



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΟΝΤΖΙΑΜΠΑΣΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΙΚΡΟ/ΝΑΝΟΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΓΧΑΡΑΞΗ
ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΒΙΟΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΟΝΤΖΙΑΜΠΑΣΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΙΚΡΟ/ΝΑΝΟΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΓΧΑΡΑΞΗ
ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΒΙΟΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

*Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν
υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202,
παράγραφος 2*

Ημερομηνία αίτησης του κ. Δημήτριου Κοντζιάμπαση: .21.11.2006

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 24.11.2006

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος

Μέλη

Ευάγγελος Γογγολίδης

Μιχαήλ Καρακασίδης

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 24.11.2006

Μικρο/νανοσχηματοποίηση πολυμερών με εγχάραξη πλάσματος για βιοαναλυτικές εφαρμογές

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 18.06.2013

1. **Μπέλτσιος Κωνσταντίνος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι., **Επιβλέπων**.
2. **Γογγολίδης Ευάγγελος**, Ερευνητής Α' του Τομέα Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ, μέλος της 3μελους Συμβουλευτικής Επιτροπής.
3. **Καρακασίδης Μιχαήλ**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι., μέλος της 3μελους Συμβουλευτικής Επιτροπής.
4. **Τσερέπη Αγγελική**, Ερευνήτρια Β' του Τομέα Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ.
5. **Σκαρλάτος Δημήτριος**, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Πατρών.
6. **Πέτρου Παναγιώτα**, Ερευνήτρια Β' του ΡΡΠ/ΙΠΡΕΤΕΑ του ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ.
7. **Μπάρκουλα Νεκταρία-Μαριάνθη**, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**ΑΡΙΣΤΑ**» στις 20.06.2013

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής

Ξανθή Τουτουτζόγλου

Μικρο/νανοσχηματοποίηση Πολυμερών με Εγχάραξη Πλάσματος για Βιοαναλυτικές Εφαρμογές

KONTZIAMPASHS ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ασχολείται με τη νανοκατασκευαστική τεχνολογία μέσω διεργασιών πλάσματος και συγκεκριμένα με οργάνωση η οποία υποβοηθείται από ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος. Συγκεκριμένα μελετώνται η δημιουργία οργανωμένων νανοδομών σε υμένα πολυμερών (κυρίως νανο-λόφων) κατά την κατεργασία τους σε ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος, η νανομετρολογία αυτών και η μεταφορά τους σε υπόστρωμα πυριτίου κατά την οποία δημιουργούνται νανοκίονες πυριτίου. Εξετάζονται οι παράμετροι του πλάσματος και των υλικών και η επίδραση τους στην ανάπτυξη, στη μορφολογία, στις διαστάσεις και στη διάταξη των νανοδομών. Τέλος, μελετώνται εφαρμογές των νανοδομημένων επιφανειών των πολυμερών. Η πρώτη εφαρμογή αφορά τη δημιουργία βιομιμητικών αντιανακλαστικών πολυμερικών επιφανειών. Η δεύτερη εφαρμογή αφορά την προσκόλληση διαφόρων ειδών κυττάρων επάνω στις νανοδομημένες επιφάνειες σε μια προσπάθεια ελέγχου ή διαχωρισμού τους διαμέσω του ελέγχου της νανοδόμησης και του χρόνου καλλιέργειας.

Αναλυτικότερα η διατριβή οργανώνεται ως ακολούθως:

Στο πρώτο κεφάλαιο με τίτλο *«Εισαγωγή στην Νανοκατασκευαστική Τεχνολογία»* παρουσιάζονται συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι νανοκατασκευαστικής τεχνολογίας οι οποίες κάνουν χρήση λιθογραφικών τεχνικών ή τεχνικών αυτοοργάνωσης ακολουθούμενες από τεχνικές μεταφοράς σχήματος σε κάποιο υπόστρωμα. Εισάγεται το πεδίο της νανούφανσης με πλάσμα και δίδεται ο σκοπός της διατριβής.

Στο δεύτερο κεφάλαιο με τίτλο *«Πειραματικός εξοπλισμός και μεθοδολογία ανάλυσης νανομορφολογίας»* παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές και οι μαθηματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό και για τη μετρολογία των επιφανειών στην παρούσα διατριβή.

Στο κεφάλαιο 3 με τίτλο *«Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Παρουσίαση του φαινομένου, της γενικότητας του, των μηχανισμών που οδηγούν σε αυτό και της επαναληψιμότητάς του»* εισάγεται το φαινόμενο της υποβοηθούμενης από το πλάσμα οργάνωσης. Αποδεικνύεται η γενικότητα και η επαναληψιμότητα του φαινομένου, γίνεται στατιστική ανάλυση για ένα μεγάλο πλήθος μετρήσεων και προτείνεται ο μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για την εμφάνισή του.

Στο κεφάλαιο 4 με τίτλο «*Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Επίδραση των παραμέτρων του πλάσματος στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγομένων νανοδομών*» μελετώνται οι συνθήκες του πλάσματος και η επίδραση τους στη νανομορφολογία και συγκεκριμένα η πίεση, η ροή αερίου, το δυναμικό αυτοπόλωσης, η θερμοκρασία του δείγματος, ο χρόνος εγχάραξης, και η ισχύς της πηγής του πλάσματος. Διαπιστώνεται ότι οι παράμετροι που επιδρούν σημαντικά είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος εγχάραξης, το δυναμικό αυτοπόλωσης και η ροή του αερίου.

Στο κεφάλαιο 5 με τίτλο «*Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Επίδραση του υλικού (πολυμερούς ή αερίου) στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγομένων νανοδομών*» μελετάται η επίδραση των υλικών και της χημείας πλάσματος στην νανομορφολογία και συγκεκριμένα το είδος του πολυμερούς το οποίο εγχάρασσεται, το υλικό του υποστρώματος, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του υμενίου του πολυμερούς, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, το πάχος του υμενίου και το αέριο πλάσματος. Διαπιστώνεται ότι οι παράμετροι που επιδρούν σημαντικά είναι το υλικό του υμενίου και του υποστρώματος και το αέριο πλάσματος.

Στο κεφάλαιο 6 με τίτλο «*Βιομιμητικές αντιανακλαστικές επιφάνειες πολυμερών κατασκευασμένες με νανο-οργάνωση και νανο-ύφανση με το πλάσμα*» μελετάται η εφαρμογή νανοϋφασμένων επιφανειών στη βελτίωση της ανακλαστικότητας και της διαπερατότητας πολυμερικών υμενίων και πλακιδίων. Αποδεκνύεται ότι η θερμοκρασία εγχάραξης παίζει σημαντικό ρόλο και ότι η μορφολογία των δομών επηρεάζει σημαντικά τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Διαπιστώνεται ότι η τεχνολογία πλάσματος οδηγεί σε αντιανακλαστικές και διαπερατές, νανοδομημένες πολυμερικές επιφάνειες.

Στο κεφάλαιο 7 με τίτλο «*Μελέτη της προσκόλλησης κυττάρων σε νανο-οργανωμένες ή νανο-υφασμένες με το πλάσμα πολυμερικές επιφάνειες*» μελετάται η εφαρμογή νανοδομημένων με πλάσμα πολυμερικών υμενίων σε προσκόλληση κυττάρων. Διαπιστώνεται ότι υπάρχει διαφορετική συμπεριφορά στους δύο τύπους υγιών κυττάρων (3T3, ανθρώπινοι ινοβλάστες) καθώς αλλάζει η νανοδόμηση και ο χρόνος καλλιέργειάς τους. Συγκεκριμένα στη μία ημέρα καλλιέργειας τα 3T3 ευνοούνται από την αύξηση της νανοδόμησης, ενώ οι ανθρώπινοι φυσιολογικοί ινοβλάστες φέρονται να επηρεάζονται θετικά από την αύξηση του ύψους της μορφολογίας. Στις τρεις ημέρες καλλιέργειας η αύξηση του ύψους της νανοτοπογραφίας οδηγεί σε μειωμένη προσκόλληση για τους δυο προαναφερθέντες τύπους κυττάρων. Από την παραπάνω μελέτη συμπεραίνεται ότι είναι εφικτός ο έλεγχος της προσκόλλησής τους ελέγχοντας τη νανοδόμηση της πολυμερικής επιφάνειας πάνω στην οποία καλλιεργούνται. Επίσης διαπιστώνεται ότι η τοπογραφία δεν έχει επίδραση στην προσκόλληση της καρκινικής σειράς U87MG, αποτελώντας μια ένδειξη ότι τα καρκινικά κύτταρα δεν επηρεάζονται από τη νανοδόμηση της επιφάνειας πάνω στην οποία καλλιεργούνται. Η ένδειξη αυτή συνδυαζόμενη με τα αποτελέσματα των υγιών κυττάρων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι

εφικτός ο διαχωρισμός τους, ελέγχοντας τη νανοδόμηση της επιφάνειας πάνω στην οποία καλλιεργούνται και τον χρόνο καλλιέργειάς τους.

Micro/nanomodification of polymers with plasma for bioanalytical applications

KONTZIAMPASIS DIMITRIOS

SUMMARY

The topic of this thesis is plasma nanotechnology, and more specifically plasma directed organization. The thesis examines the formation of organized nanostructures on polymeric films (mainly nano-mounts) during plasma etching, their nanometrology, and their pattern transfer to a subsequent silicon substrate allowing fabrication of nanopillars on silicon. Plasma and material parameters and their effect on growth, morphology, dimensions and order of the nanostructures are examined. Finally, applications of nanostructured polymer surfaces are studied. The first application is the fabrication of biomimetic antireflective polymer surfaces. The second application is a study of the attachment of various cell types on nanostructured polymeric surfaces, in an attempt to control cell adhesion or separate cells through the control of nanostructuring and culture time.

In detail, the thesis is organized as follows:

The first chapter entitled “*Introduction to nanomanufacturing technology*” summarizes the various methods of nanomanufacturing which make use of lithographic or self-assembly techniques, followed by pattern transfer to a substrate. Plasma nanotexturing is introduced as a field, and finally the scope of the thesis is described.

The second chapter entitled “*Equipment and nano-morphology analysis methodology*” presents the experimental techniques and mathematical methods used for the characterization and metrology of surfaces in this thesis.

In Chapter 3, entitled “*Plasma directed organization in the nanoscale: presentation of the phenomenon, its generality, mechanisms, and repeatability*”, introduces the phenomenon of plasma directed organization. The generality and reproducibility of the phenomenon is presented, along with statistical analysis for a large number of measurements, while the mechanisms responsible for its appearance are proposed.

In Chapter 4, entitled “*Plasma directed organization in the nanoscale: plasma parameter effects on nanostructure morphology*”, studies the effect of plasma conditions, namely pressure, gas flow, DC Bias, sample temperature, etching time, and plasma source power on nanomorphology. It appears that the parameters that have the most significant effect are temperature, etching time, DC Bias and gas flow.

In Chapter 5 entitled “*Plasma directed organization in the nanoscale: material effects (polymer or gas type) on nanostructure morphology*”, studies the effect of materials and plasma chemistry, namely the type of polymer etched, substrate material, solvent used for making the polymer film, molecular weight of the polymer, film thickness and plasma gas. The study indicated that the parameters that have the most significant affect are the material of the etched film, the substrate, and the plasma gas.

In chapter 6 entitled “*Biomimetic, anti-reflective polymer surfaces fabricated with plasma directed nano-organization and nano-texturing*” studies the application of nanotextured surfaces to improvement of reflectivity and transparency of polymer films and plates. It is proven that etching temperature plays an important role and that the morphology of the structures significantly affects the particular application. It is also found that plasma technology leads to anti-reflective and transparent, nanostructured polymeric surfaces within a less than 2 min plasma treatment.

Chapter 7 entitled “*Study of cell adhesion on plasma nano organized or nano-textured polymeric surfaces*”, studies the application of plasma nanostructured polymeric films to cell adhesion. A different behavior in the two types of healthy cells (3T3, and human fibroblasts) is observed, as nanostructuring and culture time changes. More specifically for one day of culture of 3T3 cells, attachment was favored when nanostructure height increased, while for normal human fibroblasts the opposite was true. After three days of culture, the increase of nanostructuring of the surface lead to reduced adhesion for both types of cells. Thus, it is concluded that control of cell attachment is possible, through control of nanostructuring of the polymer surface on which they are cultured. It was also noted that topography was found to have no effect on adhesion of cancer U87MG cells, indicating that the cancer cells are not influenced by nanostructuring of the surface. This indication, combined with the results for healthy cells, leads to the conclusion that it is possible to separate them, only by controlling nanostructuring on the surface on which they are cultured.

Αντί Προλόγου

Ο δρομέας έχει μπει στην τελική ευθεία... τρέχει σαν δαιμονισμένος... κανείς δε θα μπορούσε να μαυτέφει ότι βρίσκεται στον τερματισμό ενός υπερμαραθωνίου... τρέχει με όλη του τη δύναμη και δεν νοιώθει κούραση... σκέφτεται όλη τη διαδρομή... τις δυσκολίες... τις ανηφόρες... τη ζέστη... το βραδινό αεράκι που ερχόταν από το βουνό να τον δροσίσει...

του έρχονται στο μυαλό τα πρόσωπα των ανθρώπων που του φωνάζανε μπράβο κατά τη διάρκεια της διαδρομής... κανείς δεν ήξερε... κανείς δεν μπορεί να ξέρει... μόνο όσοι την είχαν κάνει τη διαδρομή... και το μπράβο των τελευταίων του έδινε το κουράγιο να συνεχίσει... και πάλι κάθε φορά και για κάθε έναν η διαδρομή είναι διαφορετική...

ακόμα και οι δικοί του απορούσαν γιατί έτρεχε υπερμαραθώνιο και δε δοκίμαζε το μίλι ή κάτι πιο εύκολο... μα δεν το έκανε για τους άλλους... μόνο για αυτόν... για αυτό και τώρα κοιτάει τον τερματισμό και χαμογελάει...

και εκεί περιμένουν οι δικοί του χαμογελώντας... είναι και ο δήμαρχος της περιοχής, είναι και ο προπονητής και τα μέλη της ομάδας... όλοι εκεί... δεν κοιτάει όμως τίποτα από όλα αυτά... μόνο βλέπει τον τερματισμό... και τρέχει... ακόμα πιο γρήγορα... ακόμα πιο δυνατά... ήρθε η ώρα να τερματίσει...

*Στους γονείς μου
που ίσως δεν με καταλαβαίνουν
αλλά δίνουν τα πάντα*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσης διατριβής η οποία εκπονήθηκε στον τομέα Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος" κατά το χρονικό διάστημα 2009-2013.

Ευχαριστώ τον Δρ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την ανάθεση της διατριβής και για τις συζητήσεις σε θέματα της διατριβής και όχι μόνο. Τον ευχαριστώ γιατί αποτέλεσε τον άνθρωπο που με έφερε σε επαφή με τον Δημόκριτο με καθοδήγησε στα πρώτα μου βήματα και πίστεψε στις δυνατότητές μου.

Ευχαριστώ τον Δρ. Ευάγγελο Γογγολίδη, Ερευνητή Α΄ του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", για την υπόδειξη του θέματος και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διατριβής. Αποτέλεσε τον άνθρωπο που διαμόρφωσε και ανέπλασε το ερευνητικό μου προφίλ και μου έδωσε τη δυνατότητα να αποκτήσω πολλαπλές δεξιότητες, όπως επίσης και επαφές στέλνοντάς με σε αρκετά διεθνή συνέδρια εκπροσωπώντας την ομάδα πλάσματος.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Δρ. Αθανασία Μπούρκουλα, μεταδιδακτορική ερευνήτρια, Δρ. Παναγιώτα Πέτρου, Ερευνήτρια Β΄ και Δρ. Σωτήριο Κακαμπάκο, Ερευνητή Α΄ του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, για την άψογη συνεργασία που είχα μαζί τους στα πειράματα της προσκόλλησης των κυττάρων σε νανοδομημένες επιφάνειες. Η βοήθειά τους ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση της διατριβής, ενώ οι υποδείξεις τους στη συγγραφή του κειμένου εύστοχες και σημαντικές.

Θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Βασίλειο Κωνσταντούδη, ΙΔΑΧ του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", για τη βοήθειά του σε θέματα μετρολογίας και για τις συζητήσεις σε διάφορα θέματα επιστημονικά και μη.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Γεώργιο Κόκκορη, μεταδιδακτορικό ερευνητή του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", για τη βοήθεια και καθοδήγηση σε διάφορα θέματα που άπτονται της διατριβής καθώς και για τις συζητήσεις σε θέματα επιστημονικού και γενικού ενδιαφέροντος.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρία Huffman για την εκμάθηση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, τον Δρ. Νικόλαο Βούρδα για την βοήθεια και για την εισαγωγή στο φαινόμενο της αυτοοργάνωσης πλάσματος, την Δρ. Κατερίνα Τσουγένη, τον Αθανάσιο Σμυρνάκη, τον Δρ. Γεώργιο Μπουλούση, τον Κοσμά Έλληνα, τον Άγγελο Ζένιου, τον Κώνσταντίνο Κοντάκη, την Δρ. Πηνελόπη Μπαγιάτη, καθώς και όλη την ομάδα πλάσματος για τη συνεργασία τους και τη βοήθειά τους.

Ευχαριστώ την Δρ. Αγγελική Τσερέπη, ερευνήτρια Α' του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", για τη βοήθειά της και την άψογη συνεργασία σε διάφορα θέματα της διατριβής.

Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω την κ. Ζαχαρούλα Μακρίδη, την κ. Μαρία Καρμπαδάκη και την κ. Μαρία Καλπούζου, τις γραμματείες του ινστιτούτου και της ομάδας για τη βοήθεια και την εξυπηρέτηση σε οικονομικά και γραφειοκρατικά θέματα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω έναν δικό μου άνθρωπο την Δρ. Μαρία Κιτσαρά για τη βοήθεια και την υποστήριξή της.

Τέλος ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου και ιδιαιτέρως τους γονείς μου τον Στέφανο και την Ανθούλα, γιατί ήταν πάντα δίπλα μου, στηρίζοντάς με οικονομικά και ψυχολογικά και χωρίς τη βοήθειά τους θα ήταν αδύνατο να ολοκληρώσω τη διατριβή.

Ιούνιος 2013

Δημήτριος Κοντζιάμπασης

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη Νανοκατασκευαστική Τεχνολογία..... 1

| | |
|--|----|
| Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου | 1 |
| 1.1 Εισαγωγή..... | 3 |
| 1.2 Διεργασίες νανοκατασκευαστικής «εκ των άνω» | 5 |
| 1.2.1 Οπτική Λιθογραφία | 5 |
| 1.2.2 Λιθογραφία του Ακραίου Υπεριώδους..... | 5 |
| 1.2.3 Λιθογραφία Ακτίνων-Χ..... | 5 |
| 1.2.4 Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων | 6 |
| 1.2.5 Λιθογραφία Δέσμης Ιόντων | 6 |
| 1.2.6 «Μαλακή» λιθογραφία ή λιθογραφία ελαστομερούς (Soft Lithography) | 6 |
| 1.2.7 Λιθογραφία νανοσφράγισης εν θερμώ (Nanoimprint Lithography) | 7 |
| 1.2.8 Λιθογραφία Συμβολής Ακτινών Laser | 7 |
| 1.2.9 Λιθογραφία με χρήση ακίδας | 8 |
| 1.3 Διεργασίες νανοκατασκευαστικής «εκ των κάτω» | 9 |
| 1.3.1 Διεργασία Κολλοειδούς Γέλης (Sol-gel)..... | 9 |
| 1.3.2 Υμένια Langmuir – Blodgett..... | 11 |
| 1.3.3 Αυτοοργανωμένες Μονοστοιβάδες..... | 12 |
| 1.3.4 Ομοιοπολική Σύνδεση | 12 |
| 1.3.5 Λιθογραφία Κολλοειδών Σωματιδίων ή Νανοσφαιριδίων | 13 |
| 1.3.6 Λιθογραφία με αυτοργάνωση συμπολυμερών κατά συστάδες..... | 14 |
| 1.4 Οργάνωση στην νανοκλίμακα καθοδηγούμενη από την διεργασία | 15 |
| 1.4.1 Οργανωμένες Νανοδομές λόγω ιονοβολής με δέσμη ιόντων..... | 15 |
| 1.4.2 Νανούφανση με πλάσμα..... | 16 |
| 1.5 Μεταφορά του σχήματος σε υπόστρωμα. | 17 |
| 1.5.1 Υγρή εγχάραξη | 17 |
| 1.5.2 Εγχάραξη με πλάσμα..... | 18 |
| 1.6 Σκοπός της Εργασίας..... | 25 |
| 1.7 Βιβλιογραφία..... | 25 |

Κεφάλαιο 2: Πειραματικός εξοπλισμός και μεθοδολογία ανάλυσης νανομορφολογίας.....31

| | |
|---|----|
| Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου | 31 |
| 2.1 Αντιδραστήρας πλάσματος..... | 33 |
| 2.2 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης..... | 36 |
| 2.3 Μικροσκοπία Φθορισμού | 39 |
| 2.4 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) | 41 |
| 2.5 Σύστημα μέτρησης της ανάκλασης | 41 |
| 2.6 Άλλα χρησιμοποιηθέντα όργανα..... | 42 |
| 2.7 Μεθοδολογία ανάλυσης νανομορφολογίας: Προσδιορισμός στατιστικών μεγεθών που περιγράφουν και χαρακτηρίζουν τις επιφάνειες..... | 43 |
| 2.7.1 Στατιστική 1 ^{ης} τάξης..... | 43 |
| 2.7.2 Στατιστική 2 ^{ης} τάξης..... | 45 |
| 2.7.3 Ποσοτική εκτίμηση των παραμέτρων τραχύτητας | 48 |
| 2.7.4 Πρόγραμμα υπολογισμού στατιστικών μεγεθών επιφάνειας (Surfanalysis)..... | 49 |
| 2.7.5 Υπολογισμός τάξης μέσω του φάσματος ισχύος..... | 51 |
| 2.8 Βιβλιογραφία..... | 52 |

Κεφάλαιο 3: Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Παρουσίαση του φαινομένου, της γενικότητας του, των μηχανισμών που οδηγούν σε αυτό και της επαναληψιμότητάς του.....53

| | |
|---|----|
| Περίληψη και στόχοι του Κεφαλαίου | 53 |
| 3.1 Εισαγωγή..... | 55 |

| | |
|--|----|
| 3.1.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση..... | 55 |
| 3.1.2 Υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή δειγμάτων | 57 |
| 3.2 Περιγραφή και χαρακτηρισμός του φαινομένου | 59 |
| 3.2.1 Εισαγωγή..... | 59 |
| 3.2.2 Το φαινόμενο της υποβοηθούμενης από το πλάσμα οργάνωσης: συνοπτική παρουσίαση | 59 |
| 3.3 Μεταφορά σχήματος σε άλλα υλικά | 62 |
| 3.3.1 Απευθείας μεταφορά του σχήματος στο υπόστρωμα..... | 63 |
| 3.3.2. Μεταφορά σχήματος με χρήση θυσιαζόμενου υποστρώματος | 65 |
| 3.4 Γενικότητα του φαινομένου | 67 |
| 3.4.1 Χρήση Υμενίου Πολυστυρενίου (PS) | 67 |
| 3.4.2 Χρήση υμενίου τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET)..... | 69 |
| 3.4.3 Χρήση διαφορετικού αντιδραστήρα..... | 71 |
| 3.5 Εξήγηση και μηχανισμοί | 73 |
| 3.5.1 Προσομοίωση..... | 74 |
| 3.5.2 Πειράματα αλλαγής του υλικού των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα | 76 |
| 3.5.3 Διερεύνηση εναλλακτικού μηχανισμού για την υποβοηθούμενη από το πλάσμα οργάνωση: Υπόθεση σχηματισμού γραφιτικού επιστρώματος | 79 |
| 3.6 Στατιστική μελέτη του φαινομένου | 80 |
| 3.7 Συμπεράσματα..... | 82 |
| 3.8 Βιβλιογραφία..... | 83 |

Κεφάλαιο 4: Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Επίδραση των παραμέτρων του πλάσματος στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγομένων νανοδομών87

| | |
|--|-----|
| Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου | 87 |
| 4.1 Εισαγωγή..... | 89 |
| 4.2 Θερμοκρασία..... | 89 |
| 4.3 Χρόνος Εγχάραξης | 96 |
| 4.4 Bias Voltage (Ενέργεια Ιόντων) | 105 |
| 4.5 Πίεση Αερίου..... | 110 |
| 4.6 Ροή (Χρόνος Παραμονής) | 116 |
| 4.7 Ισχύς Πηγής Πλάσματος (πυκνότητα πλάσματος)..... | 122 |
| 4.8 Συμπεράσματα..... | 128 |
| 4.9 Βιβλιογραφία..... | 129 |

Κεφάλαιο 5: Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Επίδραση του υλικού (πολυμερούς ή αερίου) στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγομένων νανοδομών131

| | |
|--|-----|
| Περίληψη και στόχοι του Κεφαλαίου | 131 |
| 5.1 Εισαγωγή..... | 133 |
| 5.2 Αέριο Πλάσματος..... | 133 |
| 5.3 Μοριακό βάρος πολυμερούς | 139 |
| 5.4 Διαλύτης του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για την επίστρωση του υμενίου..... | 144 |
| 5.5 Υλικό Υμενίου..... | 150 |
| 5.6 Υλικό Υποστρώματος | 161 |
| 5.7 Επίδραση του αρχικού πάχους του υμενίου | 169 |
| 5.8 Συμπεράσματα..... | 173 |
| 5.9 Βιβλιογραφία..... | 174 |

Κεφάλαιο 6: Βιομημητικές αντιανακλαστικές επιφάνειες πολυμερών κατασκευασμένες με νανο-οργάνωση και νανο-ύφανση με το πλάσμα.....175

| | |
|---|-----|
| Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου | 175 |
| 6.1. Εισαγωγή..... | 177 |

| | |
|---|-----|
| 6.2 Αντιανακλαστικά υμένα | 178 |
| 6.3 Αλληλεπίδραση του φωτός με δομές μικρότερες του μήκους κύματος του φωτός | 179 |
| 6.4 Μέθοδοι νανοεκτρέχυνσης/ νανοϋφανσης για κατασκευή αντιανακλαστικών νανοδομών: Βιβλιογραφική επισκόπηση | 182 |
| 6.4.1 Επεξεργασία με τη βοήθεια διαλυμάτων..... | 182 |
| 6.4.2 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (PVD) | 182 |
| 6.4.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό (CVD)..... | 183 |
| 6.4.4 Υγρή Εγχάραξη | 183 |
| 6.4.5 Ξηρή Εγχάραξη με laser..... | 184 |
| 6.4.6 Εγχάραξη με Πλάσμα / Νανοϋφανση με πλάσμα | 185 |
| 6.4.7 Αποτίμηση μεθόδων..... | 191 |
| 6.5 Νανοδομές PMMA με Εγχάραξη Πλάσματος O ₂ για Βελτίωση της ανακλαστικότητας | 193 |
| 6.5.1 Υλικά και μέθοδοι κατασκευής και χαρακτηρισμού νανοδομών..... | 194 |
| 6.5.2 Πειραματικά αποτελέσματα | 194 |
| Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία | 202 |
| 6.6 Βιβλιογραφία..... | 203 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Μελέτη της προσκόλλησης κυττάρων σε νανο-οργανωμένες ή νανο-υφασμένες με το πλάσμα πολυμερικές επιφάνειες209

| | |
|--|-----|
| Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου | 209 |
| 7.1 Εισαγωγή..... | 211 |
| 7.2 Απόκριση κυττάρων στην νανοτοπογραφία..... | 212 |
| 7.2.1 Πως αλληλεπιδρά ένα κύτταρο με μια νανοδομημένη επιφάνεια | 212 |
| 7.2.2 Τεχνικές Ανάλυσης της Αλληλεπίδρασης Κυττάρου-Επιφάνειας στη Νανοκλίμακα | 216 |
| 7.2.3 Επίδραση της νανο-μορφολογίας στην κυτταρική απόκριση..... | 219 |
| 7.2.4 Επίδραση του Τύπου Κυττάρου | 230 |
| 7.3. Μελέτη της επίδρασης της νανο-οργάνωσης και νανο-ϋφανσης με πλάσμα O ₂ σε υμένο PMMA στην προσκόλληση κυττάρων | 232 |
| 7.3.1 Περιγραφή μεθόδων κατασκευής, προετοιμασίας και χαρακτηρισμού δειγμάτων | 232 |
| 7.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα | 237 |
| 7.3.3 Συμπεράσματα μελέτης | 259 |
| 7.4 Βιβλιογραφία..... | 260 |

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη Νανοκατασκευαστική Τεχνολογία

Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια εισαγωγή στη νανοκατασκευαστική τεχνολογία και παρουσιάζονται οι κυριότερες διεργασίες νανοκατασκευαστικής. Αρχικά κατηγοροποιούνται και παρουσιάζονται οι διεργασίες αυτές σύμφωνα με τον τρόπο παραγωγής του νανοσχήματος. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι δυο κυριότερες τεχνολογίες μεταφοράς σχήματος με ιδιαίτερη έμφαση στην εγχάραξη με πλάσμα. Τέλος περιγράφεται ο σκοπός της παρούσης διατριβής.

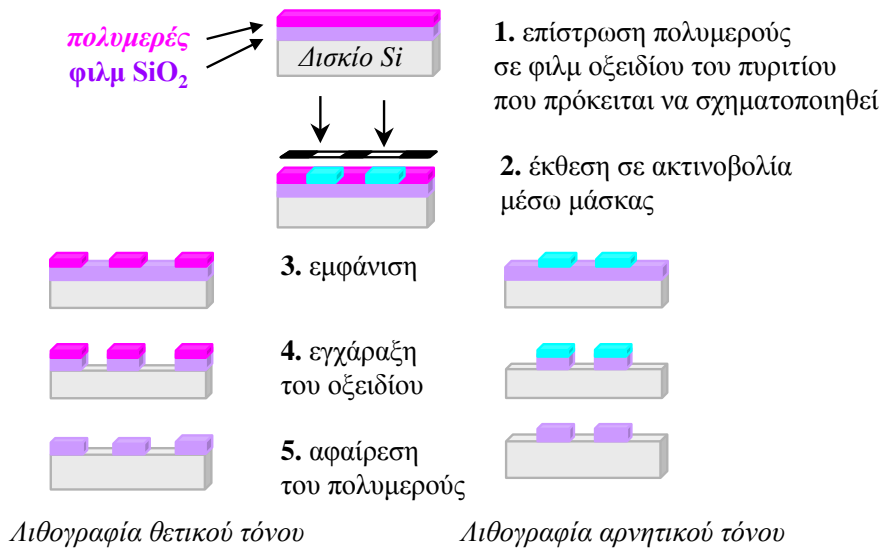
1.1 Εισαγωγή

Η επιστήμη και η τεχνολογία της νανοκατασκευαστικής αφορά μεθόδους κατασκευής νανοδομών με ελάχιστη διάσταση μικρότερη των 100 nm και αποτελεί την βάση σε κάθε σχεδόν τομέα της έρευνας που έχει να κάνει με την ανάπτυξη νανοϋλικών, καθώς και με τη χρήση τους σε περίπλοκες και πολύ-λειτουργικές συσκευές οι οποίες βρίσκουν εφαρμογές σε ευρύ φάσμα τεχνολογικών πεδίων. Οι εφαρμογές αυτές κυμαίνονται από την ενέργεια (συλλογή και αποθήκευση) τα ηλεκτρονικά, τους αισθητήρες, την παρασκευή «έξυπνων» φαρμάκων, τις μεταμοσχεύσεις, την προσθετική χειρουργική κλπ [1-10].

Οι τρισδιάστατες κατασκευές είτε έχουν πολύπλοκη δομή, είτε μπορούν να παραχθούν από παράλληλη μετατόπιση ενός διδιάστατου σχήματος σε μία τρίτη διεύθυνση (π.χ. δέντρο και πολυκατοικία αντίστοιχα). Για να γίνει μια τρισδιάστατη νανοκατασκευή είτε πρέπει να γίνει απ' ευθείας κατασκευή της στο χώρο, είτε σε απλούστερες περιπτώσεις πρέπει να γίνει μία δομή σε δύο διαστάσεις και κατόπιν να μεταφερθεί σε ένα υπόστρωμα με κάποια τεχνική μεταφοράς σχήματος (επίπεδη τεχνολογία). Στην επίπεδη δηλαδή τεχνολογία συνήθως η τρίτη διάσταση προκύπτει με παράλληλη μεταφορά του σχήματος των δύο διαστάσεων.

Η απευθείας τρισδιάστατη νανοκατασκευαστική είναι η μεταφορά στην νανοκλίμακα των διεργασιών ταχείας πρωτοτυποποίησης (π.χ. στερεολιθογραφία) που χρησιμοποιούνται για κατασκευές δομών με ελάχιστη διάσταση μικρομέτρων. Χρησιμοποιείται συνήθως όταν υπάρχει η ανάγκη για την κατασκευή πολύπλοκης νανοκατασκευής η οποία δεν μπορεί να κατασκευαστεί με τη χρήση επίπεδης τεχνολογίας. Στην διατριβή αυτή ασχολούμαστε με την νανοκατασκευαστική που βασίζεται στην επίπεδη τεχνολογία.

Η βασική αρχή της επίπεδης τεχνολογίας φαίνεται στο Σχήμα 1, όπου αντί της έκθεσης με ακτινοβολία μπορεί να μπει οποιαδήποτε άλλη μέθοδος κατασκευάζει το κατάλληλο σχήμα στο επίπεδο για τη μεταφορά με εγχάραξη στις 3 διαστάσεις.



Σχήμα 1: Επίπεδη τεχνολογία για σχηματοποίηση ενός υμενίου οξειδίου. Αποτύπωση σχήματος σε λεπτό στρώμα οξειδίου με λιθογραφία και εγχάραξη.

Η πιο συνήθης κατηγοριοποίηση των μεθόδων νανοκατασκευαστικής έχει να κάνει με τον τρόπο δημιουργίας του αρχικού σχήματος. Έτσι, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τις μεθόδους νανοκατασκευαστικής σε τρεις βασικές κατηγορίες που είναι οι εξής:

- Διεργασίες εκ των άνω (top down), όπου σε αυτή την ομάδα ανήκουν μέθοδοι στις οποίες γίνεται τροποποίηση υλικών ακολουθούμενη από επιλεκτική εγχάραξη για μεταφορά σχημάτων σε υπόστρωμα (επίπεδη τεχνολογία), ή κατευθείαν κατασκευή σε 3 διαστάσεις.
- Διεργασίες εκ των κάτω (bottom up), όπου περιλαμβάνονται μέθοδοι αυτο-οργάνωσης και εναπόθεσης με τις οποίες «χτίζεται» κάποια νανοκατασκευή. Σε αυτές ουσιαστικά χτίζεται η επιθυμητή δομή πάνω σε κάποιο υπόστρωμα και χρησιμοποιείται είτε ως έχει είτε ως μάσκα εγχάραξης για μεταφορά της πάνω σε υπόστρωμα (επίπεδη τεχνολογία) ή χτίζεται η κατασκευή σε 3 διαστάσεις
- Διεργασίες εκ των κάτω οργάνωσης καθοδηγούμενες από τη φύση της διεργασίας (process-driven assembly). Συνήθως εμφανίζονται περιοδικές ή ημιπεριοδικές επαναλαμβανόμενες δομές στην νανοκλίμακα. Οι δομές αυτές χρησιμοποιούνται ως έχουν ή ως μάσκα για μεταφορά του σχήματός τους σε ένα υποκείμενο υπόστρωμα.
- Συνδυασμός μεθόδων εκ των κάτω και εκ των άνω

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ως διεργασίες νανοκατασκευαστικής (με έμφαση στην επίπεδη τεχνολογία η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρον) σύμφωνα με την προαναφερθείσα κατηγοριοποίηση.

1.2 Διεργασίες νανοκατασκευαστικής «εκ των άνω»

1.2.1 Οπτική Λιθογραφία

Οπτική λιθογραφία είναι η μέθοδος με την οποία εκτυπώνεται κάποιο σχήμα (pattern), που έχει αποτυπωθεί σε μία μάσκα, πάνω στη φωτοευαίσθητη ουσία που καλύπτει την επιφάνεια του δείγματος. Το σχήμα συνήθως περιλαμβάνει ένα σύνολο λιθογραφικών επιπέδων τα οποία βρίσκονται σε μορφή γεωμετρικών σχημάτων πάνω σε μια η περισσότερες μάσκες οι οποίες κατασκευάζονται από την εναπόθεση χρωμίου ή αλουμινίου επιλεκτικά σε διαπερατό στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται υπόστρωμα, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό διαπερατές και μη διαπερατές από την ακτινοβολία περιοχές.

Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες εκκένωσης Hg ή Hg-Xe (για μήκη κύματος στα 436 και 365 nm) και τελευταία τα excimer laser (KrF στα 248 nm και ArF στα 193 nm). Η λειτουργία των τελευταίων στηρίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από μίγματα ευγενών αερίων με αλογόνα.

Χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα οπτικής λιθογραφίας, τα οποία ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η έκθεση της φωτοευαίσθητης ουσίας μέσω της μάσκας, διακρίνονται σε: συστήματα εκτύπωσης με επαφή (contact printing), συστήματα εκτύπωσης με γειννίαση (proximity printing) και συστήματα εκτύπωσης με προβολή (projection printing) [11].

1.2.2 Λιθογραφία του Ακραίου Υπεριώδους

Η λιθογραφία του ακραίου υπεριώδους (EUVL) είναι μια σχετικά νέα μορφή λιθογραφίας που χρησιμοποιεί την ακραία υπεριώδη (EUV) ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξεως των 10 έως 14 νανομέτρων (nm) για να πραγματοποιήσει την απεικόνιση προβολής. Ευρέως αναμένεται ότι οι βελτιώσεις στην οπτική λιθογραφία θα επιτρέψουν σε αυτή να παραμείνει μια αξιόπιστη μηχανή της βιομηχανίας ημιαγωγών μέσω της εγγραφής δομών με διαστάσεις μικρότερες των 45 nm. Η φωτολιθογραφία του ακραίου υπεριώδους είναι μια τεχνολογία που προβλέπεται να αντικαταστήσει την οπτική λιθογραφία τα επόμενα χρόνια στην κατασκευή νανοσχημάτων [11].

1.2.3 Λιθογραφία Ακτίνων-X

Η λιθογραφία ακτίνων-X (XRL) είναι μια παραλλαγή της οπτικής λιθογραφίας. Σε αντίθεση με το υπεριώδες φως που χρησιμοποιείται στην οπτική λιθογραφία για την αποτύπωση των σχημάτων, η λιθογραφία ακτίνων-X χρησιμοποιεί ακτινοβολία ακτίνων-X πολύ μικρού μήκους κύματος (0.003-3 nm) για να κάνει την αποτύπωση [11].

Τα πιο σημαντικά προβλήματα της λιθογραφίας ακτίνων-X είναι η πηγή της ακτινοβολίας (σύγχροτρον) και η πολυπλοκότητα στην κατασκευή της μάσκας. Για τους λόγους αυτούς

αποκλείστηκε από τη βιομηχανική παραγωγή παρά την τεράστια ερευνητική προσπάθεια στις Η.Π.Α. τις προηγούμενες δεκαετίες.

1.2.4 Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων

Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (**ΛΔΗ**) είναι μια εξειδικευμένη τεχνολογία για την υλοποίηση δομών πολύ μικρής διάστασης (έως και 10 nm) που απαιτούνται από τη σύγχρονη ηλεκτρονική βιομηχανία. Προερχόμενη από τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM), η ΛΔΗ αποτελείται από την επιλεκτική σάρωση μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, διαμέσου μιας επιφάνειας που καλύπτεται με φιλμ ευαίσθητο στα ηλεκτρόνια. Με την εναπόθεση ενέργειας στο επιθυμητό σχέδιο πάνω στο φιλμ, συμβαίνουν δομικές αλλαγές σε αυτό. Μετά την εμφάνιση σε ένα κατάλληλο υγρό διάλυμα, ένα μέρος της επικαλυπτικής ουσίας διαλύεται και απομακρύνεται, ενώ το υπόστρωμα μπορεί να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία με εγχάραξη ή με διαδικασίες επιμετάλλωσης [12].

1.2.5 Λιθογραφία Δέσμης Ιόντων

Η μέθοδος αυτή είναι μια παραλλαγή της λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ιόντων αντί δέσμης ηλεκτρονίων διαμέσω υψηλού δυναμικού για τη διαμόρφωση μιας επιφάνειας. Η επιφάνεια συνήθως είναι μια επικαλυπτική ουσία. Τα ιόντα όμως έχουν την τάση να αποσυνθέτουν τελείως τις ουσίες αυτές, οπότε μπορεί να μη χρησιμοποιηθεί ούτε η επικαλυπτική ουσία ούτε μια μάσκα για την εγχάραξη της επιφάνειας.

Το πρώτο βήμα της λιθογραφίας δέσμης ιόντων είναι η παραγωγή ιόντων. Η πιο κοινή παραγωγής ιόντων είναι το Γάλλιο (Ga) καθώς έχει μεγάλο χρόνο ζωής (πάνω από 1500 h). Διοχετεύοντας ρεύμα μέσω του Γαλλίου, αυτό λειώνει, και το λειωμένο μέταλλο περιορίζεται στην άκρη μια βελόνας βολφραμίου από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το μέταλλο, εφόσον έχει ιονιστεί, εκτοξεύεται από τη βελόνα. Στη συνέχεια τα εκτοξευμένα ιόντα εστιάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων όπως ακριβώς και στην λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και η δέσμη κατευθύνεται στην επιφάνεια.

Η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να κατασκευάσει και τρισδιάστατες δομές κάνοντας εγχάραξη του υποστρώματος με τη δέσμη ιόντων και εναπόθεση καθοδηγούμενη από την ίδια τη δέσμη επιλεκτικά στα τοιχώματα [13]. Ουσιαστικά πρόκειται για μια διεργασία όπου εναλλάσσεται μια εκ των άνω και μια εκ των κάτω προσέγγιση.

1.2.6 «Μαλακή» λιθογραφία ή λιθογραφία ελαστομερούς (Soft Lithography)

Λιθογραφία ελαστομερούς υποστρώματος ονομάζουμε μια ομάδα τεχνικών που χρησιμοποιούνται ως εναλλακτική τεχνολογία για την επεξεργασία και την κατασκευή νανοδομών. Με αυτές τις τεχνικές είναι δυνατός ο σχεδιασμός υποδειγμάτων με πολύ μικρές

κρίσιμες διαστάσεις (30 nm) χρησιμοποιώντας διαφανείς ελαστομερικές σφραγίδες (από πολύ(διμεθυλοσιλοξάνη)) με το ανάγλυφο του υποδείγματος στην επιφάνεια για τη δημιουργία των νανοδομών. Προηγείται η κατασκευή μιας αρχικής μήτρας με κάποια από τις προαναφερόμενες λιθογραφικές διεργασίες (συνήθως με ΛΔΗ) η οποία μετέπειτα χρησιμοποιείται ως καλούπι για χύτευση του ελαστομερούς ώστε να δημιουργηθεί μια σφραγίδα αποτύπωσης. Το ελαστομερές σκληραίνει με την εφαρμογή θερμοκρασίας ή ακτινοβολίας (διασταύρωση πολυμερούς), ενώ έπειτα αποκολλάται έχοντας σχηματίσει το αρνητικό της μήτρας. Η σφραγίδα αυτή του ελαστομερούς μερικές φορές χρησιμοποιείται για τη δημιουργία δειγμάτων αντιγράφων με την πρωτότυπη μήτρα. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυμερικά διαλύματα τα οποία θα εγχυθούν στο σχηματοποιημένο PDMS και θα σκληρύνουν μετά από έκθεση με ακτινοβολία UV [14].

Σε μια παραλλαγή της μεθόδου η σφραγίδα αυτή χρησιμοποιείται για επιλεκτική μεταφορά και τροποποίηση επιφανειών, κατά την επαφή της με κάποιο σκληρό υπόστρωμα. Συνήθως γίνεται χημική τροποποίηση επιφάνειας ώστε να ακολουθεί επιλεκτική εναπόθεση πρωτεϊνών ή επιλεκτική δημιουργία αυτοοργανωμένων μονοστρωμάτων. [14].

1.2.7 Λιθογραφία νανοσφράγισης εν θερμώ (Nanoimprint Lithography)

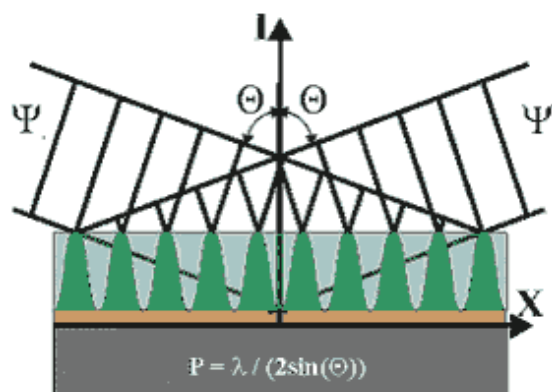
Πρώτα γίνεται η κατασκευή μιας αρχικής μήτρας με κάποια από τις προαναφερόμενες λιθογραφικές διεργασίες (συνήθως με ΛΔΗ). Κατόπιν συνήθως η σφραγίδα αποτυπώνεται σε θερμοπλαστικά πολυμερή με χρήση πρέσας, μια διεργασία που είναι γνωστή ως θερμή αποτύπωση σχήματος ή σφράγιση «εν θερμώ» (hot embossing) [14].

1.2.8 Λιθογραφία Συμβολής Ακτινών Laser

Η λιθογραφία συμβολής ακτινών laser (Laser interference Lithography(LIL)) ή ολογραφική λιθογραφία είναι μια πολύ διαδεδομένη μέθοδος για την κατασκευή περιοδικών, ημιπεριοδικών και συναφών μοτίβων. Η αρχή λειτουργίας είναι μια απλή και χωρίς τη χρήση μάσκας διαδικασία, η οποία κάνει χρήση της συμβολής δυο ή και περισσότερων δισδιάστατων προσόψεων κυμάτων, και είναι ιδανική για χαμηλού κόστους πλήρης έκθεση του υποστρώματος σε κάτω των 100 nm χαρακτηριστικά [15].

Όταν δυο ακτίνες laser συμβάλουν, δημιουργείται ένα νέο μοτίβο περιοδικής συμβολής. Το όριο για την περίοδο του μοτίβου αυτού είναι το μισό του μήκους κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός. Με τη χρήση ενός laser αργού, το οποίο έχει μήκος κύματος στα 351,1 nm, μπορεί να παραχθεί ένα γραμμικό σχέδιο με περίοδο 175 nm. Η LIL χρησιμοποιεί αυτό το μοτίβο συμβολής για την έκθεση ενός πολύ λεπτού στρώματος φωτοευαίσθητης ουσίας. Περιστρέφοντας το υπόστρωμα κατά 90 μοίρες μετά την πρώτη έκθεση, μια δεύτερη μπορεί να γίνει, δημιουργώντας ένα πλέγμα σημείων ή τρυπών στην φωτοευαίσθητη ουσία.

Αμέσως μετά το μοτίβο της επικαλυπτικής ουσίας μεταφέρεται στο υπόστρωμα για επί τόπου εγχάραξη.



Σχήμα 2: Σχηματικό αρχής λειτουργίας LIL.

Κάνοντας χρήση διαφορετικών διατάξεων συμβολής μπορούμε να δημιουργήσουμε πλέγματα με διαφορετικές περιοδικότητες στους δυο άξονες που χρησιμοποιούνται σε μαγνητικά μέσα. Μπορούμε επίσης να δημιουργήσουμε επιστρώματα ευθυγράμμισης για οργανικούς κρυστάλλους και block συμπολυμερή, κβαντικές τελείες ημιαγωγών, και άλλες δομές αυτό-οργάνωσης. Τέλος μπορούν να δημιουργηθούν κατανεμημένες δομές για laser κβαντικών σημείων και συσκευές φωτονικού χάσματος ζωνών [15].

1.2.9 Λιθογραφία με χρήση ακίδας

Η εξέλιξη της τεχνολογίας των μικροσκοπίων σάρωσης ακίδας (SPM) έχει προσφέρει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν οι διατάξεις των μικροσκοπίων ως εργαλεία για την δημιουργία νανοδομών. Οι δυο πιο διαδεδομένες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι η τεχνολογία αιχμής εμβύθισης (Dip Pen Nanolithography) και ο νανοεμβολιασμός (NanoGrafting).

Η μέθοδος χρησιμοποιεί μια ακίδα AFM ως «αιχμή», ένα στερεάς κατάστασης υπόστρωμα (όπως Au) ως «έγγραφο» και μόρια με χημική συγγένεια ως προς το στερεάς κατάστασης υπόστρωμα ως «μελάνι». Η τριχοειδής μεταφορά των μορίων από την ακίδα του AFM στο στερεό υπόστρωμα χρησιμοποιείται στο DPN για άμεση εγγραφή μοτίβου που αποτελείται από μια σχετικά μικρή συλλογή μορίων σε υπό-μικρού διαστάσεις [16].

Η DPN δεν είναι η μοναδική λιθογραφική μέθοδος που επιτρέπει άμεση μεταφορά μορίων στα υποστρώματα ενδιαφέροντος με ένα θετικό τόνο εκτύπωσης. Αποτελεί μια συμπληρωματική τεχνική για τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους νανολιθογραφίας. Όμως το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ικανότητα της να επιδίδει σχετικά μικρές ποσότητες μιας μοριακής ουσίας σε ένα υπόστρωμα με νανολιθογραφικό τρόπο, ο οποίος δεν εξαρτάται από τις επικαλυπτικές ουσίες, τις σφραγίδες, τις σύνθετες μεθόδους επεξεργασίας ή τα εξεζητημένα μη εμπορικά όργανα.

Ο νανοεμβολιασμός είναι μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την κατανόηση των διάφορων ιδιοτήτων των οργανικών λεπτών υμενίων σε μοριακό επίπεδο, ειδικά τον χαρακτηρισμό και την τροποποίηση αυτό-οργανωμένων μονοστρωμάτων (Self-Assembled Monolayers) με τη χρήση της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM).

Συγκεκριμένα με τη μέθοδο αυτή έχουν διαμορφωθεί, απεικονιστεί και χαρακτηριστεί αυτό-οργανωμένα μονοστρώματα θειόλης στην νανοκλίμακα [17].

Για τον προσδιορισμό των επιπέδων περιοχών επάνω στις οποίες μπορούμε εύκολα να εμβολιάσουμε (παρεμβάλουμε) μόρια διαφορετικού ύψους, απεικονίζουμε τη μήτρα (π.χ. αρχική) SAM στην υψηλότερη δυνατή ανάλυση. Εικόνες AFM με την καλύτερη ανάλυση λαμβάνονται σε χαμηλές δυνάμεις απεικόνισης (~0.05nN για θειόλες) σε ένα υγρό κύτταρο που περιέχει ένα διάλυμα των μορίων που θα νανοεμβολιαστούν.

Κάτω από (χαμηλές) δυνάμεις απεικόνισης, η ακίδα AFM ασκεί πίεση της τάξεως των 107 Pa στο SAM, προκαλώντας μόνο τοπικές παραμορφώσεις. Σε υψηλότερες πιέσεις, το SAM διαταράσσεται και οι προσροφημένες ουσίες μετατοπίζονται (εκτοπίζονται). Επάνω από τη δύναμη απεικόνισης που προκαλεί τη μετατόπιση των προσροφημένων ουσιών, αποκαλούμενη "κατώτατο όριο μετατοπίσεων", η εικόνα θα παρουσιάσει πλέγμα υποστρώματος παρά το SAM. Εάν αυτό γίνεται παρουσία ενός (μεγαλύτερου) διαλύματος μορίων που έχει, επομένως, υψηλότερη συγκέντρωση από το μετατοπισμένο SAM, τα νέα μόρια θα εμβολιαστούν αμέσως επάνω στην καθαρισμένη επιφάνεια του υποστρώματος. Όταν η μετατοπισμένη περιοχή της μήτρας SAM αντικατασταθεί από τις νέες προσροφημένες ουσίες, η τροποποιημένη επιφάνεια της δομής μπορεί να χαρακτηριστεί με σάρωση σε χαμηλές δυνάμεις απεικόνισης.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η υψηλή ανάλυση που κυμαίνεται από 5-50 nm. Επίσης η επιφάνεια μπορεί να απεικονιστεί και να διαμορφωθεί με διαφορετικά μόρια από την ίδια ακίδα ακριβώς κάτω από την ίδια θέση. Επομένως είναι δυνατό να συγκριθούν οι μοριακές ιδιότητες με έναν διαφορετικό τρόπο, ελαχιστοποιώντας την επίδραση της ακίδας και άλλων περιβαλλοντικών επιδράσεων. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η ταχύτητα εγγραφής περιορίζεται από τον μηχανικό συντονισμό της ακίδας και από τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία τα οποία συγκρατούν σταθερά διαχωρισμένες την ακίδα και την επιφάνεια του δείγματος.

1.3 Διεργασίες νανοκατασκευαστικής «εκ των κάτω»

1.3.1 Διεργασία Κολλοειδούς Γέλης (Sol-gel)

Η διαδικασία sol-gel είναι πολύ δημοφιλής και αξιόπιστη μεθοδολογία για τη σύνθεση υλικών, ειδικά των μεταλλικών οξειδίων με ομοιόμορφα μικρά μεγέθη σωματιδίων και ποικίλες μορφολογίες [18-23]. Μερικά από τα πλεονεκτήματά της είναι η απλότητά της και το γεγονός ότι αποτελεί ένα οικονομικό και αποτελεσματικό μέσο παραγωγής υψηλής

ποιότητας υλικών. Η διαδικασία sol-gel έχει βρει εφαρμογή στην παραγωγή υψηλής ποιότητας υάλων για οπτικές ίνες, λεπτών επικαλυπτικών στρωμάτων και λεπτών νανοσφαιριδίων οξειδίων [24-26].

Περιλαμβάνει την μετάβαση ενός συστήματος από μια υγρή φάση “sol” σε μια στερεή φάση “gel”. Η διαδικασία sol-gel μπορεί να χωριστεί στα ακόλουθα στάδια:

- Την υδρόλυση και τη συμπύκνωση των προδρόμων ενώσεων και το σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς (sol)
- Το σχηματισμό πηκτώματος (gel)
- Την υδροθερμική γήρανση
- Τη ξήρανση

Πιο συγκεκριμένα, η φάση sol είναι μια κολλοειδής διασπορά στερεών σωματιδίων σε ένα υγρό στο οποίο η διασκορπισμένη φάση είναι μικρή (1-1000 nm). Επομένως, η βαρυτική δύναμη είναι αμελητέα και μικρής κλίμακας δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις Van der Waals και τα επιφανειακά φορτία δημιουργούν αλληλεπιδράσεις. Η αδράνεια της διεσπαρμένης φάσης είναι τόσο μικρή ώστε να προκαλέσει κίνηση Brown, μια τυχαία κίνηση, οδηγούμενη από κεκτημένη ταχύτητα, η οποία μεταδίδεται από τη σύγκρουση των μορίων. Η φάση sol μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τεχνικές, τη συμπύκνωση και τη διασπορά των σωματιδίων [27]. Η συμπύκνωση πραγματοποιείται με πυρήνωση (ανάπτυξη κρυστάλλων) των σωματιδίων στο κατάλληλο μέγεθος, ενώ η διασπορά περιλαμβάνει την αναγωγή των μεγάλων σωματιδίων σε διαστάσεις κολλοειδών σωματιδίων. Το μέγεθος και οι ιδιότητες των προκύπτων σωματιδίων εξαρτώνται από το σχετικό ρυθμό των δύο αυτών διαδικασιών. Ο σχηματισμός της φάσης sol ευνοείται όταν ο ρυθμός της πυρήνωσης είναι υψηλός και ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι χαμηλός. Αναλόγως με το βαθμό της διασταυρούμενης σύνδεσης (cross-linking) και τη διαδικασία με την οποία αναπτύσσονται, τα ανόργανα συμπλέγματα μπορεί να είναι είτε κολλοειδή είτε πολυμερή και να κυμαίνονται από 10 – 200 Å σε διάμετρο. Η αναγέννηση των ανόργανων sol απαιτεί επίσης ελεγχόμενες συνθήκες, όπως το γεγονός ότι η προκύπτουσα φάση sol είναι σταθερή λόγω της συσσωμάτωσης και της καθίζησης. Διάφοροι παράγοντες, όπως η πολικότητα του διαλύτη, η ιοντική ισχύς του αντιδρώντος μέσου και η θερμοκρασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαχειριστούν το σχηματισμό της φάσης sol.

Η ζελατινοποίηση είναι η διαδικασία στην οποία η ελεύθερη φάση sol μετατρέπεται σε ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο που περιβάλλει το διαλυτικό μέσο. Η φάση gel είναι μια ημιστερεή φάση πλούσια σε υγρό. Είναι ενδιαφέρον να τονιστεί ότι η υγρή φάση δεν επιτρέπει στο στερεό δίκτυο να καταστραφεί και το στερεό δίκτυο δεν επιτρέπει στην υγρή φάση να ρέει έξω από αυτό [28]. Το σημείο ζελατινοποίησης τυπικά προσδιορίζεται από την απότομη αύξηση του ιξώδους. Η μηχανική κατάσταση της φάσης gel εξαρτάται πολύ από τον

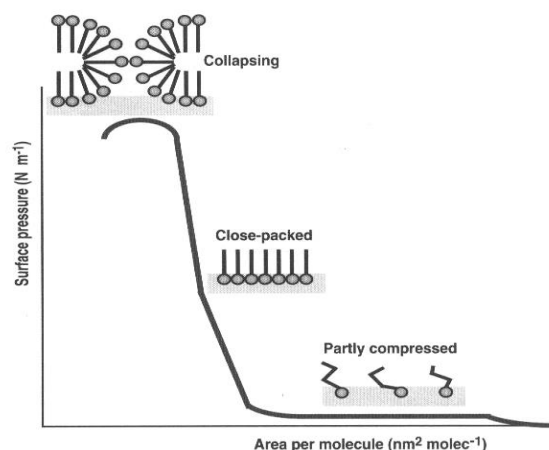
αριθμό των διασταυρούμενων συνδέσεων στο δίκτυο. Είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός των συνδέσεων τόσο πιο σταθερή η δομή που σχηματίζεται.

Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τεχνική αυτή για την παραγωγή των νανοδομών είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τη διαδικασία αυτή και η ικανότητα προσαρμογής της σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Επίσης, η διαδικασία αυτή επιτρέπει στους επιστήμονες να ελέγχουν με ευκολία το σχήμα του παραγόμενου νανοσωματιδίου ενώ τους δίνει τη δυνατότητα ενσωμάτωσης και άλλων υλικών εάν αυτό κριθεί απαραίτητο.

1.3.2 Υμένια Langmuir – Blodgett

Η τεχνολογία Langmuir – Blodgett (L-B) υμενίων επιτρέπει την ελεγχόμενη εναπόθεση μοριακών δομών πάνω σε επίπεδες επιφάνειες [29-32]. Αξιοποιεί την οργάνωση μορίων όπως είναι τα λιπίδια σε διεπιφάνειες αερίου – υγρού και έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οργανωμένων λεπτών υμενίων σε πλειάδα υποστρωμάτων. Υλικά τα οποία είναι ικανά να σχηματίσουν υμένια – μονοστρώματα φέρουν υδρόφοβες και υδρόφιλες περιοχές οι οποίες αναφέρονται ως ομάδα κεφαλής και ουράς αντίστοιχα. Συνήθως μια μικρή ποσότητα του υλικού διαλύεται σε ένα μη πολικό διαλύτη και αφήνεται να διασπαρθεί κατά μήκος μιας υδάτινης επιφάνειας (που αποτελεί την «υπό» επιφάνεια). Η εξάτμιση του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μονοστρώματος στο οποίο οι ομάδες «κεφαλές» εμβαπτίζονται στην υδάτινη φάση και οι «ουρές» προσανατολίζονται έξω από αυτή. Ένας μετακινούμενος φραγμός μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί για τη συμπίεση του υμενίου ως το σημείο της επίτευξης μιας πυκνής μονοστοιβάδας μορίων. Οι ισόθερμες επιφανειακής πίεσης – επιφάνειας που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας αποκαλύπτουν διακριτές περιοχές που συνδέονται με τις μεταβολές που πραγματοποιούνται στην μετάβαση από μια εκτεταμένη σε μια συμπιεσμένη κατάσταση. Πέρα από αυτό το σημείο, περαιτέρω συμπίεση του υμενίου έχει ως αποτέλεσμα την κατάρρευση του μονοστρώματος (Σχήμα 3).

Η μεταφορά του υμενίου σε υπόστρωμα επιτυγχάνεται με τη μετάβαση του τελευταίου κάθετα δια μέσω του υποστρώματος (πυρίτιο, ύαλος). Ο φραγμός κανονικά μετακινείται ταυτοχρόνως κατά τη μεταφορά για να διασφαλιστεί σταθερή πίεση στο υμένιο. Πολυεπίπεδες δομές κατασκευάζονται με διαδοχικές μεταβάσεις δια μέσω της διεπιφάνειας σε εναπόθεση και στους τρεις άξονες. Τα υλικά που είναι ικανά για το σχηματισμό αυτού του είδους των υμενίων συμπεριλαμβάνουν λιπαρά οξέα, φωσφολιπίδια, πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες, πολυκυκλικά αρωματικά συστατικά, πρωτεΐνες, δραστικά μονομερή και τέλος πολυμερή [33,34].



Σχήμα 3: Σχηματισμός υμενίου αμφιφιλικών μορίων μιας μονοστοιβάδας το οποίο απλώνεται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα.

Τα βασικά μειονέκτηματα της μεθόδου είναι η αδυναμία δημιουργίας αποθέσεων μεγάλου πάχους (πρακτικό άνω όριο: 500 Å) καθώς είναι δυνατός ο σχηματισμός μέχρι 100 μοριακών στοιβάδων και σημαντικοί περιορισμοί όσον αφορά το είδος των προς εναπόθεση πολυμερών. Παράδειγμα αποτελεί το PDMS, το οποίο δεν αποτίθεται πέραν της μίας στοιβάδας. Επιπλέον, προβλήματα όπως η χαμηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα και τα πιθανά ελαττώματα των υμενίων λόγω ασυνεχειών πρέπει να επιλυθούν.

1.3.3 Αυτοοργανωμένες Μονοστοιβάδες

Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις όσον αφορά την παραγωγή οργανωμένων λεπτών υμενίων οργανικών υλικών σε επιφάνειες, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης των αυτοοργανωμένων μονοστοιβάδων (Self-Assembled Monolayers, **SAMs**) [30, 35-38]. Μερικά παραδείγματα SAM συμπεριλαμβάνουν λιπαρά οξέα, μακράς αλυσίδας αλκυλοθειόλες και δισουλφίδες και ενεργά σιλάνια. Παρά το ότι τα περισσότερα από αυτά τα υλικά μπορούν να εναποτεθούν σε μονοστοιβάδα με τη χρήση της τεχνικής Langmuir-Blodgett, η βασική διαφορά έγκειται στο ότι αυτά σχηματίζονται αυθόρμητα σε διεπιφάνεια υγρού – στερεού μέσω συνδυασμού συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων ομάδων «κεφαλών» - επιφάνειας, αλυσίδας – αλυσίδας κ.α. Οι προκύπτουσες μονοστοιβάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για την άμεση επίστρωση επιφανειών, είτε σαν βάση για επιφανειακές αντιδράσεις.

1.3.4 Ομοιοπολική Σύνδεση

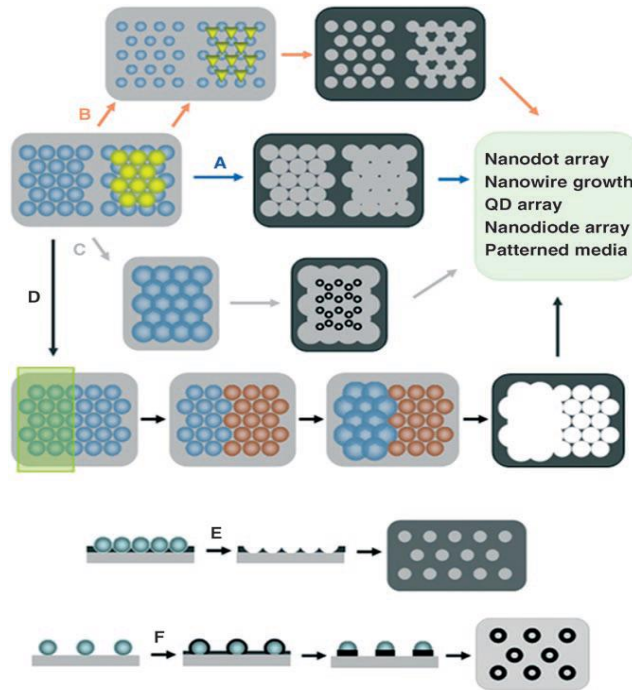
Υπάρχει μια πλειάδα μεθόδων ομοιοπολικής τροποποίησης επιφανειών, συμπεριλαμβανομένου μεγάλου αριθμού διαφορετικών χλωρο- και αλκοξυ-σιλανίων. Ο βασικός διαχωρισμός μεταξύ αυτών και των SAM οφείλεται στην πυκνότητα οργάνωσης και στοίβαξης [39]. Δυο από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά είναι τα αμινοπροπυλ-τριαθοξυσιλάνια (aminopropyl-triethoxysilane, **APTES**) και το γλυκιδοξυπροπυλ-

τριμεθοξυσιλάνιο (glycidoxypyrpyl–trimethoxysilane, GOPMS). Τέτοιου είδους υλικά έχουν εξεταστεί εκτεταμένα ως προς τη χρήση τους για τροποποιητές επιφάνειας πυρίτιου – οξειδίου πυρίτιου, πυριτικών υάλων, οξειδίων μετάλλων και επίσης μερικών πολυμερικών υποστρωμάτων ειδικά για την ακινητοποίηση των πρωτεϊνών όπως τα ένζυμα και τα αντισώματα και για την παραγωγή των χρωματογραφικά σταθερών φάσεων. Τα προκύπτοντα πολυμερικά υμένα τα οποία περιέχουν γνωστές ενεργές ομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσια ως επιστρώσεις ή ως ένα μέσο για περαιτέρω ακινητοποίηση άλλων ειδών.

1.3.5 Λιθογραφία Κολλοειδών Σωματιδίων ή Νανοσφαιριδίων

Η ιδέα της χρήσης κολλοειδών σφαιρών ως μάσκες εγχάραξης και εναπόθεσης είχε εισαχθεί ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 [40]. Ένα αυτο-οργανούμενο μονοστρώμα από νανοσφαίρες πολυστυρενίου εφαρμόζεται πάνω στο δείγμα λειτουργώντας ως μάσκα για τη διαδικασία εγχάραξης ή εναπόθεσης που ακολουθεί. Η διαδικασία αυτή ήταν αρχικά γνωστή ως «φυσική λιθογραφία» (natural lithography) [40]. Ο όρος «λιθογραφία νανοσφαιριδίων» (nanosphere lithography, NSL) εισήχθη μία δεκαετία αργότερα, όταν επιτεύχθηκε η κατασκευή μάσκας προερχόμενη από δύο στρώματα σφαιρών. Σε συνδυασμό με την τεχνική του lift-off, κατασκευάστηκε μάσκα σε περιοχή διαστάσεων ως $100 \mu\text{m}^2$ χωρίς ατέλειες [41]. Ο μεγαλύτερος περιορισμός της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η ανικανότητα να ελεγχθεί το σχήμα των δομών και η ύπαρξη περιοχών με ατέλειες. Μερικές φορές, ως συνώνυμος όρος της NSL χρησιμοποιείται ο όρος «κολλοειδής λιθογραφία» (colloidal lithography, CL).

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4) παρουσιάζονται κάποιες αντιπροσωπευτικές τεχνικές της κολλοειδούς λιθογραφίας. Στα αρχικά στάδια της CL, σειρές κολλοειδών χρησιμοποιήθηκαν ως μάσκα για το σχηματισμό σειρών από νανοτελείες μέσω εναπόθεσης μετάλλου, όπως φαίνεται στη διαδρομή A του σχήματος. Οι διαδρομές B και C δείχνουν την τροποποίηση της μάσκας μέσω RIE και ανόπτησης των κολλοειδών ελέγχοντας με αυτό τον τρόπο το μέγεθος και το σχήμα των δομών που θα προκύψουν. Στη διαδρομή D απεικονίζεται η ιεραρχική αντιγραφή σχήματος χρησιμοποιώντας φωτοευαίσθητα κολλοειδή νανοσωματίδια. Η διαδρομή E δείχνει την σχηματοποίηση οργανικών και ανόργανων υλικών από μία εξαγωνικά διατεταγμένη δομή, ενώ στη διαδρομή F φαίνεται η δημιουργία νανοδαχτυλίων μέσω ιοντοβολής μετάλλου και εγχάραξης [42].



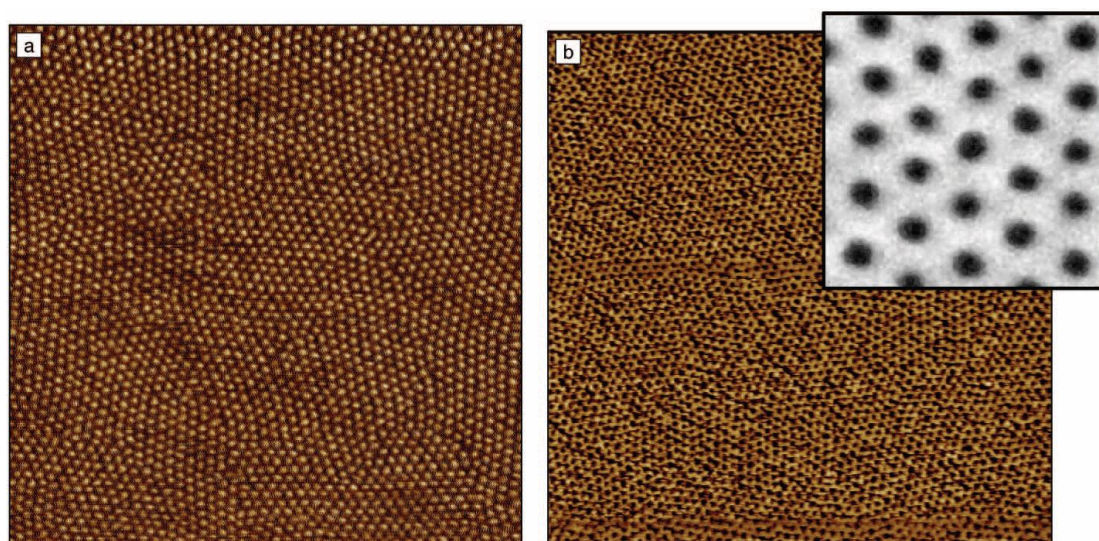
Σχήμα 4: Τυπικές τεχνικές κολλοειδούς λιθογραφίας [42].

Εκτός από τις νανοσφαίρες πολυμερών, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν κι άλλα νανοσωματίδια ως μάσκες εγχάραξης για τη δημιουργία δομών νανοκολώνων στις επιφάνειες. Συγκεκριμένα, συνδυάζοντας νανοσωματίδια μετάλλου ή πυριτίας και ανισοτροπική εγχάραξη με πλάσμα έχουν κατασκευαστεί νανοκολώνες πυριτίου. [43] Η μέθοδος των νανοσωματιδίων προσφέρει εύκολη και γρήγορη επίστρωση της μάσκας σε μεγάλη επιφάνεια, δεν έχει όμως την ίδια ποιότητα αυτο-οργάνωσης σε σύγκριση με τα υμένια των νανοσφαιρών και συμπολυμερών κατά συστάδες. Επίσης, μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες για την εναπόθεση και ανόπτηση των νανοσωτιδίων είναι σχετικά υψηλές. Οι μάσκες νανοσωματιδίων ταιριάζουν κυρίως σε εφαρμογές στις οποίες αρκεί η τυχαία ή σχεδόν συμμετρική διάταξη των δομών σε μεγάλες επιφάνειες, όπως σε αντιανακλαστικές επιφάνειες για οπτικούς ανιχνευτές κ.α.

1.3.6 Λιθογραφία με αυτοοργάνωση συμπολυμερών κατά συστάδες

Η εφαρμογή των συμπολυμερών κατά συστάδες (block copolymers) στην κατασκευή νανοδομών βασίζεται στην τάση που έχουν να αυτο-οργανώνονται σε μια θερμοδυναμικά σταθερή μορφολογία με μέγεθος δομής από 10 nm μέχρι 200 nm. [44]. Τα λεπτά υμένια από συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί μπορούν να εφαρμοστούν πάνω σε επίπεδες επιφάνειες και να χρησιμοποιηθούν ως μάσκα εγχάραξης για νανολιθογραφία ή ως «οδηγός» για περαιτέρω εναπόθεση [45]. Ανάλογα με τη μορφολογία των υμενίων και ελέγχοντας την σύσταση του συμπολυμερούς (αναλογία του κάθε συστατικού) μπορούμε να δημιουργήσουμε κολώνες, σπές, αυλάκια και γραμμές. Ο έλεγχος

όμως της μορφολογίας των λεπτών υμενίων από block copolymers μπορεί να γίνει προβληματικός. Μέχρι στιγμής, το βασικό πρόβλημα είναι ότι παρόλο που η αυτο-οργάνωση δίνει αρκετά καλή τάξη μικρής εμβέλειας, σε μεγάλη κλίμακα η τάξη είναι συνήθως κακής ποιότητας. Επίσης, η αυτο-οργάνωση απαιτεί θερμικές διεργασίες που διαρκούν αρκετές ώρες, γεγονός που περιορίζει την χρήση των συμπολυμερών κατά συστάδες σε εμπορικές εφαρμογές [46], ενώ τέλος η εξειδικευμένη για κάθε περίπτωση κατασκευή ενός συμπολυμερούς κατά συστάδες αυξάνει το κόστος και το χρόνο της διεργασίας αυτής καθώς απαιτείται εξειδικευμένη μελέτη για την κατασκευή τους.



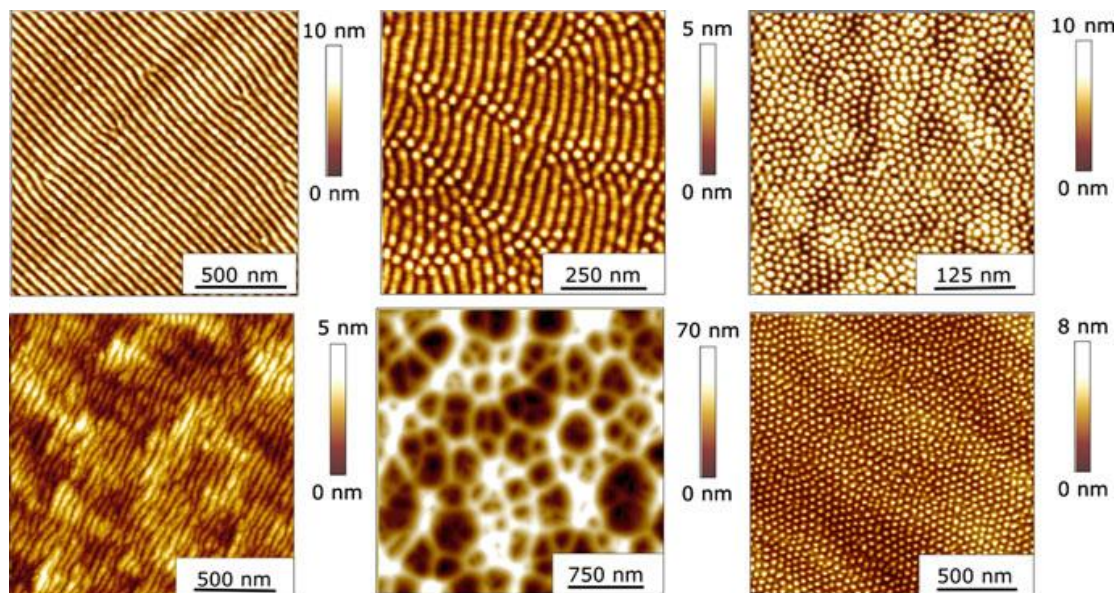
Σχήμα 5: (a) Εικόνα φάσης (δυναμικό) μικροσκοπίας ατομικής δύναμης υμενίου PS-b-PMMA δισυστατικού συμπολυμερούς όπου φαίνονται κυλινδρικές περιοχές ομοιόμορφα κατανομημένες με διάμετρο ~20 nm. (b) Το ίδιο υμένιο έπειτα από έκθεση σε UV ακτινοβολία ακολουθούμενη από υγρή εγχάραξη με αλκοόλη. Οι περιοχές PMMA που εμφανίζονται στην προηγούμενη περίπτωση έχουν εγχαραχθεί αφήνοντας ένα μοτίβο οργανωμένων οπών σε μια μήτρα πολυστυρενίου. Το ένθετο είναι εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και απεικονίζει τη διάταξη των δημιουργούμενων ναοσπών [44] .

1.4 Οργάνωση στην ναοκλίμακα καθοδηγούμενη από την διεργασία

1.4.1 Οργανωμένες Νανοδομές λόγω ιονοβολής με δέσμη ιόντων

Η μηχανική απομάκρυνση υλικού (sputtering) με τη βοήθεια δέσμης ιόντων, δηλαδή η απομάκρυνση ατόμων από ένα στερεό υπόστρωμα λόγω πρόσκρουσης ενεργών φορτισμένων σωματιδίων, χρησιμοποιείται σε διάφορες αναλυτικές και κατασκευαστικές τεχνικές εδώ και πολλά χρόνια. Λόγω της αλληλεπίδρασης των ιόντων με το υπόστρωμα η τοπογραφία της επιφάνειας τροποποιείται και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να προκύψει η δημιουργία κανονικών και αλά διατεταγμένων δομών. Η ποικιλομορφία των νανοδομών που σχηματίζονται (Σχήμα 6), το γεγονός ότι οι νανοδομές σχηματίζονται σε μια διεργασία ενός βήματος, καθώς και η πληθώρα διαφορετικών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα επάνω στα οποία θα δημιουργηθούν οι νανοδομές (ημιαγωγοί, μέταλλα,

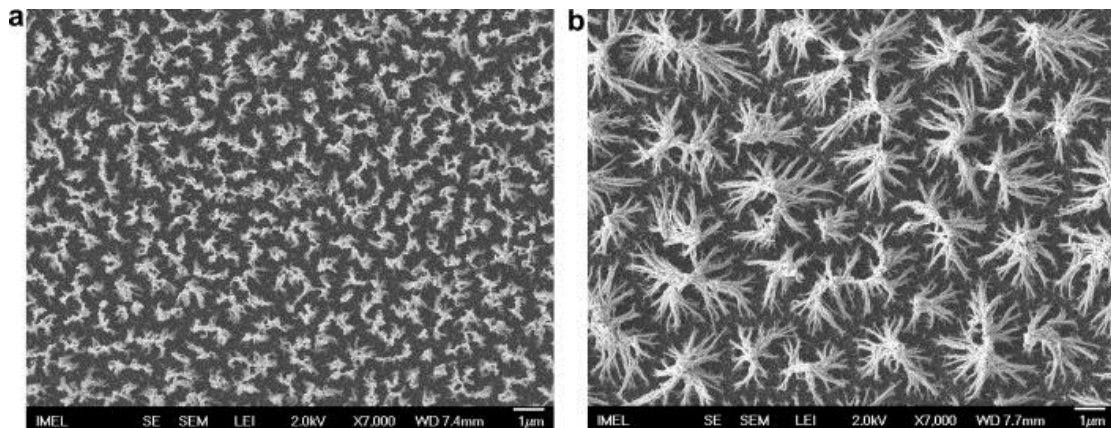
σύνθετα υλικά, πολυκρυσταλλικά, κεραμικά) καθιστά την μέθοδο αυτή ελκυστική. Στα αρνητικά της είναι ότι συνήθως οι ενέργεια των ιόντων (τουλάχιστον keV) σε τέτοιες διατάξεις είναι αρκετά μεγάλη περιορίζοντας τη χρήση της όσον αφορά πολυμερή και υλικά τα οποία καταστρέφονται [47].



Σχήμα 6: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης διαφορετικών τοπογραφιών που σχηματίζονται επάνω σε επιφάνειες Si και Ge με ιοντική εγχάραξη σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες [47].

1.4.2 Νανούφανση με πλάσμα

Κατ' αντιστοιχία με την παραπάνω περίπτωση υπάρχει η εγχάραξη πλάσματος η οποία αφαιρεί υλικό μηχανικά και με τη βοήθεια χημείας σε πολύ μικρότερες ενέργειες. Έτσι με τη μέθοδο αυτή μελετάται η δημιουργία διαφόρων τύπων νανοδομών κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Τα τελευταία χρόνια διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν δώσει βαρύτητα στην νανούφανση [48-60] ή στην υποβοηθούμενη νανοκατασκευή δομών από το πλάσμα. Οι επιφάνειες που προκύπτουν συνήθως είναι στοχαστικές ενώ γίνεται προσπάθεια να μελετηθούν αναφορές για κατασκευή περιοδικών ή ημιπεριοδικών δομών από το πλάσμα. Στην περίπτωση βέβαια της υποβοηθούμενης από το πλάσμα νανοκατασκευαστικής υπάρχουν πολλές αναφορές ομάδων για δημιουργία περιοδικών δομών και σχημάτων στην νανοκλίμακα. [48-60]. Η παρούσα εργασία θα μελετήσει μια από αυτές τις περιπτώσεις.

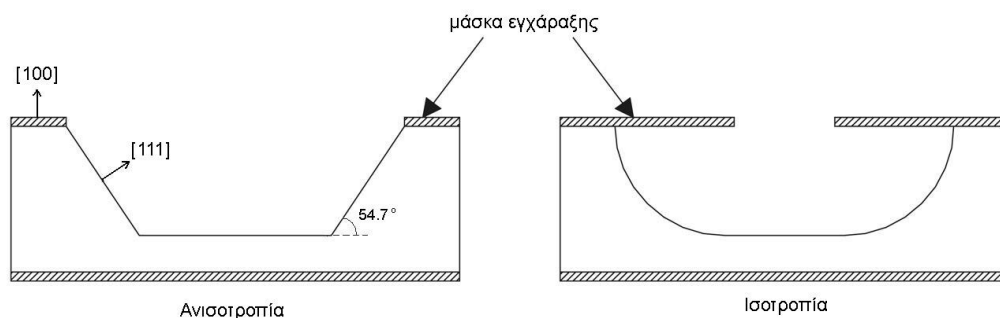


Σχήμα 7: Νανουφασμένες με πλάσμα O_2 επιφάνειες PDMS [48].

1.5 Μεταφορά του σχήματος σε υπόστρωμα.

1.5.1 Υγρή εγχάραξη

Στην υγρή εγχάραξη, το δείγμα βυθίζεται σε διάλυμα το οποίο εγχάρασει τις περιοχές της επιφάνειας που δεν καλύπτονται από τη μάσκα. Συνήθως το υλικό που χρησιμοποιείται είναι το πυρίτιο. Όταν το πυρίτιο εγχάρασσεται με σταθερό ρυθμό προς όλες τις κατευθύνσεις η εγχάραξη είναι ισοτροπική, ενώ στην περίπτωση που κάποιες κατευθύνσεις εγχάρασσονται ταχύτερα από άλλες, η εγχάραξη γίνεται κρυσταλλογραφικά κατευθυνόμενη. Το ισοτροπικό προφίλ εγχάραξης είναι πιο συνηθισμένο στην υγρή εγχάραξη, ειδικά όταν αυτή αφορά άμορφα και πολυκρυσταλλικά υλικά. Στο Σχήμα 8 φαίνονται τα δύο κύρια προφίλ που προκύπτουν από την υγρή εγχάραξη πυριτίου.



Σχήμα 8: (αριστερά) Ανισοτροπικό, κρυσταλλογραφικά κατευθυνόμενο προφίλ υγρής εγχάραξης στο πυρίτιο. Τα τοιχώματα έχουν κλίσης γωνίας 54.7° λόγω μικρότερου ρυθμού εγχάραξης των επιπέδων [111] (δεξιά) Ισοτροπικό προφίλ υγρής εγχάραξης.

Το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό υλικό με κυβική δομή πλέγματος όμοια με το διαμάντι. Τα δισκία πυριτίου που χρησιμοποιούνται σήμερα για κατασκευή μικροδομών είναι μονοκρυσταλλικά, με εξαίρεση αυτά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών. Λόγω της κρυσταλλικής του δομής πολλοί κοινοί υγροί εγχάρακτες του πυριτίου, όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH), το υδροξείδιου του

τετραμεθυλοαμμωνίου (TMAH) και η αιθυλενοδιαμινική πυροκατεχόλη (EDP), το εγχάρασσουν ανισοτροπικά. Τα ατομικά επίπεδα (100) παρουσιάζουν μεγαλύτερο ρυθμό εγχάραξης από τα επίπεδα (111). Η γωνία των τοιχωμάτων στην υγρή ανισοτροπική εγχάραξη είναι 54.7° , ίση δηλαδή με τη γωνία που σχηματίζουν τα ατομικά επίπεδα (100) και (111). Ο λόγος των ρυθμών εγχάραξης μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων εξαρτάται από τον εγχάρακτη, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη θερμοκρασία εγχάραξης. Επίσης, πρόσθετα όπως η ισοπροπυλική αλκοόλη αλλάζουν δραστικά τον λόγο αυτό. Οι εφαρμογές της ισοτροπικής υγρής εγχάραξης του πυριτίου είναι περιορισμένες. Ο πιο κοινός ισοτροπικός εγχάρακτης είναι το διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) με υδροφθορικό οξύ (HF). Το νιτρικό οξύ οξειδώνει την επιφάνεια του πυριτίου, η οποία ταυτόχρονα εγχάρασσεται από το HF. Ο ρυθμός εγχάραξης των ισοτροπικών εγχαρακτών μπορεί να είναι δύο τάξεις μεγαλύτερος από ότι στους ανισοτροπικούς.

Η ανισοτροπική υγρή εγχάραξη χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες, όπως η κατασκευή εγχυτήρων μελάνης με ψεκασμό, προσφέροντας μαζική παραγωγή και χαμηλό κόστος. Η ισοτροπική υγρή εγχάραξη είναι χρήσιμη κυρίως σε εφαρμογές όπου είναι επιθυμητή η εγχάραξη κάτω από τη μάσκα (undercut). Για παράδειγμα, η ελευθέρωση μεμβρανών, γεφυρών και προβόλων, μπορεί να επιτευχθεί με επιλεκτική ισοτροπική εγχάραξη του στρώματος (sacrificial layer) κάτω από τη δομή [61].

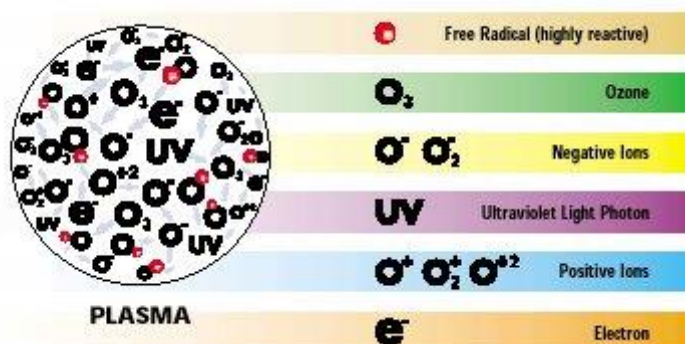
1.5.2 Εγχάραξη με πλάσμα

1.5.2.1 Πλάσμα

Ο όρος 'πλάσμα' συνηθίζεται να αναφέρεται στην τέταρτη κατάσταση της ύλης. Είμαστε εξοικειωμένοι με τις τρεις πρώτες καταστάσεις, τη στερεά, την υγρή και την αέρια, επειδή βρίσκονται σε αφθονία γύρω μας, αλλά το πλάσμα, αν και βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, εμφανίζεται στη γη μόνο κάτω υπό ορισμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, στη γη φυσικές καταστάσεις πλάσματος είναι η αστραπή και το βόρειο σέλας, ενώ ένα παράδειγμα πλάσματος ανθρώπινης κατασκευής είναι οι φωτεινές πινακίδες νέου.

Το πλάσμα δημιουργείται κατά την εφαρμογή υψηλής τάσης, συνήθως στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF Power), μέσα σε ένα αέριο που βρίσκεται σε θάλαμο υπό κενό, με ηλεκτρική εκκένωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μέσα στο θάλαμο ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μίγμα από ηλεκτρόνια, ιόντα, φωτόνια, προϊόντα επανασύνδεσης και ουδέτερα σωματίδια (ελεύθερες ρίζες, άτομα) με την ταυτόχρονη εκπομπή λάμψης (Σχήμα 9). Από τα προϊόντα αυτά, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι αυτά που ξεκινούν τη διαδικασία του πλάσματος επειδή με την κινητική ενέργεια που αποκτούν και σε συνδυασμό με το

γεγονός ότι είναι αρκετά ελαφρά, συγκρούονται συνεχώς με άλλα άτομα ή μόρια και αποκτούν μια υψηλή μέση ενέργεια πολλών eV (electron Volts) που αντιστοιχούν σε δεκάδες χιλιάδες βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία του αερίου, η οποία είναι συνήθως λίγο υψηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 9: Τα ενεργά σωματίδια που υπάρχουν σε ένα πλάσμα οξυγόνου [62]

Η υψηλή θερμοκρασία των ηλεκτρονίων επιτρέπει στις συγκρούσεις ηλεκτρονίων-μορίων να προκαλούν αντιδράσεις υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργούν ελεύθερες ρίζες, ιόντα και άλλα ηλεκτρόνια, λόγω ιονισμού μέσα στο χαμηλής θερμοκρασίας ουδέτερο αέριο. Δημιουργώντας τα ίδια αντιδρώντα στοιχεία χωρίς πλάσμα θα απαιτούσε θερμοκρασίες στην περιοχή μεταξύ $\sim 10^3 - 10^4$ °K που θα κατέστρεφε τα οργανικά πολυμερή και πολλά ανόργανα υμένα. Η συνύπαρξη ενός ψυχρού αερίου (από εκεί προκύπτει και ο όρος ‘ψυχρό πλάσμα’ που συχνά χρησιμοποιείται) και των θερμών ηλεκτρονίων είναι αυτό που διαφοροποιεί τον αντιδραστήρα του πλάσματος από μια συμβατική θερμική διεργασία.

Είναι σωστή προσέγγιση να θεωρούμε ότι τα περισσότερα ουδέτερα σωματίδια έχουν μία κοινή θερμοκρασία ή μέση ενέργεια. Συνηθίζεται να αναφερόμαστε σε μια ξεχωριστή θερμοκρασία για κάθε είδος σωματιδίου (π.χ. T_i για το σωματίδιο i). Η θερμοκρασία μπορεί να οριστεί σε σχέση με τη μέση ενέργεια, ϵ_i , των σωματιδίων:

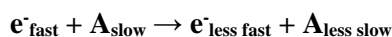
$$\epsilon_i = \frac{3}{2} k T_i,$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzman ίση με 1.38×10^{-23} J°K⁻¹ ή 8.62×10^{-5} eV°K⁻¹. Έτσι η θερμοκρασία και η μέση ενέργεια αναλογούν στο ίδιο πράγμα. Τυπικές τιμές θερμοκρασίας είναι 0.05–100 eV για τα ιόντα, 0.025 eV για τα ουδέτερα και 1-10eV για τα ηλεκτρόνια.

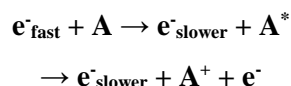
Οι συγκρούσεις που γίνονται μέσα στο πλάσμα μπορεί να είναι ελαστικές ή ανελαστικές. Στις ελαστικές συγκρούσεις, που συνήθως αποτελούν και τη πλειοψηφία των συγκρούσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και ατόμων ή μορίων, τα σωματίδια ανταλλάσσουν ορμή και κινητική ενέργεια χωρίς να επηρεάζονται οι εσωτερικές τους καταστάσεις. Στις ανελαστικές συγκρούσεις αλλάζουν οι εσωτερικές καταστάσεις και τα σωματίδια που συμμετέχουν

τοποθετούνται συνήθως σε διεγερμένες καταστάσεις. Αν η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι μικρή για να προκαλέσει διέγερση, οι πιο πολλές συγκρούσεις ηλεκτρονίων-μορίων θα είναι ελαστικές και αυτό συμβαίνει συνήθως με τα ευγενή αέρια ενώ αντίθετα στα μοριακά αέρια ένα μεγαλύτερο μέρος των συγκρούσεων είναι ανελαστικές.

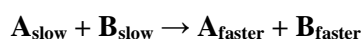
Ελαστική σύγκρουση:



Ανελαστική σύγκρουση που οδηγεί σε διέγερση ή ιονισμό:



Σούπερ-ελαστική σύγκρουση όπου ένα διεγερμένο άτομο αποδιεγείρεται από τη σύγκρουση αυξάνοντας το άθροισμα των κινητικών ενεργειών:



Θα πρέπει να σημειωθεί πως οι συγκρούσεις των σωματιδίων μέσα στο πλάσμα γίνονται από απόσταση. Το κάθε σωματίδιο έχει το δικό του ηλεκτρικό πεδίο και επηρεάζει την κίνηση των μακρινών σωματιδίων και αυτή η συμπεριφορά είναι που δίνει στο πλάσμα τα μοναδικά του χαρακτηριστικά. Επειδή το κάθε σωματίδιο επηρεάζεται από τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία πολλών σωματιδίων, ο όρος που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την κινητική μέσα στο πλάσμα είναι 'συλλογική κίνηση'.

Το πλάσμα φορτίζεται θετικά σε σχέση με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα και το δισκίο και τα θετικά στοιχεία (ιόντα) επιταχύνονται από το πλάσμα σε μια κατεύθυνση κάθετη προς αυτές τις επιφάνειες. Με αυτόν τον τρόπο τελικά τα ιόντα ταξιδεύουν σε όλες τις οριζόντιες επιφάνειες περιλαμβανομένων και αυτών που βρίσκονται στο πυθμένα των δομών. Σε αντίθεση τα ηλεκτρόνια διαχέονται έξω από το πλάσμα όταν η ενέργεια κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά ξεπεράσει το δυναμικό του πλάσματος σε σχέση με την επιφάνεια. Συγκεκριμένα όταν μία πολωμένη επιφάνεια (π.χ. ένα δισκίο πυριτίου) πλησιάσει το δυναμικό του πλάσματος, μία ροή από θερμικά (10000-50000 K) ηλεκτρόνια διαχέεται ισοτροπικά στην επιφάνεια. Η πλειοψηφία αυτών των ηλεκτρονίων απορροφούνται στην πάνω επιφάνεια των δομών που βρίσκονται στο δισκίο. Τα αρνητικά ιόντα τα οποία βρίσκονται σε μία πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία και διαχέονται πιο δύσκολα είναι γενικά ανίκανα να διαφύγουν το πλάσμα και χάνονται αντίθετα σε συγκρούσεις επανασύνδεσης και απόσπασης.

Οι ρίζες που σχηματίζονται μέσα στο πλάσμα αντιδρούν με την επιφάνεια του στρώματος με χημικό τρόπο ενώ τα ιόντα επιδρούν με μηχανικό τρόπο, μέσω της ιονοβολής. Η οπτική

εκπομπή που παρατηρείται μέσα σε ένα πλάσμα είναι αποτέλεσμα των διεγερμένων ατόμων και μορίων που σχηματίζονται στο πλάσμα καθώς χάνουν την επιπλέον ενέργειά τους. Το μήκος κύματος της εκπομπής του φωτός είναι ικανό να σπάει και τους χημικούς δεσμούς και μπορεί να είναι χρήσιμο στην τροποποίηση κατά την επεξεργασία πολυμερικών υλικών.

Για τις περισσότερες καταστάσεις πλάσματος που έχουν ενδιαφέρον στην εγχάραξη ο βαθμός ιονισμού είναι πολύ μικρός. Τυπικά υπάρχει μόνο ένα φορτισμένο σωματίδιο ανά 100,000 – 1,000,000,000 ουδέτερα άτομα και μόρια. Το θετικό φορτίο είναι κυρίως στη μορφή μονών ιονισμένων σωματιδίων από τα οποία ένα μόνο ηλεκτρόνιο έχει αφαιρεθεί (π.χ. Ar^+ , CF_3^+ , SF_5^+). Η πλειονότητα των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων είναι συνήθως τα ελεύθερα ηλεκτρόνια παρόλο που σε πολύ ηλεκτροαρνητικά αέρια όπως το Cl_2 , τα αρνητικά ιόντα μπορεί να πλεονάζουν (Cl^-).

Ένα σημαντικός παράγοντας που χαρακτηρίζει το πλάσμα είναι το μήκος Debye (Debye length) που καθορίζει τα μέγεθος μιας περιοχής που προφυλάσσεται από το φορτίο χώρου (space charge) και μέσα στην οποία δεν μπορούν να επιδράσουν εξωτερικές ηλεκτρικές διαταραχές. Το μέγεθος του μήκους Debye που προκύπτει καθορίζει πολλές ιδιότητες του πλάσματος που είναι σχετικές με τις διεργασίες μέσα στον αντιδραστήρα όπως για παράδειγμα το φράχτη δυναμικού (plasma (Debye) sheath).

Παρόλο που αρχικά υπάρχουν ίσοι αριθμοί αρνητικών και θετικών φορτισμένων σωματιδίων σε ένα πλάσμα, η διάχυση ή φόρτιση στα τοιχώματα και η επανασύνδεση στις οριακές επιφάνειες του πλάσματος τείνουν να εξαντλήσουν το φορτίο στη γειτονική αέρια φάση, δημιουργώντας ένα λεπτό οριακό στρώμα που λέγεται φράχτης ηλεκτρονίων ή δυναμικού (sheath). Αυτό συμβαίνει γιατί τα ηλεκτρόνια είναι ελαφρά και έχουν υψηλή ενέργεια με αποτέλεσμα να διαχέονται πιο γρήγορα και να αφήνουν ένα πλεόνασμα θετικού φορτίου και ένα δυναμικό πλάσματος που είναι θετικό σε σχέση με στα τοιχώματα. Η περιοχή του κυρίως πλάσματος αποτελεί έναν αρκετά καλό αγωγό και η μεγαλύτερη πτώση δυναμικού εμφανίζεται κατά μήκος του φράχτη δυναμικού (sheath).

Η τάση κατά μήκος του φράχτη δυναμικού κυμαίνεται από μερικά volts μέχρι χιλιάδες volts, γεγονός που εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Η διαφορά δυναμικού κατά μήκος του φράχτη δυναμικού είναι αυτή που επιταχύνει τα ιόντα και τα κάνει να προσκρούουν στις επιφάνειες και στα τοιχώματα.

Η μείωση της πίεσης κάτω από τα $\sim 0.05 - 0.1$ Torr έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του φράχτη δυναμικού και η τάση κατά μήκος του αυξηθεί από μερικές δεκάδες volts σε εκατοντάδες ή περισσότερο. Συνεπώς σε αυτήν την περιοχή, καθώς η πίεση μειώνεται, το δυναμικό του πλάσματος αυξάνει, αυξάνοντας έτσι κατακόρυφα και την ιοντική ενέργεια βομβαρδισμού του υποστρώματος. Αυτά τα αποτελέσματα είναι συνέπεια του μεγαλύτερου μέσου μήκους ελεύθερης διαδρομής και του μειωμένου ρυθμού συγκρούσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και μορίων. Δηλαδή προκειμένου να αυξηθεί η πιθανότητα ιονισμού για να

διατηρηθεί το πλάσμα, παρόλο το μικρότερο ρυθμό συγκρούσεων, αυξάνει η ενέργεια των ηλεκτρονίων και το δυναμικό του πλάσματος.

Στο κυρίως σώμα του πλάσματος η πυκνότητα του πλάσματος είναι κανονικά από $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Οι τιμές αυτές προκύπτουν από θεμελιακά όρια. Δηλαδή όταν η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι κάτω από $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ η ηλεκτροστατική δύναμη είναι αρκετά αδύναμη για να χωρίσει το φορτίο κατά μήκος μιας αρκετά μεγάλης απόστασης και η ουδετερότητα δεν διατηρείται πια, ενώ πυκνότητες πλάσματος πάνω από $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ αντιστοιχούν σε υψηλά ρεύματα και σημαντική θέρμανση του αερίου. Η υψηλή αυτή θερμοκρασία μπορεί να είναι επιβλαβής στο υλικό του υποστρώματος και οδηγεί σε αστάθεια του πλάσματος και ανομοιομορφία.

Οι διεργασίες που γίνονται με τεχνολογία πλάσματος χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- **Εγχάραξη** (αφαίρεση υλικού μέσω αντιδράσεων με ενεργά είδη που οδηγούν στην δημιουργία πτητικών προϊόντων)
- **Εναπόθεση** (δημιουργία νέων υλικών, υπό την μορφή λεπτών υμενίων που εναποτίθενται στις επιφάνειες)
- **Τροποποίηση** (χημική προσθήκη λειτουργικών ομάδων σε υλικά που εκτίθενται στο πλάσμα)

1.5.2.2 Εγχάραξη με πλάσμα

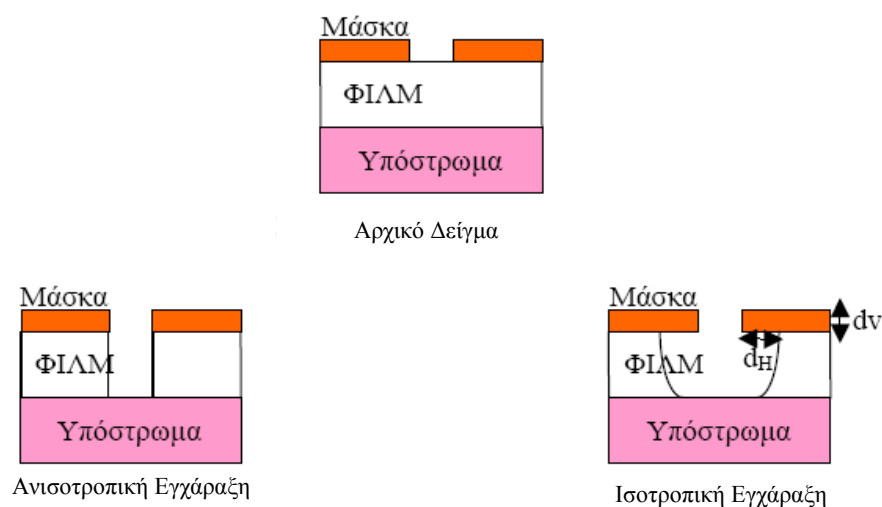
Μία επιφάνεια σε επαφή με πλάσμα εκτίθεται σε ροές ουδετέρων ατόμων, μορίων, ιόντων, ηλεκτρονίων, και φωτονίων και υφίσταται κάποια τροποποίηση. Οι βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη είναι η μηχανική αφαίρεση του υλικού από τα ιόντα του πλάσματος που ονομάζεται ιονοβολή (sputtering), η χημική εγχάραξη (θερμική εγχάραξη) όπου σχηματίζονται πτητικά προϊόντα, και η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από τα ιόντα (ion enhanced chemical etching) (Σχήμα 10).

Το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος της εγχάραξης είναι η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται συναρτήσει του χρόνου που πραγματοποιείται η εγχάραξη και ονομάζεται ρυθμός εγχάραξης. Η επιλεκτική εγχάραξη με τη χρήση масκών στηρίζεται στο γεγονός ότι η μάσκα έχει πολύ μικρότερο ρυθμό εγχάραξης σε σχέση με το υλικό που βρίσκεται από κάτω με αποτέλεσμα να παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη κατά τη διάρκεια της εγχάραξης ενώ το υλικό στις περιοχές που δεν καλύπτεται από τη μάσκα εγχάρασσεται με γρήγορους ρυθμούς. Ο λόγος ανάμεσα στους δύο αυτούς ρυθμούς εγχάραξης ονομάζεται επιλεκτικότητα (selectivity) και αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο. Συνήθως θέλουμε η επιλεκτικότητα του υποστρώματος προς τη μάσκα να είναι μεγάλη, ώστε να αφαιρείται πολύ υλικό ενώ η μάσκα να παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη. Επίσης μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι και η απόδοση εγχάραξης η οποία περιγράφει τον αριθμό των ατόμων της επιφανείας που

αφαιρούνται ανά προσπίπτον ιόν μέσα στο πλάσμα και ορίζεται σαν το λόγο του ρυθμού εγχάραξης προς τη ροή των ιόντων.

Ενώ η υγρή εγχάραξη πραγματοποιείται μέσα σε χημικά διαλύματα (π.χ. HF, KOH) και είναι κατά κύριο λόγο ισοτροπική, δηλαδή η ίδια ποσότητα υλικού αφαιρείται από όλες τις κατευθύνσεις η ξηρή εγχάραξη πραγματοποιείται με τη χρήση πλάσματος και μπορεί να είναι τόσο ισοτροπική όσο και ανισοτροπική, ανάλογα με τις συνθήκες (βλέπε Σχήμα 10). Καθώς η ισοτροπική εγχάραξη προχωρά και στην κάθετη και στην οριζόντια διεύθυνση έχει το ανεπιθύμητο αποτέλεσμα ότι αφαιρείται και το υλικό κάτω από τη μάσκα, φαινόμενο το οποίο οδηγεί σε απώλεια των κρίσιμων διαστάσεων (undercutting). Αντίθετα στην ανισοτροπική εγχάραξη το υλικό αφαιρείται μόνο στην κάθετη διεύθυνση ενώ στην οριζόντια η εγχάραξη είναι αμελητέα και έτσι προκύπτουν τελικά κάθετα προφίλ εγχάραξης.

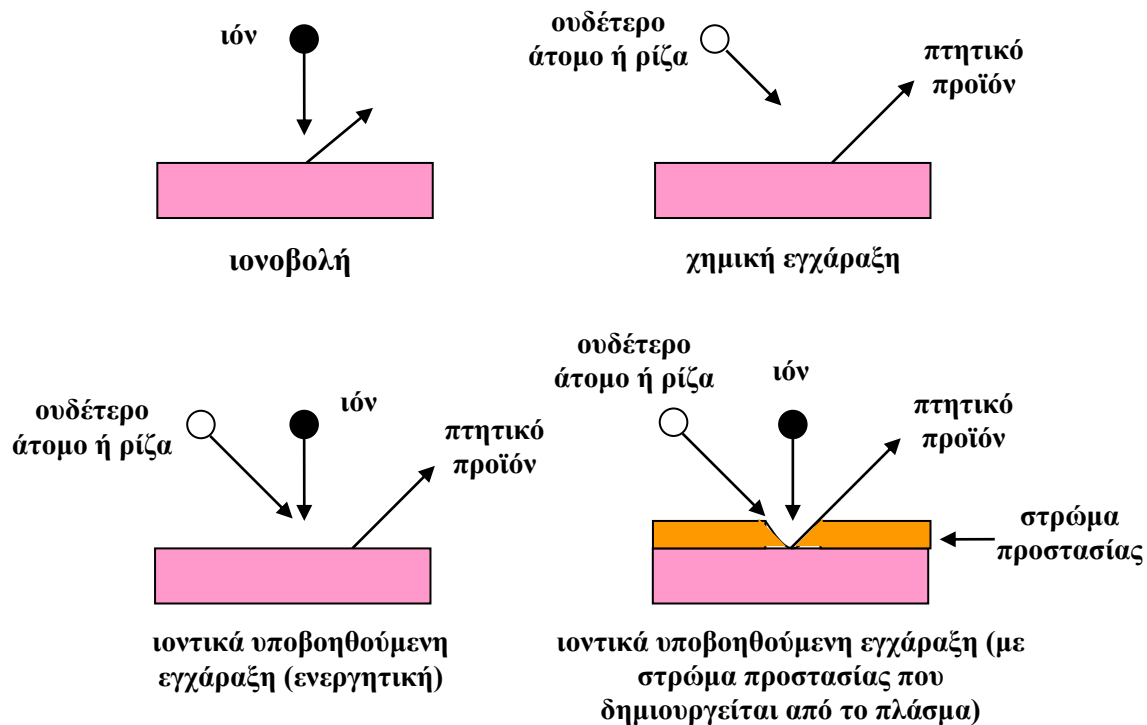
Επιπλέον η ξηρή εγχάραξη πλεονεκτεί έναντι της υγρής επειδή επιτρέπει τη χρήση αερίων που δεν είναι τοξικά όπως το O_2 και το CF_4 , έχει ευέλικτες διαδικασίες από πλευράς συνθηκών και παραμέτρων που μπορούν να μεταβληθούν, εύκολη αποβολή των απορριμμάτων και τη χρήση απλών αυτοματισμών στη διαδικασία της εγχάραξης.



Σχήμα 10: Ανισοτροπική – Ισοτροπική εγχάραξη

Οι βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη είναι η μηχανική αφαίρεση του υλικού από τα ιόντα του πλάσματος που ονομάζεται ιονοβολή (sputtering), η χημική εγχάραξη (θερμική εγχάραξη) και η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από τα ιόντα (ion enhanced chemical etching). Η βασική διαφορά της ιονοβολής με τη χημική και τη χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από ιόντα είναι ότι στο sputtering έχουμε μηχανική αφαίρεση του υλικού ενώ στη δεύτερη περίπτωση το υλικό μετατρέπεται πρώτα σε χημική ένωση (π.χ. SiFX), που είναι αέριο προϊόν και κατόπιν εξαχνώνεται (βλέπε Σχήμα 11). Η χημική εγχάραξη έχει αρκετά μεγάλη επιλεκτικότητα καθώς εξαρτάται από τις διαφορές μεταξύ των δεσμών και

στη χημική συνοχή του υποστρώματος. Αντίθετα η επιλεκτικότητα με την ιονβολή είναι πολύ μικρή γιατί η εγχάραξη στην περίπτωση αυτή δεν εξαρτάται από τη χημική φύση των υλικών. Η καθαρά χημική εγχάραξη είναι συνήθως ισοτροπική διαδικασία ενώ η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από ιόντα που διακρίνεται σε ιοντικά ενεργή (energetic ion) και σε εγχάραξη με στρώμα προστασίας (inhibitor induced), η οποία είναι γενικά ανισοτροπική.



Σχήμα 11: Βασικοί μηχανισμοί εγχάραξης στο πλάσμα

Στην ιοντικά ενεργή εγχάραξη ένα ηλεκτρικό πεδίο επιταχύνει ιόντα που προσκρούουν κάθετα στην επιφάνεια και αυξάνουν τον αριθμό των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Έτσι ενώ μια επιφάνεια χωρίς ιοντικό βομβαρδισμό δεν θα μπορούσε να εγχαραχθεί με τη χρήση μόνο του αερίου, τώρα εγχαρασσεται. Στην εγχάραξη με στρώμα προστασίας υπάρχουν δύο ειδών σωματίδια, αυτά που εγχαρασσουν (etchants) και σε αυτά που προστατεύουν (παρεμποδιστές - inhibitors). Οι παρεμποδιστές σχηματίζουν ένα λεπτό στρώμα στα κάθετα τοιχώματα, που εμποδίζει τη δράση των στοιχείων εγχάραξης σε αυτήν την κατεύθυνση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι οι κάθετες επιφάνειες δέχονται ελάχιστο ή καθόλου ιοντικό βομβαρδισμό έχει σαν αποτέλεσμα η εγχάραξη να είναι ανισοτροπική, αφού στις οριζόντιες επιφάνειες η παρεμπόδιση απομακρύνεται με ιόντα.

Η αλλαγή στην ιοντική ενέργεια τείνει να αλλάξει τη διαδικασία με την οποία αφαιρείται το υλικό. Για παράδειγμα σε υψηλότερες πιέσεις η χημική εγχάραξη από ρίζες υπερισχύει όταν η χημεία είναι κατάλληλη. Έπειτα σε χαμηλότερη πίεση η ιοντική ενέργεια αυξάνει, η πυκνότητα των αντιδρώντων ουδετέρων που βρίσκονται στην αέρια φάση μειώνεται και οι

μηχανισμοί επιφανειακής αλλοίωσης προκαλούμενοι από την ενέργεια είναι πιο σημαντικοί. Τελικά σε πολύ υψηλή ιοντική ενέργεια και χαμηλή πίεση αντίστοιχα κυριαρχεί η φυσική ιονοβολή.

1.6 Σκοπός της Εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του φαινομένου της υποβοηθούμενης από το πλάσμα οργάνωσης νανοδομών κατά την εγχάραξη και η εύρεση πρακτικών εφαρμογών σε νανοδομημένα (περιοδικά και μη) υμένα και πλακίδια πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα).

1.7 Βιβλιογραφία

- [1] Ariga, K., Hill, J.P., Lee, M.V., Vinu, A., Charvet, R., Acharya, S., *Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly*, Sci Technol Adv Mater (2008), 9, 14109.
- [2] Gates, B.D., Qiaobing, X., Stewart, M., Ryan, D., Willson, C.G., Whitesides, G.M., *New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques*, Chem Rev (2005), 105, 1171.
- [3] Linjie, L., Rafael, R.G., Gershgoren, E., Hwang, H., Fourkas, J.T., *Achieving $\{\lambda\}/20$ Resolution by One-Color Initiation and Deactivation of Polymerization*, Science (2009), 324, 910.
- [4] Schmid, G.M., Miller, M., Brooks, C., Khusnatdinov, N., LaBrake, D., Resnick, D.J., Sreenivasan, S.V., *Step and flash imprint lithography for manufacturing patterned media*, J Vac Sci Technol B (2009), 27, 573.
- [5] Ginger, D.S., Zhang, H., Mirkin, C.A., *The evolution of dip-pen nanolithography*, Angew Chem Int Ed (2004), 43, 30.
- [6] Ando, Y., Miyake, K., Mizuno, A., Korenaga, A., Nakano, M., Mano, H., *Fabrication of nanostripe surface structure by multilayer film deposition combined with micropatterning*, Nanotechnology (2010), 21, 095304.
- [7] Lee, K.B., Lim, J.H., Mirkin, C.A., *Protein nanostructures formed via direct-write dip-pen nanolithography*, J Am Chem Soc (2003), 125, 5588.
- [8] Smith, J.C., Lee, K.B., Wang, Q., Finn, M.G., Johnson, J.E., Mrksich, M., Mirkin, C.A., *Nanopatterning the chemospecific immobilization of cowpea mosaic virus capsid*, Nano Lett (2003), 3, 883.
- [9] Biswas, A., Eilers, H., Hidden, F., Aktas, O.C., Kiran, C.V.S., *Large broadband visible to infrared plasmonic absorption from Ag nanoparticles with a fractal structure embedded in a Teflon AF® matrix*, Appl Phy Lett (2006), 88, 013103.
- [10] Schäffer, E., Thurn-Albrecht, T., Russell, T.P., Steiner, U., *Electrically induced structure formation and pattern transfer*, Nature (2000), 403, 874.

- [11] Moreau, W.M., *Semiconductor Lithography: Principles, Practices and materials*, Plenum Press, New York (1990).
- [12] Anderson, E.H., Liddle, J.A., lecture notes “Introduction to Electron Beam lithography & Nanofabrication Technology”, University of California Berkeley.
- [13] Langford, R.M., Nellen, P.M., Gierak, J., Fu, Y., *Focused Ion Beam Micro- and Nanoengineering*, MRS Bulletin (2007), 32, 417.
- [14] Xia, Y., Whitesides, G.M., *Soft Lithography*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1998), 37 (5), 551.
- [15] van Wolferen, H., Abelmann, L., *Laser Interference Lithography*, in *Lithography: Principles, Processes and Materials*, Nova Science Publishers, Inc., New York, (2011).
- [16] Piner, R.D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., Mirkin, C.A., “Dip-Pen” Nanolithography, *Science* (1999), 283, 5402, 661.
- [17] Hu, Y., Scholes, G., Vanderlick, K., *Application of Nanografting to Differential Measurements of Organic Surface Properties*, Lecture notes, <http://www.princeton.edu/~gscoles/about/spmposter.pdf>.
- [18] Xu, Y., Huang, G., He, Y., *Sol-gel preparation of Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ microwave dielectric ceramics*, *Ceramics International* (2005), 31, 21–25
- [19] Tursiloadi, S., Imai, H., Hirashima, H., *Preparation and characterization of mesoporous titania-alumina ceramic by modified sol-gel method*, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2004), 350, 271–276.
- [20] Jain, R., Gupta, V., Mansingh, A., Sreenivas, K., *Ferroelectric and piezoelectric properties of non-stoichiometric Sr_{1-x}Bi_{2+2x/3}Ta₂O₉ ceramics prepared from sol-gel derived powders*, *Materials Science and Engineering B* (2004), 112, 54–58.
- [21] Li, K., Li, J.-H., Chan, H.L.W., *Fabrication of Sm- and Mn-doped lead titanate ceramic powder and ceramics by solgel methods*, *Materials Chemistry and Physics* (2004), 86 83–87.
- [22] Escribano, P., Marchal, M., Sanjuan Luisa M., Alonso - Gutierrez P., Julian, B., Cordoncillo, E., *Low-temperature synthesis of SrAl₂O₄ by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization*, *Journal of Solid State Chemistry* (2005), 178 1978–1987.
- [23] Jorge, P.A.S., Caldas, P., Rosa, C.C., Oliva, A.G., Santos, J.L., *Optical fiber probes for fluorescence based oxygen sensing*, *Sensors and Actuators B* (2004), 103, 290–299.
- [24] Matsuda, H., Kobayashi, N., Kobayashi, T., Miyazawa, K., Kuwabara, M., *Room-temperature synthesis of crystalline barium titanate thin films by high-concentration sol-gel method*, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2000), 271, 162.
- [25] Torikai, D., Suzuki, C.K., Shimizu H., *Comparison of high-purity H₂/O₂ and LPG/O₂ flame-fused silica glasses from sol-gel silica powder*, *Journal of Non-Crystalline Solids* (1994), 179, 328.

- [26] Schuth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J., *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2002).
- [27] Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry, chapter 4*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, (1953).
- [28] Brinker, C.J., *Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure*, Journal of Non-Crystalline Solids (1988), 100, 31–50.
- [29] Gaines, G.L. Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, NY 1966.
- [30] Ulman, A., *An introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, 1990.
- [31] Perry, M.C., *Langmuir-Blodgett Films, An Introduction*, Cambridge Un. Press, 1996
- [32] Μπέλτσιος, Κ., *Επιστήμη και Στοιχεία Μικρο/Νανοτεχνολογίας Πολυμερικών Υλικών*, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», 2000.
- [33] Chang, S.M., Ebert, B., Tamiya, E., Karube, I., *Detection of chemical vapor using a lipid-coated SAW resonator oscillator*, J. Biotechnol. (1990), 16, 211-19.
- [34] Hanaki, S., Nakamoto, T., Moriizumi, T., *Artificial odor-recognition system using neural network for estimating sensory quantities of blended fragrance*, Sens. Actuators A (1996), 57, 65.
- [35] Thomas, R.C., Yang, H.C., DiRubio, C.R., Ricco, A.J., Crooks, R.M., *Chemically Sensitive Surface Acoustic Wave Devices Employing a Self-Assembled Composite Monolayer Film: Molecular Specificity and Effects Due to Self-Assembled Monolayer Adsorption Time and Gold Surface Morphology*, Langmuir (1996), 12, 2239.
- [36] Thomas, R.C., Hierlemann, A., Staton, A.W., Hill, M., Ricco, A., *Effective use of molecular recognition in gas sensing: Results from acoustic wave and in situ FT-IR measurement*, J. Anal. Chem. (1999.), 71, 15, 3022.
- [37] Bertilsson, L., Potje-Kamloth, K., Liess, H.-D., Engquist, I., Liedberg, B.J., *Adsorption of Dimethyl Methylphosphonate on Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers*, J. Phys. Chem. B (1998), 102, 1260-1269.
- [38] Ricco, A.J., Crooks, R.M., Osbourn, G.C., *Chemical Sensors*, Acc. Chem. Res. (1998), 31, 289.
- [39] Moore, L.W., Springer, K.N., Shi, J.-X., Yang, X., Swanson, B.I., Li, D., *Surface acoustic wave chemical microsensors based on covalently bound self-assembled host monolayers*, Adv. Mater. (1995), 7, 729.
- [40] Deckman, H.W., Dunsmuir, J.H., *Natural lithography*, App. Phys. Lett. (1982), 41, 337-339.
- [41] Hultheen, J.C., Van Duyne, R.P., *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A (1995), 13, 1553.

- [42] Yang, S.-M., Jang, S.G., Choi, D.-G., Kim, S., Yu, H.K., *Nanomachining by Colloidal Lithography*, *Small* (2006), 2, 4, 458 – 475.
- [43] Ovchinnikov, V., Malinin, A., Novikov, S., Tuovinen, C., *Fabrication of silicon nanopillars using self-organized gold–chromium mask*, *Mat. Sc. Eng. B*, (2000), 69, 459–463.
- [44] Hamley, I.W., *Nanostructure fabrication using block copolymers*, *Nanotechnology* (2003), 14, R39-R54.
- [45] Park, M., Harrison, C., Chaikin, P.M., Register, R.A., Adamson, D.H., *Block copolymer lithography: Periodic arrays of ~1011 holes in 1 square centimetre*, *Science* (1997), 276, 1401-1405.
- [46] Gowrishanker, V., Miller, N., McGhee, M.D., Misner, M.J., Ryu, D.Y., Russel, T.P., Drockenmuller, E., Hawker, C.J., *Fabrication of densely packed, wellordered, high-aspect-ratio silicon nanopillars over large areas using block copolymer lithography*, *Thin Solid Films* (2006), 513, 289-294.
- [47] Cornejo, M., Vollner, J., Ziberi, B., Frost, F., Rauschenbach, B., *Ion Beam Sputtering: A Route for Fabrication of Highly Ordered Nanopatterns*, in: *Fabrication and Characterization in the Micro-Nano Range*, *Advanced Structured Materials*, 10, p. 69, Lasagni, F.A. and Lasagni, A.F. (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [48] Marquez-Velasco, J., Vlachopoulou, M.E., Tserepi, A., Gogolides, E., *Stable superhydrophobic surfaces induced by dual-scale topography on SU-8*, *Microel. Eng.* (2010), 87, 782.
- [49] Bruce, R.L., “Influence of polymer structure on plasma-polymer interactions in resist materials”, PhD dissertation, University of Maryland, 2010.
- [50] Xu, S., Levchenko, I., Huang, S.Y., Ostrikov K., *Self-organized vertically aligned single-crystal silicon nanostructures with controlled shape and aspect ratio by reactive plasma etching*, *Appl. Phys. Lett.* (2009), 95, 111505.
- [51] Xu, S., Huang, S.Y., Levchenko, I., Zhou, H.P., Wei, D.Y., Xiao, S.Q., Xu, L.X., Yan, W.S., Ostrikov K., *Highly Efficient Silicon Nanoarray Solar Cells by a Single-Step Plasma-Based Process*, *Adv. Energy Mater.* (2011), 1, 373.
- [52] Di Mundo, R., Ambrico, M., Ambrico, P.F., d’Agostino, R., Italiano, F., Palumbo, F., *Single-Step Plasma Process Producing Anti-Reflective and Photovoltaic Behavior on Crystalline Silicon*, *Plasma Process. Polym.* (2011), 8, 239.
- [53] Gogolides, E., Constantoudis, V., Kokkoris, G., Kontziampasis, D., Tsougeni, K., Boulousis, G., Vlachopoulou, M., Tserepi, A., *Controlling roughness: From etching to nanotexturing and plasma directed organization on organic and inorganic materials*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2011), 44, 13.

- [54] Kontziampasis D., Constantoudis V., Gogolides E., *Plasma Directed Organization of Nanodots on Polymers: Effects of Polymer Type and Etching Time on Morphology and Order*, Plasma Process. Polym. (2012), 9, 866-872.
- [55] Fresnais, J., Chapel, J.P., Poncin-Epaillard, F., *Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces*, Surf. Coat. Technol. (2006), 200, 5296.
- [56] Di Mundo, R., Palumbo, F., d'Agostino, R., *Nanotexturing of PS surface in fluorocarbon plasmas: a route to super hydrophobicity*, Langmuir (2008), 24, 5044.
- [57] Kaless, A., Schulz, U., Munzert, P., Kaiser, N., *NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers*, Surf. Coat. Technol. (2005), 200, 58.
- [58] Schulz, U., Munzert, P., Leitel, R., Wendling, I., Kaiser, N., Tunnermann, A., *Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures*, Opt. Express (2007), 20, 13108.
- [59] Di Mundo, R., Troia, M., Palumbo, F., Trotta, M., d'Agostino, R., *Nano-texturing of Transparent Polymers with Plasma Etching: Tailoring Topography for a Low Reflectivity*, Plasma Process. Polym (2012), 9, 947.
- [60] Vourdas, N., Kontziampasis, D., Kokkoris, G., Constantoudis, V., Goodyear, A., Tserepi, A., Cooke, M., Gogolides, E., *Plasma directed assembly and organization: bottom-up nanopatterning using top-down technology*, Nanotechnology (2010), 21, 8, 85302.
- [61] Plummer, J.D., Deal, M.D., Griffin, P.G., *Silicon VLSI technology – Fundamentals, Practice and Modelling*, Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
- [62] Chen, F.F., Chang, J.P., *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing*, Kluwer Academic.publishers, New York, 2003.

Κεφάλαιο 2: Πειραματικός εξοπλισμός και μεθοδολογία ανάλυσης νανομορφολογίας

Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρεται ο κυριότερος πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της διατριβής, και οι βασικές αρχές λειτουργίας του. Πιο αναλυτικά στο 2.1 αναφέρονται οι βασικότερες αρχές και οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε για την εγχάραξη των πολυμερών. Στο 2.2 αναγράφεται η αρχή λειτουργίας του ατομικού μικροσκοπίου δύναμης που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της τραχύτητας και την απεικόνιση της μορφολογίας των εγχαραγμένων επιφανειών πολυμερούς. Στο 2.3 παρουσιάζεται η μικροσκοπία φθορισμού η οποία χρησιμοποιείται για την απεικόνιση του κυτταροσκελετού και του πυρήνα κυττάρων κατά την μελέτη της προσκόλλησής τους σε νανοδομημένες με το πλάσμα επιφάνειες. Ακολουθεί η διάταξη φασματοσκοπίας UV-Vis στο 2.4 η οποία χρησιμοποιείται για τη μέτρηση διαπερατότητας δειγμάτων, ενώ στο 2.5 φαίνεται η διάταξη WLRS η οποία χρησιμοποιείται για μετρήσεις ανακλαστικότητας δειγμάτων. Παρατίθενται επίσης διάφορα άλλα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή (2.6).

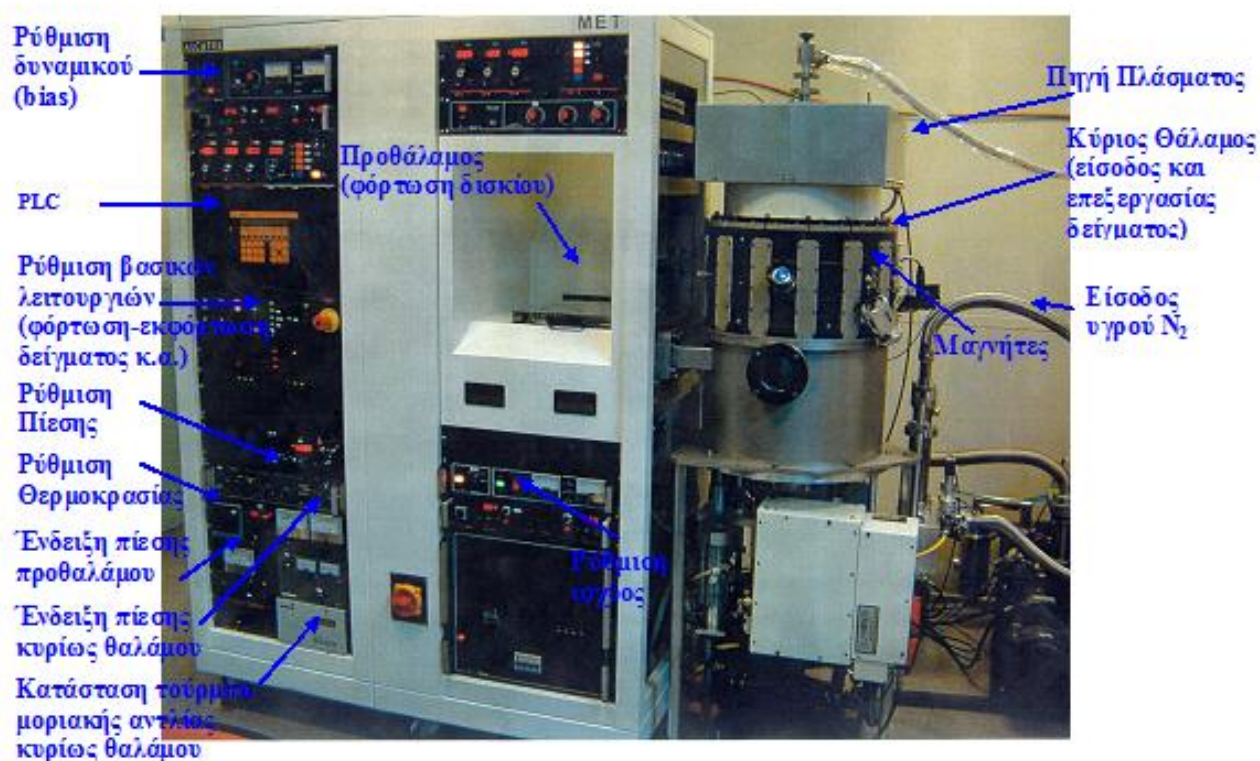
Τέλος στο 2.7 περιγράφεται η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των επιφανειών από στατιστική ανάλυση των εικόνων του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

2.1 Αντιδραστήρας πλάσματος

Το εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής είναι εξοπλισμένο με δυο ίδιους αντιδραστήρες πλάσματος υψηλής πυκνότητας.

Πίνακας Ι: Χαρακτηριστικά μεγέθη του αντιδραστήρα υψηλής πυκνότητας τύπου Helicon του εργαστηρίου πλάσματος

| Μέγεθος | Όρια λειτουργίας |
|---------------------------|----------------------|
| Ισχύς Πηγής | μέχρι 2000 Watts |
| Τάση Υποστρώματος (Volts) | -20 μέχρι -120 Volts |
| Πίεση | 0.2 – 100 mTorr |
| Θερμοκρασία | -100 μέχρι +100 °C |



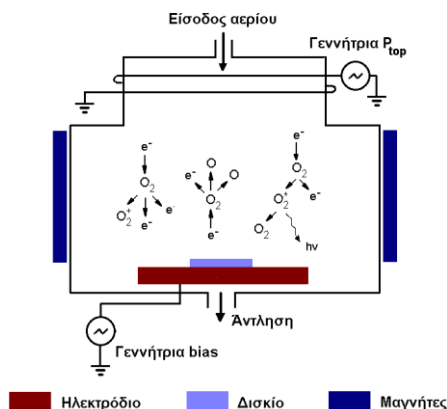
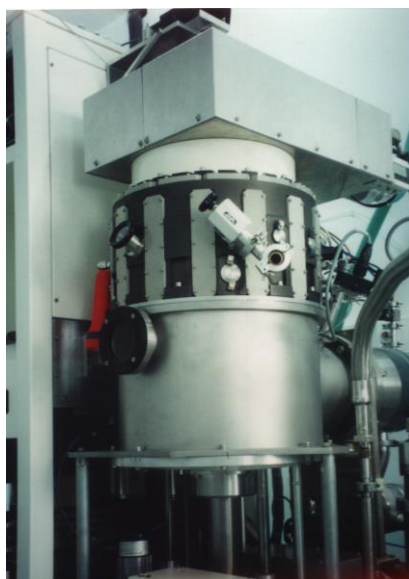
Σχήμα 12: Ο αντιδραστήρας πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής.

Οι αντιδραστήρες πλάσματος που βρίσκονται στο εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής είναι κατασκευασμένοι από την Alcatel, έχουν την ονομασία MET (Micromachining Etch Tool) και χρησιμοποιούνται για διεργασίες εγχάραξης ή εναπόθεσης διαφόρων υλικών. Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα το σύστημα αποτελείται από έναν προθάλαμο, από τον κύριο θάλαμο και από διάφορες επιμέρους μονάδες που χρησιμεύουν για τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Αυτές είναι η κεντρική μονάδα για τις

βασικές λειτουργίες του συστήματος (π.χ. φόρτωση – εκφόρτωση δισκίου), το σύστημα ρύθμισης δυναμικού (bias), το σύστημα ελέγχου πίεσης, η μονάδα ελέγχου ισχύος, το σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας, οι ρυθμιστές ροής των αερίων, οι ενδείξεις πίεσης του προθάλαμου και του κυρίου θαλάμου και η μονάδα ενημέρωσης της κατάστασης των αντλιών του συστήματος (Σχήμα 12).

Στον προθάλαμο γίνεται η φόρτωση των δειγμάτων που πρόκειται να επεξεργαστούν τα οποία μπορεί να είναι είτε επιμέρους κομμάτια είτε δισκίο 3'' ή 4'' ιντσών. Στην περίπτωση που τα δείγματα είναι επιμέρους κομμάτια ή δισκίο 3'' τοποθετούνται πάνω σε ειδική βάση από ανοδιωμένο αλουμίνιο ή σε δισκίο 4'' πυριτίου με τη μεσολάβηση θερμικής κόλλας ώστε να εξασφαλίζεται ομαλή μεταφορά θερμότητας από το δίσκο αλουμινίου προς το δείγμα. Στην περίπτωση που το δείγμα είναι δισκίο 4'' τοποθετείται ως έχει μέσα στον προθάλαμο. Στη συνέχεια ο προθάλαμος αντλείται με τη βοήθεια μια μηχανικής και μιας τυρβομοριακής αντλίας και η πίεσή του κατεβαίνει μέχρι τα $\leq 10^{-4}$ mbar. Αφού αποκατασταθεί το κενό μπορούμε να μεταφέρουμε το δισκίο από τον προθάλαμο στον κύριο θάλαμο. Αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια ένας βραχίονα ο οποίος αναλαμβάνει να πάρει το δισκίο και να το μεταφέρει στον κύριο θάλαμο.

Μέσα στον κύριο θάλαμο παράγεται το πλάσμα. Η πηγή πλάσματος βρίσκεται τοποθετημένη στο επάνω μέρος του κυλινδρικού θαλάμου και το πλάσμα διαχέεται μέσα σε αυτόν (Σχήμα 13). Η πηγή πλάσματος μπορεί να επιτύχει πυκνότητες του ρεύματος πλάσματος μεγαλύτερες από 2 mA/cm². Ο κύριος θάλαμος είναι ανοδιωμένος και βρίσκεται υπό κενό με τη βοήθεια δύο αντλιών μια μηχανικής και μιας τούρμπο-μοριακής αντλίας. Η πίεση στην οποία βρίσκεται είναι συνήθως 10⁻⁶ mbar. Ο βραχίονας αφού φέρει το δισκίο από τον προθάλαμο, το αφήνει στην υποδοχή που υπάρχει στο κάτω μέρος του θαλάμου και κατόπιν αποσύρεται ενώ στη συνέχεια το δισκίο σφραγίζεται μηχανικά μέσα στον υποδοχέα υποστρώματος (substrate holder). Αυτό βελτιώνει τη θερμική μεταφορά μεταξύ του δισκίου και του υποδοχέα του υποστρώματος. Το υπόστρωμα ψύχεται με υγρό άζωτο και θερμαίνεται με αντιστάσεις. Επίσης στην κάτω πλευρά του δισκίου εφαρμόζεται πίεση ηλίου ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή μεταφορά θερμότητας μεταξύ του δισκίου και της ψυχρής υποδοχής του υποστρώματος. Τέλος ο κύριος θάλαμος είναι εξοπλισμένος και με ένα μαγνητικό, πολυπολικό σύστημα περιορισμού (πολλοί ραβδόμορφοι μαγνήτες σε διάταξη NS-SN), που αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να επιστρέφουν στον κύριο όγκο του πλάσματος και να μην χάνονται στα τοιχώματα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο κύριος θάλαμος του αντιδραστήρα με την πηγή πλάσματος και την παροχή ισχύος:



Σχήμα 13: Ο κύριος θάλαμος του αντιδραστήρα με την πηγή πλάσματος και τη παροχή ισχύος. Δεξιά φαίνεται η σύζευξη ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου.

Το σύστημα ελέγχου ισχύος μπορεί να ρυθμίσει την ισχύ (ισχύς ραδιοσυχνότητας - RF) σε ένα εύρος από 0 μέχρι 2000 Watts. Η RF παροχή ισχύος βρίσκεται σε σύζευξη με το πλάσμα μέσω μιας επιχαλκωμένης κεραίας (πηνίο) που ψύχεται με νερό και που περιβάλλει την πηγή. Η κεραία αυτή τύπου Helicon μιας μόνο σπύρας συνδέεται σε αυτόματο δίκτυο προσαρμογής ειδικής αντίστασης. Το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο που προκύπτει από την κεραία έχει μια συχνότητα στα 13.56 MHz. Η συχνότητα λειτουργίας στα 13.56 MHz προσφέρει πλεονεκτήματα και μεγαλύτερη απόδοση ισχύος σε σχέση με αντιδραστήρες που λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες.

Το σύστημα ρύθμισης δυναμικού ρυθμίζει το δυναμικό του υποστρώματος (substrate bias) σε μια περιοχή από 0 μέχρι 300 Watt, που για πλάσμα οξυγόνου αντιστοιχούν σε δυναμικό από 0-120 Volt με τη βοήθεια μιας RF πηγής τάσης. Στην ουσία ποτέ δεν έχουμε 0 Volts πόλωση αφού το πλάσμα δημιουργεί από μόνο του ένα αρνητικό δυναμικό που ονομάζεται δυναμικό πλάσματος. Το δυναμικό είναι αρνητικό επειδή τα ηλεκτρόνια κινούνται πιο γρήγορα από τα ιόντα μέσα στο πλάσμα με αποτέλεσμα να φορτίζουν τις επιφάνειες αρνητικά. Καθώς η παροχή των ηλεκτρονίων προς τις επιφάνειες συνεχίζεται το αρνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στις επιφάνειες δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που απωθεί τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια και έλκει τα ιόντα. Έτσι δημιουργείται μια αρνητική τάση πόλωσης (DC bias) που αυξάνει μέχρι η ροή των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και η ροή των ιόντων εξισορροπηθούν. Η τιμή αυτή είναι το δυναμικό πλάσματος και είναι περίπου -20 Volts. Η επιπλέον παροχή εξωτερικού δυναμικού μεγαλώνει κατά απόλυτη τιμή την αρνητική τιμή της τάσης. Το σύστημα ελέγχου πίεσης στην ουσία ελέγχει τη θέση μιας βάνας που την κλείνει ή την ανοίγει, αυξάνοντας έτσι η μειώνοντας αντίστοιχα την τιμή της πίεσης σε ένα εύρος από 5 mTorr – 100 mTorr. Το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας μπορεί να ρυθμίσει τη

θερμοκρασία του υποστρώματος από -100 ως $+100$ °C. Η ψύξη πραγματοποιείται με τη βοήθεια υγρού αζώτου ενώ η θέρμανση με τη χρήση θερμαντικής αντίστασης.

Από τη στιγμή που το δισκίο έχει φορτωθεί στον κύριο θάλαμο για να εισάγουμε τα αέρια το υπόστρωμα μετακινείται, μαζί με τη βάση του, σε μια υψηλότερη θέση (μαζί με όλους τους μηχανισμούς που το συνοδεύουν από κάτω). Η άνοδος του δισκίου γίνεται ώστε αυτό να είναι πιο κοντά στην πηγή. Κατόπιν τα αέρια εισέρχονται στο θάλαμο. Η ροή των αερίων ρυθμίζεται από ελεγκτές αερίων (mass flow controllers) και μπορούμε να εισάγουμε ένα μέχρι τέσσερα αέρια (ταυτόχρονα) στο θάλαμο.

Οι αντιδραστήρες υψηλής πυκνότητας επιτρέπουν στο υπόστρωμα του δισκίου να τροφοδοτείται με διαφορετική ισχύ από αυτή της πηγής γεγονός που προκαλεί σημαντική αποσύζευξη μεταξύ της ιοντικής ενέργειας και της συγκέντρωσης των ιόντων (που προκαλείται κυρίως από την ισχύ της πηγής). Έτσι καθώς η ισχύς της πηγής μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, ο αριθμός των σωματιδίων που προκαλούν την εγχάραξη μπορεί να αυξηθεί χωρίς να χρειάζεται να αυξήσουμε την τάση του υποστρώματος. Το αποτέλεσμα είναι ότι ένας αντιδραστήρας υψηλής πυκνότητας μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες πυκνότητες και σε χαμηλότερες πιέσεις από τα συμβατικά εργαλεία πλάσματος.

Η διαφορά των δυο συστημάτων βρίσκεται στο υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένος ο θόλος του κυρίως θαλάμου. Το υλικό του αντιδραστήρα όπου πραγματοποιήθηκε σχεδόν το σύνολο της παρούσης διατριβής είναι η αλουμίνη.

2.2 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης

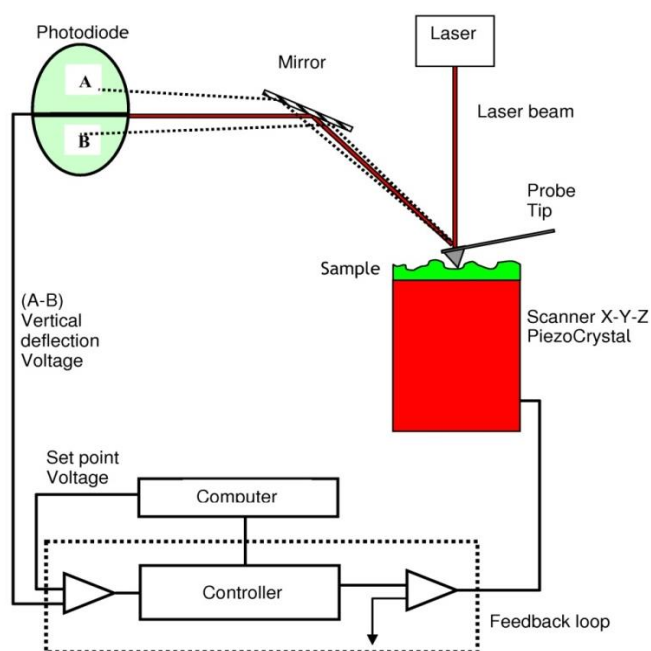
Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης ανήκει στην οικογένεια των μικροσκοπιών σάρωσης ακίδας (SPM) τα οποία χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της επιφάνειας των υλικών από την κλίμακα των δεκάδων μικρομέτρων ως μερικά Å. Τα θεμελιώδη συστατικά γύρω από τα οποία δομούνται αυτά τα όργανα είναι μία ακίδα (probe tip) και ένας σαρωτής-πιεζοκρύσταλλος (scanner). Η ακίδα είναι το εργαλείο με το οποίο εξερευνάται η επιφάνεια του υλικού, ενώ ο πιεζοκρύσταλλος (στην περίπτωση του δικού μας μικροσκοπίου) ελέγχει και καθορίζει την ακριβή θέση της ακίδας σε σχέση με την επιφάνεια, μετακινώντας το δείγμα κάθετα και παράλληλα προς αυτή.

Η διαδικασία για τη λήψη της τοπογραφίας με το AFM φαίνεται στο Σχήμα 14 και μπορεί να περιγραφεί με τα παρακάτω βήματα:

- Καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα, λόγω των ανωμαλιών στην επιφάνεια, ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις που αναγκάζουν την αιωρούμενη μικροδοκό (cantilever) να λυγίζει.
- Μια δέσμη laser ανακλάται στο πίσω μέρος της μικροδοκού καταλήγοντας σε μία φωτοδίοδο. Οι αποκλίσεις της ακίδας (λόγω της τοπογραφίας) ανιχνεύονται και

καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδιόδου. Η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδίοδο.

- Αρχικά προεπιλέγεται μια τάση (setpoint) της οποίας η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Η τοπογραφία της επιφάνειας λαμβάνεται με την απαίτηση η τάση (άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος-ακίδας) να διατηρείται σταθερή.
- Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός H/Y να μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με το scanner επιβάλλοντας του να ανέβει ή να κατέβει ώστε η εν λόγω τάση άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας δείγματος να παραμένει σταθερή.
- Με απλά λόγια ο πιεζοκρύσταλλος "αντιλαμβάνεται", μέσω του κυκλώματος ανάδρασης, τη μετατόπιση της δέσμης του laser στη φωτοδίοδο και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει τη δέσμη στην αρχική της θέση (set point). Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος.
- Η μετατόπιση του πιεζοκρυστάλλου κατά z στην θέση (x,y), καταγράφεται σε H/Y και λαμβάνεται η τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.



Σχήμα 14: Σχηματικό διάγραμμα της λειτουργίας του AFM.

Ανάλογα με τον τρόπο επαφής ακίδας-δείγματος, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης διακρίνεται στη μέθοδο με συνεχή επαφή (Contact Mode) και στη μέθοδο με περιοδική ταλαντούμενη επαφή (Tapping Mode). Η μέθοδος της συνεχούς επαφής χρησιμοποιείται κυρίως σε σκληρά και ανθεκτικά δείγματα. Η ακίδα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το δείγμα

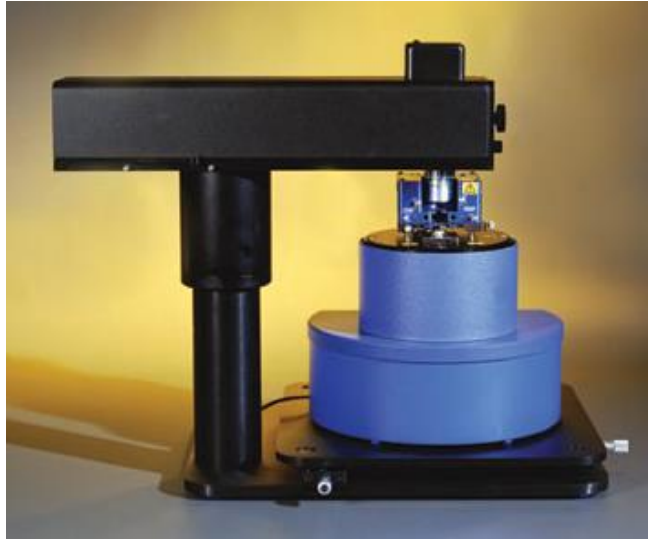
και όπως είπαμε παραπάνω επιδίωξη του οργάνου είναι η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος να διατηρείται σταθερή. Όμως τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένη μεθόδου είναι ότι οι σχετικά μεγάλες δυνάμεις που ασκούνται καταστρέφουν ή αλλοιώνουν μαλακά και εύθραυστα δείγματα. Επίσης, δεν ενδείκνυται για δείγματα που συγκρατούν στην επιφάνειά τους υγρασία ή ακαθαρσίες. (Η ακίδα συνήθως κολλάει στην επιφάνεια ή παρασύρει ακαθαρσίες από το δείγμα οι οποίες αλλοιώνουν την κορυφή της άρα και τη λαμβανόμενη τοπογραφία).

Η μέθοδος της ταλαντούμενης ακίδας χρησιμοποιείται κυρίως σε μαλακά και εύθραυστα δείγματα (πολυμερή, πρωτεΐνες, gels κλπ). Η διαδικασία κατά την οποία λαμβάνεται η τοπογραφία έχει ως εξής:

- Η μικροδοκός ταλαντώνεται αρχικά ελεύθερα και καθώς η ακίδα πλησιάζει στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης χτυπάει ελαφρά (Tapping) το δείγμα και το πλάτος ελαττώνεται. Αυτό το πλάτος ταλάντωσης προσπαθεί το όργανο να το διατηρεί σταθερό (setpoint). Η συχνότητα ταλάντωσης διατηρείται σταθερή και για τις ακίδες τύπου RTESPA (Veeco) είναι ~300 kHz.
- Αλλαγή του πλάτους ταλάντωσης της μικροδοκού, (αλλαγή δύναμης ακίδας-δείγματος), λόγω ανωμαλίας της επιφάνειας, ανιχνεύεται μέσω της δέσμης του laser που ανακλάται από τη μικροδοκό στη φωτοδίοδο.
- Ο πιεζοκρύσταλλος "αντιλαμβάνεται" τη μεταβολή του πλάτους ταλάντωσης της δέσμης του laser στη φωτοδίοδο (μέσω του κυκλώματος ανάδρασης) και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει το πλάτος ταλάντωσης της δοκού στην τιμή που έχει καθοριστεί από το setpoint. Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος.

Στην παρούσα εργασία το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο CP-II της εταιρείας VeecoTM (Σχήμα 15). Η τεχνική σάρωσης της προς μέτρηση επιφάνειας που εφαρμόστηκε είναι με ταλαντούμενη ακίδα.

Χρησιμοποιήθηκαν ακίδες πυριτίου με επικάλυψη από αλουμίνιο που βρίσκεται πάνω σε μια μικροδοκό (cantilever). Η δοκός έχει πάχος ~ 4 μm, μήκος ~ 125 μm, πλάτος ~ 30 μm, ύψος ακίδας ~ 10 μm, ακτίνα της ακίδας ~ 5 nm, σταθερά δύναμης 50 Nm⁻¹ και συχνότητα συντονισμού ~ 290 kHz. Ο ρυθμός σάρωσης μπορεί να ρυθμιστεί ανάλογα με την επιφάνεια που σαρώνεται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευθυγράμμιση (leveling) στα ανεπεξέργαστα δεδομένα. Το μικροσκόπιο έχει την δυνατότητα να δείξει στατιστικά στοιχεία της σαρωμένης επιφάνειας όπως το rms, το μέσο πάχος των κόκκων κ.α.. Για την μέτρηση της τραχύτητας στην διατριβή αυτή, κάθε επιφάνεια σαρώθηκε σε διαστάσεις 2×2 ή 4×4 μm² ενώ τα ύψη των σημείων της επιφάνεια μετρήθηκαν σε ένα πλέγμα από 512×512 σημεία.



Σχήμα 15: AFM CP-II της εταιρείας Veeco™

2.3 Μικροσκοπία Φθορισμού

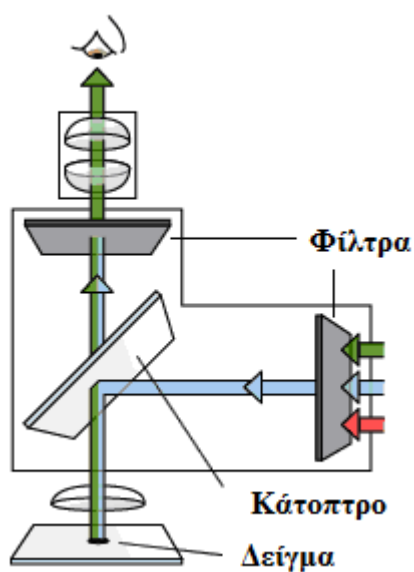
Η απορρόφηση και η επακόλουθη εκπομπή ακτινοβολίας από οργανικά και ανόργανα δείγματα είναι το αποτέλεσμα των φυσικών φαινομένων που περιγράφονται ως φθορισμός ή φωσφορισμός. Η εκπομπή ακτινοβολίας μέσω της διαδικασίας του φθορισμού είναι σχεδόν ταυτόχρονη με την απορρόφηση της ακτινοβολίας διέγερσης λόγω μιας σχετικά μικρής χρονικής καθυστέρησης μεταξύ της απορρόφησης και της εκπομπής φωτονίων, που συνήθως κυμαίνεται σε λιγότερο από ένα μικροδευτερόλεπτο σε διάρκεια. Όταν η εκπομπή εξακολουθεί να υφίσταται και μετά την σβέση της ακτινοβολίας διέγερσης, το φαινόμενο αναφέρεται ως φωσφορισμός.

Η τεχνική της μικροσκοπίας φθορισμού έχει γίνει ένα απαραίτητο εργαλείο στην βιολογία και στις βιοϊατρικές επιστήμες, καθώς επίσης και στην επιστήμη των υλικών λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει σε σύγκριση με την παραδοσιακή οπτική μικροσκοπία. Η χρήση διαφόρων φθορίζουσων χρωστικών κατέστησε δυνατό τον προσδιορισμό κυττάρων και κυτταρικών συστατικών με υψηλό βαθμό εξειδίκευσης. Μάλιστα, με την μικροσκοπία φθορισμού είναι δυνατή η ανίχνευση ενός και μόνο μορίου. Επιπλέον, μέσω της χρήσης πολλαπλής επισήμανσης μπορούν να ανιχνευθούν διαφορετικά μόρια-στόχοι ταυτόχρονα.

Η βασική λειτουργία ενός μικροσκόπιο φθορισμού είναι ο φωτισμός του δείγματος με μία επιθυμητή και συγκεκριμένη ζώνη μηκών κύματος, και στη συνέχεια ο διαχωρισμός του πολύ ασθενέστερου εκπεμπόμενου φθορισμού από την ακτινοβολία διέγερσης. Σε ένα κατάλληλα ρυθμισμένο μικροσκόπιο, μόνο η ακτινοβολία εκπομπής πρέπει να φτάνει στο μάτι ή στον ανιχνευτή, έτσι ώστε οι φθορίζουσες δομές που προκύπτουν να εμφανίζονται με υψηλή αντίθεση έναντι ενός ένα πολύ σκούρου (ή μαύρου) υποβάθρου (Σχήμα 16(α)). Τα όρια ανίχνευσης γενικά εξαρτώνται από το πόσο σκοτεινό είναι το υπόβαθρο, ενώ η ακτινοβολία

διέγερσης είναι συνήθως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες έως ένα εκατομμύριο φορές πιο φωτεινή από τον εκπεμπόμενο φθορισμό.

Η ενέργεια δόνησης χάνεται όταν τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από την διεγερμένη στην θεμελιώδη κατάσταση. Ως αποτέλεσμα της απώλειας ενέργειας, το φάσμα εκπομπής μιας φθορίζουσας ομάδας συνήθως μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκρινόμενο με το φάσμα απορρόφησης ή διέγερσης. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως Νόμος του Stokes ή μετατόπιση Stokes. Όσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση Stokes, τόσο ευκολότερος γίνεται ο διαχωρισμός των ακτινοβολιών διέγερσης και εκπομπής με τη χρήση συνδυασμού φίλτρων.



(α)



(β)

Σχήμα 16: (α) Η αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου φθορισμού. (β) Το μικροσκόπιο φθορισμού Axioskop 2 plus (Carl Zeiss, Germany) που χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση της προσροφημένης πρωτεΐνης στις υπό εξέταση επιφάνειες.

Ο ανοσοφθορισμός περιλαμβάνει τη χρήση αντισωμάτων στα οποία έχει προσδεθεί κάποιο φθορίζον μόριο. Τα αντισώματα είναι μόρια τα οποία αναγνωρίζουν και προσδέονται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα μόρια-στόχους. Το φθορίζον σήμα μπορεί να ενισχυθεί χρησιμοποιώντας ένα μη επισημασμένο πρωταρχικό αντίσωμα και ανιχνεύοντάς το με επισημασμένα δευτερεύοντα αντισώματα.

Το μικροσκόπιο φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν τη μελέτη για την ανίχνευση προσροφημένης πρωτεΐνης πάνω στις μελετούμενες επιφάνειες είναι το Axioskop 2 plus της Carl Zeiss (Germany) (Σχήμα 16(β)), ενώ οι φθορίζουσες ουσίες αναφέρονται στο Κεφάλαιο 7.

2.4 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Με το φασματοφωτόμετρο Lambda 40 Perkin Elmer λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης για δεδομένη περιοχή μήκους κύματος. Η περιοχή σάρωσης του συγκεκριμένου οργάνου είναι 90-900 nm. Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από: α) Το κύριο όργανο το οποίο περιλαμβάνει: την πηγή, το οπτικό σύστημα φακών και τον ανιχνευτή. β) Σύστημα ηλεκτρονικού υπολογιστή για τη ρύθμιση λειτουργίας και την επεξεργασία του σήματος του ανιχνευτή ως τη λήψη του τελικού φάσματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Μοντέλο Lambda 40 Perkin Elmer.

Συγκεκριμένα οι βασικές παράμετροι που ρυθμίζονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, είναι: το εύρος του φάσματος απορρόφησης, το βήμα του μήκους κύματος, η ταχύτητα σάρωσης, ο αυτόματος μηδενισμός του οργάνου πριν τη σάρωση και πλήθος άλλων ρυθμίσεων, που αφορούν εκτός από τη λήψη των φασμάτων και τον τρόπο παρουσίασης αυτών επιτρέποντας τη μεταξύ τους σύγκριση.

Η ιδιαιτερότητα στα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι ότι αντί κυψελίδων χρησιμοποιούνται είτε πλακίδια PMMA είτε επιστρωμένα γυαλιά μικροσκοπίου με υμένιο PMMA. Τα δείγματα τοποθετούνται κάθετα στη θέση μέτρησης του οργάνου, ενώ ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται μέτρηση στον αέρα.

Η λήψη των φασμάτων γίνεται με την τοποθέτηση των δειγμάτων με την ίδια κλίση ως προς τη φωτεινή δέσμη για την αποφυγή διαφορετικής ανάκλασης σε κάθε σάρωση.

2.5 Σύστημα μέτρησης της ανάκλασης

Ο χαρακτηρισμός των οπτικών ιδιοτήτων των νανοδομημένων επιφανειών έγινε με τη βοήθεια διάταξης συμβολομετρίας λευκού φωτός (WLRS, θ metrisis FR-μProbe) για την μέτρηση της ανάκλασης, ενώ χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV-Vis (Lambda 40 Perkin Elmer) για να μετρηθεί η διαπερατότητα των διαφανών δειγμάτων (πλακίδια). Η αρχή λειτουργίας του WLRS παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 18. Για την μέτρηση ενός

δείγματος ακολουθείται ο εξής αλγόριθμος που μας δίνει την τελική τιμή της ανακλαστικότητας του δείγματος:

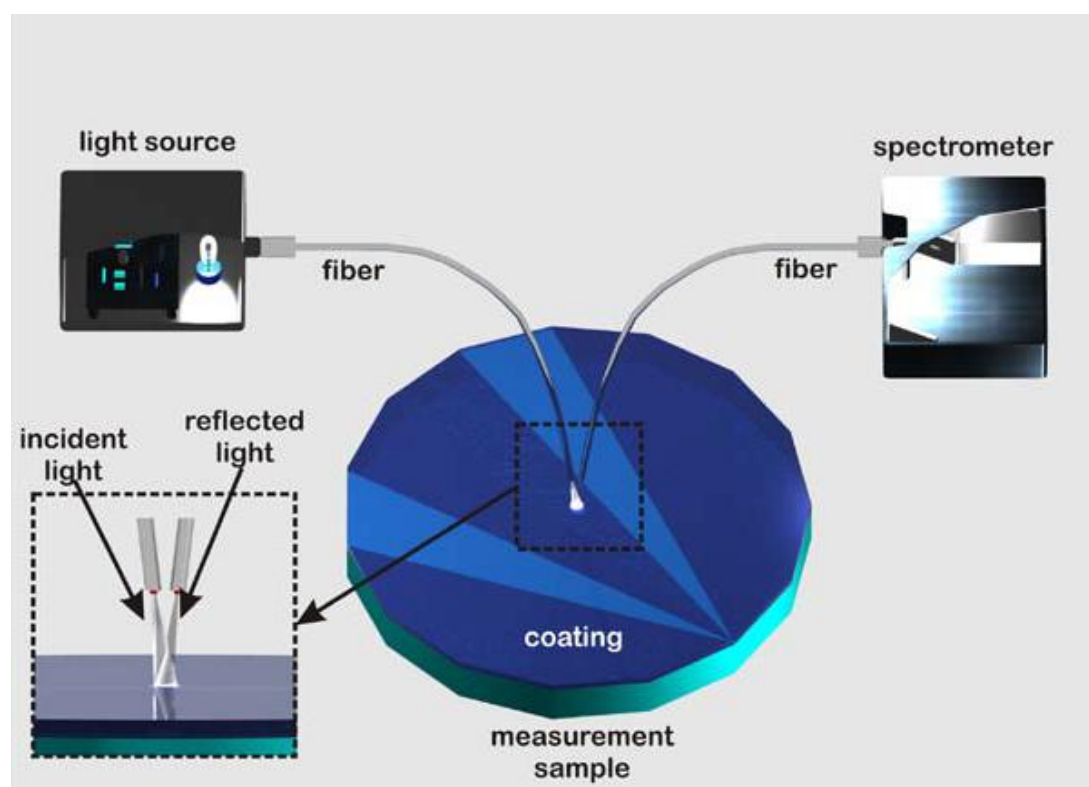
$$R(\lambda) = \left(\frac{I_{sam} - I_{dark}}{I_{ref} - I_{dark}} \right) \times 100\%$$

Όπου,

I_{ref} είναι η ένταση αναφοράς, δηλαδή η ένταση του φωτός όταν η επιφάνεια ανακλάται σε καθρέπτη.

I_{sam} είναι η ένταση του φωτός που ανακλάται από το δείγμα, δηλαδή η ένταση η οποία καταγράφεται από το φασματοφωτόμετρο όταν το φως από την πηγή προσπίπτει πάνω στο δείγμα.

I_{dark} είναι η ένταση του φωτός που καταγράφεται από το φασματοφωτόμετρο με κλειστή την πηγή του φωτός και χωρίς να υπάρχει δείγμα.



Σχήμα 18: Τυπική συνδεσμολογία της διάταξης για μέτρηση της ανάκλασης.

2.6 Άλλα χρησιμοποιηθέντα όργανα

Εκτός των οργάνων που περιγράφησαν ανωτέρω στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν επίσης:

- Περιστροφικός Επιστρωτής Karl Suss μοντέλο RC8.
- Ελλειψόμετρο J.A.Woolam μοντέλο SE M2000 (C400).
- Προφιλόμετρο ακίδας της εταιρείας Ambios Technology μοντέλο XP-2.
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Jeol μοντέλο JSM 7401 F.

2.7 Μεθοδολογία ανάλυσης νανομορφολογίας: Προσδιορισμός στατιστικών μεγεθών που περιγράφουν και χαρακτηρίζουν τις επιφάνειες

Για να μελετηθεί το φαινόμενο της τραχύτητας των επιφανειών πρέπει να προσδιοριστούν τα μεγέθη εκείνα που θα παρέχουν τον πλήρη και ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό της επιφάνειας και στη συνέχεια αυτά τα μεγέθη να μετρηθούν πειραματικά. Στις επιφάνειες με τις οποίες θα ασχοληθούμε, θα πρέπει να βρεθούν κάποια στατιστικά μεγέθη τα οποία να περιγράφουν και να χαρακτηρίζουν την επιφάνεια, να δίνουν την δυνατότητα αναπαραγωγής, αλλά και να είναι εφικτή η ποσοτική σύγκριση μεταξύ επιφανειών.

Ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των επιφανειών με την βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης πρώτης και δεύτερας τάξεως. Ειδικότερα, με τη στατιστική ανάλυση πρώτης τάξης υπολογίζεται η συνάρτηση κατανομής (distribution function), η μέση απόκλιση των υψών της επιφάνειας από τη μέση τιμή τους (rms roughness), η ασυμμετρία της επιφάνειας και η κύρτωση της επιφάνειας. Με τη στατιστική δεύτερης τάξης υπολογίζεται η συνάρτηση συσχέτισης υψών (height-height correlation function, average 1D), ο μετασχηματισμός Fourier (circularly averaged) και η εξάρτηση της τιμής της τραχύτητας στην περιοχή δειγματοληψίας.

2.7.1 Στατιστική 1^{ης} τάξης

Μια επιφάνεια χωρίς εσοχές περιγράφεται μαθηματικά από μια συνάρτηση $h(x,y)$, όπου το ύψος h της επιφάνειας σε κάθε σημείο $\vec{r}(x,y)$ μετριέται ως προς μια επιφάνεια αναφοράς [1]. Η επιφάνεια αναφοράς συνήθως είναι υποθετική λεία επιφάνεια με ύψος παντού ίσο με το μέσο ύψος της προς μέτρηση επιφάνειας. Μέσω των υψών $h(x,y)$ μπορούμε να υπολογίσουμε την κατανομή των υψών $p(h)$ ή αλλιώς την πυκνότητα πιθανότητάς τους. Η φυσική σημασία της κατανομής είναι η εξής: Αν υπολογίσουμε την ποσότητα $p(h)dh$ βρίσκουμε την πιθανότητα ένα σημείο να έχει ύψος μεταξύ h και $h+dh$. Η συνάρτηση κατανομής των υψών είναι κανονικοποιημένη, το οποίο σημαίνει ότι :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(h)dh = 1$$

Ανάλογα με την μορφή της συνάρτησης κατανομής διακρίνουμε διάφορους τύπους κατανομών. Η πιο συνηθισμένη κατανομή είναι η Γκαουσιανή. Για μια τέτοια κατανομή η συνάρτηση $p(h)$ παίρνει τη μορφή:

$$p(h) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{h^2}{2w^2}\right)$$

όπου το w είναι η τυπική απόκλιση των υψών της επιφάνειας (το rms).

Εκτός όμως από την κατανομή των υψών χρησιμοποιούμε και κάποια άλλα στατιστικά μεγέθη. Αυτά προκύπτουν από τις ροπές n-τάξεως της κατανομής των υψών. Η ροπή n-τάξεως είναι το ακόλουθο ολοκλήρωμα:

$$m_n = \int_{-\infty}^{+\infty} h^n p(h) dh$$

Εκτός από την ροπή χρησιμοποιούμε και την κεντρική ροπή n-τάξεως (nth order central moment) ν_n .

$$\nu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^n p(h) dh$$

Η ροπή πρώτης τάξης, δηλαδή το m_1 είναι ουσιαστικά το μέσο ύψος \bar{h} της επιφάνειας. Πράγματι,

$$m_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} h p(h) dh$$

Αν λάβουμε ως επιφάνεια αναφοράς υποθετική λεία επιφάνεια με ύψος παντού ίσο με το μέσο ύψος της προς μέτρηση επιφάνειας, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι $\bar{h} = 0$. Αυτή η θεώρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι $\nu_n = m_n$. Μια τέτοια παραδοχή χρησιμοποιείται κατά κόρον στην μελέτη των επιφανειών.

Η ροπή δεύτερης τάξεως συμβολίζεται με w^2 και υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα:

$$w^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} h^2 p(h) dh$$

Το w ή σ ονομάζεται rms και είναι ουσιαστικά η τυπική απόκλιση των υψών της επιφάνειας. Πολύ σημαντική είναι η φυσική σημασία του w , αφού ποσοτικοποιεί την κάθετη προς το επίπεδο αναφοράς ανάπτυξη της τραχύτητας της επιφάνειας.

Μερικές φορές χρησιμοποιούμε την μέση τιμή της τραχύτητας (w_{ave}) που ορίζεται από το ολοκλήρωμα:

$$w_{ave} = \int_{-\infty}^{+\infty} |h - \bar{h}| p(h) dh$$

Για την ίδια κατανομή, οι ποσότητες w και w_{ave} είναι ευθέως ανάλογες. Για παράδειγμα, αν έχουμε γκαουσιανή κατανομή:

$$w_{ave} = w \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

Συνήθως, όταν μελετάμε την τοπογραφία μιας επιφάνειας, οι ροπές πρώτης και δεύτερης τάξης επαρκούν για τη μελέτη μας. Αν όμως επιθυμούμε πιο αναλυτική περιγραφή της επιφάνειας, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ροπές τρίτης και τέταρτης τάξης.

Η ροπή τρίτης τάξης σχετίζεται με την ασυμμετρία (λόγος ασυμμετρίας) της επιφάνειας γ_3 (skewness) η οποία ορίζεται ως

$$\gamma_3 = \frac{m_3}{w^3}$$

$$\text{όπου } m_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} h^3 p(h) dh$$

Πρέπει να σημειωθεί, ότι η ασυμμετρία δεν έχει διαστάσεις, σε αντίθεση με την τυπική απόκλιση και το μέσο ύψος. Στην ασυμμετρία έχει σημασία το πρόσημο. Αρνητική ασυμμετρία σημαίνει ότι στην πλειοψηφία τους τα ύψη παίρνουν μικρότερες τιμές από την μέση τιμή (δηλαδή έχουμε βαθουλώματα). Το αντίθετο συμβαίνει όταν έχουμε θετική ασυμμετρία (έχουμε υψώματα). Μια γκαουσιανή κατανομή θα έχει μηδενική ασυμμετρία. Για παράδειγμα, αν μια επιφάνεια έχει πολλά όρη, θα παρουσιάζει θετική ασυμμετρία, ενώ αν έχει πολλά βαθουλώματα, θα παρουσιάζει αρνητική ασυμμετρία.

Πληροφορίες για την επιφάνεια δίνει και η ροπή τέταρτης τάξης. Αν διαιρέσουμε αυτή τη ροπή δια την δεύτερη ροπή υψωμένη εις το τετράγωνο, το αποτέλεσμα μας δείχνει την κύρτωση της επιφάνειας γ_4 .

$$\gamma_4 = \frac{m_4}{w^4} \int_{-\infty}^{+\infty} h^4 p(h) dh$$

Η κύρτωση είναι επίσης καθαρός αριθμός. Δίνει πληροφορίες για την μορφή της κορυφής της κατανομής. Μια γκαουσιανή κατανομή έχει $\gamma_4=3$. Μια κατανομή με $\gamma_4>3$ θα στρέφει τα κοίλα προς τα πάνω κοντά στην κορυφή, ενώ μια κατανομή με $\gamma_4<3$ θα στρέφει τα κοίλα προς τα κάτω.

2.7.2 Στατιστική 2^{ης} τάξης

Η συνάρτηση κατανομής των υψών και οι ροπές που υπολογίζουμε μέσω αυτής δίνουν μια εικόνα της επιφάνειας, όχι όμως ολοκληρωμένη. Έτσι λοιπόν μπορεί τρεις επιφάνειες να έχουν ίδιο w , αλλά να μην έχουν ίδια μορφή. Ο λόγος είναι ότι η συνάρτηση κατανομής δεν λαμβάνει υπ' όψη της την οριζόντια διάταξη των σημείων της επιφάνειας. Για τον λόγο αυτό εισάγουμε την κοινή συνάρτηση κατανομής της πυκνότητας πιθανότητας (joint distribution density function) $p_j(h_1, h_2; r_1, r_2)$. Η συνάρτηση αυτή συνδέεται όχι μόνο με την κατανομή των υψών αλλά και με τις συσχετίσεις μεταξύ των υψών σε δύο σημεία της επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, δίνει την πιθανότητα ένα σημείο που βρίσκεται στην θέση r_2 να έχει ύψος h_2 αν ένα σημείο στην θέση r_1 έχει ύψος h_1 . Η συνάρτηση αυτή ικανοποιεί τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p_j(h_1, h_2; r_1, r_2) dh_1 dh_2 = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_j(h_1, h_2; r_1, r_2) dh_1 = p(h_2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_j(h_1, h_2; r_1, r_2) dh_2 = p(h_1)$$

Οι συναρτήσεις $p(h_1)$ και $p(h_2)$ καλούνται οριακές κατανομές της $p_j(h_1, h_2; r_1, r_2)$. Για μια τυχαία ομογενή επιφάνεια $p(h_1) = p(h_2)$. Δύο ακόμη στατιστικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται είναι η συνάρτηση συνδιασποράς $J(r_1, r_2)$, και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $R(r_1, r_2)$, που ορίζονται ακολούθως:

$$J(r_1, r_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h_1 h_2 p_j(h_1, h_2, r_1, r_2) dh_1 dh_2$$

$$R(r_1, r_2) = \frac{J(r_1, r_2)}{w^2}$$

Η συνάρτηση $R(r_1, r_2)$ είναι αδιάστατη γι' αυτό και μερικές φορές ονομάζεται συντελεστής αυτοσυσχέτισης. Σε περίπτωση που η επιφάνεια που μελετάμε είναι ομογενής και ισότροπη τότε και η $R(r_1, r_2)$ και η $J(r_1, r_2)$ εξαρτώνται μόνο από την απόσταση μεταξύ δύο σημείων και όχι από τα διανύσματα θέσεως τους. Έτσι λοιπόν αν ορίζουμε την απόλυτη διαφορά των (r_1, r_2) ως ρ έχουμε: $R(r_1, r_2) = R(\rho)$ και $J(r_1, r_2) = J(\rho)$. Οι συναρτήσεις $R(\rho)$ και $J(\rho)$ έχουν τις ίδιες ιδιότητες εφόσον διαφέρουν μόνο κατά έναν πολλαπλασιαστικό παράγοντα. Οι ιδιότητες της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης είναι οι εξής:

$$R(0) = 1$$

$$R(-\rho) = R(\rho)$$

$$|R(\rho)| \leq R(0)$$

Μια αντίστοιχη συνάρτηση με την $R(\rho)$ είναι η συνάρτηση συσχέτισης διαφορών υψών (height-height correlation function, Σχήμα 19), $G(\rho)$ με την οποία υπολογίζουμε την περιοδικότητα από την απόσταση στην οποία εμφανίζεται το πρώτο ελάχιστο.

$$G(\rho) = 2w^2[1 - R(\rho)]$$

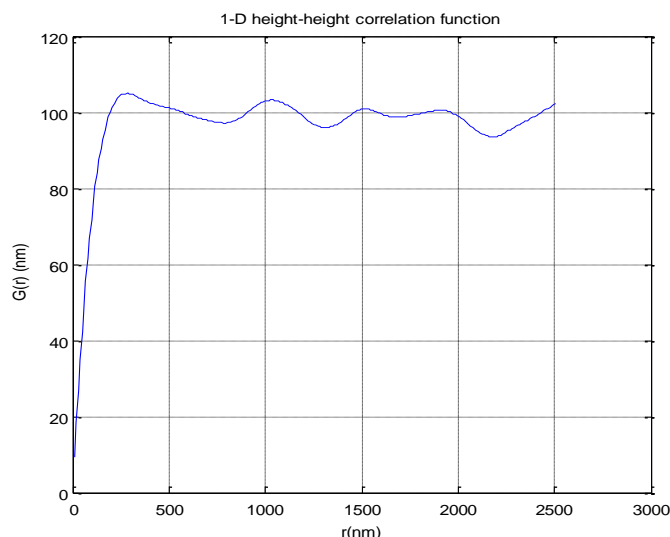
Η συνάρτηση $G(\rho)$ έχει τις ακόλουθες ιδιότητες :

$$G(0) = 0$$

$$G(\rho \rightarrow \infty) = 2w^2$$

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των υψών της επιφάνειας. Η συσχέτιση υπονοεί ότι τα ύψη των διάφορων περιοχών της επιφάνειας δεν είναι εντελώς ανεξάρτητα μεταξύ τους, αλλά εξαρτώνται από το ύψος των γειτονικών σημείων. Για κοντινές αποστάσεις, το ύψος κάθε σημείου παρουσιάζει μικρή διαφορά από το διπλανό του

ενώ αυτή η διαφορά αυξάνεται όσο θεωρούμε σημεία που απέχουν μεγαλύτερες αποστάσεις. Η διαφορά αυτή για κάποια απόσταση μεταξύ των σημείων δεν παρουσιάζει περαιτέρω αύξηση, οπότε πλέον μπορούμε να θεωρούμε τα σημεία ασυσχέτιστα. Η απόσταση αυτή ονομάζεται μήκος συσχέτισης ξ .



Σχήμα 19: Η συνάρτηση συσχέτισης υψών (height-height correlation function).

Το μήκος συσχέτισης μπορεί να οριστεί πιο αυστηρά μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης ως η τιμή εκείνη του ρ για την οποία η $R(\rho)$ πέφτει στο $1/e$ της αρχικής της τιμής, δηλαδή:

$$R(\xi) = \frac{1}{e}$$

Τέλος μια μεταβλητή που περιγράφει μια επιφάνεια είναι ο μετασχηματισμός Fourier (Fourier transform). Ο μετασχηματισμός Fourier είναι μια γενικοποίηση σειράς Fourier ($L \rightarrow \infty$), και είναι μια αυστηρώς ορισμένη μαθηματική διεργασία η οποία αποσυνθέτει μία τυχούσα συνάρτηση σε άθροισμα απείρων περιοδικών ημιτονοειδών συναρτήσεων. Το αποτέλεσμα του μετασχηματισμού είναι μία νέα συνάρτηση με διαφορετικό πεδίο ορισμού, η οποία περιγράφει το κατά πόσον συμμετέχει κάθε στοιχειώδες ημίτονο στον σχηματισμό της αρχικής συνάρτησης. Για $n/L \rightarrow k$ έχουμε:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) e^{2\pi i k x} dk$$

$$F(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-2\pi i k x} dx$$

2.7.3 Ποσοτική εκτίμηση των παραμέτρων τραχύτητας

Δίνονται δύο τύποι υπολογισμού των μεγεθών. Ο πρώτος αφορά σε αναλυτική περιγραφή της επιφάνειας και είναι σε ολοκληρωτική μορφή. Σε περίπτωση που η επιφάνεια θα θεωρηθεί διακριτή, τότε το ολοκλήρωμα μετατρέπεται σε άθροισμα και οι σχέσεις διαφοροποιούνται. Σε όλους τους τύπους το N δίνει το πλήθος των σημείων που λαμβάνονται υπ' όψη για διακριτή επιφάνεια, αν θεωρηθεί ότι τα σημεία αυτά απέχουν απόσταση d μεταξύ τους, τότε το γινόμενο Nd δίνει το μήκος L της προς μελέτη επιφάνειας.

i. Μέσο ύψος της επιφάνειας

$$\langle h \rangle_L = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} h(x) dx$$
$$\langle h \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i$$

ii. Τραχύτητα rms

$$\langle w \rangle_L = \left\{ \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} [h(x) - \langle h \rangle_L]^2 dx \right\}^{\frac{1}{2}}$$
$$\langle w \rangle_N = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [h_i - \langle h \rangle_N]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

iii. Λόγος Ασυμμετρίας

$$\langle \gamma_3 \rangle_L = \left[\frac{1}{\langle w \rangle_L^3} \right] \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} [h(x) - \langle h \rangle_L]^3 dx$$
$$\langle \gamma_3 \rangle_N = \left[\frac{1}{\langle w \rangle_N^3} \right] \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [h_i - \langle h \rangle_N]^3$$

iv. Κύρτωση

$$\langle \gamma_4 \rangle_L = \left[\frac{1}{\langle w \rangle_L^4} \right] \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} [h(x) - \langle h \rangle_L]^4 dx$$
$$\langle \gamma_4 \rangle_N = \left[\frac{1}{\langle w \rangle_N^4} \right] \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [h_i - \langle h \rangle_N]^4$$

v. Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης

$$\langle R(r) \rangle_L = \left[\frac{1}{\langle w \rangle_L^2} \right] \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} [h(x)h(x+r)] dx$$
$$\langle R(md) \rangle_N = \left[\frac{1}{\langle w \rangle_N^2} \right] \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^{N-m} h_i h_{i+m}$$

vi. Συνάρτηση συσχέτισης υψών

$$\langle H(r) \rangle_L = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} [h(x+r) - h(x)]^2 dx$$
$$\langle H(md) \rangle_N = \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^{N-m} [h_{i+m} - h_i]^2$$

vii. Φάσμα ισχύος

$$\langle P(k) \rangle_L = \frac{1}{L} \left| \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} [h(x)e^{ikx} - h(x)]^2 dx \right|^2$$
$$\langle P(k_j) \rangle_N = \frac{d}{N} \left| \sum_{m=1}^N h_m e^{ik_j md} \right|^2$$

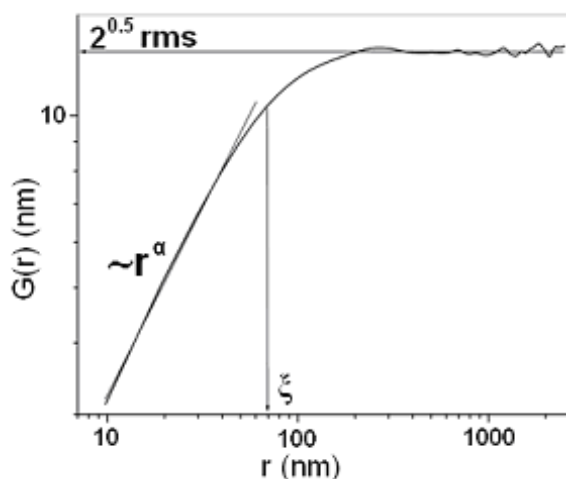
2.7.4 Πρόγραμμα υπολογισμού στατιστικών μεγεθών επιφάνειας (Surfanalysis)

Κάνοντας χρήση του υπολογιστικού πακέτου Matlab και χρησιμοποιώντας ένα λογισμικό που αναπτύχθηκε στην ομάδα από τον Δρ. Β. Κωνσταντούδη, υπολογίζονται όλα τα στατιστικά μεγέθη μιας επιφάνειας μετρούμενης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Η επιφάνεια προς μελέτη εξάγεται σε μορφή .txt και με τη βοήθεια του λογισμικού υπολογίζονται και εξάγονται

η συνάρτηση συσχέτισης υψών και ο γρήγορος μετασχηματισμός Fourier. Επίσης υπολογίζονται το rms, ο λόγος ασυμμετρίας, η κύρτωση και το μήκος συσχέτισης.

Μια διαθέσιμη δοκιμαστική έκδοση του προγράμματος υπάρχει στην ιστοσελίδα του Ινστιτούτου <http://imel.demokritos.gr/software.shtml>

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιεί το λογισμικό βασίζονται στο ότι ο χαρακτηρισμός μιας λοφώδους επιφάνειας γίνεται συνήθως με τον προσδιορισμό της τιμής rms και της κατά προσέγγιση περιοδικότητας της μορφολογίας, δηλαδή της μέσης απόστασης μεταξύ των λόφων. Το μήκος συσχέτισης, στην προκειμένη περίπτωση, φαίνεται να σχετίζεται με το μέσο πλάτος των λόφων παρότι δεν έχει γίνει ακόμη συστηματική διερεύνηση πάνω στο θέμα. Στις λοφώδεις επιφάνειες, μια προτεινόμενη παράμετρος της τραχύτητας είναι το μήκος συσχέτισης συστήματος το οποίο δίνει την απόσταση στην επιφάνεια πάνω από την οποία οι λόφοι χάνουν την περιοδικότητα τους.



Σχήμα 20: Μια τυπική συνάρτηση συσχέτισης ύψους-ύψους όπου φαίνεται το μήκος συσχέτισης ξ , ο εκθέτης τραχύτητας α και η τιμή rms.

Την συνάρτηση συσχετισμού υψών $H(r)$ την χρησιμοποιούμε σε λογαριθμική κλίμακα και την ονομάζουμε $G(r)$ ($G(r) = \sqrt{H(r)}$), όπως φαίνεται στο Σχήμα 20.

Ο εκθέτης τραχύτητας μπορεί να βρεθεί από τον νόμο δύναμης (κλίση της ευθείας r^α) και το μήκος συσχέτισης είναι η απόσταση ξ στην οποία η συνάρτηση συσχέτισης ύψους-ύψους και πιο συγκεκριμένα:

$$G(\xi) = 0.795G(r \rightarrow \infty)$$

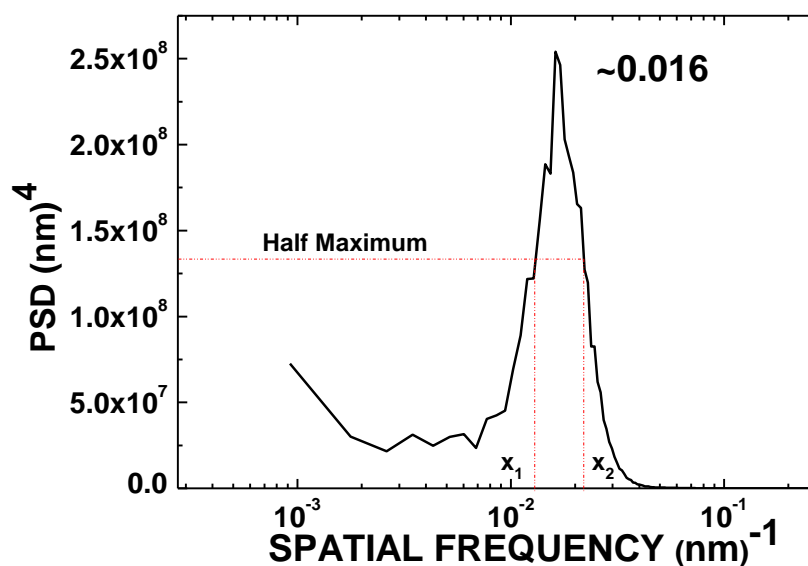
2.7.5 Υπολογισμός τάξης μέσω του φάσματος ισχύος

Στην περίπτωση που η επιφάνεια προς ανάλυση είναι επιθυμητό να αναλυθεί ως προς την τάξη της ακολουθείται η εξής μέθοδος ανάλυσης:

Αρχικά κατασκευάζεται το φάσμα δύναμης, όπου είναι το τετράγωνο του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier (πυκνότητα φάσματος δύναμης) της επιφάνειας ως προς την χωρική της συχνότητα (Power spectral density (**PSD**) Vs Spatial Frequency). Αν σε αυτό παρουσιάζεται κάποια ξεκάθαρη κορυφή, τότε υπολογίζουμε το μέγιστο πλάτος στο μισό της έντασης (μια στατιστική μέθοδος που ονομάζεται Full Width Half Maximum (**FWHM**)) (Σχήμα 21).

Η μέση περίοδος είναι $1/\lambda$ (λ το μήκος κύματος) και υπολογίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο κορυφών της δομής που μελετάται. Το μήκος συσχέτισης δίδεται από το αντίστροφο της διαφοράς του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στα σημεία της καμπύλης τα οποία έχουν τιμή φάσματος ισχύος ίση με το μέσο της τιμής της κορυφής και η τιμή της στην περίπτωση που μελετάται είναι $L = (x_2 - x_1)^{-1}$.

Η τάξη και η οργάνωση της δομής φαίνεται από τον συντελεστή ω που ονομάζεται παράγοντας τάξης και είναι το γινόμενο του μήκους συσχέτισης του συστήματος που μελετάται L ως προς την περίοδο λ ($\omega = L/\lambda$). Στη θεωρία ισχύει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ω τόσο μεγαλύτερη είναι η τάξη της δομής η οποία αναλύεται. Για κάθε τιμή του ω πάνω από 1 θεωρείται ότι οι δομές που μελετώνται παρουσιάζουν μια σχετικά καλή τάξη.



Σχήμα 21: Σχηματική παρουσίαση μεθόδου FWHM.

2.8 Βιβλιογραφία

[1] Zhao, Y., Wang, G.-C, Lu, T.-M., *Characterization of Amorphous and Crustalline Rough Surface: Principles and Applications*, In: *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Vol. 37, Academic Press, 2001

Κεφάλαιο 3: Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Παρουσίαση του φαινομένου, της γενικότητας του, των μηχανισμών που οδηγούν σε αυτό και της επαναληψιμότητάς του

Περίληψη και στόχοι του Κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό είναι η καρδιά της διδακτορικής διατριβής, καθώς όλα τα άλλα κεφάλαια βασίζονται σε αυτό. Σε αυτό παρουσιάζεται το φαινόμενο της υποβοηθούμενης από το πλάσμα οργάνωσης νανοδομών (plasma directed assembly / plasma nanoassembly) συνοπτικά (βλ. 3.2.2) στην αρχή για την ενημέρωση του αναγνώστη, και σε πλάτος στην συνέχεια για την πλήρη κατανόηση του. Μετά από μια πρώτη βιβλιογραφική επισκόπηση μεθόδων αυτοοργάνωσης που χρησιμοποιούν πλάσμα ή ιόντα από το πλάσμα, παρουσιάζονται συνοπτικά το φαινόμενο, η μετρολογία του, η γενικότητά του και η χρήση του στην νανοδόμηση υποστρωμάτων. Κατόπιν γίνεται προσπάθεια εξήγησης του φαινομένου με στοχευμένα πειράματα. Τέλος μελετάται η επαναληψιμότητα του φαινομένου.

3.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό περιέχει όχι μόνο την συνεισφορά του γράφοντος άλλα και τμήματα από την συνολική εργασία της ομάδος πλάσματος καθώς πτυχές του φαινομένου απασχολούν και άλλους ερευνητές. Παρατίθενται όμως αποτελέσματα και πειράματα και της ομάδος ώστε να συμπληρωθεί μια πλήρης εικόνα του φαινομένου.

Το κεφάλαιο αυτό έχει παρουσιαστεί εν μέρει σε δύο δημοσιεύσεις:

- 1) Στο περιοδικό Nanotechnology [1], που περιλαμβάνει εργασία του γράφοντος κατά 50% και του Δρ. Νικολάου Βούρδα που παρατήρησε το φαινόμενο σε εμπορικά πλακίδια PMMA πριν 6 περίπου έτη στο τέλος της διδακτορικής διατριβής του.
- 2) Στο περιοδικό Journal of Physics D: Applied Physics [2], που περιέχει εργασία όλης της ομάδας, με σημαντικότερη συνεισφορά από τον γράφοντα ειδικά στην όλη μετρολογία και ανάλυση με AFM.

3.1.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Η κατασκευή περιοδικών, οργανωμένων και σχεδόν οργανωμένων νανοδομών (νανονησίδες, νανοκολώνες, νανοβελόνες κ.ο.κ.) έχει αποδειχθεί εξαιρετικά χρήσιμη σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας όπως για παράδειγμα στη βιολογία, την τεχνολογία κατασκευής σκληρών δίσκων, την κατάλυση και την κατασκευή φωτονικών διατάξεων. Για την κατασκευή αυτών των περιοδικών σχημάτων χρησιμοποιούνται κλασικές τεχνολογίες λιθογραφίας οι οποίες εφαρμόζονται ευρέως στην βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, όπως επίσης και μέθοδοι αυτο-οργάνωσης [3-6] (όπως για παράδειγμα αυτοοργάνωση συμπολυμερών κατά συστάδες, αυτοοργάνωση κολλοειδών σφαιριδίων και άλλες αντίστοιχες τεχνολογίες). Όποια και να είναι η μέθοδος αρχικής σχηματοποίησης συνήθως ακολουθεί εγχάραξη με πλάσμα για την μεταφορά του αρχικού πρότυπου σχήματος σε κάποιο υπόστρωμα, το οποίο είναι και το υλικό που τελικά θα φέρει τη δομή και θα χρησιμοποιηθεί [7,8]. Είναι φανερό ότι το πρώτο αυτό στάδιο της σχηματοποίησης απαιτεί χρήση εξειδικευμένων υλικών (για παράδειγμα φωτοπολυμερή, ή συμπολυμερή κατά συστάδες, ή κολλοειδή σφαιρίδια), και δαπανηρών διεργασιών λιθογραφίας ή σχετικά σύνθετων διεργασιών αυτοοργάνωσης που δεν επιδέχονται εύκολα κλιμάκωση σε μεγάλες επιφάνειες.

Εάν το πλάσμα μπορούσε αυτόνομα να δημιουργήσει το πρότυπο σχήμα σε κάποιο μη εξειδικευμένο, μη δαπανηρό εμπορικό πολυμερές και στην συνέχεια πάλι το πλάσμα να δράσει μεταφέροντας το σχήμα σε κάποιο υπόστρωμα συνεχίζοντας την εγχάραξη στον ίδιο αντιδραστήρα πλάσματος, τότε το κόστος και ο χρόνος κατασκευής θα μειωνόταν αισθητά, καθώς θα είχαμε μια απλούστευση της διαδικασίας κατασκευής νανοδομών. Δηλαδή με μια διεργασία πλάσματος θα είχαμε δημιουργία του σχήματος και μεταφορά του στο υπόστρωμα.

Υπάρχουν κάποιες ερευνητικές ομάδες οι οποίες πιστεύουν ότι το πλάσμα δύναται να οδηγήσει στη δημιουργία νανοδομών. Η δημιουργία παρεμποδιστών σε τυχαίες θέσεις μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή τυχαίων νανοκιδίων [9]. Πρόσφατα ο Ostrikon και η ομάδα του υποστήριξαν ότι η κατασκευή νανοδομών με το πλάσμα μιμείται τη δημιουργία του σύμπαντος [7]. Η ίδια ομάδα απέδειξε ότι η εναπόθεση νανοησίδων Ni με τη βοήθεια πλάσματος είναι καλύτερη από την εναπόθεση από ατμό, λόγω ακριβώς της συμμετοχής και συνέργειας του πλάσματος το οποίο κατευθύνει την εναπόθεση των σωματιδίων Ni [10]. Επιπρόσθετα, έκαναν χρήση πλάσματος για να ελέγξουν την ανάπτυξη νανοακίδων [11], και προσπάθησαν να δώσουν κάποιες θεωρητικές εξηγήσεις όσον αφορά τα παρατηρούμενα φαινόμενα οργάνωσης που εμφανίζονται κατά την εναπόθεση με πλάσμα [12]. Άλλες ομάδες έκαναν χρήση ταυτόχρονης εγχάραξης και εναπόθεσης πλάσματος για να μπορέσουν να κατασκευάσουν νανοακίδες [13-15]. Πρόσφατα ο Γογγολίδης και η ομάδα του χρησιμοποίησε την εγχάραξη με πλάσμα για να δημιουργήσει υψηλού λόγου ασυμμετρίας δομές για κατασκευή υπερυδρόφοβων κι υπερυδρόφιλων επιφανειών, και για βελτιωμένη προσρόφηση βιομορίων κατασκευάζοντας νανοδομοειδείς υψηλής έντασης και ευαισθησίας [16-18].

Παράλληλα με την τεχνολογία πλάσματος υπάρχει η ανάλογη τεχνολογία της δέσμης ιόντων για μηχανική εγχάραξη υλικών (sputtering). Και με αυτήν την τεχνολογία έχουν επιδειχθεί κάποιες απευθείας και χωρίς τη χρήση λιθογραφίας κατασκευές νανοδομών: Πράγματι αρχικά έχει παρατηρηθεί το πολύ γνωστό φαινόμενο της εμφάνισης κυματισμών κατά τη διάρκεια βομβαρδισμού ιόντων σε μικρές γωνίες πρόσπτωσης ως προς την επιφάνεια [19], όπως επίσης και το φαινόμενο που ονομάζεται «ανάπτυξη κόνων κατά την μηχανική εγχάραξη με ιόντα». Οι πρώτοι που υπέθεσαν την εμφάνιση κόνων στην επιφάνεια κατά την μηχανική εγχάραξη με ιόντα ήταν οι Guntershultze και Tolimien το 1942, παρατηρώντας αλλαγή στην λάμψη της επιφάνειας, αλλάζοντας την γωνία παρατήρησης του δείγματος, ονομάζοντας το φαινόμενο «φαινόμενο του βελούδου» [20]. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου πρωτοπαρατηρήθηκε [21,22] η εμφάνιση κόνων σε επιφάνειες πολυκρυσταλλικών υλικών που έχουν υποστεί βομβαρδισμό με ιόντα [23]. Η τεχνική μικροσκοπίας που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των επιφανειών αυτών (μέθοδος αντιγράφου) αποτύγχανε στην μελέτη επιφανειών με πολύ μεγάλη τραχύτητα έτσι δεν μπορούσε να δώσει αποτελέσματα για εκτεταμένη ανάπτυξη των κόνων. Η εξέλιξη της μικροσκοπίας οδήγησε στην επαναθέρμανση της μελέτης του φαινομένου από διάφορες ερευνητικές ομάδες κάνοντας θεωρητικές και πειραματικές μελέτες σε πληθώρα υλικών (μέταλλα, ημιαγωγοί, διηλεκτρικά μονοκρυσταλλοί) [24 – 30]. Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις η μηχανική εγχάραξη με ιόντα πραγματοποιείται σε συσκευές οι οποίες έχουν και δεύτερο ηλεκτρόδιο, το οποίο εγχαράσσεται επίσης από τα ιόντα και εναποθέτει παρεμποδιστές στην εγχάραξη της επιφάνειας των προς μελέτη δειγμάτων. Τα υλικά από τα

οποία είναι κατασκευασμένα τα ηλεκτρόδια ήταν Ni, Mo, W, CdSe ως επί το πλείστον. Σε όλες τις μελέτες εκτός από την περίπτωση του Wilson [29], υποστηρίζεται από τις ίδιες τις ερευνητικές ομάδες ότι η παρεμπόδιση της εγχάραξης οδηγεί στην κατασκευή των παρατηρούμενων δομών.

Πριν από 15 χρόνια περίπου έγινε η πρώτη παρουσίαση καλά διατεταγμένων νανοδομών για GaSb [30] και InP [31]. Οι έρευνες αυτές αφορούσαν θεωρητική και πειραματική εργασία πάνω σε οργάνωση υποβοηθούμενη από δέσμη ιόντων (ή αυτό-οργάνωση λόγω μηχανικής εγχάραξης με δέσμη ιόντων), διεξήχθησαν από πολλές ομάδες σε όλον τον κόσμο και επεκτάθηκαν στη χρήση διαφόρων υλικών συμπεριλαμβανομένου και των Si και Ge [32–36]. Τα εντυπωσιακά αυτά αποτελέσματα της μηχανικής εγχάραξης με ιόντα αφορούν τη χρήση ιοντικών δεσμών υψηλής ενέργειας (τουλάχιστον 400 eV και συνήθως μερικά keV) για σχετικά μεγάλους χρόνους κατεργασίας που κυμαίνονται συνήθως από εκατοντάδες σε χιλιάδες λεπτά για κάθε κατεργασία και πάνω σε υποστρώματα σκληρών υλικών. Επιπρόσθετα η ζημιά της ιοντικής δέσμης στο υπόστρωμα είναι αναπόφευκτη μιας και πρόκειται για χρήση υψηλών ενεργειών και ίσως αυτός είναι ο λόγος για τον οποίον έχουν επικρατήσει τεχνικές μη καταστροφικής αυτοοργάνωσης (όπως η αυτοοργάνωση των δισυσταδικών συμπολυμερών) ακολουθούμενες από μεταφορά του σχήματος με εγχάραξη πλάσματος σε κάποιο υπόστρωμα και συνδυαζόμενες με την τεχνική της γραφοεπιταξίας [37].

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος υποβοηθούμενης από το πλάσμα κατασκευής οργανωμένων νανοδομών σε πολυμερικά υμένια, κάνοντας χρήση ενός απλού, πολύ γρήγορου βήματος εγχάραξης με ιόντα χαμηλής ενέργειας. Αυτές οι δομές μπορούν να παραμείνουν επάνω στο ίδιο το υλικό, μπορούν να μεταφερθούν στο υποκείμενο υπόστρωμα εάν το επιθυμούμε αλλάζοντας μόνο το αέριο εγχάραξης, ή μπορούν να γίνουν εκμαγείο για την έγχυση ενός ελαστομερούς ώστε να αποτυπωθεί το αρνητικό τους [38].

3.1.2 Υλικά και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή δειγμάτων

Για την κατασκευή των υμενίων που μελετήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά και συνθήκες:

- Για το βασικό πολυμερικό υμένιο που μελετάται στο κεφάλαιο αυτό της διατριβής, χρησιμοποιήθηκε ως βασικό υλικό επιλογής ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (**Poly-Methyl MethAcrylate, PMMA**) από την Aldrich, με αριθμό καταλόγου 182230, μέσου (κατά βάρος) Μοριακού Βάρους 120 kDa, που διαλύθηκε σε PGMEA, σε συγκέντρωση 10% κβ σε στερεό και έγινε επίστρωση δια περιστροφής στις 1000-3000 στροφές το λεπτό για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s σε δισκίο πυριτίου. Δεν έγινε χρήση βοηθητικού επίστρωσης. Το πάχος του υμενίου ήταν 700 –

1000 nm. Μετά την επίστρωση ακολούθησε ψήσιμο για στους 150 °C και η διάρκεια ψησίματος ήταν 30 min.

- Χρησιμοποιήθηκε επίσης πολυστυρένιο (**Poly-Styrene, PS**) της Aldrich (κωδικός 182427), μέσου (κατά βάρος) Μοριακού Βάρους 280 kDa, $T_g = 100$ °C, σε διάλυμα 15% κ.β με διαλύτη το PGMEA και έγινε περιστροφή στις 2000 rpm για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους ~ 2 μm το οποίο ψήθηκε στους 150 °C για 1 h.
- Τέλος έγινε χρήση πολυαιθυλενοτερεφθαλικού οξέος (**Poly-Ethylene Terephthalate, PET**). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε εμπορικό πλακίδιο της εταιρίας Goodfellow, με κωδικό ES301485, πάχους 0.5 mm το οποίο καθαρίστηκε επιφανειακά με ισοπροπανόλη πριν την εγχάραξη.

Τα προαναφερθέντα υμένια εγχάρασσονται σε δυο διαφορετικού τύπου αντιδραστήρες για να διερευνηθεί κατά πόσο δημιουργούνται νανοδομές κατά την εγχάραξη με πλάσμα O_2 .

Χρησιμοποιείται ο υψηλής πυκνότητας αντιδραστήρας με ελικοειδή κεραία πλάσματος (MET από την Alcatel-Adixen) και για την κατασκευή των νανοδομών και για την μεταφορά σχήματος. Από τους δύο πανομοιότυπους αντιδραστήρες του εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον αυτός που έχει θόλο από Αλουμίνα. Αναλυτικότερα η χρήση του MET αντιδραστήρα έγινε στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Για την κατασκευή των νανοδομών στο πολυμερές οι συνθήκες εγχάραξης είναι οι ακόλουθες: θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65 °C, πίεση 0,75 Pa, ροή οξυγόνου 100 sccm, ισχύς 1900 W, τάση αυτοπόλωσης ηλεκτροδίου (DC Bias) 0V (κλειστή γεννήτρια Bias), χρόνος εγχάραξης 40-120s. Ο ρυθμός εγχάραξης μετρήθηκε με τη βοήθεια ελλειψομετρίας και ήταν περίπου ίδιος με το ρυθμό εγχάραξης του τυπικού αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η παρούσα διατριβή (~550 nm/min)
- Για την μεταφορά του σχήματος σε πυρίτιο χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αντιδραστήρας σε κρυογενικές συνθήκες. Η κρυογενική εγχάραξη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία -105 °C, με μείγμα 200 sccm SF_6 και 60-80 sccm O_2 , ισχύ 800 W, πίεση 1.33 Pa και δυναμικό αυτοπόλωσης -30V.
- Σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε και ο δεύτερος αντιδραστήρας MET του εργαστηρίου ο οποίος έχει θόλο όχι από αλουμίνα αλλά από χαλαζία. Στον αντιδραστήρα αυτό η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία ήταν στους 50 °C. Ο ρυθμός εγχάραξης μετρήθηκε με τη βοήθεια ελλειψομετρίας και ήταν περίπου ίδιος με το ρυθμό εγχάραξης του τυπικού αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η παρούσα διατριβή (~550 nm/min), δηλαδή του αντιδραστήρα με θόλο από αλουμίνα.

Εναλλακτικά με τους αντιδραστήρες MET χρησιμοποιείται αντιδραστήρας πλάσματος επαγωγικής σύζευξης της Oxford Instruments Plasma Technology (OIPT PlasmaLab System 100) στα εξής:

- Εγχάραξη του πολυμερούς με τις εξής συνθήκες: Πίεση = 5.9 mTorr, Θερμοκρασία = 65 °C, Ροή αερίου = 50 sccm, Ισχύς = 1000 W, ΜΕ και ΧΩΡΙΣ παρουσία ηλεκτροστατικής θωράκισης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου της κεραίας του πλάσματος, πράγμα που αποτρέπει ή επιτρέπει αντίστοιχα ιονβολή υλικού από το τοίχωμα.
- Μεταφορά του σχήματος με τις εξής συνθήκες: Αρχικά πίεση 30 mTorr, ισχύ στα 600W με μίγμα CHF₃/Ar για 2.5 min (μεταφορά σχήματος στο οξείδιο μέχρι την επιφάνεια του Si). Έπειτα εγχάραξη για 40s με τις ίδιες συνθήκες και με μίγμα SF₆/C₄F₈/O₂ (μεταφορά του σχήματος στο πυρίτιο).

3.2 Περιγραφή και χαρακτηρισμός του φαινομένου

3.2.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα τα οποία μας δείχνουν το φαινόμενο οργάνωσης που παρατηρείται κατά την εγχάραξη με πλάσμα πολυμερικού υλικού καθώς και μια πρώτη μεταφορά των δομών αυτών σε υπόστρωμα πυριτίου. Επιπρόσθετα προτείνεται ένας μηχανισμός ταυτόχρονης εναπόθεσης και εγχάραξης που πιθανολογούμε ότι οδηγεί στην ανάπτυξη σχεδόν οργανωμένων περιοδικών νανοδομών κατά την εγχάραξη με πλάσμα. Αυτή η διττή συμπεριφορά του πλάσματος είναι ικανή να μας οδηγήσει σε ένα διαφορετικό μονοπάτι όσον αφορά τις διεργασίες νανοσχηματοποίησης και νανοδιαμόρφωσης επιφανειών δίνοντάς μας τη δυνατότητα να βελτιώσουμε πληθώρα εφαρμογών όπως τα φωτοβολταϊκά, οι αισθητήρες, πορώδη μέσα και μεμβράνες διαχωρισμών, βιοαναλυτικές συσκευές και συσκευές μικροβιολογίας [39], όπως επίσης και σφραγίδες λιθογραφίας με χρήση ελαστομερούς.

3.2.2 Το φαινόμενο της υποβοηθούμενης από το πλάσμα οργάνωσης: συνοπτική παρουσίαση

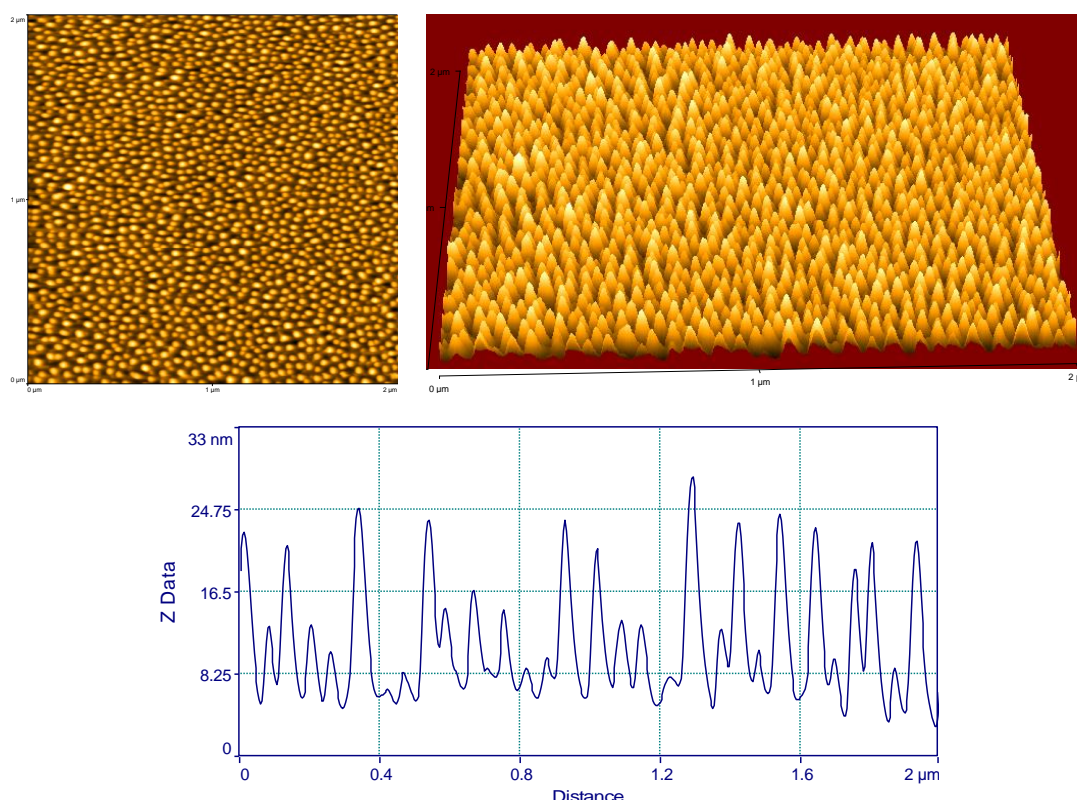
Κατά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου ενός πολυμερούς παρατηρήθηκε η εμφάνιση (αυξανόμενης με το χρόνο) τραχύτητας στην επιφάνεια. Η τραχύτητα ανάλογα με τον χρόνο εγχάραξης φτάνει και στα δεκάδες μικρόμετρα για αρκετά λεπτά εγχάραξης (30 min). Συνήθως, η εγχάραξη γίνεται σε συνθήκες μέγιστου ρυθμού (μικρή πίεση, υψηλή ροή οξυγόνου, -100V τάση ηλεκτροδίου, μέγιστη ισχύς), ώστε να επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του πολυμερούς στον μικρότερο δυνατό χρόνο. Η τραχύτητα αυτή είναι τυχαία.

Μειώνοντας όμως την τάση ηλεκτροδίου στο ελάχιστο (τάση 0 V) παρατηρήθηκε ότι η τραχύτητα μειώνεται σε μεγάλο βαθμό ενώ παρουσιάζεται οργάνωση αυτής. Έτσι, για να

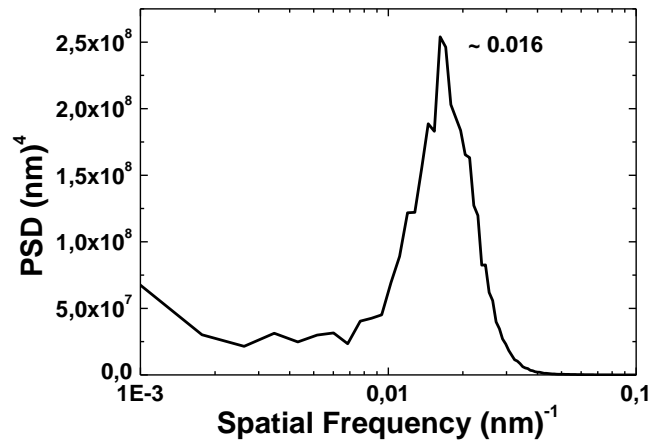
μελετηθεί το είδος της τραχύτητας που προκύπτει στην νανοκλίμακα, έγινε εγχάραξη για μικρούς χρόνους, δίνοντας μια αρκετά οργανωμένη δομή της τάξης λίγων δεκάδων νανομέτρων.

Το Σχήμα 22 μας δείχνει την εικόνα που εξάγεται από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης σε κάτοψη (α), πλάγια όψη (β, γ), καθώς και την επιφάνεια σε τομή σε απεικόνιση γραμμής για μια τυχαία θέση της μέτρησης. Ο δείκτης του μέσου ύψους δίδεται από τη ρίζα της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας (**root mean square, rms**) το οποίο είναι ένα στατιστικό μέγεθος που χρησιμοποιείται για να μας δείξει το μέσο ύψος μιας δομής. Το rms της εικόνας του Σχήμα 22 είναι 5,2 nm. Για να έχουμε αίσθηση του πραγματικού ύψους των δομών θα πρέπει (εμπειρικά) να πολλαπλασιάσουμε επί 6, οπότε το ύψος των πολυμερικών νανοδομών είναι περίπου στα 42 nm.

Το Σχήμα 23.α μας δείχνει το φάσμα ισχύος (Power Spectral Density) της επιφάνειας. Παρατηρούμε ότι εμφανίζεται μια ευδιάκριτη οξεία κορυφή στα 0,016 nm, η οποία είναι ενδεικτική της τάξης που εμφανίζεται στην επιφάνεια (Δες Κεφ. 2.2.5.).



Σχήμα 22: Εικόνα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (2μm x 2μm). Εγχαραγμένο με ήπιο πλάσμα Οξυγόνου υμένιο πολυ(Μεθακρυλικού Μεθυλεστέρα). Παρουσιάζεται η κάτοψη (επάνω αριστερά), η τρισδιάστατη απεικόνιση (επάνω δεξιά) όπως επίσης και μια οριζόντια γραμμή (τομή) σε τυχαία θέση της επιφάνειας (κάτω). Συνθήκες εγχάραξης: Πίεση = 0.75 Pa, Θερμοκρασία = 65 οC, Bias Voltage = 0V (κλειστή γεννήτρια), Ροή αερίου = 100 sccm, Ισχύς = 1800 W.



Σχήμα 23: Ανάλυση της εικόνας στο Σχήμα 22. Φάσμα ισχύος που δίνει μια κορυφή στα 0.016 nm⁻¹.

Από την ανάλυση της εικόνας στο Σχήμα 22 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη. Η μέση περίοδος είναι $1/\lambda \approx 63$ nm (λ το μήκος κύματος) και υπολογίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο κορυφών της δομής που μελετάται. Το μήκος συσχέτισης δίδεται από το αντίστροφο της διαφοράς του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στα σημεία της καμπύλης τα οποία έχουν τιμή φάσματος ισχύος ίση με το μέσο της τιμής της κορυφής (η μέθοδος λέγεται “full width half maximum”) και η τιμή της στην περίπτωση που μελετάται είναι $L = (x_2 - x_1)^{-1} \approx 110$ nm.

Η τάξη και η οργάνωση της δομής φαίνεται από τον συντελεστή ω που ονομάζεται παράγοντας τάξης και είναι το γινόμενο του μήκους συσχέτισης του συστήματος που μελετάται L ως προς την περίοδο λ . Στη θεωρία ισχύει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ω τόσο μεγαλύτερη είναι η τάξη της δομής η οποία αναλύεται. Για κάθε τιμή του ω πάνω από 1 θεωρείται ότι οι δομές που μελετώνται παρουσιάζουν μια σχετικά καλή τάξη. Για την προαναφερθείσα περίπτωση ισχύει $\omega = L/\lambda = 1,84$, που σημαίνει ότι η παραπάνω δομή εμφανίζει σχετικά καλή τάξη και περιοδικότητα.

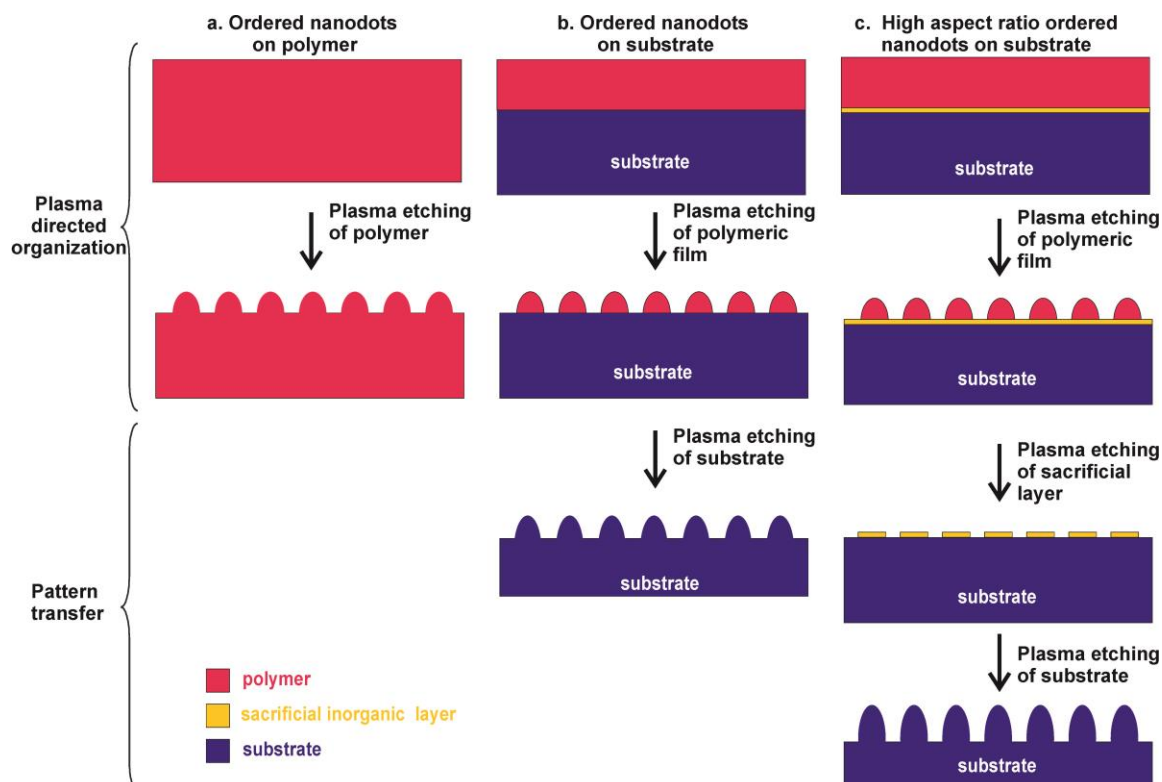
Από την ανάλυση επίσης με την βοήθεια του λογισμικού surfanalysis (Δες Κεφ 2) βρίσκουμε το μήκος συσχέτισης ξ (correlation length) που αποτελεί ένα στατιστικό μέγεθος το οποίο μας δίνει μια αίσθηση του πάχους των δομών (δηλαδή του μεγέθους των νανοησίδων όπως το βλέπουμε σε κάτοψη στην εικόνα). Θεωρούμε ότι 2ξ είναι προσεγγιστικά το πάχος (ή μέσο πλάτος) της σχηματιζόμενης δομής, οπότε για την παραπάνω εικόνα έχουμε $2\xi \approx 31$ nm.

Πίνακας II: Στατιστικά μεγέθη εξαγόμενα από την ανάλυση τη εικόνας στο Σχήμα 3.1.

| Ύψος RMS (nm) | Περίοδος λ (nm) | Μέσο Πλάτος (2ξ) | Παράμετρος Τάξης ω |
|---------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|
| 5,2 | 63 | 31,3 | 1,84 |

3.3 Μεταφορά σχήματος σε άλλα υλικά

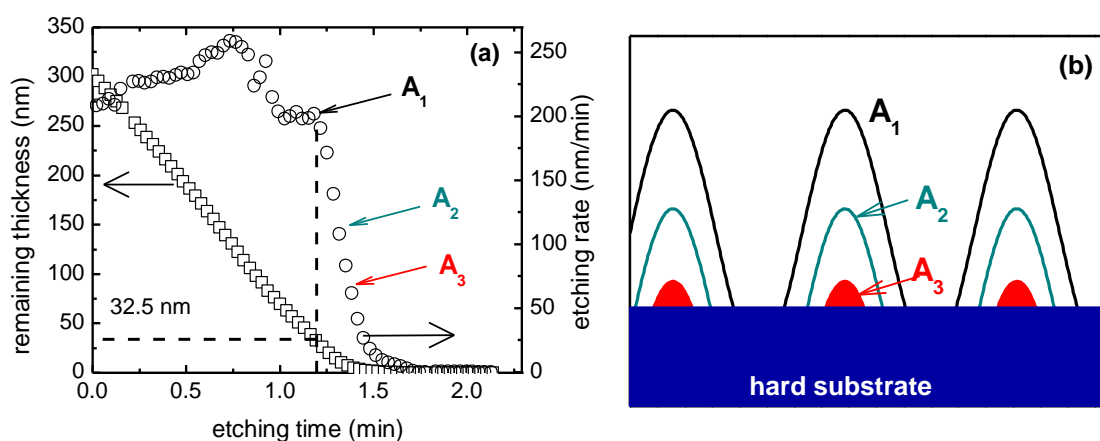
Κάθε διεργασία που παράγει νανοδομές είναι εν δυνάμει μια μέθοδος κατασκευής μασκών για αποτύπωση σχήματος σε διάφορα υποστρώματα. Στο Σχήμα 24 εμφανίζονται τρεις τρόποι με τους οποίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νανοδομημένο πολυμερικό υμένιο. Κάθε ένας από αυτούς θα πρέπει να σημειωθεί ότι μπορεί να αποτελέσει εκμαγείο για κατασκευή σφραγίδας αποτύπωσης σχήματος σε ελαστομερές υπόστρωμα.



Σχήμα 24: Σχηματικό διάγραμμα της υποβοηθούμενης από πλάσμα οργάνωσης και νανοσχηματοποίησης υποστρωμάτων. a) Οι νανοδομές σχηματίζονται απευθείας σε ένα πολυμερικό πλακίδιο ή υμένιο κατά την εγχάραξη με πλάσμα O₂. b) Όταν οι νανοδομές σχηματίζονται σε ένα πολυμερικό υμένιο μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μάσκα εγχάραξης όταν κείτονται πάνω σε ένα υπόστρωμα. Για τη μεταφορά στο υπόστρωμα χρησιμοποιείται ο ίδιος αντιδραστήρας πλάσματος ο οποίος είναι υπεύθυνος για την κατασκευή των νανοδομών, αλλάζοντας την χημεία και τις συνθήκες εγχάραξης. c) Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ένα θυσιαζόμενο στρώμα (π.χ. SiO₂, SiN ή άλλη σκληρή μάσκα) στο οποίο θα μεταφερθεί αρχικά το σχήμα και θα αποτελέσει αυτό τη μάσκα για την περαιτέρω μεταφορά του σχήματος σε κάποιο υπόστρωμα.

Για να μπορέσει να ελεγχθεί η διεργασία αποτύπωσης σχήματος σε υπόστρωμα (βλέπε διεργασία b στο Σχήμα 24) θα πρέπει να προσδιοριστεί ακριβώς η χρονική στιγμή στην οποία οι νανοδομές φτάνουν στο υπόστρωμα, εκθέτοντάς το στο πλάσμα. Χρησιμοποιείται φασματοσκοπική ελλειψομετρία [1] για την παρακολούθηση του ρυθμού εγχάραξης των πολυμερικών υμενίων έτσι ώστε να ανιχνευθεί η χρονική στιγμή που αποκαλύπτεται το υπόστρωμα. Αυτό συμβαίνει τη χρονική στιγμή που παρατηρείται απότομη πτώση του ρυθμού εγχάραξης, δηλαδή εκεί όπου το διάγραμμα (ρυθμού εγχάραξης συναρτήσεως του χρόνου) σχηματίζει γωνία. Στο Σχήμα 25.a παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του εναπομένου πάχους (το οποίο μετράται επι τόπου με την ελλειψομετρία) και του ρυθμού

εγχάραξης (που προκύπτει από την παράγωγο της γραφικής παράστασης του εναπομένουτος πάχους) ως προς το χρόνο εγχάραξης για ένα υμένιο PMMA αρχικού πάχους 302 nm. Το σημείο A_1 στην γραφική παράσταση είναι το γωνιακό σημείο του ρυθμού εγχάραξης και στην περίπτωση που μελετάται αντιστοιχεί σε πάχος 32.5 nm. Για μεγαλύτερο χρόνο εγχάραξης, δηλαδή για τα σημεία A_2 και A_3 το ύψος και το πάχος των νανοδομών μειώνονται καθώς αρχίζουν να εγχαρασσονται από το πλάσμα. Στο Σχήμα 25.b παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση των νανοδομών τα οποία έχουν φτάσει στο υπόστρωμα για τις χρονικές στιγμές A_1 , A_2 και A_3 . Η παρακολούθηση της ακριβούς στιγμής που οι νανοδομές θα φτάσουν στο υπόστρωμα, επιτρέπει τον λεπτομερή έλεγχο και τη ρύθμιση των διαστάσεων των νανοδομών, εις βάρος όμως του ύψους που είναι βαρύνουσας σημασίας καθώς πρόκειται για μάσκα εγχάραξης. Έτσι είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί το γωνιακό σημείο όπου οι νανοδομές έχουν το μέγιστο ύψος και μόλις έχει αποκαλυφθεί το υπόστρωμα. Ο έλεγχος του σχήματος, της οργάνωσης της οξύτητας, του ύψους και του πλάτους των νανοδομών που παράγονται από την εγχάραξη με πλάσμα μελετάται στα Κεφάλαια 4 και 5 της παρούσης διατριβής.

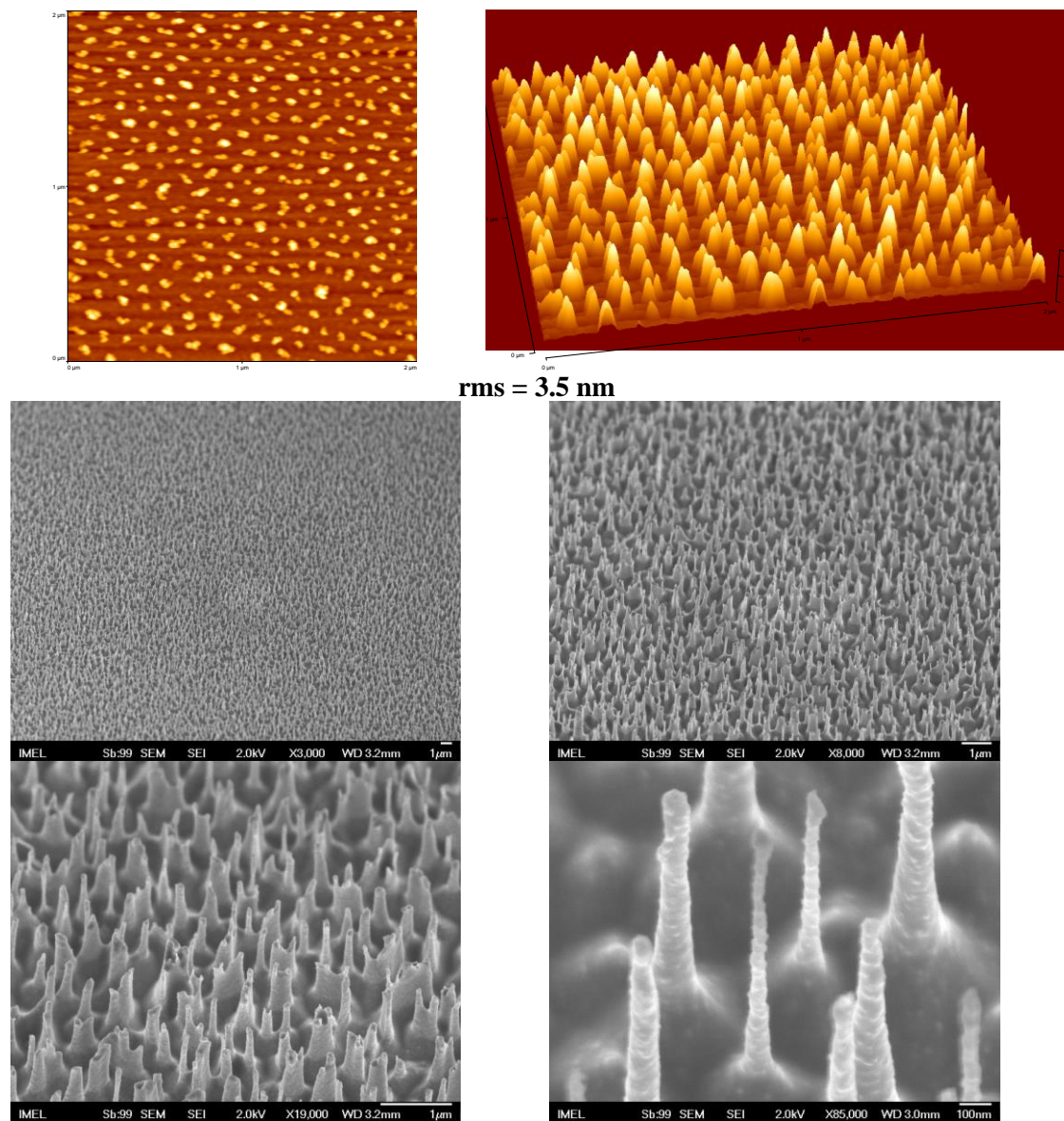


Σχήμα 25: a) Εναπομένον πάχος και ρυθμός εγχάραξης υμενίου PMMA με αρχικό πάχος 302 nm. Το σημείο A_1 είναι το σημείο που οι νανοδομές φτάνουν στο υπόστρωμα, αποκαλύπτοντάς το στο πλάσμα. Η χρονική στιγμή που η εγχάραξη πλάσματος θα σταματήσει (A_1 , A_2 ή A_3) καθορίζει το ύψος των νανοδομών (32.5 nm, 17 nm και 10 nm αντίστοιχα). b) Σκαρίφημα των νανοδομών πάνω στο υπόστρωμα για τις χρονικές στιγμές A_1 , A_2 και A_3 . Για τον έλεγχο των διαστάσεων δες κεφάλαια 4 και 5 της διατριβής.

3.3.1 Απευθείας μεταφορά του σχήματος στο υπόστρωμα.

Μετά τον σχηματισμό των νανοησίδων έγινε προσπάθεια μεταφοράς του σχήματος σε υπόστρωμα πυριτίου όπως δείχνεται σχηματικά στο Σχήμα 24.b. Για να γίνει αυτό έπρεπε να υπολογιστεί ο χρόνος εγχάραξης του πολυμερούς ώστε μόλις να έχει αποκαλυφθεί το πυρίτιο. Υπολογίζεται λοιπόν το γωνιακό σημείο για το υμένιο που εγχαρασσεται με την μέθοδο που αναλύθηκε παραπάνω (Σχήμα 25). Συνήθως τα υμένια που χρησιμοποιούνται για

αυτό τον σκοπό είναι πάχους 400 – 700 nm, έτσι ώστε να μην χρειάζεται εγχάραξη για μεγάλο χρονικό διάστημα, αλλά επίσης οι νανοδομές να έχουν σχηματιστεί σε πλήρες ύψος (αυτό γίνεται όταν υπάρχει αρκετό βάθος εγχάραξης). Έτσι ο χρόνος εγχάραξης είναι συνήθως 40 – 120 s (η εγχάραξη σε αυτούς τους χρόνους αποδίδει νανοδομές με τα ίδια μορφολογικά στατιστικά χαρακτηριστικά όπως φαίνεται και στο Κεφάλαιο 4.2). Εδώ χρησιμοποιήθηκε πάχος ~650 nm και χρόνος εγχάραξης 46 s. Η χαρακτηριστική εικόνα μικροσκοπίας των νανοδομών που έχουν φτάσει στην επιφάνεια φαίνεται στην πρώτη σειρά του Σχήμα 26.



Σχήμα 26: Επάνω παρατίθενται εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης από δείγματα τα οποία έχουν εγχαραχτεί ωσότου οι νανοδομές να βρίσκονται στο υπόστρωμα. Ακολουθούν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) νανοδομών που προκύπτουν από μεταφορά σχήματος με κρυογενική εγχάραξη πλάσματος σε διάφορες μεγεθύνσεις υπό γωνία.

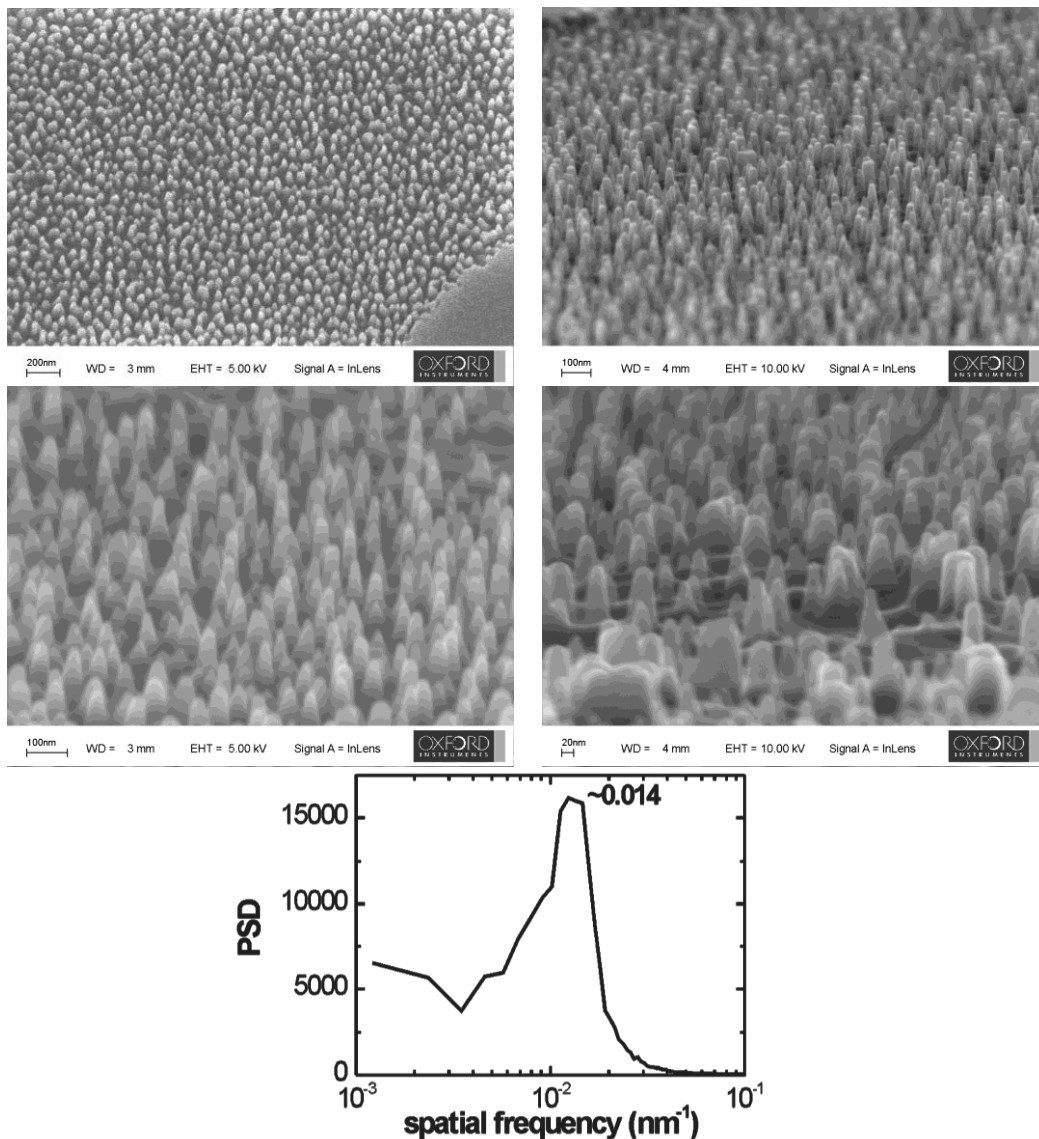
Για τη μεταφορά του σχήματος χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αντιδραστήρας (MET) και κρυογενική εγχάραξη του πυριτίου. Προτιμάται συνήθως η χρήση 4” δισκιδίου ως φορέα δείγματος επικαλυμμένου με πλήρως διασταυρωμένη SU8 για την αποφυγή της εγχάραξης του παράλληλα με την διεργασία. Προκύπτουν νανοδομές σχήματος κολόνας, πλάτους 70 – 100 nm και ύψους πάνω από 1000 nm. [40]

3.3.2. Μεταφορά σχήματος με χρήση θυσιαζόμενου υποστρώματος

Μετά τον σχηματισμό των νανοησίδων έγινε προσπάθεια μεταφοράς του σχήματος σε υπόστρωμα πυριτίου όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 24-c, δηλαδή με ενδιάμεσο θυσιαζόμενο στρώμα (σκληρή μάσκα). Η σκληρή μάσκα θα επιτρέπει συνήθως την εγχάραξη σε μεγαλύτερο βάθος αν είχε μεγαλύτερη επιλεκτικότητα κατά την εγχάραξη πυριτίου από ότι το σκέτο πολυμερικό υλικό.. Αρχικά χρησιμοποιείται ο υψηλής πυκνότητας ελικοειδής αντιδραστήρας (MET από την Alcatel-Adixen) για την κατασκευή των νανοδομών όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.2. Στο δισκίο πυριτίου υπήρχε υμένιο θερμικού οξειδίου του πυριτίου (HTO) πάχους 60 nm, από οξείδωση δισκιδίου του πυριτίου (ως θυσιαζόμενο υπόστρωμα) και δεν έγινε χρήση βοηθητικού επίστρωσης. Υπολογίζεται λοιπόν το γωνιακό σημείο για το υμένιο που εγχαράσσεται με την μέθοδο που αναλύθηκε παραπάνω (Σχήμα 25). Χρησιμοποιήθηκαν υμένια πάχους ~650 nm και χρόνοι εγχάραξης 46 sec (η εγχάραξη σε αυτούς τους χρόνους αποδίδει νανοδομές με τα ίδια στατιστικά χαρακτηριστικά όπως φαίνεται και στο Κεφάλαιο 4.2). Η χαρακτηριστική εικόνα μικροσκοπίας των νανοδομών που έχουν φτάσει στην επιφάνεια φαίνεται στην πρώτη σειρά του Σχήμα 26.

Για τη μεταφορά του σχήματος χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας επαγωγικής σύζευξης της Oxford Instruments Plasma Technology (Plasmalab System 100) αντί του συστήματος MET του εργαστηρίου μας, και η χημεία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μείγμα φθοράνθρακα και εξαφθοριούχου Θείου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δεν έγινε δηλαδή στα πρώτα αυτά πειράματα χρήση της κρυογενικής διεργασίας.. Αρχικά έγινε εγχάραξη με πίεση 30 mTorr, ισχύ στα 600W με μίγμα CHF₃/Ar για 2.5 min για την μεταφορά του σχήματος στο οξείδιο μέχρι την επιφάνεια του Si. Ακολουθεί εγχάραξη για 40s με τις ίδιες συνθήκες και με μίγμα SF₆/C₄F₈/O₂ για την μεταφορά του σχήματος στο πυρίτιο. Προκύπτουν νανοδομές σχήματος κίωνων, πλάτους περίπου 20 nm και ύψους λίγο πάνω από 100 nm. Δυστυχώς η διεργασία εγχάραξης με μείγμα φθοράνθρακα και εξαφθοριούχου Θείου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει πολύ χαμηλότερη επιλεκτικότητα ακόμα και ως προς την σκληρή μάσκα συγκρινόμενη με την κρυογενική διεργασία. Συνεπώς αν και έγινε σχηματισμός νανοκίωνων το ύψος τους ήταν μικρό.¹

¹ Τα πειράματα αυτά έγιναν χρονικά πριν από τα εικονιζόμενα στην παραπάνω ενότητα 3.3.1. Εκτιμούμε ότι με την χρήση της θυσιαζόμενης μάσκας και την κρυογενική διεργασία θα μπορέσει κανείς στο μέλλον να κατασκευάσει δομές πολύ υψηλότερες από τις εικονιζόμενες στα σχήματα 3.5



Σχήμα 27: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) νανοδομών που προκύπτουν από μεταφορά σχήματος με εγχάραξη πλάσματος, με χρήση θυσιαζόμενου υποστρώματος. Η επάνω αριστερά εικόνα είναι κάτοψη και οι υπόλοιπες πλάγιες όψεις με κλίση 60ο. Στο τέλος παρουσιάζεται το φάσμα ισχύος της κάτοψης. Παρατηρούμε την εμφάνιση κορυφής στο φάσμα ακόμα και μετά την μεταφορά σχήματος, η οποία δίνει περίοδο ~70 nm (πολύ κοντά στην αρχική), ενώ η παράμετρος τάξης υπολογίζεται στο 1.3.

Η περιοδικότητα των νανοδομών παραμένει ακόμα και μετά την μεταφορά σχήματος όπως φαίνεται από το PSD του Σχήμα 27, το οποίο βγαίνει αναλύοντας την κάτοψη που βρίσκεται στην επάνω αριστερά εικόνα του σχήματος. Για να εξαχθούν τα δεδομένα για την περιοδικότητα από τις εικόνες SEM, πρέπει να ερμηνευτούν οι σκιάσεις της κλίμακας του γκρι αριθμητικά, δηλαδή θεωρείται ότι μια φωτεινή (σκοτεινή) περιοχή αναφέρεται σε μια κορυφή (κοιλάδα) των νανοδομών. Προφανώς αυτή η συσχέτιση δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικοποίηση των κάθετων διακυμάνσεων της τραχύτητας, αλλά

και 3.6. Σκοπός μας εδώ ήταν να δείξουμε ότι και οι δύο μέθοδοι που απεικονίζονται στο Σχήμα 24(β και γ) είναι εφαρμόσιμοι.

μπορεί να είναι ένα μέσο για τον υπολογισμό των παραμέτρων της χωρικής τραχύτητας όπως είναι το PSD [38] (Για τον υπολογισμό της κάθετης τραχύτητας χρειάζεται μια ανεξάρτητη μέτρηση σε τομή ή υπό γωνία).

3.4 Γενικότητα του φαινομένου

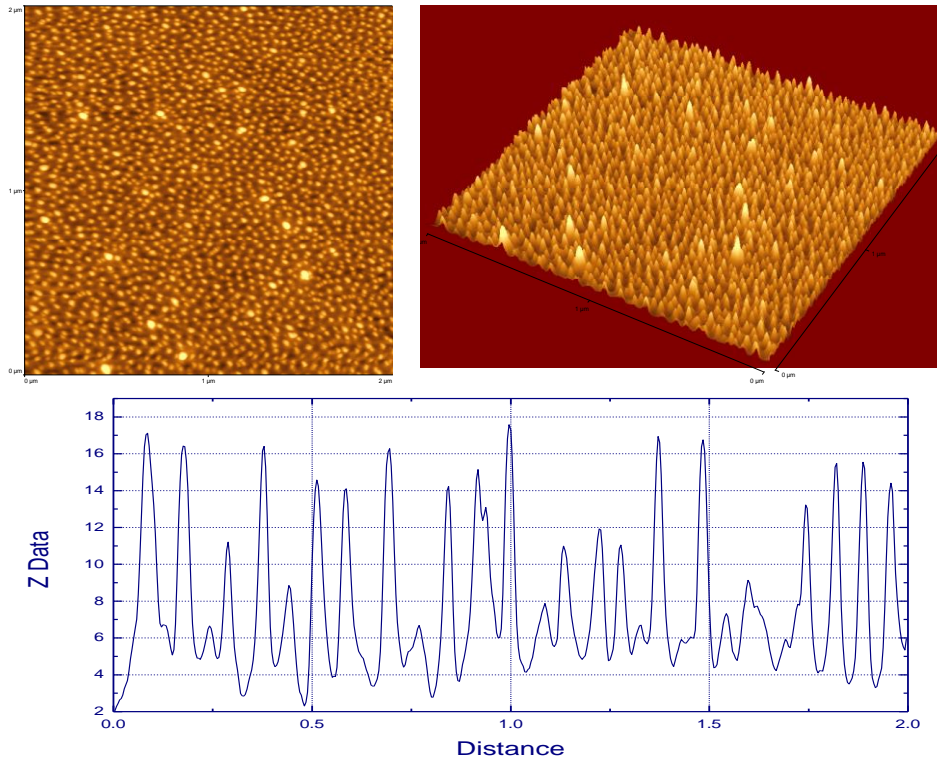
Το επόμενο βήμα αφορά την μελέτη του κατά πόσον το φαινόμενο της δημιουργίας και της οργάνωσης νανοδομών στον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) είναι γενικό ή εμφανίζεται αποκλειστικά σε αυτόν.

Πραγματοποιήθηκε λοιπόν στις ίδιες συνθήκες με αυτές που έδωσαν δομές στο PMMA, εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου σε δυο διαφορετικά πολυμερικά υλικά, το πολυστυρένιο (Σχήμα 28) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) (Σχήμα 30) έτσι ώστε να μελετηθεί εάν το φαινόμενο παρουσιάζεται σε διαφορετικά υλικά στον ίδιο αντιδραστήρα. Επίσης έγινε μελέτη εγχάραξης υμενίου πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα σε διαφορετικού τύπου αντιδραστήρα αλλά και σε ίδιου αντιδραστήρα με διαφορετικό υλικό τοιχώματος θόλου για την περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου.

3.4.1 Χρήση Υμενίου Πολυστυρενίου (PS)

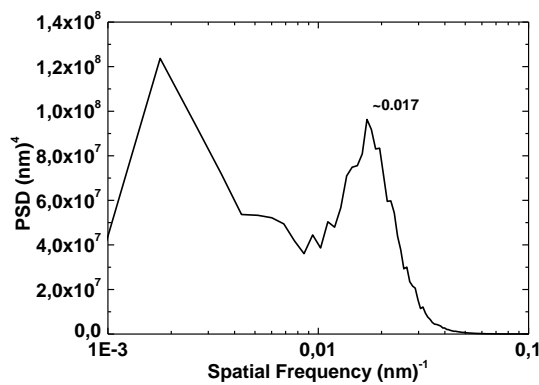
Το πολυστυρένιο χρησιμοποιήθηκε καθώς είναι ένα πολυμερές το οποίο είναι ικανό να προσδώσει μεγαλύτερη αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου, εμφανίζει δηλαδή ρυθμό εγχάραξης περίπου ίσο με τον μισό από αυτό του PMMA. Όπως έχει προαναφερθεί είναι χρήσιμη η μεταφορά του σχήματος σε κάποιο υπόστρωμα και με την μεγαλύτερη αντοχή (επιλεκτικότητα) στην εγχάραξη, διασφαλίζεται μεγαλύτερη ικανότητα του πολυμερούς να δράσει ως μάσκα μεταφοράς του σχήματος σε κάποιο υπόστρωμα.

Οι εικόνες του υμενίου πολυστυρενίου μετά από την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 28, σε κάτοψη (α), πλάγια όψη (β), καθώς και σε τομή σε μία γραμμή για μια τυχαία θέση της μέτρησης (γ). Παρατηρούμε την εμφάνιση δομών παραπλήσιων με το PMMA, οι οποίες φαίνονται αρκετά οργανωμένες επίσης. Η πρώτη διαφορά που εμφανίζεται από την μέτρηση με το μικροσκόπιο είναι αυτή του rms, όπου για το πολυστυρένιο είναι 3.65 nm, δηλαδή το μέσο ύψος των δομών που σχηματίζονται είναι λίγο πάνω από τα 18 nm.



Σχήμα 28: Εικόνα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (2μm x 2μm). Εγχαραγμένο με ήπιο πλάσμα Οξυγόνου υμένιο Πολυστυρενίου. Παρουσιάζεται η κάτοψη (α), η τρισδιάστατη απεικόνιση (β) όπως επίσης και μια οριζόντια τομή (γραμμή) σε τυχαία θέση της επιφάνειας (γ).

Στο Σχήμα 29 φαίνεται το φάσμα ισχύος της επιφάνειας. Παρατηρούμε ότι εμφανίζεται μια ευδιάκριτη οξεία κορυφή στα 0,017 nm⁻¹, η οποία είναι ενδεικτική της τάξης που εμφανίζεται στην επιφάνεια.



Σχήμα 29: Φάσμα δύναμης που προκύπτει από την νάλυση του Σχήμα 28. Εμφανίζεται ξεκάθαρη κορυφή στα 0.017 nm⁻¹.

Στον Πίνακα III παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη της σχηματιζόμενης δομής του πολυστυρενίου μετά από την εγχάραξη με πλάσμα Οξυγόνου. Η μέση περίοδος είναι $1/\lambda \approx 59$ nm.

Ο παράγοντας τάξης είναι $\omega = L/\lambda = 1,47$. Η οργάνωση της δομής είναι ικανοποιητική όπως φαίνεται και με την παρατήρησή της από τις εικόνες και παραπλήσια με αυτή της δομής του PMMA.

Με τη χρήση του surfanalysis υπολογίζεται επίσης ότι $2\xi \approx 24 \text{ nm}$.

Πίνακας III: Παράμετροι μεγέθους και οργάνωσης από την ανάλυση του Σχήμα 28.

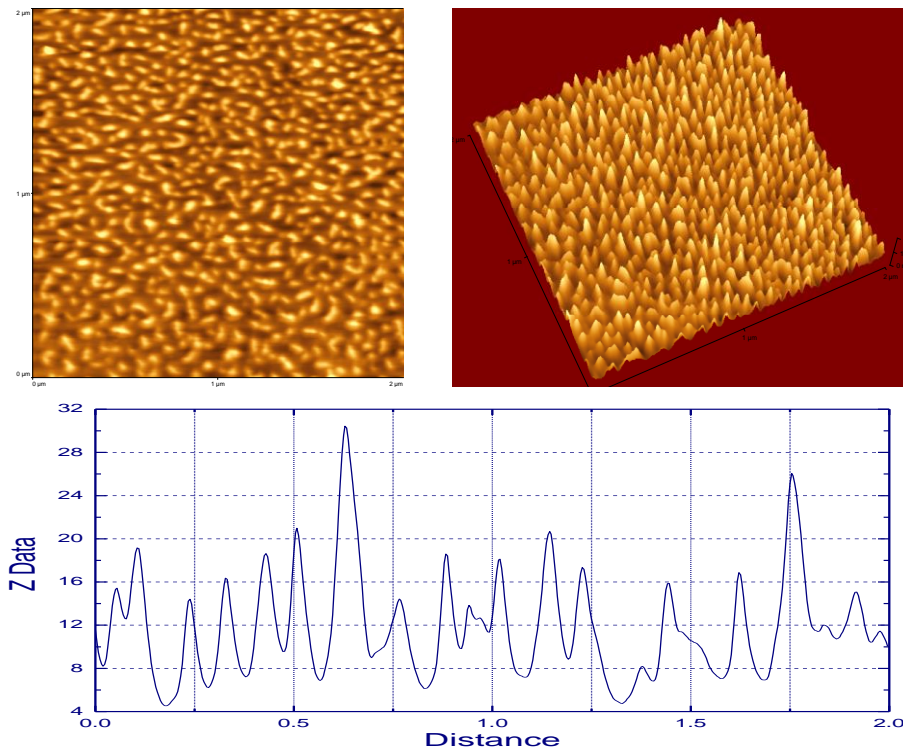
| Ύψος RMS (nm) | Περίοδος λ (nm) | Μέσο Μήκος (2 ξ) | Παράμετρος Τάξης ω |
|---------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 3,65 | 59 | 23,5 | 1,47 |

Από την ανάλυση της εικόνας επομένως, βρέθηκε ότι με τη χρήση ήπιας ενέργειας ιόντων πλάσματος (ελάχιστη τάση ηλεκτροδίου) έχουμε την δημιουργία αρκετά περιοδικών νανοδομών σε ένα πολυμερικό υμένιο πολυστυρενίου σε ελάχιστο χρόνο με την εγχάραξη πλάσματος Οξυγόνου. Βλέπουμε δηλαδή την εμφάνιση του ίδιου φαινομένου σε ένα πολυμερές (πολυστυρένιο) το οποίο δεν είναι χημικά συγγενές με το PMMA.

3.4.2 Χρήση υμενίου τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET)

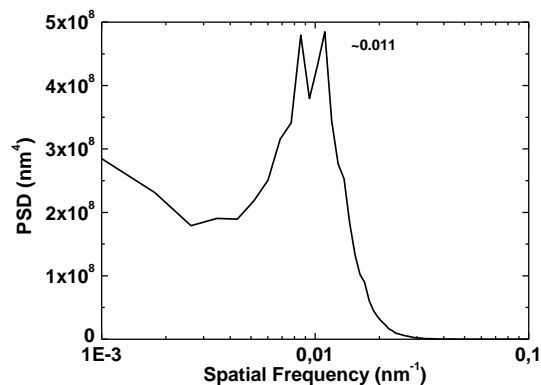
Παρά το γεγονός της εμφάνισης του φαινομένου στο πολυστυρένιο και παρά το ότι χημικά δεν είναι συγγενές πολυμερές με το PMMA, εντούτοις η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και των δυο είναι κοντά στους 100°C . Για το λόγο αυτό επιλέχτηκε το PET σαν το επόμενο πολυμερές, με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) περίπου στους 75°C , καθώς αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές σε πληθώρα εφαρμογών και όχι μόνον στον τεχνολογικό τομέα.

Η εικόνα του υμενίου PET μετά από την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 30, σε κάτοψη (α), πλάγια όψη (β), καθώς και σε τομή σε μία γραμμή για μια τυχαία θέση της μέτρησης (γ). Παρατηρούμε την εμφάνιση δομών που μορφολογικά είναι λίγο διαφορετικές από τις προηγούμενες έχοντας σαν κοινό στοιχείο όμως ότι και αυτές φαίνονται σχετικά οργανωμένες. Οι δομές που εμφανίζονται στην κάτοψη είναι ξεκάθαρα πιο επιμήκεις σαν εικόνα από τις προηγούμενες. Από την μέτρηση με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης βρίσκουμε την τιμή του rms στα 4.75 nm , δηλαδή το μέσο ύψος των δομών που σχηματίζονται είναι περίπου στα 24 nm .



Σχήμα 30: Εικόνα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (2μm x 2μm). Εγχαραγμένο με ήπιο πλάσμα Οξυγόνου υμένιο Πολυ(Τεραφθαλικού Πολυαιθυλενίου). Παρουσιάζεται η κάτοψη (α), η τρισδιάστατη απεικόνιση (β) όπως επίσης και η τομή σε μία γραμμή για μια τυχαία θέση της μέτρησης (γ).

Στο Σχήμα 31 φαίνεται το φάσμα ισχύος της επιφάνειας. Παρατηρούμε ότι εμφανίζεται μια ευδιάκριτη σχετικά οξεία διπλή κορυφή στα 0,017 nm. Η διπλή κορυφή είναι οξεία, δίνοντάς μας μια ισχυρή ένδειξη κάποιας οργάνωσης της δομής που σχηματίζεται κατά την εγχάραξη. Το γεγονός ότι είναι διπλή η κορυφή έχει να κάνει στο ότι υπάρχουν δυο ύψη δομών που εμφανίζονται και επικρατούν σε αυτήν. .



Σχήμα 31: Ανάλυση της εικόνας του Σχήμα 30. PSD που δίνει μια κορυφή στα 0.011 nm⁻¹.

Στον Πίνακα IV παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη της σχηματιζόμενης δομής του PET μετά από την εγχάραξη με πλάσμα Οξυγόνου.

Πίνακας IV: Παράμετροι μεγέθους και οργάνωσης από την ανάλυση του Σχήμα 30.

| Ύψος RMS (nm) | Περίοδος λ (nm) | Μέσο Μήκος (2 ξ) | Παράμετρος Τάξης ω |
|---------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 4,75 | 91 | 31 | 1,45 |

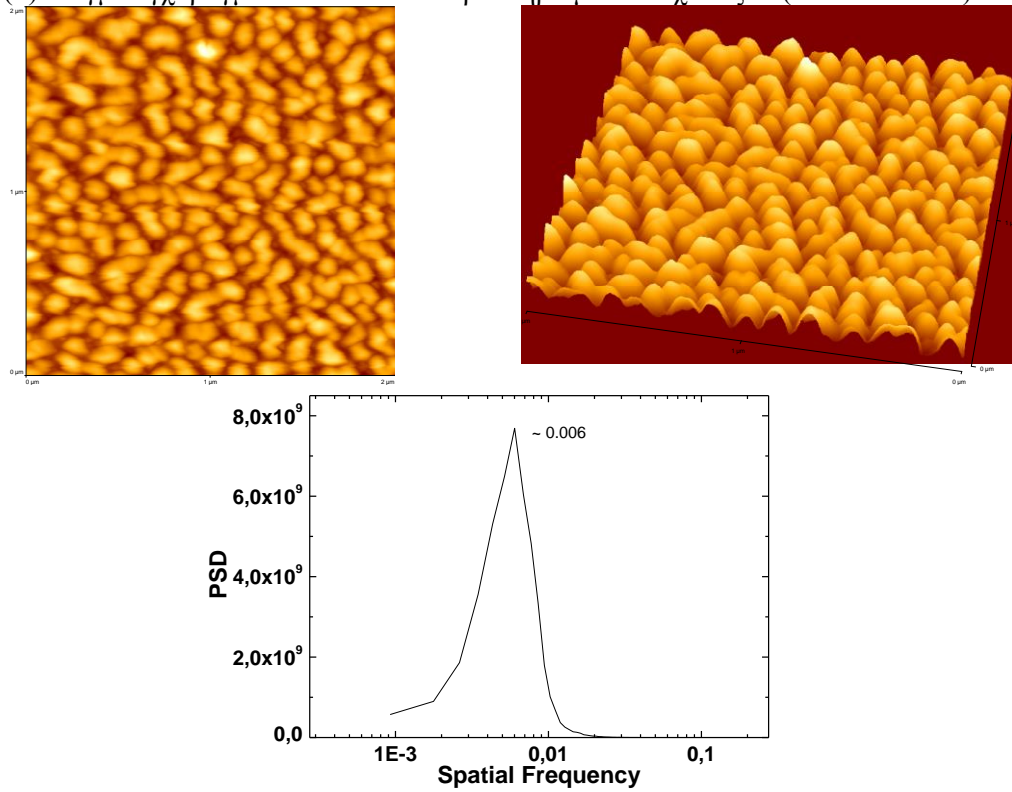
Από την ανάλυση της εικόνας επομένως, βρέθηκε ότι με τη χρήση ήπιας ενέργειας ιόντων πλάσματος (ελάχιστη τάση ηλεκτροδίου) έχουμε την δημιουργία νανοδομών σε υμένιο PET για ελάχιστο χρόνο με την εγχάραξη πλάσματος Οξυγόνου. Παρατηρούμε δηλαδή εμφάνιση νανοδομών οι οποίες είναι αρκετά διατεταγμένες μεταξύ τους όπως και στα άλλα πολυμερή που μελετήθηκαν. Η διαφορά της μορφολογίας που παρατηρείται ίσως να οφείλεται στην διαφορά χημικής συγγένειας μεταξύ των προηγούμενων υλικών που μελετήθηκαν ή πιθανώς η αρκετά μεγάλη διαφορά του σημείου υαλώδους μετάπτωσης του PET σε σχέση με το PMMA και το PS να δημιουργεί αυτή την διαφορά στην μορφολογία και στην τάξη των σχηματιζόμενων δομών στο πολυμερικό υμένιο. Πιο διεξοδική μελέτη του κατά πόσο επηρεάζεται το φαινόμενο από το υλικό αυτό καθ' εαυτό παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 5 της παρούσης διατριβής.

3.4.3 Χρήση διαφορετικού αντιδραστήρα

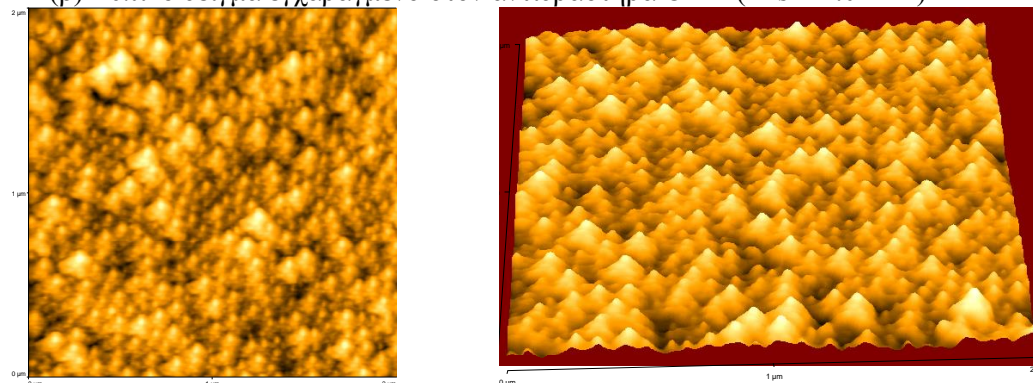
Μέχρι στιγμής παρουσιάστηκαν αποτελέσματα από την εγχάραξη πολυμερικών υμενίων σε αντιδραστήρα MET-Alcatel ελικοειδούς κεραίας και με θόλο αλουμίνιας. Στην συνέχεια διερευνάται το κατά πόσο το υλικό του θόλου σε όμοιο αντιδραστήρα, όπως επίσης και ο τύπος του αντιδραστήρα, επιδρούν στην δημιουργία νανοδομών. Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν ένας δεύτερος αντιδραστήρας MET-Alcatel με θόλο από χαλαζία, και ένας αντιδραστήρας επαγωγικής σύζευξης από άλλη εταιρεία την Oxford Instruments plasma technology (OIPT, Plasmalab System100).

Οι πιο χαρακτηριστικές εικόνες μετά από την εγχάραξη με πλάσμα φαίνονται στο Σχήμα 32.

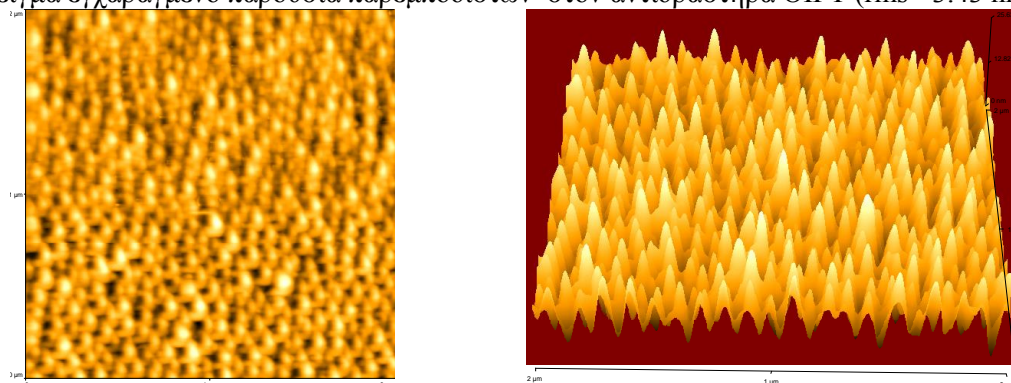
(α) Δείγμα εγχαραγμένο σε MET αντιδραστήρα με θόλο χαλαζία (rms=11.08 nm)

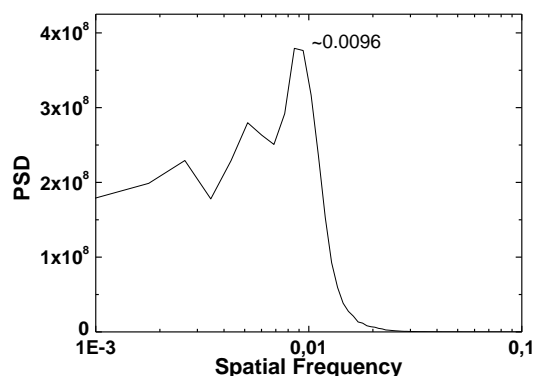


(β) Τυπικό δείγμα εγχαραγμένο στον αντιδραστήρα OIPT (rms = 1.01 nm)



(γ) Δείγμα εγχαραγμένο παρουσία παρεμποδιστών στον αντιδραστήρα OIPT (rms= 3.43 nm)





Σχήμα 32: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης υμενίων PMMA πάνω σε δισκία πυριτίου, εγχαραγμένα σε διαφορετικούς αντιδραστήρες χωρίς δυναμικό αυτοπόλωσης (κλειστή γεννήτρια Bias). (α) Εγχάραξη σε αντιδραστήρα MET της Alcatel με θόλο χαλαζία για 1 min (ακολουθεί το PSD της επιφάνειας) [Συνθήκες εγχάραξης: Πίεση = 0.75 Pa, Θερμοκρασία = 50 oC (μέγιστη θερμοκρασία για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα), Ροή αερίου = 100 sccm, Ισχύς = 1800 W]. Εγχάραξη σε ICP αντιδραστήρα της OIPT για 1.5 min (β) χωρίς παρουσία παρεμποδιστών (γ) με παρουσία παρεμποδιστών εισάγοντας υπόστρωμα επικαλυμμένο με πολυμερές AZ (ακολουθεί το PSD της επιφάνειας). [Συνθήκες εγχάραξης: Πίεση = 5.9 mTorr, Θερμοκρασία = 65 oC, Ροή αερίου = 50 sccm, Ισχύς = 1000 W και παρουσία ηλεκτροστατικής προστασίας στο τοίχωμα].

Στον αντιδραστήρα της OIPT η μελέτη των δειγμάτων δείχνει ότι δεν παρατηρείται δημιουργία νανοδομών στην επιφάνεια του υμενίου με την εγχάραξη με πλάσμα O_2 παρά μόνο κάποια ελάχιστη νανοτραχύτητα ($rms = \sim 1nm$). Η μοναδική περίπτωση στην οποία ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας έδωσε μορφολογία νανοδομών (αρκετά περιοδικών), ήταν όταν τυχαία χρησιμοποιήθηκε φορέας (υπόστρωμα πάνω στον οποίο βρίσκεται το δείγμα μέσα στον αντιδραστήρα κατά την εγχάραξη) επικαλυμμένος με πολυμερές AZ, ο οποίος συνήθως χρησιμοποιείται σε διεργασίες όπου εγχαρασσεται πυρίτιο για την αποφυγή εγχάραξης του υποστρώματος. Με τον τρόπο αυτό εισήχθησαν παρεμποδιστές λόγω μηχανικής εγχάραξης της επιφάνειας από τα ιόντα του πλάσματος. Κάποιοι από αυτούς βρέθηκαν στην επιφάνεια και δημιούργησαν μια μάσκα εγχάραξης. Οι δομές εμφανίζονται να έχουν $rms \sim 3.5 nm$, το μήκος συσχέτισης είναι $\sim 45nm$, ενώ η περίοδος είναι $\sim 105 nm$.

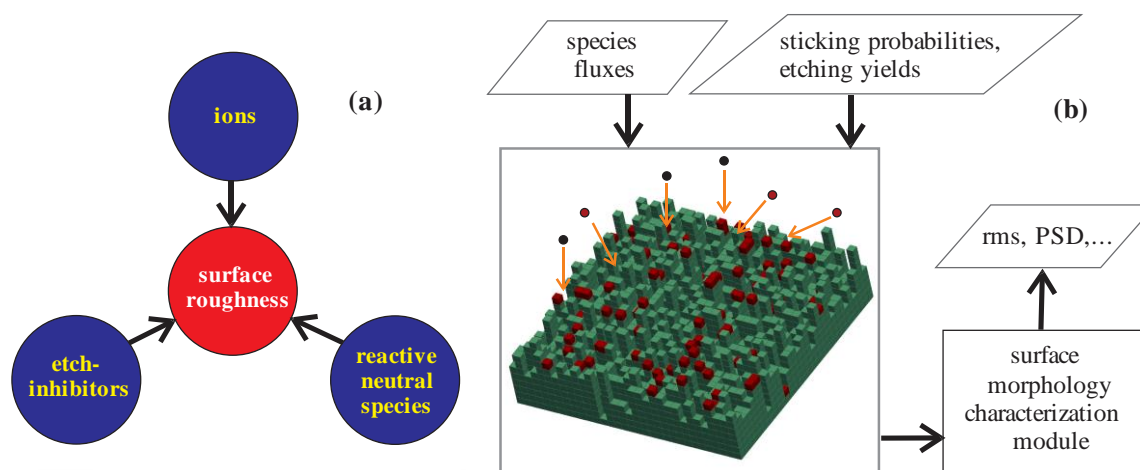
3.5 Εξήγηση και μηχανισμοί

Το βασικό ερώτημα είναι ποιος είναι ο μηχανισμός πίσω από τον σχηματισμό των νανοδομών και ιδιαίτερα πίσω από τη δημιουργία της τάξης. Θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι τα ιόντα είναι υπεύθυνα για αυτό το φαινόμενο και ότι αυτό αποτελεί μια απόδειξη της υποβοηθούμενης από ιόντα αυτό-οργάνωσης σε περιβάλλον πλάσματος, όμως τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν παραπάνω στο κεφάλαιο αυτό, αποκτήθηκαν σε μηδενικό δυναμικό αυτοπόλωσης (κλειστή γεννήτρια), δηλαδή στην περίπτωσή μας τα ιόντα χτυπούν την επιφάνεια με ενέργεια ίση με το δυναμικό του πλάσματος (15 – 25V). Η ενέργεια αυτή είναι πολύ μικρή για να αποδώσουμε όλο αυτό το σχηματισμό και την οργάνωση σε αυτά μόνο. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι υπάρχει ισχυρή εξάρτηση του υλικού του τοιχώματος αλλά και του ίδιου του αντιδραστήρα (δες 3.4.3) στο σχήμα, την τάξη, το ύψος των

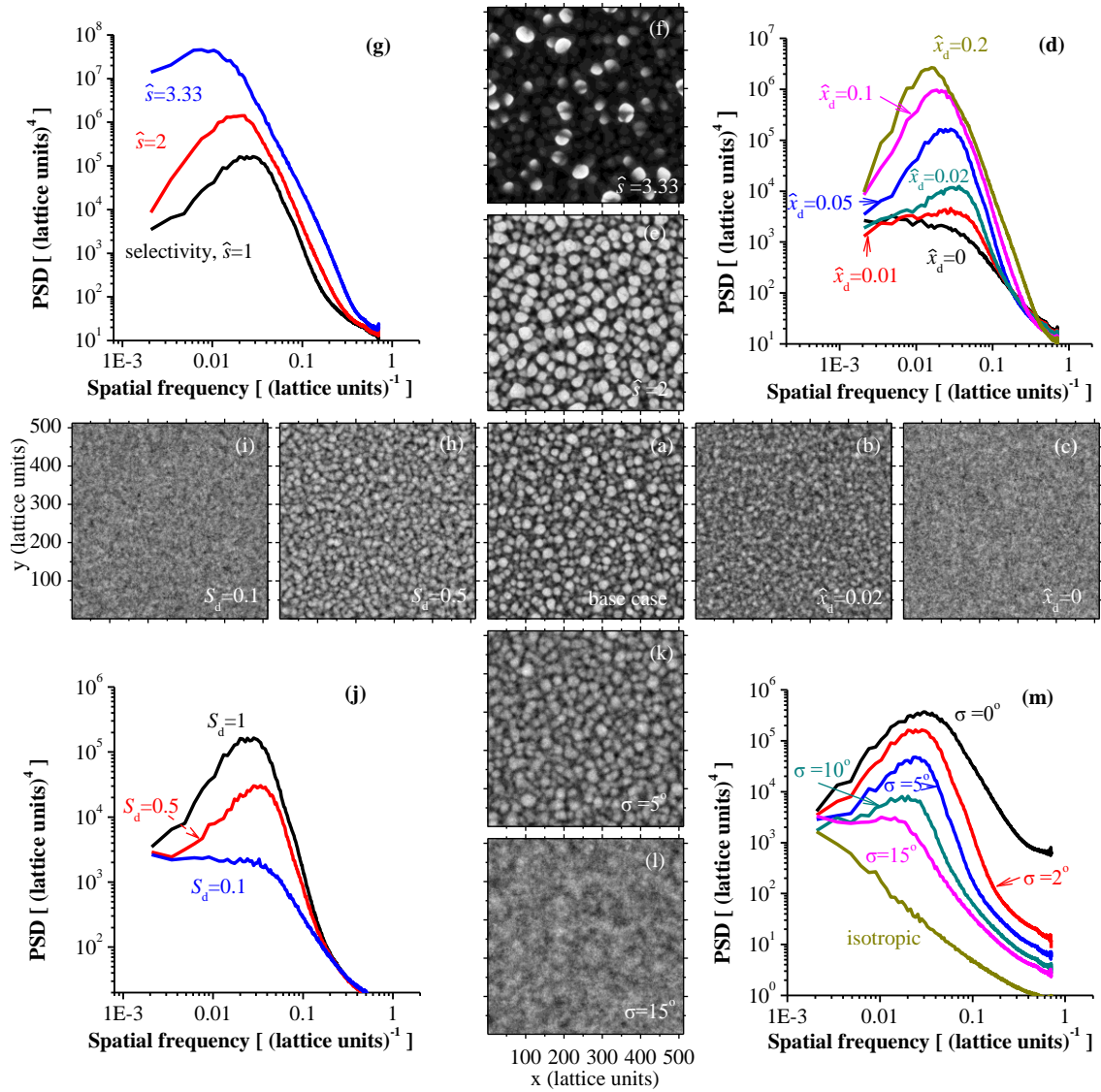
νανοδομών που σχηματίζονται λόγω εγχάραξης με πλάσμα. Κάνοντας την ίδια διεργασία σε έναν ίδιου τύπου αντιδραστήρα της ίδιας εταιρίας το οποίο έχει διαφορετικό υλικό τοιχώματος είχαμε κατασκευή διαφορετικών νανοδομών. Όταν έγινε χρήση διαφορετικού αντιδραστήρα πλάσματος (HDP της OIPT) είχαμε τη δημιουργία νανοδομών ελάχιστου ύψους (<3 nm). Εισάγοντας όμως μια ταυτόχρονη εναπόθεση πολυμερικού υλικού επάνω στο υμένιο παρατηρήθηκε η δημιουργία υψηλών και οργανωμένων νανοδομών. Το υλικό της εναπόθεσης μπορεί να προέρχεται από το τοίχωμα ή από άλλες εκ προθέσεως εισαγμένες μέσα στο θάλαμο επιφάνειες [38]. Υπάρχει λοιπόν η υποψία ότι το φαινόμενο οφείλεται σε συνέργεια των ιόντων, των ριζών οξυγόνου, και του υλικού του τοιχώματος που με ιονβολή αποκολλάται από το τοίχωμα και φθάνει στην επιφάνεια. Στην ενότητα αυτή περιγράφονται συνοπτικά τόσο οι προσομοιώσεις, όσο και τα πειράματα που έγιναν από την ομάδα για την κατανόηση του φαινομένου. Αν και περιγράφεται δουλειά όλης της ομάδος τονίζεται κυρίως η πειραματική συνεισφορά του γράφοντος.

3.5.1 Προσομοίωση

Για να μελετηθεί περαιτέρω η ιδέα ότι η εγχάραξη με ταυτόχρονη (περιορισμένου μεγέθους) εναπόθεση μπορεί να επιφέρει τη δημιουργία ημιπεριοδικών δομών σε μια εγχαραγμένη επιφάνεια, εφαρμόζεται η ιδέα αυτή σε έναν (2+1)D στοχαστικό προσομοιωτή [41, 42]. Παρουσιάζουμε εδώ την βασική ιδέα της προσομοίωσης καίτοι αυτή δεν εντάσσεται στο πλαίσιο της διατριβής και δεν έγινε από τον γράφοντα για να βοηθήσουμε στην ολοκληρωμένη κατανόηση του φαινομένου. Το εγχαραγμένο υμένιο αποτελείται από κυψελίδες (ένα σχηματικό μιας (2+1)D τοπογραφίας των κυψελίδων φαίνεται στο Σχήμα 33).



Σχήμα 33: a) Η επιφανειακή τραχύτητα των ομογενών υποστρωμάτων είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με ιόντα, ουδέτερα και παρεμποδιστές. b) Γραφική απεικόνιση των εισαγόμενων και εξαγόμενων της προσομοίωσης.



Σχήμα 34: Επιφάνειες και φάσματα δύναμης των επιφανειών κάτω από διαφορετικές συνθήκες προσομοίωσης. Όλες οι συνθήκες εκτός από την τιμή της εκάστοτε σημειούμενης παραμέτρου ανταποκρίνονται στην τυπική περίπτωση. Προσομοιωμένες επιφάνειες μετά από πρόσπτωση $2400 \times N^2$ σωματιδίων για a) τυπική περίπτωση ($\hat{x}_d = 0.05$, $\hat{s} = 1$, $S_d = 1$, $\sigma = 2^\circ$), b) $\hat{x}_d = 0.02$, c) $\hat{x}_d = 0$, e) επιλεκτικότητα $\hat{s} = 2$, f) $\hat{s} = 3.33$, h) πιθανότητα προσκόλλησης των παρεμποδιστών $S_d = 0.5$, i) $S_d = 0.1$, k) απόκλιση της γωνιακής κατανομής των ιόντων $\sigma = 5^\circ$, l) $\sigma = 15^\circ$. PSD για διαφορετικές τιμές d) \hat{x}_d , g) επιλεκτικότητας, j) S_d και m) σ . Όλα τα PSD είναι μετά από το μέσο όρο 10 προσομοιώσεων. Όπου \hat{x}_d το κλάσμα των παρεμποδιστών στην ροή πρόσπτωσης των σωματιδίων.

Τα σωματίδια, ακολουθώντας καθορισμένες γωνιακές κατανομές (ισοτροπικές για τα ουδέτερα είδη και Γκαουσιανές για τα ιόντα) προσκρούουν στην τοπογραφία των κυψελίδων. Η τροχιά κάθε σωματιδίου υπολογίζεται μέχρις αυτό να κολλήσει σε μια κυψελίδα. Η αλληλεπίδραση των σωματιδίων με τις κυψελίδες της τοπογραφίας καθορίζεται από α) την πιθανότητα επικόλλησης και β) την απόδοση εγχάραξης ή εναπόθεσης. Οι παράμετροι που απαιτούνται για την προσομοίωση είναι η απόδοση εγχάραξης (etching yield) τόσο του

υποστρώματος όσο και των παρεμποδιστών, και α) οι πιθανότητες προσκόλλησης, β) οι μηχανισμοί επανεκπομπής και γ) οι γωνιακές κατανομές κατευθύνσεων των δραστικών συστατικών και των παρεμποδιστών.

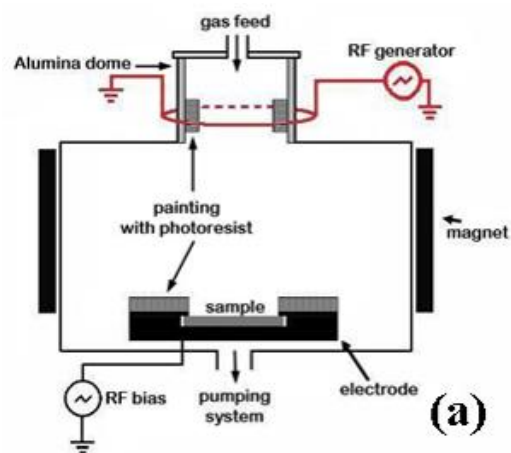
Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την προσομοίωση κατά την ανάπτυξη επιφανειακής τραχύτητας είναι ότι εάν κατά την εγχάραξη έχουμε ταυτόχρονη εναπόθεση αυτό μπορεί να αποφέρει τη δημιουργία περιοδικών νανοδομών. Οι βασικές προϋποθέσεις για τον σχηματισμό περιοδικών νανοδομών είναι: α) Μια διεργασία εγχάραξης υποβοηθούμενης από ιόντα όπως για παράδειγμα το πλάσμα ή η ιοντική εγχάραξη, β) Ένα ομοιογές υπόστρωμα ή ένα υπόστρωμα του οποίου η σύσταση δεν επηρεάζει τον ρυθμό εγχάραξης, γ) Ένας μικρός αριθμός παρεμποδιστών με μεγάλη πιθανότητα προσκόλλησής τους στην επιφάνεια και με μια απόδοση εγχάραξης που να οδηγεί σε χαμηλή επιλεκτικότητα (υποστρώματος ως προς παρεμποδιστές). Χαρακτηριστικές περιοδικές δομές φαίνονται στο Σχήμα 34 που αντέγραψα κατόπιν αδειάς από την δημοσίευση του Δρ. Γ. Κόκκορη και των συνεργατών του [41,42].

3.5.2 Πειράματα αλλαγής του υλικού των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα

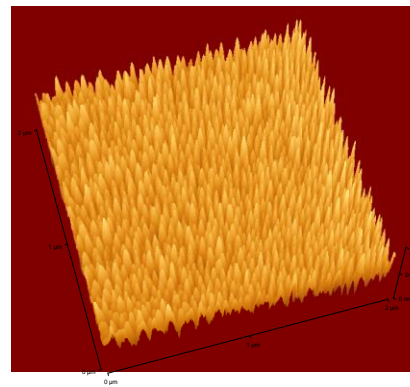
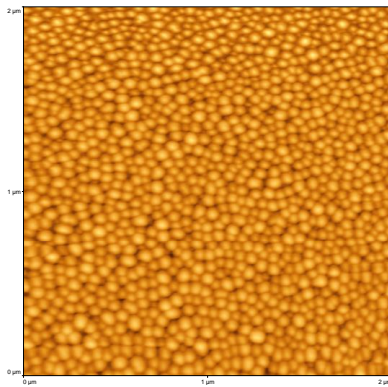
Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες για την ταυτόχρονη εγχάραξη και εναπόθεση παρεμποδιστών που δημιουργούν νανοδομές, η πηγή παραγωγής παρεμποδιστών μπορεί να είναι ένας στόχος ιονβολής ο οποίος βρίσκεται πάνω από το ηλεκτρόδιο [43,44] ή ένα επιπρόσθετο ηλεκτρόδιο στον αντιδραστήρα [45]. Στην περίπτωση της παρούσης εργασίας όμως δεν ισχύει κάποιο από τα παραπάνω, οπότε πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για την εύρεση της πηγής των παρεμποδιστών.

Αρχικά είχε βρεθεί από αναλύσεις XPS δειγμάτων PMMA εγχαραγμένων με δυναμικό αυτοπόλωσης (-100V) [46] η ύπαρξη Al στην επιφάνεια του δείγματος. Γνωρίζοντας ότι ο θόλος του αντιδραστήρα είναι κατασκευασμένος από αλουμίνα, και το δακτυλίδι που συγκρατεί τα δείγματα είναι κατασκευασμένο από ανοδιωμένο Αλουμίνιο αποφασίστηκε να βρεθεί τρόπος να επικαλυφθούν (μαζί και ένα ένα ξεχωριστά) ώστε να μην υπάρχει αλουμίνα εκτεθειμένη στο πλάσμα, ελπίζοντας έτσι ώστε να βρεθεί η συνεισφορά τους στο φαινόμενο της οργάνωσης των νανοδομών με εγχάραξη πλάσματος. Επίσης σε παρόμοιες συνθήκες εγχάραξης σε διαφορετικού τύπου αντιδραστήρα (δες 3.4.3) δεν έχουμε εμφάνιση οργανωμένων νανοδομών λόγω εγχάραξης πλάσματος παρά μόνον όταν υπάρξει εσκεμμένη εισαγωγή παρεμποδιστών στον θάλαμο εγχάραξης. Χρησιμοποιώντας διάλυμα πολυμερούς (διάλυμα φωτοπολυμερούς AZ5214, με βασικό συστατικό νεολάκκα), επικαλύφθηκε (δια βαφής με πινέλο) ο θόλος και το δακτυλίδι του αντιδραστήρα (Σχήμα 35.α). Αρχικά πραγματοποιήθηκε εγχάραξη πριν από την επικάλυψη κάποιου μέρους, έπειτα πραγματοποιήθηκε εγχάραξη με επικάλυψη θόλου και δακτυλιδιού επικαλυμμένων εναλλάξ και ταυτόχρονα και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 35.(β-ε). Οι συνθήκες εγχάραξης

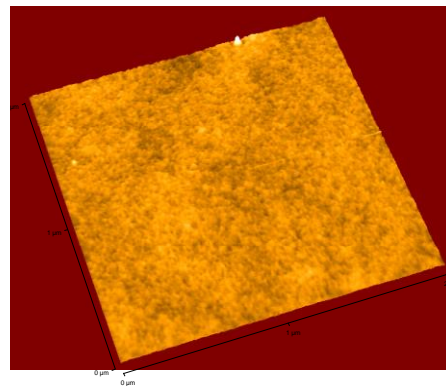
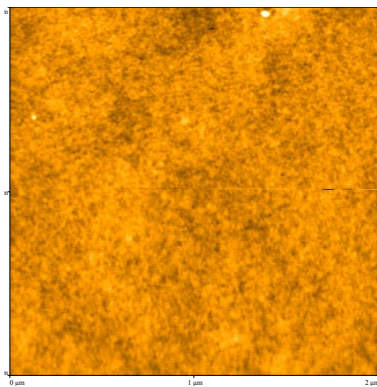
είναι οι ίδιες που περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.2 στις οποίες παρατηρείται η δημιουργία οργανωμένων νανοδομών με εγχάραξη πλάσματος O_2 .



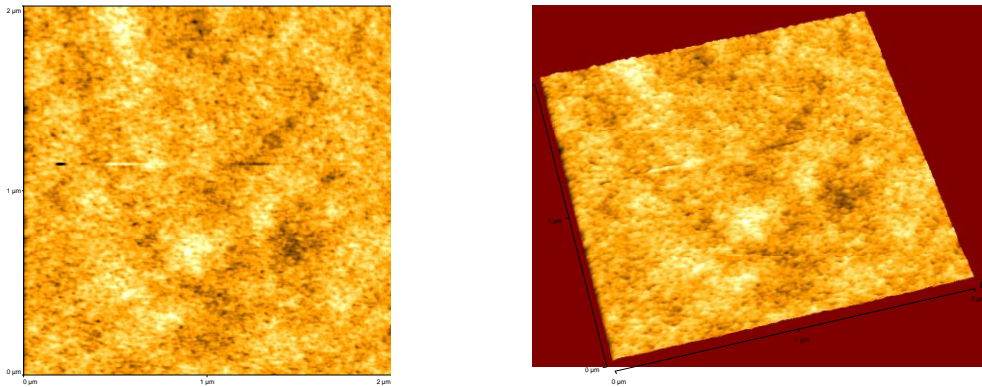
β) Καθαρός αντιδραστήρας χωρίς επικαλυπτόμενα μέρη (rms=6.5)



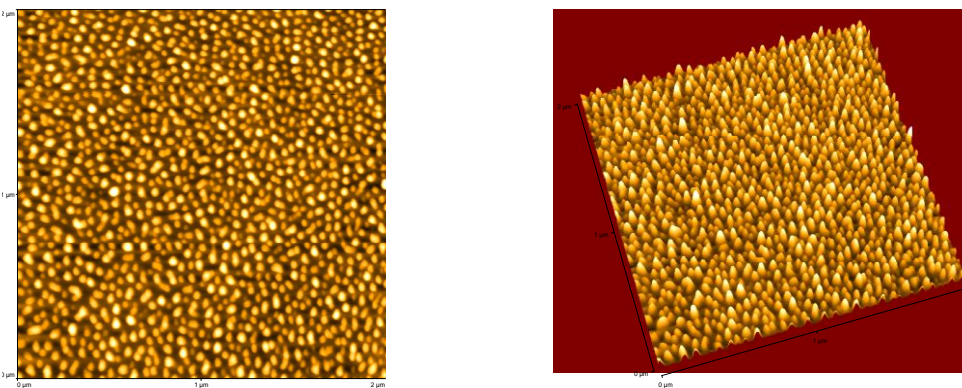
γ) Επικάλυψη και του θόλου και του δαχτυλιδιού (rms=0.3)



δ) Επικάλυψη του θόλου (rms=0.4)



ε) Επικάλυψη του δακτυλιδιού (rms=2.6)

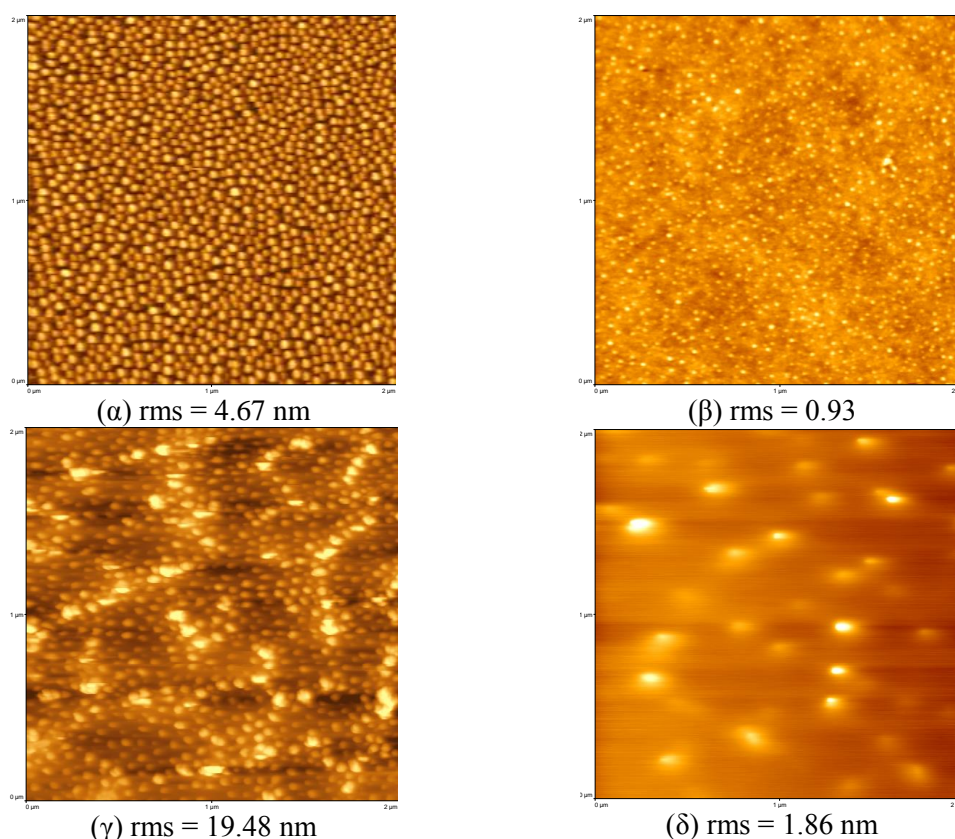


Σχήμα 35: α) Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα και των σημείων όπου εφαρμόστηκε επικάλυψη με πολυμερές. Επιφάνειες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για β) Καθαρό αντιδραστήρα χωρίς επικαλυπτόμενα μέρη, γ) επικάλυψη και στον θόλο και στο δακτυλίδι του αντιδραστήρα, δ) επικάλυψη μόνο στο θόλο, ε) επικάλυψη μόνο στο δακτυλίδι. Αριστερά η κάτωψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση.

Από την μελέτη των εικόνων της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης βλέπουμε ότι στην περίπτωση της επικάλυψης και του θόλου και του δακτυλιδιού με πολυμερές (γ) και στην περίπτωση της επικάλυψης του θόλου μόνο (δ) έχουμε την ίδια τραχύτητα (ίδιο rms). Στην περίπτωση της επικάλυψης του δακτυλιδιού μόνο έχουμε μείωση από το rms το αρχικό αλλά το φαινόμενο της εμφάνισης οργανωμένων νανοδομών εμφανίζεται και πάλι. Μπορεί λοιπόν να γίνει η υπόθεση ότι οι παρεμποδιστές που δημιουργούν το φαινόμενο των οργανωμένων νανοδομών κατά την εγχάραξη πλάσματος παράγονται λόγω μηχανικής εγχάραξης των ιόντων (sputtering) στο υλικό του θόλου. Το δακτυλίδι του ηλεκτροδίου εμφανίζεται να υποβοηθάει στο μέγεθος, όμως δεν είναι το κυρίαρχο από τα δυο μέρη που εξετάστηκαν όσον αφορά τη δημιουργία των νανοδομών σε αυτές τις χαμηλές ενέργειες ιόντων. Αναμένεται ότι σε αυξημένο δυναμικό αυτοπόλωσης η μηχανική εγχάραξη στο υλικό του δακτυλιδιού θα είναι σημαντική.

3.5.3 Διερεύνηση εναλλακτικού μηχανισμού για την υποβοηθούμενη από το πλάσμα οργάνωση: Υπόθεση σχηματισμού γραφιτικού επιστρώματος

Η ομάδα του Oehrlein και συγκεκριμένα ο Bruce στη διατριβή του [47] παρατήρησαν επίσης τη δημιουργία οργανωμένων νανοδομών σε πολυμερή κατά την εγχάραξη με πλάσμα. Απέδωσαν την ύπαρξή τους σε γραφίτιοποίηση της επιφάνειας του πολυμερούς κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα της εγχάραξης, οδηγώντας στη δημιουργία ενός πολύ λεπτού γραφιτικού στρώματος στην επιφάνεια του υμενίου. Λόγω της διαφοράς στον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, κατά την εγχάραξη του πλάσματος και λόγω της θέρμανσης του δείγματος έχουμε διαφορετική διαστολή των δύο υμενίων και συνεπώς εμφάνιση διατμητικών τάσεων στην διεπιφάνεια των δύο υμενίων. Αυτές οδηγούν στην δημιουργία πτυχώσεων στο γραφιτικό στρώμα, δηλαδή τη δημιουργία νανοδομών. Υποστήριξαν την θεωρία τους κάνοντας πολλαπλά πειράματα εγχάραξης με πλάσμα Ar σε πολυστυρένιο, ενώ για να επιβεβαιώσουν τον σχηματισμό γραφιτικού στρώματος ψήσανε το δείγμα τους στους 170 °C για 10 min. Λόγω της ύπαρξης του γραφιτικού στρώματος, η αυξημένη θερμοκρασία οδήγησε σε αυξημένες διατμητικές τάσεις και σε αυξημένη παραμόρφωση, οπότε το rms αυξήθηκε και έδωσε ακόμη μεγαλύτερες και καθαρότερες δομές από ότι πριν το ψήσιμο για τα υμένια που μελέτησαν.



Σχήμα 36: Επιφάνειες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης εγχαραγμένες με πλάσμα Οξυγόνου για (α) 1 min και (γ) 15 min. Οι ίδιες επιφάνειες μετά από έψηση σε θερμαντική πλάκα στους 150 °C για 20 min (β) 1 min και (δ) 12 min. [Συνθήκες αρχικής εγχάραξης: Πίεση = 0.75 Pa, Θερμοκρασία = 65 °C, Bias Voltage = 0V (κλειστή γεννήτρια), Ροή αερίου = 100 sccm, Ισχύς = 1800 W].

Θα πρέπει να μελετηθεί λοιπόν εάν στην περίπτωση που μελετάται στην διατριβή έχουμε εμφάνιση νανοδομών λόγω της δημιουργίας γραφιτικού στρώματος πάνω στο PMMA από το πλάσμα O₂. Για να γίνει αυτό δυο χαρακτηριστικά δείγματα που εγχαραχτηκαν με μηδενικό δυναμικό αυτοπόλωσης (γεννήτρια κλειστή) ψήνονται πάνω σε θερμαντική πλάκα για 20min σε θερμοκρασία 150 °C και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 36.

Σύμφωνα με τις εικόνες μικροσκοπίας των επιφανειών πριν και μετά το ψήσιμο σε θερμαντική πλάκα συμπεραίνουμε ότι η περίπτωση σχηματισμού γραφιτικού υποστρώματος δεν ισχύει στην περίπτωση που μελετάται στην παρούσα διατριβή, γιατί μετά το ψήσιμο η τραχύτητα μειώνεται αντί να αυξάνει. Πιθανώς η χημεία του πλάσματος O₂ να αποτρέπει τον σχηματισμό του. Στο Κεφάλαιο 5 (Σχήμα 59) φαίνεται ότι στην περίπτωση του Ag έχουμε κάτι παρόμοιο με την περίπτωση του Bruce και πιθανώς έχουμε εμφάνιση γραφιτικού υποστρώματος.

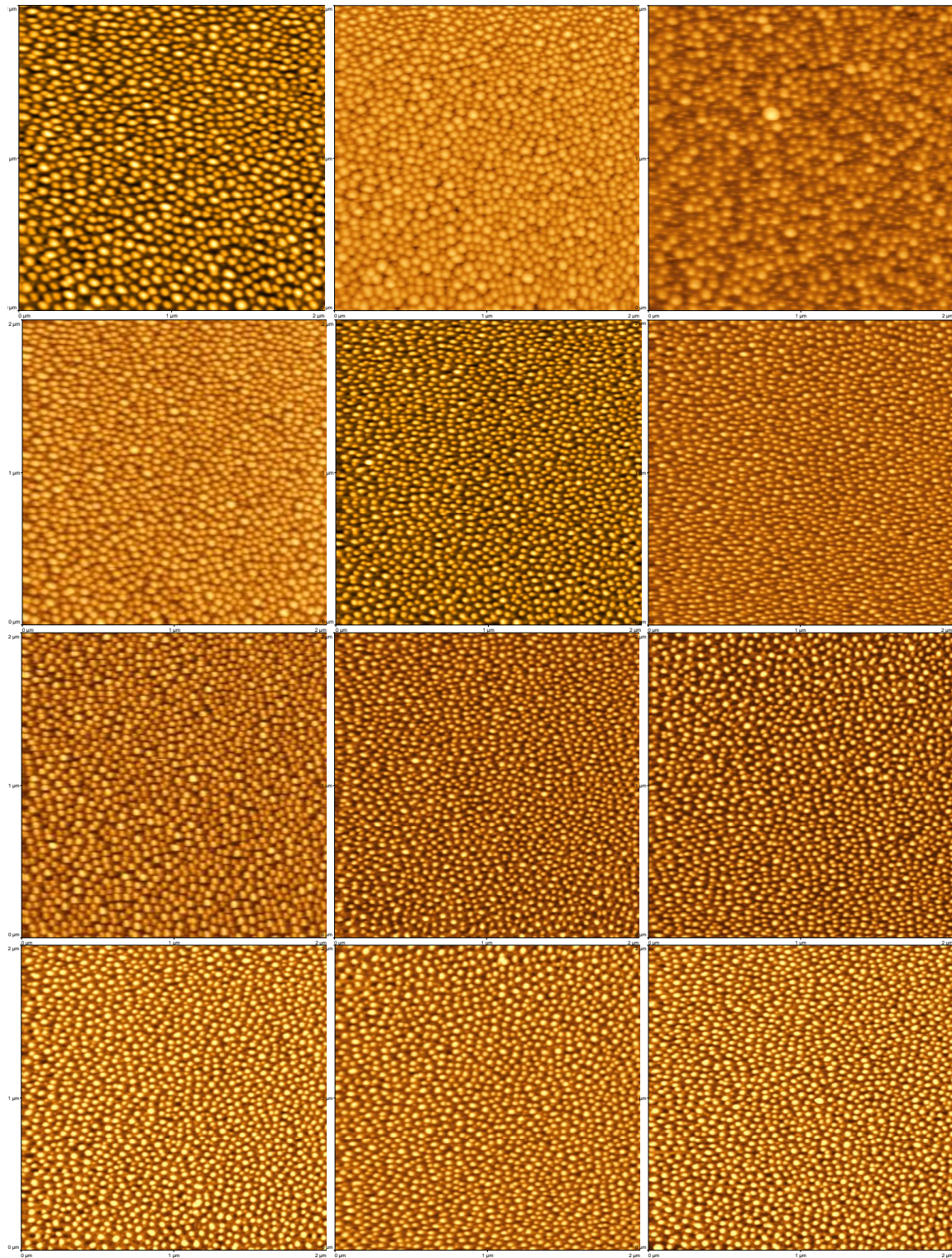
3.6 Στατιστική μελέτη του φαινομένου

Εκτός από την γενικότητα του φαινομένου θα πρέπει να μελετηθεί και κατά πόσο το ίδιο το φαινόμενο είναι επαναλήψιμο. Δηλαδή, κατά πόσο στον ίδιο αντιδραστήρα, στις ίδιες συνθήκες εγχάραξης και χρησιμοποιώντας το ίδιο υλικό προς εγχάραξη μας δίνει τα ίδια αποτελέσματα. Επίσης θα πρέπει να μελετηθεί εάν στο ίδιο δείγμα που εγχαρασσεται εφόσον θεωρούμε ότι το πλάσμα είναι ομοιόμορφο, εμφανίζεται η ίδια μορφολογία και η ίδια τάξη.

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των τυπικών δειγμάτων αναφοράς (εγχάραξη διάρκειας 1 min, Πίεση = 0.75 Pa, Θερμοκρασία = 65 °C, Bias Voltage = 0V (κλειστή γεννήτρια), Ροή αερίου = 100 sccm, Ισχύς = 1800 W) σε όλη τη διάρκεια της διατριβής. Το Σχήμα 3.16 δείχνει εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δυναμής ενδεικτικών επιφανειών που αναλύθηκαν. Η στατιστική ανάλυση έγινε για την τετραγωνική ρίζα των υψών της επιφάνειας, το μήκος συσχέτισης, την περίοδο και την παράμετρο τάξης των νανοδομών.

Πίνακας V: Παράμετροι μεγέθους και οργάνωσης από την ανάλυση εικόνων AFM υμενίων PMMA Εγχαραγμένων σε μια περίοδο 4 χρόνων από 2008 έως 2012. Αναλύονται 50 εικόνες και όχι μόνο αυτές που φαίνονται στο Σχήμα 37.

| Ιδιότητα Μέγεθος | RMS (nm) | Περίοδος λ (nm) | Μήκος Συσχέτισης (ξ) (nm) | Παράμετρος Τάξης ω |
|---------------------|-------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Μέση Τιμή | 5,86 | 62,3 | 13,9 | 1,6 |
| Τυπική Απόκλιση | 0,43 | 7,2 | 3,2 | 0,4 |



Σχήμα 37: Ενδεικτικές εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης υμενίων PMMA εγχαραγμένων με πλάσμα O₂ για 1min με τις εξής συνθήκες: Πίεση = 0.75 Pa, Θερμοκρασία = 65 οC, Bias Voltage = 0V (κλειστή γεννήτρια), Ροή αερίου = 100 sccm, Ισχύς = 1800 W.

Παρατηρούμε μια σημαντική τυπική απόκλιση στην στατιστική της επιφάνειας. Γνωρίζουμε όμως ότι ο αντιδραστήρας σε όλη τη διάρκεια της διατριβής έχει υποστεί αλλαγές λόγω συντήρησης. Η πιο σημαντική αλλαγή είναι η συντήρηση στο σύστημα ψύξης που μπορεί να επιφέρει μεταβολές στην θερμοκρασία του δείγματος κατά την εγχάραξη. Για να είμαστε

σίγουροι ότι οι διακυμάνσεις οφείλονται στον ίδιο τον αντιδραστήρα, πραγματοποιούμε μια σειρά μετρήσεων διαφορετικών υμενίων PMMA εγχαραγμένων την ίδια ημέρα.

Ο πίνακας V δείχνει την ανάλυση των μετρήσεων που έγιναν με τη βοήθεια του AFM. Για κάθε δείγμα δίδεται το rms, η περίοδος, το μήκος συσχέτισης και η παράμετρος τάξης. Ακολουθεί η μέση τιμή των μετρήσεων και η τυπική απόκλιση.

Πίνακας VI: Παράμετροι μεγέθους και οργάνωσης από την ανάλυση εικόνων AFM υμενίων PMMA εγχαραγμένα την ίδια ημέρα.

| Ιδιότητα Αριθμός Δείγματος | Ύψος RMS (nm) | Περίοδος λ (nm) | Μήκος Συσχέτισης (ξ) (nm) | Παράμετρος Τάξης ω |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 6,24 | 58,9 | 7,8 | 1,6 |
| 2 | 6,20 | 58,2 | 11,7 | 1,8 |
| 3 | 6,24 | 58,2 | 11,7 | 2,1 |
| 4 | 6,07 | 58,2 | 11,7 | 1,7 |
| 5 | 6,11 | 53,6 | 7,8 | 1,7 |
| 6 | 6,00 | 58,9 | 11,7 | 1,8 |
| 7 | 6,24 | 58,9 | 11,7 | 1,7 |
| Μέση Τιμή | 6,16 | 57,9 | 10,6 | 1,8 |
| Τυπική Απόκλιση | 0,10 | 1,9 | 1,9 | 0,2 |

Παρατηρώντας τις τιμές του Πίνακας VI, βλέπουμε ότι η τιμή της σχετικής απόκλισης είναι πάρα πολύ χαμηλή (<10%) και έγκειται στα όρια του πειραματικού σφάλματος μέτρησης του οργάνου.

Το συμπέρασμα που βγαίνει από τη μελέτη είναι ότι σε όλα τα υμένια που εγχαραχτηκαν την ίδια ημέρα υπάρχει ομοιόμορφη ανάπτυξη/εμφάνιση περιοδικών νανοδομών, κατανεμημένων κατά τον ίδιο τρόπο. Η συγκεκριμένη δηλαδή μέθοδος μας εξασφαλίζει ομοιόμορφο μεγάλης κλίμακας σχηματισμό νανοδομών σε πολυμερικά υμένια και όσο η κατάσταση του αντιδραστήρα δεν αλλάζει, δεν αλλάζει και η ποιότητα των νανοδομών που κατασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή.

3.7 Συμπεράσματα

Μελετήσαμε μια νέα μέθοδο κατασκευής περιοδικών νανοδομών και αποδείξαμε ότι αυτή εμφανίζεται κατά την εγχάραξη με πλάσμα (ή οποιαδήποτε άλλη εγχάραξη που εμπλέκει ιόντα), και εμφανίζεται σε όλα τα πολυμερή υλικά που μελετήσαμε. Χαρακτήρισουμε τις δομές μετρολογικά. Μελετήσαμε επίσης την εμφάνισή τους σε διαφορετικά περιβάλλοντα

αντιδραστήρων και προτείναμε ένα μηχανισμό που ευθύνεται για το φαινόμενο αυτό (ταυτόχρονη εγχάραξη και εναπόθεση παρεμποδιστών από το ίδιο το τοίχωμα του αντιδραστήρα), συνδυάζοντας πειραματικά ευρήματα και προσομοίωση. Μελετήσαμε την γενικότητα και επαναληψιμότητα του φαινομένου, όπως και την στατιστική απόκλιση των διαστάσεων των παραγόμενων δομών, δείχνοντας ότι είναι άμεσα εξαρτώμενη από την κατάσταση του αντιδραστήρα. Τέλος κάναμε μεταφορά του σχήματος στο πυρίτιο κάνοντας χρήση δυο διαφορετικών συνταγών εγχάραξης σε δυο διαφορετικούς αντιδραστήρες, παράγοντας νανοδομές διαφορετικών διαστάσεων.

3.8 Βιβλιογραφία

- [1] Vourdas, N., Kontziampasis, D., Kokkoris, G., Constantoudis, V., Goodyear, A., Tserepi, A., Cooke, M., Gogolides, E., *Plasma directed assembly and organization: bottom-up nanopatterning using top-down technology*, Nanotechnology (2010), 21, 8, 85302.
- [2] Gogolides, E., Constantoudis, V., Kokkoris, G., Kontziampasis, D., Tsougeni, K., Boulousis, G., Vlachopoulou, M., Tserepi, A., *Controlling roughness: From etching to nanotexturing and plasma directed organization on organic and inorganic materials*, J. Phys. D: Appl. Phys. (2011), 44, 13.
- [3] Boal, A.K., Ilhan, F., Derouchey, J.E., Thurn-Albrecht, T., Russell, T.P., Rotello, V.M., *Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates*, Nature (2000), 404, 746.
- [4] Park, C., Yoon, J., Thomas, E.L., *Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns*, Polymer (2003), 44, 6725.
- [5] Hulteen, J.C., Van Duyne, R.P., *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A (1995), 13, 1553.
- [6] Bowden, N., Brittain, S., Evans, A.G., Hutchinson, J.W., Whitesides, G.M., Nature (1998), 393, 146.
- [7] Ostrikov, K., *Plasma Nanoscience: From Nature's mastery to deterministic plasma-aided nanofabrication*, IEEE Trans. Plasma Sci. (2007), 35, 127.
- [8] Ting, Y.H., Park, S.M., Liu, C.C., Liu, X.S., Himpsel, F.J., Nealey, P.F., Wendt, A.E., *Plasma etch removal of poly(methyl methacrylate) in block copolymer lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B (2008), 26, 1684.
- [9] Seeger, K., Palmer, R.E., *Fabrication of silicon cones and pillars using rough metal films as plasma etching masks*, Appl. Phys. Lett. (1999), 74, 1627.
- [10] Levchenko, I., Ostrikov, K., Diwan, K., Winkler, K., Mariotti, D., *Plasma-driven self-organization of Ni nanodot arrays on Si(100)*, Appl. Phys. Lett. (2008), 93, 183102.

- [11] Tam, E., Levchenko, I., Ostrikov, K., *Deterministic shape control in plasma-aided nanotip assembly*, J. Appl. Phys., (2006), 100, 036104.
- [12] Levchenko, I., Ostrikov, K., *Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes*, J. Phys. D: Appl. Phys. (2007), 40, 2308.
- [13] Hsu, C.H., Lo, H.C., Chen, C.F., Wu, C.T., Hwang, J.S., Das, D., Tsai, J., Chen, L.C., Chen, K.H., *Generally Applicable Self-Masked Dry Etching Technique for Nanotip Array Fabrication*, Nano Letters (2004), 4, 471.
- [14] Park, C.K., Kim, H.T., Kim, D.Y., Lee, N.E., *Formation of silicon nitride nanopillars in dual-frequency capacitively coupled plasma and their application to Si nanopillar etching*, J. Vac. Sci. Technol. A (2007), 25, 1073.
- [15] Gharghi, M., Sivoththaman, S., *Formation of nanoscale columnar structures in silicon by a maskless reactive ion etching process*, J. Vac. Sci. Technol. A (2006), 24, 723.
- [16] Tserepi, A., Vlachopoulou, M.E., Gogolides, E., *Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces*, Nanotechnology (2006), 17, 3977.
- [17] Vourdas, N., Tserepi, A., Gogolides, E., *Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing*, Nanotechnology (2007), 18, 125304.
- [18] Tsougeni, K., Petrou, P.S., Tserepi, A., Kakabakos, S.E., Gogolides, E., *Nano-texturing of poly (methyl methacrylate) polymer using plasma processes and applications in wetting control and protein adsorption*, Microelectron. Eng. (2009), 86, 1424.
- [19] Bradley, R.M., Harper, J.M.E., *Theory of ripple topography induced by ion bombardment*, J. Vac. Sci. Technol. A (1998), 6, 2390.
- [20] Gilnterschulze, A., Tollmien, W.V., *Neue Untersuchungen uber die Kathodenzerstaubung der Glimmentladung*, Z Phys (1942), 119, 685.
- [21] Spivak, C.V., Prilezhaeva, I.N., Cruz, E.A., *Izv. Akad. Nauk USSR, ser. fiz.* 5 (1951), 409.
- [22] Shemaev, A.M., Silvestrovich, L.N., Frimer, A.I., *Izv. Akad. Nauk USSR, ser. fiz.* 15 (1951), 413.
- [23] Schaefer, V.J., Harker, D., *Surface Replicas for Use in the Electron Microscope*, J. Apl.Phys. (1942), 13, 427.
- [24] Stewart, A.D.E., Thompson, M.W., *Microtopography of surfaces eroded by ion-bombardment*, J. Mater. Sci. (1969), 4, 56.
- [25] Mechel, B.B., Swalin, R., *Selective Delineation of Screw Dislocations by Cathodic Sputtering*, J. Appl. Phys. (1959), 30, 89.
- [26] Hanemann, D., *Behaviour of InSb surfaces during heat treatment*, J. Appl. Phys. (1960), 31, 217.

- [27] Mac Rae, A.U., Gobeli, C.W., Low - Energy Electron - Diffraction Study of the Cleaved (110) Surfaces of InSb, InAs, GaAs, and GaSb, *J. Appl. Phys.* (1964) 35, 1629.
- [28] V. Marinovic, B. Navinsek, Proc. III European Conf on Electron Microscopy, Prague, p. 3, 11, (1964).
- [29] Wilson, I.H., Kidd, M.W., *A study of cones developed by ion-bombardment of gold*, *J. Mater Sci* (1971), 6, 1362.
- [30] Wehner, G.K., Hajicek, D.J., *Cone Formation on Metal Targets during Sputtering*, *J. Appl. Phys* (1971), 42, 1145.
- [31] Facsko, S., Dekorsy, T., Koerdt, C., Trappe, C., Kurz, H., Vogt, A., Hartnagel, H.L., *Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering*, *Science* (1999), 285, 1551.
- [32] Frost, F., Schindler, A., Bigl, F., Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces: pattern formation and scaling laws, *Phys. Rev. Lett.* (2000), 85, 4116.
- [33] Gago, R., Vazquez, L., Plantevin, O., Metzger, T.H., Munioz-Garcia, J., Cuerno, R., Castro, M., *Order enhancement and coarsening of self-organized silicon nanodot patterns induced by ion-beam sputtering*, *Appl. Phys. Lett.* (2006), 89, 233101.
- [34] Frost, F., Ziberi, B., Hoche, T., Rauschenbach, B., *The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering*, *Nucl. Instrum. Methods B* (2004), 216, 9.
- [35] Frost, F., Ziberi, B., Schindler, A., Rauschenbach, B., *Surface engineering with ion beams: from self-organized nanostructures to ultra-smooth surfaces*, *Appl. Phys. A* (2008), 91, 551.
- [36] Gago, R., *Self-organized surface nanopatterning by ion beam sputtering in Toward Functional Nanomaterials*, In: Wang ZM, editor. *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*: Springer; 2009.
- [37] Bitai, I., Yang, J.K.W., Yeon, S.J., Ross, C.A., Thomas, E.L., Berggren, K.K., *Graphoepitaxy of Self-Assembled Block Copolymers on Two-Dimensional Periodic Patterned Templates*, *Science* (2008), 321, 939.
- [38] Gogolides, E., Tserepi, A., Constantoudis, V., Vourdas, N., Boulousis, G., Vlachopoulou, M-E., Tsougeni, K., Kontziampasis, D., *Method for the fabrication of periodic structures on polymers using plasma processes*, US Patent App. 12/997,701.
- [39] Weibel, D.B., DiLuzio, W.R., Whitesides, G.M., *Microfabrication meets microbiology*, *Nature Reviews Microbiology* (2007), 5, 209.
- [40] Smyrnakis, A., Tserepi, A., Gogolides, E., *Plasma Directed Assembly & Organization: A non-lithographic approach for nanodot and nanopillar formation*, 18th International Colloquium on Plasma Processes (CIP), Nantes, France, July 2011.

- [41] Kokkoris, G., Gogolides, E., *The potential of ion-driven etching with simultaneous deposition of impurities for inducing periodic dots on surfaces*, J. Phys. D: Applied Physics (2012), 45 (16), art. no. 165204.
- [42] Kokkoris, G., *Towards control of plasma-induced surface roughness: Simultaneous to plasma etching deposition*, EPJ Applied Physics (2011), 56 (2), art. no. 24012.
- [43] Hofhäss, H., Zhang, K., *Surfactant sputtering*, Appl. Phys. A (2008), 92, 517.
- [44] Ozaydin, G., Özcan, A.S., Wang, Y., Ludwig, K.F., Zhou, H., Headrick, R.L., Siddons, D.P., *Real-time x-ray studies of Mo-seeded Si nanodot formation during ion bombardment*, Appl. Phys. Lett. (2005), 87, 163104.
- [45] Ostrikov, K., Long, J.D., Rutkevych, P.P., Xu, S., *Synthesis of functional nanoassemblies in reactive plasmas*, Vacuum (2006), 80, 1126.
- [46] Tsougeni, K., Vourdas, N., Tserepi, A., Gogolides, E., Cardinaud, C., *Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces*, Langmuir (2009), 25 (19) , 11748-11759.
- [47] Bruce, R.L., *Influence of polymer structure on plasma-polymer interactions in resist materials*, PhD dissertation, University of Maryland, 2010.

Κεφάλαιο 4: Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Επίδραση των παραμέτρων του πλάσματος στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγομένων νανοδομών

Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της εγχάραξης στη δημιουργία των νανοδομών στο πολυμερές. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους αυτές διαφοροποιούνται τα χαρακτηριστικά της εγχάραξης, δηλαδή ουσιαστικά διαφοροποιούνται είτε τα χαρακτηριστικά του πλάσματος ή η αλληλεπίδραση του πλάσματος με το υλικό. Κατ' επέκταση, γνωρίζοντας με ποιο τρόπο η κάθε μεταβολή επηρεάζει τις παραγόμενες δομές, η συγκεκριμένη μελέτη δύναται να οδηγήσει στον πλήρη έλεγχο της υποβοηθούμενης από το πλάσμα οργάνωσης των νανοδομών στο πολυμερές, ελέγχοντας το ύψος, το πλάτος, το διάκενο, την οργάνωση και σε μερικές περιπτώσεις το σχήμα τους.

4.1 Εισαγωγή

Οι παράμετροι που εξετάζονται ως προς το πώς επηρεάζουν τις νανοδομές που σχηματίζονται με την εγχάραξη πλάσματος είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία Ηλεκτροδίου.
- Χρόνος εγχάραξης (Εξέλιξη τραχύτητας).
- Δυναμικό αυτοπόλωσης (DC Bias Voltage).
- Πίεση.
- Ροή αερίου.
- Ισχύς.

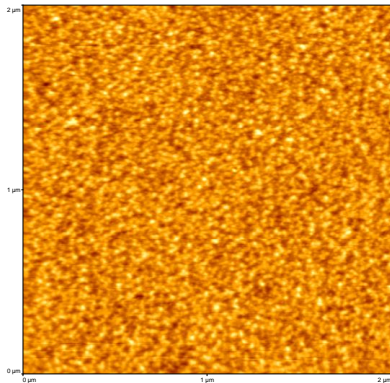
Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας έχει παρουσιαστεί στην δημοσίευση [1], ενώ η μελέτη της επίδρασης του χρόνου εγχάραξης έχει παρουσιαστεί στην δημοσίευση [2].

Στα παρακάτω αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς PMMA από την Aldrich, με αριθμό καταλόγου (κωδικός προϊόντος) 182230 και μέσου Μοριακού Βάρους 120 kDa. Το PMMA διαλύθηκε σε PGMEA, σε συγκεντρώσεις 20-30% κβ σε στερεό και έγινε επίστρωση δια περιστροφής στις 1000-3000 στροφές το λεπτό για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s σε δισκίο πυριτίου. Στο δισκίο πυριτίου υπήρχε μόνο το φυσικό οξείδιο και δεν έγινε χρήση βοηθητικού επίστρωσης. Μετά την επίστρωση ακολούθησε έψηση στους 150 °C. Για πάχη μέχρι 1 μm η διάρκεια εψήσεως ήταν 30 min. Για μεγαλύτερα πάχη (2-10 μm) η διάρκεια εψήσεως ήταν 1 h. Για πάχη πάνω από 10 μm έγιναν δυο εψήσεις στους 80 °C και 150 °C για 20 min και 1,5 h αντίστοιχα.

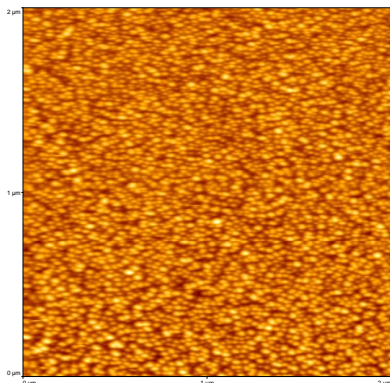
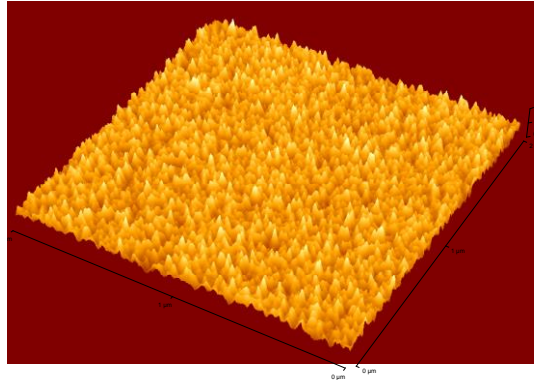
4.2 Θερμοκρασία²

Η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε όσον αφορά την επίδρασή της στο σχήμα, στο μέγεθος και την τάξη των σχηματιζόμενων νανοδομών είναι η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου. Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, υμένια PMMA ίδιου πάχους (~2 μm) εγχάραχτηκαν για τον ίδιο χρόνο εγχάραξης (1 min) με πίεση 0,75 Pa, ροή O₂ 100 sccm, ισχύ 1900 W, τάση αυτοπόλωσης ηλεκτροδίου (DC Bias) 0V (γεννήτρια Bias κλειστή). Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν -100, 20, 40, 60, 70, 80, 90 και 100 °C. Ακολουθεί σχήμα με τις εικόνες κάτοψης και τρισδιάστατης απεικόνισης που εξάγονται από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για κάθε αέριο. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.

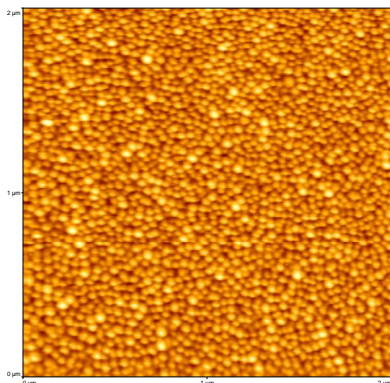
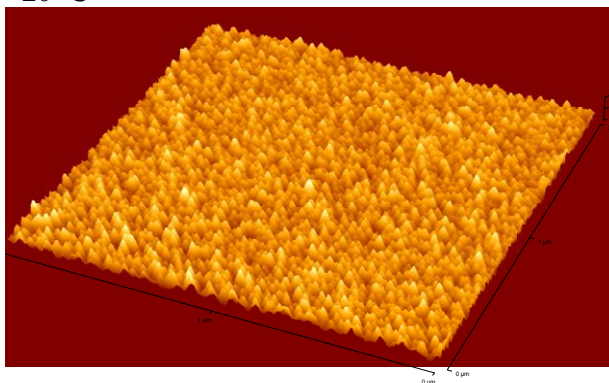
² Βλέπε και δημοσίευση [1]



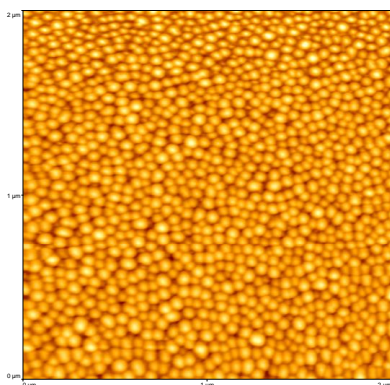
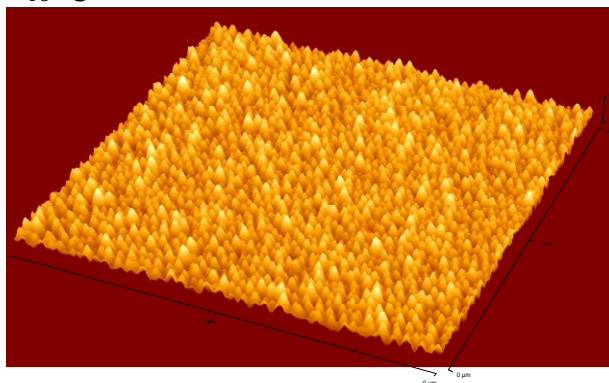
-100 °C



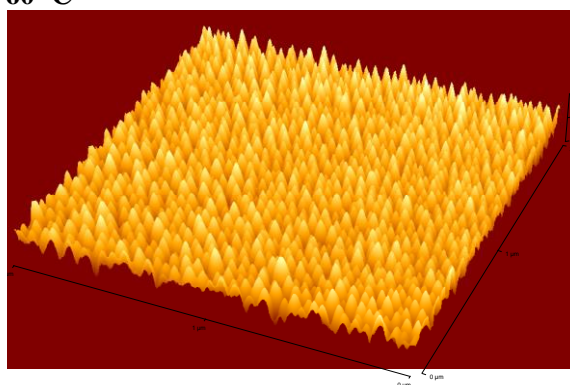
20 °C

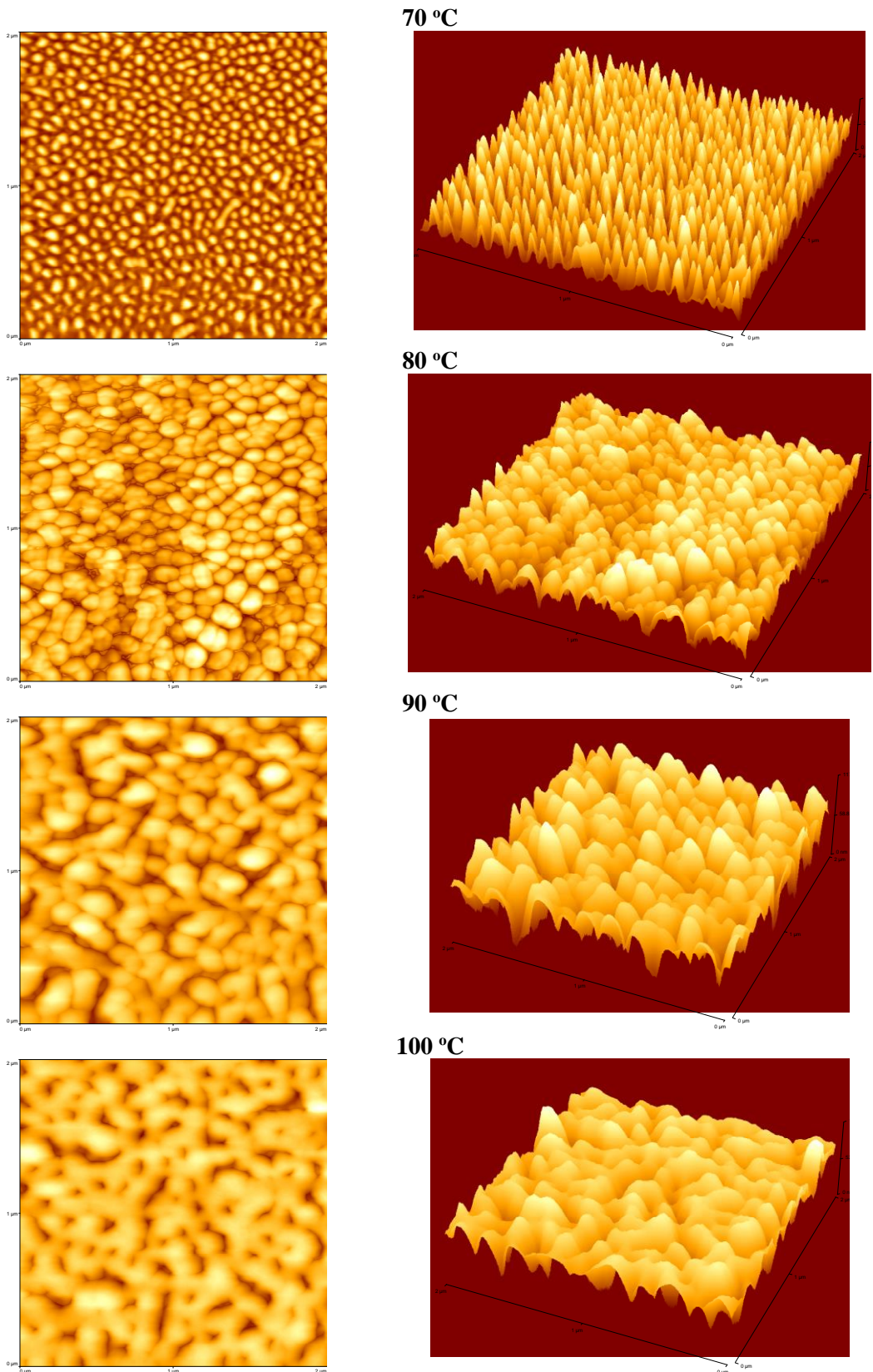


40 °C



60 °C

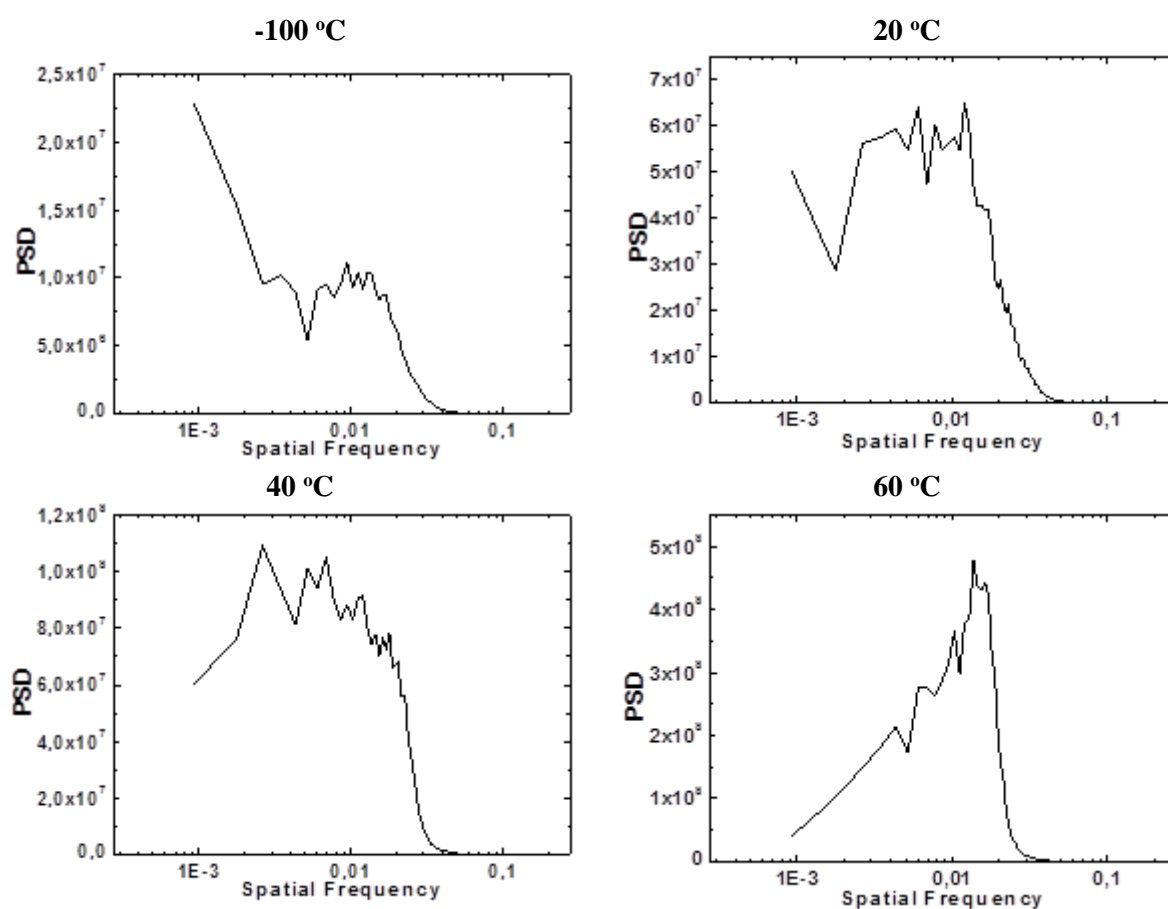


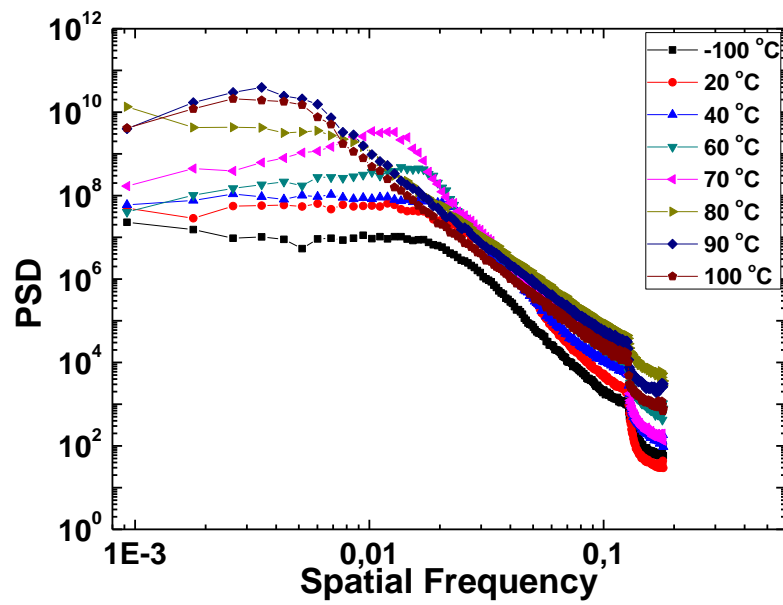
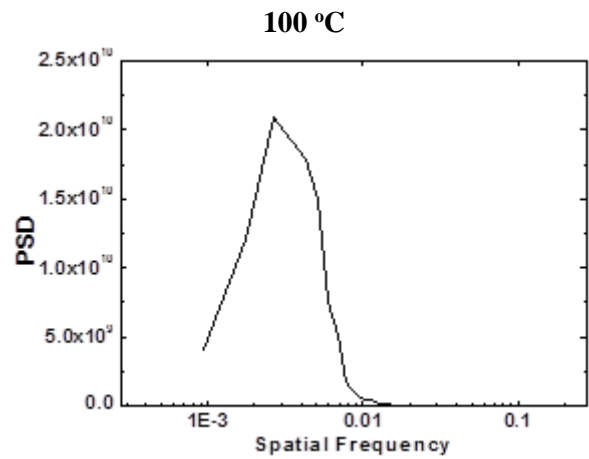
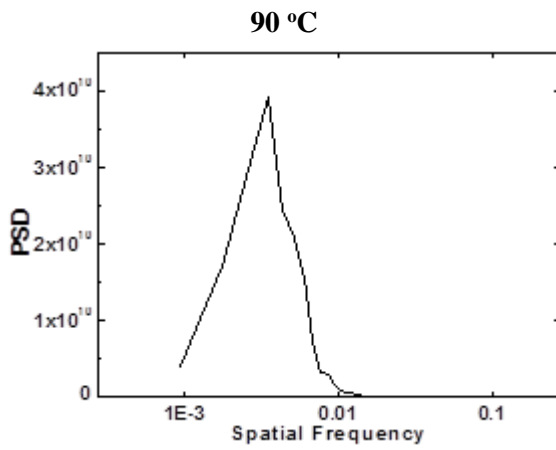
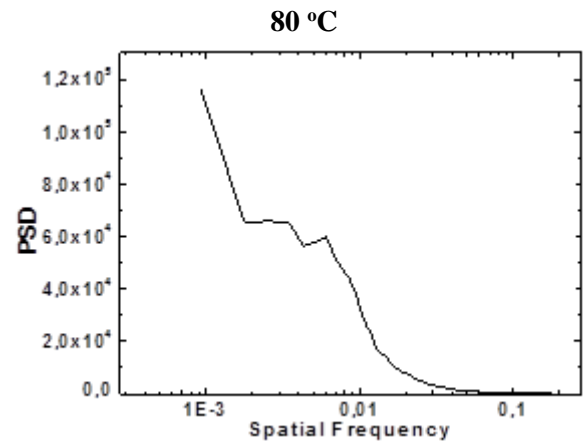
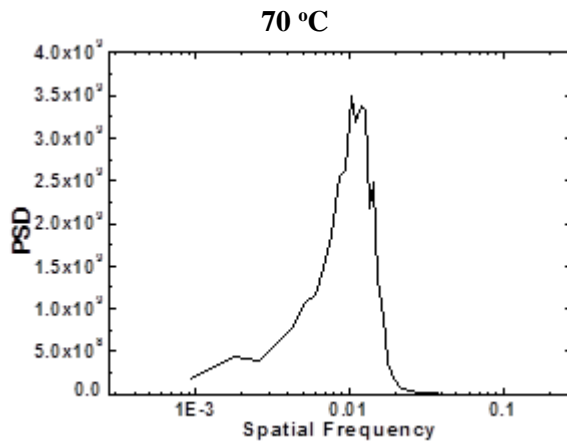


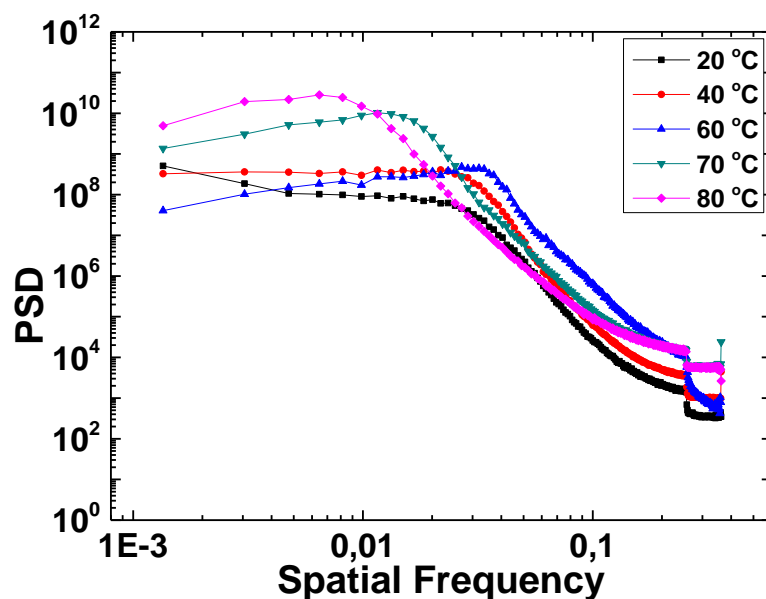
Σχήμα 38: Εικόνες AFM PMMA εγχαραγμένων με διαφορετικές θερμοκρασίες (-100, 20, 40, 60, 70, 80, 90, 100 °C) για 1min (ρυθμός 550 nm/min στους 65 °C. Αρχικό πάχος υμενίου 2 μm.) Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, οι δομές που σχηματίζονται κατά την εγχάραξη του πολυμερούς μεγαλώνουν τόσο σε ύψος όσο και σε πλάτος. Από 40 °C μέχρι τους 70 °C, η δομές που παράγονται φαίνονται ότι έχουν την καλύτερη τάξη με αυτή στους 60 °C να ξεχωρίζει. Παρατηρούμε επίσης ότι από τους 80 °C και πάνω, οι δομές αρχίζουν να ενώνονται και να σχηματίζουν κάποιου είδους δίκτυα. Πιθανώς κοντά στην επιφάνεια του πολυμερούς η θερμοκρασία λόγω του βομβαρδισμού με τα ιόντα του πλάσματος να είναι πολύ κοντά στο T_g του PMMA που είναι ~ 100 °C, έτσι ώστε να έχουμε ροή υλικού και συνένωση των δομών που σχηματίζονται από την εγχάραξη. Από τις εικόνες φαίνεται ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο και στο μέγεθος και στο σχήμα και στην τάξη των σχηματιζόμενων νανοδομών από την εγχάραξη του πλάσματος οξυγόνου.

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά με την αύξηση της θερμοκρασίας αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών, καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 39 και Σχήμα 40).

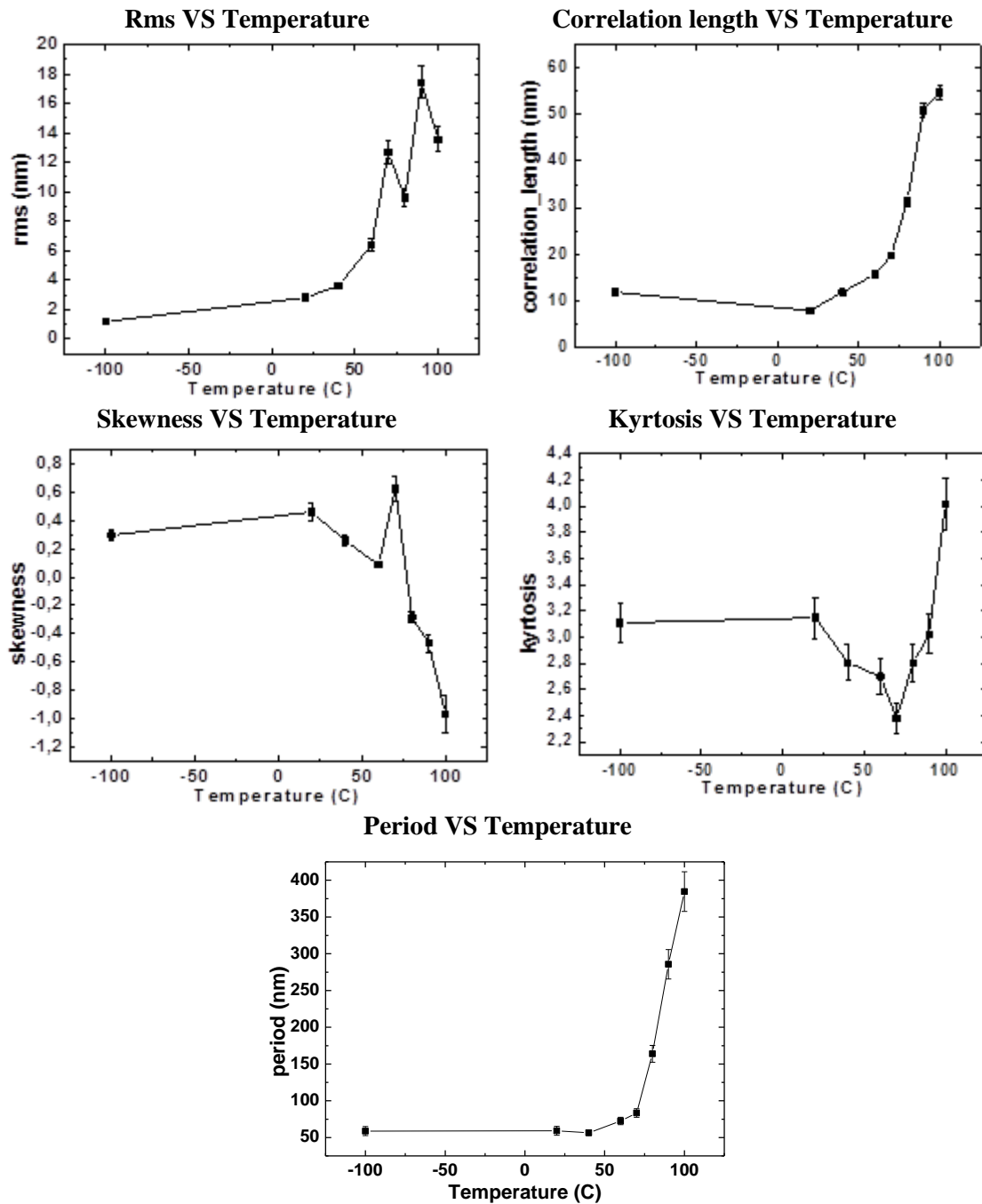






Σχήμα 39: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 38. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Παρατηρούμε στις γραφικές παραστάσεις ότι έχουμε μετατόπιση μιας κορυφής από τις υψηλές συχνότητες στις χαμηλές. Αρχικά όπως φαίνεται και στις εικόνες AFM έχουμε μια ανεπαίσθητη κορυφή περίπου στα 0.02 nm^{-1} , η οποία ενισχύεται και μετατοπίζεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία σε μικρότερες τιμές συχνότητας. Πιο χαρακτηριστική είναι η κορυφή που εμφανίζεται στους $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ισχυροποιείται σε ένταση και μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές στους $70 \text{ }^\circ\text{C}$, για να καταλήξει σε αρκετά μικρότερες τιμές συχνότητας στους 90 και $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Από τα φάσματα πυκνότητας ενέργειας επιβεβαιώνουμε την οπτική παρατήρηση ότι η καλύτερη τάξη δομών εμφανίζεται στο παράθυρο $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$, καθώς παρουσιάζονται στις περιπτώσεις αυτές οξείες κορυφές. Επομένως για να επιτευχθεί η καλύτερη τάξη δομών θα πρέπει η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου να βρίσκεται στο παράθυρο αυτό. Επίσης από την σύγκριση των δυο σειρών παρατηρούμε ότι οι δυο σειρές παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, με μια ελαφρά μετατόπιση κορυφών. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και στην αλλαγή της κατάστασης του αντιδραστήρα.



Σχήμα 40: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας VII: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 38.

| θερμοκρασία (°C) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) |
|------------------|----------|------------------|----------|----------|--------|
| -100 | 1,2 | 11,7 | 0,3 | 3,1 | 58,8 |
| 20 | 2,8 | 7,8 | 0,5 | 3,1 | 59,2 |
| 40 | 3,6 | 11,7 | 0,3 | 2,8 | 56,5 |
| 60 | 6,4 | 15,6 | 0,1 | 2,7 | 72,5 |
| 70 | 12,7 | 19,6 | 0,6 | 2,4 | 83,3 |
| 80 | 9,6 | 31,3 | -0,3 | 2,8 | 163,9 |
| 90 | 17,4 | 50,9 | -0,5 | 3,0 | 285,7 |
| 100 | 13,5 | 54,8 | -1,0 | 4,0 | 384,6 |

Το ύψος των δομών καθώς και το πάχος τους εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στην αύξηση της θερμοκρασίας, όπως παρατηρούμε από το παραπάνω σχήμα για την μέση τετραγωνική τιμή των υψών της επιφάνειας και το μήκος συσχέτισης. Φαίνονται να είναι σταθερά μέχρι τους 40 °C και μετά να αυξάνονται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, επιβεβαιώνοντας περαιτέρω την αρχική οπτική παρατήρηση των εικόνων AFM. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο λόγος ασυμμετρίας όπου μας δείχνει ότι μέχρι τους 70 °C, η εγχάραξη προσδίδει στην επιφάνεια βουνά (θετικές τιμές) ενώ από τους 80 °C και πάνω έχουμε τη δημιουργία αυλακιών (αρνητικές τιμές). Η ανάλυση της κύρτωσης μας δείχνει ένα ελάχιστο στους 70°C, που σημαίνει ότι στην θερμοκρασία αυτή έχουμε τις λιγότερο οξείες δομές.

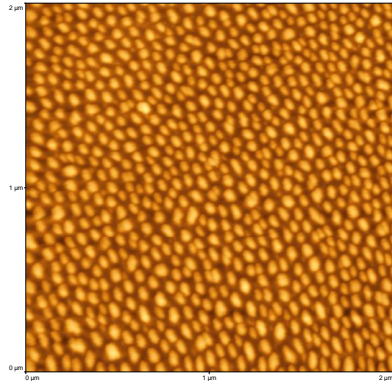
Βλέπουμε επομένως ότι μπορούμε ελέγχοντας την θερμοκρασία να ελέγξουμε το μέγεθος, το σχήμα, την οξύτητα, το ύψος και την τάξη των νανοδομών και αναλόγως με τι χαρακτηριστικά θέλουμε να προσδώσουμε στις δομές μας να χρησιμοποιήσουμε την κατάλληλη θερμοκρασία ηλεκτροδίου.

4.3 Χρόνος Εγχάραξης³

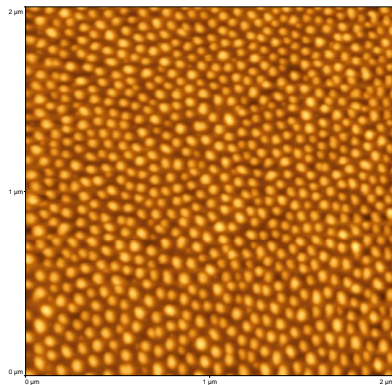
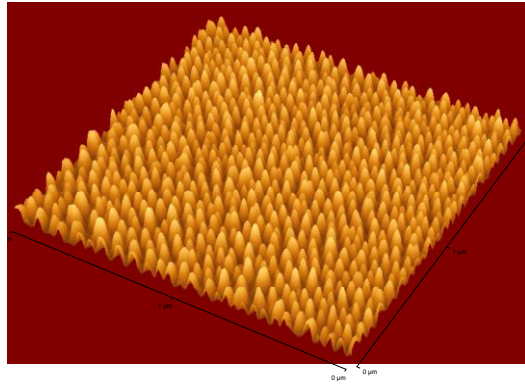
Μια σημαντική παράμετρος η οποία μελετάται συνήθως όταν αναφερόμαστε σε εγχάραξη με πλάσμα είναι ο χρόνος εγχάραξης. Για την μελέτη της επίδρασης του χρόνου εγχάραξης, υμένα PMMA ίδιου πάχους (~20 μm) εγχάραχτηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες για διαφορετικό χρονικό διάστημα: θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65 °C, πίεση 0,75 Pa, ροή οξυγόνου 100 sccm, ισχύς 1900 W και η τάση ηλεκτροδίου DC Bias 0V (γεννήτρια κλειστή). Οι χρόνοι εγχάραξης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 20 και 25 λεπτά. Ακολουθεί σχήμα με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε χρόνο εγχάραξης. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία, εκτός των 20 και 25 min όπου η επιφάνεια μέτρησης είναι 4 μm x 4 μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία.

³ Βλέπε και δημοσίευση [2]

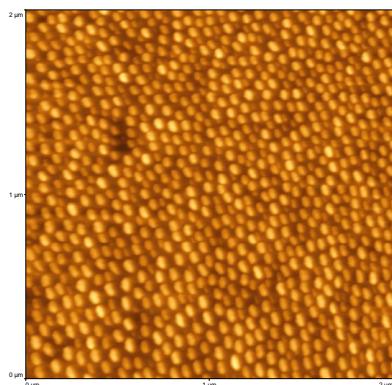
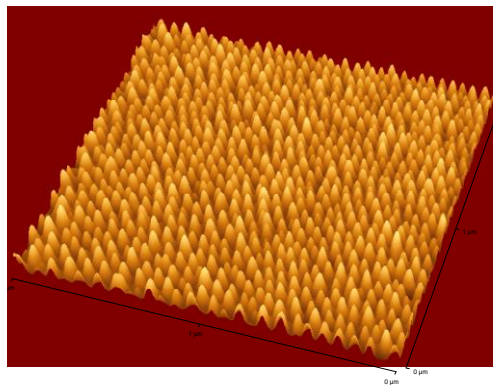
Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.



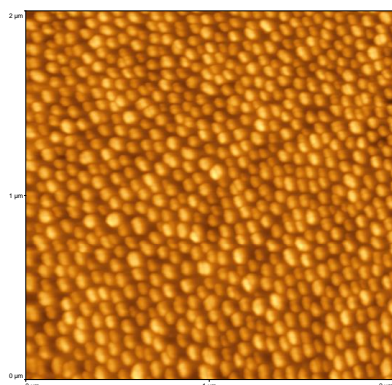
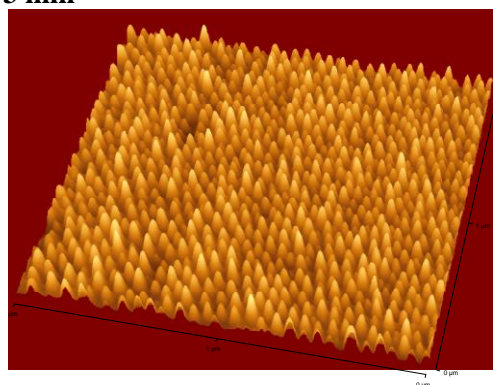
1 min



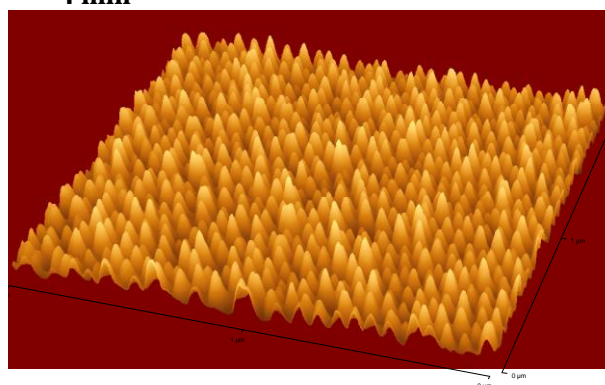
2 min

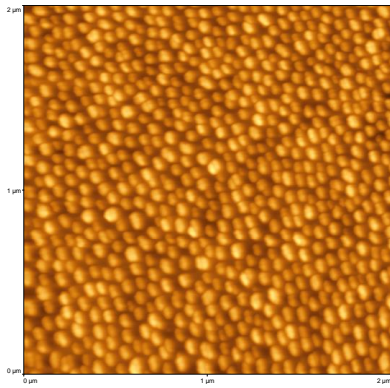


3 min

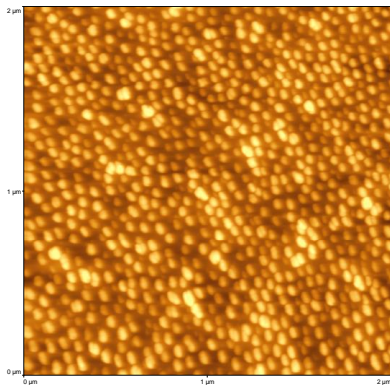
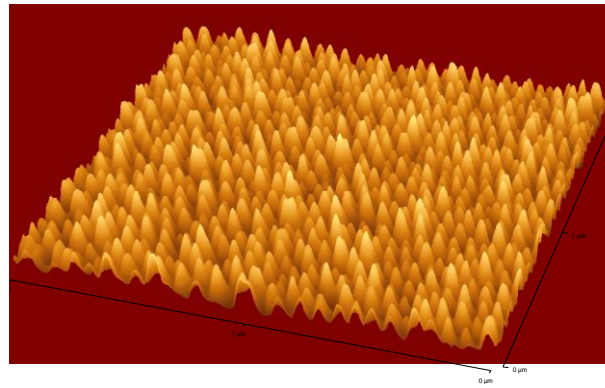


4 min

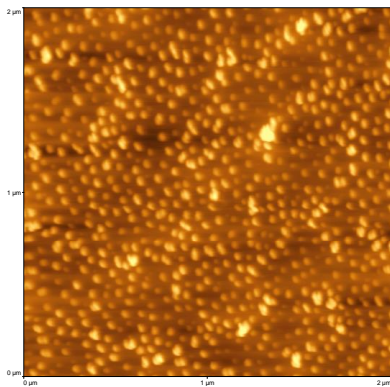
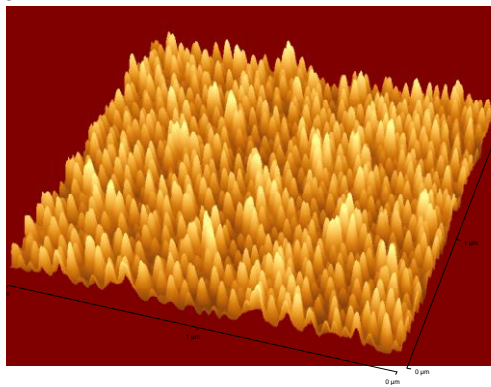




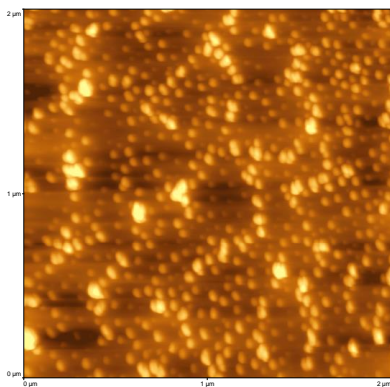
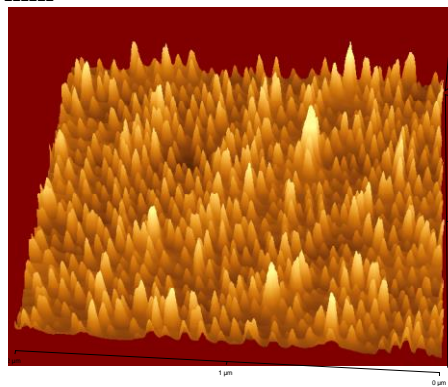
5 min



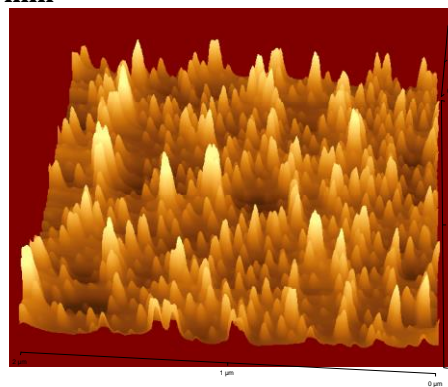
6 min

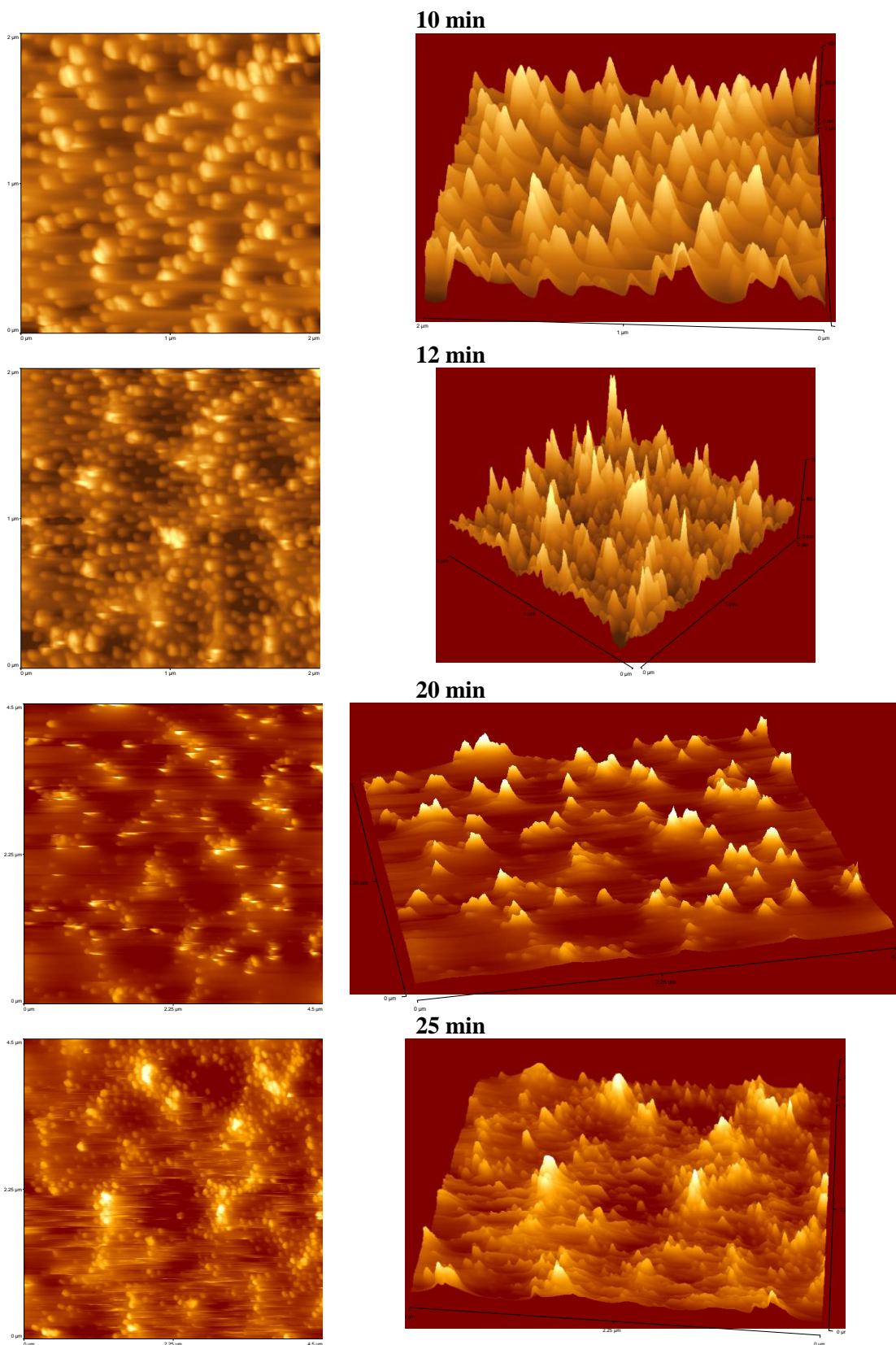


7 min



8 min

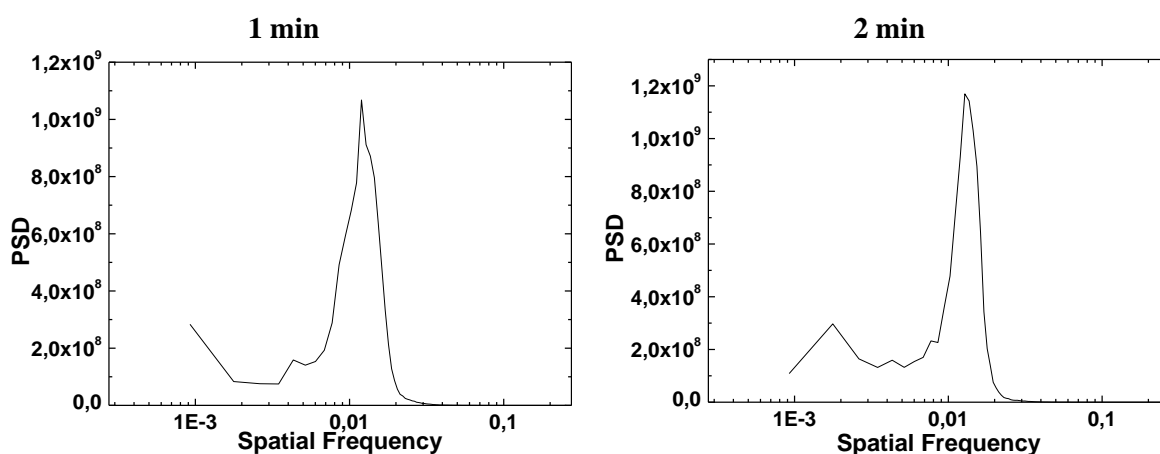


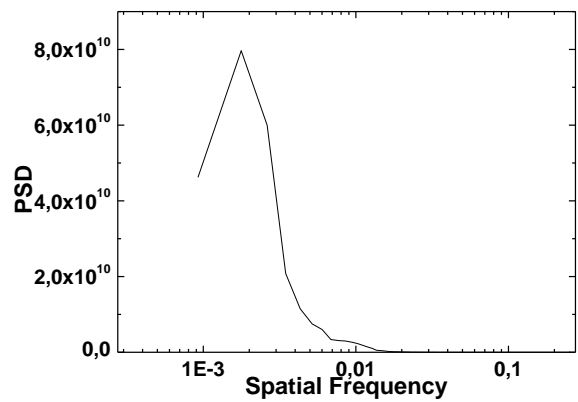
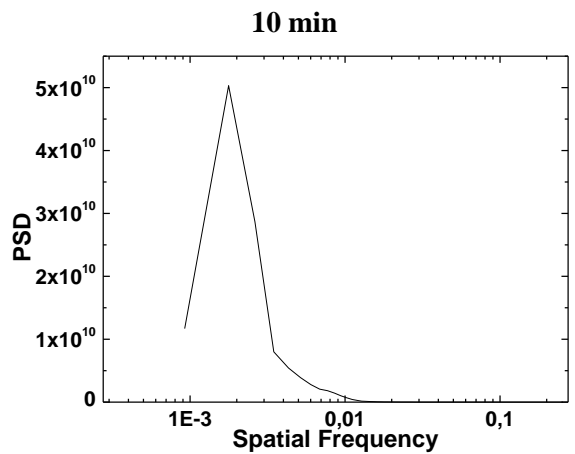
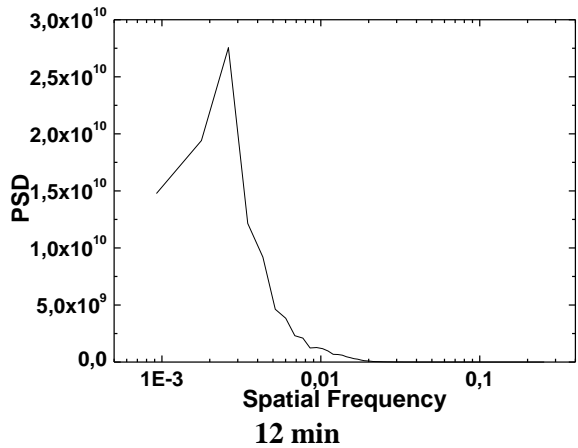
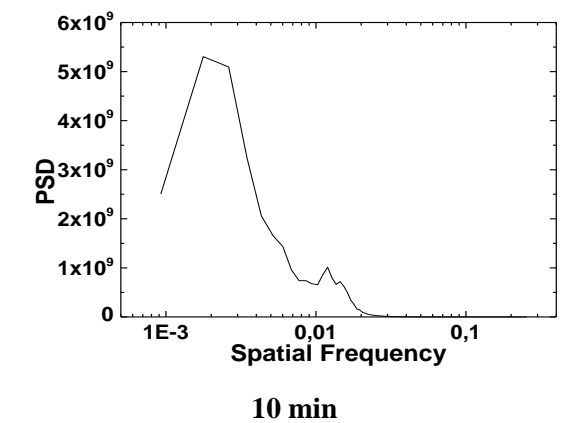
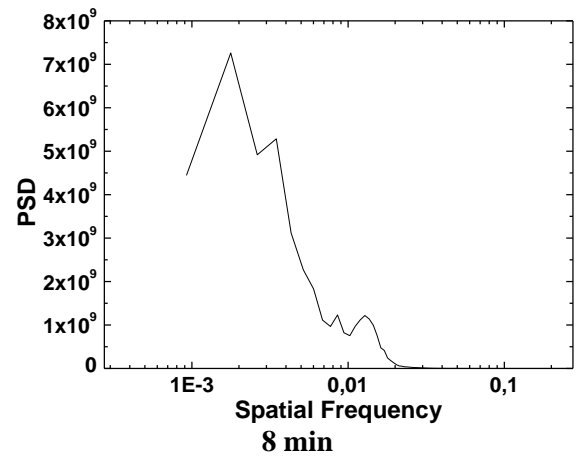
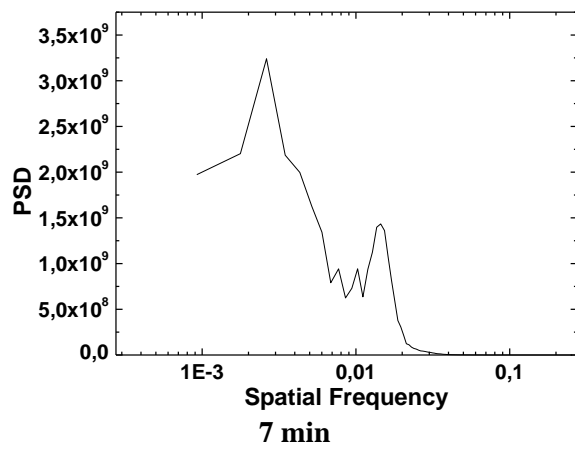
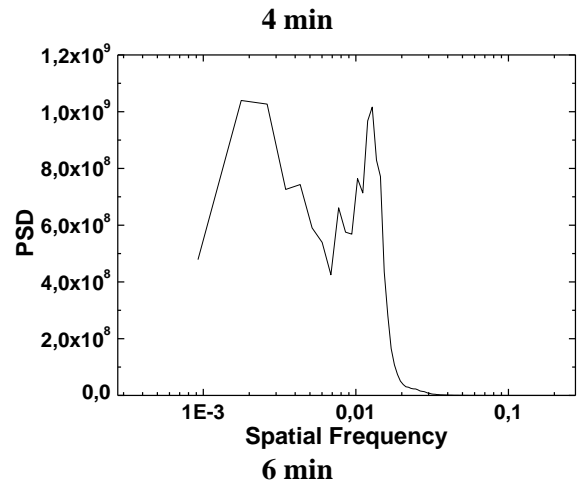
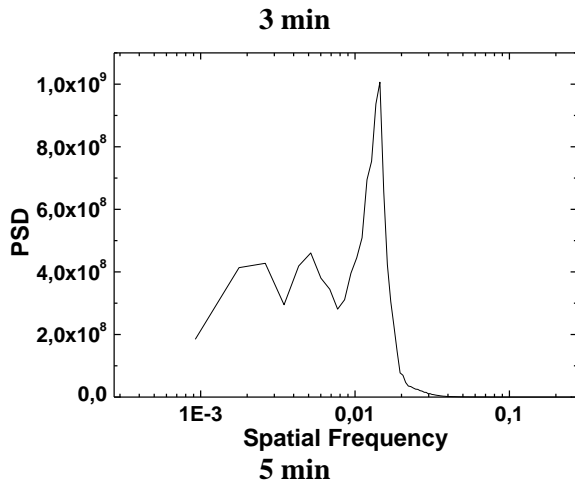


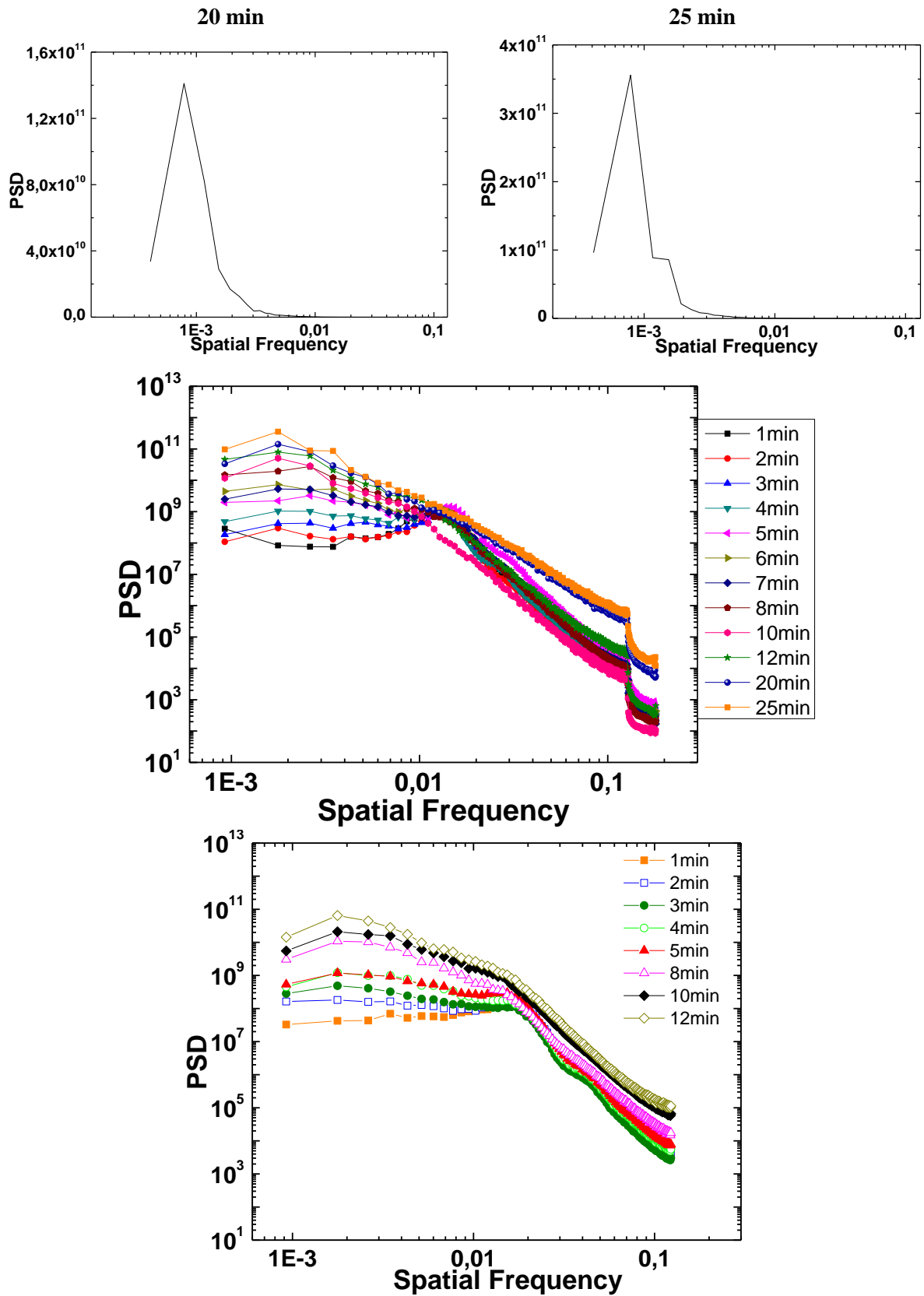
Σχήμα 41: Εικόνες AFM PMMA (αρχικό πάχος 20 μm, ρυθμός εγχάραξης 550 nm/min) εγχαραγμένων με διαφορετικό χρόνο εγχάραξης (1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12). Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm (εκτός από αυτές των 20 και 25 min) και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM βλέπουμε αρχικά ότι μέχρι ~5 min δεν παρατηρούμε κάποια μεταβολή στο μέγεθος των δομών στην μορφολογία και την τάξη. Από εκεί και έπειτα παρατηρούμε την εμφάνιση μιας δεύτερης ακανόνιστης μορφολογίας. Κάποιες κορυφές μεγαλώνουν απότομα και σε ύψος και σε πάχος, μη ακολουθώντας κάποια τάξη κοντινής έκτασης (short range order) όπως εμφανίζεται στην περιοχή μέτρησης. [Αυτό βέβαια δεν εμποδίζει το να ακολουθείται από την δεύτερη μορφολογία κάποια τάξη ευρείας έκτασης (long range order), η οποία δεν μελετάται στην την παρούσα εργασία.] Από εκεί και μετά, όπως φαίνεται από τις εικόνες υπάρχουν οι δομές που έχουν σχηματιστεί αρχικά και φαίνονται ακόμα και στις εικόνες των 25min, όμως αυτές που μεγαλώνουν σε ύψος και μέγεθος είναι οι ακανόνιστες οξείες δομές. Με τον τρόπο αυτό φαίνεται ότι η αρχική τάξη των δομών χαλάει λόγω της επικράτησης των ακανόνιστων μεγάλων κορυφών οι οποίες συνεχίζουν να μεγαλώνουν όσο αυξάνεται ο χρόνος εγχάραξης. Βλέπουμε λοιπόν έναν δεύτερο μηχανισμό να επικρατεί σε χρόνους μεγαλύτερους των 5 min εγχάραξης, ο οποίος ευνοεί κάποιες κορυφές συνεχώς έναντι των υπολοίπων, οπότε δεν έχουμε ταυτόχρονη και ομοιόμορφη αύξηση του μεγέθους και του ύψους των δομών.

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά με την αύξηση του χρόνου εγχάραξης, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 42 και Σχήμα 43).

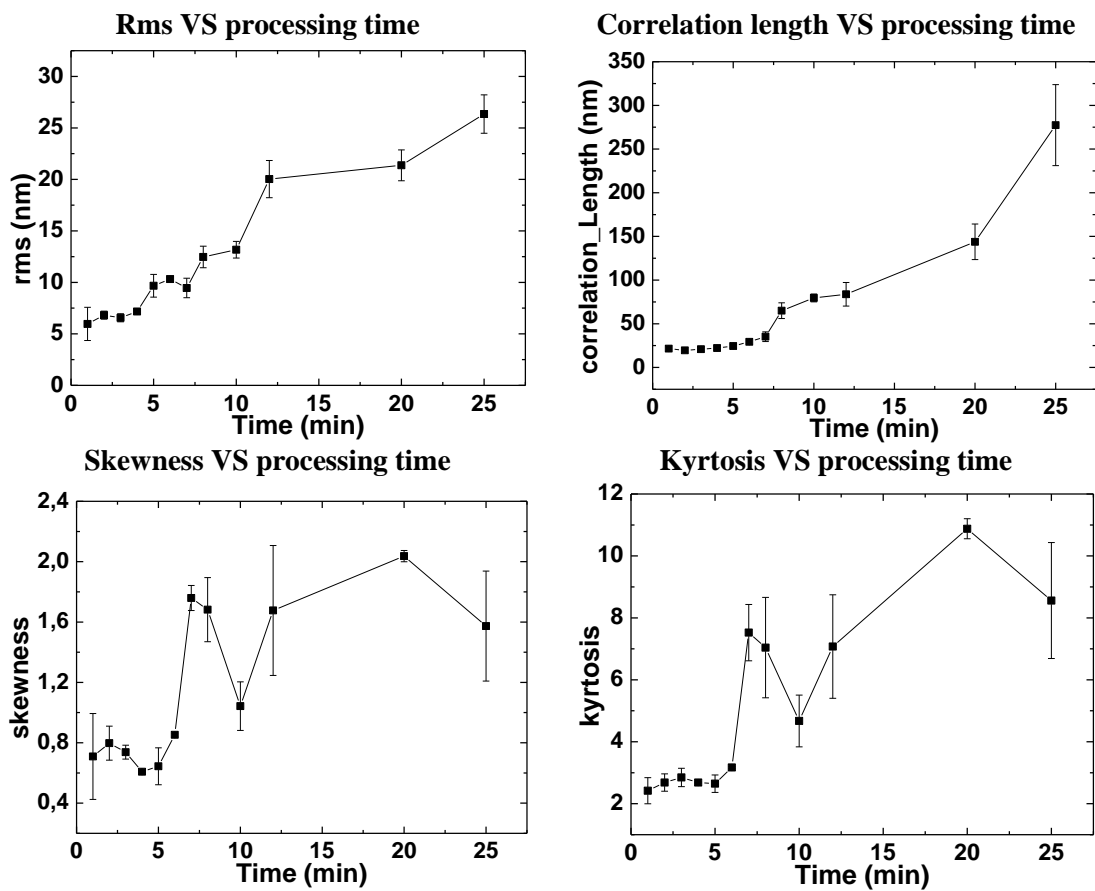


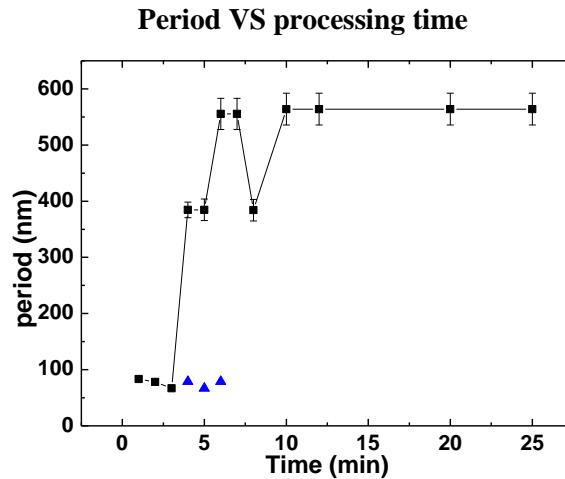




Σχήμα 42: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 41. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Στις γραφικές παραστάσεις επιβεβαιώνεται η εμφάνιση του δεύτερου μηχανισμού που παρατηρήσαμε από τις εικόνες, Βλέπουμε ότι από τα 3 min ακόμα αρχίζει να εμφανίζεται μια κορυφή στις μικρές συχνότητες η οποία επικρατεί από τα 6 min και έπειτα. Η αρχική οξεία κορυφή μειώνεται καθώς οι νέες κορυφές επικρατούν και χαλάνε την αρχική τάξη των δομών που σχηματίστηκαν, ως ότου στα 10 min εξαλείφεται τελείως. Από τα φάσματα πυκνότητας ενέργειας επιβεβαιώνουμε την οπτική παρατήρηση ότι για να επιτευχθεί η καλύτερη τάξη δομών θα πρέπει η εγχάραξη να είναι μέχρι 2 min. Επίσης από την σύγκριση των δυο σειρών παρατηρούμε ότι οι δυο σειρές παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, με μια ελαφρά μετατόπιση κορυφών. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και στην αλλαγή της κατάστασης του αντιδραστήρα.





Σχήμα 43: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση του χρόνου εγχάραξης. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος. Το πρόσθετο σημεία στην γραφική παράσταση της περιόδου προκύπτουν από την ύπαρξη δυο κορυφών στο PSD και επιβεβαιώνουν την ύπαρξη διπλής τοπογραφίας στις μετρούμενες επιφάνειες.

Πίνακας VIII: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 41.

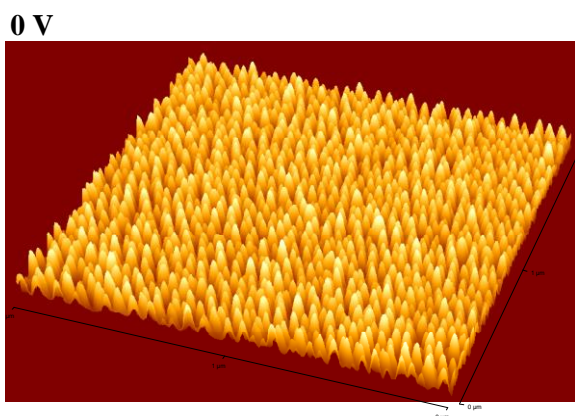
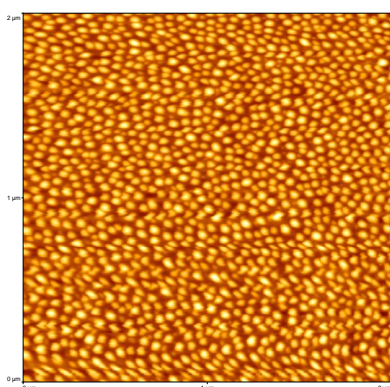
| χρόνος (min) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) | ω |
|--------------|----------|------------------|----------|----------|--------|------|
| 1 | 6,0 | 21,5 | 0,7 | 2,4 | 83,3 | 1,82 |
| 2 | 6,8 | 19,6 | 0,8 | 2,7 | 78 | 1,67 |
| 3 | 6,6 | 20,9 | 0,7 | 2,8 | 67 | 1,54 |
| 4 | 7,2 | 22,1 | 0,6 | 2,7 | 384,6 | - |
| 5 | 9,7 | 24,5 | 0,6 | 2,6 | 384,6 | - |
| 6 | 10,3 | 29,3 | 0,9 | 3,2 | 555,5 | - |
| 7 | 9,5 | 35,2 | 1,8 | 7,5 | 555,5 | - |
| 8 | 12,5 | 64,9 | 1,7 | 7,0 | 384 | - |
| 10 | 13,2 | 79,6 | 1,0 | 4,7 | 564 | - |
| 12 | 20,0 | 83,8 | 1,7 | 7,0 | 564 | 0,65 |
| 20 | 21,4 | 143,8 | 2,0 | 10,9 | 564 | 0,54 |
| 25 | 26,3 | 277,4 | 1,6 | 8,6 | 564 | 0,48 |

Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας και του μήκους συσχέτισης βλέπουμε ότι έχουμε μετά από τα 5 min μια συνεχόμενη αύξηση της τιμής τους με παραπλήσια συμπεριφορά. Ειδικά για τα 20 και 25 min, υπάρχει εκθετική αύξηση. Στα πρώτα 4 λεπτά όπως φαίνεται και στις εικόνες μικροσκοπίας, δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά στο μέγεθος και το ύψος των δομών. Όσον αφορά το λόγο ασυμμετρίας και την κύρτωση, παρουσιάζουν ταυτόσημη συμπεριφορά και αύξηση καθώς αυξάνεται ο χρόνος εγχάραξης. Αυτό σημαίνει ότι οι δομές γίνονται πιο αιχμηρές και πιο λοφώδεις, επιβεβαιώνοντας τις εικόνες που βλέπουμε από το AFM.

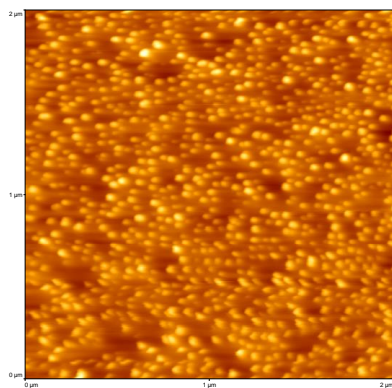
Βλέπουμε επομένως την εμφάνιση ενός δεύτερου μηχανισμού δημιουργίας δομών ο οποίος επιλεκτικά ευνοεί κάποιες τυχαίες κορυφές έναντι άλλων και δημιουργεί αιχμηρές και ψηλές κορυφές στους μεγάλους χρόνους εγχάραξης. Για να διατηρηθεί ομοιομορφία στις παραγόμενες από την εγχάραξη με πλάσμα δομές στην περίπτωσή μας θα πρέπει η εγχάραξη να γίνει σε χρόνο μικρότερο από 4 min και είναι προτιμότερο να γίνει έως 3 min εάν θέλουμε καλύτερη τάξη δομών.

4.4 Bias Voltage (Ενέργεια Ιόντων)

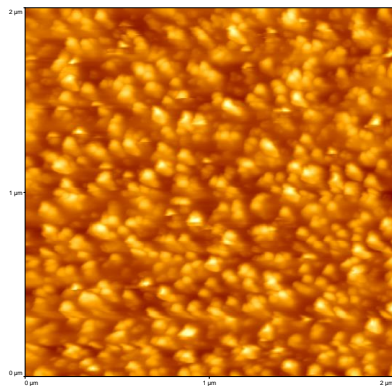
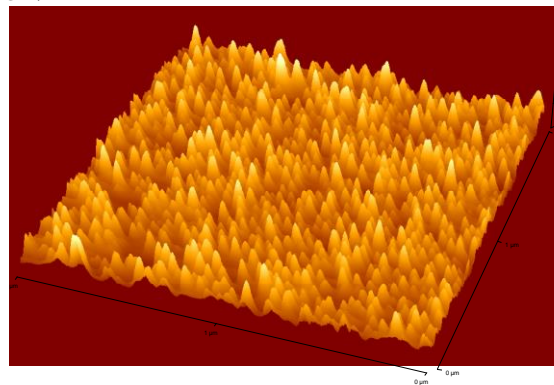
Το δυναμικό αυτοπόλωσης (Bias Voltage) αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους κατά την εγχάραξη με πλάσμα. Αυτό συνδέεται άμεσα με την ενέργεια των ιόντων του πλάσματος που προσπίπτουν στο δείγμα (η ενέργεια είναι ίση με το δυναμικό αυτοπόλωσης αυξημένο κατά το δυναμικό του πλάσματος). Για την μελέτη της επίδρασης του δυναμικού αυτοπόλωσης, υμένα PMMA ίδιου πάχους (~ 5 μm) εγχάραχτηκαν κάτω από τις ίδιες εξής συνθήκες και με διαφορετικό δυναμικό αυτοπόλωσης. Η θερμοκρασία ηλεκτροδίου ήταν στους 65 °C, η πίεση στα 0,75 Pa, η ροή οξυγόνου στα 100 sccm, η ισχύς στα 1900 W και ο χρόνος εγχάραξης 1 min. Οι τιμές δυναμικού⁴ που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0, -25, -50, -75, -100V. Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.



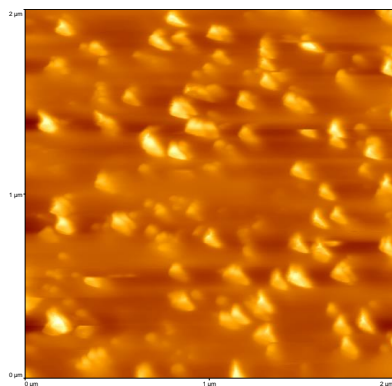
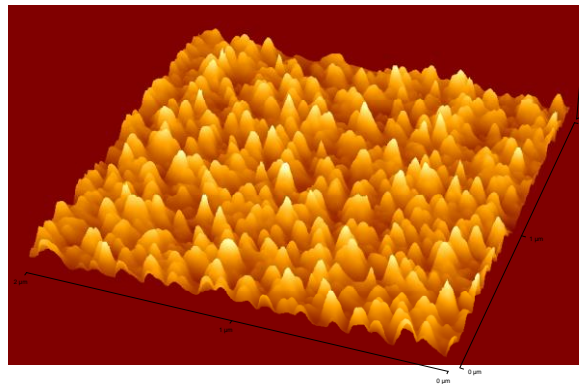
⁴ Σημειώνεται ότι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μόνο αρνητικά δυναμικά αυτοπόλωσης. Όποτε αναφέρεται μη αρνητικό δυναμικό, αυτό είναι η απόλυτη τιμή του δυναμικού, καθώς επίσης κάθε σύγκριση για την τιμή του (μεγαλύτερο ή μικρότερο) αναφέρεται και αυτή στην απόλυτη τιμή.



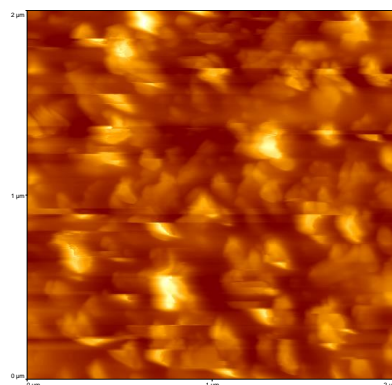
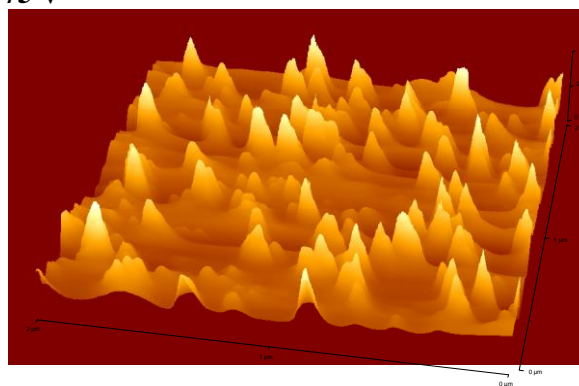
25 V



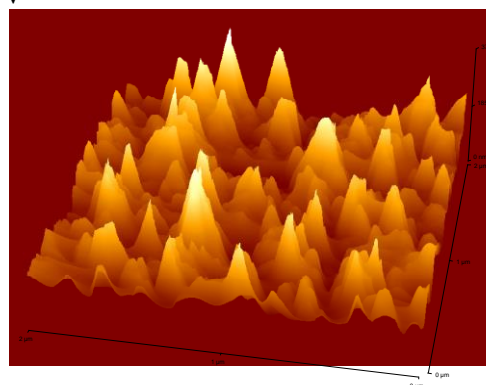
50 V



75 V



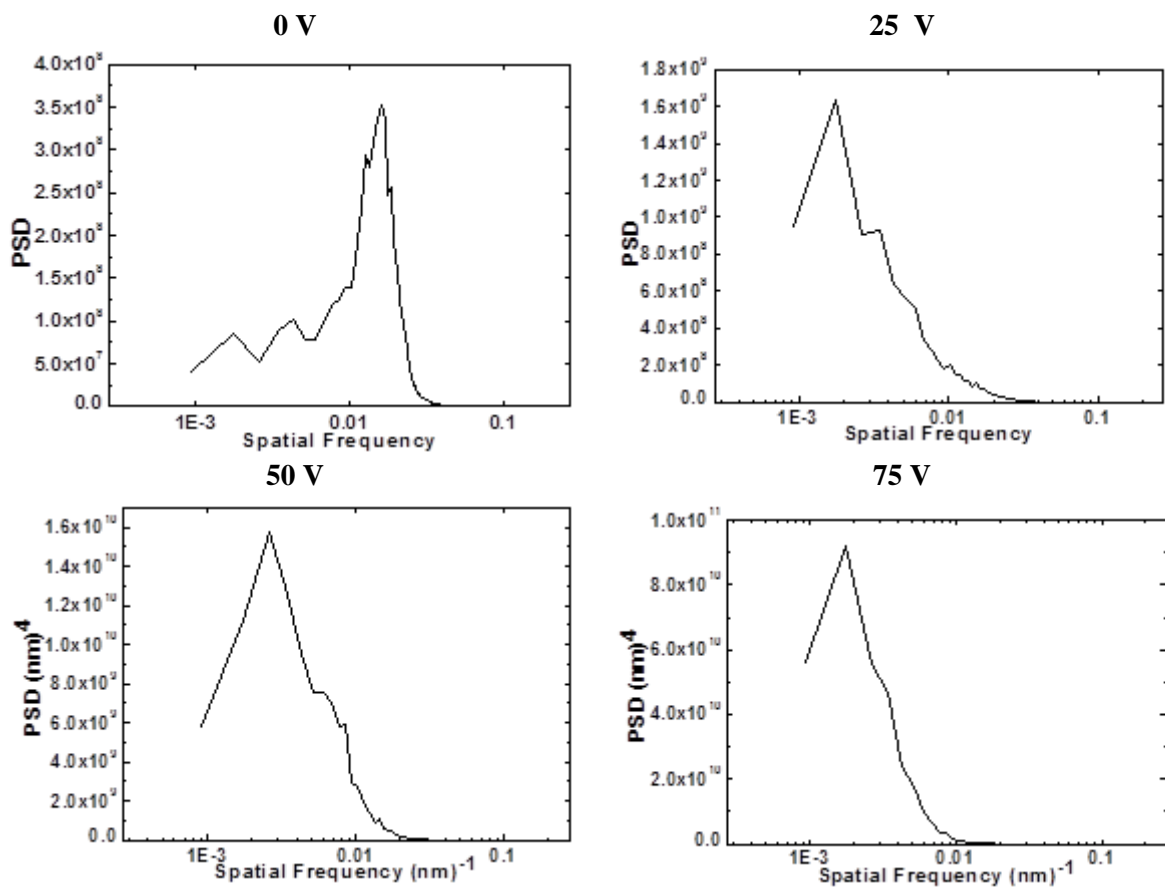
100 V

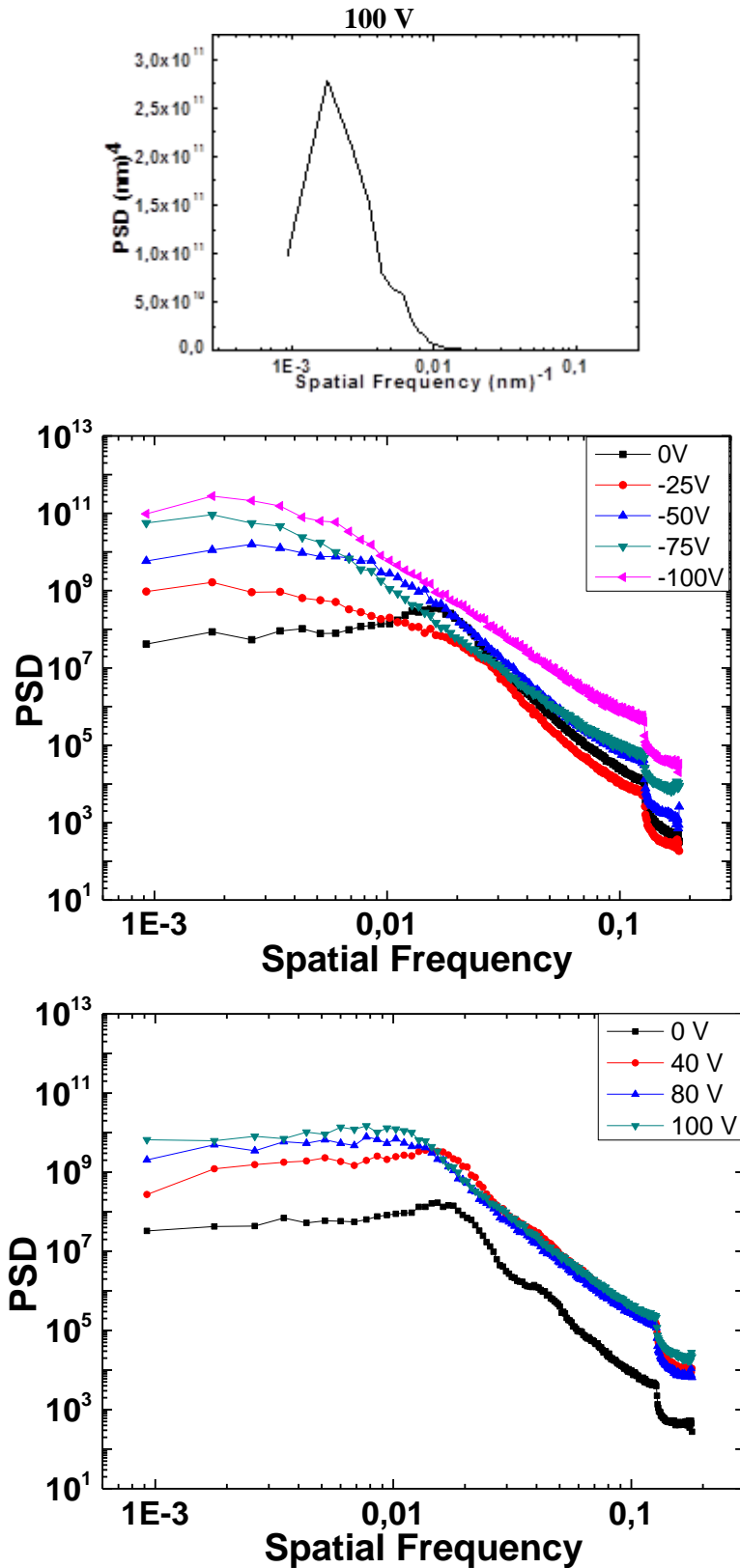


Σχήμα 44: Εικόνες AFM PMMA (αρχικό πάχος $\sim 5 \mu\text{m}$) εγχαραγμένων με διαφορετικό δυναμικό αυτοπόλωσης (0, 25, 50, 75, 100 V). Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512×512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM βλέπουμε αμέσως την τεράστια επίδραση που έχει κάθε μεταβολή του δυναμικού στο μέγεθος, στην μορφολογία και την τάξη των νανοδομών. Αρχικά στα 25V δεν παρατηρείται μεγάλη μεταβολή, όμως από τα 50V και επάνω οι δομές που δημιουργούνται είναι ολοένα και μεγαλύτερες σε μέγεθος, πιο ψηλές, πιο οξείες και στα 100V πολύ πυκνές και ακανόνιστες. Ουσιαστικά τάξη φαίνεται μόνο στο ήπιο πλάσμα των 0V και από τα 25 V και πάνω φαίνεται να χάνεται

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά με την αύξηση του δυναμικού αυτοπόλωσης, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 45 και Σχήμα 46).

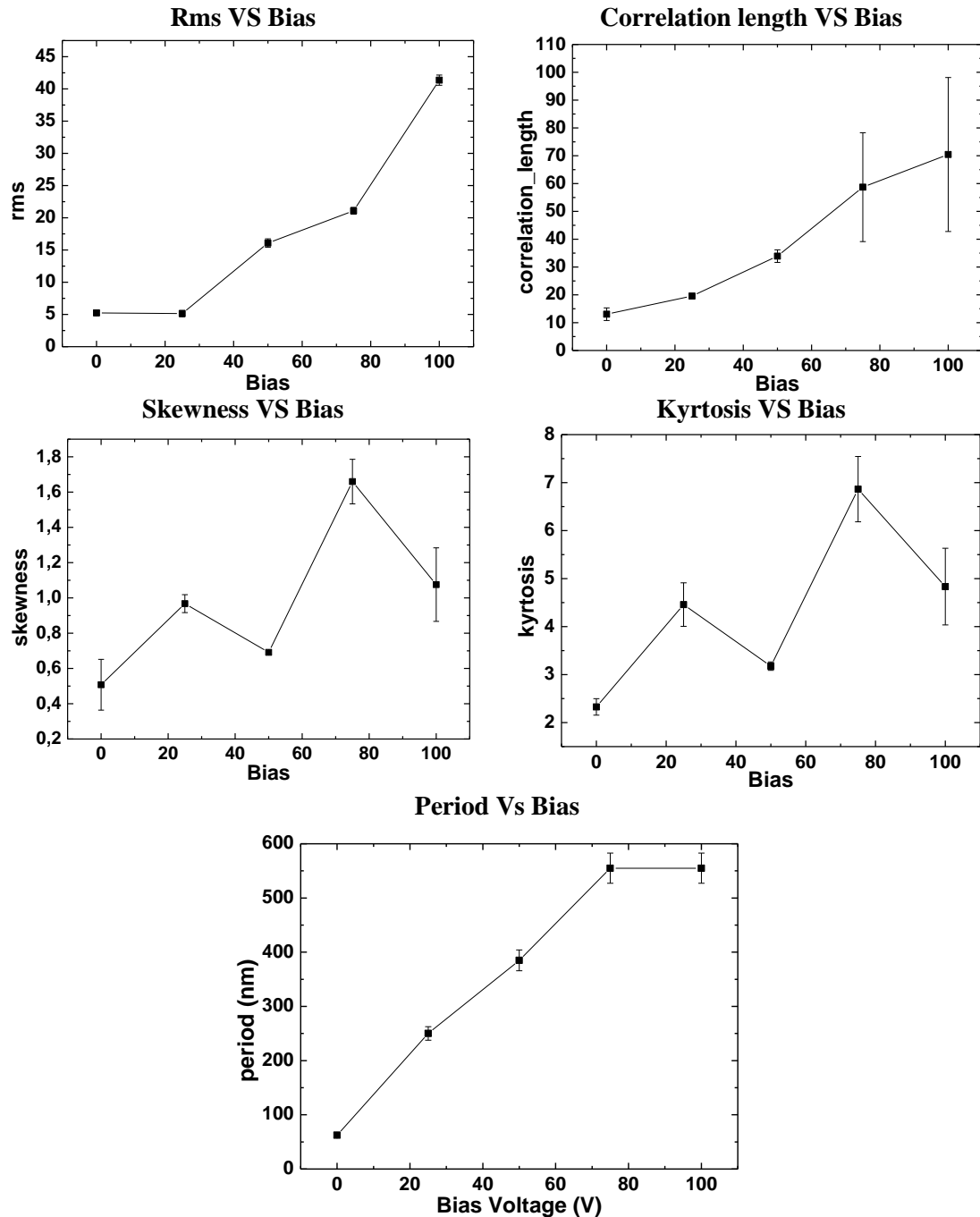




Σχήμα 45: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 44. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Στις γραφικές παραστάσεις επιβεβαιώνεται ότι η μοναδική περίπτωση στην οποία έχουμε τάξη δομών είναι στα 0 V. Για μεγαλύτερη τάση, εμφανίζεται μια κορυφή σε μικρότερες

συχνότητες η οποία παραμένει σταθερή και υπερκαλύπτει την αρχική στα 25V, ενώ ουσιαστικά δεν υπάρχει στα δείγματα που κατασκευάστηκαν με μεγαλύτερη τάση, επιβεβαιώνοντας τις αίσθηση που έχουμε από τις εικόνες μικροσκοπίας. Παρατηρούμε ότι για τις δυο σειρές πειραμάτων δεν έχουμε κάποια σημαντική μετακίνηση στις κορυφές.



Σχήμα 46: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση του δυναμικού αυτοπόλωσης. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας IX: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 44.

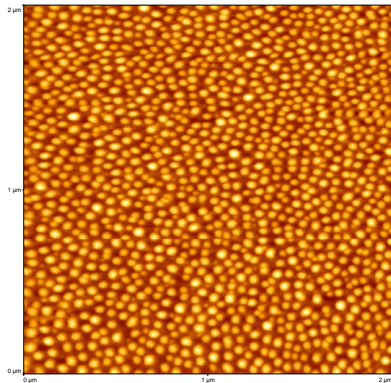
| Bias (V) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) |
|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 0 | 5,2 | 13,0 | 0,5 | 2,3 | 62,5 |
| 25 | 5,1 | 19,6 | 1,0 | 4,5 | 250 |
| 50 | 16,1 | 33,9 | 0,7 | 3,2 | 385 |
| 75 | 21,1 | 58,7 | 1,7 | 6,9 | 555 |
| 100 | 41,4 | 70,4 | 1,1 | 4,8 | 555 |

Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας και του μήκους συσχέτισης, βλέπουμε ότι έχουμε συνεχόμενη αύξηση της τιμής τους όσο αυξάνουμε το δυναμικό με παραπλήσια συμπεριφορά και για τα δυο μεγέθη. Ειδικά για τα 75 και 100 V η αύξηση τους φαίνεται να είναι εκθετική, γεγονός που επιβεβαιώνει και τις εικόνες μικροσκοπίας. Και σε αυτή την περίπτωση επίσης, ο λόγος ασυμμετρίας και η κύρτωση παρουσιάζουν ταυτόσημη συμπεριφορά και αύξηση καθώς αυξάνεται το δυναμικό. Αυτό σημαίνει ότι οι δομές γίνονται πιο αιχμηρές και πιο λοφώδεις, επιβεβαιώνοντας τις εικόνες που βλέπουμε από το AFM.

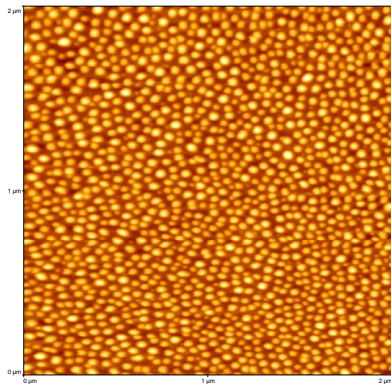
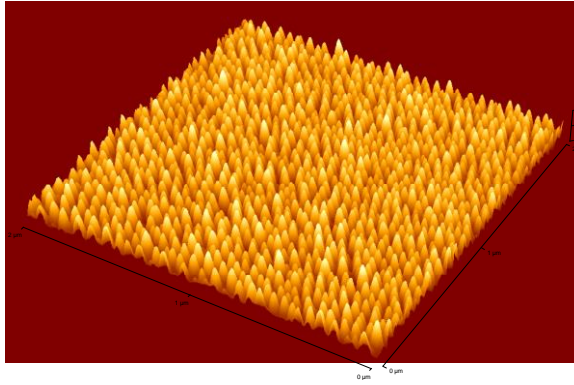
Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι με την εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο η όποια τάξη των παραγόμενων νανοδομών χάνεται. Έχουμε όμως τη δημιουργία αιχμηρών και μεγάλων σε όγκων ακανόνιστων δομών. Έχουμε επομένως μια μετάβαση από τη νανοδόμηση με τάξη στη νανούφανση με τη βοήθεια πλάσματος.

4.5 Πίεση Αερίου

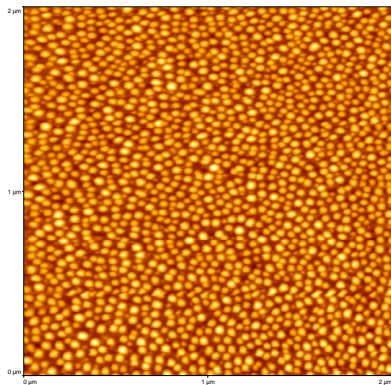
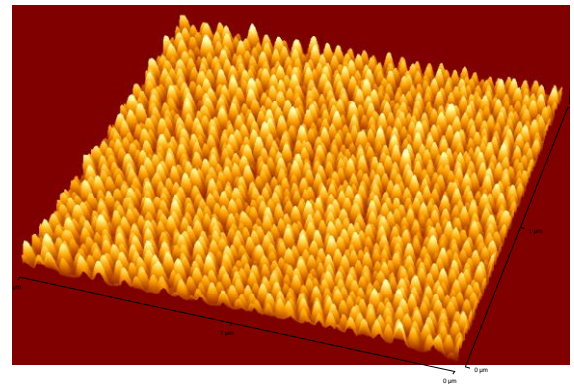
Η πίεση του αερίου κατά το πλάσμα είναι σημαντική παράμετρος, καθώς ελέγχει την ανισοτροπία του πλάσματος. Για την μελέτη της επίδρασης της πίεσης αερίου κατά την εγχάραξη με πλάσμα, υμένια PMMA ίδιου πάχους (~2 μm) εγχάραχτηκαν κάτω από διαφορετική πίεση. Η θερμοκρασία ηλεκτροδίου ήταν 65 °C, η τάση ηλεκτροδίου 0V, η ροή οξυγόνου 100 sccm, η ισχύς 1900 W και ο χρόνος εγχάραξης 1 min. Οι τιμές πίεσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0.5, 1, 1.5, 2, 3 και 5 Pa. Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.



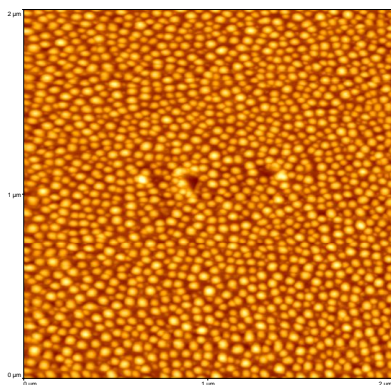
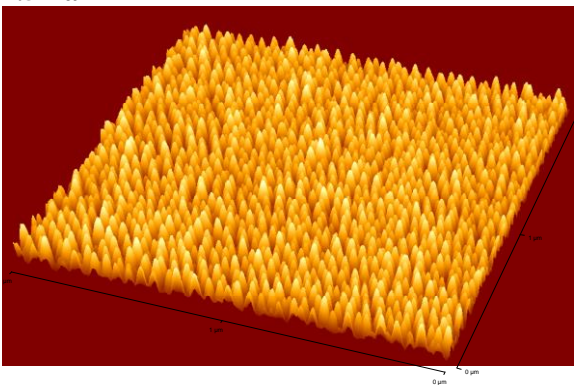
0.5 Pa



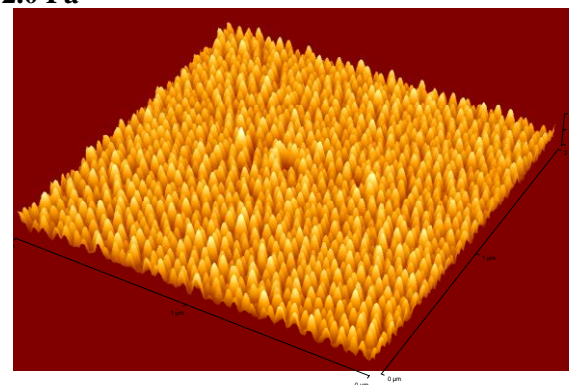
1.0 Pa

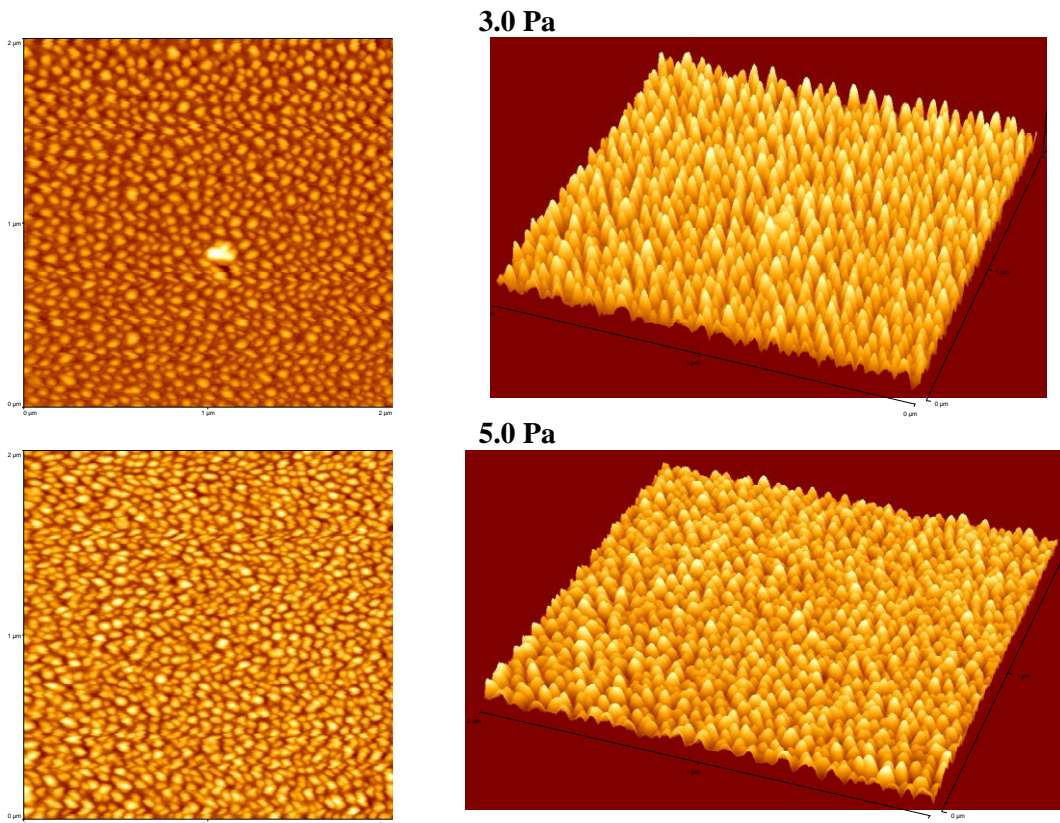


1.5 Pa



2.0 Pa

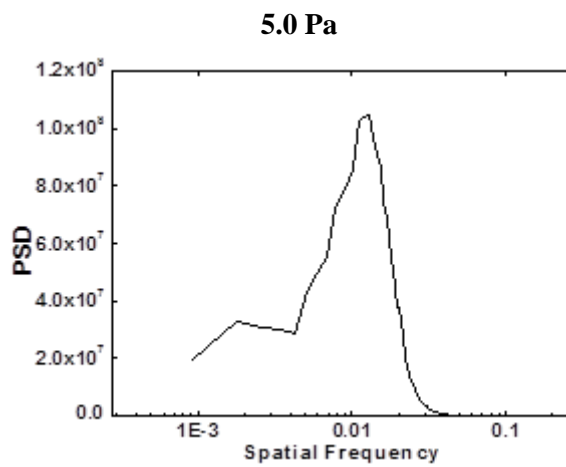
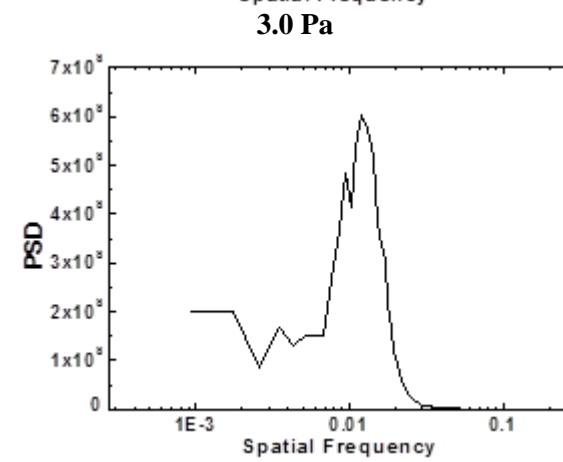
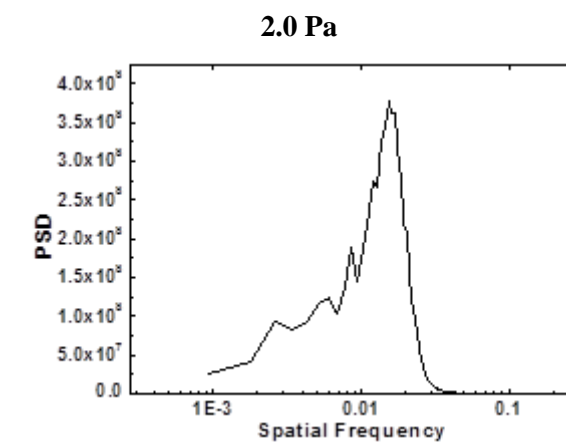
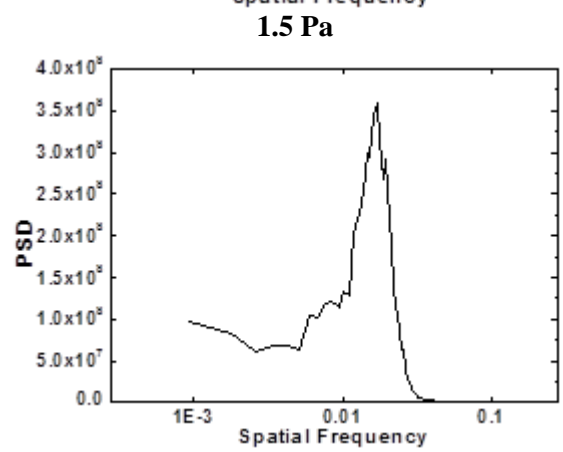
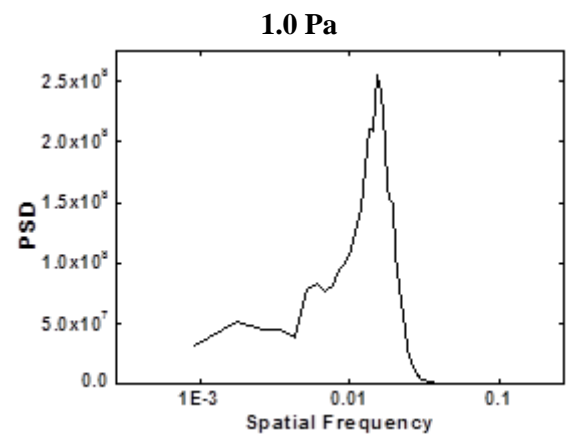
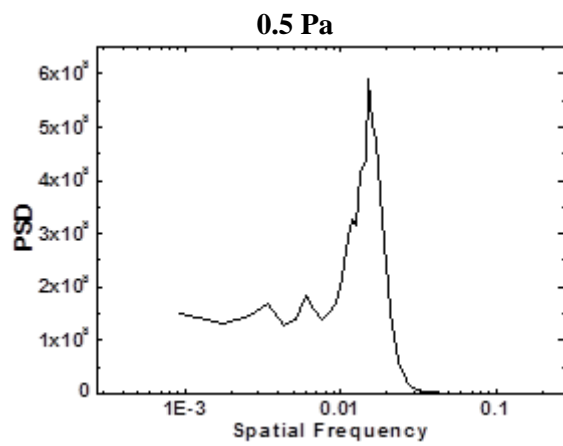


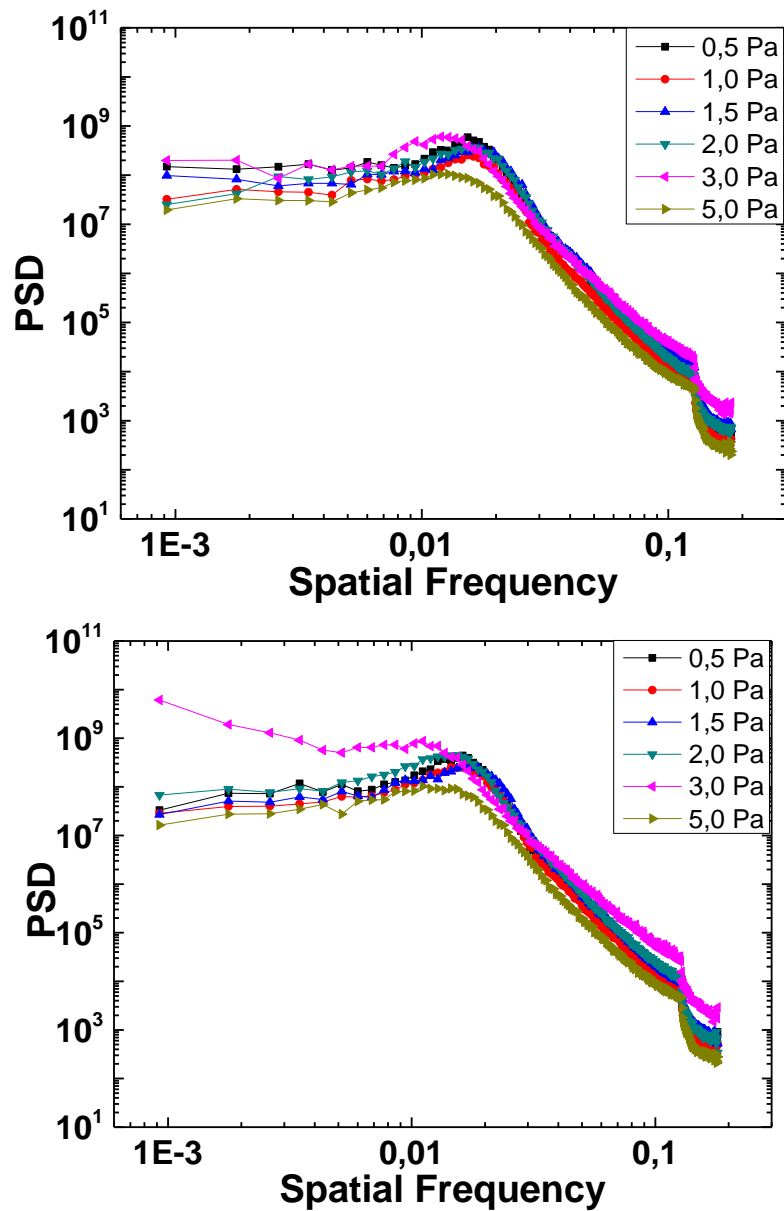


Σχήμα 47: Εικόνες AFM PMMA (πάχος $\sim 2 \mu\text{m}$) εγχαραγμένων με διαφορετική πίεση αερίου (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5 Pa). Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512×512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM δε βλέπουμε αμέσως κάποια μεγάλη επίδραση της μεταβολής της πίεσης στο μέγεθος, στην μορφολογία και την τάξη των νανοδομών, εκτός από την εικόνα των 5 Pa. Στις εικόνες για πίεση μικρότερη από 3 Pa, η τάξη επίσης φαίνεται να είναι η ίδια και να χαλάει μόνο στην περίπτωση των 5 Pa.

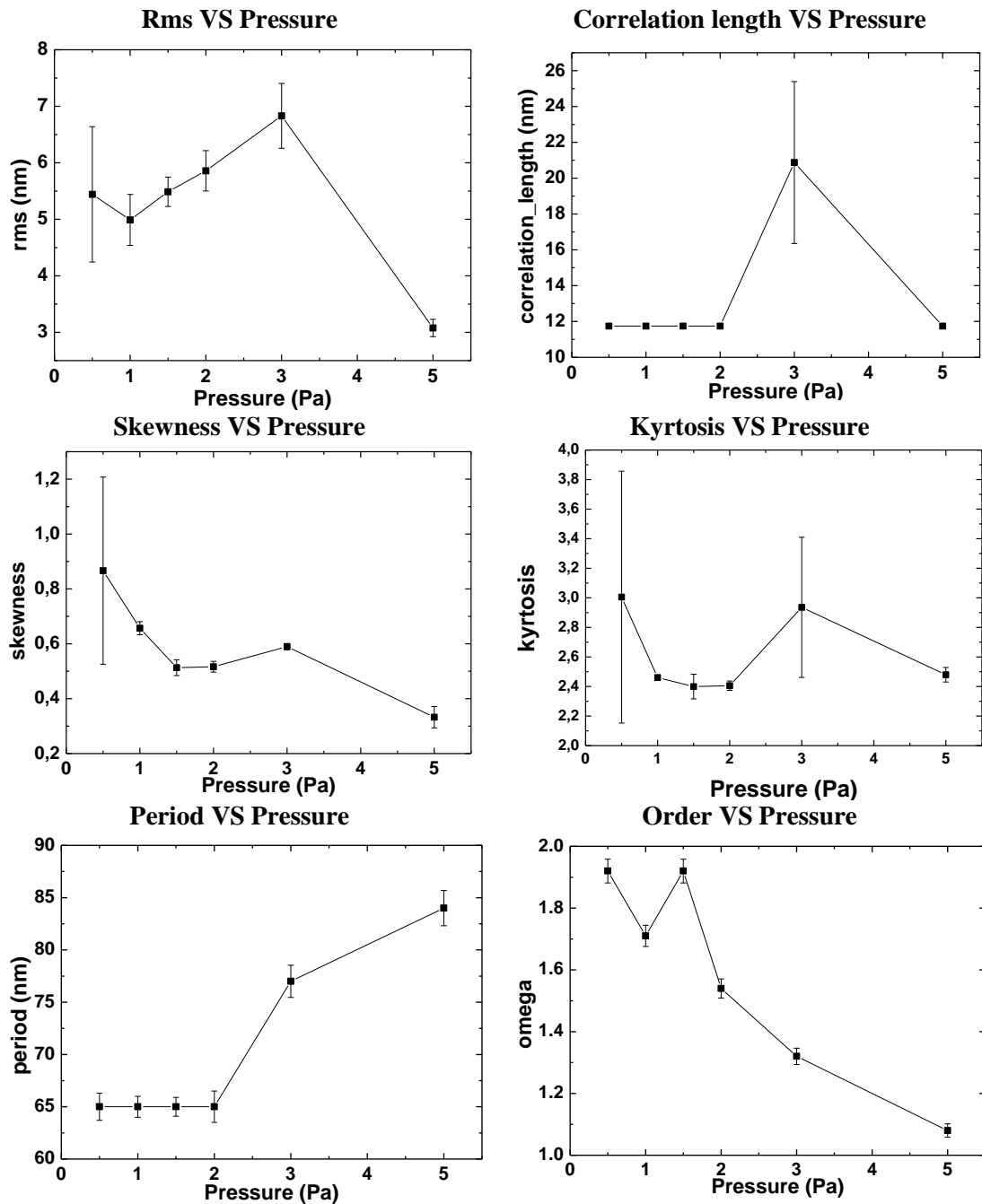
Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά με την αύξηση πίεσης αερίου, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 48 και Σχήμα 49).





Σχήμα 48: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 47. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Στις γραφικές παραστάσεις επιβεβαιώνεται η οπτική παρατήρηση ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές όσον αφορά την τάξη των δημιουργούμενων νανοδομών, μεταβάλλοντας την πίεση. Η μοναδική περίπτωση η οποία χρίζει αναφοράς είναι στα 5 Pa όπου η κορυφή γίνεται πιο αμβλεία (που σημαίνει πτώση στην τάξη) αλλά διατηρεί την ένταση και τη μορφή της δείχνοντάς μας ότι ακόμα και στην περίπτωση αρκετά ισοτροπικής εγχάραξης έχουμε δημιουργία αρκετά οργανωμένων νανοδομών. Παρατηρούμε επίσης ταυτόσημη συμπεριφορά για τις δυο σειρές πειραμάτων.



Σχήμα 49: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση της πίεσης. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας X: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 47.

| Pressure (Pa) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) | ω |
|---------------|----------|------------------|----------|----------|----------------|----------|
| 0,5 | 5,4 | 11,7 | 0,9 | 3,0 | 65 | 1,92 |
| 1 | 5,0 | 11,7 | 0,7 | 2,5 | 65 | 1,71 |
| 1,5 | 5,5 | 11,7 | 0,5 | 2,4 | 65 | 1,92 |
| 2 | 5,9 | 11,7 | 0,5 | 2,4 | 65 | 1,54 |
| 3 | 6,8 | 20,9 | 0,6 | 2,9 | 77 | 1,32 |
| 5 | 3,0 | 11,7 | 0,3 | 2,5 | 84 | 1,08 |

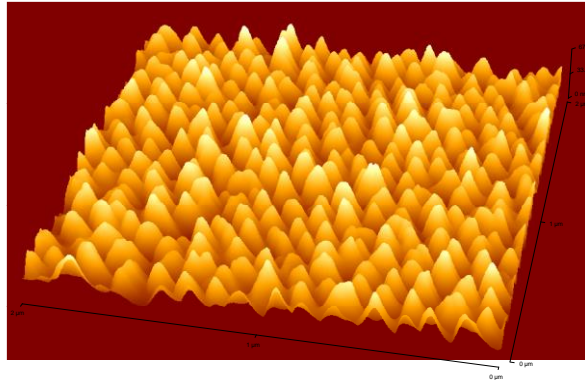
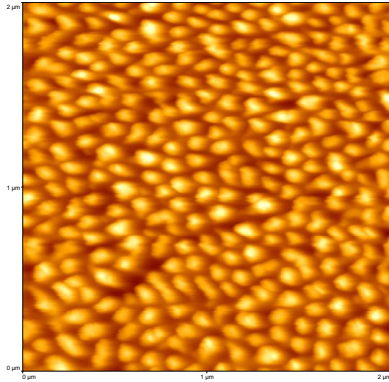
Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, βλέπουμε ότι αυτή παρουσιάζεται σταθερό εκτός της τιμής των 3 Pa και των 5 Pa. Ειδικά για τα 5 Pa η πολύ μεγάλη μείωση της τιμής της μπορεί να αποδοθεί στον πολύ μικρό ρυθμό εγχάραξης στην πίεση αυτή, που έχει ως αποτέλεσμα να μην έχει εγχαραχθεί παρά ελάχιστο υλικό, συνεπώς οι δομές να μην έχουν φτάσει στο βέλτιστό τους ύψος. Οι τιμές των υπολοίπων στατιστικών μεγεθών είναι σχεδόν σταθερές με πολύ μικρές μεταβολές.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει ελάχιστα την τάξη, την μορφή, το μέγεθος και το ύψος των νανοδομών που δημιουργούνται από εγχάραξη πλάσματος. Η μόνη αισθητή μεταβολή είναι στις μεγάλες πιέσεις όπου η εγχάραξη δεν είναι ικανή να προσδώσει το βέλτιστο ύψος των δομών κατά την εγχάραξη του 1 min.

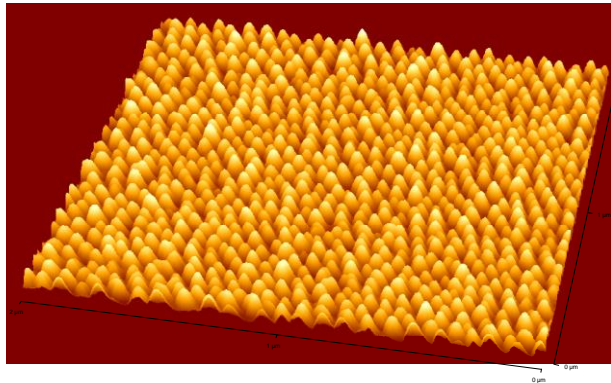
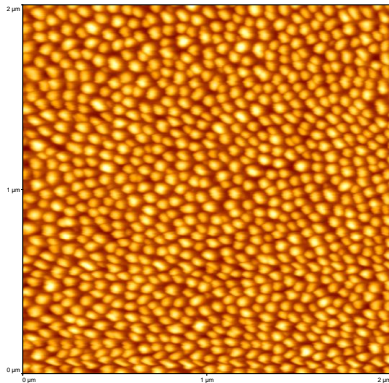
4.6 Ροή (Χρόνος Παραμονής)

Η ροή του αερίου (στην περίπτωση της παρούσης εργασίας οξυγόνου) αποτελεί επίσης σημαντική παράμετρο, καθώς με την μεταβολή της μεταβάλλεται ο χρόνος παραμονής του ατομικού οξυγόνου και των ιόντων. Μικρή ροή οδηγεί σε μεγαλύτερο χρόνο παραμονής ($\tau = VP/Q$). Για την μελέτη της επίδρασης της ροής αερίου κατά την εγχάραξη με πλάσμα, υμένα PMMA ίδιου πάχους (~2 μm) εγχαράχτηκαν κάτω από διαφορετική ροή O_2 . Η θερμοκρασία ηλεκτροδίου ήταν 65 °C, η τάση ηλεκτροδίου 0V, η πίεση 0,75 Pa, η ισχύς 1900 W και ο χρόνος εγχάραξης 1 min. Οι τιμές ροής που χρησιμοποιήθηκαν είναι 25, 50, 75, 125, 150 sccm. Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση. Όλες οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.

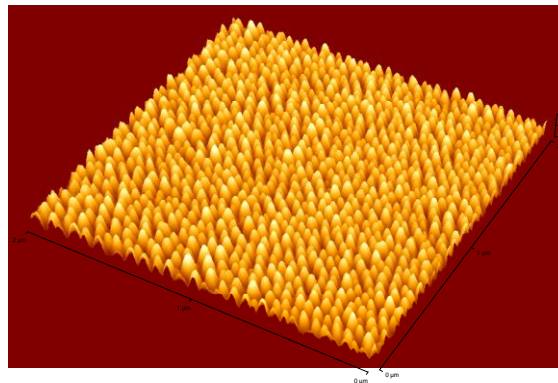
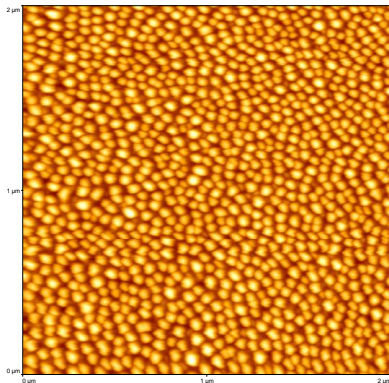
25 sccm



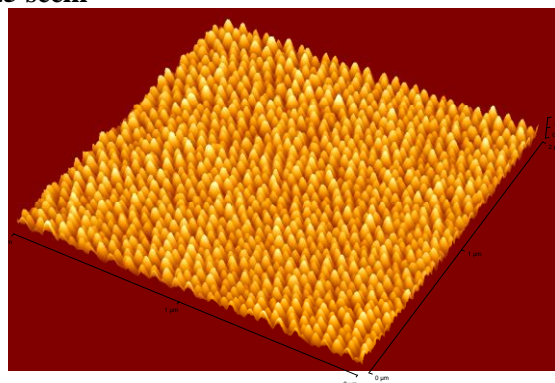
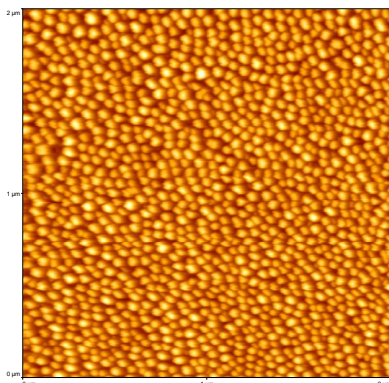
50 sccm

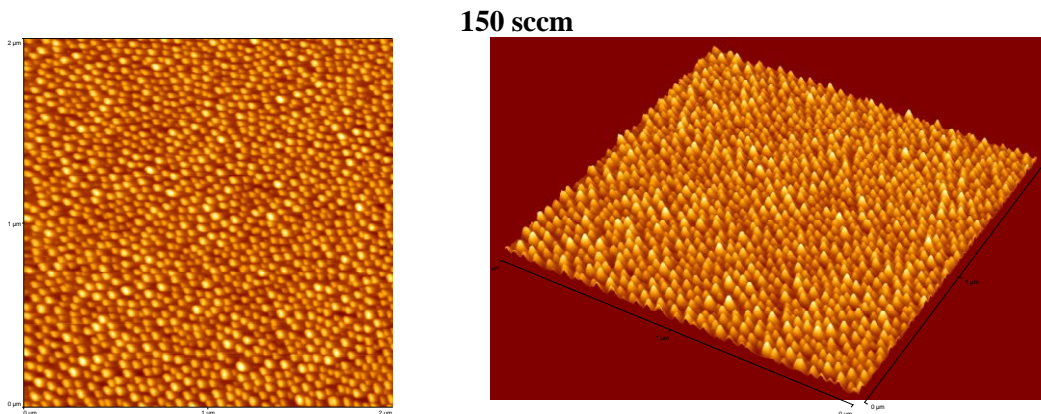


75 sccm



125 sccm

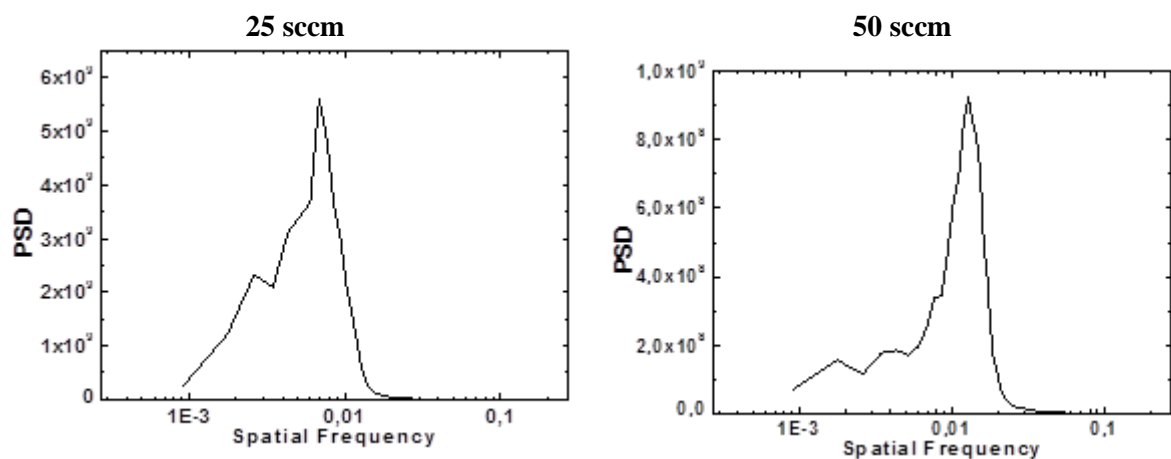


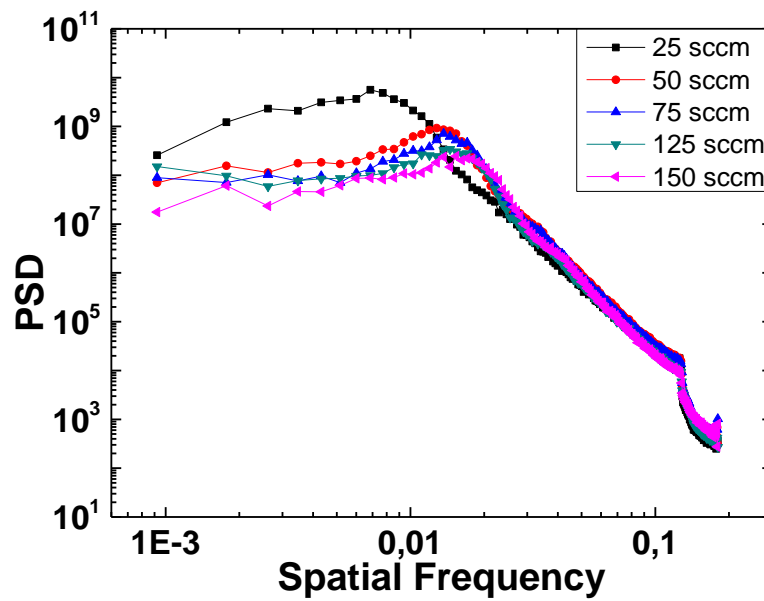
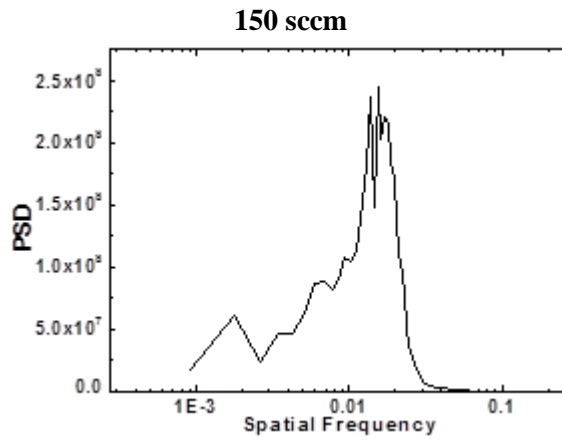
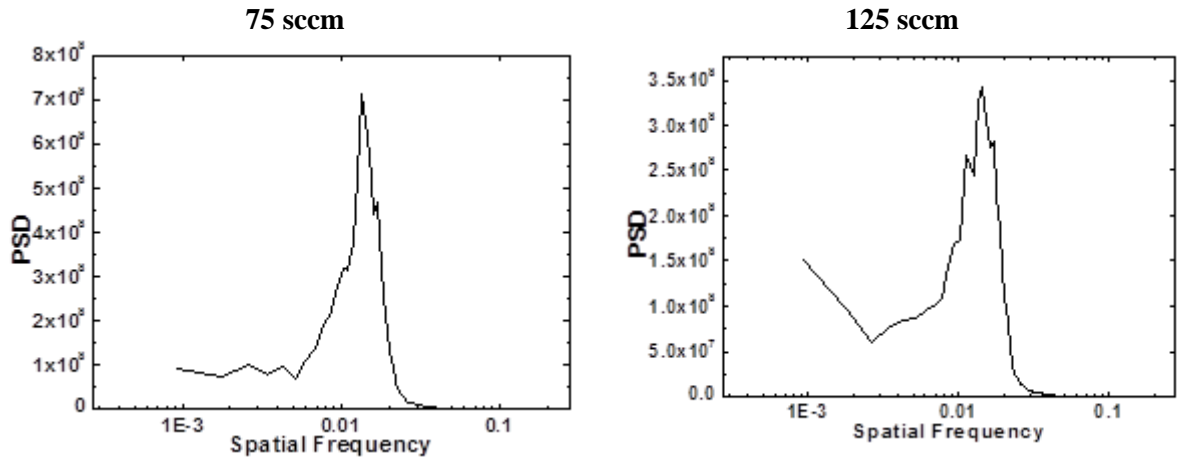


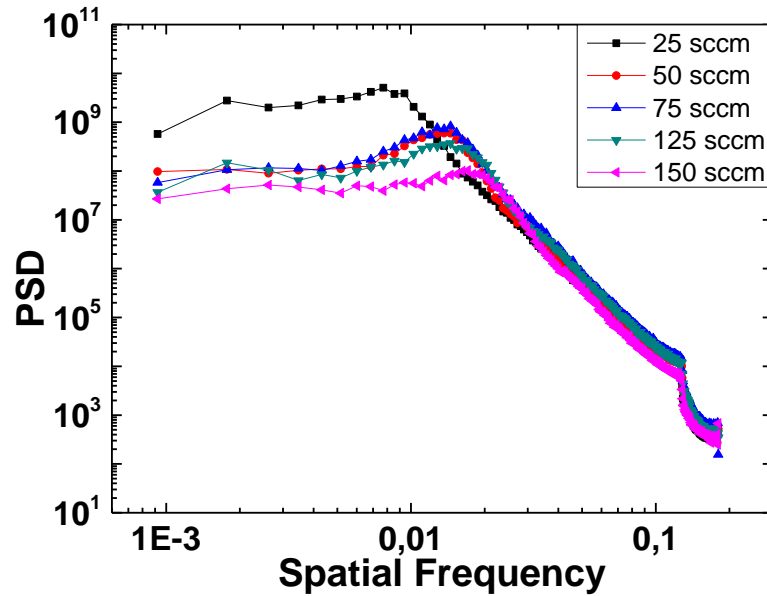
Σχήμα 50: Εικόνες AFM PMMA (αρχικό πάχος: $\sim 2 \mu\text{m}$) εγχαραγμένων με διαφορετική ροή Οξυγόνου (25, 50, 75, 125, 150 sccm). Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512×512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM βλέπουμε ότι όσο μικρότερη η ροή του οξυγόνου, τόσο μεγαλύτερες οι δομές που κατασκευάζονται από την εγχάραξη. Στις μεγάλες ροές ($>75 \text{ sccm}$) φαίνεται ότι το μέγεθος των παραγόμενων νανοδομών σταθεροποιείται. Παρατηρούμε επίσης ότι η καλύτερη τάξη δομών εμφανίζεται στα 75 sccm.

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά με την αύξηση της ροής αερίου, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 51 και Σχήμα 52).

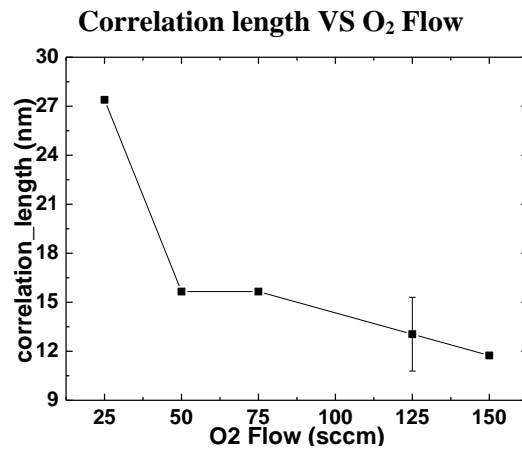
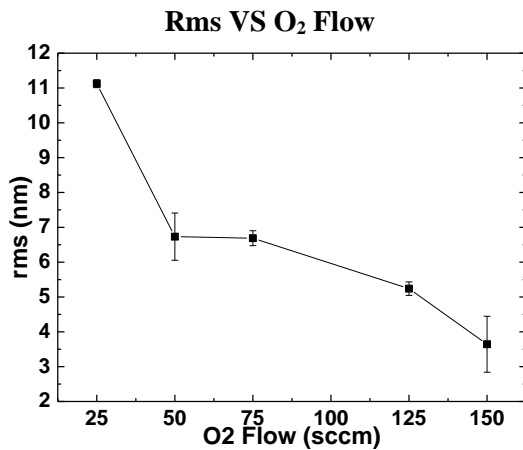


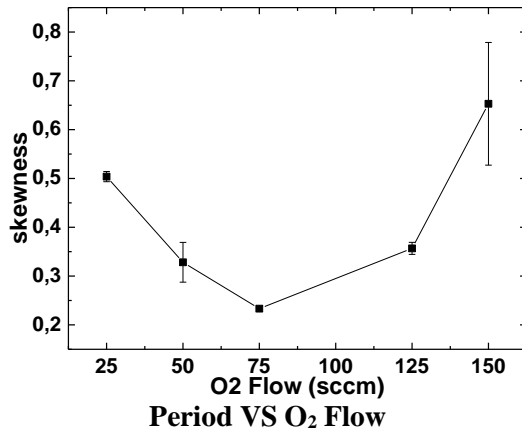
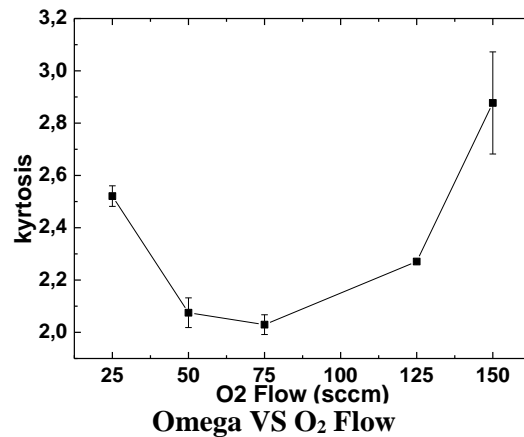
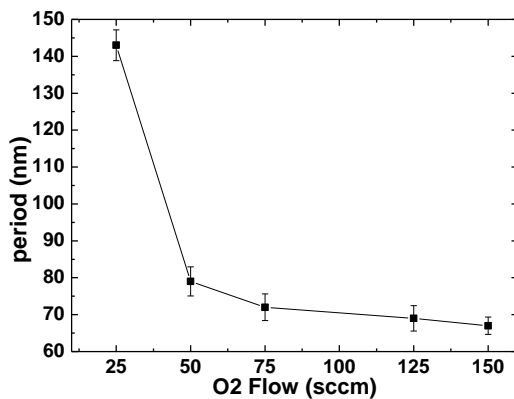
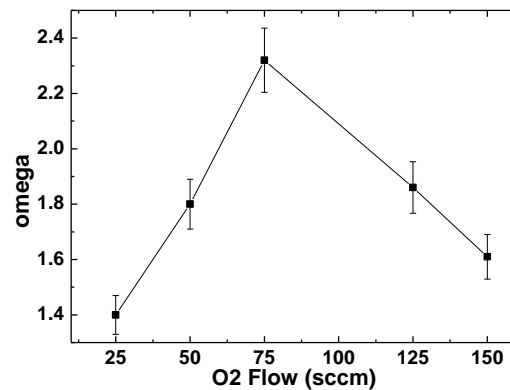




Σχήμα 51: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 50. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Στα φάσματα πυκνότητας ισχύος παρατηρούμε ότι για τις μικρές πιέσεις έχουμε την εμφάνιση μιας κορυφής στα 0,01 nm, η οποία μετακινείται στα 0,25 nm και οξύνεται ιδιαίτερα στα 75 sccm. Αυτό επιβεβαιώνει την οπτική παρατήρηση των εικόνων μικροσκοπίας όσον αφορά την τάξη των δομών, αλλά και το μέγεθός τους. Παρατηρούμε ταυτόσημη συμπεριφορά των δυο σειρών που μελετήθηκαν.



Skewness VS O₂ Flow**Kyrtosis VS O₂ Flow****Period VS O₂ Flow****Omega VS O₂ Flow**

Σχήμα 52: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση της ροής O₂. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XI: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 50.

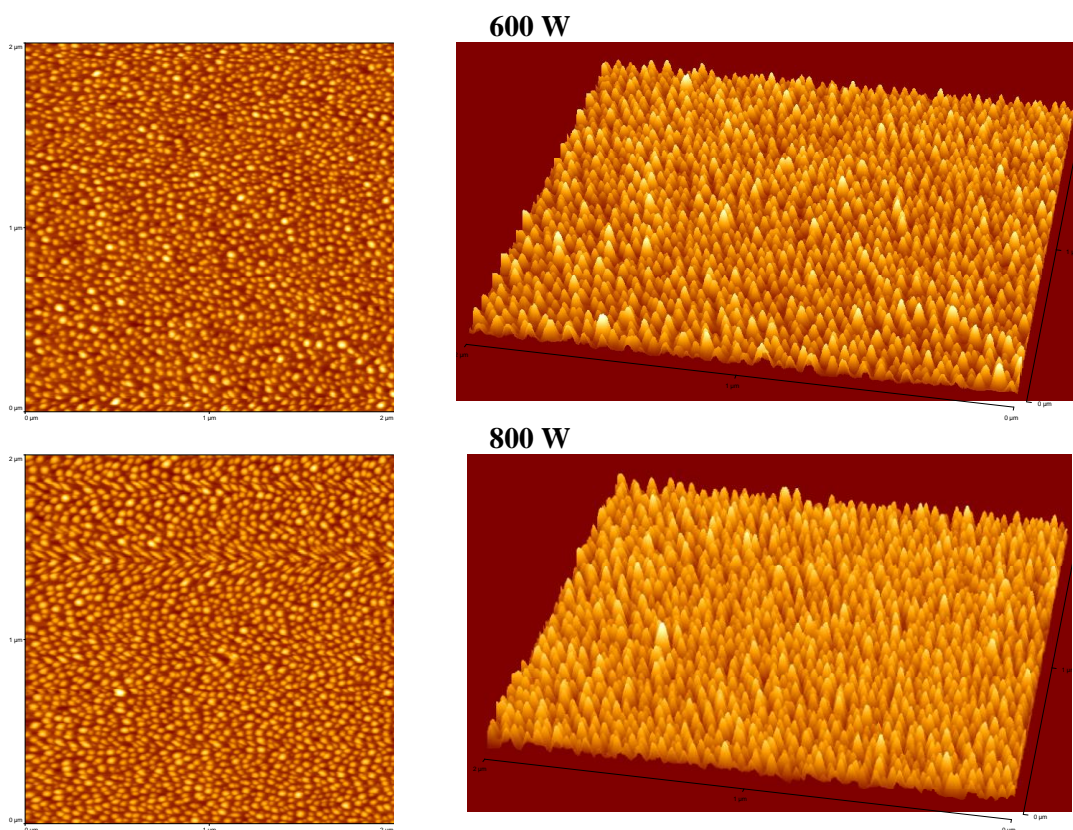
| Ροή (sccm) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) | ω |
|------------|----------|------------------|----------|----------|--------|------|
| 25 | 11,1 | 27,4 | 0,5 | 2,5 | 143 | 1,4 |
| 50 | 6,7 | 15,7 | 0,3 | 2,1 | 79 | 1,8 |
| 75 | 6,7 | 15,7 | 0,2 | 2,0 | 72 | 2,32 |
| 125 | 5,2 | 13,0 | 0,4 | 2,3 | 69 | 1,86 |
| 150 | 3,7 | 11,7 | 0,7 | 2,9 | 67 | 1,61 |

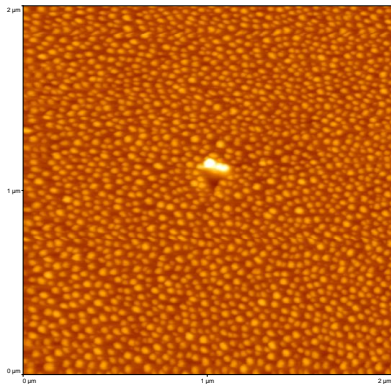
Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας και του μήκους συσχέτισης παρατηρούμε ότι μειώνονται καθώς αυξάνεται η ροή του αερίου. Και πάλι εμφανίζεται παραπλήσια συμπεριφορά στα δυο αυτά μεγέθη. Η μεγαλύτερη μείωση του μεγέθους και του ύψους των δομών παρατηρείται από την μετάβαση 25 στα 50 sccm όπως φαίνεται και στις εικόνες AFM. Ο λόγος ασυμμετρίας και η κύρτωση επίσης, εμφανίζουν ταυτόσημη συμπεριφορά παρουσιάζοντας ένα ελάχιστο στα 75 sccm, δείχνοντάς μας ότι οι δομές με την μεγαλύτερη τάξη είναι και οι δομές οι οποίες είναι λιγότερο αιχμηρές και λοφώδεις στην περίπτωση αυτή.

Συμπεραίνουμε λοιπόν όσο πιο μικρή ροή αερίου τόσο μεγαλύτερες και ψηλότερες οι δομές που παράγονται κατά την εγχάραξη. Ο ροή εμφανίζεται να επηρεάζει την τάξη επίσης των παραγόμενων νανοδομών, καθώς εμφανίζει βέλτιστη τιμή η οποία στην συγκεκριμένη μελέτη βρίσκεται στα 75 sccm.

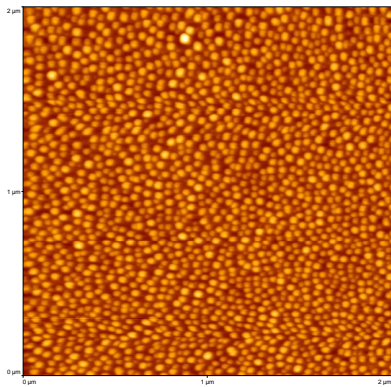
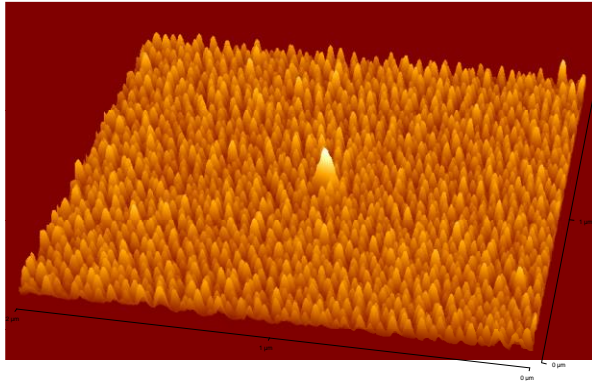
4.7 Ισχύς Πηγής Πλάσματος (πυκνότητα πλάσματος)

Η ισχύς πηγής πλάσματος είναι η τελευταία παράμετρος που θα μελετηθεί ως προς τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει τις νανοδομές που δημιουργούνται από το πλάσμα. Για την μελέτη της επίδρασης της ισχύος της πηγής του αντιδραστήρα κατά την εγχάραξη με πλάσμα, υμένια PMMA ιδίου πάχους (~2 μm) εγχάραχτηκαν κάτω από διαφορετική ισχύ. Η θερμοκρασία ηλεκτροδίου ήταν στους 65 °C, η τάση ηλεκτροδίου στα 0V, η πίεση στα 0,75 Pa, η ροή οξυγόνου 100 sccm και ο χρόνος εγχάραξης 1 min. Οι τιμές ισχύος που χρησιμοποιήθηκαν είναι 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600 και 1800 W. Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.

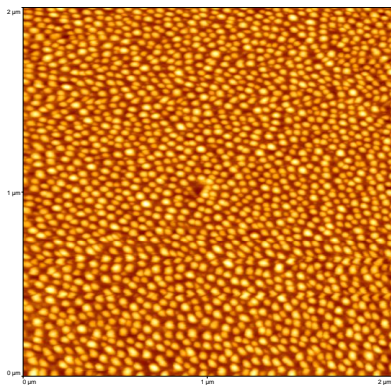
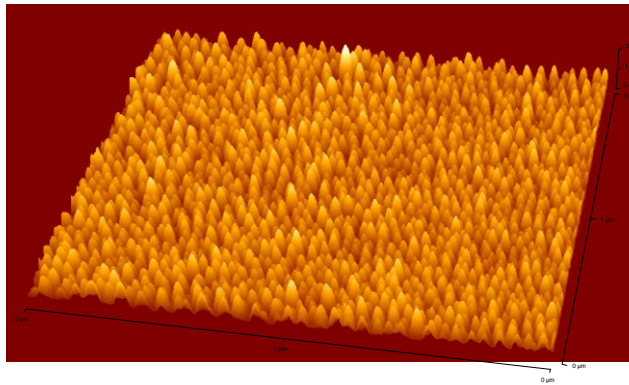




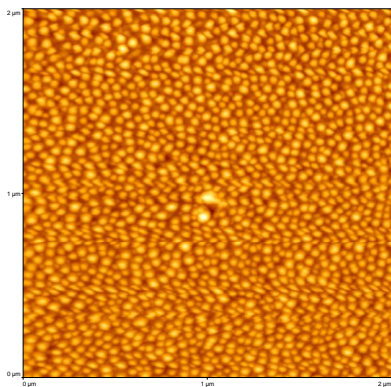
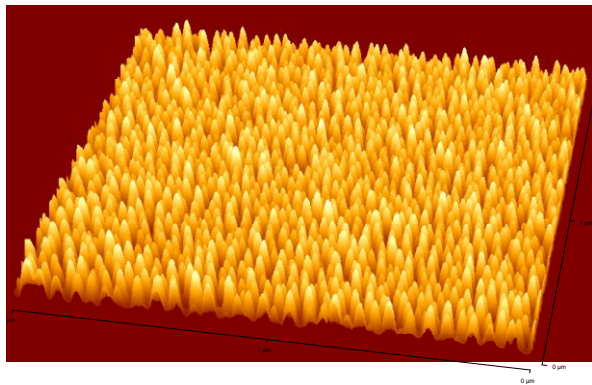
1000 W



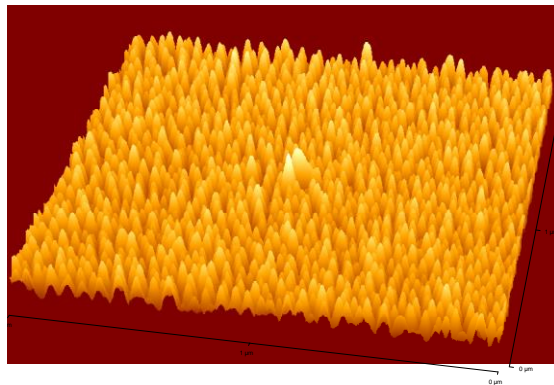
1200 W

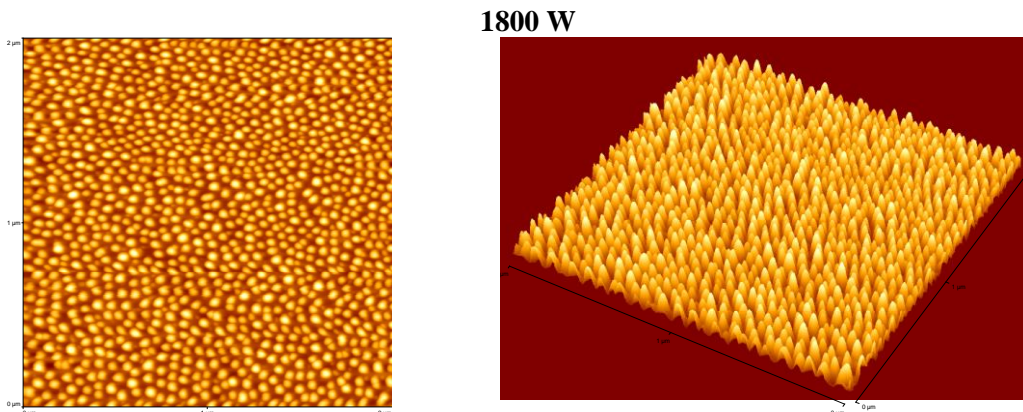


1400 W



1600 W

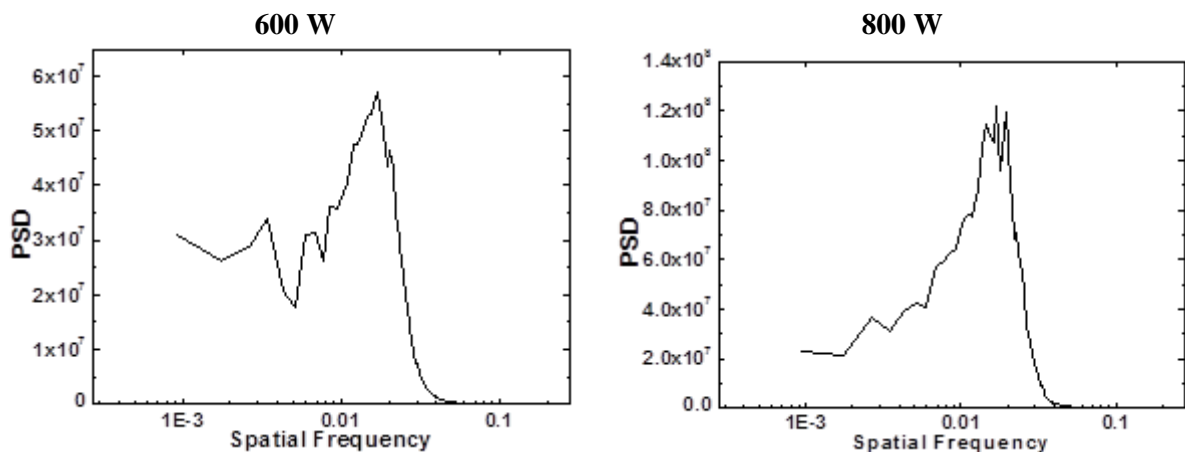


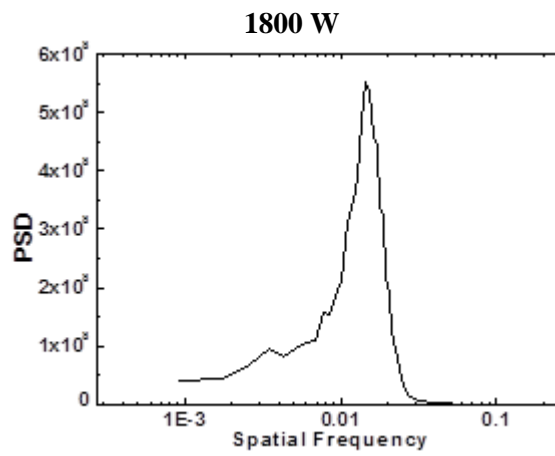
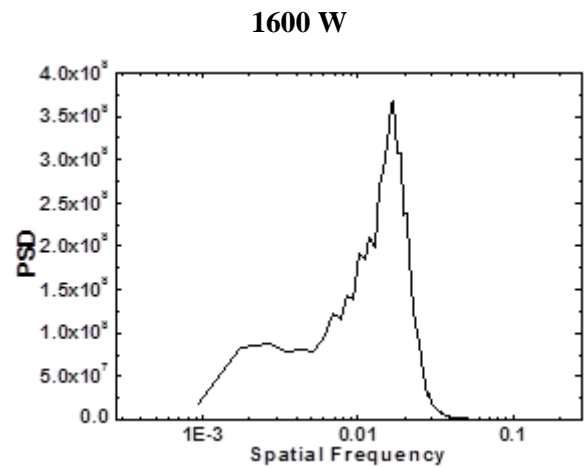
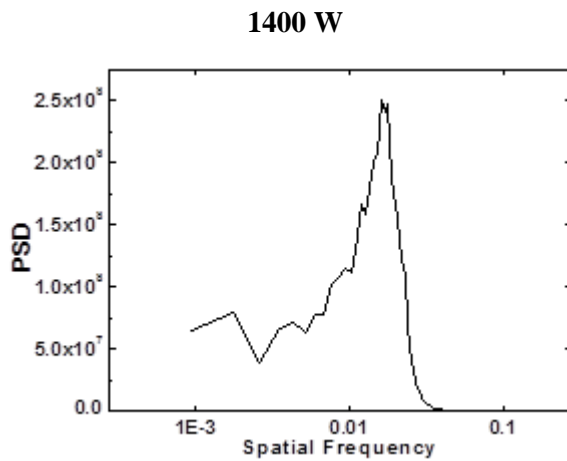
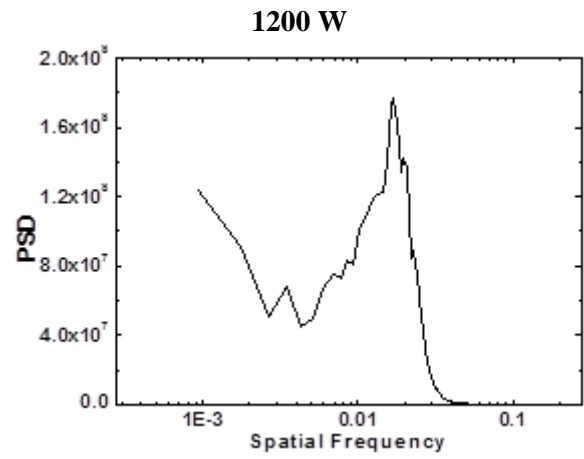
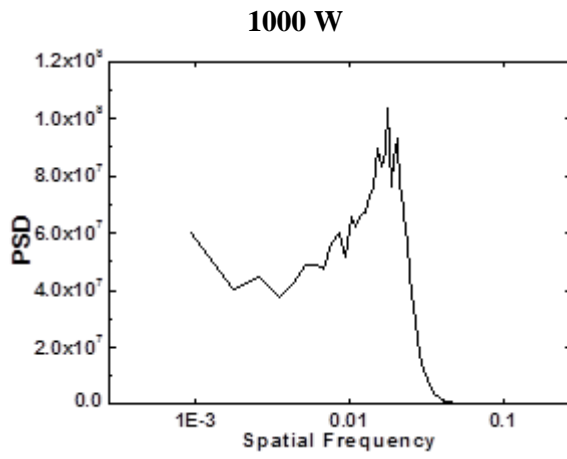


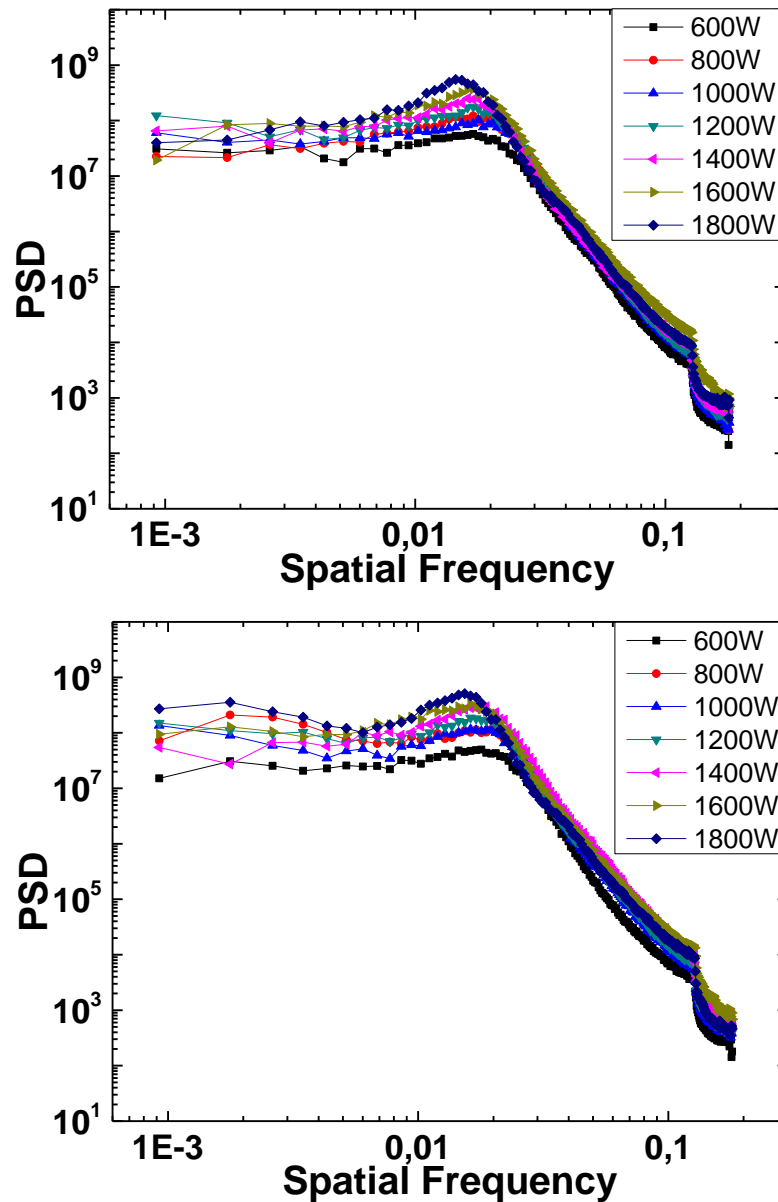
Σχήμα 53: Εικόνες AFM PMMA εγχαραγμένων με διαφορετική ισχύ πηγής (600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 W). Αριστερά η κάτωψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM δε βλέπουμε αμέσως κάποια μεγάλη επίδραση της μεταβολής της ισχύος στο μέγεθος, στην μορφολογία και την τάξη των νανοδομών, εκτός από την εικόνα των 1800 W όπου εμφανώς οι δομές εμφανίζουν καλύτερη τάξη.

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά με την αύξηση της ισχύος της πηγής, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 54 και Σχήμα 55).

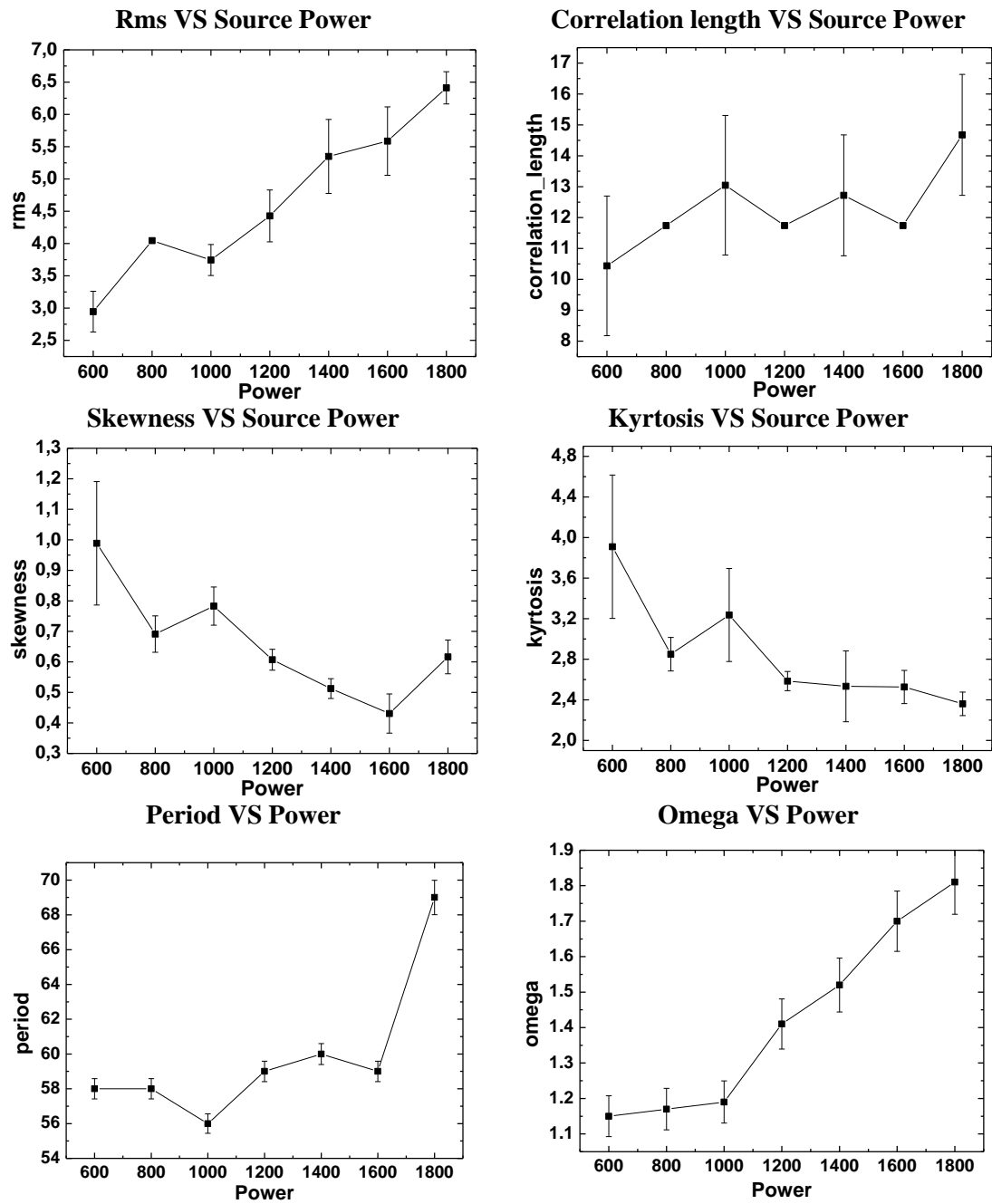






Σχήμα 54: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 53. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Η μελέτη των γραφικών παραστάσεων επιβεβαιώνει την οπτική παρατήρηση των εικόνων μικροσκοπίας, καθώς οι δομές εμφανίζουν την ίδια κορυφή για όλες τις τιμές της ισχύος, ενώ η πιο οξεία κορυφή εμφανίζεται στα 1800 W. Παρατηρούμε επίσης ταυτόσημη συμπεριφορά στις δυο σειρές πειραμάτων που μελετήθηκαν.



Σχήμα 55: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση της ισχύος. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XII: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 53.

| Ροή (sccm) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) | ω |
|------------|----------|------------------|----------|----------|--------|------|
| 600 | 2,9 | 10,4 | 1,0 | 3,9 | 58 | 1,15 |
| 800 | 4,1 | 11,7 | 0,7 | 2,8 | 58 | 1,17 |
| 1000 | 3,7 | 13,0 | 0,8 | 3,2 | 56 | 1,19 |
| 1200 | 4,4 | 11,7 | 0,6 | 2,6 | 59 | 1,41 |
| 1400 | 5,3 | 12,7 | 0,5 | 2,5 | 60 | 1,52 |
| 1600 | 5,6 | 11,7 | 0,4 | 2,5 | 59 | 1,7 |
| 1800 | 6,4 | 14,7 | 0,6 | 2,4 | 69 | 1,81 |

Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας βλέπουμε ότι αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της ισχύος της πηγής. Αυτό είναι λογικό καθώς αυξάνοντας την ισχύ, αυξάνεται ο ρυθμός εγχάραξης λόγω αύξησης της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και των ιόντων όπως επίσης και των ατόμων Οξυγόνου. Αντίθετα, το μήκος συσχέτισης φαίνεται ότι παραμένει σχεδόν σταθερό. Το μέγεθος δηλαδή των παραγόμενων δομών από την εγχάραξη πλάσματος δεν επηρεάζεται από την ισχύ της πηγής όπως φαίνεται και στις εικόνες μικροσκοπίας. Οι τιμές του λόγου ασυμμετρίας και της κύρτωσης παρουσιάζουν ταυτόσημη συμπεριφορά και μειώνονται με την αύξηση της ισχύος. Παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη ενέργεια δεν οδηγεί σε πιο αιχμηρές και λοφώδεις δομές, αλλά οδηγεί σε πιο ομαλές δομές.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η μεταβολή της ισχύος δεν επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία των παραγόμενων νανοδομών ως προς το μέγεθος, αλλά επηρεάζει το ύψος, την τάξη και την ομαλότητά τους.

4.8 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα της μελέτης της επίδρασης της χημείας και των υλικών στο σχήμα, το μέγεθος, το ύψος, την τάξη και το σχήμα των νανοδομών που παράγονται από την εγχάραξη πλάσματος φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Η κωδικοποίηση του Πίνακα έχει ως εξής: +, ++, +++ = επηρεάζει πολύ, περισσότερο, πάρα πολύ και X = δεν επηρεάζει.

Πίνακας XIII: Επίδραση των παραμέτρων της εγχάραξης πλάσματος στα χαρακτηριστικά των νανοδομών που δημιουργούνται κατά την εγχάραξη.

Ύψος Πάχος Τάξη Οξύτητα Ασυμμετρία Περίοδος Γενικά Σχόλια

| | Ύψος | Πάχος | Τάξη | Οξύτητα | Ασυμμετρία | Περίοδος | Γενικά Σχόλια |
|----------------------|------|----------|------|----------|------------|----------|---|
| Θερμοκρασία | +++ | +++ | +++ | +++ | + | +++ | Όλα τα στατιστικά μεγέθη επηρεάζονται από την επιλογή της θερμοκρασίας. Η τάξη εμφανίζεται σε ένα μικρό παράθυρο τιμών. |
| Χρόνος Εγχάραξης | ++ | ++ | +++ | + | +++ | +++ | Εμφάνιση κάποιων μεγάλων σε όγκο και ύψος κορυφών που επηρεάζουν όλα τα στατιστικά μεγέθη από τα 4 min και έπειτα. Πιθανός δεύτερος μηχανισμός που αναλαμβάνει. |
| Δυναμικό Ηλεκτροδίου | +++ | +++ | +++ | + | ++ | +++ | Όσο αυξάνει το δυναμικό οι δομές που παράγονται είναι πιο οξείες πιο τραχιές, ενώ τάξη εμφανίζεται μόνο όταν η γεννήτρια είναι κλειστή. |
| Πίεση | + | X | + | X | X | + | Η πίεση επηρεάζει ελάχιστα. |
| Ροή Αερίου | ++ | ++ | ++ | + | + | +++ | Η ροή αερίου επηρεάζει αρκετά όλα τα στατιστικά μεγέθη ειδικά στις χαμηλές τιμές ροής. |
| Ισχύς Πηγής | ++ | X | ++ | ++ | + | + | Οι νανοδομές επηρεάζονται περισσότερο από το γεγονός του μικρού ρυθμού εγχάραξης στις χαμηλές τιμές ισχύος. |

4.9 Βιβλιογραφία

- [1] Vourdas, N., Kontziampasis, D., Kokkoris, G., Constantoudis, V., Goodyear, A., Tseripi, A., Cooke, M., Gogolides, E., *Plasma directed assembly and organization: bottom-up nanopatterning using top-down technology*, Nanotechnology (2010), 21, 8, 85302.
- [2] Kontziampasis, D., Constantoudis, V., Gogolides, E., *Plasma Directed Organization of Nanodots on Polymers: Effects of Polymer Type and Etching Time on Morphology and Order*, Plasma Proc Polym (2012), 9, 9, 866-72, 2012.

Κεφάλαιο 5: Οργάνωση στη νανοκλίμακα υποβοηθούμενη από το πλάσμα: Επίδραση του υλικού (πολυμερούς ή αερίου) στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγομένων νανοδομών

Περίληψη και στόχοι του Κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης του αερίου του πλάσματος και του εγχαρασόμενου πολυμερούς στην υποβοηθούμενη από το πλάσμα οργάνωση των νανοδομών. Μεταβάλλοντας τα υλικά (χημεία των υλικών) ή το αέριο του πλάσματος (χημεία του πλάσματος) μελετάται η διαφοροποίηση που προσδίδει αυτή η αλλαγή στις παραγόμενες νανοδομές με στόχο τον πλήρη έλεγχο της οργάνωσης ως προς το ύψος, το πλάτος, το διάκενο, τον βαθμό οργάνωσης και σε μερικές περιπτώσεις το σχήμα τους.

5.1 Εισαγωγή

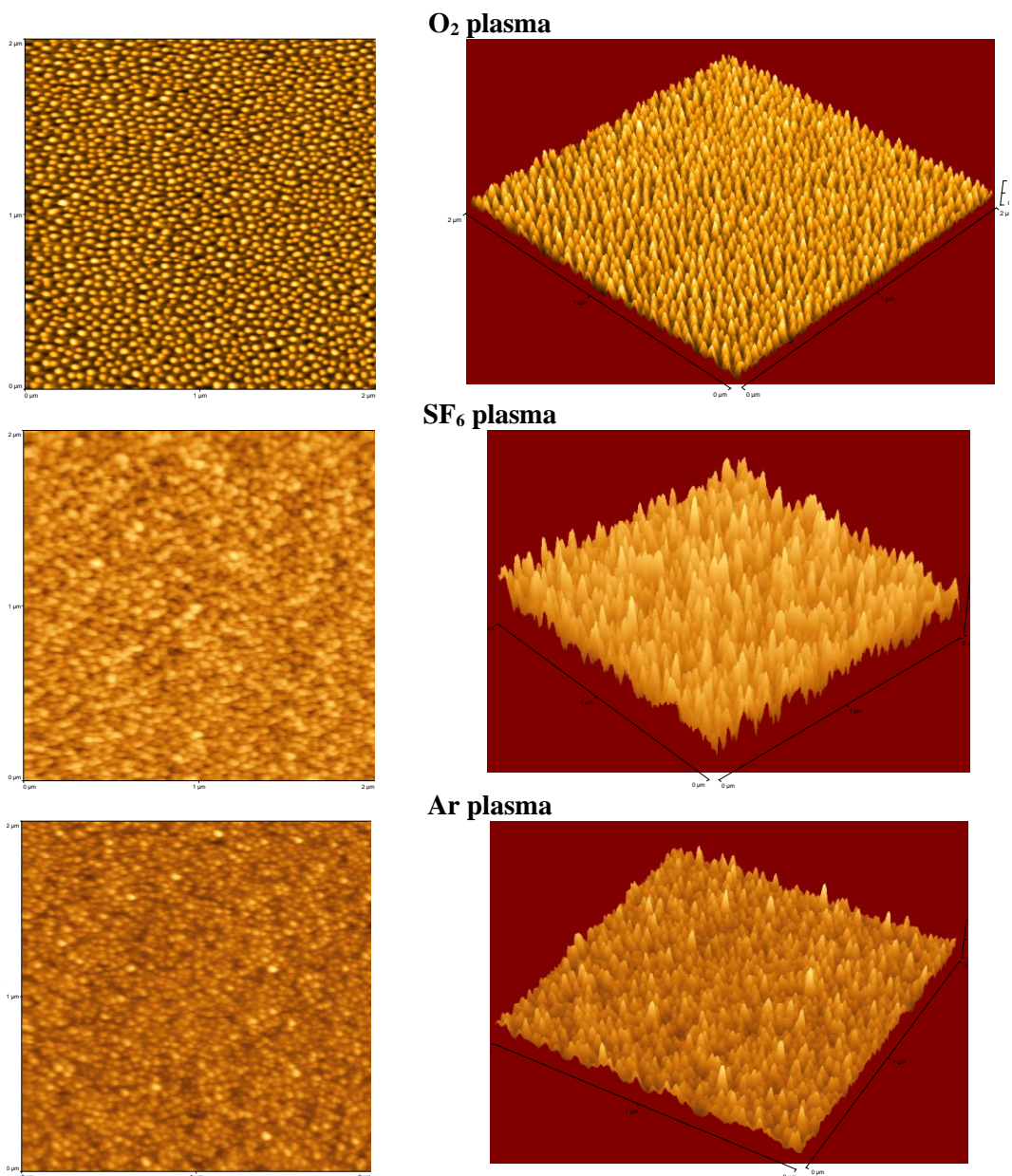
Οι μεταβλητές που εξετάζονται είναι οι εξής:

- Αέριο Πλάσματος.
- Μοριακό βάρος πολυμερούς.
- Διαλύτης πολυμερούς που χρησιμοποιείται κατά την επίστρωση του υμενίου από το διάλυμα.
- Υλικό υμενίου.
- Υλικό υποστρώματος.
- Πάχος υμενίου

Στα παρακάτω αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς PMMA από την Aldrich, με αριθμό καταλόγου (κωδικός προϊόντος) 182230 και μέσου Μοριακού Βάρους 120 kDa. Το PMMA διαλύθηκε σε PGMEA, σε συγκεντρώσεις 20-30% κβ σε στερεό και έγινε επίστρωση δια περιστροφής στις 1000-3000 στροφές το λεπτό για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s σε δισκίο πυριτίου. Στο δισκίο πυριτίου υπήρχε μόνο το φυσικό οξείδιο και δεν έγινε χρήση βοηθητικού επίστρωσης. Μετά την επίστρωση ακολούθησε έψηση στους 150 °C. Για πάχη μέχρι 1 μm η διάρκεια εψήσεως ήταν 30 min. Για μεγαλύτερα πάχη (2-10 μm) η διάρκεια εψήσεως ήταν 1 h. Για πάχη πάνω από 10 μm έγιναν δυο εψήσεις στους 80 °C και 150 °C για 20 min και 1,5 h αντίστοιχα.

5.2 Αέριο Πλάσματος

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της χημείας του πλάσματος (δια αλλαγής του αερίου του πλάσματος) στο σχήμα, το μέγεθος και την τάξη των σχηματιζόμενων νανοδομών. Για την μελέτη της επίδρασης του αερίου, υμένια PMMA ίδιου πάχους (~2 μm) εγχάραχτηκαν για ίδιο βάθος εγχάραξης με τρία διαφορετικά αέρια (O₂, SF₆ και Ar), για χρόνους 1, 2 και 20 min αντίστοιχα καθώς οι ρυθμοί εγχάραξης υπολογίστηκαν στα 550, 250 και 30 nm/min. Οι υπόλοιπες συνθήκες ήταν οι εξής: πίεση 0,75 Pa, ροή O₂ και SF₆ 100 sccm και 25 sccm (μέγιστη ροή) για το Ar, ισχύς 1900 W, τάση αυτοπόλωσης ηλεκτροδίου (DC Bias) 0V (γεννήτρια Bias κλειστή) και θερμοκρασία υποστρώματος 65 °C. Ακολουθεί σχήμα με τις εικόνες κάτοψης και τρισδιάστατης απεικόνισης που εξάγονται από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για κάθε αέριο. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.

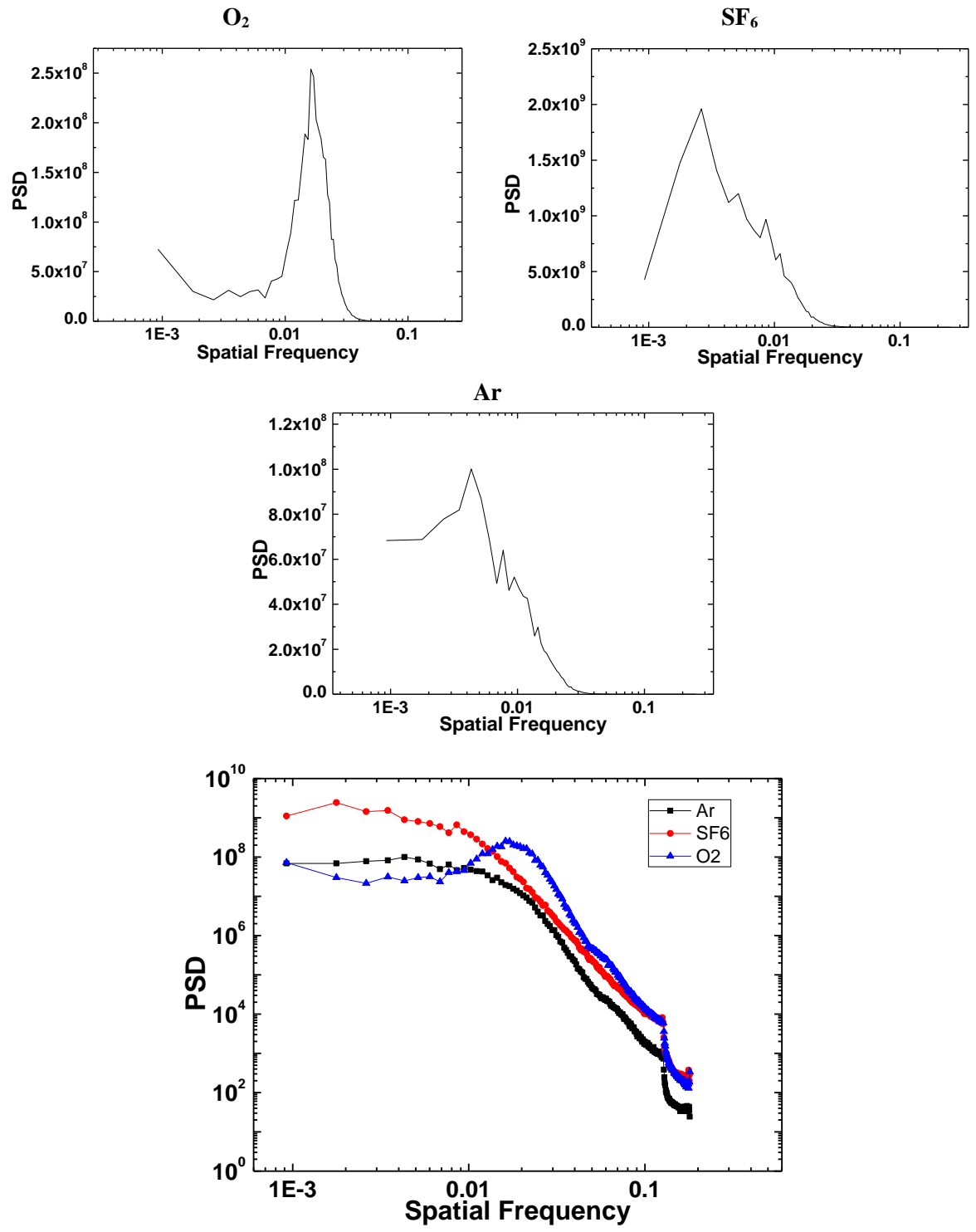


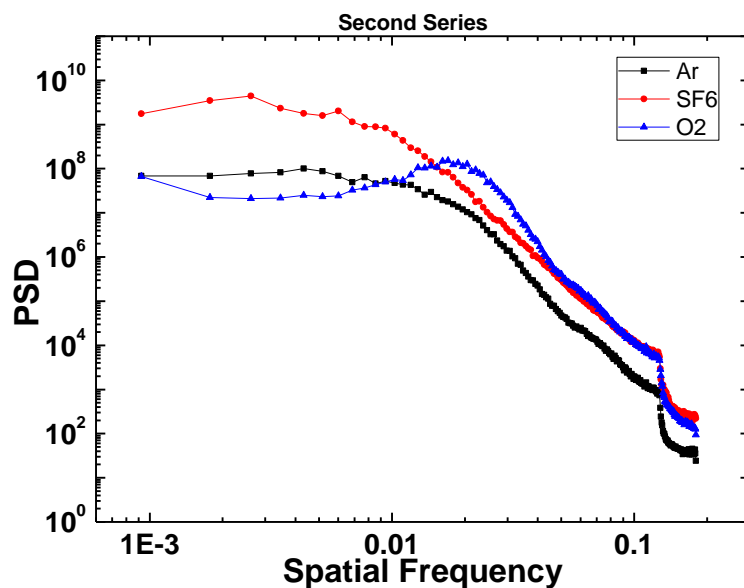
Σχήμα 56: Εικόνες AFM PMMA εγχαραγμένων με διαφορετικά αέρια πλάσματος για το ίδιο βάθος εγχαράξης (~550nm). Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Παρατηρώντας τις εικόνες AFM βλέπουμε ότι η καλύτερα οργανωμένη δομή παρουσιάζεται όταν το αέριο πλάσματος είναι το οξυγόνο. Για τα άλλα δυο αέρια (Ar και SF₆) στην πράξη δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια οργάνωση των δομών, αν και σαφώς παρατηρείται σχηματισμός αυτών.

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών που δημιουργούνται από το πλάσμα των τριών αυτών αερίων και να εντοπίσουμε τις διαφορές που εμφανίζουν αυτές, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία των επιφανειών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής ρίζας των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της, του μήκους

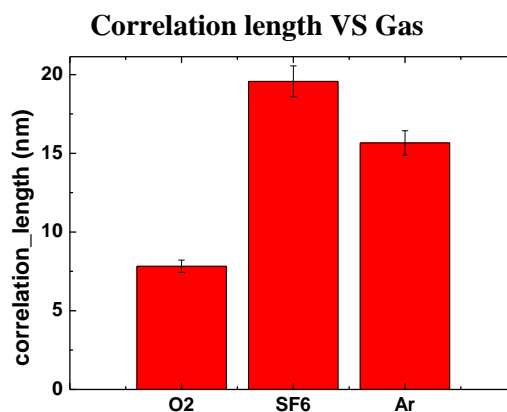
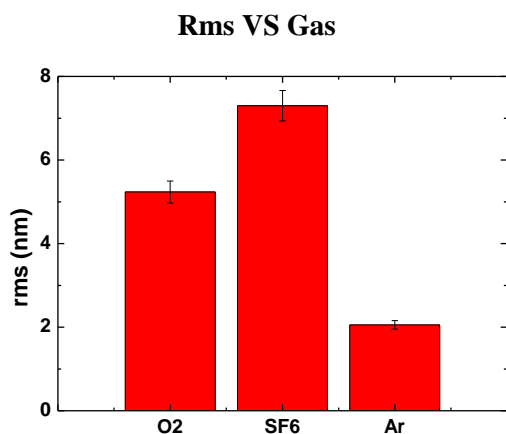
συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 57 και Σχήμα 58).

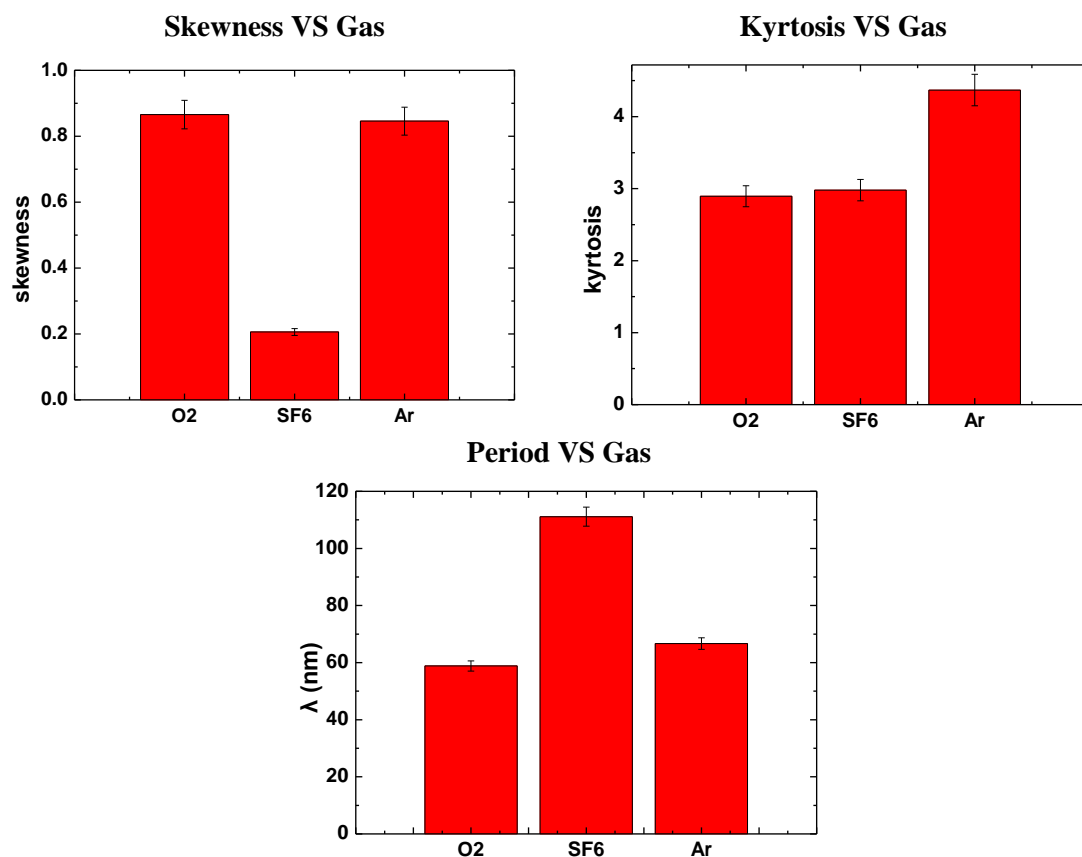




Σχήμα 57: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 56. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Παρατηρούμε στις γραφικές παραστάσεις ότι μόνο στην περίπτωση του O₂ έχουμε μια σαφή κορυφή (επομένως και περιοδικότητα). Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται και από την επανάληψη των πειραμάτων, όπως βλέπουμε στο παραπάνω σχήμα. Υποδεικνύεται ότι η χημεία στο πλάσμα παίζει πολύ μεγάλο ρόλο όσον αφορά την περιοδικότητα των νανοδομών, καθώς για ίδιο βάθος εγχάραξης έχουμε μόνο την περίπτωση του O₂ το οποίο μας δίνει περιοδικές και καλά καθορισμένες δομές. Οι δυο σειρές πειραμάτων παρουσιάζουν ταυτόσημα αποτελέσματα.



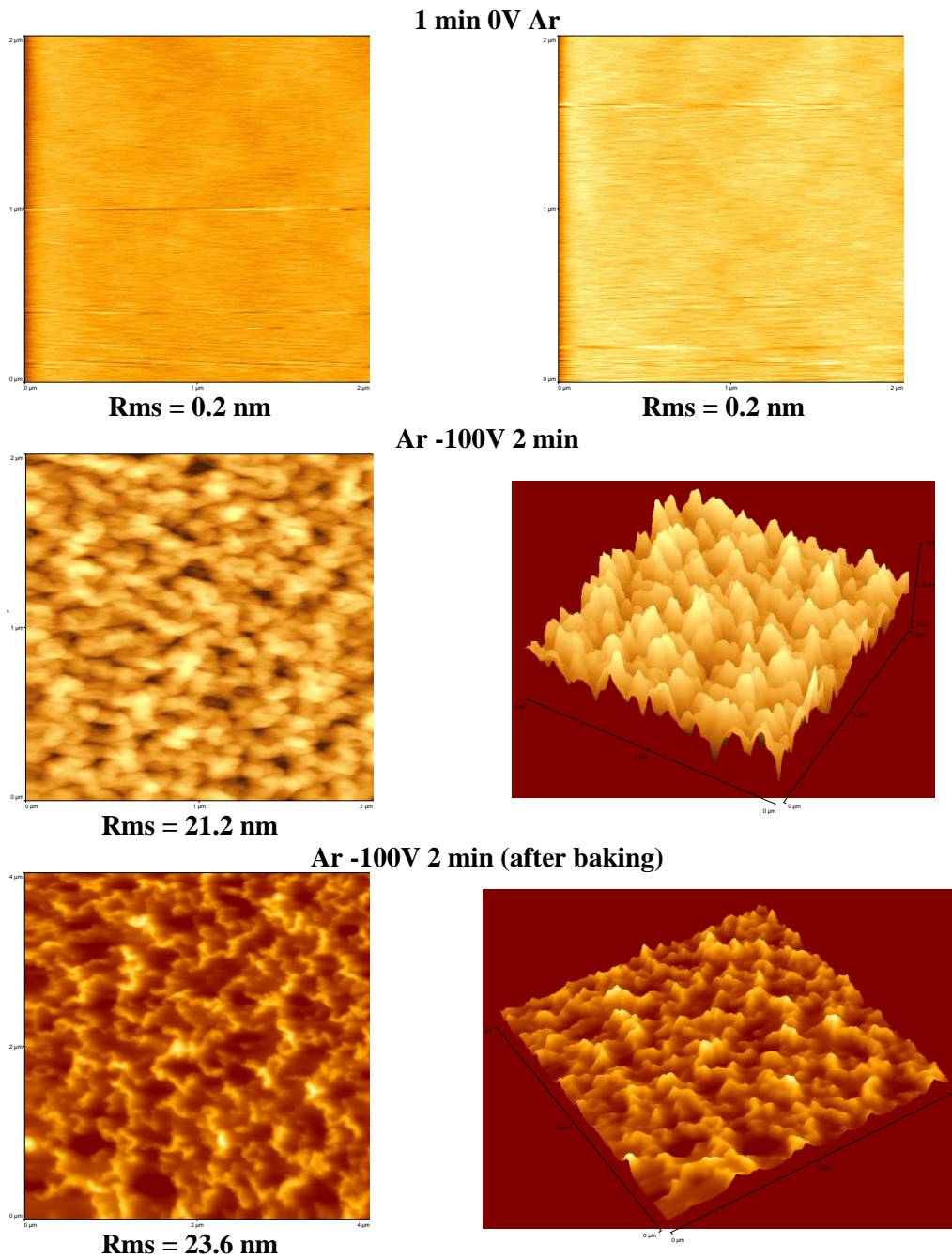


Σχήμα 58: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τα τρία διαφορετικά αέρια. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας 5.XIV: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 56.

| Αέριο | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kurtosis | λ (nm) |
|-----------------|----------|------------------|----------|----------|--------|
| O ₂ | 5,2 | 7,8 | 0,9 | 2,9 | 58,8 |
| Ar | 7,3 | 19,6 | 0,2 | 3,0 | 111,1 |
| SF ₆ | 2,0 | 15,7 | 0,8 | 4,4 | 66,7 |

Το ύψος των δομών φαίνεται ότι επηρεάζεται επίσης από τη χημεία του πλάσματος, καθώς στην περίπτωση του αδρανούς αερίου (Ar) όπου έχουμε μόνο μηχανική εγχάραξη λόγω ιόντων (ιονοβολή) και όχι χημικά υποβοηθούμενη εγχάραξη οι δομές είναι αρκετά μικρότερου ύψους σε σχέση με τα άλλα δυο αέρια. Η δομή φαίνεται να διαφοροποιείται αρκετά όσον αφορά το πλήθος των κορυφών μόνο στην περίπτωση του SF₆. Τέλος, στην περίπτωση του Ar φαίνεται ότι η δομές εμφανίζουν κάποιες απότομες κορυφές, πράγμα που αποτυπώνεται στην αύξηση της κύρτωσης.



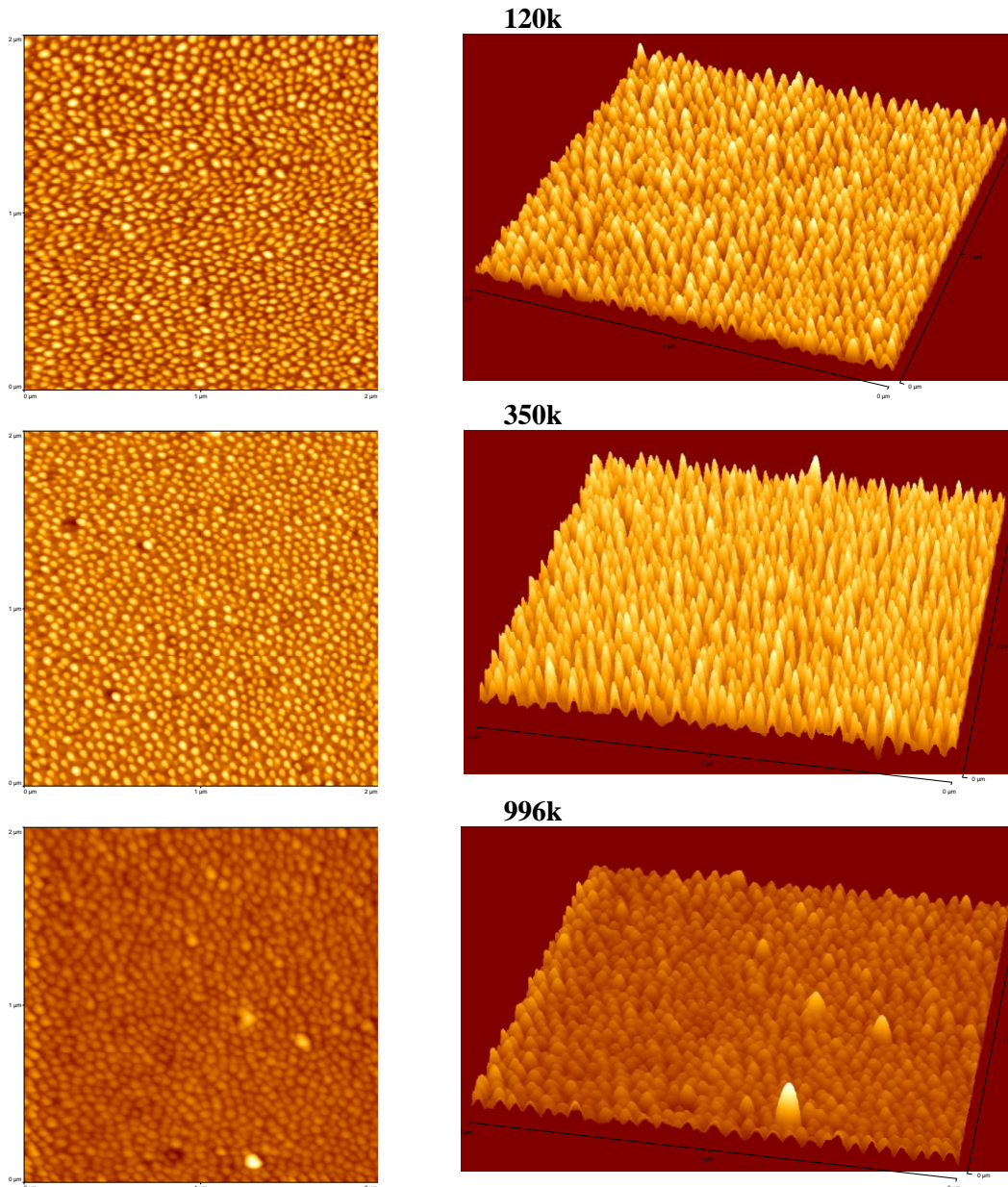
Σχήμα 59: Εικόνες AFM PMMA εγχαραγμένων με πλάσμα Ar. Αρχικά δίδονται δυο εικόνες για εγχάραξη 1min και 0V Bias Voltage, ώστε ναδειχθεί ότι στον ίδιο χρόνο εγχάραξης με το πλάσμα O₂, το αργό δεν οδηγεί σε κάποιο έντονο ανάγλυφο. Ακολουθούν εικόνες AFM (αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση) για δείγμα εγχαραγμένο με δυναμικό αυτοπόλωσης -100 V για 2min. Οι δυο πρώτες εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η τρίτη είναι 4 μm x 4 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Θα πρέπει να τονιστεί καταρχάς ότι πολύ πιθανώς στην περίπτωση του Ar έχουμε σχηματισμό γραφιτικού στρώματος και αναλαμβάνει διαφορετικός μηχανισμός να δημιουργήσει νανοδομές στην επιφάνεια του πολυμερούς όπως υποστηρίζει και ο Bruce στη διατριβή του [1]. Σύμφωνα με αυτόν, το γραφιτικό στρώμα λόγω διαφοράς συντελεστού θερμικής διαστολής με το υποκείμενο πολυμερές, κατά τη θέρμανση του δείγματος στη διάρκεια της εγχάραξης, παραμορφώνεται και δημιουργεί νανοδομές στην επιφάνεια. Αρχικά

για τον ίδιο χρόνο εγχάραξης δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός νανοδομών όπως στην περίπτωση του οξυγόνου. Το γεγονός ύπαρξης αυτού του στρώματος ενισχύεται από το ότι σε δείγμα το οποίο εγχάραχτηκε με Ar για 2min [έχοντας -100V δυναμικό αυτοπόλωσης και όλες τις άλλες συνθήκες ίδιες με αυτές που περιγράφονται στην αρχή για εγχάραξη με Ar] έπειτα από θέρμανση, οι σχηματιζόμενες δομές δεν μειώθηκαν σε ύψος (το rms παρέμεινε περίπου το ίδιο) όπως συμβαίνει στην περίπτωση της εγχάραξης με οξυγόνο (βλέπε κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής), ενώ παρουσίασαν μεταβολή στο σχήμα τους σχηματίζοντας ένα συνεχές δίκτυο λαβυρινθοειδούς μορφολογίας στην επιφάνεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 59.

5.3 Μοριακό βάρος πολυμερούς

Επειδή τα πολυμερή σαν υλικά αποτελούν πολύπλοκα συστήματα όσον αφορά την φυσικοχημεία τους, μελετάμε την επίδραση που έχει το μέσο μοριακό βάρος (κατά βάρος) στις δημιουργούμενες από το πλάσμα νανοδομές. PMMA πρότυπου μέσου (κατά βάρος) Μοριακού Βάρους αγοράστηκαν από την Aldrich και συγκεκριμένα α) αριθμός καταλόγου 182230, Mw 120 kDa, $T_g = 105$ °C, β) αριθμός καταλόγου 445746, Mw 350 kDa, $T_g = 105$ °C, γ) αριθμός καταλόγου 182265, Mw 996 kDa, $T_g = 105$ °C. Για τις περιπτώσεις α, β, γ έγιναν διαλύματα 20%, 15% και 10% κ.β. αντίστοιχα, τα οποία και επιστρώθηκαν στις 1000, 1500, και 5000 στροφές για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, και ψήθηκαν για 60 min στους 150 °C. Κατόπιν τα υμένια αυτά ίδιου πάχους (~ 2 μm) εγχάραχτηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες: θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65 °C, πίεση 0,75 Pa, ροή οξυγόνου 100 sccm, ισχύς 1900 W, τάση αυτοπόλωσης ηλεκτροδίου (DC Bias) 0V (κλειστή γεννήτρια Bias) και χρόνο εγχάραξης 1 min (ο ρυθμός εγχάραξης αναμένεται να μην έχει αλλάξει για τα πολυμερή που μελετώνται στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπως υποστηρίζει ο N. Βούρδας στην διατριβή του [2], όπου μελέτησε την εξάρτηση του ρυθμού εγχάραξης ως προς το μοριακό βάρος του πολυμερούς σε -100V δυναμικό αυτοπόλωσης (Σχήματα 3.2.7-14)). Ακολουθεί σχήμα με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για τα τρία μοριακά βάρη που μετρήθηκαν. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται.

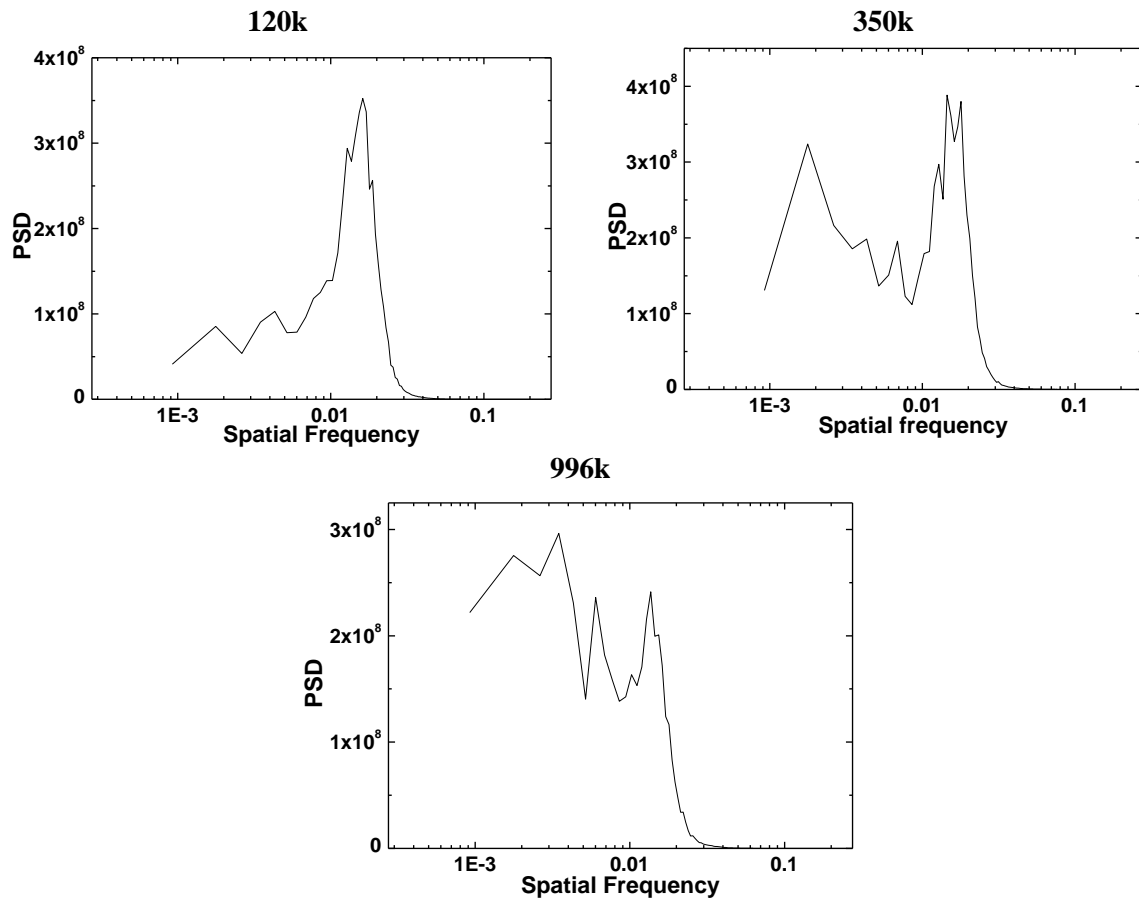


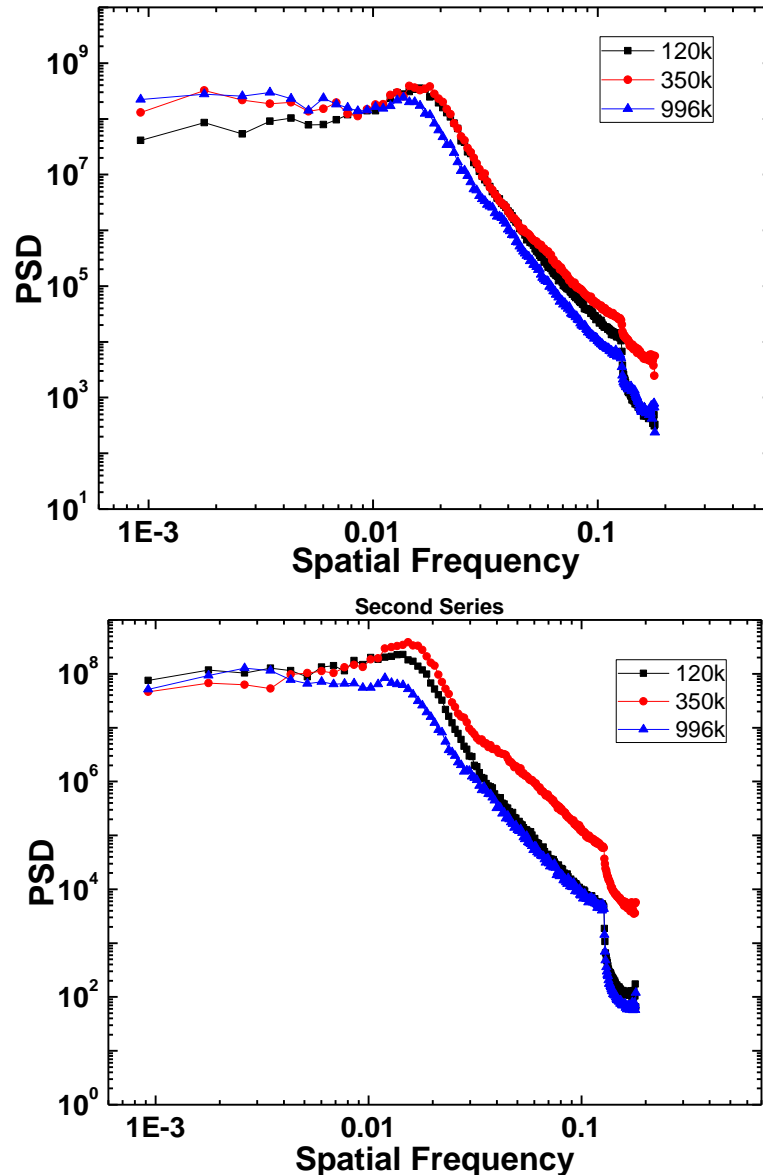
Σχήμα 60: Εικόνες AFM PMMA διαφορετικού Mw, μετά από εγχάραξη με πλάσμα O₂. Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Αρχικά από τις εικόνες παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι δομές που δημιουργούνται είναι της αυτής κλίμακας. Η διαφορά είναι ότι στο πολυμερές με μοριακό βάρος 350k έχουμε τη δημιουργία κάποιων τρυπών διάσπαρτων στην επιφάνεια, ενώ στο πολυμερές με μοριακό βάρος 996k, έχουμε την ανάπτυξη κάποιων τυχαίων κορυφών που είναι αρκετά μεγαλύτερες σε μέγεθος και σε ύψος. Συνολικώς και ποιοτικώς, οι λαμβανόμενες δομές είναι συγκρίσιμες και οι διαφορές τους αφορούν δευτερεύοντα χαρακτηριστικά.

Ακολουθεί ποσοτική σύγκριση της τάξεως, διατάξεως και άλλων χαρακτηριστικών των μικροδομών συναρτήσει του μοριακού βάρους και για την σχετική αξιολόγηση απαιτείται ο

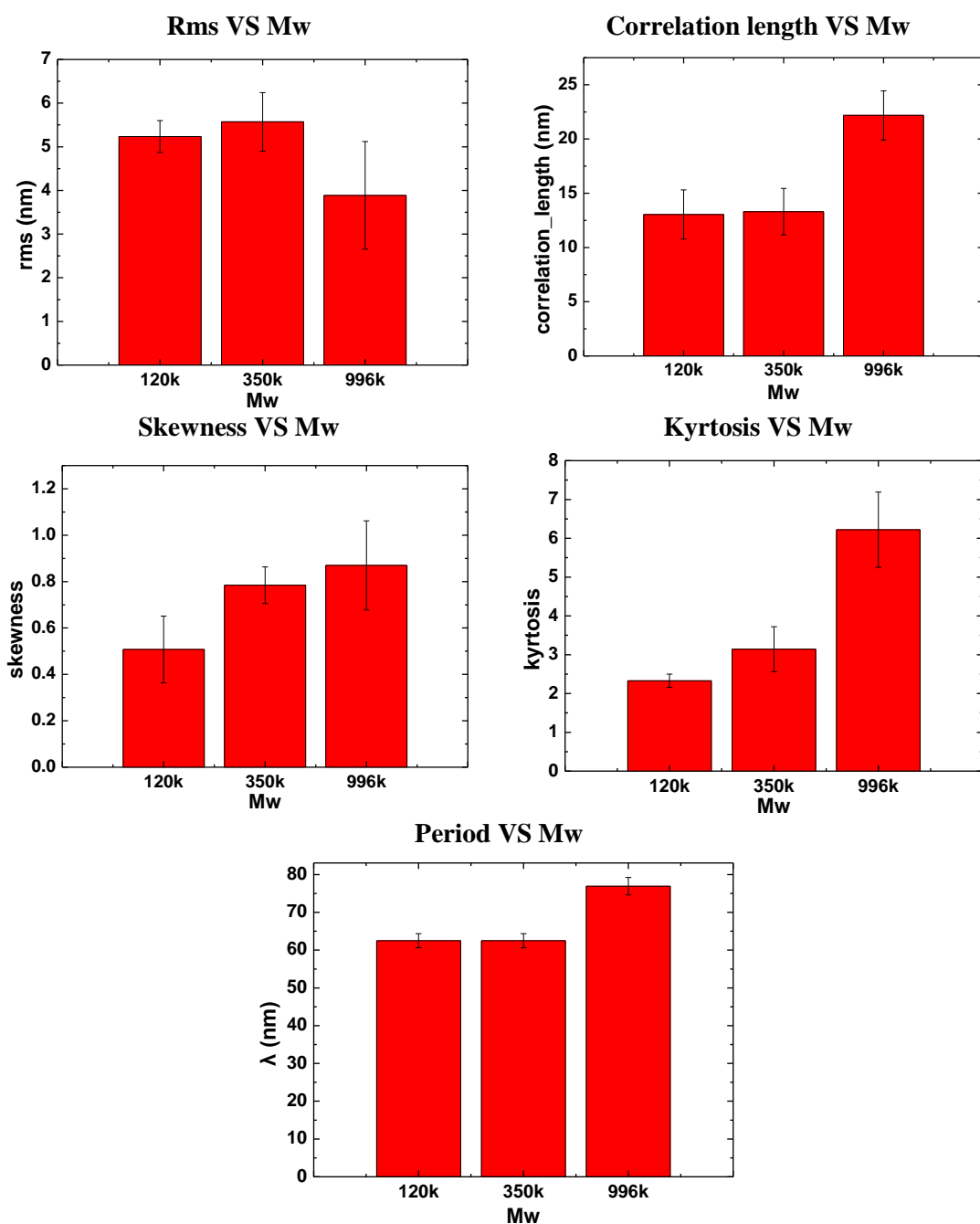
υπολογισμός διαφόρων καταλλήλων δεικτών. Εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία των επιφανειών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής ρίζας των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 61 και Σχήμα 62).





Σχήμα 61: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 60. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών.

Στις γραφικές παραστάσεις βλέπουμε ότι η κορυφή που εμφανίζεται είναι η ίδια για όλα τα μοριακά βάρη, έχοντας ίδια ένταση για 120 και 350k, επιβεβαιώνοντας ότι οι βασικές δομές είναι ίδιες και στις τρεις περιπτώσεις. Παρατηρείται μόνο μια μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά της κορυφής για το μεγάλο μοριακό βάρος που πιθανώς οφείλεται σε κάποιες μεγάλες κορυφές που εμφανίζονται στην επιφάνεια και παρατηρούνται στις εικόνες μικροσκοπίας. Από τα φάσματα πυκνότητας ισχύος παρατηρούμε και την επίδραση που έχουν οι δημιουργούμενες πρόσθετες δομές: μείωση της εντάσεως της κορυφής των νανοδομών και ελάττωση της τάξεώς τους. Στη δεύτερη σειρά βλέπουμε ίδια επίδραση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, επιβεβαιώνοντας την αρχική μελέτη.



Σχήμα 62: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αύξηση του μοριακού βάρους (κατά βάρος) του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XV: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 60.

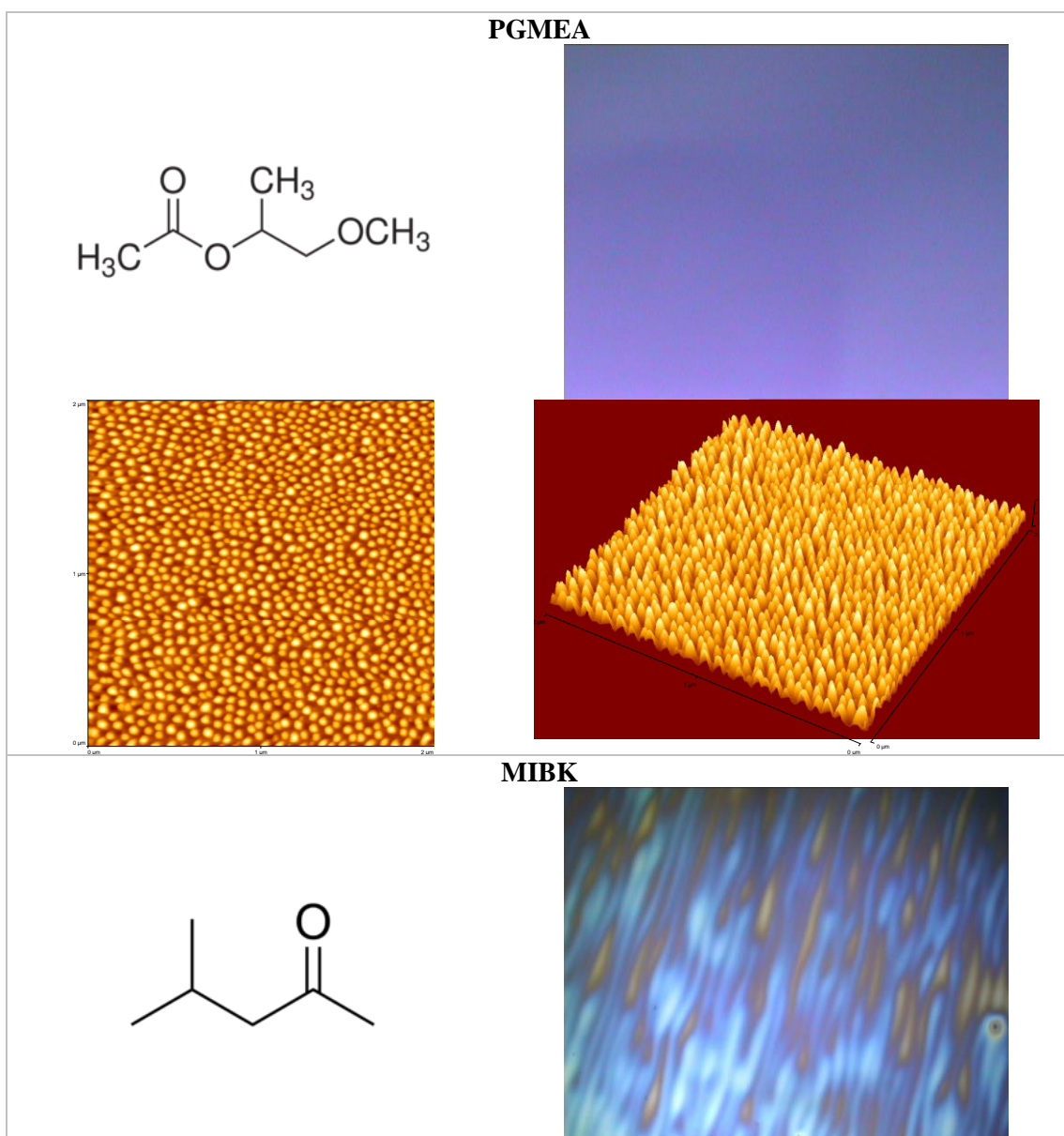
| M_w (kDa) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) |
|----------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| 120 | 5,2 | 13,0 | 0,5 | 2,3 | 62,5 |
| 350 | 5,6 | 13,3 | 0,8 | 3,1 | 62,5 |
| 996 | 3,9 | 22,2 | 0,9 | 6,2 | 76,9 |

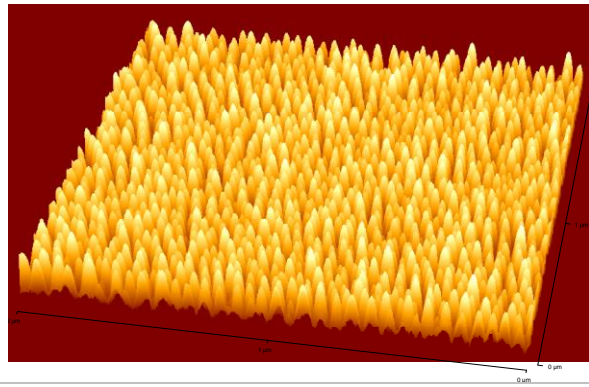
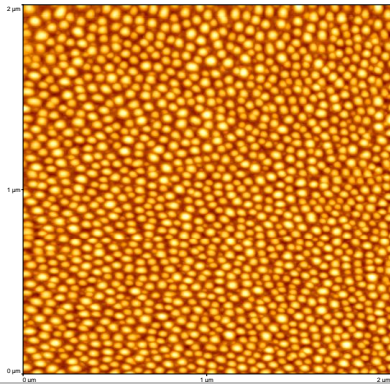
Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, και του μήκους συσχέτισης βλέπουμε ότι για μοριακό βάρος 120 και 350k έχουμε ίδια περίπου τιμή και για τα δυο μεγέθη. Για μοριακό βάρος 996k οι δομές εμφανίζονται να έχουν ελάχιστα μικρότερο ύψος, ενώ φαίνεται να αυξάνεται το πάχος τους (όπως είδαμε από την θέση της κορυφής και την τιμή του λ , κυρίως ως αποτέλεσμα των υψηλών, ευρείων κορυφών που εμφανίζονται, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την ανάλυση της εικόνας μικροσκοπίας όταν αφαιρεθούν (κάνοντας χρήση εργαλείων επεξεργασίας της εικόνας με τη βοήθεια του λογισμικού του μικροσκοπίου) οι κορυφές αυτές). Αν συνυπολογίσουμε και την εμφάνιση των μη περιοδικών μεγάλων και υψηλών δομών, βλέπουμε μια σημαντική μείωση στο ύψος των νανοδομών στο μεγάλο μοριακό βάρος, ενώ το βάθος εγχάραξης είναι περίπου το ίδιο. Όσον αφορά τον λόγο ασυμμετρίας και την κύρτωση των επιφανειών, στο πρώτο έχουμε μια ελάχιστη αύξηση με την αύξηση του μοριακού βάρους, ενώ για το δεύτερο βλέπουμε μια μεγάλη αύξηση της κύρτωσης στα μεγάλα μοριακά βάρη η οποία μάλλον εμφανίζεται λόγω της παρουσίας των υψηλών απότομων δομών που δημιουργούνται κατά την εγχάραξη στο υμένιο μεγάλου μοριακού βάρους. Η περίοδος των νανοδομών είναι περίπου η ίδια και μεγαλώνει στην περίπτωση του 996k λόγω των προαναφερθεισών μεγάλων και ευρείων κορυφών που την συμπαρασύρει αριθμητικά σε σχέση με τα άλλα μοριακά βάρη. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το μοριακό βάρος δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα το μέγεθος, την τάξη, την απόσταση, την ποιότητα και την οξύτητα των νανοδομών.

5.4 Διαλύτης του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για την επίστρωση του υμενίου

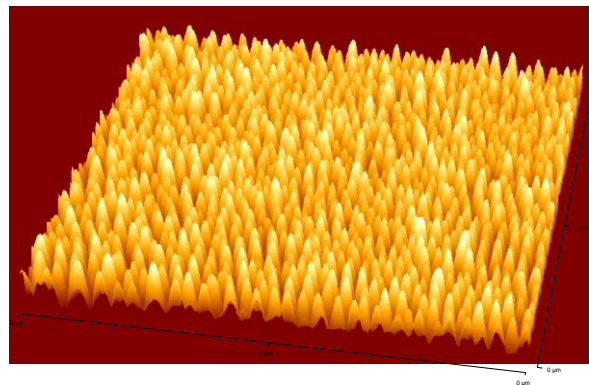
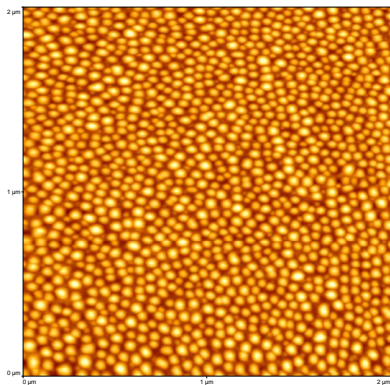
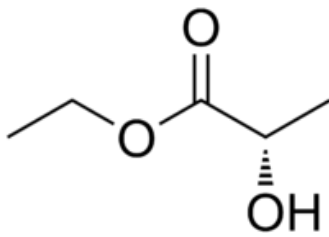
Εφόσον το υλικό που χρησιμοποιείται στην διατριβή είναι ένα πολυμερές υμένιο το οποίο κατασκευάζεται με επίστρωση δια περιστροφής (spin coating) πάνω σε ένα δισκίδιο πυριτίου, θα πρέπει να μελετηθεί ο ρόλος και η επίδραση του είδους του διαλύτη που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του υμενίου, όσον αφορά το σχήμα, το μέγεθος, το ύψος και την τάξη των δημιουργούμενων νανοδομών. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο Οξικός εστέρας της 1-μεθόξυ προπανόλης-2 (**Propylene Glycol Methyl Ether Acetate, PGMEA**) της Sigma Aldrich που χρησιμοποιείται ως ο βασικός διαλύτης στην δημιουργία του υμενίου PMMA στη διατριβή, ο Γαλακτικός αιθυλεστέρας (**Ethyl-lactate, EL**), της Sigma Aldrich, η Μεθυλοϊσοβουτυλοκετόνη (**Methyl IsoButyl Ketone, MIBK**), της Merck και η Βουτανόνη (**Methyl Ether Ketone, MEK**) της Merck. Δημιουργήθηκαν διαλύματα PMMA με πυκνότητα σε στερεό 20% κβ, και έγινε επίστρωση στις 1000 στροφές για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s σχηματίζοντας υμένια με παρόμοιο πάχος ~2000 nm. Κατόπιν ακολούθησε ψήσιμο για 45 min στους 150 °C. Για κάθε ένα από τα υμένια έγινε εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου με ροή 100 sccm, για 1min, στους 65 °C, σε πίεση 0.75 Pa, με ισχύ 1800W, στα 0V Bias (κλειστή γεννήτρια) και έπειτα μετρήθηκαν οι δομές με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

Ακολουθούν οι εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Εκτός αυτών για κάθε διαλύτη παρουσιάζεται ο χημικός τύπος του, καθώς και μια φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο κατά τη διάρκεια μέτρησης με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά για τους διαλύτες PGMEA, MEK και MIBK (δες παράρτημα) προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.

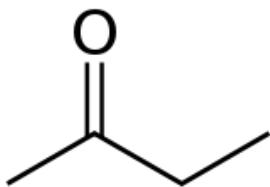


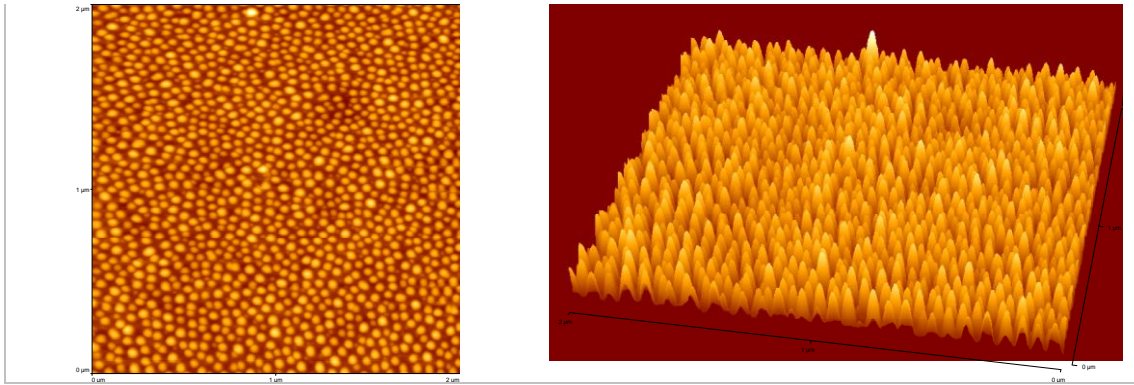


EL



MEK

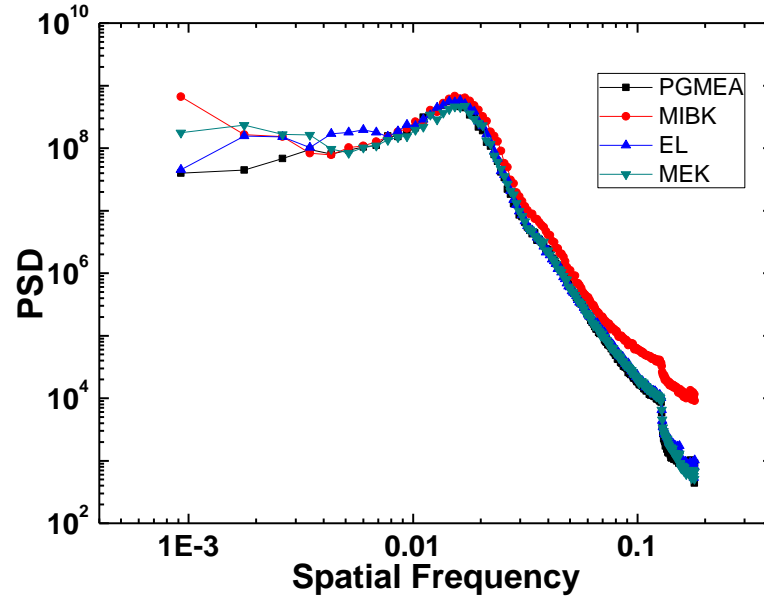
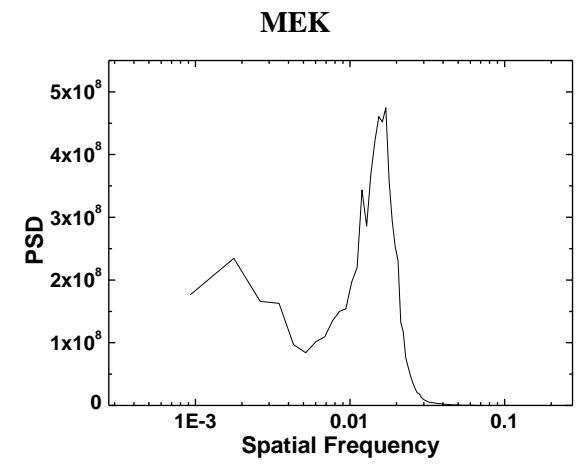
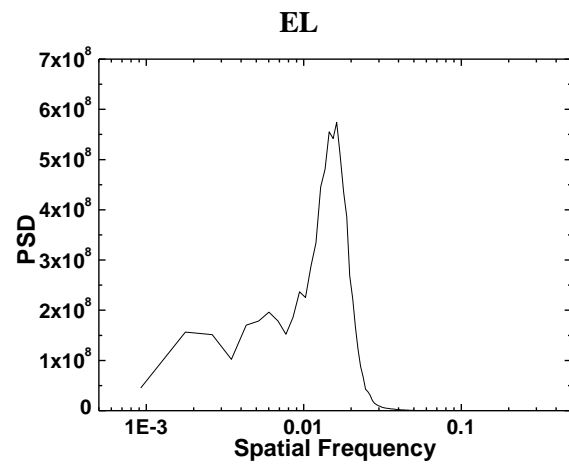
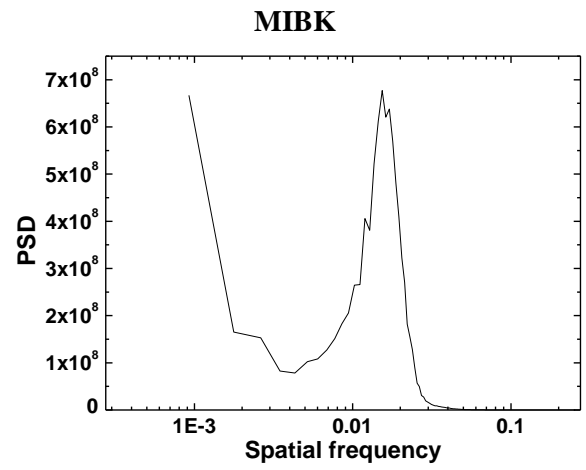
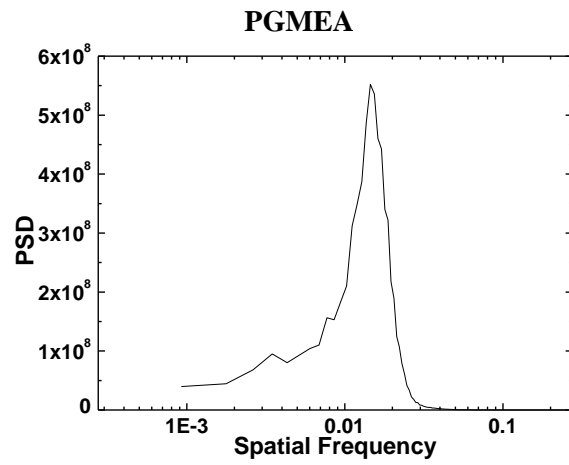


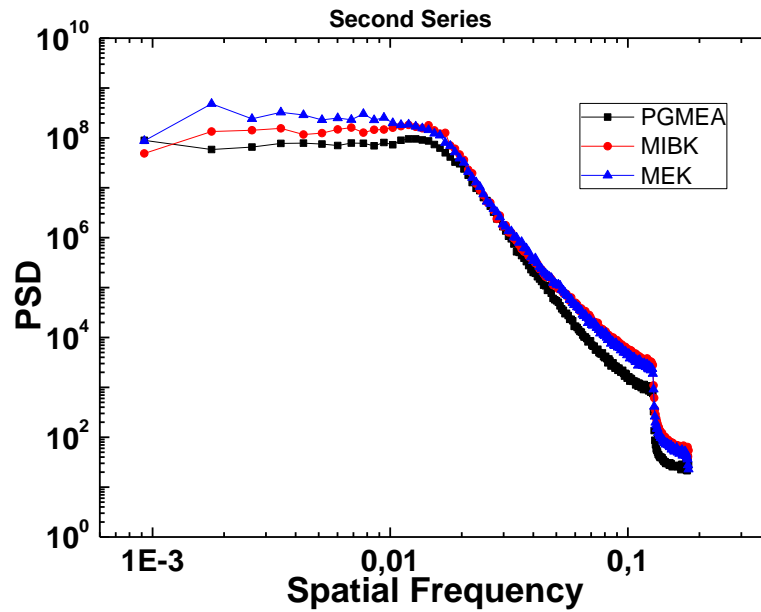


Σχήμα 63: Εικόνες AFM PMMA εγχαραγμένων υμενίων, όπου γίνεται επίστρωση του υμενίου με χρήση διαφορετικού διαλύτη για κάθε ένα υμένιο. Πάνω αριστερά παρουσιάζεται η χημική δομή του διαλύτη που χρησιμοποιείται, ενώ πάνω δεξιά είναι εικόνα οπτικού μικροσκοπίου (στιγμιότυπο) από την επιφάνεια που μετράται ώστε να υπάρχει οπτική αξιολόγηση της ποιότητας του υμενίου που εναποτίθεται. Κάτω αριστερά η κάτοψη και κάτω δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας του εγχαραγμένου υμενίου. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

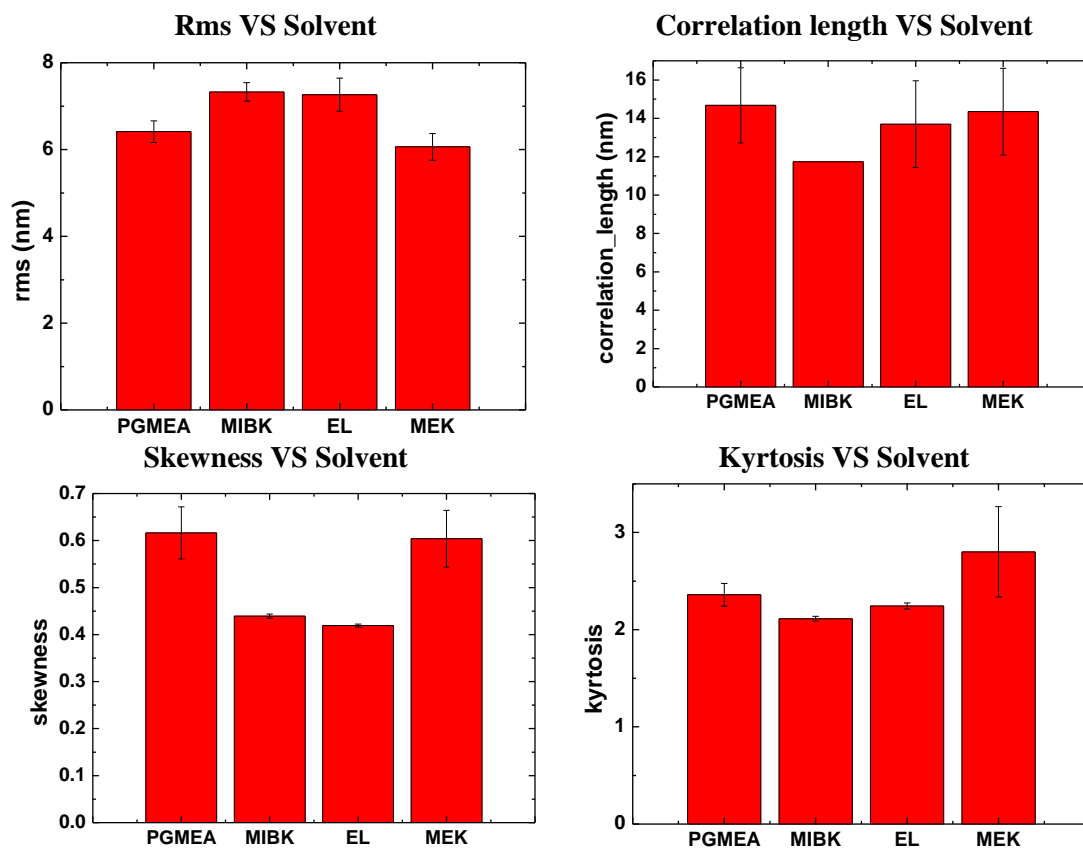
Οι εικόνες AFM που βλέπουμε παραπάνω, δείχνουν οπτικά ότι δεν υπάρχει διαφορά στην τάξη, στο μέγεθος και στο ύψος των νανοδομών. Η διαφορά έγκειται στην ποιότητα των υμενίων που προσδίδουν οι διαλύτες. Το EL και το PGMEA δίνουν ομοιόμορφα υμένια, ενώ το MIBK και MEK δίνουν ανομοιόμορφα υμένια με φυσαλίδες και αρκετούς ακτινοειδείς σχηματισμούς οι οποίοι δημιουργούνται κατά την επίστρωση του υμενίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των ανομοιόμορφων υμενίων εστιάζουμε την μέτρηση σε μια τοπικά ομοιόμορφη περιοχή για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τις μετρήσεις του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

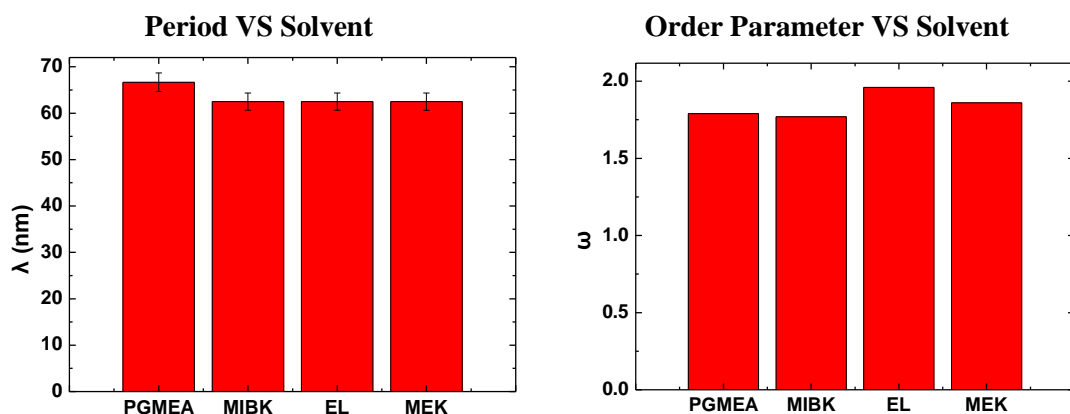
Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά για τους διαφορετικούς διαλύτες, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής ρίζας των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου, καθώς και του παράγοντα τάξης. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 64 και Σχήμα 65).





Σχήμα 64: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 63. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών





Σχήμα 65 Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά αλλάζοντας τον διαλύτη που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του υμενίου PMMA. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XVI: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 63.

| Διαλύτης | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) | ω |
|----------|----------|------------------|----------|----------|--------|------|
| PGMEA | 6,4 | 14,7 | 0,6 | 2,3 | 66,7 | 1,79 |
| MIBK | 7,3 | 11,7 | 0,4 | 2,1 | 62,5 | 1,77 |
| EL | 7,3 | 13,7 | 0,4 | 2,2 | 62,5 | 1,96 |
| MEK | 6,0 | 14,3 | 0,6 | 2,8 | 62,5 | 1,86 |

Μελετώντας τη μεταβολή όλων των στατιστικών μεγεθών, επιβεβαιώνουμε ότι οι διαφορές μεταξύ τους είναι πάρα πολύ μικρές είτε στο μέγεθος και το ύψος των δομών (μήκος συσχέτισης και μέση τετραγωνική τιμή των υψών της επιφάνειας) είτε στην κατανομή τους (κύρτωση, λόγος ασυμμετρίας) είτε στην περίοδο και την τάξη.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο διαλύτης δεν φαίνεται να επηρεάζει τις δημιουργούμενες νανοδομές παρά μόνο την ποιότητα και την ομοιομορφία του αρχικού υμενίου (πχ λόγω, σχετιζομένων με τα σημεία ζέσεως κλπ, διαφορών στην ταχύτητα εξατμίσεως) πάνω στο οποίο θα γίνει η εγχάραξη με πλάσμα για την κατασκευή των νανοδομών.

5.5 Υλικό Υμενίου

Μελετάται η επίδραση που έχει το υλικό (πολυμερές) αυτό καθ' εαυτό καταρχάς ως προς την ικανότητα διαμορφώσεως σε νανοδομές και, περαιτέρω, ως προς λεπτομέρειες όπως το μέγεθος, το ύψος, η τάξη και το σχήμα των νανοδομών με εγχάραξη πλάσματος οξυγόνου. Για το λόγο αυτό κατασκευάζονται υμένια με επίστρωση δια περιστροφής διαφορετικών αλλά ευρέως χρησιμοποιούμενων πολυμερών πάνω σε δισκία πυριτίου (εξαιρείται το karton που είναι εμπορικό φιλμ). Η επιλογή έγινε με βάση τις εφαρμογές του κάθε πολυμερούς καθώς επίσης έπρεπε το κάθε ένα από αυτά να εγχαρασσεται με πλάσμα

οξυγόνου (για το λόγο αυτό αποκλείστηκαν η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) και τα πολυμερή τύπου POSS). Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (**Poly-Methyl MethAcrylate, PMMA**) που αποτελεί το υλικό αναφοράς και μελετάται κατά κόρον στην διατριβή. Χρησιμοποιήθηκε υλικό της Aldrich (κωδικός 182230), με M_w 120 kDa, $T_g = 105$ °C, σε διάλυμα 20% κ.β με διαλύτη το PGMEA και έγινε περιστροφή στις 1000 rpm για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους ~ 2 μm το οποίο ψήθηκε στους 150 °C για 1 h.
- το πολυστυρένιο (**Poly-Styrene, PS**) το οποίο είναι ένα πολυμερές με ευρεία χρήση σε βιολογικές εφαρμογές. Χρησιμοποιήθηκε υλικό της Aldrich (κωδικός 182427), με Μοριακό Βάρος (κατά βάρος) 280 kDa, $T_g = 100$ °C, σε διάλυμα 15% κ.β με διαλύτη το PGMEA και έγινε περιστροφή στις 2000 rpm για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους ~ 2 μm το οποίο ψήθηκε στους 150 °C για 1 h.
- το πολυαιθυλενοτερεφθαλικό οξύ (**Poly-Ethylene Terephthalate, PET**) το οποίο είναι το βασικό πολυμερές που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων. Χρησιμοποιήθηκε εμπορικό πλακίδιο της εταιρίας Goodfellow, με κωδικό ES301485, πάχους 0.5 mm) το οποίο καθαρίστηκε επιφανειακά με ισοπροπανόλη πριν την εγχάραξη.
- το πολυιμίδιο, με εμπορική ονομασία kapton [Πολυ-οξυ-δифαινυλενομεθανοδισοκυανική πυρομελλιτική ιμίδη] (**PolyImide, PI**), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία τυπωμένων κυκλωμάτων. Χρησιμοποιήθηκε εμπορικό υμένιο της εταιρίας Kodak πάχους 0.5 μm , το οποίο καθαρίστηκε επιφανειακά πριν από την εγχάραξη με ισοπροπανόλη. Τονίζουμε ότι το πολυιμίδιο σε πλάσμα καθαρού Οξυγόνου τείνει να σχηματίζει γραφικό στρώμα στη επιφάνεια.
- ο πολυυδροξυαιθυλομεθακρυλικός μεθυλεστέρας (**Poly(2-HydroxyEthyl MethAcrylate, PHEMA)**), πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως στους χημικούς /βιολογικούς αισθητήρες. Χρησιμοποιήθηκε υλικό της Aldrich (κωδικός 192066), με Μοριακό Βάρος (κατ' όγκο) 300 kDa, $T_g = 115$ °C σε διάλυμα 10% κ.β με διαλύτη Ethyl Lactate και έγινε περιστροφή στις 1000 rpm για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους ~ 800 nm. το οποίο ψήθηκε στους 150 για 40 min.
- το πολυθειοφαίνιο (**Poly(3-HexylThiophene-2,5-diyl, P3HT)**), ένα αγωγίμο πολυμερές που τείνει να γίνει το επικρατέστερο στην τεχνολογία κατασκευής πολυμερικών ηλιακών κυψελίδων. Χρησιμοποιήθηκε υλικό της Aldrich (κωδικός 445703), με M_w 60 kDa, $T_g = 12$ °C σε διάλυμα 15 mg/ml με διαλύτη γλωροφόρμιο και έγινε περιστροφή στις 600 στροφές για 45 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους ~ 500 nm στο οποίο δεν εφαρμόστηκε έψηση μετά την επίστρωση.
- το **EPON SU8**, το οποίο είναι ένα ολιγομερές με 8 εποξειδικούς δακτυλίους, και χρησιμοποιείται ευρέως για κατασκευή μικροηλεκτρομηχανικών διατάξεων. Χρησιμοποιήθηκε υλικό της Miller-Stephenson (κωδικός 28906-96-9), $T_g = 55$ °C σε

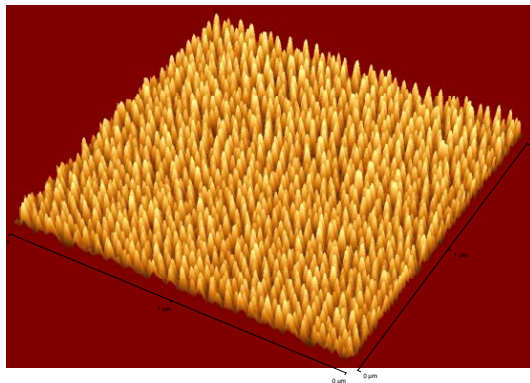
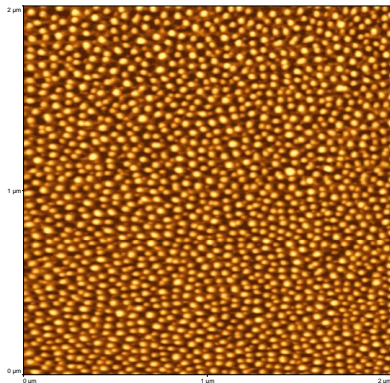
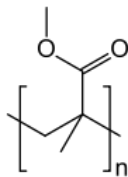
διάλυμα 20% κ.β με διαλύτη PGMEA και έγινε περιστροφή στις 1000 rpm για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους ~ 2 μm το οποίο ψήθηκε στους 95 °C για 30 min. Τονίζεται ότι το συγκεκριμένο oligομερές δεν πρόκειται για το εμπορικό ευρέως διαδεδομένο SU8 αλλά για το oligομερές από το οποίο αποτελεί τη βάση για το εμπορικό προϊόν. Η μη επιλογή του εμπορικού πολυμερούς έγινε για το λόγο ότι το εμπορικό προϊόν περιέχει ως φωτοευαισθητοποιητή ενώσεις που περιλαμβάνουν Sb σε ποσοστό μεγαλύτερο του 10%. Η ύπαρξη αυτού του φωτοευαισθητοποιητή μπορεί να λειτουργήσει σαν μάσκα εγχάραξης μέσα από το ίδιο το υλικό και να οδηγήσει στην εξαγωγή εσφαλμένων συμπερασμάτων για την μελέτη που πραγματοποιείται στην παρούσα διατριβή.

- η **EPR**, ένα εποξειδικό πολυμερές που κατασκευάζεται στο εργαστήριο χημείας του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» (ομοιάζει με το **EPON SU8**, αλλά είναι πραγματικό πολυμερές και όχι oligομερές) και έχει χρησιμοποιηθεί ερευνητικά σαν υλικό για αρνητικού τόνου οπτική λιθογραφία και λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Προκύπτει από την κλασμάτωση του πολυμερούς EPIKOTE 164 της Shell Chemical Company (η διαδικασία που ακολουθείται για την κλασμάτωση περιγράφεται διεξοδικά στην διπλωματική της Δήμητρας Νιάκουλα [3]). Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιείται το μεσαίο κλάσμα που αντιστοιχεί σε πολυμερές με Μοριακό βάρος (κατά βάρος) 2438, Tg = 53 °C, σε διάλυμα PGMEA 10% κ.β (σε στερεό) και έγινε περιστροφή στις 1000 στροφές, ώστε να σχηματιστεί υμένιο πάχους 1 μm, το οποίο ψήθηκε στους 95 °C για 15 min. Σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε χρήση διασταυρωμένης EPR. Για να γίνει διασταύρωση έγινε έκθεση στον ευθυγραμμιστή μασκών του ινστιτούτου μικροηλεκτρονικής (Karl Suss MJB3), χωρίς μάσκα για 5 min και ακολούθησε ψήσιμο στους 95 °C για 20 min. Τονίζουμε ότι η EPR περιέχει σαν φωτοευαισθητοποιητή την DEGACURE KI85 σε ποσοστό 5% επί του στερεού του διαλύματος και επιλέγεται έναντι σε τυπικά χρησιμοποιούμενους φωτοευαισθητοποιητές που περιέχουν Sb καθώς το Sb ΔΕΝ εγχάρασσεται σε πλάσμα Οξυγόνου.

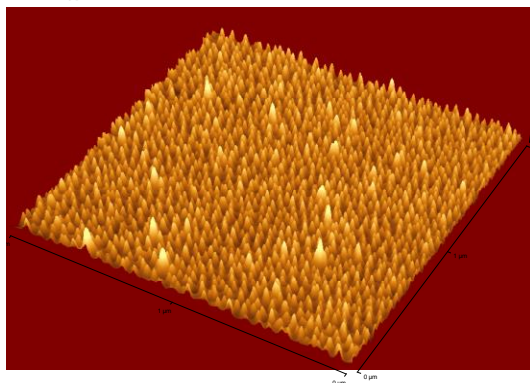
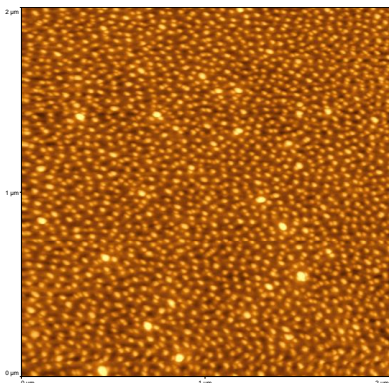
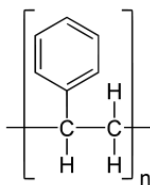
Για κάθε ένα από τα υμένια έγινε εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου με ροή 100 sccm, για 1min, στους 65 °C, σε πίεση 0.75 Pa, ισχύ 1800W, στα 0V Bias και έπειτα μετρήθηκαν οι δομές με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση, καθώς και ο χημικός τύπος των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Τονίζεται ότι η σειρά πειραμάτων έχει επαναληφθεί και δεύτερη φορά εκτός από τα εποξειδικά πολυμερή και το πολυϊμίδιο προς επιβεβαίωση των αρχικών αποτελεσμάτων.

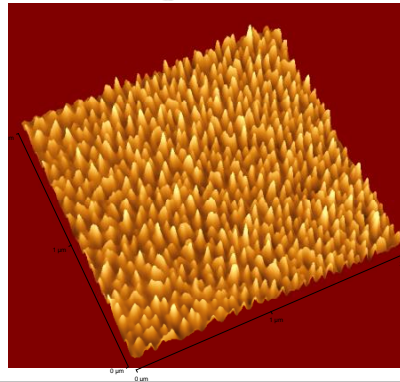
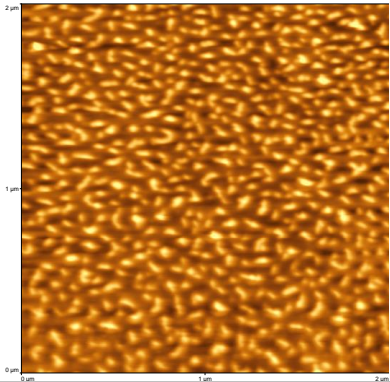
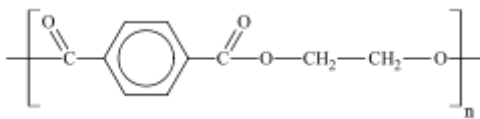
PMMA



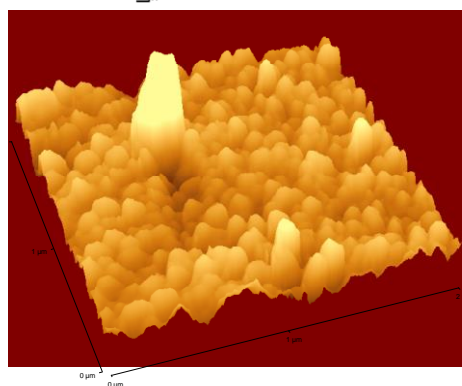
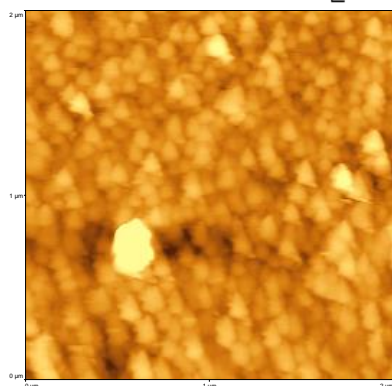
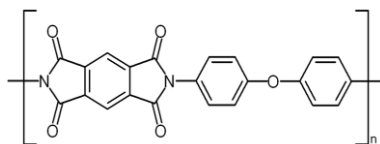
PS



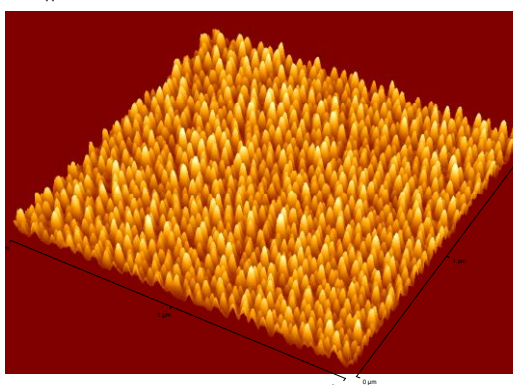
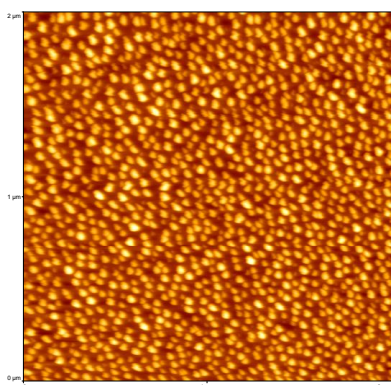
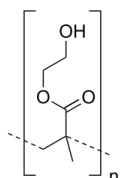
PET



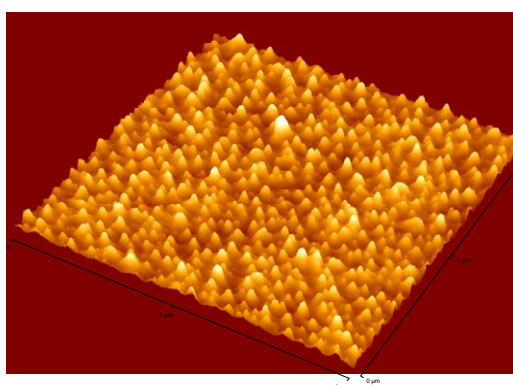
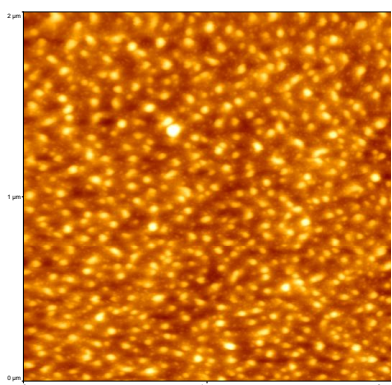
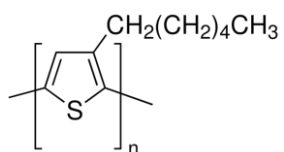
PI

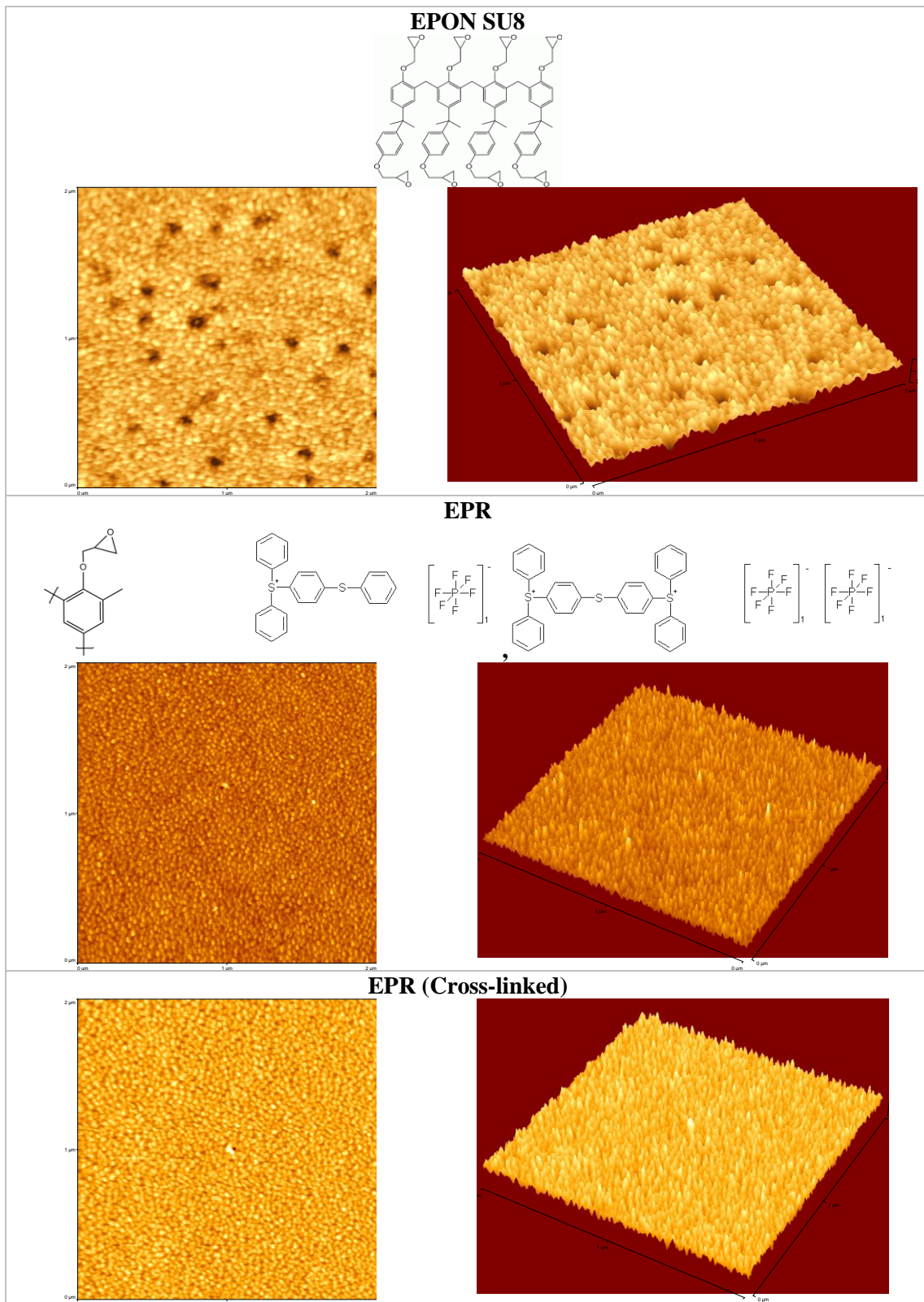


PHEMA



P3HT



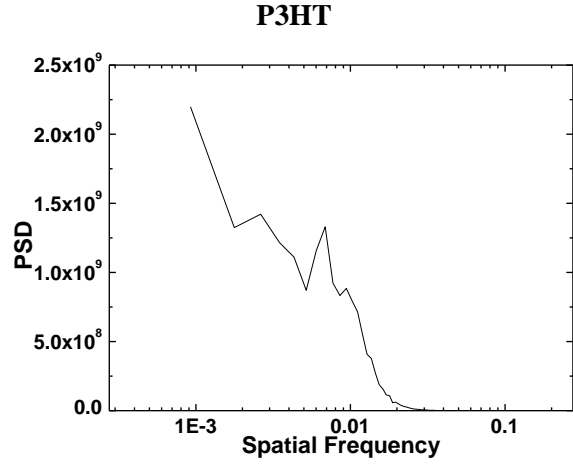
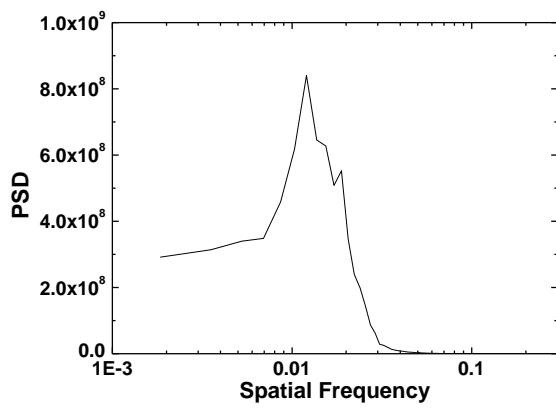
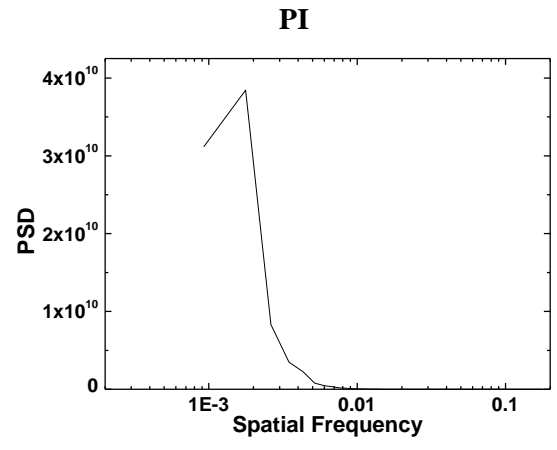
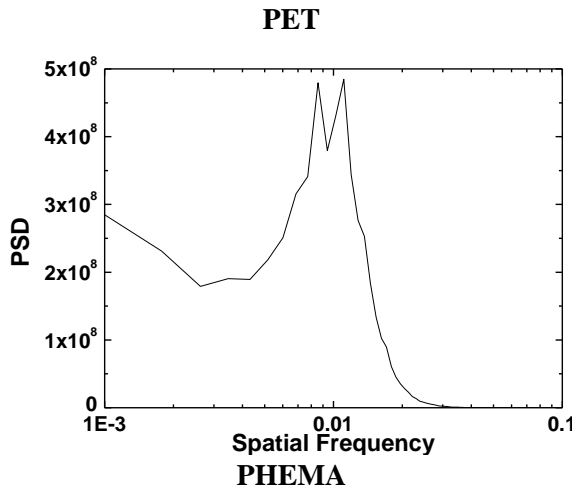
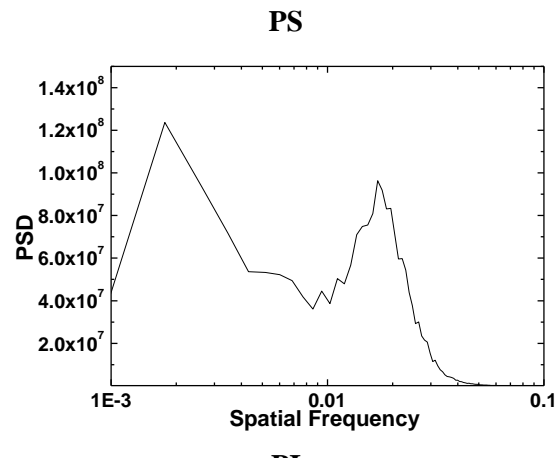
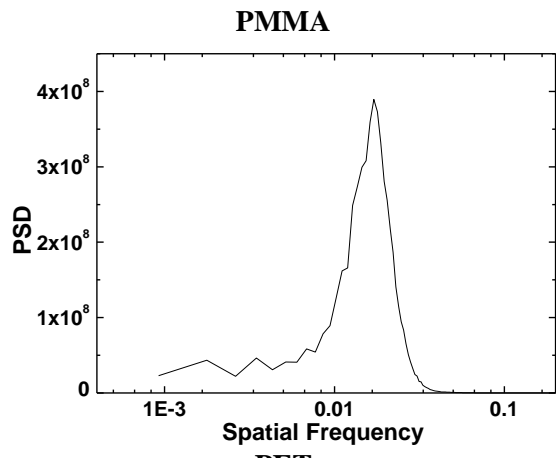


Σχήμα 66: Εικόνες AFM υμενίων διαφορετικών πολυμερών για τις ίδιες συνθήκες εγχάραξης στον ίδιο χρόνο. Επάνω παρατίθεται ο χημικός τύπος κάθε υλικού. Κάτω αριστερά η κάτοψη και κάτω δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

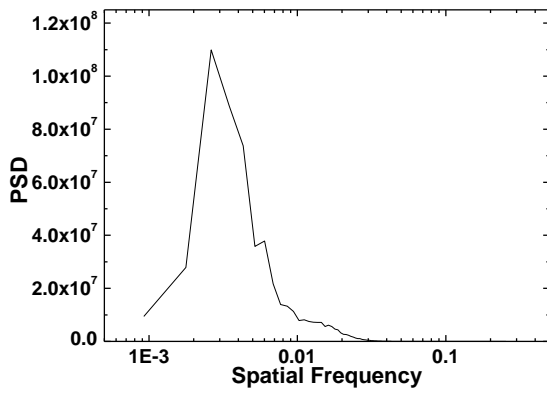
Οι εικόνες AFM δείχνουν οπτικά κάποιες διαφορές στην τάξη, στο μέγεθος και στο ύψος των νανοδομών. Αρχικά μπορούμε να πούμε ότι σε κάθε περίπτωση έχουμε τη δημιουργία νανοδομών, παρά την χρήση διαφορετικών υλικών, όπως έχει δειχτεί και στο κεφάλαιο 3 όπου έγινε η αρχική μελέτη της γενικότητας του φαινομένου της εμφάνισης νανοδομών κατά την εγχάραξη με πλάσμα. Η δομή που ξεχωρίζει είναι αυτή του PI, και αυτές των εποξειδικών. Στο PI οι δομές φαίνονται ότι είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές των άλλων νανοδομών που δημιουργούνται ενώ εμφανίζονται διάσπαρτες κορυφές οι οποίες είναι κατά πολύ μεγαλύτερες σε ύψος και πλάτος (οι κορυφές αυτές εμφανίζονται σε όλες τις περιοχές που πραγματοποιήθηκε μέτρηση της επιφάνειας με μικροσκοπία ατομικής δύναμης). Υποθέτουμε ότι αυτό οφείλεται στην δημιουργία γραφίτοποιημένου στρώματος κατά την εγχάραξη με καθαρό O₂. Επίσης σημαντικό γεγονός αποτελεί η ύπαρξη νανοδομών σε διασταυρωμένο πολυμερές (EPR). Κρίνουμε ότι η ύπαρξη νανοδομών σε διασταυρωμένα πολυμερή είναι σημαντική για τους εξής λόγους: α) Επιστημονικά είναι ενδιαφέρον σε ένα πολυμερές με άπειρο μοριακό βάρος (με τους σταυροδεσμούς το πολυμερές γίνεται ένα ενιαίο δίκτυο και όχι ξεχωριστές σπείρες αλυσίδων) να εμφανίζεται η ίδια δομή που εμφανίζεται και στο μη διασταυρωμένο, αρχικό πολυμερές και β) Τεχνολογικά, είναι ενδιαφέρον λόγω της χημικής και μηχανικής σταθερότητας των διασταυρωμένων πολυμερών, η νανοσηματοποίησή τους μπορεί να αποτελέσει ένα εργαλείο για τη κατασκευή νανομασκών ή νανομητρών κ.α. για λιθογραφία ελαστομερών υποστρωμάτων (soft lithography). Τέλος, ξεχωριστή περίπτωση αποτελεί το EPON SU8. Σε αυτό το υμένιο θα περιμέναμε παρόμοια συμπεριφορά με αυτό της μη διασταυρωμένης EPR. Παρά ταύτα το υμένιο του EPON SU8 παρουσιάζει διάχυτες οπές που εμφανίζονται παράλληλα με την ύπαρξη νανοδομών και αποτελεί την μοναδική περίπτωση όπου εμφανίζονται οπές κατά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου. Η απουσία των οπών αυτών στην επιφάνεια υμενίου πριν από την εγχάραξη οδηγεί στην απόρριψη της υπόθεσης ότι μπορεί αυτές οι οπές να δημιουργούνται κατά την έψηση του πολυμερούς μετά από την επίστρωση στο υπόστρωμα. Πιθανή αιτία είναι το γεγονός ότι κατά την εγχάραξη, το υμένιο βρίσκεται αρκετά πάνω από το T_g (~50 °C) καθώς η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου είναι στους 65 °C (με πιθανή θερμοκρασία επιφάνειας ακόμη μεγαλύτερη λόγω του ίδιου του πλάσματος). Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία εξάτμιση μορίων διαλύτη που παραμένουν παγιδευμένα στο υμένιο ακόμα και μετά την έψηση, παρασέρνοντας αρκετό από το υλικό του ίδιου του ολιγομερούς και δημιουργώντας τρύπες διαμέτρου νανομέτρων στην επιφάνεια.

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά για διαφορετικά πολυμερή, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της

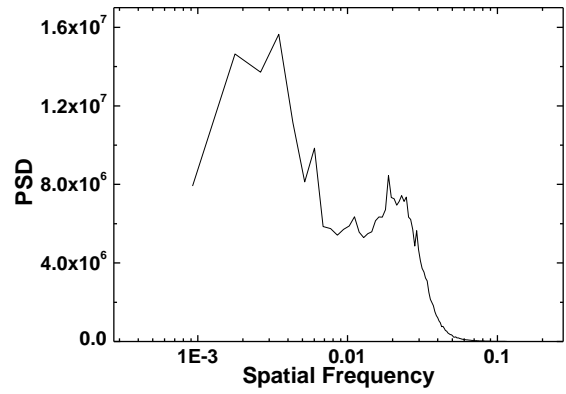
κύρωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 67 και Σχήμα 68).



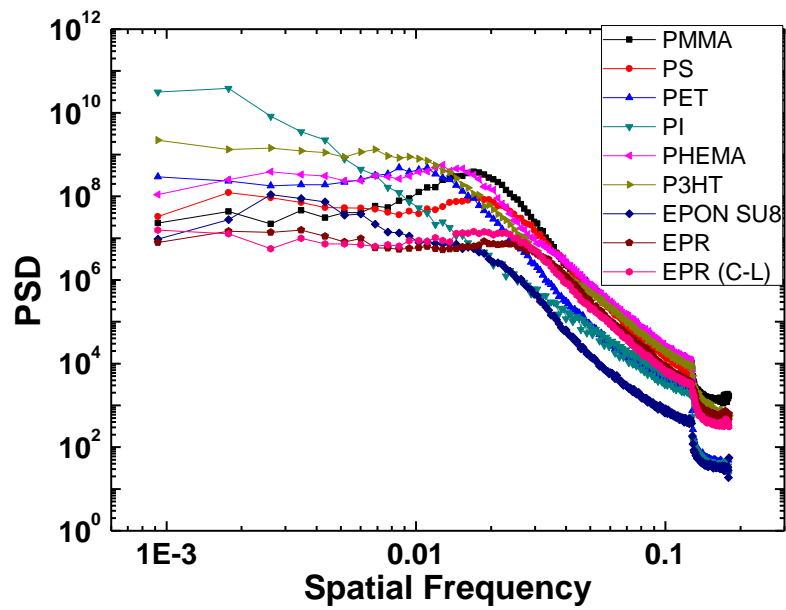
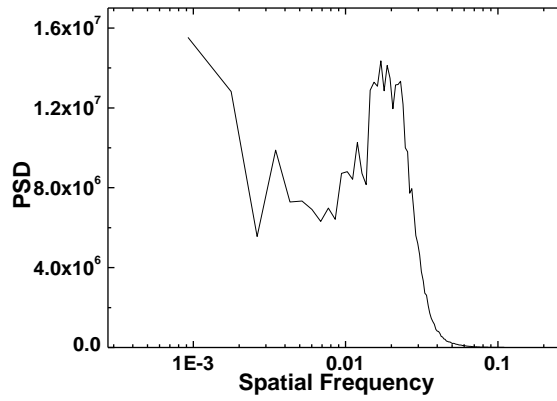
EPON SU8

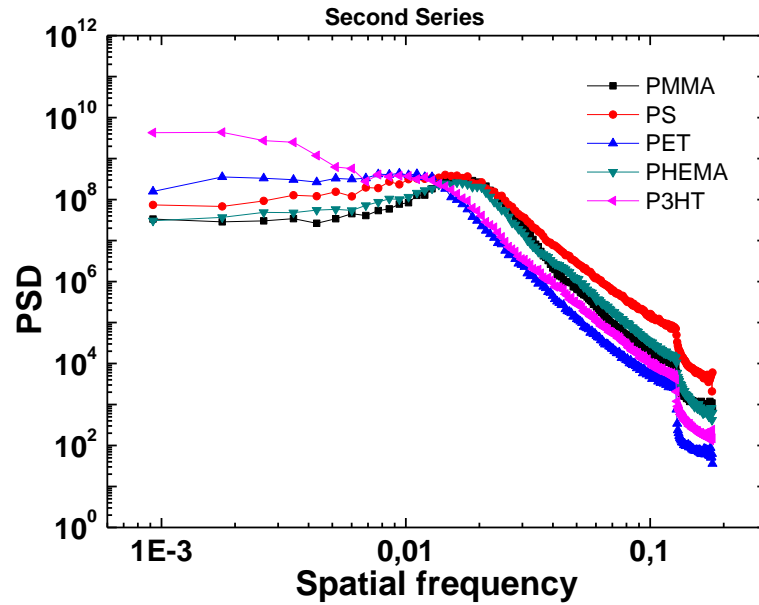


EPR



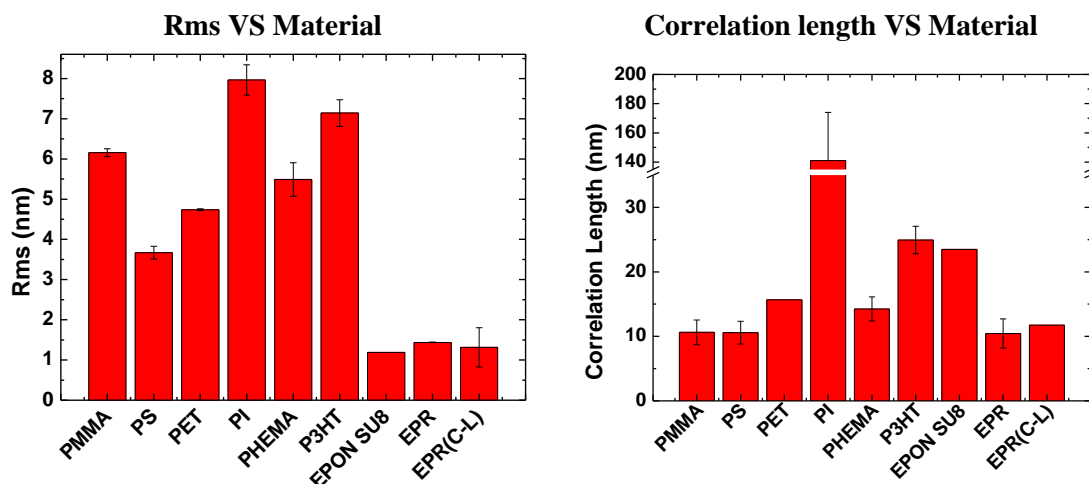
EPR (C-L)

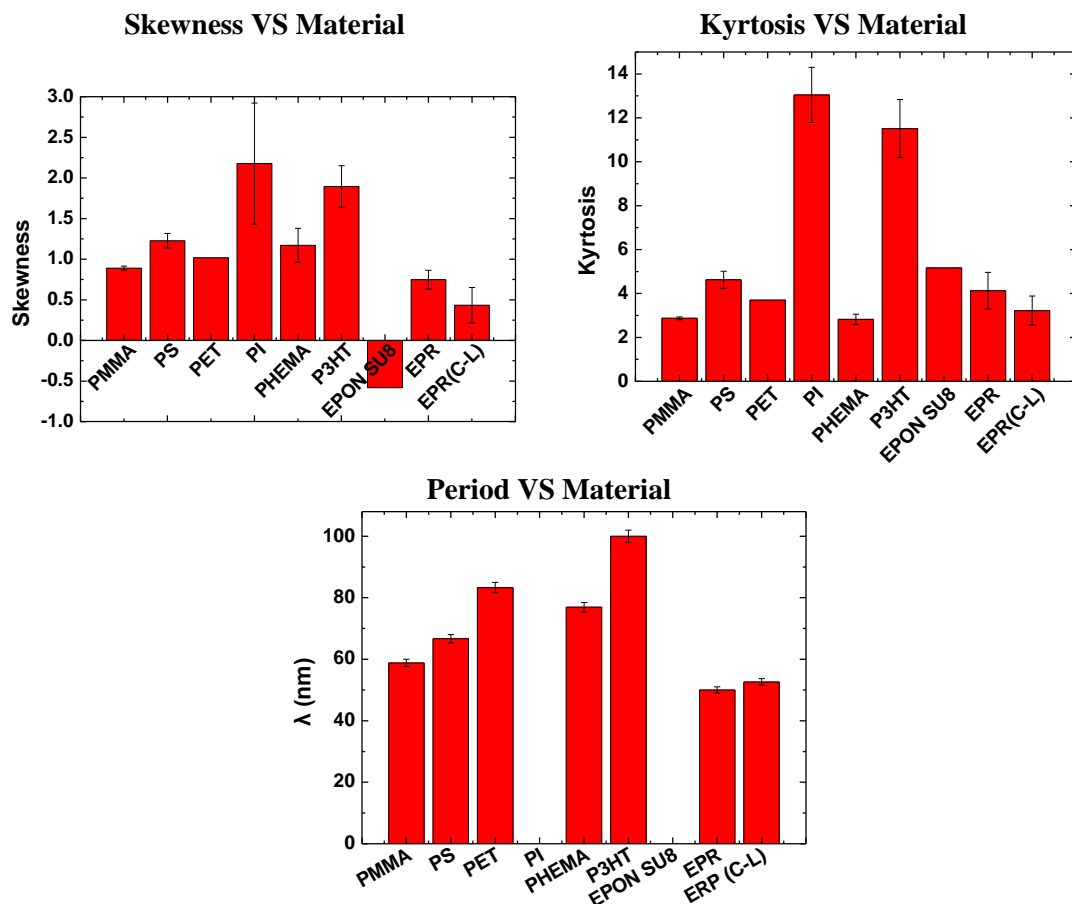




Σχήμα 67: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 66. Στο τέλος υπάρχει το διάγραμμα όλων των PSD της δεύτερης σειράς ώστε να γίνει σύγκριση των δυο σειρών

Στις γραφικές παραστάσεις βλέπουμε ότι το PMMA παρουσιάζει την πιο οξεία και ευκρινή κορυφή. Το PS επίσης παρουσιάζει μια κορυφή στην ίδια συχνότητα, ενώ το PHEMA, το PET και το P3HT παρουσιάζουν μια κορυφή σε ολοένα μεγαλύτερο μήκος κύματος αντίστοιχα. Η EPR εμφανίζει μια ασθενή κορυφή σε μικρά μήκη κύματος, ενώ το PI δεν δείχνει να έχει κάποια τάξη όσον αφορά τις δομές του. Φαίνεται λοιπόν ότι όλες οι δομές εμφανίζουν κάποια υποτυπώδη τάξη ενώ το PS και το PMMA δημιουργούν δομές παραπλήσιου πάχους. Για την περαιτέρω στατιστική ανάλυση των νανοδομών αναλύουμε τα στατιστικά μεγέθη των μετρήσεων AFM και τα απεικονίζουμε στο παρακάτω σχήμα.





Σχήμα 68: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά για διάφορα πολυμερή υμένια. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XVII: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 66.

| Υλικό | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) |
|-----------|----------|------------------|----------|----------|----------------|
| PMMA | 6,2 | 10,6 | 0,9 | 2,87044 | 59,0 |
| PS | 3,7 | 10,5 | 1,2 | 4,6238 | 66,7 |
| PET | 4,7 | 15,7 | 1,0 | 3,6957 | 83,3 |
| PI | 8,0 | 141,0 | 2,2 | 13,0465 | -- |
| PHEMA | 5,5 | 14,3 | 1,2 | 2,8208 | 77,0 |
| P3HT | 7,1 | 25,0 | 1,9 | 11,51143 | 100 |
| Epon SU8 | 1,2 | 23,5 | -0,6 | 5,1673 | -- |
| EPR | 1,4 | 10,4 | 0,7 | 4,1278 | 50 |
| EPR (C-L) | 1,3 | 11,7 | 0,4 | 3,22005 | 53 |

Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών των επιφανειών παρατηρούμε ότι PHEMA και PMMA παρουσιάζουν παρόμοιο rms περίπου στα 6 nm. Τα PI και P3HT έχουν rms κοντά στα 7.5 nm. Το PET έχει λίγο μικρότερο από τα μεθακρυλικά ενώ το PS παρουσιάζει rms περίπου στα 3.5 nm. Τα εποξειδικά παρουσιάζουν πολύ μικρές

τιμές rms περίπου στο 1. Βλέπουμε ότι όσον αφορά το ύψος των δομών ο τύπος του μονομερούς φαίνεται να παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στο ύψος των δομών που δημιουργούνται με την εγχάραξη πλάσματος. Όσον αφορά το μήκος συσχέτισης βλέπουμε μικρές διαφορές σε όλα τα υμένια εκτός από την περίπτωση του P3HT και του EPON SU8 όπου το μήκος συσχέτισης σχεδόν διπλασιάζεται σε σχέση με τα υπόλοιπα. Ξεχωριστή περίπτωση αποτελεί το PI όπου το μήκος συσχέτισης είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα όπως φαίνεται και στις εικόνες μικροσκοπίας (Η τιμή αυτή μεταβάλλεται ελάχιστα ακόμη και μετά την αφαίρεση της μεγάλης παχιάς κορυφής με τη βοήθεια του λογισμικού του μικροσκοπίου). Φαίνεται λοιπόν ότι το μήκος συσχέτισης δεν μεταβάλλεται τόσο σε σχέση με το υλικό που χρησιμοποιείται εκτός από την περίπτωση του PI που αποτελεί εξαίρεση και είναι δυνατόν να συνιστά αντανάκλαση μηχανισμού δημιουργίας νανοδομών ο οποίος διαφέρει αισθητά αυτού για τα λοιπά εξετασθέντα πολυμερή. Ο λόγος ασυμμετρίας είναι θετικός και κυμαίνεται περίπου στο 1.5. Εξαίρεση αποτελεί η μοναδική δομή που εμφανίζει τρύπες (EPON SU8) όπως είναι πολύ φυσικό, στην οποία έχουμε αρνητική τιμή. Τέλος, αν εξαιρέσουμε τις πλέον αιχμηρές δομές που εμφανίζονται στις εικόνες μικροσκοπίας και αφορούν τα P3HT και PI, η κύρτωση κυμαίνεται στο 3-5.

Όπως διαισθητικώς αναμένεται, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοδομών εξαρτώνται αρκετά από το ακριβές υλικό που εγχάρασσεται με το πλάσμα. Όσον αφορά το ύψος ειδικά σχεδόν κάθε διαφορετικό υλικό προσδίδει και διαφορετικό ύψος στις ίδιες συνθήκες που μελετήθηκε. Ο λόγος ασυμμετρίας, η κύρτωση και το μήκος συσχέτισης παρουσιάζουν μια σχεδόν ομοιόμορφη συμπεριφορά, η οποία σε κάποιες περιπτώσεις διαφοροποιείται.

Είναι σημαντικό να πούμε ότι η θερμοκρασία της εγχάραξης σε σχέση με την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως είναι μία σημαντική μεταβλητή για την βελτιστοποίηση της τάξης των δομών (βλέπε κεφάλαιο 3). Είναι λοιπόν πολύ πιθανόν η θερμοκρασία εγχάραξης να μην είναι βέλτιστη για κάθε πολυμερές και να χρειάζεται μια σχετική αριστοποίηση.

5.6 Υλικό Υποστρώματος

Τέλος μελετάται η επίδραση που έχει το υλικό και η μορφολογία του υποστρώματος στο μέγεθος, το ύψος, την τάξη και το σχήμα των νανοδομών που δημιουργούνται με τη βοήθεια εγχάραξης πλάσματος οξυγόνου. Για το λόγο αυτό κατασκευάζονται υμένια PMMA με επίστρωση δια περιστροφής πάνω σε διαφορετικά αλλά ευρέως χρησιμοποιούμενα υποστρώματα. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 30% PMMA όπως αναφέρεται στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Τα υποστρώματα καθαρίστηκαν πριν από την επίστρωση με αέριο άζωτο και με ισοπροπανόλη. Σε καμία επιφάνεια δεν έγινε χρήση βοηθητικών επίστρωσης για την βελτίωση της πρόσφυσης, καθώς το PMMA εμφανίζει ικανοποιητική πρόσφυση σε όλες τις επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη αυτή. Η επιλογή των υποστρωμάτων έγινε λαμβάνοντας υπόψιν και την δυνατότητα διαμορφώσεως/αναπτύξεώς τους στο Ινστιτούτο

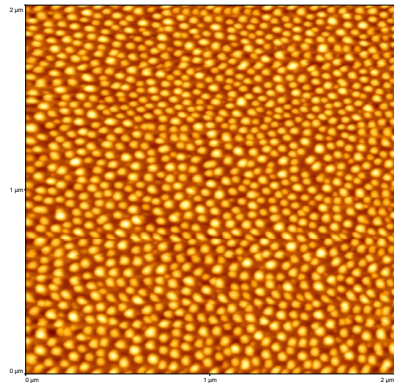
Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για να γίνουν οι επιστρώσεις του πολυμερούς ήταν τα εξής:

- δισκίδιο πυριτίου (με φυσικό οξείδιο (~1 nm) λόγω οξείδωσης στην ατμόσφαιρα),
- υμένιο νιτριδίου του πυριτίου πάχους 105 nm εναποτιθέμενο επάνω σε υπόστρωμα πυριτίου,
- εμπορικό γυαλί μικροσκοπίου για καλλιέργειες κυττάρων και πρωτεϊνών της εταιρίας Knittel Glaeser,
- υμένιο θερμικού οξειδίου του πυριτίου (HTO) πάχους 100 nm, από οξείδωση δισκιδίου του πυριτίου,
- υμένιο οξειδίου του πυριτίου από χαμηλή θερμοκρασία (LTO) πάχους 530 nm, εναποτιθέμενου πάνω σε δισκίδιο πυριτίου,
- εμπορικό πλακίδιο πολυαιθερικής αιθερικής κετόνης (**PolyEther Ether Ketone, PEEK**) της εταιρίας Goodfellow, κωδικός EK301400, πάχους 0.5 mm,
- υμένιο πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 150 nm εναποτιθέμενο πάνω σε δισκίδιο πυριτίου .

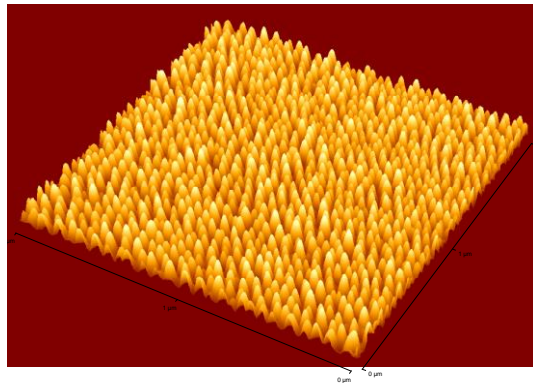
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αμέσως μετά την έγνηση έγινε μελέτη της ποιότητας του υμενίου PMMA που εναποτέθηκε επάνω σε κάθε υπόστρωμα. Τα υμένια δεν εμφάνισαν ανομοιομορφίες, ήταν επίπεδα ακόμα και με μέτρηση με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης ενώ παρουσίασαν ομοιομορφία και κατά την μέτρηση του πάχους με χρήση προφίλομέτρου (το πάχος τους ήταν ~ 10 μm).

Για κάθε ένα από τα υμένια έγινε εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου με ροή 100 sccm, για 1 min, στους 65 °C, πίεση 0.75 Pa, ισχύ 1800W, στα 0V Bias και έπειτα μετρήθηκαν οι δομές με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

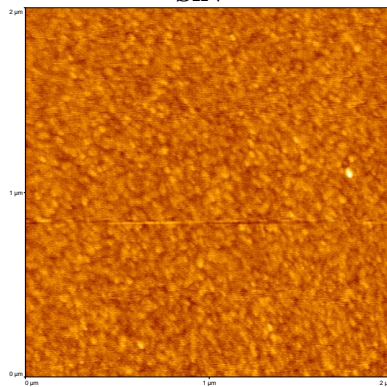
Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για κάθε μια μέτρηση. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία. Σημειώνεται επίσης ότι έγινε μέτρηση των υποστρωμάτων πριν την επίστρωση με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Στις περιπτώσεις όπου εμφανίστηκε κάποια προϋπάρχουσα τοπογραφία (πριν από την επίστρωση του υμενίου) υπάρχουν εικόνες μικροσκοπίας ίδιας περιοχής και ανάλυσης ώστε να διαπιστωθεί αν η προϋπάρχουσα τοπογραφία «καθοδηγεί» τις υπερκείμενες νανοδομές.



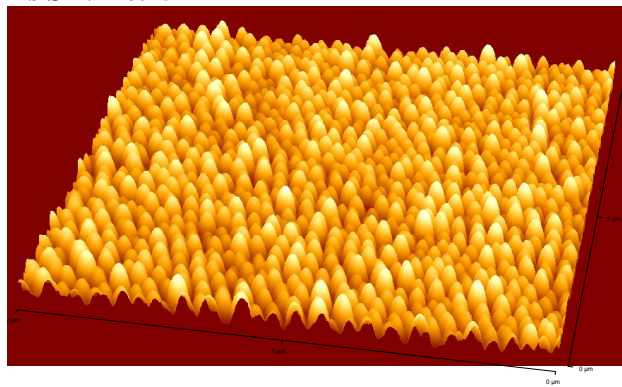
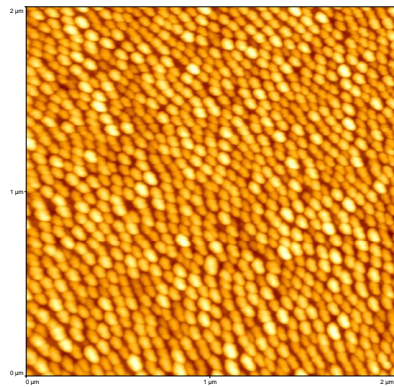
Si



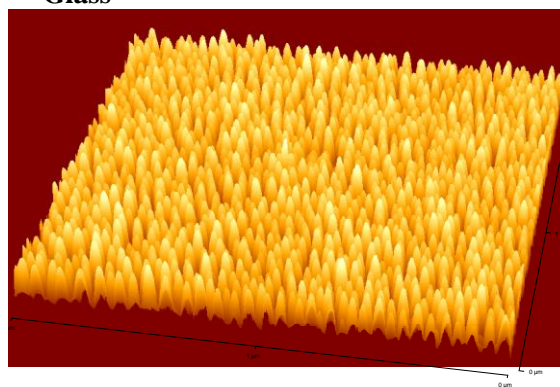
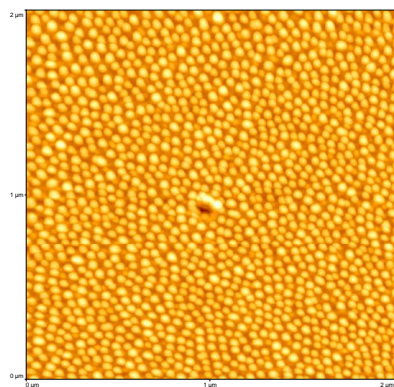
SiN



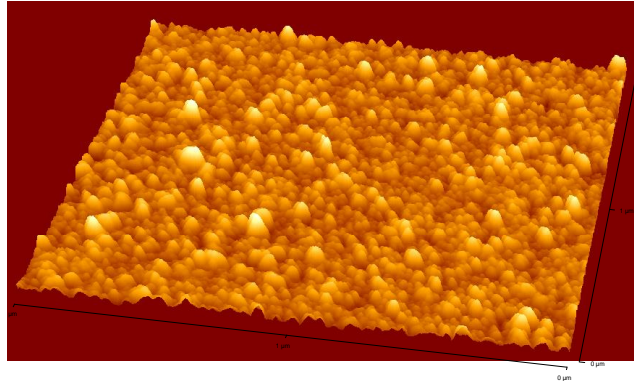
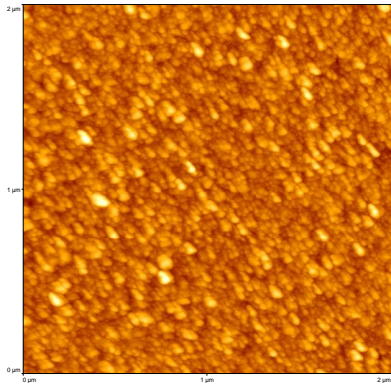
rms SiN = 0.25 nm



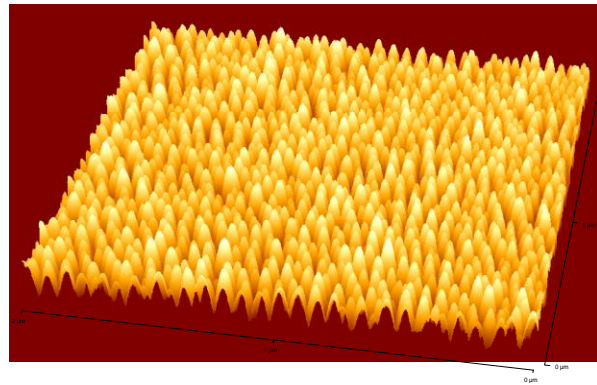
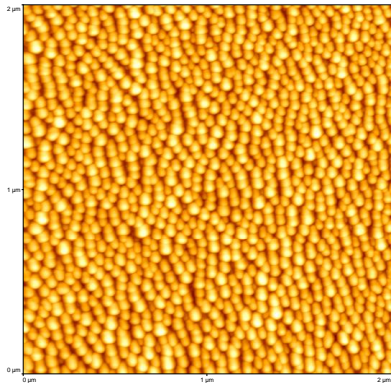
Glass



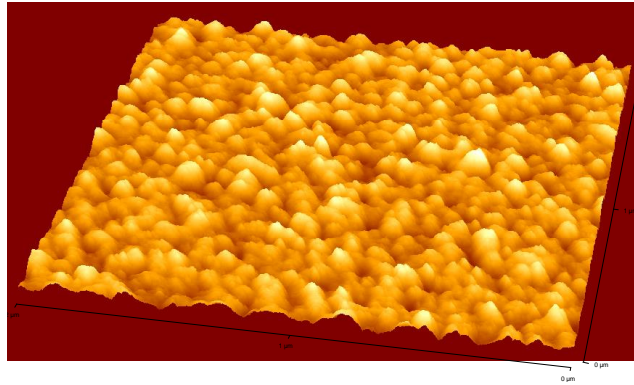
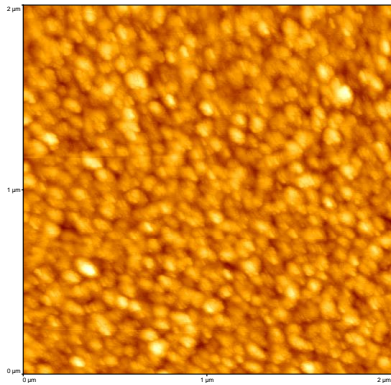
HTO



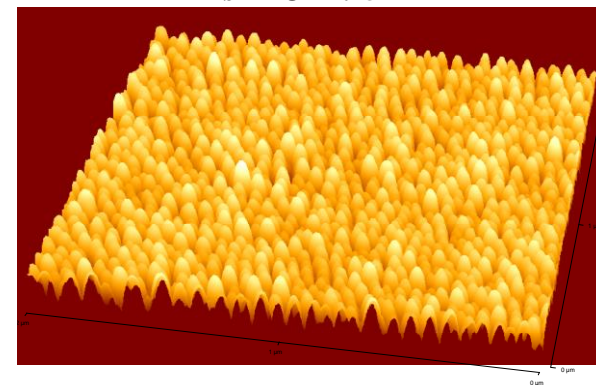
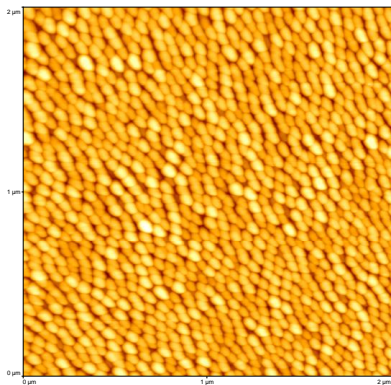
rms HTO= 2.0 nm

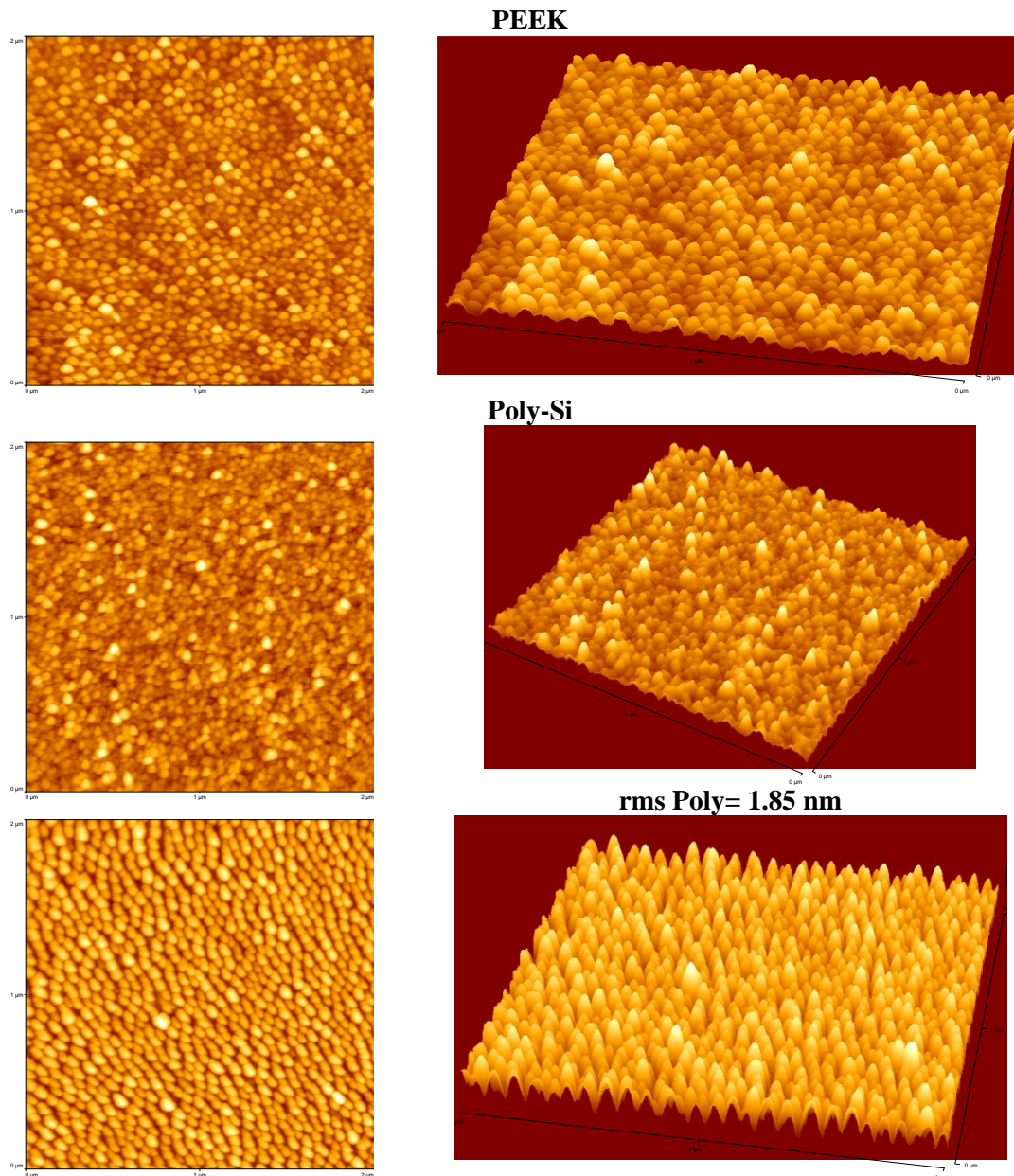


LTO



rms LTO= 2.15 nm

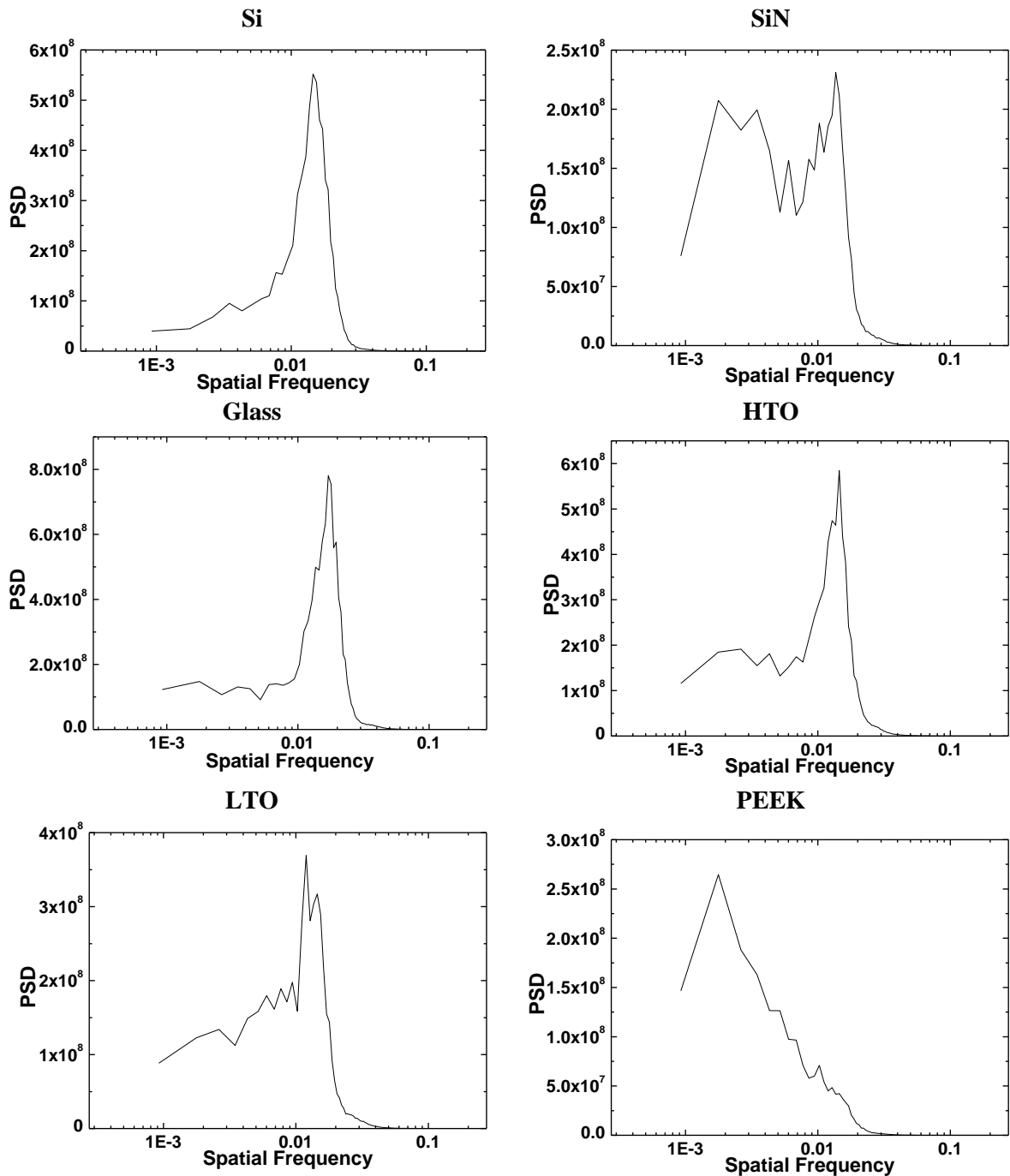


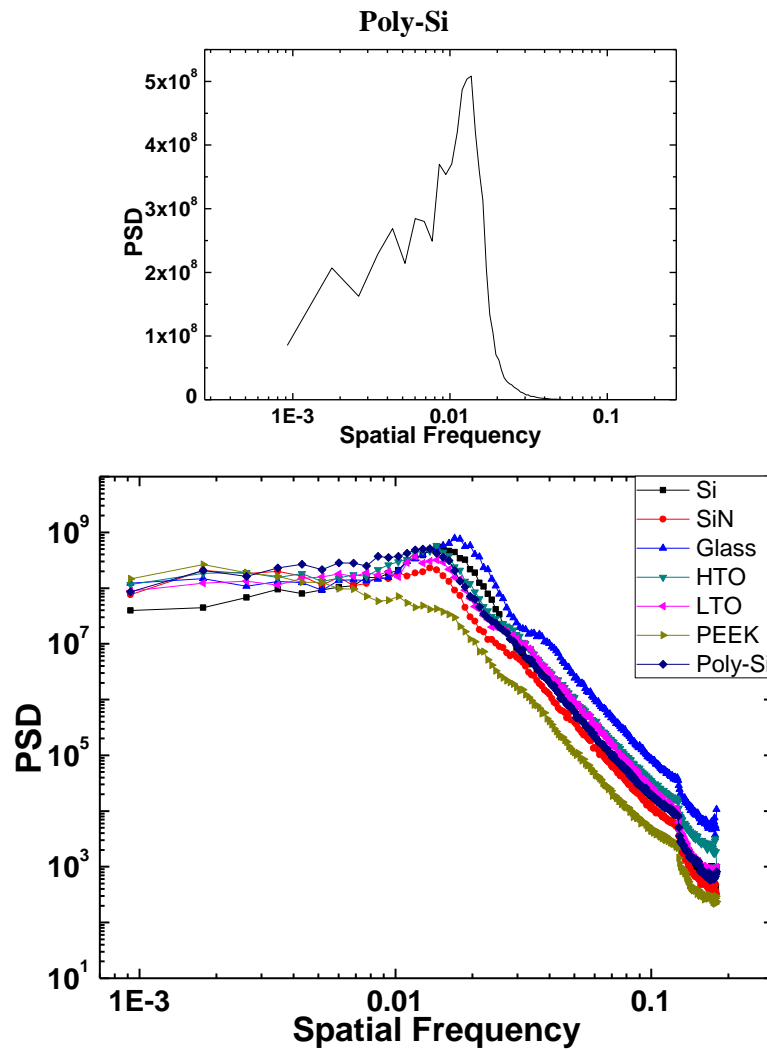


Σχήμα 69: Εικόνες AFM υμενίων PMMA πάχους $\sim 10 \mu\text{m}$ πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα για τις ίδιες συνθήκες εγχάραξης και για βάθος εγχάραξης ίδιο σε κάθε περίπτωση. Επάνω παρατίθεται ο χημικός τύπος κάθε υλικού. Κάτω αριστερά η κάτοψη και κάτω δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Στις περιπτώσεις όπου υπάρχει τοπογραφία πριν την επίστρωση του υμενίου αρχικά παρατίθεται η κάτοψη και η τρισδιάστατη απεικόνιση του ίδιου του υποστρώματος, όπως επίσης και το rms που βρέθηκε από τις μετρήσεις τις επιφάνειας. Οι εικόνες είναι $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Οι εικόνες AFM δείχνουν οπτικά κάποιες διαφορές στην τάξη, στο μέγεθος και στο ύψος των νανοδομών. Η δομή που ξεχωρίζει είναι αυτή πάνω στο πλακίδιο PEEK, ενώ η πιο οργανωμένες φαίνονται να είναι αυτές στο εμπορικό γυαλί και στο δισκίδιο Si. Παραπλήσιες δομές έχουμε για τα οξειδία και το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο παρά το γεγονός της ύπαρξης κάποιας προϋπάρχουσας μορφολογίας σε αυτά. Στο νιτρίδιο επίσης οι δομές φαίνεται ότι είναι παραπλήσιες με αυτές του οξειδίου.

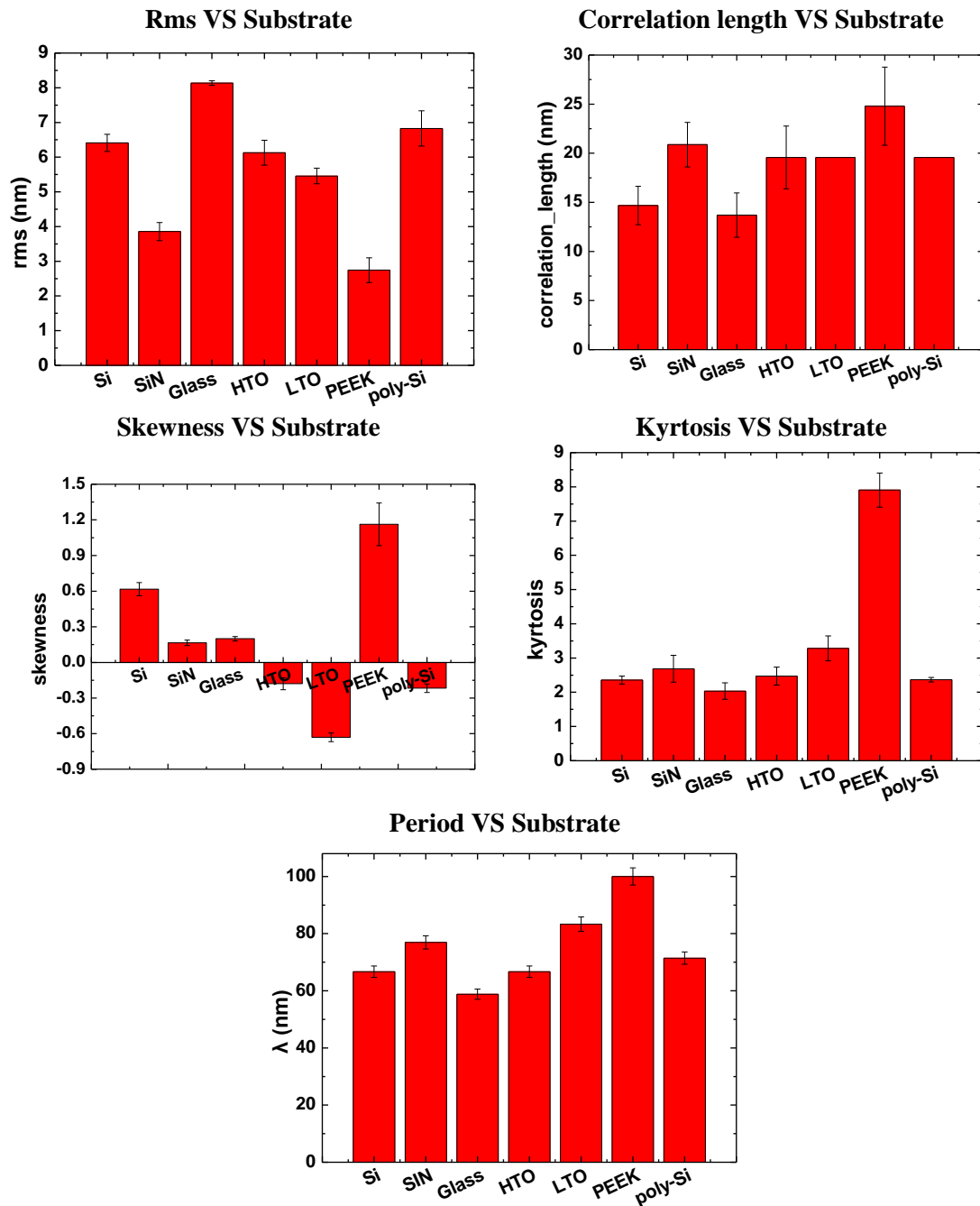
Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά για διαφορετικά υλικά υποστρώματος, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης, του μήκους συσχέτισης και της περιόδου. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 70 και Σχήμα 71).





Σχήμα 70: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 69.

Στις γραφικές παραστάσεις βλέπουμε ότι στο εμπορικό γυαλί έχουμε την πιο οξεία και σαφή κορυφή, η οποία μετακινείται σε μικρότερη συχνότητα στο δισκίδιο πυριτίου. Για τα υπόλοιπα υλικά η κορυφή μειώνεται αλλά παραμένει στο ίδιο σημείο όπου σχεδόν εξαφανίζεται στο PEEK. Για την περαιτέρω στατιστική ανάλυση των νανοδομών αναλύουμε τα στατιστικά μεγέθη των μετρήσεων AFM και τα απεικονίζουμε στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 71: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά για διάφορα πολυμερή υμένια. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XVIII: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 69.

| Υπόστρωμα | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) |
|-----------|----------|------------------|----------|----------|--------|
| Si | 6,4 | 14,7 | 0,6 | 2,4 | 66,7 |
| SiN | 3,9 | 20,9 | 0,1 | 2,7 | 76,9 |
| Glass | 8,1 | 13,7 | 0,2 | 2,0 | 58,8 |
| HTO | 6,1 | 19,6 | -0,2 | 2,5 | 66,7 |
| LTO | 5,4 | 19,6 | -0,6 | 3,3 | 83,3 |
| PEEK | 2,7 | 24,8 | 1,2 | 8,0 | 100 |
| Poly-Si | 6,8 | 19,6 | -0,2 | 2,4 | 71,4 |

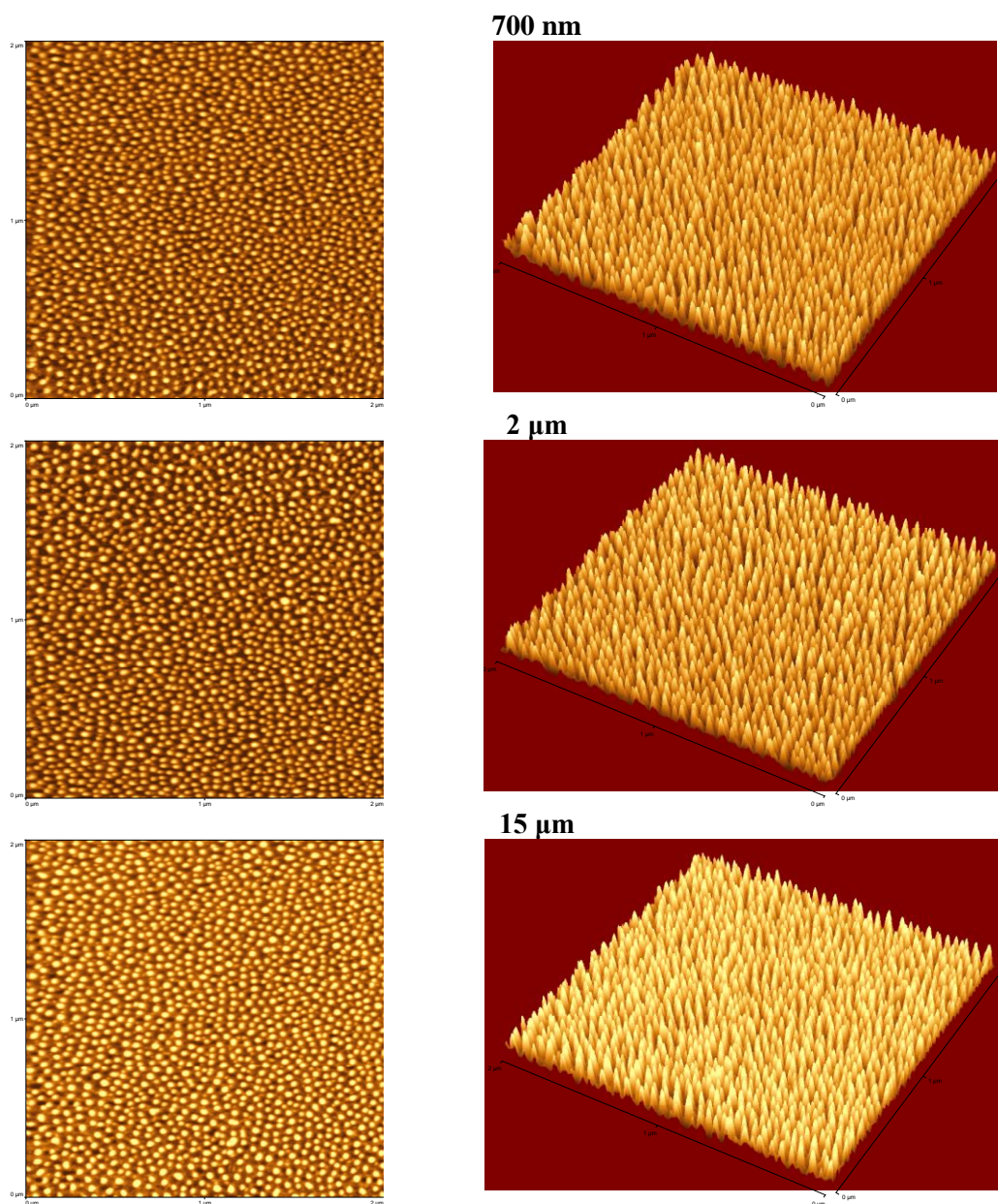
Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών των επιφανειών παρατηρούμε ότι για το εμπορικό γυαλί έχουμε τις ψηλότερες δομές για τον ίδιο χρόνο εγχάραξης. Για το δισκίδιο πυριτίου, το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και τα οξειδία τα ύψη είναι περίπου τα ίδια, ενώ για το νιτρίδιο και το PEEK, τα ύψη μειώνονται κατά πολύ αφού το rms πέφτει στο μισό στην περίπτωση του νιτρίδιου και ακόμη μεγαλύτερη πτώση εμφανίζεται στην περίπτωση του PEEK. Όσον αφορά το μήκος συσχέτισης βλέπουμε μικρές διαφορές σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από το δισκίδιο πυριτίου και το εμπορικό γυαλί όπου το μήκος συσχέτισης μειώνεται αισθητά δείχνοντάς μας μικρότερες δομές. Ο λόγος ασυμμετρίας είναι θετικός στην περίπτωση του PEEK, του πυριτίου, του νιτρίδιου και του εμπορικού γυαλιού. Στα οξειδία και στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο οι τιμή του λόγου ασυμμετρίας είναι αρνητική. Αυτό αποτελεί έκπληξη καθώς οπτικά δεν φαίνεται να υπάρχουν κοιλότητες ή τρύπες στην επιφάνεια των νανοδομών που δημιουργούνται. Η κύρτωση κυμαίνεται στο 2-3 για όλες τις περιπτώσεις εκτός από αυτή του PEEK, όπου η τιμή της ανεβαίνει στο 8. Τέλος η περίοδος κυμαίνεται σε κοντινές τιμές για όλα τα πολυμερή 60-80 nm, με το εμπορικό γυαλί δίνει τη μικρότερη τιμή περιόδου. Το PEEK εμφανίζει περίοδο γύρω στα 100 nm, αρκετά πάνω από τη μέση περίοδο των άλλων υποστρωμάτων.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το υλικό του υποστρώματος δείχνει να επηρεάζει τις δημιουργούμενες από εγχάραξη με πλάσμα νανοδομές σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις.

5.7 Επίδραση του αρχικού πάχους του υμενίου

Τέλος μελετάται αν το πάχος του υμενίου του υλικού παίζει κάποιο ρόλο στις δημιουργούμενες από το πλάσμα νανοδομές. Χρησιμοποιήθηκε PMMA πρότυπου μέσου (κατά βάρος) Μοριακού Βάρους 120 kDa της Aldrich αριθμός καταλόγου 182230, $T_g = 105$ °C. Παρασκευάστηκαν διαλύματα 15%, 25% και 30% κ.β. (σε στερεό) με διαλύτη PGMEA τα οποία και επιστρώθηκαν στις 3000 στροφές για 30 s με επιτάχυνση 300 rpm/s, και ψήθηκαν για 60 min στους 150 °C δίνοντας υμένια με πάχη 700 nm, 2 μm και 15 μm. Κατόπιν τα υμένια αυτά εγχάραχτηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες: θερμοκρασία

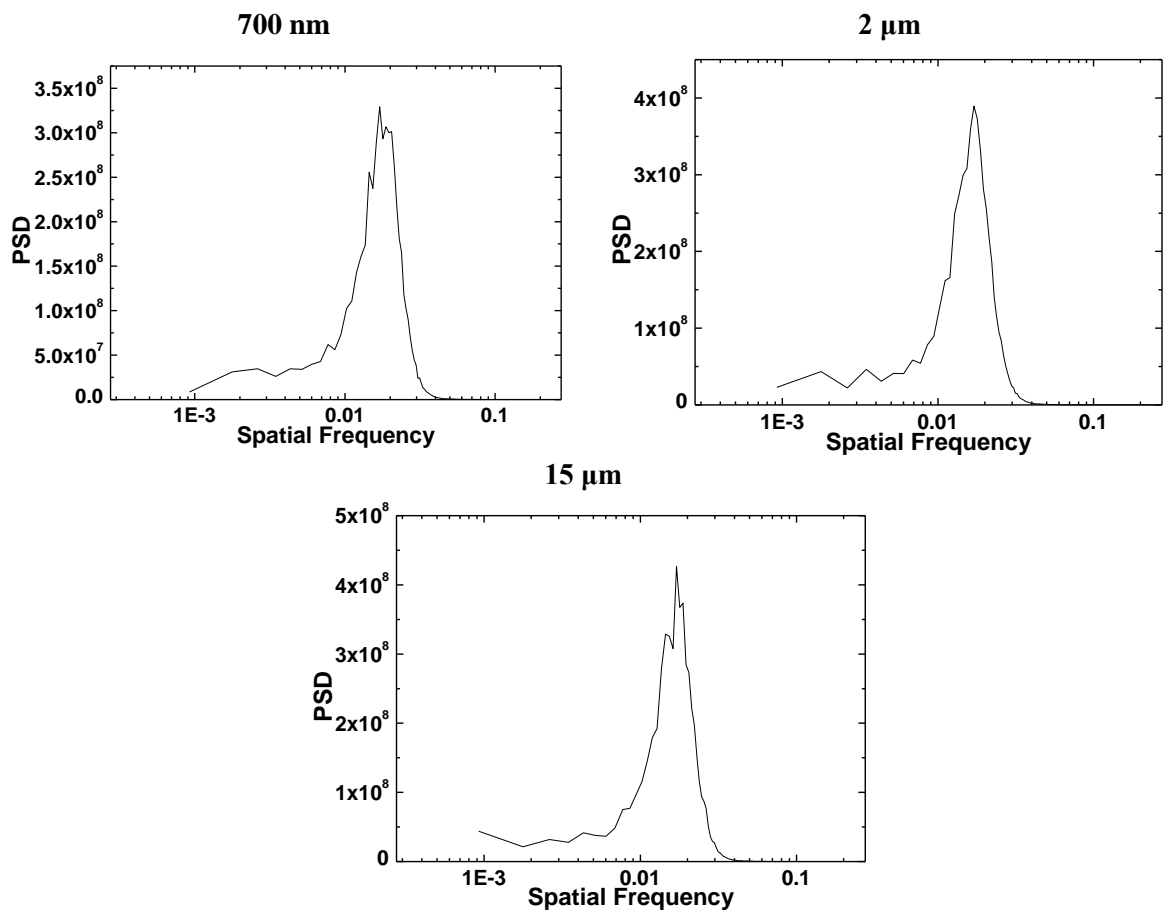
ηλεκτροδίου 65 °C, πίεση 0,75 Pa, ροή οξυγόνου 100 sccm, ισχύς 1900 W, τάση αυτοπόλωσης ηλεκτροδίου (DC Bias) 0V (κλειστή γεννήτρια Bias) και χρόνο εγχάραξης 1 min. Ακολουθεί πίνακας με τις εικόνες του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης για τα τρία πάχη που μετρήθηκαν. Όλες οι εικόνες είναι 2μm x 2μm με ανάλυση 512 x 512 σημεία.

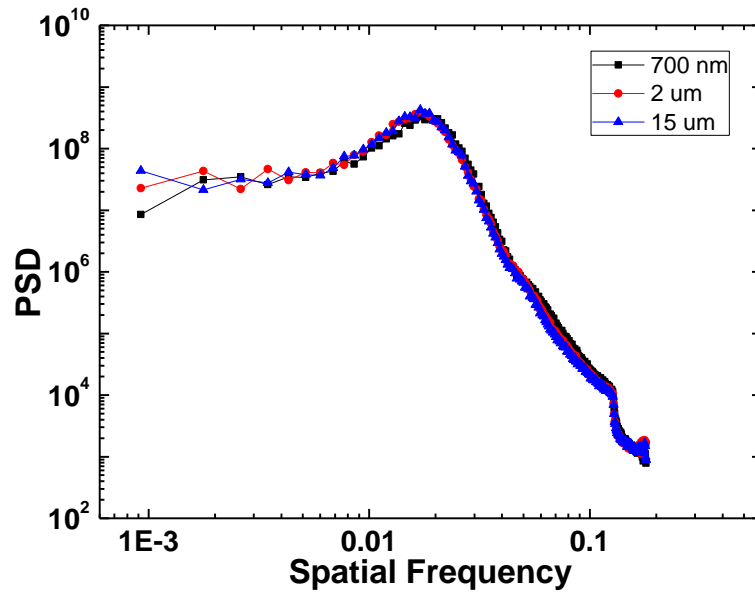


Σχήμα 72: Εικόνες AFM PMMA διαφορετικού αρχικού πάχους, μετά από εγχάραξη με πλάσμα O₂. Αριστερά η κάτοψη και δεξιά η τρισδιάστατη απεικόνιση. Οι εικόνες είναι 2 μm x 2 μm και η ανάλυση κάθε εικόνας είναι 512 x 512 σημεία.

Αρχικά από τις εικόνες παρατηρούμε ότι οπτικά δεν έχουμε κάποιες διαφορές στις νανοδομές αυτές καθαντές ούτε παρατηρούνται κάποια πρόσθετα χαρακτηριστικά στις τρεις περιπτώσεις που εξετάζονται στην συγκεκριμένη μελέτη με το μικροσκόπιο.

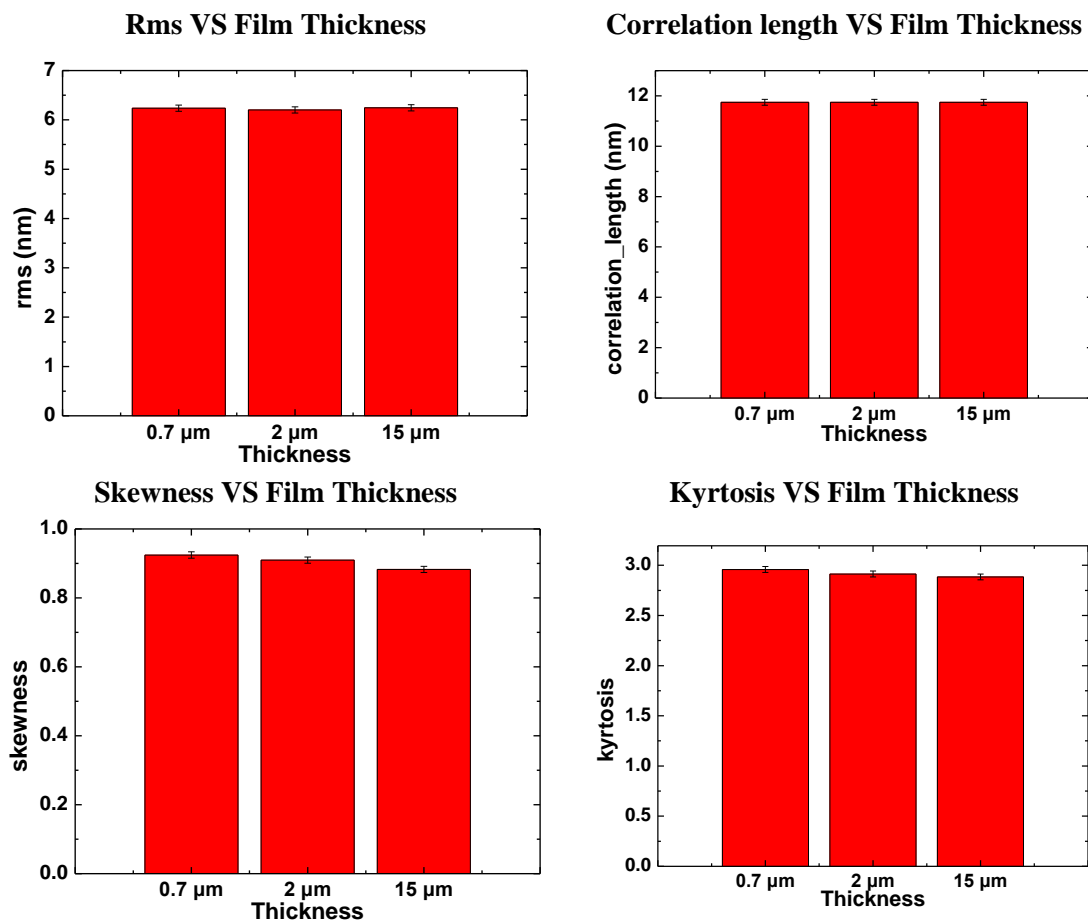
Για να μελετήσουμε περαιτέρω την τάξη, τη διάταξη και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών και τις διαφορές που εμφανίζουν αυτά τα υμένια με διαφορετικά αρχικά πάχη, αναλύουμε τις επιφάνειες και εξάγουμε τα φάσματα πυκνότητας ισχύος για κάθε μία εξ αυτών καθώς και τα στατιστικά μεγέθη της μέσης τετραγωνικής ρίζας των υψών της επιφάνειας, του λόγου ασυμμετρίας, της κύρτωσης και του μήκους συσχέτισης, όπως επίσης και της περιόδου και της παραμέτρου τάξης. Αυτά φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 73 και Σχήμα 74).

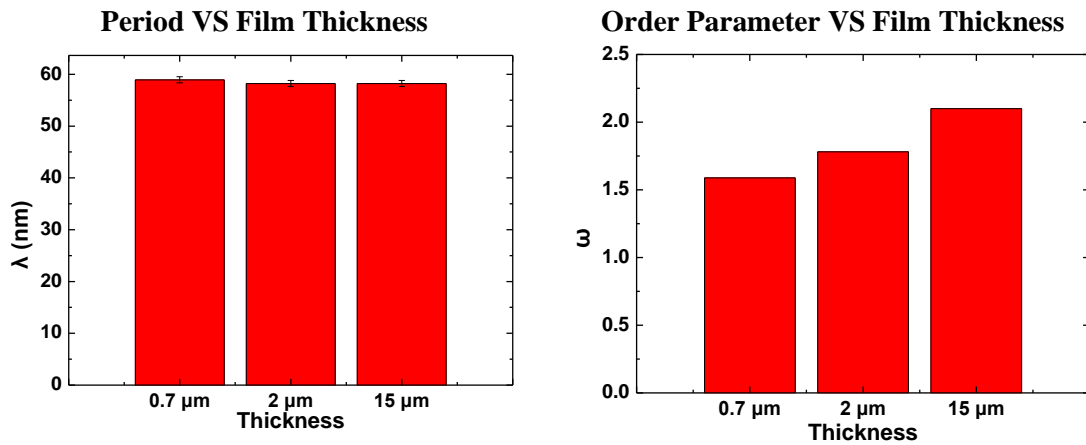




Σχήμα 73: Φάσματα πυκνότητας ισχύος (PSD) για κάθε μία από τις επιφάνειες που απεικονίζονται στο Σχήμα 72.

Στις γραφικές παραστάσεις βλέπουμε ότι η κορυφή που εμφανίζεται είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις που μελετάμε, έχοντας σχεδόν ίδια ένταση, επιβεβαιώνοντας ότι οι δομές ουσιαστικά είναι οι ίδιες και στις τρεις περιπτώσεις.





Σχήμα 74: Γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας και το πως μεταβάλλονται αυτά με την αλλαγή του αρχικού πάχους του πολυμερούς υμενίου που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη. Κάθε ένα από τα σημεία είναι η μέση τιμή του μεγέθους για τουλάχιστον 3 διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος.

Πίνακας XIX: Χαρακτηριστικά μεγέθη της τραχύτητας για τις επιφάνειες του Σχήμα 72.

| Πάχος (μm) | rms (nm) | cor. length (nm) | skewness | kyrtosis | λ (nm) | ω |
|------------|----------|------------------|----------|----------|--------|-----|
| 0,5 | 6,2 | 11,7 | 0,9 | 3,0 | 58,9 | 1,6 |
| 2 | 6,2 | 11,7 | 0,9 | 2,9 | 58,2 | 1,8 |
| 15 | 6,2 | 11,7 | 0,9 | 2,9 | 58,2 | 2,1 |

Μελετώντας τη μεταβολή της μέσης τετραγωνικής τιμής των υψών της επιφάνειας, και του μήκους συσχέτισης βλέπουμε ότι ακόμη και από την διεξοδική μελέτη των στατιστικών μεγεθών δεν βλέπουμε κάποια σημαντική διαφορά. Ακόμα και στην τάξη όπου η παράμετρος ω από το 1.6 φτάνει στο 2, αυτό είναι δυνατόν να αντανακλά διαφορές ως προ τις λεπτομέρειες του προσδιορισμού (της μετρήσεως). Γενικώς παρατηρώντας τη δημιουργία νανοδομών με εγχάραξη από πλάσμα οξυγόνου σε υμένιο PMMA, ποτέ δεν εμφανίστηκε κάποια απόκλιση λόγω διαφορετικού πάχους ούτε υπήρχε κάποια ένδειξη που να οδηγεί προς αυτό.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το αρχικό πάχος δεν παίζει κανένα ρόλο στην ποιότητα το μέγεθος, την τάξη, οξύτητα, την απόσταση και το ύψος των νανοδομών.

5.8 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα της μελέτης της επίδρασης της χημείας και των υλικών στο σχήμα, το μέγεθος, το ύψος, την τάξη και το σχήμα των νανοδομών που παράγονται από την εγχάραξη πλάσματος φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1). Η κωδικοποίηση του Πίνακα έχει ως εξής: +, ++, +++ = επηρεάζει πολύ, περισσότερο, πάρα πολύ και X = δεν επηρεάζει.

Πίνακας XX: Επίδραση των υλικών και της χημείας στα χαρακτηριστικά των νανοδομών που δημιουργούνται κατά την εγχάραξη

| | Ύψος | Πάχος | Τάξη | Οξύτητα | Ασυμμετρία | Περίοδος | Γενικά Σχόλια |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|---|
| Αέριο | +++ | +++ | +++ | + | +++ | ++ | Όλα τα στατιστικά μεγέθη επηρεάζονται από την επιλογή του αερίου με το οποίο γίνεται η εγχάραξη. |
| M_w | +++ | + | + | +++ | + | ++ | Εμφάνιση κάποιων μεγάλων σε όγκο και ύψος κορυφών που επηρεάζουν όλα τα στατιστικά μεγέθη. Στην περίπτωση που οι τελευταίες κορυφές απουσιάζουν το μοριακό βάρος δεν παίζει σημαντικό ρόλο. |
| Διαλύτης | X | X | X | X | +++ | X | Ο διαλύτης επηρεάζει ελάχιστα τα στατιστικά μεγέθη. |
| Υλικό Υμενίου | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | + | Το υλικό του υμενίου επηρεάζει όλα τα στατιστικά μεγέθη, ενώ υλικά με κοντινό T _g εμφανίζουν πολλές ομοιότητες στις νανοδομές |
| Υλικό Υποστρώματος | +++ | + | + | ++ | +++ | + | Το υλικό του υποστρώματος επηρεάζει αρκετά τις δημιουργούμενες νανοδομές. |
| Αρχικό Πάχος | X | X | ++ | X | X | X | Οι νανοδομές δεν επηρεάζονται σχεδόν καθόλου από το αρχικό πάχος |

5.9 Βιβλιογραφία

[1] Bruce, R.L., *Influence of polymer structure on plasma-polymer interactions in resist materials*, PhD dissertation, University of Maryland, 2010.

[2] Βούρδας, Ν., *Μικρο-ρευστομηχανική για χημική και βιολογική μικρο-ανάλυση: Αλληλεπίδραση πολυμερών με πλάσμα αερίων για την εκλεκτική εγχάραξη και τροποποίηση αυτών*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2007.

[3] Νιάκουλα, Δ., *Μελέτη θερμικών διεργασιών πολυμερικών υλικών εποξειδικής βάσης για εφαρμογές σε λιθογραφία ελεγχόμενης αντίθεσης*, Διπλωματική εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Τομέας Πολυμερών, 2002.

Κεφάλαιο 6: Βιομιμητικές αντιανακλαστικές επιφάνειες πολυμερών κατασκευασμένες με νανο-οργάνωση και νανο-ύφανση με το πλάσμα

Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου

Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί εφαρμογή της νανο-ύφανσης και της νανο-οργάνωσης με το πλάσμα που μελετήθηκε διεξοδικά στα προηγούμενα κεφάλαια. Μελετώνται οι οπτικές ιδιότητες των κατεργασμένων με το πλάσμα επιφανειών και συγκεκριμένα η ανάκλαση σε μικρές γωνίες πρόσπτωσης και η διαπερατότητα, και αποδεικνύεται ότι τα πολυμερή αποκτούν αντιανακλαστικές ιδιότητες ανάλογες των υλικών που υπάρχουν στην φύση, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις αυξάνεται και η διαπερατότητα τους.

Στο κεφάλαιο αρχικά παρατίθεται μια εκτενή βιβλιογραφική επισκόπηση των τεχνικών κατασκευής αντιανακλαστικών επιφανειών που μιμούνται αντίστοιχες επιφάνειες στην φύση, προτού παρουσιαστεί η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσης διατριβής. Η μελέτη αυτή αφορά πλακίδια PMMA καθώς και υμένια PMMA σε πυρίτιο και σε γυαλί κατεργασμένα με πλάσμα O_2 , στα οποία μετρώνται και προσπαθούν να ελεγχθούν και να βελτιωθούν οι οπτικές τους ιδιότητες.

6.1. Εισαγωγή

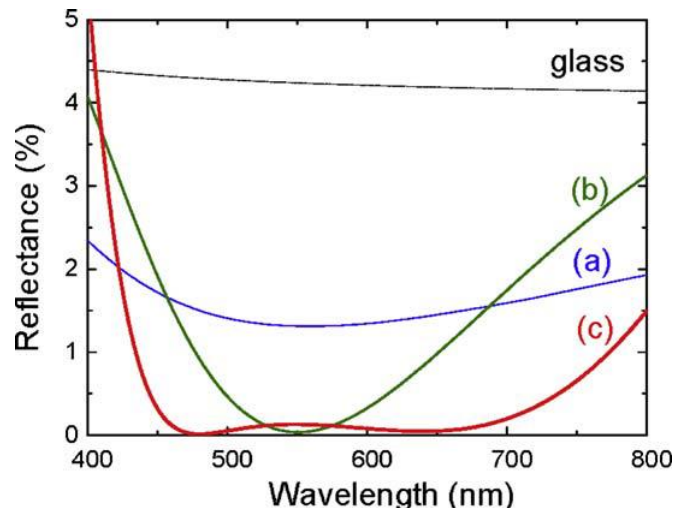
Ο τρόπος που λειτουργεί η φύση γύρω μας είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με την ανακλαστικότητα. Τα μη ανακλαστικά υλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον όχι μόνο ως υλικά τα οποία απορροφούν το φως ή διαπερνούνται από αυτό, αλλά και από τη σκοπιά της μελέτης των ιδιοτήτων τα οποία τα οδηγούν να έχουν αυτό το χαρακτηριστικό. Για να γίνει κατανοητό αυτό θα πρέπει κάποιος να γνωρίζει τον μηχανισμό παραγωγής των χρωμάτων από μια επιφάνεια όπως επίσης και με ποιον τρόπο να τον ελέγχει. Γενικά οι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή χρώματος στην φύση μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διεργασίες περίθλασης, συμβολής, σκέδασης, απορρόφησης και εκπομπής. Για παράδειγμα, το χρώμα το οποίο παράγεται από ένα λεπτό υμένιο [1] αποδίδεται στην συμβολή, το χρώμα του ουρανού σε σκέδαση Rayleigh, ενώ το ουράνιο τόξο σε περίθλαση. Στις περισσότερες περιπτώσεις κάποιο αντικείμενο εμφανίζει ένα χρώμα λόγω της αντιανακλαστικότητάς του ως προς μήκη κύματος που δεν αφορούν το χρώμα αυτό. Για παράδειγμα ένα πράσινο αντικείμενο εμφανίζει αντιανακλαστικότητα στα μήκη κύματος που δεν έχουν να κάνουν με το πράσινο.

Μελετώντας την φύση όσον αφορά την παραγωγή χρωμάτων σε διάφορα είδη, παρατηρούμε την ύπαρξη μικρο/νανοδομών στις χρωματισμένες επιφάνειες. Είναι γνωστό ότι οι λείες επιφάνειες λάμπουν περισσότερο από τις επιφάνειες που εμφανίζουν τραχύτητα από την καθημερινή παρατήρηση των αντικειμένων που μας περιβάλλουν. Η πρόταση αυτή αποτελεί την βάση για την ιδέα της αντιανακλαστικότητας (**AR**), κατά την οποία για να μειωθεί η ανάκλαση ή η λάμψη ενός αντικειμένου θα πρέπει να δημιουργηθεί τραχύτητα στην επιφάνεια του αντικειμένου. Το φαινόμενο είναι ευρέως γνωστό, αλλά ο λόγος που συμβαίνει είναι αντικείμενο μελέτης της επιστήμης. Ο Νεύτωνας πασχίζοντας να κατανοήσει το φαινόμενο εισήγαγε την έννοια της «οπτικής πυκνότητας» [2] που αργότερα μετατράπηκε σε δείκτη διάθλασης (συνήθως συμβολίζεται με n), ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει ένα υλικό σύμφωνα με την ταχύτητα του φωτός μέσα σε αυτό, συγκρινόμενη με αυτή που έχει η ταχύτητα του φωτός στον αέρα. Κάθε μεταβολή στον δείκτη διάθλασης που προκαλείται από δυο υλικά με διαφορετικό δείκτη διάθλασης, μπορεί να ανιχνευτεί είτε από το μάτι είτε από κάποιον οπτικό ανιχνευτή ως μια οπτική διαταραχή. Η οπτική διαταραχή αυτή (ανάκλαση) θα είναι μηδέν εάν το υλικό μέσα στο οποίο διαδίδεται το φως δεν αλλάζει ή εάν τα δυο υλικά έχουν τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Για παράδειγμα, ένα κομμάτι γυαλί που βρίσκεται βυθισμένο στο νερό εμφανίζεται αόρατο, που σημαίνει ότι δεν κάνει ανάκλαση λόγω του κοινού τους δείκτη διάθλασης. Στο κενό ή στον αέρα το ίδιο υλικό γίνεται ορατό, δηλαδή ανακλά το φως, λόγω του διαφορετικού δείκτη διάθλασης. Επομένως, για να είναι μια επιφάνεια αντιανακλαστική θα πρέπει να έχει επιφανειακά ένα υλικό με δείκτη διάθλασης σχεδόν 1.

Η φύση όμως ακολουθεί τη δική της στρατηγική για να δημιουργήσει αντιανακλαστικές επιφάνειες. Κατασκευάζει σύνθετα υλικά τα οποία αποτελούνται από υλικό και αέρα αναμειγμένα με συγκεκριμένη αναλογία (ανάλογα με το ποσοστό του υλικού σε σχέση με το ποσοστό του αέρα αλλάζει και ο δείκτης διάθλασης, χωρίς όμως να παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση). Αυτά είναι είτε πορώδη είτε τραχιά υλικά. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα καλά διατεταγμένων (υψηλής τάξης) μικροδομών που παρατηρούνται σε πολλά βιολογικά είδη τα οποία χρησιμοποιούν την τραχύτητα ως ένα μέσο για να επιτύχουν επιλεκτική αντιανακλαστικότητα. Παρόλα αυτά, το πρόβλημα της επίτευξης χαμηλού δείκτη διάθλασης δεν είναι ασήμαντο, ενώ καθίσταται πιο πολύπλοκο λόγω της εξάρτησης του δείκτη διάθλασης από το μήκος κύματος. Κατ' αρχήν, ένας κοντινός στη μονάδα δείκτης διάθλασης (στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος) ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα την μη ανακλαστικότητα, δεν εξασφαλίζει το ίδιο στις περιοχές του ορατού και του υπερύθρου. Λόγω του γεγονότος αυτού είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί αντιανακλαστικότητα για όλα (ή για ευρεία περιοχή) μηκών κύματος κάνοντας χρήση του ίδιου υλικού και η ανακλαστικότητα θα διαφέρει σε διαφορετικές περιοχές μηκών κύματος. Επομένως ο σχεδιασμός των αντιανακλαστικών επιφανειών περιστρέφεται κατά κύριο λόγο γύρω από την μελέτη της διαμόρφωσης του δείκτη διάθλασης μεταξύ του αέρα και τις επιφάνειας του υλικού, γνωστό και ως βαθμίδα του δείκτη διάθλασης, ειδικά στο επίπεδο πρόσπτωσης. Ο Λόρδος Rayleigh [3] ήταν ο πρώτος που με τη βοήθεια μαθηματικών έδειξε ότι τα σταδιακά μεταβαλλόμενα (διαβαθμισμένα) στρώματα ακόμη και με ελάχιστη διαφοροποίηση στην πυκνότητα (την οποία μπορούμε να συνδέσουμε με το δείκτη διάθλασης), μπορούν να δουλέψουν ως αντιανακλαστικά στρώματα. Παρά το ότι η ιδέα αυτή έδειξε να δουλεύει και για τον ήχο [4] και για το φως [5], αποτύγχανε για μικρές γωνίες πρόσπτωσης (όταν το κύμα ήταν σε μικρή γωνία με την επιφάνεια του υλικού) [6,7] δείχνοντας μια εξάρτηση της αντιανακλαστικότητας με τη γωνία με την οποία προσπίπτει το φως.

6.2 Αντιανακλαστικά υμένια

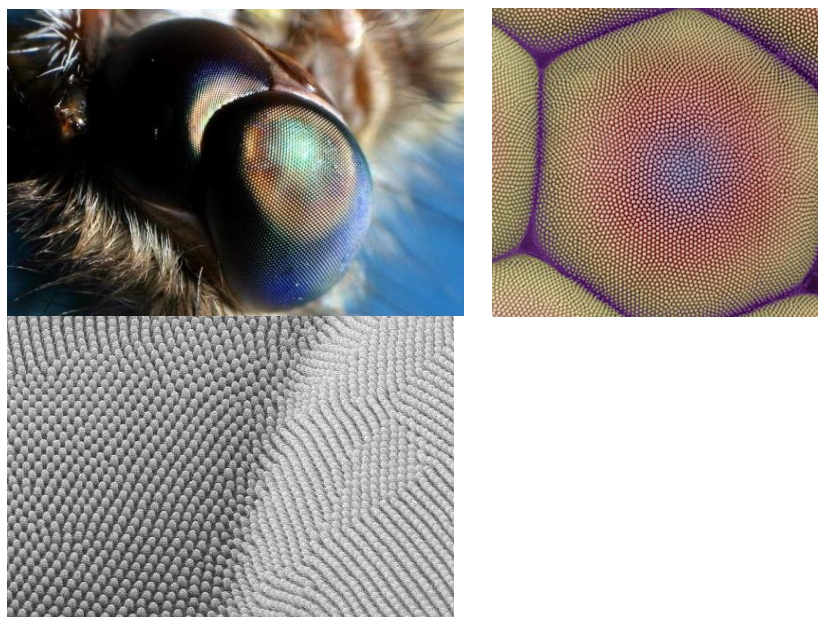
Η πρώτη μέθοδος κατασκευής αντιανακλαστικών έχει να κάνει με την εναπόθεση υμενίων, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια βαθμίδα του δείκτη διάθλασης. Η πιο συνήθης μέθοδος εξ αυτών είναι η δημιουργία πολυστρωματικής επίστρωσης και χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία των φακών, γυαλιών όρασης και παραπλήσιων εφαρμογών. Στο Σχήμα 75 φαίνεται η επίδραση των αντιανακλαστικών στρωμάτων εναποθέτοντας 3 στρώματα. Παρά το ότι η τεχνολογία των υμενίων αυτών είναι αρκετά διαδεδομένη και ανεπτυγμένη, γεγονός παραμένει ότι η συγκεκριμένη μέθοδος αντιμετωπίζει πολλά κατασκευαστικά προβλήματα. Αυτά έχουν να κάνουν με θερμικές παραμορφώσεις, με κακή πρόσφυση των υλικών μεταξύ τους όπως και με ζητήματα μικρής αντοχής σε καταπονήσεις και στην φθορά του χρόνου.



Σχήμα 75: Απεικόνιση της ανάκλασης ως συνάρτηση του μήκους κύματος για αντιανακλαστικές επιστρώσεις: (α) μη ανακλαστική επίστρωση: Air ($n_0 = 1.0$)/0.25 λ -MgF₂ ($n = 1.38$)/Glass ($n_S = 1.52$) (b) μη ανακλαστική επίστρωση δυο στρωμάτων: Air/0.25 λ -MgF₂/0.25 λ -Al₂O₃ ($n_1 = 1.69$)/Glass (c) μη ανακλαστική επίστρωση τριών στρωμάτων: Air/0.25 λ -MgF₂/0.5 λ -ZrO₂ ($n_1 = 2.05$)/0.25 λ -CeF₃ ($n_1 = 1.64$)/Glass. Το λ είναι το μήκος κύματος που στοχεύουμε στο οποίο η ενεργή ανάκλαση θα είναι ελάχιστη. [8]

6.3 Αλληλεπίδραση του φωτός με δομές μικρότερες του μήκους κύματος του φωτός

Πριν από περίπου 40 χρόνια ο Bernhard [9] ανακάλυψε ότι η νυχτοπεταλούδα (moth) έχει την ικανότητα να διακρίνει ακόμα και στο σκοτάδι αντικείμενα, λόγω της δομής που έχει ο κερατοειδής της, ενώ για τον ίδιο λόγο τα μάτια της δεν ανακλούν το φως ώστε να μην εντοπίζεται από πιθανούς θηρευτές της. Η δομή που έχει το έντομο αυτό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 76).



Σχήμα 76: Μικρογραφίες ματιού νυχτοπεταλούδας σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (200x, 1340x, 5000x) [10-12].

Όσον αφορά το προσπίπτον φως, η δομή των ματιών της νυχτοπεταλούδας μειώνει σημαντικά την ανάκλαση της επιφάνειας, διαμορφώνοντας κατάλληλα την σταδιακή αλλαγή του δείκτη διάθλασης μεταξύ αέρα και εσωτερικού του ματιού.

Ακολουθώντας αυτή την παρατήρηση, αργότερα αποδείχτηκε ότι δομές οι οποίες μιμούνται τη συγκεκριμένη μορφολογία επιδεικνύουν παρόμοιες αντιανακλαστικές ιδιότητες [13,14], μελετώντας δομές που κατασκευάστηκαν με συμβολομετρική λιθογραφία. Η βασική αρχή που διέπει τις δομές αυτές είναι ότι η επιφάνεια αποτελείται από συστοιχίες λοφίσκων, τυπικά υπομικρονικού ύψους και διάκενου. Ο δείκτης διάθλασης της επιφάνειας μεταβάλλεται βαθμιαία από τον αέρα ως το υπόστρωμα.

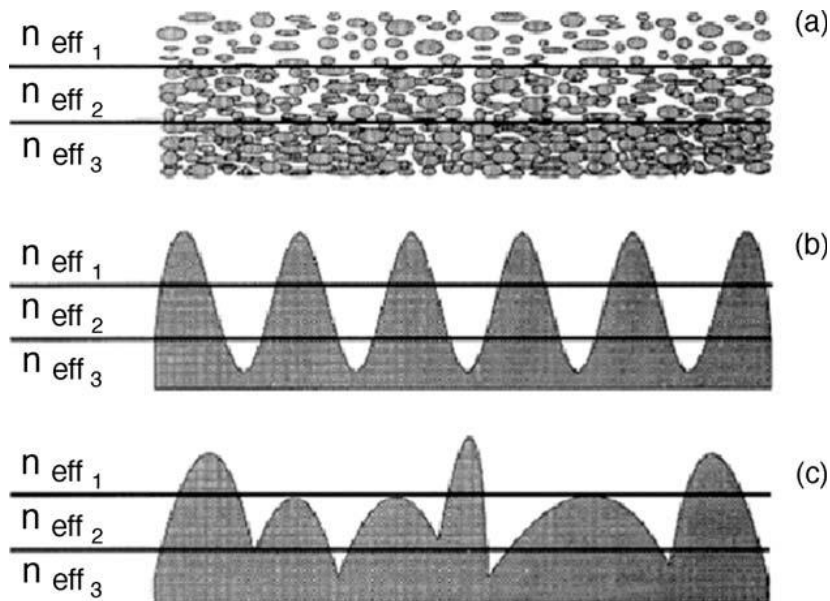
Γενικεύοντας την παρατήρηση αυτή, μπορούμε να πούμε ότι η εναλλακτική μέθοδος για την δημιουργία αντιανακλαστικών επιφανειών είναι ο έλεγχος της τοπογραφίας. Οι επιφάνειες αυτές θα πρέπει να ικανοποιούν ένα κρίσιμο κριτήριο: το υλικό του υποστρώματος αναμειγνύεται με τον αέρα σε κλίμακες μικρότερες από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (φως) [15], γεγονός που συμβαίνει στα μικρο/νανοπορώδη υλικά και νανοϋφασμένα (νανοσχηματοποιημένα) υλικά (Σχήμα 77).

Η θεωρία – προσέγγιση του ενεργού μέσου είναι αυτή που μελετάει την νανο και μικροτραχύτητα των επιφανειών και εισάγει την έννοια του ενεργού δείκτη διάθλασης. Η θεωρία αυτή θεωρεί το τραχύ στρώμα της επιφάνειας ως ένα υλικό αποτελούμενο από υλικό υποστρώματος και αέρα. Έτσι στο στρώμα αυτό υπάρχει ένας δείκτης διάθλασης του οποίου η τιμή βρίσκεται ανάμεσα στην τιμή του υλικού του υποστρώματος και του αέρα. Ο ενδιάμεσος δείκτης διάθλασης του στρώματος αυτού ονομάζεται ενεργός δείκτης διάθλασης (Σχήμα 77).

Ο υπολογισμός του ενεργού δείκτη διάθλασης γίνεται με την «Προσέγγιση Ενεργού Μέσου», όπως ονομάζεται το μοντέλο που εισήγαγε ο Bruggeman [16], στο οποίο το ενεργό ενδιάμεσο θεωρείται ως ομοιογενές μείγμα δυο συστατικών στρωμάτων:

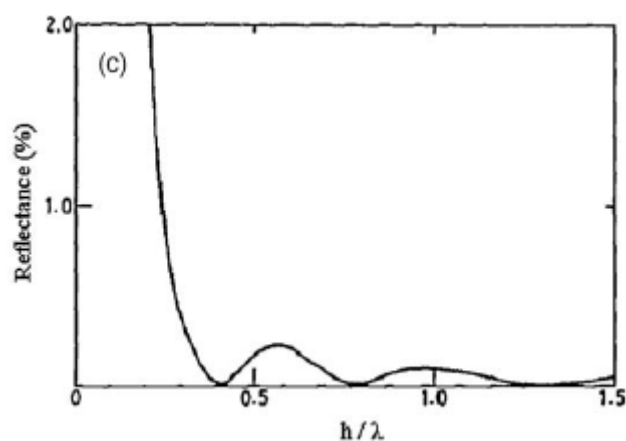
$$f_1 \frac{(n_1^2 - n^2)}{(n_1^2 + 2n^2)} + f_2 \frac{(n_2^2 - n^2)}{(n_2^2 + 2n^2)} = 0$$

Όπου n_1 και n_2 είναι οι δείκτες διάθλασης δυο συστατικών στρωμάτων, ενώ f_1 και f_2 είναι τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλαπλά συστατικά στρώματα και χρησιμοποιείται κατά κόρον για τον υπολογισμό του ενεργού δείκτη διάθλασης σε τραχείες επιφάνειες.



Σχήμα 77: Σχηματική απεικόνιση των υπό του μήκους κύματος τραχείων αντιανακλαστικών δομών με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης από τον αέρα στο υπόστρωμα (a) πορώδη στρώματα, (b) περιοδικές δομές, (c) στοχαστικές (τυχαία νανουφασμένες) δομές. [15]

Ο βέλτιστος σχεδιασμός μιας δομής τύπου ματιού νυχτοπεταλούδας (όπως περιγράφεται παραπάνω) μπορεί να προκύψει μελετώντας την εξάρτηση της ανακλαστικότητας στο ενεργό ύψος (h) και διάκενο (s) των δομών και από στο μήκος κύματος (λ) του φωτός. Η διαβαθμισμένη επιφάνεια αναλύεται σε πολλά διαδοχικά στρώματα ίσου πάχους με προοδευτικά αυξανόμενο δείκτη διάθλασης [13]. Εάν $1 < \lambda/s < 2.5$ σε κανονική γωνία πρόσπτωσης, η ανακλαστικότητα είναι βέλτιστη, ενώ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 78 η αντιανακλαστικότητα επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο εύρος μηκών κύματος έχοντας όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ύψος δομών και συντονίζοντας λεπτομερώς το διάκενο των δομών.



Σχήμα 78: Εξάρτηση της ανάκλασης από το λόγο ύψους δομών προς μήκος κύματος ακτινοβολίας [13].

6.4 Μέθοδοι νανοεκτρέχουσας/ νανοϋφανσης για κατασκευή αντιανακλαστικών νανοδομών: Βιβλιογραφική επισκόπηση

Με την ταχεία ανάπτυξη των τεχνικών νανοσχηματοποίησης, οι δομές που μιμούνται τις δομές που υπάρχουν στο μάτι της νυχτοπεταλούδας προκάλεσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ανά τον κόσμο, έτσι πολλοί ερευνητές άρχισαν να τις χρησιμοποιούν σε οπτικές συσκευές όπως φακοί, ηλιακά κύτταρα και διόδους εκπομπής φωτός [17-21]. Ακολουθεί περιγραφή των σημαντικότερων μεθόδων κατασκευής αντιανακλαστικών επιφανειών εφαρμόζοντας συγκεκριμένη νανοτοπογραφία πάνω στο ίδιο το υλικό.

6.4.1 Επεξεργασία με τη βοήθεια διαλυμάτων

Η μέθοδος αυτή προσδίδει συνήθως πορώδη υλικά με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Οι πρώτες μελέτες έγιναν από τον Fraunhofer [22], ο οποίος εγχάραξε και εκτρέχυνε το γυαλί με τη βοήθεια οξέος έτσι ώστε να μειώσει επιφανειακά τον δείκτη διάθλασής του και επομένως την ανάκλασή του. Πολυμερικά υμένια τα οποία έχουν χαμηλό δείκτη διάθλασης (π.χ. PMMA, PET) μπορούν να εναποθεθούν πάνω σε διάφανα υποστρώματα, όπως είναι το γυαλί ή ακόμη και τα πολυμερικά πλακίδια, χωρίς να επηρεάζουν την διαπερατότητά τους. Όταν εισάγονται πόροι στο υπερκείμενο αυτό πολυμερικό υμένιο μειώνεται η ανακλαστικότητα του υλικού. Η δυσκολία κατασκευής έγκειται στο ότι πρέπει να μεγιστοποιηθεί η παρουσία πόρων, αλλά ταυτόχρονα οι πορώδεις δομές να είναι μικρότερες από αυτές του μήκους κύματος του φωτός. Συνήθως χρησιμοποιείται πολυμερές αποτελούμενο από δύο αδιάλυτα μεταξύ τους συστατικά και γίνεται επιλεκτική διάλυση ενός εξ αυτών χρησιμοποιώντας κατάλληλο διαλύτη [23]. Η αναλογία με την οποία αναμειγνύονται τα δυο συστατικά επηρεάζει και το μέγεθος των πόρων τα οποία λαμβάνονται από τη διεργασία αυτή. Ο Walheim και η ομάδα του [23] χρησιμοποίησαν THF για να διαλύσουν PMMA και PS και με τη βοήθεια επίστρωσης με περιστροφή εναπόθεσαν το υμένιο σε διάφανο υπόστρωμα. Το μίγμα αυτό όταν εκτέθηκε σε κυκλοεξάνιο διαλύοντας επιλεκτικά το PS και αφήνοντας μια πορώδη δομή από PMMA. Το νανοπορώδες υμένιο που σχηματίστηκε είχε μέχρι 99.7% διαπερατότητα για μήκη κύματος 400 – 680 nm, ενώ ο δείκτης διάθλασης υπολογίστηκε μεταξύ 1.255 και 1.285.

6.4.2 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (PVD)

Μια μέθοδος που επίσης χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη υμενίων διαβαθμισμένης πυκνότητας είναι η φυσική εναπόθεση από ατμό. Η τεχνική που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα γίνεται με εναπόθεση υπό γωνία (Glancing Angle Deposition, **GLAD**). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερη πυκνότητα δομών από ότι με κατακόρυφη εναπόθεση [24]. Η πυκνότητα των δομών και επομένως και ο δείκτης διάθλασης μπορεί να ελεγχθεί με

τον έλεγχο της γωνίας ανάπτυξης. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να δημιουργηθούν πορώδη υμένα τα οποία έχουν διαβαθμισμένο δείκτη διάθλασης τα οποία βελτιώνουν την σημαντικά την διαπερατότητα [25,26]. Δομές SiO₂ που παρήχθησαν με την μέθοδο αυτή έχουν διαπερατότητες μέχρι και 99%. Επίσης με τη χρήση της GLAD έχει αποδειχτεί ότι αλλάζοντας την πηγή μπορεί να εναποτεθεί πορώδης δομή που αποτελείται από διαφορετικά υλικά. Με τον τρόπο αυτό η μέθοδος αυτή εναποτέθηκε πορώδες στρώμα TiO₂ πάνω από αυτό του SiO₂ οδηγώντας σε ανακλαστικότητα μικρότερη του 1% [27].

6.4.3 Χημική Εναπόθεση από Ατμό (CVD)

Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για τη δημιουργία νανοδομών που θα βελτιώσουν την αντιανακλαστικότητα επιφανειών. Οι δομές που παράγονται όντως επιδεικνύουν αντιανακλαστικές ιδιότητες ως αποτέλεσμα του χαμηλού δείκτη διάθλασης που επιτυγχάνεται λόγω του αυξημένου όγκου αέρα που παγιδεύεται ενδιάμεσα από αυτές τις πορώδεις δομές (όπως και στην προηγούμενη μέθοδο). Μια σχετικά πρόσφατη εργασία παρουσιάζει τη δημιουργία νανοκολώνων από GaN ως υλικό για τη μείωση του δείκτη διάθλασης. Μεταβάλλοντας το μήκος των ράβδων που εναποτίθενται ουσιαστικά ελέγχεται ο επιθυμητός δείκτης διάθλασης και η ανακλαστικότητα της επιφάνειας [28]. Το πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι ότι η επιθυμητή αντιανακλαστικότητα εμφανίζεται στην περιοχή του ορατού. Κάτω από αυτήν οι δομές εμφανίζουν μεγάλη απορρόφηση, ενώ πάνω από αυτήν οι δομές παρουσιάζουν ταλαντώσεις στην ανάκλαση, βρισκόμενες όμως κάτω από τις τιμές που δίνει το επίπεδο υμένιο του GaN.

Καλύτερες αντιανακλαστικές ιδιότητες μετρήθηκαν κατά την εναπόθεση νανοσωλήνων άνθρακα [29]. Οι νανοσωλήνες διαμέτρου 8 – 11 nm εναποτέθηκαν με τη χρήση καταλύτη κατακόρυφα στο υπόστρωμα, ενώ το ύψος τους ήταν μεγαλύτερο από 300 μm. Οι δομές αυτές έχουν ανακλαστικότητα κάτω του 0.1% για όλες τις γωνίες πρόσπτωσης για μήκος κύματος 600 nm, ενώ στα 300 η ανάκλαση ήταν 0.035%. Μελετώντας την εξάρτηση της ανακλαστικότητας από το μήκος των νανοσωλήνων διαπίστωσαν ότι οι μικρότερες δομές δεν έχουν τόσο καλή αντιανακλαστικότητα, ενώ η χρήση δομών μεγάλου μήκους καθιστά δύσκολη την πρακτική εφαρμογή της μεθόδου.

6.4.4 Υγρή Εγχάραξη

Ένα πολύ διαδεδομένο παράγωγο της υγρής εγχάραξης είναι το πορώδες πυρίτιο, το οποίο κατασκευάζεται με την ηλεκτροχημική εγχάραξη πυριτίου μέσα σε διάλυμα HF [30]. Με τη μέθοδο αυτή ο όγκος των πόρων και συνεπώς ο δείκτης διάθλασης, ελέγχεται με τον έλεγχο του ρεύματος και του χρόνου εγχάραξης. Το πορώδες πυρίτιο έχει χρησιμοποιηθεί ως αντιανακλαστικό υμένιο σε ηλιακές κυψελίδες [31]. Στις ηλιακές κυψελίδες η ανάκλαση

οφείλεται στην μεγάλη διαφορά του δείκτη διάθλασης μεταξύ του αέρα και του πυριτίου. Αλλάζοντας σταδιακά το ρεύμα κατά την εγχάραξη επιτεύχθηκε δομή με διαβαθμισμένο δείκτη διάθλασης και καλή αντανάκλαστικότητα [32]. Για να κατασκευαστεί αυτή η μορφολογία, σε δισκίδιο πυριτίου το οποίο εγχάραχτηκε σε διάλυμα HF, χρησιμοποιήθηκαν πυκνότητες ρεύματος από 100 μέχρι 0 mA/cm² με βήμα 10 s. Παραδόξως οι δομές αυτές επέδειξαν χειρότερη αντανάκλαστικότητα από τις αντίστοιχες δομές πορώδους πυριτίου χωρίς βαθμωτό δείκτη διάθλασης στην περιοχή του UV και του πράσινου.

Αν τα δισκία εγχάραχθούν παρουσία νανοσωματιδίων Ag σε διάλυμα HF/FeNO₃, τότε κατασκευάζονται νανονήματα πυριτίου (Silicon Nanowires, **SiNWs**) [33]. Οι δομές αυτές επίσης επιδεικνύουν χαμηλή ανακλαστικότητα στην περιοχή μηκών κύματος 300-1000 nm. Μια άλλη μέθοδος εγχάρασσει υμένιο χρυσού όπως αυτή του πορώδους πυριτίου με το κατάλληλο διάλυμα μειώνοντας στο 50% την ανακλαστικότητά του [34].

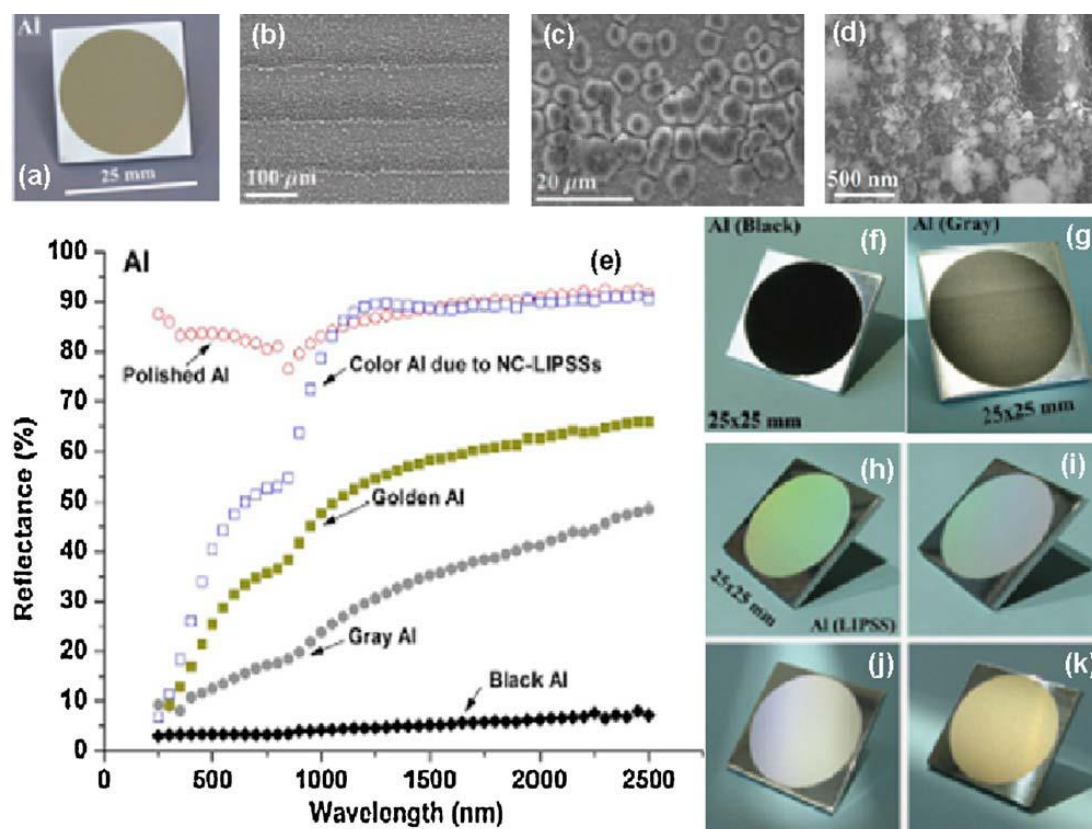
Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί η πιο γνωστή μέθοδος εγχάραξης που χρησιμοποιεί το TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) το οποίο εγχάρασσει κρυσταλλογραφικά το Si δημιουργώντας πυραμιδοειδείς δομές (~ 5μm σε ύψος και σε μέγεθος βάσης) επιτυγχάνοντας να μειώσει την ανάκλαση στο 13% της αρχικής για όλο το φάσμα του υπεριώδους, ορατού και υπερόθρου[35].

6.4.5 Ξηρή Εγχάραξη με laser

Σε αντίθεση με την υγρή εγχάραξη, η ξηρή εγχάραξη με laser (όπως και η εγχάραξη με πλάσμα) μπορούν να προσδώσουν μεγαλύτερο έλεγχο στην κατασκευή των νανοδομών. Για παράδειγμα η επιφάνεια του πυριτίου μπορεί να τροποποιηθεί με χρήση παλμού laser 100 fs, παρουσία SF₆ και να δώσει ημιπεριοδικές κωνικές δομές χωρίς τη χρήση μάσκας [36], οι οποίες έχουν ύψος 50 μm με διάμετρο βάσης 10 μm σε περιοχές μέχρι 10x10 mm. Το ύψος των πυραμίδων μπορεί να μεγαλώσει μεγαλώνοντας την διάρκεια του παλμού. Το αποτέλεσμα αυτής της σχηματοποίησης της επιφάνειας ήταν η απορρόφηση να φτάσει το 90% σε μήκη κύματος πάνω και κάτω από το ενεργειακό φάσμα του πυριτίου. Η μεγάλη απορρόφηση συνδέεται άμεσα με την μείωση της ανακλαστικότητας, όμως το γεγονός ότι υπάρχει απορρόφηση ακόμα και σε ενέργειες μικρότερες του ενεργειακού φάσματος οφείλεται στην παρουσία ατελειών και προσμίξεων που εμφανίζονται λόγω του τρόπου κατασκευής και της παρουσίας του SF₆ αντίστοιχα.

Πρόσφατα τα laser χρησιμοποιήθηκαν για να αλλάξουν την φύση των μετάλλων από ανακλαστικά σε αντανάκλαστικά τα οποία είναι γνωστά και ως μαύρα μέταλλα [37], ενώ επιπρόσθετα αυτή η μέθοδος κατόρθωσε να δημιουργήσει και χρωματισμένα μέταλλα [38]. Για παράδειγμα η επιφάνεια αλουμινίου «χρυσού χρώματος» (Σχήμα 79(a)), εμφανίζει τρία είδη δομών. Περιοδικά σημάδια που εμφανίζονται λόγω των βημάτων σάρωσης του laser,

ομιχλώδεις μικροδομές και τυχαίες νανοδομές (Σχήμα 79(b-d)). Η σύγκριση κατά την μέτρηση της ανάκλασης της ανάκλασης της δομημένης επιφάνειας του αλουμινίου σε σχέση με μια επίπεδη γυαλισμένη επιφάνεια δείχνει ότι υπάρχει μειωμένη ανάκλαση που σε μερικά μήκη κύματος πέφτει κάτω του 15% της αρχικής, ενώ εμφανίζεται υψηλή απορρόφηση στις περιοχές του μπλε και του πράσινου οδηγώντας σε αυτό το χρυσό χρώμα στην επιφάνεια. Τροποποιώντας τις πειραματικές συνθήκες παρήχθησαν επιφάνειες μαύρου και γκρι χρώματος, ενώ επίσης παρήχθησαν επιφάνειες που εμφανίζονται να έχουν διαφορετικό χρώμα ανάλογα με την γωνία παρατήρησης. Η εκτενής παρατήρηση με τη βοήθεια SEM αποκάλυψε την ύπαρξη νανοδομών πάνω στις περιοδικές δομές που δημιουργούνται από το laser και στις οποίες (νανοδομές) αποδίδεται αυτή η συμπεριφορά (της εξάρτησης του χρώματος από την γωνία παρατήρησης).



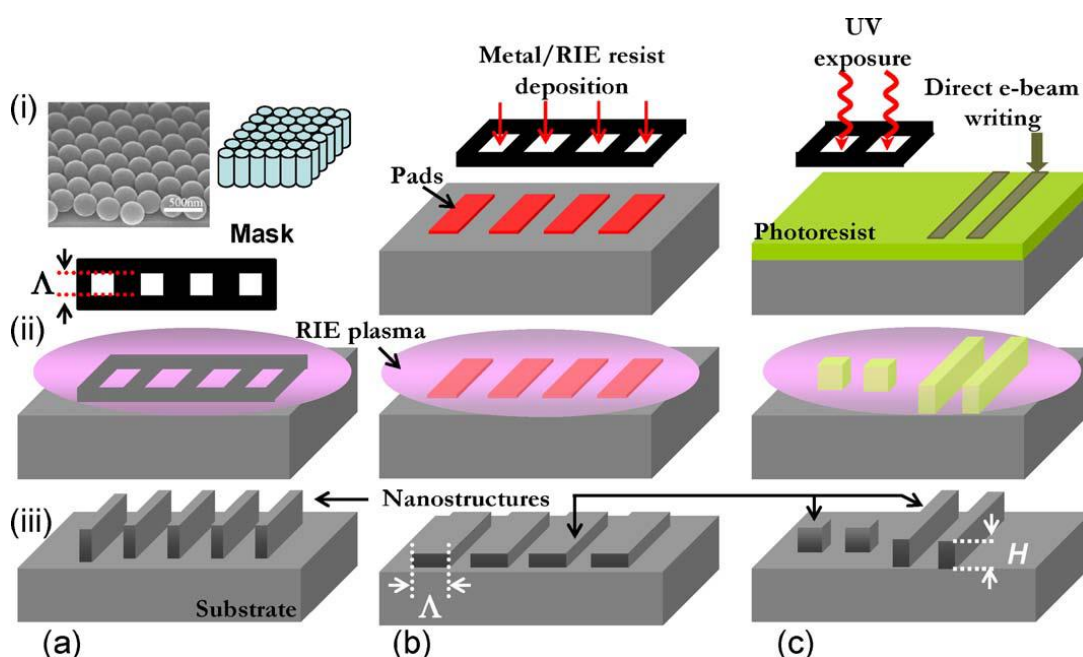
Σχήμα 79: (a) Χρυσίζων αλουμίνιο που παράγεται με κατεργασία με laser. Το χρώμα είναι ανεξάρτητο από την γωνία παρατήρησης. (b-d) Εικόνες SEM που δείχνουν τις μικρο και νανοδομές στην επιφάνεια του χρυσίζοντος αλουμινίου. (e) Ανάκλαση σαν συνάρτηση του μήκους κύματος γυαλισμένου, έγχρωμου, χρυσού, γκρι και μαύρου αλουμινίου. Φωτογραφία του (f) μαύρου, (g) γκρι, (h-k) χρωματισμένου αλουμινίου υπό διαφορετικές γωνίες [38].

6.4.6 Εγχάραξη με Πλάσμα / Νανοϋφανση με πλάσμα

Εκτός από laser, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλάσμα αερίου (π.χ. SF_6 , H_2) το οποίο μπορεί να δημιουργήσει νανοδομές στην επιφάνεια λόγω επιλεκτικής εγχάραξης. Η εγχάραξη του πυριτίου με πλάσμα SF_6 σε αντιδραστήρα ICP μπορεί να δημιουργήσει τυχαίες νανοδομές

τύπου «γρασιδιού» με μέση διάμετρο στα 20 nm [39]. Το ύψος των παραγόμενων δομών εξαρτάται από τον χρόνο κατεργασίας: όσο αυξάνει ο χρόνος εγχάραξης, τόσο πιο σκούρο είναι το χρώμα της επιφάνειάς.

Συνήθως για τον έλεγχο των νανοδομών που παράγονται, είναι καλύτερο πρώτα να σχηματισθεί μια μάσκα εγχάραξης in-situ και μετά να γίνει μεταφορά του σχήματος της μάσκας στο υλικό του οποίου την ανακλαστικότητα επιθυμούμε να μειώσουμε. Για την κατασκευή του σχήματος θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν λιθογραφικές τεχνικές, ακολουθούμενες από εγχάραξη. Γενικά η ανισοτροπική εγχάραξη με πλάσμα δίνει πολύ μεγαλύτερο έλεγχο συγκρινόμενη με την υγρή εγχάραξη κατά την μεταφορά του σχήματος της μάσκας εγχάραξης. Η ελάχιστη διάσταση και η περίοδος της μάσκας καθορίζουν την οριζόντια διάσταση των δομών, ενώ ο ρυθμός εγχάραξης και ο χρόνος κατεργασίας καθορίζει το ύψος τους. Το να επιτευχθεί περίοδος ή διάμετρος μικρότερη από 100 nm αποτελεί πρόκληση καθώς η συμβατική φωτολιθογραφία δεν μπορεί να μπορεί με μικρό κόστος να επιτύχει δομές μικρότερες των 500nm. Εναλλακτική λύση είναι η χρήση ηλεκτρονικής λιθογραφίας ή μεθόδων αυτοοργάνωσης (Σχήμα 80).



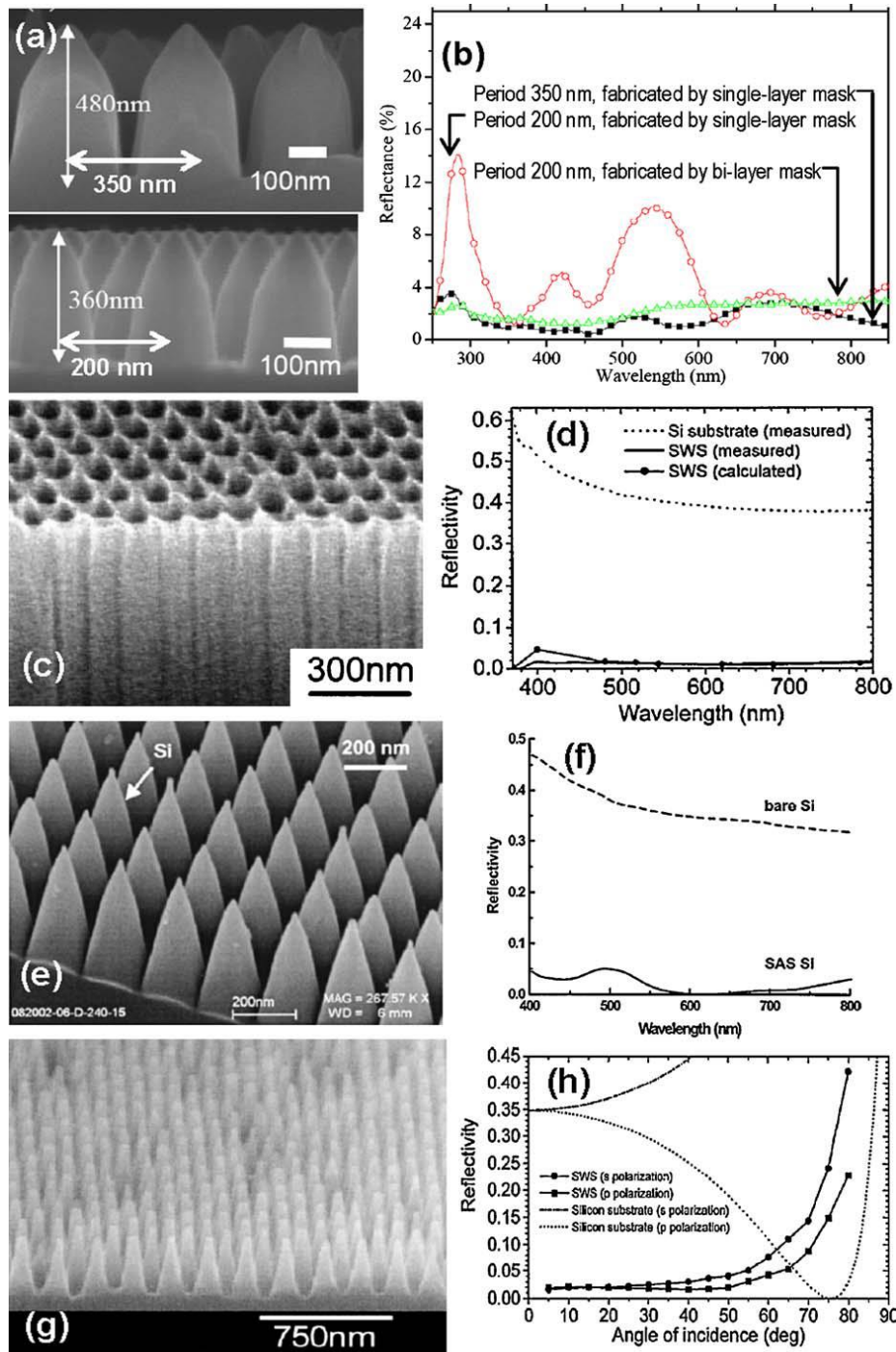
Σχήμα 80: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας λιθογραφίας και εγχάραξης με πλάσμα. (a-i) Σχηματικό μάσκας με άνοιγμα Λ . Εικόνα SEM σφαιριδίων PS που χρησιμοποιούνται ως μάσκα εγχάραξης. Σχηματικό πορώδους ανοδιωμένου Al με πόρους που έχουν την μορφή καθέτων σωλήνων που χρησιμοποιείται ως μάσκα εγχάραξης. Η απ' ευθείας εγχάραξη με τη χρήση μάσκας (a-ii) παράγει τις αντίστοιχες νανοδομές (a-iii). Εναπόθεση μετάλλου με τη βοήθεια μάσκας (b-i), εγχάραξη με πλάσμα (b-ii) και δημιουργία δομών (b-iii). Οπτική λιθογραφία μέσω μάσκας ή απευθείας έκθεση με ηλεκτρονική δέσμη (c-i). Εγχάραξη με πλάσμα μετά από την εμφάνιση των δομών (c-ii) και δημιουργία νανοδομών (c-iii) [40]

Η αυτοοργάνωση κολλοειδών σωματιδίων PS [40,41] ή η δημιουργία πορώδους ανοδιωμένης Αλουμίνιας [42,43] ως μάσκας για τον καθορισμό των δομών είναι μια φτηνή εναλλακτική

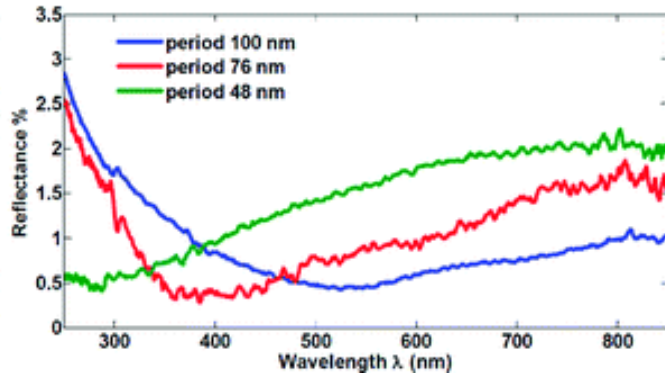
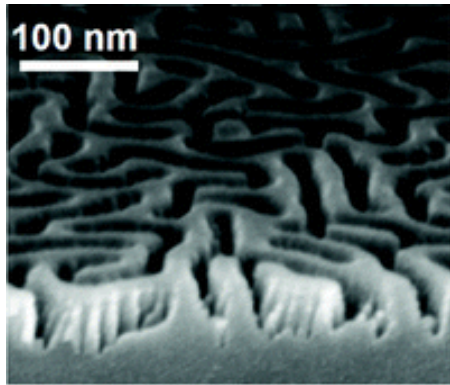
λύση για να επιτευχθούν μικρότερες δομές. Εκτός από τα φωτοπολυμερή, ή τα σωματίδια ή την αλουμίνα μπορούν ως μάσκες να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά υμένια που εναποτέθηκαν επιλεκτικά σε περιοχές με την βοήθεια μάσκας σκίασης [44]. Μια λύση για να μειωθούν οι διαστάσεις επίσης αποτελεί και η ηλεκτρονική λιθογραφία με την οποία μπορεί να παραχθούν δομές με πλευρική διάσταση 20-50 nm, λύση όμως μεγάλου κόστους [45].

Οι δομές που δημιουργούνται με τη χρήση μάσκας μετά την εγχάραξη δεν έχουν πάντα ορθογώνια διατομή αλλά συχνά είναι λοφοειδούς ή κωνοειδούς σχήματος. Ο μέγιστος λόγος ασυμμετρίας (ύψος ως προς πλάτος των δομών) εξαρτάται από την επιλεκτικότητα (λόγος των ρυθμών εγχάραξης) υποστρώματος – μάσκας. Στο Σχήμα 81 παρουσιάζονται μερικές δομές που κατασκευάζονται με τις προαναφερθείσες μεθόδους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κωνοειδές σχήμα των παραγόμενων δομών ευνοεί την αντιανακλαστικότητα καθώς οδηγεί σε διαβαθμισμένο δείκτη διάθλασης. Ειδικά για δομές που είναι μυτερές στην άκρη τους η αντιανακλαστικότητα είναι ακόμη μεγαλύτερη καθώς στην επαφή τους με τον αέρα παρουσιάζουν δείκτη διάθλασης πολύ κοντά στο 1.

Παρόμοιας τεχνολογίας επίσης είναι η χρήση της λιθογραφίας δισυσταδικών συμπολυμερών (block copolymers) για την αυτοοργάνωση σχήματος της μάσκας η οποία με εγχάραξη πλάσματος θα μεταφέρει το σχήμα της σε υπόστρωμα. Το τεράστιο ενδιαφέρον της μεθόδου αυτής οφείλεται στο ότι η κατηγορία των πολυμερών αυτών έχει βρεθεί ότι αυτοοργανώνεται σε διαφορετικού τύπου σχήματα (φυλλοειδής μορφολογία, σφαιρική μορφολογία, λαβυρινθοειδής/σκωληκοειδής μορφολογία) τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική τάξη. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός του διαφορετικού ρυθμού με τον οποίο εγχαράσσονται τα δυο συστατικά του συμπολυμερούς κατασκευάζεται μια μάσκα για την περαιτέρω εγχάραξη και μεταφορά σχήματος στο υπόστρωμα. Η Päävännranta και η ομάδα της παρουσίασαν μια τέτοια έρευνα όπου το σχήμα που δημιουργείται από αυτοοργάνωση δισυσταδικών συμπολυμερών το οποίο έχει εφραπλωθεί σαν υμένιο πάνω από χαλαζία (fused silica) μεταφέρθηκε στο υπόστρωμα με εγχάραξη πλάσματος. Η αντιανακλαστικότητα των νανοδομημένων επιφανειών που προκύπτουν μελετήθηκε για μήκη κύματος από 0 έως 900 nm όπου παρατηρήθηκε ότι χρησιμοποιώντας το κατάλληλο συμπολυμερές και ελέγχοντας τις παραμέτρους μεταφοράς σχήματος του πλάσματος μπορεί να μειωθεί η ανακλαστικότητα της επιφάνειας [47] (Σχήμα 82).



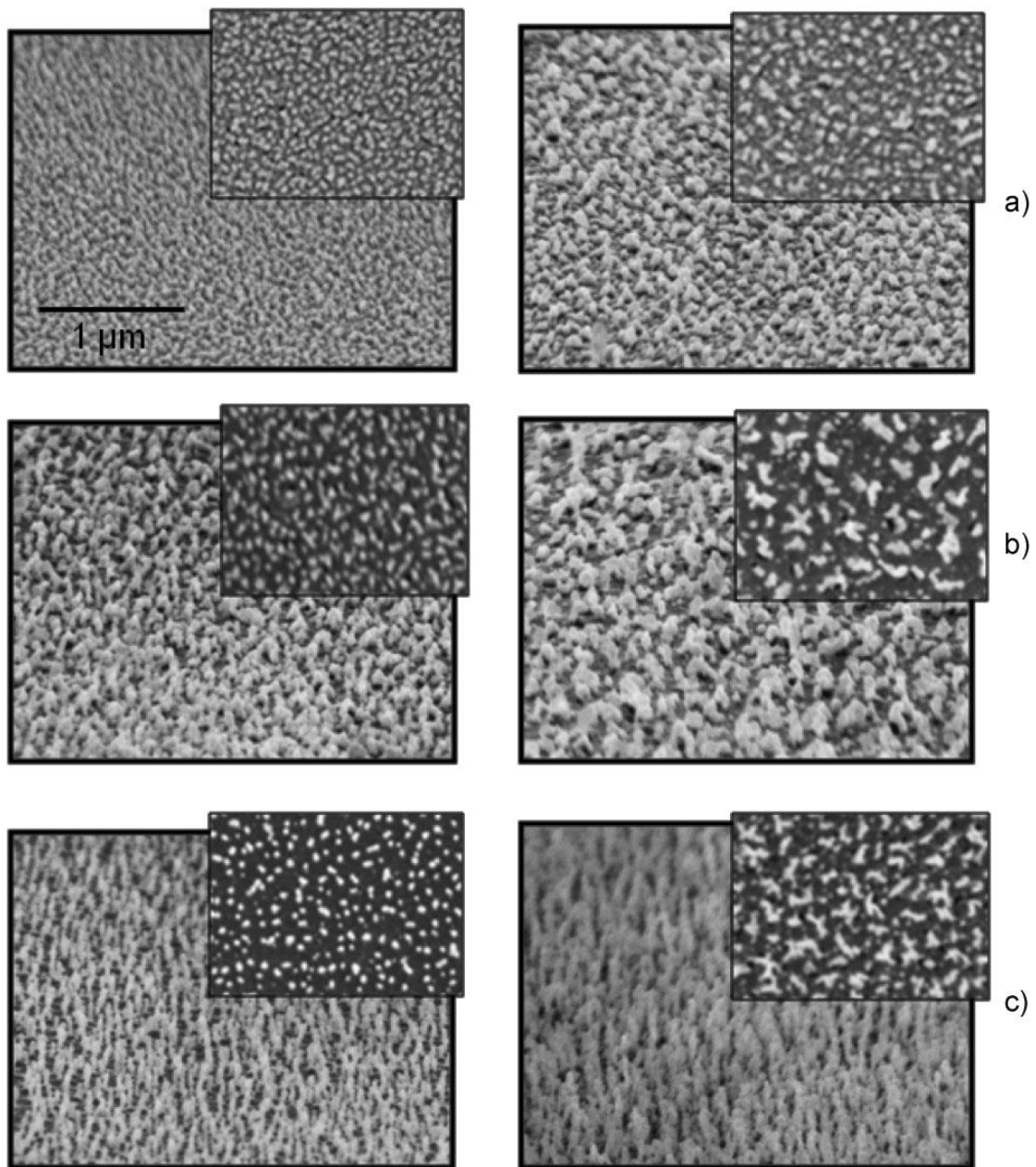
Σχήμα 81: Κατασκευή οργανωμένων αντανακλαστικών νανοδομών (a) Πυραμιδοειδείς δομές κατασκευασμένες με τη βοήθεια κολοειδούς λιθογραφίας με διαμέτρους 350 nm (επάνω φωτογραφία) και 250 nm (κάτω φωτογραφία) (b) Ανάκλαση ως προς το μήκος κύματος των δομών στο (a) καθώς και δομές που κατασκευάστηκε με διστρωματική μάσκα. [40] (c) Εικόνα δομής κατασκευασμένης με μάσκα ανοδιωμένου Αλουμινίου και (d) η ανάκλαση ως προς το μήκος κύματος για τη δομή αυτή. [43] (e) Εικόνα δομής κωνικού προφίλ που κατασκευάστηκε με χρήση μεταλλικής συστοιχίας Ni ως μάσκας εγχάραξης. Η περίοδος είναι 200 nm και το ύψος 520 nm. (f) Η αντανακλαστικότητα της επιφάνειας (e) στο ορατό φάσμα και σύγκριση με το δισκίδιο πυριτίου. [44] (g) Εικόνα δομής που κατασκευάστηκε με τη βοήθεια μάσκας που δημιουργήθηκε με λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης και (h) η ανακλαστικότητα ως προς την γωνία πρόσπτωσης με τη χρήση s και p-πολωμένο laser He-Ne (632.8 nm). [46]



Σχήμα 82: Λαβυρινθοειδείς νανοδομές σε χαλαζία κατασκευασμένες με αυτοργάνωση δισυσταδικού συμπολυμερούς και εγχάραξη με πλάσμα, με περίοδο 48 nm (αριστερά). Ανάκλαση ως προς το μήκος κύματος (UV, Vis, NIR) για δομές ίδιας μορφολογίας με περίοδο 48, 76 και 100 nm. (δεξιά) [47].

Μια πολύ ενδιαφέρουσα μελέτη σε διάφορα υποστρώματα (Si, poly-Si, GaN, Al) κάνει χρήση μια τεχνικής που ονομάζεται αυτοπαρεμποδιζόμενη ξηρή εγχάραξη (self-masked dry etching, **SMDE**). Σε αυτήν χρησιμοποιούνται μείγματα αερίων σιλανίου, μεθανίου, αργού και υδρογόνου, όπου γίνεται ταυτόχρονη εναπόθεση ενός παρεμποδιστού εγχάραξης (π.χ. SiC) που τοπικά ελαττώνει τον ρυθμό εγχάραξης οδηγώντας σε σχηματισμό τραχύτητας. Η τεχνική αυτή αποδίδει δομές νανοκώνων με κορυφές της τάξης του 1 nm με πολύ υψηλό λόγο ύψους ως προς πλάτος [48-50]. Οι δομές αυτές παρουσιάζουν εξαιρετικές αντιανακλαστικές ιδιότητες σε όλα τα μήκη κύματος. Πιθανώς αυτό να οφείλεται στην εξαιρετικά αιχμηρή άκρη τους όπου ο δείκτης διάθλασης πλησιάζει πολύ την μονάδα, οδηγώντας σε μια σταδιακή μετάβαση στο δείκτη διάθλασης του υλικού μέχρι το φως να φτάσει στην κυρίως μάζα του. Οι επιφάνειες όπως είναι φυσικό παρουσιάζονται οπτικά με μαύρο χρώμα καθώς το φως δεν ανακλάται παρά ελάχιστα.

Επίσης, παρόμοιες νανοδομές σε πυρίτιο που έχουν κωνοειδή μορφολογία κατασκευάστηκαν κάνοντας χρήση της διεργασίας Bosch. Αυτή η τεχνική είναι μια εναλλασσόμενη εγχάραξη και εναπόθεση με πλάσμα κάνοντας χρήση διαφορετικών αερίων σε διαδοχικά βήματα. Αρχικά γίνεται τυχαία εναπόθεση με φθοράνθρακα δημιουργώντας φθοροενώσεις. Ακολουθεί βήμα εγχάραξης του πυριτίου με SF₆ και κατόπιν βήμα παθητικοποίησης με C₄F₈. Οι δομές που παράγονται είναι μεγάλου λόγου ύψους ως προς πλάτος, αν και μεγαλύτερες σε διάμετρο (οι κορυφές είναι περίπου 20 nm) από αυτές της μεθόδου SMDE και έχουν πτυχώσεις. Και αυτές οι δομές παρουσιάζουν επίσης εξαιρετικές αντιανακλαστικές ιδιότητες σε ευρεία ζώνη μηκών κύματος, πιθανώς λόγω του σχήματός τους που δημιουργεί μια βαθμωτή μεταβολή στον δείκτη διάθλασης [51]. Το μειονέκτημα αυτών των δομών (όπως και αυτών του SMDE) είναι το μεγάλο σχετικά ύψος δομών που απαιτείται έτσι ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη αντιανακλαστικότητα της επιφάνειας. Μειονέκτημα επίσης μπορεί να θεωρηθεί η πολυπλοκότητα των αερίων μειγμάτων και οι χρόνοι που απαιτούνται για την ολοκλήρωση κατασκευής των δομών.



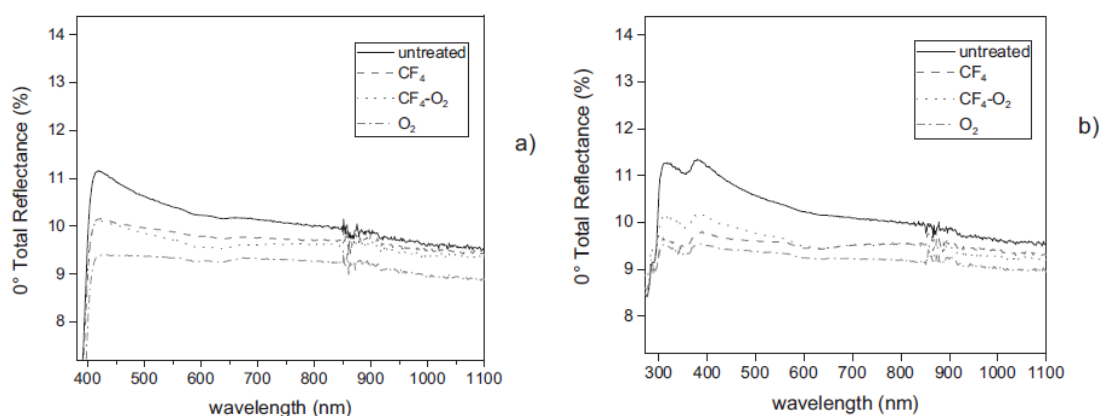
Σχήμα 83: Εικόνες SEM σε γωνία 60° (με την κάτοψη ως ένθετο) για επιφάνειες PC (αριστερή στήλη) και PS (δεξιά στήλη) νανοφασμένες με πλάσμα για χρόνο 10 min με (a) αέριο CF_4 (b) μείγμα 50% $\text{CF}_4 - 50\% \text{O}_2$ (c) αέριο O_2 . [61]

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της νανοϋφανσης/ νανοεκτράχυνσης με το πλάσμα, μιας τεχνικής ουσιαστικά αυτοοργάνωσης με την βοήθεια του πλάσματος και η δημιουργία νανο/μικροδομών κατά την εγχάραξη υλικών με πλάσμα. Υπάρχουν αρκετές εργασίες οι οποίες αναφέρουν επιτυχημένα τη δημιουργία με το πλάσμα στοχαστικών (αλλά ομογενώς καταναμημένων) υπομικρονικών δομών, οι οποίες εμφανίζουν κιονοειδείς, κωνοειδείς, λοφοειδείς ή βελονοειδείς μορφολογίες. Υπάρχουν μελέτες που έγιναν τόσο στο πυρίτιο με σκοπό την βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κυψελών [52-54], όσο και σε αρκετά πολυμερικά υλικά όπως το PMMA [55,56], το PDMS [55], το PE [57] και το PS

[58]. Η διεργασία αυτή είναι απλή και χρησιμοποιεί ένα μόνο βήμα (αυτή της εγχάραξης με πλάσμα, χωρίς χρήση κάποιας μάσκας).

Οι Kaless και Schultz και η ομάδα τους από το Fraunhofer παρουσίασαν μια σειρά εργασιών με εγχάραξη πλάσματος Ar στο PMMA με ταυτόχρονη νανούφανση, με κύριο σκοπό την βελτίωση της διαπερατότητας του πολυμερούς, χρησιμοποιώντας εμπορικά πλακίδια. Το PMMA επιλέχθηκε να μελετηθεί καθώς έχει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και βιομηχανικές εφαρμογές. Η συγκεκριμένη ομάδα πέτυχε την αύξηση της διαπερατότητας του PMMA κατά 2-6% [59,60] μόνο με την εγχάραξη με πλάσμα Ar.

Η ομάδα του d' Aghostino επίσης επικεντρώνει το ενδιαφέρον της στην βελτίωση της ανακλαστικότητας πολυμερικών πλακιδίων σε κάποιες από τις τελευταίες έρευνές της. Κάνοντας χρήση νανούφανσης με πλάσμα O₂ και CF₄ είτε ξεχωριστά, είτε χρησιμοποιώντας μείγμα τους, εγχάρασσουν και εκτραχύνουν εμπορικά πλακίδια PC και PS (Σχήμα 83), και μελετούν την επίδραση που έχει αυτή στην ανακλαστικότητα της επιφάνειάς τους (Σχήμα 84) [61].



Σχήμα 84: Φάσματα ανάκλασης σε κάθετη γωνία πρόσπτωσης για (a) PC και (b) PS μετά από εγχάραξη / νανούφανση 10 min σε 100% CF₄, 50% CF₄ – 50% O₂ και 100% O₂ ως αέρια πλάσματος [61].

Η ομάδα του Γογγολίδη επίσης έχει δημοσιεύσει εργασία όπου μελετάται η νανούφανση πολυμερικών πλακιδίων PMMA και PDMS, δείχνοντας ότι η νανούφανση μπορεί να δελτιώσει την ανακλαστικότητα των υμενίων αυτών [62].

6.4.7 Αποτίμηση μεθόδων

Όπως προκύπτει από την βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων παρασκευής νανοδομών με διαστάσεις μικρότερες του μήκους κύματος του φωτός, υπάρχει πληθώρα εργασιών και μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί. Η επεξεργασία με διαλύτες είναι μια γρήγορη και εύκολη μέθοδος. Περιορίζεται όμως από γεγονός ότι πρέπει να χρησιμοποιηθούν ισχυρά επιλεκτικοί διαλύτες ως προς ένα από τα συστατικά, ενώ επίσης αφορά περισσότερο

πολυμερικά υλικά ή υλικά στα οποία μπορεί να γίνει αναστροφή φάσεων (δημιουργία πορώδους). Η φυσική και η χημική εναπόθεση από ατμό είναι αρκετά διαδεδομένες καθώς αποτελούν για χρόνια κομμάτι της βιομηχανίας. Οι δομές που εναποθέτονται είναι πολύ καλά ορισμένες και προσανατολισμένες, ενώ μπορούν να προκύψουν πολυστρωματικές δομές βελτιώνοντας ακόμη περισσότερο την αντιανακλαστικότητα. Το μειονέκτημά τους έχει να κάνει με τον έλεγχο της θερμοκρασίας που περιορίζει σημαντικά τα υποστρώματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να εναποτεθούν επάνω τους οι δομές, ενώ οι δομές που επέδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την ανακλαστικότητα είναι πολύ μεγάλου ύψους καθιστώντας τις δύσκαμπτες ως προς την πρακτική εφαρμογή τους σε συσκευές. Η υγρή εγχάραξη από την άλλη έχει σχετικά καλό έλεγχο του ύψους και αποτελεί μια τεχνική επίσης ευρέως γνωστή και εύκολα διαχειρίσιμη. Μειονέκτημά της αποτελεί ο όχι και τόσο καλός έλεγχος του σχήματος των παραγόμενων δομών καθώς επίσης και η χρήση ισχυρών οξέων ως διαλυτών μέσα στους οποίους γίνεται η διεργασία, ενώ οι επιφάνειες πάνω στις οποίες εφαρμόζεται η μέθοδος είναι εξαιρετικά περιορισμένες όσον αφορά το πλήθος τους. Επίσης εμφανίζονται ακαθαρσίες και προσμίξεις στην επιφάνεια καθώς επίσης και πολλές κατεστραμμένες δομές, όπου και τα δυο αυτά επηρεάζουν την ανακλαστικότητα της επιφάνειας. Η ξηρή εγχάραξη αποτελεί μια επίσης πολύ γνωστή μέθοδο στην βιομηχανία καθώς και στην έρευνα για την κατασκευή πολύ καλά καθορισμένων δομών. Η χρήση μάσκας για την μεταφορά του σχήματος που καθορίζει στο υπόστρωμα δίνει μεγάλο έλεγχο στην κατασκευή των επιθυμητών δομών καθώς εξαρτάται από τον χρόνο εγχάραξης και την τελειοποίηση της επιλεκτικότητας της εγχάραξης της μάσκας ως προς το υπόστρωμα. Στην περίπτωση αυτή τα μειονεκτήματα έχουν να κάνουν με την κατασκευή της μάσκας. Αν γίνει χρήση συμβατικής οπτικής λιθογραφίας, οι δομές που μπορούν να κατασκευαστούν είναι αρκετά μεγάλες σε σχέση με τις επιθυμητές νανοδομές. Με τη χρήση της λιθογραφίας ακτίνας ηλεκτρονίων έχουμε τις διαστάσεις που χρειαζόμαστε, όμως το κόστος και ο χρόνος κατασκευής της μάσκας αποτελεί μεγάλο μειονέκτημα. Αν η μάσκα γίνει με εναπόθεση μετάλλου, τότε μεγάλο μειονέκτημα αποτελεί η αφαίρεσή της καθώς οι συνήθεις διαλύτες που την αφαιρούν προσβάλλουν την επιφάνεια οπότε καταστρέφουν και τις νανοδομές που παρήχθησαν. Αν από την άλλη γίνει εναπόθεση ανοδιωμένης αλουμίνας ως μάσκα παρουσιάζονται προβλήματα ως προς την εγχάραξη η οποία θα πρέπει να γίνει μέσα από τους σωλήνες αλουμίνας και να κατευθυνθεί στο υπόστρωμα. Η χρήση δισυσταδικών συμπολυμερών δίνει πολύ καλά καθορισμένες και οργανωμένες μάσκες αλλά αποτελεί μια ακριβή λύση για την βιομηχανία καθώς η σύνθεση ενός τέτοιου τύπου πολυμερούς απαιτεί εξειδικευμένη τεχνογνωσία και απαιτεί χρόνο. Η χρήση σφαιριδίων PS για τη δημιουργία στρώματος που θα χρησιμοποιηθεί ως μάσκα είναι ίσως η πιο εύκολη δίοδος στην περίπτωση που θέλουμε να χρησιμοποιηθεί κάποια μάσκα για μεταφορά του σχήματος στο υπόστρωμα, καθώς χρειάζεται μια απλή εφάπλωση δια περιστροφής για να δημιουργηθεί, ενώ είναι επίσης

μια αρκετά φτηνή λύση. Το μειονέκτημά της έγκειται στην αδυναμία αφαίρεσης του υλικού μετά την εγχάραξη. Θα πρέπει να γίνει χρήση ισχυρών διαλυτών, γεγονός που κάνει δύσκολη την χρήση πολυμερικού υποστρώματος, περιορίζοντας έτσι τις επιλογές υποστρωμάτων που μπορούν να σχηματοποιηθούν με την μέθοδο αυτή. Όσον αφορά τις μεθόδους SMDE και Bosch, οι δομές που παρασκευάζονται με αυτές παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη αντιανακλαστικότητα σε κάθε μήκος κύματος που μελετήθηκε (ακόμη και σε συχνότητες THz), ενώ για την πρώτη είχαμε τη δημιουργία νανορύγχων σε πολλά διαφορετικά υποστρώματα προσδίδοντας ελευθερία ως προς την επιλογή υποστρώματος. Το μειονέκτημά τους είναι το τεράστιο ύψος που απαιτείται για να επιτευχθεί αυτή η αντιανακλαστικότητα καθώς μελετώντας δομές μικρότερου ύψους φαίνεται ότι η αντιανακλαστικότητα μειώνεται σημαντικά, καθιστώντας και αυτές επίσης πολύ δύσκολες δομές για ολοκλήρωση σε κάποια συσκευή. Τέλος, η αυτοοργάνωση του πλάσματος δίνει δομές συγκεκριμένης μορφολογίας ανάλογα με το αέριο και την φύση του υλικού που εγχάρασσεται. Οι δομές είναι πολύ πυκνές και παρουσιάζουν συνήθως εκλέπτυνση στο άνω άκρο τους, γεγονός που βοηθάει σημαντικά την αντιανακλαστικότητα όπως έχει προαναφερθεί. Η κατεργασία γίνεται με ένα βήμα (εγχάραξη) και είναι πολύ γρήγορη σε σχέση με τις υπόλοιπες προαναφερθείσες, ενώ τα υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι κυρίως πολυμερικά υλικά τα οποία πέρα από το γυαλί και τον χαλαζία, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε οπτικές εφαρμογές. Μειονέκτημα θα μπορούσε να αποτελεί η απουσία τάξης στην περίοδο ή και στο ύψος των κατασκευασμένων δομών, γεγονός που όμως δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την βελτίωση της αντιανακλαστικότητας. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι η βελτίωση της αντιανακλαστικότητας δεν είναι ίδια με μερικές από τις άλλες μεθόδους πέρα όμως από δομές με εξαιρετικές αντιανακλαστικές ιδιότητες, η μέθοδος παρουσιάζεται να έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα ενώ λόγω της απλότητας της εφαρμογής της και του χαμηλού κόστους και χρόνου κατασκευής αποτελεί ένα πιθανό εργαλείο για μεταφορά σε βιομηχανική κλίμακα.

6.5 Νανοδομές PMMA με Εγχάραξη Πλάσματος O₂ για Βελτίωση της ανακλαστικότητας

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της ανακλαστικότητας των νανοδομημένων και νανουφασμένων δομών που κατασκευάζονται κατά την εγχάραξη πλάσματος. Το PMMA πέρα του γεγονότος ότι αποτελεί το κύριο υλικό μελέτης της εργασίας, αποτελεί επίσης υλικό ευρείας χρησιμότητας σε οπτικές εφαρμογές και για το λόγο αυτό γίνεται προσπάθεια για την βελτίωση της αντιανακλαστικότητάς του και περαιτέρω, την βελτίωση της διαπερατότητάς του.

6.5.1 Υλικά και μέθοδοι κατασκευής και χαρακτηρισμού νανοδομών

Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά πλακίδια 0.5 mm PMMA από την εταιρία IRPEN, κομμένα σε μορφή μικρών πλακιδίων. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης υμένια PMMA που παρασκευάστηκαν με επίστρωση δια περιστροφής επάνω σε δισκία πυριτίου 3". Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το PGMEA και η σύσταση του διαλύματος ήταν στο 25% κατά βάρος, έτσι ώστε τα υμένια να είναι αρκετά παχιά (20-25 μm) ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η μελέτη εγχάραξης για μεγάλους χρόνους κατεργασίας. Το PMMA που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Aldrich με $M_w = 120\text{k}$.

Οι δομές κατασκευάστηκαν με εγχάραξη πλάσματος O_2 για χρόνους από 1 έως 9 min, με τις εξής συνθήκες: Bias -100 V, πίεση 0.75 Pa, ροή O_2 100 sccm, ισχύς 1800W, θερμοκρασία 20 ή 65 °C. Τονίζουμε ότι σε αντίθεση με τα προηγούμενα κεφάλαια όπου το δυναμικό αυτοπόλωσης ήταν 0, σε αυτά τα πειράματα το δυναμικό ήταν -100V, ώστε οι νανοδομές να έχουν αρκετό ύψος. Αντί δηλαδή της οργάνωσης με το πλάσμα επιδιώξαμε την νανο-ύφανση με το πλάσμα.

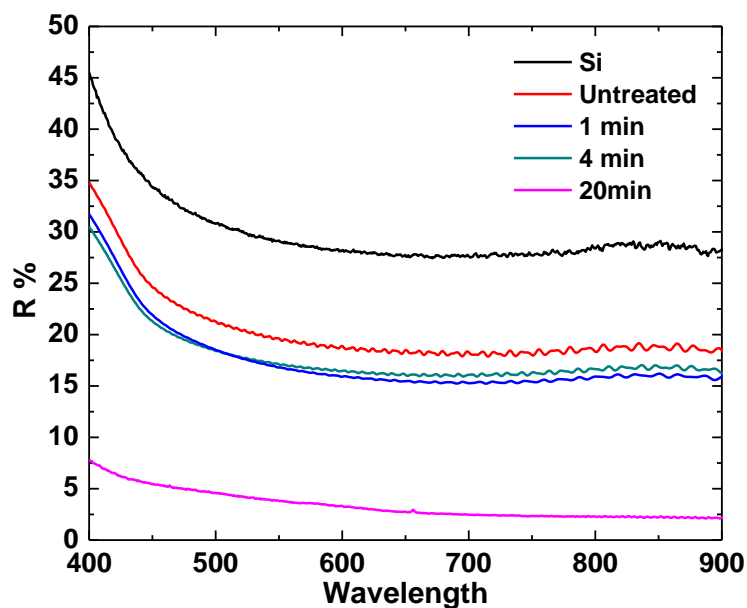
Ο χαρακτηρισμός των οπτικών ιδιοτήτων των νανοδομημένων επιφανειών έγινε με τη βοήθεια διάταξης συμβολομετρίας λευκού φωτός (βλέπε Κεφ. 2)

Οι μετρήσεις διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν μόνο στα πλακίδια PMMA (καθώς τα υμένια εναποτίθενται επάνω σε δισκία πυριτίου και δεν είναι διαπερατά) με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου υπεριώδους/ορατού φωτός. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν αντί της κυψελίδας κάθετα στη θέση μέτρησης, ώστε η γωνία πρόσπτωσης να είναι κατακόρυφη στην μετρούμενη επιφάνεια. Ως μέτρηση αναφοράς γίνεται μέτρηση στον αέρα.

6.5.2 Πειραματικά αποτελέσματα

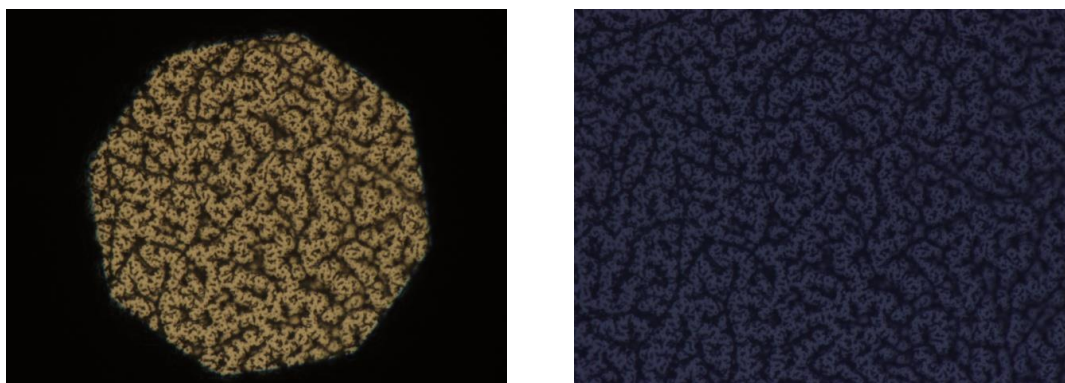
6.5.2.1 Υμένια Επιστρωμένα σε Δισκία Πυριτίου.

Αρχικά μελετάται η ανακλαστικότητα υμενίων με χρόνους εγχάραξης 1, 4 και 20 min και συγκρίνονται με την ανακλαστικότητα του δισκιδίου πυριτίου και του επίπεδου υμενίου PMMA. Η θερμοκρασία στην οποία έγινε η κατεργασία των δειγμάτων είναι 65°C. Στο Σχήμα 85 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ανακλαστικότητας συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από 400 έως 900 nm.



Σχήμα 85: Ομαλοποιημένο⁵ φάσμα ανακλαστικότητας (400-900) nm υμενίων PMMA που εγχάραχτηκαν για 1, 4 και 20 min, θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

Αυτό που παρατηρούμε από την εικόνα είναι ότι η ανακλαστικότητα της επιφάνειας μειώθηκε περίπου κατά 10% με την επίστρωση του PMMA επάνω στο δισκίδιο. Επίσης οι δομή των 4min εμφανίζει περίπου την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά την αντιανακλαστικότητα σε σχέση με αυτήν του 1min εγχάραξης. Το υμένιο που εγχάραχτηκε για 20 λεπτά εμφανίζει πολύ χαμηλή τιμή ανακλαστικότητας κατά μέσο όρο μικρότερο του 5%.

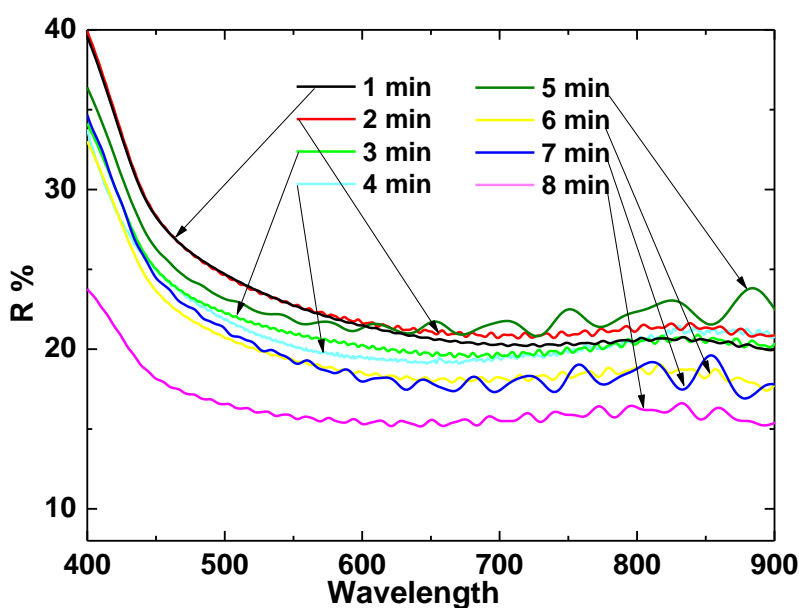


Σχήμα 86: Φωτογραφίες με χρήση διαφορετικού φίλτρου οπτικού μικροσκοπίου (50x) των δομών που δημιουργούνται κατά την εγχάραξη PMMA για 20 min με πλάσμα O₂, θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

⁵ Οι μετρήσεις των υμενίων παρουσιάζουν τους χαρακτηριστικούς κροσσούς συμβολής που εμφανίζονται λόγω της συμβολής του φωτός στο υμένιο του PMMA εκτός από την επιφάνεια του πυριτίου. Στην μελέτη αυτή έχουν ομαλοποιηθεί οι μετρήσεις έτσι ώστε να μπορέσουν να αναλυθούν τα δείγματα παίρνοντας την μέση τιμή της ανάκλασης. Η γενική παρατήρηση όσον αφορά τους κροσσούς είναι ότι όσο μεγαλύτερη η κατεργασία (και κατά συνέπεια η νανούφανση της επιφάνειας) τόσο μειώνεται η έντασή τους (ύψος κροσσών). Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της κατεργασίας με πλάσμα για 20 min δεν εμφανίζονται κροσσοί συμβολής παρά το ότι το πάχος του υμενίου είναι αρκετά μεγάλο.

Η δομή των 20 min φωτογραφήθηκε με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου και η μορφή της φαίνεται στο Σχήμα 86, όπου μπορεί να παρατηρηθεί η μεγάλη τραχύτητα που έχει σχηματιστεί με λαβυρινθοειδείς δομές σε συνδυασμό με πόρους.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων έγινε για χρόνους 1-8min ανά ένα λεπτό για τις ίδιες συνθήκες εγχάραξης όπως και οι παραπάνω. Τα αποτελέσματα της μέτρησης των δομών δίδονται στο Σχήμα 87.



Σχήμα 87: Ομαλοποιημένο Φάσμα ανακλαστικότητας (400-900 nm) υμενίων PMMA που εγχάραχτηκαν 1-8 min, θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

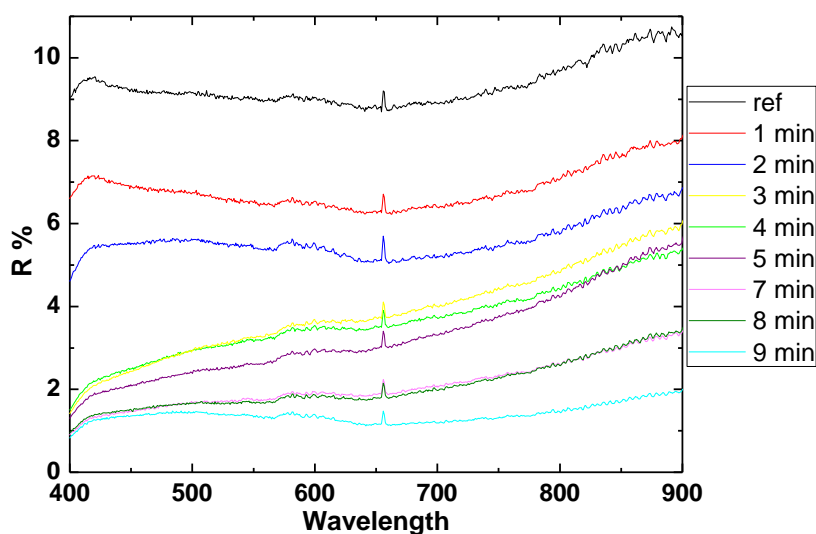
Παρατηρούμε ότι η τιμή της ανακλαστικότητας πέφτει από τα 1 στα 8 λεπτά εγχάραξης από ~15% σε όλο το φάσμα των μηκών κύματος που μετρήθηκαν προσδίδοντας στην επιφάνεια του δισκιδίου πυριτίου πάνω από 20% μείωση της ανακλαστικότητάς του για όλες τις συχνότητες που μετρήθηκαν.

Φαίνεται λοιπόν ότι ο χρόνος εγχάραξης και επομένως το ύψος των δομών ευνοεί την αντιανακλαστικότητα του δείγματος. Στους πολύ μεγάλους χρόνους εγχάραξης τα εγχαραγμένα κομμάτια αποκτούν σκούρο χρώματος αποτελώντας ένδειξη μεγάλης απορρόφησης του φωτός (σε ποσοστό περισσότερο από 95%) στην επιφάνεια του πυριτίου.

6.5.2.2 Πλακίδια PMMA κατεργασμένα από την μία μόνο πλευρά στους 65 °C ή στους 20 °C

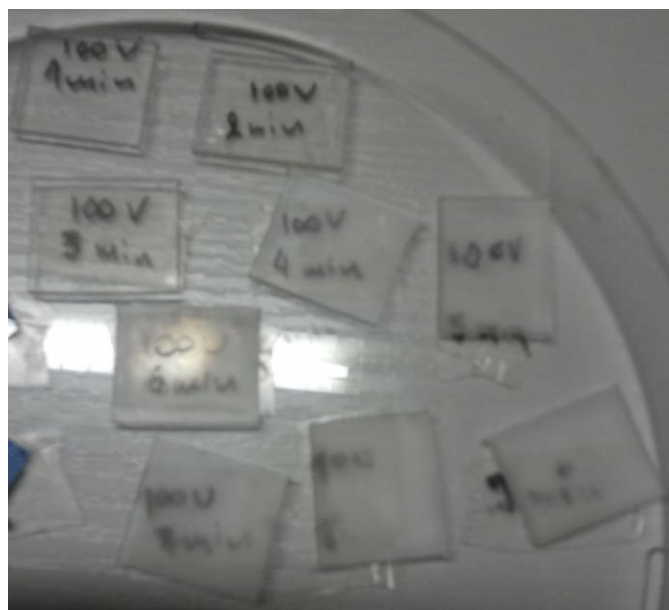
Η επόμενη σειρά πειραμάτων αφορά την μελέτη της αντιανακλαστικότητας και της διαπερατότητας διαφανών πλακιδίων PMMA. Αρχικά μετράται η ανακλαστικότητα με τη διάταξη WLRS σε δείγματα μετά από εγχάραξη 1-9 min. Οι συνθήκες εγχάραξης είναι οι

ίδιες όπως και στα υμένια. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ανακλαστικότητας φαίνονται στο Σχήμα 88.



Σχήμα 88: Φάσμα ανακλαστικότητας (400-900 nm) πλακιδίων PMMA που εγχάραχτηκαν 1-9 min, θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

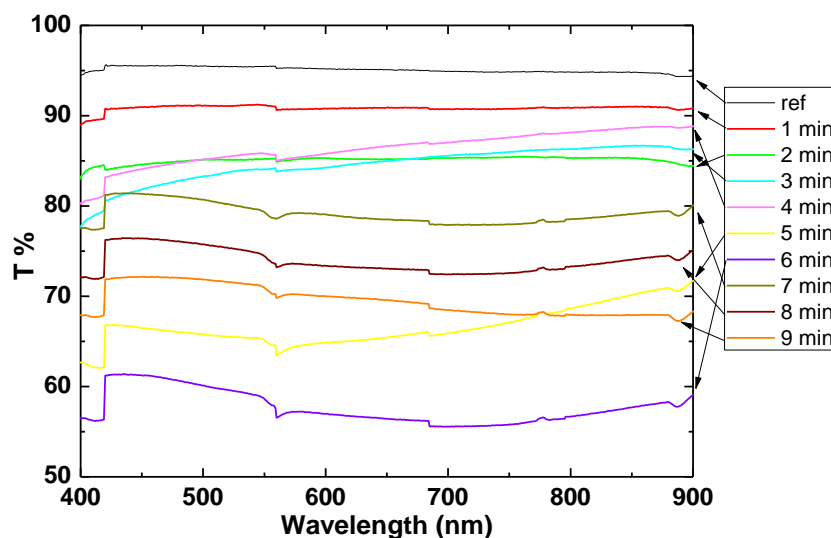
Παρατηρούμε την ίδια επίδραση της τοπογραφίας όπως και στο υμένιο, δηλαδή ότι αυξάνοντας τον χρόνο εγχάραξης, αυξάνουμε και την αντιανακλαστικότητα της επιφάνειας. Στα πρώτα δυο λεπτά εγχάραξης παρατηρούμε μείωση της ανακλαστικότητας του νανοδομημένου πλακιδίου στο μισό (~5%) σε σχέση με την αρχική (~10%). Στα 9 min η τιμή της ανακλαστικότητας της επιφάνειας βρίσκεται περίπου στο 1% για όλα τα μετρούμενα μήκη κύματος.



Σχήμα 89: Φωτογραφία πλακιδίων PMMA μετά τη νανοϋφανση με πλάσμα O₂. Παρατηρείστε ότι από τα 5 min και έπειτα τα δείγματα αρχίζουν να γίνονται γαλακτώδη από διαπερατά.

Στο Σχήμα 89 παρουσιάζεται μια φωτογραφία με τα πλακίδια μετά την εγχάραξη. Παρά το γεγονός ότι η ανακλαστικότητα της επιφάνειας βελτιώνεται σημαντικά με την εγχάραξη πάνω από κάποιο χρόνο εγχάραξης τα πλακίδια εμφανίζονται «γαλακτώδη», χάνουν δηλαδή τη διαπερατότητά τους, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις διαπερατότητας που έγιναν πάνω στα δείγματα αυτά και φαίνονται στο Σχήμα 90.

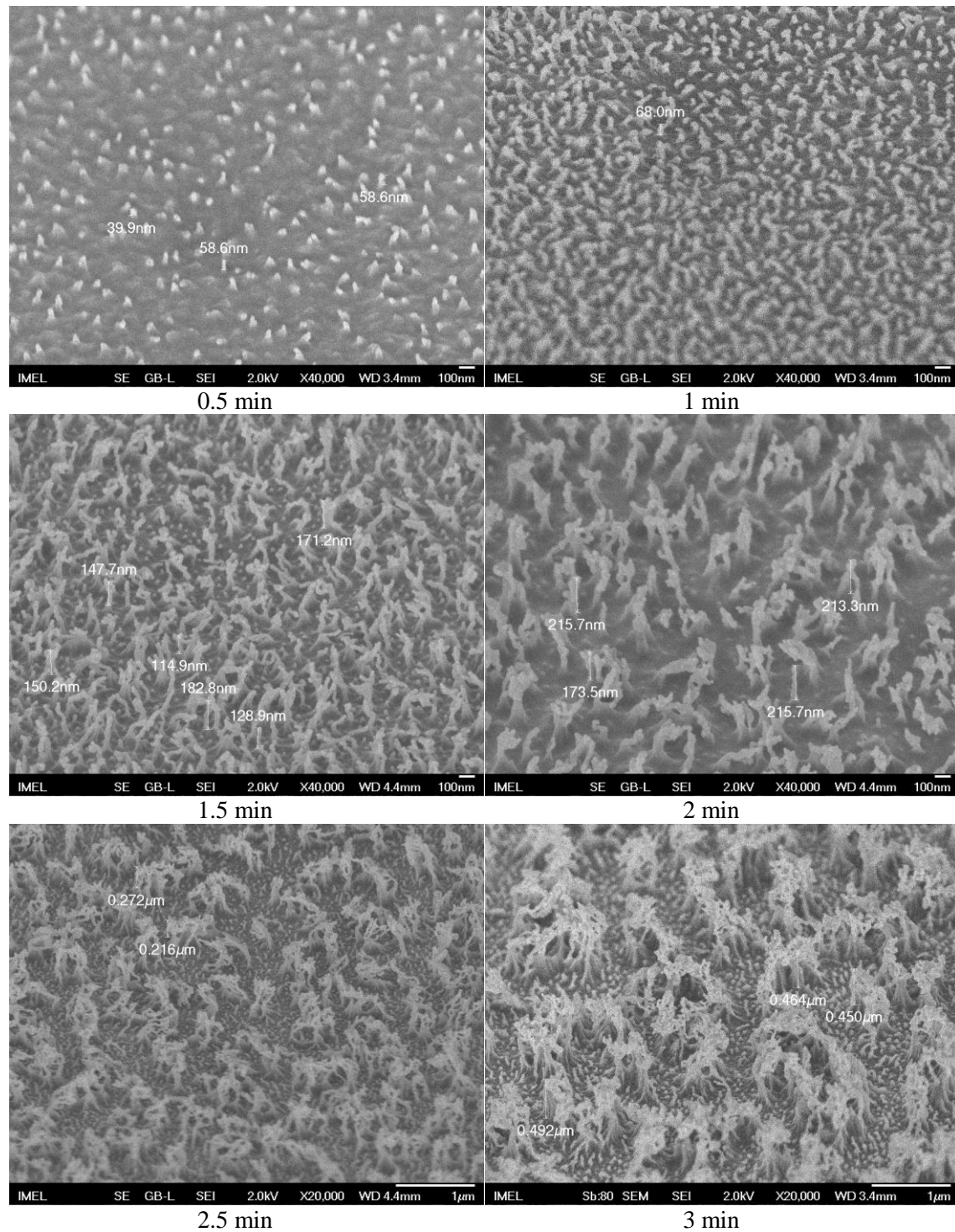
Από τις μετρήσεις αυτές παρατηρούμε ότι ακόμη και από το πρώτο λεπτό εγχάραξης με πλάσμα έχουμε πτώση της διαπερατότητας του δείγματος. Αυτό πρακτικά σημαίνει εάν λάβουμε υπόψιν ότι η ανακλαστικότητα της επιφάνειας επίσης μειώνεται ότι τα νανοδομημένα αυτά πλακίδια έμφανίζουν μεγάλη τιμή διάχυσης του φωτός λόγω του σχήματός τους (καθώς δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουμε απορρόφηση μέσα στο υλικό, ούτε ακτινοβολήση σε τέτοιο βαθμό). Η διάχυση του φωτός όμως δεν είναι εύκολα διαχειρίσιμη ώστε να είναι ωφέλιμη σε οπτικές εφαρμογές. Για να βελτιωθεί οπτικά ένα υλικό η μείωση της ανακλαστικότητας της επιφάνειάς του θα πρέπει να συνοδεύεται με αύξηση της διαπερατότητας ώστε το φως να διαπερνά σε μεγαλύτερο ποσοστό το υλικό και να αυξάνει την απόδοση συσκευών όπως τα ηλιακές κυψελίδες ή φακοί.



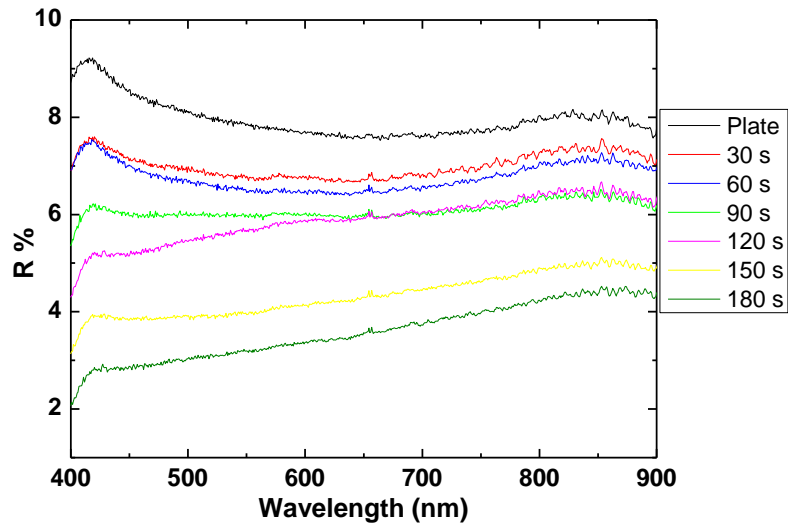
Σχήμα 90: Φάσμα διαπερατότητας (400-900 nm) πλακιδίων PMMA που εγχαράχτηκαν 1-9 min, θερμοκρασία ηλεκτροδίου 65°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

Εφόσον θεωρήθηκε ότι υπάρχει μεγάλη τιμή διάχυσης του φωτός, επιλέχθηκε να γίνει προσπάθεια μεταβολής του σχήματος των νανοδομών που δημιουργούνται. Όπως έχει ήδη αποδειχτεί στην παρούσα διατριβή (δες κεφάλαιο 4), ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία των παραγόμενων από την εγχάραξη πλάσματος δομών είναι η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου. Έτσι η επόμενη σειρά έγινε στους 20°C για 30-180s (με βήμα 30s). Ακολουθεί σχήμα με εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των

παραγόμενων νανοϋφασμένων πολυμερικών πλακιδίων (Σχήμα 91) ενώ στο Σχήμα 92 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ανακλαστικότητας των δομών αυτών.



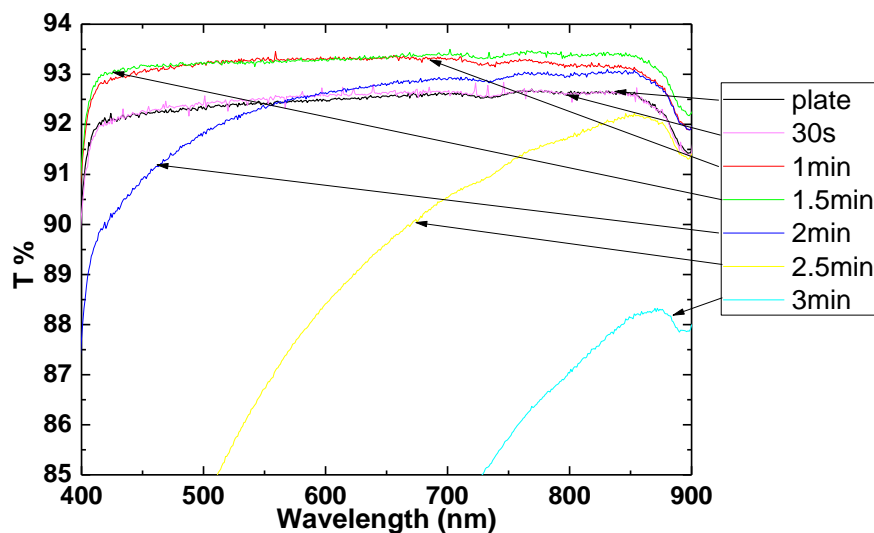
Σχήμα 91: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης νανοϋφασμένων πλακιδίων PMMA για χρόνους εγχάραξης 0.5-3 min, θερμοκρασία 20°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W. Όλες οι εικόνες είναι υπό γωνία 45° και οι μετρούμενες δομές είναι κάποια χαρακτηριστικά ύψη. Οι μεγέθυνση των εικόνων είναι 40.000 εκτός από τα δείγματα για 2.5 και 3 min εγχάραξη όπου η μεγέθυνση είναι 20.000.



Σχήμα 92: Φάσμα ανακλαστικότητας (400-900 nm) πλακιδίων PMMA που εγχάραχτηκαν 0.5-3 min για θερμοκρασία ηλεκτροδίου 20°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

Παρατηρούμε ότι όπως και την προηγούμενη σειρά πειραμάτων, έτσι η ανακλαστικότητα φαίνεται να μειώνεται σχεδόν στο μισό όπως και πριν στα 2 min εγχάραξης, ενώ στα 3 min η ανακλαστικότητα είναι ~3%. Παρατηρούμε όμως και πάλι πως στα 3 min τα πλακίδια που εγχάραχτηκαν αρχίζουν να είναι γαλακτώδη δίνοντάς μας την ένδειξη ότι η διαπερατότητα σε αυτά έχει μειωθεί.

Οι μετρήσεις διαπερατότητας για τη σειρά αυτή των δειγμάτων φαίνονται στο Σχήμα 93.



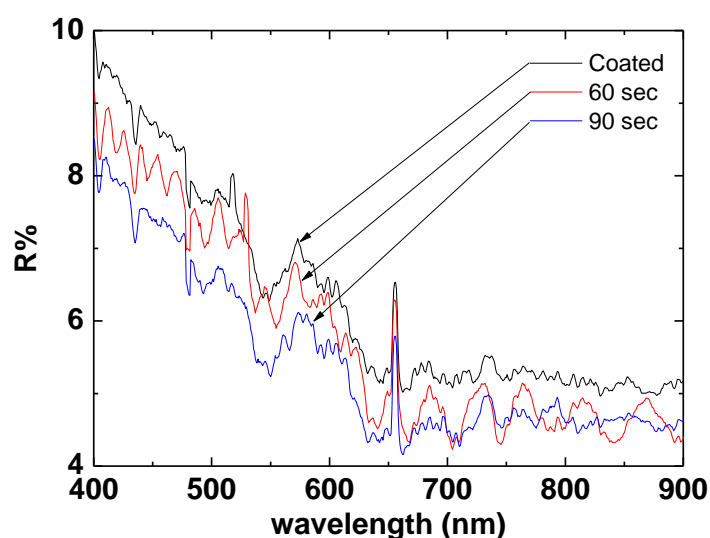
Σχήμα 93: Φάσμα διαπερατότητας (400-900 nm) πλακιδίων PMMA που εγχάραχτηκαν 0.5-3 min για θερμοκρασία ηλεκτροδίου 20°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W.

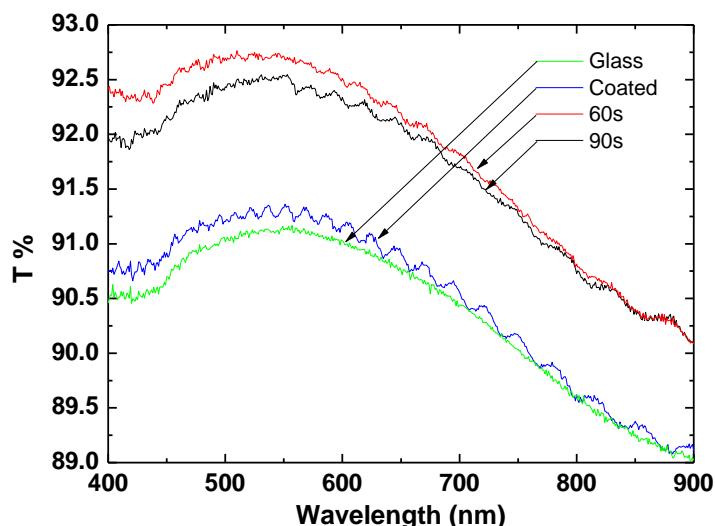
Παρατηρούμε λοιπόν ότι όντως με την αλλαγή της μορφολογίας που επιφέραμε με την αλλαγή της θερμοκρασίας, για μικρούς χρόνους εγχάραξης έχουμε βελτίωση της διαπερατότητας του πλακιδίου PMMA. Ο βέλτιστος χρόνος είναι στα 1.5 min όπου η διαπερατότητα αυξάνεται στο 93.5%, σε συνδυασμό με μια μείωση στην ανακλαστικότητα

της επιφάνειας σε τιμή του 6%. Για 2.5 min εγχάραξης με πλάσμα η διαπερατότητα πέφτει πλέον πολύ αισθητά, ενώ για μεγαλύτερο χρόνο εγχάραξης πέφτει ακόμη περισσότερο, γεγονός που επιβεβαιώνει αυτό που εντοπίζει το μάτι ως γαλακτώδη θολή επιφάνεια.

6.5.2.3 Υμένια PMMA επιστρωμένα σε γυαλί

Συνδυάζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα για τα πλακίδια και τα υμένια PMMA οδηγηθήκαμε στην μελέτη υμενίων που εφαπλώνονται πάνω σε διαπερατά υλικά. Το απλό γυαλί επιλέχτηκε λόγω της ευρείας χρησιμότητάς του, του χαμηλού κόστους και της έλλειψης μελετών που βελτιώνουν την αντιανακλαστικότητα και διαπερατότητά του σαν υλικό. Εναποτίθενται υμένια PMMA με επίστρωση δια περιστροφής αφού πρώτα επιστρωθεί στο γυαλί με την ίδια μέθοδο πολύ λεπτό υμένιο HMDS ώστε να βελτιωθεί η πρόσφυση του PMMA πάνω στην επιφάνεια του γυάλινου πλακιδίου. Ακολουθεί εγχάραξη του PMMA σε μικρούς χρόνους όπως βρέθηκαν στο 6.5.2.2 να προσδίδουν τα βέλτιστα αποτελέσματα (1 και 1.5 min). Μετρώντας τη διαπερατότητα των πλακιδίων με φασματοσκοπία UV-Vis εξάγουμε τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα 94.





Σχήμα 94: Φάσματα ολικής ανάκλασης και διαπερατότητας (400-900 nm) πλακιδίων γυαλιού, επιστρωμένων πλακιδίων χωρίς εγχάραξη και επιστρωμένων πλακιδίων με 1 και 1.5 min εγχάραξης, θερμοκρασία 20°C, Bias 100V, 100 sccm ροή O₂, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1800W. Η επίστρωση είναι υμένιο PMMA.

Στο σχήμα παρατηρούμε ότι το γυαλί και το επιστρωμένο γυαλί με υμένιο PMMA έχουν σχεδόν ίδιο φάσμα διαπερατότητας που σημαίνει ότι οπτικά το γυαλί δεν επηρεάζεται από την επίστρωση που έχουμε εφαρμόσει. Επίσης βλέπουμε ότι με την εγχάραξη για 1 και 1.5 min βελτιώνεται η διαπερατότητα του γυαλιού γεγονός που επιβεβαιώνεται με τη μέτρηση της συνολικής ανάκλασης (οι μετρήσεις έγιναν με σφαίρα ολοκλήρωσης σε αντίθεση με τα προηγούμενες προαναφερθείσες μετρήσεις ανάκλασης). Βέλτιστος χρόνος για την μείωση της ανακλαστικότητα της επιφάνειας είναι το 1.5 min, ενώ όσον αφορά τις μετρήσεις διαπερατότητας είναι με ελάχιστη διαφορά το 1 min. Η βελτίωση που προσδίδει η νανοϋφανση του επιφανειακού υμενίου του πολυμερούς είναι περίπου 2% που θεωρείται σημαντική για ένα τόσο διαπερατό υλικό.

Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία

Η μελλοντική εργασία όσον αφορά τις μη ανακλαστικές επιφάνειες του πλακιδίου έχει να κάνει με τον υπολογισμό μέσω προσομοίωσης της εγχάραξης που θα πρέπει να γίνει έτσι ώστε να έχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα στην αντιανακλαστικότητα των δομών της οποίες νανοϋφαινουμε με το πλάσμα. Δηλαδή θα πρέπει να προβλεφθεί το σχήμα που δίνει την βέλτιστη αντιανακλαστικότητα και βέλτιστη διαπερατότητα. Έπειτα θα πρέπει να γίνει μελέτη για τις συνθήκες πλάσματος που θα πρέπει να μεταβληθούν ώστε να προσδώσουν τις επιθυμητές δομές.

Φυσικά, η μελέτη διαφορετικών υλικών όπως, το PET και το COP, τα οποία δεν έχουν μελετηθεί καθόλου όσον αφορά την ικανότητά τους στην αυτοοργάνωση από το πλάσμα είναι πολύ ενδιαφέροντα να μελετηθούν, ενώ το PDMS προσδίδει πολύ ενδιαφέρουσες δομές

οι οποίες υπάρχουν ενδείξεις ότι δύναται να επιφέρουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αντιανακλαστικότητα και την αύξηση της διαπερατότητας του πολυμερούς.

Μια σημαντική εφαρμογή επίσης αποτελεί η αποτύπωση του σχήματος σε υπόστρωμα γυαλιού, μεταφέροντας το σχήμα των δομών που παρήχθησαν στο 2.2.3, ώστε να βελτιωθεί η αντιανακλαστικότητά του και μαζί με αυτήν η διαπερατότητα. Αυτή η εφαρμογή είναι σημαντική για την βελτίωση της ποιότητας του γυαλιού που χρησιμοποιείται στα πάνελ ηλιακών κυττάρων, σε φακούς και σε άλλες οπτικές εφαρμογές.

Θα πρέπει επίσης να μελετηθεί η διπλής όψης τροποποίηση πλακιδίων PMMA και γυαλιού καθώς στην βιβλιογραφία φαίνεται ότι αυτές ήταν που έδωσαν τα σημαντικότερα αποτελέσματα, συγκρίνοντάς τα με την τροποποίηση και σχηματοποίηση με πλάσμα μιας μόνο όψης του πλακιδίου.

6.6 Βιβλιογραφία

- [1] Huxley, A.F., *A theoretical treatment of the reflexion of light by multilayer structures*, J. Exp. Biol. (1968), 48, 227.
- [2] Newton, I., *Opticks, or, A treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light*, 2nd ed, London: Printed for W. and J. Innys, 1718.
- [3] Lord Rayleigh, *On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the Transition is Gradual*, Proc. London Math. Soc. (1879), S1–11, 51.
- [4] Gupta, R.N., *Reflection of Sound Waves from Transition Layers*, J. Acoust. Soc. Am. (1966), 39, 255.
- [5] Jacobsson, R., *Light reflection from films of continuously varying refractive index*, E. Wolf (Ed.), Progress in Optics, vol.5, North-Holland, Amsterdam, p. 247, 1966.
- [6] Wood, R.W., *Some experiments on artificial mirages and tornadoes*, Philos. Mag. (1899), 47, 349.
- [7] Wood, R.W., *Physical Optics*, Macmillan, New York, p. 88, 1934.
- [8] Chattopadhyay, S., Huang, Y.F., Jen, Y.J., Ganguly, A., Chen, K.H., Chen, L.C., *Anti-reflecting and photonic nanostructures*, Mat. Sci. Eng. R (2010), 69, 1–35.
- [9] Bernhard, C.G., *Structural and functional Adaptation in a visual system*, Endeavour (1967), 26, 79-84.
- [10] <http://physicsworld.com/cws/article/news/2009/feb/09/moth-eyes-inspire-more-efficient-solar-cell>
- [11] <http://www.csmonitor.com/Science/2010/0525/How-a-moth-s-eye-inspires-glare-free-TV-screens>
- [12] <http://www.flickr.com/photos/alanjaras/59940443/sizes/o/in/photostream/>
- [13] Clapham, P.B., Hutley, M.C., *Reduction of lens reflexion by the Moth Eye' principle*, Nature (1973), 244, 281–282.

- [14] Wilson, S.J., Hutley, M.C., *The optical properties of 'moth eye' antireflection surfaces*, *Optica Acta* (1982), 29 (7), 993-1009.
- [15] Gombert, A., Glaubitt, W., Rose, K., Dreibholz, J., Blasi, B., Heinzel, A., Sporn, D., Doll, W., Wittwer, V., *Subwavelength-Structured antireflective surfaces on glass*, *Thin Solid Films* (1999), 351, 73.
- [16] Bruggeman, D.A.G., *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, *Annalen der Physik* (1935), 416, 636.
- [17] Baker, K.M., *Highly corrected submicrometer grid patterning on curved surfaces*, *Appl. Opt.* (1999), 38, 352–356.
- [18] Forberich, K., Dennler, G., Scharber, M., Hingerl, K., Fromherz, T., Brabec, C., *Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating*, *Thin Solid Films* (2008), 516, 7167–7170.
- [19] Kasugai, H., Nagamatsu, K., Miyake, Y., Honshio, A., Kawashima, T., Iida, K., Iwaya, M., Kamiyama, S., Amano, H., Akasaki, I., Kinoshita, H., Shiomi, H., *Light extraction process in moth-eye structure*, *Phys. Status Solidi C* (2006), 3, 2165–2168.
- [20] Linn, N.C., Sun, C.-H., Jiang, P., Jiang, B., *Self-assembled biomimetic antireflection coatings*, *Appl. Phys. Lett.* (2007), 91, 101108–101110.
- [21] Schulz, U., *Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers*, *Appl. Opt.* (2006), 45, 1608–1618.
- [22] Fraunhofer, J., *Gesammelte Schriften*, F. Hommel (Ed.), Munich, 1887.
- [23] Walheim, S., Schaffer, E., Mlynek, J., Steiner, U., *Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings*, *Science* (1999), 283, 520.
- [24] Steele, J.J., Brett, M.J., *Nanostructure engineering in porous columnar thin films: recent advances*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2007), 18, 367.
- [25] Kennedy, S.R., Brett, M.J., *Porous Broadband Antireflection Coating by Glancing Angle Deposition*, *Appl. Opt.* (2003), 42, 4573.
- [26] Xi, J.Q., Kim, J.K., Schubert, E.F., Ye, D., Lu, T.-M., Lin, S.-Y., Juneja, J.S., *Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO₂ nanorods*, *Opt. Lett.* (2006), 31, 601.
- [27] Xi, J.Q., Schubert, M.F., Kim, J.K., Schubert, E.F., Chen, M., Lin, S.Y., Liu, W., Smart J.A., *Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection*, *Nat. Photonics* (2007), 1, 176.
- [28] Chen, H.Y., Lin, H.W., Wu, C.Y., Chen, W.C., Chen, J.S., Gwo, S., *Gallium nitride nanorod arrays as low-refractive-index transparent media in the entire visible spectral region*, *Opt. Express* (2008), 16, 8106.

- [29] Yang, Z.P., Ci, L., Bur, J.A., Lin, S.Y., Ajayan, P.M., *Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array*, Nano Lett. (2008), 8, 446.
- [30] Theiß, W., *Optical properties of porous silicon*, Surf. Sci. Rep. (1997), 29, 91.
- [31] Menna, P., Di Francia, G., La Ferrara, V., *Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (1995), 37, 13.
- [32] Streimer, C.C., Fauchet, P.M., *Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications*, Appl. Phys. Lett. (2002), 81, 2980.
- [33] Peng, K., Wu, Y., Fang, H., Zhong, X., Xu, Y., Zhu, J., *Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays*, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 2737.
- [34] Koynov, S., Brandt, M.S., Stutzmann, M., *Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells*, Appl. Phys. Lett. (2006), 88, 203107.
- [35] Papet, P., Nichiporuk, O., Kaminski, A., Rozier, Y., Kraiem, J., Lelievre, J.-F., Chaumartin, A., Fave, A., Lemiti, M., *Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (2006), 90, 2319.
- [36] Wu, C., Crouch, C.H., Zhao, L., Carey, J.E., Younkin, R., Levinson, J.A., Mazur, E., Farrell, R.M., Gothoskar, P., Karger, A., *Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon*, Appl. Phys. Lett. (2001), 78, 1850.
- [37] Vorobyev, A.Y., Guo, C., *Enhanced absorptance of gold following multi-pulse femtosecond laser ablation*, Phys. Rev. B (2005), 72, 195422.
- [38] Vorobyev, A.Y., Guo, C., *Colorizing metals with femtosecond laser pulses*, Appl. Phys. Lett. (2008), 92, 041914.
- [39] Shieh, J., Lin, C.H., Yang, M.C., *Plasma nanofabrications and antireflection applications*, J. Phys. D: Appl. Phys. (2007), 40, 2242.
- [40] Chen, H.L., Chuang, S.Y., Lin, C.H., Lin, Y.H., *Using colloidal lithography to fabricate and optimize sub-wavelength pyramidal and honeycomb structures in solar cells*, Opt. Express (2007), 15, 14793.
- [41] Yang, S.M., Jang, S.G., Choi, D.G., Kim, S., Yu, H.K., *Nanomachining by colloidal lithography*, Small (2006), 2, 458.
- [42] Sai, H., Fujii, H., Arafune, K., Ohshita, Y., Yamaguchi, M., *Antireflective subwavelength structures on crystalline Si fabricated using directly formed anodic porous alumina masks*, Appl. Phys. Lett. (2006), 88, 201116.
- [43] Kanamori, Y., Hane, K., Sai, H., Yugami, H., *100 nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask*, Appl. Phys. Lett. (2001), 78, 42.

- [44] Yu, Z., Gao, H., Wu, W., Ge, H., Chou, S.Y., *Fabrication of large area subwavelength antireflection structures on Si using trilayer resist nanoimprint lithography and liftoff*, J. Vac. Sci. Technol. B (2003), 21, 2874.
- [45] Kanamori, Y., Sasaki, M., Hane, K., *Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates*, Opt. Lett. (1999), 24, 1422.
- [46] Chen, K.H., Hwang, J.-S., Lo, H.-C., Das, D., Chen, L.-C., *Method of forming a nanotip array in a substrate by forming masks on portions of the substrate and etching the unmasked portions*, U.S. Patent 6,960,528, B2 (Nov. 1, 2005).
- [47] Päivänranta B., Sahoo P. K., Tocce E., Auzelyte V., Ekinici Y., Solak H. H., Liu C.-C., Stuen K. O., Nealey P. F., David C., *Nanofabrication of Broad-Band Antireflective Surfaces Using Self-Assembly of Block Copolymers*, ACS Nano (2011), 5, 1860.
- [48] Hsu, C.H., Lo, H.C., Chen, C.F., Wu, C.T., Hwang, J.S., Das, D., Tsai, J., Chen, L.C., Chen, K.H., *Generally applicable self-masked dry etching technique for nanotip array fabrication*, Nano Lett. (2004), 4, 471.
- [49] Hsu, C.H., Huang, Y.F., Chen, L.C., Chattopadhyay, S., Chen, K.H., Lo, H.C., Chen, C.F., *Morphology control of silicon nanotips fabricated by electron cyclotron resonance plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. B (2006), 24, 308.
- [50] Chattopadhyay, S., Chen, L.C., Chen, K.H., *Nanotips: growth, model, and applications*, Crit. Rev. Solid Stat. Mater. Sci. (2006), 31, 15.
- [51] Lee, C., Bae, S.Y., Mobasser, S., Manohara, H., *A novel silicon nanotips antireflection surface for the micro Sun sensor*, Nano Lett. (2005), 5, 2438.
- [52] Xu, S., Levchenko, I., Huang, S.Y., Ostrikov K., *Self-organized vertically aligned single-crystal silicon nanostructures with controlled shape and aspect ratio by reactive plasma etching*, Appl. Phys. Lett. (2009), 95, 111505.
- [53] Xu, S., Huang, S.Y., Levchenko, I., Zhou, H.P., Wei, D.Y., Xiao, S.Q., Xu, L.X., Yan, W.S., Ostrikov K., *Highly Efficient Silicon Nanoarray Solar Cells by a Single-Step Plasma-Based Process*, Adv. Energy Mater. (2011), 1, 373.
- [54] Di Mundo, R., Ambrico, M., Ambrico, P.F., d'Agostino, R., Italiano, F., Palumbo, F., *Single-Step Plasma Process Producing Anti-Reflective and Photovoltaic Behavior on Crystalline Silicon*, Plasma Process. Polym. (2011), 8, 239.
- [55] Gogolides, E., Constantoudis, V., Kokkoris, G., Kontziampasis, D., Tsougeni, K., Boulousis, G., Vlachopoulou, M., Tserepi, A., *Controlling roughness: From etching to nanotexturing and plasma directed organization on organic and inorganic materials*, J. Phys. D: Appl. Phys. (2011), 44, 13.
- [56] Kontziampasis D., Constantoudis V., Gogolides E., *Plasma Directed Organization of Nanodots on Polymers: Effects of Polymer Type and Etching Time on Morphology and Order*, Plasma Process. Polym. (2012), 9, 866-872.

- [57] Fresnais, J., Chapel, J.P., Poncin-Epaillard, F., *Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces*, Surf. Coat. Technol. (2006), 200, 5296.
- [58] Di Mundo, R., Palumbo, F., d'Agostino, R., *Nanotexturing of PS surface in fluorocarbon plasmas: a route to super hydrophobicity*, Langmuir (2008), 24, 5044.
- [59] Kaless, A., Schulz, U., Munzert, P., Kaiser, N., *NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers*, Surf. Coat. Technol. (2005), 200, 58.
- [60] Schulz, U., Munzert, P., Leitel, R., Wendling, I., Kaiser, N., Tunnermann, A., *Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures*, Opt. Express (2007), 20, 13108.
- [61] Di Mundo, R., Troia, M., Palumbo, F., Trotta, M., d'Agostino, R., *Nano-texturing of Transparent Polymers with Plasma Etching: Tailoring Topography for a Low Reflectivity*, Plasma Process. Polym (2012), 9, 947.
- [62] Vourdas, N., Vlachopoulou, M., Tserepi, A., Gogolides, E., *Nano-textured polymer surfaces with controlled wetting and optical properties using plasma processing*, Int J Nanotech (2009), 6, 1, 196.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Μελέτη της προσκόλλησης κυττάρων σε νανο-οργανωμένες ή νανο-υφασμένες με το πλάσμα πολυμερικές επιφάνειες

Περίληψη και στόχοι του κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της δημιουργούμενης από το πλάσμα νανοτοπογραφίας σε τρεις διαφορετικούς τύπους κυττάρων. Αρχικά παρουσιάζονται οι βασικοί μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την προσκόλληση των κυττάρων. Κατόπιν γίνεται βιβλιογραφική επισκόπηση, όπου παρουσιάζονται οι μελέτες που δείχνουν την επίδραση της νανοτοπογραφίας στην προσκόλληση και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Ακολουθεί μελέτη τριών κυτταρικών σειρών για την επίδραση νανοτοπογραφίας δημιουργούμενης σε υμένια PMMA με εγχάραξη πλάσματος O₂ στην προσκόλληση των κυττάρων. Η μελέτη καλλιέργειας και ο χαρακτηρισμός των κυττάρων πραγματοποιήθηκε με άμεση συνεργασία της Δρ. Α. Μπούρκουλα και την επίβλεψη των Δρ. Σ. Κακαμπάκου και Δρ. Π. Πέτρου, στο εργαστήριο ραδιοδιαγνωστικών, του τομέα Ραδιοϊσοτόπων και Ραδιοδιαγνωστικών Προϊόντων, του Ινστιτούτου Πυρηνικών και Ραδιολογικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ενέργειας και Ασφάλειας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

7.1 Εισαγωγή

Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας, της νανοσχηματοποίησης και της νανοδιαμόρφωσης θεωρείται πλέον καθιερωμένη στους τομείς της ηλεκτρονικής και της οπτικής, ενώ η χρήση νανοδιαμορφωμένων υλικών σε άλλους τομείς είναι ακόμη λιγότερο γνωστή. Ο τομέας των βιολογικών μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (bio-MEMS) παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια τεράστια άνθηση και αναπτύσσεται με γοργούς ρυθμούς οδηγώντας ταυτόχρονα στην ανάπτυξη της βιοιατρικής τεχνολογίας. Οι πιο σημαντικές εφαρμογές των συστημάτων αυτών είναι η βιομοριακή και κυτταρική ανάλυση, η μικρορρευστο(μηχα)νική, η στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων στους οργανισμούς και τα ιατρικά εμφυτεύματα. Σε αρκετά εξ αυτών των πεδίων το κλειδί για την περαιτέρω ανάπτυξη των τεχνολογιών που τις εφαρμόζουν έγκειται στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων κυττάρου-υποστρώματος/επιφάνειας του υλικού. Η ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών μπορεί να βρει επίσης σημαντικές εφαρμογές στον τομέα της ιστομηχανικής, καθώς η μελέτη της αλληλεπίδρασης των ιστών με τροποποιημένα σύγχρονα υλικά μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία νέων βιοσυμβατών υλικών με στόχο την αποκατάσταση τραυματισμένων ή κατεστραμμένων ιστών. Κρίσιμο σημείο για την επιτυχή εφαρμογή των νέων υλικών είναι η αλληλεπίδραση των κυττάρων με την επιφάνεια των υλικών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ικρίωματα ιστών (υλικά πάνω στα οποία γίνεται εργαστηριακή ανάπτυξη των ιστών) μπορούν να εξεταστούν σε διαφορετικές κλίμακες: την μακροκλίμακα, την μικροκλίμακα και τη νανοκλίμακα.

Έχει αποδειχθεί ότι η χημική σύσταση καθώς και η τοπογραφία της επιφάνειας σε επίπεδο μικροκλίμακας επιδρά σημαντικά στην συμπεριφορά των κυττάρων [1], παρόλα αυτά δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως με ποιο τρόπο αλληλεπιδρούν τα κύτταρα με νανοδομημένες επιφάνειες. Είναι πιθανό τα κύτταρα να αντιλαμβάνονται και να επηρεάζονται από νανοδομημένες επιφάνειες, παρά το γεγονός ότι το μέγεθος τους είναι της τάξης μερικών δεκάδων μικρομέτρων, μια και οι δομές με τις οποίες αλληλεπιδρούν με το εξωκυττάριο περιβάλλον τους μέσα στους ιστούς (γειτονικά κύτταρα και πρωτεΐνες εξωκυττάριας μήτρας) είναι της τάξης των νανομέτρων. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι νανοσχηματοποίησης επιφανειών με την βοήθεια των οποίων μπορεί να δημιουργηθούν επιφάνειες με ελεγχόμενη χημεία και νανοτοπογραφία και οι οποίες επιτρέπουν να μελετηθεί λεπτομερώς ο τρόπος αλληλεπίδρασης τους με τα κύτταρα. Αρχικές μελέτες έδειξαν ότι τα κύτταρα αποκρίνονται στην ύπαρξη νανοδομών, όμως απαιτείται περαιτέρω μελέτη για την κατανόηση των μηχανισμών που εμπλέκονται στην αλληλεπίδραση του κυττάρου με την επιφάνεια. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το πεδίο της μηχανικής των ιστών μελετάται η κατασκευή βιοσυμβατών επιφανειών με σκοπό το σχεδιασμό ιατρικών εμφυτευμάτων. Για το λόγο αυτό έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που χρησιμοποιούν διάφορες σύγχρονες τεχνικές δημιουργίας νανοδομών στις επιφάνειες με σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς των

κυττάρων πάνω σε αυτές. Κάποιες από αυτές διερευνούν την σχέση της προσκόλλησης και ανάπτυξης των κυττάρων σε σχέση με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας (μέγεθος και απόσταση νανοδομών).

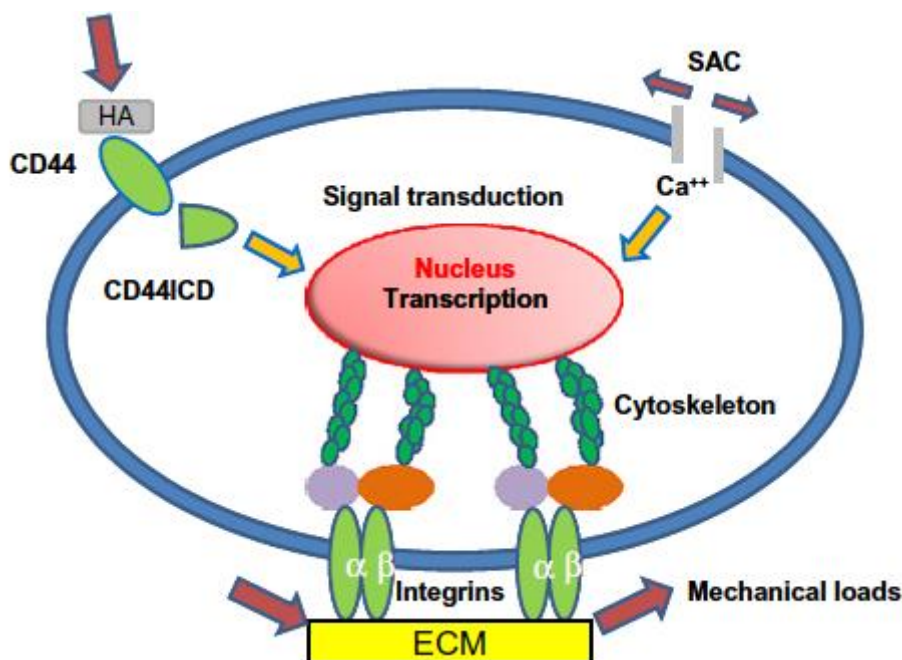
7.2 Απόκριση κυττάρων στην νανοτοπογραφία

7.2.1 Πως αλληλεπιδρά ένα κύτταρο με μια νανοδομημένη επιφάνεια

Τα διακριτά σημεία προσκόλλησης των κυττάρων πάνω στις επιφάνειες που καλλιεργούνται καλούνται εστιακά σημεία πρόσφυσης (focal adhesion points) και αποτελούνται από συμπλέγματα πρωτεϊνών, ως επί το πλείστον ιντεγκρινών [βλέπε Σχήμα 95]. Οι ιντεγκρίνες είναι ετεροδιμερείς διαμεμβρανικές πρωτεΐνες που αποτελούνται από δυο υπομονάδες, την α και την β . Συγκεκριμένα, κατά την προσκόλληση των κυττάρων στην επιφάνεια οι υποδοχείς ιντεγκρινών συνενώνονται και προσλαμβάνουν κυτταροπλασματικές πρωτεΐνες ώστε να σχηματισθεί ένα σύμπλεγμα. Το είδος των ιντεγκρινών που θα συνενωθούν εξαρτάται από το εξωκυττάριο περιβάλλον και από την αλληλουχία αμινοξέων των πρωτεϊνών του εξωκυττάρου περιβάλλοντος. Στην βιβλιογραφία έχει γίνει διαχωρισμός μεταξύ των συμπλεγμάτων που δημιουργούνται στα εστιακά σημεία πρόσφυσης σε τρεις κατηγορίες, αυτές που οι διαστάσεις τους είναι μικρότερες από 1 μm , αυτές που έχουν μέγεθος 1 έως 5 μm και σε υπερώριμες εστιακές επαφές με μέγεθος μεγαλύτερο των 5 μm . Παρά το ότι τα συμπλέγματα πρωτεϊνών των εστιακών επαφών έχουν μέγεθος μικροκλίμακας, οι ιντεγκρίνες είναι μεγέθους 8 – 12 nm και δύναται να επηρεαστούν από την νανοτοπογραφία της επιφάνειας [2]. Επιπροσθέτως, η χημική σύσταση της νανοτροποποιημένης επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει καθοριστικό παράγοντα όσον αφορά το είδος των ιντεγκρινών που θα μεσολαβήσει στον σχηματισμό των εστιακών επαφών. Επομένως, η νανοδιαμόρφωση είναι πιθανόν να έχει σημαντική επίδραση στην οργάνωση και στον τύπο των εστιακών επαφών που σχηματίζονται, είτε διαταράσσοντας τον σχηματισμό τους είτε επιφέροντας την πρόσληψη συγκεκριμένων ιντεγκρινών. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό παράγοντα όσον αφορά την κυτταρική απόκριση στην τοπογραφία, καθώς οι ιντεγκρίνες συνδέονται με τον πυρήνα άμεσα μέσω του κυτταροσκελετού ή έμμεσα μέσω μεταγωγής σήματος και μπορούν να έχουν επίπτωση στα γονίδια.

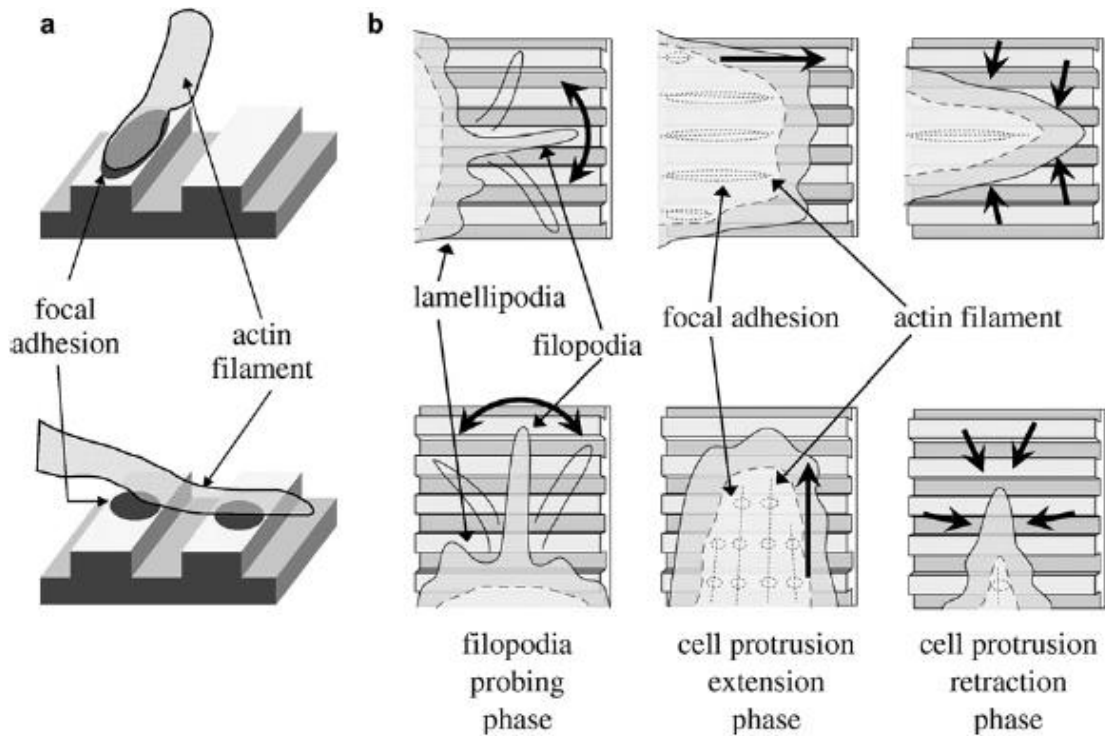
Κατά την προσκόλληση ενός κυττάρου σε ένα υπόστρωμα το κύτταρο διερευνά τον περιβάλλοντα χώρο και μετακινείται χρησιμοποιώντας φιλοπόδια (filopodia) και ελασματοπόδια (lamellipodia) τα οποία έχουν μέγεθος μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Τα φιλοπόδια διερευνούν το περιβάλλον γύρω από το κύτταρο και οι απολήξεις τους χρησιμεύουν ως προσωρινά σημεία αγκίστρωσης για την κίνηση του. Καθώς τα φιλοπόδια έχουν μέγεθος από 250 έως 400 nm [3] είναι πιθανόν να επηρεάζονται από την νανοδιαμόρφωση της επιφάνειας. Αυτό μπορεί να αποσαφηνιστεί απεικονίζοντας την

αλληλεπίδραση της επιφάνειας με τα φιλοπόδια και εξετάζοντας εάν η κίνηση και η εξάπλωση του κυττάρου επηρεάζεται από την ύπαρξη δομών στην επιφάνεια [4,5].



Σχήμα 95: Απεικόνιση διαφόρων κυτταρικών μηχανο-εξαρτώμενων μηχανισμών μεταγωγής σήματος. Τα μηχανικά φορτία μπορούν να προκαλέσουν μεταγωγή σήματος με άμεση διαβίβαση δυνάμεων από την εξώκυττάρια μήτρα (ECM) στις ιντεγκρίνες, τον κυτταροσκελετό και τον πυρήνα, έχοντας σταδιακά ως αποτέλεσμα μεταβολές στην μεταγραφή των γονιδίων και στην μετάφραση των πρωτεϊνών. Επίσης, η μηχανική έκταση των κυττάρων ανοίγει μηχανο-εξαρτώμενα κανάλια (SACs) στην κυτταροπλασματική μεμβράνη, επιτρέποντας την εισροή ιόντων (π.χ. Ca⁺⁺) που έχουν ως αποτέλεσμα την διάνοιξη σηματοδοτικών μονοπατιών. Άλλα σηματοδοτικά μόρια που εμπλέκονται στην μηχανο-εξαρτώμενη μεταγωγή σήματος μπορεί να συμπεριλαμβάνουν την διαμεμβρανική πρωτεΐνη CD44 και τον ενδοκυτταρικό της τομέα (CD44ICD), η οποία μετατοπίζεται μέσα στον πυρήνα, προκαλώντας μεταγραφή γονιδίων. (Wang και ομάδα [6]).

Μελέτες σε ζωντανά κύτταρα επιβεβαιώνουν ότι τα φιλοπόδια ανιχνεύουν πρώτα το περιβάλλον, στη συνέχεια δημιουργούνται οι εστιακές επαφές και τέλος εκτείνονται οι κυτταρικές προεκβολές [5]. Ωστόσο περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι το σημαντικότερο για την ευθυγράμμιση κυττάρων σε νανοαυλάκια, δεν ήταν η ανίχνευση αυτών των δομών από τα φιλοπόδια, αλλά η ποιότητα των εστιακών προσφύσεων που σχηματίζονται πάνω σε αυτά. Οι εστιακές προσφύσεις που σχηματίζονται στις κορυφογραμμές των αυλακίων και εκτείνονται στην κατεύθυνσή τους ήταν πιο σταθερές και είχαν ως αποτέλεσμα την μικρότερη αναδίπλωση των φιλοποδίων από ότι οι εστιακές προσφύσεις που σχηματίστηκαν κάθετα στην διεύθυνση της κορυφογραμμής (Σχήμα 96.α). Επομένως σύμφωνα με τις προαναφερθείσες μελέτες, η νανοτοπογραφία της επιφάνειας φαίνεται ότι επηρεάζει και το σχήμα και τη συνδεσμολογία των εστιακών προσφύσεων.



Σχήμα 96: Μοντέλο για την ευθυγράμμιση των κυττάρων πάνω σε υπόστρωμα με νανοαυλάκια. (a) Όταν τα νηματία ακτίνης είναι παράλληλα με τα αυλάκια σχηματίζουν πλατιές εστιακές επαφές στο άκρο τους. Αντίθετα οι εστιακές επαφές, στην περίπτωση που οι άκρες των νηματίων είναι κάθετες με τα αυλάκια, είναι τμηματικές γιατί δημιουργούνται μόνο πάνω στις κορυφογραμμές. (b) Οι κινήσεις των φιλοποδίων είναι ιστροπικές, δηλαδή δεν παρατηρήθηκε κατευθυνόμενη επέκταση ή αναδίπλωσή τους σχετιζόμενη με την κατεύθυνση των νανοαυλακίων, αποδεικνύοντας ότι η αναγνώριση του περιβάλλοντος χώρου από τα φιλοπόδια δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην ευθυγράμμιση των κυττάρων. Οι προεξοχές των κυττάρων εκτείνονται ιστροπικά, αλλά όσες ήταν σχεδόν κάθετες στο σχήμα των νανοαυλακίων, υποχώρησαν ταχύτερα από εκείνες που εκτείνονταν κατά μήκος των αυλακίων. Αυτή η συμπεριφορά οδηγεί στην επιμήκυνση και ευθυγράμμιση του κυττάρου κατά μήκος των νανοαυλακίων. (Fujita και ομάδα [5]).

Εκτός των προαναφερθέντων, το κύτταρο δύναται να αλληλεπιδράσει με την τοπογραφία μέσω της παραμόρφωσης της κυτταροπλασματικής μεμβράνης η οποία μπορεί να έχει επίδραση σε σημαντικές κυτταρικές λειτουργίες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μηχανική παραμόρφωση κυττάρων έχει ως αποτέλεσμα τη διάνοιξη μηχανο-εξαρτώμενων καναλιών (stretching activated channels, SACs) στην επιφάνεια της κυτταροπλασματικής μεμβράνης, γεγονός που οδηγεί στην εισροή ιόντων στο κύτταρο και την έναρξη σηματοδοτικών μονοπατιών [6].

Οι αλλαγές στην συμπεριφορά του κυττάρου λόγω της τοπογραφίας της επιφάνειας (για παράδειγμα μεταβολές στην έκφραση γονιδίων) προϋποθέτουν τη μεταγωγή της πληροφορίας στον πυρήνα από έμμεσους ή άμεσους μηχανισμούς. Όμως οι διακυτταρικοί μηχανισμοί μέσω των οποίων γίνεται η μετάβαση της πληροφορίας δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Είναι γεγονός ότι η άμεση μηχανο-επαγωγή χρησιμοποιεί μηχανικά σήματα, όπως η τροποποίηση του κυτταροσκελετού, για να μεταδώσει πληροφορία που βρίσκεται εκτός του κυττάρου στον πυρήνα. Δυο θεωρίες προσπαθούν να δώσουν εξήγηση στην άμεση μηχανο-επαγωγή: η

θεωρία ανάπτυξης συνέχειας (percolation theory) και η προένταση (γνωστή και ως ακεραιότητα μέσω τάσης (tensegrity)). Η θεωρία ανάπτυξης συνέχειας στην περίπτωση αυτή θεωρεί ένα δίκτυο ινών το οποίο μεταδίδει το μηχανικό σήμα από τη μια μεριά του κυττάρου στη άλλη. Σύμφωνα με αυτήν την υπόθεση που προτάθηκε από τον Forgacs, η μετάδοση σήματος από την κυτταρική μεμβράνη στον πυρήνα γίνεται μέσω του δικτύου της εξωκυττάριας μήτρας (ECM), η οποία είναι συνδεδεμένη με εστιακές προσφύσεις σε ίνες ακτίνης (actin), οι οποίες με τη σειρά τους είναι συνδεδεμένες με ενδιάμεσα νημάτια με τις λαμίνες (lamins) στον πυρήνα [7].

Η θεωρία της προέντασης βασίζεται στην συνεχή μεταβολή της συμπίεσης και της έκτασης των κυτταροσκελετικών νηματίων, όπως θα συνέβαινε σε μια πέτρινη καμάρα. [8] Τα μικρονημάτια της ακτίνης, καθώς και τα ενδιάμεσα νημάτια δρουν ως στοιχεία εφελκυσμού, ενώ οι μικροσωλινίσκοι δουν ως συμπιεστικά στοιχεία. Όταν το μηχανικό σήμα, το οποίο μεταφέρεται από τα στοιχεία προέντασης, διαβιβάζεται στις λαμίνες του πυρήνα μπορεί να επηρεάσει την αντιγραφή συγκεκριμένων γονιδίων, καθώς οι λαμίνες είναι δομικές πυρηνικές πρωτεΐνες που εμπλέκονται στην ρύθμιση της αντιγραφής των γονιδίων. Ο Dalby και η ομάδα του συγκέντρωσαν όλες τις προτεινόμενες υποθέσεις για την προέκταση, διαμόρφωσαν μια θεωρία που προτείνει την αυτοπροκαλούμενη μηχανο-επαγωγή, θεωρώντας ότι η τοπογραφία της επιφάνειας πάνω στην οποία είναι προσκολλημένα τα κύτταρα αλλάζει την μορφολογία του πυρήνα και την θέση της διεπαφής των χρωμοσωμάτων, προκαλώντας αλλαγές στην αντιγραφή γονιδίων. [9-11]

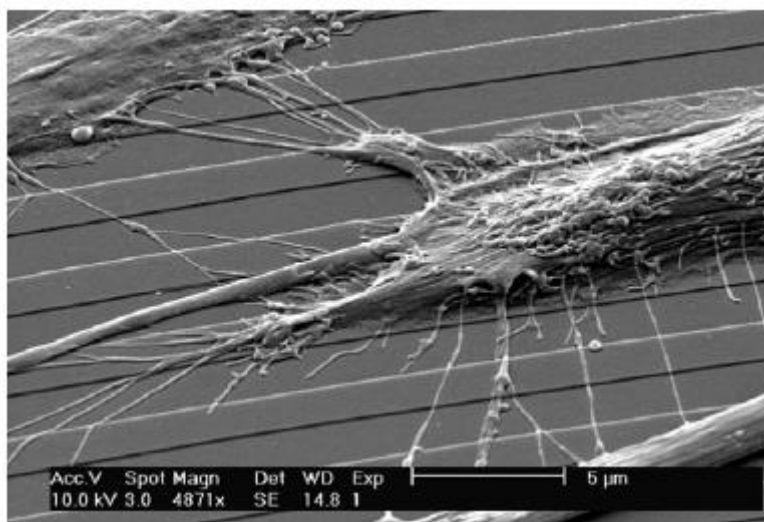
Ο έτερος μηχανισμός της απόκρισης του κυττάρου στην τοπογραφία είναι η έμμεση μηχανο-επαγωγή. Σε αυτή τα κύτταρα μετατρέπουν μηχανικά ερεθίσματα σε χημικά μηνύματα, τα οποία φτάνουν στον πυρήνα διαμέσω ενός καταρράκτη σηματοδοτικών μονοπατιών. Οι πρωτεΐνες της εξωκυττάριας μήτρας όπως το κολλαγόνο και η φιμπρονεκτίνη δεσμεύονται στο εξωκυττάριο τμήμα των διαμεμβρανικών ιντεγκρινών, ενώ οι ενδοκυτταρικές περιοχές τους αλληλεπιδρούν με κυτταροσκελετικές πρωτεΐνες όπως η βινσουλίνη, η παξουλίνη, η ταλίνη και η ακτίνη καθώς και με άλλα σηματοδοτικά μόρια όπως FAK και c-Src στα σημεία των εστιακών προσφύσεων [7-12]. Η μηχανική τάση οδηγεί στην ενεργοποίηση διαφόρων σηματοδοτικών μονοπατιών τα οποία οδηγούν με τη σειρά τους στην ενεργοποίηση διαφόρων σημαντικών παραγόντων μεταγραφής. Οι παράγοντες οι οποίοι μπορούν με τη σειρά τους να μετατοπιστούν στον πυρήνα και να τροποποιήσουν την έκφραση συγκεκριμένων γονιδίων [13]. Πρόσφατα επιβεβαιώθηκε ότι το σηματοδοτικό μονοπάτι ERK/MARK εμπλέκεται στην επίδραση νανολάκων και νανοαυλακίων στους ανθρώπινους οστεοβλάστες και στα μεσεγχειματικά βλαστοκύτταρα (MSCs) [14,15]. Οι CD44 διαμεμβρανικές πρωτεΐνες μπορούν να δράσουν παρόμοια με τις ιντεγκρίνες ως μετατροπείς μηχανικού σήματος, καθώς οι ενδοκυτταρικές τους περιοχές μπορούν να μετατοπιστούν στον πυρήνα όπως και οι ιντεγκρίνες (Σχήμα 95).

Όπως αποδεικνύεται λοιπόν από τις προαναφερθείσες μελέτες, η τοπογραφία της επιφάνειας πάνω στην οποία καλλιεργούνται τα κύτταρα μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην μορφολογία του κυτταροπλάσματος και αυτές με τη σειρά τους να επιφέρουν παραμόρφωση του πυρήνα (συγκρίνοντας πάντα με την αντίστοιχη μορφολογία όταν αυτά καλλιεργούνται πάνω σε επίπεδη επιφάνεια). Αυτού του είδους η παραμόρφωση, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στην συμπεριφορά του κυττάρου, έμμεσα μέσω της μεταβίβασης σήματος ή άμεσα με την μετατόπιση γονιδίων μέσα στον πυρήνα.

7.2.2 Τεχνικές Ανάλυσης της Αλληλεπίδρασης Κυττάρου-Επιφάνειας στη Νανοκλίμακα

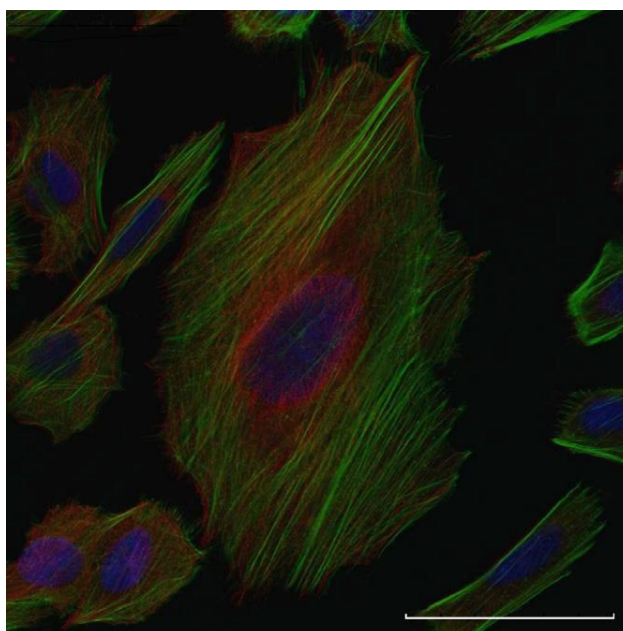
Η αλληλεπίδραση των κυττάρων με την τοπογραφία της επιφάνειας μπορεί να εξεταστεί είτε άμεσα, απεικονίζοντας τις διεργασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια του κυττάρου και τον τρόπο με τον οποίο τα κύτταρα αλληλεπιδρούν με την τοπογραφία της επιφάνειας, είτε έμμεσα, αναλύοντας τις λειτουργίες του κυττάρου και πως μεταβάλλονται απαντώντας στην τοπογραφία της επιφάνειας.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των αλληλεπιδράσεων των κυττάρων με μια επιφάνεια (Σχήμα 97)[16-19], όμως μπορεί να δημιουργηθούν σχηματισμοί οι οποίοι σχετίζονται με την αφυδάτωση του δείγματος και να δυσκολέψουν την κατανόηση και την ερμηνεία της εικόνας του μικροσκοπίου, ειδικά όσον αφορά τα φιλοπόδια. Η αλληλεπίδραση φιλοπόδια-επιφάνεια απεικονίστηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM) [20,21]. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα απεικόνισης διακυτταρικών δομών όπως είναι οι εστιακές προσφύσεις με τη βοήθεια σήμανσης με τη μέθοδο της ανοσο-μικροσκοπίας ηλεκτρονικής δέσμης (immuno-SEM) [22]. Ο Martinez και η ομάδα του κατόρθωσαν να απεικονίσουν την διεπαφή ενός οστεοβλάστη με μια νανοδομημένη επιφάνεια PMMA (χρησιμοποιώντας SEM) σε μια εγκάρσια τομή της επιφάνειας που δημιουργήθηκε με συσκευή δέσμης ιόντων (ion beam milling) [23]. Η πιθανότητα αφαίρεσης της κυτταρικής μεμβράνης ώστε να φτάσει κάποιος στον κυτταροσκελετό, έγινε πραγματικότητα με χρήση SEM σε κύτταρα που καλλιεργήθηκαν σε μια νανοτοπογραφία προερχόμενη από κολλοειδή λιθογραφία. Η προσέγγιση αυτή αναπτύχθηκε ώστε να μπορέσει να μελετηθεί η επίδραση των δομικών μεταβολών των ιντεγκρινών στον σκελετό των κυττάρων τα οποία είχαν καλλιεργηθεί πάνω σε νανοδομημένες επιφάνειες [24].



Σχήμα 97: Μικρογραφία SEM κυττάρων SaOs-2 όπου απεικονίζονται τα φιλοπόδια πάνω σε αυλάκια από Χαλαζία βάθους 200 nm. [25]

Η τεχνική που χρησιμοποιείται κατά κόρον για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της αλληλεπίδρασης κυττάρου-επιφάνειας είναι η μικροσκοπία ανοσοφθορισμού (χρήση αντισωμάτων). Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της προσκόλλησης και της εξάπλωσης των κυττάρων, όπως επίσης και της ανάλυσης των υποκυτταρικών δομών (κυτταροσκελετός, εστιακές προσφύσεις, πυρήνας) (Σχήμα 98) [19,26-32], ενώ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη μελέτη των πρωτεϊνών που εμπλέκονται στη κυτταρική διαφοροποίηση [33-35].



Σχήμα 98: Απεικόνιση SaOs-2 κυττάρων πάνω σε αυλάκια χαλαζία με βάθος 200 nm. Με πράσινο διακρίνονται οι ίνες ακτίνης, με κόκκινο η β-τουμουλίνη και με μπλε το DNA. Η μπάρα είναι στα 50 μm. [25]

Οι λαμβανόμενες φωτογραφίες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για την ποσοτικοποίηση της απόκρισης των κυττάρων, προσδιορίζοντας και υπολογίζοντας παραμέτρους που περιγράφουν το σχήμα τους [20,36-38], την κατάσταση των φιλοποδίων [36,39], το μέγεθος των εστιακών προσφύσεων [40] ή την οργάνωση των ινιδίων ακτίνης [34]. Ένα βασικό μειονέκτημα της μικροσκοπίας ανοσοφθορισμού, όπως και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, είναι η πιθανή εμφάνιση κάποιων παρεμβολών που συνδέονται με την διαδικασία ακινητοποίησης των κυττάρων. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα για την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών που να επιτρέπουν την ανάλυση της συμπεριφοράς ζωντανών κυττάρων.

Ο χαρακτηρισμός της προσκόλλησης και της διαφοροποίησης των κυττάρων πάνω σε νανοδομημένες επιφάνειες έχει μελετηθεί γενομικά και πρωτεομικά. Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί μάκρο και μικροσυστοιχίες [14,35,41-43], όπως επίσης και η αντίδραση πολυμεράσης σε πραγματικό χρόνο (ποσοτική ή μη (RT-PCR)) [32,34,35,44]. Θα πρέπει να επισημανθεί όμως ότι η χρήση συστοιχιών προϋποθέτει κατάλληλη ανάλυση με την βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών, ώστε να καθοριστούν οι οποιεσδήποτε αλλαγές στην γονιδιακή έκφραση και να προσδιοριστούν τα σηματοδοτικά μονοπάτια. Λόγω της δυσκολίας στην εξαγωγή ικανών ποσοτήτων πρωτεϊνών και λαμβάνοντας υπόψη τον μικρό αριθμό των κυττάρων που συνήθως είναι διαθέσιμα, οι πρωτεομικές τεχνικές δεν βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα της νανοτεχνολογίας. [45,46]. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί σε σύγχρονες μελέτες αντισώματα τα οποία μπλοκάρουν τις ιντεγκρίνες και εμποδίζουν το σχηματισμό εστιακών επαφών για την μελέτη της επίδρασης της τοπογραφίας στην προσκόλληση κυττάρων πάνω στην νανοδομημένη επιφάνεια. [24,47].

Οι παραδοσιακές βιοχημικές τεχνικές δεν δίνουν την απαραίτητα σημασία στην πληθώρα πληροφοριών που παρέχεται από μεμονωμένα κύτταρα, για αυτό το λόγο πρέπει να δοθεί έμφαση σε τεχνικές που επιτρέπουν την ανάλυση των κυτταρικών μηχανισμών σε αυτά. Οι τεχνικές οι οποίες επιτρέπουν αναλύσεις σε επίπεδο γονιδίων, πρωτεϊνών αλλά και μεταβολιτών αναμένεται να έχουν πληθώρα εφαρμογών στο μέλλον, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του φαινοτύπου των κυττάρων σε σχέση με τη θέση τους πάνω στις νανοδομές [48].

Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι τροποποιείται η ακαμψία των κυττάρων όταν αυτά καλλιεργούνται πάνω σε νανοδομημένες επιφάνειες συγκριτικά με τις επίπεδες επιφάνειες που χρησιμοποιούνται στις παραδοσιακές τεχνικές. Για το λόγο αυτό, έχουν χρησιμοποιηθεί μηχανιστικές προσεγγίσεις βασισμένες στην μικροσκοπία ατομικής δύναμης, έτσι ώστε να καθοριστεί το μέτρο ελαστικότητας των κυττάρων που καλλιεργούνται πάνω σε νανοδομημένα υποστρώματα [32], ενώ η χρήση μαγνητικών λαβίδων επέτρεψε τον προσδιορισμό και την μέτρηση της δύναμης πρόσφυσης των ινοβλαστών πάνω σε μια νανοδομημένη επιφάνεια [49].

Όσον αφορά δυναμικές μελέτες αλληλεπίδρασης ζωντανών κυττάρων-νανοδομημένης επιφάνειας, δεν υπάρχουν πολλές μελέτες που να έχουν δημοσιευτεί [5]. Ένας άλλος τρόπος οπτικοποίησης των αλληλεπιδράσεων κυττάρου-επιφάνειας σε πραγματικό χρόνο, είναι η χρήση δεικτών φθορισμού ή φθορίζουσας πρωτεΐνης με την οποία έχουν επιμολυνθεί τα κύτταρα, για την συλλογή βιοχημικών πληροφοριών εντός και εκτός του μεμονωμένου κυττάρου [50,51].

7.2.3 Επίδραση της νανο-μορφολογίας στην κυτταρική απόκριση.

Η επίδραση του τύπου της νανοτοπογραφίας στα κύτταρα μελετάται εκτενέστερα στη βιβλιογραφία. Θα πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι υπάρχει σωρεία παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν την συμπεριφορά των κυττάρων στην τοπογραφία της επιφάνειας. Σε αυτούς τους παράγοντες συμπεριλαμβάνονται το ύψος, το μέγεθος, το πλάτος, το σχήμα, η οργάνωση των χαρακτηριστικών σχημάτων της τοπογραφίας, η χημεία και η ακαμψία της επιφάνειας καθώς και ο τύπος των κυττάρων που χρησιμοποιούνται στην μελέτη. Δυστυχώς στις μελέτες που πραγματοποιούνται πολλοί από αυτούς τους παράγοντες μεταβάλλονται ταυτόχρονα κατά την μελέτη, καθιστώντας δύσκολη την σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων μεταξύ τους και την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος, παρ' όλα αυτά συγκρίνοντας όσο το δυνατόν παρόμοια πειράματα εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες για τις αποκρίσεις των κυττάρων στην τοπογραφία της επιφάνειας.

7.2.3.1 Επίδραση του μεγέθους των δομών στην κυτταρική απόκριση

7.2.3.1.1 Οι μικρότερες δομές που μπορούν να αντιληφθούν τα κύτταρα και να αποκριθούν

Μια κύρια επιδίωξη των τελευταίων χρόνων στην μελέτη του πως τα κύτταρα επηρεάζονται από το περιβάλλον στην νανοκλίμακα είναι το ελάχιστο μέγεθος στο οποίο η τοπογραφία μπορεί προκαλέσει μια απόκριση στα κύτταρα. Το πανεπιστήμιο της Γλασκώβης τη δεκαετία του '90, πραγματοποίησε πρωτοποριακή έρευνα πάνω στον τομέα αυτό σε συνεργασία με ομάδες που εξειδικεύονταν στην νανοσχηματοποίηση και νανοδιαμόρφωση επιφανειών [52,53]. Μεγάλες περιοχές με νανοτοπογραφία ετοιμάστηκαν γρήγορα και με χαμηλό κόστος, χρησιμοποιώντας πολυστυρένιο και πολυ(4-βρωμοστυρένιο), ακολουθούμενο από ανόπτηση, ώστε να παρασκευασθεί μια τροποποιημένη ομοιογενής επιφάνεια ως προς τη χημική της σύσταση, η οποία αποτελούνταν από νησίδες ύψους 13 nm. Χρησιμοποιώντας τις συγκεκριμένες επιφάνειες ως υποστρώματα πάνω στα οποία καλλιεργήθηκαν τα κύτταρα, αποδείχθηκε ότι ο κυτταροσκελετός τους ήταν περισσότερο πεπλατυσμένος, τα κύτταρα εμφάνιζαν μεγαλύτερο ρυθμό πολλαπλασιασμού, ενώ ο κυτταροσκελετός τους αποτελούνταν από περισσότερη ακτίνη και τουμπουλίνη συγκρινόμενα με μια επίπεδη επιφάνεια [54]. Τα ίδια αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και με μικροσυστοιχίες γονιδίων [55]. Επίσης κύτταρα

τα οποία καλλιεργήθηκαν σε τροποποιημένη επιφάνεια με νησίδες ύψους 10 nm, παρουσίασαν περισσότερα φιλοπόδια και μικρότερες εστιακές προσφύσεις συγκρινόμενα με μια επίπεδη επιφάνεια [18]. Νανοδομημένες επιφάνειες που δημιουργήθηκαν από πολυστυρένιο και πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA), οι οποίες εμφάνιζαν την ίδια επιφανειακή χημεία με αυτή του PLLA και στις οποίες δημιουργήθηκαν σκωληκοειδείς δομές ύψους 14 nm, αύξησαν την προσκόλληση και την έκταση ανθρώπινων εμβρυϊκών οστεοβλαστών, την έκφραση των ιντεγκρινών τους και την σύνθεση των πρωτεϊνών που εμπλέκονται στο σχηματισμό των εστιακών προσφύσεων συγκρινόμενα με μια επίπεδη PLLA επιφάνεια [45]. Κάνοντας χρήση της τεχνικής της ανοσοαποτύπωσης (Western Blotting/Immunoblot), στα κύτταρα που προσκολλώνται στις δομές βρέθηκαν υψηλότερα επίπεδα συγκεκριμένης υπομονάδας ιντεγκρινών (**αv**), της παξιλίνης και της κινάσης των εστιακών προσφύσεων (Focal Adhesion Kinase, FAK), δείχνοντας με τον τρόπο αυτό ότι η τοπογραφία διέγειρε και ρύθμιζε συγκεκριμένη έκφραση των ιντεγκρινών οδηγώντας στην ενεργοποίηση της FAK. Η ρύθμιση αυτή της συγκεκριμένης ιντεγκρίνης μπορεί να είναι ενδεικτική του ρόλου των διαφορετικών ιντεγκρινών και τις ικανότητάς τους να προσκολλώνται στις δομές μιας επιφάνειας.

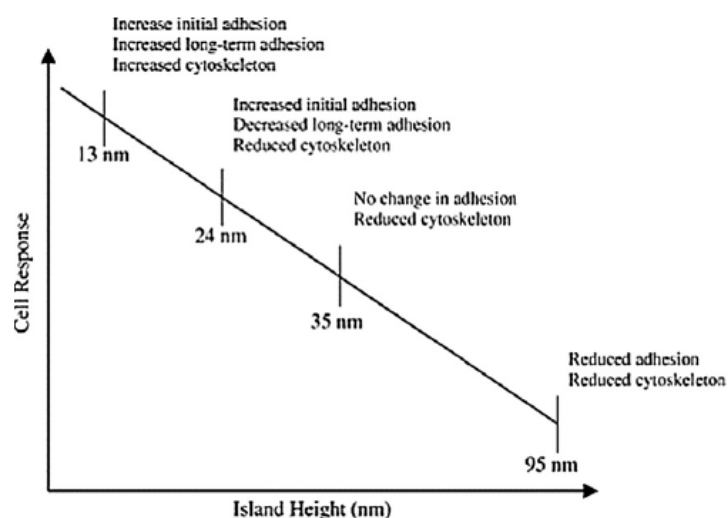
Επίσης κατά την μελέτη οστεοβλαστών ποντικού εμφάνισαν την ικανότητα διαφοροποίησης καλλιεργούμενοι πάνω σε διαβαθμισμένες επιφάνειες νανοκρυσταλλιτών PLLA με τιμές rms μεταξύ 0.5 και 13 nm. Με την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, ο ρυθμός πολλαπλασιασμού μειώθηκε γραμμικά. Η κρίσιμη τιμή του rms πάνω από την οποία παρατηρήθηκε μια στατιστικά σημαντική μείωση στο ρυθμό πολλαπλασιασμού, ήταν 1.1 nm, το οποίο αντιστοιχεί σε τοπογραφικά χαρακτηριστικά ~5 nm (μέσο ύψος δομών) [56].

Συνολικά όλες οι μελέτες υποδεικνύουν ότι το κατώφλι του μεγέθους που είναι ικανό να αισθανθεί ένα κύτταρο και να το επηρεάσει, πιθανώς να είναι και μικρότερο από 10nm. Είναι πιθανόν ότι σε αυτή την κλίμακα μεγεθών η επίδραση της επιφανειακής τοπογραφίας να εντοπίζεται από το κύτταρο ως μια ασυνέχεια στον σχηματισμό των εστιακών προσφύσεων λόγω της μειωμένης ικανότητας των ιντεγκρινών να συσσωματωθούν πάνω στις νανοδομές. Είναι αναγκαίο προφανώς να πραγματοποιηθούν παρόμοια πειράματα σε ακόμη μικρότερα μεγέθη καλά καθορισμένων δομών και επιφανειακής χημείας. Μελλοντικές βελτιώσεις στις τεχνικές της νανοσχηματοποίησης θα δώσουν την δυνατότητα κατασκευής καλά ορισμένης νανοτοπογραφίας μικρότερης των 10 nm σε μεγάλη έκταση, έτσι ώστε να απαντηθεί το ερώτημα του πόσο είναι το ελάχιστο μέγεθος δομής που μπορεί να αισθανθεί ένα κύτταρο.

7.2.3.1.2 Νανοτοπογραφία >30 nm

Για τοπογραφία μεγαλύτερη από 30 nm έχουν παρατηρηθεί μεικτά αποτελέσματα. Για νανοδομές που σχηματίστηκαν με τη βοήθεια κολλοειδούς λιθογραφίας, ο Dalby και η ομάδα του, μελέτησε την απόκριση των ινοβλαστών σε νανοκολώνες ύψους 160 nm και διαμέτρου

100 nm [29]. Εμφανίστηκε σε αυτές μειωμένη προσκόλληση των κυττάρων, καθώς και μειωμένη εξάπλωση πάνω στις νανοκολώνες, ενώ εμφανίζονται μικρότερες, πιο αμυδρές εστιακές προσφύσεις και αποδιοργάνωση του κυτταροσκελετού. Τα κύτταρα που βρισκόταν πάνω στις νανοκολώνες εμφάνισαν περισσότερο αστεροειδή μορφή και ήταν λιγότερο καλά εκτεταμένα, με πολλά φιλοπόδια [20]. Μετρήσεις TEM έδειξαν ότι τα λαμελιπόδια των ινοβλαστών κάλυπταν τις νανοκολώνες και σχηματίζονταν εκκολλαπτόμενα κυστίδια σε άμεση γειτνίαση με τις νανοκολώνες, επιδεικνύοντας μια προσπάθεια από τα κύτταρα να τις εισάγουν στην ενδοκυτταρική τους δομή [21]. Τελικά μια μικροσυστοιχία με 1718 γονίδια επιβεβαίωσε ότι η απόκριση των κυττάρων στην τοπογραφία χαρακτηρίζεται από ρύθμιση των γονιδίων που σχετίζονται με τον πολλαπλασιασμό, την μεταγωγή σήματος και την απόπτωση [41]. Από όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε δείγματα με τοπογραφία προερχόμενη αποανάμειξη πολυμερών (**polymer demixing**), ο Dalby και η ομάδα του κατόρθωσαν να προτείνουν μια γενικευμένη προσέγγιση για την απόκριση του κυττάρου στις νανοησίδες ανάλογα με το μέγεθος (Σχήμα 99) [54,57]. Οι νησίδες που ήταν μικρότερες των 25 nm σε ύψος αύξαναν την προσκόλληση των ινοβλαστών, ενώ αυτές που είχαν ύψος μεγαλύτερο από 40 nm τη μείωναν.



Σχήμα 99: Η σχέση μεταξύ του μεγέθους των νησίδων (PS/PBrS) και της απόκρισης των ινοβλαστών. (Dalby και ομάδα [57]).

Σε επίπεδες επιφάνειες, κατασκευάστηκαν από την ίδια ομάδα νανολάκκοι με διαμέτρους 35, 75 και 120 nm. Οι επιφάνειες αυτές παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς σε αντίθεση με τις περισσότερες από τις επιφάνειες που μελετώνται στην βιβλιογραφία καθώς υπάρχουν διάκενα και όχι εμπόδια για τα κύτταρα. Οι ινοβλάστες σε αυτές τις επιφάνειες αισθάνονταν την τοπογραφία χρησιμοποιώντας τα φιλοπόδια τους ακόμα και όταν η διάμετρος των νανολάκκων ήταν 35nm. [17].

Σε ισοτροπικές νανοτοπογραφίες που ανακτώνται με τεχνικές τράχυνσης της επιφάνειας (εγχάραξη/εναπόθεση πλάσματος, χημική εγχάραξη κλπ) παρατηρείται συστηματικά μια βελτιωμένη κυτταρική απόκριση σε σχέση με τις επιφάνειες που έχουν μικροδομές ή τα συμβατικά υλικά [58-64]. Ο πολλαπλασιασμός και η διαφοροποίηση των οστεοβλαστών στις προαναφερθείσες επιφάνειες ήταν μεγαλύτερος από ότι σε συμβατικές κεραμικές επιφάνειες [65], ενώ το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και σε περιοχές νανοφάσης ZnO και TiO₂ [66]. Η ίδια τάση παρέμεινε και όταν οι νανοδομές συνδυάστηκαν με αυλάκια της τάξης των μικρομέτρων [67]. Τα αποτελέσματα αυτά σχετίζονται με την αύξηση του αριθμού των ορίων των κόκκων στην επιφάνεια των δομών των υλικών νανοφάσης (συγκρινόμενα πάντα με συμβατικά υλικά) και συνεπώς, με μια μεταβολή στην ενεργότητα της επιφάνειας, η οποία επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις των πρωτεϊνών που είναι υπεύθυνες για την προσκόλληση του κυττάρου [65]. Στην πραγματικότητα επιδείχτηκε ότι η πρόσφυση της βιτρονεκτίνης αυξήθηκε στα κεραμικά νανοφάσης με την αύξηση της διαβροχής της επιφάνειας [68]. Κάτι παρόμοιο έγινε σε πειράματα με τιτάσιο τα οποία υπέστησαν πλαστική παραμόρφωση [69] και χημική οξείδωση [58].

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει μια δυσκολία διαφοροποίησης μεταξύ των σχετικών επιδράσεων της τροποποίησης μιας επιφάνειας στην νανοτοπογραφία και της επιφανειακής ενέργειας που οφείλεται στην επεξεργασία που υπόκεινται τα μεταλλικά υποστρώματα. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει είτε σε χρήση διεργασιών οι οποίες δεν τροποποιούν την χημεία της επιφάνειας ή στο να γίνεται διεργασία πλήρους ελέγχου της χημείας, όπως με το να φτιάχνονται ακριβή αντίγραφα των νανοδομημένων υποστρωμάτων [33].

Υπάρχουν επίσης διάφορες μελέτες που επικεντρώνονται στην συμπεριφορά κυττάρων πάνω σε ελεγχόμενης διαμέτρου νανοσωλήνες TiO₂ κατασκευασμένους πάνω σε επιφάνεια [70,71]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε μικρότερης διαμέτρου νανοσωλήνες (30 και 50 nm) τα κύτταρα προσκολλώνται και διαδίδονται καλά αλλά δεν έχουν την δυνατότητα να διαφοροποιηθούν, ενώ σε μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωλήνες (70 και 100 nm) τα κύτταρα επιδεικνύουν αξιοσημείωτη επιμήκυνση γεγονός που συνδέεται άμεσα με την ικανότητα διαφοροποίησής τους [70,71]. Οι μηχανισμοί που προτείνονται για την εξήγηση των αποτελεσμάτων είναι ότι στα επιμηκυσμένα κύτταρα ο κυτταροσκελετός βρίσκεται κάτω από τάση, γεγονός που προκαλεί διαφοροποίηση λόγω της συνεπαγόμενης επιμήκυνσης του πυρήνα [70,71]. Παρόμοιες μελέτες έγιναν από τον Park και την ομάδα του, ξεκινώντας όμως από μέγεθος νανοσωλήνων διαμέτρου 15 nm, όπου σε αντίθεση με τα προηγούμενα αποτελέσματα αποδείχτηκε ότι τα κύτταρα παρουσιάζουν καλύτερη προσκόλληση, πολλαπλασιασμό, μετακίνηση και διαφοροποίηση στους νανοσωλήνες με μικρότερη διάμετρο [72,73]. Η ασυμφωνία που παρατηρείται ερμηνεύτηκε ως διαφορά του ίδιου το υλικού, καθώς ο Park και η ομάδα του χρησιμοποίησαν ανοδιωμένους και άμορφης φάσης νανοσωλήνες TiO₂, ενώ στην προηγούμενη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι Ανατάσης

(φάση του TiO_2) μετά από θερμική επεξεργασία. Περαιτέρω, η θερμική επεξεργασία μπορεί να οδήγησε στην εναπόθεση φθοριωμένων τοξινών από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, το οποίο μπορεί να έχει επιφέρει την τοξικότητα που παρατηρείται στην μελέτη του Park και της ομάδας του στους νανοσωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους (100 nm). Η διαφορά αυτή επίσης μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό είδος κυττάρων που καλλιεργήθηκαν πάνω στις επιφάνειες. Ο Park χρησιμοποίησε MSC ενώ στην άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν αθανατοποιημένα MC3T3-E1. Τα αντικρουόμενα αποτελέσματα υποδεικνύουν την σημασία της χημικής σύστασης της επιφάνειας αλλά και του είδους των κυττάρων που καλλιεργούνται πάνω σε αυτές. Από το σύνολο των μελετών φαίνεται ότι η ευεργετική επίδραση που έχει στα κύτταρα η νανοτοπογραφία της επιφάνειας με δομές ~ 10 nm αναστέλλεται με την αύξηση του μεγέθους τους. Αντίθετα, ο Andersonn και η ομάδα του όταν παρατήρησαν την συμπεριφορά κυττάρων καλλιεργούμενα σε υποστρώματα με κολώνες διαμέτρου 58, 91, 111 και 166 nm, έδειξε ότι αυξανόμενη της διαμέτρου αυξάνονταν ανάλογα και η προσκόλληση των κυττάρων, ενώ παρουσίαζαν και καλύτερη μορφολογία [74]. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με τα προηγούμενα ευρήματα, παρότι όσο μεγαλύτερο το μέγεθος του κάθε στοιχείου τόσο μεγαλύτερη η συνεχής επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για κυτταρική προσκόλληση, επιτρέποντας τον σχηματισμό εστιακών προσφύσεων. Από την άλλη όμως, αύξηση του μεγέθους των νανοσωλήνων δίδει μικρότερη έκταση επιφάνειας για προσκόλληση με μεγάλο διάκενο, πράγμα που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον σχηματισμό των εστιακών προσφύσεων. Φαίνεται λοιπόν ότι είναι δύσκολο να προβλεφθεί η επίδραση της νανοτοπογραφίας πάνω στα κύτταρα όταν η μελέτη βασίζεται μόνο στο μέγεθος, καθώς τα αποτελέσματα των ερευνών εμφανίζονται σχετικά αντιφατικά. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εξεταστούν και άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά που έχουν να κάνουν με το σχήμα των νανοδομών.

7.2.3.2 Επίδραση του Σχήματος

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες όσον αφορά την επίδραση συγκεκριμένου σχήματος της τοπογραφίας ή την επίδραση διαφορετικών σχημάτων που προκύπτουν από την ίδια διεργασία στην κυτταρική συμπεριφορά.

7.2.3.2.1 Αυλάκια

Υπάρχει πληθώρα μελετών στην βιβλιογραφία που ασχολείται με την ικανότητα των κυττάρων να καθοδηγούνται ευθυγραμμιζόμενα μέσα σε αυλάκια της τάξης της μικροκλίμακας [75-78]. Οι πρώτες μελέτες όσον αφορά καλά καθορισμένα νανοαυλάκια δημοσιεύτηκαν το 2003 πάνω σε δομές οξειδίου του πυριτίου με 400 – 4000 nm βήμα (πλάτος αυλακίου + πλάτος κορυφογραμής) και βάθος αυλακίων 150 ή 600 nm [79]. Το

ελάχιστο πλάτος αυλακιού ήταν 70 nm. Για την συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν επιθηλιακά κύτταρα, τα οποία όπως αποδείχθηκε, ευθυγραμμίστηκαν κατά μήκος των αυλακίων και επιμηκύνθηκαν αυξανόμενου του βάθους τους. Η ευθυγράμμιση των κυττάρων συσχετίστηκε με την ευθυγράμμιση των εστιακών επαφών και των μικρονηματίων ακτίνης κατά μήκος της τοπογραφίας του υποστρώματος. Επίσης, ινοβλάστες καλλιεργήθηκαν επάνω σε επιφάνεια πολυστυρενίου με νανοαυλάκια βάθους από 5 ως 350 nm και πλάτους από 20 ως 1000 nm και αποδείχτηκε ότι το βάθος είναι ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο την ευθυγράμμιση, ενώ τα νανοαυλάκια με βάθος 35 nm αποτέλεσαν το κατώφλι για την καθοδήγηση των κυττάρων [80].

Σε μια άλλη έρευνα, η κατεύθυνση της μετακίνησης κυττάρων πάνω σε νανοαυλάκια πολυουρεθάνης μελετήθηκε με τη χρήση επιθηλιακών κυττάρων κερατοειδούς στην οποία παρατηρήθηκε αυξημένη μετανάστευση των κυττάρων κατά μήκος των αυλακίων και των ραχών ενώ δεν παρατηρήθηκε επίδραση του μεγέθους των δομών στην κατεύθυνση της μετανάστευσης [81].

Η επίδραση του σχήματος των αυλακίων μελετήθηκε από τον Andersson και την ομάδα του, χρησιμοποιώντας δυο σετ από αυλάκια TiO_2 (40, 110, 200 και 400 nm βάθος και πλάτος 15 μm), με ένα από αυτά να είναι επίπεδο και το άλλο να έχει ημισφαιρικές προεξοχές ύψους 100 nm και διαμέτρου 160 nm. Η παρουσία των προεξοχών πάνω από τα αυλάκια μείωσε την κυτταρική επιφάνεια και την ευθυγράμμιση των κυττάρων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι εάν οι επιφάνειες είναι λείες τότε η ευθυγράμμιση και η επιμήκυνση των κυττάρων αυξάνεται με το βάθος των αυλακίων και περαιτέρω ότι οι προεξοχές στην επιφάνεια μπόρεσαν να διαταράξουν τους μηχανισμούς ευθυγράμμισης είτε εμποδίζοντας την κατεύθυνση των φιλοποδίων είτε λόγω του ότι το μέγεθος των προεξοχών εμποδίζει την εξάπλωση και την ανάπτυξη των κυττάρων [82].

7.2.3.2 Κολώνες και Νησίδες

Με τη χρήση κολοειδούς λιθογραφίας και αποανάμειξης πολυμερών δημιουργήθηκαν ημιπεριοδικές κολώνες και τυχαίες νησίδες νανοτοπογραφίας (αντίστοιχα) [33]. Οι νανοτοπογραφίες αυτές μεταφέρθηκαν στο PMMA με τη χρήση τεχνικών αποτύπωσης (ήπια λιθογραφία). Οι επιφάνειες επιστρώθηκαν με οστεοπρογεννητικά κύτταρα τα οποία μετέπειτα καλλιεργήθηκαν πάνω σε αυτές για 4 ημέρες, όπου δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην μορφολογία του κυτταροσκελετού των κυττάρων που είχαν προσκολληθεί στις κολώνες και στις νησίδες. Στη συνέχεια, καλλιεργήθηκαν τα ίδια κύτταρα πάνω στις επιφάνειες για 21 ημέρες όπου δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά ούτε στην διαφοροποίησή τους.

7.2.3.2.3 Λάκκοι και Νησίδες

Η σύγκριση της προσκόλλησης εμβρυικών οστεοβλαστών πάνω σε νανολάκκους και νανονησίδες που παρήχθησαν με αποανάμειξη PS/PLLA ($28,5 \pm 4,3$ nm σε βάθος και $21,0 \pm 4,7$ nm σε ύψος αντίστοιχα) επέδειξε μεγαλύτερη προσκόλληση και εξάπλωση των κυττάρων στις νησίδες συγκρινόμενη με αυτή με στους λάκκους [83]. Πρόσφατα η έρευνα αυτή αναπαρήχθηκε και με τη χρήση φυσιολογικών οστεοβλαστών από ενήλικες όπως και STRO-1 MSC. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση ανοσοφθορισμού και γονιδιωματική ανάλυση έτσι ώστε να ερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις κυττάρου-επιφάνειας καθώς και τα εμπλεκόμενα σηματοδοτικά μονοπάτια [15]. Ο σχηματισμός εστιακών επαφών ήταν μειωμένος πάνω στις νανονησίδες συγκρινόμενες με τις επαφές που δημιουργούνται σε μια επίπεδη επιφάνεια, όμως και πάλι πολύ αυξημένη σε σχέση με αυτές που δημιουργούνται μέσα στους νανολάκκους. Στους λάκκους δεν παρατηρήθηκαν υπερώριμα σημεία επαφής, παρότι βρέθηκαν εστιακά σύμπλοκα και εστιακές επαφές στις περιοχές μεταξύ των λάκκων. Το γεγονός αυτό φαίνεται να συνδέεται με μια μεγάλη μεταβολή στο σηματοδοτικό μονοπάτι STRO-1 των πρόγονων κυττάρων που καλλιιεργήθηκαν πάνω σε επιφάνεια με νανολάκκους. Από τα προαναφερθέντα, φαίνεται ότι στην περίπτωση των νανολάκκων μειώθηκε σημαντικά η έκφραση γονιδίων που εμπλέκονται στην οστεογένεση και στην προσκόλληση των κυττάρων, ενώ στην περίπτωση των νανονησίδων η έκφραση των συγκεκριμένων γονιδίων ενεργοποιήθηκε [15].

7.2.3.2.4 Λάκκοι και Αυλάκια

Παρόμοιες μελέτες έγιναν και σε επιφάνειες με νανολάκκους βάθους 100 nm και διαμέτρου 120 nm και σε επιφάνειες με αυλάκια πλάτους 10 και 100 μm και βάθους 300 nm. Τα συγκριτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το σηματοδοτικό μονοπάτι ERK/MAPK επηρεάστηκε λιγότερο στην περίπτωση των αυλακίων πλάτους 10 μm σε σχέση με την περίπτωση των νανολάκκων, ενώ τα αποτελέσματα αντιστράφηκαν στην περίπτωση των αυλακίων πλάτους 100 μm . Στα αυλάκια πλάτους 10 μm παρατηρήθηκε τόσο ενεργοποίηση όσο και απενεργοποίηση σηματοδοτικών μονοπατιών, ενώ στα αυλάκια πλάτους 100 μm παρατηρήθηκε ενεργοποίηση πολλαπλών γονιδίων που εμπλέκονται στο σηματοδοτικό μονοπάτι ERK/MAPK [14].

7.2.3.2.5 Προεξοχές

Πάνω σε πυρίτιο κατασκευάστηκαν ευθυγραμμισμένες παράλληλες νανοδομές διαφόρων υψών (50-600 nm) και διαφόρων σχημάτων άκρης (βελονοειδείς ή σε σχήμα ξυραφιού), με τη βοήθεια συνδυασμού της συμβολομετρικής λιθογραφίας και της εγχάραξης με ενεργά ιόντα [19]. Η καλλιέργεια ανθρώπινων ινοβλαστών πάνω στις επιφάνειες οδήγησε στο

συμπέρασμα ότι τα κύτταρα μεταβάλουν την μορφολογία τους και τις κυτταρικές τους λειτουργίες ανάλογα με το υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, οι ινοβλάστες είχαν μικρότερο μέγεθος και χαμηλότερο ρυθμό πολλαπλασιασμού όταν καλλιεργήθηκαν πάνω σε στύλους με σχήμα βελόνας ενώ πάνω σε σχαροειδής σχεδιασμούς με σχήμα ξυραφιού τα κύτταρα παρουσίαζαν μεγαλύτερη επιμήκυνση, καθοδηγούμενη ευθυγράμμιση, έκταση μεγαλύτερου αριθμού φιλοπόδιων και σχηματισμό περισσότερων εστιακών επαφών. Οι ινοβλάστες στις επιφάνειες των νανοστύλων παρουσίασαν διακοπτόμενα σύμπλοκα πρόσφυσης κατ' αντιστοιχία με τις κορυφές σε σχήμα βελόνας, ενώ τα κύτταρα στις σχαροειδές δομές παρουσίασαν σύμπλοκα πρόσφυσης με την μορφή παύλας κατ' αντιστοιχία με τα άκρα των δομών, με ξεκάθαρη ευθυγράμμιση κατά την κατεύθυνση του σχήματος των δομών.

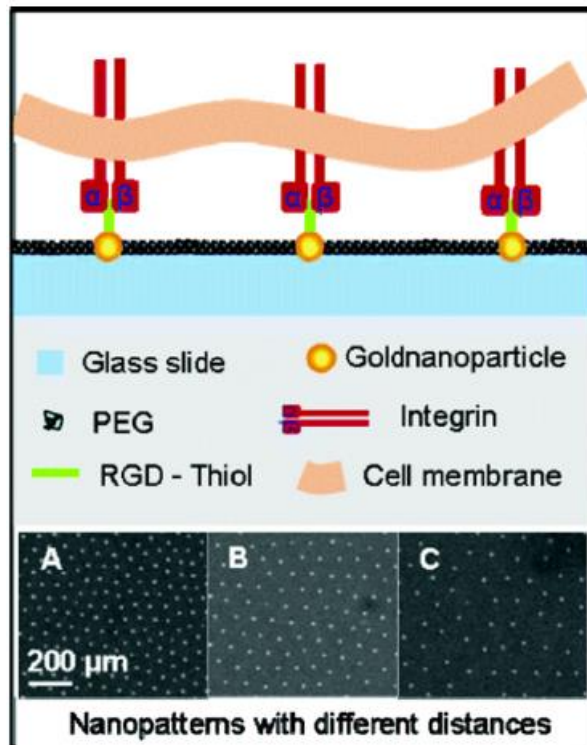
7.2.3.2.6 Κρύσταλλοι

Η επίδραση των νανοκρυστάλλων στα κύτταρα μελετήθηκε σε ανισοτροπικές επιφάνειες κατασκευασμένες από νανοδιαμορφωμένο HA. Διαπιστώθηκε ότι οι λεπτές βελόνες διαμέτρου 20-40 nm και οι νανοίνες διαμέτρου 40-50 nm περιόριζαν τις κυτταρικές λειτουργίες, ενώ τόσο οι νανονυφάδες πάχους 10 nm και πλάτους 100-200 nm όσο και τα νανοφύλλα πάχους 10 nm και πλάτους μεγαλύτερου από 500 nm ευνοούσαν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Και πάλι φαίνεται ότι ο περιορισμός του σχηματισμού των εστιακών επαφών είναι ο λόγος για την απόπτωση των κυττάρων που παρατηρείται στις νανοίνες και τις νανοβελόνες [84]. Μια πρόσφατη εργασία σε νανοδομημένα υμένα διαμαντιού επιβεβαίωσε το σχηματισμό εστιακών προσφύσεων διαφορετικών μεγεθών σε διάφορες νανοδομές. Εξαιρετικά λεπτές εστιακές προσφύσεις σχηματίστηκαν σε νανοράβδους ενώ μεγαλύτερες σχηματίστηκαν σε νανοκώνους [85].

7.2.3.3 Επίδραση της Απόστασης Μεταξύ των Δομών

Πέρα από το μέγεθος και το σχήμα, η απόσταση μεταξύ των νανοδομών επιδρά επίσης στην απόκριση των κυττάρων. Για αρκετά χρόνια ο Rice και η ομάδα του προσπάθησαν να προσδιορίσουν την βέλτιστη απόσταση μεταξύ των νανοδομών ώστε να βελτιώσουν την απόκριση των κυττάρων. Για το λόγο αυτό κατασκεύασαν επιφάνειες TiO₂ με 3%, 19%, 30% και 43% πυκνότητα τοπογραφίας με ημισφαιρικές προεξοχές ύψους 110 nm. Δυστυχώς, δεν κατόρθωσαν να εξάγουν στατιστικά σημαντικά αποτελέσματα ως προς την διαφοροποίηση στον σχηματισμό και τον προσανατολισμό του κυτταροσκελετού ανθρώπινων οστεοβλαστών και μακροφάγων όσον αφορά τις διαφορετικές πυκνότητες. Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην παραγωγή και απελευθέρωση κυτταροκινών/προσταγλανδίνης από τα μακροφάγα [34]. Πιο πρόσφατα ο Kunzler και η ομάδα του κατασκεύασαν επιφάνειες με διαβαθμίσεις όσον αφορά την πυκνότητα των νανοδομών με σκοπό να μελετήσουν

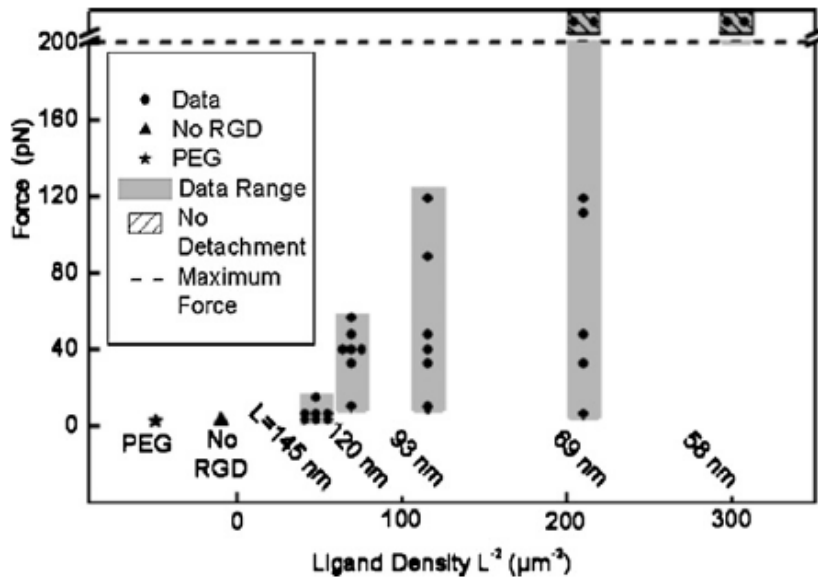
συστηματικά την απόκριση των οστεοβλαστών στην νανοτοπογραφία [86]. Το ύψος των σωματιδίων ήταν περίπου 64 nm, όμως η απόσταση μεταξύ τους δεν προσδιορίστηκε ως συνάρτηση της θέσης τους μέσα στην διαβάθμιση της επιφάνειας. Στις συγκεκριμένες επιφάνειες παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στον πολλαπλασιασμό οστεοβλαστών ποντικού και περιορισμός του δικτύου ακτίνης σε περιοχές με τη μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων. Άλλη μια εργασία στον τομέα αυτό πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Spatz, χρησιμοποιώντας την αυτοοργάνωση δισυστατικών συμπολυμερών. Κατασκευάστηκαν εξαγωνικά κατανομημένα νανοσωματίδια χρυσού με διάκενα που κυμαίνονταν από 28 έως 110 nm, διαχωρισμένα από PEG ώστε να αποτραπεί η συγκόλληση κυττάρων και πρωτεϊνών. Τα σωματίδια χρυσού τα οποία είχαν μέγεθος μικρότερο από 8 nm, ώστε να επιτρέπουν την πρόσδεση σε αυτά μόνο μιας ιντεγκρίνης, ενεργοποιήθηκαν με την πρόσδεση ενός παραγώγου του τριπεπτιδίου RGD με αλκανοθειόλη (Σχήμα 100). Στις επιφάνειες καλλιεργήθηκαν οστεοβλάστες και συγκρίθηκε η προσκόλληση τους σε σχέση με το διάκενο ανάμεσα στα σωματίδια χρυσού και σε σχέση με μια επιφάνεια μονοστοιβάδας RGD. Αποδείχτηκε ότι όταν το διάκενο ήταν μικρότερο ή ίσο των 58 nm τα κύτταρα έδειχναν ικανοποιητική προσκόλληση και επέκταση, παρόμοια με αυτή που επιδείκνυαν τα κύτταρα πάνω στη μονοστοιβάδα RGD, ενώ τα κύτταρα που καλλιεργήθηκαν πάνω σε νανοσωματίδια με διάκενα μεγαλύτερα ή ίσα από 73 nm επέδειξαν ελάχιστη προσκόλληση και επέκταση καθώς και μείωση στις εστιακές προσφύσεις και στις ίνες ακτίνης. Η ομάδα του Spatz οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι το ελάχιστο διάκενο που απαιτείται για την συσπείρωση των ιντεγκρινών και την ενεργοποίηση των εστιακών συμπλόκων ώστε να δημιουργηθούν οι εστιακές επαφές κυμαίνεται από 58-73 nm [87].



Σχήμα 100: Σχηματική απεικόνιση τμήματος της κυτταρικής μεμβράνης πάνω σε νανοδομημένα γυάλινα υποστρώματα ενεργοποιημένα με πεπτίδιο RGD. Απεικονίζεται η πρόσδεση του παραγώγου του RGD με θειόλη πάνω στα νανοσωματίδια χρυσού και η πρόσδεση του πεπτιδίου στους υποδοχείς ιντεγκρίνης. Στο κάτω μέρος βρίσκονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των εξαγωνικών νανοσωματιδίων χρυσού με διαφορετικό διάκενο (L), (A) L = 69 nm (B) L = 93 nm και (C) L = 145 nm. (Water και ομάδα [49]).

Με τη χρήση κυτταρικής λαβίδας αποδείχθηκε ότι οι κυτταρικές δυνάμεις πρόσδεσης αυξήθηκαν από ~6 σε περισσότερο από 200 pN όταν η απόσταση των προσδετών RGD μειώθηκε από 145 σε 58 nm (Σχήμα 101) [49]. Σε πρόσφατα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα κυττάρων επιφάνειες με διαβαθμισμένες αποστάσεις των νανοσωματιδίων χρυσού, για να επιδειχτεί η πόλωση των κυττάρων στην κατεύθυνση της βαθμίδος. Συμπέραναν ότι τα κύτταρα μπόρεσαν να αισθανθούν την διαβάθμιση μεταξύ του εμπρός και του πίσω μέρους τους, το οποίο αντιστοιχούσε σε μια διαφορά $0,9 \pm 0,5$ nm [88]. Με τον τρόπο αυτό έδειξαν ότι τα κύτταρα είναι ικανά να ανιχνεύσουν διαφορές μικρότερες του 1 nm.

Από τις μελέτες προκύπτει ότι η επίδραση της απόστασης μεταξύ των νανοχαρακτηριστικών θα πρέπει να αξιολογείται ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των εστιακών επαφών. Η απόσταση αυτή εμφανίζεται να είναι κοντά στα 50 nm, ενώ η ελάχιστη χωρική απόκλιση η οποία μπορεί να εντοπισθεί από τα κύτταρα είναι μικρότερη από 1 nm. Επίσης, η απόσταση μεταξύ των νανοχαρακτηριστικών είναι ομοίως σημαντική ώστε να επιτρέψει στην κυτταρική μεμβράνη να καμφθεί μεταξύ τους [86].

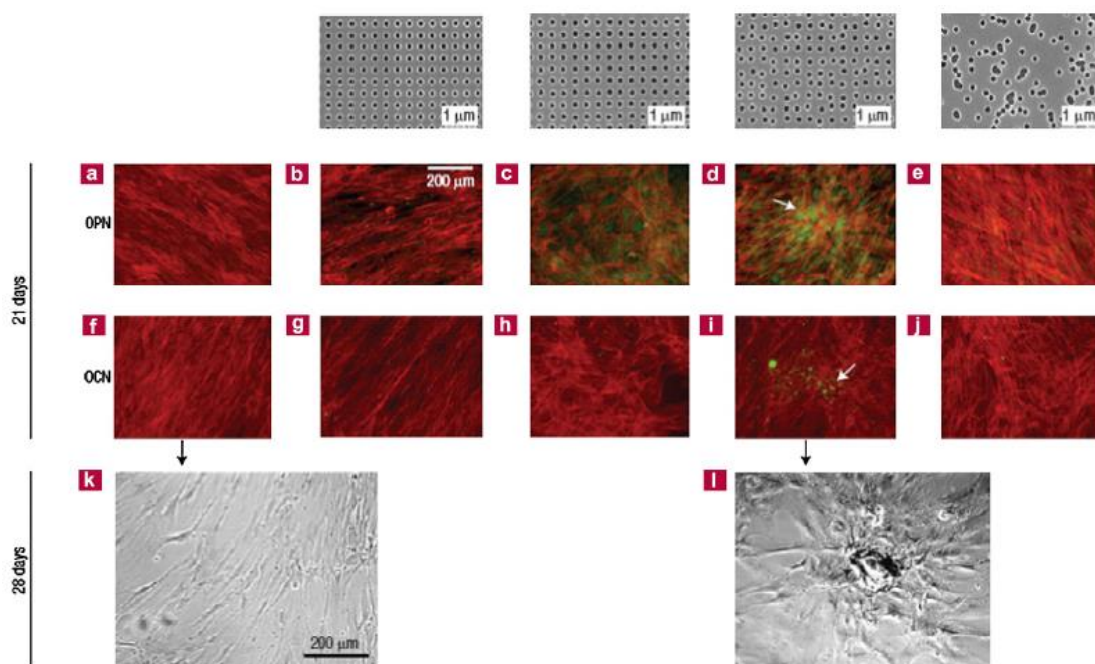


Σχήμα 101: Παρουσιάζεται η εξάρτηση των συνολικών δυνάμεων απομάκρυνσης του κυττάρων από την επιφάνεια, τα οποία αφέθηκαν να προσδεθούν για 5 ± 2 min με αποστάσεις υποκαταστατών από $L = 58$ nm έως $L = 145$ nm. Συμπεριλαμβάνονται δεδομένα από μετρήσεις με δείγματα αναφοράς σε καθαρό PEG και σε νανοδιαμορφωμένο αλλά όχι βιο-ενεργοποιημένο PEG. Η ασυνέχεια στον άξονα της δύναμης μας δίνει την μέγιστη δύναμη της λαβίδας που είναι στα 200 pN (Walter και ομάδα [49]).

7.2.3.4 Επίδραση της Οργάνωσης των Νανοχαρακτηριστικών

Στην μικροκλίμακα έχει αποδειχτεί ότι η οργάνωση των νανοχαρακτηριστικών επηρεάζει την απόκριση των κυττάρων και ότι για παράδειγμα οι ιστροπικές μεταλλικές επιφάνειες ευνοούν την προσκόλληση των ανθρώπινων οστεοβλαστών σε σχέση με τις ανιστροπικές [89]. Η επίδραση της οργάνωσης μελετήθηκε από τον Dalby και την ομάδα του χρησιμοποιώντας σφραγίδες που κατασκευάστηκαν με λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης [35,39,90]. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν συστοιχίες από νανολάκκους σε PMMA με τυχαία, εξαγωνική και τετραγωνική διαμόρφωση, καθώς και τρεις τύποι τυχαίων διευθετήσεων (τετραγωνική διευθέτηση με ένα μέσο εκτόπισμα 20 (SQ20) ή 50 (SQ50) nm από το κέντρο και μία τελείως τυχαία διευθέτηση) (Σχήμα 102). Οι λάκκοι ήταν 100 nm σε βάθος και 120 nm σε διάμετρο και είχαν μέση απόσταση (κέντρο με κέντρο) 300 nm. Τα MSC που καλλιεργήθηκαν σε εξαγωνική συστοιχία έδειξαν σημαντική μείωση στον αριθμό των κυττάρων. Εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι τα SQ20 και SQ50 δείγματα ήταν πιο θετικά στην οστεοκασίνη και την οστεοποντίνη (δύο πρώιμοι δείκτες του διαχωρισμού των οστεοβλαστών) από αυτά που καλλιεργήθηκαν σε εξαγωνικά ή επίπεδα δείγματα. Επιπρόσθετα, το δείγμα SQ50 επέδειξε και τον σχηματισμό ώριμων ωστικών οζιδίων που περιείχαν μέταλλα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν από μια ανάλυση μικροσυστοιχίας σε κύτταρα που καλλιεργήθηκαν σε δείγματα SQ50, τα οποία εμφανίστηκαν να είναι συγκρίσιμα με κύτταρα που διεγέρθηκαν με δεξαμεθαζόνη, ένα χημικό που επιφέρει διαχωρισμό σε κύτταρα των οστών [35]. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν την πιθανότητα του

να οδηγηθεί ο διαχωρισμός των βλαστοκυττάρων με τη χρήση μόνο της οργάνωσης στην νανοκλίμακα της επιφάνειας πάνω στην οποία θα καλλιεργηθούν. Αυτό αποτελεί ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα όσον αφορά την μηχανική των ιστών, όπου η επιφάνεια των μοσχευμάτων των οστών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οδηγήσει την ανάπτυξη των κυττάρων που θα έρθουν σε επαφή με αυτά, παρά να χρησιμοποιηθούν χημικά για να ανακτηθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.



Σχήμα 102: Κατευθυνόμενος διαχωρισμός ανθρώπινων μεσεγχυματικών βλαστοκυττάρων (MSC) προερχόμενα από οστεοβλάστες, με τη χρήση νανοτοπογραφιών κατασκευασμένων με λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Όλες οι επιφάνειες αποτελούνται από λάκκους με διάμετρο 120 nm και βάθος 100 nm. Η απόλυτη ή μέση απόσταση κέντρο με κέντρο είναι 300 nm, με τετράγωνη (SQ), μετατοπισμένη τετράγωνη κατά 20 nm (DSQ20) ή μετατοπισμένη τετράγωνη κατά 50 nm (DSQ50) και τυχαία τοποθετημένες δομές (RAND). (a και f) MSC πάνω στα δείγματα αναφοράς. Σημειώστε την εμφάνιση ινοβλαστών και την απουσία θετικών κυττάρων οστεοποντίνης (OPN) και οστεοκαλσίνης (OCN). (b και g) MSC πάνω σε SQ. Σημειώστε την εμφάνιση ινοβλαστών και την απουσία θετικών κυττάρων OPN/OCN. (c και h) MSC πάνω σε DSQ20. Σημειώστε την ύπαρξη θετικών OPN κυττάρων. (d και i) MSC σε DSQ50. Σημειώστε την ύπαρξη θετικών OPN και OCN κυττάρων καθώς και τον σχηματισμό οζιδίων (βέλη). (e και j) MSC σε RAND. Σημειώστε την μορφολογία των οστεοβλαστών, αλλά και την απουσία θετικών OPN/OCN κυττάρων. (k και l) Εικόνες αντίθεσης φάσης/φωτεινού πεδίου όπου φαίνεται ότι τα MSC στο δείγμα αναφοράς (k) μετά από 28 μέρες εμφανίζουν ινοβλαστική μορφολογία, ενώ αυτά του DSQ50 (l) επέδειξαν δημιουργία ώριμων οζιδίων περιέχοντα μεταλλικά στοιχεία (Dalby και ομάδα [35]).

7.2.4 Επίδραση του Τύπου Κυττάρου

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες που αφορούν την επίδραση του είδους των κυττάρων στην ικανότητα τους να προσκολλώνται πάνω στις διαφορετικά νανοδομημένες επιφάνειες. Σε μια από αυτές συγκρίθηκαν οι αποκρίσεις τριών διαφορετικών ενδοθηλιακών κυτταρικών

σειρών πάνω σε πολυμερικές νανοδομημένες επιφάνειες αποτελούμενες από νανολοφίσκους με αυξανόμενο ύψος (13, 35 και 95 nm) στις οποίες δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην συμπεριφορά των κυττάρων [47]. Παρομοίως, η μορφολογία διαφορετικών αθανατοποιημένων, καρκινικών και πρωτογενών κυττάρων δεν επηρεάστηκε από την νανοδόμηση του TiO₂ συγκρινόμενο με ένα υπόστρωμα ζελατίνης. Όμως σημειώθηκαν διαφορές όσον αφορά το μήκος, το μέγεθος και το πλάτος των εστιακών προσφύσεων μεταξύ των κυτταρικών σειρών [91]. Πρόσφατα μελετήθηκε η κυτταρική συμπεριφορά ενδοθηλιακών κυττάρων από αορτή βοός (BAEC) και οστεοβλαστών ποντικού (MC3T3-E1), καλλιεργημένα πάνω σε επιφάνειες επιστρωμένες με οργανωμένα νανοσωματίδια διαφορετικού μεγέθους. Και οι δυο κυτταρικοί τύποι παρουσίασαν τον μέγιστο ρυθμό πολλαπλασιασμού στα νανοσωματίδια 50 nm και επέδειξαν αναστολή του πολλαπλασιασμού στα νανοσωματίδια μεγέθους 300 nm [92]. Έχει μελετηθεί επίσης η συμπεριφορά λείων μυϊκών κυττάρων από ουροδόχο κύστη αιγοπροβάτου και ενδοθηλιακών κυττάρων από αορτή αρουραίου πάνω σε νανοδομημένες πολυμερικές επιφάνειες (PLA-co-glycolide και PEU). Τα λεία μυϊκά κύτταρα εμφανίζουν αυξημένο πολλαπλασιασμό στις νανοδομημένες επιφάνειες ενώ αντίθετα μειώνεται ο πολλαπλασιασμός των ενδοθηλιακών κυττάρων σε αυτές. Όμως, όταν οι μεταβολές της χημείας της επιφάνειας εξαλείφονται αντιγράφοντας την νανοδόμηση πάνω σε ένα πυρίτιο, τότε οι διαφορές μεταξύ των λείων μυϊκών και των ενδοθηλιακών κυττάρων εξομαλύνονται [95,96]. Σε μια μελέτη προσκόλλησης και βιωσιμότητας ινοβλαστών, ανθρώπινων αγγειακών ενδοθηλιακών και ενδοθηλιακών από τριχοειδή αγγεία βοός κυττάρων πάνω σε νανοράβδους οξειδίου του ψευδαργύρου παρατηρήθηκε ότι οι ινοβλάστες ήταν λιγότερο ευαίσθητοι στην νανοδόμηση της επιφάνειας από ότι τα ενδοθηλιακά κύτταρα. Όλοι οι ινοβλάστες που προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια ήταν παρόντες και μετά από 24 ώρες, ενώ περισσότερα από το 80% των υπολοίπων κυττάρων πέθαναν [97]. Αντιστρόφως, η ευαισθησία των ινοβλαστών σε λακκοειδής μορφολογίες ήταν μεγαλύτερη εν συγκρίσει με τα ενδοθηλιακά και τα λεία μυϊκά κύτταρα. Ο πιο ρηχός λάκκος που επέφερε μεταβολή στον προσανατολισμό και την μορφολογία των ινοβλαστών ήταν 50 nm ενώ για τα υπόλοιπα κύτταρα ήταν διπλάσιος [98]. Με την κατεργασία του Τιτανίου με Θεικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου, κατασκευάστηκαν νανολάκκοι μεγέθους 23 και 33 nm. Η ανάπτυξη των ινοβλαστών μετά από 3 ημέρες περιορίστηκε μόνο στην νανοσχηματοποιημένη επιφάνεια ενώ η προσκόλληση μετά από 6 ώρες ήταν ανεπηρεάστη. Αντίστροφα, η ανάπτυξη των οστεογενετικών κυττάρων, προωθήθηκε από την νανοσχηματοποιημένη επιφάνεια, παρότι η προσκόλληση και η ανάπτυξη των ομαλών μυϊκών κυττάρων δεν επηρεάστηκε [61]. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι νανοδομημένες επιφάνειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον περιορισμό της ανάπτυξης των ινοβλαστών και επομένως μπορούν να επιβραδύνουν τον ανεπιθύμητο σχηματισμό ινωδών κάψουλων γύρω από εμφυτεύματα. Επίσης δείχτηκε ότι τα

κερατινοκύτταρα ευθυγραμμίζονται πιο ισχυρά (70%) σε σχέση με τα επιθηλιακά κύτταρα (35%) κατά μήκος των νανοτοπογραφικών σχηματισμών των νανολάκκων [99]. Η διαφορά στην απόκριση των κερατινοκυττάρων και των επιθηλιακών κυττάρων μπορεί να σχετίζεται με τα διακριτά τοπογραφικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος χώρου μέσα στον οργανισμό. Τα κερατινοκύτταρα αλληλεπιδρούν με τις πολύ καλά οργανωμένες πρωτεΐνες εξωκυττάριας μεμβράνης (ECM), ενώ τα επιθηλιακά προσκολλώνται στις ECM με τυχαία τοπογραφία. Επομένως, η συμπεριφορά αυτή των κερατινοκυττάρων υποδεικνύει αυξημένη ικανότητα να ανιχνεύουν ανισοτροπικά τοπογραφικά ερεθίσματα. Τέλος, η διαφορετική συμπεριφορά των φυσιολογικών και καρκινικών επιθηλιακών κυττάρων όσον αφορά την προσκόλληση τους σε μια νανοδομημένη επιφάνεια αξιοποιήθηκε πρόσφατα για τον διαχωρισμό των καρκινικών κυττάρων από τα υγιή σε ένα μικτό πληθυσμό κυττάρων από καρκίνο του μαστού [100]. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις απεικονίζουν τις διαφορετικές δυνατότητες των κυττάρων με διαφορετικό φαινότυπο στο να ανιχνεύουν και να αντιδρούν στις νανοτοπογραφίες και τονίζουν την αναγκαιότητα της επιλογής του καταλληλότερου κυτταρικού μοντέλου για την μελέτη της επίδρασης της νανοτοπογραφίας. Η γενικοποίηση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από έναν τύπο κυττάρου σε έναν άλλο είναι λανθασμένη και ίσως επικίνδυνη και θα πρέπει να αποφεύγεται.

7.3. Μελέτη της επίδρασης της νανο-οργάνωσης και νανο-ϋφανσης με πλάσμα O₂ σε υμένιο PMMA στην προσκόλληση κυττάρων

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση που έχει η νανούφανση και η νανοδόμηση των υμενίων PMMA όσον αφορά την προσκόλληση και τον πολλαπλασιασμό τριών κυτταρικών σειρών (βλέπε περιγραφή που ακολουθεί). Το υλικό που επιλέχτηκε είναι το PMMA το οποίο παρότι είναι υλικό ευρείας χρήσης για διάφορες εφαρμογές, δεν χρησιμοποιείται και τόσο συχνά στις μελέτες αλληλεπίδρασης κυττάρων με επιφάνειες, ενώ δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία εφαρμογές με τη χρήση του συγκεκριμένου πολυμερούς. Τελικός σκοπός της μελέτης είναι ο έλεγχος της προσκόλλησης (και κατ' επέκταση του πολλαπλασιασμού) των κυττάρων για τη δημιουργία μικροσυστοιχίας ή για διαχωρισμό κυττάρων.

7.3.1 Περιγραφή μεθόδων κατασκευής, προετοιμασίας και χαρακτηρισμού δειγμάτων

7.3.1.1 Υλικά και μέθοδος κατασκευής νανοδομών

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν παχιά υμένια (>10 μm) επιστρωμένα πάνω σε δισκία πυριτίου 3” με τη μέθοδο της επίστρωσης δια περιστροφής. Ακολουθεί εγχάραξη με πλάσμα O₂ για τη νανούφανση της επιφάνειας. Οι συνθήκες εγχάραξης είναι οι εξής: Θερμοκρασία 65

°C, πίεση 0.75 Pa, ισχύς 1900 W, ροή O₂ 100 sccm, ενώ το δυναμικό αυτοπόλωσης (Bias Voltage) κυμάνθηκε από 0 έως -100V. Στις περισσότερες μετρήσεις ο χρόνος εγχάραξης ήταν 1min ενώ σε μερικές εξ αυτών χρησιμοποιήθηκαν χρόνοι 3 sec και 3 min. Η μορφολογία των παραγόμενων νανοδομών έχει παρουσιαστεί και αναλυθεί σε προηγούμενα κεφάλαια (βλέπε Κεφάλαιο 4.3).

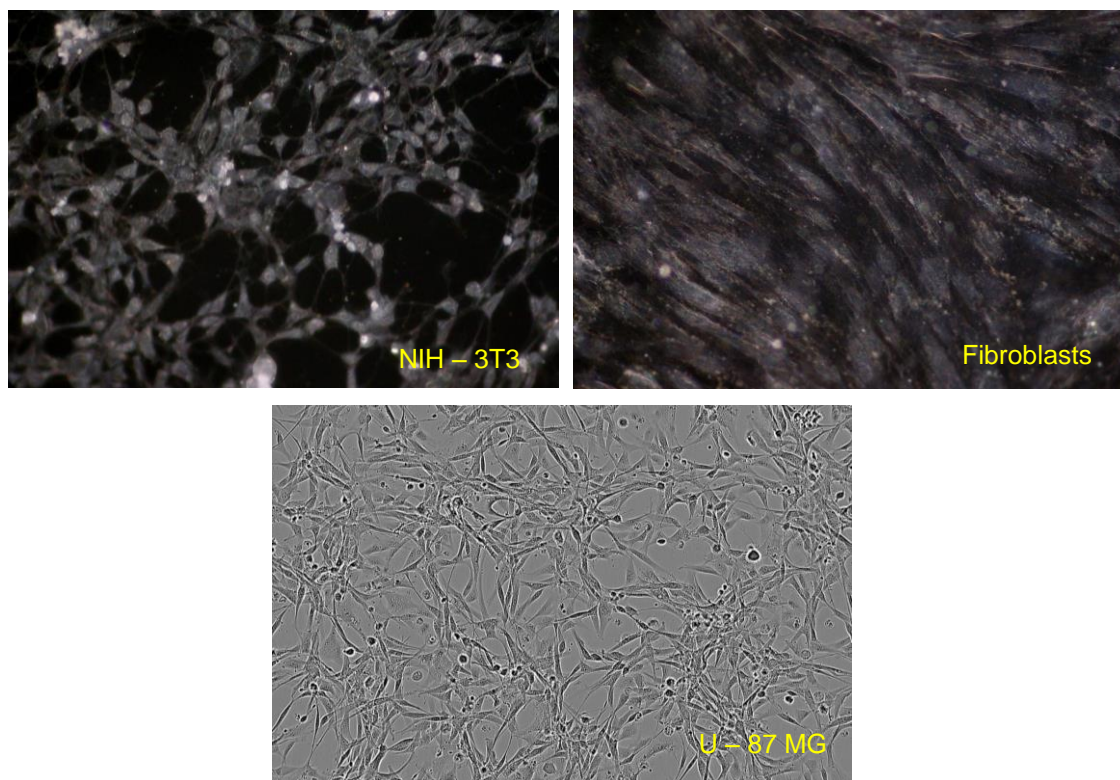
Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι για να μπορέσουμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα λήφθηκε υπόψη το γεγονός ότι η ύφανση της επιφάνειας με πλάσμα επηρεάζει εκτός από την τοπογραφία και την επιφανειακή της χημεία. Μετά την εγχάραξη είναι γνωστό ότι στην επιφάνεια δημιουργούνται ομάδες υδροξυλίων, καρβονυλίων, και καρβοξυλίων, ενώ παραμένουν και ελεύθερες ρίζες. Για το λόγο αυτό, για κάθε σειρά μετρήσεων τα δείγματα αφέθηκαν να «γεράσουν» για αρκετές ημέρες ώστε οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται με την εγχάραξη πλάσματος να έχουν αντιδράσει με την ατμόσφαιρα και να έχει σταθεροποιηθεί η χημεία της επιφάνειας. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έδωσαν επαναλήψιμα αποτελέσματα για όλες τις επιφάνειες που υπέστησαν γήρανση 4 ημερών και επάνω. Έτσι, χωρίς να αποφεύγεται η χημική τροποποίηση της επιφάνειας του πολυμερικού υμενίου, εξασφαλίζεται μια όμοια συμπεριφορά της επιφάνειας για όλες τις σειρές δειγμάτων χωρίς αυτή να επηρεάζεται από περιβαλλοντολογικούς παράγοντες.

7.3.1.2 Πρωτόκολλο καλλιέργειας κυτταρικών σειρών – Περιγραφή είδους κυττάρων που χρησιμοποιούνται στη μελέτη

Κυτταρική καλλιέργεια είναι η διαδικασία κατά την οποία τα κύτταρα αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται κάτω από ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Τα θρεπτικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις κυτταροκαλλιέργειες, αποτελούνται από ρυθμιστικά διαλύματα αλάτων ώστε να εξασφαλίζεται κατάλληλη ωσμωτική πίεση και pH που να δημιουργούν κατάλληλο βιόσφιμο περιβάλλον για την ανάπτυξη των κυττάρων. Περιέχουν γλυκόζη, απαραίτητα αμινοξέα, βιταμίνες και νουκλεοτίδια. Επίσης περιέχουν ερυθρό της φαινόλης (phenol red), χρωστική που χρησιμοποιείται ως δείκτης του pH μετατρέποντας το χρώμα του θρεπτικού υλικού σε μωβ σε αλκαλικό pH, χρυσοκόκκινο σε ουδέτερο pH και σε κίτρινο σε όξινο pH.

Όλες οι εργασίες γίνονται σε θάλαμο κάθετης νηματικής ροής ο οποίος είναι εξοπλισμένος με υπεριώδη (UV) λυχνία και φίλτρα αέρος ώστε οι συνθήκες εργασίας να είναι άσηπτες. Τα κύτταρα επιάζονται στους 37 °C στον επωαστικό κλίβανο σε κορεσμένες συνθήκες υγρασίας και παρουσία 5% (v/v) CO₂. Οι κυτταρικές σειρές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν η αθανατοποιημένη σειρά ινοβλαστών NIH-3T3 που προέρχεται από ποντίκια (mouse embryonic fibroblasts) και φυσιολογικοί ανθρώπινοι επιδερμικοί ινοβλάστες

που απομονώθηκαν και ελήφθησαν από την ομάδα του Δρ. Δ. Κλέτσα (Ινστιτούτο Βιοεπιστημών και Εφαρμογών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος) και ανθρώπινο πολυμορφικό γλοιοβλάστωμα **U87MG** (Human glioblastoma-astrocytoma, epithelial-like cell line) (Σχήμα 103).



Σχήμα 103: Κανονική μορφολογία των κυττάρων που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

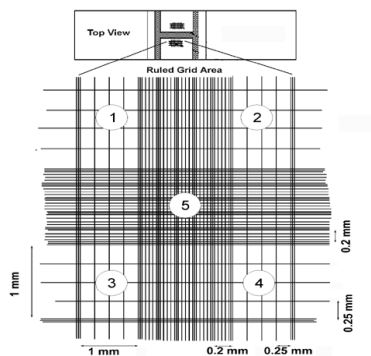
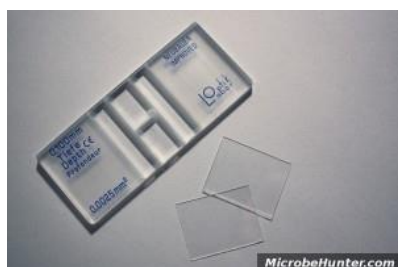
7.3.1.3 Απόψυξη κυτταρικής σειράς

Οι κυτταρικές σειρές παραλαμβάνονται από συνθήκες βαθιάς ψύξης (σε υγρό άζωτο: -196°C) όπου βρίσκεται σε ειδικά κρυοάντοχα σωληνάρια ψύξης κυττάρων των 2 ml. Τα σωληνάρια μεταφέρονται αμέσως από το υγρό άζωτο σε υδατόλουτρο στους 37°C . Αμέσως μετά την απόψυξη τα κύτταρα μεταφέρονται σε σωληνάρια φυγοκέντρωσης που περιέχουν εμπλουτισμένο θρεπτικό υλικό προθερμασμένο στους 37°C . Τα κύτταρα φυγοκεντρούνται επί 10 λεπτά (500 g) σε θερμοκρασία δωματίου, αφαιρείται το υπερκείμενο και το ίζημα επαναιωρείται σε 10 ml θρεπτικού υλικού (D-MEM, BIOCHROM) εμπλουτισμένου με 10% (v/v) εμβρυϊκού ορού βοός. Τέλος το εναιώρημα των κυττάρων μεταφέρεται σε φιάλες καλλιέργειας στον επωαστικό κλίβανο.

7.3.1.4 Καλλιέργεια κυττάρων - Ανακαλλιέργεια

Τα κύτταρα καλλιεργούνται με θρεπτικό υλικό D-MEM εμπλουτισμένο με 10% (v/v) εμβρυϊκό ορό βοός, 1% (v/v) L-γλουταμίνη και 1% (v/v) πενικιλίνη – στρεπτομυκίνη στον

επωαστικό κλίβανο στους 37°C παρουσία 5% CO₂ και κορεσμένη με υγρασία ατμόσφαιρα. Όταν τα κύτταρα καλύψουν το 80-90% του πυθμένα της επιφάνειας της φιάλης στο οποίο καλλιεργούνται πραγματοποιείται ανακαλλιέργεια. Στο θάλαμο κάθετης νηματικής ροής αποχύνεται το θρεπτικό υλικό της καλλιέργειας, τα κύτταρα εκπλένονται με διάλυμα θρυψίνης/EDTA ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ίχνη ορού τα οποία περιέχουν αναστολείς της θρυψίνης. Στη συνέχεια, στη φιάλη προστίθενται 2 ml διαλύματος θρυψίνης/EDTA και αφήνεται στον επωαστικό κλίβανο επί 3-5 λεπτά έως ότου επιτευχθεί η αποκόλληση των κυττάρων από τον πυθμένα της φλάσκας. Εν συνεχεία, με την βοήθεια πιπέτας γίνεται επαναλαμβανόμενη αναρρόφηση και διοχέτευση με πίεση του εναιωρήματος έτσι ώστε να επιτευχθεί η ολοκληρωτική αποκόλληση των κυττάρων που βρίσκονται σε μορφή συσσωματωμάτων. Τα κύτταρα μετρώνται με τη βοήθεια αιματοκυτταρόμετρου (Neubauer) το οποίο είναι αντικειμενοφόρος πλάκα κατάλληλα εγχαραγμένη (Σχήμα 104). Οι χαραγές καλύπτονται με συγκεκριμένου βάρους καλυπτρίδα ώστε ο όγκος του υγρού σε κάθε τετράγωνο να είναι 10⁻⁴ ml (Σχήμα 104). Τοποθετείται μια σταγόνα κυτταρικού εναιωρήματος ανάμεσα στην καλυπτρίδα και την εγχαραγμένη επιφάνεια και μετρώνται σε οπτικό μικροσκόπιο τα κύτταρα που βρίσκονται στα τετράγωνα 1,2,3,4 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 104. Ο αριθμός των κυττάρων ανά ml αρχικού εναιωρήματος υπολογίζεται από τη σχέση: Μέση τιμή ανά τετράγωνο x 10⁴.



Σχήμα 104: Στα αριστερά φωτογραφία αιματοκυτταρόμετρου και καλυπτρίδων, ενώ δεξιά σχηματική απεικόνιση της επιφάνειας μέτρησης κυττάρων. Η μέτρηση πραγματοποιείται στα τετράγωνα 1,2,3,4.

7.3.1.5 Προετοιμασία δειγμάτων και καλλιέργεια κυττάρων πάνω σε αυτές

Οι προς εξέταση επιφάνειες αποστειρώνονται με έκθεση τους σε UV για 15 min και τοποθετούνται σε τρυβλία Petri. Ακολουθεί σπορά των κυττάρων με προσθήκη 2 ml εναιωρήματος σε συγκεντρώσεις από 10⁴-10⁵ κύτταρα/ml στα τρυβλία που περιέχουν τις υπό εξέταση επιφάνειες και σε δείγματα ελέγχου. Στη συνέχεια τα κύτταρα καλλιεργούνται σε επωαστικό κλίβανο (37 °C, 5% v/v CO₂) για το χρονικό διάστημα της κάθε μελέτης.

7.3.1.6 Έλεγχος προσκόλλησης και βιωσιμότητας κυττάρων στις υπό εξέταση επιφάνειες

Μετά από 24 ή 72 ώρες οι επιφάνειες εκπλένονται με ισοτονικό ρυθμιστικό διάλυμα 10 mM φωσφορικών ιόντων, pH 7 (PBS) με σκοπό να απομακρυνθούν τα μη προσκολλημένα νεκρά κύτταρα. Ακολουθεί παρατήρηση των επιφανειών σε οπτικό μικροσκόπιο (Axioscop plus). Για κάθε επιφάνεια ελήφθησαν φωτογραφίες από 25 διαφορετικά οπτικά πεδία (120x) για τρία ανεξάρτητα πειράματα. Η μέτρηση και ο υπολογισμός των κυττάρων ανά μονάδα επιφάνειας έγινε μέσω του προγράμματος επεξεργασίας εικόνας Image Pro Plus 7.0. Η ικανότητα προσκόλλησης των κυττάρων καθώς και η βιωσιμότητά τους στις υπό εξέταση επιφάνειες αξιολογήθηκε βάσει του αριθμού των προσκολλημένων σε αυτές κυττάρων σε σχέση με τις μη κατεργασμένες με πλάσμα επιφάνειες.

7.3.1.7 Έλεγχος επίδρασης της νανοτοπογραφίας στην μορφολογία προσκολλημένων κυττάρων με ανοσοκυτταρολογία

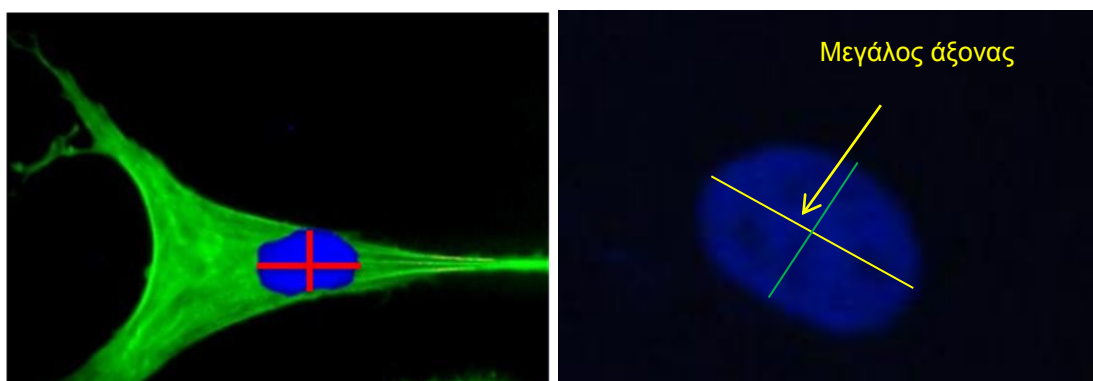
Η μορφολογία των προσκολλημένων κυττάρων ελέγχθηκε μέσω χρώσης του κυτταροσκελετού με επισημασμένη με φθορίζουσα ουσία φαλοϊδίνη η οποία προσδένεται στην F-ακτίνη, καθώς και με χρώση του πυρήνα με την φθορίζουσα ένωση 4,6-διαμιδινο-2-φαινυλο-ινδόλη (DAPI) η οποία προσδένεται μεταξύ των ελίκων του DNA σε περιοχές πλούσιες σε ζεύγη αδενίνης – θυμίνης.

Για την χρώση του κυτταροσκελετού, οι υπό εξέταση επιφάνειες, μετά 1 και 3 ημέρες από την σπορά των κυττάρων και την καλλιέργειά τους, εμβαπτίζονται σε PBS με σκοπό την απομάκρυνση των μη προσκολλημένων νεκρών κυττάρων. Στη συνέχεια τα κύτταρα μονιμοποιούνται στις επιφάνειες με διάλυμα παραφορμαλδεύδης (paraformaldehyde, PFA) 4% w/v σε PBS για 20 min. Ακολουθεί πολύ καλή έκπλυση των επιφανειών με PBS και επώαση τους σε διάλυμα αποκλεισμού των κενών θέσεων τόσο της επιφάνειας όσο και των μη ειδικών θέσεων δέσμευσης της χρωστικής στα κύτταρα (PBS που περιέχει 0,1% v/v Triton X-100 και 5% w/v οραλβουμίνη βοός) επί 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα τα δείγματα εμβαπτίζονται 3 φορές σε PBS με σκοπό την απομάκρυνση των μη μονιμοποιημένων κυττάρων και επωάζονται με διάλυμα φαλοϊδίνης επισημασμένης με φθορίζουσα (Atto 488 Phalloidin) σε τελική συγκέντρωση 200 nM επί 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την χρώση του πυρήνα οι επιφάνειες με τα προσκολλημένα κύτταρα επωάζονται επί 5 min με διάλυμα 20 ng/mL DAPI σε PBS. Κατόπιν οι επιφάνειες εκπλένονται με PBS 3 φορές για 5 min κάθε φορά και παρατηρούνται στο μικροσκόπιο φθορισμού.

Η αξιολόγηση της παραμόρφωσης του πυρήνα έγινε με υπολογισμό του λόγου του μεγάλου προς τον μικρό του άξονα Σχήμα 105. Ο υπολογισμός προκύπτει από τους πυρήνες των

κυττάρων που περιέχονταν σε 25 διαφορετικά οπτικά πεδία ανά επιφάνεια (240x) και για τρία ανεξάρτητα πειράματα τουλάχιστον.



Σχήμα 105: Σχηματική απεικόνιση μεγάλου και μικρού άξονα του πυρήνα.

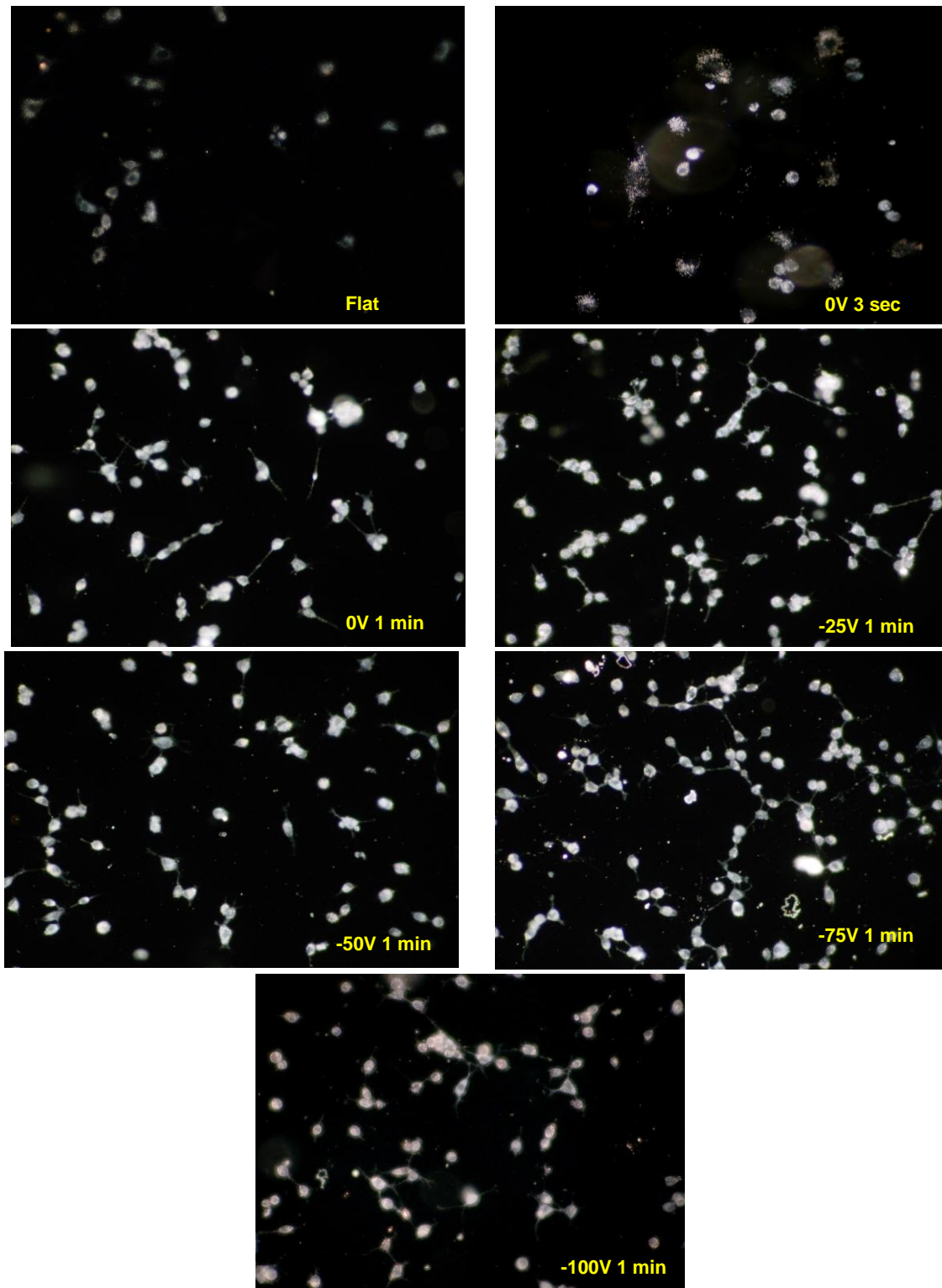
7.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα

7.3.2.1 Μελέτη προσκόλλησης κυτταρικής σειράς 3T3.

Αρχικά μελετάται η προσκόλληση των κυττάρων 3T3 πάνω σε νανοδομημένες επιφάνειες και το πώς η αύξηση της τραχύτητας με την νανούφανση πλάσματος την επηρεάζει. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιούνται νανοδομημένα υμένα PMMA με χρόνους εγχάραξης 1 min και δυναμικό αυτοπόλωσης 0, -25, -50, -75, -100 V. Επίσης μελετήθηκε δείγμα με χρόνο εγχάραξης 3s για 0V το οποίο χρησιμοποιείται ως δείγμα που προσδίδει μια ένδειξη για την επίδραση της χημείας της επιφάνειας στην προσκόλληση των συγκεκριμένων κυττάρων, καθώς στον χρόνο αυτό και με χρήση ήπιου πλάσματος η νανοδόμηση της επιφάνειας είναι ελάχιστη, ενώ όπου κρίθηκε απαραίτητο μελετήθηκε επιφάνεια με πολύ υψηλή τραχύτητα ($rms > 100$ nm) η οποία προέκυψε από την εγχάραξη με δυναμικό αυτοπόλωσης -100V για χρονικό διάστημα 3 min. Ακολουθεί η μελέτη της συμπεριφοράς των κυττάρων για 1 ημέρα και 3 ημέρες καλλιέργειας.

Καλλιέργεια 1 ημέρας

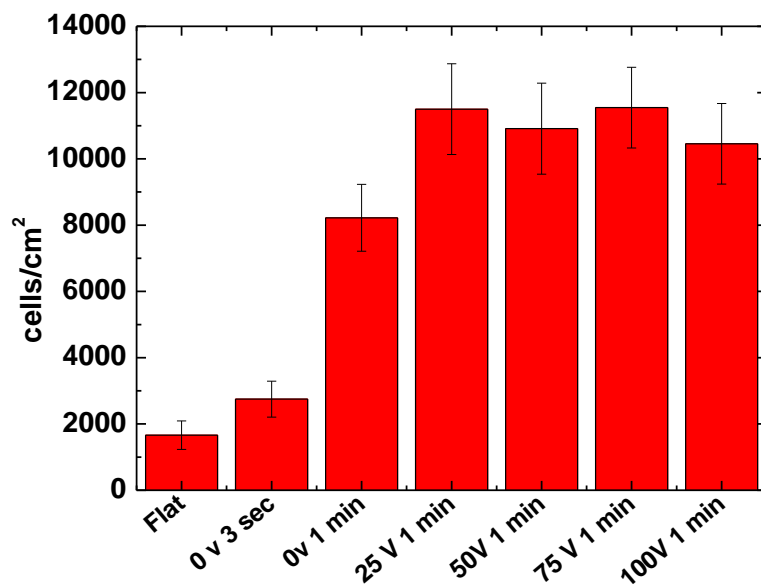
Τα αποτελέσματα μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας των κυττάρων πάνω στις επιφάνειες φαίνονται στο Σχήμα 106 που ακολουθεί.



Σχήμα 106: Εικόνες των διαφορετικών επιφανειών με προσκολλημένα κύτταρα. Οι φωτογραφίες ελήφθησαν με μικροσκοπία σκοτεινού πεδίου (120x) μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας.

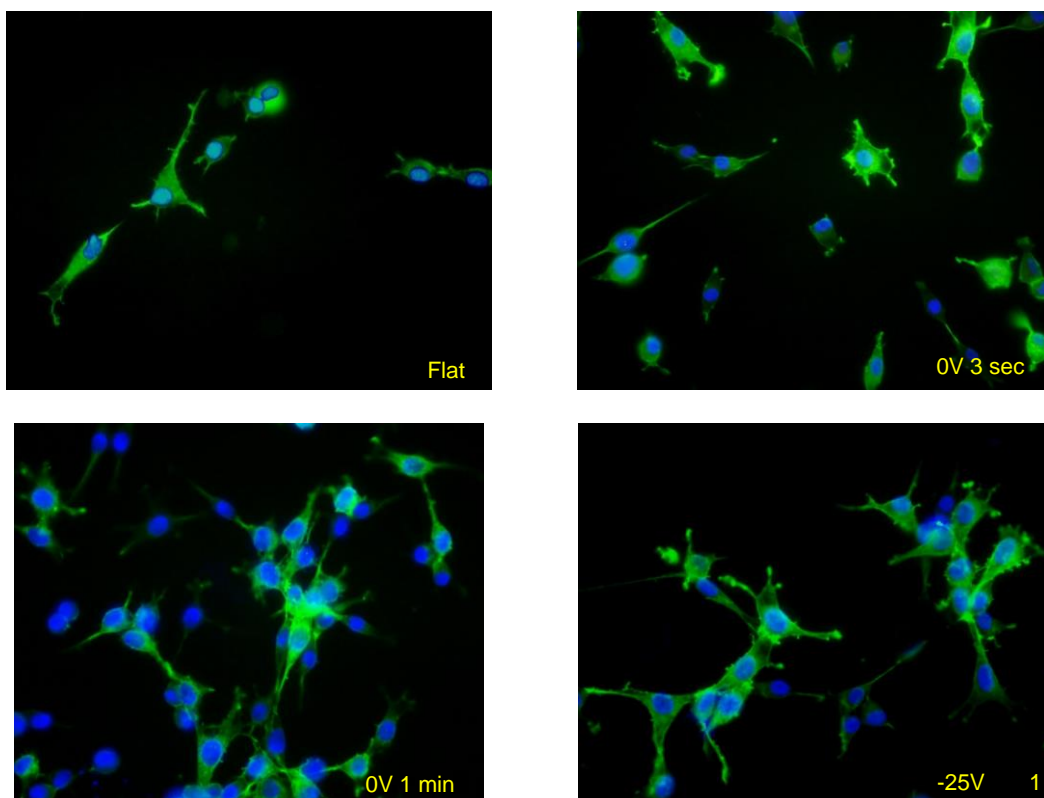
Από τις παραπάνω εικόνες καθώς και από τα ποσοτικά αποτελέσματα του αριθμού των κυττάρων ανά μονάδα επιφανείας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 107, φαίνεται ότι ο αριθμός των κυττάρων που έχει προσκολληθεί στην επιφάνεια αυξάνεται όσο αυξάνεται το δυναμικό αυτοπόλωσης και κατά συνέπεια όσο αυξάνεται η τραχύτητα του δείγματος. Ειδικά

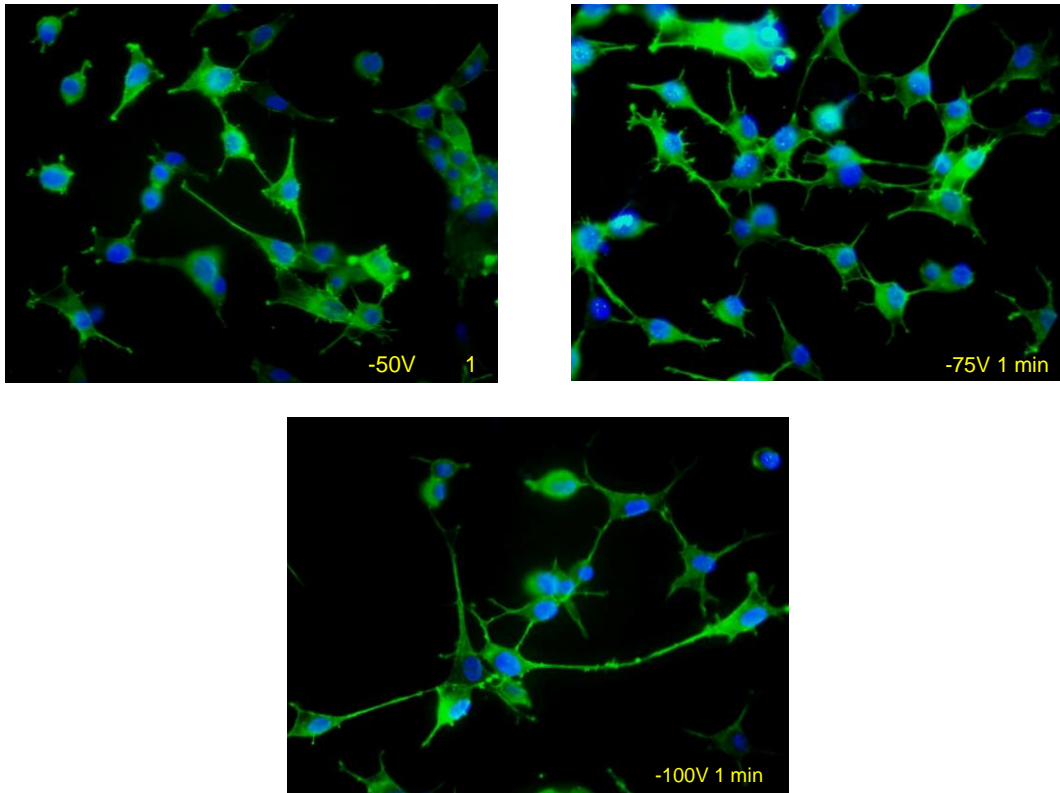
στα δείγματα του μη εγχαραγμένου και αυτού με την ελάχιστη τραχύτητα PMMA (1 min, 0V), είναι εμφανής η διαφορά.



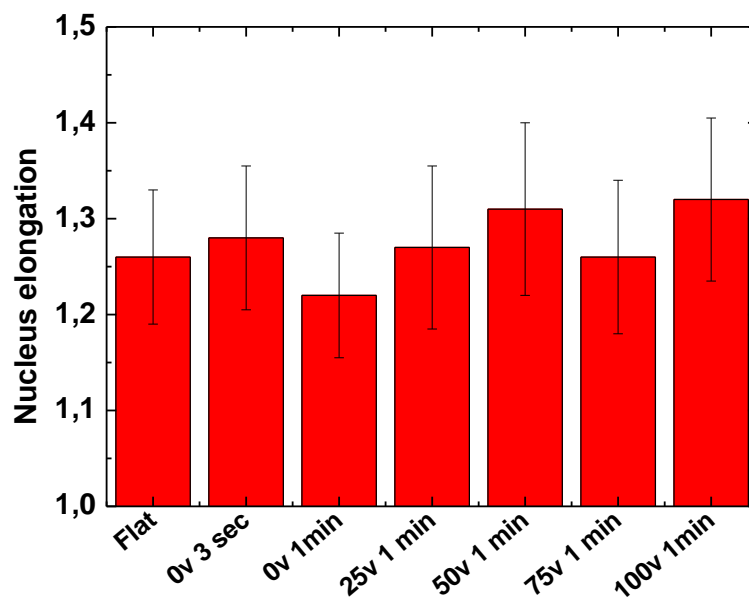
Σχήμα 107: Αριθμός κυττάρων 3T3, μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας σε νανοδομημένες επιφάνειες υμενίου PMMA με διαφορετικές τιμές τραχύτητας (μέση τιμή \pm sd, n=3).

Παρατηρούμε ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση η τραχύτητα ευνοεί την προσκόλληση των 3T3, ενώ αντίθετα στις επιφάνειες που δεν έχουν τοπογραφία, τα κύτταρα προσκολλώνται ελάχιστα.





Σχήμα 108: Εικόνες ανοσοκυτταρολογίας για 3T3 κύτταρα καλλιεργημένα για 1 ημέρα.

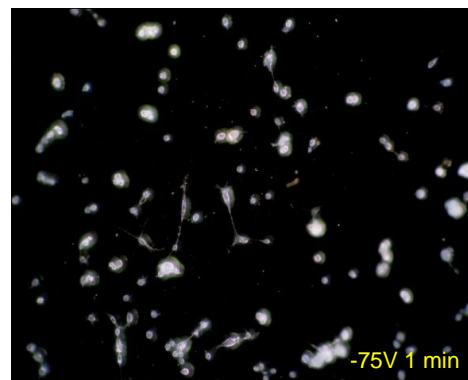
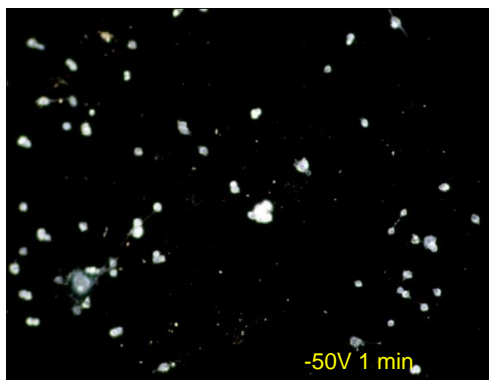
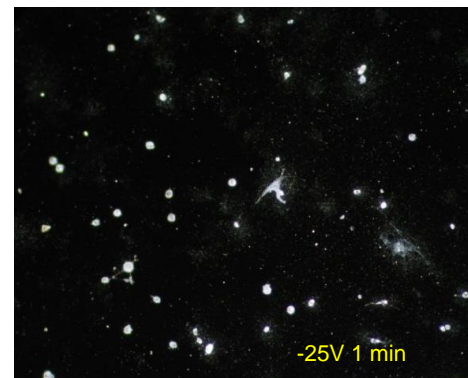
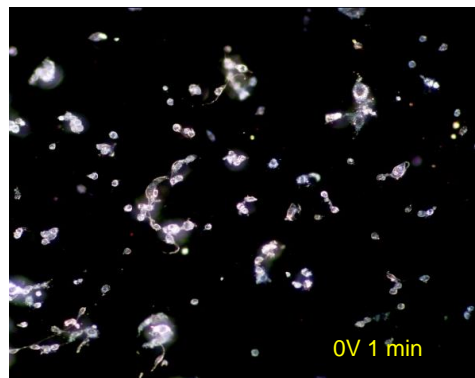
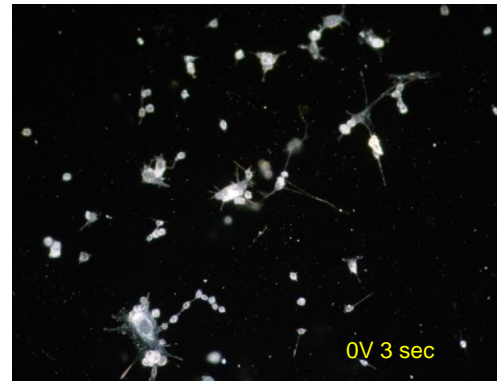
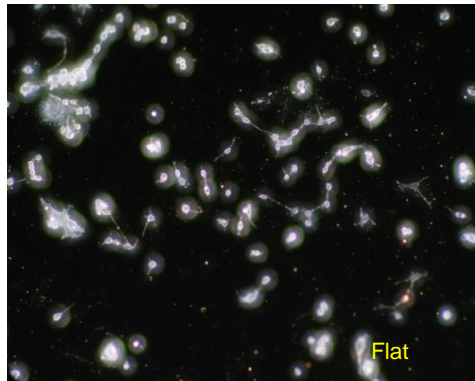


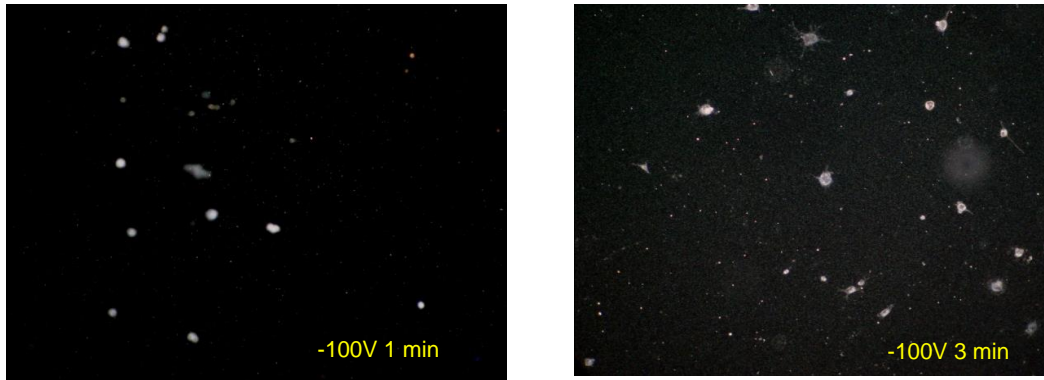
Σχήμα 109: Μετρήσεις επιμήκυνσης πυρήνα.

Από τη μελέτη της ανοσοκυτταρολογίας παρατηρήθηκε πως πέραν της διαφοράς στον αριθμό των προσκολλημένων κυττάρων δεν υπήρξε διαφορά στη μορφολογία τους ανεξάρτητα από την ύπαρξη ή μη νανοδόμησης όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Σχήμα 109, όπου παρουσιάζονται οι τιμές επιμήκυνσης των πυρήνων. Η μόνη αξιοσημείωτη διαφορά ήταν ο αριθμός και το μήκος των φιλοποδίων τα οποία ήταν αυξημένα για τα κύτταρα που καλλιεργήθηκαν στις επιφάνειες με δυναμικό αυτοπόλωσης μεγαλύτερο ή ίσο των 50 V.

Καλλιέργεια 3 ημερών

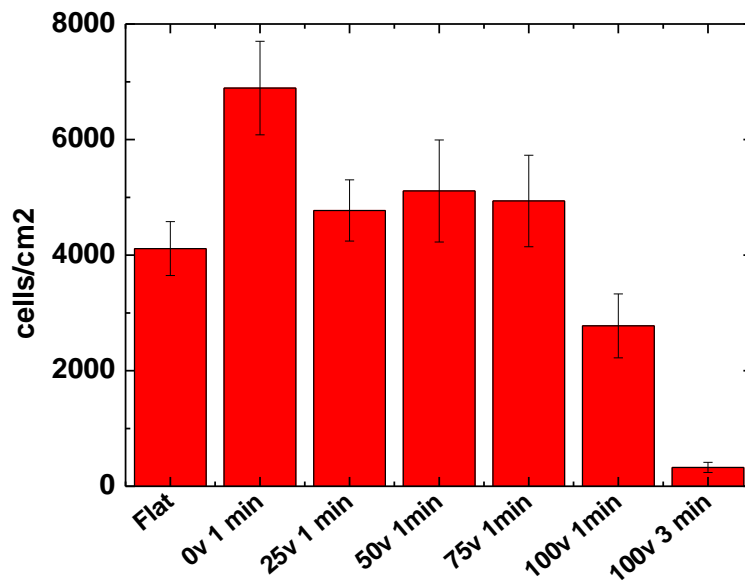
Τα αποτελέσματα μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας των κυττάρων στις επιφάνειες παρουσιάζονται στο Σχήμα 110.





Σχήμα 110: Εικόνες των διαφορετικών επιφανειών με προσκολλημένα κύτταρα. Οι φωτογραφίες ελήφθησαν με μικροσκοπία σκοτεινού πεδίου (120x) μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας.

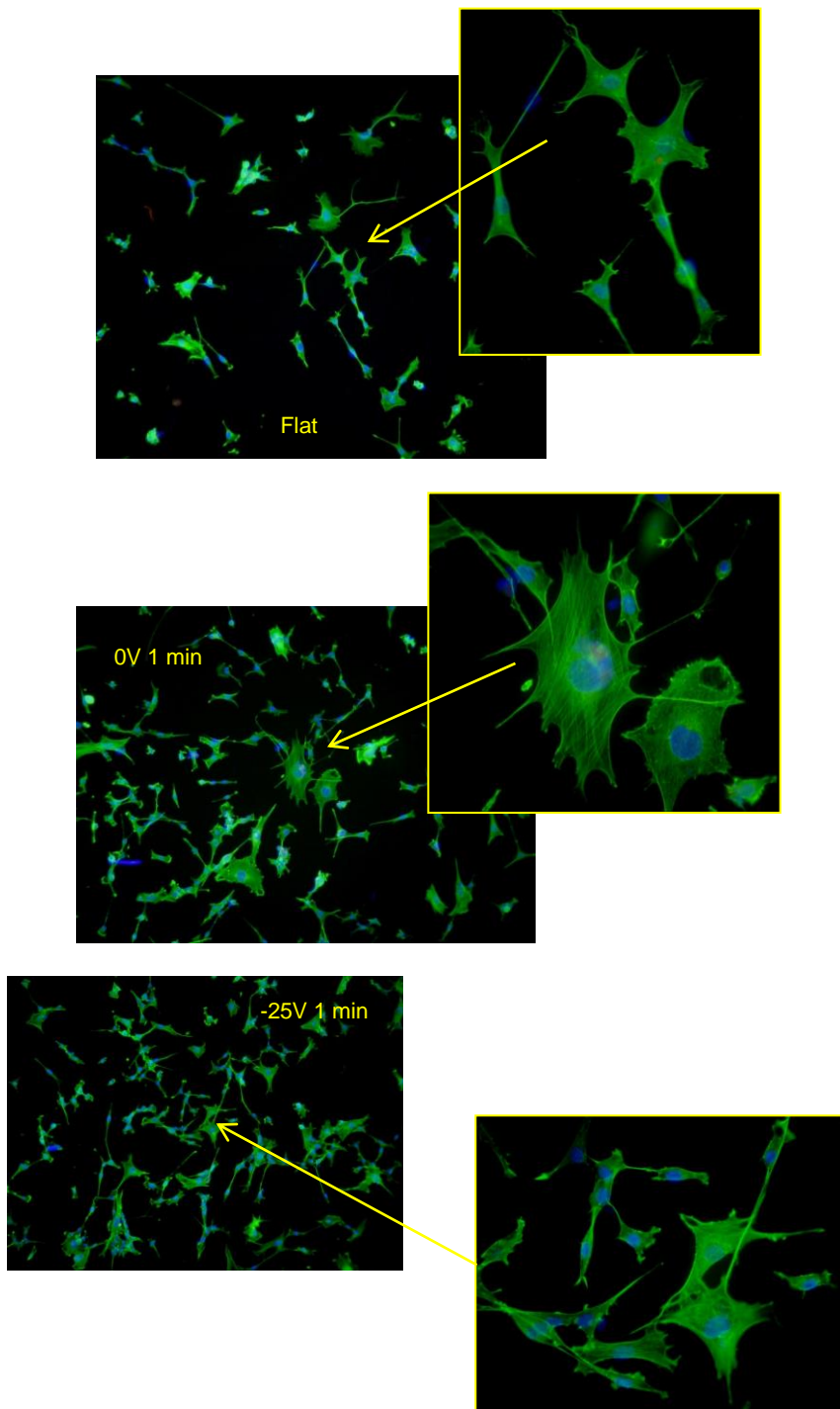
Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες το συμπέρασμα που εξάγουμε είναι ότι ο αριθμός των κυττάρων που έχει προσκολληθεί στην επιφάνεια μειώνεται όσο αυξάνεται το δυναμικό αυτοπόλωσης και κατά συνέπεια όσο αυξάνεται η τραχύτητα του δείγματος. Ειδικά στα δείγματα του μη εγχαραγμένου και αυτού με την ελάχιστη τραχύτητα PMMA (0V 3 sec), είναι εμφανής η διαφορά του αριθμού των προσκολλημένων κυττάρων σε σχέση με τον αριθμό που υπολογίστηκε για τις πολύ τραχείες επιφάνειες. Μετρώντας τον αριθμό των κυττάρων στο δείγμα διεξοδικά, εξάγουμε την παρακάτω γραφική παράσταση (Σχήμα 111).

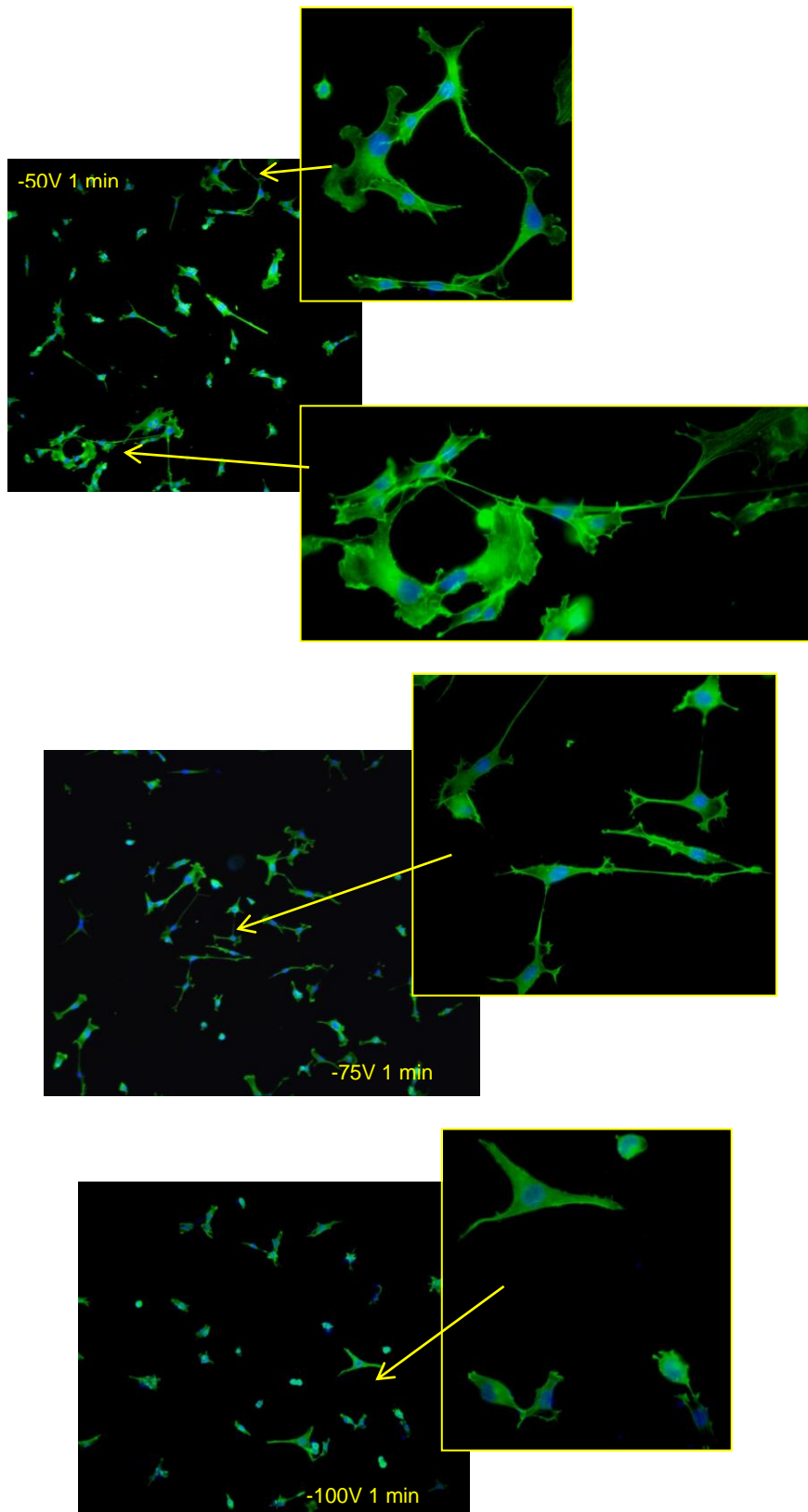


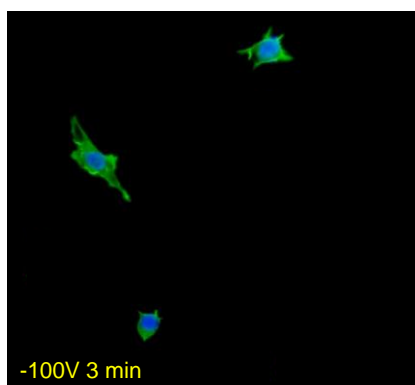
Σχήμα 111: Αριθμός κυττάρων 3T3, μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας σε νανοδομημένες επιφάνειες υμενίου PMMA με διαφορετικές τιμές τραχύτητας (μέση τιμή \pm sd, n=3).

Παρατηρούμε μια αντιστροφή στην συμπεριφορά όσον αφορά την προσκόλληση των κυττάρων στα δείγματα που μελετώνται σε σχέση με τη 1 ημέρα καλλιέργειας. Στην περίπτωση της καλλιέργειας των 3 ημερών η μεγάλη τραχύτητα εμποδίζει την προσκόλληση των κυττάρων, και μειώνει δραματικά τον αριθμό (κάτω από 500/cm²) ενώ αντίθετα στις επιφάνειες που δεν έχουν (ή έχουν ελάχιστη) τοπογραφία, τα κύτταρα προσκολλώνται. Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι ο αριθμός των κυττάρων που προσκολλήθηκαν στην

επιφάνεια εμφανίζει μια ξεκάθαρη αύξηση στην περίπτωση της ύπαρξης ημπεριοδικής νανοτοπογραφίας ύψους ~ 30 nm (δείγμα 0V 1min).

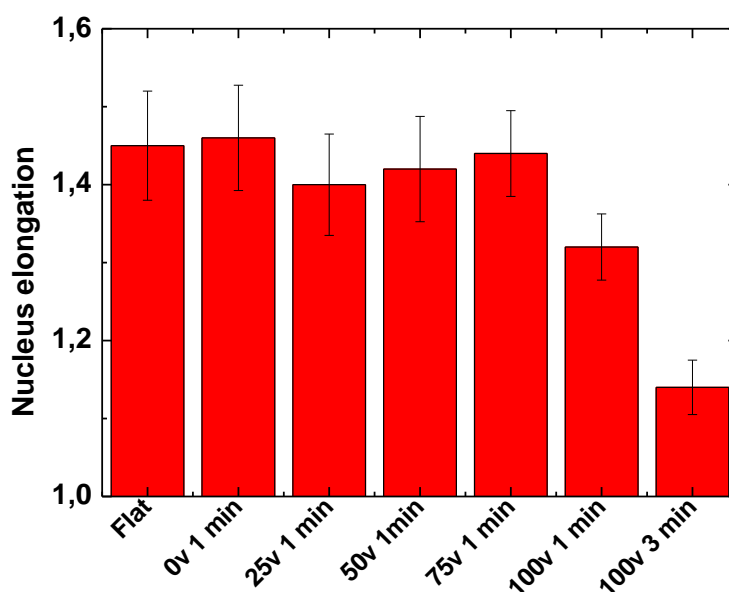






Σχήμα 112: Εικόνες ανοσοκυτταρολογίας για 3T3 κύτταρα καλλιεργημένα για 3 ημέρες.

Κάνοντας τη μελέτη της ανοσοκυτταρολογίας στα 3T3 για καλλιέργεια 3 ημερών παρατηρούμε ότι η μορφολογία τους σε ακατέργαστο PMMA είναι η αναμενόμενη για καλλιέργεια 3 ημερών. Αντίθετα σε επιφάνειες με Bias μεγαλύτερο (κατ' απόλυτη τιμή) ή ίσο από -50 V παρατηρείται συρρίκνωση του κυτταροσκελετού, σημαντική αναδίπλωση των φιλοποδίων, ενώ μορφολογικά τα κύτταρα προσομοιάζουν με αποπτωτικά. Η αλλοίωση της μορφολογίας των κυττάρων αντανακλάται στην μείωση του βαθμού επιμήκυνσης των πυρήνων (Σχήμα 113) η οποία είναι περισσότερο εμφανής στην επιφάνεια με την μεγαλύτερη νανοδόμηση (-100V 3min).



Σχήμα 113: Μετρήσεις επιμήκυνσης πυρήνα.

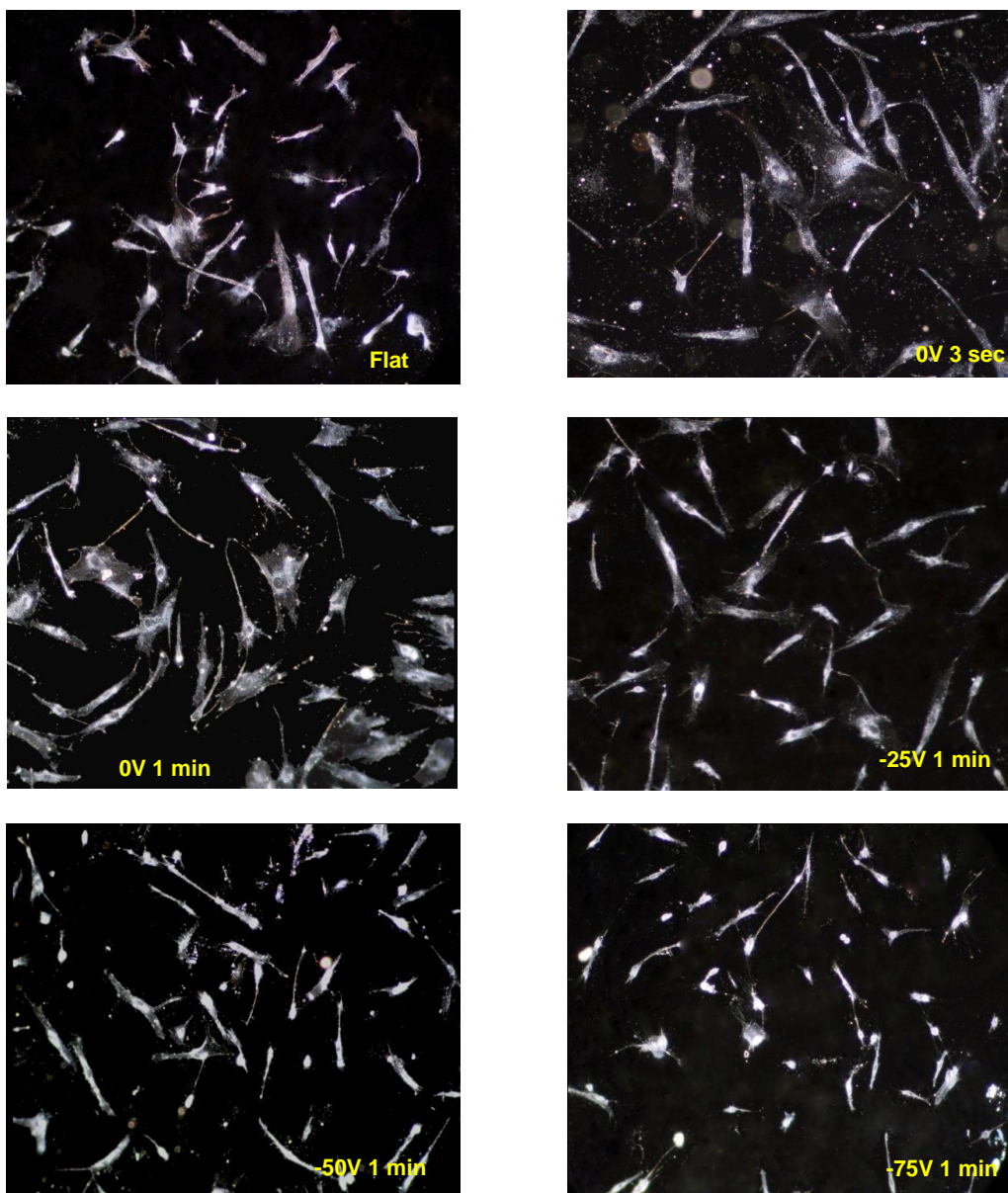
7.3.2.2 Μελέτη προσκόλλησης φυσιολογικών ανθρώπινων ινοβλαστών.

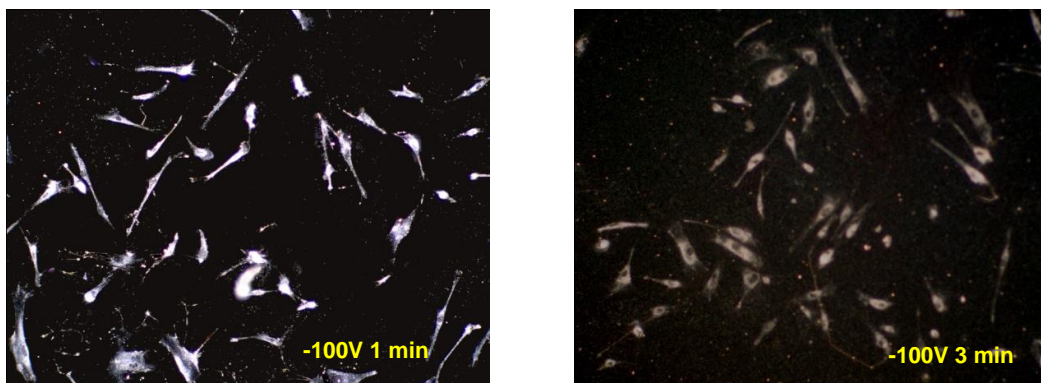
Μελετάται η προσκόλληση φυσιολογικών ανθρώπινων ινοβλαστών πάνω σε νανοδομημένες επιφάνειες και το πώς η αύξηση της τραχύτητας με την νανούφανση πλάσματος τα επηρεάζει. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιούνται νανοδομημένα υμένα PMMA με χρόνους εγχάραξης 1 min και δυναμικό αυτοπόλωσης 0, -25, -50, -75, -100 V. Επίσης μελετήθηκε δείγμα με χρόνο

εγχάραξης 3s για 0V το οποίο χρησιμοποιείται ως δείγμα που προσδίδει μια ένδειξη για την επίδραση της χημείας της επιφάνειας στην προσκόλληση των συγκεκριμένων κυττάρων, καθώς στον χρόνο αυτό και με χρήση ήπιου πλάσματος η νανοδόμηση της επιφάνειας είναι ελάχιστη, ενώ όπου κρίθηκε απαραίτητο μελετήθηκε επιφάνεια με πολύ υψηλή τραχύτητα ($rms > 100 \text{ nm}$) η οποία προέκυψε από την εγχάραξη με δυναμικό αυτοπόλωσης -100V για χρονικό διάστημα 3 min. Ακολουθεί η μελέτη της συμπεριφοράς των κυττάρων για 1 ημέρα και 3 ημέρες καλλιέργειας.

Καλλιέργεια 1 ημέρας

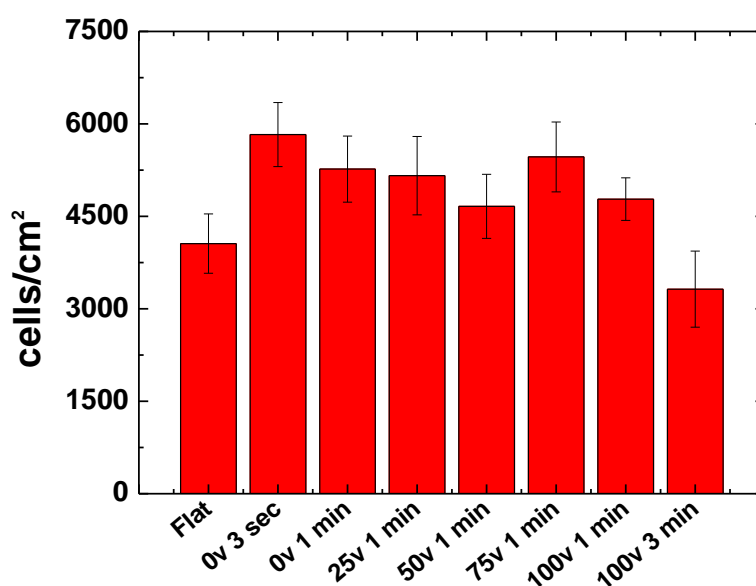
Τα αποτελέσματα μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας των κυττάρων πάνω στις επιφάνειες φαίνονται στο Σχήμα 17 που ακολουθεί.





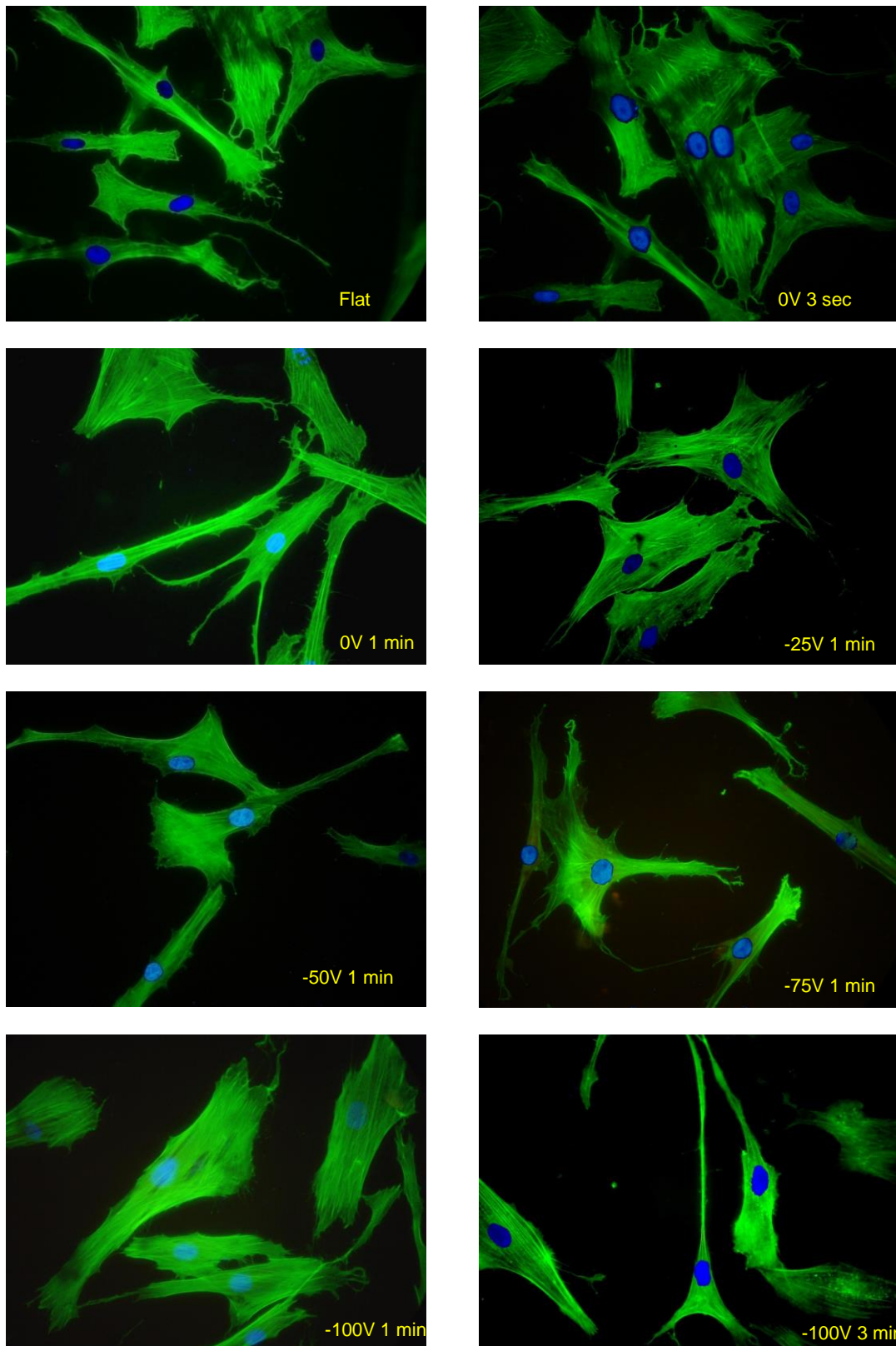
Σχήμα 114: Εικόνες των διαφορετικών επιφανειών με προσκολλημένα κύτταρα. Οι φωτογραφίες ελήφθησαν με μικροσκοπία σκοτεινού πεδίου (120x) μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας.

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι ο αριθμός των προσκολλημένων ινοβλαστών πάνω στις επιφάνειες PMMA μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές εκτός από την επιφάνεια με την μεγαλύτερη τραχύτητα (100V 3 min) στην οποία παρουσιάζεται μια μικρή μείωση των προσκολλημένων κυττάρων ανά μονάδα επιφάνειας όπως φαίνεται και στο Σχήμα 115.



Σχήμα 115: Αριθμός ανθρώπινων ινοβλαστών, μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας σε νανοδομημένες επιφάνειες υμενίου PMMA με διαφορετικές τιμές τραχύτητας (μέση τιμή \pm sd, n=3).

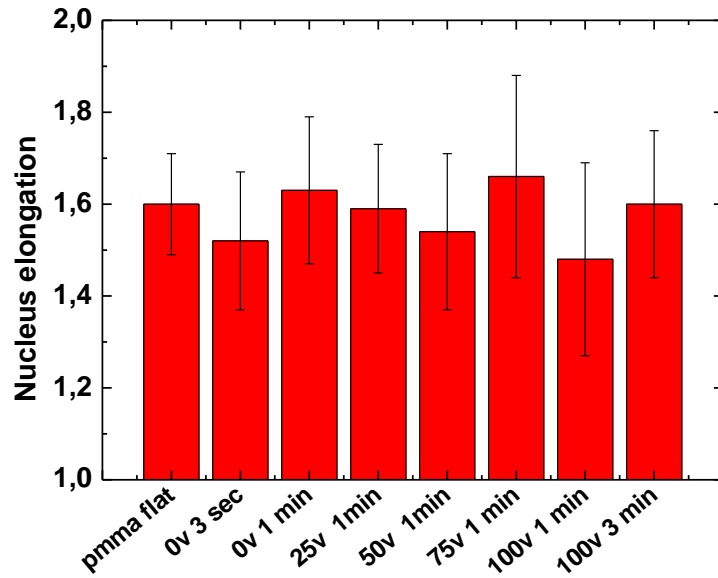
Παρατηρούμε ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση η τραχύτητα δεν επηρεάζει σημαντικά την προσκόλληση των ανθρώπινων ινοβλαστών για καλλιέργεια 1 ημέρας.



Σχήμα 116: Εικόνες ανοσοκυτταρολογίας για ανθρώπινους φυσιολογικούς ινοβλάστες καλλιεργημένους για 1 ημέρα.

Συγκρίνοντας τις εικόνες που προκύπτουν με ανοσοκυτταρολογία και συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα για την επιμήκυνση του πυρήνα (Σχήμα 117) φαίνεται ότι τόσο ο

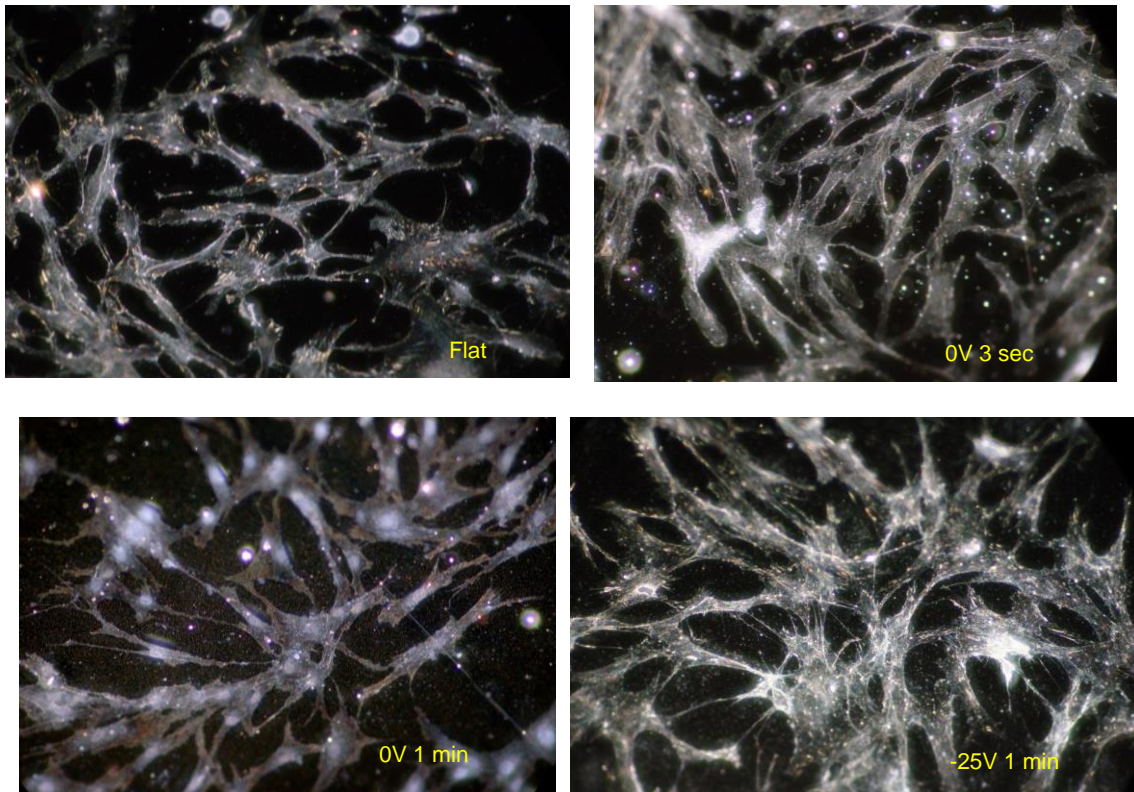
κυτταροσκελετός όσο και το σχήμα του πυρήνα δεν επηρεάζονται από την νανοδόμηση της επιφάνειας μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας.

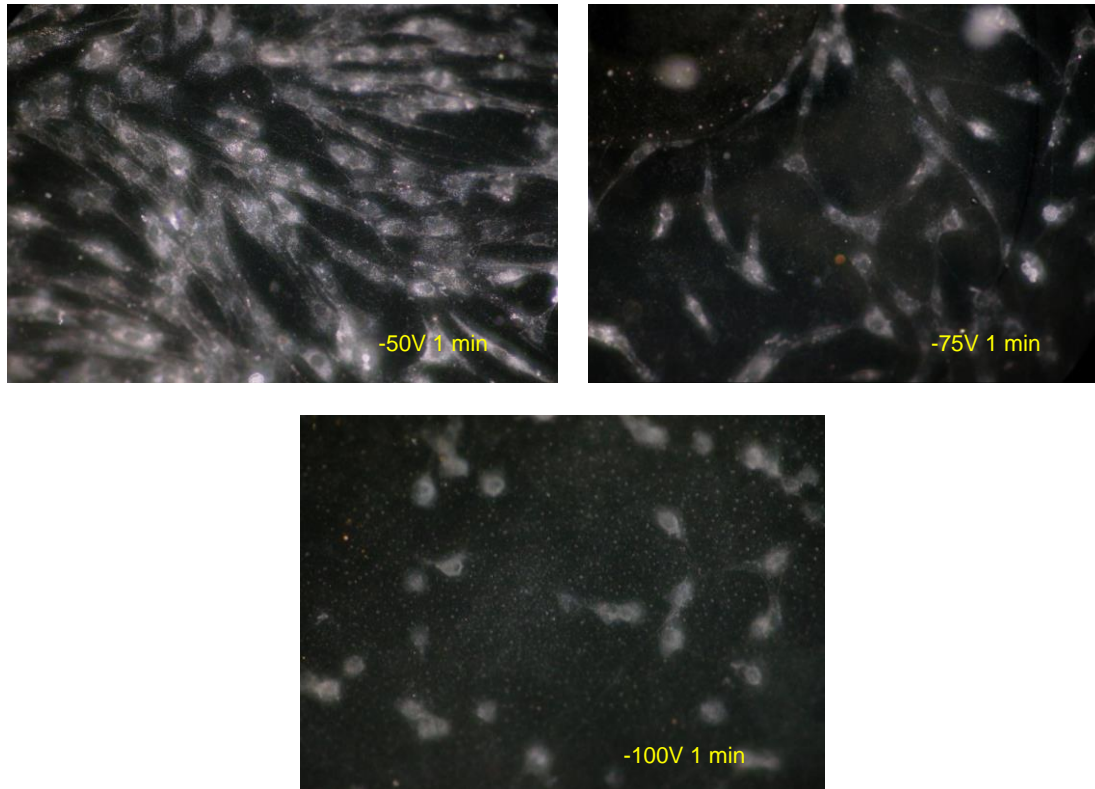


Σχήμα 117: Μετρήσεις επιμήκυνσης πυρήνα.

Καλλιέργεια 3 ημερών

Τα αποτελέσματα μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας των κυττάρων πάνω στις επιφάνειες φαίνονται στο Σχήμα 118 που ακολουθεί.

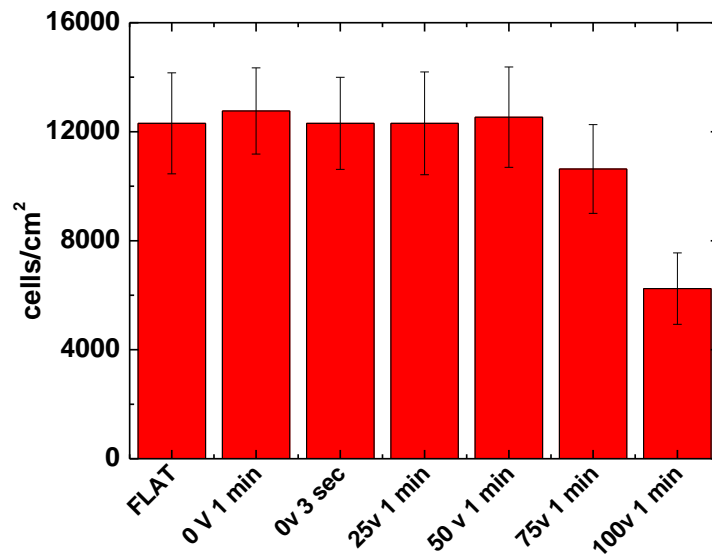




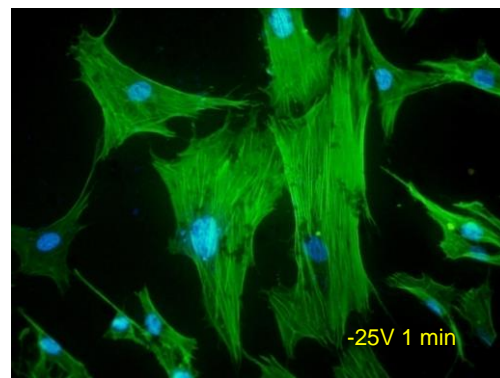
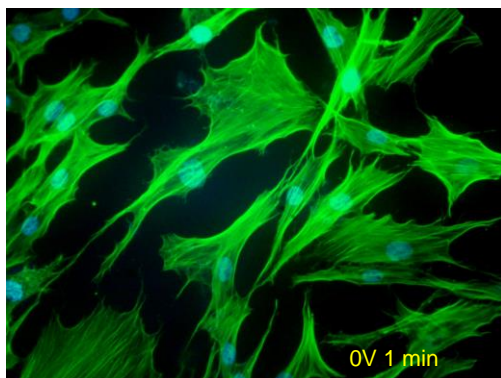
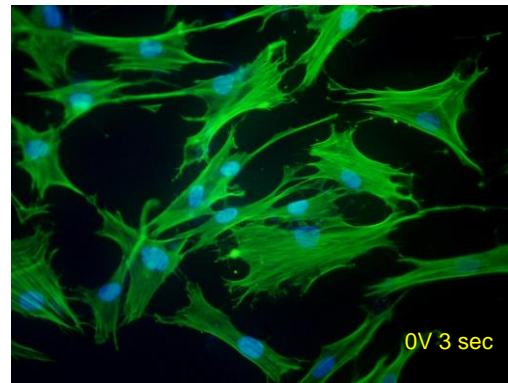
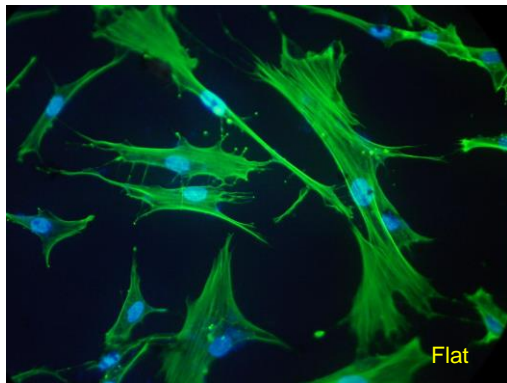
Σχήμα 118: Εικόνες των διαφορετικών επιφανειών με προσκολλημένα κύτταρα. Οι φωτογραφίες ελήφθησαν με μικροσκοπία σκοτεινού πεδίου (120x) μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας.

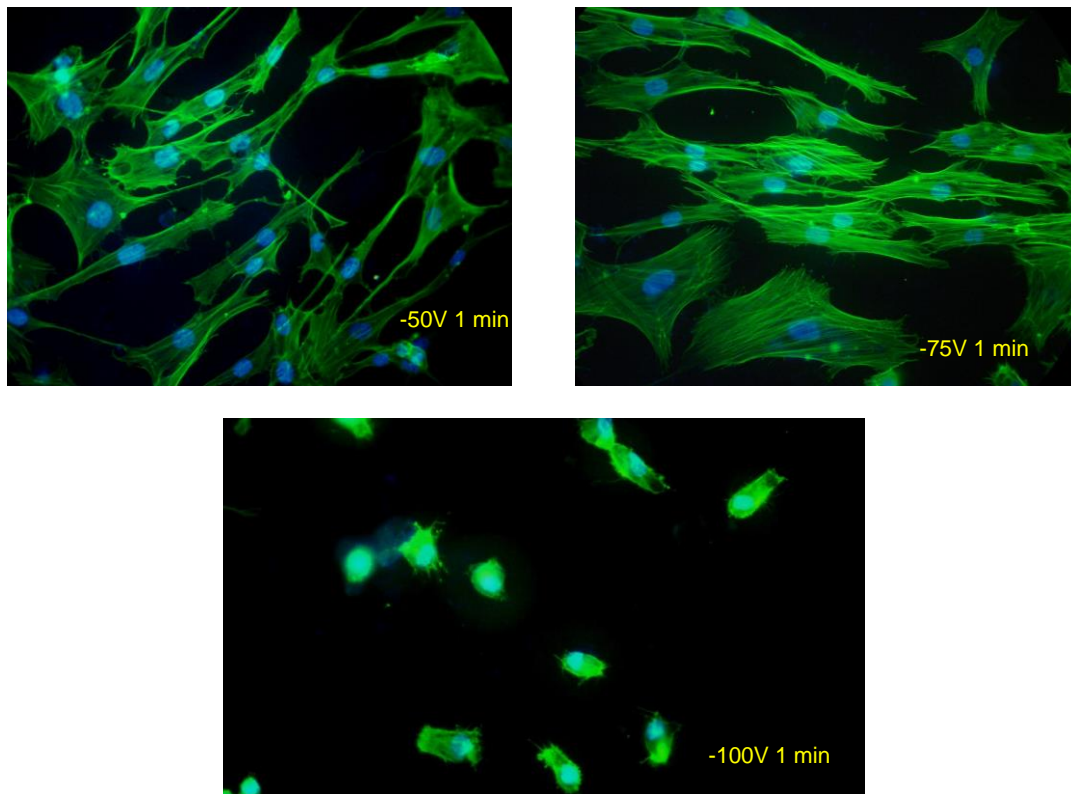
Αξιολογώντας τις εικόνες του σχήματος 21 παρατηρείται ότι ο αριθμός των προσκολλημένων ινοβλαστών μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας είναι ο ίδιος τόσο για τις μη κατεργασμένες επιφάνειες όσο και για τις επιφάνειες κατεργασμένες με δυναμικό αυτοπόλωσης μέχρι και -50 V . Αντίθετα στις επιφάνειες που είναι κατεργασμένες με μεγαλύτερο (κατ' απόλυτη τιμή) δυναμικό αυτοπόλωσης παρατηρείται σταδιακή μείωση του αριθμού των κυττάρων. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται ποσοτικά και στο Σχήμα 119.

Συμπεραίνουμε ότι στην περίπτωση της καλλιέργειας ανθρώπινων ινοβλαστών για 3 ημέρες η τραχύτητα παίζει ρόλο. Η μεγάλη τραχύτητα ($100\text{V } 1\text{ min}$) εμποδίζει την προσκόλληση των κυττάρων, και μειώνει τον αριθμό τους στο μισό σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που μελετώνται στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων.



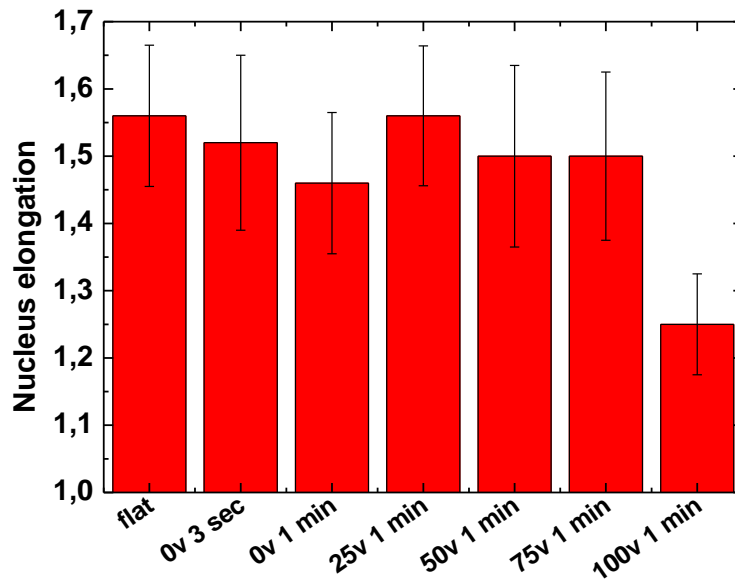
Σχήμα 119: Αριθμός ανθρώπινων ινοβλαστών, μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας σε νανοδομημένες επιφάνειες υμενίου PMMA με διαφορετικές τιμές τραχύτητας (μέση τιμή \pm sd, n=3).





Σχήμα 120: Εικόνες ανοσοκυτταρολογίας για ανθρώπινους φυσιολογικούς ινοβλάστες καλλιεργημένους για 3 ημέρες.

Πραγματοποιώντας τη μελέτη της ανοσοκυτταρολογίας στους ανθρώπινους ινοβλάστες για καλλιέργεια 3 ημερών, παρατηρούμε ότι η μορφολογία τους στις μη κατεργασμένες επιφάνειες PMMA είναι η αναμενόμενη για καλλιέργεια 3 ημερών, γεγονός που συμβαίνει και στις κατεργασμένες επιφάνειες μέχρι τα $-75V$ Bias. Αντίθετα, στην επιφάνεια με Bias $-100V$ παρατηρείται συρρίκνωση του κυτταροσκελετού γύρω από τον πυρήνα, σημαντική αναδίπλωση των φιλοποδίων, ενώ μορφολογικά τα κύτταρα προσομοιάζουν με αποπτωτικά. Η αλλοίωση της μορφολογίας των κυττάρων αντανακλάται στην μείωση του βαθμού επιμήκυνσης των πυρήνων (Σχήμα 121) η οποία είναι περισσότερο εμφανής στην επιφάνεια με την μεγαλύτερη νανοδόμηση ($-100V$ 1min).



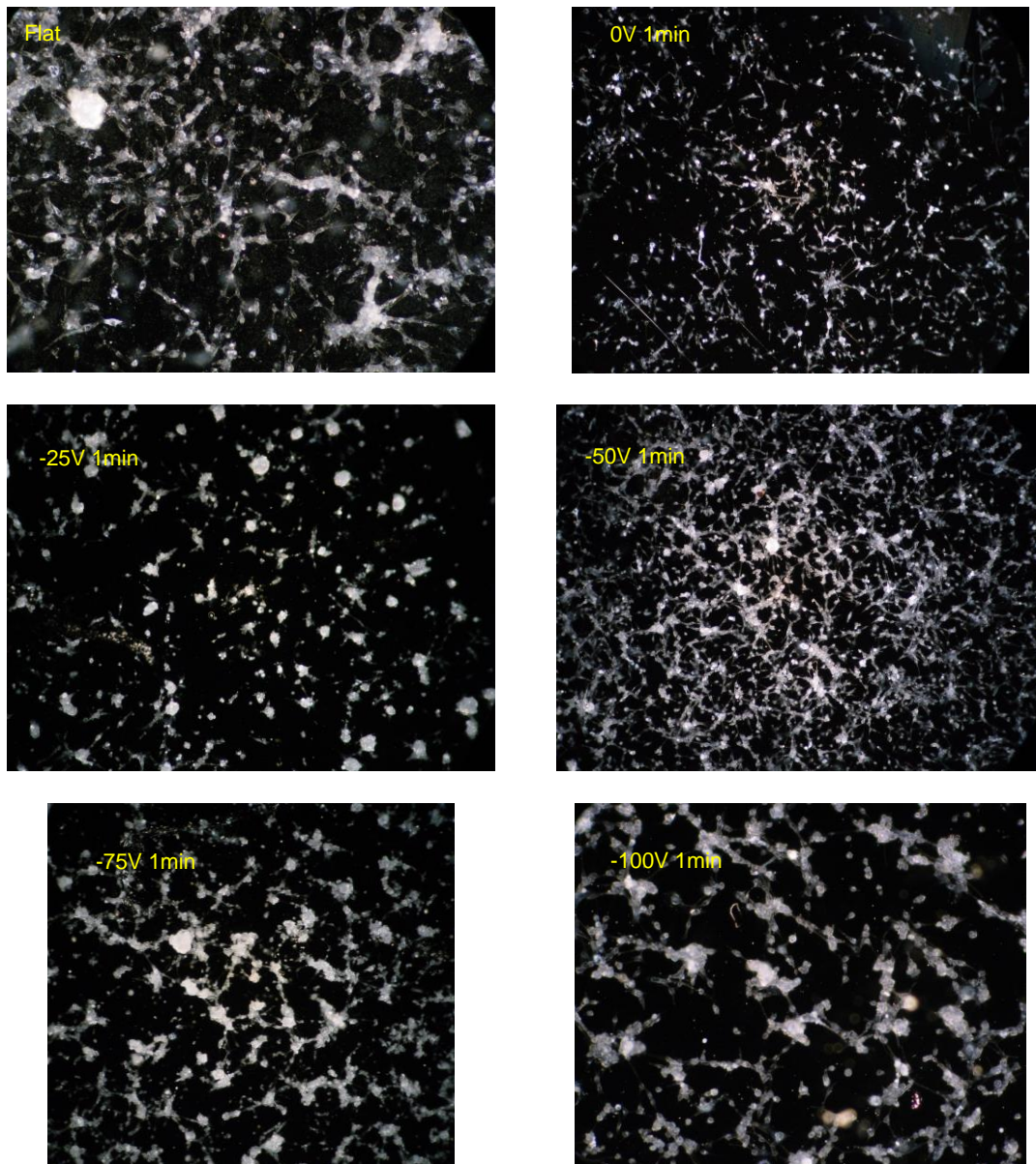
Σχήμα 121: Μετρήσεις επιμήκυνσης πυρήνα.

7.3.2.3 Μελέτη προσκόλλησης καρκινικής κυτταρικής σειράς U87MG

Μελετάται η προσκόλληση της κυτταρικής σειράς U87MG πάνω σε νανοδομημένες επιφάνειες και το πώς η αύξηση της τραχύτητας με την νανούφανση πλάσματος τα επηρεάζει. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιούνται νανοδομημένα υμένα PMMA με χρόνους εγχάραξης 1 min και δυναμικό αυτοπόλωσης 0, -25, -50, -75, -100 V. Επίσης μελετήθηκε δείγμα με χρόνο εγχάραξης 3s για 0V το οποίο χρησιμοποιείται ως δείγμα που προσδίδει μια ένδειξη για την επίδραση της χημείας της επιφάνειας στην προσκόλληση των συγκεκριμένων κυττάρων, καθώς στον χρόνο αυτό και με χρήση ήπιου πλάσματος η νανοδόμηση της επιφάνειας είναι ελάχιστη, ενώ όπου κρίθηκε απαραίτητο μελετήθηκε επιφάνεια με πολύ υψηλή τραχύτητα ($rms > 100$ nm) η οποία προέκυψε από την εγχάραξη με δυναμικό αυτοπόλωσης -100V για χρονικό διάστημα 3 min. Ακολουθεί η μελέτη της συμπεριφοράς των κυττάρων για 1 ημέρα και 3 ημέρες καλλιέργειας.

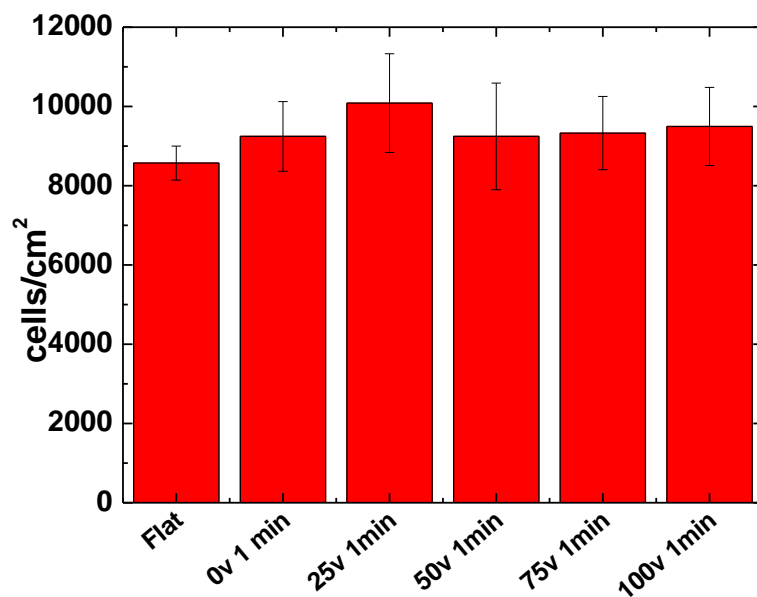
Καλλιέργεια 1 ημέρας

Τα αποτελέσματα μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας των κυττάρων πάνω στις επιφάνειες φαίνονται στο Σχήμα 122 που ακολουθεί.



Σχήμα 122: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου κυττάρων τα οποία έχουν προσκολληθεί σε νανοϋφασμένο υμένιο PMMA για 1 ημέρα καλλιέργειας, στις οποίες φαίνεται η επίδραση της τραχύτητας.

Αξιολογώντας τις εικόνες του παραπάνω σχήματος παρατηρείται ότι ο αριθμός των προσκολλημένων κυττάρων μετά από 1 ημέρα καλλιέργειας είναι ο ίδιος τόσο για τις μη κατεργασμένες επιφάνειες όσο και για τις κατεργασμένες με πλάσμα. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται ποσοτικά και στο Σχήμα 123.



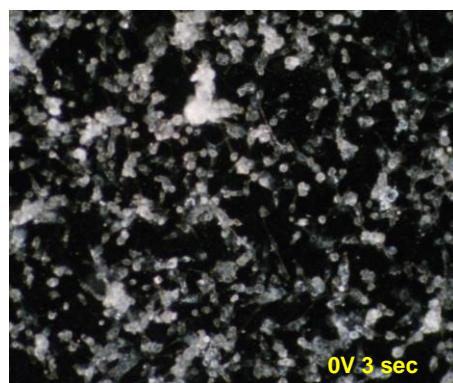
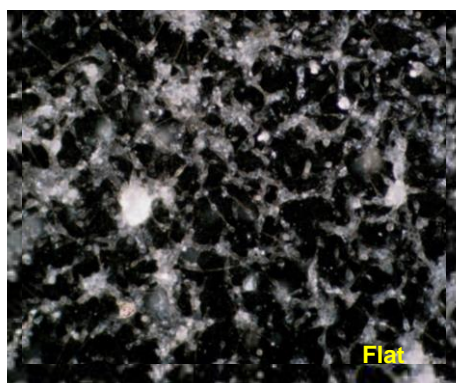
Σχήμα 123: Αριθμός κυττάρων U87MG, μετά από καλλιέργεια (1 ημέρα) σε νανοδομημένες επιφάνειες υμενίου PMMA με διαφορετικές τιμές τραχύτητας.

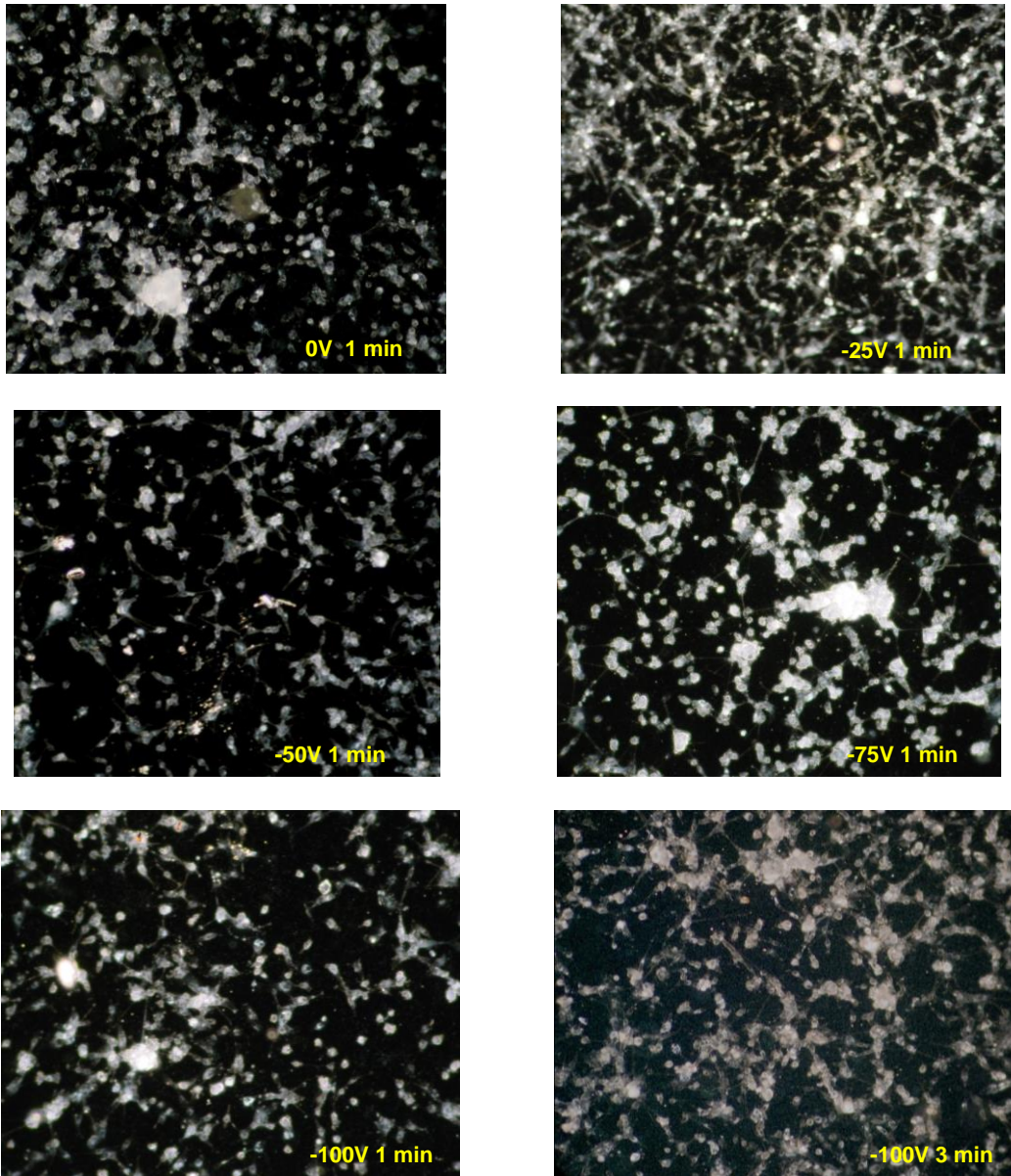
Παρατηρούμε λοιπόν ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση η τραχύτητα φαίνεται να μην έχει καμία επίδραση στην προσκόλληση .

Σημείωση: Η μελέτη της ανοσοκυτταρολογίας για τα κύτταρα αυτά παραλείφθηκε καθώς προηγήθηκε η μελέτη των 3 ημερών, η οποία δεν έδειξε καμία αξιοσημείωτη διαφορά στο κυτταρόπλασμα και στον πυρήνα στις επιφάνειες που μελετήθηκαν.

Καλλιέργεια 3 ημερών

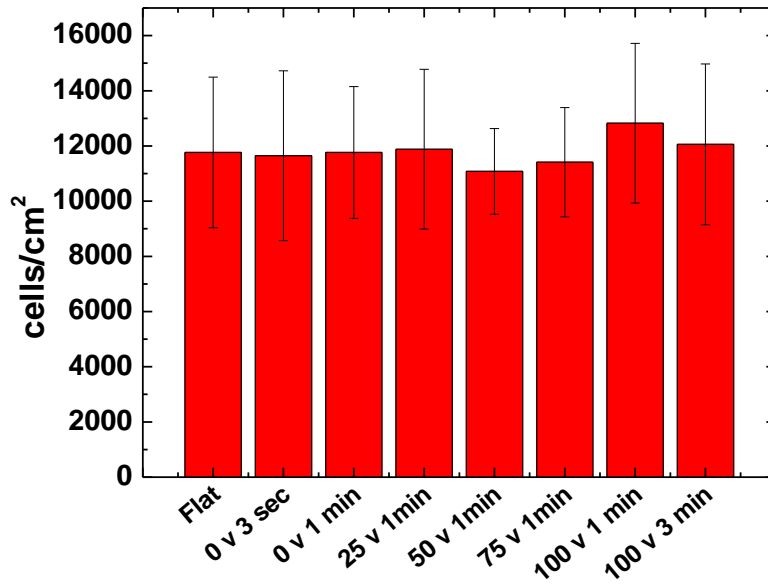
Τα αποτελέσματα μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας των κυττάρων πάνω στις επιφάνειες φαίνονται στο Σχήμα 124 που ακολουθεί.





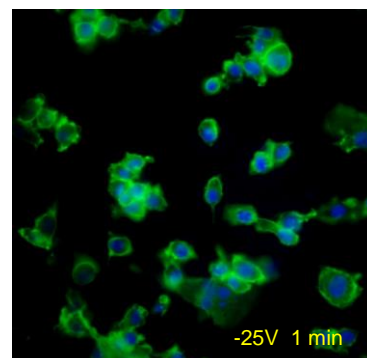
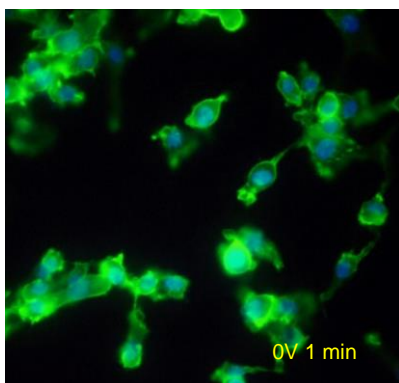
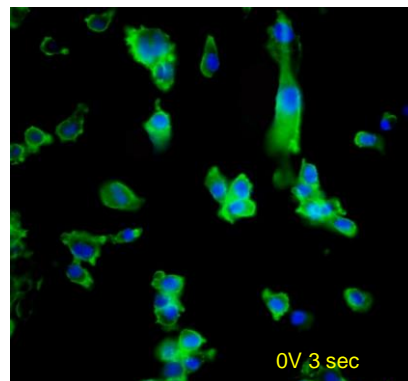
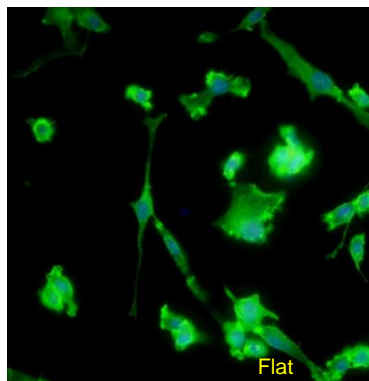
Σχήμα 124: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου κυττάρων τα οποία έχουν προσκολληθεί σε νανοϋφασμένο υμένιο PMMA για 3 ημέρες καλλιέργειας, στις οποίες φαίνεται η επίδραση της τραχύτητας.

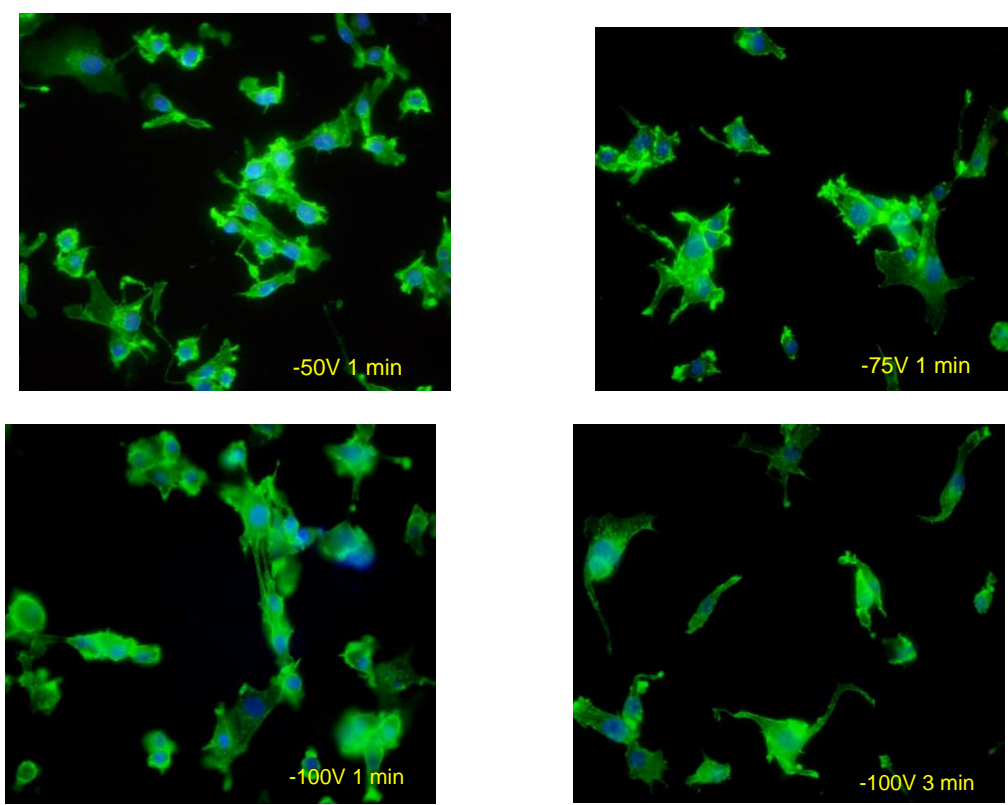
Αξιολογώντας τις εικόνες του παραπάνω σχήματος παρατηρείται ότι ο αριθμός των προσκολλημένων κυττάρων μετά από 3 ημέρες καλλιέργειας είναι ο ίδιος τόσο για τις μη κατεργασμένες επιφάνειες όσο και για τις κατεργασμένες με πλάσμα. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται ποσοτικά και στο Σχήμα 125.



Σχήμα 125: Αριθμός U87MG, μετά από καλλιέργεια (3 ημέρες) σε νανοδομημένες επιφάνειες υμενίου PMMA με διαφορετικές τιμές τραχύτητας.

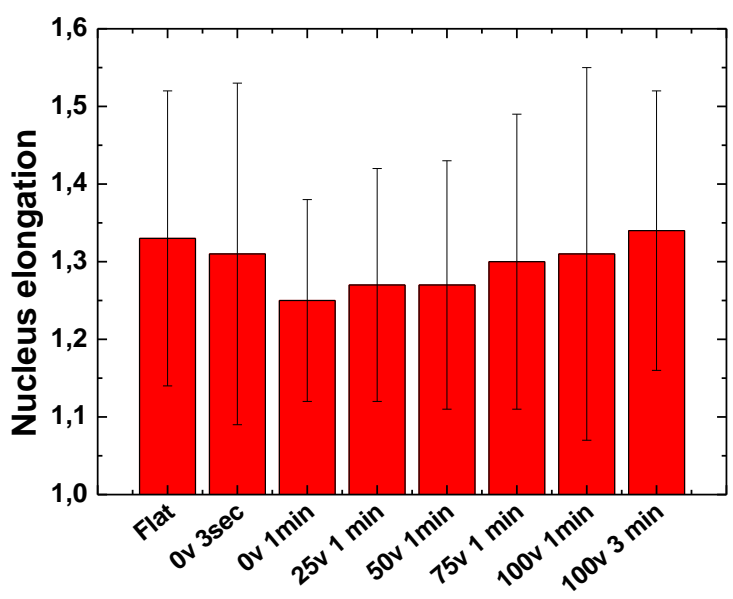
Παρατηρούμε λοιπόν ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση η τραχύτητα φαίνεται να μην έχει καμία επίδραση στην προσκόλληση .





Σχήμα 126: Εικόνες ανοσοκυτταρολογίας για U87MG καλλιεργημένα για 3 ημέρες.

Κάνοντας τη μελέτη της ανοσοκυτταρολογίας στα U87 MG για καλλιέργεια 3 ημερών παρατηρούμε ότι η νανοδόμηση δεν επηρεάζει ούτε το κυτταρόπλασμα ούτε τον πυρήνα των κυττάρων, όπως επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 127.



Σχήμα 127: Μετρήσεις επιμήκυνσης πυρήνα.

7.3.3 Συμπεράσματα μελέτης

Μελετήθηκε η συμπεριφορά δυο κυτταρικών σειρών (μιας καρκινικής σειράς γλοιοβλαστώματος U87MG και μιας αθανатоποιημένης σειράς ινοβλαστών 3T3) και φυσιολογικών ινοβλαστών όσον αφορά την προσκόλληση και την ανάπτυξη τους πάνω σε κατεργασμένες με διαφορετικές συνθήκες πλάσματος O_2 επιφάνειες PMMA. Σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με ακατέργαστες επιφάνειες PMMA.

Τα κύτταρα 3T3 βρέθηκε ότι παρουσιάζουν μια αντιστροφή στην συμπεριφορά τους όταν ο χρόνος καλλιέργειας πάνω στις επιφάνειες επεκταθεί από 1 σε 3 ημέρες, όσον αφορά την επίδραση του ύψους της νανοδόμησης. Η αντιστροφή αυτή συνίσταται στο ότι ενώ μετά από μια μέρα καλλιέργειας προσκολλάται μεγαλύτερος αριθμός κυττάρων στις επιφάνειες με μεγαλύτερη και πιο οξεία νανοδόμηση, στις τρεις ημέρες ο μεγαλύτερος αριθμός κυττάρων παρατηρείται στις επιφάνειες με μικρή ή καθόλου νανοδόμηση. Επίσης, όσον αφορά την μορφολογία των κυττάρων στις 3 ημέρες παρατηρήθηκε ότι στις επιφάνειες με τη μεγαλύτερη νανοδόμηση ο κυτταροσκελετός συρρικνώνεται και προσομοιάζει με αυτόν των αποπτωτικών κυττάρων. Αντίθετα στις μη κατεργασμένες ή στις επιφάνειες με μικρότερη νανοδόμηση τα κύτταρα που προσκολλώνται συνεχίζουν να έχουν φυσιολογική μορφολογία και να αναπτύσσονται με αποτέλεσμα ο αριθμός τους να αυξάνει όσο παρατείνεται ο χρόνος καλλιέργειας τους.

Συμπερασματικά για την συγκεκριμένη κυτταρική σειρά μπορεί να ελεγχθεί η προσκόλληση των κυττάρων συνδυάζοντας κατάλληλα νανοδομημένες επιφάνειες και συνθήκες καλλιέργειας.

Από την μελέτη των ανθρώπινων φυσιολογικών ινοβλαστών προκύπτει επίσης διαφορά όσον αφορά την συμπεριφορά των κυττάρων στις 1 και στις 3 ημέρες καλλιέργειας. Τόσο η οπτική παρατήρηση με μικροσκόπιο σκοτεινού πεδίου όσο και η μελέτη ανοσοφθορισμού δείχνουν ξεκάθαρα ότι η τοπογραφία δεν επηρεάζει την προσκόλληση των κυττάρων για χρόνο καλλιέργειας 1 ημέρας. Στις 3 όμως ημέρες καλλιέργειας φαίνεται ξεκάθαρα ότι η μεγάλου ύψους τοπογραφία επηρεάζει σημαντικά και τον αριθμό και το σχήμα των κυττάρων. Και σε αυτή την περίπτωση τα εναπομείναντα προσκολλημένα-ζώντα κύτταρα προσομοιάζουν με αποπτωτικά. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι με τον έλεγχο της τοπογραφίας που εισάγεται σε μια επιφάνεια υμενίου PMMA με την εγχάραξη πλάσματος O_2 , μπορούμε να ελέγξουμε την προσκόλληση των ανθρώπινων φυσιολογικών ινοβλαστών.

Η επιλεκτικότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την δημιουργία μικροσυστοιχιών κυττάρων. Τροποποιώντας επιλεκτικά την επιφάνεια με μια μάσκα εγχάραξης, μπορεί να δημιουργηθεί μόνο με τη χρήση πλάσματος O_2 (σε χρόνο ως 3 min) μια μικροσυστοιχία κυττάρων, εκμεταλλευόμενοι την προαναφερθείσα συμπεριφορά τους.

Τέλος για την καρκινική σειρά U87MG δεν βρέθηκε καμία διαφορά όσον αφορά την προσκόλληση, την ανάπτυξη και την μορφολογία στις νανοδομημένες επιφάνειες. Με βάση αυτή την τελευταία παρατήρηση οι νανοδομημένες με πλάσμα επιφάνειες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για τον διαχωρισμό καρκινικών και υγιών κυττάρων (η εργασία αυτή είναι σε εξέλιξη και ξεπερνάει τους σκοπούς της παρούσης διατριβής).

7.4 Βιβλιογραφία

- [1] Anselme, K., *Osteoblast adhesion on biomaterials*, Biomaterials (2000), 21, 667–81.
- [2] Cavalcanti-Adam, E.A., Micoulet, A., Blömmel, J., Auernheimer, J., Kessler, H., Spatz, J.P., *Lateral spacing of integrin ligands influences cell spreading and focal adhesion assembly*, Eur J Cell Biol (2006), 85, 219–24.
- [3] McClay, D.R., *The role of thin filopodia in motility and morphogenesis*, Exp Cell Res (1999), 253, 296–301.
- [4] Dalby, M.J., Gadegaard, N., Curtis, A.S.G., Oreffo, R.O.C., *Nanotopographical control of human osteoprogenitor differentiation*, Curr Stem Cell Res Ther (2007), 2, 129–38.
- [5] Fujita, S., Ohshima, M., Iwata, H., *Time-lapse observation of cell alignment on nanogrooved patterns*, J R Soc Interface (2009), 6, S269–77.
- [6] Wang, J.H., Thampatty, B.P., Lin, J.S., Im, H.J., *Mechanoregulation of gene expression in fibroblasts*, Gene (2007), 391, 1–15.
- [7] Forgacs, G., *On the possible role of cytoskeletal filamentous networks in intracellular signaling: an approach based on percolation*, J Cell Sci (1995), 108, 2131–43.
- [8] Ingber, D.E., *Tensegrity: the architectural basis of cellular mechanotransduction*, Annu Rev Physiol (1997), 59, 575–99.
- [9] Dalby, M.J., *Topographically induced direct cell mechanotransduction*, Med Eng Phys (2005), 27, 730–42.
- [10] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Sutherland, D.S., Agheli, H., Curtis, A.S., *Use of nanotopography to study mechanotransduction in fibroblasts – methods and perspectives*, Eur J Cell Biol (2004), 83, 159–69.
- [11] Dalby, M.J., Biggs, M.J., Gadegaard, N., Kalna, G., Wilkinson, C.D., Curtis, A.S., *Nanotopographical stimulation of mechanotransduction and changes in interphase centromere positioning*, J Cell Biochem (2007), 100, 326–38.
- [12] Frey, M.T., Tsai, I.Y., Russell, T.P., Hanks, S.K., Wang, Y.L., *Cellular responses to substrate topography: role of myosin II and focal adhesion kinase*, Biophys J (2006), 90, 3774–82.
- [13] Alenghat, F.J., Ingber, D.E., *Mechanotransduction: all signals point to cytoskeleton, matrix, and integrins*, Sci STKE (2002), E6.

- [14] Biggs, M.J., Richards, R.G., Gadegaard, N., Wilkinson, C.D., Oreffo, R.O., Dalby, M.J., *The use of nanoscale topography to modulate the dynamics of adhesion formation in primary osteoblasts and ERK/MAPK signalling in STRO-1+ enriched skeletal stem cells*, *Biomaterials* (2009), 30, 5094–103.
- [15] Biggs, M.J.P., Richards, R.G., Gadegaard, N., McMurray, R.J., Affrossman, S., Wilkinson, C.D.W., Oreffo, R.O., Dalby, M.J., *Interactions with nanoscale topography: adhesion quantification and signal transduction in cells of osteogenic and multipotent lineage*, *J Biomed Mater Res A* (2009), 91A, 195–208.
- [16] Wan, Y., Wang, Y., Liu, Z., Qu, X., Han, B., Bei, J., Wang, S., *Adhesion and proliferation of OCT-1 osteoblast-like cells on micro- and nano-scale topography structured poly(L-lactide)*, *Biomaterials* (2005), 26, 4453–9.
- [17] Dalby, M.J., Gadegaard, N., Riehle, M.O., Wilkinson, C.D., Curtis, A.S., *Investigating filopodia sensing using arrays of defined nano-pits down to 35 nm diameter in size*, *Int J Biochem Cell Biol* (2004), 36, 2005–15.
- [18] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Johnstone, H., Affrossman, S., Curtis, A.S., *Investigating the limits of filopodial sensing: a brief report using SEM to image the interaction between 10 nm high nano-topography and fibroblast filopodia*, *Cell Biol Int* (2004), 28, 229–36.
- [19] Choi, C.H., Hagvall, S.H., Wu, B.M., Dunn, J.C.Y., Beygui, R.E., Kim, C.J., *Cell interaction with three-dimensional sharp-tip nanotopography*, *Biomaterials* (2007), 28, 1672.
- [20] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Sutherland, D.S., Agheli, H., Curtis, A.S.G., *Changes in fibroblast morphology in response to nano-columns produced by colloidal lithography*, *Biomaterials* (2004), 25, 5415–22.
- [21] Dalby, M.J., Berry, C.C., Riehle, M.O., Sutherland, D.S., Agheli, H., Curtis, A.S., *Attempted endocytosis of nano-environment produced by colloidal lithography by human fibroblasts*, *Exp Cell Res* (2004), 295, 387–94.
- [22] Biggs, M.J., Richards, R.G., Wilkinson, C.D., Dalby, M.J., *Focal adhesion interactions with topographical structures: a novel method for immuno-SEM labelling of focal adhesions in S phase cells*, *J Microsc* (2008), 231, 28–37.
- [23] Martinez, E., Engel, E., Lopez-Iglesias, C., Mills, C.A., Planell, J.A., Samitier, J., *Focused ion beam/scanning electron microscopy characterization of cell behavior on polymer micro/nanopatterned substrates: a study of cell–substrate interactions*, *Micron* (2008), 39, 111–6.
- [24] Wood, M.A., Bagnaninchi, P., Dalby, M.J., *The beta integrins and cytoskeletal nanoimprinting*, *Exp Cell Res* (2008), 314, 927–35, 2008.
- [25] Anselme, K., Davidson, P., Popa, A.M., Giazzon, M., Liley, M., Ploux, L., *The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale*, *Acta Biomater* (2010), 6, 3824–46.

- [26] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Johnstone, H.J., Affrossman, S., Curtis, A.S., *Nonadhesive nanotopography: fibroblast response to poly(n-butyl methacrylate)–poly(styrene) demixed surface features*, J Biomed Mater Res (2003), 67, 1025–32.
- [27] Washburn, N.R., Yamada, K.M., Simon, C.G., Kennedy, S.B., Amis, E.J., *Highthroughput investigation of osteoblast response to polymer crystallinity: influence of nanometer-scale roughness on proliferation*, Biomaterials (2004), 25, 1215–24.
- [28] Monsees, T.K., Barth, K., Tippelt, S., Heidel, K., Gorbunov, A., Pompe, W., Funk, R.H., *Effects of different titanium alloys and nanosize surface patterning on adhesion, differentiation, and orientation of osteoblast like cells*, Cell Tissue Organ (2005), 180, 81–95.
- [29] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Sutherland, D.S., Agheli, H., Curtis, A.S., *Fibroblast response to a controlled nanoenvironment produced by colloidal lithography*, J Biomed Mater Res A (2004), 69, 314–22.
- [30] Dalby, M.J., Childs, S., Riehle, M.O., Johnstone, H.J., Affrossman, S., Curtis, A.S., *Fibroblast reaction to island topography: changes in cytoskeleton and morphology with time*, Biomaterials (2003), 24, 927–35.
- [31] Milner, K.R., Siedlecki, C.A., *Submicron poly-L-lactic acid pillars affect fibroblast adhesion and proliferation*, J Biomed Mater Res (2007), 82A, 80–91.
- [32] Bondar, B., Fuchs, S., Motta, A., Migliaresi, C., Kirkpatrick, C.J., *Functionality of endothelial cells on silk fibroin nets: comparative study of micro- and nanometric fibre size*, Biomaterials (2008), 29, 61–72.
- [33] Dalby, M.J., McCloy, D., Robertson, M., Agheli, H., Sutherland, D., Affrossman, S., Oreffo, R.O., *Osteoprogenitor response to semi-ordered and random nanotopographies*, Biomaterials (2006), 27, 2980–7.
- [34] Rice, J.M., Hunt, J.A., Gallagher, J.A., Hanarp, P., Sutherland, D.S., Gold, J., *Quantitative assessment of the response of primary derived human osteoblasts and macrophages to a range of nanotopography surfaces in a single culture model in vitro*, Biomaterials (2003), 24, 4799, 818.
- [35] Dalby, M.J., Gadegaard, N., Tare, R.S., Andar, A., Riehle, M.O., Herzyk, P., Wilkinson, C.D.W., Oreffo, R.O.C., *The control of human mesenchymal cell differentiation using nanoscale symmetry and disorder*, Nat Mater (2007), 6, 997–1003.
- [36] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Johnstone, H., Affrossman, S., Curtis, A.S., *In vitro reaction of endothelial cells to polymer demixed nanotopography*, Biomaterials (2002), 23, 2945–54.
- [37] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Johnstone, H.J., Affrossman, S., Curtis, A.S., *Polymer demixed nanotopography: control of fibroblast spreading and proliferation*, Tissue Eng (2002), 8, 1099, 108.

- [38] Andersson, A.S., Backhed, F., von Euler, A., Richter-Dahlfors, A., Sutherland, D., Kasemo, B., *Nanoscale features influence epithelial cell morphology and cytokine production*, *Biomaterials* (2003), 24, 3427–36.
- [39] Hart, A., Gadegaard, N., Wilkinson, C.D.W., Oreffo, R.O.C., Dalby, M.J., *Osteoprogenitor response to low-adhesion nanotopographies originally fabricated by electron beam lithography*, *J Mater Sci Mater Med* (2007), 18, 1211–8.
- [40] Powell, H.M., Kniss, D.A., Lannutti, J.L., *Nanotopographic control of cytoskeletal organization*, *Langmuir* (2006), 22, 5087–94.
- [41] Dalby, M.J., Riehle, M.O., Sutherland, D.S., Agheli, H., Curtis, A.S.G., *Morphological and microarray analysis of human fibroblasts cultured on nanocolumns produced by colloidal lithography*, *Eur Cell Mater* (2005), 9, 1–8.
- [42] Dalby, M.J., Gadegaard, N., Wilkinson, C.D.W., *The response of fibroblasts to hexagonal nanotopography fabricated by electron beam lithography*, *J Biomed Mater Res* (2008), 84A, 973–9.
- [43] Nguyen, K.T., Shukla, K.P., Moctezuma, M., Tang, L., *Cellular and molecular responses of smooth muscle cells to surface nanotopography*, *J Nanosci Nanotechnol* (2007), 7, 2823–32.
- [44] Jin, C.Y., Zhu, B.S., Wang, X.F., Lu, Q.H., Chen, W.T., Zhou, X.J., *Nanoscale surface topography enhances cell adhesion and gene expression of canine kidney cells*, *J Mater Sci Mater Med* (2007), 19, 2215–22.
- [45] Lim, J.Y., Dreiss, A.D., Zhou, Z., Hansen, J.C., Siedlecki, C.A., Hengstebeck, R.W., Cheng, J., Winograd, N., Donahue, H.J., *The regulation of integrin-mediated osteoblast focal adhesion and focal adhesion kinase expression by nanoscale topography*, *Biomaterials* (2007), 28, 1787–97.
- [46] Kantawong, F., Burgess, K.E., Jayawardena, K., Hart, A., Burchmore, R.J., Gadegaard, N., Oreffo, R.O., Dalby, M.J., *Whole proteome analysis of osteoprogenitor differentiation induced by disordered nanotopography and mediated by ERK signalling*, *Biomaterials* (2009), 30, 4723–31.
- [47] Buttiglieri, S., Pasqui, D., Migliori, M., Johnstone, H., Affrossman, S., Sereni, L., Wratten, M.L., Babrucci, R., Tetta, C., Camussi, G., *Endothelization and adherence of leucocytes to nanostructured surfaces*, *Biomaterials* (2003), 24, 2731–8, 2003.
- [48] Sims, C.E., Allbritton, N.L., *Analysis of single mammalian cells on-chip*, *Lab Chip* (2007), 7, 423–40.
- [49] Walter, N., Selhuber, C., Kessler, H., Spatz, J.P., *Cellular unbinding forces of initial adhesion processes on nanopatterned surfaces probed with magnetic tweezers*, *Nano Lett* (2006), 6, 398–402.

- [50] Honda, A., Komatsu, H., Kato, D., Ueda, A., Maruyama, K., Iwasaki, Y., Ito, T., Niwa, O., Suzuki, K., *Newly developed chemical probes and nano-devices for cellular analysis*, *Anal Sci* (2008), 24,55–66.
- [51] Chown, M.G., Kumar, S., *Imaging and manipulating the structural machinery of living cells on the micro- and nanoscale*, *Int J Nanomed* (2007), 2, 333–44.
- [52] Curtis, A., Wilkinson, C., *New depths in cell behaviour: reactions of cells to nanotopography*, *Biochem Soc Symp* (1999), 65, 15–26.
- [53] Wojciak-Stothard, B., Curtis, A., Monaghan, W., MacDonald, K., Wilkinson, C., *Guidance and activation of murine macrophages by nanometric scale topography*, *Exp Cell Res* (1996), 223, 426–35.
- [54] Dalby, M.J., Pasqui, D., Affrossman, S., *Cell response to nano-islands produced by polymer demixing: a brief review*, *IEEE Proc Nanobiotechnol* (2004), 151, 53–61.
- [55] Dalby, M.J., Yarwood, S.J., Riehle, M.O., Johnstone, H.J.H., Affrossman, S., Curtis, A.S.G., *Increasing fibroblast response to materials using nanotopography: morphological and genetic measurements of cell response to 13-nm-high polymer demixed islands*, *Exp Cell Res* (2002), 276, 1–9.
- [56] Washburn, N.R., Yamada, K.M., Simon Jr, C.G., Kennedy, S.B., Amis, E.J., *Highthroughput investigation of osteoblast response to polymer crystallinity: influence of nanometer-scale roughness on proliferation*, *Biomaterials* (2004), 25, 1215–24.
- [57] Dalby, M.J., Giannaras, D., Riehle, M.O., Gadegaard, N., Affrossman, S., Curtis, A.S., *Rapid fibroblast adhesion to 27 nm high polymer demixed nano-topography*, *Biomaterials* (2004), 25, 77–83.
- [58] de Oliveira, P.T., Zalzal, S.F., Beloti, M.M., Rosa, A.L., Nanci, A., *Enhancement of in vitro osteogenesis on titanium by chemically produced nanotopography*, *J Biomed Mater Res A* (2007), 80, 554–64.
- [59] Swan, E.E.L., Popat, K.C., Grimes, C.A., Desai, T.A., *Fabrication and evaluation of nanoporous alumina membranes for osteoblast culture*, *J Biomed Eng* (2005), 72, 288–95.
- [60] Peng, L., Eltgroth, M.L., LaTempa, T.J., Grimes, C.A., Desai, T.A., *The effect of TiO₂ nanotubes on endothelial function and smooth muscle proliferation*, *Biomaterials* (2009), 30, 1268–72.
- [61] He, J., Zhou, W., Zhou, X., Zhong, X., Zhang, X., Wan, P., Zhu, B., Chen, W., *The anatase phase of nanotopography titania plays an important role on osteoblast cell morphology and proliferation*, *J Mater Sci Mater Med* (2008), 19, 3465–72.
- [62] Richert, L., Vetrone, F., Yi, J.H., Zalzal, S.F., Wuest, J.D., Rosei, F., Nanci, A., *Surface nanopatterning to control cell growth*, *Adv Mater* (2008), 20, 1488–92, 2008.
- [63] Porter, J.R., Henson, A., Popat, K.C., *Biodegradable poly(epsilon-caprolactone) nanowires for bone tissue engineering applications*, *Biomaterials* (2009), 30, 780–8.

- [64] Oh, S., Daraio, C., Chen, L.H., Pisanic, T.R., Finones, R.R., Jin, S., *Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes*, J Biomed Mater Res A (2006), 78A, 97–103.
- [65] Webster, T.J., Ergun, C., Doremus, R.H., Siegel, R.W., Bizios, R., *Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics*, Biomaterials (2000), 21, 1803–10.
- [66] Colon, G., Ward, B.C., Webster, T.J., *Increased osteoblast and decreased Staphylococcus epidermidis functions on nanophase ZnO and TiO₂*, J Biomed Mater Res A (2006), 78, 595-604.
- [67] Khang, D., Lu, J., Yao, C., Haberstroh, K.M., Webster, T.J., *The role of nanometer and submicron surface features on vascular and bone cell adhesion on titanium*, Biomaterials (2008), 29, 970–83.
- [68] Thomas, C.H., McFarland, C.D., Jenkins, M.L., Rezanian, A., Steele, J.G., Healy, K.E., *The role of vitronectin in the attachment and spatial distribution of bone-derived cells on materials with patterned surface chemistry*, J Biomed Mater Res (1997), 37, 81–93.
- [69] Faghihi, S., Azari, F., Zhilyaev, A.P., Szpunar, J.A., Vali, H., Tabrizian, M., *Cellular and molecular interactions between MC3T3–E1 pre-osteoblasts and nanostructured titanium produced by high-pressure torsion*, Biomaterials (2007), 28, 3887–95.
- [70] Oh, S., Brammer, K.S., Li, Y.S.J., Teng, D., Engler, A.J., Chien, S., Jin, S., *Stem cell fate dictated solely by altered nanotube dimension*, Proc Natl Acad Sci USA (2009), 106, 2130–5.
- [71] Brammer, K.S., Oh, S., Cobb, C.J., Bjursten, L.M., van der Heyde, H., Jin, S., *Improved bone forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface*, Acta Biomater, 5, 3215–23.
- [72] Park, J., Bauer, S., von der Mark, K., Schmuki, P., *Nanosize and vitality: TiO₂ nanotube diameter directs cell fate*, Nano Lett (2007), 7, 1686–91.
- [73] Park, J., Bauer, S., Schlegel, K.A., Neukam, F.W., von der Mark, K., Schmuki, P., *TiO₂ Nanotube surfaces: 15 nm – an optimal length scale of surface topography for cell adhesion and differentiation*, Small (2009), 5, 666–71.
- [74] Andersson, A.S., Brink, J., Lidberg, U., Sutherland, D.S., *Influence of systematically varied nanoscale topography on the morphology of epithelial cells*, IEEE Trans Nanobiosci (2003), 2, 49–57.
- [75] Den Braber, E.T., Jansen, H.V., de Boer, M.J., Croes, H.J.E., Elwenspoek, M., Ginsel, L.A., Jansen, J.A., *Scanning electron microscopic, transmission electron microscopic, and confocal laser scanning microscopic observation of fibroblasts cultured on microgrooved surfaces of bulk titanium substrata*, J Biomed Mater Res (1998), 40, 425–33.
- [76] Walboomers, X.F., Ginsel, L.A., Jansen, J.A., *Early spreading events of fibroblasts on microgrooved substrates*, J Biomed Mater Res (2000), 51, 529–34.

- [77] Meyle, J., Gótlig, K., Nisch, W., *Variation in contact guidance by human cells on a microstructured surface*, J Biomed Mater Res (1995), 29, 81–8.
- [78] Brunette, D.M., Chehroudi, B., *The effects of the surface topography of micromachined titanium substrata on cell behavior in vitro and in vivo*, J Biomech Eng (1999), 121, 49–57.
- [79] Teixeira, A.I., Abrams, G.A., Bertics, P.J., Murphy, C.J., Nealey, P.F., *Epithelial contact guidance on well-defined micro- and nanostructured substrates*, J Cell Sci (2003), 116, 1881–92.
- [80] Loesberg WA, te RJ, van Delft FC, Schon P, Figdor CG, Speller S, van Loon, J.J., Walboomers, X.F., Jansen, J.A., *The threshold at which substrate nanogroove dimensions may influence fibroblast alignment and adhesion*, Biomaterials (2007), 28, 3944–51.
- [81] Diehl, K.A., Foley, J.D., Nealey, P.F., Murphy, C.J., *Nanoscale topography modulates corneal epithelial cell migration*, J Biomed Mater Res A (2005), 75A, 603–11.
- [82] Andersson, A.S., Olsson, P., Lidberg, U., Sutherland, D., *The effects of continuous and discontinuous groove edges on cell shape and alignment*, Exp Cell Res (2003), 288, 177–88.
- [83] Lim, J.Y., Hansen, J.C., Siedlecki, C.A., Hengstebeck, R.W., Cheng, J., Winograd, N., Donahue, H.J., *Osteoblast adhesion on poly(L-lactic acid)/polystyrene demixed thin film blends: effect of nanotopography, surface chemistry and wettability*, Biomacromolecules (2005), 6, 3319–27.
- [84] Okada, S., Ito, H., Nagai, A., Komotori, J., Imai, H., *Adhesion of osteoblast-like cells on nanostructured hydroxyapatite*, Acta Biomater (2010), 6, 591–7.
- [85] Kalbacova, M., Broz, A., Babchenko, O., Kromka, A., *Study on cellular adhesion of human osteoblasts on nano-structured diamond films*, Phys Status Solidi B (2009), 246, 2774–7.
- [86] Kunzler, T.P., Huwiler, C., Drobek, T., Voros, J., Spencer, N.D., *Systematic study of osteoblast response to nanotopography by means of nanoparticle-density gradients*, Biomaterials (2007), 28, 5000–6.
- [87] Arnold, M., Cavalcanti-Adam, E.A., Glass, R., Blómmel, J., Eck, W., Kantelehner, M., Kessler, H., Spatz, J.P., *Activation of integrin function by nanopatterned adhesive interfaces*, Chem Phys Chem (2004), 5, 383–8.
- [88] Arnold, M., Hirschfeld-Warneken, V.C., Lohmuller, T., Heil, P., Blummel, J., Cavalcanti Adam, E.A., Lopez-Garcia, M., Walther, P., Kessler, H., Geiger, B., Spatz, J.P., *Induction of cell polarization and migration by a gradient of nanoscale variations in adhesive ligand spacing*, Nano Lett (2008), 8, 2063–9.
- [89] Bigerelle, M., Anselme, K., Noel, B., Ruderman, I., Hardouin, P., Iost, A., *Improvement in the morphology of surfaces for cell adhesion: a new process to double human osteoblast adhesion on Ti-based substrates*, Biomaterials (2002), 23, 1563–77.

- [90] Biggs, M.J.P., Richards, R.G., Gadegaard, N., Wilkinson, C.D.W., Dalby, M.J., *The effects of nanoscale pits on primary human osteoblast adhesion formation and cellular spreading*, J Mater Sci Mater Med (2007), 18, 399–404.
- [91] Carbone, R., Marangi, I., Zanardi, A., Giorgetti, L., Chierici, E., Berlanda, G., Podesta, A., Fiorentini, F., Bongiorno, G., Piseri, P., Pelicci, P.G., Milani, P., *Biocompatibility of cluster-assembled nanostructured TiO₂ with primary and cancer cells*, Biomaterials (2006), 27, 3221–9.
- [92] Lipski, A.M., Pino, C.J., Haselton, F.R., Chen, I.W., Shastri, V.P., *The effect of silica nanoparticle-modified surfaces on cell morphology, cytoskeletal organization and function*, Biomaterials (2008), 29, 3836–46.
- [93] Cyster, L.A., Parker, K.G., Parker, T.L., Grant, D.M., *The effect of surface chemistry and nanotopography of titanium nitride (TiN) films on 3T3–L1 fibroblasts*, J Biomed Mater Res, 67A (2003), 138–47.
- [94] Cyster, L.A., Parker, K.G., Parker, T.L., Grant, D.M., *The effect of surface chemistry and nanotopography of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal neurones*, Biomaterials (2004), 25, 97–107.
- [95] Haberstroh, K.M., Thapa, A., Miller, D.C., Webster, T.J., *Polymers with nanostructured surface features for soft tissue replacement applications*, Mater Sci Forum (2003), 426, 432, 3115–20.
- [96] Miller, D.C., Thapa, A., Haberstroh, K.M., Webster, T.J., *Endothelial and vascular smooth muscle cell function on poly(lactic–co-glycolic acid) with nanostructured surface features*, Biomaterials (2004), 25, 53–61.
- [97] Lee, J.Y., Kang, B.S., Hicks, B., Chancellor, T.F., Chu, B.H., Wang, H.T., Keselowski, B.G., Ren, F., Lele, T.P., *The control of cell adhesion and viability by zinc oxide nanorods*, Biomaterials (2008), 29, 3743–9.
- [98] Biela, S.A., Su, Y., Spatz, J.P., Kemkemer, R., *Different sensitivity of human endothelial cells, smooth muscle cells and fibroblasts to topography in the nano-micro range*, Acta Biomater (2009), 5, 2460–6.
- [99] Teixeira, A.I., Nealey, P.F., Murphy, C.J., *Responses of human keratocytes to microand nanostructured substrates*, J Biomed Mater Res (2004), 71A, 369–76.
- [100] Kwon, K.W., Choi, S.S., Lee, S.H., Kim, B., Lee, S.N., Park, M.C., Kim, P., Hwang, S.Y., Suh, K.Y., *Label-free, microfluidic separation and enrichment of human breast cancer cells by adhesion difference*, Lab Chip (2007), 7, 1461–8.