



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΦΘΟΡΟ-ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

ΜΑΡΙΑ-ΕΛΕΝΗ ΜΥΛΩΝΑ

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τροποποίηση επιφανειών φθορο-πολυμερών με υπεριώδη ακτινοβολία.

ΜΑΡΙΑ-ΕΛΕΝΗ ΜΥΛΩΝΑ

A.M.: 7111142200011

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Χατζηχρηστίδη Μαργαρίτα, Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Ελένη Μακαρώνα, Ερευνήτρια Β', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 17 Οκτωβρίου 2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία γίνεται επιλεκτική τροποποίηση επιφανειών επιστρωμένων με φθοροπολυμερή μέσω υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας και μελετάται η επίδραση της στην ικανότητα προσρόφησης πρωτεϊνών στην επιφάνειά τους. Τα επιλεγμένα φθοροπολυμερή ήταν το ομοπολυμερές poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate) και τα συμπολυμερή του poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-co-poly(methyl methacrylate). Και τα δύο φθοροπολυμερή συντέθηκαν μέσω ATRP. Όσον αφορά το μονομερές, έχει στην πλευρική αλυσίδα του μία φθοριωμένη ανθρακική αλυσίδα, η οποία μπορεί να αποκοπεί από το πολυμερές σε όξινο περιβάλλον. Κατά αυτόν τον τρόπο, με την προσθήκη ενός φωτοπαραγωγού οξέος στο πολυμερικό υμένιο και την έκθεση του σε UV ακτινοβολία, επιτυγχάνεται χημική τροποποίηση της επιφάνειας, καθώς το υπεριώδες φως παράγει οξύ στις εκτεθειμένες περιοχές του υμενίου. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν βιομόρια και τη μεταβολή αυτής της ικανότητας μετά την έκθεση σε ακτινοβολία UV. Η καινοτομία αυτής της εργασίας έγκειται στην εφαρμογή της οπτικής λιθογραφίας, σε συνδυασμό με καινοτόμα φθοριωμένα πολυμερή, για τη δημιουργία καλά καθορισμένων περιοχών σε ένα υπόστρωμα. Αυτή η μελέτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιολογικές εφαρμογές που απαιτούν κατευθυνόμενη τοποθέτηση βιομορίων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Τροποποίηση πολυμερικών επιφανειών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: λιθογραφία, φθοροπολυμερή, υπεριώδης ακτινοβολία, αλλαγή υδροφιλικότητας, βιομόρια

ABSTRACT

In this thesis the selective modification of fluoropolymers through UV irradiation is studied and more specifically its impact on their protein adsorption properties. The selected fluoropolymers were the homopolymer poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate) and its copolymers poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-co-poly (methyl methacrylate). Both fluoropolymers were synthesized via ATRP. The monomer has as its side chain a fluorinated carbon chain which can be cleaved from the polymer in acidic environment. Thus, by adding a photoacid generator in the polymeric film and UV-irradiating it, the surface chemistry is enabled. Characterization of the polymers was conducted prior and after UV exposure. The novelty of this work lies upon the implementation of optical lithography, combined with innovative fluorinated polymers, to generate well-defined areas on a substrate. This study is for biological applications where site-directed immobilization of biomolecules is required.

SUBJECT AREA: Polymeric surfaces modification

KEYWORDS: lithography, fluoropolymers, UV irradiation, hydrophilicity change, biomolecules

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία».

Στις σπουδές μου ήταν καθοριστική η συμβολή των καθηγητών μου στα γνωστικά αντικείμενα που παρακολούθησα, στους οποίους οφείλω να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση των σπουδών μου.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις επιβλέπουσες καθηγήτριες μου, κυρία Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη και κυρία Παναγιώτα Πέτρου για την ευκαιρία που μου έδωσαν και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα στο εργαστήριο τους, αλλά και για τη συνεχή καθοδήγηση σε θεωρητικό αλλά και πειραματικό επίπεδο καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Δημοσθένη Ιωάννου για την πολύτιμη βοήθεια του στις μετρήσεις γωνιών επαφής και για τον χρόνο που διέθεσε για τη διεκπεραίωση αυτής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υποψήφιους διδάκτορες και συμφοιτητές μου από το εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας του Ε.Κ.Π.Α. που με βοήθησαν όποτε τους χρειάστηκα.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για τη συμπαράσταση και την υπομονή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	20
1.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	21
1.1 Εισαγωγή.....	21
1.2 Λιθογραφία	25
1.3 Οπτική Λιθογραφία (Optical lithography).....	25
1.3.1. Οι βασικές διεργασίες της οπτικής λιθογραφίας	26
1.3.1.1 Καθαρισμός του υποστρώματος.....	27
1.3.1.2 Τροποποίηση επιφάνειας (Priming).....	27
1.3.1.3. Επίστρωση του πολυμερούς	29
1.3.1.4 Θέρμανση πριν την έκθεση (PAB)	29
1.3.1.5 Έκθεση.....	30
1.3.1.6 Θέρμανση μετά την έκθεση (PEB).....	31
1.3.1.7. Εμφάνιση.....	31
1.3.1.8. Εγχάραξη.....	31
1.3.2 Συστήματα λιθογραφίας.....	32
1.3.3 Λιθογραφικά υλικά	34
1.4 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP).....	38
2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	41
2.1 Γενικά.....	41
2.1.1. Μέθοδος «Σύνδεση σε» (grafting to)	42
2.1.2. Μέθοδος «Σύνδεση από» (grafting from)	43
2.2. Τροποποίηση επιφανειών με χρήση ακτινοβολίας UV.....	44
2.3. Τροποποίηση επιφανειών πλάσματος με βιοϋλικά	45
3. ΦΘΟΡΟΠΟΛΥΜΕΡΗ	47
3.1 Γενικά.....	47
3.2. Φθοροπολυμερή σε βιολογικές εφαρμογές	48
3.2.1. Δοκιμές για χρήση φθορο-πολυμερών στη θεραπεία του καρκίνου	48
3.2.2. Χρήση φθορο-πολυμερών με πεπτίδια για βιοδραστικότητα	48
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ	50
4.1. Ακίνητοποίηση πρωτεϊνών σε στερεές επιφάνειες	50

4.1.1. Χημική προσρόφηση	51
4.1.2. Φυσική προσρόφηση	52
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	54
5. Υλικά και οργανολογία	54
5.1. Πολυμερή.....	54
5.2. Διαλύτης.....	56
5.3. Φωτοπαραγωγός Οξέος (Photo Acid Generator, PAG)	56
5.4. Ρυθμιστικά Διαλύματα	57
5.5. Βιομόρια	57
5.6. Υδροφιλικότητα επιφάνειας.....	59
5.7. Οργανολογία.....	59
6. Ανάπτυξη πολυμερικών υμενίων και μελέτη των ιδιοτήτων τους ...	65
6.1. Παρασκευή διαλυμάτων με κατάλληλη ποσότητα	65
6.2. Προτεινόμενη Χημεία	66
6.3. Παρασκευή υμενίων	66
6.4. Έκθεση υμενίων	67
6.5. Ονοματολογία δειγμάτων	67
6.6. Μελέτη υμενίων ομοπολυμερούς PTDFHAEMA	68
6.6.1. Υμένιο PTDFHAEMA με PAG 5%w/w (PS5A)	68
6.6.2 Υμένιο PTDFHAEMA με PAG 5%w/w (PS5B)	70
6.6.3 Υμένιο PTDFHAEMA με PAG 5% w/w (PS5Γ).....	72
6.7. Μελέτη υμενίων του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά mole (Συμπολυμερές Α).....	75
6.7.1 Υμένια συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5A)	75
6.7.2 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5B)	77
6.7.3 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5Γ).....	79
6.8 Μελέτη υμενίων του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w (Συμπολυμερές Β)	81
6.8.1 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5A)	81
6.8.2 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5B)	83
6.8.3 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5Γ).....	85
6.8.4 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5Δ)	86
6.9 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων	88

6.9.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένα ομοπολυμερούς	88
6.9.1.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένα PTDFHAEMA με PAG 5%w/w (PS5B)	89
6.9.2 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά mole (Συμπολυμερές Α)	90
6.9.2.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5A)	90
6.9.2.2 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5B)	92
6.9.2.3 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5Γ).....	94
6.9.3 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένα PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w (Συμπολυμερές Β).....	97
6.9.3.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5A)	97
6.9.3.2 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5B)	99
6.9.3.3 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5Γ).....	101
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	104
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	108
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	109
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της φωτολιθογραφίας θετικού και αρνητικού τόνου.	26
Σχήμα 2: Εξαμεθυλοδισιλοξάνιο (HMDS).....	28
Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση συστημάτων λιθογραφίας ^[8]	34
Σχήμα 4: Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ζωντανού ριζικού πολυμερισμού ^[44]	39
Σχήμα 5: Απεικόνιση σύνδεσης “grafting to” ^[27]	43
Σχήμα 6: Απεικόνιση σύνδεσης “grafting from” ^[27]	44
Σχήμα 7: Συντακτικός τύπος του ομοπολυμερούς poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate).	54
Σχήμα 8: Συντακτικός τύπος του συμπολυμερούς poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-co-poly(methyl methacrylate).	55
Σχήμα 9: Τετραϋδροφουράνιο (THF).	56
Σχήμα 10: Εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-SbF ₆).	57
Σχήμα 11: Περιστροφικός επιστρωτής ^[47]	60
Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση των γωνιών επαφής σε υδρόφιλες και υδρόφοβες επιφάνειες ^[48]	62
Σχήμα 13: Χημική τροποποίηση ομοπολυμερούς με φωτοπαραγωγό οξέος.	66
Σχήμα 14: Διάγραμμα Ροής.	67
Σχήμα 15: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.	70
Σχήμα 16: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.	72

Σχήμα 17: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PS5Γ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	74
Σχήμα 18: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMAS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	76
Σχήμα 19: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMAS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	78
Σχήμα 20: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMAS5Γ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	80
Σχήμα 21: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMBS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	83
Σχήμα 22: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMBS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	85
Σχήμα 23: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMAS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	91
Σχήμα 24: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMAS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	93
Σχήμα 25: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMAS5Γ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	95
Σχήμα 26: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMBS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	98
Σχήμα 27: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMBS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.....	100
Σχήμα 28: Φάσμα NMR για το ομοπολυμερές PTDFHAEMA.....	110
Σχήμα 29: Φάσμα NMR για το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με σύστασδη 50% κατά mole.....	111
Σχήμα 30: Φάσμα NMR για το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w.....	112

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Υμένιο PS5A πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	69
Εικόνα 2: Υμένιο PS5B πριν και μετά την έκθεση.	71
Εικόνα 3: Υμένιο PS5Γ πριν και μετά την έκθεση.....	73
Εικόνα 4: Υμένιο PMAS5A πριν και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).	75
Εικόνα 5: Υμένιο PMAS5B πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	77
Εικόνα 6: Υμένιο PMAS5Γ πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	79
Εικόνα 7:Υμένιο PMBS5A πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	82
Εικόνα 8: Υμένιο PMBS5B πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	84
Εικόνα 9: Υμένιο PMBS5Γ πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	86
Εικόνα 10: Υμένιο PMBS5Δ πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).....	87
Εικόνα 11: Φωτογραφίες από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMAS5B σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.....	94
Εικόνα 12: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMAS5Γ σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.	96
Εικόνα 13: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMBS5A σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.	99
Εικόνα 14: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMBS5B σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.....	101

Εικόνα 15: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMBS5Γ μετά το PEB μεταξύ ανέκθετης και εκτεθειμένης περιοχής..... 102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά συμπολυμερών ΡΤDFΗΑΕΜΑ-co-ΡΜΜΑ.....	55
Πίνακας 2: Μέτρηση πάχους PS5A πριν το ΡΕΒ.	69
Πίνακας 3: Μέτρηση πάχους PS5B πριν το ΡΕΒ.	71
Πίνακας 4: Μέτρηση πάχους PS5Γ μετά την έκθεση.....	73
Πίνακας 5: Μέτρηση πάχους ΡΜΑΣ5Α πριν και μετά το ΡΕΒ.	76
Πίνακας 6: Μέτρηση πάχους υμενίου ΡΜΑΣ5Β πριν και μετά το ΡΕΒ.	77
Πίνακας 7: Μέτρηση πάχους υμενίου ΡΜΑΣ5Γ πριν και μετά το ΡΕΒ.	79
Πίνακας 8: Μέτρηση πάχους υμενίου ΡΜΒS5Α πριν και μετά το ΡΕΒ.	82
Πίνακας 9: Μέτρηση πάχους υμενίου ΡΜΒS5Β πριν και μετά το ΡΕΒ.	84
Πίνακας 10: Μέτρηση πάχους υμενίου ΡΜΒS5Γ πριν και μετά το ΡΕΒ.	86
Πίνακας 11: Μέτρηση πάχους υμενίου ΡΜΒS5Δ πριν και μετά το ΡΕΒ.	87
Πίνακας 12: Μετρήσεις γωνιών επαφής για το PS5B.....	90
Πίνακας 13: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΑΣ5Α.	91
Πίνακας 14: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΑΣ5Β.	92
Πίνακας 15: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΑΣ5Γ.	95
Πίνακας 16: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΒS5Α.	97
Πίνακας 17: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΒS5Β.	99
Πίνακας 18: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΒS5Γ.	102
Πίνακας 19: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	108

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 2022-2024, η λιθογραφία και τροποποίηση επιφανειών διεξήχθη στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α., υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Δρ. Μ. Χατζηχρηστίδη σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Πυρηνικών και Ραδιολογικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» υπό την επίβλεψη της Δρ. Π. Πέτρου, Ερευνήτριας Α΄ Βαθμίδας για την εναπόθεση βιομορίων.

1.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Ο τομέας των βιοϋλικών αποτελεί έναν από τους πιο δυναμικούς και ζωτικής σημασίας κλάδους της ιατρικής επιστήμης, με αξιοσημείωτη πρόοδο και επιρροή τα τελευταία πενήντα χρόνια. Τα βιοϋλικά, που ορίζονται ως ουσίες φυσικής, ανόργανης ή οργανικής προέλευσης με τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με τους βιολογικούς ιστούς χωρίς να προκαλούν βλαβερές αντιδράσεις, αποτελούν τη βάση για πολλές σύγχρονες ιατρικές τεχνολογίες και θεραπείες. Αυτά τα υλικά κατατάσσονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες: μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή και βιολογικές ουσίες. Τα μέταλλα διακρίνονται για την ιδιαίτερη ατομική τους δομή, η οποία τους προσδίδει υψηλή αντοχή και σταθερότητα, καθιστώντας τα ιδανικά για εφαρμογές όπως τα ορθοπεδικά εμφυτεύματα. Παρόλα αυτά, η τάση των μετάλλων να διαβρώνονται όταν βρίσκονται σε επαφή με τους σωματικούς ιστούς περιορίζει τη διάρκεια ζωής και τη λειτουργικότητά τους. Από την άλλη πλευρά, τα κεραμικά έχουν αναδειχθεί σε προτιμώμενα βιοϋλικά λόγω της βιοδραστικότητας και της βιοσυμβατότητάς τους, που επιτρέπουν την προαγωγή της κυτταρικής ανάπτυξης και τη βελτίωση της αλληλεπίδρασης με τους βιολογικούς ιστούς. Ωστόσο, η ευθραυστότητα και η χαμηλή αντοχή τους σε μηχανικές καταπονήσεις περιορίζουν τις εφαρμογές τους, ειδικά σε περιπτώσεις που απαιτείται υψηλή ανθεκτικότητα και ευκαμψία. Τα πολυμερή, λόγω της δυνατότητας τροποποίησης της χημικής τους σύστασης και της ευελιξίας τους σε μηχανικές ιδιότητες, κατέχουν εξέχουσα θέση στις βιοϊατρικές εφαρμογές. Η δομή των πολυμερών καθορίζεται από τις μακρομοριακές τους αλυσίδες, γεγονός που τους προσδίδει μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων και τα καθιστά κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα ιατρικών χρήσεων, όπως σε επιθέματα τραυμάτων, αγγειακά μοσχεύματα και συστήματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων. Οι βιολογικές ουσίες, όπως οι βαλβίδες που προέρχονται από βοοειδή και χοίρους, χρησιμοποιούνται άμεσα ως εμφυτεύματα για την αντικατάσταση καρδιακών βαλβίδων σε ασθενείς, προσφέροντας μια πιο φυσική λύση σε σχέση με τα συνθετικά υλικά [1, 2, 3].

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, ανεξάρτητα από τον τύπο του βιοϋλικού, η επιφάνεια του υλικού διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στον προσδιορισμό της βιοσυμβατότητάς του. Η επιφανειακή χημεία, η τοπολογία και η ενεργειακή κατάσταση της επιφάνειας ενός βιοϋλικού είναι καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση με τα κύτταρα και τους ιστούς του σώματος, καθορίζοντας έτσι την επιτυχία ή την αποτυχία ενός εμφυτεύματος. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός επιφανειών με ειδικές ιδιότητες αποτελεί πεδίο έντονης έρευνας και καινοτομίας, με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και της διάρκειας ζωής των βιοϊατρικών υλικών στην κλινική πράξη [4].

Επιπροσθέτως, η βιοσυμβατότητα και οι κυτταρικές αλληλεπιδράσεις με ένα βιοϋλικό εξαρτώνται άμεσα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειάς του, οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην επιτυχία των βιοϊατρικών εφαρμογών. Κάθε ιδιότητα της επιφάνειας, όπως η τραχύτητα, η σκληρότητα, η θερμοκρασία, η χημική σύσταση, η επιφανειακή δραστικότητα (δηλαδή αν η επιφάνεια είναι χημικά ενεργή ή αδρανής), η διαβρεξιμότητα και το επιφανειακό φορτίο (ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας), συνεισφέρει με μοναδικό τρόπο στην κυτταρική προσκόλληση, τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, την εξάπλωσή τους και τελικά στον σχηματισμό ιστών. Για παράδειγμα, η τραχύτητα της επιφάνειας μπορεί να επηρεάσει τον τρόπο με τον οποίο τα κύτταρα προσκολλώνται και εξαπλώνονται πάνω στο υλικό. Μία τραχιά επιφάνεια μπορεί να προσφέρει περισσότερα σημεία πρόσδεσης για τα κύτταρα, ενισχύοντας την προσκόλλησή τους, ενώ μια λεία επιφάνεια μπορεί να εμποδίσει αυτή τη διαδικασία. Η σκληρότητα της επιφάνειας μπορεί, επίσης, να επηρεάσει την κυτταρική συμπεριφορά, καθορίζοντας πόσο καλά τα κύτταρα μπορούν να προσκολληθούν και να εξαπλωθούν. Επιπλέον, η χημεία της επιφάνειας και η επιφανειακή δραστικότητα επηρεάζουν την αλληλεπίδραση του υλικού με τις βιολογικές μακρομοριακές δομές, όπως οι πρωτεΐνες, που προσροφώνται στο υλικό και με τη σειρά τους ρυθμίζουν την κυτταρική συμπεριφορά. Μία άλλη εξίσου σημαντική ιδιότητα της επιφάνειας αποτελεί η διαβρεξιμότητα, η οποία αναφέρεται στην ικανότητα της επιφάνειας να διατηρεί υγρασία ή να αλληλεπιδρά με υγρά, είναι μια από τις πιο κρίσιμες ιδιότητες. Με άλλα λόγια, μία υδρόφιλη

επιφάνεια, η οποία έχει υψηλή διαβρεξιμότητα, είναι συχνά πιο ευνοϊκή για την κυτταρική προσκόλληση και ανάπτυξη, καθώς διευκολύνει την προσρόφηση πρωτεϊνών που δημιουργούν ένα ευνοϊκό περιβάλλον για τα κύτταρα [3, 4].

Ανάλογα με τη συγκεκριμένη βιοϊατρική εφαρμογή, οι απαιτήσεις για τις επιφανειακές ιδιότητες μπορεί να διαφέρουν σημαντικά. Για παράδειγμα, στα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα ή στα τεχνητά εμφυτεύματα αρθρώσεων, η καλή κυτταρική προσκόλληση και η ενσωμάτωση στον περιβάλλοντα ιστό είναι ζωτικής σημασίας, και επομένως οι επιφάνειες αυτών των υλικών θα πρέπει να είναι υδρόφιλες με βέλτιστη τραχύτητα και υψηλή ικανότητα προσρόφησης πρωτεϊνών. Αντίθετα, σε εφαρμογές όπως οι καθετήρες, η κυτταρική προσκόλληση είναι ανεπιθύμητη, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε επιμόλυνση και ενδεχομένως σε λοιμώξεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι επιφάνειες πρέπει να είναι σχεδιασμένες με τρόπο που να αποθαρρύνουν την κυτταρική προσκόλληση, πιθανώς μέσω υδρόφοβων ιδιοτήτων ή λείας επιφάνειας που δεν επιτρέπει εύκολα την πρόσδεση κυττάρων και πρωτεϊνών. Συνολικά, η επιλογή και η τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων ενός βιοϋλικού πρέπει να είναι προσεκτικά προσαρμοσμένη στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής, με σκοπό τη βέλτιστη αλληλεπίδραση με τους βιολογικούς ιστούς και τη διασφάλιση της επιτυχίας του εμφυτεύματος ή της συσκευής στην κλινική πράξη [4].

Οι επιφανειακές ιδιότητες ενός βιοϋλικού παίζουν καθοριστικό ρόλο στη βιοσυμβατότητά του και στη συνολική του απόδοση σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Για την επίτευξη της επιθυμητής αλληλεπίδρασης με τους βιολογικούς ιστούς, είναι συχνά απαραίτητο να τροποποιηθεί η επιφάνεια του υλικού με στόχο τη βελτίωση της βιοσυμβατότητας, τη μείωση της ανεπιθύμητης αντίδρασης του ανοσοποιητικού συστήματος και την προαγωγή της κυτταρικής ανάπτυξης. Οι απαιτήσεις αυτές έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη και εφαρμογή ποικίλων τεχνικών τροποποίησης επιφανειών, οι οποίες προσαρμόζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού ανάλογα με την εκάστοτε ιατρική χρήση [4].

Προτού προχωρήσουμε στην κατηγοριοποίηση των τεχνικών τροποποίησης επιφάνειας, είναι σημαντικό να εξετάσουμε τις βασικές απαιτήσεις που

σχετίζονται με τα βιοϋλικά, καθώς και τα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν κατά τη χρήση τους. Τα βιοϋλικά, όπως μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή και βιολογικές ουσίες, χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση ή υποβοήθηση λειτουργιών διαφόρων τμημάτων του ανθρώπινου σώματος. Ωστόσο, κάθε κατηγορία υλικών παρουσιάζει συγκεκριμένες προκλήσεις όσον αφορά τη βιοσυμβατότητα και τη λειτουργικότητά της. Τα πολυμερή, για παράδειγμα, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ευελιξίας τους στην τροποποίηση και των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Παρά τη βιοσυμβατότητά τους, συχνά απαιτείται η τροποποίηση της επιφάνειάς τους για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων, όπως η θρόμβωση, η φλεγμονή ή η απόρριψη από τον οργανισμό. Αυτές οι προκλήσεις καθιστούν αναγκαία την εφαρμογή τεχνικών τροποποίησης επιφανειών, οι οποίες μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση του πολυμερικού υλικού στις βιοϊατρικές εφαρμογές [5].

Οι ιδιότητες της επιφάνειας που μπορούν να επηρεάσουν τη βιοσυμβατότητα περιλαμβάνουν την τραχύτητα, η οποία μπορεί να επηρεάσει την κυτταρική προσκόλληση, τη σκληρότητα, η οποία καθορίζει τη μηχανική αντοχή του υλικού, καθώς και τη χημεία και τη δραστικότητα της επιφάνειας, που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση του υλικού με τα βιολογικά μακρομόρια. Επίσης, η διαβρεξιμότητα και η επιφανειακή ενέργεια παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία προσρόφησης πρωτεϊνών και στην κυτταρική συμπεριφορά, επηρεάζοντας έτσι την επιτυχία ή την αποτυχία του εμφυτεύματος. Υπάρχουν πολλές τεχνικές τροποποίησης επιφανειών που έχουν αναπτυχθεί για να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις, όπως η χημική επεξεργασία, η επικάλυψη με βιοσυμβατά υλικά, η χρήση πλάσματος για την τροποποίηση της χημείας της επιφάνειας, και η προσθήκη βιοδραστικών παραγόντων. Αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν την προσαρμογή της επιφάνειας του υλικού ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή βιολογική απόκριση. Συνεπώς, ανάλογα με την απαιτούμενη εφαρμογή, οι επιφανειακές ιδιότητες ενός υλικού μπορούν να διαφοροποιηθούν με τη χρήση κατάλληλων τεχνικών τροποποίησης επιφάνειας. Αυτή η προσαρμογή είναι απαραίτητη για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που μπορεί να προκύψουν από την αλληλεπίδραση του υλικού με το βιολογικό περιβάλλον,

και για την επίτευξη των βέλτιστων δυνατών αποτελεσμάτων στην κλινική πράξη [5, 6].

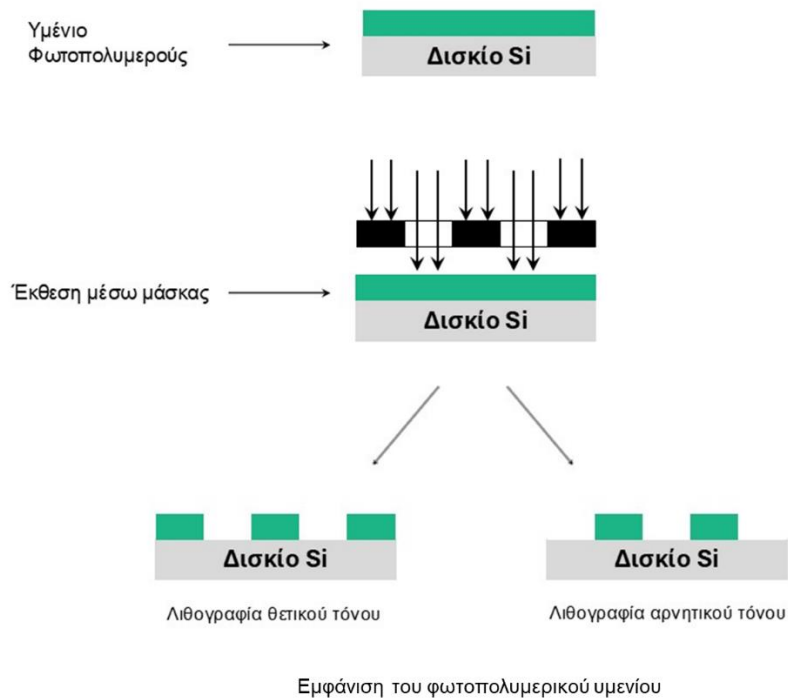
1.2 Λιθογραφία

Η τεχνική της λιθογραφίας εφευρέθηκε από τον Βαυαρό συγγραφέα Aloys Senefelder (1771-1834) το χρονικό διάστημα 1796-1798. Ο Senefelder αναζητώντας έναν φτηνό τρόπο να αποτυπώσει τα δραματικά του έργα, ξεκίνησε να πειραματίζεται με χαραγμένες πέτρες και μεταλλικά ανάγλυφα. Τελικά κατέληξε στην ιδέα να χρησιμοποιήσει ένα υδρόφοβο μελάνι πάνω σε μία λεία πλευρά ασβεστόλιθου για την αποτύπωση του κειμένου σε χαρτί. [3] Αργότερα, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος όρος, λιθογραφία, για τη σημαντικότερη μέθοδο σχηματοποίησης επιφανειών, δηλαδή τη μεταφορά μιας επιθυμητής δομής «χαραγμένης» σε μάσκα σε ένα υπόστρωμα μέσω έκθεσής της σε κατάλληλο μήκος κύματος. Με το πέρασμα του χρόνου, έχει ανακαλυφθεί μία πληθώρα μεθόδων λιθογραφίας, όπως η οπτική λιθογραφία, η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ιόντων, πρωτονίων, ακτίνων-Χ, η λιθογραφία στο ακραίο υπεριώδες (EUV) και η λιθογραφία νανοαποτυπώματος. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία εφαρμόστηκε η τεχνική της οπτικής λιθογραφίας [7, 8].

1.3 Οπτική Λιθογραφία (Optical lithography)

Η οπτική λιθογραφία, γνωστή και ως φωτολιθογραφία, είναι μία τεχνική όπου μεταφέρεται μία δομή από μία μάσκα σε ένα φωτοευαίσθητο λεπτό υμένιο μέσω ακτινοβολίας UV. Αυτό το φωτοευαίσθητο υμένιο είναι τροποποιείται χημικά όταν εκτεθεί στο φως. Μέσω της διαδικασίας αυτής, είναι εφικτή η επιλεκτική τροποποίηση συγκεκριμένων περιοχών πάνω στην επιφάνεια, οι οποίες έχουν εκτεθεί, ενώ οι ανέκθετες περιοχές δεν επηρεάζονται. Αναπόσπαστο κομμάτι για την τεχνική της λιθογραφίας αποτελεί η μάσκα που χρησιμοποιείται πάνω στην οποία είναι αποτυπωμένο ένα γεωμετρικό μοτίβο. Πιο συγκεκριμένα, η μάσκα τοποθετείται πάνω από το φωτοπολυμερικό υμένιο και μέσω της έκθεσης σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία το μοτίβο μεταφέρεται στο υμένιο (Εικόνα 1). Η μάσκα αποτελείται από ένα διαφανές υλικό που μπορεί να είναι είτε γυαλί είτε χαλαζίας, ενώ το γεωμετρικό σχέδιο που έχει αποτυπωθεί πάνω της είναι σε

υμένιο χρωμίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιτρέπεται η διέλευση του φωτός μόνο από τις διαφανείς περιοχές και όχι από την επικάλυψη του χρωμίου. Υπάρχουν δύο τύποι στους οποίους διακρίνεται η οπτική λιθογραφία, ο θετικού και ο αρνητικού τόνου. Στην περίπτωση του θετικού τόνου, αποτυπώνεται στο φωτοπολυμερικό υμένιο μοτίβο ίδιο με τη δομή της μάσκας, ενώ σε αυτή του αρνητικού τόνου, αποτυπώνεται μοτίβο αντίθετο από τη δομή της μάσκας. Τα μήκη κύματος φωτός που χρησιμοποιούνται για τη λιθογραφία είναι στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV, $\lambda = 360\text{-}460\text{ nm}$) για διαστάσεις με δομές έως $0,35\ \mu\text{m}$, του βαθέως υπεριώδους (DUV, $\lambda = 248,193,157\text{nm}$) για διαστάσεις με δομές έως 30 nm και τέλος του ακραίου υπεριώδους (EUV, $\lambda = 0,2\text{-}100\text{ nm}$) για δομές μικρότερες από 25 nm [7, 8, 9, 10].



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της φωτολιθογραφίας θετικού και αρνητικού τόνου.

1.3.1. Οι βασικές διεργασίες της οπτικής λιθογραφίας

Η οπτική λιθογραφία αποσκοπεί στην αποτύπωση του γεωμετρικού σχεδίου μιας μάσκας πάνω σε ένα φωτοευαίσθητο πολυμερικό υμένιο. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια και η βέλτιστη επιλογή των συνθηκών σε κάθε στάδιο είναι απαραίτητη για την επιτυχή ολοκλήρωση της

λιθογραφικής διαδικασίας. Η επίτευξη μιας ομαλής και ομοιόμορφης επίστρωσης του φωτοπολυμερικού υλικού σε ένα δισκίο πυριτίου, καθώς και η ακριβής αποτύπωση του επιθυμητού μοτίβου με υψηλή ευκρίνεια, εξαρτάται από τη ρύθμιση πολλών σημαντικών παραμέτρων. Αυτές οι παράμετροι είναι οι εξής: ο διαλύτης, οι συνθήκες επίστρωσης του υμενίου, η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης πριν την έκθεση, το μήκος κύματος και η δόση της έκθεσης, η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης μετά την έκθεση, ο διαλύτης/εμφανιστής καθώς και η διάρκεια της εμφάνισης. Πέρα από τις προαναφερθείσες παραμέτρους, υπάρχουν και ορισμένοι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν με έμμεσο τρόπο την ομαλή λειτουργία της λιθογραφικής μεθόδου, όπως για παράδειγμα η καθαρότητα του χώρου στον οποίο διενεργούνται τα πειράματα. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται προσεκτική ρύθμιση και έλεγχος των παραπάνω παραμέτρων, καθώς επηρεάζουν την τελική ποιότητα όπως και την επιτυχία της λιθογραφικής διαδικασίας. Παρακάτω ακολουθεί αναλυτική επεξήγηση για κάθε στάδιο ξεχωριστά [11].

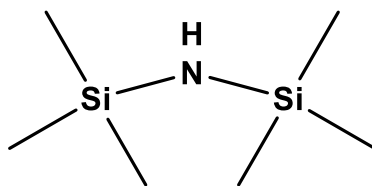
1.3.1.1 Καθαρισμός του υποστρώματος

Σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται από την επιφάνεια του δισκίου τυχόν σωματίδια σκόνης, λιπαρές ουσίες και μικροσκοπικές ατέλειες που μπορεί να επηρεάσουν την ομοιομορφία της επίστρωσης του φωτοπολυμερικού υλικού. Ο καθαρισμός της επιφάνειας είναι ένα σημαντικό βήμα για τη διασφάλιση της πρόσφυσης και της ποιότητας του επακόλουθου υμενίου. Η διαδικασία καθαρισμού πραγματοποιείται συνήθως μέσω εμβάπτισης του δισκίου σε διαλύτες, όπως ένα μείγμα ακετόνης και ισοπροπανόλης σε λουτρό υπερήχων [7].

1.3.1.2 Τροποποίηση επιφάνειας (Priming)

Σε πολλές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για φωτολιθογραφικές διαδικασίες, όπως τα δισκία πυριτίου, αναπτύσσεται με την πάροδο του χρόνου ένα λεπτό στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά τους, κυρίως λόγω της αλληλεπίδρασης με το οξυγόνο και την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτό το επιφανειακό στρώμα οξειδίου, συγκεκριμένα το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) στην περίπτωση των δισκίων πυριτίου, έχει την τάση να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τους υδρατμούς του αέρα.

Αυτή η διεργασία καθιστά την επιφάνεια υδρόφιλη, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την πρόσφυση του φωτοπολυμερικού υμενίου που πρόκειται να εναποτεθεί στην επιφάνεια. Στην επιφάνεια του πυριτίου, τα άτομα της σιλανόλης (SiOH) που δημιουργούνται λόγω της αλληλεπίδρασης με το νερό, αυξάνουν την υδροφιλικότητα, κάνοντάς τη λιγότερο κατάλληλη για την ομοιόμορφη και σταθερή εναπόθεση των φωτοευαίσθητων υμενίων. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα και να εξασφαλιστεί η άριστη πρόσφυση του φωτοπολυμερούς στο υπόστρωμα, εφαρμόζεται μια διαδικασία χημικής τροποποίησης γνωστή ως "priming". Αυτή η διαδικασία στοχεύει στη μετατροπή της επιφάνειας από υδρόφιλη σε υδρόφοβη, δημιουργώντας έτσι ένα πιο υδροφοβικό περιβάλλον το οποίο προάγει την πρόσφυση του φωτοπολυμερούς στο υπόστρωμα. Μία από τις πιο κοινά χρησιμοποιούμενες ουσίες για το priming είναι το εξαμεθυλοσιλοξάνιο (Hexamethyldisilazane, HMDS). Το HMDS αντικαθιστά τις ομάδες υδροξυλίου και με αυτόν τον τρόπο τροποποιεί χημικά την επιφάνεια, μειώνοντας την υδροφιλικότητα και καθιστώντας την πιο κατάλληλη για την πρόσφυση του φωτοευαίσθητου υμενίου. Η εφαρμογή του HMDS στο υπόστρωμα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τη μορφή ατμών είτε με απευθείας επίστρωση στο δισκίο. Στην πρώτη περίπτωση, οι ατμοί HMDS διεισδύουν σε όλα τα σημεία της επιφάνειας, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη επικάλυψη, ενώ στη δεύτερη περίπτωση εφαρμόζεται ένα λεπτό στρώμα HMDS απευθείας πάνω στο υπόστρωμα πριν από την εναπόθεση του φωτοπολυμερούς. Η χρήση του HMDS και η εφαρμογή της διαδικασίας priming είναι καθοριστικής σημασίας για την επίτευξη υψηλής ποιότητας στην επίστρωση και στη μετέπειτα λιθογραφική διαδικασία, εξασφαλίζοντας σταθερή και ανθεκτική πρόσφυση του φωτοπολυμερούς στο υπόστρωμα [7, 8, 12, 13, 14].



Σχήμα 2: Εξαμεθυλοδισιλοξάνιο (HMDS).

1.3.1.3. Επίστρωση του πολυμερούς

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στο φωτοπολυμερικό διάλυμα διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη συνολική ποιότητα του φωτοευαίσθητου υμενίου και πρέπει να πληροί συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Ειδικότερα, πρέπει να είναι συμβατός με το φωτοπολυμερές, διασφαλίζοντας την πλήρη διάλυση των ενεργών συστατικών χωρίς να επηρεάζει αρνητικά τις χημικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, το σημείο ζέσεως του διαλύτη είναι βασικός παράγοντας, καθώς επηρεάζει τον ρυθμό εξάτμισής του κατά τη διαδικασία της επίστρωσης. Αν ο διαλύτης έχει πολύ χαμηλό σημείο ζέσεως τότε μπορεί να εξατμιστεί πολύ γρήγορα, οδηγώντας σε ανομοιόμορφη επίστρωση και κατά συνέπεια σε δημιουργία ατελειών στο υμένιο. Από την άλλη πλευρά, αν έχει πολύ υψηλό σημείο ζέσεως τότε μπορεί να καθυστερήσει την εξάτμιση, με αποτέλεσμα την αργή δημιουργία του υμενίου και πιθανή εμφάνιση ραβδώσεων ή παχύρρευστων περιοχών. Ο διαλύτης επηρεάζει επίσης το ιξώδες του φωτοπολυμερικού διαλύματος, το οποίο, σε συνδυασμό με τις συνθήκες της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating), όπως η ταχύτητα περιστροφής και η διάρκεια, καθορίζει το πάχος και την ομοιομορφία του υμενίου που τελικά σχηματίζεται στο υπόστρωμα. Επιπλέον, η επιλογή του διαλύτη μπορεί να επηρεάσει την τελική επιφανειακή ποιότητα του υμενίου, συμπεριλαμβανομένης της τραχύτητας της επιφάνειας, η οποία είναι σημαντική για την επίτευξη υψηλής ανάλυσης και ευκρίνειας στην αποτύπωση του μοτίβου. Ένας διαλύτης που δεν απομακρύνεται ομοιόμορφα από την επιφάνεια μπορεί να αφήσει κατάλοιπα ή να προκαλέσει ανωμαλίες, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε ατέλειες στη μεταγενέστερη διαδικασία της οπτικής λιθογραφίας. Το διάλυμα του φωτοευαίσθητου πολυμερικού υλικού εναποτίθεται στο μέσο της επιφάνειας του δισκίου, το οποίο συγκρατείται μέσω κενού στην κεφαλή του περιστροφέα και αμέσως ξεκινά η περιστροφή του σε καθορισμένη ταχύτητα και χρόνο προκειμένου να γίνει ομοιόμορφη η επίστρωση [7, 11, 15].

1.3.1.4 Θέρμανση πριν την έκθεση (PAB)

Το στάδιο της θέρμανσης πριν την έκθεση (Post Applied Bake ή Soft Bake, PAB) κατά κύριο λόγο πραγματοποιείται με σκοπό τη θέρμανση του

υποστρώματος με το φωτοπολυμερικό υμένιο έτσι ώστε να επιτευχθεί η μερική εξάτμιση του διαλύτη, να βελτιωθεί η πρόσφυση και η ομοιομορφία του υμενίου, καθώς και να αυξηθεί η διακριτική ικανότητα του φωτοπολυμερικού υλικού. Αυτό το στάδιο είναι απαραίτητο για την αποφυγή της ανάμειξης των προϊόντων που παράγονται κατά την έκθεση του φωτοευαίσθητου υμενίου με το ανέκθετο υμένιο, μία ανεπιθύμητη διεργασία που μπορεί να προκληθεί από την παρουσία εναπομείναντος διαλύτη στο υμένιο. Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας για το PAB είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η χρήση υπερβολικά υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητο πολυμερισμό ή αποικοδόμηση του πολυμερικού υμενίου. Αντιθέτως, η χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών μπορεί να είναι ανεπαρκής για την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, με αποτέλεσμα την παραμονή υπολειμμάτων που μπορούν να μειώσουν τη διακριτική ικανότητα του υμενίου. Ακόμη, οι χαμηλές θερμοκρασίες PAB μπορεί να μειώσουν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του υμενίου, το οποίο είναι η θερμοκρασία μετάβασης του πολυμερούς από την υαλώδη στην ημικρυσταλλική κατάσταση [7, 11, 15].

1.3.1.5 Έκθεση

Σε αυτό το στάδιο, το φωτοπολυμερικό υμένιο εκτίθεται σε ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος μέσω της χρήσης μιας δυαδικής μάσκας, η οποία φέρει το επιθυμητό σχέδιο. Η μάσκα αυτή αποτελείται από διαφανείς και αδιαφανείς περιοχές, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο τη διέλευση της ακτινοβολίας μόνο από τις διαφανείς περιοχές. Η ακτινοβολία που διέρχεται από τις διαφανείς περιοχές της μάσκας ενεργοποιεί τις φωτοευαίσθητες περιοχές του υμενίου, οδηγώντας σε αλλαγές στις χημικές τους ιδιότητες. Στα συμβατικά φωτοπολυμερικά υλικά, η έκθεση στην ακτινοβολία προκαλεί αλλαγή στη διαλυτότητα των φωτοευαίσθητων περιοχών. Στα χημικώς ενισχυμένα υλικά, η ακτινοβολία ενεργοποιεί τον φωτοπαραγωγό οξέος, προκαλώντας την παραγωγή οξέος, η οποία στη συνέχεια επιφέρει αλλαγές στη χημική δομή του υμενίου, επηρεάζοντας έτσι τη διαλυτότητά του [7,11,15,16].

1.3.1.6 Θέρμανση μετά την έκθεση (PEB)

Το στάδιο της θέρμανσης μετά την έκθεση (Post Exposure Bake, PEB) είναι μία επιπλέον θερμική διεργασία, η οποία πραγματοποιείται κατά κόρον στην περίπτωση των χημικώς ενισχυμένων υλικών. Αυτή η θέρμανση καθορίζει την κινητική των θερμοχημικών αντιδράσεων του φωτοευαίσθητου υλικού. Σε αυτό το βήμα ολοκληρώνονται οι θερμοχημικές αντιδράσεις για τα χημικώς ενισχυμένα υλικά. Όσον αφορά τα συμβατικά φωτοπολυμερικά υλικά, αυτό το βήμα εφαρμόζεται για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των στάσιμων κυμάτων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της έκθεσης στην ακτινοβολία. Αυτά τα στάσιμα κύματα μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες διακυμάνσεις στην ένταση της ακτινοβολίας μέσα στο φωτοπολυμερικό υμένιο, επηρεάζοντας αρνητικά την ευκρίνεια και την ακρίβεια της αποτύπωσης του επιθυμητού μοτίβου. Μέσω της εφαρμογής αυτού του βήματος, επιδιώκεται η βελτίωση της ομοιομορφίας της έκθεσης, εξασφαλίζοντας έτσι υψηλότερη ανάλυση και ποιότητα στην τελική δομή που σχηματίζεται στο υμένιο [10, 17, 18, 19].

1.3.1.7. Εμφάνιση

Η διαδικασία της εμφάνισης υλοποιείται με την εμβάπτιση του δισκίου σε έναν ειδικά επιλεγμένο διαλύτη, γνωστό ως εμφανιστή. Ο κύριος στόχος αυτού του σταδίου είναι η επιλεκτική αφαίρεση των διαλυτών τμημάτων του φωτοευαίσθητου υμενίου από την επιφάνεια του υποστρώματος, αφήνοντας πίσω την επιθυμητή απεικόνιση του μοτίβου. Στη θετικού τόνου λιθογραφία, οι περιοχές του υμενίου που έχουν εκτεθεί στην ακτινοβολία γίνονται διαλυτές στον εμφανιστή και απομακρύνονται. Αντίθετα, στην αρνητικού τόνου λιθογραφία, η έκθεση στην ακτινοβολία καθιστά αδιάλυτες στον εμφανιστή τις εκτεθειμένες περιοχές, ενώ οι ανέκθετες παραμένουν διαλυτές και άρα απομακρύνονται κατά την εμφάνιση [18].

1.3.1.8. Εγχάραξη

Κατά τη διαδικασία της εγχάραξης, το μοτίβο που έχει αποτυπωθεί στο φωτοευαίσθητο πολυμερικό υμένιο μεταφέρεται στο υλικό του υποστρώματος, όπου στην προκειμένη περίπτωση είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Σε αυτό το στάδιο, το φωτοπολυμερές που παραμένει στην

επιφάνεια του δισκίου λειτουργεί ως προστατευτική μάσκα, καθοδηγώντας την εγχάραξη μόνο στις εκτεθειμένες περιοχές του υποστρώματος. Η εγχάραξη μπορεί να πραγματοποιηθεί κυρίως με δύο μεθόδους. Η πρώτη είναι η υγρή εγχάραξη, κατά την οποία το δισκίο εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα ισχυρού οξέος, το οποίο αντιδρά με το υλικό του υποστρώματος, διαβρώνοντας τις εκτεθειμένες περιοχές και απομακρύνοντας το υλικό που δεν προστατεύεται από το πολυμερές. Η δεύτερη είναι η εγχάραξη πλάσματος, όπου χρησιμοποιείται ένα ιονισμένο αέριο που παράγεται μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης πλάσματος. Το ιονισμένο αέριο προσβάλλει τις εκτεθειμένες περιοχές του υποστρώματος με μεγάλη ακρίβεια, επιτυγχάνοντας την αφαίρεση του υλικού μέσω φυσικών ή χημικών αντιδράσεων, χωρίς την ανάγκη υγρών διαλυμάτων [7].

1.3.2 Συστήματα λιθογραφίας

Η απεικόνιση του σχεδίου από τη μάσκα στο φωτοπολυμερικό υμένιο επιτυγχάνεται μέσω της εφαρμογής ακτινοβολίας, και μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση τριών βασικών συστημάτων λιθογραφίας: α) επαφής (contact printing), β) γειννίαςσης (proximity printing), και γ) προβολής (projection printing). Κάθε μέθοδος έχει τα δικά της χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και περιορισμούς.

A) Σύστημα Επαφής (Contact Printing)

Στη μέθοδο αυτή, η μάσκα έρχεται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του φωτοπολυμερικού υμενίου. Αυτή η άμεση επαφή επιτρέπει την επίτευξη υψηλής διακριτικής ικανότητας και λεπτομέρειας στην απεικόνιση του σχεδίου. Ωστόσο, η στενή επαφή μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, ειδικά αν μικροσωματίδια ή ρύποι παγιδευτούν μεταξύ της μάσκας και του υποστρώματος. Αυτές οι ακαθαρσίες μπορούν να δημιουργήσουν ατέλειες ή σφάλματα στην απεικόνιση, επηρεάζοντας αρνητικά την ποιότητα του τελικού σχεδίου.

B) Σύστημα Γειννίαςσης (Proximity Printing)

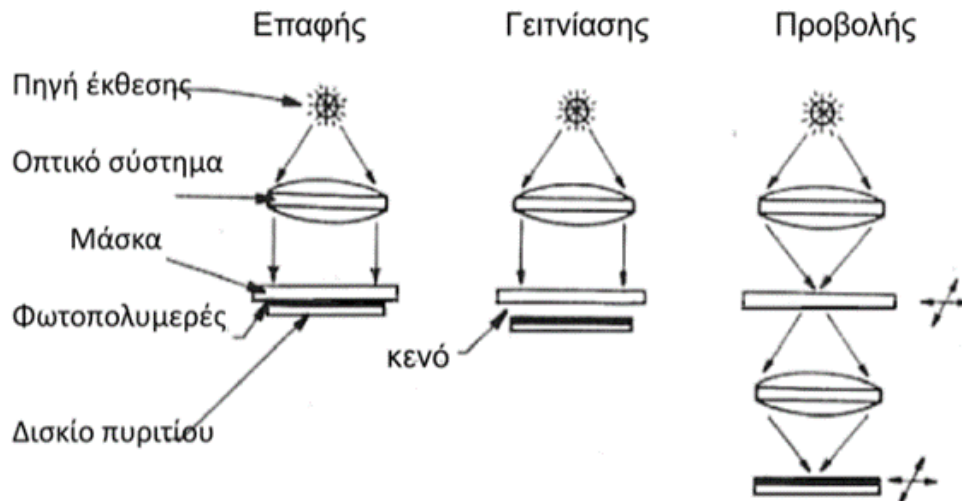
Στη μέθοδο γειννίαςσης, η μάσκα και το υπόστρωμα δεν έρχονται σε άμεση επαφή. Αντ' αυτού, υπάρχει ένα κενό μεταξύ των δύο επιφανειών. Αυτό το

κενό μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης ατελειών που προκαλούνται από την παγίδευση μικροσωματιδίων, ελαχιστοποιώντας τα προβλήματα της προηγούμενης μεθόδου. Ωστόσο, η παρουσία του κενού μεταξύ της μάσκας και του φωτοπολυμερικού υμενίου εντείνει τα προβλήματα που δημιουργούνται από το φαινόμενο της περίθλασης της ακτινοβολίας, περιορίζοντας τη διακριτική ικανότητα και προκαλώντας αλλοιώσεις στην ακρίβεια του σχεδίου.

Γ) Σύστημα Προβολής (Projection Printing)

Στη μέθοδο αυτή, το σχέδιο της μάσκας προβάλλεται πάνω στο υπόστρωμα μέσω ενός φακού, επιτρέποντας την ακριβή μεταφορά του σχεδίου με υψηλή διακριτική ικανότητα. Αυτή η μέθοδος συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της ακριβούς απεικόνισης και της υψηλής διακριτικής ικανότητας, εξαλείφοντας τα προβλήματα που συνδέονται με τις μεθόδους επαφής και γειτνίασης. Η χρήση του φακού επιτρέπει την αναγωγή του σχεδίου της μάσκας σε διαφορετική κλίμακα, συνήθως σε αναλογία περίπου 1:5, πράγμα που σημαίνει ότι το σχέδιο στο υπόστρωμα είναι μικρότερο από το πρωτότυπο σχέδιο της μάσκας. Ωστόσο, η ποιότητα του αποτυπώματος εξαρτάται από την ακτινοβολία, η οποία πρέπει να είναι μονοχρωματική και εξαιρετικά καλά εστιασμένη για να επιτευχθεί η βέλτιστη διακριτική ικανότητα και ακρίβεια στην απεικόνιση.

Συνολικά, κάθε μέθοδος λιθογραφίας έχει τα πλεονεκτηματά της και τις περιοριστικές παραμέτρους της, και η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τις απαιτήσεις της εφαρμογής, όπως η λεπτομέρεια του σχεδίου, η ποιότητα του αποτυπώματος και η απαιτούμενη κλίμακα αναγωγής [20].



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση συστημάτων λιθογραφίας [8].

1.3.3 Λιθογραφικά υλικά

Στη λιθογραφία, τα πολυμερικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται πρέπει να πληρούν μια σειρά από αυστηρές απαιτήσεις για να εξασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα και η ποιότητα της διαδικασίας. Οι βασικές προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν τα πολυμερικά υλικά περιλαμβάνουν:

➤ Δυνατότητα Σχηματισμού Ομοιόμορφης Επίστρωσης μέσω Περιστροφής

Τα πολυμερικά υλικά πρέπει να επιτρέπουν την ομοιόμορφη κατανομή τους στην επιφάνεια του υποστρώματος όταν εφαρμόζεται η διαδικασία περιστροφικής επίστρωσης (spin coating). Η ικανότητα αυτή εξασφαλίζει ότι το φωτοπολυμερές καλύπτει ομοιόμορφα το υπόστρωμα, δημιουργώντας ένα επίπεδο, ομοιόμορφο και συνεκτικό στρώμα που είναι απαραίτητο για την ακριβή αναπαραγωγή του σχεδίου.

➤ Κατάλληλη Απορρόφηση Ακτινοβολίας στο Μήκος Κύματος Έκθεσης

Το φωτοπολυμερές πρέπει να έχει την ικανότητα να απορροφά την ακτινοβολία στο συγκεκριμένο μήκος κύματος που χρησιμοποιείται για την έκθεση. Η αποτελεσματική απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι κρίσιμη για την ενεργοποίηση της φωτοχημικής αντίδρασης που οδηγεί στην αλλαγή της διαλυτότητας του υλικού.

➤ Φωτοχημεία που Οδηγεί σε Αλλαγή Διαλυτότητας μέσω της Έκθεσης σε Ακτινοβολία

Το πολυμερές πρέπει να διαθέτει φωτοχημικές ιδιότητες που επιτρέπουν την αλλαγή της διαλυτότητάς του όταν εκτίθεται στην ακτινοβολία. Αυτή η αλλαγή στη διαλυτότητα είναι απαραίτητη για την επίτευξη της επιθυμητής αναπαράστασης του σχεδίου με μεγάλη ακρίβεια.

➤ Αντίσταση στο Μέσο Εγχάραξης

Το φωτοπολυμερές πρέπει να είναι ανθεκτικό στο χημικό περιβάλλον του μέσου εγχάραξης (etchant). Αυτή η αντοχή είναι απαραίτητη για να διασφαλιστεί ότι το πολυμερές παραμένει σταθερό και αναλλοίωτο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εγχάραξης, ώστε να μην επηρεαστεί η ποιότητα και η ακρίβεια του σχεδίου που μεταφέρεται στο υπόστρωμα.

➤ Μεγάλη Διακριτική Ικανότητα

Το πολυμερές πρέπει να έχει την ικανότητα να αποτυπώνει μικρές διαστάσεις με υψηλή ακρίβεια, χωρίς παραμόρφωση. Η διακριτική ικανότητα είναι κρίσιμη για την επίτευξη λεπτομερών και ακριβών χαρακτηριστικών στο τελικό προϊόν.

➤ Ικανοποιητικές Ανοχές Διεργασίας

Το πολυμερές πρέπει να διαθέτει χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την ανεκτικότητα των παραλλαγών κατά τη διαδικασία λιθογραφίας, όπως η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων και η διατήρηση της ποιότητας της επίστρωσης και του τελικού σχεδίου.

Επιπλέον, τα λιθογραφικά υλικά (τα οποία είναι διαλυμένα σε κατάλληλο διαλύτη) συνήθως αποτελούνται από πολυμερή, τα οποία καλύπτουν τις αναγραφόμενες προδιαγραφές, φωτοπαραγωγό οξύ και πρόσθετα. Ο διαλύτης, ο οποίος χρησιμοποιείται για την επίστρωση του φωτοπολυμερούς, πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά. Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει την ποιότητα της επίστρωσης, καθώς η ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη πρέπει να είναι κατάλληλη για να εξασφαλίσει ομοιόμορφη κατανομή του πολυμερούς. Επίσης, ο διαλύτης καθορίζει τις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται κατά τα διάφορα στάδια της διαδικασίας λιθογραφίας.

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται τα λιθογραφικά υλικά. Η πρώτη αφορά τα συμβατικά λιθογραφικά υλικά, στα οποία το ίδιο το

πολυμερές αλλάζει τη διαλυτότητά του κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Η δεύτερη κατηγορία είναι τα υλικά με μηχανισμό χημικής ενίσχυσης, όπου τα πολυμερή συνδυάζονται με χημικούς παράγοντες οι οποίοι ενισχύουν τη φωτοχημική αντίδραση (φωτοπαραγωγοί αξέος), προσφέροντας βελτιωμένες ιδιότητες στο υλικό και η αλλαγή της διαλυτότητας γίνεται στο επόμενο βήμα της θέρμανσης μετά την έκθεση. Και οι δύο κατηγορίες λιθογραφικών υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο στη θετικού όσο και στην αρνητικού τόνου λιθογραφία, ανάλογα με την απαιτούμενη διαδικασία και τις εφαρμογές τους [8, 21].

1. Συμβατικά λιθογραφικά υλικά

Στην κατηγορία των συμβατικών λιθογραφικών υλικών, η κοινή χαρακτηριστική ιδιότητα είναι ότι το ίδιο το πολυμερές απορροφά την ακτινοβολία υποβάλλοντας σε αλλαγές στη διαλυτότητά του κατά την έκθεση. Τα μήκη κύματος ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτή τη διαδικασία κυμαίνονται από 350 έως 450 nm.

Στα συμβατικά υλικά θετικού τόνου, η έκθεση στην ακτινοβολία οδηγεί σε αλλαγές στην υδροφοβικότητα της επιφάνειας ή στο μοριακό βάρος αυτής. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αλλαγής της υδροφοβικότητας της επιφάνειας είναι το σύστημα νεολάκας-διαζωναφθοκινόνης. Σε αυτή την περίπτωση, το ινδενοκαρβοξυλικό οξύ, που παράγεται κατά την έκθεση στην ακτινοβολία, μετατρέπει τις εκτεθειμένες περιοχές σε υδρόφιλες και διαλυτές στον εμφανιστή, ο οποίος είναι ένα υδατικό διάλυμα βάσης. Ένα παράδειγμα αλλαγής του μοριακού βάρους, και επομένως της διαλυτότητας του πολυμερούς, είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), όπου κατά την έκθεση σε ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα από 250 nm επιτυγχάνεται πάσιμο της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς.

Άλλο παράδειγμα στη δεύτερη κατηγορία είναι τα συμβατικά υλικά που αξιοποιούν τη φωτοχημεία των αζιδίων, τα οποία δημιουργούν σταυροδεσμούς κατά την έκθεσή τους σε ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, τα αζίδια, όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία στο ορατό φάσμα, απελευθερώνουν N_2 , το οποίο δημιουργεί νιτρένια. Αυτά τα νιτρένια στη συνέχεια αντιδρούν ως διασταυρωτές, σχηματίζοντας σταυροδεσμούς και καθιστώντας την

επιφάνεια λιγότερο διαλυτή στους εμφανιστές. Ένα μειονέκτημα αυτών των υλικών είναι ότι απαιτούν μεγάλους χρόνους έκθεσης για την παραγωγή επαρκών ποσοτήτων νιτρενίων, κάτι που μπορεί να περιορίσει την ταχύτητα της διαδικασίας. Επιπλέον, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν παραμόρφωση των δομών λόγω διόγκωσης κατά το στάδιο της εμφάνισης. [8,22].

2. Υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης

Στην κατηγορία των υλικών μηχανισμού χημικής ενίσχυσης, η αλλαγή στη διαλυτότητα βασίζεται στη δημιουργία οξέος κατά την έκθεση σε ακτινοβολία, το οποίο προκύπτει από τη δράση ενός φωτοπαραγωγού οξέος. Το παραγόμενο οξύ ενεργοποιεί ή καταλύει τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις, οδηγώντας σε μεταβολή της διαλυτότητας του πολυμερούς κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας (PEB) που ακολουθεί την έκθεση. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η αλλαγή της διαλυτότητας μπορούν να διακριθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Δημιουργία Σταυροδεσμών (Crosslinking)

Στα υλικά αρνητικής λιθογραφίας, το οξύ ενεργοποιεί αντιδράσεις πολυμερισμού πλευρικών ομάδων, οδηγώντας στη δημιουργία διασταυρωμένων δεσμών (σταυροδεσμών) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού βάρους και τη μείωση της διαλυτότητας των εκτεθειμένων περιοχών.

2. Οξεοκαταλυόμενη Αποπροστασία Πλευρικών Ομάδων (Deprotection)

Στα υλικά θετικού και αρνητικού τόνου, το παραγόμενο οξύ προκαλεί την απομάκρυνση προστατευτικών ομάδων από τις πλευρικές αλυσίδες του πολυμερούς, μεταβάλλοντας τις χημικές ιδιότητες και τη διαλυτότητά τους. Αναλόγως τον εμφανιστή που χρησιμοποιείται, πολικός ή μη πολικός, τα υλικά αυτά μπορούν να είναι είτε θετικού είτε αρνητικού τόνου .

3. Οξεοκαταλυόμενη Διάσπαση της Βασικής Αλυσίδας του Πολυμερούς

Αυτά τα υλικά είναι θετικού τόνου, το οξύ καταλύει αντιδράσεις διάσπασης της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, οδηγώντας σε σημαντική μείωση του μοριακού βάρους και συνεπώς σε αύξηση της διαλυτότητας των

εκτεθειμένων περιοχών στο επόμενο στάδιο ανάπτυξης με κατάλληλα διαλύματα.

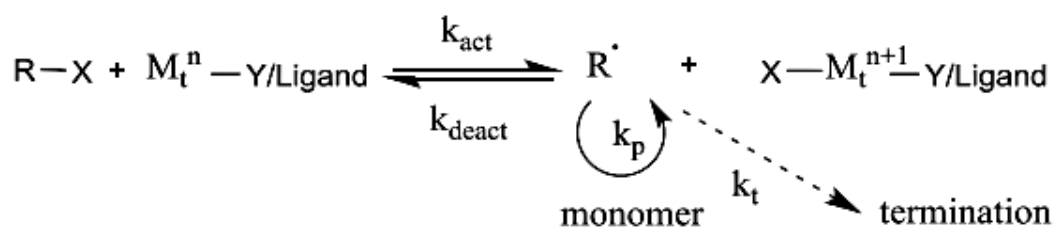
Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα συστήματος θετικού τόνου που λειτουργεί μέσω μηχανισμού χημικής ενίσχυσης είναι το πολυμερές πολυ(4-βουτοξυκαρβονυλοξυστυρένιο) (tBOC-στυρένιο) σε συνδυασμό με τον φωτοπαραγωγό οξέος εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριφαινυλοσουλφώνιου. Κατά την έκθεση σε ακτινοβολία, ο φωτοπαραγωγός οξέος παράγει οξύ, το οποίο κατά τη θερμική επεξεργασία διαχέεται μέσα στο πολυμερές και προκαλεί την αποπροστασία των tBOC (t-butoxycarbonyl) ομάδων, οι οποίες με αυτόν τον τρόπο μετατρέπονται σε πολικές φαινολικές ομάδες. Οι εκτεθειμένες περιοχές που έχουν υποστεί αυτή τη μετατροπή γίνονται διαλυτές σε αλκαλικά διαλύματα και μπορούν να απομακρυνθούν κατά την εμφάνιση. Αντίστοιχα, χαρακτηριστικό παράδειγμα φωτοπολυμερικών υλικών αρνητικού τόνου αυτής της κατηγορίας είναι το πολυμερές νεολάκα σε συνδυασμό με ένα άλας τριαρυλοσουλφώνιου ως φωτοπαραγωγό οξέος. Στην περίπτωση αυτή, η αλλαγή της διαλυτότητας επιτυγχάνεται μέσω της δημιουργίας σταυροδεσμών. Κατά την έκθεση, το παραγόμενο οξύ προκαλεί την αντίδραση των εποξειδικών δακτυλίων της νεολάκας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δικτυωμένου, μη διαλυτού πολυμερούς.

Σε αντίθεση με τα συμβατικά λιθογραφικά υλικά, τα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης απαιτούν μικρότερο χρόνο έκθεσης, καθώς οι χημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται καταλύονται με υψηλή αποτελεσματικότητα από τα παραγόμενα οξέα. Αυτό προσδίδει στα υλικά αυτά μεγαλύτερη ευαισθησία, καθιστώντας τα πιο αποδοτικά για εφαρμογές υψηλής ακρίβειας και μικρών διαστάσεων στη λιθογραφία [8, 23].

1.4 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)

Ο συμβατικός ριζικός πολυμερισμός, γνωστός και ως πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, είναι μία μέθοδος η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε μια μεγάλη ποικιλία μονομερών και πραγματοποιείται υπό ήπιες συνθήκες χωρίς την παρουσία οξυγόνου, με τις αντιδράσεις να ολοκληρώνονται γρήγορα. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος δεν επιτρέπει πλήρη έλεγχο του μοριακού βάρους,

της κατανομής, της σύστασης και της αρχιτεκτονικής των πολυμερών, λόγω των παράλληλων αντιδράσεων τερματισμού και μεταφοράς που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Για να αντιμετωπιστούν αυτές οι προκλήσεις, έχουν αναπτυχθεί συστήματα ελεγχόμενου "ζωντανού" ριζικού πολυμερισμού, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή συγκέντρωση αναπτυσσόμενων ριζών, περιορίζοντας έτσι τις αντιδράσεις τερματισμού. Επιπλέον, για να επιτευχθεί ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, κρίνεται αναγκαίο η ταχύτητα εκκίνησης του πολυμερισμού να είναι υψηλότερη από την ταχύτητα διάδοσης, ώστε να αποφευχθούν μεγάλες κατανομές μοριακού βάρους και ανεπιθύμητα υψηλά μοριακά βάρη. Είναι επίσης απαραίτητη η γρήγορη εναλλαγή μεταξύ χημικών ειδών διαφορετικής δραστηριότητας κατά τη διάρκεια της διάδοσης του πολυμερισμού και η ύπαρξη ομογενούς συστήματος, έτσι ώστε τα ενεργά κέντρα να είναι προσίτα στα μόρια του μονομερούς. Τέλος, καθώς οι απενεργοποιημένες αλυσίδες αυξάνονται με το μήκος της μακρόριζας, ο βαθμός πολυμερισμού δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλός, γεγονός που επιτυγχάνεται με υψηλή συγκέντρωση απαρχητή. Ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, κατά την οποία η αντίδραση πολυμερισμού καταλύεται από ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης [41, 42, 43].



Σχήμα 4: Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ζωντανού ριζικού πολυμερισμού [44].

Κατά τη διαδικασία μεταφοράς ατόμου (ATRP), το μέταλλο υφίσταται οξειδωση χάνοντας ένα ηλεκτρόνιο, γεγονός που οδηγεί στην απομάκρυνση ενός ατόμου αλογόνου (X) από ένα αδρανές μόριο RX, σχηματίζοντας έτσι μία αναπτυσσόμενη ρίζα (P[•]). Αυτή η αντιστρεπτή διαδικασία εξελίσσεται με συγκεκριμένες σταθερές ταχύτητας ενεργοποίησης (k_{act}) και απενεργοποίησης (k_{deact}). Καθώς οι πολυμερικές αλυσίδες αυξάνονται, οι ελεύθερες ρίζες προστίθενται στα μονομερή με μία σταθερά ταχύτητας

διάδοσης (k_p). Οι αντιδράσεις τερματισμού (k_t), οι οποίες συνήθως προκύπτουν από σύζευξη ριζών, χρειάζεται να διατηρούνται στο ελάχιστο. Η ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των πολυμερικών αλυσίδων είναι αρκετά σημαντική και επιτυγχάνεται μέσω ταχείας έναρξης και γρήγορης, αντιστρέψιμης απενεργοποίησης των ενεργών ειδών.

Για να θεωρηθεί ο ATRP ως ένα ελεγχόμενο σύστημα πολυμερισμού, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό των αναπτυσσόμενων αλυσίδων πρέπει να υφίσταται τερματισμό. Αυτό επιτυγχάνεται διατηρώντας μια ισορροπία μεταξύ ενεργών και ανενεργών κέντρων, τα οποία δεν μπορούν να οδηγήσουν ούτε σε διάδοση ούτε σε τερματισμό. Με αυτόν τον τρόπο, παρόλο που αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος ζωής των ριζών, αυτές δεν είναι εκτεθειμένες σε τερματισμό, εξασφαλίζοντας έτσι τον ελεγχόμενο χαρακτήρα της διαδικασίας.

2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

2.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια, η ομοιοπολική σύνδεση μακρομορίων σε στερεές επιφάνειες έχει αναδειχθεί ως ένα σημαντικό πεδίο έρευνας με εφαρμογές σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS), βιοαισθητήρων, καθώς και στη μελέτη της μηχανικής των κυττάρων και των ιστών. Το κύριο πλεονέκτημα της ομοιοπολικής σύνδεσης είναι η ικανότητα δημιουργίας σταθερών χημικών δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και της επιφάνειας. Αυτοί οι σταθεροί δεσμοί εξασφαλίζουν τη χημική σταθερότητα της διεπιφάνειας, αποτρέποντας την αποκόλληση του υμενίου και προσδίδοντας ανθεκτικότητα στις συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, αυτή η τεχνική επιτρέπει την επιλεκτική σύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας, όπου υπάρχουν δραστικές ομάδες, διευκολύνοντας την κατασκευή δομών με συγκεκριμένα μοτίβα (patterns). Δύο βασικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την ομοιοπολική σύνδεση μακρομορίων: η «σύνδεση σε» (grafting to) και η «σύνδεση από» (grafting from). Στη μέθοδο «σύνδεση σε», οι πολυμερικές αλυσίδες κατασκευάζονται εκ των προτέρων και στη συνέχεια συνδέονται με την επιφάνεια μέσω αντιδράσεων μεταξύ ενεργών χημικών ομάδων της αλυσίδας και της επιφάνειας. Αντίθετα, στη μέθοδο «σύνδεση από», ο πολυμερισμός ξεκινά από ενεργά σημεία στην επιφάνεια, επιτρέποντας την ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων απευθείας από την επιφάνεια.

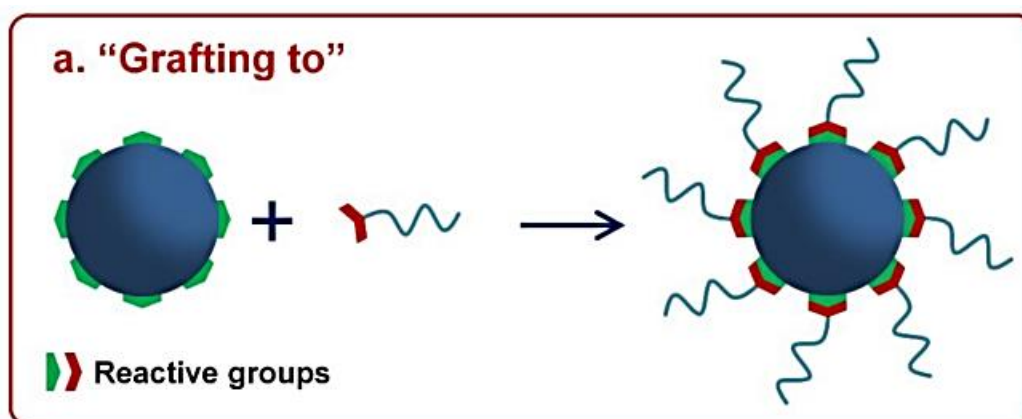
Ανεξάρτητα από τη μέθοδο που επιλέγεται, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός λεπτού στρώματος πολυμερικών αλυσίδων πάνω στη στερεή επιφάνεια. Αυτό το στρώμα τροποποιεί τις επιφανειακές ιδιότητες του υποστρώματος, καθιστώντας το κατάλληλο για μια πληθώρα εφαρμογών, από τη βελτίωση της βιοσυμβατότητας έως τη δημιουργία υλικών με ειδικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες [24, 25, 26].

2.1.1. Μέθοδος «Σύνδεση σε» (grafting to)

Η μέθοδος «σύνδεση σε» (grafting to) βασίζεται στη χημική αντίδραση μεταξύ των τελικών δραστικών ομάδων των προδιαμορφωμένων πολυμερικών αλυσίδων και των συμπληρωματικών δραστικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου σε σύγκριση με άλλες τεχνικές σύνδεσης είναι η δυνατότητα να χαρακτηριστούν πλήρως τα πολυμερή πριν από τη σύνδεσή τους στην επιφάνεια. Αυτό επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο των μοριακών βαρών και της κατανομής τους στη σχηματιζόμενη διεπιφάνεια, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφα και προβλέψιμα χαρακτηριστικά.

Επιπλέον, η μέθοδος παρέχει τη δυνατότητα εισαγωγής διαφορετικών τύπων πολυμερών στην επιφάνεια του υποστρώματος σε καθορισμένες αναλογίες, επιτρέποντας τη δημιουργία σύνθετων επιφανειών με πολυλειτουργικές ιδιότητες. Ένα άλλο πλεονέκτημα της «σύνδεσης σε» είναι ότι η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος, καθιστώντας τη διαδικασία πιο απλή και ευέλικτη, χωρίς την ανάγκη ειδικών συνθηκών ή εξοπλισμού. Αυτό το χαρακτηριστικό την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική για εφαρμογές όπου απαιτείται ακριβής έλεγχος της επιφάνειας σε βιοϊατρικές και νανοτεχνολογικές εφαρμογές. Βέβαια, όπως κάθε μέθοδος, έχει και αυτή τα μειονεκτήματα της. Ένα από αυτά είναι η αδυναμία παραγωγής επιφανειών με μεγάλη πυκνότητα πολυμερικών αλυσίδων μεγάλου μήκους. Αυτό οφείλεται στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις που προκύπτουν μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες περιορίζουν την προσβασιμότητα των δραστικών ομάδων του υποστρώματος και εμποδίζουν την αποτελεσματική σύνδεση των μακρομορίων. Για να επιτευχθεί η σύνδεση των μακρομορίων, οι δραστικές ομάδες στην επιφάνεια του υποστρώματος πρέπει να είναι ικανές να αντιδράσουν με τις αντίστοιχες ομάδες στις πολυμερικές αλυσίδες. Η ενεργοποίηση της επιφάνειας για την εισαγωγή αυτών των κατάλληλων ομάδων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, όπως είναι οι χημικές τροποποιήσεις, η έκθεση σε ακτινοβολία UV ή γ, καθώς και η χρήση πλάσματος ή όζοντος. Αντίστοιχα, η ενεργοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων επιτυγχάνεται μέσω της εισαγωγής ακραίων πολικών ομάδων, φορτισμένων ομάδων, χημικά ενεργών ομάδων ή

εμβολιασμένων δραστικών αλυσίδων. Με την κατάλληλη επιλογή των μεθόδων ενεργοποίησης τόσο της επιφάνειας όσο και των πολυμερών, μπορούν να σχηματιστούν συστήματα πολυμερούς-επιφάνειας, τα οποία είναι κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα πολυμερή που συνδέονται σε επιφάνειες μπορούν να συντεθούν με όλα τα είδη πολυμερισμού, όπως ο ζωντανός ανιοντικός, κατιονικός, ριζικός πολυμερισμός, ο πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου καθώς και ο πολυμερισμός αντιστρεπτής προσθήκης-απόσπασης μεταφοράς αλυσίδας. Αυτή η ευελιξία στη σύνθεση επιτρέπει την προσαρμογή των πολυμερικών αλυσίδων ώστε να καλύπτουν συγκεκριμένες ανάγκες εφαρμογών, από βιοϊατρικές συσκευές έως νανοτεχνολογικά υλικά [24, 25, 26].

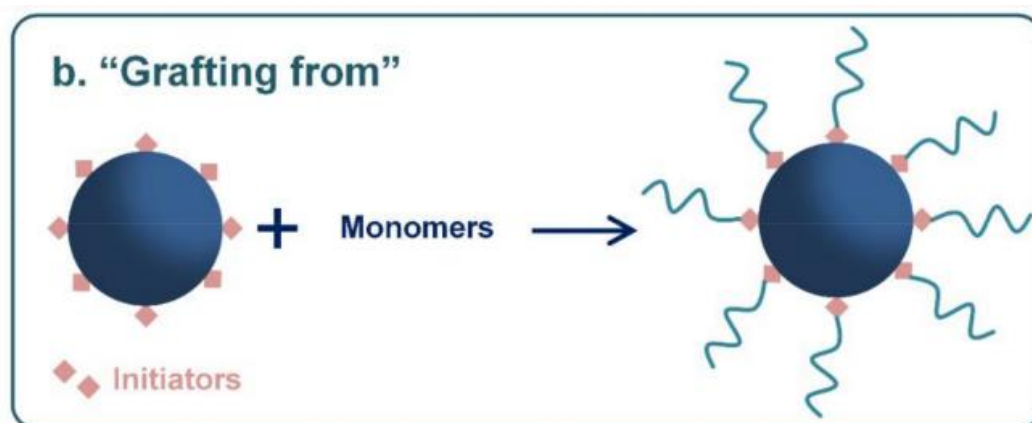


Σχήμα 5: Απεικόνιση σύνδεσης "grafting to" [27].

2.1.2. Μέθοδος «Σύνδεση από» (grafting from)

Η μέθοδος αυτή αφορά στην κατευθυνόμενη ανάπτυξη πολυμερικών αλυσίδων απευθείας από τα ενεργά σημεία στην επιφάνεια του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, οι ενεργοποιημένοι απαρχητές είναι χημικές ομάδες που βρίσκονται προσδεδμενες στην επιφάνεια και όταν το διάλυμα των μονομερών έρθει σε επαφή με την επιφάνεια, οι απαρχητές αυτοί ενεργοποιούνται και έτσι ξεκινά η διαδικασία του πολυμερισμού, κατά την οποία οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται απευθείας από την επιφάνεια, παραμένοντας χημικά προσδεδμενες σε αυτή. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την επίτευξη πολυμερών με υψηλά μοριακά βάρη και πυκνότητες αλυσίδων που είναι δύσκολο να επιτευχθούν με άλλες μεθόδους σύνδεσης. Οι πολυμερικές αλυσίδες που αναπτύσσονται με αυτή τη μέθοδο

παραμένουν σταθερά προσδεμένες στην επιφάνεια, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα πυκνό και καλά οργανωμένο πολυμερικό στρώμα. Ακόμη, η μέθοδος “grafting from” είναι ευέλικτη και μπορεί να εφαρμοστεί με διάφορες τεχνικές πολυμερισμού, συμπεριλαμβανομένων του ζωντανού ανιοντικού, κατιοντικού, ριζικού, μεταφοράς ατόμου, και αντιστρεπτής προσθήκης-απόσπασης μεταφοράς αλυσίδας [24, 25, 26].



Σχήμα 6: Απεικόνιση σύνδεσης “grafting from” [27].

2.2. Τροποποίηση επιφανειών με χρήση ακτινοβολίας UV

Η τροποποίηση επιφανειών με χρήση ακτινοβολίας UV είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την αλλαγή των χημικών ή φυσικών ιδιοτήτων μιας επιφάνειας μέσω της έκθεσής της σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανικές και επιστημονικές εφαρμογές, όπως η μικροηλεκτρονική, η κατασκευή βιοαισθητήρων και η επεξεργασία υλικών. Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από αυτό του ορατού φωτός, συνήθως στην περιοχή των 100-400 νανομέτρων. Όταν μια επιφάνεια εκτίθεται σε UV ακτινοβολία, τα φωτόνια της UV ακτινοβολίας μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα μόρια στην επιφάνεια, προκαλώντας διάσπαση χημικών δεσμών ή τροποποίηση των χημικών ομάδων. Η υπεριώδης ακτινοβολία με μήκη κύματος στην περιοχή των 126 έως 222 nm απορροφάται αποτελεσματικά από τα οργανικά υλικά, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για την επεξεργασία επιφανειών. Η χρήση υπεριώδους φωτός σε αυτό το φάσμα, που παράγεται από λαμπτήρες

excimer, μπορεί να προκαλέσει την αποικοδόμηση μοριακών δεσμών στην επιφάνεια των υλικών μέσω ακτινοβόλησης. Η διάσπαση των δεσμών οδηγεί σε μια σειρά από φωτοφυσικές, θερμικές, και φωτοχημικές διεργασίες. Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν την αναδιάταξη των ατόμων, την απελευθέρωση θερμότητας, καθώς και την τροποποίηση των χημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας, συμβάλλοντας στη δημιουργία ή στη βελτίωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών. Η ακραία υπεριώδης ακτινοβολία (Extreme Ultraviolet, EUV) είναι μια μορφή υπεριώδους ακτινοβολίας που χαρακτηρίζεται από φωτόνια υψηλής ενέργειας, με ενεργειακό φάσμα που κυμαίνεται από περίπου 10 eV έως 124 eV, αντιστοιχώντας σε μήκη κύματος μεταξύ των περιοχών 10 και 124 nm. Η χρήση της EUV για την τροποποίηση πολυμερικών επιφανειών βασίζεται σε δύο κύριους παράγοντες. Ο πρώτος είναι η ικανότητα των φωτονίων EUV, λόγω της υψηλής ενέργειάς τους, να διασπών αποτελεσματικά τους μοριακούς δεσμούς στην επιφανειακή στιβάδα των πολυμερών. Αυτή η διάσπαση επιτρέπει την τροποποίηση της χημικής σύνθεσης και των ιδιοτήτων της επιφάνειας με μεγάλη ακρίβεια. Ο δεύτερος παράγοντας είναι η υψηλή απορροφητικότητα της EUV ακτινοβολίας, ακόμα και σε χαμηλές ενέργειες, η οποία εξασφαλίζει την αποτελεσματική αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το πολυμερικό υλικό. Το συγκεκριμένο φάσμα μήκους κύματος και η δυνατότητα ελεγχόμενης διείσδυσης των φωτονίων EUV επιτρέπουν τη δημιουργία εξαιρετικά μικρών και λεπτομερών σχεδίων στην επιφάνεια των πολυμερικών υμενίων. Αυτή η τεχνολογία καθιστά την EUV ιδιαίτερα κατάλληλη για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ανάλυση και ακριβή έλεγχο των επιφανειακών χαρακτηριστικών, όπως στη νανολιθογραφία και την ανάπτυξη προηγμένων υλικών [28, 29, 30].

2.3. Τροποποίηση επιφανειών πλάσματος με βιοϋλικά

Η τροποποίηση επιφανειών με κατεργασία σε πλάσμα (Plasma Surface Modification - PSM) αποτελεί μία αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική τεχνική για την επεξεργασία και τροποποίηση μιας ποικιλίας υλικών, τα οποία έχουν εφαρμογές στη βιοϊατρική μηχανική. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους, όπως ο ψεκασμός και η χάραξη με πλάσμα, η

εμφύτευση πλάσματος, η εναπόθεση υλικών μέσω πλάσματος, καθώς και η εναπόθεση πλάσματος με τη βοήθεια λέιζερ.

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της τροποποίησης επιφανειών με τη χρήση πλάσματος είναι η δυνατότητα επιλεκτικής βελτίωσης των επιφανειακών ιδιοτήτων των υλικών, όπως η διαβρεξιμότητα, η πρόσφυση των μετάλλων, ο δείκτης διάθλασης, η σκληρότητα, η χημική δραστηριότητα και η βιοσυμβατότητα, χωρίς να επηρεάζονται τα εσωτερικά χαρακτηριστικά των υλικών. Αυτό επιτρέπει την τροποποίηση της χημικής σύνθεσης και των φυσικών ιδιοτήτων της επιφάνειας με υψηλό βαθμό ακρίβειας.

Οι εφαρμογές των τεχνικών τροποποίησης επιφανειών που βασίζονται στο πλάσμα είναι ευρύτατες και περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, τον καθαρισμό και την αποστείρωση επιφανειών, την επίστρωση ή εναπόθεση υλικών, καθώς και την τροποποίηση της χημείας της επιφάνειας ενός υποστρώματος. Αυτές οι τεχνικές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες σε τομείς όπως η ανάπτυξη βιοϊατρικών εμφυτευμάτων και άλλων ιατρικών συσκευών, όπου απαιτείται η βελτίωση της βιοσυμβατότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων των επιφανειών [28, 31].

3. ΦΘΟΡΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

3.1 Γενικά

Τα φθοροπολυμερή αποτελούν μια εξαιρετικά εξειδικευμένη κατηγορία υλικών, γνωστά για τον συνδυασμό μοναδικών ιδιοτήτων που τα καθιστούν ιδανικά για ποικίλες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές. Αυτά τα πολυμερή διακρίνονται για την εξαιρετική χημική αντοχή τους, η οποία τα καθιστά ανθεκτικά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, καθώς και για τη θερμική τους σταθερότητα που επιτρέπει τη χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να αλλοιώνονται οι ιδιότητές τους. Επιπλέον, οι χαμηλοί συντελεστές τριβής που παρουσιάζουν, τους προσδίδουν εξαιρετικές λιπαντικές ιδιότητες, ενώ οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές. Επιπροσθέτως, τα φθοροπολυμερή έχουν την ικανότητα να τροποποιούν ελεγχόμενα μία ή περισσότερες από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες προκειμένου να μπορέσουν να ανταποκριθούν σε εξωτερικά ερεθίσματα. Αυτά τα ερεθίσματα μπορεί να περιλαμβάνουν φως, θερμοκρασία, ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, pH ή ακόμα και βιολογικά σήματα, καθιστώντας τα υλικά αυτά ιδιαίτερα ευπροσάρμοστα για εξελιγμένες εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, ορισμένα φθοροπολυμερή έχουν διερευνηθεί εκτενώς και έχουν βρει εφαρμογές σε βιοϊατρικούς τομείς, λόγω ιδιοτήτων όπως η υδροφοβικότητα. Αυτές οι εφαρμογές περιλαμβάνουν συστήματα ελεγχόμενης χορήγησης φαρμάκων, όπου η υδροφοβική φύση των φθοροπολυμερών μπορεί να επηρεάσει την αποδέσμευση των φαρμάκων, τη μηχανική ιστών, τα μικρορευστά (microfluidics) που απαιτούν υλικά με συγκεκριμένη διαβρεξιμότητα, και τους τεχνητούς μυϊκούς ενεργοποιητές, όπου οι ηλεκτρικές ιδιότητες των φθοροπολυμερών παίζουν κρίσιμο ρόλο. Η υδροφοβική συμπεριφορά των φθοροπολυμερών οφείλεται στη μοναδική χημική δομή τους, η οποία περιλαμβάνει ανθρακικές αλυσίδες που περιβάλλονται από άτομα φθορίου. Αυτά τα άτομα φθορίου μειώνουν σημαντικά την πολικότητα των αλυσίδων, ελαχιστοποιώντας έτσι τις δυνάμεις van der Waals μεταξύ της πολυμερικής επιφάνειας και των μορίων νερού. Ως αποτέλεσμα, οι αλληλεπιδράσεις με το νερό καθίστανται ασθενείς, γεγονός που ενισχύει την απώθηση του νερού

από την επιφάνεια του υλικού, αποδίδοντας στα φθοροπολυμερή τις χαρακτηριστικές υδροφοβικές τους ιδιότητες [32, 33, 34].

3.2. Φθοροπολυμερή σε βιολογικές εφαρμογές

Χάρη στις ιδιαίτερες φυσικοχημικές τους ιδιότητες, τα φθοροπολυμερή έχουν αξιοποιηθεί εκτενώς στον τομέα της υγείας, με πληθώρα βιολογικών εφαρμογών. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα παραδείγματα εφαρμογών των φθοροπολυμερών.

3.2.1. Δοκιμές για χρήση φθορο-πολυμερών στη θεραπεία του καρκίνου

Οι φορείς φαρμάκων, ειδικά για φάρμακα πρωτεϊνικής φύσης που χρησιμοποιούνται στη θεραπεία του καρκίνου, βασίζονται σε πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να υπερνικούν διάφορους βιολογικούς φραγμούς. Αυτοί περιλαμβάνουν τόσο εξωκυτταρικούς φραγμούς, όπως ο σταθερός συνδυασμός, η συσσώρευση στους όγκους και η διείσδυση στους ιστούς, όσο και ενδοκυτταρικούς φραγμούς, όπως η αποτελεσματική εσωτερίκευση, η ενδοσωματική κατανομή και η διατήρηση της βιοδραστικότητας μετά την απελευθέρωση των φαρμάκων. Εκτός από την εξασφάλιση αποτελεσματικής ενδοκυτταρικής παράδοσης, τα φθοροπολυμερή έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στη θεραπεία του καρκίνου για να ενισχύσουν τη διείσδυση στους ιστούς και τη διαμεμβρανική μεταφορά. Αυτό οφείλεται στην υδροφοβικότητα και τη λιποφοβία από τις οποίες χαρακτηρίζονται τα φθοροπολυμερή, διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο την αλληλεπίδραση με τις βιολογικές μεμβράνες και την προώθηση των θεραπευτικών ουσιών μέσω αυτών [35, 36].

3.2.2. Χρήση φθορο-πολυμερών με πεπτίδια για βιοδραστικότητα

Τα πεπτίδια είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις, οι οποίες λειτουργούν ως βασικά δομικά στοιχεία των πρωτεϊνών, και περιλαμβάνουν πολλές ορμόνες και αντιβιοτικά. Χαρακτηριστικό των πεπτιδίων είναι ότι συνίστανται από δύο ή περισσότερα αμινοξέα που συνδέονται με πεπτιδικούς δεσμούς, προσδιορίζοντας έτσι την ίδια την έννοιά τους. Τα πεπτίδια διακρίνονται από αμινοξέα που έχουν υψηλή συγκέντρωση αρνητικών φορτίων, δηλαδή ανιοντικά αμινοξέα όπως το γλουταμινικό και ασπαρτικό οξύ, καθώς και

κατιονικά αμινοξέα όπως η λυσίνη, η αργινίνη και η ιστιδίνη, τα οποία είναι ιδιαίτερα άφθονα στις επιφάνειες των πρωτεϊνών. Τα κατιονικά πολυμερή μπορούν να δεσμεύονται με τις ανιοντικές ομάδες στις επιφάνειες των πρωτεϊνών μέσω ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Ωστόσο, τα κατιονικά αμινοξέα που απομένουν στις επιφάνειες απωθούν τις πολυμερικές αλυσίδες, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα του συμπλέγματος πρωτεΐνης. Έτσι, ο συνδυασμός κατιονικών πολυμερών με πρωτεΐνες για το σχηματισμό σταθερών συμπλεγμάτων αποτελεί μια σημαντική πρόκληση στη μεταφορά πρωτεϊνών. Τα φθοροπολυμερή έχουν την ικανότητα όχι μόνο να συνδέονται με νουκλεϊκά οξέα, αλλά και να συμπυκνώνουν πρωτεΐνες σε νανοσωματίδια. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η φθοριωμένη πολυαιθυλενιμίνη (F-PEI), η οποία, μετά από τροποποίηση με φθοροαλκύλια, μπορεί να αυτοσυναρμολογεί νανοσωματίδια όταν αναμιγνύεται με πρωτεϊνικά αντιγόνα, όπως το OVA, σε διάφορες αναλογίες μάζας [36, 37].

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

4.1. Ακίνητοποίηση πρωτεϊνών σε στερεές επιφάνειες

Η προσκόλληση βιομορίων σε στερεές επιφάνειες είναι μια διαδικασία που μπορεί να επιτευχθεί μέσω δύο κύριων μηχανισμών: της χημικής προσρόφησης και της φυσικής προσρόφησης. Ο τύπος της προσρόφησης καθορίζεται από τη φύση των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ της επιφάνειας και των βιομορίων, και αυτός ο καθορισμός είναι κρίσιμος για την αποτελεσματικότητα και τη σταθερότητα της αλληλεπίδρασης.

Στη χημική προσρόφηση, οι δεσμοί που αναπτύσσονται είναι ομοιοπολικοί, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από υψηλή ενέργεια σύνδεσης και σταθερότητα. Αυτοί οι δεσμοί προκύπτουν από την άμεση ανταλλαγή ή κοινή χρήση ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων στην επιφάνεια του υλικού και των βιομορίων. Λόγω της ισχυρής φύσης αυτών των δεσμών, η χημική προσρόφηση είναι συχνά μη αναστρέψιμη και απαιτεί ειδικές συνθήκες ή αντιδράσεις για την απελευθέρωση των προσδεμένων μορίων. Αυτό την καθιστά ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται μόνιμη ή σταθερή ακίνητοποίηση βιομορίων, όπως στην κατασκευή βιοαισθητήρων ή άλλων ιατροτεχνολογικών προϊόντων. Αντίθετα, η φυσική προσρόφηση βασίζεται σε ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις Van der Waals, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και οι δυνάμεις υδρογόνου. Αυτές οι δυνάμεις είναι πιο ευαίσθητες σε μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών, όπως η θερμοκρασία, το pH και η ιοντική ισχύς, καθιστώντας τη φυσική προσρόφηση πιο ευέλικτη αλλά λιγότερο σταθερή σε σχέση με τη χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση είναι συχνά αναστρέψιμη και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου η δυναμική και προσαρμοστική αλληλεπίδραση των βιομορίων με την επιφάνεια είναι επιθυμητή, όπως σε διαγνωστικές εφαρμογές και συστήματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων.

Η επιτυχής προσρόφηση βιομορίων εξαρτάται από τη χημική σύνθεση και τη μορφολογία της επιφάνειας του υλικού. Σε πολλές περιπτώσεις, η αρχική επιφάνεια μπορεί να μην διαθέτει τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά για την επιθυμητή προσρόφηση, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την τροποποίησή

της. Οι τεχνικές τροποποίησης της επιφάνειας επιτρέπουν τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του υλικού, όπως η υδροφιλικότητα, η τραχύτητα, η χημική σύνθεση και η τοπολογία, έτσι ώστε να προάγεται ή να εμποδίζεται η πρόσδεση συγκεκριμένων βιομορίων. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές όπου η ανεπιθύμητη προσκόλληση πρωτεϊνών μπορεί να οδηγήσει σε λειτουργικές διαταραχές ή μειωμένη απόδοση του βιοϋλικού, είναι συχνά αναγκαία η τροποποίηση της επιφάνειας για να αποτραπεί αυτή η προσκόλληση. Μέσω της χρήσης ειδικών επεξεργασιών ή επιστρωμάτων, όπως η επίστρωση με υλικά χαμηλής ενέργειας επιφάνειας ή η εισαγωγή αντι-προσροφητικών ομάδων, είναι δυνατή η αποφυγή της μη ειδικής πρόσδεσης βιομορίων, διατηρώντας την επιφάνεια καθαρή και λειτουργική.

Συνοψίζοντας, η επιλογή μεταξύ χημικής και φυσικής προσρόφησης, καθώς και η ανάγκη για τροποποίηση της επιφάνειας, εξαρτάται από τις ειδικές απαιτήσεις της εφαρμογής και τις επιθυμητές αλληλεπιδράσεις με τα βιομόρια. Η κατανόηση αυτών των μηχανισμών και η δυνατότητα ελέγχου τους είναι θεμελιώδης για την ανάπτυξη αποτελεσματικών βιοϋλικών και βιοϊατρικών συστημάτων [38].

4.1.1. Χημική προσρόφηση

Οι πρωτεΐνες προσδένονται σε στερεές επιφάνειες μέσω των δραστικών ομάδων των αμινοξέων που εντοπίζονται στην επιφάνειά τους, διευκολύνοντας έτσι την ακινητοποίηση των βιομορίων. Αυτές οι δραστικές ομάδες των αμινοξέων, όπως η αμινομάδα της λυσίνης, μπορούν να αλληλεπιδρούν με τροποποιημένες επιφάνειες που φέρουν συγκεκριμένες χημικές ομάδες, όπως εποξειδικές, αλδεϋδικές ή καρβοξυλικές. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ της πρωτεΐνης και της επιφάνειας, επιτρέποντας τη σταθερή ακινητοποίηση των πρωτεϊνικών μορίων. Η διαδικασία της ακινητοποίησης των πρωτεϊνών μέσω αυτών των χημικών δεσμών συχνά χαρακτηρίζεται από τυχαιότητα στον προσανατολισμό των πρωτεϊνών. Αυτό συμβαίνει, διότι οι διαθέσιμες δραστικές ομάδες στην επιφάνεια της πρωτεΐνης ενδέχεται να συνδεθούν με την επιφάνεια σε πολλά διαφορετικά σημεία, οδηγώντας σε ποικιλία ως προς τη διαμόρφωση και τον προσανατολισμό των ακινητοποιημένων πρωτεϊνών. Ο τυχαίος αυτός προσανατολισμός μπορεί να επηρεάσει τη βιολογική

δραστικότητα των πρωτεϊνών, καθώς η δομή τους είναι κρίσιμη για τη λειτουργία τους.

Παρά τη δυνατότητα για τυχαίο προσανατολισμό, είναι εφικτός ο έλεγχος της διαδικασίας αυτής μέσω της χρήσης εξειδικευμένων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες επιτρέπουν την ακινητοποίηση της πρωτεΐνης με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Αυτές οι κατευθυνόμενες αντιδράσεις αξιοποιούν συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια της πρωτεΐνης και του υποστρώματος, επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο του προσανατολισμού και τη διατήρηση της φυσιολογικής διαμόρφωσης της πρωτεΐνης. Κατά συνέπεια, αυξάνεται η πιθανότητα η πρωτεΐνη να διατηρήσει τη βιολογική της δραστικότητα μετά την ακινητοποίηση. Η επιτυχής δημιουργία αυτών των χημικών δεσμών απαιτεί συχνά την ενεργοποίηση τόσο της πρωτεΐνης όσο και της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ενεργοποίηση μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων χημικών μεθόδων, οι οποίες αυξάνουν τη δραστικότητα των αντίστοιχων ομάδων, διευκολύνοντας έτσι τον σχηματισμό ισχυρών και σταθερών δεσμών. Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα σημαντική σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλός βαθμός σταθερότητας και ακρίβειας, όπως στην ανάπτυξη βιοαισθητήρων, στην κατασκευή μικροσυστοιχιών και σε άλλες βιοϊατρικές εφαρμογές. Μέσω της κατάλληλης επιλογής και καθοδήγησης των χημικών αντιδράσεων, είναι δυνατή η προσαρμογή των επιφανειακών ιδιοτήτων του υλικού για την επίτευξη της επιθυμητής αλληλεπίδρασης με τα βιομόρια, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος.[39, 40].

4.1.2. Φυσική προσρόφηση

Στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης, οι πρωτεΐνες προσκολλώνται σε επιφάνειες μέσω διαμοριακών δυνάμεων, όπως οι ιοντικοί δεσμοί, οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και οι πολικές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι δυνάμεις δημιουργούν ένα ετερογενές στρώμα πρωτεϊνών στην επιφάνεια, με τις πρωτεΐνες να προσκολλώνται σε διάφορους προσανατολισμούς. Κάθε μόριο πρωτεΐνης αλληλεπιδρά με την επιφάνεια με τρόπο που ελαχιστοποιεί τις απωστικές δυνάμεις που μπορεί να αναπτυχθούν από τις ήδη ακινητοποιημένες πρωτεΐνες, γεγονός που οδηγεί σε ποικιλία ως προς τον προσανατολισμό τους.

Η ικανότητα μιας επιφάνειας να προσροφά πρωτεΐνες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των πρωτεϊνικών μορίων που έρχονται σε επαφή με αυτή. Σε επιφάνειες όπου η πυκνότητα ακινητοποιημένων πρωτεϊνών είναι υψηλή, υπάρχει αυξημένος κίνδυνος κάλυψης των ενεργών περιοχών των πρωτεϊνών, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τις λειτουργικές τους ιδιότητες. Αυτή η κάλυψη μπορεί να εμποδίσει την πρόσβαση άλλων μορίων στις ενεργές θέσεις της πρωτεΐνης, περιορίζοντας την ικανότητα της πρωτεΐνης να συμμετέχει σε βιολογικές αντιδράσεις ή αναγνωρίσεις, κάτι που είναι κρίσιμο για εφαρμογές όπως οι βιοαισθητήρες και οι μικροσυστοιχίες.

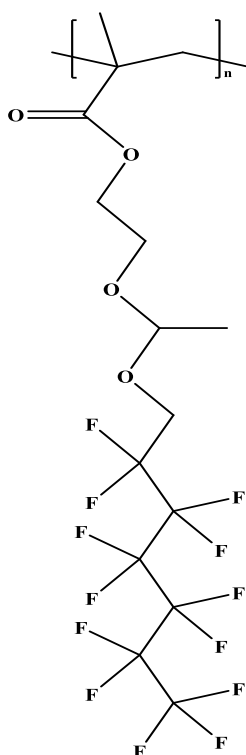
Ένα σημαντικό μειονέκτημα της φυσικής προσρόφησης είναι ο τυχαίος προσανατολισμός των πρωτεϊνών στην επιφάνεια, καθώς και η ασταθής προσκόλλησή τους. Ο τυχαίος προσανατολισμός μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή της φυσιολογικής διαμόρφωσης της πρωτεΐνης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η βιολογική της δραστηριότητα. Επιπλέον, οι δυνάμεις που συγκρατούν τις πρωτεΐνες στην επιφάνεια είναι σχετικά αδύναμες, καθιστώντας πιθανή την απομάκρυνση των πρωτεϊνών κατά τη διάρκεια έκπλυσης με ρυθμιστικά διαλύματα ή άλλων βημάτων της διαδικασίας. Η αστάθεια αυτή μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα σε εφαρμογές όπου απαιτείται μακροπρόθεσμη ακινητοποίηση των πρωτεϊνών, όπως σε διαγνωστικές συσκευές ή σε συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η φυσική προσρόφηση μπορεί να μην είναι η πλέον κατάλληλη μέθοδος, και να απαιτείται η χρήση χημικής ακινητοποίησης ή άλλων τεχνικών που παρέχουν πιο σταθερούς δεσμούς και καλύτερο έλεγχο του προσανατολισμού των πρωτεϊνών. Ωστόσο, η φυσική προσρόφηση εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της απλότητας και της ευελιξίας της, ιδίως σε περιπτώσεις όπου η σταθερότητα και η ακρίβεια δεν είναι απολύτως κρίσιμες [39, 40].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Υλικά και οργανολογία

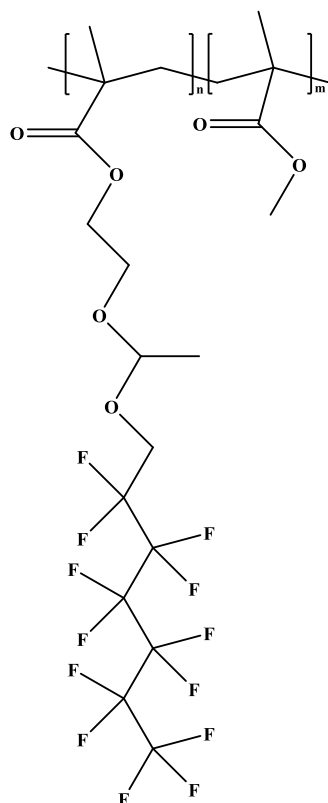
5.1. Πολυμερή

Το ομοπολυμερές poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate) (PTDFHAEMA) και τα δύο συμπολυμερή του με τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA), poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-co-poly(methyl methacrylate) (PTDFHAEMA-co-PMMA), συντέθηκαν από τον Δρ. Θεόδωρο Μανουρά, μεταδιδακτορικό ερευνητή στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης. Η σύνθεση των παραπάνω πολυμερικών υλικών υλοποιήθηκε μέσω της μεθόδου του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) και στη συνέχεια διερευνήθηκαν ως υποψήφια υλικά για επιφανειακή τροποποίηση μέσω οπτικής λιθογραφίας. Το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε διαθέτει στην πλευρική του αλυσίδα μία ανθρακική αλυσίδα, η οποία φέρει 13 άτομα φθορίου. Αυτή η φθοριούχα ανθρακική αλυσίδα μπορεί να αποκοπεί από τα πολυμερή υπό την παρουσία οξέος καθώς και με την εφαρμογή θερμότητας.



PTDFHAEMA

Σχήμα 7: Συντακτικός τύπος του ομοπολυμερούς poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate).



PTDFHAEMA-*co*-PMMA

Σχήμα 8: Συντακτικός τύπος του συμπολυμερούς poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-*co*-poly(methyl methacrylate).

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά συμπολυμερών PTDFHAEMA-*co*-PMMA.

	Συμπολυμερές A	Συμπολυμερές B
	PTDFHAEMA- <i>co</i> -PMMA	PTDFHAEMA- <i>co</i> -PMMA
Συνολικό βάρος	1 gr	25,350 gr
Σύσταση / Περιεκτικότητα	50% κατά mole	50% w/w (βάρος κατά βάρος)
Ποσότητα PTDFHAEMA	1 mole PTDFHAEMA	12,675 gr PTDFHAEMA
Ποσότητα PMMA	1 mole PMMA	12,675 gr PMMA

5.2. Διαλύτης

Ως διαλύτης για το ομοπολυμερές PTDFHAEMA και τα δύο συμπολυμερή του PTDFHAEMA-co-PMMA χρησιμοποιήθηκε το τετραϋδροφουράνιο (THF) χωρίς καθόλου θέρμανση λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού του στους 66°C (149°F). Το τετραϋδροφουράνιο είναι ένας σημαντικός οργανικός διαλύτης με ποικίλες χρήσεις στη χημική βιομηχανία και την έρευνα. Ειδικότερα, πρόκειται για έναν ετεροκυκλικό αιθέρα, ο οποίος έχει ένα διαφανές, άχρωμο χρώμα με μία χαρακτηριστική, ελαφρώς αιθερική οσμή. Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού, το THF εξατμίζεται γρήγορα, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία ξήρανση σε εφαρμογές όπου αυτό είναι επιθυμητό [45].

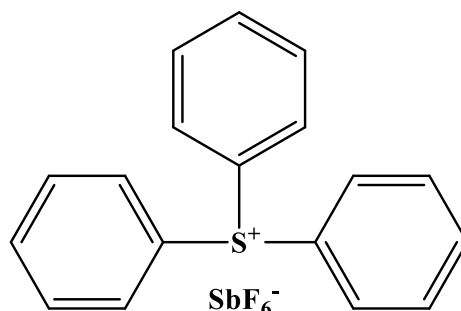


Σχήμα 9: Τετραϋδροφουράνιο (THF).

5.3. Φωτοπαραγωγός Οξέος (Photo Acid Generator, PAG)

Το εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριαρυλοσουλφονίου (triphenyl sulfonium hexafluoro antimonate, TPS-SbF₆) (Midori-Kagaku Co., Ltd) χρησιμοποιήθηκε ως φωτοπαραγωγός οξέος. Είναι εξαιρετικά ευαίσθητο σε οποιαδήποτε πηγή φωτός, καθώς ακόμα και το φως περιβάλλοντος μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητη ενεργοποίηση. Γι' αυτό το λόγο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά την αποθήκευση και τη χρήση του. Συνήθως, φυλάσσεται σε πλήρες σκοτάδι, για να αποτραπεί η πρόωρη διάσπαση και η απώλεια της δραστικότητάς του. Όταν το TPS-SbF₆ προστίθεται σε διαλύματα, παραμένει αδρανές έως ότου εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία. Κατά την έκθεση σε UV, υφίσταται φωτοδιάσπαση, οδηγώντας στην παραγωγή ισχυρού οξέος. Αυτό το οξύ μπορεί να ξεκινήσει ή να επιταχύνει χημικές αντιδράσεις, όπως η διάσπαση ή η χημική μετατροπή

συγκεκριμένων χημικών ενώσεων, κάνοντας το απαραίτητο εργαλείο για διαδικασίες που απαιτούν ακρίβεια και έλεγχο σε μικροσκοπική κλίμακα [46].



Σχήμα 10: Εξαφθοροαντιμονικό άλας του τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-SbF₆).

5.4. Ρυθμιστικά Διαλύματα

➤ Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ιόντων (PBS)

Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mM, pH 7,4 παρασκευάστηκε από άλατα Na₂HPO₄•2H₂O και KH₂PO₄.

➤ Διάλυμα αποκλεισμού των κενών θέσεων της επιφάνειας

Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων 50m M, pH 7,4, το οποίο περιέχει 10 µg/mL βόειο οραλβουμίνη (BSA, RIA grade, Sigma).

5.5. Βιομόρια

➤ Βόειος οραλβουμίνη (bovine serum albumin, BSA) (Acros Organics), διάλυμα 10 mg/mL σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών 0,05 M με pH 7,4 (διάλυμα αποκλεισμού)

➤ Βιοτινυλιωμένη BSA (παρασκευασθείσα στο εργαστήριο Ανοσοαναλύσεων/Ανοσοαισθητήρων), διάλυμα 50 µg/mL στο ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών.

➤ Στρεπταβιδίνη επισημασμένη με Alexa Fluor 546 (Thermo Fisher Scientific), διάλυμα 2 µg/mL σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών που περιείχε 10 mg/mL BSA (διάλυμα αποκλεισμού).

Η διαδικασία ξεκινά με την επώαση των επιφανειών σε διάλυμα βιοτινυλιωμένης BSA (Bovine Serum Albumin) για διάστημα μίας ώρας. Η βιοτινυλιωμένη BSA χρησιμεύει ως συνδετικό μέσο για επακόλουθη προσκόλληση άλλων βιομορίων, καθώς η βιοτίνη έχει ισχυρή συγγένεια με τη στρεπταβιδίνη, μια πρωτεΐνη που θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια της διαδικασίας. Μετά την επώαση, οι επιφάνειες ξεπλένονται προσεκτικά με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (PBS) για την απομάκρυνση της περίσσειας μη δεσμευμένων μορίων και άλλων ακαθαρσιών. Ακολουθεί η εμφάνιση των επιφανειών σε διάλυμα αποκλεισμού (blocking solution) για μία ώρα. Το διάλυμα αυτό περιέχει συνήθως πρωτεΐνες ή άλλα συστατικά που δεσμεύουν μη ειδικές θέσεις στην επιφάνεια, αποτρέποντας την πρόσδεση μη συγκεκριμένων βιομορίων κατά τα επόμενα βήματα. Αυτό το βήμα είναι κρίσιμο για τη μείωση του υποβάθρου και την αύξηση της ειδικότητας στις επόμενες αντιδράσεις. Μετά την ολοκλήρωση του αποκλεισμού, οι επιφάνειες ξεπλένονται και πάλι με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών για να αφαιρεθούν τυχόν υπολείμματα του διαλύματος αποκλεισμού. Στη συνέχεια, οι επιφάνειες ξηραίνονται προσεκτικά χρησιμοποιώντας ρεύμα αζώτου, το οποίο αποτρέπει τη συσσώρευση σωματιδίων και διατηρεί τη σταθερότητα της επικάλυψης. Οι επιφάνειες στη συνέχεια επωάζονται για 30 λεπτά με διάλυμα που περιέχει στρεπταβιδίνη συνδεδεμένη με τον φθοριοχρωματιστή Alexa Fluor 546. Η στρεπταβιδίνη συνδέεται ειδικά με τη βιοτίνη που έχει προσδεθεί στις επιφάνειες μέσω της βιοτινυλιωμένης BSA. Η προσθήκη του φθοριοχρωματιστή Alexa Fluor 546 επιτρέπει την ανίχνευση και οπτικοποίηση της στρεπταβιδίνης μέσω φθορισμού. Μετά την επώαση, οι επιφάνειες ξεπλένονται διαδοχικά με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και απεσταγμένο νερό για να απομακρυνθεί τυχόν αδέσμευτη στρεπταβιδίνη-Alexa Fluor 546 και άλλες ακαθαρσίες. Η τελική ξήρανση με ρεύμα αζώτου διασφαλίζει ότι οι επιφάνειες είναι έτοιμες για ανάλυση. Τέλος, οι επιφάνειες παρατηρούνται υπό μικροσκόπιο φθορισμού, όπου η παρουσία του Alexa Fluor 546 επιτρέπει την οπτική ανίχνευση και αξιολόγηση των επιφανειών, επιβεβαιώνοντας την πρόσδεση και κατανομή της στρεπταβιδίνης στις επιφάνειες. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται συχνά για την ακριβή ανάλυση και την

ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ βιομορίων σε βιολογικές μελέτες.

5.6. Υδροφιλικότητα επιφάνειας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το διάλυμα Hexamethyldisilazane (HMDS) χρησιμοποιείται με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας από την επιφάνεια του δισκίου το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τις επιστρώσεις με τα διαλύματα των πολυμερών. Η χρήση του HMDS στην επιφάνεια του δισκίου καθιστά την επιφάνεια αφυδατωμένη, δηλαδή υδρόφοβη. Η διαδικασία αφυδάτωσης της επιφάνειας του δισκίου πραγματοποιείται κατά βάση με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με αρχική θέρμανση του δισκίου του πυριτίου στους 180°C για μια ώρα. Ύστερα γίνεται επίστρωση στο δισκίο με το διάλυμα του HMDS στον περιστροφικό επιστρωτή (spin coater) στις 5000 rpm (rounds per minute) για 30s. Τέλος, πραγματοποιείται θέρμανση στους 120°C για 15 min. Ο δεύτερος τρόπος απομάκρυνσης πιθανής υγρασίας από το δισκίο πυριτίου γίνεται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος HMDS σε ειδικό ξηραντήρα και παράλληλα τοποθέτηση του δισκίου μέσα σε αυτόν, οπότε γίνεται η ξήρανση σε ατμούς HMDS σε θερμοκρασία δωματίου για μία ημέρα. Μετά το πέρας μιας ημέρας το δισκίο είναι έτοιμο επιστρώση και με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η βέλτιστη προσρόφηση στην επιφάνεια. Η υδρόφοβη φύση της επιφάνειας εξασφαλίζει ότι τα διαλύματα των πολυμερών θα σχηματίσουν ομοιόμορφα και σταθερά υμένια, βελτιώνοντας την απόδοση και την ποιότητα της τελικής εφαρμογής.

5.7. Οργανολογία

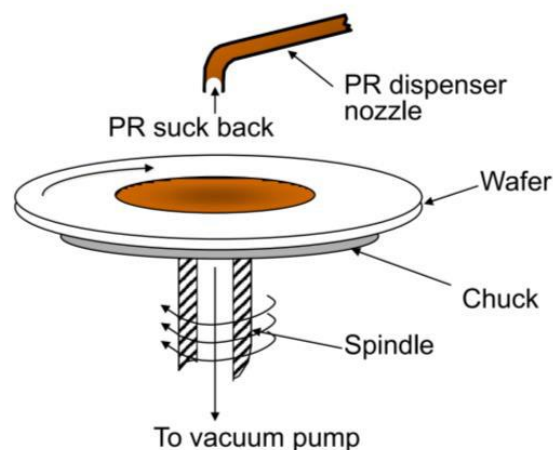
1) Περιστροφικός Επιστρωτής

Για τη δημιουργία πολυμερικού υμενίου στο δισκίο πυριτίου (wafer) από το φωτοπολυμερικό διάλυμα, χρησιμοποιήθηκε μηχανικός περιστροφικός επιστρωτής (APT GmbH Automation und Produktionstechnik SPIN150. Η διαδικασία της επίστρωσης είναι κρίσιμη για την απόκτηση ομοιόμορφων και συνεκτικών υμενίων, καθώς και για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του διαλύτη. Το δισκίο πυριτίου συγκρατείται στην κεφαλή του επιστρωτή μέσω κενού, το οποίο παράγεται με χρήση αντλίας κενού.

Η περιστροφή επιτυγχάνεται μέσω ενός ηλεκτρικού κινητήρα που κινεί την αυτοπεριστρεφόμενη κεφαλή του επιστρωτή. Η λειτουργία του συστήματος ελέγχεται μέσω ενός πίνακα οργάνων, όπου μπορούν να ρυθμιστούν τόσο η ταχύτητα περιστροφής όσο και ο χρόνος επεξεργασίας. Αυτές οι δύο παράμετροι, σε συνδυασμό με τη συγκέντρωση του διαλύματος, είναι καθοριστικές για τον καθορισμό του τελικού πάχους του υμενίου.

Η διαδικασία ξεκινά με την τοποθέτηση του δισκίου πυριτίου στην κεφαλή του περιστροφικού επιστρωτή και την ενεργοποίηση της αντλίας κενού ώστε αυτό να συγκρατείται σταθερά. Έπειτα, με τη βοήθεια ενός σταγονόμετρου, εφαρμόζεται το διάλυμα πολυμερούς στο δισκίο, ξεκινώντας από το κέντρο και καλύπτοντας περίπου τα 3/4 της επιφάνειάς του. Είναι σημαντικό να αποφεύγεται η δημιουργία φυσαλίδων στο διάλυμα, καθώς αυτές μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα και την ομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου.

Αφού τοποθετηθεί το διάλυμα ξεκινά η περιστροφή για την εξάπλωση του διαλύματος σε όλη την επιφάνεια. Μετά την ολοκλήρωση της επίστρωσης, η αντλία κενού απενεργοποιείται και το δισκίο αφαιρείται προσεκτικά και είναι πλέον έτοιμο για τα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 11: Περιστροφικός επιστρωτής ^[47].

2) Θερμαινόμενες Πλάκες (Hotplate)

Οι θερμαινόμενες πλάκες παίζουν σημαντικό ρόλο σε διάφορα στάδια της διαδικασίας της οπτικής λιθογραφίας, καθώς χρησιμοποιούνται για την ελεγχόμενη θέρμανση των υποστρωμάτων και των υμενίων. Η θέρμανση αυτή είναι απαραίτητη για την επίτευξη της επιθυμητής συμπεριφοράς των υλικών που χρησιμοποιούνται και συμβάλλει στην ακρίβεια και ποιότητα των παραγόμενων δομών. Στην προκειμένη περίπτωση, οι θερμαινόμενες πλάκες που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική πορεία της εργασίας είναι της εταιρείας Bioline Scientific.

3) Λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας

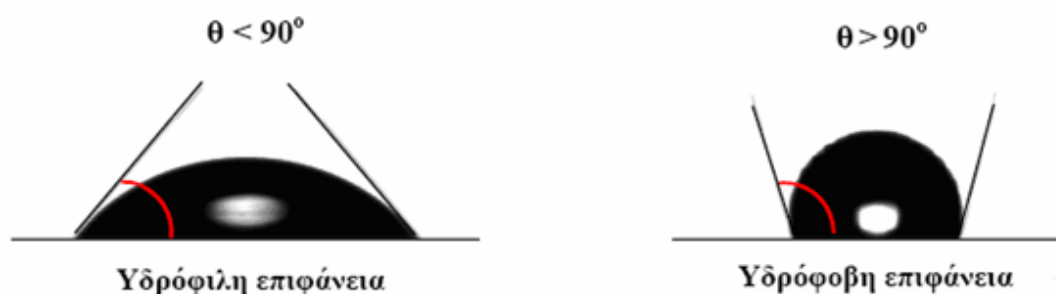
Για την οπτική λιθογραφία χρησιμοποιήθηκε η λάμπα UVLMS-38 EL Series 3UV Lamp, UVP, η οποία παρέχει ακτινοβολία σε τρία μήκη κύματος στα 254, 302 και 365 nm. Η συσκευή αποτελείται από πηγές φωτός (λάμπες) και έναν διακόπτη που επιτρέπει την επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος για την ακτινοβολία. Η ισχύς λειτουργίας κάθε λάμπας είναι 1 W. Το δείγμα τοποθετείται σε απόσταση 3 cm κάτω από τη λάμπα, και η διάρκεια της έκθεσης μπορεί να ρυθμιστεί από 2 έως 300 δευτερόλεπτα, ανάλογα με τις απαιτήσεις της διαδικασίας.

Για την ακτινοβολία, το επιστρωμένο δισκίο πυριτίου καλύπτεται με μια χειροποίητη χάρτινη μάσκα, η οποία έχει τετραγωνικές οπές που επιτρέπουν την τοπική διέλευση του φωτός στις επιθυμητές περιοχές του δισκίου. Οι περιοχές του δισκίου που δεν πρέπει να εκτεθούν καλύπτονται προσεκτικά με καθαρά κομμάτια δισκίου πυριτίου, διασφαλίζοντας ότι μόνο οι καθορισμένες περιοχές θα εκτεθούν.

4) Όργανο μέτρησης της γωνίας επαφής

Η γωνία επαφής (θ , contact angle) μεταξύ ενός υγρού και της επιφάνειας ενός υλικού αποτελεί κρίσιμο δείκτη της υδροφιλικότητας ή υδροφοβικότητας της επιφάνειας. Στη διαδικασία μέτρησης της γωνίας επαφής, αρχικά η επιφάνεια του υλικού, το οποίο πρόκειται να μετρηθεί καθαρίζεται για να απομακρυνθούν τυχόν ρύποι που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη μέτρηση. Αυτό διασφαλίζει ότι η μέτρηση αντανakλά τις πραγματικές ιδιότητες της επιφάνειας. Ακολούθως, μία μικρή σταγόνα απιονισμένου

νερού όγκου 5 μL τοποθετείται προσεκτικά στην επιφάνεια του υλικού με τη χρήση μιας ακριβούς σύριγγας ή μικροπιπέτας. Παράλληλα, μία υψηλής ανάλυσης κάμερα ή οπτικό σύστημα καταγράφει μια εικόνα της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα, η κάμερα ευθυγραμμίζεται κάθετα προς την επιφάνεια στο επίπεδο της σταγόνας, έτσι ώστε να αποτυπώσει με ακρίβεια το προφίλ της σταγόνας. Μέσω ενός εξειδικευμένου λογισμικού αναλύεται το προφίλ της σταγόνας, προσδιορίζοντας τη γωνία που σχηματίζει η σταγόνα με την επιφάνεια (θ). Η γωνία επαφής (θ) είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης στη σταγόνα στο σημείο επαφής και της επιφάνειας. Εάν η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 90° , τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη, ενώ εάν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από 90° , τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη. Για τον προσδιορισμό των γωνιών επαφής στις εκτεθειμένες και μη εκτεθειμένες περιοχές των φθοροπολυμερικών υμενίων, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα μέτρησης γωνίας επαφής GBX Digidrop [48].



Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση των γωνιών επαφής σε υδρόφιλες και υδρόφοβες επιφάνειες [48].

5) Όργανο μέτρησης πάχους FR-Mic της εταιρείας Ometrisis

Το FR-Mic αποτελεί ένα προηγμένο οπτικό σύστημα σχεδιασμένο για την ταχεία και ακριβή μέτρηση του πάχους επιφανειακών υμενίων. Η διάταξη αυτή επιτρέπει τη φασματοσκοπική ανάλυση σε πραγματικό χρόνο, παρέχοντας συνεχή ενημέρωση για το πάχος του υμενίου. Η απεικόνιση πραγματοποιείται μέσω μιας ενσωματωμένης έγχρωμης κάμερας υψηλής ανάλυσης, η οποία είναι συνδεδεμένη με υπολογιστή μέσω USB, διασφαλίζοντας έτσι άμεση και ακριβή απεικόνιση του δείγματος.

Ο προσδιορισμός του πάχους του υμενίου βασίζεται στη μέθοδο της φασματοσκοπίας ανάκλασης λευκού φωτός (White Light Reflection Spectroscopy - WLRS). Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη χρήση μιας πηγής φωτός ευρείας ζώνης, η οποία μπορεί να καλύπτει τα φάσματα UV (υπεριώδους), VIS (ορατού) ή NIR (εγγύς υπερύθρου). Το λευκό φως που εκπέμπεται από την πηγή κατευθύνεται μέσω ενός ειδικού ακροφυσίου ανάκλασης και προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος. Το ανακλώμενο φως από την επιφάνεια του δείγματος συλλέγεται και αναλύεται από ένα μικροσκοπικό φασματόμετρο, το οποίο είναι συνδεδεμένο και ελεγχόμενο από υπολογιστή. Το φασματόμετρο καταγράφει συνεχώς το φάσμα του ανακλώμενου φωτός και τα δεδομένα που συλλέγονται επεξεργάζονται από εξειδικευμένο λογισμικό. Με βάση τη φασματική ανάλυση και λαμβάνοντας υπόψη την τιμή του δείκτη διάθλασης του υλικού, το λογισμικό υπολογίζει με ακρίβεια το πάχος του υμενίου. Η τεχνολογία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την εξασφάλιση της ομοιομορφίας και της ποιότητας των επιστρώσεων, καθώς και για την ακριβή παρακολούθηση των διεργασιών επίστρωσης σε διάφορες βιομηχανικές και ερευνητικές εφαρμογές [49, 50].

6) Μικροσκόπιο Φθορισμού με Ανάκλαση

Το μικροσκόπιο φθορισμού με ανάκλαση χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση βιομορίων που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια δισκίων πυριτίου, τα οποία είχαν επικαλυφθεί με φωτοπολυμερικό διάλυμα και εκτεθεί σε ακτινοβολία. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ένα βιομόριο που ήταν ειδικά σημασμένο με φθορίζουσα ουσία, η οποία προσδένεται επιλεκτικά στο ακινητοποιημένο βιομόριο στην επιφάνεια του δισκίου.

Οι ιχνηθέτες φθορισμού είναι οργανικές ενώσεις που παρουσιάζουν συγκεκριμένα φάσματα διέγερσης και εκπομπής. Στο μικροσκόπιο φθορισμού, το δείγμα διεγείρεται μέσω ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μία λυχνία ατμών υδραργύρου (Hg) μικρού τόξου, με ισχύ 50W. Αυτή η ακτινοβολία περνά μέσα από ένα κατάλληλο φίλτρο, το οποίο επιλέγει το τμήμα του φάσματος που αντιστοιχεί στο φάσμα απορρόφησης της φθορίζουσας ουσίας. Η εκπομπή φθορισμού που προκύπτει ανιχνεύεται και διαχωρίζεται από τη δέσμη διέγερσης μέσω ενός άλλου φίλτρου.

Όταν η φθορίζουσα ουσία απορροφά φως συγκεκριμένου μήκους κύματος, μεταβαίνει σε διεγερμένη κατάσταση. Καθώς επανέρχεται στη βασική της κατάσταση, εκπέμπει ένα μέρος της απορροφημένης ενέργειας με τη μορφή φωτονίων, προκαλώντας φθορισμό. Επειδή μέρος της αρχικής ενέργειας χάνεται με τη μορφή δονητικών κινήσεων πριν από την εκπομπή του φωτός, το φως που εκπέμπεται έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος από το φως που προκάλεσε τη διέγερση.

Αυτό το φαινόμενο, γνωστό ως μετατόπιση Stokes, επιτρέπει τον διαχωρισμό του διεγείροντος φωτός από το φως που εκπέμπεται μέσω κατάλληλων οπτικών φίλτρων, κάνοντας έτσι δυνατό τον ακριβή εντοπισμό και ανάλυση των φθορίζοντων μορίων στο δείγμα.

Το μικροσκόπιο φθορισμού με ανάκλαση που χρησιμοποιήθηκε είναι το Axioskop 2 Plus της Carl Zeiss, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα χρήσης πέντε διαφορετικών ζευγών φίλτρων διέγερσης και εκπομπής. Οι φωτογραφίες από το μικροσκόπιο φθορισμού λαμβάνονται με τη βοήθεια ψηφιακής μηχανής. Στη συνέχεια γίνεται επεξεργασία των φωτογραφιών μέσω του προγράμματος Image-Pro Plus.

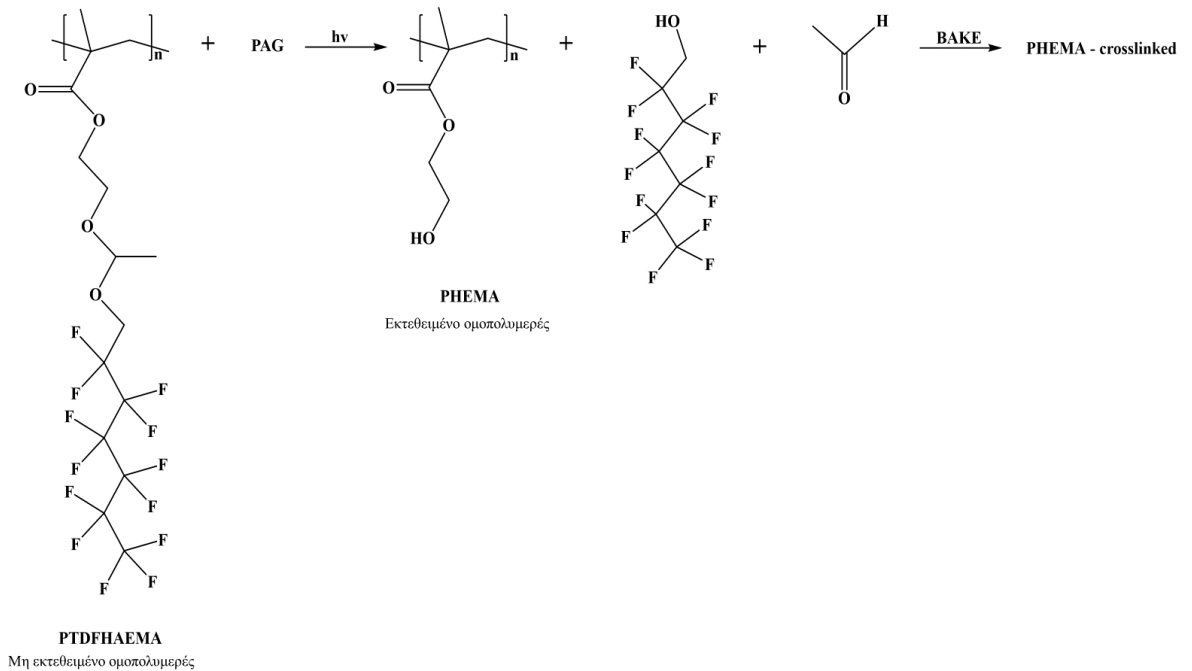
6. Ανάπτυξη πολυμερικών υμενίων και μελέτη των ιδιοτήτων τους

Ο στόχος αυτών των πειραμάτων είναι η ανάπτυξη φωτοπολυμερικών υμενίων που, μετά από έκθεση σε υπεριώδη (UV) ακτινοβολία, θα μπορούν να τροποποιούν την ικανότητά τους να προσροφούν βιομόρια. Με αυτή την προσέγγιση, καθίσταται εφικτή η δημιουργία υμενίων με διακριτές περιοχές μέσω της ακτινοβολίας τους σε υπεριώδη ακτινοβολία, όπου σε ορισμένα τμήματα θα ευνοείται η προσκόλληση βιομορίων, ενώ σε άλλα τμήματα θα αποτρέπεται. Αυτή η στοχευμένη διαφοροποίηση επιτρέπει τη δημιουργία επιφανειών με ελεγχόμενες και προσαρμοσμένες ιδιότητες βιοπροσρόφησης, οι οποίες είναι χρήσιμες σε εφαρμογές, όπως η κατασκευή βιοαισθητήρων και άλλων μικρο- και νανοτεχνολογικών συστημάτων.

6.1. Παρασκευή διαλυμάτων με κατάλληλη ποσότητα

Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε φιαλίδια των 10 mL και ήταν συνολικού όγκου 3 mL του πολυμερούς σε συγκέντρωση 5% w/w χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το THF. Το διάλυμα αναδευόταν για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθούσε η προσθήκη του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-SbF₆ στην αναφερόμενη σε κάθε δάλυμα συγκέντρωση σε % w/w ως προς την περιεκτικότητα του πολυμερούς. Για να προστατευτούν τα διαλύματα από την έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία, τα φιαλίδια καλυπτόντουσας με αλουμινόχαρτο. Τα διαλύματα μετά την προσθήκη του PAG αφήνονταν για ανάδεση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 30 λεπτά. Όλα τα διαλύματα διηθήθηκαν μέσω φίλτρου PTFE με πόρους 0,20 μm και επιστρώθηκαν σε καθαρά δισκία πυριτίου, τα οποία είχαν προηγουμένως τροποποιηθεί με HMDS προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η πρόσφηση της επιφάνειας.

6.2. Προτεινόμενη Χημεία



Σχήμα 13: Χημική τροποποίηση ομοπολυμερούς με φωτοπαραγωγό οξέος.

Η χημική αντίδραση που υποθέτουμε ότι λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας οφείλεται κατά βάση στο PTDFHAEMA και περιγράφεται ως εξής: το οξύ που παράγεται από τον φωτοπαραγωγό οξέος, μετά την έκθεση του φωτοπολυμερικού υμενίου σε ακτινοβολία, αντιδρά με την ακετάλη του πολυμερούς. Αυτή η αντίδραση οδηγεί στην αποκοπή της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα 13 άτομα φθορίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA). Στη συνέχεια, κατά τη θέρμανση, ο αιθυλεστέρας υφίσταται διαδικασία σταυροδεσμού, δημιουργώντας ένα σταθερό υμένιο [50].

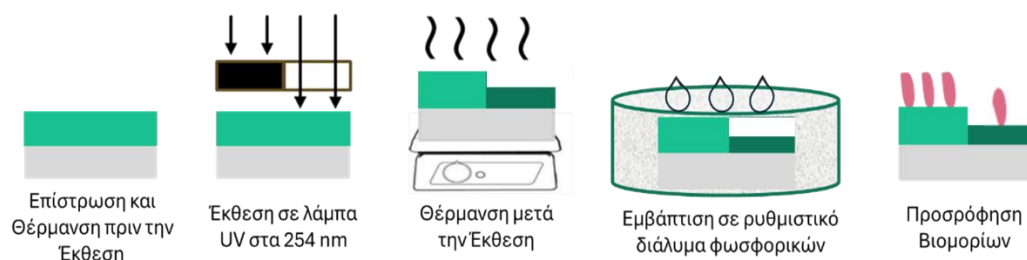
6.3. Παρασκευή υμενίων

Τα δισκία πυριτίου που έχουν επιστρωθεί με HMDS υποβάλλονται αρχικά σε ροή αζώτου αμέσως πριν από την επικάλυψη, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν σωματίδια σκόνης από την επιφάνειά τους. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στον περιστροφικό επιστρωτή, ο οποίος ρυθμίζεται σε ταχύτητα 3000 rpm για διάρκεια 60 δευτερολέπτων, με επιτάχυνση 1000

rpm/s. Χρησιμοποιώντας σταγονόμετρο, ρίπτεται επαρκής ποσότητα φωτοπολυμερικού διαλύματος, η οποία καλύπτει περίπου τα $\frac{3}{4}$ της επιφάνειας του δισκίου, και αρχίζει η περιστροφή. Μετά την επίστρωση, τα δισκία θερμαίνονται για 1 λεπτό στους 60°C (στάδιο PAB) και μετράτε το πάχος τους με το FR-Mic της εταιρείας Ometrisis.

6.4. Έκθεση υμενίων

Η έκθεσή των υμενίων γίνεται με τη λάμπα UVLMS-38 EL Series 3UV Lamp, UVP, στη θέση για μήκος κύματος 254 nm για διάφορα χρονικά διαστήματα. Κατά την έκθεση, οι περιοχές του δισκίου που δεν πρέπει να εκτεθούν καλύπτονται με καθαρά κομμάτια δισκίων πυριτίου. Μετά την έκθεση, τα δισκία υφίστανται εκ νέου θερμική επεξεργασία για 1 λεπτό στους 95°C (στάδιο PEB). Το πάχος των υμενίων σε όλες τις περιοχές που εκτέθηκαν καθώς και στις ανέκθετες περιοχές μετρήθηκαν με το FR-Mic της εταιρείας Ometrisis.



Σχήμα 14: Διάγραμμα Ροής.

6.5. Ονοματολογία δειγμάτων

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δειγμάτων, τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν για μεγαλύτερη ευκολία. Οι κωδικοί αποτελούνται από τα παρακάτω γράμματα:

- P: από το PTDFHAEMA, για το ομοπολυμερές
- MA: από το PMMA, για το συμπολυμερές A
- MB: από το PMMA, για το συμπολυμερές B

- S: από το TPS
- Αριθμός (π.χ. 5): ο οποίος δείχνει το ποσοστό του φωτοπαραγωγού οξέος
- Α ή Β ή Γ: δείχνει πόσες φορές έχει επαναληφθεί ένα πείραμα με συγκεκριμένο δείγμα.

Για παράδειγμα, ο κωδικός PS5 αναφέρεται στο δείγμα ομοπολυμερούς με PAG 5% w/w.

Ο κωδικός PMAS5 αναφέρεται στο δείγμα του πρώτου συμπολυμερούς με PMMA όπου το PAG είναι 5% w/w.

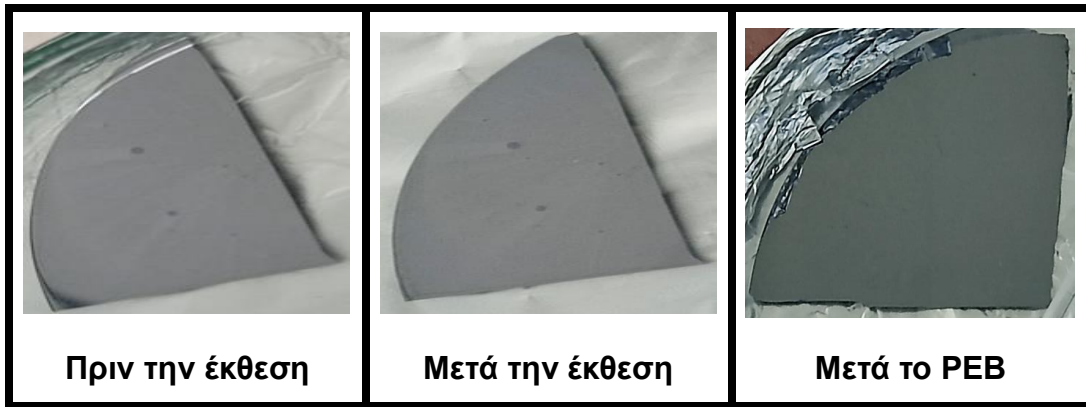
Ο κωδικός PMBS5 αναφέρεται στο δείγμα του δεύτερου συμπολυμερούς με PMMA όπου το PAG είναι 5% w/w.

6.6. Μελέτη υμενίων ομοπολυμερούς PTDFHAEMA

Αρχικά μελετήθηκε το ομοπολυμερές PTDFHAEMA, με σκοπό να διερευνηθεί αν είναι εφικτή η δημιουργία ομοιόμορφων υμενίων και αν στη συνέχεια αυτές οι επιφάνειες είναι ικανές να προσροφήσουν πρωτεΐνες σε συγκεκριμένες περιοχές. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι παρουσιάζεται και το αντίστοιχο φάσμα NMR του ομοπολυμερούς.

6.6.1. Υμένιο PTDFHAEMA με PAG 5%w/w (PS5A)

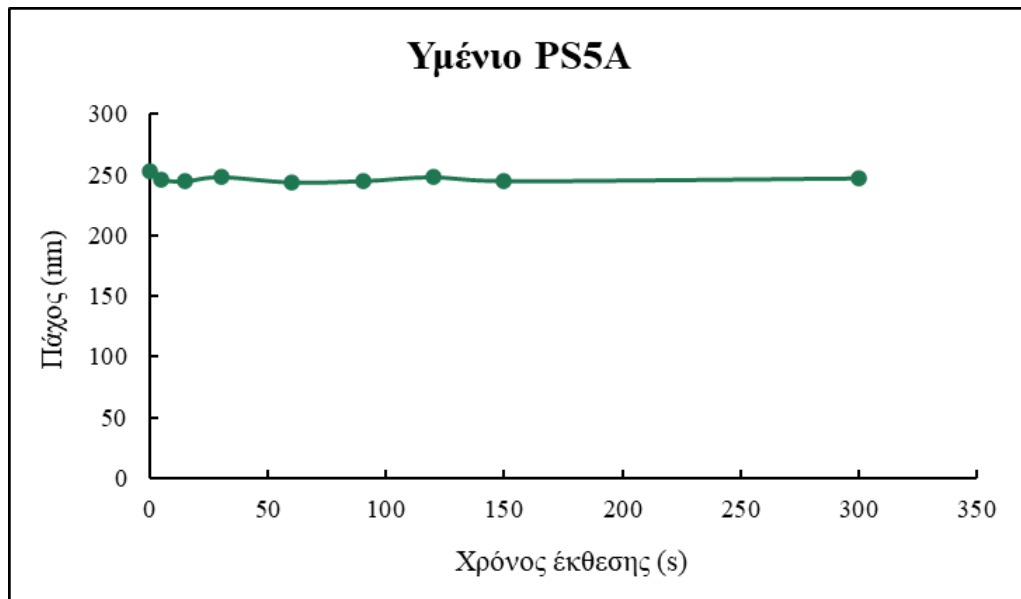
Για την παρασκευή των διαλυμάτων και των υμενίων ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1 και 6.3. Στη συνέχεια έγινε έκθεση του υμενίου σύμφωνα με την παράγραφο 6.4. Στις εικόνες 1 και 2 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από την έκθεση του σε UV ακτινοβολία για διάφορους χρόνους και μετά τη θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 2 φαίνονται οι τιμές του πάχους μετά την έκθεση που προσδιορίστηκαν στις εκτεθειμένες και στις ανέκθετες περιοχές.



Εικόνα 1: Υμένιο PS5A πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 2: Μέτρηση πάχους PS5A πριν το PEB.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	253	-
1	5	246	2,8
2	15	245	3,0
3	30	248	1,9
4	60	244	3,3
5	90	245	3,0
6	120	248	1,9
7	150	245	3,0
8	300	247	2,4

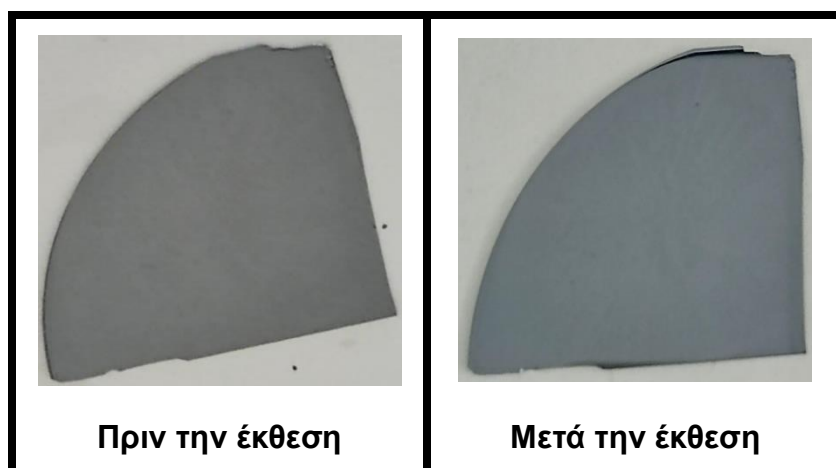


Σχήμα 15: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές δεν έχει ιδιαίτερη μείωση συγκριτικά με την ανέκθετη περιοχή (3%) μετά από την έκθεσή του για 5 s και παραμένει σχετικά σταθερή αυτή η μείωση για όλες τις επόμενες εκθέσεις με μείωση στο 2-3% του αρχικού του πάχους. Επιπλέον, από τις φωτογραφίες στις Εικόνες 15 και 16 φαίνεται ότι το πάχος του υμενίου είναι και πολύ μικρό, καθώς δεν είναι εύκολα ορατό με το ανθρώπινο μάτι, αλλά και δεν διακρίνονται οι εκτεθειμένες περιοχές από τις ανέκθετες.

6.6.2 Υμένιο PTDFHAEMA με PAG 5%w/w (PS5B)

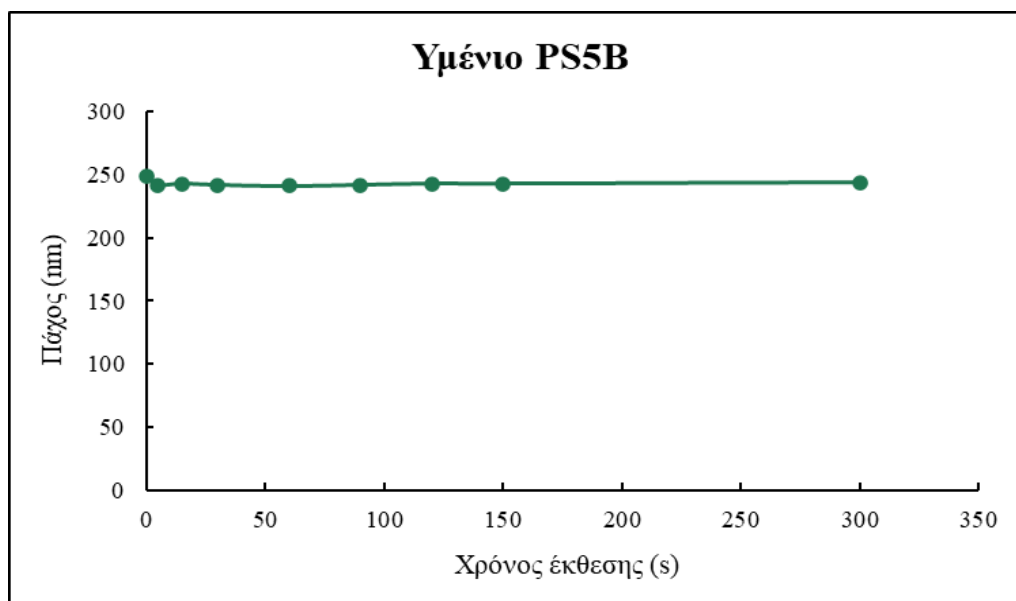
Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4, πάλι για υμένιο με 5% w/w φωτοπαραγωγό οξέος, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί ότι το πάχος του υμενίου για αυτό το ποσοστό PAG είναι αρκετά μικρό. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του, πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Ometrasis. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από την έκθεση για διάφορους χρόνους και στον Πίνακα 3 φαίνονται οι τιμές του πάχους που προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές.



Εικόνα 2: Υμένιο PS5B πριν και μετά την έκθεση.

Πίνακας 3: Μέτρηση πάχους PS5B πριν το ΡΕΒ.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το ΡΕΒ (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	249	-
1	5	242	2,8
2	15	243	2,5
3	30	242	2,8
4	60	241	3,4
5	90	242	2,8
6	120	243	2,5
7	150	243	2,5
8	300	244	2,1

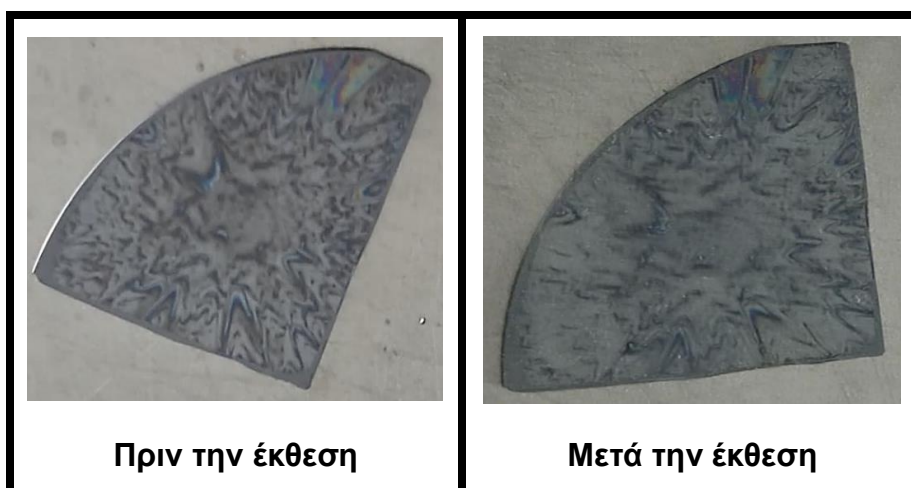


Σχήμα 16: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι κατά την έκθεση το υμένιο δεν μειώνεται σχεδόν καθόλου και για την ακρίβεια η μείωση του κυμαίνεται σε ποσοστά 2-3%. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορούμε να μετρήσουμε το πάχος του υμενίου με ακρίβεια ούτε και στις εκτεθειμένες περιοχές μιας και δεν έχουν latent image (μείωση του πάχους). Επίσης, μία εξήγηση μπορεί να είναι ότι το πολυμερές έχει υδρολυθεί οπότε έχουν ήδη αποκοπεί οι πλευρικές φθόρο αλυσίδες του.

6.6.3 Υμένιο PTDFHAEMA με PAG 5% w/w (PS5Γ)

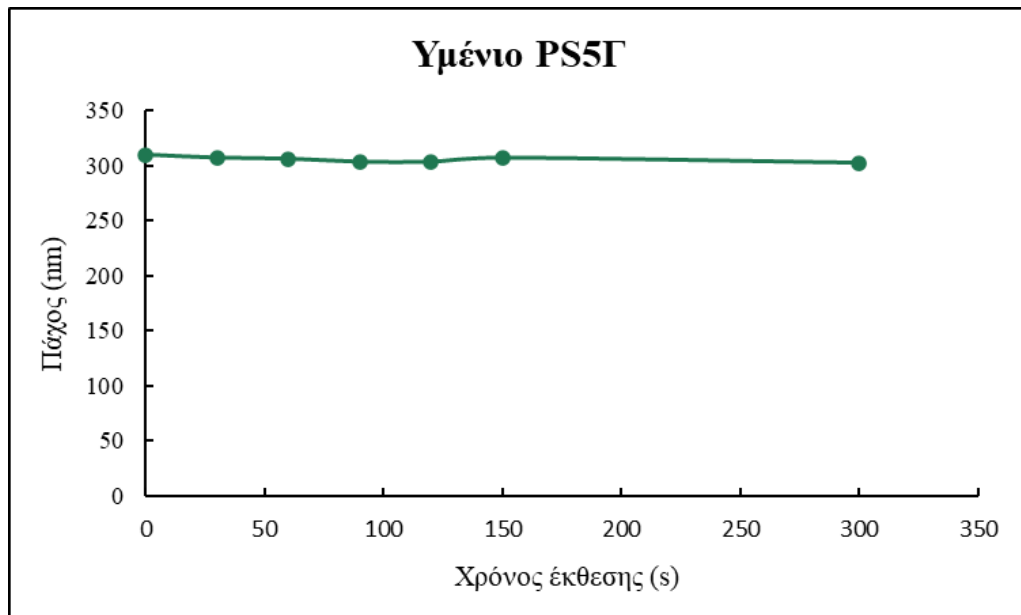
Για την παρασκευή των διαλυμάτων και των υμενίων ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1 και 6.3. Στη συνέχεια έγινε έκθεση του υμενίου σύμφωνα με την παράγραφο 6.4 για ποσότητα ομοπολυμερούς 20% w/w που περιέχει 5% w/w φωτοπαραγωγό οξέος. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Thometrisis. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν την έκθεση και μετά από την έκθεση για διάφορους χρόνους, ενώ στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι τιμές πάχους που προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές.



Εικόνα 3: Υμένιο PS5Γ πριν και μετά την έκθεση.

Πίνακας 4: Μέτρηση πάχους PS5Γ μετά την έκθεση.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος μετά την έκθεση (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	310	-
1	30	307	1,0
2	60	306	1,5
3	90	303	2,4
4	120	303	2,4
5	150	307	1,0
6	300	302	2,8



Σχήμα 17: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PS5Γ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές μειώνεται ελάχιστα έως καθόλου μετά από έκθεσή του για 60 s. Η μεγαλύτερη μείωση που φάνηκε στις μετρήσεις πάχους είναι στα 300 s, αλλά ούτε και αυτή είναι αισθητή. Ακόμη, όπως φαίνεται και από τις εικόνες το υμένιο δεν είναι ομοιόμορφο, όπως θα αναμέναμε, κάτι που πολύ πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν έχει γίνει καλή διασπορά του PAG στο διάλυμα.

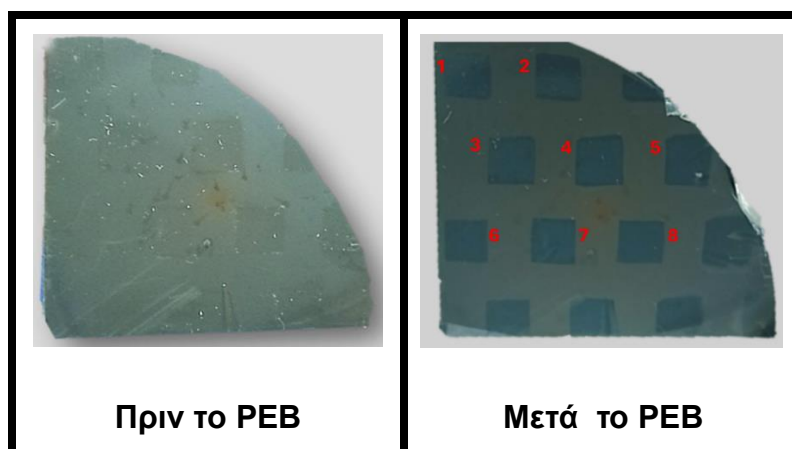
Από τα συνολικά αποτελέσματα σχετικά με το ομοπολυμερές PTDFHAEMA προκύπτει ότι καθώς η συγκέντρωση του ομοπολυμερούς αυξάνεται για σταθερή ποσότητα φωτοπαραγωγού οξέος, αυξάνεται και το πάχος του υμενίου. Παρόλα αυτά, μετά την έκθεση για όλες τις συγκεντρώσεις του PTDFHAEMA, η μείωση του πάχους του υμενίου είναι ίδια για όλες τις εκθέσεις σε διάφορους χρόνους και φτάνει το πολύ στο 3%. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το ομοπολυμερές κατά πάσα πιθανότητα είχε υδρολυθεί και για αυτό τον λόγο δεν έκανε καλά και ομοιόμορφα υμένια. Εφόσον στα υμένια του ομοπολυμερούς PTDFHAEMA δεν είχαμε τα επιθυμητά αποτελέσματα, δεν χρησιμοποιήθηκαν καθόλου στην προσρόφηση βιομορίων.

6.7. Μελέτη υμενίων του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά mole (Συμπολυμερές A)

Το συγκεκριμένο συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA έχει σύσταση 50% κατά mole, δηλαδή αποτελείται από 1 mole PTDFHAEMA και από 1 mole PMMA. Η συνολική ποσότητα του υλικού αυτού που δόθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 1gr. Μελετήθηκε υμένιο με αναλογία διαλύματος συμπολυμερούς με φωτοπαραγωγό οξέος 5% w/w για ένα μεγάλο εύρος στους χρόνους έκθεσης, έτσι ώστε να βρεθεί η περιοχή χρόνων έκθεσης που οδηγεί στη μεγαλύτερη μείωση του πάχους του υμενίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη σε πιο μικρό εύρος χρόνων έκθεσης προκειμένου να βρεθεί ο ακριβής χρόνος στον οποίο το πάχος του υμενίου μειώνεται στο μισό σε σχέση με το αρχικό.

6.7.1 Υμένια συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5A)

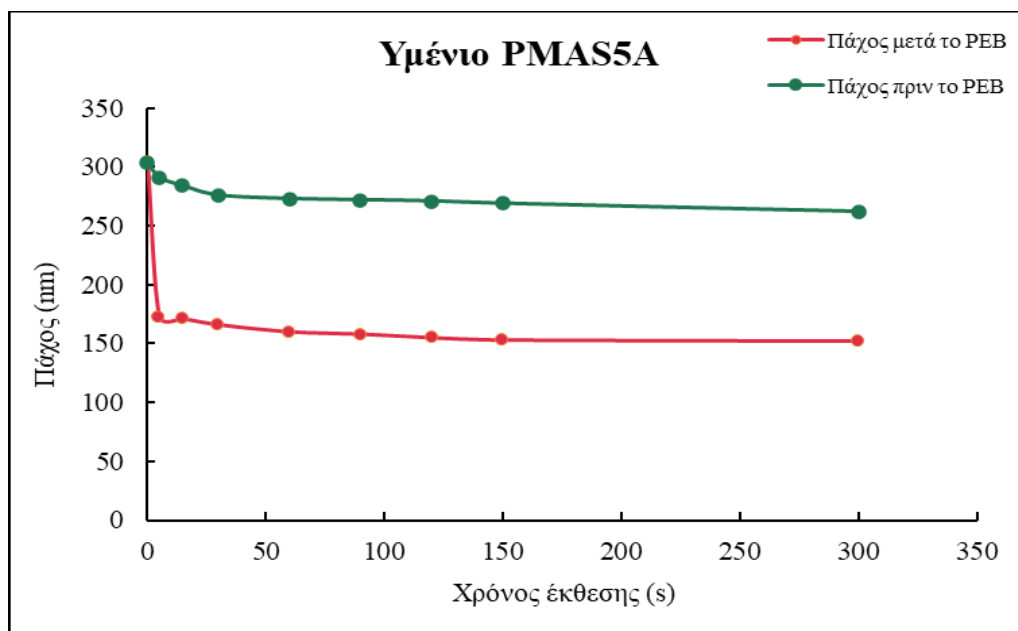
Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Thetrisis. Στις Εικόνες 5 και 6 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από τη θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα, ενώ στους Πίνακες 5 και 6, φαίνονται οι τιμές πάχους που προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από θέρμανση, αντίστοιχα.



Εικόνα 4: Υμένιο PMAS5A πριν και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 5: Μέτρηση πάχους PMA5A πριν και μετά το ΡΕΒ.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το ΡΕΒ (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το ΡΕΒ (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	304	-	304	-
1	5	291	4,5	173	43,3
2	15	284	6,7	171	43,8
3	30	276	9,4	166	45,5
4	60	273	10,3	160	47,4
5	90	272	10,5	158	48,1
6	120	271	10,8	155	48,9
7	150	269	11,6	153	49,6
8	300	262	13,8	152	49,9

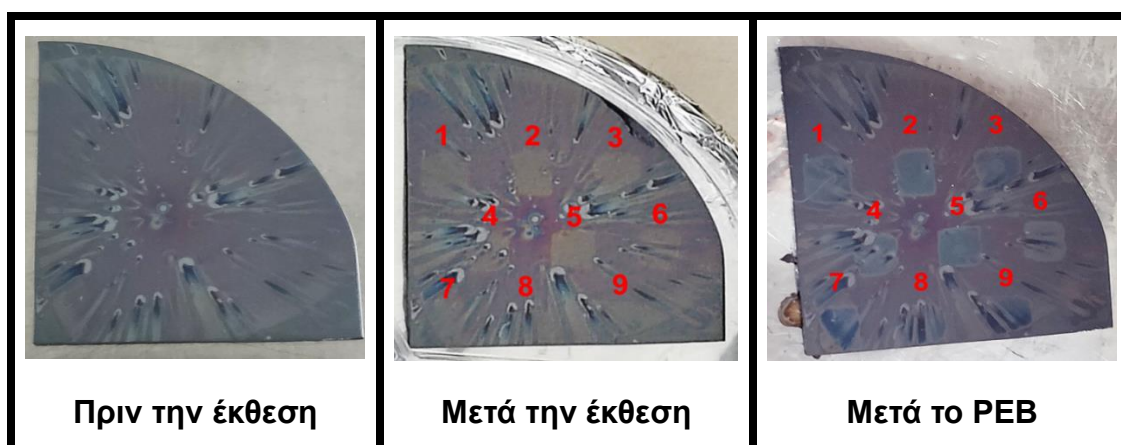


Σχήμα 18: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMA5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές μειώνεται ελάχιστα (13,8%) μετά από έκθεση για χρόνο μεγαλύτερο από 5 s και από τα 30 s έκθεσης και μετά παραμένει σταθερό με μείωση που φτάνει στο 13,8% του αρχικού του πάχους.

6.7.2 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5B)

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Thometrisis. Στις Εικόνες 7 και 8 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα, ενώ στους Πίνακες 7 και 8, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές πάχους που προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές του δείγματος.

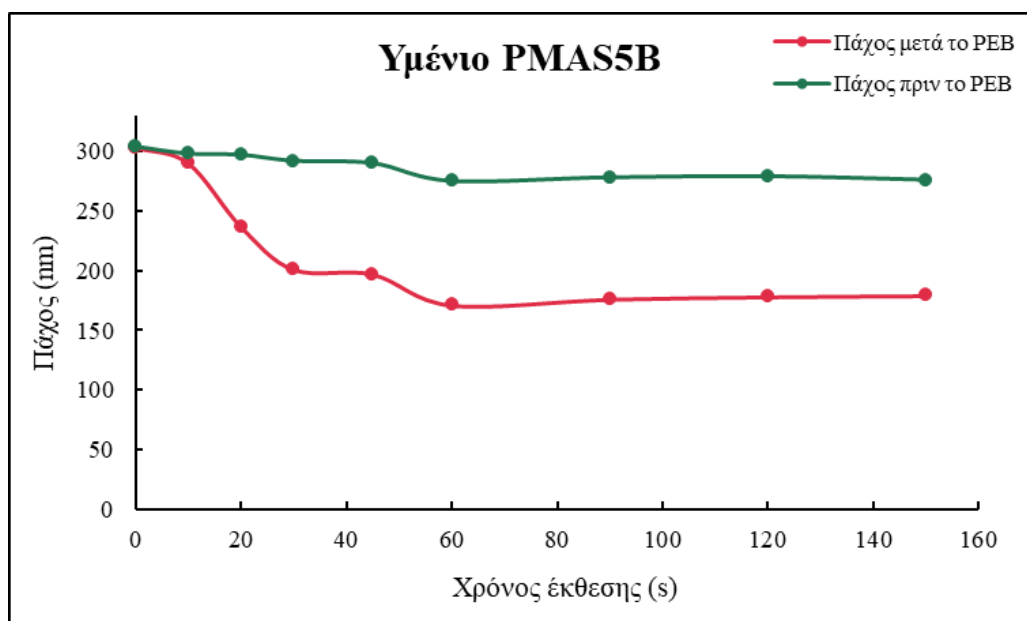


Εικόνα 5: Υμένιο PMAS5B πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 6: Μέτρηση πάχους υμενίου PMAS5B πριν και μετά το PEB.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	304	-	303	-
1	10	298	1,8	290	4,2

2	20	297	2,4	237	21,7
3	30	292	3,8	201	33,7
4	45	290	4,5	197	35,1
5	60	275	9,5	171	43,5
6	90	278	8,4	176	42
7	120	279	8,2	178	41,2
8	150	276	9,0	179	40,9
9	300	277	8,8	175	42,2



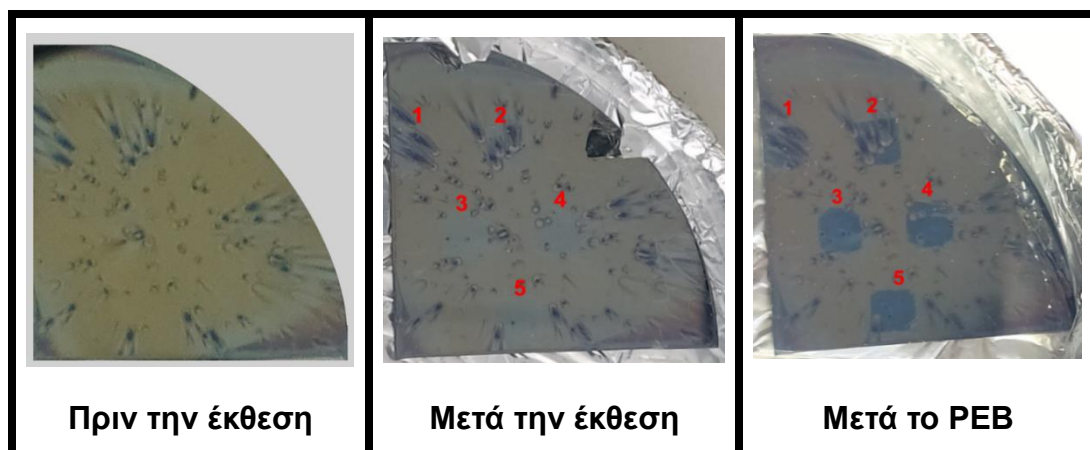
Σχήμα 19: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMAS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές έχει μια σχετική μείωση σε ποσοστό 9,5% μετά από έκθεση για 60 s. Η μείωση αυτή αυξάνεται σημαντικά κατά την επακόλουθη θέρμανση (PEB) και φτάνει το 40-44% του αρχικού πάχους για χρόνο έκθεσης μεγαλύτερο ή ίσο με 60 s. Όσον αφορά την ποιότητα του υμενίου, φαίνεται από τις εικόνες ότι το χρώμα του υμενίου δεν είναι ίδιο κάτι που

σημειώνει ότι δεν είναι ομοιόμορφο και πιθανότητα οφείλεται στην κακή διασπορά του φωτοπαραγωγού οξέος στο διάλυμα.

6.7.3 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5Γ)

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Thometrisis. Στις Εικόνες 9 και 10 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα, ενώ στους Πίνακες 9 και 10, φαίνονται οι αντίστοιχες τιμές πάχους που προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές του δείγματος μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από θέρμανση.

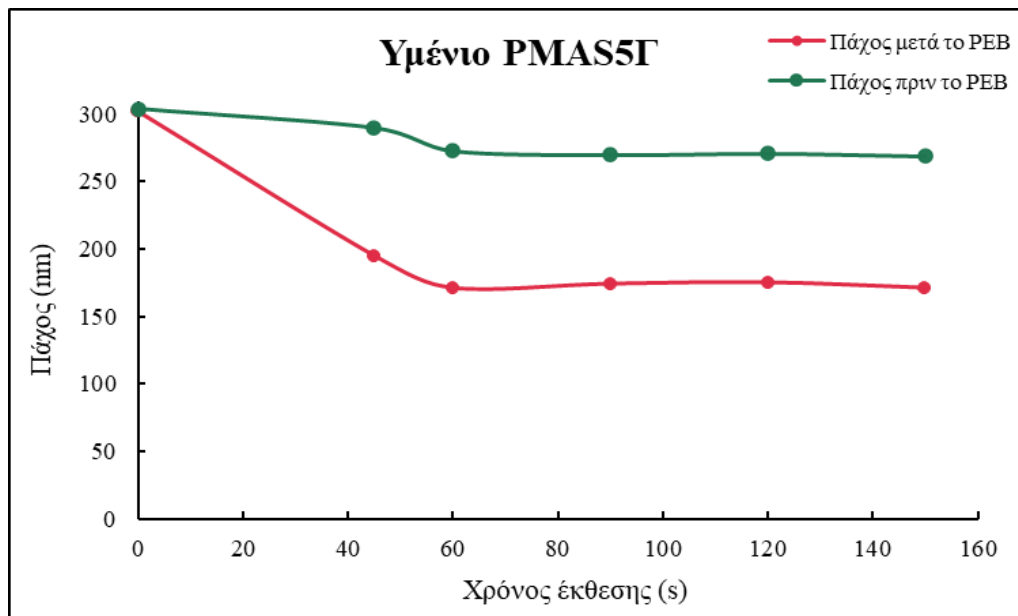


Εικόνα 6: Υμένιο PMAS5Γ πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 7: Μέτρηση πάχους υμενίου PMAS5Γ πριν και μετά το PEB.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	304	-	302	-
1	45	290	4,7	195	35,3
2	60	273	10,3	171	43,4

3	90	270	11,1	174	42,5
4	120	271	10,8	175	42,1
5	150	269	11,5	171	43,4



Σχήμα 20: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMAS5Γ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές δεν μειώνεται αρκετά (10-11%) μετά από έκθεση για 60 s. Αυτό οφείλεται στην αποκοπή της αλυσίδας με τα φθόρια από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Η μείωση αυτή αυξάνεται κατά την επακόλουθη θέρμανση (PEB) και φτάνει το 35% του αρχικού πάχους για χρόνο έκθεσης ίσο με 45 s, ενώ για χρόνους μεγαλύτερους από 60 s το πάχος έχει μειωθεί περίπου στο 43% του αρχικού πάχους. Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας σταυροδεσμών η ύπαρξη των οποίων οδηγεί σε αυξημένη πυκνότητα του υλικού, με τις πολυμερείς αλυσίδες να "κλείνουν" κενά και να ελαχιστοποιούν τον όγκο του υμενίου, προκαλώντας μείωση του πάχους.

Από τα συνολικά αποτελέσματα προκύπτει ότι για το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA (50-50 moles) χρησιμοποιώντας σταθερή

ποσότητα φωτοπαραγωγού οξέος 5% w/w, καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν στα υμένια μετά και από το στάδιο PEB. Ειδικότερα, μετά την έκθεση σε ακτινοβολία UV για διάφορους χρόνους το πάχος του υμενίου μειώνεται ελάχιστα και η μέγιστη μείωση είναι περίπου στο 11% για χρόνο ίσο με 150 s. Αφού ολοκληρωθεί η έκθεση, ακολουθεί το στάδιο της θέρμανσης στους 95°C (PEB), όπου παρατηρείται μείωση του πάχους έως και 43% του αρχικού μετά από έκθεση για 60 s. Οι παρατηρήσεις αυτές ήταν αναμενόμενες, διότι μετά την έκθεση αποκόπτεται η αλυσίδα με τα 13 φθόρια από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς και η απομάκρυνση αυτή οδηγεί σε μερική μείωση του πάχους. Στη συνέχεια, η σημαντική μείωση του πάχους μετά τη θέρμανση (PEB) μπορεί να αποδοθεί σε μια σειρά φαινομένων που σχετίζονται με τη θερμική επεξεργασία και τις χημικές μεταβολές του υλικού. Τέτοια φαινόμενα είναι η απομάκρυνση του διαλύτη ή άλλων πτητικών ουσιών, καθώς και η δημιουργία σταυροδεσμών.

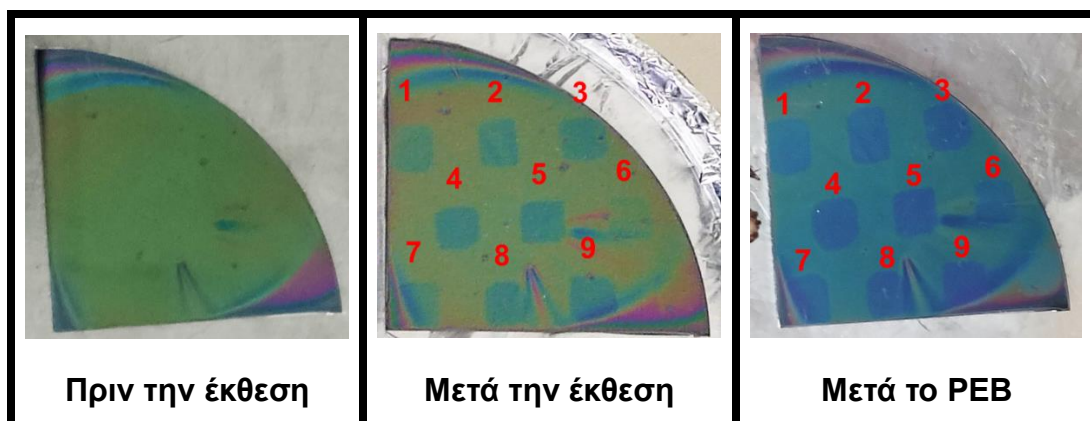
6.8 Μελέτη υμενίων του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w (Συμπολυμερές Β)

Το συγκεκριμένο συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA έχει περιεκτικότητα 50% w/w, δηλαδή σε 100 gr διαλύματος θα είναι διαλυμένα 50 gr PMMA και 50 gr PTDFHAEMA. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το συμπολυμερές υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα PMMA από ότι PTDFHAEMA, διότι το MMA έχει μικρότερο μοριακό βάρος σε σχέση με το PTDFHAEMA. Η συνολική ποσότητα του υλικού αυτού που δόθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 25,350gr. Μελετήθηκε υμένιο με αναλογία διαλύματος συμπολυμερούς με φωτοπαραγωγό οξέος 5% w/w για ένα μεγάλο εύρος στους χρόνους έκθεσης, έτσι ώστε να βρεθεί η περιοχή χρόνων έκθεσης που οδηγεί στη μεγαλύτερη μείωση του πάχους του υμενίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη σε πιο μικρό εύρος χρόνων έκθεσης προκειμένου να βρεθεί ο ακριβής χρόνος στον οποίο το πάχος του υμενίου μειώνεται στο μισό σε σχέση με το αρχικό.

6.8.1 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5A)

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες

περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Ometrisis. Στις Εικόνες 11 και 12 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα. Επίσης, στους Πίνακες 11 και 12 αντίστοιχα, παρουσιάζονται οι τιμές πάχους που προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους και μετά από θέρμανση.

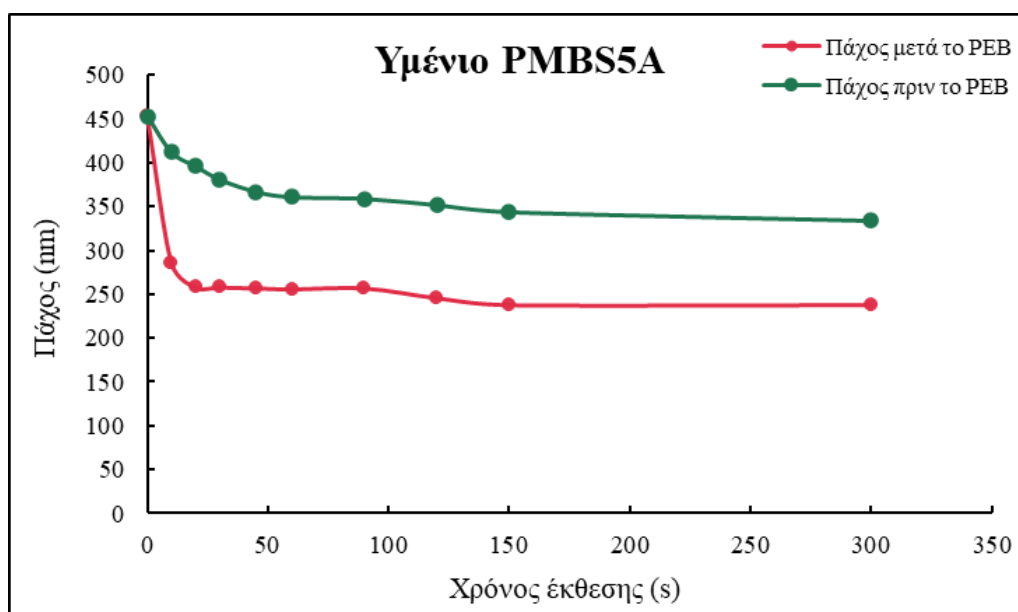


Εικόνα 7:Υμένιο PMBS5A πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 8: Μέτρηση πάχους υμενίου PMBS5A πριν και μετά το PEB.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	453	-	453	-
1	10	412	9,2	286	36,9
2	20	396	12,7	258	43,0
3	30	381	15,9	258	43,0
4	45	367	19,1	257	43,3
5	60	361	20,3	256	43,5
6	90	359	20,9	257	43,3

7	120	352	22,3	246	45,7
8	150	344	24,1	238	47,4
9	300	334	26,4	238	47,4



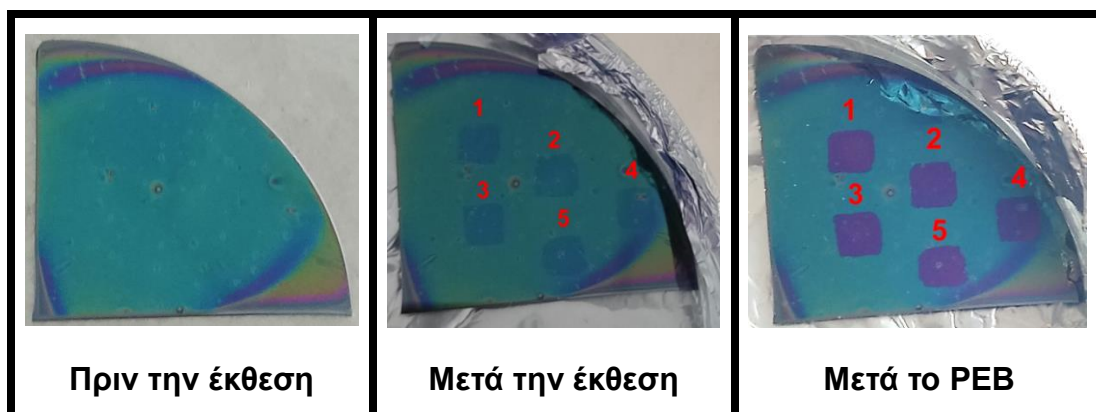
Σχήμα 21: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου PMBS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές μειώνεται σημαντικά (26%) έπειτα από έκθεσή του για χρόνο ίσο με 5 min. Η μείωση αυτή αυξάνεται κατά την επακόλουθη θέρμανση στους 95°C (PEB) και φτάνει το 43-47% του αρχικού πάχους για χρόνο έκθεσης μεγαλύτερο ή ίσο με 20 s. Επομένως, πρόκειται για ένα καλό και ομοιόμορφο υμένιο σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος, καθώς μετά και το στάδιο του PEB υπάρχουν καλά καθορισμένες περιοχές.

6.8.2 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5B)

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στις παραγράφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας *Ometrisis*. Στις Εικόνες 13 και 14 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους

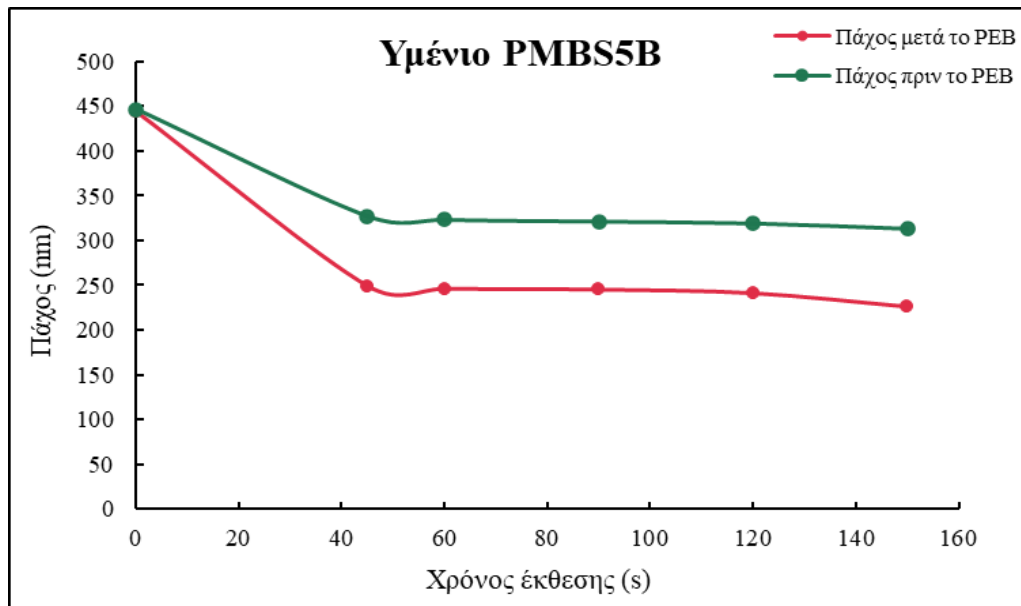
και μετά από θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα. Επιπλέον, στους Πίνακες 13 και 14, παρουσιάζονται οι τιμές πάχους, οι οποίες προσδιορίστηκαν στις διάφορες περιοχές μετά από έκθεση για διάφορους χρόνους όπως και μετά από τη θέρμανση (PEB).



Εικόνα 8: Υμένιο PMBS5B πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 9: Μέτρηση πάχους υμενίου PMBS5B πριν και μετά το PEB.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	446	-	443	-
1	45	327	26,7	249	43,7
2	60	323	27,4	246	44,6
3	90	321	27,9	245	44,8
4	120	319	28,5	241	45,5
5	150	313	29,7	226	48,9

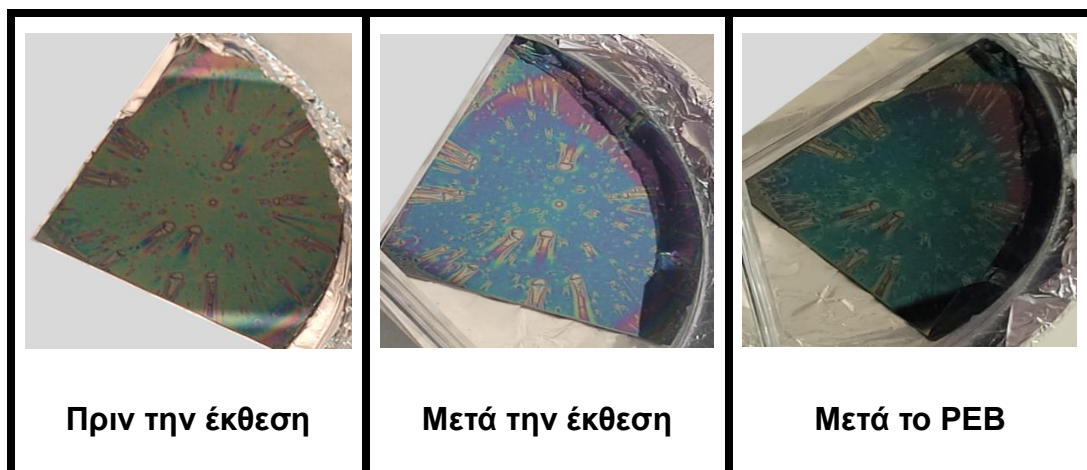


Σχήμα 22: Διάγραμμα μεταβολής του πάχους του υμενίου **PMBS5B** σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές μειώνεται σημαντικά (26-29%) μετά από έκθεση για χρόνο μεγαλύτερο ή ίσο με 45 s, λόγω της αποκοπής της ανθρακικής που φέρει τα 13 φθόρια από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Η μείωση αυτή αυξάνεται κατά την επακόλουθη θέρμανση στους 95°C (PEB) και φτάνει το 43-49% του αρχικού πάχους για χρόνο έκθεσης μεγαλύτερο ή ίσο με 45 s, εξαιτίας της δημιουργίας σταυροδεσμών.

6.8.3 Υμένια **PTDFHAEMA-co-PMMA** με **PAG 5%w/w (PMBS5Γ)**

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Thometrisis. Στις Εικόνες 15 και 16 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από έκθεση για 1 min και μετά από θέρμανση στους 95°C αντίστοιχα, ενώ στους Πίνακες 15 και 16 φαίνεται η τιμή του πάχους που προσδιορίστηκε μετά από έκθεση και θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB) για 60 s, αντίστοιχα.



Εικόνα 9: Υμένιο PMBS5Γ πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 10: Μέτρηση πάχους υμενίου PMBS5Γ πριν και μετά το PEB.

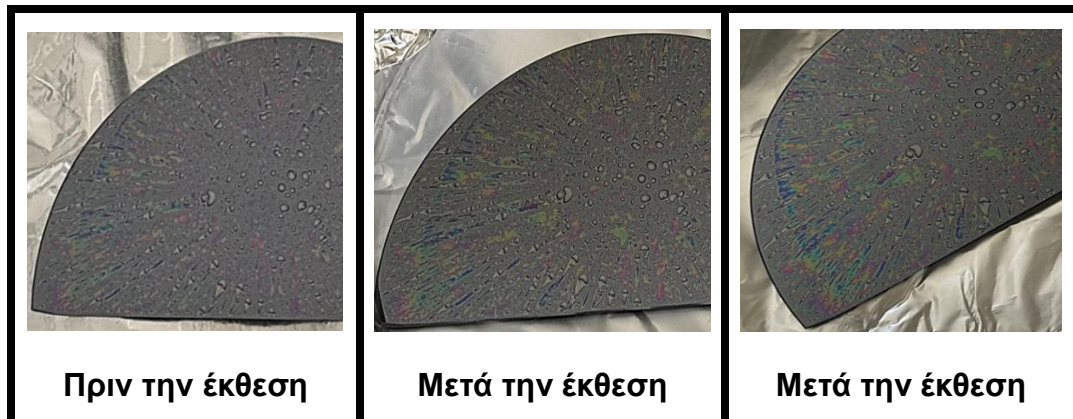
	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	453	-	452	-
1	60	341	24,6	250	44,8

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου μετά από την έκθεση για 60 s μειώνεται περίπου στο 25%. Η μείωση αυτή αυξάνεται κατά την επακόλουθη θέρμανση στους 95°C (PEB) και φτάνει σχεδόν το 45% του αρχικού πάχους για χρόνο έκθεσης ίσο με 60 s. Παρόλα αυτά είναι εμφανές από τις παραπάνω εικόνες ότι το υλικό με την πάροδο του χρόνου υδρολύεται με αποτέλεσμα το υμένιο να είναι ανομοιόμορφο.

6.8.4 Υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5Δ)

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παράγραφους 6.1, 6.3 και 6.4. Οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου στις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές του πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του οργάνου FR-Mic της εταιρείας Ometrasis. Στις Εικόνες 17 και 18 παρουσιάζονται φωτογραφίες του υμενίου πριν και μετά από έκθεση για 150 s και μετά από θέρμανση στους 95°C, αντίστοιχα, ενώ στους Πίνακες 17 και 18, φαίνονται οι αντίστοιχες τιμές

πάχους που προσδιορίστηκαν μετά από έκθεση και θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB) για 150 s.



Εικόνα 10: Υμένιο PMBS5Δ πριν την έκθεση, μετά την έκθεση και μετά τη θέρμανση στους 95°C (στάδιο PEB).

Πίνακας 11: Μέτρηση πάχους υμενίου PMBS5Δ πριν και μετά το PEB.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Πάχος πριν το PEB (nm)	Ποσοστό (%)	Πάχος μετά το PEB (nm)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	442	-	440	-
1	150	311	29,5	231	47,4

Από τις μετρήσεις του πάχους, παρατηρείται ότι το πάχος του υμενίου μετά από την έκθεση για 150 s μειώνεται περίπου στο 30%. Η μείωση αυτή αυξάνεται κατά την επακόλουθη θέρμανση στους 95°C (PEB) και φτάνει σχεδόν το 47% του αρχικού πάχους για χρόνο έκθεσης ίσο με 150 s. Στην προκειμένη περίπτωση, πρόκειται για ένα ανομοιόμορφο υμένιο κάτι που οφείλεται πάλι στην υδρόλυση του πολυμερικού υλικού με την πάροδο του χρόνου.

Από τα συνολικά αποτελέσματα προκύπτει ότι για το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA (50%w/w), χρησιμοποιώντας σταθερή ποσότητα φωτοπαραγωγού οξέος 5% w/w το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του υμενίου συμβαίνει με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 150 sec και κυρίως μετά τη θέρμανση στους 95°C. Ειδικότερα, μετά την έκθεση σε ακτινοβολία

UV για διάφορους χρόνους το πάχος του υμενίου μειώνεται σημαντικά και η μέγιστη μείωση είναι περίπου στο 30% για χρόνο ίσο με 150 s. Αφού ολοκληρωθεί η έκθεση, ακολουθεί το στάδιο της θέρμανσης στους 95°C (PEB), όπου παρατηρείται μείωση του πάχους έως και 49% του αρχικού μετά από έκθεση για 150 s.

6.9 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων

Σύμφωνα με την προτεινόμενη χημική διεργασία (βλ. Σχ. 12, Παράγραφος 6.2.), όταν το φωτοπολυμερικό υμένιο εκτεθεί σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm, η ανθρακική αλυσίδα που περιέχει τα 13 άτομα φθορίου αποκόπτεται. Κατά τη θέρμανση του δισκίου, σχηματίζονται σταυροδεσμοί μεταξύ των υδροξυλομάδων του παραγόμενου πολυμερούς, PHEMA, συνοδευόμενοι από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού (H₂O). Ως αποτέλεσμα, αναμένεται η έκθεση του υμενίου στην ακτινοβολία να μειώσει την υδροφιλικότητά του αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό.

6.9.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένια ομοπολυμερούς

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας επίστρωσης με το φωτοπολυμερικό υμένιο και την έκθεση συγκεκριμένων περιοχών του δισκίου σε UV ακτινοβολία για προκαθορισμένους χρόνους, και τη θέρμανση μετά την έκθεση, τα δισκία που έχουν επιστρωθεί με φωτοπολυμερικά υλικά υποβάλλονται σε επώαση με διαλύματα πρωτεϊνών. Η μέθοδος αυτή αποσκοπεί στη μελέτη της προσρόφησης βιομορίων στις εκτεθειμένες και ανέκθετες περιοχές των δισκίων.

Πριν την εναπόθεση των βιομορίων στις επιφάνειες, πραγματοποιείται μέτρηση των γωνιών επαφής τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές, με στόχο τη διερεύνηση των αλλαγών στην υδροφιλικότητα των επιφανειών μετά τις προηγηθείσες διεργασίες.

Όσον αφορά τη μελέτη της προσρόφησης βιομορίων ακολουθήθηκε μια συγκεκριμένη διαδικασία. Αρχικά, σε κάθε δισκίο που εξετάστηκε, προστέθηκε διάλυμα βιοτινυλιωμένης βοείου αλβουμίνης (b-BSA) τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές. Το διάλυμα της πρωτεΐνης αυτής παρασκευάστηκε σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων 0,05 M, με pH 7,4, και σε τελική συγκέντρωση 50 μg/mL. Τα δισκία επώαστηκαν με

αυτό το διάλυμα για 1 ώρα. Μετά το πέρας της μιας ώρας της επώασης, τα δισκία εκπλύθηκαν με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και απεσταγμένο νερό, και στη συνέχεια βυθίστηκαν σε διάλυμα αποκλεισμού που περιείχε 10 mg/mL βοείου αλβουμίνης (BSA) στο ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα, επίσης για 1 ώρα.

Ακολούθως, τα δισκία εκπλύθηκαν ξανά όπως και πριν, και στη συνέχεια στεγνώθηκαν υπό ροή αζώτου. Στη συνέχεια, τα δείγματα επωάστηκαν για 30 λεπτά με διάλυμα στρεπταβιδίνης-AlexaFluor546, σε συγκέντρωση 2 μg/mL, διαλυμένο στο διάλυμα αποκλεισμού. Εφόσον είχε ολοκληρωθεί η επώαση, τα δισκία εκπλύθηκαν με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων 0,05 M, με pH 7,4, που περιείχε 0,05% (v/v) Tween 20, και με απεσταγμένο νερό, πριν στεγνώσουν ξανά υπό ροή αζώτου.

Τέλος, για την επιβεβαίωση της προσρόφησης των βιομορίων στις υπό μελέτη επιφάνειες, οι αντίστοιχες περιοχές αναλύονται χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο φθορισμού. Η φθορίζουσα ουσία AlexaFluor546 έχει την ικανότητα να απορροφά πράσινο φως με μήκος κύματος 546 nm από το μικροσκόπιο και να εκπέμπει φως με κόκκινο χρώμα στα 594 nm στις περιοχές όπου έχουν προσκολληθεί βιομόρια. Με τη χρήση της κάμερας που είναι ενσωματωμένη στο μικροσκόπιο, καταγράφονται εικόνες από τις εκτεθειμένες και τις ανέκθετες περιοχές κάθε δισκίου. Η ένταση του φθορισμού στις εικόνες αυτές υπολογίζεται με τη χρήση εξειδικευμένου λογισμικού επεξεργασίας εικόνας, επιτρέποντας την ακριβή ποσοτικοποίηση του φαινομένου.

6.9.1.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένια PTDFHAEMA με PAG 5%w/w (PS5B)

Οι γωνίες επαφής για το υμένιο του ομοπολυμερούς με συγκέντρωση 20% w/w και PAG 5% w/w μετά το στάδιο της έκθεσης είναι:

Πίνακας 12: Μετρήσεις γωνιών επαφής για το PS5B.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	110	-
1	5	108,5	1,4
2	15	109	1,0
3	30	102	7,3
4	60	103	6,4
5	90	101,5	7,7
6	120	97	11,8
7	150	97	11,8
8	300	96	12,7

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές μειώνεται η υδροφοβικότητα έως και 12%. Βέβαια, η διαφορρά αυτή στην υδροφιλικότητα του υμενίου είναι αρκετά μικρή και αυξάνεται κάπως για μεγαλύτερες δόσεις έκθεσης. Ακόμη, όπως φάνηκε στις μετρήσεις του πάχους του υμενίου όσο μεγαλύτερη ήταν η δόση της έκθεσης τόσο πιο πολύ μειωνόταν το πάχος ωστόσο ούτε σε αυτό φάνηκε να παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφορά με το αρχικό πάχος του υμενίου.

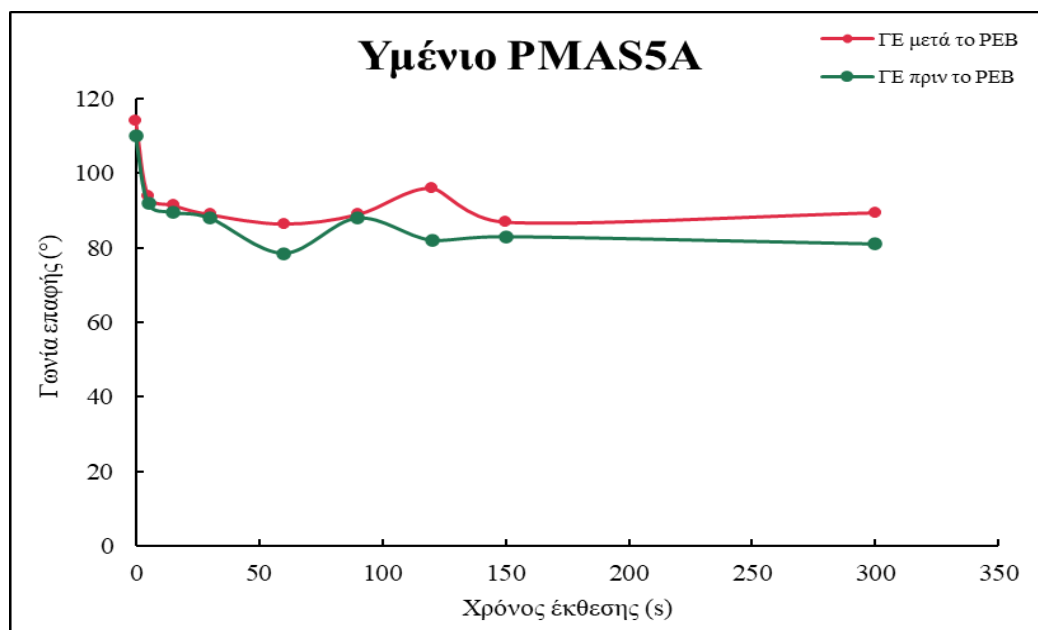
6.9.2 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά mole (Συμπολυμερές Α)

6.9.2.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5A)

Οι γωνίες επαφής για υμένιο του συμπολυμερούς Α με PAG 5% w/w πριν και μετά το στάδιο του PEB είναι:

Πίνακας 13: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΑ5Α.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής πριν το ΡΕΒ (°)	Ποσοστό (%)	Γωνία επαφής μετά το ΡΕΒ (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	0	110	-	114	-
1	5	92	16,4	94	17,5
2	15	89,5	18,6	91,5	19,7
3	30	88	20	89	21,9
4	60	78,5	28,6	86,5	24,1
5	90	88	20	89	21,9
6	120	82	25,4	96	15,8
7	150	83	24,5	87	23,7
8	300	81	26,4	89,5	21,5



Σχήμα 23: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου ΡΜΑ5Α σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές αυξάνεται η υδροφιλικότητα έως και 28% καθώς αυξάνεται η δόση της έκθεσης. Ειδικότερα, η επιφάνεια του υμενίου μειώνεται κάτω από τις 90° για χρόνο έκθεσης μεγαλύτερο ή ίσο από 15 s. Η εκτεθειμένη περιοχή με την υψηλότερη υδροφιλικότητα είναι στα 60 s με γωνία επαφής στις 78,5°.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές αυξάνεται η υδροφιλικότητα έως και 24% καθώς αυξάνεται η δόση της έκθεσης. Ειδικότερα ή ίσο από 30 s, εκτός από τον χρόνο έκθεσης των 120 s όπου η επιφάνεια αποκτά πάλι υδρόφοβο χαρακτήρα. Η εκτεθειμένη περιοχή με την υψηλότερη υδροφιλικότητα είναι στα 60 s με γωνία επαφής στις 86,5°.

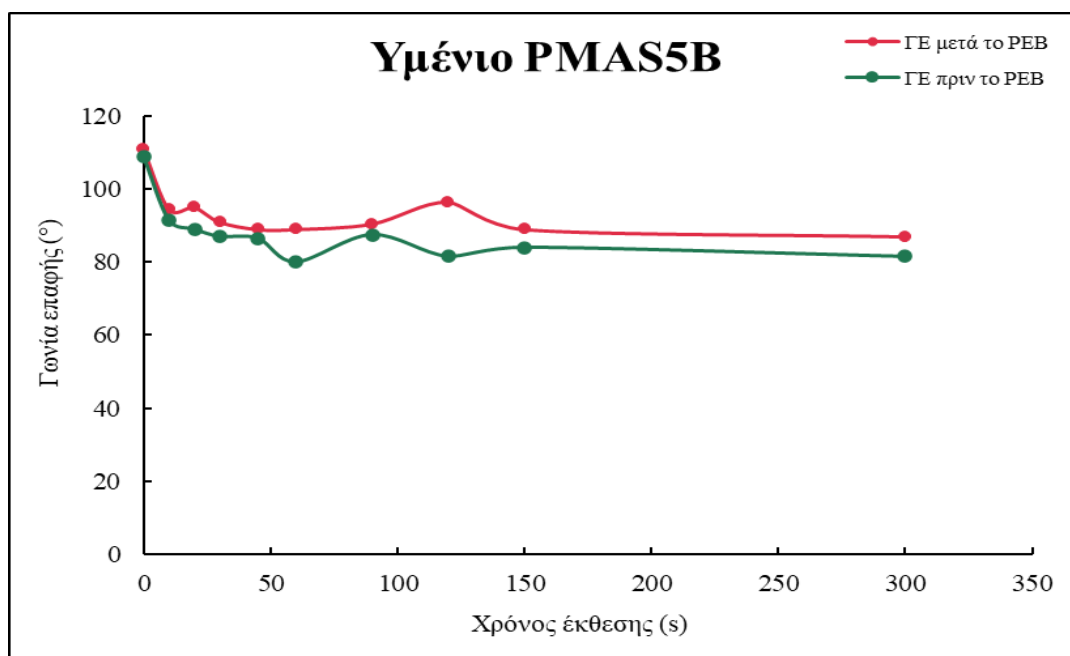
6.9.2.2 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5B)

Οι γωνίες επαφής για υμένιο του συμπολυμερούς A με PAG 5% w/w πριν και μετά το στάδιο του PEB είναι:

Πίνακας 14: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το PEB για το PMAS5B.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής πριν το PEB (°)	Ποσοστό (%)	Γωνία επαφής μετά το PEB (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	109	-	111	-
1	10	91,5	16,1	94,5	14,9
2	20	89	18,3	95	14,4
3	30	87	20,2	91	18,0
4	45	86,5	20,6	89	19,8
5	60	80	26,6	89	19,8
6	90	87,5	19,7	90,5	18,5
7	120	81,5	25,2	96,5	13,1

8	150	84	22,9	89	19,8
9	300	81,5	25,2	87	21,6



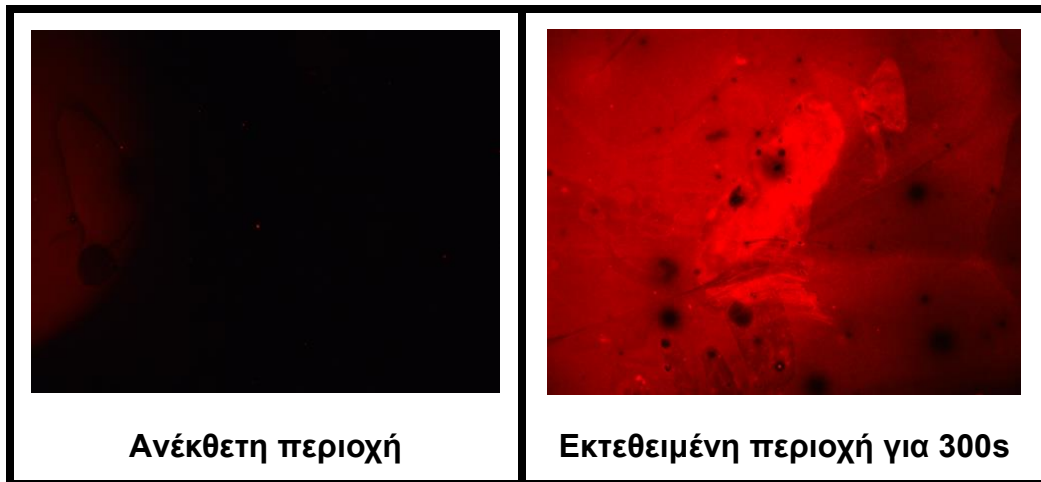
Σχήμα 24: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMAS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές αυξάνεται η υδροφιλικότητα έως και 26% καθώς αυξάνεται η δόση της έκθεσης. Ειδικότερα για χρόνο έκθεσης μεγαλύτερο ή ίσο από 20 s. Η εκτεθειμένη περιοχή με την υψηλότερη υδροφιλικότητα είναι και σε αυτή την περίπτωση στα 60 s με γωνία επαφής στις 80°.

Από τον παραπάνω πίνακα με τις γωνίες επαφής μετά το στάδιο του PEB παρατηρείται μία σχετική αύξηση της υδροφιλικότητας σε σχέση με τις γωνίες επαφής πριν από αυτό. Αυτό συμβαίνει, διότι με τη θερμική διεργασία μετά την έκθεση δημιουργούνται σταυροδεσμοί στο υμένιο, οι οποίοι το κάνουν πιο υδρόφοβο, ενισχύοντας την απώθηση του νερού λόγω της αύξησης της πυκνότητας και της σταθεροποίησης των φθοριωμένων αλυσίδων.

Έπειτα από τη μέτρηση των γωνιών επαφής τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές, ακολούθησε η διαδικασία της εναπόθεσης των βιομορίων και χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο φθορισμού επιβεβαιώθηκε η

προσρόφηση τους. Παρακάτω στην Εικόνα 19 παρουσιάζονται φωτογραφίες σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή αντίστοιχα.



Εικόνα 11: Φωτογραφίες από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMAS5B σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.

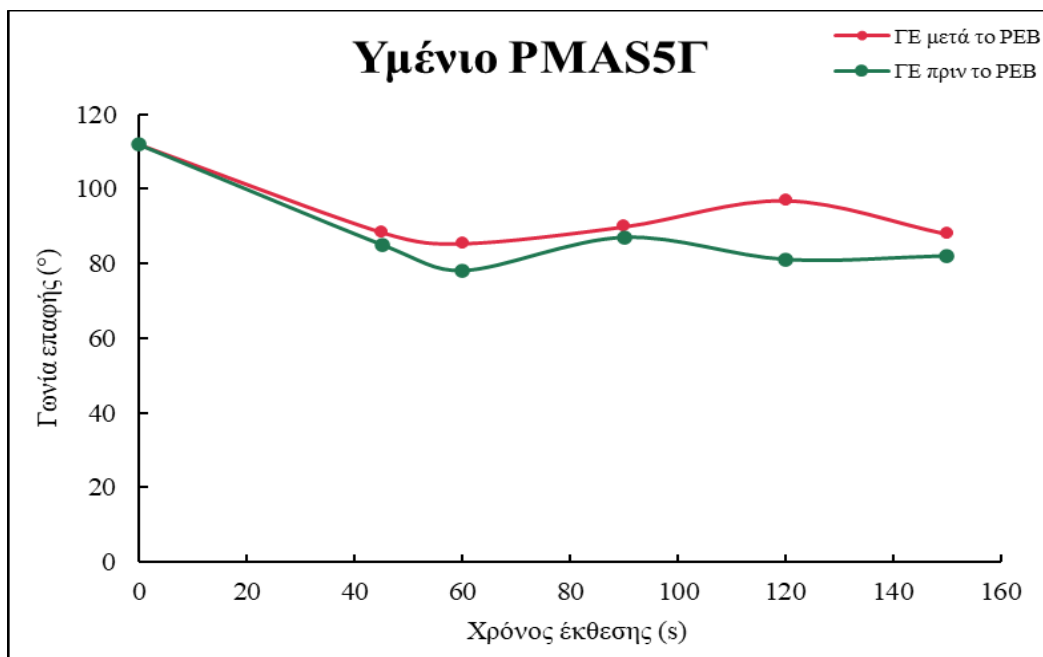
Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα βιομόρια προσροφώνται περισσότερο στις εκτεθειμένες σε σχέση με τις ανέκθετες περιοχές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την έκθεση μειώνεται η υδροφοβικότητα στις εκτεθειμένες περιοχές. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο βάση του μηχανισμού κατά τον οποίο κατά την έκθεση σπάει ο δεσμός μεταξύ του οξυγόνου της ακετάλης και της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα φθόρια. Συνεπώς, μειώνεται το ποσοστό της ομάδας των φθορίων στις εκτεθειμένες περιοχές και έτσι προκύπτει η μείωση της υδροφοβικότητας. Παρατηρείται, επίσης, μια μεγαλύτερη μείωση της γωνίας επαφής στα 60 s πριν το PEB σε σχέση τον αντίστοιχο χρόνο έκθεσης μετά το PEB, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι μετά τη θέρμανση δημιουργούνται σταυροδεσμοί. Αυτό καθιστά την επιφάνεια πιο υδρόφοβη έπειτα από αυτή τη θερμική διεργασία.

6.9.2.3 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMAS5Γ)

Οι γωνίες επαφής για υμένιο του πρώτου συμπολυμερούς με PAG 5% w/w πριν και μετά το στάδιο του PEB είναι:

Πίνακας 15: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΑ5Γ.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής πριν το ΡΕΒ (°)	Ποσοστό (%)	Γωνία επαφής μετά το ΡΕΒ (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	112	-	112	-
1	45	85	24,1	88,5	21,0
2	60	78	30,4	85,5	23,7
3	90	87	22,3	90	19,6
4	120	81	27,7	97	13,4
5	150	82	26,8	88	21,4

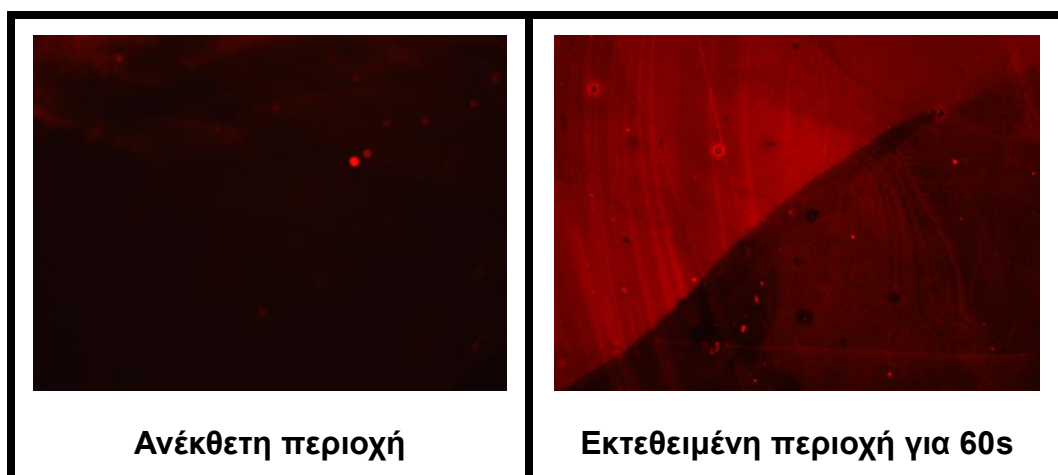


Σχήμα 25: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου ΡΜΑ5Γ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές αυξάνεται η υδροφιλικότητα έως και 30% καθώς αυξάνεται η δόση της έκθεσης. Η εκτεθειμένη περιοχή με την

υψηλότερη υδροφιλικότητα είναι και σε αυτή την περίπτωση στα 60 s με γωνία επαφής στις 78°.

Έπειτα από τη μέτρηση των γωνιών επαφής τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές, ακολούθησε η διαδικασία της εναπόθεσης των βιομορίων και χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο φθορισμού επιβεβαιώθηκε η προσρόφηση τους. Παρακάτω στην Εικόνα 20 παρουσιάζονται φωτογραφίες σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή αντίστοιχα.



Εικόνα 12: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMA57G σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα βιομόρια προσροφώνται περισσότερο στις εκτεθειμένες σε σχέση με τις ανέκθετες περιοχές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την έκθεση αυξάνεται η υδροφιλικότητα στις εκτεθειμένες περιοχές. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο βάση του μηχανισμού κατά τον οποίο κατά την έκθεση σπάει ο δεσμός μεταξύ του οξυγόνου της ακετάλης και της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα φθόρια. Παρατηρείται, επίσης, ότι πριν το PEB η υψηλότερη μείωση της γωνίας επαφής συμβαίνει στα 60 s και είναι ίση με 78°, ενώ μετά το PEB στον ίδιο χρόνο έκθεσης η γωνία επαφής είναι ίση με 90°. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των σταυροδεσμών που δημιουργούνται μετά τη θέρμανση, οι οποίοι αποτελούν μια χημική δομή που απωθεί το νερό και άρα προκαλούν αύξηση της υδροφιλικότητας.

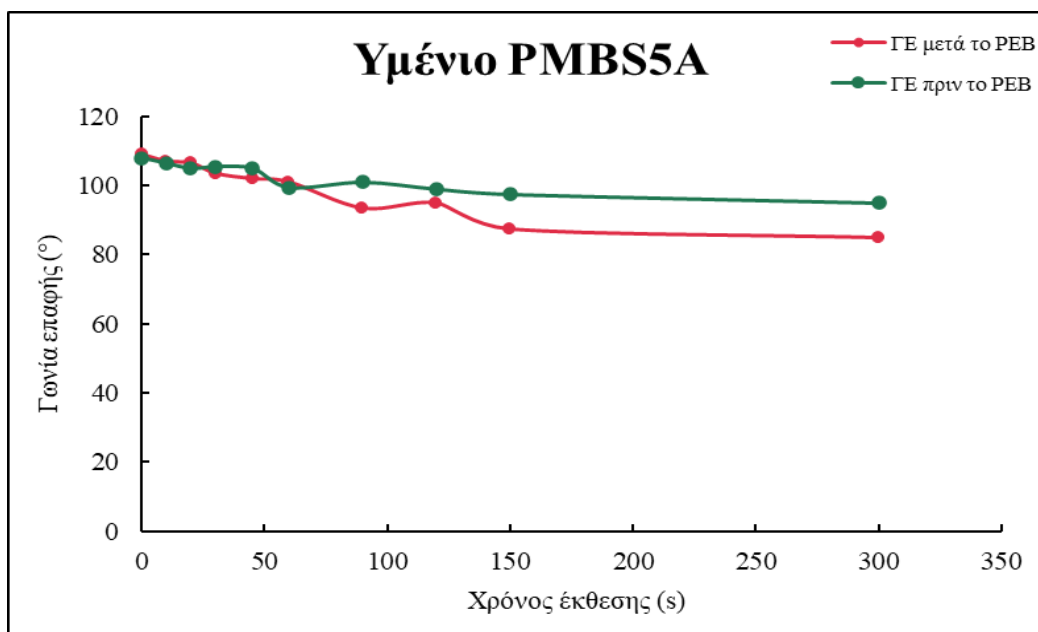
6.9.3 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένια PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w (Συμπολυμερές Β)

6.9.3.1 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5A)

Οι γωνίες επαφής για υμένιο του συμπολυμερούς Β με PAG 5% w/w πριν και μετά το στάδιο του PEB είναι:

Πίνακας 16: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το PEB για το PMBS5A.

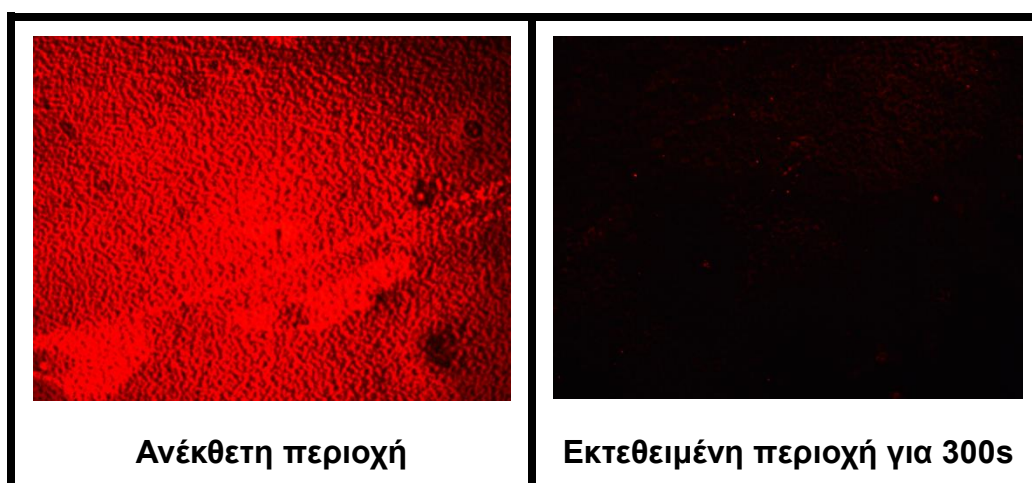
	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής πριν το PEB (°)	Ποσοστό (%)	Γωνία επαφής μετά το PEB (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	108	-	109	-
1	10	106,5	1,4	107	1,8
2	20	105	2,8	106,5	2,3
3	30	105,5	2,3	103,5	5,1
4	45	105	2,8	102	6,4
5	60	99,5	7,9	101	7,3
6	90	101	6,5	93,5	14,2
7	120	99	8,3	95	12,8
8	150	97,5	9,7	87,5	19,7
9	300	95	12,0	85	22,0



Σχήμα 26: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMBS5A σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές υπάρχει μία μικρή μείωση της υδροφοβικότητας έως και 12%. Παρόλα αυτά σε κάθε χρόνο έκθεσης η επιφάνεια του υμενίου παρέμεινε υδρόφοβη με τις γωνίες επαφής να κυμαίνονται από 95-106°.

Έπειτα από τη μέτρηση των γωνιών επαφής τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές, ακολούθησε η διαδικασία της εναπόθεσης των βιομορίων και χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο φθορισμού επιβεβαιώθηκε η προσρόφηση τους. Παρακάτω στην Εικόνα 21 παρουσιάζονται φωτογραφίες σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή αντίστοιχα.



Εικόνα 13: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMBS5A σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.

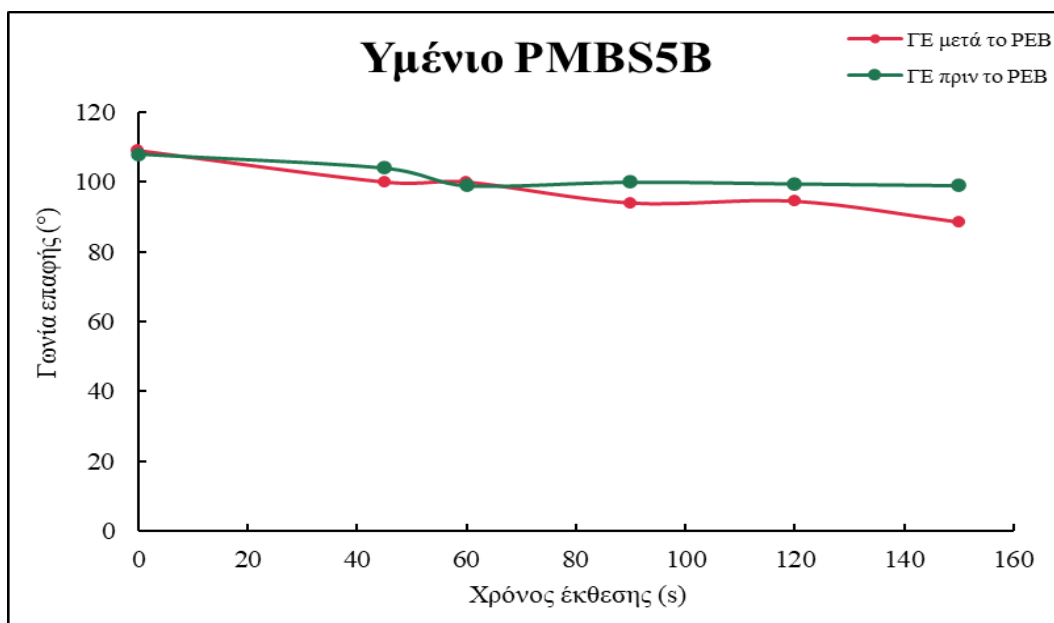
Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα βιομόρια προσροφώνται περισσότερο στις ανέκθετες περιοχές σε σχέση με τις εκτεθειμένες περιοχές και τα οποία δεν συνάδουν γενικώς με τα αντίστοιχα του προηγούμενου συμπολυμερούς. Βάση του μηχανισμού, περιμέναμε κατά την έκθεση να σπάσει ο δεσμός μεταξύ του οξυγόνου της ακετάλης και της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα φθόρια και συνεπώς να μειωθεί το ποσοστό των φθορίων στις εκτεθειμένες περιοχές. Όμως φαίνεται ότι δεν έχει σημασία η γωνία επαφής σε σχέση με την προσρόφηση των βιομορίων, αλλά μετράει και η φύση του υλικού.

6.9.3.2 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5B)

Οι γωνίες επαφής για υμένιο του συμπολυμερούς B με PAG 5%w/w πριν και μετά το στάδιο του PEB είναι:

Πίνακας 17: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το PEB για το PMBS5B.

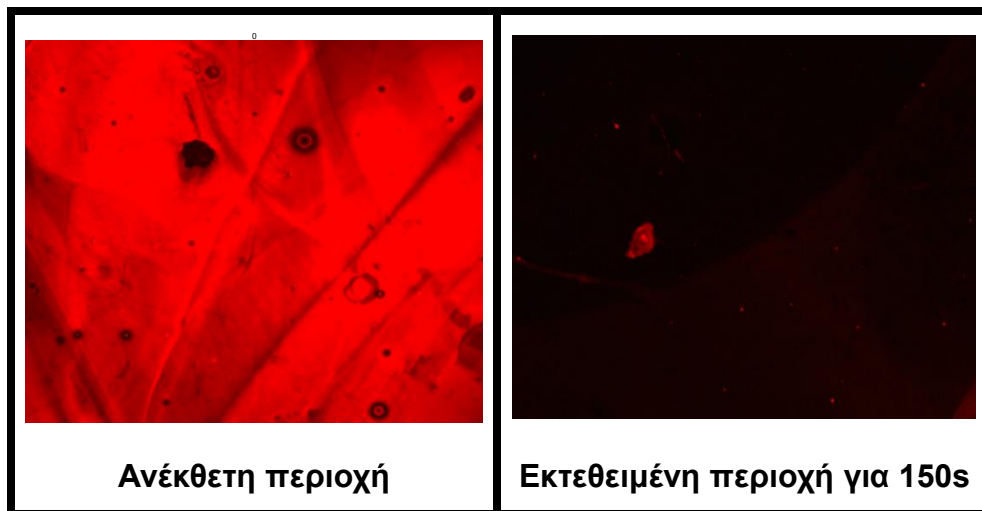
	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής πριν το PEB (°)	Ποσοστό (%)	Γωνία επαφής μετά το PEB (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	108	-	109	-
1	45	104	3,7	100	8,3
2	60	99	8,3	100	8,3
3	90	100	7,4	94	13,8
4	120	99,5	7,9	94,5	13,3
5	150	99	8,3	88,5	18,8



Σχήμα 27: Διάγραμμα μεταβολής της γωνίας επαφής του υμενίου PMBS5B σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ στις εκτεθειμένες περιοχές υπάρχει μία μικρή μείωση της υδροφοβικότητας έως και 8%. Παρ' όλα αυτά σε κάθε χρόνο έκθεσης η επιφάνεια του υμενίου παρέμεινε υδρόφοβη με τις γωνίες επαφής να κυμαίνονται από 99-104°.

Έπειτα από τη μέτρηση των γωνιών επαφής τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές, ακολούθησε η διαδικασία της εναπόθεσης των βιομορίων και χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο φθορισμού επιβεβαιώθηκε η προσρόφηση τους. Παρακάτω στην Εικόνα 22 παρουσιάζονται φωτογραφίες σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή αντίστοιχα.



Εικόνα 14: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο PMBS5B σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα βιομόρια προσροφώνται περισσότερο στις ανέκθετες περιοχές σε σχέση με τις εκτεθειμένες περιοχές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την έκθεση η επιφάνεια παραμένει υδρόφοβη στους περισσότερους χρόνους έκθεσης. Εξαιρέση βέβαια αποτελούν οι περιοχές μετά το στάδιο του PEB, οι οποίες έχουν εκτεθεί για χρόνο ίσο με 150 s όπου η επιφάνεια μετατράπηκε σε υδρόφιλη. Ακόμη, αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι ακριβώς αναμενόμενο βάσει του μηχανισμού κατά τον οποίο κατά την έκθεση σπάει ο δεσμός μεταξύ του οξυγόνου της ακετάλης και της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα φθόρια. Συνεπώς, μειώνεται το ποσοστό της ομάδας των φθορίων στις εκτεθειμένες περιοχές και θα αναμενόταν μείωση της υδροφοβικότητας.

6.9.3.3 Μελέτη προσρόφησης βιομορίων σε υμένιο του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με PAG 5%w/w (PMBS5Γ)

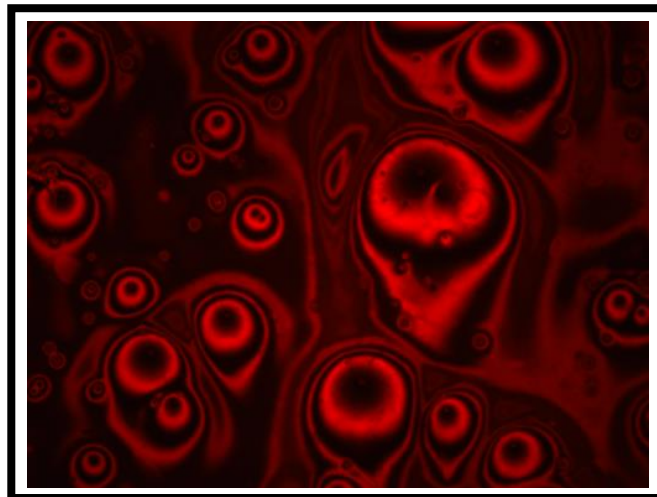
Οι γωνίες επαφής για υμένιο του συμπολυμερούς B με PAG 5% w/w πριν και μετά το στάδιο του PEB είναι:

Πίνακας 18: Μετρήσεις γωνιών επαφής πριν και μετά το ΡΕΒ για το ΡΜΒ55Γ.

	Χρόνος έκθεσης (s)	Γωνία επαφής πριν το ΡΕΒ (°)	Ποσοστό (%)	Γωνία επαφής μετά το ΡΕΒ (°)	Ποσοστό (%)
Ανέκθετο	-	115	-	116	-
1	150	92	20,0	99	14,6

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ανέκθετη περιοχή είναι υδρόφοβη, ενώ μετά την έκθεση σε ακτινοβολία UV για 150 s υπάρχει μία μείωση της υδροφοβικότητας έως και 20%. Παρ' όλα αυτά η επιφάνεια του υμενίου παρέμεινε υδρόφοβη.

Έπειτα από τη μέτρηση των γωνιών επαφής τόσο στις εκτεθειμένες όσο και στις ανέκθετες περιοχές, ακολούθησε η διαδικασία της εναπόθεσης των βιομορίων και χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο φθορισμού επιβεβαιώθηκε η προσρόφηση τους. Παρακάτω στην Εικόνα 23 παρουσιάζονται φωτογραφίες σε ανέκθετη και εκτεθειμένη περιοχή αντίστοιχα.



Εικόνα 15: Φωτογραφία από το μικροσκόπιο φθορισμού για το υμένιο ΡΜΒ55Γ μετά το ΡΕΒ μεταξύ ανέκθετης και εκτεθειμένης περιοχής.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα βιομόρια να μην προσροφώνται σε κάποιες περιοχές του υμενίου αλλά εξαιτίας της υδρόλυσης του υλικού δεν είναι εμφανές αν η προσρόφηση αυτή συμβαίνει σε εκτεθειμένη ή σε ανέκθετη περιοχή. Αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι ακριβώς αναμενόμενο βάση

του μηχανισμού κατά τον οποίο κατά την έκθεση σπάει ο δεσμός μεταξύ του οξυγόνου της ακετάλης και της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα φθόρια και μειώνεται το ποσοστό της ομάδας των φθορίων στις εκτεθειμένες περιοχές και άρα θα αναμενόταν μείωση της υδροφοβικότητας. Βέβαια, η υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα της επιφάνειας είναι ένας από τους πολλούς παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των πρωτεϊνών. Για αυτό τον λόγο, πρέπει να διερευνηθεί με κατάλληλες μεθόδους, η αλλαγή στην επιφάνεια του υμενίου, τόσο ως προς τη χημική του όσο και ως προς την τοπολογία της (π.χ. AFM), κάτι που δεν ήταν εφικτό να γίνει κατά τη διάρκεια αυτής της ερευνητικής εργασίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ακινητοποίηση βιομορίων αναγνώρισης σε συγκεκριμένες και προκαθορισμένες θέσεις σε ένα υπόστρωμα αποτελεί θεμελιώδη διαδικασία για ένα ευρύ φάσμα βιολογικών εφαρμογών. Αυτές περιλαμβάνουν την ανίχνευση συμπληρωματικών βιομορίων, την ανάπτυξη μικροσυστοιχιών (microarrays), και την κατασκευή βιοαισθητήρων, που απαιτούν υψηλή ακρίβεια και ειδικότητα στην τοποθέτηση των βιομορίων. Η δυνατότητα ακριβούς τοποθέτησης των βιομορίων σε επιφάνειες παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας εξαιρετικά ευαίσθητων και ειδικών ανιχνευτικών διατάξεων.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη υμενίων που μεταβάλλουν την ικανότητά τους να προσροφούν βιομόρια όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία UV. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει τη δημιουργία υμενίων με διακριτές περιοχές που είτε προσροφούν είτε αποκλείουν την προσρόφηση βιομορίων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, χρησιμοποιήθηκαν το ομοπολυμερές poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate) (PTDFHAEMA) και τα δύο συμπολυμερή του με τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA), τα poly(tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-co-poly(methyl methacrylate) (PTDFHAEMA-co-PMMA). Αυτά τα πολυμερή συντέθηκαν από τον Δρ. Θεόδωρο Μανουρά, μεταδιδακτορικό ερευνητή στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Τα πολυμερή αξιολογήθηκαν ως υλικά για τη στοχευμένη τροποποίηση της επιφάνειας μέσω οπτικής λιθογραφίας.

Η χημική δομή του μονομερούς περιλαμβάνει μια ανθρακική αλυσίδα με 13 άτομα φθορίου στην πλευρική αλυσίδα, η οποία μπορεί να αποκοπεί από το πολυμερές παρουσία οξέος και θερμότητας. Αρχικά, στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες φωτοπαραγωγού οξέος στο ομοπολυμερές για τον προσδιορισμό της κατάλληλης ποσότητας PAG που απαιτείται για τη διαδικασία και συγκεκριμένα 5% και 20% w/w. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και στις δύο περιπτώσεις το πάχος του υμενίου έπειτα από έκθεση σε διάφορους χρόνους μειώθηκε ελάχιστα από το αρχικό

σε ποσοστό μέχρι 3%. Η μοναδική διαφορά τους ήταν ότι η αναλογία 5% w/w φωτοπαραγωγού οξέος στο ομοπολυμερές δημιουργούσε υμένια, τα οποία όμως δεν ήταν ορατά με γυμνό μάτι, Αντίθετα, στην αναλογία 20% w/w σχηματίζονταν ανομοιομορφα υμένια που ήταν ορατά και με γυμνό μάτι. Αυτή η ανομοιομορφία τους οφείλεται κυρίως στην κακή διασπορά του PAG στο διάλυμα του πολυμερούς.

Ακολούθησαν μετρήσεις γωνιών επαφής για να αξιολογηθεί η υδροφιλικότητα των φωτοπολυμερικών υμενίων έπειτα από τη λιθογραφική διαδικασία που υπέστησαν. Η παρουσία φθορίου στις πολυμερικές αλυσίδες καθιστά τα πολυμερή υδρόφοβα, με αποτέλεσμα η επιφάνεια των υμενίων να εμφανίζει υδροφοβικές ιδιότητες. Όσον αφορά το ομοπολυμερές, αντίθετα από τις αρχικές προσδοκίες, δεν υπήρξε σημαντική αλλαγή στην υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά mole μετά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) παρουσίασε μια σχετική αύξηση της υδροφιλικότητας του και κυρίως για χρόνο μεγαλύτερο ή ίσο με 45 s, με την πιο μεγάλη αύξηση στην υδροφιλικότητα του να συμβαίνει για χρόνο ίσο με 60 s έχοντας γωνίες επαφής από 78° έως 80°. Μετά την θέρμανση στους 95°C (PEB) τα υμένια του παρέμειναν υδρόφιλα έχοντας όμως αύξηση στις γωνίες επαφής από 85° έως 87°, λόγω της δημιουργίας σταυροδεσμών. Στα υμένια του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w, παρατηρήθηκε ότι μετά την έκθεση τα υμένια του δεν παρουσίασαν μεγάλη αλλαγή στην υδροφιλικότητα τους και ήταν πιο υδρόφοβα από την αρχή. Έπειτα όμως από το στάδιο του PEB η μοναδική εκτεθειμένη περιοχή που έγινε υδρόφιλη ήταν εκείνη για χρόνο μεγαλύτερο ή ίσο με 150 s με τις γωνίες επαφής να κυμαίνονται από 85° έως 88°.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η προσρόφηση βιομορίων, και συγκεκριμένα πρωτεϊνικών μορίων, στα φωτοπολυμερικά υμένια. Η προσρόφηση των βιομορίων αξιολογήθηκε μέσω μικροσκοπίου φθορισμού ανάκλασης. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε αντίδραση μεταξύ των ακινητοποιημένων πρωτεϊνών στα υμένια και σημασμένων βιομορίων ανίχνευσης φθορισμού. Η πρωτεΐνη που επιλέχθηκε για την ακινητοποίηση στα υμένια ήταν η βιοτινυλιωμένη βόειος αλβουμίνη (b-BSA), η οποία είναι γνωστό ότι έχει

μεγαλύτερη συγγένεια με υδρόφοβα υποστρώματα σε σχέση με τα υδρόφιλα. Βάσει αυτών των δεδομένων, αναμενόταν ότι η b-BSA θα προσροφάται περισσότερο στις ανέκθετες περιοχές των υμενίων, οι οποίες είναι πιο υδρόφοβες, και λιγότερο στις περιοχές που έχουν εκτεθεί περισσότερο στην υπεριώδη ακτινοβολία. Για την ακρίβεια, στο συμπολυμερές που αποτελείται από 50 moles PTDFHAEMA και από 50 moles PMMA παρατηρήθηκε ότι τα βιομόρια προσροφώνται περισσότερο στις εκτεθειμένες σε σχέση με τις ανέκθετες περιοχές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την έκθεση αυξάνεται η υδροφιλικότητα στις εκτεθειμένες περιοχές. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο βάση του μηχανισμού κατά τον οποίο κατά την έκθεση σπάει ο δεσμός μεταξύ του οξυγόνου της ακετάλης και της ανθρακικής αλυσίδας που φέρει τα φθόρια. Στο συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με συγκέντρωση 50%w/w παρατηρήθηκε ότι τα βιομόρια προσροφώνται περισσότερο στις ανέκθετες περιοχές σε σχέση με τις εκτεθειμένες περιοχές κάτι που μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την έκθεση η επιφάνεια παρέμενε υδρόφοβη στους περισσότερους χρόνους έκθεσης. Βέβαια, για την εξαγωγή πιο ολοκληρωμένων συμπερασμάτων, απαιτείται περαιτέρω τοπογραφικός και χημικός χαρακτηρισμός των υμενίων πριν και μετά την έκθεση, καθώς η προσρόφηση των βιομορίων επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες όπως η τοπολογία της επιφάνειας, οι χημικές αλλαγές και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υλικών και των βιομορίων.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν ότι τόσο το ομοπολυμερές όσο και τα δύο συμπολυμερή έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως φωτοπολυμερικά υλικά για τον ακριβή καθορισμό περιοχών σε μια επιφάνεια, οι οποίες είτε προάγουν είτε περιορίζουν την προσρόφηση πρωτεϊνικών μορίων. Αυτή η ικανότητα να διαφοροποιούνται οι επιφάνειες σε σχέση με την προσρόφηση βιομορίων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων, μικροσυστοιχιών και άλλων βιολογικών εφαρμογών, όπου απαιτείται ο έλεγχος των βιοχημικών αλληλεπιδράσεων σε μικροσκοπική κλίμακα.

Παρά την υποσχόμενη απόδοση των υλικών αυτών, η μελέτη τονίζει την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση των ιδιοτήτων των υμενίων, συμπεριλαμβανομένης της λεπτομερούς αξιολόγησης της χημικής

σύστασης, της τοπογραφίας της επιφάνειας και των αλλαγών που προκαλούνται από τη φωτολιθογραφική διαδικασία. Ο τοπογραφικός και χημικός χαρακτηρισμός των επιφανειών πριν και μετά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) είναι κρίσιμος για την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την προσρόφηση των βιομορίων, καθώς και για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των υλικών αυτών σε πρακτικές εφαρμογές.

Τα ευρήματα της παρούσας εργασίας υποδεικνύουν ότι αυτά τα φωτοπολυμερικά υλικά θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνολογικών πεδίων, όπως η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την ανίχνευση βιομορίων, η κατασκευή μικροσυστοιχιών και η δημιουργία βιοαισθητήρων με εξειδικευμένες επιφανειακές ιδιότητες. Επιπλέον, τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να συμβάλλουν στην προώθηση της έρευνας στη βιοτεχνολογία και τις επιστήμες των υλικών, επιτρέποντας την ανάπτυξη επιφανειών με καθορισμένες χημικές και φυσικές ιδιότητες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αλληλεπίδραση με βιολογικά συστήματα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 19: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

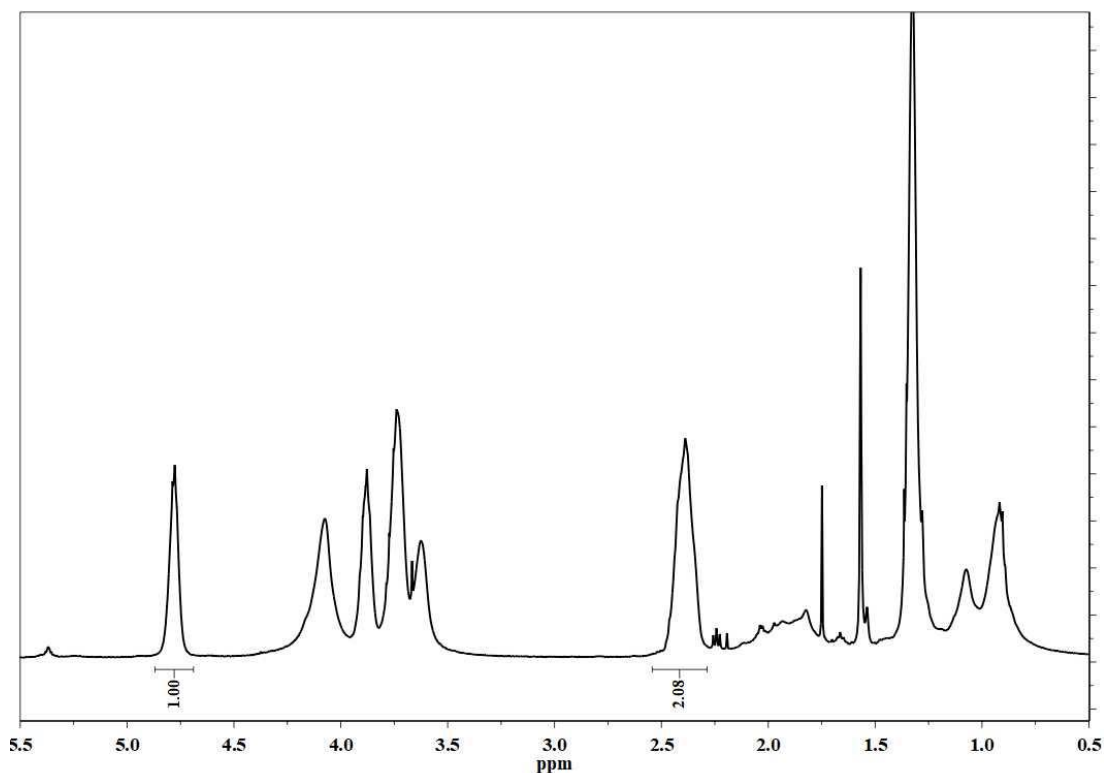
Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Optical lithography	Οπτική λιθογραφία
Patterns	Μοτίβα
Grafting to	Σύνδεση σε
Grafting from	Σύνδεση από

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

PTDFHAEMA	poly (tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)
PTDFHAEMA-co-PMMA	poly (tridecafluoroheptyl acetal ethyl methacrylate)-co-poly (methyl methacrylate)
BSA	Ορός βόειας αλβουμίνης
b-BSA	Βιοτινυλιωμένη βόεια οραλβουμίνη
THF	Τετραϋδροφουράνιο
TPS-SbF6	Τριφαινυλοσουλφαίνιο πενταφθοριούχο αντιμόνιο
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
GPC	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονιστή
IR	Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier
PAG	Φωτοπαραγωγός οξέος
PHEMA	πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας)
EUV	Ακραίο Υπεριώδες
PSM	Plasma Surface Modification
WLRS	Φασματοσκοπία Ανάκλασης Λευκού Φωτός

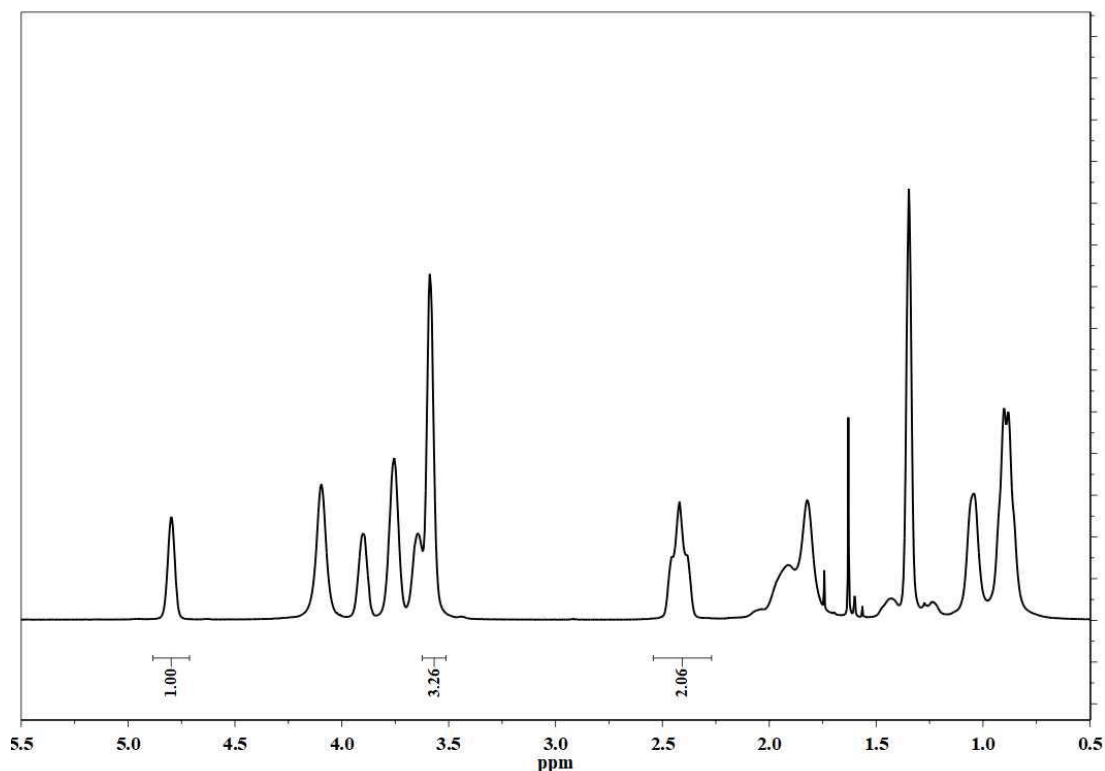
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Τα φθοροπολυμερή που συντέθηκαν για την παρούσα εργασία, δηλαδή το ομοπολυμερές PTDFHAEMA, το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά mole και το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w, χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονιστή. Παρακάτω φαίνονται και τα επιμέρους φάσματα.



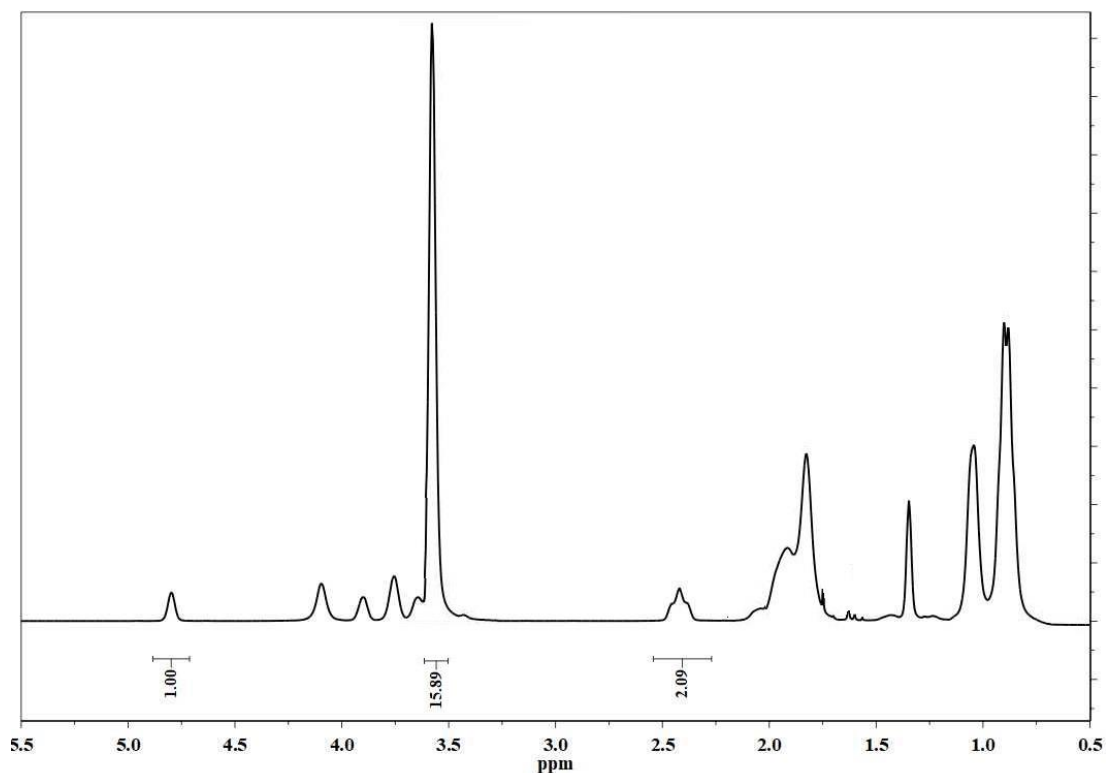
Σχήμα 28: Φάσμα NMR για το ομοπολυμερές PTDFHAEMA.

Στο φάσμα του ομοπολυμερούς PTDFHAEMA, γίνεται αντιληπτό ότι η πιο απομακρυσμένη κορυφή περίπου στα 4.8 ppm αντιστοιχεί στο πρωτόνιο του ακεταλικού δεσμού. Όσον αφορά τις υπόλοιπες κορυφές, εκείνες που βρίσκονται μεταξύ 0.7-1.3 ανήκουν στα τρία πρωτόνια των μεθυλίων, εκείνες στα 3.6 ppm περίπου ανήκουν σε πρωτόνια μεθυλενίων, τα οποία είτε είναι κοντά σε δεσμό με οξυγόνο είτε στην φθορο ομάδα.



Σχήμα 29: Φάσμα NMR για το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με σύστασδη 50% κατά μολε

Στο φάσμα NMR του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με σύσταση 50% κατά μολε πέρα από την κορυφή περίπου στα 4.8 ppm, που όπως προαναφέρθηκε αντιστοιχεί στο πρωτόνιο του ακεταλικού δεσμού του ομοπολυμερούς, παρατηρούμε ότι κοντά στα 3.5 ppm υπάρχει μια κορυφή, η οποία ανήκει σε 3 πρωτόνια του χαρακτηριστικό μεθυλίου του PMMA. Υπάρχουν βέβαια άλλες δύο κορυφές, οι οποίες αφορούν τον PMMA αλλά βρίσκονται πολύ πιο χαμηλά καθώς αντιστοιχούν σε πρωτόνια μεθυλίου και μεθυλενίου. Για την εύρεση της αναλογίας των μονομερών του συμπολυμερούς, χρησιμοποιείται η κορυφή στα 4.8 ppm για το PTDFHAEMA και η κορυφή στα 3.5 ppm για το PMMA. Με αυτόν τον τρόπο, υπολογίζεται ότι το συμπολυμερές εμπεριέχει 46% PTDFHAEMA και 54% PMMA.



Σχήμα 30: Φάσμα NMR για το συμπολυμερές PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w.

Στο φάσμα NMR του συμπολυμερούς PTDFHAEMA-co-PMMA με περιεκτικότητα 50% w/w, φαίνεται πάλι η κορυφή περίπου στα 4.8 ppm που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο του ακεταλικού δεσμού του ομοπολυμερούς και η εκείνη κοντά στα 3.5 ppm που αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό μεθύλιο του PMMA. Οι υπόλοιπες κορυφές βρίσκονται πιο χαμηλά, καθώς ανήκουν σε πρωτόνια μεθυλίων και μεθυλενίων τόσο του PMMA όσο και του PTDFHAEMA.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. J. Pinson and D. Thiry, Surface Modification of Polymers Methods and Applications, 2019.
2. P. Fabbri and M. Messori, Surface Modification of Polymers, Modification of Polymer Properties, 109–130, 2017.
3. O. Neděla, P. Slepíčka, & V. Švorčík, Surface Modification of Polymer Substrates for Biomedical Applications, Materials, 10(10), 1115, 2017.
4. S. K. Jaganathan, A. Balaji, M. V. Vellayappan, A. P. Subramanian, A. A. John, M. K. Asokan and E. Supriyanto, Review: Radiation-induced surface modification of polymers for biomaterial application, Journal of Material Science, 50, 2007 – 2018, 2015.
5. M. Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, Metallurgical and Materials Transactions A, 33(3), 477– 486, 2002.
6. J. M. Anderson, Biological Responses to Materials, Annual Review of Materials Research, 31(1), 81–110, 2001.
7. P.B. Meggs, A History of Graphic Design, John Wiley & Sons, New York, 146–148, 1998.
8. Πιπσικάλης και Μ. Χατζηχρησιτίδη Μ., Ειδικά Θέματα Επιστήμης Πολυμερών, Αθήνα, 2010.
9. B. Bahreyni, Fabrication and Design of Resonant Microdevices, Microfabrication, Micro & Nanotechnologies, 9–46, 2009.
10. P. Naulleau, Optical Lithography, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2018.
11. R. A. Cirelli, G. P. Watson, & O. Nalamasu, Optical Lithography, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 6441–6448, 2001.
12. Θ. Μανουράς, Διδακτορική Διατριβή, «Λιθογραφικά υλικά που βασίζονται σε φωτοχημικά προκαλούμενη διάσπαση της κύριας αλυσίδας πολυακετάλων», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2012.

13. M. C. B. A. Michielsen, V. B. Marriott, J. J. Ponjée, H. van der Wel, F. J. Touwslager, & J. A. H. M. Moonen, priming of silicon substrates with trimethylsilyl containing compounds, *Microelectronic Engineering*, 11(1-4), 475–480, 1990.
14. A. Kawai, & J. Kawakami, Wetting Analysis of Hydrophobic Substrate treated by HMDS Primer, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 20(6), 815–816, 2007.
15. X. C. Ong, G. K. Fedder, and P. J. Gilgunn, Modulation of Parylene-C to silicon adhesion using HMDS priming, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, no. 10, 2014.
16. K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali and N. B. Larsen, 6 Studies of spin-coated polymer films, *Annual Reports Stion "C" (Physical Chemistry)*, 101-174, 2005.
17. M.J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, Third Edition, Volume Two: Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology, 2011.
18. T. Manouras, & P. Argitis, High Sensitivity Resists for EUV Lithography: A Review of Material Design Strategies and Performance Results, *Nanomaterials*, 10(8), 1593, 2020.
19. W. D. Hinsberg, F. A. Houle, M. I. Sanchez and G. M. Wallraff, Chemical and physical aspects of the post-exposure baking process used for positive-tone chemically amplified resists, *IBM Journal of Research and Development*, 45(5), 667–682, 2001.
20. J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology*, Prentice Hall, 2000.
21. Q. Lin, *Properties of Photoresist Polymers*, pp. 965-979, 2007.
22. G. M. Wallraff and W. D. Hinsberg, Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features, *Chemical Reviews*, vol. 99, no. 7, pp. 1801-1821, 1999.
23. H. Ito, Dissolution behavior of chemically amplified resist polymers lithography the aqueous base development step is one, *IBM Journal of Research and Development*, vol. 45, no. 5, pp. 683-695, 2001.

24. K. A. Montoya-Villegas, A. Ramírez-Jiménez, A. Zizumbo-López, S. Pérez-Sicairos, B. Leal-Acevedo, E. Bucio, & A. Licea-Claverie, Controlled Surface Modification of Silicone Rubber by Gamma-Irradiation Followed by RAFT Grafting Polymerization, *European Polymer Journal*, 109817, 2020.
25. N. Maity and A. Dawn, Conducting Polymer Grafting: Recent and Key Developments, *Polymers*, 12(3), 709, 2020.
26. S. Wang, Z. Wang, J. Li, L. Li, & W. Hu, Surface-grafting polymers: from chemistry to organic electronics, *Materials Chemistry Frontiers*, 2019.
27. M. Macchione, C. Biglione, & M. Strumia, Design, Synthesis and Architectures of Hybrid Nanomaterials for Therapy and Diagnosis Applications, *Polymers*, 10(5), 527, 2018.
28. P. Fabbri, & M. Messori, Surface Modification of Polymers, *Modification of Polymer Properties*, 109–130, 2017.
29. I.U. Ahad, A. Bartnik, H. Fiedorowicz, J. Kostecky, B. Korczyk, T. Ciach and D. Brabazon, Surface modification of polymers for biocompatibility via exposure to extreme ultraviolet radiation, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102(9), 3298–3310, 2013.
30. T. Lippert, T. Nakamura, H. Niino, & A. Yabe, Irradiation Wavelength Selective Surface Modification of a Triazeno Polymer, *Macromolecules*, 29(19), 6301–6309, 1996.
31. P. Chu, Plasma-surface modification of biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 36(5-6), 143–206, 2002.
32. E. T. Kang, & Y. Zhang, Surface Modification of Fluoropolymers via Molecular Design, *Advanced Materials*, 12(20), 1481–1494, 2000.
33. V. F. Cardoso, D. M. Correia, C. Ribeiro, M. M. Fernandes and S. Lanceros-Méndez, Fluorinated Polymers as Smart Materials for Advanced Biomedical Applications, *Polymers*, 10(2):161, 2018.
34. E. Tamir, A. Sidess, & S. Srebnik, Thermodynamic, structural, and mechanical properties of fluoropolymers from molecular dynamics simulation: Comparison of force fields, *Chemical Engineering Science*, 205, 332–340, 2019.
35. L. Cheng, L. Yang, F. Meng, & Z. Zhong, Protein Nanotherapeutics as an Emerging Modality for Cancer Therapy, *Advanced Healthcare Materials*, 1800685, 2018.

36. D. W. Grainger, Fluorinated Biomaterials, *Biomaterials Science*, 125–138.e1, 2020.
37. J. Lv and Y. Cheng, Fluoropolymers in biomedical applications: state-of-the-art and future perspectives, *Chemical Society Reviews*, 50(9), 5435–5467, 2021.
38. D.Hada, K. Rathore, N. P. S. Chauhan, K. Sharma, & M. Mozafari, Functional protein to polymer surfaces: an attachment, *Advanced Functional Polymers for Biomedical Applications*, 191–210, 2019.
39. M.Rahmati, & M. Mozafari, Protein Adsorption on Polymers, *Materials Today Communications*, 2018.
40. M.Rabe, D. Verdes, & S. Seeger, Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1-2), 87–106, 2011.
41. Ε. Ιατρού, Μ. Πιτσικάλης, Σ. Πίσπας, Σύνθεση πολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική, σημειώσεις μαθήματος στο πλαίσιο του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της», 2020.
42. K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, 45(10), 4015–4039, 2012.
43. D. J. Siegwart, J. K. Oh, & K. Matyjaszewski, ATRP in the design of functional materials for biomedical applications, *Progress in Polymer Science*, 37(1), 18–37, 2012.
44. Z. Liu, S. R. Wickramasinghe, & X. Qian, Membrane chromatography for protein purifications from ligand design to functionalization, *Separation Science and Technology*, 52(2), 299–319, 2016.
45. R. J. Parod, Tetrahydrofuran, *Encyclopedia of Toxicology*, 505–508, 2014.
46. N. Klikovits, P. Knaack, D. Bomze, I. Krossing, & R. Liska, Novel photoacid generators for cationic photopolymerization, *Polymer Chemistry*, 8(30), 4414–4421, 2017.
47. D. Lee, Presentation on photolithography.
48. R. Akbari, & C. Antonini, Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool, *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102470, 2021.

49. G. Koukouvinos, P. Petrou, D. Goustouridis, K. Misiakos, S. Kakabakos, & I. Raptis, Development and Bioanalytical Applications of a White Light Reflectance Spectroscopy Label-Free Sensing Platform, *Biosensors*, 7(4), 46, 2017.
50. G. Pasparakis, T. Manouras, P. Argitis & M. Vamvakaki, Photodegradable Polymers for Biotechnological Applications., *Macromolecular Rapid Communications*, 33(3), 183–198, 2011.