχίζεται η εξάτμιση, αναμένεται η επιφάνεια να οδηγηθεί σε κατάσταση τάξης και η οργάνωση να διαδοθεί από την επιφάνεια στο εσωτερικό του υμενίου [31].



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της εξάτμισης του διαλύτη σε λεπτό υμένιο κατά συστάδες συμπολυμερούς [32].

Μερικά παραδείγματα αναφέρουν το σχηματισμό παράλληλων κυλίνδρων σε διογκωμένο φιλμ PS-b-PB-b-PS ($\phi_{PS} = 0.26$) σε περιβάλλον κορεσμένο από ατμούς χλωροφορμίου (μη εκλεκτικός διαλύτης) [33, 34]. Ανόπτηση του PI-b-PLA σε χλωροφόρμιο οδήγησε σε σχηματισμό εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PLA σε μήτρα PI [35]. Το τρισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-P2VP-b-PtBMA αυτο-οργανώθηκε σε διάτρητες λαμέλλες μετά από ανόπτηση σε ατμούς χλωροφορμίου [36]. Η Bosworth et al. παρατήρησαν τη δημιουργία παράλληλων κυλίνδρων μετά από ανόπτηση του PαMS-b-PHS σε THF [37].

Επιπλέον, η ανάμιξη διαφόρων κατά συστάδες συμπολυμερών παρουσία εκλεκτικών ή μη εκλεκτικών διαλυτών μεταβάλλει τη συμπεριφορά των πολυμερών. Η θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση ενός διογκωμένου με

διαλύτη υμενίου κατά συστάδες συμπολυμερούς είναι διαφορετική από τη θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση ενός μη διογκωμένου υμενίου. Στην περίπτωση του solvent annealing, η διογκωμένη κατάσταση θα μπορούσε να διατηρηθεί κατά την εξάτμιση του διαλύτη. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, το σύστημα δεν είναι πια σε θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση. Όμως, καθώς το T_g των δύο συστάδων του συμπολυμερούς είναι υψηλότερο από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υμένιο (συνήθως, θερμοκρασία δωματίου), τότε υπάρχει μικρή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και η μορφολογία είναι κινητικά παρεμποδισμένη. Το T_g των λεπτών πολυμερικών υμενίων επηρεάζεται από τις ισχυρές ελκτικές ή απωστικές αλληλεπιδράσεις του εσωτερικού του υμενίου με το υπόστρωμα [38-41]. Υπάρχουν κάποιες αναφορές στη βιβλιογραφία, στις οποίες παρατηρείται κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων μετά το solvent annealing. Π.χ. οι Niu και Saraf περιγράφουν την επιφανειακή οργάνωση του PS-b-PI μετά το solvent annealing σε τολουόλιο και παρατηρούν ότι αυτή η οργάνωση υπάρχει για αρκετές μέρες μετά το solvent annealing [42]. Στη συγκεκριμένη αναφορά δεν αναλύεται η τιμή του T_g των δύο συστάδων, ούτε ποσοστό του 1,4-PI. Θεωρητικά, το T_g του PS, το οποίο έχει συντεθεί με ανιοντικό πολυμερισμό είναι ~ 100 °C [43] και το T_g του PI είναι αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή, αναλόγως τις συνθήκες της σύνθεσης, παρουσία υψηλού ποσοστού 1,4-PI το T_g είναι στους -68 °C [44]. Συνεπώς, η οργάνωση της επιφάνειας μπορεί να αποδοθεί στην κινητικότητα των συστάδων του PI στη θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, οι Zhang et al. [45] και Huang et al. [46] προσπάθησαν να «παγιδεύσουν» κινητικά διάφορες μορφολογίες μέσω ανόπτησης με ελεγχόμενη εξάτμιση διαλύτη. Διογκώνοντας το PS-b-PB-b-PS με κλάσμα όγκου του PS = 0.245 σε μη εκλεκτικό διαλύτη (τολουόλιο), ο χαμηλός ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη δημιουργεί τη μορφολογία, που αναμενόταν από τη θερμική ανόπτηση, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλύτη δημιουργούνται ανεστραμμένες κυλινδρικές και σφαιρικές μορφολογίες. Ακόμα, συγκρίνουν τη συμπεριφορά του τρισυσταδικού συμπολυμερούς με αυτή του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PB με το ίδιο κλάσμα όγκου PS και για τον ίδιο ελεγχόμενο ρυθμό εξάτμισης διαλύτη, το οποίο κατά την αυτο-οργάνωση

με θερμική ανόπτηση δημιουργεί κυλίνδρους PS. Για υψηλούς ρυθμούς εξάτμισης διαλύτη, το δισυσταδικό συμπολυμερές δημιουργεί τις ίδιες ανεστραμμένες σφαιρικές και κυλινδρικές μορφολογίες, οι οποίες είναι κινητικά παγιδευμένες από τη διογκωμένη κατάσταση. Κατά την απομάκρυνση του διαλύτη με χαμηλό ρυθμό από το υμένιο, οι μορφολογίες της επιφάνειας είναι παρόμοιες με εκείνες, που υπάρχουν στο εσωτερικό του υμενίου, παρόλο που οι μικτές μορφολογίες υποδηλώνουν ότι μια βαθμίδωση στην εξάτμιση του διαλύτη ελέγχει τη μορφολογία. Οι ανεστραμμένες μορφολογίες δε μπορούν να θεωρηθούν ως θερμοδυναμικά σταθερές καταστάσεις, όταν δημιουργούνται με διόγκωση από μη εκλεκτικό διαλύτη (παρά μόνο από εκλεκτικό διαλύτη), συνεπώς το φαινόμενο κλιμάκωσης της εξάτμισης του διαλύτη καθορίζει τις μη-θερμοδυναμικές καταστάσεις.

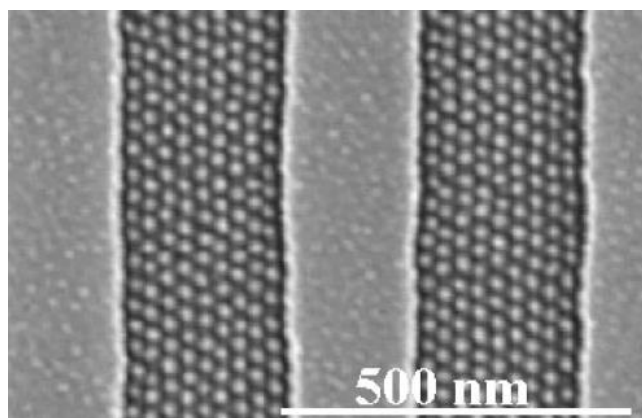
3.3 Μέθοδοι ελέγχου αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών

Ένα από τα μειονεκτήματα της αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών είναι ότι δε μπορεί η συγκεκριμένη τεχνική να δημιουργήσει μια μορφολογία σε μεγάλη επιφάνεια χωρίς ατέλειες. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι ελέγχου της αυτο-οργάνωσης. Στην περίπτωση των λεπτών πολυμερικών υμενίων, οι συστάδες του συμπολυμερούς εμφανίζουν προτίμηση προς το υπόστρωμα ή προς την ελεύθερη επιφάνεια πάνω από το υμένιο, αν είναι υδρόφοβες ή υδρόφιλες, αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται μορφολογίες παράλληλες προς το υπόστρωμα. Οι κάθετες μορφολογίες προς το υπόστρωμα, που χρησιμοποιούνται συνήθως, είναι η κυλινδρική και η φυλλοειδής. Για να δημιουργηθεί κάθετη μορφολογία, μία λύση αποτελεί η ουδετεροποίηση του υποστρώματος με ένα τυχαίο συμπολυμερές, αποτρέποντας την προτίμηση των συστάδων προς το υπόστρωμα. Άλλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για να κατευθύνουν τις αυτο-οργανωμένες δομές και να ελέγχουν το μέγεθός τους είναι οι: τοπογραφική επιταξία (graphoepitaxy) [47], χημική επιταξία (chemical epitaxy) [48], εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου [49], μαγνητικού πεδίου [50]. Αρκετά συχνά οι

παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με θερμική ανόπτηση ή ανόπτηση με ατμούς διαλύτη [31].

3.3.1 Τοπογραφική επιταξία (Graphoepitaxy)

Στη μέθοδο της τοπογραφικής επιταξίας, το κατά συστάδες συμπολυμερές αυτο-οργανώνεται σε πυριτικό υπόστρωμα, ακολουθώντας παράλληλα το μοτίβο των δομών, που προϋπάρχει στο υπόστρωμα και δημιουργήθηκε με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων ή οπτική λιθογραφία. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε από τον Smith et al. για να ελέγξει τον προσανατολισμό ανάπτυξης κρυστάλλων σε λεπτά υμένια με τοπογραφικά διαμορφωμένη επιφάνεια [51, 52]. Έπειτα, ο Cheng et al. [53] κατάφερε να κατευθύνει την αυτο-οργάνωση του συμπολυμερούς PS-b-PFS σε σφαιρικές μικροδομές εντός των καναλιών, που κατασκεύασε με λιθογραφία σε επιφάνεια διοξειδίου του πυριτίου. Τα κανάλια λειτούργησαν ως φυσικά εμπόδια, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.



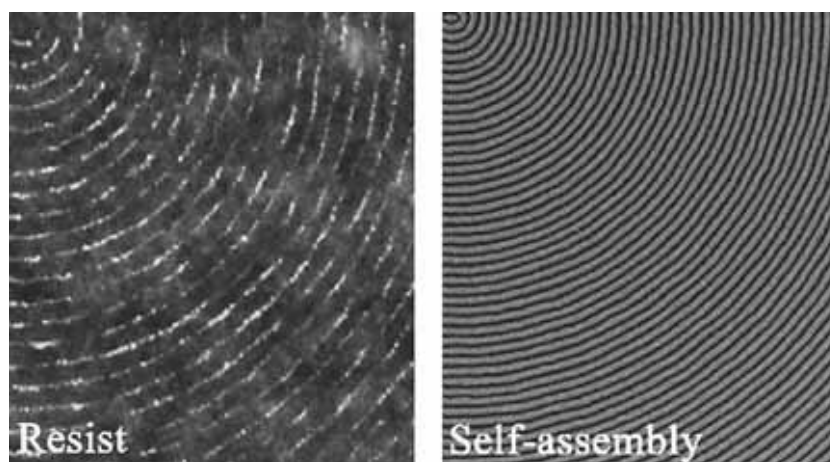
Εικόνα 4: Εικόνα SEM του υμενίου PS-b-PFS με την επίδραση τοπογραφικής επιταξίας [53].

Έχουν αναφερθεί εφαρμογές της τοπογραφικής επιταξίας στη νανολιθογραφία, δημιουργώντας πυκνές νανοδομές χρήσιμες στην κατασκευή φορητών συσκευών αποθήκευσης πληροφοριών. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου της

τοπογραφικής επιταξίας είναι ότι μειώνει αρκετά τις ατέλειες της αυτο-οργάνωσης, δημιουργεί διάφορες γεωμετρικές δομών και σε διάφορα μεγέθη με τη χρήση ενός κατά συστάδες συμπολυμερούς χωρίς μεταβολή του μοριακού βάρους ή του κλάσματος όγκου του [54].

3.3.2 Χημική επιταξία (Chemical epitaxy)

Με τη μέθοδο της χημικής επιταξίας, το κατά συστάδες συμπολυμερές αυτο-οργανώνεται σε χημικά τροποποιημένη επιφάνεια, ακολουθώντας τη δομή που προϋπάρχει στο υπόστρωμα, καθώς η τροποποιημένη επιφάνεια αλληλεπιδρά με κάποια συστάδα του συμπολυμερούς. Η χημική επιταξία προϋποθέτει την ανάλογη περιοδικότητα των δομών της τροποποιημένης επιφάνειας με αυτή του κατά συστάδες συμπολυμερούς, για αυτό το λόγο η σχηματοποίηση της επιφάνειας σε τόσο μικρή κλίμακα γίνεται συνήθως με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Το μειονέκτημα και αυτής της μεθόδου είναι η ύπαρξη ατελειών, οι οποίες όμως μειώνονται με την επίστρωση του κατά συστάδες συμπολυμερούς επάνω στη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια [55-57].



Εικόνα 5: Εικόνα AFM (αριστερά) με τη χημικά τροποποιημένη επιφάνεια και εικόνα SEM (δεξιά) του αυτο-οργανωμένου υμενίου PS-b-PMMA με την επίδραση χημικής επιταξίας [56].

Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για εφαρμογή της χημικής επιταξίας, χρησιμοποιώντας κυρίως το PS-b-PMMA συμπολυμερές. Ο Park et al. [58] μελέτησε το PS-b-PMMA συμπολυμερές, το οποίο αυτο-οργανώθηκε σε φυλλοειδή μορφολογία κάθετη προς το ουδετεροποιημένο υπόστρωμα. Ενώ ο Ruiz et al. [59] χρησιμοποίησε παράλληλους κυλίνδρους ως προς το υπόστρωμα για να κατευθύνει την αυτο-οργάνωση του PS-b-PMMA συμπολυμερούς σε κάθετη φυλλοειδή μορφολογία. Επίσης, το PS-b-PMMA συμπολυμερές έχει αυτο-οργανωθεί σε κάθετη κυλινδρική μορφολογία προς χημικά τροποποιημένο υπόστρωμα με μορφολογία εξαγωνικά [60] ή τετραγωνικά διευθετημένων [61] τελειών. Η μέθοδος της χημικής επιταξίας βρίσκει κυρίως εφαρμογή στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων λόγω της ποικιλίας γεωμετρικών σχημάτων, που μπορεί να αναπτύξει [62-64].

3.4 Συνδυασμός της αυτο-οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών με τεχνικές λιθογραφίας

Ο συνδυασμός της λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών και μέσω αυτο-οργάνωσης επιτρέπει την αυτο-οργάνωση των κατά συστάδες συμπολυμερών σε επιλεγμένες περιοχές του υμενίου, οι οποίες έχουν σχεδιαστεί με τεχνικές λιθογραφίας. Τα πολυμερικά υλικά πρέπει να έχουν κατάλληλες ιδιότητες ώστε να είναι λειτουργικά. Με αυτό το συνδυασμό, μπορούν να δημιουργηθούν δομές μεγέθους < 30 nm [65-67]. Ένα παράδειγμα του συνδυασμού είναι η χρήση του κατά συστάδες συμπολυμερούς PS-b-PMMA, όπου με την αυτο-οργάνωση κύλινδροι PMMA διευθετούνται κάθετα σε ουδετεροποιημένο υπόστρωμα. Έπειτα, χρησιμοποιώντας τη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, αναπτύσσονται σταυροδεσμοί στις συστάδες του PS, ενώ ταυτόχρονα οι συστάδες του PMMA διασπώνται και δημιουργούνται πόροι στις εκτεθειμένες περιοχές μετά την εμφάνιση με οξικό οξύ. Στους πόρους, που δημιουργήθηκαν, τοποθετήθηκαν νανοκαλώδια κοβαλτίου [68].

Επίσης, οι Ober et al. έχουν σχεδιάσει αρκετά υλικά, που να μπορούν να συνδυάζουν τεχνικές λιθογραφίας και αυτο-οργάνωσης [69, 70]. Ένα από αυτά τα υλικά είναι το πολυ(α-μεθυλο στυρένιο)-b-πολυ(4-υδροξυ στυρένιο) PaMS-

b-PHOST, το οποίο αυτο-οργανώνεται σε κυλινδρική μορφολογία PaMS σε μήτρα PHOST. Το PHOST ανήκει στα χημικώς ενισχυόμενα λιθογραφικά υλικά για έκθεση σε UV ακτινοβολία 248 nm. Συνεπώς, με επιλεκτική απομάκρυνση της συστάδας του PaMS αναπτύσσονται πόροι στη μήτρα του διασυνδεδεμένου με σταυροδεσμούς PHOST. Με περαιτέρω ανόπτηση σε ατμούς τετραϋδροφουρανίου (THF), το PaMS-b-PHOST αυτο-οργανώθηκε σε παράλληλη προς το υπόστρωμα κυλινδρική μορφολογία, ενώ με ανόπτηση σε ατμούς ακετόνης αυτο-οργανώθηκε σε σφαιρική μορφολογία [37]. Η μορφολογία μετατρέπεται από σφαιρική σε κυλινδρική και αντιστρόφως με διαδοχικές ανοπτήσεις στους δύο διαλύτες. Όταν συνδυαστεί με τη δημιουργία σταυροδεσμών μέσω λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων, οι σφαιρικές δομές με διάμετρο μικρότερη των 100 nm σχηματίζονται εντός των κυλίνδρων, που δημιουργήθηκαν με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων [71].

Η σχηματοποίηση επιφανειών με συνδυασμό των τεχνικών λιθογραφίας μπορεί να επεκταθεί και σε άλλα κατά συστάδες πολυμερικά συστήματα, όπου η μία συστάδα να περιέχει υδροξυλομάδες. Οι προϋποθέσεις για τη δημιουργία σταυροδεσμών σε αρνητικού τόνου λιθογραφικά υλικά είναι η ύπαρξη: α) φωτοπαραγωγού οξέος, β) διασταυρωτή και γ) πολυμερούς με λειτουργική ομάδα ικανή να προσδεθεί στο διασταυρωτή, συνήθως η λειτουργική ομάδα είναι η υδροξυλομάδα [65]. Στις εμπορικές ρητίνες, οι σταυροδεσμοί γίνονται μέσω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης, όπως στην περίπτωση του PaMS-b-PHOST, όπου ο διασταυρωτής (tetramethoxymethyl glycoluril) αναμιγνύεται με το συμπολυμερές. Εναλλακτικά, στο συμπολυμερές PMMA-b-PHEMA, το PHEMA μπορεί να λειτουργήσει και ως αρνητικού τόνου λιθογραφικό υλικό, αν αναμιχθεί με το διασταυρωτή (tetramethoxymethyl glycoluril) και το φωτοπαραγωγό οξύ [72, 73], συνδυάζοντας τις λιθογραφίες μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών και μέσω αυτο-οργάνωσης [74].

Επιπλέον, οι La et al. μελέτησαν το κατά συστάδες συμπολυμερές PS-b-PtBA, το οποίο μέσω της έκθεσης σε UV ακτινοβολία, μετατρέπεται σε PS-b-PAA και είναι ευδιάλυτο σε υδατικό διάλυμα βάσης, λόγω της όξινα καταλυόμενης αποπροστασίας της συστάδας του PtBA [75]. Παρουσία φωτοπαραγωγού

οξέος, στα αυτο-οργανωμένα πολυμερικά υμένια PS-*b*-PtBA, η όξινα καταλυόμενη αποπροστασία λαμβάνει χώρα μόνο στις εκτεθειμένες περιοχές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

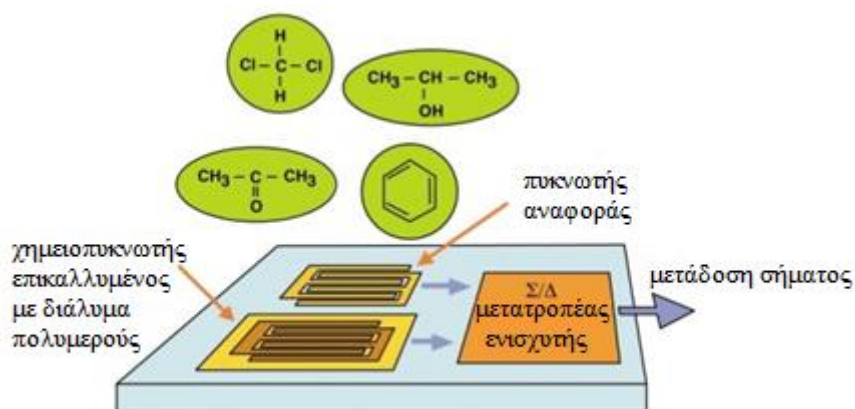
ΧΗΜΕΙΟΠΥΚΝΩΤΕΣ

4.1 Γενικά για τους χημικούς αισθητήρες

Ως αισθητήρας θεωρείται μία διάταξη, η οποία ανιχνεύει και μετατρέπει ένα φυσικό μέγεθος σε ηλεκτρικό σήμα. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων, υπάρχει ένα αισθητήριο υμένιο στη διάταξη, το οποίο αλληλεπιδρά με τις προς ανίχνευση ουσίες μέσω φυσικοχημικών φαινομένων και ένας μεταλλάκτης. Ο μεταλλάκτης ανιχνεύει τις μεταβολές στο αισθητήριο υμένιο και τις μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα.

Τα κύρια χαρακτηριστικά, που πρέπει να διαθέτει ένας αισθητήρας, είναι ευαισθησία και εκλεκτικότητα στις προς ανίχνευση ουσίες, επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, σταθερότητα και χαμηλό κόστος κατασκευής.

Βάσει της αρχής λειτουργίας τους, οι χημικοί αισθητήρες διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες: θερμικοί, οπτικοί, πιεζοηλεκτρικοί, ηλεκτροχημικοί και ηλεκτρικοί [76]. Οι ηλεκτρικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται κυρίως στην ανίχνευση πτητικών οργανικών ουσιών και διακρίνονται σε αισθητήρες χημειοαντίστασης και χημειοπυκνωτές. Ειδικά, οι χημειοπυκνωτές μετρούν τη μεταβολή στη χωρητικότητα του αισθητήριου υμενίου παρουσία ατμών πτητικών ουσιών [77, 78]. Δύο σημαντικά πλεονεκτήματα των ηλεκτρικών αισθητήρων είναι: η κατασκευή τους με συμβατικές μεθόδους τεχνολογίας της Μικροηλεκτρονικής - Μικρομηχανικής (CMOS), η οποία εξασφαλίζει μεγάλο όγκο παραγωγής με το χαμηλότερο κόστος και η πολύ χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, η οποία είναι απαραίτητη για εφαρμογές, που απαιτούν μεγάλη διάρκεια λειτουργίας [10-13].



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση ενός χημειοπυκνωτή [79].

4.2 Αρχή λειτουργίας των χημειοπυκνωτών

Ένας χημειοπυκνωτής αποτελείται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια (Pt, Al, Au) και συνήθως είναι υπό μορφή αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων (IDE), όπου τοποθετείται το διηλεκτρικό υλικό, που αλληλεπιδρά φυσικοχημικά με την προς ανίχνευση ουσία. Για δεδομένη τάση κυκλώματος, οι μεταβολές της συγκέντρωσης και της κινητικότητας του ηλεκτρικού φορτίου παρουσία κάποιου αναλύτη αλλάζουν την αγωγιμότητα ή τη χωρητικότητα της διάταξης. Ωστόσο, η μεταβολή της χωρητικότητας λόγω της ρόφησης αναλύτη επηρεάζεται από: την προσρόφηση αναλύτη στην επιφάνεια του αισθητήριου υμενίου (δημιουργώντας ένα νέο λεπτό στρώμα πάνω από αυτό), την απορρόφηση αναλύτη από το αισθητήριο υμένιο (μεταβάλλοντας τη διηλεκτρική σταθερά του πολυμερούς), και το πάχος (λόγω διόγκωσης) του αισθητήριου υμενίου [80-82]. Η καταγραφή της συγκεκριμένης μεταβολής γίνεται με μέτρηση της χωρητικότητας του αισθητήριου υμενίου. Κυρίως, χρησιμοποιούνται χημειοπυκνωτές με διαμόρφωση αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων λόγω της ευκολίας κατασκευής με συμβατικές μεθόδους Μικροηλεκτρονικής και των μικρών χρόνων αποκρίσεων εξαιτίας της άμεσης επαφής του αναλύτη με το αισθητήριο υμένιο [83].

Σημαντικό ρόλο παίζει το πάχος του αισθητήριου πολυμερικού υμενίου καθώς επιδρά στο μέγεθος της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς αλλά και στο χρόνο απόκρισης του αισθητήρα, διότι ο χρόνος διάχυσης των μορίων του

αναλύτη στο πολυμερικό υμένιο εξαρτάται από το πάχος του πολυμερικού υμενίου, καθώς όσο αυξάνεται το πάχος του πολυμερικού υμενίου, τόσο περισσότερο χρόνο χρειάζονται τα μόρια του αναλύτη για να διαχυθούν στο υμένιο [84]. Στους επίπεδους πυκνωτές, οι δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου αναπτύσσονται σε ίδια απόσταση εκατέρωθεν των ηλεκτροδίων. Όταν το πάχος του πολυμερικού υμενίου έχει τέτοιο μέγεθος και δεν καλύπτει επαρκώς τις δυναμικές γραμμές, με την προσρόφηση των μορίων αναλύτη το πολυμερικό υμένιο θα διογκωθεί και θα αυξηθεί η χωρητικότητα του χημειοπυκνωτή, διότι ο αέρας έχει διηλεκτρική σταθερά ίση με 1, άρα είναι πάντα θετική. Ενώ όταν το πάχος του πολυμερικού υμενίου είναι ιδανικό για να καλύψει πλήρως τις δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου, η επιπρόσθετη διογκωσή του δεν επιδρά στη μεταβολή της χωρητικότητας. Συνεπώς, στα παχύτερα υμένια η μεταβολή της χωρητικότητας οφείλεται αποκλειστικά στη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς λόγω ρόφησης των μορίων της ανιχνευόμενης ουσίας στο πολυμερικό υμένιο.

Διάφοροι χημειοπυκνωτές με πολυμερή ως αισθητήρια υμένια έχουν προταθεί και αξιολογηθεί είτε ως μεμονωμένοι αισθητήρες είτε σε συστοιχίες [81]. Τα πολυμερή μπορούν να συντεθούν κατ'επιλογή, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα μονομερή και επιτυγχάνοντας μακρομοριακές αρχιτεκτονικές και συστάσεις, οι οποίες προσδίδουν τις επιθυμητές χημικές και φυσικές ιδιότητες στο πολυμερικό υλικό. Επίσης, αρκετά διαδεδομένη είναι η χρήση αγώγιμων πολυμερών ως αισθητήρια υμένια, διότι συνήθως μεταβάλλουν γραμμικά τη χωρητικότητα του αισθητήρα, λόγω της φυσικής ρόφησης αέριων μορίων αναλύτη. Τα πολυμερικά υμένια εμφανίζουν επαναληψιμότητα και γρήγορη απόκριση. Όμως τα μειονεκτήματα της χρήσης των αγώγιμων πολυμερών είναι η ευαισθησία στην υγρασία, η περιορισμένη επιλεκτικότητα σε αναλύτες και η πιθανή οξειδωσή τους δημιουργεί ολίσθηση σήματος του αισθητήρα [85].

4.3 Απόκριση του χημειοπυκνωτή σε περίπλοκα χημικά συστήματα

Ένας λειτουργικός χημειοπυκνωτής πρέπει να μπορεί να αποκρίνεται σε πολύπλοκα χημικά συστήματα δύο ή περισσότερων αναλυτών υπό μορφή

αερίων και η απόκριση του χημειοπυκνωτή σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αναλύτη να είναι γραμμική [86]. Σε περίπλοκα χημικά συστήματα, υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυτών με το αισθητήριο πολυμερικό υμένιο αλλά και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυτών. Για αυτό το λόγο, υπάρχουν αποκλίσεις π.χ. δυαδικό μίγμα δεν αλληλεπιδρά με το χημειοπυκνωτή ενώ ξεχωριστά οι δύο αναλύτες είναι καλοί διαλύτες του πολυμερούς [87]. Πιο συγκεκριμένα, αυτή η απόκλιση μπορεί να οφείλεται σε δεσμούς υδρογόνου, που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων αναλυτών και του αισθητήριου υμενίου του χημειοπυκνωτή, όπου τα περισσότερα πολικά μόρια αναπτύσσουν ευκολότερα δεσμούς υδρογόνου με τα υδρόφιλα μόρια συγκριτικά με τα λιγότερα πολικά μόρια. Με δεδομένη τη γραμμική απόκριση του αισθητήρα σε κάθε αναλύτη και ότι δεν υφίστανται περίπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων αναλυτών και αισθητήριου υμενίου, μπορούν να ερμηνευτούν οι αποκλίσεις, που προαναφέρθηκαν. Όταν οι διηλεκτρικές σταθερές των αναλυτών είναι μεγαλύτερες ή μικρότερες της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερούς, τότε ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας των αποκρίσεων με θετική μεταβολή όταν οι διηλεκτρικές σταθερές των αναλυτών είναι μεγαλύτερες από του πολυμερούς και αρνητική μεταβολή όταν είναι μικρότερες. Αντίθετα, όταν ένας αναλύτης έχει μικρότερη διηλεκτρική σταθερά από αυτή του πολυμερούς, η συνολική απόκριση του αισθητήρα είναι το άθροισμα της θετικής μεταβολής του αναλύτη με τη μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά και της αρνητικής μεταβολής του αναλύτη με τη μικρότερη διηλεκτρική σταθερά [86].

4.4 Εφαρμογές των χημειοπυκνωτών

Η ανίχνευση πτητικών οργανικών ουσιών αποτελεί επιτακτική ανάγκη στη βιομηχανία και στα εργαστήρια για ελεγχόμενες διεργασίες και διασφάλιση της ποιότητας του αέρα [13, 88-92]. Οι χημειοπυκνωτές μπορούν να ανιχνεύσουν ποσοτικά πτητικές ουσίες ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή είναι επιλεκτικοί και ευαίσθητοι [92-97]. Επιπλέον, επιδεικνύουν εξαιρετικές επιδόσεις στην ανίχνευση της υγρασίας [98, 99]. Κάποια πρόσθετα

πλεονεκτήματα των χημειοπυκνωτών είναι η σταθερότητα, η επαναληψιμότητα και η οικονομική αποδοτικότητά τους [86]. Επίσης, βρίσκουν εφαρμογή στον έλεγχο ποιότητας τροφίμων [100-102], στην ανίχνευση και καταμέτρηση ατμοσφαιρικών ρύπων [103], στα συστήματα ασφαλείας εσωτερικών χώρων (π.χ. ανιχνευτές καπνού) και στα «έξυπνα σπίτια» [104].

4.5 Μέθοδος αναγνώρισης προτύπων (Principle Component Analysis, PCA)

Η μέθοδος PCA είναι μία γραμμική μέθοδος συμπίεσης δεδομένων και συνίσταται από την επαναδιευθέτηση των συντεταγμένων ενός συνόλου δεδομένων σε άλλο καταλληλότερο σύστημα συντεταγμένων. Οι νέες συντεταγμένες προέρχονται από γραμμικό συνδυασμό των αρχικών μεταβλητών. Το πρώτο κύριο συστατικό (principal component) διατηρεί περισσότερες πληροφορίες σε σχέση με το δεύτερο κύριο συστατικό και δε συσχετίζονται μεταξύ τους. Η συνολική ποσότητα των κύριων συστατικών ισούται με την ποσότητα των αρχικών μεταβλητών με τις ίδιες στατιστικές πληροφορίες. Με τη μέθοδο PCA μειώνεται το σύνολο των μεταβλητών, ενώ τα κύρια συστατικά διατηρούν > 90% των στατιστικών δεδομένων από τα αρχικά δεδομένα.

Η μέθοδος PCA αποτελείται από τη λήψη των δεδομένων, την αφαίρεση του μέσου όρου, τον υπολογισμό του πίνακα συνδιακύμανσης, τον υπολογισμό των ιδιοδιανυσμάτων και των ιδιοτιμών του πίνακα συνδιακύμανσης, την επιλογή των στοιχείων που θα αποτελέσουν το χαρακτηριστικό διάνυσμα, τη συλλογή των νέων δεδομένων και την επαναφορά των αρχικών δεδομένων, ώστε να υπολογιστεί το σφάλμα συμπίεσης.

Κάποιες εφαρμογές αναγνώρισης προτύπων είναι η μετάφραση κειμένου, η αναγνώριση εικόνων ή προσώπων, τα στατιστικά μοντέλα προβλέψεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

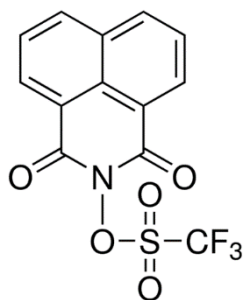
5.1 Διαλύτες και χημικά αντιδραστήρια

1. Τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran, THF) anhydrous > 99,9% της εταιρείας Sigma-Aldrich.
2. Μεθανόλη (Methanol) anhydrous 99,8% της εταιρείας Sigma-Aldrich.
3. Αιθανόλη (Ethanol) absolute \geq 99,8% της εταιρείας Sigma-Aldrich.
4. Τολουόλιο (Toluene) anhydrous 99,8% της εταιρείας Sigma-Aldrich.
5. Οξικός αιθυλεστέρας (EtOAc) anhydrous 99.8% της Sigma-Aldrich.
6. Γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl Lactate) της εταιρείας Sigma-Aldrich.
7. Ισοπροπανόλη της εταιρείας Merck.
8. Ακετόνη της εταιρείας Merck.
9. Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) με συγκέντρωση 0,1 M της εταιρείας Sigma-Aldrich.
10. Εξάνιο (n-Hexane) 96% της εταιρείας Scharlau.
11. Βενζοϊκό οξύ (Benzoic Acid) της εταιρείας Sigma-Aldrich.
12. Υδατικό διάλυμα 40% κ.β. υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου (tetrabutylammonium hydroxide 40% wt., TBAOH)
13. Διαιθυλαιθέρας (Diethyl ether) της εταιρείας Sigma-Aldrich.
14. 1-μεθοξυ-2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ) προπένιο (MTS) της εταιρείας Alfa aesar.
15. Μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρας (DMAEMA) της εταιρείας Sigma-Aldrich.
16. Μεθακρυλικός 2-τετραϋδροπυρανολεστέρας (THPMA) παρασκευάζεται στο εργαστήριο.
17. Μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας (HEMA) της εταιρείας Sigma-Aldrich.

18. 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο της εταιρείας Sigma-Aldrich.
19. Υδρίδιο του ασβεστίου (calcium hydride, CaH₂) 93% της εταιρείας Acros Organics.
20. 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλ-υδραζίδιο (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) της εταιρείας Sigma-Aldrich.
21. Ιωδομεθάνιο (methyl iodide) της εταιρείας Sigma-Aldrich.
22. Πολυ(μεθακρυλικός n-βουτυλεστέρας) (PBuMA) της εταιρείας Sigma-Aldrich.

5.2 Φωτοπαραγωγός οξέος

Για τη χημική ενίσχυση των πολυμερών και την παραγωγή οξέος μετά την έκθεση χρησιμοποιήθηκε ο μη-ιοντικός φωτοπαραγωγός οξέος τριφθορο(N-υδροξυναφθαλιμίδιο) (N-hydroxynaphthalimide triflate, electronic grade $\geq 99\%$) της εταιρείας Sigma-Aldrich. Επιλέχθηκε ο μη-ιοντικός φωτοπαραγωγός οξέος ώστε να προτιμήσει τη συστάδα του PTHPMA και να επιτευχθεί η όξινη υδρόλυση του εστέρα του PTHPMA.



Σχήμα 6: Χημική δομή του φωτοπαραγωγού οξέος.

5.3 Υποστρώματα

Τα υπό μελέτη πολυμερικά διαλύματα επιστρώθηκαν σε πυριτικά υποστρώματα για την πειραματική λιθογραφική διαδικασία και για φυσικοχημικές μετρήσεις. Χρησιμοποιήθηκαν 3” δίσκία πυριτίου της εταιρείας Montco με προσανατολισμό <100>.

5.4 Οργανολογία

5.4.1 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

Τα πολυμερικά υλικά, που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό Υδρογόνου (^1H NMR), χρησιμοποιώντας τη συσκευή Bruker 300 MHz και αραιά διαλύματα των πολυμερών με διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) της εταιρείας Sigma-Aldrich σε θερμοκρασία δωματίου. Για τα πολυμερή, όπου οι τριτοταγείς αμινομάδες του PDMAEMA έχουν υποστεί τεταρτοταγοποίηση, ο διαλύτης για τη λήψη φασμάτων NMR είναι η δευτεριωμένη μεθανόλη (MeOD) της εταιρείας Sigma-Aldrich.

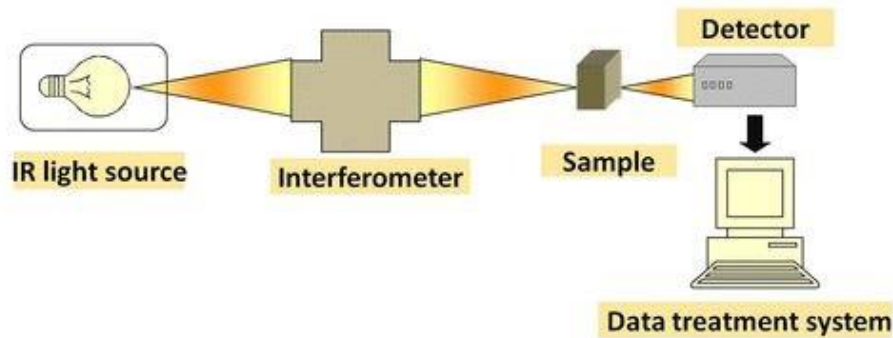
5.4.2 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Για τις συγκεκριμένες αναλύσεις υγρής χρωματογραφίας χρησιμοποιήθηκε αντλία Waters 610, ένα διαφορικό διαθλασίμετρο Waters 410 ως ανιχνευτής, τέσσερις στήλες τύπου μ -Styragel, με δικτυωμένο πολυστυρένιο ως πορώδες υλικό μεγέθους πόρων $10^2 - 10^6$ Å. Ο φέρον διαλύτης ήταν το THF παροχής 1 mL/min στους 40 °C.

5.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Για τα πειράματα με Φασματοσκοπία Υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε το Bruker Tensor 27 FT-IR Spectrometer, μονής δέσμης και με φασματική περιοχή σάρωσης $4000 - 400$ cm^{-1} .

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη λήψη φάσματος ενός καθαρού δισκίου πυριτίου, έπειτα το όργανο μηδενίζεται και λαμβάνονται τα φάσματα των επιστρωμένων πολυμερικών υλικών σε πυριτικά υποστρώματα. Το κάθε δείγμα σαρώνεται για 64 φορές.

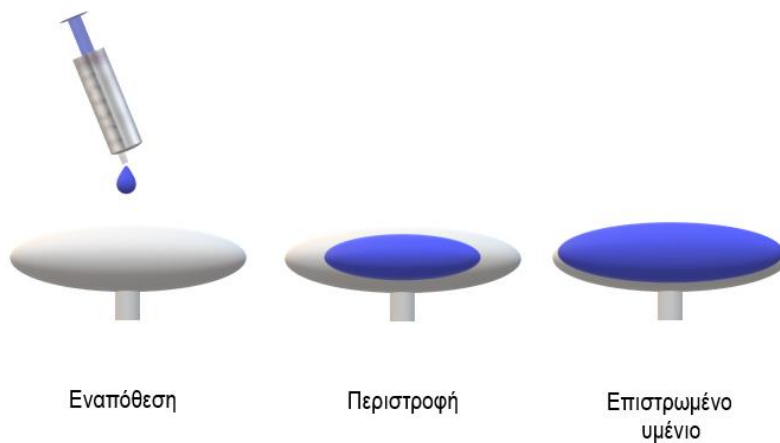


Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση του φασματοφωτόμετρου IR [105].

5.4.4 Μηχανικός περιστροφικός επιστρωτής (spin coater)

Για την επίστρωση των πολυμερικών διαλυμάτων επάνω σε πυριτικά υποστρώματα και τη δημιουργία υμενίου με επιθυμητό πάχος χρησιμοποιείται ο περιστροφικός επιστρωτής. Αποτελείται από μια αυτοπεριστρεφόμενη κεφαλή συνδεδεμένη με μηχανική αντλία κενού και ηλεκτρικό κινητήρα ειδικού περιστροφέα.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την αρχική ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής της κεφαλής και το χρόνο περιστροφής. Αυτές οι παράμετροι καθώς και η συγκέντρωση του διαλύματος καθορίζουν το πάχος, που θα έχει το επιστρωμένο υμένιο. Στη συνέχεια, τοποθετείται το πυριτικό υπόστρωμα στην κεφαλή και εφαρμόζεται κενό ώστε να μη μετακινείται. Στάζεται στο κέντρο του υποστρώματος το διάλυμα του πολυμερούς, καλύπτοντας τα 2/3 αυτού. Η ύπαρξη φυσαλίδων και σκόνης επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του υμενίου. Ξεκινά η περιστροφή και τερματίζεται αυτόματα με το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου, οπότε και παύει η εφαρμογή κενού.

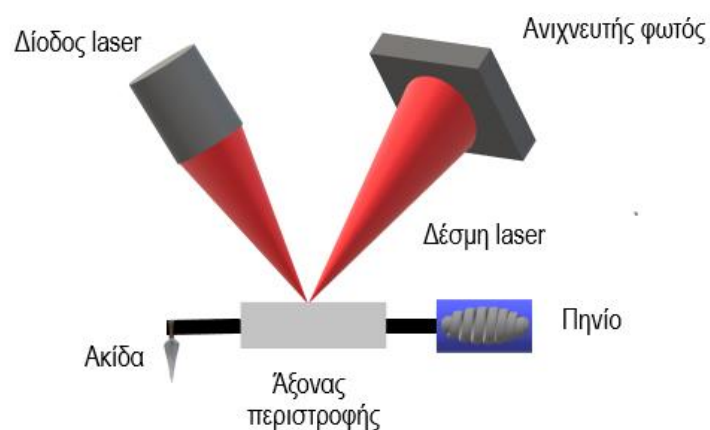


Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση της περιστροφικής εναπόθεσης.

5.4.5 Προφιλόμετρο ακίδας

Για τη μέτρηση του πάχους των πολυμερικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε το προφιλόμετρο XP-2 (Ambios Technology).

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη χαραγή του υμενίου. Έπειτα η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια κάθετα ως προς τη χαραγή. Όταν η ακίδα συναντά τη χαραγή, προκαλείται αλλαγή επαγωγικού χαρακτήρα στο σήμα, ανάλογη του ύψους της χαραγής. Αυτή η υψομετρική διαφορά αναλογεί στο πάχος του υμενίου.



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του προφιλόμετρου ακίδας.

5.4.6 Λυχνία εκκενώσεως Υδραργύρου – Ξένου (Oriol)

Για τις εκθέσεις των δειγμάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιείται η λυχνία εκκενώσεως Hg-Xe. Αποτελείται από τη λυχνία με το σύστημα καθρεπτών, το διάφραγμα, τον ανιχνευτή έντασης της ακτινοβολίας, το ρυθμιστή έντασης ακτινοβολίας και το τροφοδοτικό της λάμπας Hg. Η ισχύς της λυχνίας επιλέγεται να είναι στα 450 W.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά τη μέτρηση της έντασης της λυχνίας με την ειδική συσκευή ακτινομετρίας International Light 1700, διότι η συνεχόμενη λειτουργία της λυχνίας μειώνει την έντασή της και είναι αναγκαία η ακριβής γνώση της ενέργειας της ακτινοβολίας. Πολλαπλασιάζοντας τη μετρούμενη ένταση (mW/cm^2) με το χρόνο έκθεσης (s) προκύπτει η ενέργεια της ακτινοβολίας σε mJ/cm^2 για το μήκος κύματος, στο οποίο θα γίνει η έκθεση. Έπειτα, ρυθμίζεται ο χρόνος έκθεσης, τοποθετείται το υπόστρωμα, η μάσκα και ξεκινά η έκθεση.

5.4.7 Αντιδραστήρας εγχάραξης με πλάσμα αερίων

Στις τεχνικές της λιθογραφίας χρησιμοποιείται η εγχάραξη ώστε να μεταφερθούν οι δημιουργούμενες δομές από το φωτοευαίσθητο υλικό στο πυριτικό υπόστρωμα. Επίσης, μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός εγχάραξης των φωτοευαίσθητων υλικών, υπολογίζοντας το χρόνο που απαιτείται ώστε να απομακρυνθεί τελείως το φωτοευαίσθητο υλικό από το υπόστρωμα. Η διάταξη αποτελείται από τον προθάλαμο, όπου τοποθετούνται τα δείγματα και τον κύριο θάλαμο, όπου πραγματοποιείται η διεργασία της εγχάραξης και βρίσκεται συνεχώς υπό κενό. Ο αντιδραστήρας χρησιμοποιεί τον έντονο βομβαρδισμό ιόντων για να εγχάραξει με ανισοτροπία, ομοιομορφία και επιλεκτικότητα. Ο θάλαμος διεργασιών είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο. Το πλάσμα δημιουργείται εφαρμόζοντας μια τάση RF (13.56 MHz) στην κάθοδο. Η κάθοδος καλύπτεται από δίσκο χαλαζία, όπου τοποθετούνται τα δείγματα. Από την άνοδο τροφοδοτούνται τα αέρια των διεργασιών στο θάλαμο. Τα αέρια, που χρησιμοποιούνται στον εγχάρακτη είναι: SF_6 , CHF_3 , O_2 , N_2 , αναλόγως του προς εγχάραξη υποστρώματος.



Εικόνα 7: Αντιδραστήρας πλάσματος.

5.4.8 Οπτικό μικροσκόπιο Jenavert

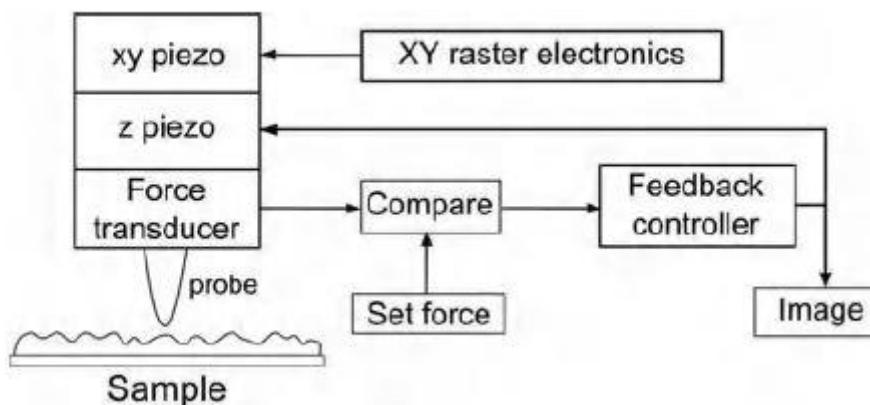
Με το οπτικό μικροσκόπιο μετρώνται δομές με διαστάσεις στην κλίμακα των μικρομέτρων. Το συγκεκριμένο οπτικό μικροσκόπιο έχει τρεις φακούς μεγέθυνσης 10x, 50x, 100x και διακριτική ικανότητα 5 μm . Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, με το οπτικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν οι δομές που δημιουργήθηκαν στο φωτοευαίσθητο πολυμερικό υλικό με την οπτική λιθογραφία.

5.4.9 Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Στο Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων, μια λεπτή ακίδα ακτίνας 10 – 100 nm προσαρμόζεται στο άκρο ενός βραχίονα. Η ακίδα φέρεται σε απόσταση 10 - 100 \AA περίπου πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, προκαλείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Ένας πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος, του οποίου το μέγεθος μεταβάλλεται όταν εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού, ελέγχει τη θέση της ακίδας, η οποία προχωρά αργά παράλληλα με την επιφάνεια σκανάροντάς την. Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων του δείγματος και της ακίδας καθορίζουν την απόκλιση του βραχίονα. Ο βραχίονας πλησιάζει ή απομακρύνεται από το δείγμα ανταποκρινόμενος στις ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις, που

εφαρμόζονται στην ακίδα. 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 ένα φωτοανιχνευτή. Οι κάθετες δυνάμεις εκτρέπουν το βραχίονα πάνω ή κάτω και οι πλάγιες δυνάμεις τον μετατοπίζουν δεξιά ή αριστερά. Το AFM απεικονίζει την επιφάνεια σε ατομικό επίπεδο και μετράει τις γωνίες κάμψης του βραχίονα, εξαιτίας των εφαρμοζόμενων δυνάμεων, οι οποίες για μικρές γωνίες είναι γραμμικά ανάλογες με τις αποκλίσεις της ακίδας.

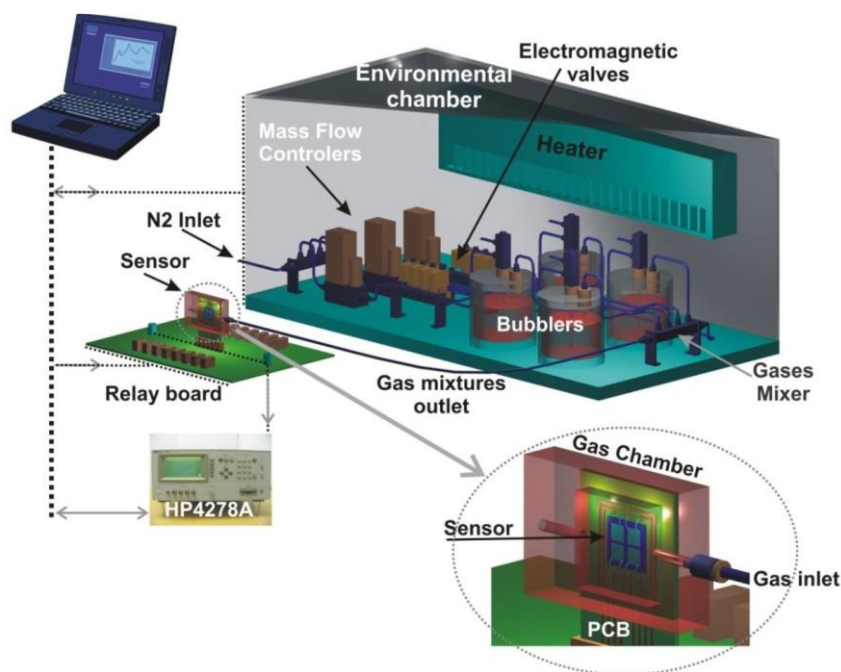
Το AFM διαθέτει τρεις τρόπους λειτουργίας: επαφής (contact), μη-επαφής (non-contact) και με παλμικές κινήσεις (tapping mode). Η λειτουργία με παλμικές κινήσεις είναι η πιο κατάλληλη για πολυμερικά υλικά διότι διαθέτει την υψηλότερη πλευρική ανάλυση και τις χαμηλότερες δυνάμεις μεταξύ ακίδας και επιφάνειας, χωρίς να προκαλεί ζημιά στο δείγμα. Το μόνο μειονέκτημα αυτής της λειτουργίας είναι η χαμηλή ταχύτητα σάρωσης. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις έγιναν στο μηχάνημα Bruker d'Innova AFM σε λειτουργία παλμικών κινήσεων.



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων [106].

5.4.10 Πειραματική διάταξη μετρήσεων συστοιχίας αισθητήρων χωρητικότητας

Η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από: το θάλαμο δημιουργίας ατμών επιθυμητών συγκεντρώσεων, το θάλαμο τοποθέτησης της συστοιχίας με όγκο $V = 10 \text{ mm}^3$, την ηλεκτρονική πλακέτα οκτώ καναλιών όπου τοποθετείται το δείγμα για ταυτόχρονη σάρωση και των οκτώ αισθητήρων και το μετρητή χωρητικότητας. Όλα τα δεδομένα των μετρήσεων καταγράφονται σε Η/Υ μέσω εφαρμογής, που έχει αναπτυχθεί σε περιβάλλον LabView. Οι τιμές χωρητικότητας, που μετρώνται, απεικονίζονται με τη μορφή γραφικών παραστάσεων ως προς χρόνο και γίνονται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας στους 21 °C.

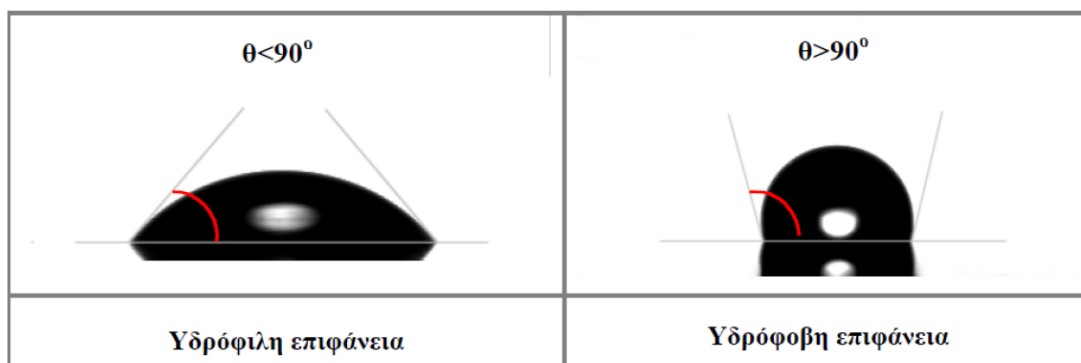


Εικόνα 8: Πειραματική διάταξη μετρήσεων χωρητικότητας [107].

5.4.11 Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνιών επαφής

Η γωνία επαφής (θ , contact angle) αποτελεί μέτρο υδροφιλικότητας ή υδροφοβικότητας επιφανειών και ορίζεται από τη γωνία, που σχηματίζεται μεταξύ της επιφάνειας και της σταγόνας. Όταν η τιμή της γωνίας επαφής είναι

μικρότερη από 90° , τότε η επιφάνεια θεωρείται υδρόφιλη. Ενώ όταν η τιμή της γωνίας επαφής είναι μεγαλύτερη των 90° , τότε η επιφάνεια θεωρείται υδρόφοβη.



Εικόνα 9: Γωνία επαφής σε υδρόφιλη επιφάνεια (αριστερά) και σε υδρόφοβη επιφάνεια (δεξιά).

Η πειραματική διάταξη για τη μέτρηση των γωνιών επαφής αποτελείται από μια βάση, όπου τοποθετείται το δείγμα, κάθετα πάνω από αυτό βρίσκεται μία σύριγγα, η οποία γεμίζεται με απιονισμένο νερό ή άλλο υγρό, αναλόγως τις πειραματικές συνθήκες, που απαιτούνται. Η σταγόνα έχει όγκο 5 μL . Επίσης, υπάρχει μία φωτογραφική κάμερα, η οποία φωτογραφίζει το σημείο επαφής της σταγόνας με το δείγμα. Οι φωτογραφίες συγκεντρώνονται, αναλύονται από το λογισμικό και υπολογίζεται η γωνία επαφής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ

Η σύνθεση των πολυμερών έγινε με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας. Ο συγκεκριμένος πολυμερισμός [108, 109] αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές μεθόδους σύνθεσης μεθακρυλικών συμπολυμερών με ελεγχόμενη δομή και μικρή κατανομή μοριακών βαρών [110-112]. Επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα πολυμερή ώστε να έχουν τις κατάλληλες ομάδες στις αλυσίδες τους και να είναι ιδανικά για διαδικασίες φωτολιθογραφίας και αυτο-οργάνωσης.

Το μονομερές DMAEMA είναι ασθενής βάση, διαλυτό σε ουδέτερο pH και όξινα διαλύματα λόγω της πρωτονίωσης της τριτοταγούς αμινομάδας και βιοσυμβατό [113]. Ωστόσο, πολλές συνθετικές πορείες έχουν ανακαλυφθεί για τη σύνθεση αμφίφιλων συμπολυμερών. Μία από αυτές χρησιμοποιεί το DMAEMA και τον τεταρτοταγή μεθακρυλικό βουτυλεστέρα [114] ή τον βενζυλικό μεθακρυλικό μεθυλεστέρα ως προστατευμένα μονομερή για να μειώσει τα υπολείμματα μεθακρυλικού οξέος. Όμως, σύμφωνα με την ανάλυση χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, αποδεικνύεται η δημιουργία διαμοριακών σταυροδεσμών μεταξύ των υπολειμμάτων του DMAEMA, καθιστώντας αυτή την προστατευτική ομάδα ακατάλληλη [115].

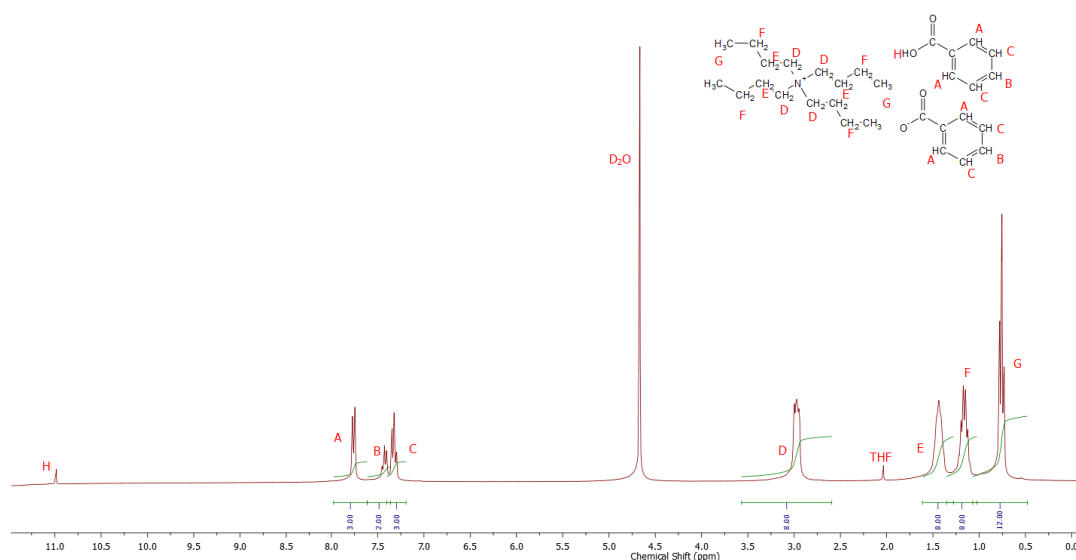
Το πολυμερές PTHPMA έχει χρησιμοποιηθεί ως λιθογραφικό υλικό για έκθεση στα 248 nm, αλλά και στα 157 nm όταν προστεθούν σε αυτό αδαμαντυλο-ομάδες [116]. Επίσης, χρησιμοποιείται σε βιολογικές εφαρμογές, όπου το PEO-b-PTHPMA ως αμφίφιλο κατά συστάδες συμπολυμερές, δημιουργεί μικύλλια, τα οποία διασπώνται με υπερήχους [117-119].

Στην παρούσα διατριβή, συντέθηκαν τρία κατά συστάδες συμπολυμερή (qPDMAEMA-b-PTHPMA) και ένα τυχαίο συμπολυμερές (qPDMAEMA-r-PTHPMA-r-PHEMA). Χαρακτηρίστηκαν μοριακά και φυσικοχημικά και αξιολογήθηκαν ως λιθογραφικά υλικά και ως προς την ικανότητά τους να αυτο-οργανώνονται. Ακόμα μελετήθηκε η εφαρμογή τους σε χημειοπυκνωτές.

6.1 Σύνθεση καταλύτη

Ως καταλύτης της αντίδρασης πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε το διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο (TBABB). Τα αντιδραστήρια για τη σύνθεση του καταλύτη ήταν: υδατικό διάλυμα 40% κ.β. υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου (TBAOH), βενζοϊκό οξύ, THF, διαιθυλαιθέρας [112].

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 0,02 mol (5,0015 g) TBAOH και 0,005 mol (0,629 g) βενζοϊκού οξέος, ακολούθησε ανάδευση μέχρι το μίγμα να γίνει ομοιογενές. Έπειτα το μίγμα μπήκε στη γραμμή κενού για τέσσερις μέρες, οπότε προέκυψε λευκό στερεό. Το λευκό στερεό διαλύθηκε σε 50 mL ζεστού THF (T = 46 °C), τοποθετήθηκε στο ρότορα για να εξατμιστούν 5 mL THF και στο τελικό διάλυμα προστέθηκε δεκαπλάσια ποσότητα διαιθυλαιθέρα για να καταβυθιστεί ο καταλύτης.



Σχήμα 11: Φάσμα ¹H NMR του καταλύτη TBABB.

Την ημέρα του πολυμερισμού, η ποσότητα του καταλύτη, που χρειαζόταν, τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο και μπήκε στη γραμμή κενού.

6.2 Καθαρισμός διαλύτη

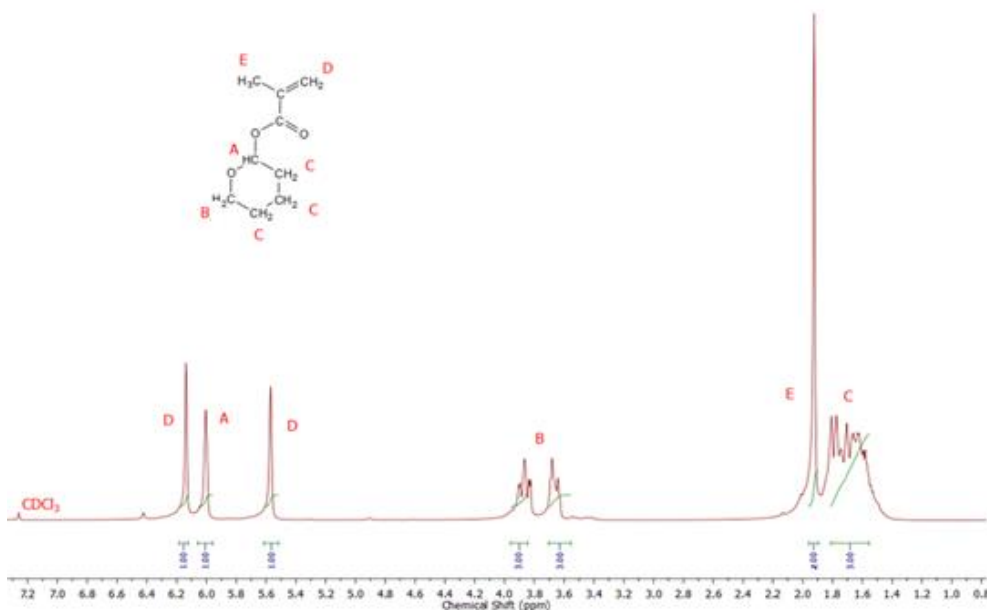
Ο διαλύτης του πολυμερισμού ήταν το THF. Έπρεπε να είναι πλήρως καθαρός, γι' αυτό αποστάχθηκε υπό ατμόσφαιρα αζώτου στους 67 °C για να απομακρυνθεί ο σταθεροποιητής και η υγρασία.

6.3 Καθαρισμός απαρχητή

10 mL του απαρχητή της αντίδρασης πολυμερισμού (MTS) τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη. Ακολούθησε απόσταξη υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για να απομακρυνθεί ποσότητα σταθεροποιητή και υγρασίας.

6.4 Καθαρισμός μονομερών

Το μονομερές THPMA παρασκευάστηκε στο εργαστήριο [120]. Γι' αυτό το λόγο χρειάστηκε να αποσταχθεί τρεις φορές. Πριν την τρίτη απόσταξη, σε σφαιρική φιάλη βρισκόταν ήδη διάλυμα THPMA, με CaH_2 και 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζίδιο. Σε μαγνητικό αναδευτήρα με ρυθμισμένη θερμοκρασία στους 120 °C, τοποθετήθηκε το υδατόλουτρο, μέσα σε αυτό βρισκόταν η σφαιρική φιάλη με το THPMA, προσαρμόστηκε η αποστακτική στήλη και στην άλλη άκρη της στήλης υπήρχε καθαρή σφαιρική φιάλη των 250 mL για να ληφθεί το απόσταγμα. Δείγμα από το απόσταγμα χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φάσματος NMR.



Σχήμα 12: Φάσμα ^1H NMR του μονομερούς THPMA.

Το μονομερές DMAEMA προμηθεύτηκε από τη Sigma-Aldrich. Αρχικά, 100 mL διαλύματος DMAEMA πέρασαν από κολώνα, όπου υπήρχε βαμβάκι και βασική alumina και συλλέχθηκε σε σφαιρική φιάλη, όπου προστέθηκε CaH_2 και 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλ-υδραζίδιο, και αφέθηκε υπό ανάδευση για τρεις ώρες. Έπειτα ακολούθησε απόσταξη. Σε μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετήθηκε ένα υδρόλουτρο στους 100 °C, μέσα στο υδρόλουτρο τοποθετήθηκε η σφαιρική φιάλη με το DMAEMA, προσαρμόστηκε η αποστακτική στήλη και στην άλλη άκρη της στήλης υπάρχει καθαρή σφαιρική φιάλη των 250 mL για να ληφθεί το απόσταγμα.

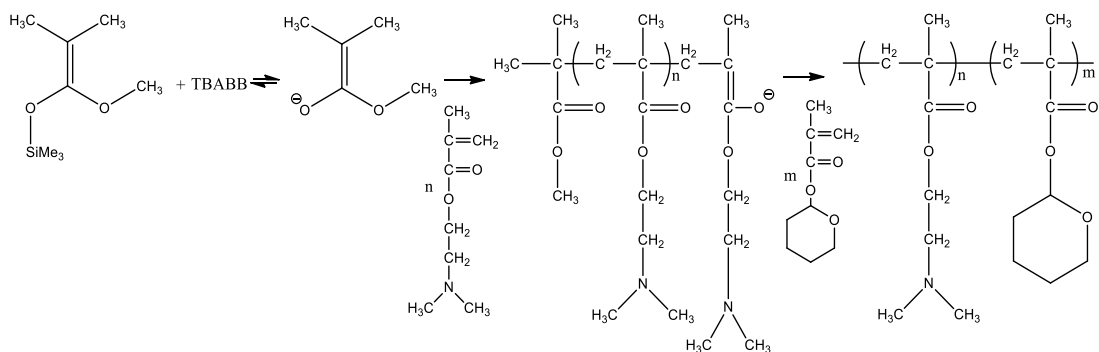
6.5 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών έγινε με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας. Αυτή η μέθοδος είναι μία καταλυόμενη προσθήκη τύπου Michael και περιλαμβάνει τη χρήση μιας πυριτικής ακετάλης κετένης, η οποία δρα ως απαρχητής και του μονομερούς. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης, η πυριτική ομάδα μεταφέρεται στο μονομερές, δημιουργώντας μια νέα ομάδα ακετάλης κετένης, η οποία αντιδρά με τη νέα ποσότητα μονομερούς,

οδηγώντας τελικά στην παραγωγή ζωντανού πολυμερούς. Ο βαθμός πολυμερισμού καθορίζεται από το λόγο της ποσότητας μονομερούς προς απαρχητή και είναι ανεξάρτητος της ποσότητας του καταλύτη, ο οποίος επηρεάζει την ταχύτητα του πολυμερισμού. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο. Πρόκειται για ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, το οποίο συμπλέκεται με το άτομο του πυριτίου, ενεργοποιώντας τον απαρχητή. Απαιτείται μικρή ποσότητα του πυρηνόφιλου καταλύτη 0.5 mol % ως προς τον απαρχητή, διότι αν χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερη αναλογία, ο πολυμερισμός παύει να είναι ζωντανός και τα συντεθειμένα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ευρείες κατανομές μοριακών βαρών. Οι συνθήκες του πολυμερισμού έπαιξαν σημαντικό ρόλο. Η υγρασία και άλλες ενώσεις με ενεργά υδρογόνα απομακρύνθηκαν από το μίγμα της αντίδρασης. Το οξυγόνο δεν παρεμπόδισε την αντίδραση. Η θερμοκρασία του πολυμερισμού βρισκόταν στην περιοχή 27 °C – 60 °C και προσαρμόστηκε θερμόμετρο στη διάταξη πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός ήταν ταχύς και ελεγχόταν από το ρυθμό προσθήκης του μονομερούς. Τα κατά συστάδες συμπολυμερή παρασκευάστηκαν με σταδιακή προσθήκη των μονομερών, όταν ο πολυμερισμός του προηγούμενου είχε ολοκληρωθεί [108, 109, 121].

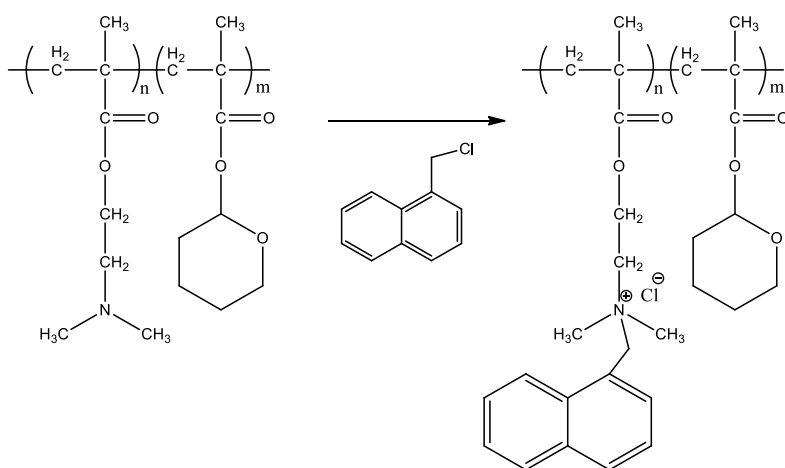
Όλα τα γυάλινα σκεύη, που χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις πολυμερισμού, τοποθετήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας σε φούρνο στους 160 °C και λίγο πριν τη χρήση κήκαν με φλόγα υπό κενό, για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Ως αντιδραστήρας για τον πολυμερισμό, χρησιμοποιήθηκε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL στο κεντρικό στόμιο της οποίας προσαρμόστηκε σύνδεση με γραμμή N₂-κενού. Επίσης, προσαρμόστηκε θερμόμετρο ώστε να καταγράφεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος πολυμερισμού.

Αρχικά, έγινε ο πολυμερισμός του DMAEMA, όπου παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος στους 60 °C. Αφού μειώθηκε η θερμοκρασία στους 27 °C, προστέθηκε το THPMA και αυξήθηκε ξανά η θερμοκρασία στους 50 °C. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η καταβύθιση του συμπολυμερούς έγινε με εξάνιο και προστέθηκε δεκαπλάσια ποσότητα εξανίου σε σχέση με την ποσότητα του THF, που είναι ο διαλύτης της αντίδρασης. Το προϊόν τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για δύο ώρες.



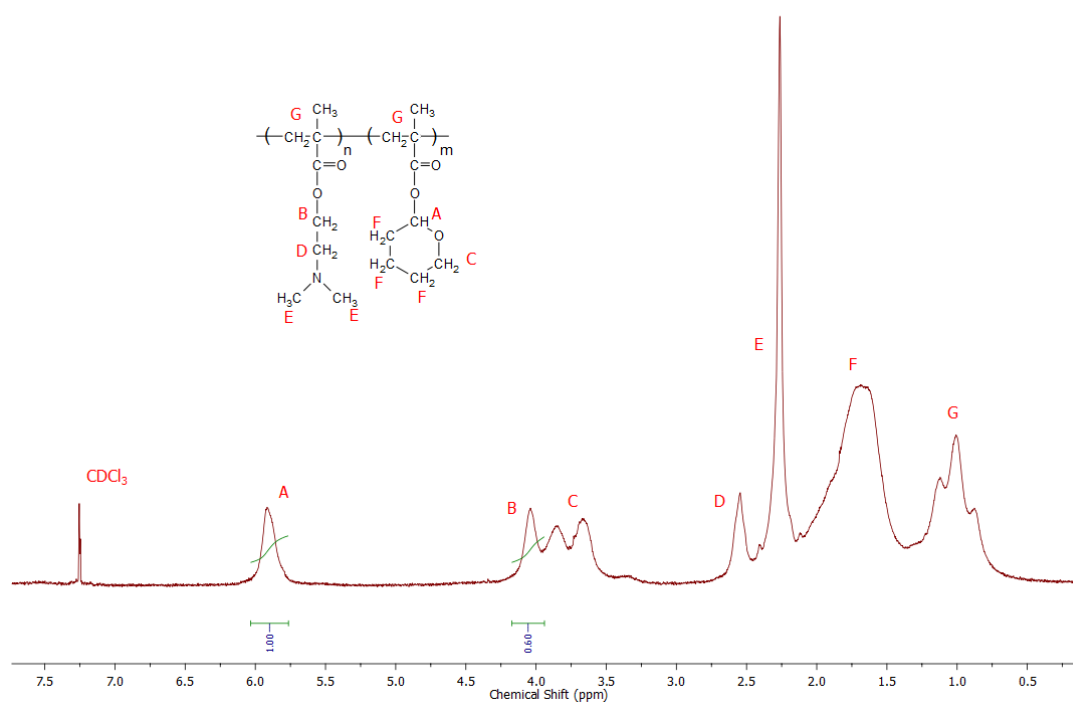
Σχήμα 13: Σύνθεση του συμπολυμερούς PDMAEMA-b-PTHPMA με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας.

Έπειτα, οι τριτοταγείς αμινομάδες της συστάδας του PDMAEMA μετατράπηκαν σε τεταρτοταγείς (quaternization) αντιδρώντας με 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο σε ποσοστό 100% κατά mole (θεωρητικά). Προτιμήθηκε η συγκεκριμένη ένωση ώστε η ογκώδης ομάδα του ναφθαλενίου να αυξήσει την αντίσταση στην εγχάραξη της συστάδας του PDMAEMA. Όλη η ποσότητα του συμπολυμερούς αναμίχθηκε με THF και 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο. Αφέθηκε υπό ανάδευση σε ελαιόλουτρο στους 65 °C για 24 ώρες. Το qPDMAEMA-b-PTHPMA διαλύθηκε σε μεθανόλη, διότι το THF είναι κακός διαλύτης πλέον. Η καταβύθιση έγινε με εξάνιο και ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο κενού για 2 ώρες.



Σχήμα 14: Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης των τριτοταγών αμινομάδων του PDMAEMA.

Επίσης, παρατίθενται τα φάσματα ^1H NMR των συμπολυμερών πριν και μετά την τεταρτοταγοποίηση, καθώς και τα χρωματογραφήματα GPC. Για τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, τα δείγματα πριν την τεταρτοταγοποίηση ελήφθησαν σε αραιό διάλυμα δευτεριωμένου χλωροφορμίου (CDCl_3), το οποίο δίνει κορυφή στα 7.26 ppm. Ενώ τα δείγματα μετά την τεταρτοταγοποίηση ελήφθησαν σε αραιό διάλυμα δευτεριωμένης μεθανόλης (χαρακτηριστική κορυφή στα 3.31 ppm), διότι είναι αδιάλυτα σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Στα φάσματα ^1H NMR των δειγμάτων φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές και η αντιστοιχία τους με τα διάφορα είδη πρωτονίων του συμπολυμερούς. Οι ολοκληρώσεις των κορυφών δείχνουν πως οι αναλογίες των πρωτονίων στο φάσμα είναι ίδιες με αυτές των πρωτονίων της πολυμερικής αλυσίδας.



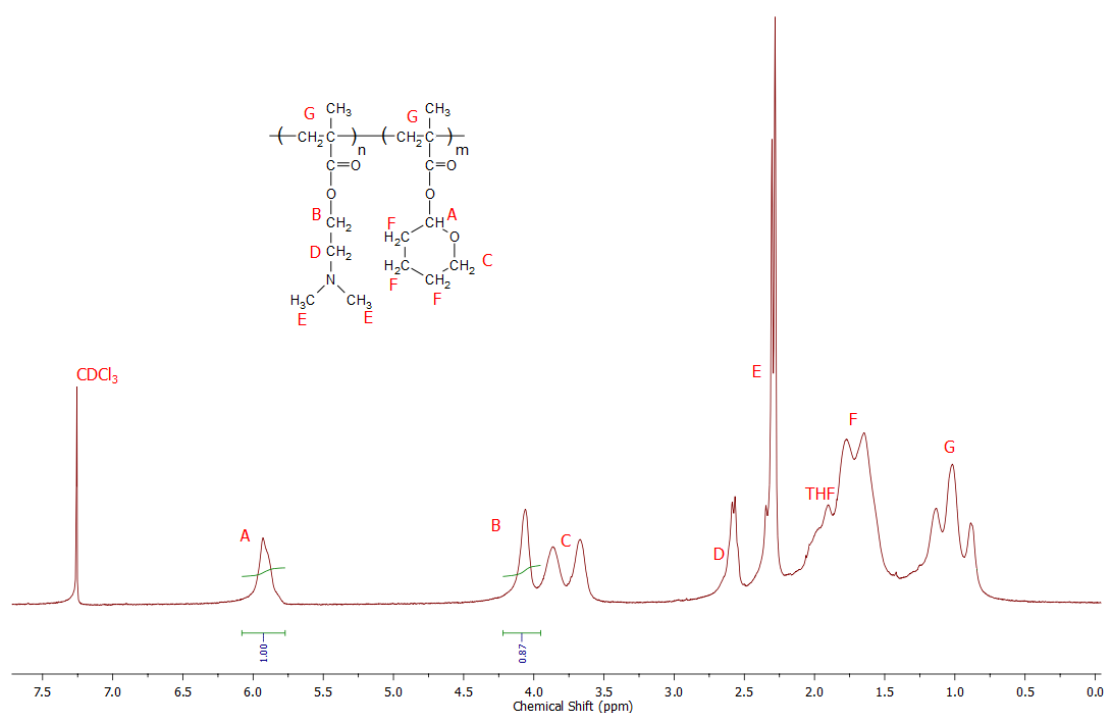
Σχήμα 15: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D πριν την τεταρτοταγοποίηση.

Από το φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D πριν την τεταρτοταγοποίηση εμφανίζονται οι κορυφές των ισοδύναμων υδρογόνων του

συμπολυμερούς. Από την αναλογία των ισοδύναμων υδρογόνων της συστάδας του PDMAEMA (2 υδρογόνα στα 4.08 ppm, B στο σχήμα 15) και του ισοδύναμου υδρογόνου του PTHPMA (1 υδρογόνο στα 5.95 ppm, A στο σχήμα 15) υπολογίζεται η σύσταση του συμπολυμερούς.

$$PDMAEMA = \frac{\frac{0.60}{2}}{\frac{0.60}{2} + \frac{1}{1}} = 0.23 \text{ ή } 23\%$$

$$PTHPMA = \frac{\frac{1}{1}}{\frac{0.60}{2} + \frac{1}{1}} = 0.77 \text{ ή } 77\%$$



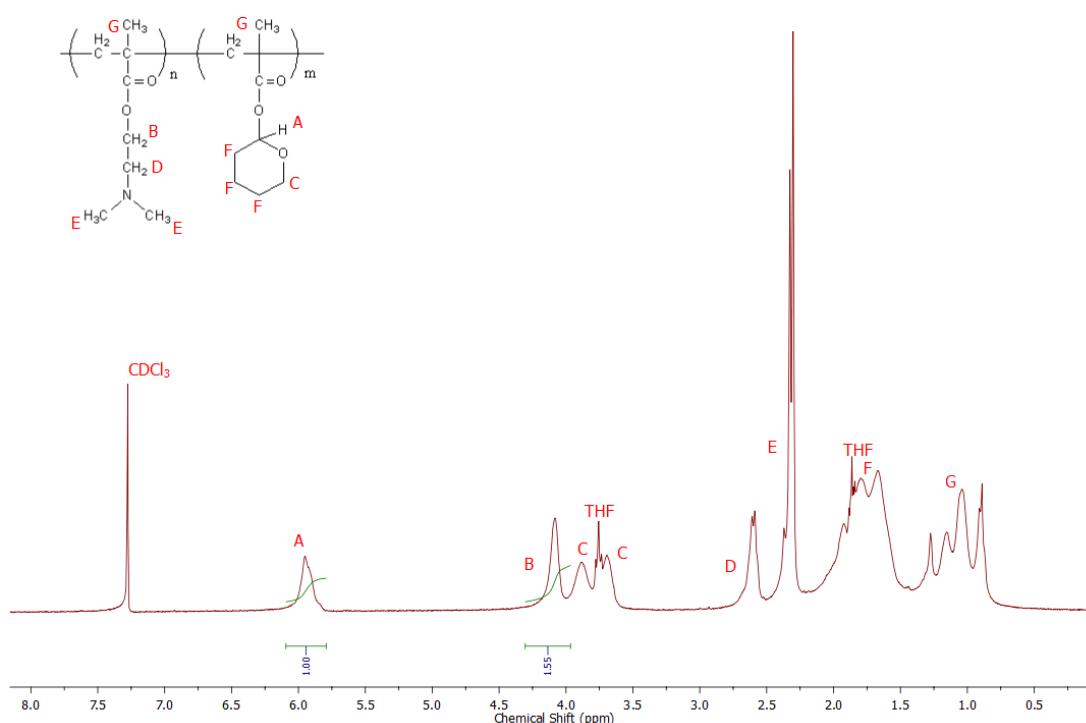
Σχήμα 16: Φάσμα ¹H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D πριν την τεταρτοταγοποίηση.

Από το παραπάνω φάσμα ¹H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D πριν την τεταρτοταγοποίηση εμφανίζονται οι κορυφές των ισοδύναμων υδρογόνων του συμπολυμερούς. Από την αναλογία των ισοδύναμων υδρογόνων της συστάδας του PDMAEMA (2 υδρογόνα στα 4.08 ppm, B στο

σχήμα 16) και του ισοδύναμου υδρογόνου του PTHPMA (1 υδρογόνο στα 5.95 ppm, A στο σχήμα 16) υπολογίζεται η σύσταση του συμπολυμερούς.

$$PDMAEMA = \frac{\frac{0.87}{2}}{\frac{0.87}{2} + \frac{1}{1}} = 0.30 \text{ ή } 30\%$$

$$PTHPMA = \frac{\frac{1}{1}}{\frac{0.87}{2} + \frac{1}{1}} = 0.70 \text{ ή } 70\%$$



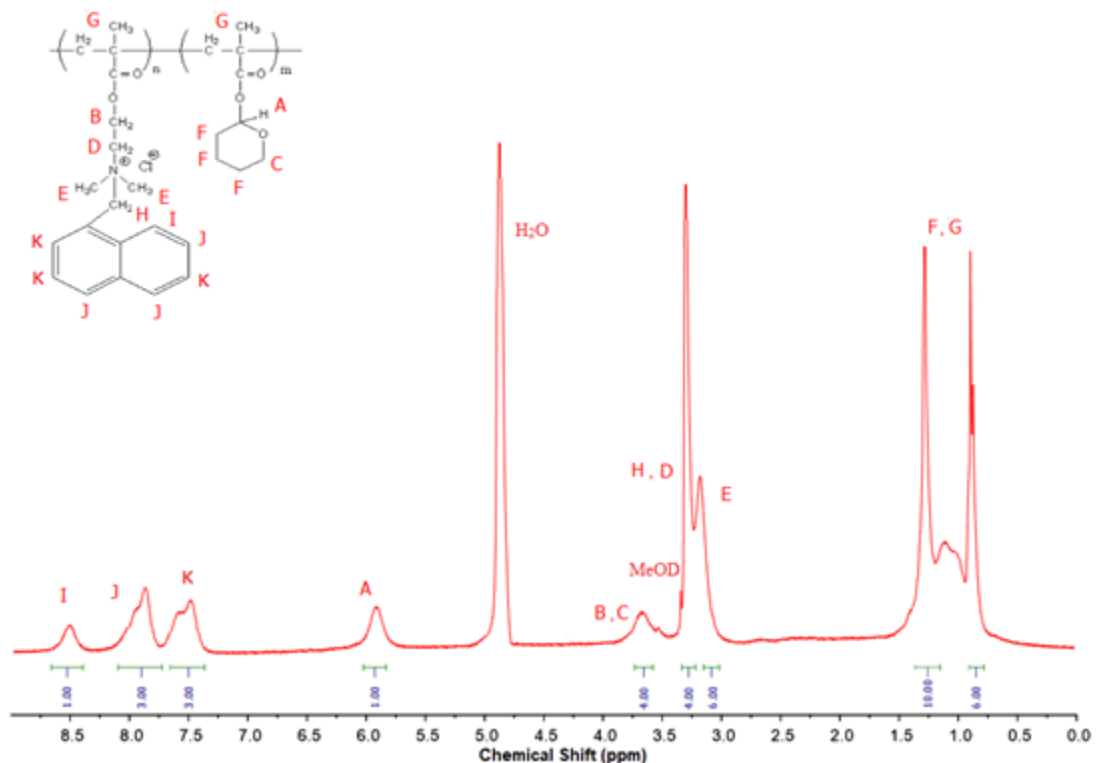
Σχήμα 17: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 50D πριν την τεταρτοταγοποίηση.

Από το σχήμα 17 και την αναλογία των ισοδύναμων υδρογόνων της συστάδας του PDMAEMA (2 υδρογόνα στα 4.08 ppm, B στο σχήμα 17) και του ισοδύναμου υδρογόνου του PTHPMA (1 υδρογόνο στα 5.95 ppm, A στο σχήμα 17) υπολογίζεται η σύσταση του συμπολυμερούς.

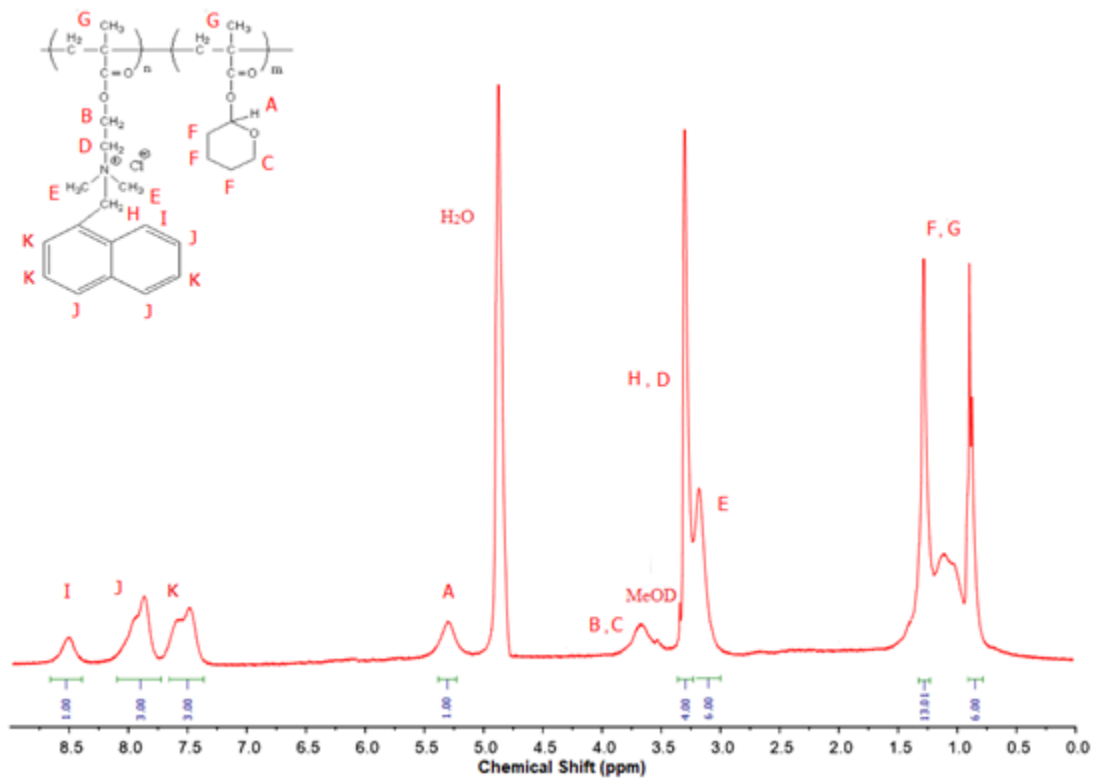
$$PDMAEMA = \frac{\frac{1.55}{2}}{\frac{1.55}{2} + \frac{1}{1}} = 0.44 \text{ ή } 44\%$$

$$PTHPMA = \frac{\frac{1}{1}}{\frac{1.55}{2} + \frac{1}{1}} = 0.56 \text{ ή } 56\%$$

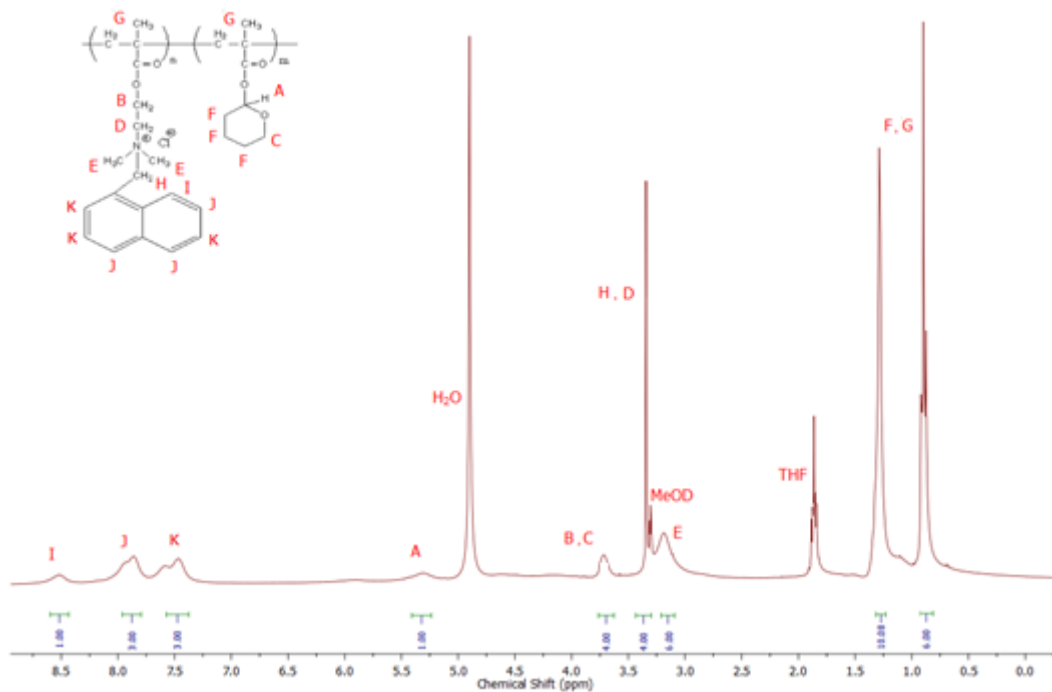
Όμως, μετά την τεταρτοταγοποίηση η σύσταση των συμπολυμερών μεταβάλλεται λόγω της προσθήκης της ογκώδους ομάδας του ναφθαλενίου στη συστάδα του PDMAEMA. Συνεπώς, οι τελικές συστάσεις % κατά βάρος των συμπολυμερών μετά την τεταρτοταγοποίηση, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από τα σχήματα 18, 19, 20 και τους παραπάνω τύπους, είναι για το 25D qPDMAEMA-b-PTHPMA (25%-75%), 32D qPDMAEMA-b-PTHPMA (32%-68%) και για το 50D qPDMAEMA-b-PTHPMA (50%-50%).



Σχήμα 18: Φάσμα ^1H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D μετά την τεταρτοταγοποίηση.

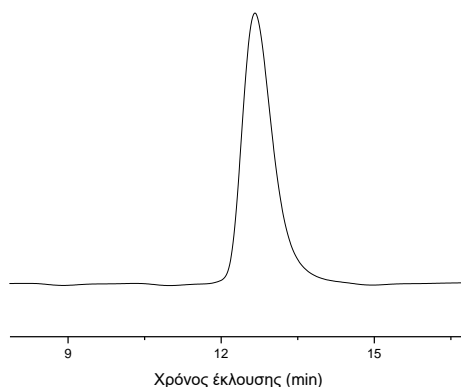


Σχήμα 19: Φάσμα ¹H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D μετά την τεταρτοταγοποίηση.

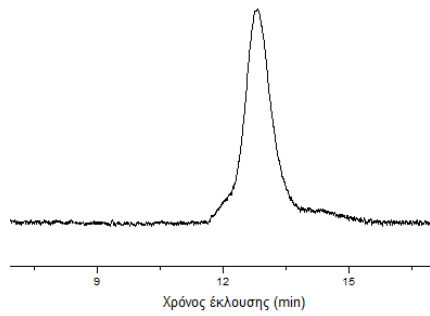


Σχήμα 20: Φάσμα ¹H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς 50D μετά την τεταρτοταγοποίηση.

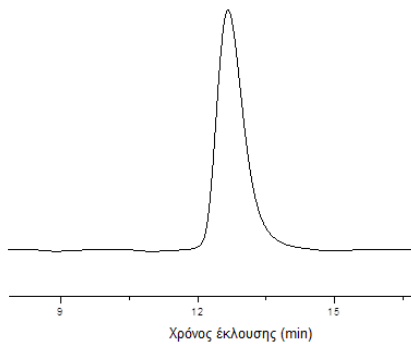
Όπως παρατηρείται στα σχήματα 18, 19 και 20, οι κορυφές στα 2.3 ppm και στα 2.6 ppm (E και D για τα σχήματα 15-17) παύουν να υπάρχουν μετά την τεταρτοταγοποίηση, συνεπώς το ποσοστό της τεταρτοταγοποίησης και για τα τρία συμπολυμερή είναι 100% [122]. Εμφανίζονται οι κορυφές των αρωματικών υδρογόνων του ναφθαλενίου στα 7.3 – 8.6 ppm (I, J, K για τα σχήματα 18-20). Επίσης, τα τεταρτοταγοποιημένα συμπολυμερή διαλύονται σε δευτεριωμένη μεθανόλη για τη λήψη των φασμάτων ^1H NMR, όπου η συστάδα του PTHPMA υδρολύεται, οι κορυφές του μετακινούνται στα 1.3 ppm (χαρακτηριστική κορυφή μακριών αλυσίδων αλκυλίων) και εμφανίζεται η κορυφή στα 4.87 ppm (χαρακτηριστική κορυφή του νερού). Ακόμα, σχηματίζονται νέες κορυφές στα 3.1 και 3.4 ppm (E, H, D για τα σχήματα 18-20) οι οποίες ανήκουν στα μεθύλια και τις μεθυλενομάδες, αντίστοιχα, της αμινομάδας και η κορυφή των μεθυλενομάδων του (-C(O)-O-CH₂) μετατοπίζεται από τα 4.1 ppm στα 5.3 ppm. Με τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών υπολογίζονται τα μέσα μοριακά βάρη κατά βάρος και κατ' αριθμό (Πίνακας 1, σελίδα 72). Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε το THF.



Σχήμα 21: Χρωματογράφημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς 25D.



Σχήμα 22: Χρωματογράφημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς 32D.



Σχήμα 23: Χρωματογράφημα του δισυσταδικού συμπολυμερούς 50D.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων του συμπολυμερούς qPDMAEMA-b-PTHPMA παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

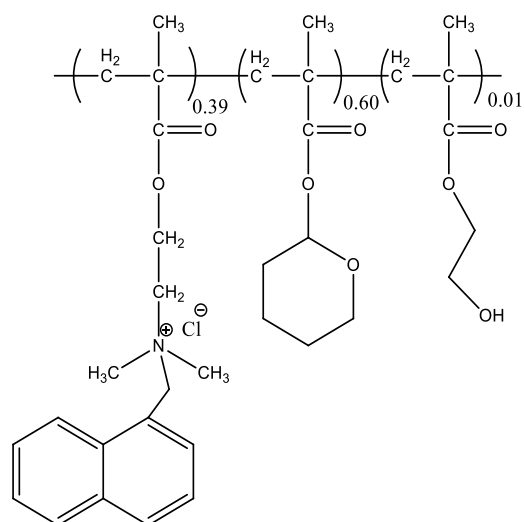
Πίνακας 1: Συνθήκες πολυμερισμών και χαρακτηριστικά συντεθειμένων πολυμερών

Πολυμερές	Διαλύτης	%PDMAEMA moles	%qPDMAEMA moles	M_n	M_w/M_n
25D	THF	23	25	36×10^3	1.09
32D	THF	30	32	20×10^3	1.09
50D	THF	44	50	46×10^3	1.08

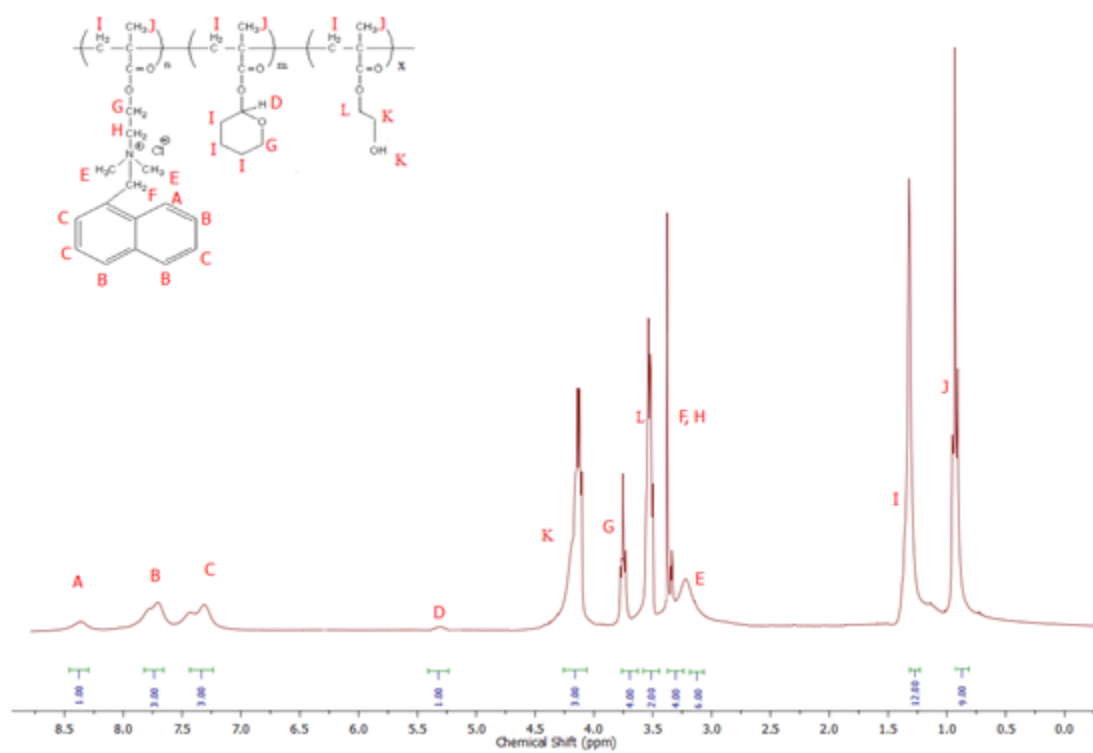
6.6 Σύνθεση primer (ουσία πρώτης επίχρισης)

Ως primer, χρησιμοποιήθηκε το τυχαίο συμπολυμερές qPDMAEMA-r-PHPMA-r-PHEMA. Η σύνθεση του primer έγινε με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας και παρόμοιο τρόπο, όπως περιγράφηκε παραπάνω η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών. Όλα τα γυάλινα σκεύη, που χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση πολυμερισμού, τοποθετήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας σε φούρνο στους 160 °C και λίγο πριν τη χρήση κάηκαν με φλόγα υπό κενό, για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Ως αντιδραστήρας για τον πολυμερισμό, χρησιμοποιήθηκε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL στο κεντρικό στόμιο της οποίας προσαρμόστηκε σύνδεση με γραμμή N₂-κενού. Επίσης, προσαρμόστηκε θερμομέτρο ώστε να καταγράφεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος πολυμερισμού. Προστέθηκε η ποσότητα του καταλύτη (TBABB), ο διαλύτης (THF), τα μονομερή DMAEMA, PHPMA, HEMA και τελευταίος προστέθηκε ο απαρχητής (MTS). Ακολουθήθηκε η συγκεκριμένη σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων λόγω της σύνθεσης τυχαίου συμπολυμερούς. Πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος από τους 27 °C στους 60 °C. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η καταβύθιση του τυχαίου συμπολυμερούς έγινε με εξάνιο και προστέθηκε δεκαπλάσια ποσότητα εξανίου σε σχέση με την ποσότητα του THF, που είναι ο διαλύτης της αντίδρασης. Το προϊόν τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για δύο ώρες. Έπειτα, οι τριτοταγείς αμινομάδες της συστάδας του PDMAEMA μετατράπηκαν σε τεταρτοταγείς αντιδρώντας με 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο σε ποσοστό 100% κατά moles. Όλη η ποσότητα του συμπολυμερούς αναμίχθηκε με THF και 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο. Αφέθηκε υπό ανάδευση σε ελαιόλουτρο στους 65 °C για 24 ώρες. Το qPDMAEMA-r-PHPMA-r-PHEMA διαλύθηκε σε μεθανόλη, διότι το THF είναι κακός διαλύτης πλέον. Η καταβύθιση έγινε με εξάνιο και ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο κενού για 2 ώρες.

Από την αναλογία των ισοδύναμων υδρογόνων της συστάδας του PDMAEMA (2 υδρογόνα στα 4.08 ppm) και του ισοδύναμου υδρογόνου του PHPMA (1 υδρογόνο στα 5.95 ppm) υπολογίζεται η σύσταση του συμπολυμερούς qPDMAEMA-r-PHPMA-r-PHEMA (39%-60%-1%), αντίστοιχα.



Σχήμα 24: Χημική δομή του primer.



Σχήμα 25: Φάσμα ^1H NMR του primer.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

7.1 Μεθοδολογία

Τα συμπολυμερή, που συντέθηκαν, πρέπει να διαθέτουν συγκεκριμένες ιδιότητες, ώστε να χρησιμοποιηθούν στην οπτική λιθογραφία. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αυτές οι ιδιότητες είναι: η δυνατότητα σχηματισμού ομοιόμορφου υμενίου κατά την επίστρωση με περιστροφική εναπόθεση, να εμφανίζουν αντίσταση στο μέσο εγχάραξης, να έχουν μεγάλη διακριτική ικανότητα, χαμηλή πλευρική τραχύτητα και αυξημένη ανοχή στις διεργασίες. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένα νέο πολυμερικό υλικό, το qPDMAEMA-b-PTHMPMA. Πρόκειται για ένα αμφίφιλο κατά συστάδες συμπολυμερές, το οποίο με την παρουσία φωτοπαραγωγού οξέος και θέρμανσης, μετατράπηκε σε υδρόφιλο συμπολυμερές κατά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία 254 nm, διότι σε αυτό το μήκος κύματος απορροφά η εστερομάδα της συστάδας του PTHMPMA και από την όξινη υδρόλυσή της παράγεται το υδρόφιλο πολυ(μεθακρυλικό οξύ) (PMAA), παρουσία φωτοευαισθητοποιητή. Οι τριτοταγείς αμινομάδες του PDMAEMA έχουν μετατραπεί σε τεταρτοταγείς με την προσθήκη αρωματικών ομάδων ναφθαλενίου, προσδίδοντας αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαλυτότητας. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι κρίσιμη διότι επηρεάζει την ποιότητα του επιστρωμένου υμενίου αλλά και τη θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιούνται οι θερμικές διεργασίες. Τα συμπολυμερή ήταν διαλυτά σε γαλακτικό αιθυλεστέρα, ο οποίος ενδείκνυται στην οπτική λιθογραφία. Έπειτα, τα πολυμερικά διαλύματα, συγκέντρωσης 5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα και με φωτοπαραγωγό οξέος τον τριφθορο(N-υδροξυναφθαλιμίδιο) σε συγκέντρωση 10% w/w ως προς τη μάζα του συμπολυμερούς, επιστρώθηκαν με περιστροφική εναπόθεση σε πυριτικά υποστρώματα για διάφορες ταχύτητες περιστροφής (1200, 2300, 3000 rpm) και για διαφορετικούς χρόνους περιστροφής (40 και 60 sec). Η καλύτερη ποιότητα υμενίου παρατηρήθηκε για ταχύτητα περιστροφής 2300 rpm και διάρκεια περιστροφής 60 sec, διότι στις

1200 rpm το πολυμερικό υμένιο εμφανίζει ανομοιομορφίες λόγω χαμηλής ταχύτητας επίστρωσης και στις 3000 rpm το υμένιο γίνεται πολύ λεπτό και δεν είναι ιδανικό για τεχνικές οπτικής λιθογραφίας και αυτο-οργάνωσης. Συνοπτικά, για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, δηλαδή για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις διαλυμάτων και για τη συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής, τα πάχη των πολυμερικών υμενίων κυμαίνονταν στα $35 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$.

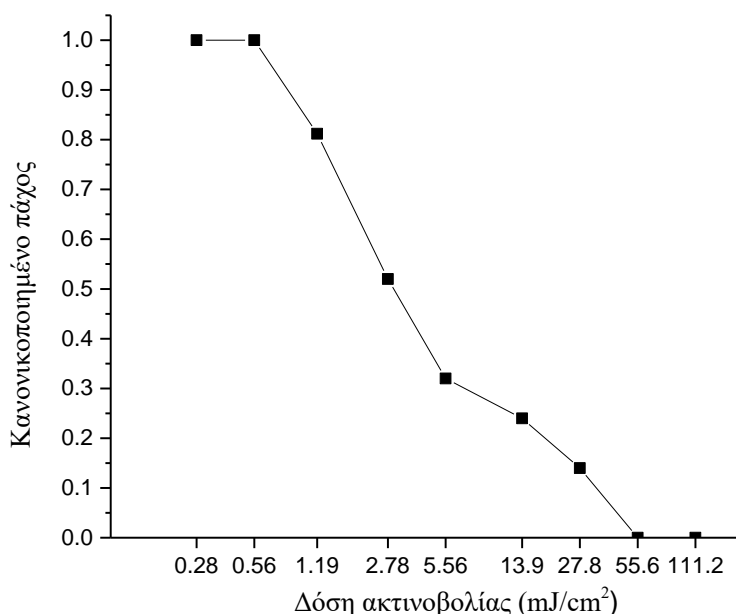
Μετά, καθορίστηκε η θερμοκρασία της διεργασίας του PAB (Post Apply Bake ή Soft Bake). Κατά τη θερμική διεργασία μετά την επίστρωση (PAB) απομακρύνεται ο διαλύτης, που απέμεινε στο επιστρωμένο πολυμερικό υμένιο. Το βήμα αυτό είναι απαραίτητο ώστε να αποφευχθεί η ανάμιξη, λόγω της ύπαρξης διαλύτη, των προϊόντων της έκθεσης του υμενίου με το ανέκθετο υμένιο. Επιπλέον, κατά τη διεργασία του PAB βελτιώνεται η πρόσφυση του υμενίου στο υπόστρωμα. Η διαδικασία του PAB πρέπει να είναι ακριβής και επαναλήψιμη διότι μεγάλη θερμοκρασία PAB μπορεί να οδηγήσει σε πολυμερισμό ή αποικοδόμηση του πολυμερικού υμενίου ή δημιουργία ραγισμάτων λόγω μηχανικών τάσεων. Ενώ μικρή θερμοκρασία PAB μπορεί να μειώσει τη διακριτική ικανότητα λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερικού υμενίου λόγω της ύπαρξης διαλύτη. Επίσης, ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη κατά τη θέρμανση PAB πρέπει να είναι ελεγχόμενος, διότι ο υψηλός ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη δημιουργεί φουσαλίδες, οι οποίες δημιουργούν ατέλειες στο πολυμερικό υμένιο μετά τη θέρμανση PAB. Η θέρμανση του πυριτικού υποστρώματος με το επιστρωμένο πολυμερικό υμένιο έγινε με αγωγή θερμότητας σε θερμαινόμενη πλάκα. Το επιστρωμένο πολυμερικό υμένιο θερμάνθηκε για δύο λεπτά σε διάφορες θερμοκρασίες (95 °C, 110 °C, 140 °C), ώστε να βρεθεί η βέλτιστη θερμοκρασία PAB. Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες διότι η θέρμανση PAB του πολυμερικού υμενίου πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να έχουν αυξημένη κινητικότητα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών είναι 95 °C, όπως υπολογίστηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Η καλύτερη ποιότητα υμενίου παρατηρήθηκε μετά από θέρμανση στους 110 °C για δύο λεπτά.

Για τον καθορισμό της θερμοκρασίας για τη θερμική διεργασία μετά την έκθεση (PEB, Post Exposure Bake) το επιστρωμένο πολυμερικό υμένιο θερμάνθηκε για δύο λεπτά σε διάφορες θερμοκρασίες (110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C) και επιλέχθηκε η θερμοκρασία στους 130 °C ως η καταλληλότερη. Με τις θερμοκρασίες PEB των 110 °C και 120 °C δεν ολοκληρώνονταν οι χημικές αντιδράσεις στις εκτεθειμένες περιοχές με αποτέλεσμα να παρατηρείται ατελής εμφάνιση. Ενώ στη θερμοκρασία PEB των 140 °C ξεκινούσε η θερμική αποσύνθεση του υμενίου. Με το PEB αυξάνεται η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και ολοκληρώνονται οι χημικές αντιδράσεις στις εκτεθειμένες περιοχές. Για αυτό το λόγο και η θερμοκρασία PEB πρέπει να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των υλικών, που μελετώνται.

Η επόμενη παράμετρος, που έπρεπε να καθοριστεί, ήταν ο εμφανιστής, που θα χρησιμοποιηθεί μετά την έκθεση του φωτοευαίσθητου πολυμερικού υμενίου σε υπεριώδη ακτινοβολία. Πρόκειται για λιθογραφία θετικού τόνου, οπότε οι ανέκθετες περιοχές του υμενίου πρέπει να παραμένουν ανεπηρέαστες από το διάλυμα του εμφανιστή, σε αντίθεση με τις εκτεθειμένες περιοχές, οι οποίες λόγω της φωτοχημικής αντίδρασης θα διαλύονται σε αυτόν. Ως εμφανιστές χρησιμοποιήθηκαν τα υδατικά διαλύματα υδροξειδίου των: νατρίου και καλίου, όπου και τα δύο διαλύματα διαλύουν τις εκτεθειμένες περιοχές του πολυμερικού υμενίου. Όμως, το υδατικό διάλυμα NaOH 0.1 M δε διέλυσε το ανέκθετο πολυμερικό υμένιο ενώ το υδατικό διάλυμα KOH 0.1 M δημιούργησε μια κολλοειδή μεμβράνη στην επιφάνεια του υμενίου. Καθώς, τα ιόντα Na⁺ έχουν μικρότερο μέγεθος από τα ιόντα K⁺, μπορούν και διεισδύουν ευκολότερα στο υμένιο και απομακρύνουν τις εκτεθειμένες περιοχές. Αντιθέτως, τα ιόντα K⁺ παραμένουν στην επιφάνεια, δεν καταφέρνουν να διαλύσουν επιτυχώς τις εκτεθειμένες περιοχές και από την ύπαρξη μερικώς διαλυμένων περιοχών δημιουργείται η κολλοειδής μεμβράνη. Συνεπώς, το υδατικό διάλυμα NaOH 0.1 M θα χρησιμοποιηθεί ως εμφανιστής.

7.2 Κατασκευή καμπυλών αντίθεσης

Αρχικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα των συμπολυμερών με συγκέντρωση 5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα και στη συνέχεια προστέθηκε φωτοπαραγωγός οξέος, το τριφθορο(N-υδροξυαφθαλιμίδιο), σε συγκέντρωση 10% w/w ως προς τη μάζα του συμπολυμερούς. Μετά, τα διαλύματα διηθήθηκαν με φίλτρο μεγέθους πόρων 0.22 μm . Επιστρώθηκαν σε πυριτικά υποστρώματα στα 2300 rpm / 1 min. Ακολούθησε θέρμανση PAB στους 110 $^{\circ}\text{C}$ / 2 min. Μετρώντας με το προφιλόμετρο ακίδας βρέθηκε ότι το πάχος των πολυμερικών υμενίων είναι 35 nm. Στη συνέχεια, τα δείγματα εκτέθηκαν σε UV ακτινοβολία στα 254 nm, μέσω μάσκας, για διάφορες δόσεις ακτινοβολίας. Τα δείγματα θερμάνθηκαν με αγωγή θερμότητας σε θερμαινόμενη πλάκα στους 130 $^{\circ}\text{C}$ / 2 min και τελικά εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0.1 M για 30 sec. Μετρήθηκαν με προφιλόμετρο ακίδας τα πάχη των εκτεθειμένων περιοχών για τις διάφορες δόσεις ακτινοβολίας και μετά από μαθηματικούς υπολογισμούς κατασκευάστηκαν οι καμπύλες αντίθεσης των τριών συμπολυμερών και βρέθηκε η τιμή αντίθεσής τους, η οποία χαρακτηρίζει τη διακριτική ικανότητα των υλικών.

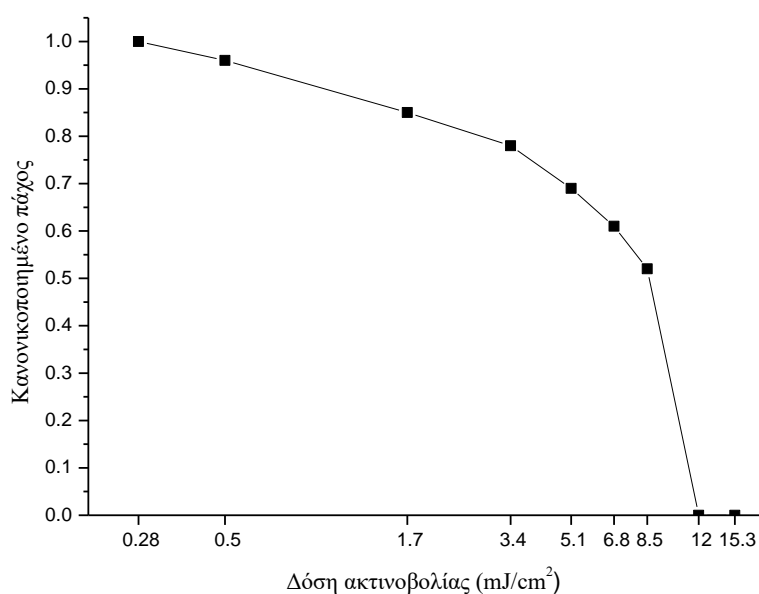


Σχήμα 26: Καμπύλη αντίθεσης του συμπολυμερούς 25D.

Από το σχήμα 26, μπορεί να υπολογιστεί η τιμή αντίθεσης του συμπολυμερούς 25D:

$$\gamma = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta_\chi}\right)}$$

$$\gamma = \frac{0.52}{\log\left(\frac{27.8}{0.14}\right)} = 0.23$$

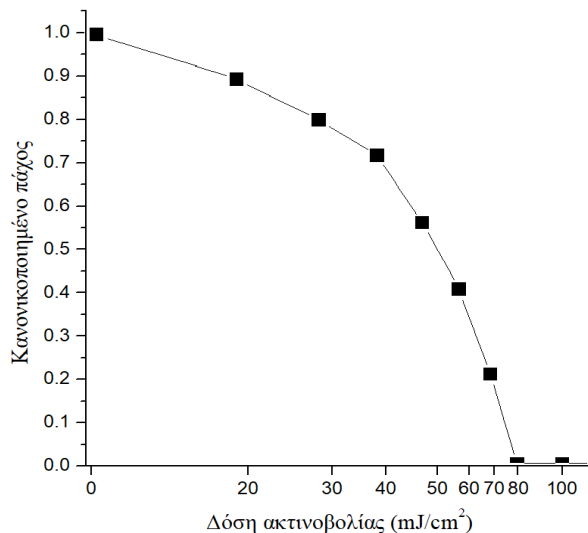


Σχήμα 27: Καμπύλη αντίθεσης του συμπολυμερούς 32D.

Σύμφωνα με τα δεδομένα του σχήματος 27, υπολογίζεται η τιμή αντίθεσης του συμπολυμερούς 32D από τον παρακάτω τύπο:

$$\gamma = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta_\chi}\right)}$$

$$\gamma = \frac{0.78}{\log\left(\frac{10.2}{3.4}\right)} = 1.63$$



Σχήμα 28: Καμπύλη αντίθεσης του συμπολυμερούς 50D.

Από τα δεδομένα του σχήματος 28, υπολογίζεται και εδώ η τιμή αντίθεσης του συμπολυμερούς 50D:

$$\gamma = \frac{\chi}{\log\left(\frac{\Delta_0}{\Delta_\chi}\right)}$$

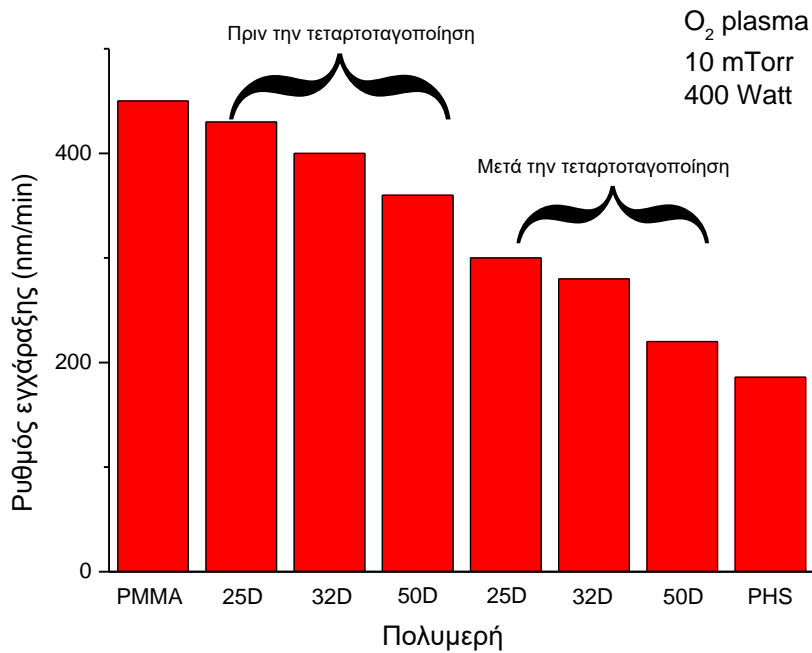
$$\gamma = \frac{0.86}{\log\left(\frac{60}{20}\right)} = 1.80$$

Πρόκειται για πολυμερικά υλικά θετικού τόνου και η κρίσιμη δόση χαρακτηρισμού της ευαισθησίας τους είναι η δόση, που χρειάζεται για την πλήρη διάλυση των εκτεθειμένων περιοχών των πολυμερικών υμενίων. Συγκρίνοντας τις τιμές αντίθεσης των τριών συμπολυμερών, το συμπολυμερές 32D είναι πιο ευαίσθητο γιατί διαλύεται πλήρως με 11.9 mJ/cm² ενώ το 50D έχει τη μεγαλύτερη τιμή αντίθεσης. Παρατηρήθηκε ότι και στις τρεις καμπύλες αντίθεσης, η τιμή του κανονικοποιημένου πάχους ξεκινάει από το 1, συνεπώς οι ανέκθετες περιοχές των υμενίων δεν επηρεάστηκαν από το διάλυμα του εμφανιστή, αλλιώς η αρχική τιμή του κανονικοποιημένου πάχους θα είχε τιμή μικρότερη του 1. Επίσης, δεν παρατηρήθηκαν τιμές κανονικοποιημένου πάχους μεγαλύτερες του 1, γεγονός που θα σήμαινε διόγκωση των

πολυμερικών υμενίων με αύξηση του ελεύθερου όγκου ή εγκλωβισμό στα υμένια μορίων διαλύτη κατά την εμφάνιση. Οι τρεις καμπύλες αντίθεσης πιάνουν πλατό στο μηδέν, άρα τα υμένια εμφανίστηκαν πλήρως, χωρίς υπολείμματα υμενίων στο υπόστρωμα. Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με τις αντίστοιχες τιμές αντίθεσης και ευαισθησίας του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA), ο οποίος χρησιμοποιείται συνεχώς στην οπτική λιθογραφία προκύπτει ότι το προτεινόμενο συμπολυμερές qPDMAEMA-b-PTHPMA (50D) εμφανίζει καλύτερη τιμή αντίθεσης ($\gamma = 1.80$) ενώ για το PMMA $\gamma = 1.71$ και στην οπτική λιθογραφία επιθυμούμε μεγάλη τιμή αντίθεσης ώστε οι δομές να αποτυπώνονται με μεγάλη ακρίβεια και να μην επηρεάζονται από το φαινόμενο της περίθλασης. Επιπλέον και τα τρία συμπολυμερή qPDMAEMA-b-PTHPMA είναι πιο ευαίσθητα από το PMMA καθώς διαλύονται πλήρως με μικρότερη δόση ακτινοβολίας σε σχέση με το PMMA (πλήρης διάλυση 120 mJ/cm^2) [123].

7.3 Εγχάραξη με πλάσμα O_2

Η αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα O_2 προσδιορίζεται με το ρυθμό εγχάραξης των πολυμερικών υμενίων, όταν βρίσκονται σε περιβάλλον πλάσματος O_2 . Για την αξιολόγηση του ρυθμού εγχάραξης των συμπολυμερών γίνεται σύγκριση με τους ρυθμούς εγχάραξης του πολυ(υδροξυστυρενίου) (PHS), το οποίο εμφανίζει υψηλή αντοχή στην εγχάραξη και του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), ο οποίος εμφανίζει χαμηλή αντοχή στην εγχάραξη [124].

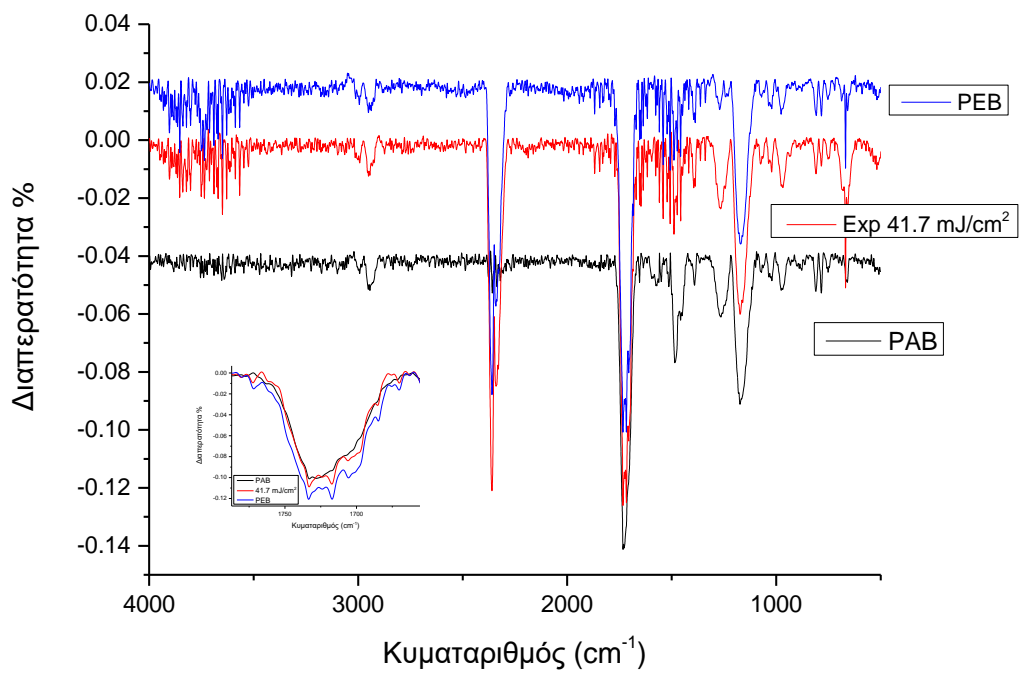


Σχήμα 29: Συγκριτικό ιστόγραμμα του ρυθμού εγχάραξης πολυμερών.

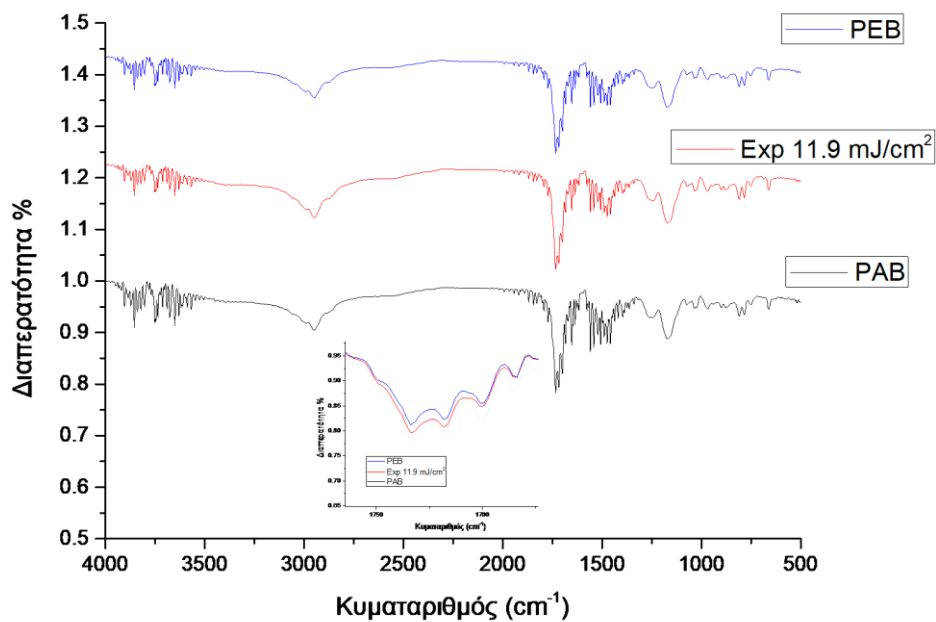
Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 29, τα συμπολυμερή πριν την τεταρτοταγοποίηση εμφανίζουν υψηλούς ρυθμούς εγχάραξης, ενώ με την προσθήκη αρωματικών ομάδων μειώνεται ο ρυθμός εγχάραξης. Επίσης, το 50D με το μεγαλύτερο ποσοστό συστάδας qPDMAEMA έχει τιμή ρυθμού εγχάραξης παραπλήσια με αυτή του PHS. Σύμφωνα με έναν προτεινόμενο μηχανισμό εγχάραξης πολυμερών, τα άτομα του οξυγόνου προστίθενται πρώτα στους διπλούς δεσμούς και έπειτα οι κορεσμένοι δεσμοί άνθρακα χάνουν υδρογόνα. Επίσης, οι αρωματικές ενώσεις αντιδρούν πολύ γρήγορα με το πλάσμα O_2 σε σύγκριση με τις καρβονυλομάδες [125]. Επιπλέον, εμπειρικά έχει οριστεί μια παράμετρος R , $R = (\text{Μάζα των ατόμων C σε δακτυλίους}) / (\text{Συνολική μάζα του πολυμερούς})$ και όσο υψηλότερη και κοντά στη μονάδα είναι η τιμή R , τόσο μεγαλύτερη η αντοχή στην εγχάραξη [126].

7.4 Χαρακτηρισμός με Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

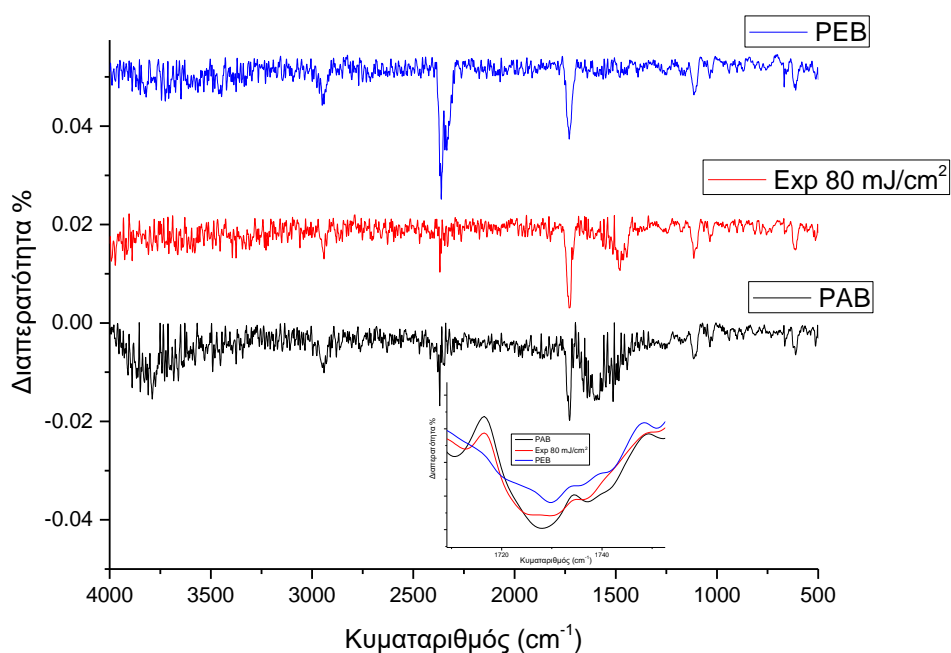
Τα συμπολυμερή α PDMAEMA-*b*-PThPMA χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FT-IR. Η διαδικασία ξεκίνησε με τη λήψη του φάσματος αναφοράς, δηλαδή του φάσματος καθαρού δισκίου πυριτίου. Το φάσμα αναφοράς αφαιρείται αυτόματα από τον επεξεργαστή του οργάνου στο τέλος κάθε μέτρησης. Έτσι, τα τελικά φάσματα είναι απαλλαγμένα από τις κορυφές απορρόφησης των υδροξυλίων της ατμοσφαιρικής υγρασίας και του υποστρώματος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο θόρυβος του φάσματος. Στη συνέχεια, στο υπόστρωμα πυριτίου εναποτέθηκε το διάλυμα του συμπολυμερούς με την τεχνική της περιστροφικής εναπόθεσης (2300 rpm / 1 min). Η συγκέντρωση των πολυμερικών διαλυμάτων ήταν 5% w/w σε διαλύτη γαλακτικό αιθυλεστέρα και προστέθηκε 10% w/w φωτοπαραγωγός οξέος τριφθορο(N-υδροξυαφθαλιμίδιο) ως προς τη μάζα του συμπολυμερούς. Τα υποστρώματα θερμάνθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα στους 110 °C / 2 min για να εξατμιστεί ο διαλύτης, που έχει εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του υμενίου. Το δείγμα τοποθετήθηκε στην ειδική θέση στήριξης στερεών δειγμάτων, που διαθέτει το όργανο. Στο θάλαμο απελευθερώνεται αέριο N₂ για ένα λεπτό, ώστε να εξαλειφθεί η υγρασία. Η διαδικασία ολοκληρώθηκε με τη λήψη των φασμάτων FT-IR των συμπολυμερών. Η ακτινοβολία έγινε σε μήκη κύματος 2,5 μm έως 20 μm (4000 – 500 cm⁻¹ κυματαριθμούς) και τα δείγματα σαρώθηκαν 64 φορές. Τα δείγματα εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία 254 nm για διάφορες δόσεις ακτινοβολίας, το τελικό βήμα ήταν η θέρμανση PEB των δειγμάτων και ελήφθησαν τα φάσματα FT-IR των συμπολυμερών.



Σχήμα 30: Φάσματα FTIR του πολυμερικού υμενίου 25D με PAG.



Σχήμα 31: Φάσματα FTIR του πολυμερικού υμενίου 32D με PAG.

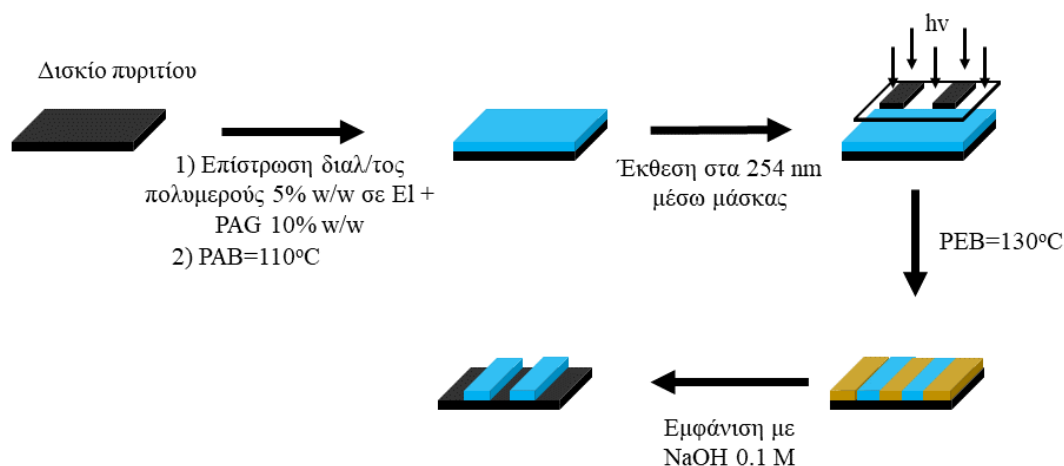


Σχήμα 32: Φάσματα FTIR του πολυμερικού υμενίου 50D με PAG.

Παρατηρώντας τις αλλαγές στα φάσματα των σχημάτων 30, 31 και 32, η ύπαρξη κορυφής στα 1730 cm^{-1} , η οποία είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης της εστερομάδας, οφείλεται στην όξινη υδρόλυση του εστέρα του ΡΤΗΡΜΑ, επίσης η ύπαρξη κορυφών στα $1706\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνει την παρουσία καρβοξυλικού οξέος. Οι πολλαπλές κορυφές στην περιοχή $1650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στη δόνηση τάσης του πυρανικού δακτυλίου. Ειδικά, οι κορυφές στα $1650\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ και $1540\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στη συμμετρική και στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού του ετεροκυκλικού δακτυλίου, αποδεικνύοντας την ύπαρξή του. Η κορυφή στα 1250 cm^{-1} υποδηλώνει τη δόνηση τάσης του δεσμού C-N, που οφείλονται στη συστάδα του ΡDMAEMA. Ενώ στα 1160 cm^{-1} είναι η δόνηση τάσης του C-O των εστέρων.

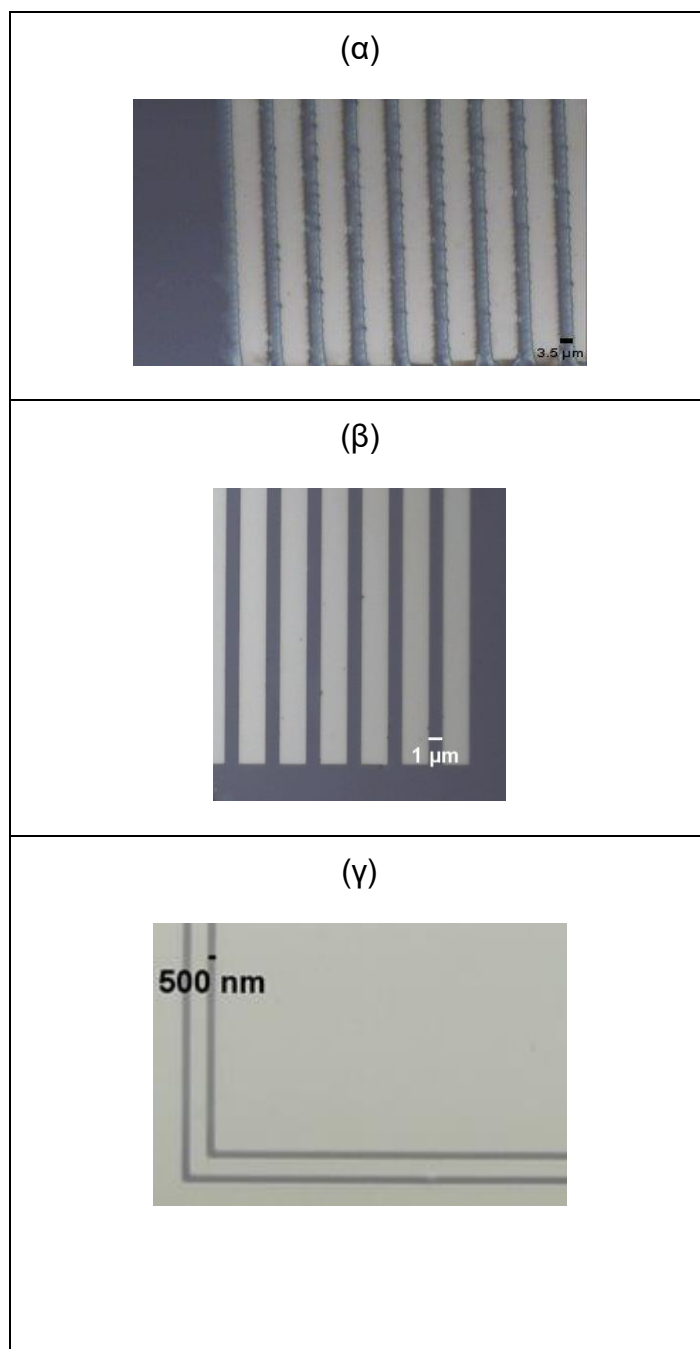
7.5 Αποτύπωση δομών μέσω μάσκας

Σύμφωνα με τα έως τώρα δεδομένα, έγινε προσπάθεια δημιουργίας μικρών δομών με έκθεση σε UV ακτινοβολία μέσω μάσκας, χρησιμοποιώντας τα πολυμερικά υλικά qPDMAEMA-b-PHPMA.



Σχήμα 33: Πειραματική διαδικασία λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down).

Τα πάχη των πολυμερικών υμενίων ήταν στα 35 nm. Και στα τρία υλικά χρησιμοποιήθηκε η ίδια μάσκα με διαφορετικό μέγεθος δομών (από 500 nm έως 3.5 μm) και ήταν εφικτή η δημιουργία δομών μεγέθους έως 500 nm με καλή διακριτική ικανότητα ενώ οι ανέκθετες περιοχές παρέμειναν ανεπηρέαστες. Όμως, για μικρότερες δομές οι προσπάθειες δεν ήταν επιτυχημένες, καθώς υπήρχε παραμόρφωση των επιθυμητών δομών. Οι δόσεις ακτινοβολίας για πλήρη εμφάνιση των δομών ήταν 41.7 mJ/cm^2 για το 25D, 11.9 mJ/cm^2 για το 32D και 80 mJ/cm^2 για το 50D.






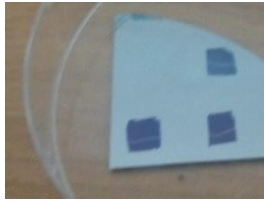
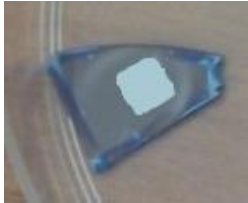

Εικόνα 10: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου μετά την αποτύπωση μικροδομών χρησιμοποιώντας τα 25D (α), 32D (β) και 50D (γ) συμπολυμερή.

Συμπερασματικά, τα α PDMAEMA-*b*-P α HPMA συμπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιθογραφικά υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης και βασίζονται στην όξινη υδρόλυση του εστέρα του P α HPMA. Παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία, διακριτική ικανότητα και αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα

οξυγόνου, συγκρινόμενα με το PMMA, που χρησιμοποιείται ευρέως στην οπτική λιθογραφία και είναι ικανά να το αντικαταστήσουν.

7.6 Εναλλακτική διαδικασία εμφάνισης

Τα πολυμερικά υλικά qPDMAEMA-b-PTHPMA άλλαξαν τόνο, έγιναν αρνητικού τόνου, όταν χρησιμοποιήθηκε ως εμφανιστής υδατικό διάλυμα μεθανόλης (MeOH:H₂O 2:1).

	Εμφανιστής NaOH 0.1M	Εμφανιστής MeOH
25D		
32D		
50D		

Εικόνα 11: Εικόνες των δειγμάτων των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D μετά την εμφάνιση με υδατικά διαλύματα NaOH 0.1 M και MeOH:H₂O 2:1.

Αυτή η διαφορά στην εμφάνιση οφείλεται στο φωτοδιμερισμό της ομάδας του ναφθαλενίου [127] κατά την έκθεση των δειγμάτων, δημιουργούνται σταυροδεσμοί και οι εκτεθειμένες περιοχές παύουν να είναι διαλυτές στη

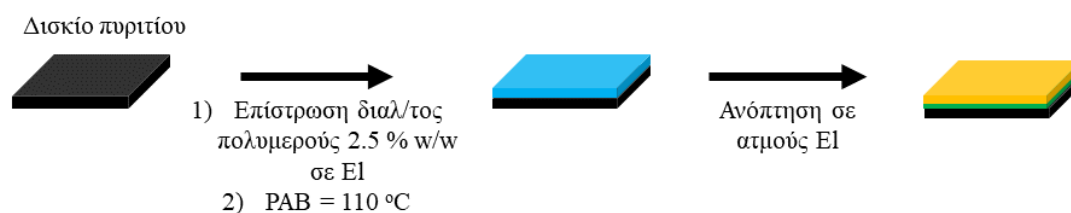
μεθανόλη, ενώ η μεθανόλη είναι καλός διαλύτης για το qPDMAEMA-b-PTHPMA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

8.1 Αυτο-οργάνωση των συμπολυμερών παράλληλα στο υπόστρωμα

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή qPDMAEMA-b-PTHPMA αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να αυτο-οργανώνονται με ανόπτωση σε ατμούς μη εκλεκτικού διαλύτη.

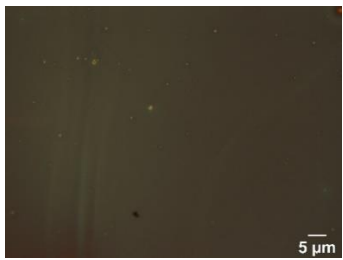
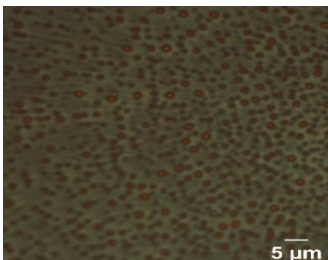

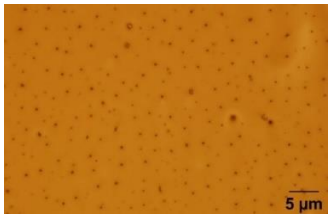

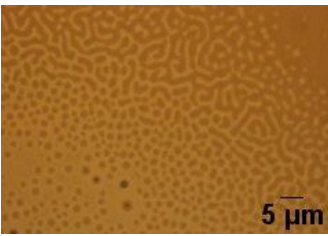


Σχήμα 34: Πειραματική διαδικασία λιθογραφίας μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up) παράλληλα στο υπόστρωμα.

Αφού παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των συμπολυμερών 2.5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα, διηθήθηκαν με φίλτρο μεγέθους πόρων 0.22 μm για να απομακρυνθεί η σκόνη και εναποτέθηκαν με περιστροφικό επιστρωτή επάνω σε δισκία πυριτίου στις 2300 rpm / 1 min. Τα δισκία θερμάνθηκαν στους 110 °C / 2 min. Μετρήθηκαν τα πάχη των φιλμ με το προφιλόμετρο ακίδας και ήταν: 30 nm για το 25D, 35 nm για το 32D και 30 nm για το 50D. Για τη διαδικασία της ανόπτωσης μέσω ατμών διαλύτη, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοχείο κορεσμένο με ατμούς γαλακτικού αιθυλεστέρα (EI) για 72 ώρες. Με το πέρας των 72 ωρών, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμαντική πλάκα στους 100 °C / 2 min, ώστε να εξατμιστεί γρήγορα ο διαλύτης και η διαμόρφωση να παραμείνει.

Παρατίθενται εικόνες οπτικού μικροσκοπίου, όπου φαίνεται η ανάπτυξη «νησίδων» και οπών (islands and holes) στα υμένα των qPDMAEMA-b-PTHPMA και αποτελεί ένδειξη ότι συντελείται μικροφασικός διαχωρισμός [128].

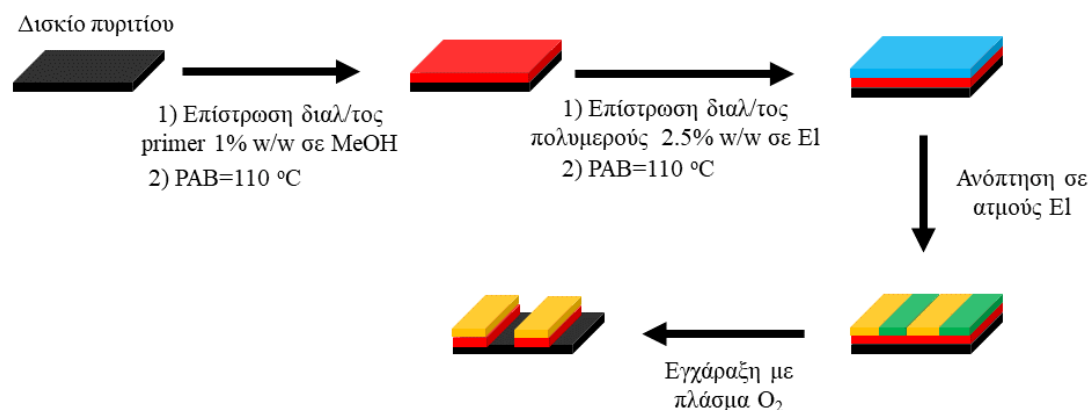
Στην περίπτωση των συμμετρικών κατά συστάδες συμπολυμερών, οι ισχυρές επιφανειακές αλληλεπιδράσεις οδηγούν τις λαμέλλες να διευθετηθούν παράλληλα προς το υπόστρωμα. Η παράλληλη οργάνωση προς το υπόστρωμα για τα συμμετρικά συμπολυμερή παρουσιάζεται ως εικόνα νησίδων και οπών στο οπτικό μικροσκόπιο [129, 130]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για τα τρία συμπολυμερή το κλάσμα όγκου ϕ της συστάδας του α PDMAEMA είναι μικρότερο ή ίσο με 0.5 και τα πάχη των πολυμερικών υμενίων μεταβάλλονται από 30-35 nm και παρατηρείται ότι στο 50D δημιουργήθηκαν νησίδες και οπές (ως συμμετρικό συμπολυμερές), το 25D προσέγγισε τη μορφολογία νησίδων και οπών ενώ στο 32D δημιουργήθηκαν οπές.

	Πριν την ανόπτηση	Μετά την ανόπτηση
25D		
32D		
50D		

Εικόνα 12: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D πριν την ανόπτηση και μετά από 72 ώρες ανόπτησης σε ατμούς EI.

8.2 Αυτο-οργάνωση των συμπολυμερών κάθετα στο υπόστρωμα

Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την κάθετη αυτο-οργάνωση στο υπόστρωμα, περιγράφεται συνοπτικά στο σχήμα 35.

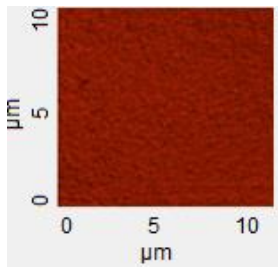
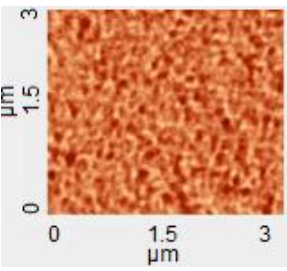
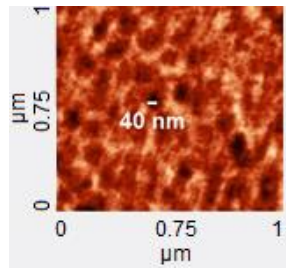
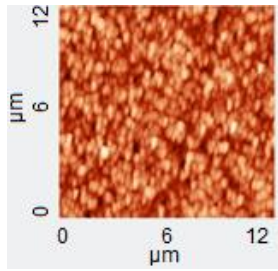
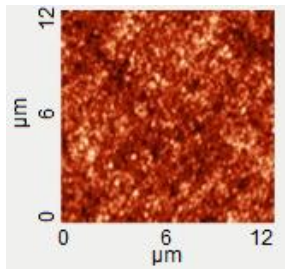
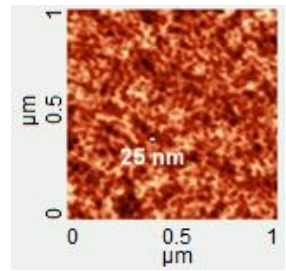
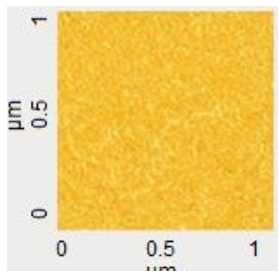
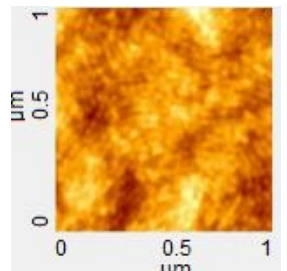
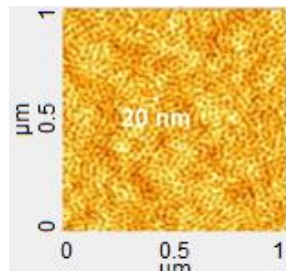


Σχήμα 35: Πειραματική διαδικασία λιθογραφίας μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up) κάθετα στο υπόστρωμα.

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, παρασκευάστηκε το διάλυμα του primer με διαλύτη μεθανόλη 1% w/w. Το διάλυμα του primer διηθήθηκε με φίλτρο μεγέθους 0.22 μm για να απομακρυνθεί η σκόνη και στη συνέχεια εναποτέθηκε με περιστροφικό επιστρωτή πάνω σε δισκία πυριτίου στις 3500 rpm / 1 min. Το λεπτό υμένιο κατεργάστηκε θερμικά (PAB) στους 110 °C / 2 min, ώστε να φύγει ο διαλύτης, που είχε παραμείνει και να γίνει επαναδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων. Το πάχος του υμενίου μετρήθηκε με προφίλομετρο ακίδας και βρέθηκε ίσο με 40 nm. Στη συνέχεια, το δισκίο τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 12 ώρες στους 120 °C. Έπειτα, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως, που περιέχει διάλυμα μεθανόλης και εμβαπτίστηκε σε λουτρό υπερήχων για τριάντα λεπτά. Αφού ολοκληρώθηκε και αυτή η διαδικασία το δισκίο στεγνώθηκε με ροή αζώτου, θερμάνθηκε στους 100 °C / 2 min και το πάχος του υμενίου ήταν 15 nm. Όλα τα παραπάνω βήματα έγιναν ώστε η επιφάνεια του δισκίου, όπου πρόκειται να επιστρωθεί το κατά συστάδες συμπολυμερές, να είναι ουδέτερη. Με αυτό τον τρόπο, καμία από τις συστάδες δεν έχει προτίμηση στην επιφάνεια και η διαμόρφωση, που θα προκύψει αναμένεται να είναι κάθετη στο υπόστρωμα [5].

Παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D 2.5% w/w σε διαλύτη γαλακτικό αιθυλεστέρα, διηθήθηκαν και εναποτέθηκαν με περιστροφικό επιστρωτή πάνω στο τροποποιημένο με primer δισκίο πυριτίου στις 2300 rpm / 1 min. Ακολούθησε θέρμανση PAB στους 110 °C / 2 min. Τα τελικά πάχη των υμενίων ήταν 65nm για το 25D, 68 nm για το 32D και 69 nm για το 50D. Τα δείγματα εισήχθησαν σε γυάλινο δοχείο κορεσμένο από ατμούς γαλακτικού αιθυλεστέρα και αφέθηκαν για 72 ώρες. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμαντική πλάκα στους 100 °C / 2 min, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Πλέον, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε εγχάραξη με πλάσμα O₂ ισχύος 100 Watt, πίεσης 10 mTorr για 10 δευτερόλεπτα. Οι συστάδες του qPDMAEMA-b-PTHPMA έχουν διαφορετική αντίσταση στην εγχάραξη λόγω της ύπαρξης της ομάδας του ναφθαλενίου στο qPDMAEMA, αντίθετα η συστάδα του PTHPMA απομακρύνεται από το υπόστρωμα.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των δειγμάτων πριν και μετά την εγχάραξη με πλάσμα O₂. Για τη λήψη των εικόνων AFM, το μικροσκόπιο λειτουργούσε με παλμικές κινήσεις.

	Επίστρωση + PAB	Ανόπτηση σε ατμούς EI	Εγχάραξη με πλάσμα O ₂
25D			
32D			
50D			

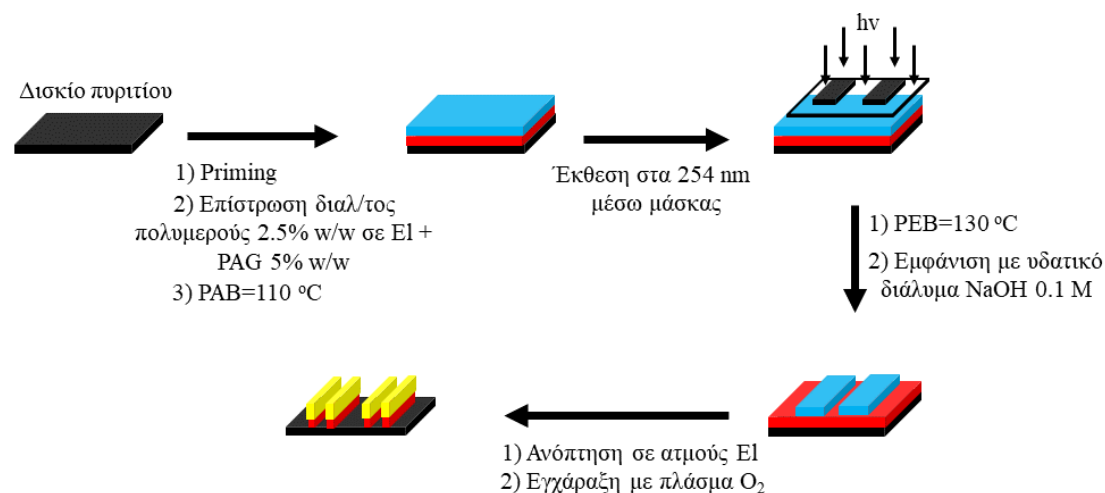
Εικόνα 13: Εικόνες AFM των δειγμάτων των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D.

Με βάση το κλάσμα όγκου της συστάδας του qPDMAEMA αναμένεται το 25D να εμφανίσει σφαιρική διαμόρφωση, το 32D κυλινδρική διαμόρφωση και το 50D φυλλοειδή. Όπως φαίνεται στην εικόνα 13, οι διαμορφώσεις είναι κάθετες στο υπόστρωμα λόγω της ουδετεροποίησής του με primer και εκτείνονται σε μεγάλη επιφάνεια του υποστρώματος χωρίς να εμφανίζουν ατέλειες. Όπως φαίνεται, η εγχάραξη βοηθάει να διακριθεί η περιοδικότητα των νανοδομών, που αναπτύχθηκαν με την αυτο-οργάνωση, εκτός από τα δείγματα 25D και 32D, τα οποία δεν έχουν και τόσο καλή περιοδικότητα νανοδομών. Η περιοδικότητα βελτιώνεται διότι οι διπλοί δεσμοί της συστάδας του PTHPMA διασπώνται, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται το PTHPMA. Αντιθέτως, οι συστάδες του

qPDMAEMA δικτυώνονται και αντιστέκονται στην εγχάραξη με πλάσμα O_2 , λόγω της ύπαρξης της ογκώδους ομάδας του ναφθαλενίου [131]. Οι νανοδομές, που σχηματίστηκαν στο δείγμα 25D έχουν διάμετρο ~ 40 nm. Στο δείγμα 32D, οι κύλινδροι, που σχηματίστηκαν έχουν διάμετρο ~ 25 nm. Ενώ στο δείγμα 50D, οι λαμέλλες έχουν πλάτος ~ 20 nm.

8.3 Συνδυασμός αυτο-οργάνωσης των συμπολυμερών με την οπτική λιθογραφία

Για το συνδυασμό της αυτο-οργάνωσης με την τεχνική της οπτικής λιθογραφίας ακολουθήθηκαν οι διαδικασίες, που περιγράφηκαν παραπάνω. Δηλαδή, πρώτα έλαβε χώρα η λιθογραφική διαδικασία και στη συνέχεια τα πολυμερικά υμένα αυτο-οργανώθηκαν κάθετα στο υπόστρωμα. Ο συνδυασμός των τεχνικών βοηθάει στην ανάπτυξη νανοδομών μικρότερου μεγέθους από τις νανοδομές, που μπορούν να δημιουργηθούν με κάθε τεχνική ξεχωριστά.



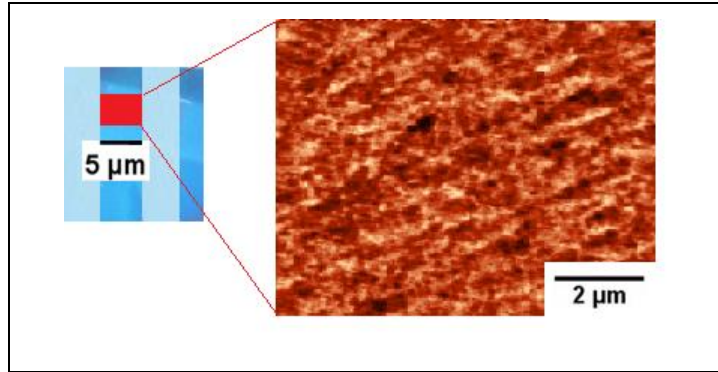
Σχήμα 36: Πειραματική διαδικασία συνδυασμού τεχνικών λιθογραφίας μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down) και μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up).

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε το διάλυμα του primer με διαλύτη μεθανόλη 1% w/w. Το διάλυμα του primer διηθήθηκε με φίλτρο μεγέθους $0.22 \mu\text{m}$ για να απομακρυνθεί η σκόνη και στη συνέχεια εναποτέθηκε περιστροφικά πάνω στο πυριτικό υπόστρωμα στις 3500 rpm / 1 min. Το λεπτό υμένιο του primer

κατεργάστηκε θερμικά (PAB) στους 110 °C / 2 min. Το πάχος του υμενίου μετρήθηκε με προφιλόμετρο ακίδας και βρέθηκε ίσο με 38 nm. Στη συνέχεια, το δισκίο τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 12 ώρες στους 120 °C. Έπειτα, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως, που περιείχε διάλυμα μεθανόλης και εμβαπτίστηκε σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Αφού ολοκληρώθηκε και αυτή η διαδικασία το δισκίο στεγνώθηκε με ροή αζώτου, θερμάνθηκε στους 100 °C / 2 min και το πάχος του υμενίου ήταν 17 nm.

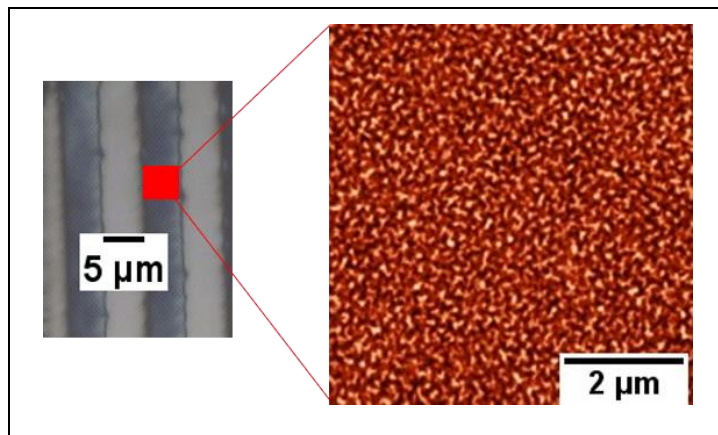
Παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των συμπολυμερών 25D, 32D και 50D 2.5% w/w σε διαλύτη γαλακτικό αιθυλεστέρα και προστέθηκε ο φωτοπαραγωγός οξέος τριφθορο(N-υδροξυαφθαλιμίδιο) 10% w/w ως προς τη μάζα του συμπολυμερούς, διηθήθηκαν και εναποτέθηκαν περιστροφικά πάνω στο τροποποιημένο με primer δισκίο πυριτίου στις 2300 rpm / 1 min. Ακολούθησε θέρμανση PAB στους 110 °C / 2 min. Τα τελικά πάχη των υμενίων ήταν 50 nm για το 25D, 66 nm για το 32D και 67 nm για το 50D. Ακολούθησε η λιθογραφική διαδικασία μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών, τα δείγματα εκτέθηκαν σε μέσω μάσκας σε UV ακτινοβολία στα 254 nm για το 25D η δόση ακτινοβολίας ήταν 41.7 mJ/cm², για το 32D η δόση ακτινοβολίας ήταν 11.9 mJ/cm² και για το 50D η δόση ήταν 80 mJ/cm². Τα δείγματα θερμάνθηκαν με αγωγή θερμότητας σε θερμαινόμενη πλάκα στους 130 °C / 2 min και τελικά εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0.1 M για 30 sec. Τα δείγματα εισήχθησαν σε γυάλινο δοχείο κορεσμένο από ατμούς γαλακτικού αιθυλεστέρα και αφέθηκαν για 72 ώρες. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμαντική πλάκα στους 100 °C για δύο λεπτά.

Παρατίθενται οι εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM των δειγμάτων μετά την πειραματική διαδικασία συνδυασμού των λιθογραφικών τεχνικών. Η λήψη των εικόνων AFM έγινε με λειτουργία παλμικών κινήσεων.

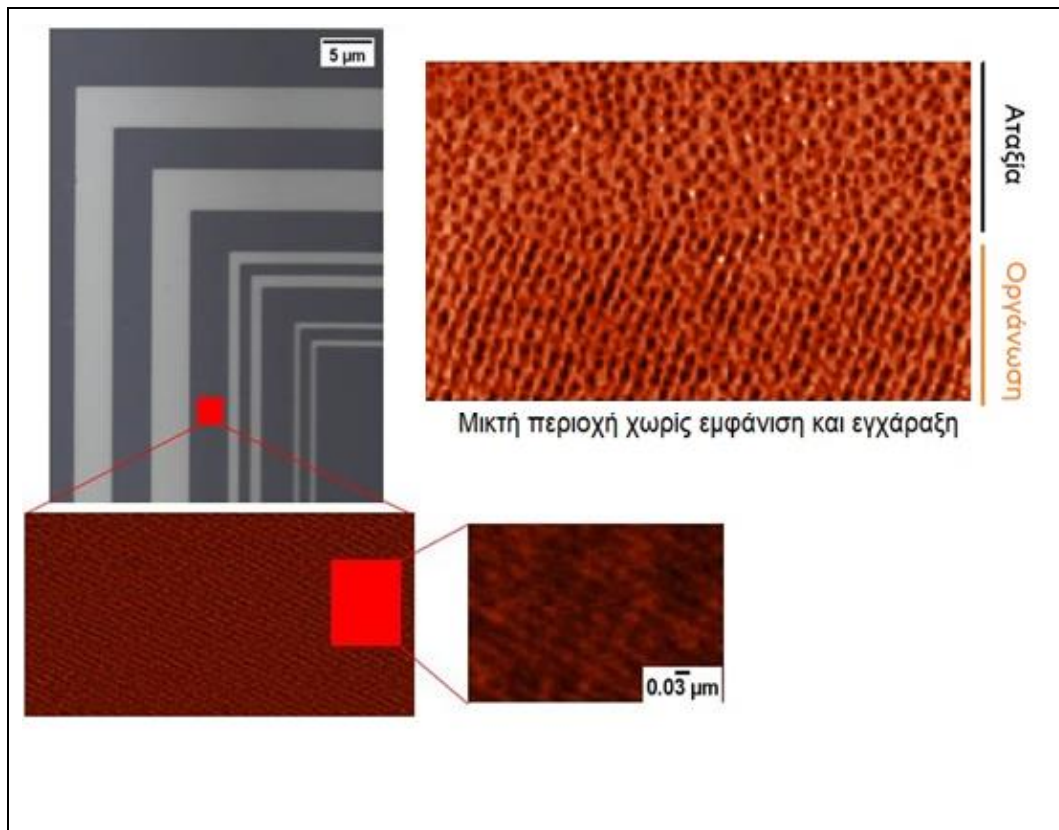


Εικόνα 14: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM του δείγματος 25D.

Από το συνδυασμό των δύο λιθογραφικών τεχνικών στο δείγμα 25D δεν είναι εμφανής η ύπαρξη σφαιρικής μορφολογίας και η κατευθυντικότητα των νανοδομών δεν είναι διακριτή. Επομένως, το συμπολυμερές 25D δεν είναι κατάλληλο υλικό για το συνδυασμό των λιθογραφικών τεχνικών με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 15: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM του δείγματος 32D.



Εικόνα 16: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και AFM του δείγματος 50D.

Μετά το συνδυασμό των δύο λιθογραφικών τεχνικών, στο δείγμα 32D δε διακρίνεται η κυλινδρική μορφολογία, μάλιστα φαίνεται να επηρεάζεται από το υδατικό διάλυμα του εμφανιστή. Η επιρροή αυτή οφείλεται στην ύπαρξη ολιγομερών PDMAEMA, το οποίο είναι pH-εξαρτώμενο, με $pK_a = 7.4$ και όταν το $pH > 7.4$, οι αμινομάδες του αποπρωτονιώνονται [113]. Το pH του υδατικού διαλύματος NaOH 0.1 M είναι 11, άρα ευνοείται η αποπρωτονίωση των αμινομάδων των ολιγομερών PDMAEMA. Επίσης, δεν υπάρχει κατευθυντικότητα των νανοδομών. Συνεπώς, το συμπολυμερές 32D δεν είναι ιδανικό υλικό για συνδυασμό των λιθογραφικών τεχνικών με τις συγκεκριμένες συνθήκες. Περαιτέρω μελέτη των διεργασιών και συνθηκών, όπως π.χ. η αλλαγή του διαλύματος εμφανιστή, απομάκρυνση των ολιγομερών PDMAEMA, θα δώσει καλύτερα αποτελέσματα.

Αντιθέτως, στο συμπολυμερές 50D δημιουργείται φυλλοειδής μορφολογία, με κατευθυντικότητα των φύλλων, το πλάτος των οποίων είναι 15 nm (Εικόνα 16).

Δεν υπάρχουν ατέλειες σε μεγάλο μέρος της επιφάνειας. Το υδατικό διάλυμα του εμφανιστή NaOH δεν επηρεάζει τη μορφολογία, καθώς οι αμινομάδες του PDMAEMA έγιναν τεταρτοταγείς με ναφθαλένιο. Το συμπολυμερές 50D μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό για συνδυασμό των λιθογραφικών τεχνικών. Επίσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η εγχάραξη με πλάσμα O₂ στη διεργασία της εμφάνισης, αντί του υδατικού διαλύματος NaOH, ως εναλλακτικός τρόπος εμφάνισης χωρίς τη χρήση διαλυμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΧΗΜΕΙΟΠΥΚΝΩΤΗ

Κατά το σχεδιασμό των qPDMAEMA-b-PTHPMA συμπολυμερών ως υποψήφια λιθογραφικά υλικά χημικής ενίσχυσης για συνδυαστική χρήση σε δύο λιθογραφικές τεχνικές παρατηρήθηκε βιβλιογραφικά ότι δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή ως αισθητήρια υμένα σε χημειοπυκνωτές για διαχωρισμό αλκοολών. Επίσης, το PDMAEMA πολυμερές είναι υδατοδιαλυτό και βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία και στον τομέα των φαρμάκων. Η αμινομάδα της συστάδας του PDMAEMA μπορεί να τεταρτοταγοποιηθεί, χρησιμοποιώντας διάφορα αλκυλαλογονίδια, ώστε να προκαθορίζεται η διαλυτότητα του πολυμερούς σε πολικούς ή μη πολικούς διαλύτες [132]. Επιπλέον, το τεταρτοταγοποιημένο PDMAEMA πολυμερές είναι διαλυτό σε μεθανόλη, ενώ δε διαλύεται σε άλλες πρωτοταγείς αλκοόλες (π.χ. αιθανόλη) [15]. Αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον υπάρχει για το διαχωρισμό αναλυτών με παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως οι ομόλογες σειρές πρωτοταγών αλκοολών, καθώς τα συστήματα διαχωρισμού, που έχουν αναπτυχθεί έως τώρα, παρουσιάζουν αρκετά προβλήματα στην εξειδίκευση ως προς κάποια ομόλογη σειρά αναλυτών και η λειτουργία τους σε πραγματικές συνθήκες (υγρασίας και μιγμάτων αναλυτών) είναι υπό εξερεύνηση [133]. Ειδικότερα, ο διαχωρισμός αλκοολών είναι ιδιαίτερα χρήσιμος στις αναλύσεις νοθευμένων αλκοολούχων ποτών, όπου η συγκέντρωση της μεθανόλης είναι υψηλότερη από την προβλεπόμενη τιμή και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας αλλά και στα συστήματα ασφαλείας βιομηχανικών εγκαταστάσεων, όπου χρησιμοποιούνται αυτοί οι διαλύτες [134]. Για παράδειγμα, ο J. van Broek et al. δημιούργησε έναν αισθητήρα αερίων από νανοδομημένο παλλάδιο (Pd) και διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2), για ποσοτική ανάλυση μεθανόλης, αφού πρώτα η μεθανόλη διαχωριζόταν μέσω χρωματογραφικής στήλης από αιθανόλη και ακετόνη [135]. Ο L. Chen et al. ανέπτυξε έναν οπτικό αισθητήρα, όπου με χρωματομετρία διαχώριζε τους ατμούς μεθανόλης, αιθανόλης και ισοπροπανόλης σε θερμοκρασία δωματίου [136]. Ο Kieser et al. χρησιμοποίησε έναν οπτικό αισθητήρα με αισθητήριο υμένο ένα υαλώδες

πολυμερικό υλικό με μικροπόρους για να διαχωρίσει τους ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης στους 30 °C [137]. Ο A. Taurino et al. ανέπτυξε έναν αισθητήρα αερίων με αισθητήρια υμένα λεπτά νανοδομημένα φιλμ TiO₂, τα οποία είχαν καλή απόκριση στη μεθανόλη, αιθανόλη και προπανόλη σε υψηλές θερμοκρασίες (150 °C – 400 °C) [138]. Όμως, οι παραπάνω μελέτες δεν αναφέρουν αποτελέσματα για δυαδικά μίγματα αναλυτών παρουσία υγρασίας, δηλαδή για συνθήκες, που επικρατούν σε πραγματικά περιβάλλοντα, όπου η υγρασία μπορεί να επηρεάσει την ευαισθησία και την εκλεκτικότητα της συστοιχίας των αισθητήρων.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε μία συστοιχία αισθητήρων, που αποτελείται από χημειοπυκνωτές με αισθητήριο υλικό διάφορα πολυμερή, με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, χαμηλό κόστος και την ικανότητα να διαχωρίζει ατμούς οργανικών πτητικών ενώσεων διαφορετικής πολικότητας, όπως ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης παρουσία υγρασίας, αλλά και δυαδικών μιγμάτων μεθανόλης και αιθανόλης. Η συστοιχία των αισθητήρων κατασκευάστηκε με βασικές μεθόδους Μικροηλεκτρονικής/Μικρομηχανικής και αποτελείται από αλληλεπικαλυπτόμενα ηλεκτρόδια με κρίσιμη διάσταση ίση με 1 μm [9]. Ως αισθητήρια υμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο τεταρτοταγοποιημένα ομοπολυμερή PDMAEMA, το 25D συμπολυμερές, το 50D συμπολυμερές και συγκρίθηκαν με τον εμπορικά διαθέσιμο πολυ(μεθακρυλικό n-βουτυλεστέρα) (PBuMA), που είναι σχετικά υδρόφοβο πολυμερές και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε αισθητήρες ανίχνευσης πτητικών οργανικών ουσιών και υγρασίας [14, 139]. Η λειτουργία της συστοιχίας μελετήθηκε ως προς την ανίχνευση υγρασίας, ατμών καθαρών αναλυτών διαφορετικής πολικότητας παρουσία και απουσία υγρασίας και ατμών δυαδικών μιγμάτων μεθανόλης και αιθανόλης.

9.1 Σύνθεση ομοπολυμερών PDMAEMA

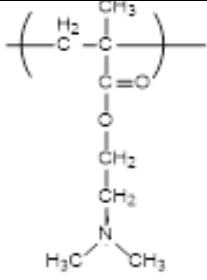
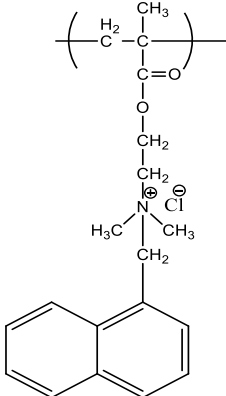
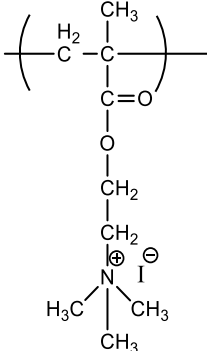
Τα ομοπολυμερή PDMAEMA συντέθηκαν με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας. Το μονομερές DMAEMA προμηθεύεται από τη Sigma-Aldrich. Αρχικά, 100 mL διαλύματος DMAEMA περνούν από κολώνα, όπου υπάρχει βαμβάκι και βασική alumina και συλλέγονται σε σφαιρική φιάλη, όπου προστίθενται CaH₂ και 2,2-

διφαινυλο-1-πικρυλ-υδραζίδιο, και αφήνονται υπό ανάδευση για τρεις ώρες. Έπειτα ακολουθεί απόσταξη. Σε μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετείται ένα υδρόλουτρο στους 100 °C, μέσα στο υδρόλουτρο τοποθετείται η σφαιρική φιάλη με το DMAEMA, προσαρμόζεται η αποστακτική στήλη και στην άλλη άκρη της στήλης υπάρχει καθαρή σφαιρική φιάλη των 250 mL για να ληφθεί το απόσταγμα, η οποία ψύχεται με άζωτο. Έπειτα, οι τριτοταγείς αμινομάδες της συστάδας του PDMAEMA μετατράπηκαν σε τεταρτοταγείς αντιδρώντας με 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο σε ποσοστό 100% κατά mole για το ομοπολυμερές qND. Όλη η ποσότητα του ομοπολυμερούς αναμίχθηκε με THF και 1-(χλωρομεθυλο)ναφθαλένιο. Αφέθηκε υπό ανάδευση σε ελαιόλουτρο στους 65 °C για 24 ώρες. Η καταβύθιση έγινε με εξάνιο και ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο κενού για 24 ώρες.

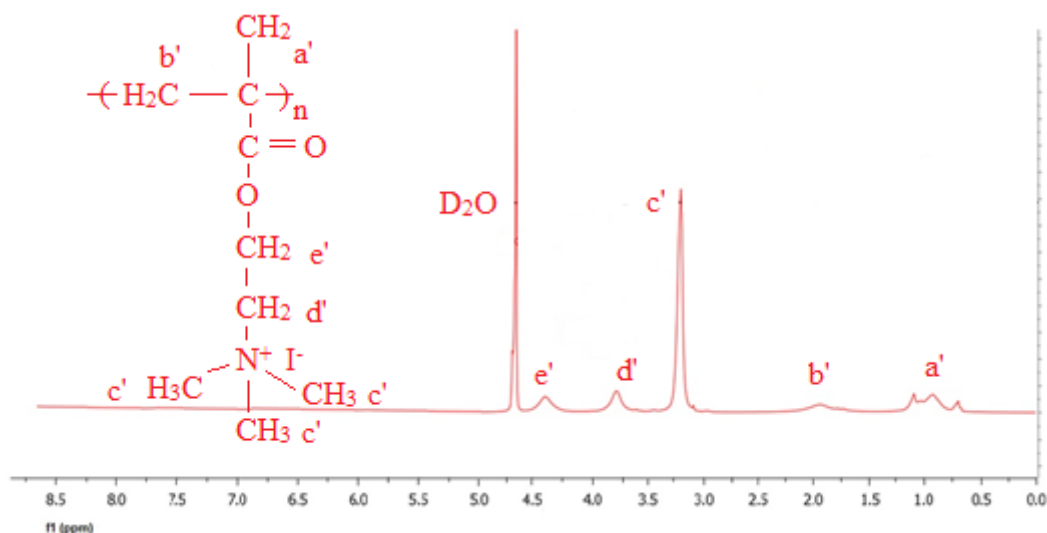
Για το ομοπολυμερές qID, οι τριτοταγείς αμινομάδες τεταρτοταγοποιήθηκαν με ιωδομεθάνιο στους 25 °C. Η αντίδραση τεταρτοταγοποίησης έγινε σε σφαιρική φιάλη, χρησιμοποιώντας το ομοπολυμερές PDMAEMA, ξηρό THF ως διαλύτη και το ιωδομεθάνιο. Μετά από 4 ώρες, αυξήθηκε το ιξώδες του διαλύματος, υποδηλώνοντας ότι το τεταρτοταγοποιημένο ομοπολυμερές ήταν αδιάλυτο στο THF. Το νερό, που είναι καλός διαλύτης για το τεταρτοταγοποιημένο ομοπολυμερές, προστέθηκε στο διάλυμα και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Η καταβύθιση έγινε με THF και ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο κενού για 24 ώρες.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των τεταρτοταγοποιημένων ομοπολυμερών PDMAEMA.

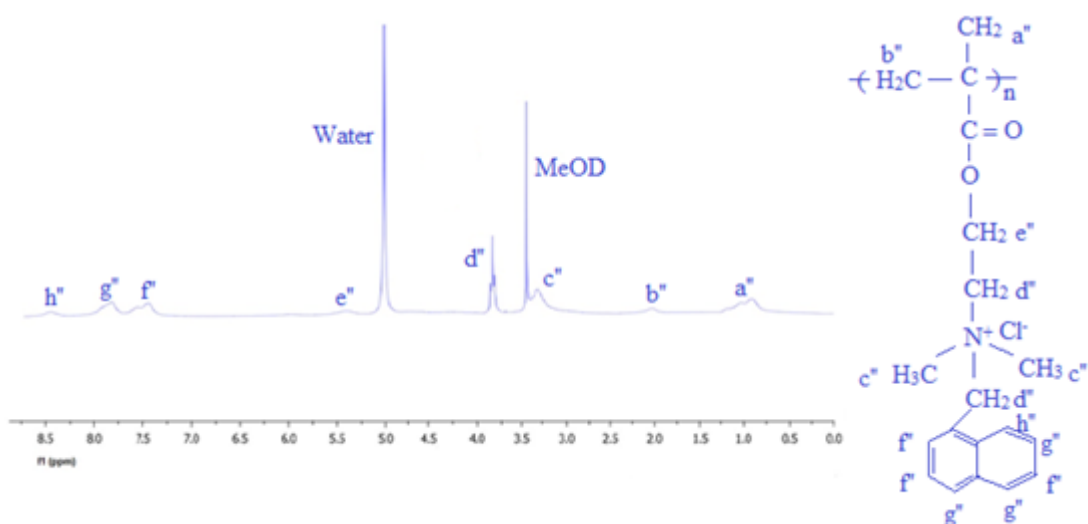
Πίνακας 2: Μοριακά χαρακτηριστικά συντεθιμένων ομοπολυμερών

Πολυμερές	Συντακτικός τύπος	M _n	M _w /M _n
PDMAEMA		20x10 ³	1.12
qN-PDMAEMA (qND)			
qI-PDMAEMA (qID)			

Επίσης, παρατίθενται τα φάσματα ¹H NMR των ομοπολυμερών μετά την τεταρτοταγοποίηση. Για τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, τα δείγματα ελήφθησαν σε διάλυμα δευτεριωμένου νερού για το qID, το οποίο δίνει κορυφή στα 4.6 ppm. Ενώ για το qND ελήφθησαν σε αραιό διάλυμα δευτεριωμένης μεθανόλης (χαρακτηριστική κορυφή στα 3.31 ppm). Στα φάσματα ¹H NMR των δειγμάτων φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές και η αντιστοιχία τους με τα διάφορα είδη πρωτονίων των ομοπολυμερών.



Σχήμα 37: Φάσμα ^1H NMR του ομοπολυμερούς qID.



Σχήμα 38: Φάσμα ^1H NMR του ομοπολυμερούς qND.

Η επιλογή των συγκεκριμένων πολυμερικών υλικών συνδυάζει την χρήση διαφορετικού παράγοντα τεταρτοταγοποίησης και διαφορετικών τιμών υδροφιλικότητας των υλικών. Οι γωνίες επαφής μετρήθηκαν με τη συσκευή GBX-DIGIDROP σε συνθήκες RT, στάζοντας σταγόνα απιονισμένου νερού όγκου 5 μL . Οι γωνίες επαφής των πυριτικών επιφανειών επικαλυμμένων με πολυμερικά διαλύματα είναι: 48° για το qID, 53° για το qND, 58° για το 50D, 67° για το 25D και 90° για το PBU₄MA. Οι τιμές των γωνιών επαφής προέκυψαν από

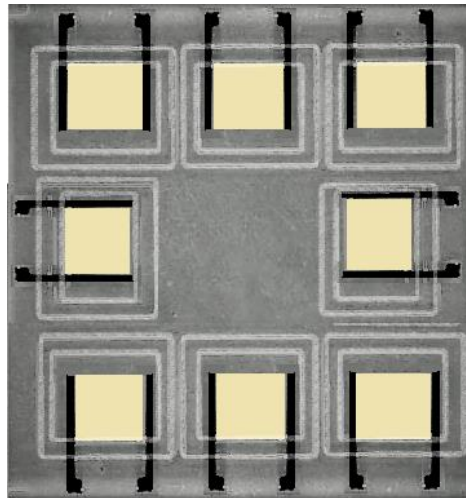
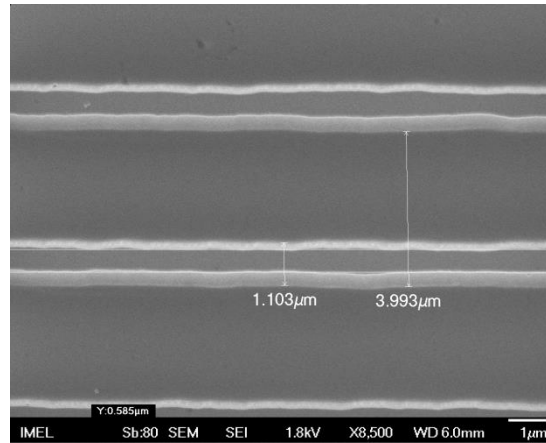
τη μέση τιμή τριών μετρήσεων σε διαφορετικά σημεία των επιφανειών. Οι πολυμερικές επιφάνειες δημιουργήθηκαν με περιστροφική εναπόθεση των διαλυμάτων των πολυμερών σε πυριτικά υποστρώματα. Τα διαλύματα των πολυμερών ήταν 2.5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα, εκτός από το διάλυμα του πολυμερούς qID, που ήταν 2.5% w/w σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα του PBuMA ήταν 5% w/w σε PGMEA.

9.2 Δημιουργία συστοιχίας αισθητήρων χωρητικότητας

Οι αισθητήρες χωρητικότητας μετρούν τη μεταβολή της χωρητικότητας, η οποία ορίζεται ως η ποσότητα του αποθηκευμένου ηλεκτρικού φορτίου q για συγκεκριμένη τάση V και εξαρτάται από τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων και από το διηλεκτρικό υλικό, που εναποτίθεται ανάμεσά τους.

Η συγκεκριμένη συστοιχία αισθητήρων κατασκευάστηκε με συμβατικές μεθόδους Μικροηλεκτρονικής [9]. Οι διαστάσεις της αισθητήριας περιοχής επιλέχθηκαν ώστε η μεταβολή της χωρητικότητας πριν και μετά τη ρόφηση να κυμαίνεται από 0-21 pF σύμφωνα με το ηλεκτρονικό κύκλωμα μέτρησης, που έχει αναπτυχθεί [97], επιτρέποντας την εύκολη μέτρηση απόκρισης του αισθητήρα αλλά και την εύκολη εφαρμογή.

Όλες οι μετρήσεις χωρητικότητας της παρούσας διατριβής έγιναν σε χημειοπυκνωτές τύπου αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων (IDE) σε υπόστρωμα quartz, ο κάθε αισθητήρας έχει αισθητήρια περιοχή 0.90 mm^2 , κρίσιμη διάσταση ηλεκτροδίων, (W) $1 \text{ }\mu\text{m}$ πλάτος / $3 \text{ }\mu\text{m}$ κενό διάστημα μεταξύ αυτών (G) και το πάχος των ηλεκτροδίων αλουμινίου ήταν $\sim 300 \text{ nm}$.



Εικόνα 17: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (πάνω) και σχηματική αναπαράσταση (κάτω) των αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων.

Γύρω από κάθε IDE τοποθετείται μια στρώση από διάλυμα εποξειδικής ρητίνης (SU-8), πάχους $\sim 50 \mu\text{m}$, λειτουργώντας ως φρεάτιο για την αισθητήρια περιοχή, όπου τοποθετείται το πολυμερικό διάλυμα με εναπόθεση σταγόνας μέσω επίσταξης. Συνεπώς, το πάχος του αισθητήριου υμενίου καθορίζεται από την επιφάνεια του φρεατίου, τη συγκέντρωση του πολυμερικού διαλύματος και από τον όγκο της σταγόνας, που αποστάζεται. Η αρχική τιμή της χωρητικότητας του αλληλεπικαλυπτόμενου πυκνωτή πριν την εναπόθεση του πολυμερικού διαλύματος είναι $4.55 \pm 0.23 \text{ pF}$.

Ένας αισθητήρας επικαλύφθηκε με το διάλυμα του δείγματος 50D, το οποίο είχε συγκέντρωση 2.5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα και 0.2 μL του διαλύματος εναποτέθηκαν με επίσταξη στην προκαθορισμένη περιοχή του

αισθητήρα. Το πάχος του πολυμερικού υμενίου (h_p) ήταν ~ 5.1 μm και μετρήθηκε με φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός. Ο δεύτερος αισθητήρας επικαλύφθηκε με το διάλυμα του συμπολυμερούς 25D, με συγκέντρωση 2.5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα, ενώ το πάχος του πολυμερικού υμενίου ήταν ~ 5.2 μm . Ο τρίτος αισθητήρας επικαλύφθηκε με το διάλυμα του PBuMA, το οποίο είχε συγκέντρωση 5% w/w σε PGMEA και το πάχος του πολυμερικού υμενίου ήταν 5.9 μm . Ο τέταρτος αισθητήρας επικαλύφθηκε με το διάλυμα του ομοπολυμερούς qID, το οποίο είχε συγκέντρωση 2.5% w/w σε απιονισμένο νερό και το πάχος του υμενίου ήταν 4.9 μm . Ο πέμπτος αισθητήρας επικαλύφθηκε με το διάλυμα του ομοπολυμερούς qND, με συγκέντρωση 2.5% w/w σε γαλακτικό αιθυλεστέρα και πάχος πολυμερικού υμενίου 5.2 μm . Τα πολυμερικά υμένια έχουν αρκετό πάχος, ώστε οι δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου να διέρχονται από το πολυμερικό υμένιο, διασφαλίζοντας τη γρήγορη απόκριση του αισθητήρα. Στην περίπτωση, όπου το πάχος του πολυμερικού υμενίου ήταν αρκετά μεγαλύτερο από 5 μm , τα μόρια του αναλύτη θα διαχέονταν για περισσότερο χρόνο μέσα στο πολυμερικό υμένιο, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου απόκρισης του αισθητήρα. Οι διηλεκτρικές σταθερές των αναλυτών, που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα είναι: $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \sim 80$, $\epsilon_{\text{EtOH}} \sim 24$, $\epsilon_{\text{MeOH}} \sim 32$, $\epsilon_{\text{Totl}} \sim 2.38$, $\epsilon_{\text{EtOAc}} \sim 6$.

9.3 Μετρήσεις χωρητικότητας

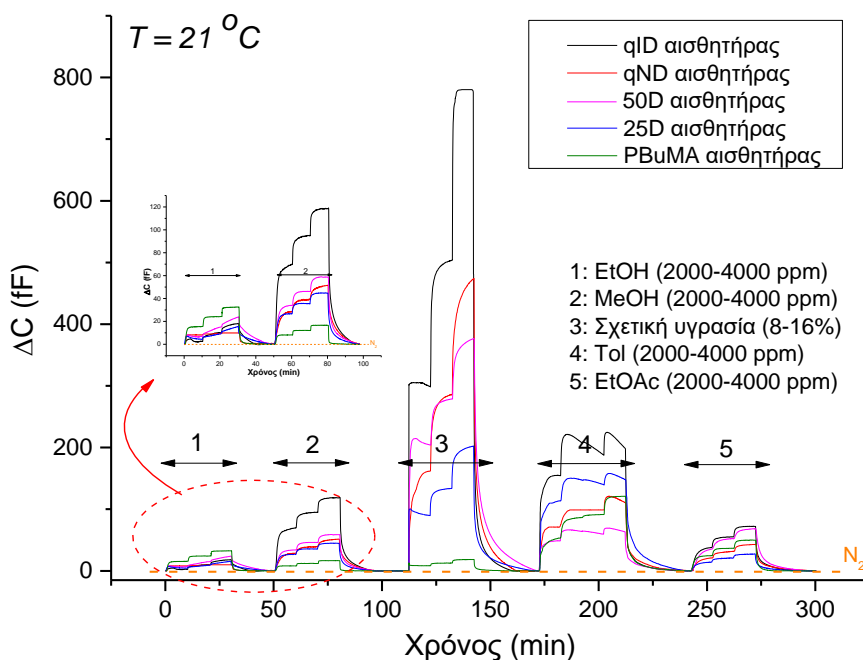
Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων έγινε στην πειραματική διάταξη μετρήσεων αισθητήρων χωρητικότητας με τη χρήση H/Y σε περιβάλλον LabView [139]. Πολικοί και μη-πολικοί αναλύτες επιλέχθηκαν ώστε να καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος τιμών διηλεκτρικής σταθεράς με απώτερο σκοπό το διαχωρισμό ατμών μεθανόλης και αιθανόλης. Επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα πολυμερή για να συγκριθεί η απόκριση των αισθητήρων χωρητικότητας με τα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή qPDMAEMA-b-PTHPMA, με τα ομοπολυμερή PDMAEMA και με το υδρόφοβο PBuMA, αλλά και για να αξιολογηθεί η απόκριση της συστοιχίας με την ταυτόχρονη παρουσία των πέντε πολυμερικών

υλικών. Άλλωστε, για να θεωρηθεί αξιόπιστη μια συστοιχία αισθητήρων πρέπει να έχει επαναληψιμότητα, αντιστρεψιμότητα και να είναι σταθερή.

Κατά την πειραματική διαδικασία, η συστοιχία των αισθητήρων εκτέθηκε σε ροή ξηρού αζώτου και σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ατμών οργανικών πτητικών ενώσεων εναλλάξ, σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C. Επιπλέον, μελετήθηκε η συμπεριφορά της συστοιχίας και σε δυαδικά μίγματα αναλυτών με υγρασία και σε δυαδικά μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης.

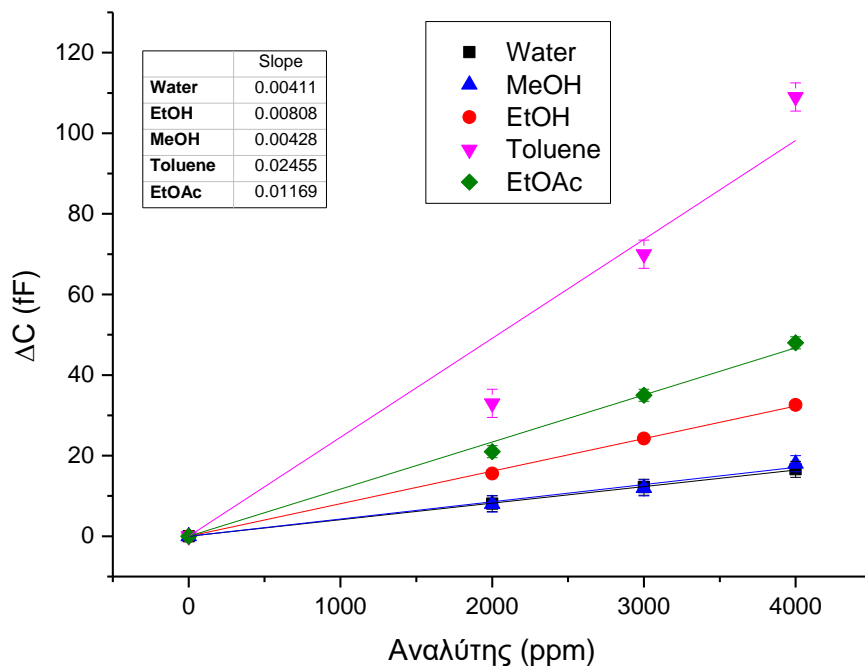
Στους χημειοπυκνωτές, η μεταβολή της χωρητικότητας οφείλεται μόνο στη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του αισθητήριου υμενίου λόγω της ρόφησης ατμών αναλύτη, αν το πάχος του πολυμερικού υμενίου, h_p ικανοποιεί την ανισότητα $h_p > \lambda/2$ [84]. Για τον υπολογισμό του μήκους κύματος, λ (χωρικό μέγεθος) χρησιμοποιούνται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων: το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων $G=3$, το πλάτος των ηλεκτροδίων $W=1$ και $\lambda = 2(W+G) = 8$. Άρα στην περίπτωση μας, το πάχος των πολυμερικών υμενίων πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 4 μm . Ακόμα, οι χρόνοι έκθεσης των αισθητήρων σε κάθε αναλύτη είναι ίδιοι.

Παρακάτω, παρουσιάζεται η δυναμική συμπεριφορά των αισθητήρων χωρητικότητας κατά την έκθεση τους σε αμούς αιθανόλης, μεθανόλης, νερού, τολουολίου και οξικού αιθυλεστέρα για συγκεντρώσεις 2000 ppm, 3000 ppm και 4000 ppm στους 21 °C.



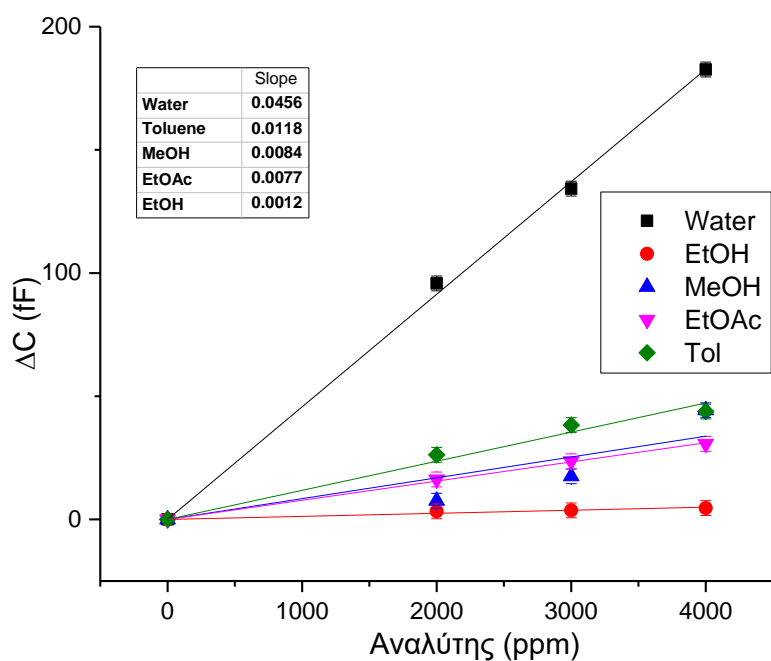
Σχήμα 39: Δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας των πέντε αισθητήρων της συστοιχίας επικαλυπτόμενων με τα qID, qND, 50D, 25D και PBuMA πολυμερή για μια σειρά αναλυτών διαφόρων συγκεντρώσεων σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.

Όπως είχε παρατηρηθεί από τις μετρήσεις των γωνιών επαφής, το qID είναι το πιο υδρόφιλο από όλα για αυτό και οι αποκρίσεις του qID στο νερό είναι υψηλότερες. Το τολουόλιο είναι μη πολικός διαλύτης άρα το υδρόφοβο PBuMA εμφανίζει υψηλότερη απόκριση. Όμως, η απόκριση του 25D στο τολουόλιο είναι αρκετά υψηλή λόγω της αυξημένης διαλυτότητας των μεθακρυλικών ομάδων σε αυτό. Επίσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 38 τα πολυμερή 25D, 50D, qID και qND έχουν χαμηλή ροφητική ικανότητα στην αιθανόλη. Γενικότερα, οι αποκρίσεις του PBuMA ακολουθούν τη σειρά αύξουσας πολικότητας, δηλαδή διακρίνουν καλύτερα το μη πολικό τολουόλιο, μετά τον οξικό αιθυλεστέρα κτλ.

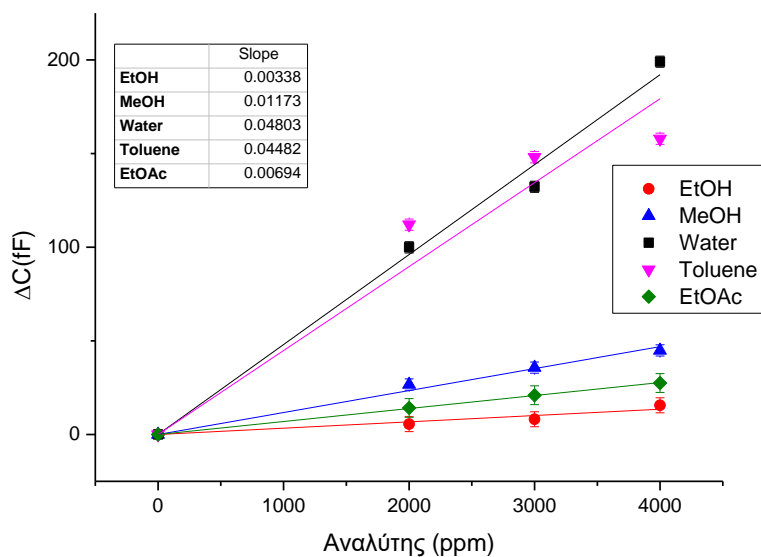


Σχήμα 40: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το PBU₄MA αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσεως των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.

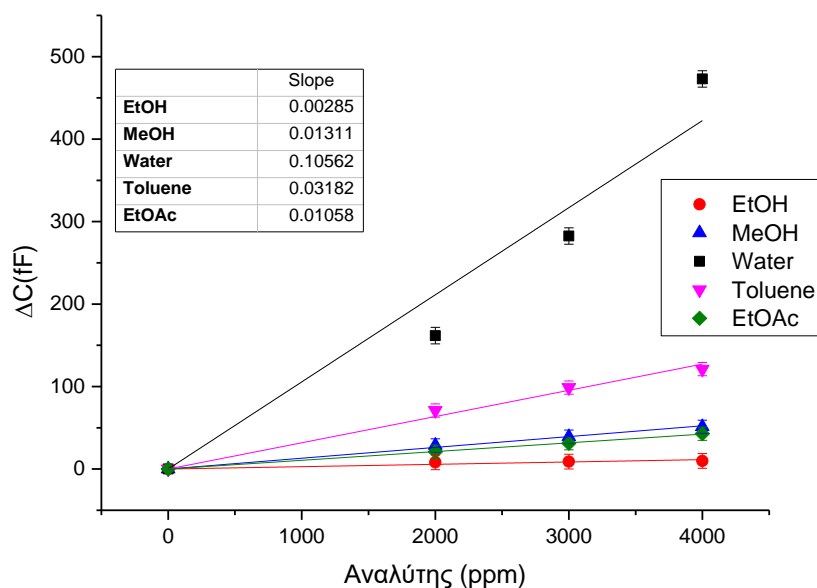
Αντιθέτως, για τα υπόλοιπα πολυμερή δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο τέτοιο συμπέρασμα. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, υπολογίζοντας τις κλίσεις των γραφικών παραστάσεων των μεταβολών χωρητικότητας συναρτήσεως των συγκεντρώσεων ατμών αναλυτών, προκύπτει η σειρά ροφητικής ικανότητας του 50D: H₂O > Tol > MeOH > EtOAc > EtOH. Η ίδια σειρά ροφητικής ικανότητας ισχύει και για τα qID, qND και 25D.



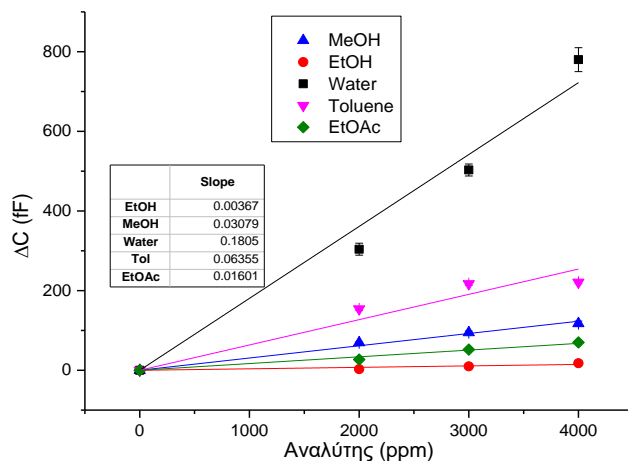
Σχήμα 41: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το 50D πολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσεως των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.



Σχήμα 42: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το 25D πολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσεως των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.



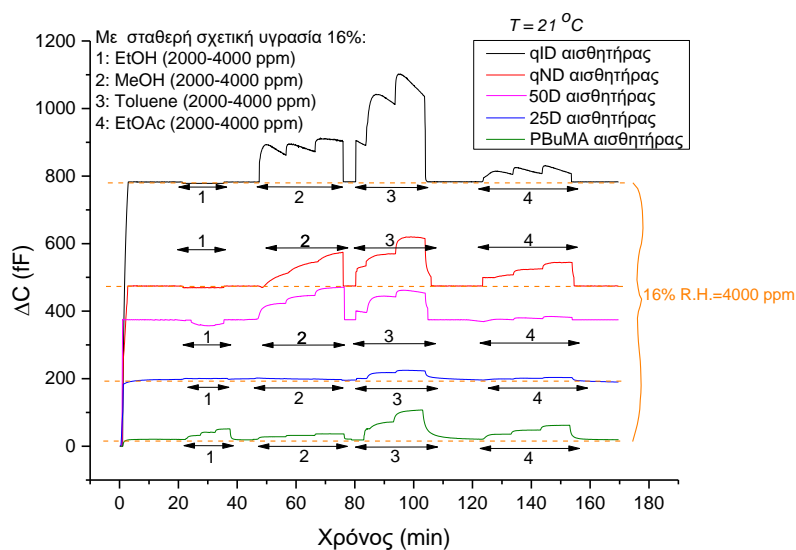
Σχήμα 43: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το qND ομοπολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.



Σχήμα 44: Μεταβολές χωρητικότητας του επικαλυπτόμενου με το qID ομοπολυμερές αισθητήρα της συστοιχίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.

Η συγκεκριμένη συστοιχία αξιολογήθηκε παρουσία ατμών δυαδικών μιγμάτων υγρασίας και αναλυτών. Οι συγκεντρώσεις των αναλυτών ήταν πάλι 2000,

3000, 4000 ppm ενώ η συγκέντρωση του νερού ήταν σταθερή στα 4000 ppm ή 16 % σχετική υγρασία.



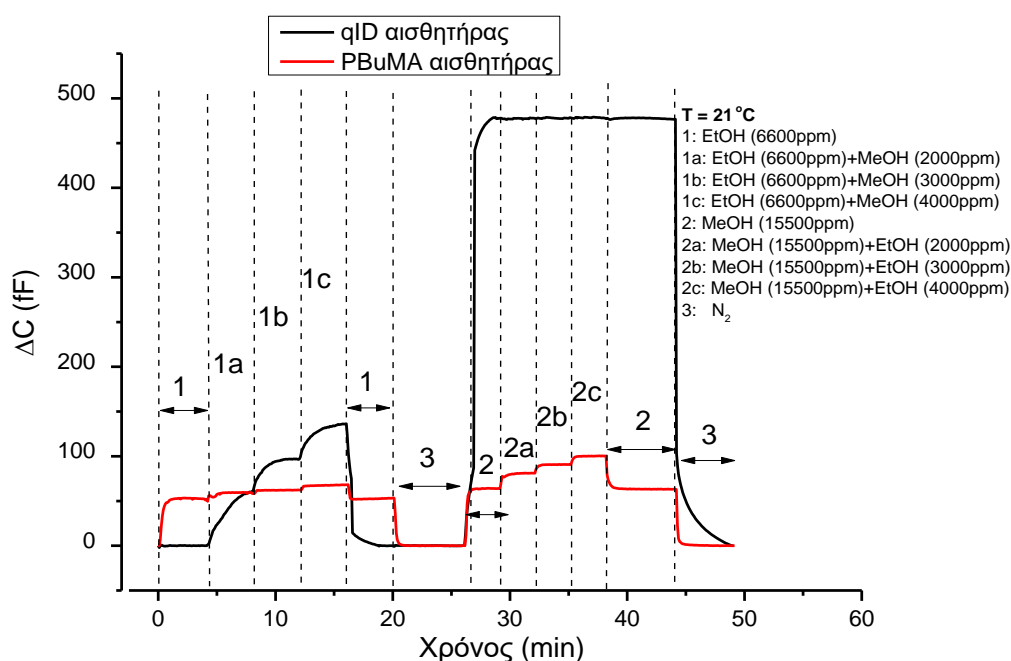
Σχήμα 45: Δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας των πέντε αισθητήρων της συστοιχίας επικαλυπτόμενων με τα qID, qND, 25D, 50D και PBuMA πολυμερή για μια σειρά δυαδικών μιγμάτων υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και αναλυτών διαφόρων συγκεντρώσεων σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.

Έγιναν μετρήσεις δυαδικών μιγμάτων με την υγρασία, για να εξεταστεί η λειτουργία της συστοιχίας σε πραγματικό περιβάλλον, όπου η υγρασία βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με άλλες πτητικές ενώσεις και να παρατηρηθεί αν τις επικαλύπτει ή δημιουργεί περίπλοκα σύμπλοκα μαζί τους.

Στο συγκεκριμένο σύστημα, η αιθανόλη δεν ανιχνεύεται καθόλου από τους αισθητήρες, οι οποίοι είναι επικαλυμμένοι με τα qID, qND, 25D και 50D. Ενώ ο οξικός αιθυλεστέρας αλληλεπιδρά ισχυρά με τα παραπάνω πολυμερή, διότι η εστερική ομάδα του είναι συμβατή με την εστερική ομάδα του πολυμερούς. Η δημιουργία περίπλοκων συμπλόκων μεταξύ των ατμών αιθανόλης – νερού και πολυμερούς αποτελεί μία εξήγηση για τη συμπεριφορά των παραπάνω αισθητήρων. Στους υπόλοιπους αναλύτες, η συμπεριφορά αυτών των αισθητήρων είναι παρόμοια με αυτή στους καθαρούς αναλύτες. Επίσης, ο

αισθητήρας, που είναι επικαλυμμένος με το PBU₄MA, εμφανίζει την ίδια ροφητική ικανότητα στους καθαρούς αναλύτες και στα δυαδικά μίγματα με υγρασία.

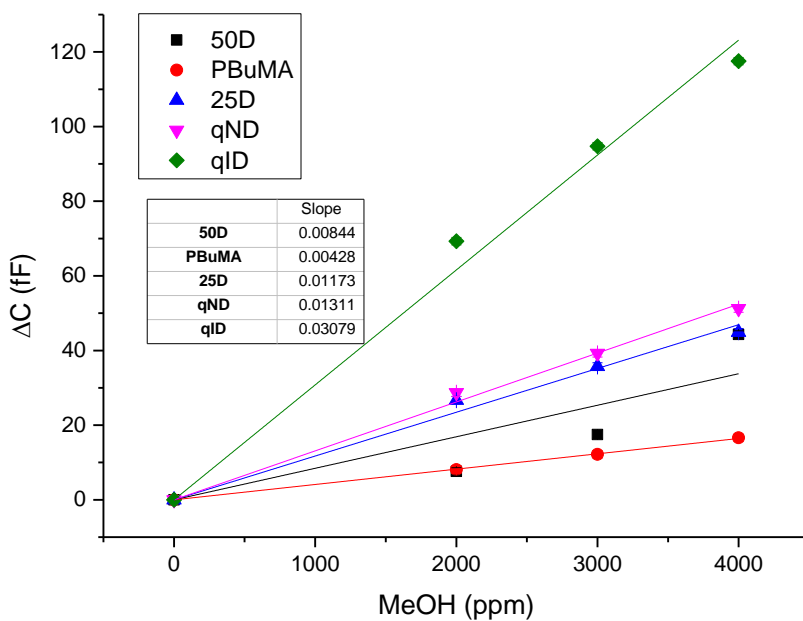
Λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα αποτελέσματα των δυναμικών μετρήσεων, προκύπτουν οι δύο αισθητήρες με την υψηλότερη και χαμηλότερη απόκριση, qID και PBU₄MA αντίστοιχα. Αυτοί οι δύο αισθητήρες αξιολογήθηκαν παρουσία δυαδικών μιγμάτων αιθανόλης και μεθανόλης. Αρχικά, διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση των ατμών της αιθανόλης στα 6600 ppm, ενώ μεταβαλλόταν η συγκέντρωση της μεθανόλης στα 2000 ppm, 3000 ppm και 4000 ppm. Στη συνέχεια, διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση των ατμών μεθανόλης στα 15500 ppm και μεταβαλλόταν η συγκέντρωση των ατμών αιθανόλης στα 2000 ppm, 3000 ppm και 4000 ppm.



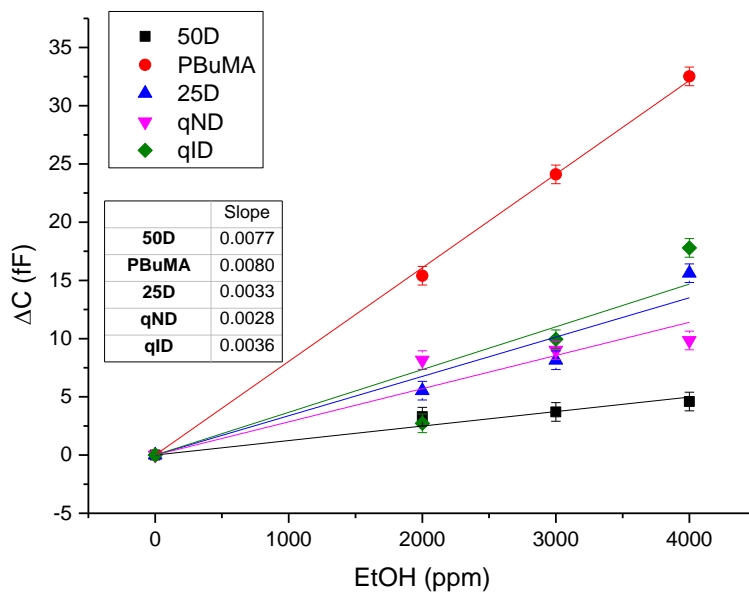
Σχήμα 46: Δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας των δύο αισθητήρων της συστοιχίας επικαλυπτόμενων με τα qID και PBU₄MA πολυμερή για μια σειρά δυαδικών μιγμάτων μεθανόλης και αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων σε σταθερή θερμοκρασία 21 °C.

Παρατηρώντας το παραπάνω σχήμα, ο αισθητήρας, που είναι επικαλυμμένος με το qID δεν αποκρίνεται στους ατμούς αιθανόλης και στο μίγμα μεθανόλης-αιθανόλης αποκρίνεται μόνο στους ατμούς μεθανόλης. Θεωρώντας ότι το qID αποτελείται από έναν σχετικά υδρόφοβο σκελετό (μεθακρυλικό) και μία υδρόφιλη ουρά (τεταρτοταγοποιημένες αμινομάδες), παρουσία υγρασίας τα μόρια του νερού απορροφώνται από τις πολυμερικές πλευρικές αλυσίδες, δημιουργώντας δεσμούς υδρογόνου με το μεθακρυλικό σκελετό. Παρόμοια είναι η συμπεριφορά της πολικής μεθανόλης, η οποία αλληλεπιδρά ισχυρά με τις υδρόφιλες πλευρικές αλυσίδες, ενώ η ογκωδέστερη αιθανόλη είναι λιγότερο πολική, εμποδίζοντας την αποτελεσματική αλληλεπίδραση με τις πλευρικές αλυσίδες. Παρουσία ατμών αιθανόλης (6600 ppm), οι αποκρίσεις των δύο αισθητήρων είναι παρόμοιες με αυτές σε καθαρούς αναλύτες απουσία υγρασίας. Επίσης, παρουσία ατμών μεθανόλης (15500 ppm), η μεταβολή χωρητικότητας του αισθητήρα, που είναι επικαλυμμένος με το qID είναι αρκετά υψηλή, όμως οι ατμοί αιθανόλης δεν ανιχνεύονται. Συνεπώς, η συγκεκριμένη συστοιχία μπορεί να διαχωρίσει ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης απουσία υγρασίας, παρουσία υγρασίας και σε δυαδικά μίγματα αιθανόλης-μεθανόλης.

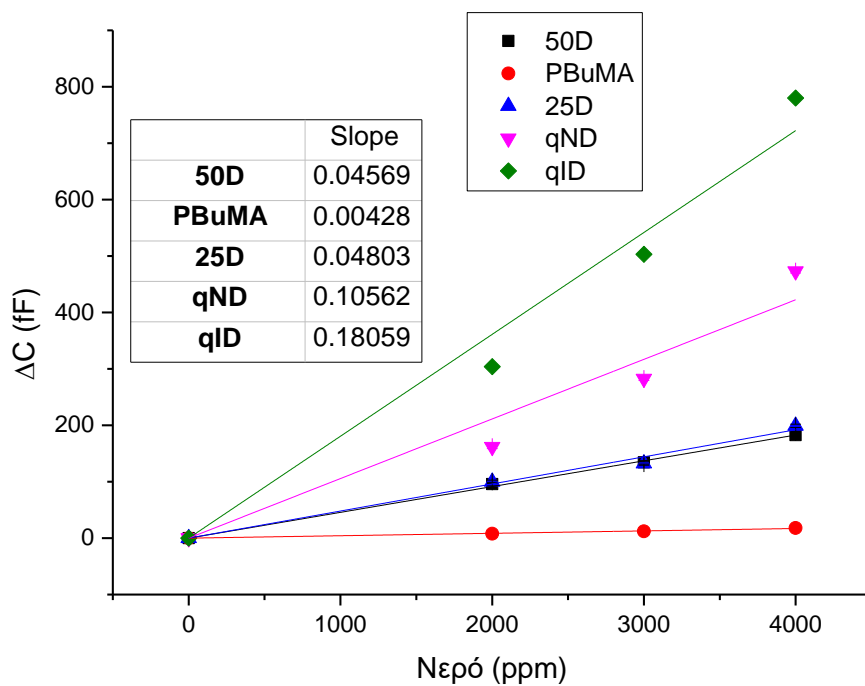
Τα αποτελέσματα των δυναμικών μετρήσεων καθαρών αναλυτών και δυαδικών μιγμάτων με υγρασία αναπαρίστανται παρακάτω ως μεταβολές χωρητικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ατμών του κάθε αναλύτη σε ppm για τους δύο αισθητήρες, με την υψηλότερη και χαμηλότερη απόκριση. Από τις κλίσεις των γραφικών παραστάσεων σε συνδυασμό με την τυπική απόκλιση του θορύβου του οργάνου μέτρησης υπολογίζεται το όριο ανίχνευσης (LOD) των δύο αισθητήρων για κάθε αναλύτη ή δυαδικό μίγμα.



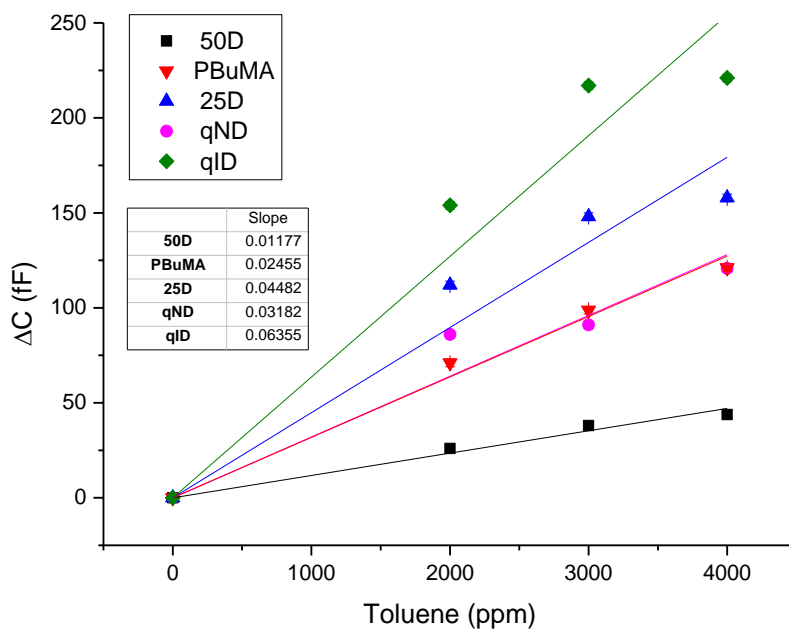
Σχήμα 47: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών μεθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.



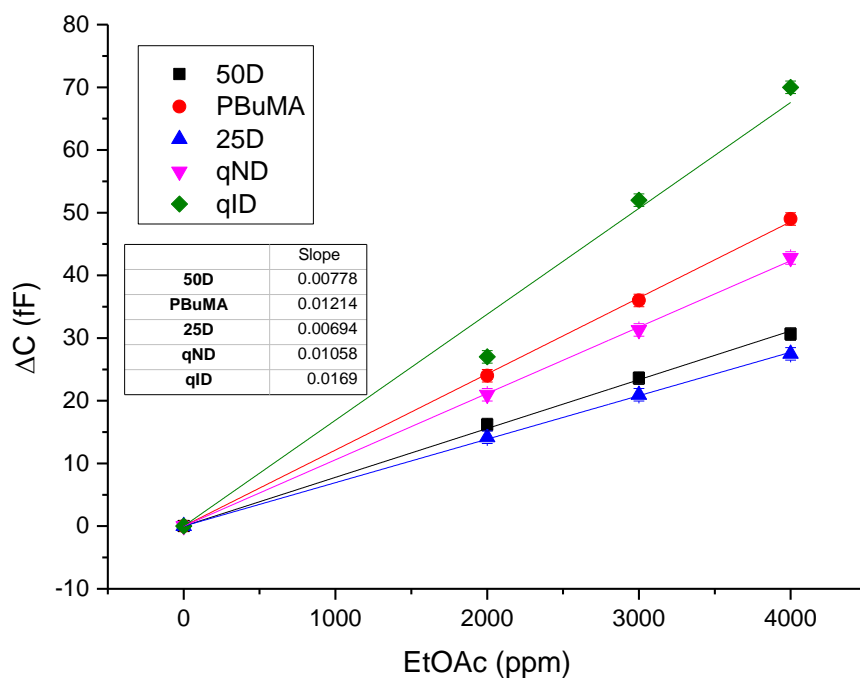
Σχήμα 48: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.



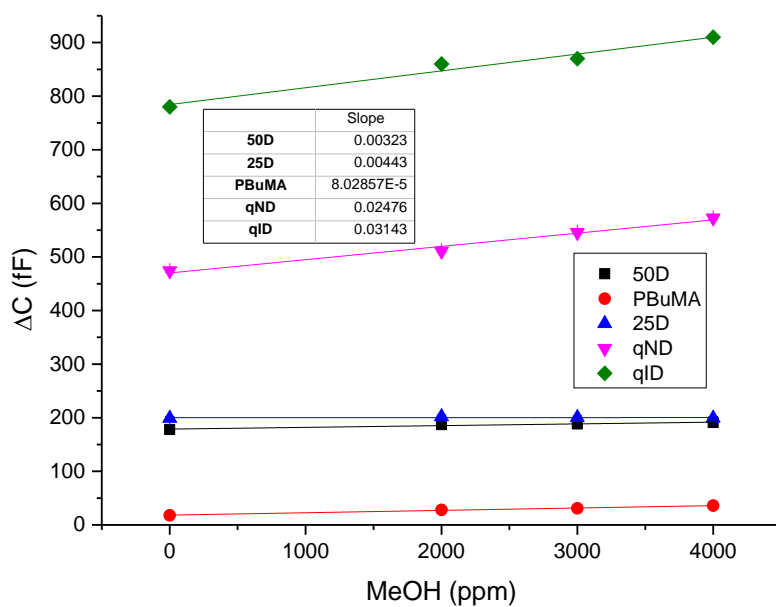
Σχήμα 49: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών υγρασίας διαφόρων συγκεντρώσεων.



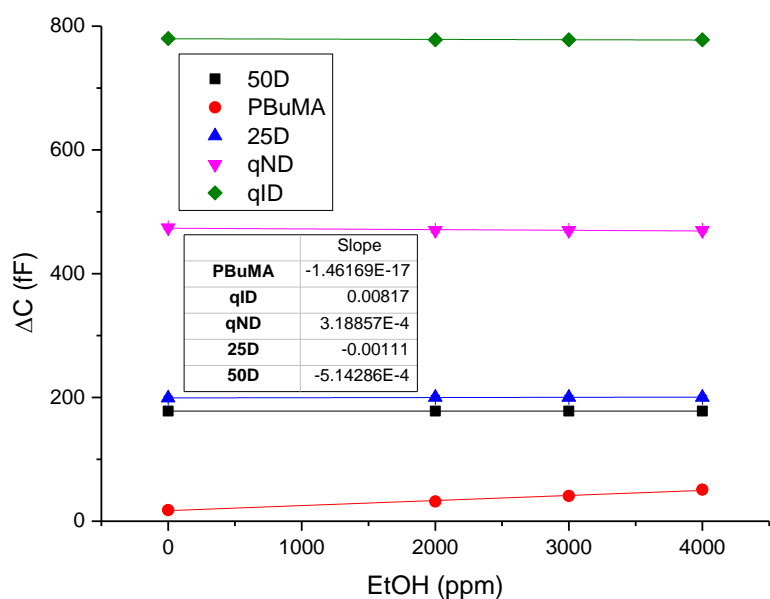
Σχήμα 50: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών τολουολίου διαφόρων συγκεντρώσεων.



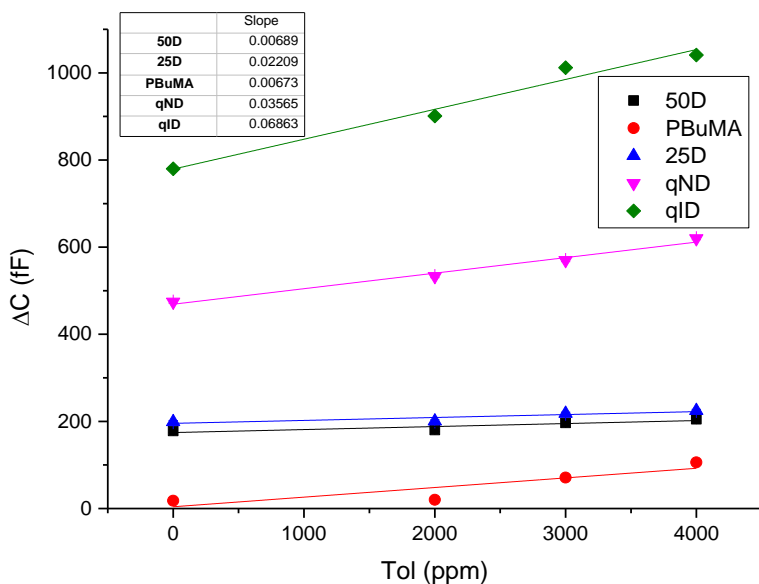
Σχήμα 51: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία ατμών οξικού αιθυλεστέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.



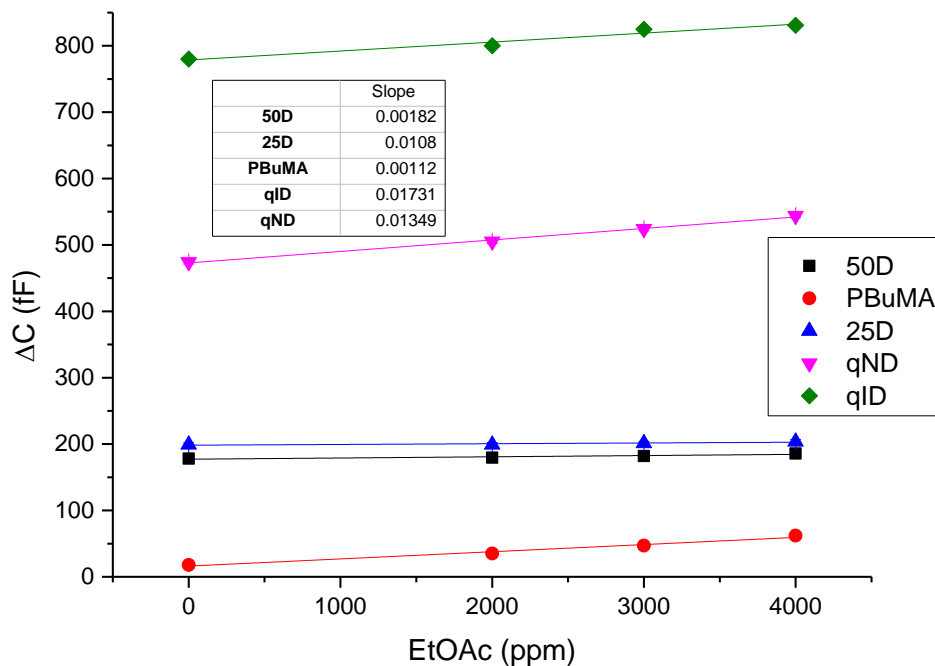
Σχήμα 52: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών μεθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.



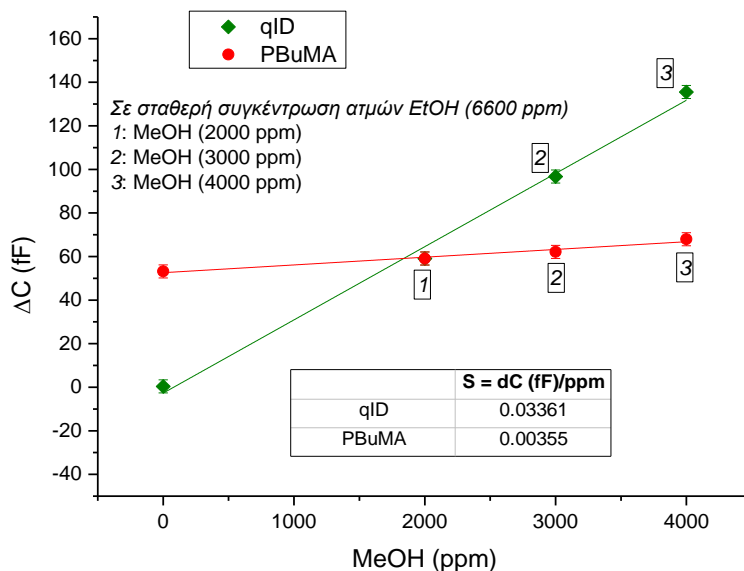
Σχήμα 53: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.



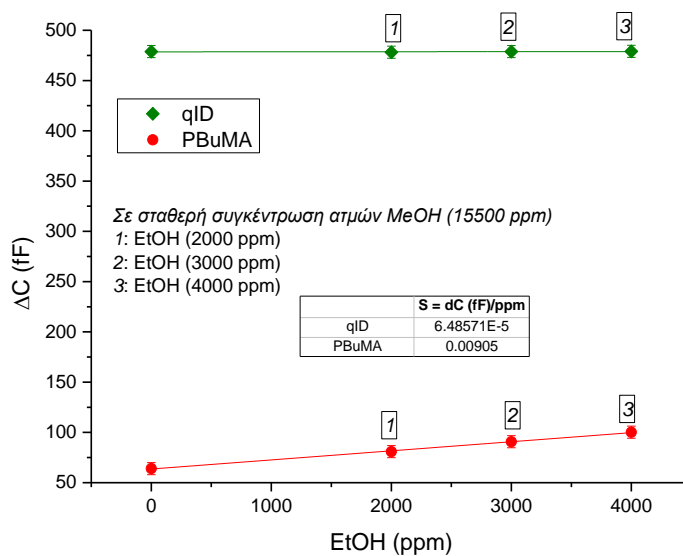
Σχήμα 54: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών τολουολίου διαφόρων συγκεντρώσεων.



Σχήμα 55: Μεταβολές χωρητικότητας των αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος υγρασίας (16% σχετική υγρασία) και ατμών οξικού αιθυλεστέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.



Σχήμα 56: Μεταβολές χωρητικότητας των δύο αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος αιθανόλης (6600 ppm) και μεθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.



Σχήμα 57: Μεταβολές χωρητικότητας των δύο αισθητήρων της συστοιχίας παρουσία δυαδικού μίγματος μεθανόλης (15500 ppm) και αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων.

Στα σχήματα 47-57, παρατηρείται ότι η απόκριση των αισθητήρων της συστοιχίας είναι γραμμική για τις δεδομένες συγκεντρώσεις αναλυτών, που εξετάστηκαν και εξαρτάται από τη ροφητική ικανότητα του πολυμερικού υμενίου στους ατμούς του κάθε αναλύτη και στη διαφορά της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερικού υμενίου με αυτή του αναλύτη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει ένα μέγιστο όριο για ασφαλή έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης. Αυτό το όριο ορίζεται ως μεσοσταθμικός χρόνος (Time Weighted Average, TWA) επιτρεπόμενου ορίου έκθεσης (Permissible Exposure Limit, PEL) για οκτάωρη καθημερινή εργασία ή για 40 ώρες εργασίας την εβδομάδα και αντιστοιχεί σε 200 ppm (ή 260 mg/m³) μεθανόλης και 1000 ppm (ή 1900 mg/m³) αιθανόλης. Επίσης, το ελάχιστο όριο ανάφλεξης (Lower Explosive Level, LEL), δηλαδή η ελάχιστη συγκέντρωση αερίου ή ατμού που απαιτείται για να ξεκινήσει η ανάφλεξη, είναι 60000 ppm για τη μεθανόλη και 33000 ppm για την αιθανόλη [140]. Επιπλέον, τα επιτρεπόμενα όρια μεθανόλης στο κρασί είναι 96 ppm – 329 ppm, ώστε να μη θεωρείται νοθευμένο.

Στον παρακάτω πίνακα, αναγράφονται τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης (LOD) για κάθε σύστημα αισθητήρα-αναλύτη και παρατηρείται ότι οι τιμές LOD βρίσκονται αρκετά χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια έκθεσης και τα ελάχιστα όρια ανάφλεξης, καθιστώντας τη συστοιχία των αισθητήρων ικανή να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα ασφαλείας εργαστηρίων και βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Πίνακας 3: Τιμές του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης (LOD) για κάθε σύστημα αισθητήρα-αναλύτη

	LOD (ppm)				
	qID	PBuMA	25D	qND	50D
EtOH	272	124	295	350	833
MeOH	32	243	85	76	118
Σχετική Υγρασία (Σ.Υ.)	5	233	20	9	22
Tol	16	31	32	22	85
EtOAc	62	90	144	94	128
EtOH+16% Σ.Υ.	1944	126	3136	900	1945
MeOH+16% Σ.Υ.	32	244	12455	40	309
Tol+16% Σ.Υ.	14	148	45	28	145
EtOAc+16%	64	91	892	57	549
MeOH+6600 ppm EtOH	29	281			
EtOH+15500 ppm MeOH	15400	110			

Οι τιμές των LOD είναι παρόμοιες για τα συστήματα αισθητήρα-αναλύτη στους καθαρούς αναλύτες και στα δυαδικά μίγματα. Επομένως, η υγρασία δεν φαίνεται να επηρεάζει τις μετρήσεις χωρητικότητας, καθιστώντας τη συστοιχία ιδανική για λειτουργία σε πραγματικό περιβάλλον, όπου η υγρασία είναι αυξημένη. Ο αισθητήρας με το PBU₄MA έχει αυξημένη ευαισθησία στους αναλύτες με τη μικρότερη διηλεκτρική σταθερά και σε σχέση με τα υπόλοιπα αισθητήρια υμένα και τις αποκρίσεις τους σε σχετική υγρασία 8%-16% θεωρείται υδρόφοβος. Ενώ όλα τα αισθητήρια υμένα, εκτός του PBU₄MA, δεν καταφέρνουν να ανιχνεύσουν το δυαδικό μίγμα ατμών αιθανόλης-υγρασίας και παρουσία ατμών αιθανόλης έχουν μειωμένη ευαισθησία λόγω της αδυναμίας ρόφησης των συγκεκριμένων ατμών σε αυτά τα αισθητήρια πολυμερικά υμένα. Επιπλέον, ο αισθητήρας qID έχει αυξημένη ευαισθησία στους ατμούς τολουολίου, καθώς το τολουόλιο είναι καλός διαλύτης για τις μεθακρυλικές ομάδες.

Ο διαχωρισμός των ατμών μεθανόλης και αιθανόλης είναι μία δύσκολη διαδικασία και έχουν αναπτυχθεί ιδιαίτερα ακριβές συσκευές και περίπλοκες τεχνικές διαχωρισμού. Για παράδειγμα, αισθητήρες διπλής λειτουργίας (μηχανικής και ηλεκτρικής απόκρισης) έχουν κατασκευαστεί για να διαχωρίσουν ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης [141]. Η διαφορά στη ρόφηση ατμών μεθανόλης και αιθανόλης από τον αισθητήρα qID οφείλεται στην αυξημένη πολικότητα της μεθανόλης, συγκριτικά με την αιθανόλη. Για αυτό το λόγο, η μεθανόλη αλληλεπιδρά με τον αισθητήρα qID μέσω δεσμών υδρογόνου, εμφανίζοντας μεγαλύτερη μεταβολή χωρητικότητας.

Ακολουθεί ένας συγκριτικός πίνακας με τις τιμές των ελάχιστων ορίων ανίχνευσης και των τιμών απόκρισης της συγκεκριμένης συστοιχίας αισθητήρων με άλλους αισθητήρες, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και διαχωρίζουν ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης.

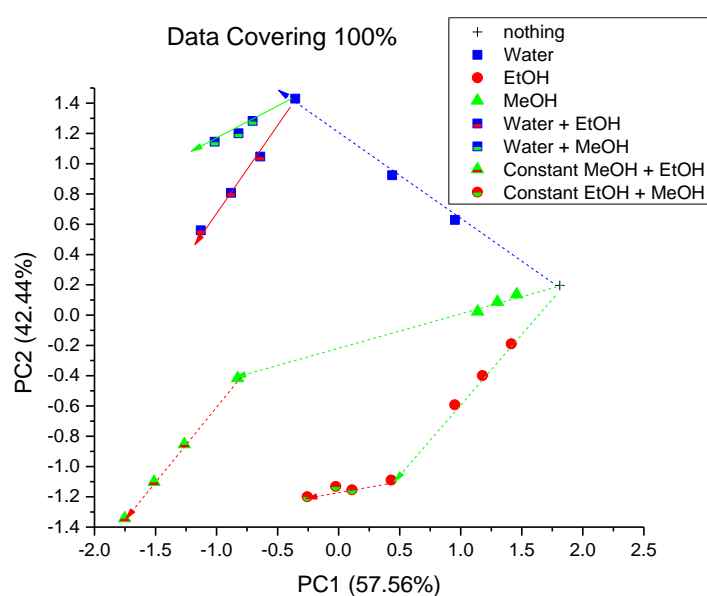
Πίνακας 4: Συγκριτικός πίνακας της συγκεκριμένης συστοιχίας αισθητήρων με άλλους αισθητήρες, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία

Τύπος αισθητήρα	Μεθανόλη		Αιθανόλη		Αναφορά
	LOD (ppm)	Απόκριση (sec)	LOD (ppm)	Απόκριση (sec)	
Της παρούσας εργασίας	32 (στους 21 °C)	< 60	124	< 60	[133]
Αερίων (με χρωματογραφική στήλη)	1	90 - 100	5	330	[135]
MOS	5 (στους 195 °C)	45	-	-	[142]
Κβαντικών τελειών	7200	240	-	-	[143]
Φερρίτη ψευδαργύρου	100	270	100	290	[144]
(MOS)	500 (στους 350 °C)	380	10000	120	[145]
MOS	5000 (RT)	11	-	-	[146]
Οπτικών ινών	2	3.7	2	2.7	[147]
MOS	100 (στους 300 °C)	0.2	-	-	[148]
Αερίων	1 (όχι εκλεκτικά)	Δεν αναφέρεται	1 (όχι εκλεκτικά)	Δεν αναφέρεται	[149]
Αερίων	11.36	1000	-	-	[150]

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι η συστοιχία αισθητήρων, που αναπτύχθηκε και μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, έχει αρκετά καλή τιμή ελάχιστου ορίου ανίχνευσης και μικρό χρόνο απόκρισης. Επιπλέον, ο αισθητήρας που αναπτύχθηκε από τον van d' Broek et al. είναι αρκετά ευαίσθητος και γρήγορος, όμως χρησιμοποιεί αρχικά μία χρωματογραφική στήλη ώστε να διαχωρίσει τη μεθανόλη από την αιθανόλη και την ακετόνη [135]. Ο K. Li et al. δημιούργησε έναν ευαίσθητο και γρήγορο αισθητήρα, ο οποίος μπορεί να ανιχνεύσει ατμούς μεθανόλης στους 195 °C [142]. Οι S. Bagchi et al. [147] και F. M. Wisser [149] ανέπτυξαν αισθητήρες με αυξημένη ευαισθησία ανίχνευσης ατμών μεθανόλης και αιθανόλης, χωρίς όμως να τους διαχωρίζουν. Εξ όσων γνωρίζουμε, είναι η πρώτη φορά, όπου ένας απλός, ως προς την κατασκευή του, αισθητήρας έχει την ικανότητα να διαχωρίζει ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης παρουσία ή απουσία υγρασίας.

9.4 Εφαρμογή της μεθόδου αναγνώρισης προτύπων

Για το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις αποκρίσεις (ΔC , fF) της συστοιχίας των πέντε αισθητήρων για συγκεντρώσεις 2000 ppm, 3000 ppm και 4000 ppm, για τα δυαδικά μίγματα αναλυτών-υγρασίας και για τα δυαδικά μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης εφαρμόζεται η μέθοδος αναγνώρισης προτύπων. Ο συγκεκριμένος αλγόριθμος διακρίνει τους αναλύτες, δημιουργώντας το αποτύπωμά τους και δεν έχει φυσική ερμηνεία. Στους δύο άξονες αναγράφεται το ποσοστό των κύριων συνιστωσών PC1 και PC2.



Σχήμα 58: Διάγραμμα PCA των αποκρίσεων της συστοιχίας.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 58, η συστοιχία μπορεί να διακρίνει ποιοτικά τους συγκεκριμένους αναλύτες, τα δυαδικά μίγματά τους με την υγρασία και τα δυαδικά μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης. Τα αποτυπώματα των καθαρών αναλυτών και των δυαδικών μιγμάτων με υγρασία και μεθανόλης-αιθανόλης συγκεντρώνονται σε διαφορετικές περιοχές του PCA διαγράμματος, οι οποίες είναι παράλληλες μεταξύ τους. Επίσης, οι τιμές αυξάνονται γραμμικά με τη συγκέντρωση των αναλυτών και οι κλίσεις είναι διαφορετικές για κάθε αναλύτη.

Το συγκεκριμένο διάγραμμα PCA μπορεί να εφαρμοστεί σε ποιοτική αξιολόγηση περίπλοκων αερίων περιβαλλόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η κατασκευή περίπλοκων μικροσυστημάτων, συνδυάζοντας τη λιθογραφία μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών (top-down) και μέσω αυτο-οργάνωσης (bottom-up). Συντέθηκαν με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή πολυ[μεθακρυλικού (2-διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρα]-b-πολυ(μεθακρυλικού 2-τετραϋδροπυραυλεστέρα) (PDMAEMA-b-PTHPMA). Συγκεκριμένα, συντέθηκαν τρία δείγματα συμπολυμερών, το 25D με σύσταση % κατά moles 25%-75%, το 32D με σύσταση % κατά moles 32%-68% και το 50D με σύσταση % κατά moles 50%-50%. Επιπλέον, συντέθηκε ένα τυχαίο συμπολυμερές το qPDMAEMA-r-PTHPMA-r-PHEMA με σύσταση % κατά moles 39%-60%-1% για να χρησιμοποιηθεί ως primer ώστε να καταστήσει ουδέτερο το πυριτικό υπόστρωμα και να προκύψει μορφολογία κάθετη προς αυτό κατά τη διαδικασία της αυτο-οργάνωσης. Στα τρία δείγματα και τον primer, οι τριτοταγείς αμινομάδες του PDMAEMA έγιναν τεταρτοταγείς με την προσθήκη του 1-(χλωρομεθυλο) ναφθαλενίου σε ποσοστό 100%, διότι η εισαγωγή αρωματικών ομάδων αυξάνει την αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα αερίων της συστάδας του PDMAEMA.

Στη συνέχεια και μετά το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των συντεθειμένων συμπολυμερών, ακολούθησε η λιθογραφική αξιολόγηση των δειγμάτων με έκθεση στα 254 nm για να καθοριστούν οι συνθήκες της λιθογραφικής διαδικασίας, δηλαδή η εύρεση διαλύτη, η θερμοκρασία PAB και PEB, η δόση έκθεσης, το διάλυμα του εμφανιστή και ο χρόνος εμφάνισης.

Λεπτά υμένια των qPDMAEMA-b-PTHPMA με προσθήκη φωτοπαραγωγού οξέος δημιουργήθηκαν με περιστροφική εναπόθεση των διαλυμάτων συμπολυμερών σε ουδετεροποιημένα πυριτικά υποστρώματα. Ο φωτοπαραγωγός οξέος επιλέχθηκε να είναι μη ιοντικός, οπότε να προτιμήσει τη συστάδα του PTHPMA, της οποίας θα υδρολυθεί όξινα η εστερομάδα. Έγινε έκθεση των υμενίων σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm μέσω μάσκας, προκαλώντας την όξινη υδρόλυση της συστάδας του PTHPMA στις περιοχές

που εκτέθηκαν. Η μικρότερη διάσταση αυτών των περιοχών ήταν στα 500 nm. Το συγκεκριμένο συμπολυμερές είναι λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου. Όμως, όταν η εμφάνιση των δειγμάτων έγινε με υδατικό διάλυμα μεθανόλης (MeOH:H₂O 2:1) προέκυψε αρνητικού τόνου λιθογραφία λόγω των σταυροδεσμών που δημιουργούνται από το φωτοδιμερισμό του ναφθαλενίου και είναι αδιάλυτοι σε μεθανόλη.

Στα δείγματα επήλθε μικροφασικός διαχωρισμός των συστάδων των qPDMAEMA-b-PTHPMA μέσω ανόπτησης σε μη εκλεκτικό διαλύτη, δημιουργώντας νανοδομές σφαιρικής (25D), κυλινδρικής (32D) και φυλλοειδούς μορφολογίας (50D). Επίσης, στις αυτο-οργανωμένες περιοχές απομακρύνθηκαν επιλεκτικά οι συστάδες του PTHPMA με πλάσμα οξυγόνου, ενώ παρέμειναν οι συστάδες του qPDMAEMA λόγω αυξημένης αντοχής στην εγχάραξη. Άλλωστε, ο ρυθμός εγχάραξης του qPDMAEMA είναι παρόμοιος με αυτόν του PHS, το οποίο έχει αρκετά χαμηλό ρυθμό εγχάραξης. Τα αποτελέσματα της μορφολογίας αξιολογήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο και μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων. Ο συνδυασμός των δύο τεχνικών λιθογραφίας δημιούργησε νανοδομές (< 15 nm) υψηλής ανάλυσης. Συμπερασματικά, τα qPDMAEMA-b-PTHPMA συμπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως όξινα καταλυόμενα λιθογραφικά υλικά χημικής ενίσχυσης και λόγω της διαφοράς υδροφιλικότητας μπορούν να αυτο-οργανώνονται, δημιουργώντας νανοδομές.

Τα συγκεκριμένα συμπολυμερή qPDMAEMA-b-PTHPMA, καθώς και δύο ομοπολυμερή qPDMAEMA με διαφορετική τεταρτοταγοποίηση και το ομοπολυμερές PBuMA, αξιολογήθηκαν ως αισθητήρια υμένα σε χημειοπυκνωτές για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων και υγρασίας. Χρησιμοποιήθηκαν αισθητήρες τύπου αλληλεπικαλυπτόμενων επίπεδων ηλεκτροδίων (IDEs), χημειοπυκνωτές, οι οποίοι κατασκευάζονται με συμβατικές μεθόδους Μικροηλεκτρονικής και μετρούν τη μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήριου πολυμερικού υμενίου, όταν εκτίθεται σε πτητικές ενώσεις. Οι εξεταζόμενοι αναλύτες κάλυπταν ένα ευρύ φάσμα διηλεκτρικών σταθερών. Επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα πολυμερικά υλικά διότι το PBuMA σε παλαιότερες μελέτες είχε επιδείξει πολύ καλή ροφητική ικανότητα

σε διάφορους αναλύτες ενώ αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή, όπως τα 25D και 50D, δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα ως αισθητήρια υμένα σε χημειοπυκνωτές. Τα πολυμερή, που χρησιμοποιήθηκαν, εμφάνισαν διαφορετικές αποκρίσεις στις ίδιες συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων αναλυτών λόγω διαφορετικής ροφητικής ικανότητας των αναλυτών από την πολυμερική μήτρα. Επίσης, με τις αποκρίσεις των αισθητήρων σε σχετική υγρασία 8%-16% και σταθερή θερμοκρασία 21 °C διαπιστώνεται ότι το αισθητήριο υμένιο P BuMA χαρακτηρίζεται ως σχετικά υδρόφοβο ενώ τα αισθητήρια υμένα 25D και 50D λόγω της διαφοράς υδροφιλικότητας εμφανίζουν υψηλότερες αποκρίσεις σε περιβάλλον υγρασίας, όπως και τα ομοπολυμερή qID και qND λόγω αυξημένης υδροφιλικότητας. Αξιοσημείωτη είναι η απόκριση του αισθητήρα qID σε ατμούς τολουολίου, το οποίο είναι μη πολικό, όμως αποτελεί καλό διαλύτη για τις μεθακρυλικές ομάδες, που αποτελούν το qID ομοπολυμερές. Ακολούθησε έκθεση της συστοιχίας σε ατμούς δυαδικών μιγμάτων αναλυτών με υγρασία (σχετική υγρασία 16%), δηλαδή σε ρεαλιστικές συνθήκες. Οι αποκρίσεις των αισθητήρων ήταν παρόμοιες με αυτές σε καθαρούς αναλύτες, εκτός από τους αισθητήρες με τα qID, qND, 25D και 50D, οι οποίοι ήταν αδρανείς σε δυαδικό μίγμα ατμών αιθανόλης και υγρασίας λόγω της αδυναμίας ρόφησης του μίγματος ατμών στα αισθητήρια πολυμερικά υμένα. Για κάθε σύστημα πολυμερούς-αναλύτη υπολογίστηκε το ελάχιστο όριο ανίχνευσης. Σημαντική ιδιότητα της συστοιχίας ήταν ο διαχωρισμός ατμών μεθανόλης και αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων. Η διαφορά στη ρόφηση ατμών μεθανόλης και αιθανόλης από τη συστοιχία οφείλεται στην αυξημένη πολικότητα και μειωμένη στερεοχημική παρεμπόδιση της μεθανόλης, συγκριτικά με την αιθανόλη. Για αυτό το λόγο, η μεθανόλη αλληλεπιδρά με τους αισθητήρες μέσω δεσμών υδρογόνου, εμφανίζοντας μεγαλύτερη μεταβολή χωρητικότητας. Και σε αυτή την περίπτωση, οι ατμοί αιθανόλης δεν ανιχνεύτηκαν από τον αισθητήρα qID, χωρίς όμως να επηρεάζουν την ανίχνευση των ατμών μεθανόλης, οι οποίοι ανιχνεύτηκαν κανονικά.

Γενικότερα, ένας αισθητήρας για να είναι λειτουργικός πρέπει να συγκεντρώνει διάφορα χαρακτηριστικά, όπως επαναληψιμότητα, αντιστρεψιμότητα, σταθερότητα με το χρόνο. Η συστοιχία, που εξετάστηκε, συγκεντρώνει αυτά τα

χαρακτηριστικά. Ο αισθητήρας PBU₄ αποκρίνεται καλύτερα στους ατμούς καθαρών αναλυτών με χαμηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς, π.χ. τολουόλιο, ενώ οι αισθητήρες qID, qND, 25D και 50D ακολουθούν αντίθετη σειρά απόκρισης. Επιπλέον, με τη χρήση της μεθόδου αναγνώρισης προτύπων (PCA) οι καθαροί αναλύτες, τα δυαδικά μίγματα αυτών με την υγρασία και τα δυαδικά μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης μπορούν να διαχωριστούν ποιοτικά, αφήνοντας συγκεκριμένο αποτύπωμα. Στο διάγραμμα PCA διακρίνονται τρεις περιοχές, μία περιοχή των καθαρών αναλυτών, μία περιοχή των δυαδικών μιγμάτων παρουσία υγρασίας και μία περιοχή δυαδικών μιγμάτων μεθανόλης-αιθανόλης, κοντά η μία στην άλλη σε παράλληλη τοποθέτηση.

Συμπερασματικά, η συστοιχία είναι ιδιαίτερα εκλεκτική σε πολικούς, μη-πολικούς αναλύτες, δυαδικά μίγματα αυτών με υγρασία και δυαδικά μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης, διαχωρίζοντας ατμούς μεθανόλης και αιθανόλης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πραγματικές συνθήκες, με σταθερές ή μεταβλητές συγκεντρώσεις, για παράδειγμα σε συστήματα ασφαλείας εργαστηρίων και βιομηχανικών εγκαταστάσεων και ποιοτικό έλεγχο νοθευμένων κρασιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 5: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Top-down lithography	Λιθογραφία μέσω φωτοκαθοδηγούμενων διεργασιών
Bottom-up lithography	Λιθογραφία μέσω αυτο-οργάνωσης
Self-Assembly	Αυτο-οργάνωση
Directed Self-Assembly	Κατευθυνόμενη αυτο-οργάνωση
Quaternization	Τεταρτοταγοποίηση
Block copolymer lithography	Λιθογραφία κατά συστάδες συμπολυμερών
Graphoepitaxy	Τοπογραφική επιταξία
Chemical epitaxy	Χημική επιταξία
Primer	Ουσία πρώτης επίχρισης
Solvent annealing	Ανόπτηση σε ατμούς μη εκλεκτικού διαλύτη
Reactive Ion Etching	Εγχάραξη με πλάσμα
Tapping mode	Παλμικές κινήσεις
Interdigitated Electrodes	Αλληλεπικαλυπτόμενα ηλεκτρόδια
Volatile Organic Compounds	Πτητικές οργανικές ενώσεις
Principal Component Analysis	Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών
Hot plate	Θερμαινόμενη πλάκα
Extreme Ultraviolet	Ακραίο Υπεριώδες
Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Atomic Force Microscopy	Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων
Fourier Transform Infrared	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
PDMAEMA	Πολυ(μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας)
PTHPMA	Πολυ(μεθακρυλικός 2-τετραϋδροπυρατυλεστέρας)
PHEMA	Πολυ(μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας)
PGMEA	Οξικός εστέρας της 1-μεθοξυ-2-προπανόλης
PBuMA	Πολυ(μεθακρυλικός n-βουτυλεστέρας)
Methanol	Μεθανόλη
Ethanol	Αιθανόλη
Toluene	Τολουόλιο
Ethyl acetate	Οξικός αιθυλεστέρας
Tetrahydrofuran	Τετραϋδροφουράνιο
Ethyl lactate	Γαλακτικός αιθυλεστέρας
Tetrabutylammonium bibenzoate	Διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο
1-methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propene	1-μεθοξυ-2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπένιο
Polystyrene	Πολυστυρένιο
Relative Humidity	Σχετική υγρασία
Group Transfer Polymerization	Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας
Number Average Molecular Weight	Μοριακό βάρος κατ'αριθμό
Weight Average Molecular Weight	Μοριακό βάρος κατά βάρος
Polydispersity Index	Πολυδιασπορά
Post Applied Bake or Soft Bake	Θέρμανση μετά την επίστρωση
Post Exposure Bake	Θέρμανση μετά την έκθεση
Glass Transition Temperature	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
Photo Acid Generator	Φωτοπαραγωγός Οξέος
Film	Υμένιο
Resist	Ρητίνη

Limit of Detection	Ελάχιστο όριο ανίχνευσης
Next Generation Lithography	Λιθογραφικές τεχνικές Νέας Γενιάς
Lower Critical Solution Temperature	Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος
Wire bonding	Συγκόλληση σύρματος
Time Weighted Average Permissible Exposure Limit	Μεσοσταθμικός χρόνος επιτρεπόμενου ορίου έκθεσης

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

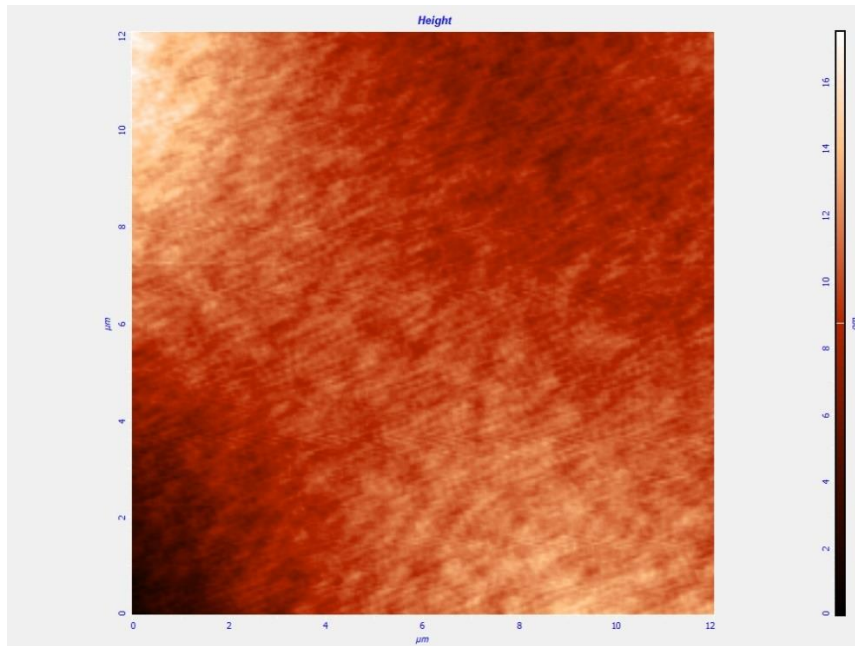
Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

EUV	Extreme UltraViolet
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
SEC	Size Exclusion Chromatography
FT-IR	Fourier Transform Infrared
AFM	Atomic Force Microscopy
RIE	Reactive Ion Etching
DSA	Directed Self-Assembly
TBABB	Tetrabutylammonium bibenzoate
MTS	1-methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propene
PDMAEMA	Poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate)
PTHPMA	Poly(tetrahydropyranyl methacrylate)
PHEMA	Poly(2-hydroxy ethyl methacrylate)
PbuMA	Poly(n-butyl methacrylate)
PS	Polystyrene
PGMEA	Propylene Glycol Methyl Ether Acetate
THF	Tetrahydrofuran
EI	Ethyl lactate
EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol
EtOAc	Ethyl Acetate
Tol	Toluene
R.H.	Relative Humidity
GTP	Group Transfer Polymerization
M_n	Number Average Molecular Weight
M_w	Weight Average Molecular Weight
PDI ($I = M_w/M_n$)	Polydispersity Index
PAB	Post Applied Bake or Soft Bake
PEB	Post Exposure Bake

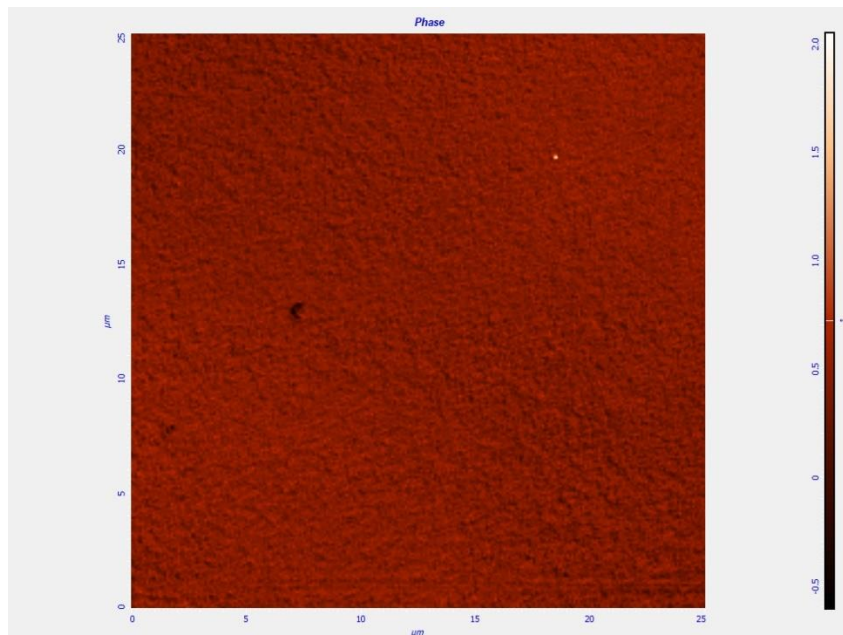
T _g	Glass Transition Temperature
PAG	Photo Acid Generator
IDE	InterDigitated Electrodes
VOCs	Volatile Organic Compounds
PCA	Principal Component Analysis
LOD	Limit of Detection
NGL	Next Generation Lithography
LCST	Lower Critical Solution Temperature
TWA PEL	Time Weighted Average Permissible Exposure Limit

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

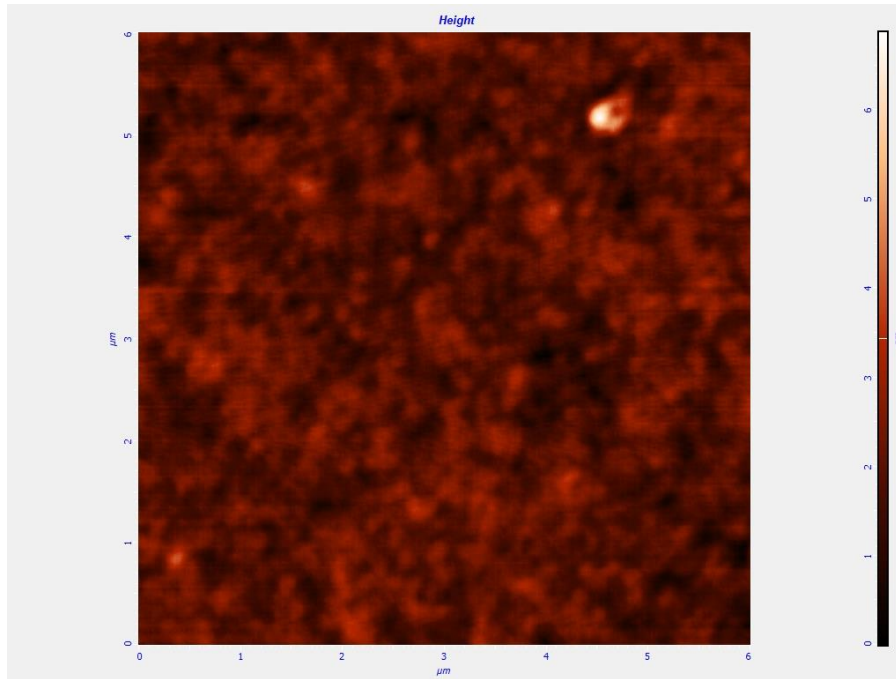
Εικόνες AFM



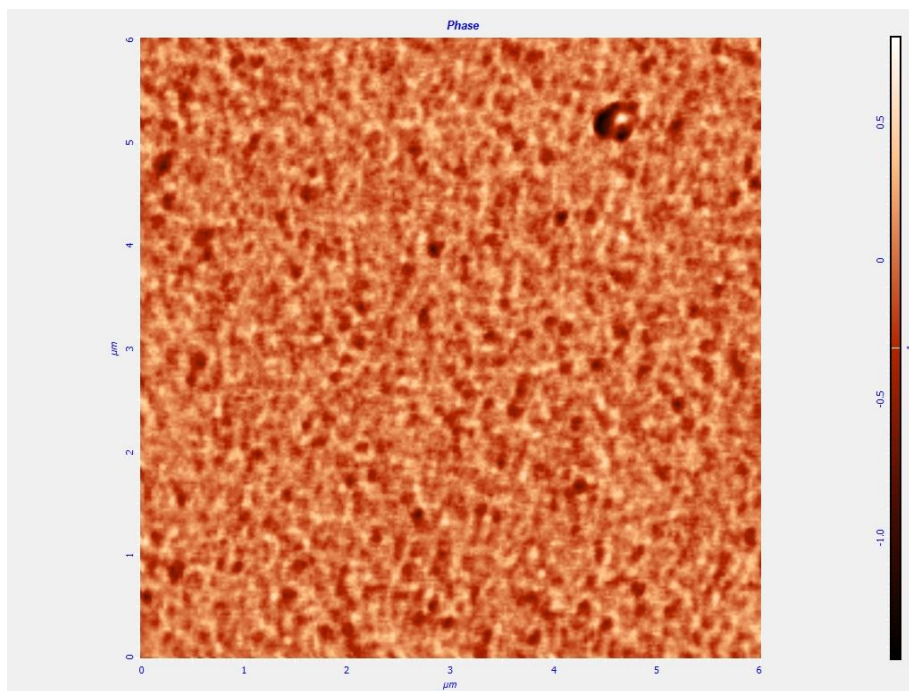
Εικόνα 18: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 25D μετά την επίστρωση και το PAB.



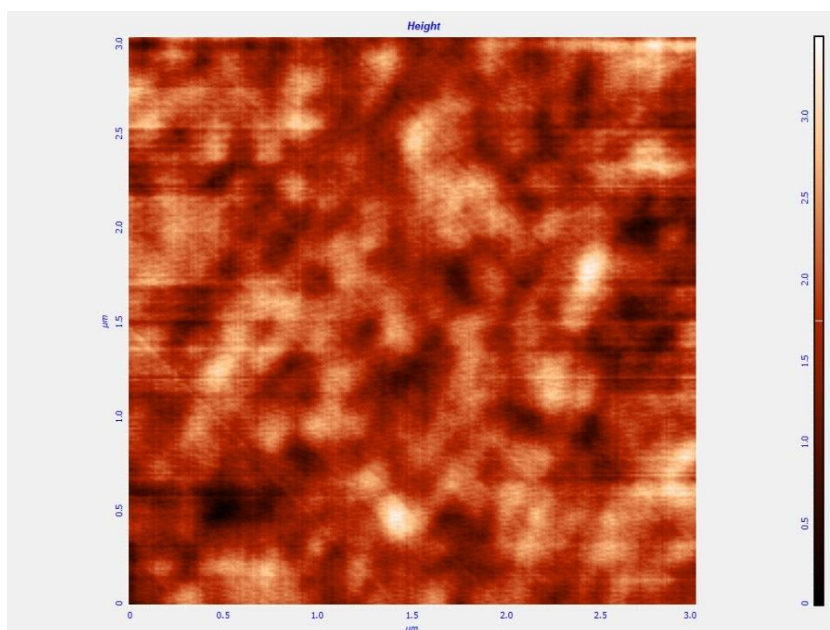
Εικόνα 19: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 25D μετά την επίστρωση και το PAB.



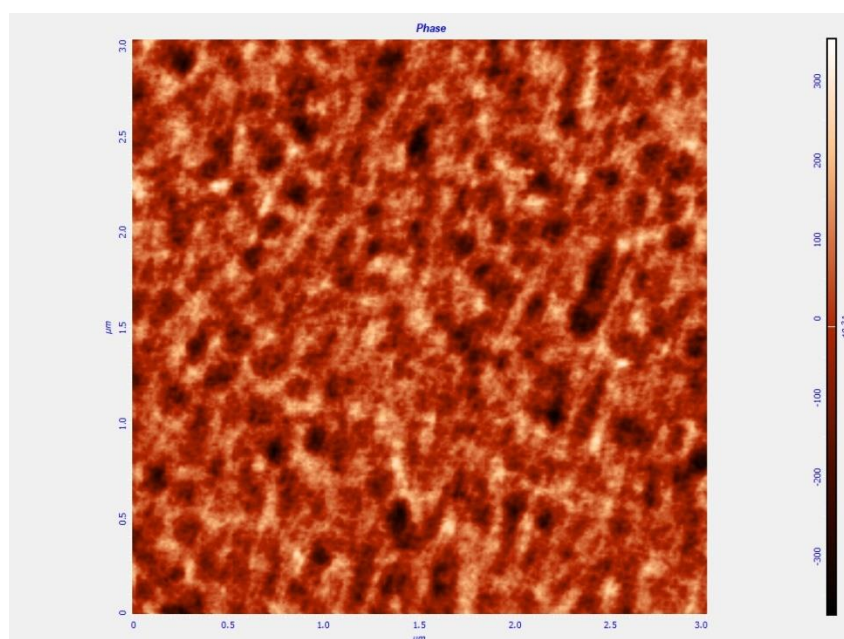
Εικόνα 20: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 25D μετά το solvent annealing.



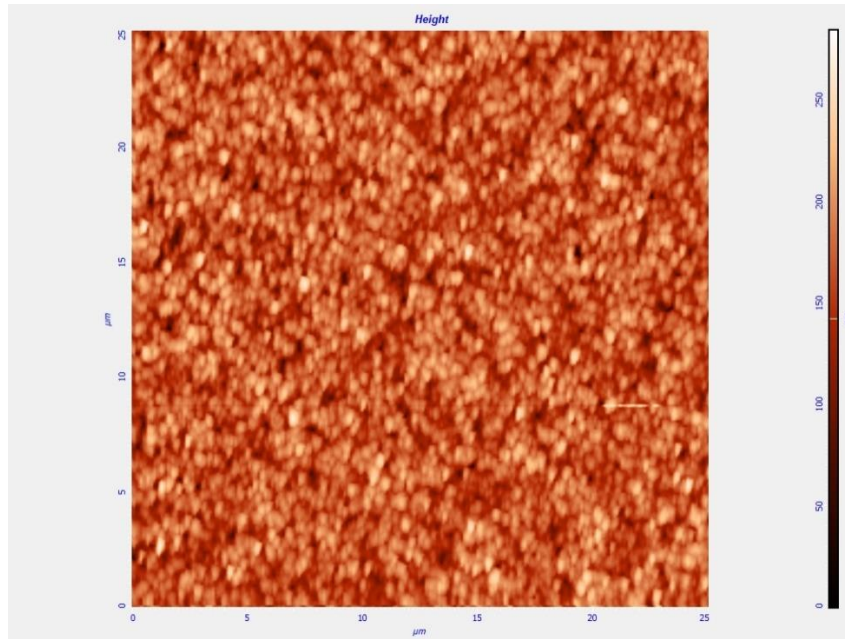
Εικόνα 21: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 25D μετά το solvent annealing.



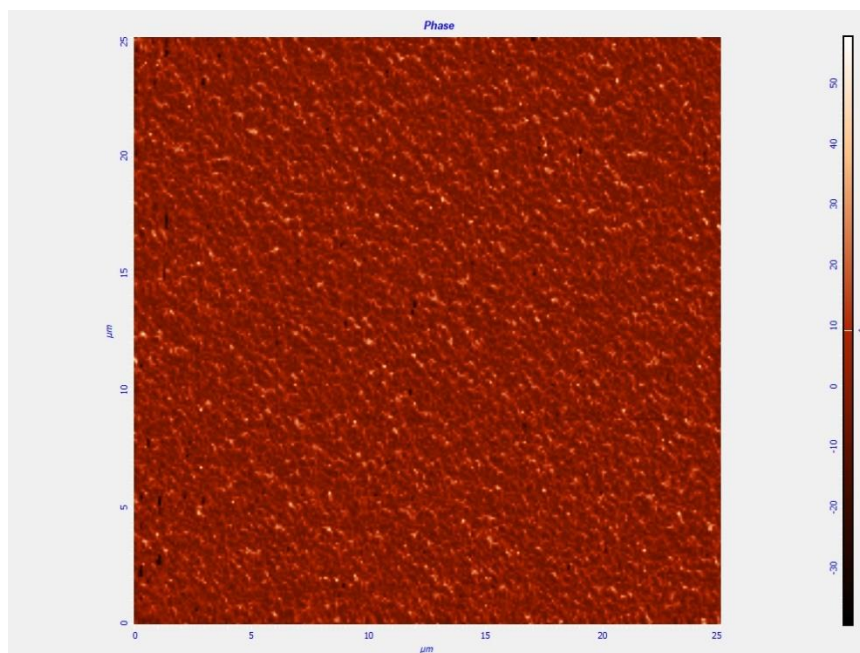
Εικόνα 22: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 25D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .



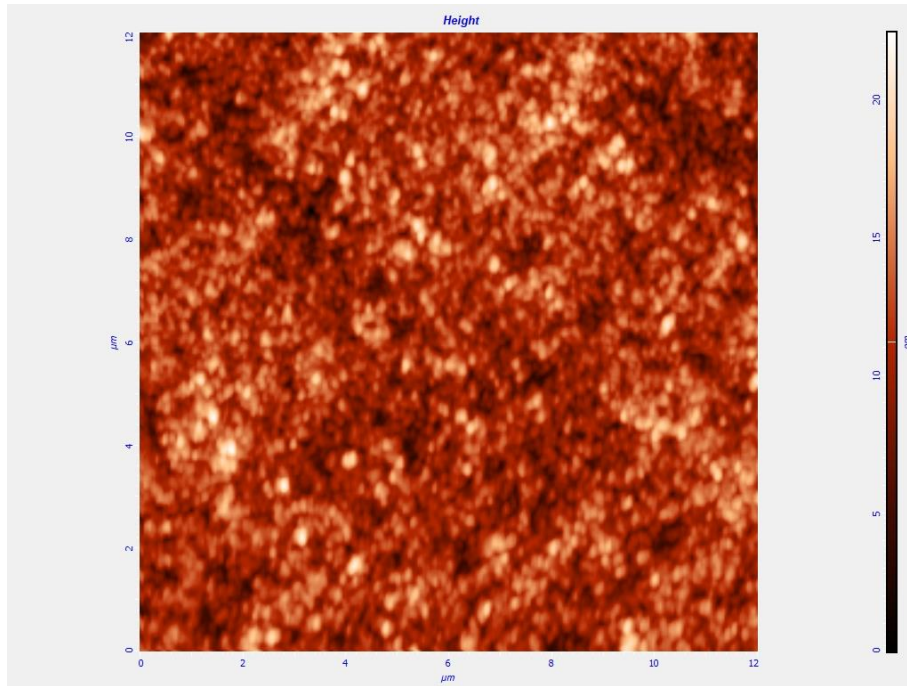
Εικόνα 23: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 25D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .



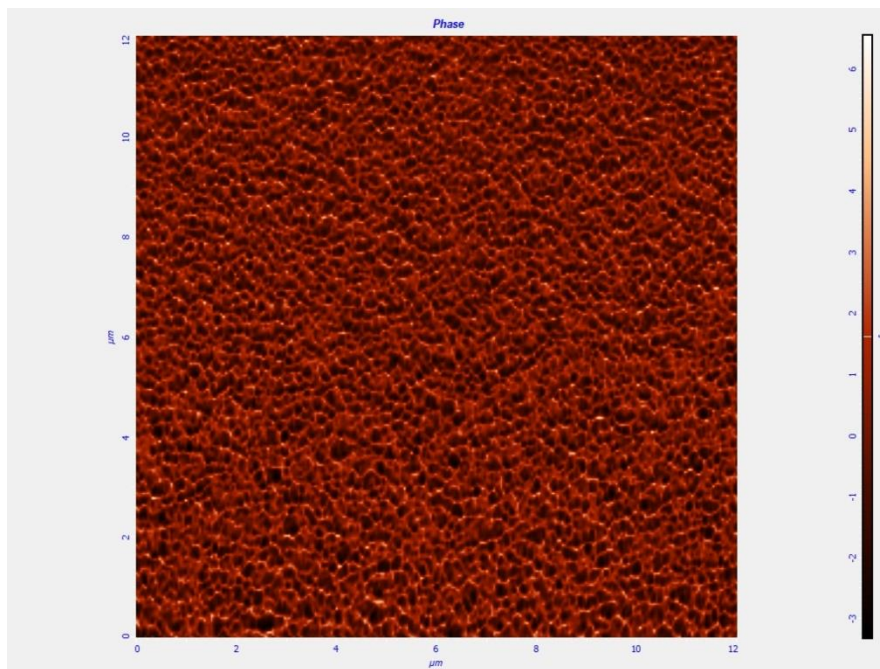
Εικόνα 24: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά την επίστρωση και το PAB.



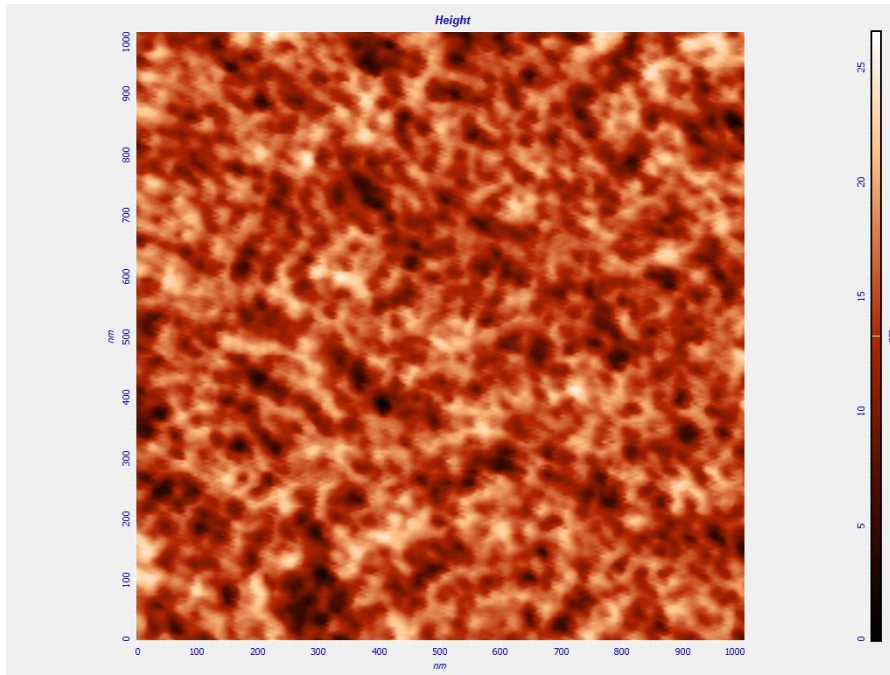
Εικόνα 25: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά την επίστρωση και το PAB.



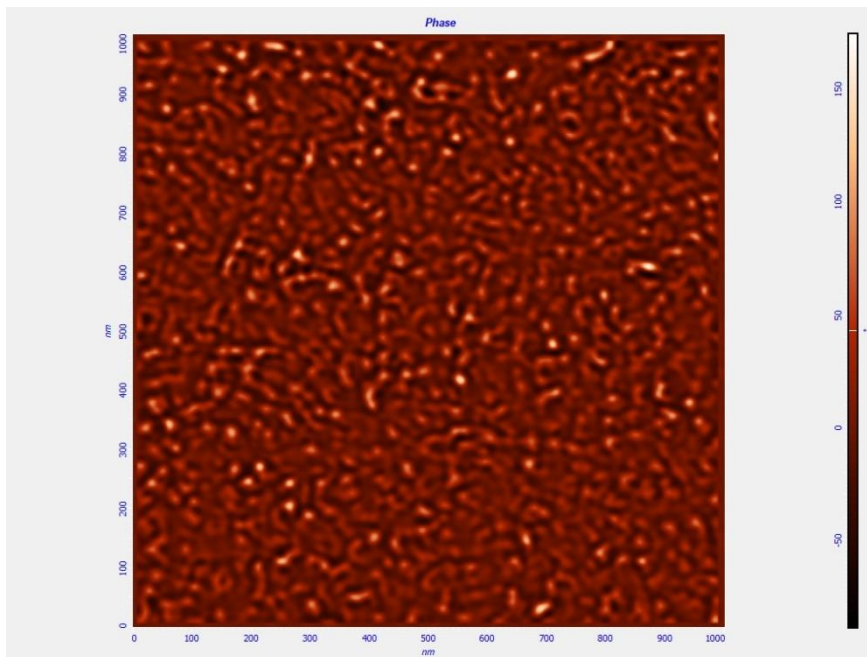
Εικόνα 26: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.



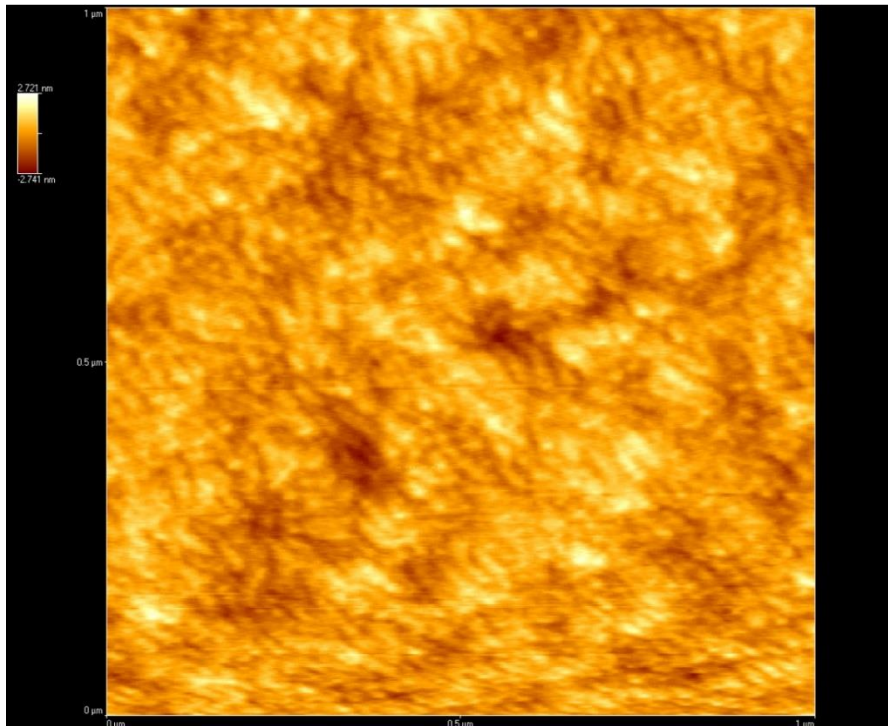
Εικόνα 27: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.



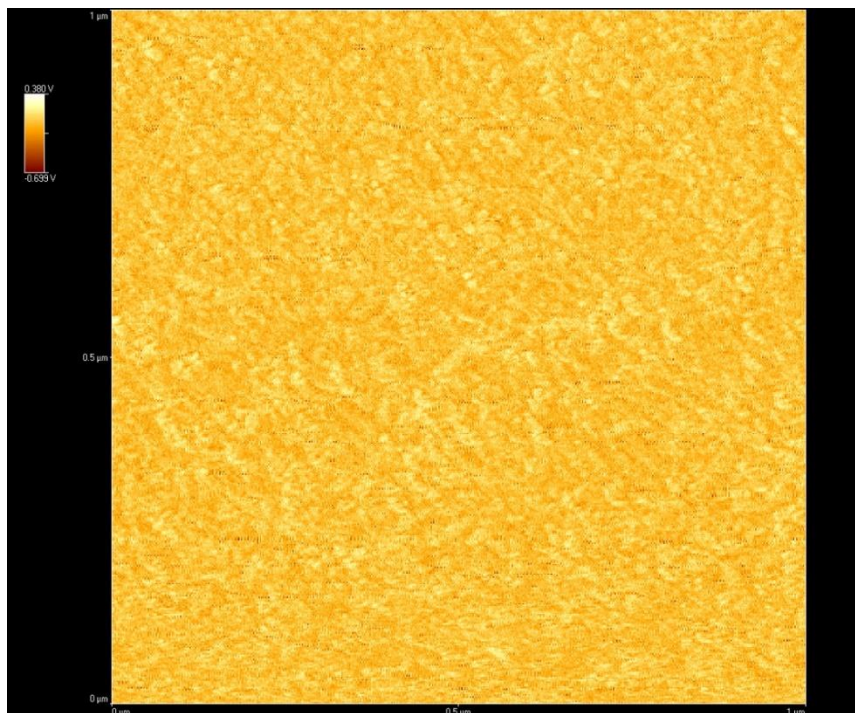
Εικόνα 28: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .



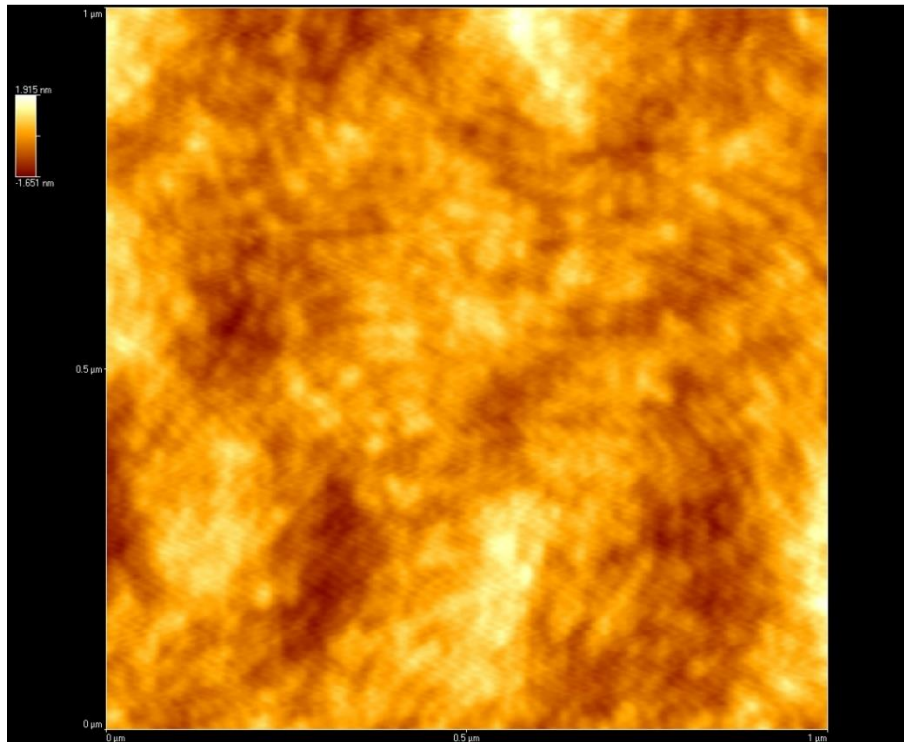
Εικόνα 29: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .



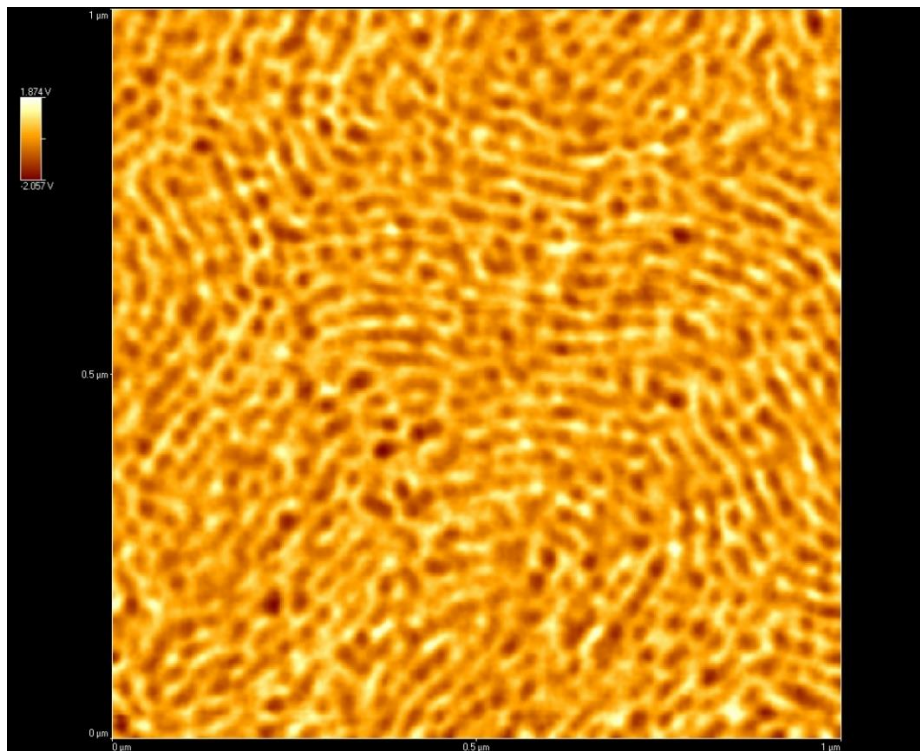
Εικόνα 30: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 50D μετά την επίστρωση και το PAB.



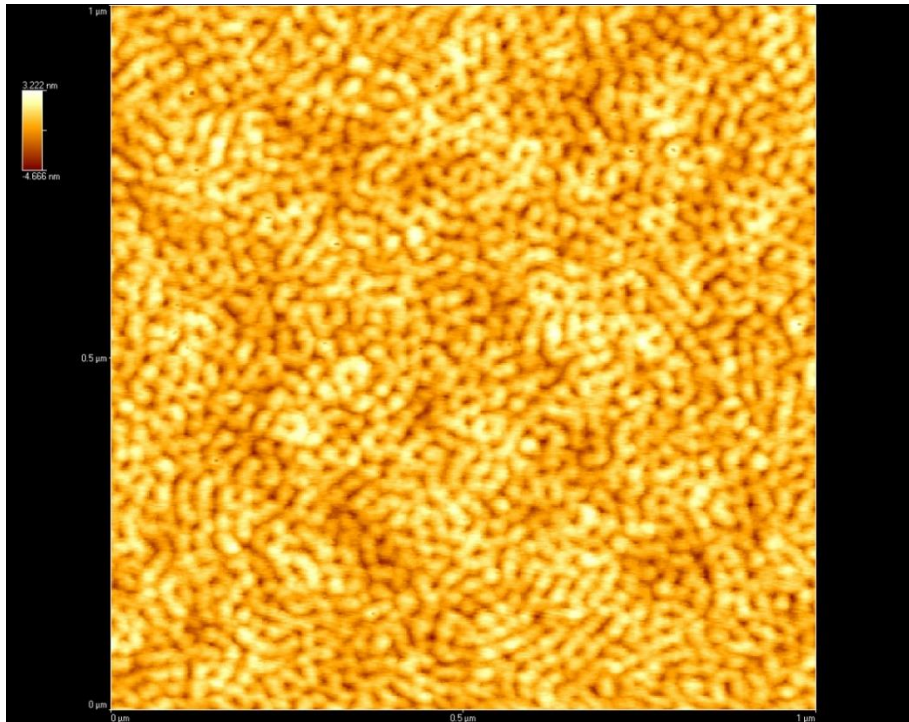
Εικόνα 31: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 50D μετά την επίστρωση και το PAB.



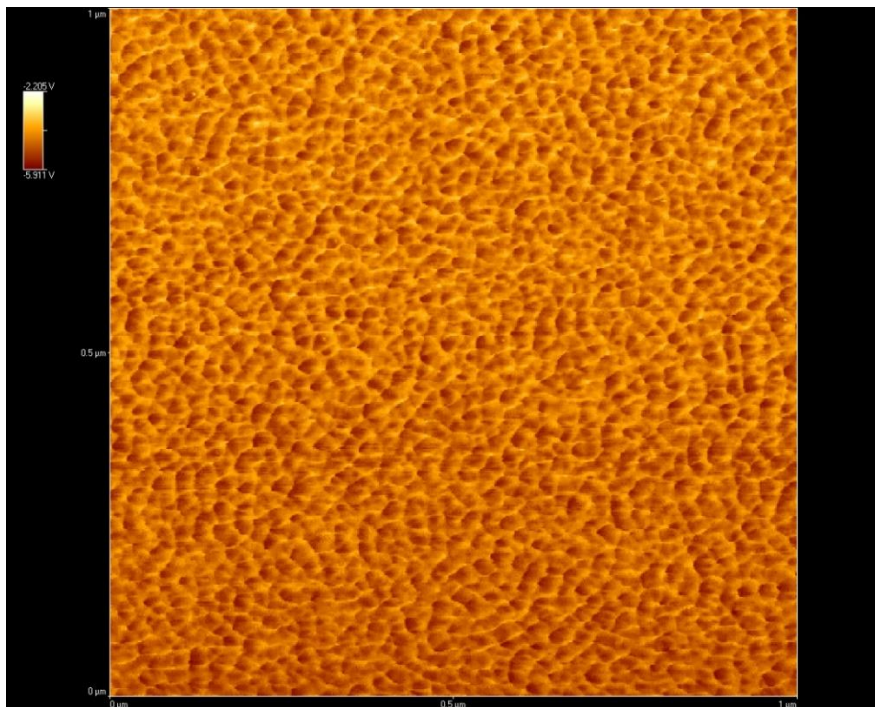
Εικόνα 32: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 50D μετά το solvent annealing.



Εικόνα 33: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 50D μετά το solvent annealing.



Εικόνα 34: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 50D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .

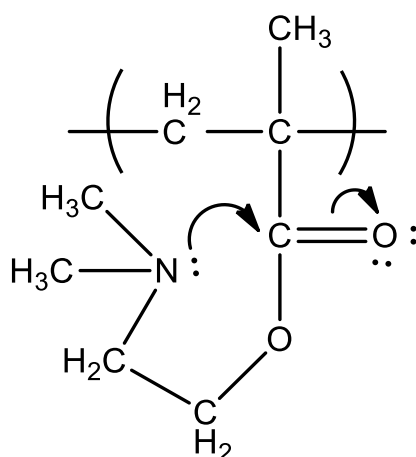


Εικόνα 35: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 50D μετά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

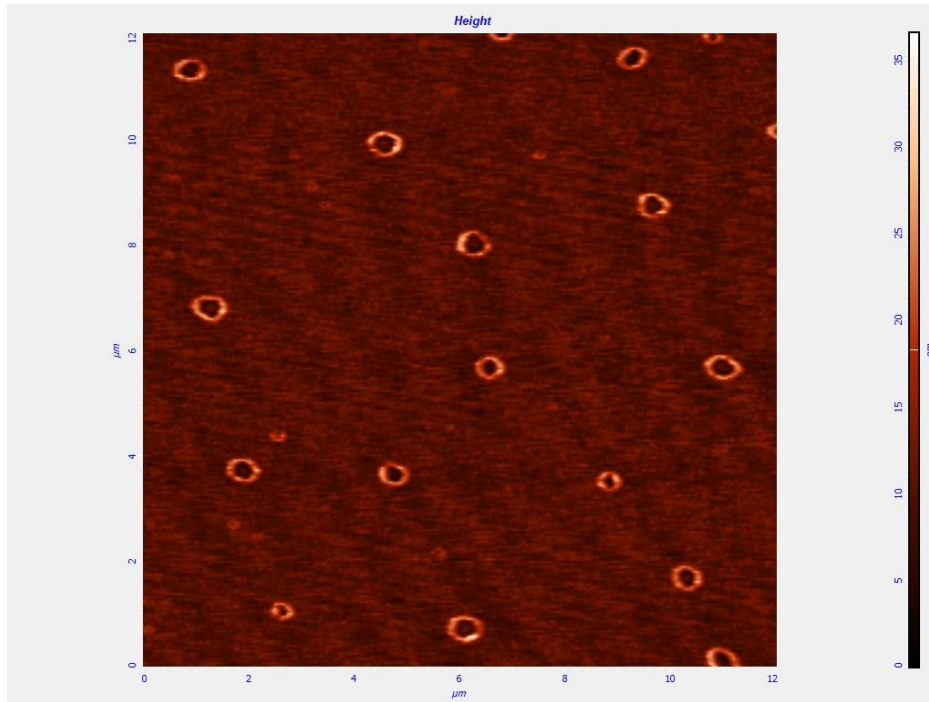
Εικόνες AFM του δείγματος 32D παρουσία ολιγομερών PDMAEMA

Το ομοπολυμερές PDMAEMA είναι pH-αποκρινόμενο και θερμο-αποκρινόμενο εξαιτίας της (διμεθυλαμινο)αιθυλομάδας [151-156] και συνήθως χρησιμοποιείται ως υδρόφιλο τμήμα για τη σύνθεση αμφίφιλων συμπολυμερών [157-161]. Το PDMAEMA έχει κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (LCST) στην περιοχή των 32 - 53 °C και η τιμή pK_a του ομοπολυμερούς συζυγούς οξέος PDMAEMA⁺ κυμαίνεται μεταξύ 7.0 – 8.0, αναλόγως το μοριακό βάρος του πολυμερούς [162]. Η χαμηλή τιμή του pK_a οφείλεται στην κυκλοποίηση των πλευρικών ομάδων, όπου η αμινομάδα σταθεροποιείται από το καρβονύλιο της πλευρικής ομάδας, που βρίσκεται στην ίδια ή σε διαφορετική πολυμερική αλυσίδα [17].

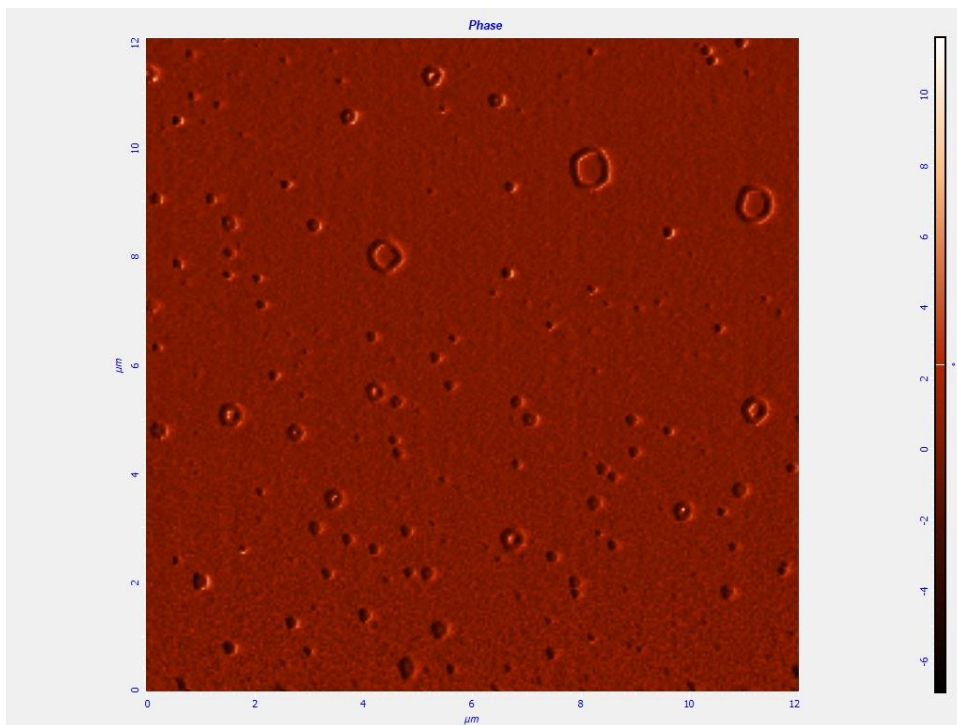


Εικόνα 36: Πιθανή αλληλεπίδραση της τριτοταγούς αμινομάδας με το καρβονύλιο.

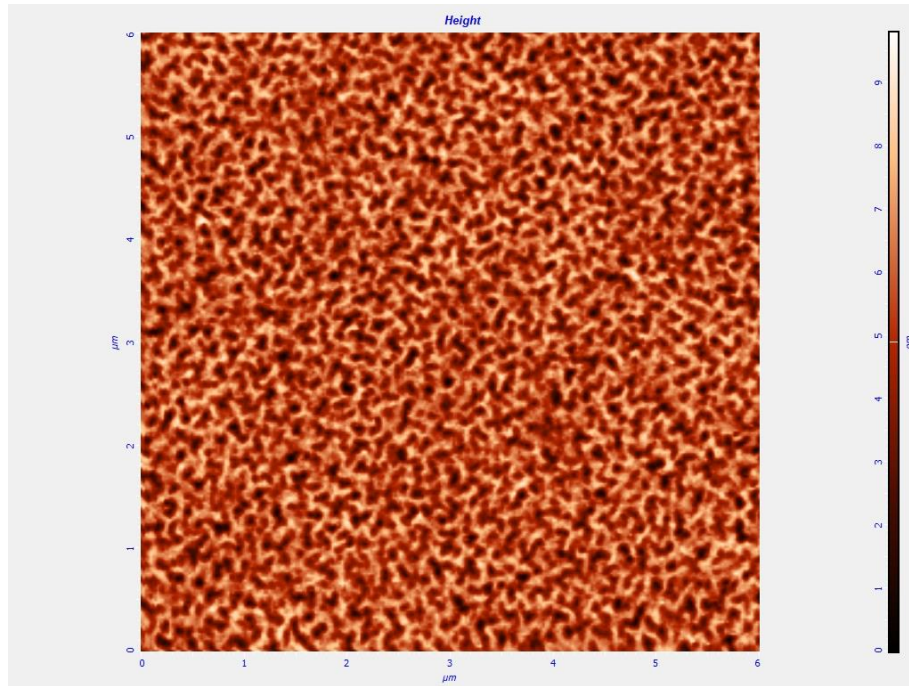
Συνεπώς, για αλκαλικές τιμές pH ($pH > 8$), το PDMAEMA αποπρωτονιώνεται. Όπως παρουσιάζεται και στις παρακάτω εικόνες AFM, οι «κύκλοι» του PDMAEMA ανοίγουν για τιμές $pH > 8$.



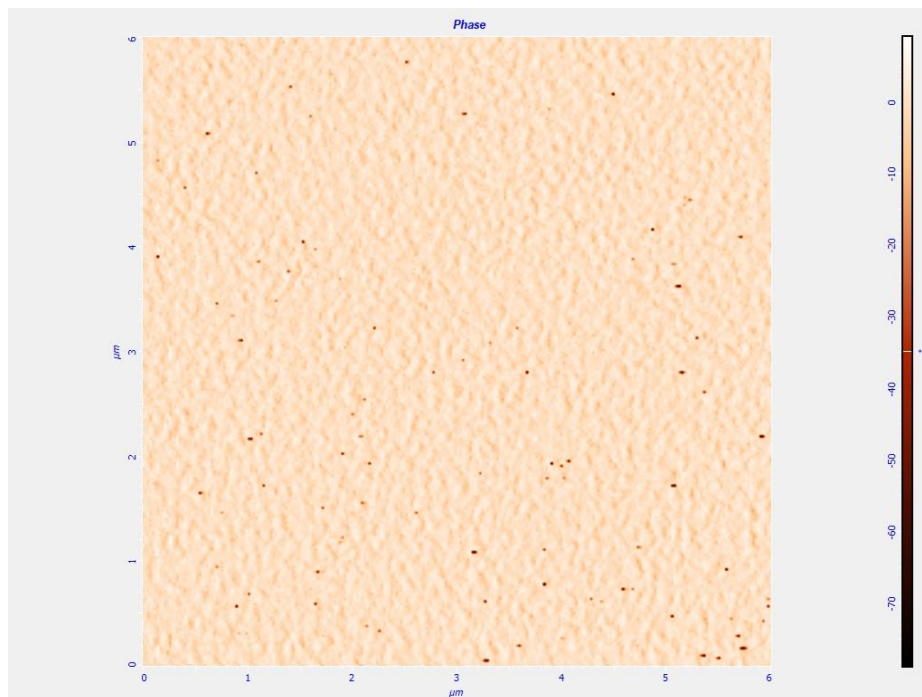
Εικόνα 37: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.



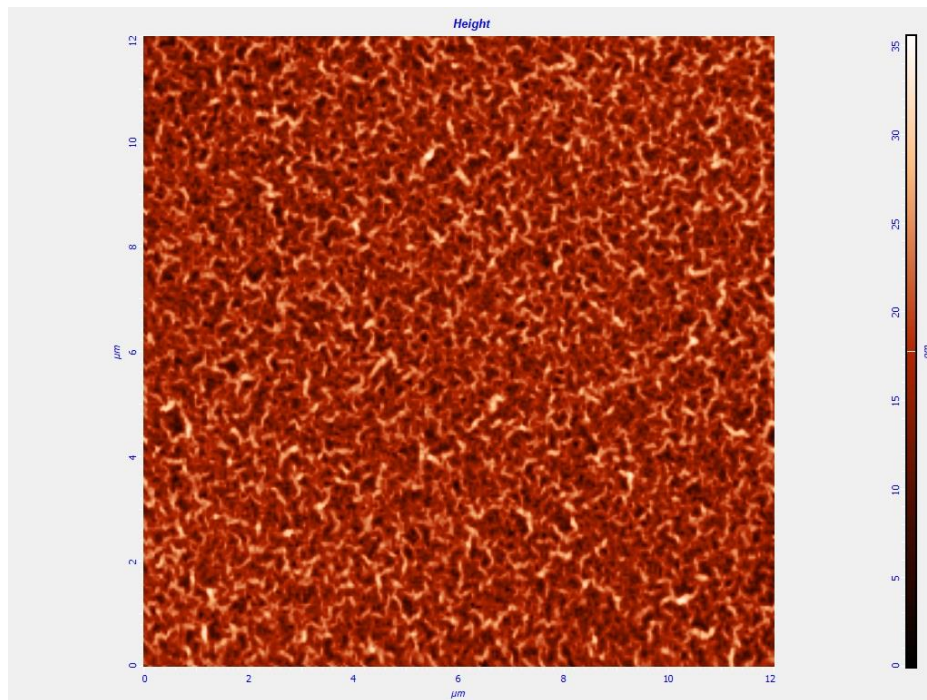
Εικόνα 38: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing.



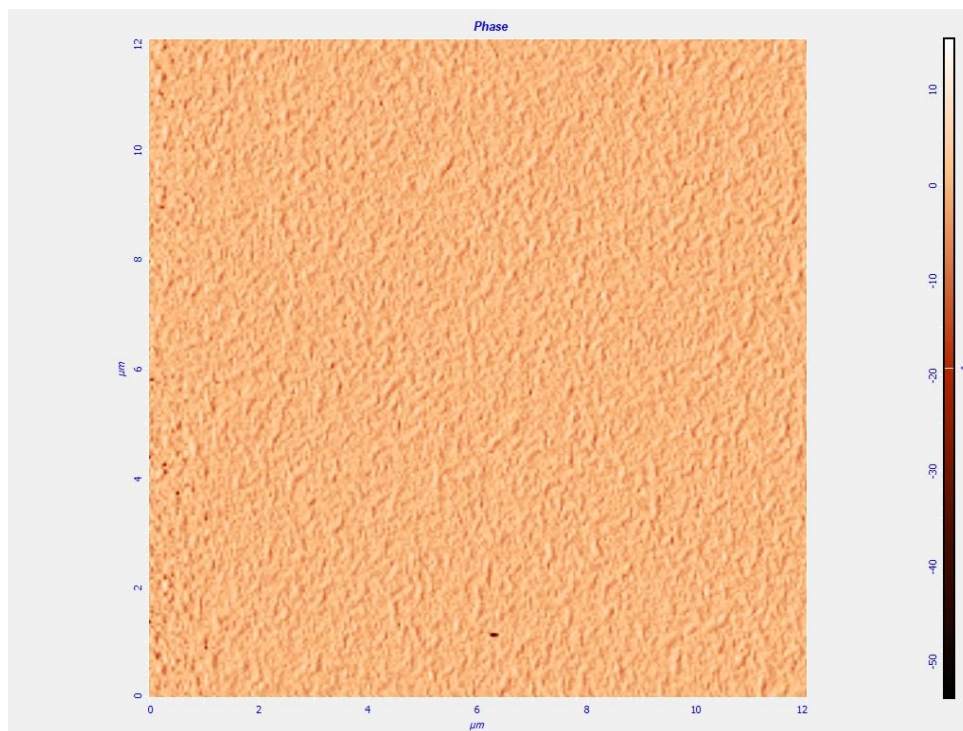
Εικόνα 39: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 13.



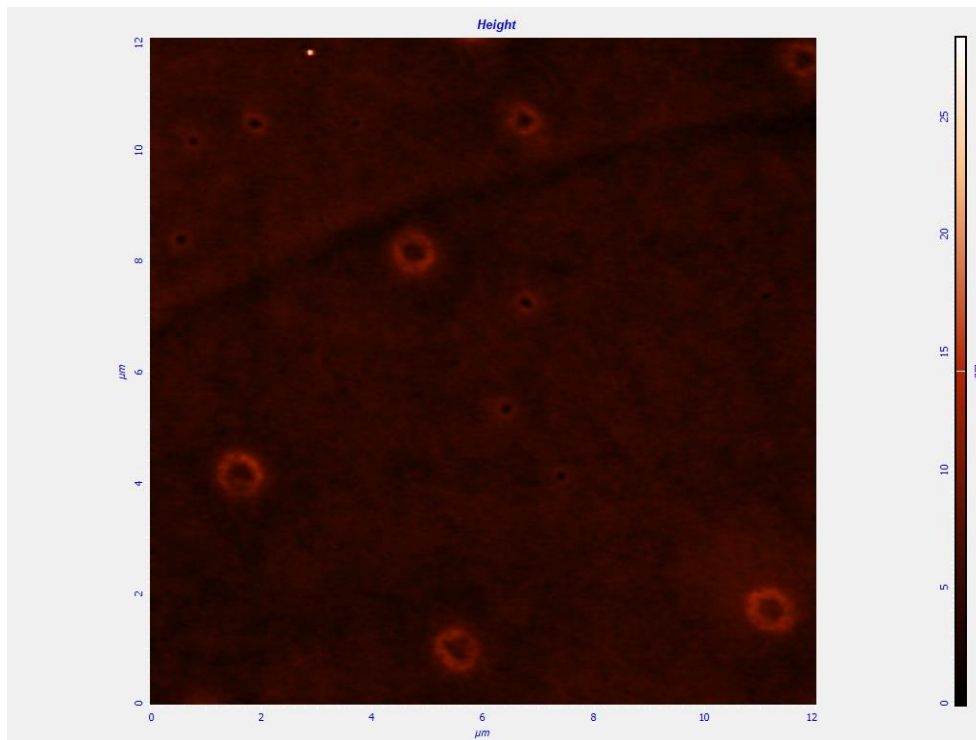
Εικόνα 40: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 13.



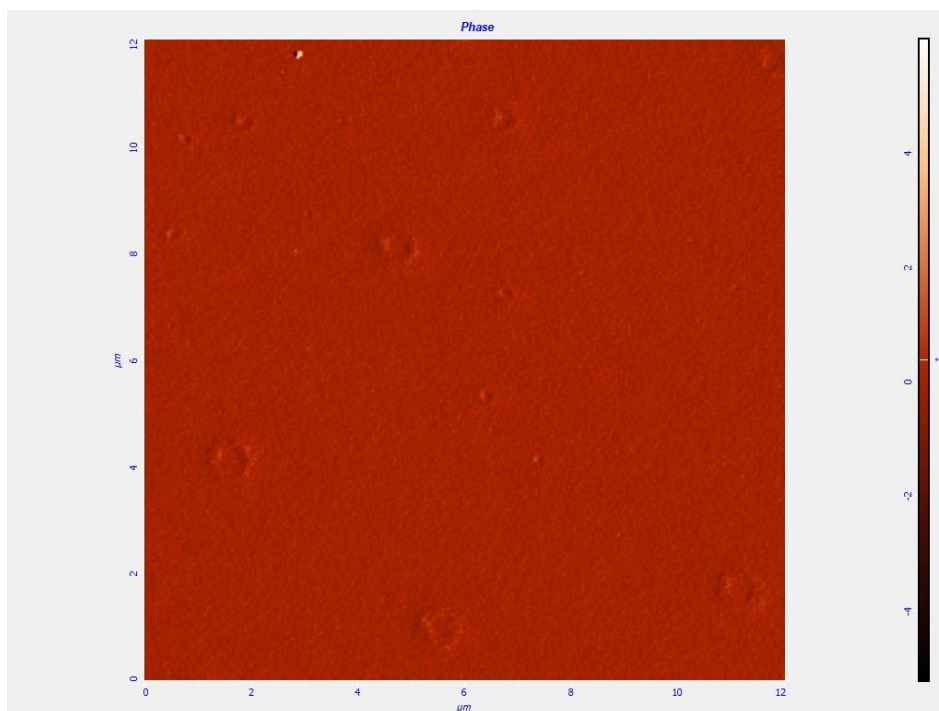
Εικόνα 41: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 11.



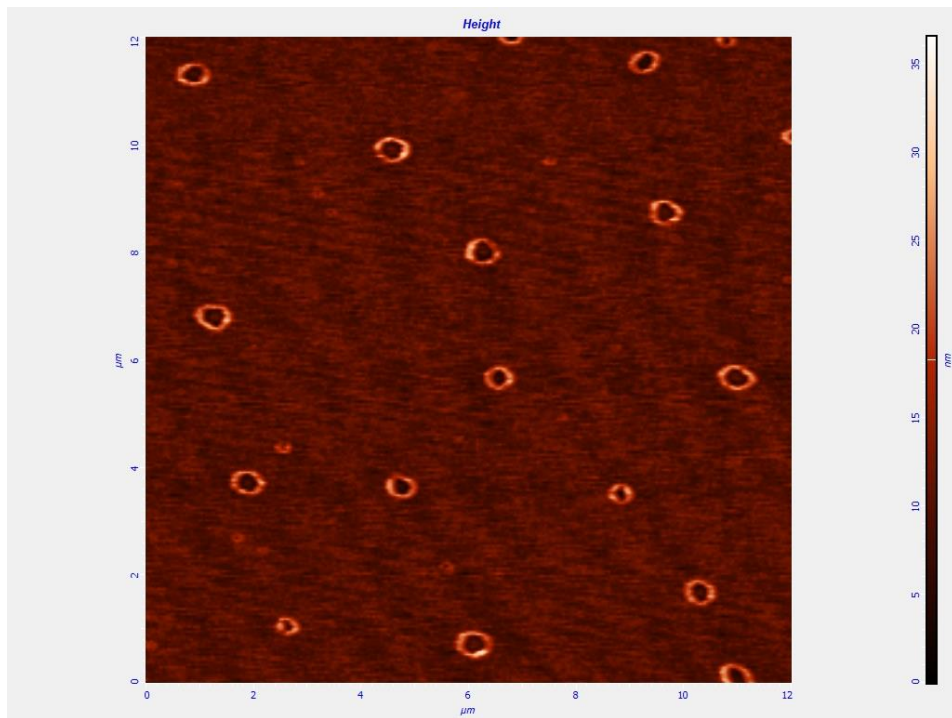
Εικόνα 42: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH pH = 11.



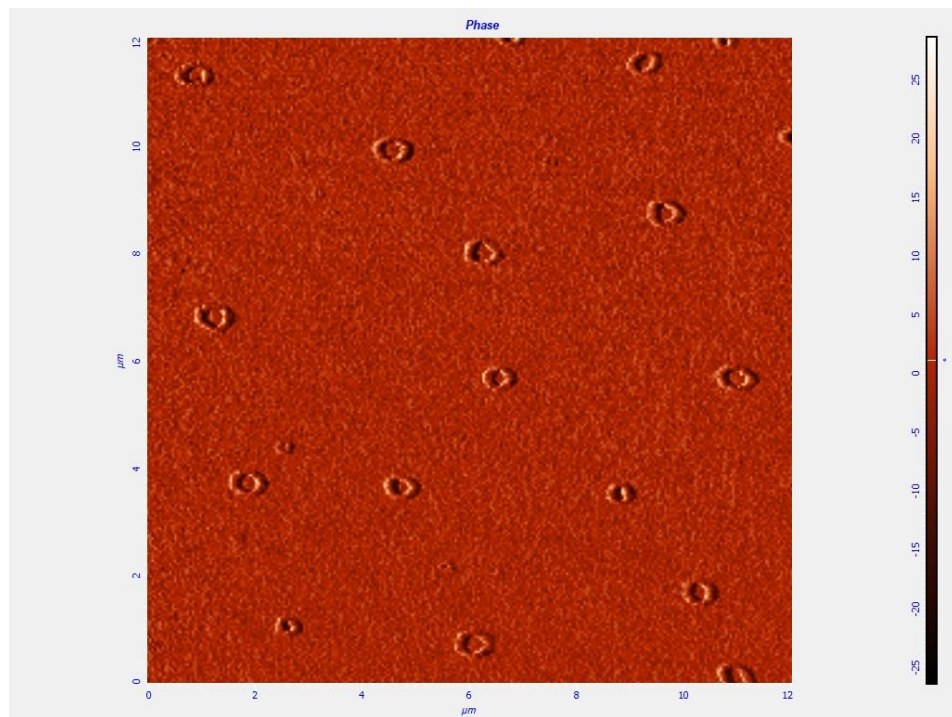
Εικόνα 43: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 8.



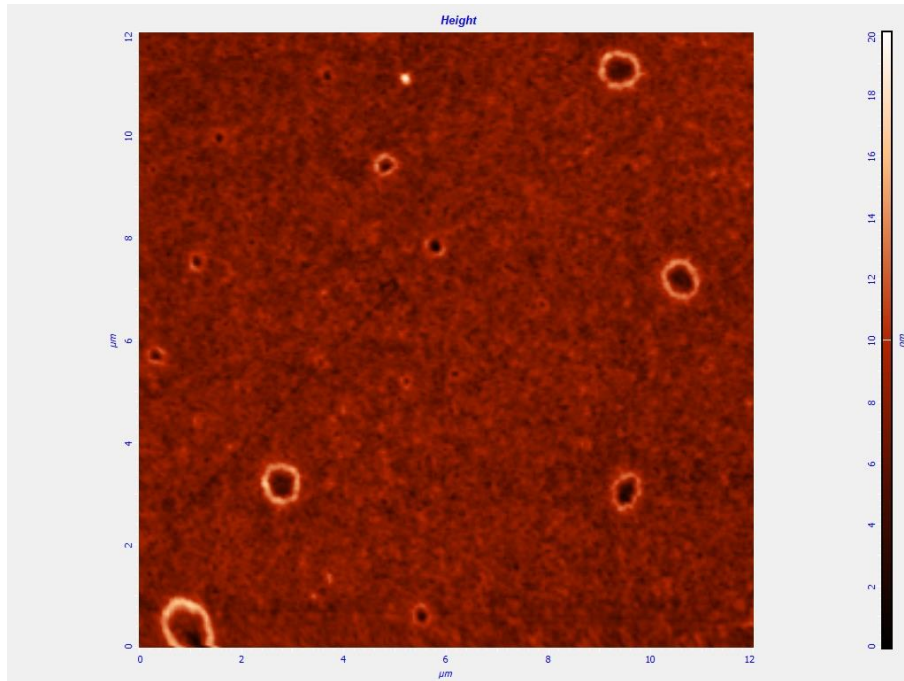
Εικόνα 44: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 8.



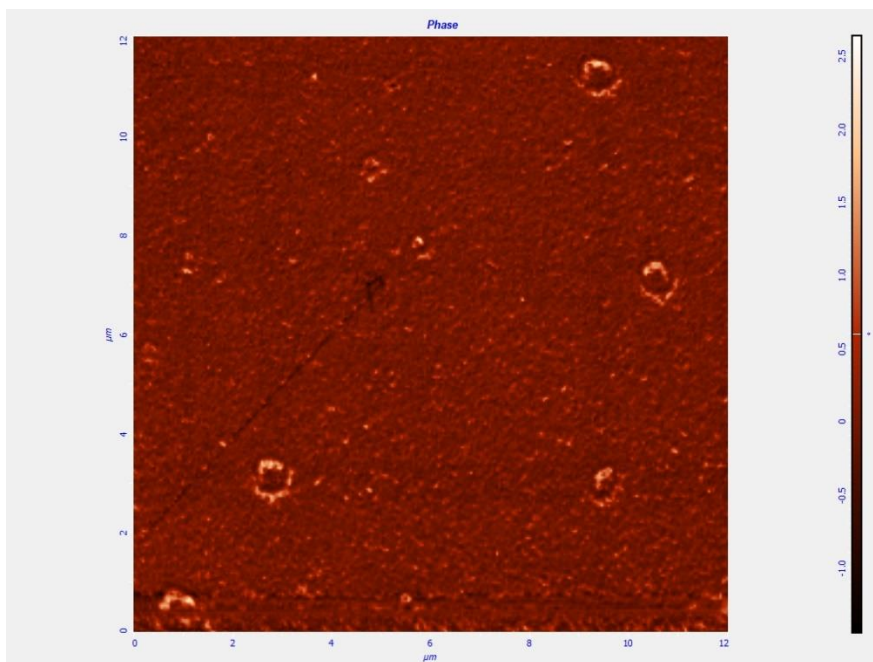
Εικόνα 45: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε νερό pH = 7.



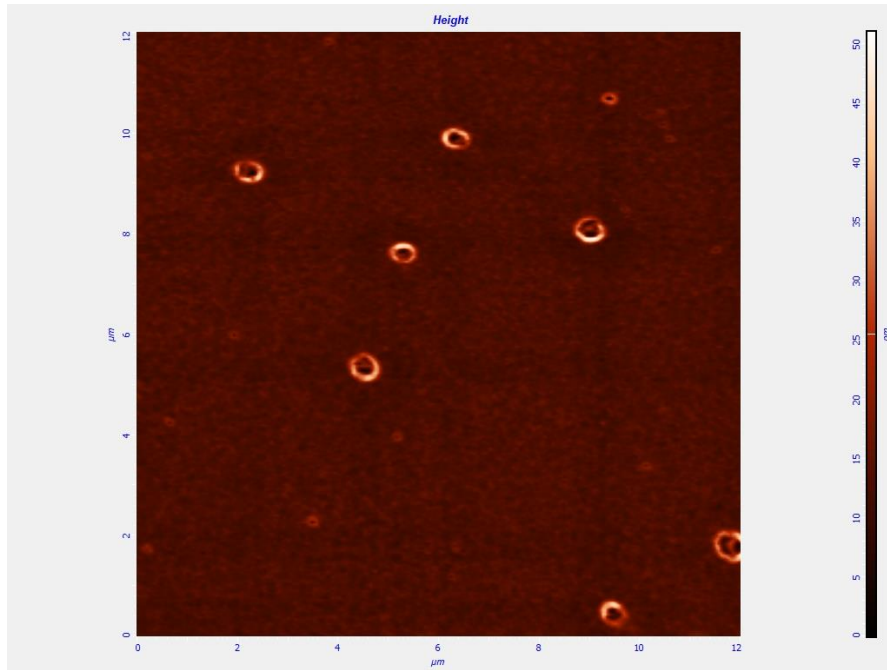
Εικόνα 46: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε νερό pH = 7.



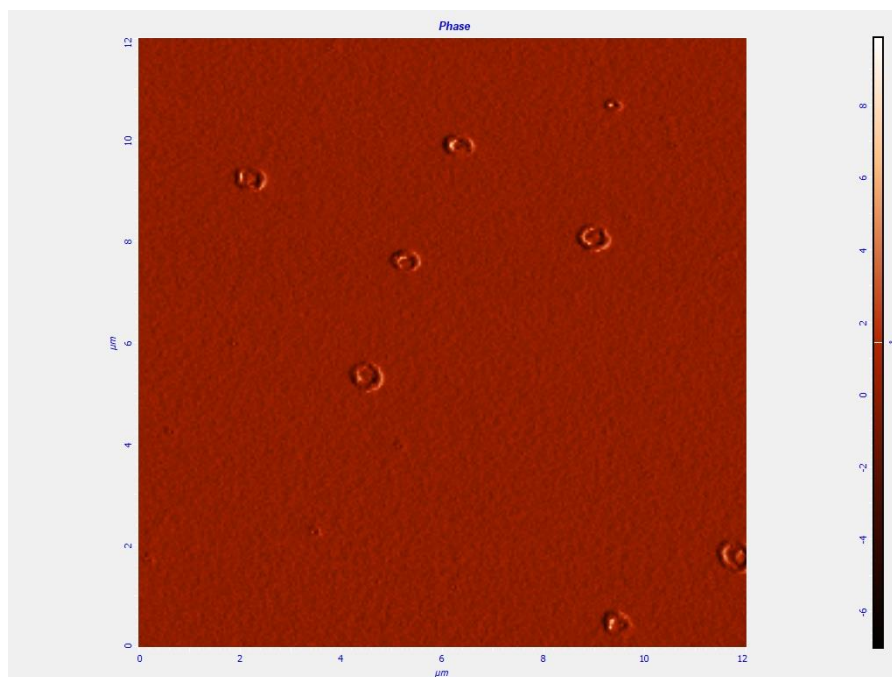
Εικόνα 47: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 7.4.



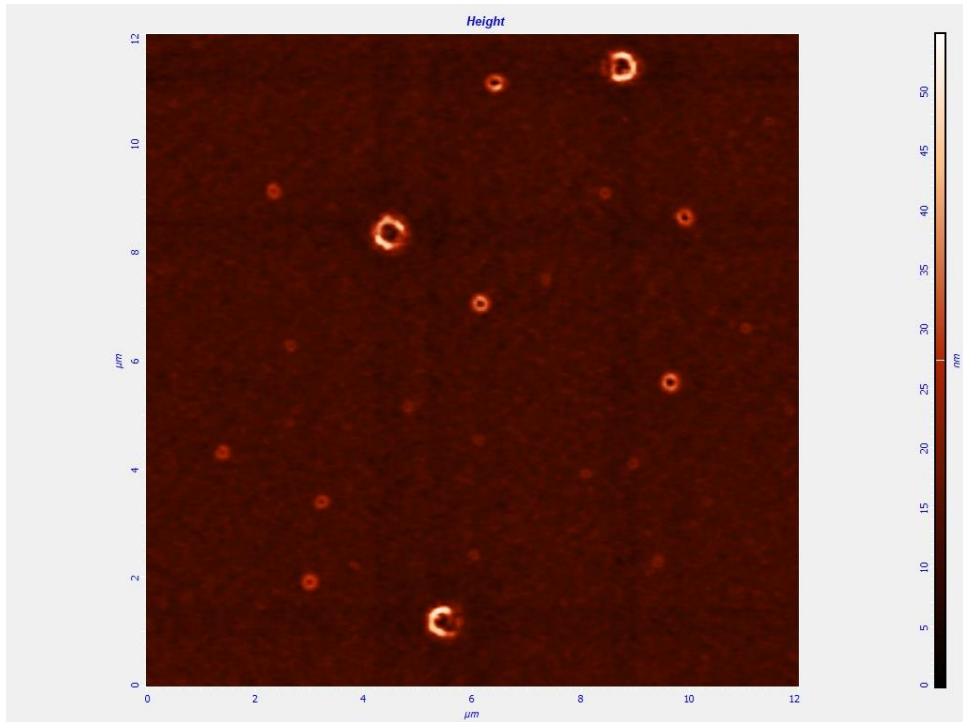
Εικόνα 48: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 7.4.



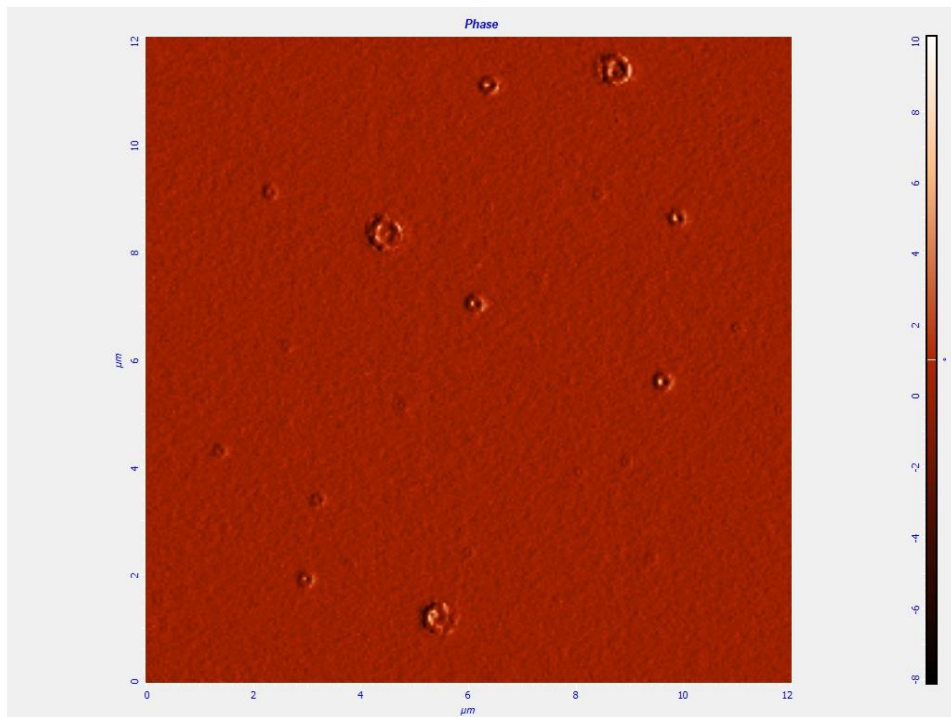
Εικόνα 49: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 6.5.



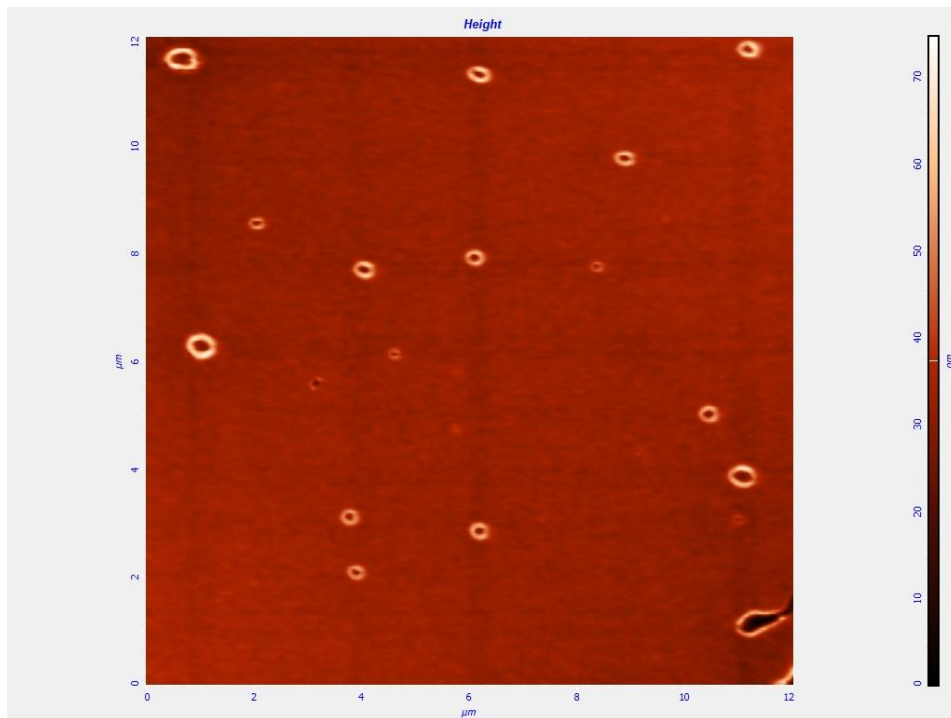
Εικόνα 50: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με pH = 6.5.



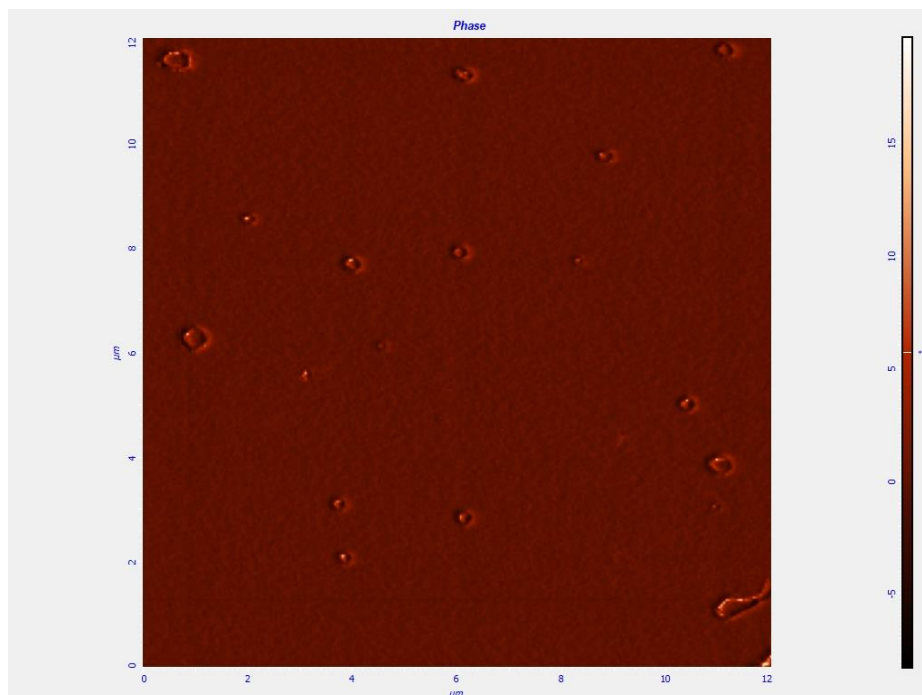
Εικόνα 51: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με $\text{pH} = 5$.



Εικόνα 52: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε διάλυμα με $\text{pH} = 5$.



Εικόνα 53: Εικόνα AFM (height) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα HCl με pH = 1.



Εικόνα 54: Εικόνα AFM (phase) του συμπολυμερούς 32D μετά το solvent annealing και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα HCl με pH = 1.

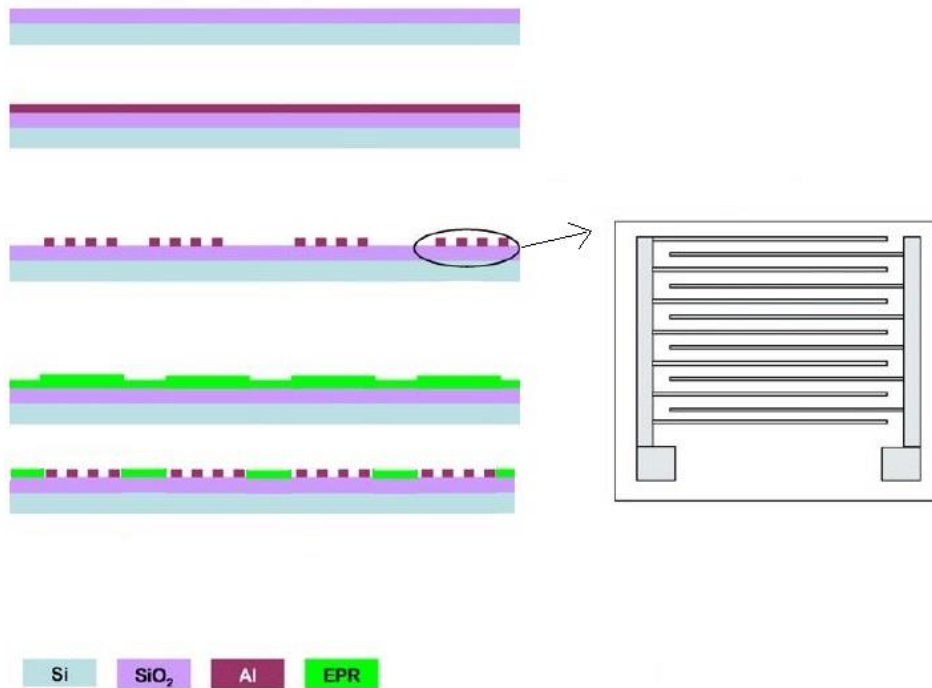
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Κατασκευή αισθητήρων αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων

Κατασκευάστηκαν τετράγωνοι πυκνωτές αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων επιφάνειας 0.90 mm² με κρίσιμη διάσταση πάχους ηλεκτροδίων (W) 1 μm και διάκενο μεταξύ τους (G) 3 μm, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το quartz. Η αναλυτική διαδικασία κατασκευής περιλαμβάνει:

- Εναπόθεση στρώματος αλουμινίου (πάχος 300 nm) με θερμική εξάχνωση στο δισκίο quartz
- Περιστροφική επίστρωση του φωτοευαίσθητου πολυμερούς AZ5214 (7000 rpm / 30 sec)
- Θέρμανση PAB στους 110 °C / 90 sec
- Έκθεση σε UV ακτινοβολία (300 nm) μέσω μάσκας
- Θέρμανση PEB στους 125 °C / 90 sec
- Έκθεση σε UV ακτινοβολία (365 nm) χωρίς μάσκα για μετατροπή της ρητίνης από θετικού σε αρνητικού τόνου
- Εμφάνιση σε υδατικό διάλυμα βάσης (TMAH 0.26 N)
- Θέρμανση στους 125 °C / 15 min
- Υγρή εγχάραξη του αλουμινίου με διάλυμα H₃PO₄ / ισοπροπανόλης (3:1) στους 55 °C / 3 min και απομάκρυνσή του από περιοχές, όπου δεν υπάρχει ρητίνη
- Απομάκρυνση ρητίνης με ακετόνη και ισοπροπανόλη σε λουτρό υπερήχων
- Θερμική ανόπτηση του αλουμινίου στους 320 °C / 20 min σε περιβάλλον N₂:H₂ (99:1)
- Δημιουργία φρεατίου γύρω από κάθε αλληλεπικαλυπτόμενο ηλεκτρόδιο με την περιστροφική επίστρωση EPR (2000 rpm / 30 sec) (πάχος ~ 50 μm)
- Θέρμανση PAB στους 100 °C / 5 min
- Έκθεση σε UV ακτινοβολία (365 nm) μέσω μάσκας
- Θέρμανση PEB στους 100 °C / 3 min
- Εμφάνιση με PGMEA

Στη συνέχεια, τοποθετούνται σε κυκλώματα μετάδοσης σήματος. Η επαφή των ψηφίδων με τα στοιχεία του εξωτερικού κυκλώματος γίνεται με μεταλλικές συνδέσεις με συγκόλληση σύρματος [163].



Εικόνα 55: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας κατασκευής αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων [163].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, C. J. Hawker, "Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level Control to Nanoscale Patterns," *Advanced Materials*, vol. 21, 47, 2009, pp. 4769-4792.
- [2] R. M. M. Hasan, X. Luo, "Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices," *Nanomanufacturing and Metrology*, vol. 1, 2, June 01 2018, pp. 67-81.
- [3] W. Li, M. Müller, "Defects in the Self-Assembly of Block Copolymers and Their Relevance for Directed Self-Assembly," *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 6, 1, 2015, pp. 187-216.
- [4] S. Ham, C. Shin, E. Kim, D. Y. Ryu, U. Jeong, T. P. Russell, C. J. Hawker, "Microdomain Orientation of PS-b-PMMA by Controlled Interfacial Interactions," *Macromolecules*, vol. 41, 17, 2008/09/09 2008, pp. 6431-6437.
- [5] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. Hawker, "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes," *Science*, vol. 275, 5305, 1997, pp. 1458-1460.
- [6] P. Mansky, T. P. Russell, C. J. Hawker, J. Mays, D. C. Cook, S. K. Satija, "Interfacial Segregation in Disordered Block Copolymers: Effect of Tunable Surface Potentials," *Physical Review Letters*, vol. 79, 2, 07/14/1997, pp. 237-240.
- [7] Y. Zhao, E. Sivaniah, T. Hashimoto, "SAXS Analysis of the Order-Disorder Transition and the Interaction Parameter of Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)," *Macromolecules*, vol. 41, 24, 2008/12/23 2008, pp. 9948-9951.
- [8] J. P. Everett, D. L. Schmidt, G. D. Rose, P. Argritis, C. J. Aidinis, M. Hatzakis, "Synthesis of some onium salts and their comparison as cationic photoinitiators in an epoxy resist," *Polymer*, vol. 38, 7, 1997, pp. 1719-1723.
- [9] P. Oikonomou, G. P. Patsis, A. Botsialas, K. Manoli, D. Goustouridis, N. A. Pantazis, A. Kavadias, E. Valamontes, T. Ganetsos, M. Sanopoulou, I. Raptis, "Performance simulation, realization and evaluation of capacitive sensor arrays for the real time detection of volatile organic compounds," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, 2011, pp. 2359-2363.
- [10] A. V. Mamishev, K. Sundara-Rajan, F. Yang, Y. Du, M. Zahn, "Interdigital sensors and transducers," *Proceedings of the IEEE*, vol. 92, 5, 2004, pp. 808-844.
- [11] H. He, X.-B. Xu, D.-F. Zhang, "An aligned macro-porous carbon nanotube/waterborne polyurethane sensor for the detection of flowing organic vapors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 176, 2013/01/01/ 2013, pp. 940-944.

- [12] M. D. Steinberg, I. Žura, I. Murkovic Steinberg, "Wireless smart tag with on-board conductometric chemical sensor," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 196, 2014, pp. 208-214.
- [13] P. Oikonomou, A. Botsialas, A. Olziersky, E. P. Hadjigeorgiou, S. Katsikas, D. Dimas, G. Sotiropoulos, I. Raptis, M. Sanopoulou, "A self-calibrated Wireless Sensing System for monitoring the ambient industrial environment. From lab to real-time application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 237, 2016, pp. 509-520.
- [14] Π. Οικονόμου, "Ολοκληρωμένη συστοιχία αισθητήρων βασισμένη σε πολυμερή για την αναγνώριση πτητικών αερίων," Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2012.
- [15] C. Lu, M. W. Urban, "One-Step Synthesis of Amphiphilic Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers by Surfactant-Free Heterogeneous Radical Polymerization," *ACS Macro Letters*, vol. 4, 12, 2015/12/15 2015, pp. 1317-1320.
- [16] M. Vamvakaki, N. C. Billingham, S. P. Armes, "Synthesis of novel block and statistical methacrylate-based ionomers containing acidic, basic or betaine residues," *Polymer*, vol. 39, 11, 1998/01/01/ 1998, pp. 2331-2337.
- [17] Μ. Πιτσικάλης, Μ. Χατζηχρηστίδη, *Ειδικά θέματα Επιστήμης Πολυμερών*, Αθήνα, 2010.
- [18] L. Steidl, S. J. Jhaveri, R. Ayothi, J. Sha, J. D. McMullen, S. Y. C. Ng, W. R. Zipfel, R. Zentel, C. K. Ober, "Non-ionic photo-acid generators for applications in two-photon lithography," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, 4, 2009, pp. 505-513.
- [19] Μ. Χατζηχρηστίδη, "Φωτοευαίσθητα πολυμερικά υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης για κατασκευή μικροσυστημάτων," Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2004.
- [20] V. Bakshi, *EUV lithography*, Washington USA, SPIE Press, 2018.
- [21] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, "Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Top-Down Helps Bottom-Up," *Advanced Materials*, vol. 18, 19, 2006, pp. 2505-2521.
- [22] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns," *Polymer*, vol. 44, 22, 2003, pp. 6725-6760.
- [23] R. A. Segalman, "Patterning with block copolymer thin films," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 48, 6, 2005, pp. 191-226.
- [24] M. P. Stoykovich, P. F. Nealey, "Block copolymers and conventional lithography," *Materials Today*, vol. 9, 9, 2006, pp. 20-29.
- [25] S. B. Darling, "Directing the self-assembly of block copolymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, 10, 2007, pp. 1152-1204.

- [26] Α. Αυγερόπουλος, *Σημειώσεις Πολυμερικά Υλικά*, Ιωάννινα, 2002.
- [27] R. Gronheid, P. Nealey, *Directed self-assembly of block copolymers for nano-manufacturing*, Oxford : Woodhead Publishing, 2015, 2015.
- [28] L. Leibler, "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 13, 6, 1980, pp. 1602-1617.
- [29] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, 1998.
- [30] V. K. D. W. H. P. J., *Properties of polymers: Their estimation and correlation length with chemical structure*, 2nd ed. ed. New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- [31] J. K. Bosworth, C. Ober, *Top-Down versus Bottom-Up Patterning of Polymers*, vol. 8, 2012.
- [32] S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation," *Advanced Materials*, vol. 16, 3, 2004, pp. 226-231.
- [33] A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch, "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Experiments," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, 2, 2004, pp. 1105-1116.
- [34] A. Horvat, A. Knoll, G. Krausch, L. Tsarkova, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle, "Time Evolution of Surface Relief Structures in Thin Block Copolymer Films," *Macromolecules*, vol. 40, 19, 2007, pp. 6930-6939.
- [35] K. A. Cavicchi, T. P. Russell, "Solvent Annealed Thin Films of Asymmetric Polyisoprene-Polylactide Diblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 40, 4, 2007, pp. 1181-1186.
- [36] S. Ludwigs, K. Schmidt, C. M. Stafford, E. J. Amis, M. J. Fasolka, A. Karim, R. Magerle, G. Krausch, "Combinatorial Mapping of the Phase Behavior of ABC Triblock Terpolymers in Thin Films: Experiments," *Macromolecules*, vol. 38, 5, 2005, pp. 1850-1858.
- [37] J. K. Bosworth, M. Y. Paik, R. Ruiz, E. L. Schwartz, J. Q. Huang, A. W. Ko, D.-M. Smilgies, C. T. Black, C. K. Ober, "Control of Self-Assembly of Lithographically Patternable Block Copolymer Films," *ACS Nano*, vol. 2, 7, 2008, pp. 1396-1402.
- [38] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, "Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films," *Faraday Discussions*, vol. 98, 0, 1994, pp. 219-230.
- [39] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M.-O. David, J. Schultz, "Glass Transition of Stereoregular Poly(methyl methacrylate) at Interfaces," *Langmuir*, vol. 14, 11, 1998, pp. 2929-2932.
- [40] W. E. Wallace, J. H. van Zanten, W. L. Wu, "Influence of an impenetrable interface on a polymer glass-transition temperature," *Physical Review E*, vol. 52, 4, 1995, pp. R3329-R3332.

- [41] J. H. van Zanten, W. E. Wallace, W.-I. Wu, "Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films," *Physical Review E*, vol. 53, 3, 1996, pp. R2053-R2056.
- [42] S. J. Niu, R. F. Saraf, "Stability of order in solvent-annealed block copolymer thin films," *Macromolecules*, vol. 36, 7, 2003, pp. 2428-2440.
- [43] J. K. Kim, C. D. Han, "Rheological behavior of homogeneous poly(α -methylstyrene)-block-polystyrene copolymers," *Macromolecules*, vol. 25, 1, 1992, pp. 271-285.
- [44] S. C. Schmidt, M. A. Hillmyer, "Synthesis and Characterization of Model Polyisoprene-Polylactide Diblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 32, 15, 1999, pp. 4794-4801.
- [45] Q. Zhang, O. K. C. Tsui, B. Du, F. Zhang, T. Tang, T. He, "Observation of Inverted Phases in Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) Triblock Copolymer by Solvent-Induced Order-Disorder Phase Transition," *Macromolecules*, vol. 33, 26, 2000, pp. 9561-9567.
- [46] H. Huang, F. Zhang, Z. Hu, B. Du, T. He, F. K. Lee, Y. Wang, O. K. C. Tsui, "Study on the Origin of Inverted Phase in Drying Solution-Cast Block Copolymer Films," *Macromolecules*, vol. 36, 11, 2003, pp. 4084-4092.
- [47] I. Bitá, J. K. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, K. K. Berggren, "Graphoepitaxy of self-assembled block copolymers on two-dimensional periodic patterned templates," *Science*, vol. 321, 5891, 2008, pp. 939-943.
- [48] X. Zhang, Q. He, Q. Chen, P. F. Nealey, S. Ji, "Directed Self-Assembly of High χ Poly(styrene-*b*-(lactic acid-*alt*-glycolic acid)) Block Copolymers on Chemical Patterns via Thermal Annealing," *ACS Macro Letters*, vol. 7, 6, 2018, pp. 751-756.
- [49] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, "Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates," *Science*, vol. 290, 5499, 2000, pp. 2126-2129.
- [50] B. Yue, X. Jin, P. Zhao, M. Zhu, L. Zhu, "Directed Self-Assembly of Templatable Block Copolymers by Easily Accessible Magnetic Control," *Small*, vol. 15, 7, 2019, p. 1804572.
- [51] H. I. Smith, D. C. Flanders, "Oriented crystal growth on amorphous substrates using artificial surface-relief gratings," *Applied Physics Letters*, vol. 32, 6, 1978, pp. 349-350.
- [52] H. I. Smith, M. W. Geis, C. V. Thompson, H. A. Atwater, "Silicon-on-insulator by graphoepitaxy and zone-melting recrystallization of patterned films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 63, 3, 1983, pp. 527-546.
- [53] J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, "Fabrication of nanostructures with long-range order using block

- copolymer lithography," *Applied Physics Letters*, vol. 81, 19, 2002, pp. 3657-3659.
- [54] M. Takenaka, H. Hasegawa, "Directed self-assembly of block copolymers," *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 2, 1, 2013, pp. 88-94.
- [55] Y. Tada, S. Akasaka, H. Yoshida, H. Hasegawa, E. Dobisz, D. Kercher, M. Takenaka, "Directed Self-Assembly of Diblock Copolymer Thin Films on Chemically-Patterned Substrates for Defect-Free Nano-Patterning," *Macromolecules*, vol. 41, 23, 2008, pp. 9267-9276.
- [56] J. Y. Cheng, C. T. Rettner, D. P. Sanders, H.-C. Kim, W. D. Hinsberg, "Dense Self-Assembly on Sparse Chemical Patterns: Rectifying and Multiplying Lithographic Patterns Using Block Copolymers," *Advanced Materials*, vol. 20, 16, 2008, pp. 3155-3158.
- [57] R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detchevery, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, "Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly," *Science*, vol. 321, 5891, 2008, pp. 936-939.
- [58] S.-M. Park, P. Ravindran, Y.-H. La, G. S. W. Craig, N. J. Ferrier, P. F. Nealey, "Combinatorial Generation and Replication-Directed Assembly of Complex and Varied Geometries with Thin Films of Diblock Copolymers," *Langmuir*, vol. 23, 17, 2007, pp. 9037-9045.
- [59] R. Ruiz, R. L. Sandstrom, C. T. Black, "Induced Orientational Order in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films," *Advanced Materials*, vol. 19, 4, 2007, pp. 587-591.
- [60] S.-M. Park, G. S. W. Craig, C.-C. Liu, Y.-H. La, N. J. Ferrier, P. F. Nealey, "Characterization of Cylinder-Forming Block Copolymers Directed to Assemble on Spotted Chemical Patterns," *Macromolecules*, vol. 41, 23, 2008, pp. 9118-9123.
- [61] S.-M. Park, G. S. W. Craig, Y.-H. La, H. H. Solak, P. F. Nealey, "Square Arrays of Vertical Cylinders of PS-b-PMMA on Chemically Nanopatterned Surfaces," *Macromolecules*, vol. 40, 14, 2007, pp. 5084-5094.
- [62] G. S. W. Craig, P. F. Nealey, "Exploring the manufacturability of using block copolymers as resist materials in conjunction with advanced lithographic tools," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, 6, 2007, pp. 1969-1975.
- [63] M. P. Stoykovich, H. Kang, K. C. Daoulas, G. Liu, C. C. Liu, J. J. De Pablo, M. Müller, P. F. Nealey, "Directed self-assembly of block copolymers for nanolithography: Fabrication of isolated features and essential integrated circuit geometries," *ACS Nano*, vol. 1, 3, 2007, pp. 168-175.
- [64] H. Kang, G. S. W. Craig, P. F. Nealey, "Directed assembly of asymmetric ternary block copolymer-homopolymer blends using symmetric block

- copolymer into checkerboard trimming chemical pattern," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 26, 6, 2008, pp. 2495-2499.
- [65] E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, "Chemical amplification mechanisms for microlithography," *Chemistry of Materials*, vol. 3, 3, 1991/05/01 1991, pp. 394-407.
- [66] G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg, "Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features," *Chemical Reviews*, vol. 99, 7, 1999, pp. 1801-1822.
- [67] H. Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography," in *Microlithography · Molecular Imprinting: -/-*, ed Berlin, Heidelberg Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 37-245.
- [68] M. Bal, A. Ursache, M. T. Tuominen, J. T. Goldbach, T. P. Russell, "Nanofabrication of integrated magnetoelectronic devices using patterned self-assembled copolymer templates," *Applied Physics Letters*, vol. 81, 18, 2002, pp. 3479-3481.
- [69] M. Li, K. Douki, K. Goto, X. Li, C. Coenjarts, D. M. Smilgies, C. K. Ober, "Spatially Controlled Fabrication of Nanoporous Block Copolymers," *Chemistry of Materials*, vol. 16, 20, 2004, pp. 3800-3808.
- [70] P. Du, M. Li, K. Douki, X. Li, C. B. W. Garcia, A. Jain, D.-M. Smilgies, L. J. Fetters, S. M. Gruner, U. Wiesner, C. K. Ober, "Additive-Driven Phase-Selective Chemistry in Block Copolymer Thin Films: The Convergence of Top-Down and Bottom-Up Approaches," *Advanced Materials*, vol. 16, 12, 2004, pp. 953-957.
- [71] J. K. Bosworth, C. T. Black, C. K. Ober, "Selective Area Control of Self-Assembled Pattern Architecture Using a Lithographically Patternable Block Copolymer," *ACS Nano*, vol. 3, 7, 2009, pp. 1761-1766.
- [72] M. Vasilopoulou, S. Boyatzis, I. Raptis, D. Dimotikalli, P. Argitis, "Evaluation of poly(hydroxyethyl methacrylate) imaging chemistries for micropatterning applications," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, 22, 2004, pp. 3312-3320.
- [73] S. Yang, J. Ford, C. Ruengruglikit, Q. Huang, J. Aizenberg, "Synthesis of photoacid crosslinkable hydrogels for the fabrication of soft, biomimetic microlens arrays," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, 39, 2005, pp. 4200-4202.
- [74] J. K. Bosworth, *Solvent vapor assisted self assembly of patternable block copolymers*, Ithaca, NY, Cornell University, 2009.
- [75] Y.-H. La, I. I., P. S.M., M. R.P., L. M., G. P., P. F. Nealey, "Pixelated chemically amplified resists: Investigation of material structure on the spatial distribution of photoacids and line edge roughness," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 25, 6, 2007, pp. 2508-2513.

- [76] Y. Yu, E. Wu, Y. Chen, Z. Feng, S. Zheng, H. Zhang, W. Pang, J. Liu, D. Zhang, "Volatile organic compounds discrimination based on dual mode detection," *Nanotechnology*, vol. 29, 24, 2018, p. 245502.
- [77] A. Hierlemann, *Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology*, Heidelberg, Springer, 2005.
- [78] A. Hierlemann, D. Lange, C. Hagleitner, N. Kerness, A. Koll, O. Brand, H. Baltes, "Application-specific sensor systems based on CMOS chemical microsensors," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 70, 1-3, 2000, pp. 2-11.
- [79] A. Hierlemann, H. Baltes, "CMOS-based chemical microsensors," *Analyst*, vol. 128, 1, 2003, pp. 15-28.
- [80] Q. N. Minh, A. Kuijk, S. P. Pujari, F. van de Bent, J. Baggerman, H. D. Tong, H. Zuilhof, C. J. M. van Rijn, "Preparation and gas sensing properties of nanocomposite polymers on micro-interdigitated electrodes for detection of volatile organic compounds at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 252, 2017, pp. 1098-1104.
- [81] R. Igreja, C. J. Dias, "Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 115, 1, 2006, pp. 69-78.
- [82] P. Oikonomou, A. Botsialas, K. Manoli, D. Goustouridis, E. Valamontes, M. Sanopoulou, I. Raptis, G. P. Patsis, "Chemocapacitor performance modeling by means of polymer swelling optical measurements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 171-172, 2012, pp. 409-415.
- [83] S. Kanaparthi, S. Kayal, S. G. Singh, "Simple and facile microfabrication of a flexible interdigitated capacitor for sensing applications," *Flexible and Printed Electronics*, vol. 4, 1, 2019, p. 015005.
- [84] A. M. Kummer, T. P. Burg, A. Hierlemann, "Transient Signal Analysis Using Complementary Metal Oxide Semiconductor Capacitive Chemical Microsensors," *Analytical Chemistry*, vol. 78, 1, 2006, pp. 279-290.
- [85] V. Mirsky, *Ultrathin Electrochemical Chemo- and Biosensors: Technology and Performance*, Heidelberg, Springer, 2004.
- [86] A. M. Kummer, A. Hierlemann, "Configurable electrodes for capacitive-type sensors and chemical sensors," *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, 1, 2006, pp. 3-10.
- [87] J.-H. Chen, H.-H. Chen, Y.-X. Chang, P.-Y. Chuang, P.-D. Hong, "Effects of cononsolvency on preferential adsorption phenomenon in Poly(N-isopropylacrylamide) ternary solutions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, 2008, pp. 2732-2742.
- [88] Q. Jia, H. Ji, Y. Zhang, Y. Chen, X. Sun, Z. Jin, "Rapid and selective detection of acetone using hierarchical ZnO gas sensor for hazardous odor markers application," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 276, 2014, pp. 262-270.

- [89] P. Wang, D. Wang, M. Zhang, Y. Zhu, Y. Xu, X. Ma, X. Wang, "ZnO nanosheets/graphene oxide nanocomposites for highly effective acetone vapor detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 230, 2016, pp. 477-484.
- [90] A. I. Zia, S. C. Mukhopadhyay, P. L. Yu, I. H. Al-Bahadly, C. Gooneratne, J. Kosel, "Development and evaluation of portable low cost testing system for phthalates," in *Proceedings of the International Conference on Sensing Technology, ICST*, 2014, pp. 385-391.
- [91] T. E. Mlsna, S. Cemalovic, M. Warburton, S. T. Hobson, D. A. Mlsna, S. V. Patel, "Chemicapacitive microsensors for chemical warfare agent and toxic industrial chemical detection," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 116, 1-2, 2006, pp. 192-201.
- [92] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, "A Survey on Gas Sensing Technology," *Sensors*, vol. 12, 7, 2012, pp. 9635-9665.
- [93] F. Josse, R. Lukas, R. Zhou, S. Schneider, D. Everhart, "AC-impedance-based chemical sensors for organic solvent vapors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 36, 1, 1996, pp. 363-369.
- [94] C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, A. Kummer, N. Kerness, O. Brand, H. Baltes, "Smart single-chip gas sensor microsystem," *Nature*, vol. 414, 6861, 2001, pp. 293-296.
- [95] A. Rivadeneyra, J. Fernández-Salmerón, M. Agudo-Acemel, J. A. López-Villanueva, A. J. Palma, L. F. Capitan-Vallvey, "A printed capacitive-resistive double sensor for toluene and moisture sensing," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 210, 2015, pp. 542-549.
- [96] J. Staginus, I. M. Aerts, Z. Y. Chang, G. C. M. Meijer, L. C. P. M. De Smet, E. J. R. Sudhölter, "Capacitive response of PDMS-coated IDE platforms directly exposed to aqueous solutions containing volatile organic compounds," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 184, 2013, pp. 130-142.
- [97] A. Botsialas, P. Oikonomou, D. Goustouridis, T. Ganetsos, I. Raptis, M. Sanopoulou, "A miniaturized chemocapacitor system for the detection of volatile organic compounds," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, 2013, pp. 776-784.
- [98] M. C. Zaretsky, J. R. Melcher, C. M. Cooke, "Moisture sensing in transformer oil using thin-film microdielectrometry," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 24, 6, 1989, pp. 1167-1176.
- [99] W. Qu, W. Wlodarski, "A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, 1, 2000, pp. 42-48.
- [100] V. Vernat-Rossi, C. Garcia, R. Talon, C. Denoyer, J.-L. Berdagué, "Rapid discrimination of meat products and bacterial strains using semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 37, 1, 1996, pp. 43-48.

- [101] S. Capone, M. Epifani, F. Quaranta, P. Siciliano, A. Taurino, L. Vasanelli, "Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, 1, 2001, pp. 174-179.
- [102] Z. Cao, H.-G. Lin, B.-F. Wang, Z.-Z. Chen, F.-L. Ma, K.-M. Wang, R.-Q. Yu, "Discrimination of Vapours of Alcohols and Beverage Samples Using Piezoelectric Crystal Sensor Array," *Analytical Letters*, vol. 28, 3, 1995/02/01 1995, pp. 451-466.
- [103] S. Capone, M. Epifani, F. Quaranta, P. Siciliano, L. Vasanelli, "Application of a semiconductor sol-gel sensor array to the discrimination of pollutants in air," *Thin Solid Films*, vol. 391, 2, 2001, pp. 314-319.
- [104] O. Gassmann, H. Meixner, J. W. G. J. Hesse, W. Gopel, *Sensors in Intelligent Buildings: Sensors Applications*, Weinheim, Wiley-VCH, 2001.
- [105] Derrick, M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute, 2000.
- [106] P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, 2010.
- [107] Κ. Μανώλη, "Ρόφηση ατμών σε λεπτά πολυμερικά υμένια," Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010.
- [108] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, "Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, 17, 1983, pp. 5706-5708.
- [109] D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen, "Group transfer polymerization - polymerization of acrylic monomers," *Macromolecules*, vol. 20, 7, 1987, pp. 1473-1488.
- [110] F. L. Baines, S. P. Armes, N. C. Billingham, Z. Tuzar, "Micellization of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-block-methyl methacrylate) Copolymers in Aqueous Solution," *Macromolecules*, vol. 29, 25, 1996, pp. 8151-8159.
- [111] V. Bütün, S. P. Armes, N. C. Billingham, "Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers," *Polymer*, vol. 42, 14, 2001/06/01/ 2001, pp. 5993-6008.
- [112] I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, D. Y. Sogah, "Oxyanions catalyze group-transfer polymerization to give living polymers," *Macromolecules*, vol. 23, 1990, pp. 4034-4041.
- [113] B. Newland, H. Tai, Y. Zheng, D. Velasco, A. Di Luca, S. M. Howdle, C. Alexander, W. Wang, A. Pandit, "A highly effective gene delivery vector-hyperbranched poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) from in situ

- deactivation enhanced ATRP," *Chem Commun (Camb)*, vol. 46, 26, Jul 14 2010, pp. 4698-4700.
- [114] S. Creutz, P. Teyssié, R. Jérôme, "Anionic Block Copolymerization of 4-Vinylpyridine and tert-Butyl Methacrylate at "Elevated" Temperatures: Influence of Various Additives on the Molecular Parameters," *Macromolecules*, vol. 30, 19, 1997, pp. 5596-5601.
- [115] A. B. Lowe, N. C. Billingham, S. P. Armes, "Synthesis and aqueous solution properties of novel zwitterionic block copolymers," *Chemical Communications*, 11, 1997, pp. 1035-1036.
- [116] H. Xu, V. Kosma, E. P. Giannelis, C. K. Ober, "In pursuit of Moore's Law: polymer chemistry in action," *Polymer Journal*, vol. 50, 2017, p. 45.
- [117] J. Wang, M. Pelletier, H. Zhang, H. Xia, Y. Zhao, "High-Frequency Ultrasound-Responsive Block Copolymer Micelle," *Langmuir*, vol. 25, 22, 2009/11/17 2009, pp. 13201-13205.
- [118] M. Pelletier, J. Babin, L. Tremblay, Y. Zhao, "Investigation of a New Thermosensitive Block Copolymer Micelle: Hydrolysis, Disruption, and Release," *Langmuir*, vol. 24, 21, 2008/11/04 2008, pp. 12664-12670.
- [119] J. Xuan, M. Pelletier, H. Xia, Y. Zhao, "Ultrasound-Induced Disruption of Amphiphilic Block Copolymer Micelles," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, 5, 2011, pp. 498-506.
- [120] J. E. Kearns, C. D. McLean, D. H. Solomon, "Polymers and Copolymers of Unsaturated Tetrahydropyranyl Esters," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 8, 4, 1974, pp. 673-685.
- [121] Ν. Χατζηχρηστίδης, Γ. Πνευματικάκης, Κ. Μερτής, Π. Μουτεβελή-Μηνακάκη, Ε. Ιατρού, Σ. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, *Σύνθεση πολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική*, Αθήνα, 1998.
- [122] V. Bütün, S. P. Armes, N. C. Billingham, "Selective Quaternization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate Residues in Tertiary Amine Methacrylate Diblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 34, 5, 2001, pp. 1148-1159.
- [123] R. Kirchner, V. A. Guzenko, H. Schiff, "Single-digit 6-nm multilevel patterns by electron beam grayscale lithography," vol. 8, 3-4, 2019, p. 175.
- [124] E. Gogolides, P. Argitis, E. A. Couladouros, V. P. Vidali, M. Vasilopoulou, G. Cordoyiannis, C. D. Diakoumakos, A. Tserepi, "Photoresist etch resistance enhancement using novel polycarbocyclic derivatives as additives," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 21, 1, 2003, pp. 141-147.
- [125] I. Tepermeister, H. H. Sawin, "X-ray photoelectron spectroscopy study of polymer surface reactions in F2 and O2 gases and plasmas," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 10, 5, 1992, pp. 3149-3157.

- [126] R. R. Kunz, S. C. Palmateer, A. R. Forte, R. D. Allen, G. M. Wallraff, R. A. DiPietro, D. C. Hofer, "Protecting groups for 193 nm resists," *Proc. SPIE*, vol. 2724, 1996, p. 365.
- [127] M. W. Ghosn, C. Wolf, "Stereocontrolled Photodimerization with Congested 1,8-Bis(4'-anilino)naphthalene Templates," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 75, 19, 2010, pp. 6653-6659.
- [128] P. Mansky, T. P. Russell, C. J. Hawker, M. Pitsikalis, J. Mays, "Ordered Diblock Copolymer Films on Random Copolymer Brushes," *Macromolecules*, vol. 30, 22, 1997, pp. 6810-6813.
- [129] G. Coulon, T. P. Russell, V. R. Deline, P. F. Green, "Surface-induced orientation of symmetric, diblock copolymers: a secondary ion mass-spectrometry study," *Macromolecules*, vol. 22, 6, 1989, pp. 2581-2589.
- [130] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, "Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films," *Physical Review Letters*, vol. 62, 16, 1989, pp. 1852-1855.
- [131] V. K. Khanna, *Integrated Nanoelectronics: Nanoscale CMOS, Post-CMOS and Allied Nanotechnologies*, New Delhi, Springer India, 2016.
- [132] T. Manouras, E. Koufakis, S. H. Anastasiadis, M. Vamvakaki, "A facile route towards PDMAEMA homopolymer amphiphiles," *Soft Matter*, vol. 13, 2017, pp. 3777-3782.
- [133] A. Nika, P. Oikonomou, T. Manouras, P. Argitis, M. Vamvakaki, M. Sanopoulou, I. Raptis, M. Chatzichristidi, "Reversible chemocapacitor system based on PDMAEMA polymers for fast sensing of VOCs mixtures," *Microelectronic Engineering*, vol. 227, 2020, p. 111304.
- [134] K. Jahan, D. Mahmood, M. Fahim, "Effects of methanol in blood pressure and heart rate in the rat," *Journal of Pharmacy And Bioallied Sciences*, vol. 7, 1, 2015, pp. 60-64.
- [135] J. van den Broek, S. Abegg, S. E. Pratsinis, A. T. Güntner, "Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor," *Nature Communications*, vol. 10, 1, 2019, p. 4220.
- [136] L. Chen, S. Y. Yin, M. Pan, K. Wu, H. P. Wang, Y. N. Fan, C. Y. Su, "A naked eye colorimetric sensor for alcohol vapor discrimination and amplified spontaneous emission (ASE) from a highly fluorescent excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) molecule," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, 29, 2016, pp. 6962-6966.
- [137] B. Kieser, F. Dieterle, G. Gauglitz, "Discrimination of methanol and ethanol vapors by the use of a single optical sensor with a microporous sensitive layer," *Analytical Chemistry*, vol. 74, 2002, pp. 4781-4787.
- [138] A. M. Taurino, S. Capone, P. Siciliano, T. Toccoli, A. Boschetti, L. Guerini, S. Iannotta, "Nanostructured TiO₂ thin films prepared by supersonic beams and their application in a sensor array for the discrimination of VOC," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 92, 3, 2003, pp. 292-302.

- [139] P. Oikonomou, I. Raptis, M. Sanopoulou, "Monitoring and evaluation of alcoholic fermentation processes using a chemocapacitors sensor array," *Sensors*, vol. 14, 2014, pp. 16258-16273.
- [140] F. L., *Environmental Health Criteria 196 Methanol*, Geneva, World Health Organization, 1997.
- [141] S. Ishihara, N. Iyi, J. Labuta, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, Y. Yamauchi, P. Sahoo, M. Naito, H. Abe, J. P. Hill, K. Ariga, "Naked-eye discrimination of methanol from ethanol using composite film of oxoporphyrinogen and layered double hydroxide," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, 13, Jul 10 2013, pp. 5927-5930.
- [142] K. Li, Z. Meng, L. Jiang, C. Xia, K. Xu, D. Yuan, H. Chen, B. Zhang, S. Liu, "CDKL1 promotes the chemoresistance of human oral squamous cell carcinoma cells to hydroxycamptothecin," *Molecular and Cellular Probes*, vol. 44, 2019, pp. 57-62.
- [143] R. De Angelis, M. Casalboni, F. Hatami, A. Ugur, W. T. Masselink, P. Proposito, "Vapour sensing properties of InP quantum dot luminescence," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 162, 1, 2012, pp. 149-152.
- [144] P. Karthick Kannan, R. Saraswathi, "Impedimetric detection of alcohol vapours using nanostructured zinc ferrite," *Talanta*, vol. 129, 2014, pp. 545-551.
- [145] M. Parmar, K. Rajanna, "Copper (II) oxide thin film for methanol and ethanol sensing," in *Int. J. Smart Sens. Intel. Sys.*, 2011, pp. 710-725.
- [146] T. Y. Tiong, C. F. Dee, A. A. Hamzah, B. Y. Majlis, S. Abdul Rahman, "Enhancement of CuO and ZnO nanowires methanol sensing properties with diode-based structure," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 202, 2014, pp. 1322-1332.
- [147] S. Bagchi, R. Achla, S. K. Mondal, "Electrospun polypyrrole-polyethylene oxide coated optical fiber sensor probe for detection of volatile compounds," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 250, 2017, pp. 52-60.
- [148] M. Sinha, R. Mahapatra, B. Mondal, R. Ghosh, "A High-Sensitivity Gas Sensor Toward Methanol Using ZnO Microrods: Effect of Operating Temperature," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, 4, 2017, pp. 2476-2482.
- [149] F. M. Wisser, J. Grothe, S. Kaskel, "Nanoporous polymers as highly sensitive functional material in chemiresistive gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 223, 2016, pp. 166-171.
- [150] K. Phasukom, W. Prissanaroon-Ouajai, A. Sirivat, "Electrical conductivity response of methanol sensor based on conductive polyindole," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 262, 2018, pp. 1013-1023.

- [151] X. Han, X. Zhang, H. Zhu, Q. Yin, H. Liu, Y. Hu, "Effect of composition of PDMAEMA-*b*-PAA block copolymers on their pH- and temperature-responsive behaviors," *Langmuir*, vol. 29, 4, 2013, pp. 1024-1034.
- [152] W. Yuan, H. Zou, W. Guo, A. Wang, J. Ren, "Supramolecular amphiphilic star-branched copolymer: from LCST–UCST transition to temperature–fluorescence responses," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, 47, 2012, pp. 24783-24791.
- [153] H. Zou, W. Yuan, "Temperature- and redox-responsive magnetic complex micelles for controlled drug release," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, 2, 2015, pp. 260-269.
- [154] L. Li, B. Lu, Q. Fan, L. Wei, J. Wu, J. Hou, X. Guo, Z. Liu, "Synthesis and pH-responsive self-assembly behavior of a fluorescent amphiphilic triblock copolymer mPEG-*b*-PCL-*b*-PDMAEMA-*g*-PC for the controlled intracellular delivery of doxorubicin," *RSC Advances*, vol. 6, 32, 2016, pp. 27102-27112.
- [155] B. Lu, L. Li, J. Wu, L. Wei, J. Hou, Z. Liu, X. Guo, "Synthesis of a dual pH and temperature responsive star triblock copolymer based on β -cyclodextrins for controlled intracellular doxorubicin delivery release," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, 10, 2016, pp. 8397-8407.
- [156] Y. Zhang, J. He, D. Cao, M. Zhang, P. Ni, "Galactosylated reduction and pH dual-responsive triblock terpolymer Gal-PEEP-*a*-PCL-*ss*-PDMAEMA: a multifunctional carrier for the targeted and simultaneous delivery of doxorubicin and DNA," *Polymer Chemistry*, vol. 5, 17, 2014, pp. 5124-5138.
- [157] C. Zhu, M. Zheng, F. Meng, F. M. Mickler, N. Ruthardt, X. Zhu, Z. Zhong, "Reversibly shielded DNA polyplexes based on bio-reducible PDMAEMA-*SS*-PEG-*SS*-PDMAEMA triblock copolymers mediate markedly enhanced nonviral gene transfection," *Biomacromolecules*, vol. 13, 3, 2012, pp. 769-778.
- [158] Q. Cheng, L. Du, L. Meng, S. Han, T. Wei, X. Wang, Y. Wu, X. Song, J. Zhou, S. Zheng, Y. Huang, X.-j. Liang, H. Cao, A. Dong, Z. Liang, "The Promising Nanocarrier for Doxorubicin and siRNA Co-delivery by PDMAEMA-based Amphiphilic Nanomicelles," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, 7, 2016, pp. 4347-4356.
- [159] A. Car, P. Baumann, J. T. Duskey, M. Chami, N. Bruns, W. Meier, "pH-responsive PDMS-*b*-PDMAEMA micelles for intracellular anticancer drug delivery," *Biomacromolecules*, vol. 15, 9, 2014, pp. 3235-3245.
- [160] S. Lin, F. Du, Y. Wang, S. Ji, D. Liang, L. Yu, Z. Li, "An acid-labile block copolymer of PDMAEMA and PEG as potential carrier for intelligent gene delivery systems," *Biomacromolecules*, vol. 9, 1, 2008, pp. 109-115.
- [161] S. Välimäki, A. Khakalo, A. Ora, L.-S. Johansson, O. J. Rojas, M. A. Kostainen, "Effect of PEG-PDMAEMA Block Copolymer Architecture on

Polyelectrolyte Complex Formation with Heparin," *Biomacromolecules*, vol. 17, 9, 2016, pp. 2891-2900.

- [162] P. van de Wetering, E. E. Moret, N. M. Schuurmans-Nieuwenbroek, M. J. van Steenbergen, W. E. Hennink, "Structure-activity relationships of water-soluble cationic methacrylate/methacrylamide polymers for nonviral gene delivery," *Bioconjug Chem*, vol. 10, 4, 1999, pp. 589-597.
- [163] M. Kitsara, D. Goustouridis, S. Chatzandroulis, M. Chatzichristidi, I. Raptis, T. Ganetsos, R. Igreja, C. J. Dias, "Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 127, 2007, pp. 186-192.