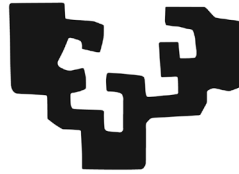


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

NANOSTRUCTURED POLYMERIC SURFACES BY DIFFERENT PATTERNING TECHNIQUES

MEMORIA para optar al Grado de Doctor por la Universidad del País
Vasco (UPV/EHU) presentada por

DAVID PATROCINIO CABALLERO

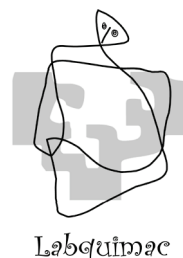
Leioa, Junio 2017

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



Este trabajo de investigación para optar al Grado de Doctor por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se ha realizado en colaboración entre el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC) y el Grupo del Laboratorio de Química Macromolecular (LABQUIMAC) del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU.

Ambas entidades desean agradecer al Gobierno Vasco por su financiación a través del Programa Ayudas para apoyar las actividades de los grupos de investigación del sistema universitario vasco, IT718-13 y FRONTIERS (ELKARTEK), así como el apoyo técnico y humano de los SGIker de la UPV/EHU y la financiación europea (FEDER y FSE).

ABSTRACT

This work focuses on the development of several methods of polymer surface patterning. The patterning methods that have been chosen in this work are based on different principles such as: the laser interference lithography (LIL), technique in which it is necessary the use of a photoreactive cover (as cover a commercial photoresin based on poly(4-hydroxystyrene) has been used); the polymer infiltration in alumina templates by thermal treatment (alumina mask nanoprinting); and the substrate ablation by laser beam (Direct Laser Ablation or Ablation Process with Direct Laser Interference Patterning (DLIP)). As substrates to be patterned have opted for polystyrene (PS) and polystyrene blended with an amphiphilic block copolymer based on PS (polystyrene-*block*-poly(acrylic acid), PS-*b*-PAA, or polystyrene-*block*-poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene), PS-*b*-P5FS) thick films and glass supported thin layers.

Both copolymers used to blend with the polystyrene (PS-*b*-PAA and PS-*b*-P5FS) were used as additives in order to functionalize the surface through a superficial segregation process. The functionalization with PS-*b*-PAA will increase the polar character of the surfaces due to the carboxylic lateral groups present in the PAA block. On the contrary, the functionalization with PS-*b*-P5FS will increase the non-polar character of the surfaces due to its benzene rings where all protons are replaced by fluorine atoms. To bring to the surface the desired chemical groups, i.e. the desired copolymer blocks (PAA for the PS-*b*-PAA copolymer, and P5FS for PS-*b*-P5FS), the surface segregation will be used, which consists basically in enclosing the polymeric surfaces in an adequate environmental conditions (temperature and humidity). For example, the PAA block in the PS-*b*-PAA copolymer will migrate to the surface when the atmosphere is rich in water vapor (high humidity) and the temperature is close to the glass transition temperature of the PS matrix (105 °C).

The polymer surface patterning with the aforementioned techniques were carried out drawing different motifs in the substrates, dots, lines, square prisms, all of them in the range of microns to nanometers. Thereby, the motifs size measurement and reproducibility was made by profilometry and confocal microscopy, whilst the study of the chemical nature of the surface was done by contact angle measurements and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were used as auxiliary techniques to show the distribution of the copolymers during the formation of the polymer blends, on the surfaces, and in the patterned motifs. Thus, it has been observed that using the laser interference lithography motifs of approximately 200 nm of size were obtained. The same drawing size can be obtained when Direct Laser Interference Patterning (DLIP) and alumina mask nanoprinting techniques were used. On the other hand, Direct Laser Ablation allows drawing motifs whit micrometric sizes. In addition, all techniques allow us to fabricate periodic patterns with high accuracy and reproducibility over large areas. Therefore, using these patterning techniques in a sequential and complementary way polymer surfaces with hierarchical patterning can be obtained.

Resumen

Este trabajo se ha enfocado en el desarrollo de métodos con los que patronar superficies poliméricas. Las técnicas que se han elegido en este trabajo están basadas en principios como: la litografía por interferencia laser (LIL), técnica en la que es necesario que el sustrato sea fotoreactivo (por lo que se ha usado una resina comercial que tiene como base el poli(4-hidroxiestireno)); la infiltración, mediante un tratamiento térmico, de un polímero en un molde de alúmina anodizada (nanoimpresión mediante máscara de alúmina); y mediante la ablación del sustrato mediante haz laser (ablación directa con laser o mediante ablación directa por interferencia laser (DLIP)). Los patrones se han impreso sobre sustratos de poliestireno (PS) y poliestireno mezclado con copolímeros en bloques con carácter anfífilos basados en PS (poliestireno-*block*-poli(acido acrílico), PS-*b*-PAA, o poliestireno-*block*-poli(2,3,4,5,6-pentafluoroestireno), PS-*b*-P5FS) con forma de película gruesa o como una capa delgada depositada sobre un sustrato de vidrio.

Los dos copolímeros con los que se ha mezclado el poliestireno (PS-*b*-PAA y PS-*b*-P5FS) se han usado como aditivos para funcionalizar las superficies mediante segregación superficial. El PS-*b*-PAA funcionalizará las superficies, incrementando el carácter polar debido a los grupos carboxílicos del grupo lateral presente en el bloque PAA. Por otro lado, la funcionalización con PS-*b*-P5FS incrementará el carácter no polar de las superficies a que en sus anillos bencílicos todos los protones están sustituidos por átomos de fluor. Para hacer que los grupos químicos deseados emerjan a la superficie, como los que se encuentran en los bloques de los copolímeros (PAA para el PS-*b*-PAA y el P5FS para el PS-*b*-P5FS), o se usará la segregación superficial, que consiste en someter las superficies poliméricas a las condiciones ambientales adecuadas (temperatura y humedad). Por ejemplo, el bloque PAA que presenta el copolímero PS-*b*-PAA migrará a la superficie en una atmósfera rica en vapor de agua (alta humedad) y a temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea de la matriz PS (105 °C).

El patronado de las superficies poliméricas mediante las técnicas antes mencionadas se realiza dibujando diferentes motivos en los sustratos, puntos, líneas, prismas cuadrados, todos ellos en el rango de las micras o nanómetros. El estudio de las propiedades de las superficies se ha llevado a cabo mediante perfilometría y microscopía confocal, con las que se miden el tamaño y la reproducibilidad de los patrones. El estudio de la naturaleza química se ha realizado mediante medidas de ángulo de contacto y espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS). Como técnicas auxiliares se han usado la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM), con ellas se ha hecho el seguimiento de la distribución de los copolímeros en las superficies, tanto patronadas como no, de las mezclas poliméricas que se han usado de matriz. Mediante estas técnicas, se ha observado que los motivos que se han obtenido mediante LIL tienen un tamaño aproximado de 200 nm. Tamaños de patrón similares se han obtenido utilizando la técnica (DLIP) y máscara de alúmina. Por otro lado, la Ablación directa por láser permite dibujar motivos con tamaños micrométricos. Además, todas las técnicas nos permiten fabricar patrones periódicos con alta precisión y reproducibilidad en grandes áreas. Por lo tanto, usando estas técnicas de modelado de manera secuencial y complementaria pueden obtenerse superficies de polímeros con patrones jerárquicos.

TABLE OF CONTENTS

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. <i>Introducción</i>	3
1.1.1. Capas, interfases, superficies y membranas	5
1.1.2. Superficies poliméricas	7
1.1.3. Superficies estructuradas	8
1.1.4. Procedimientos de estructuración	10
a) Técnicas convencionales	12
b) Técnicas no convencionales	13
c) Sistemas autoensamblados	15
1.1.5. Superficies Activas/Funcionales	18
a) Superficies poliméricas inteligentes	21
b) Funcionalización superficial	22
c) Superficies funcionales estructuradas (superficies activas)	25
1.2. <i>Objetivos</i>	27
1.3. <i>Bibliografía</i>	31
Capítulo 2. Principios Generales	39
2.1. <i>Introducción</i>	41
2.2. <i>Nanoestructuración por moldeo</i>	45
2.3. <i>Ablación Directa</i>	47
2.3.1. Fuente de emisión láser	47
2.3.2. Fuente de emisión láser de pulso ultracorto	50
2.3.3. Ablación mediante láser de nano, pico y femtosegundos	55
2.4. <i>Litografía por interferencia láser</i>	56
2.4.1. Desarrollo histórico	56
2.4.2. Experimento de Thomas Young	57
2.4.3. Principio de superposición de funciones sinusoidales; un modelo de interferencias entre ondas	62
a) Principios matemáticos de las funciones sinusoidales; modelo de onda	62
b) Principio de superposición de dos ondas	64

2.4.4. Equipamiento y componentes.....	67
a) Interferometría con espejos Lloyd, principios	69
b) Interferometría de haz múltiple	71
2.4.5. Litografía por interferencia láser	71
a) Fotoresinas	71
b) Fotorreacciones de la cadena polimérica.....	72
c) Entrecruzamiento.....	75
d) Grado de entrecruzamiento y escisión de cadena.....	76
e) Exposición de la foto-resistencia.....	79
f) Capa antireflectante (ARC).....	80
2.4.6. Ablación por interferencia.....	81
2.5. Bibliografía.....	85
Capítulo 3. Métodos y Técnicas Experimentales	91
I. Síntesis y caracterización de polímeros	93
3.1. Introducción a la síntesis de copolímeros de bloque.....	93
3.2. Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP).....	96
3.2.1. Materiales.....	97
3.2.2. Síntesis del macroiniciador de poliestireno con extremo funcionalizado con bromo (PS-Br) por ATRP.....	97
3.2.3. Síntesis del copolímero en bloque poliestireno –b- poli(tert- butil acrilato), PS-b-PtBA, por ATRP.....	98
3.2.4. Desprotección por hidrólisis del grupo tertbutilo del bloque PtBA del copolímero PS-b-PtBA.....	99
3.2.5. Síntesis del copolímero en bloque poli(2,3,4,5,6- pentafluoroestireno)-b-poliestireno (P5FS-b-PS)	99
3.3. Técnicas de caracterización	100
3.3.1. Cromatografía de permeación de gel (GPC)	101
3.3.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	102
3.3.3. Análisis elemental (AE)	103
3.3.4. Resonancia magnética nuclear (RMN).....	105
3.3.5. Termogravimetría (TGA).....	108
3.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	111

II. Deposición de recubrimientos sobre sustratos de vidrio y su caracterización	114
3.4. <i>Deposición de capas finas y ultrafinas</i>	114
3.4.1. Técnicas de impresión y revestimiento	114
3.5. <i>Spin coating</i>	118
3.5.1. Modelo de predicción	121
3.5.2. Equipo de spin coating	125
3.6. <i>Deposición de capas de metales</i>	126
3.6.1. Equipo de electrodeposición	126
3.7. <i>Técnicas de caracterización de superficies</i>	127
3.7.1. Propiedades mecánicas, tamaños, formas y perfiles	128
3.7.2. Propiedades químicas, composición y estados químicos	130
3.7.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	131
3.7.4. Perfilometría	132
3.7.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	134
3.7.6. Ángulo de contacto	135
3.7.7. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	136
3.8. <i>Bibliografía</i>	139
Chapter 4. Nanostructured Surfaces by Alumina Mask Nanoprinting	143
4.1. <i>Introduction</i>	145
4.2. <i>Experimental</i>	157
4.2.1. Materials	157
4.2.2. Synthesis of PS- <i>b</i> -PAA diblock copolymer	158
4.2.3. Preparation of the thick films	158
a) Manufacturing	158
b) Tailoring the thick films surface	159
4.2.4. Preparation of the thin layers	161
a) Manufacturing	161
b) Tailoring the thin layer surface	162
4.2.5. Characterization	162
4.3. <i>Results and discussion</i>	163
4.3.1. Polystyrene films tailoring proceeding	163
a) Evaluation of the external force influence	163
b) Nanostructuration of PS thick films	163
c) Nanostructuration of PS/PS- <i>b</i> -PAA blend thick films	168

d) Nanostructuring of PS thin layers.....	170
e) Nanostructuring of PS/PS- <i>b</i> -PAA blend thin layers.....	170
4.4. <i>Conclusions</i>	171
4.5. <i>Bibliography</i>	175
Chapter 5. Nanostructured Polymeric Surfaces by Direct Laser Ablation	183
5.1. <i>Introduction</i>	185
5.1.1. Laser structuration.....	186
a) Laser-matter interaction.....	186
b) Laser beam machining.....	188
5.1.2. Laser ablation process.....	190
5.1.3. Polymer laser ablation.....	191
5.2. <i>Experimental</i>	193
5.2.1. Materials.....	193
5.2.2. Preparation of the thin layers.....	193
a) Substrate cleaning.....	193
b) Layer deposition.....	194
c) Layer tailoring.....	194
d) Patterning using laser beams.....	194
e) Measure of the pattern dimensions.....	199
f) Dimensions and wettability of the surface printed in the polymer blend.....	200
5.2.3. Characterization.....	201
5.3. <i>Results and discussion</i>	204
5.3.1. Patterns fabricated on PS films.....	204
a) Analysis of the laser interaction with PS. Variation of the focus, intensity and exposure time.....	204
b) Continuous laser irradiation: fabrication of lines.....	208
c) Increasing the line thickness.....	210
d) Fabrication of square geometries.....	211
e) Pattern surfaces characterization: size and width study.....	212
5.3.2. Patterns fabricated on PS + PS- <i>b</i> -PAA blend films.....	222
5.4. <i>Bibliography</i>	233

Chapter 6. Micro/Sub-Micron Structured Surfaces by Ablation Process with Direct Laser Interference Patterning (DLIP)	237
6.1. <i>Introduction</i>	239
6.1.1. Direct laser interference patterning (DLIP) process	239
6.2. <i>Experimental</i>	243
6.2.1. Materials	243
6.2.2. Preparation of the thin layers	243
a) Substrate cleaning	243
b) Layer deposition	243
c) Layer tailoring	244
6.2.3. Characterization	246
6.3. <i>Results and discussion</i>	247
6.4. <i>Conclusions</i>	258
6.5. <i>Bibliography</i>	260
Chapter 7. Surface Microstructuration by Laser Interference Lithography (LIL)	265
7.1. <i>Introduction</i>	267
7.1.1. Surface nanopatterning	269
7.1.2. Photolithographic methods	271
7.1.3. Light interference lithography	274
a) Lloyd's mirrors light interference lithography	275
b) Holographic interference lithography	276
7.1.4. Poly(4-hydroxystyrene) photoresist tone; photo-polymerization reactions	277
a) Poly(4-hydroxystyrene) polymeric chain cleavage and crosslinking	279
b) Poly(4-hydroxystyrene) photo-tone chemical amplification	282
c) Phenol-formaldehyde general proceedings	283
d) Phenol-formaldehyde resins components	284
7.1.5. Anti-reflective coating (ARC)	286
7.2. <i>Experimental</i>	288
7.2.1. Materials	288
7.2.2. Synthesis of the block copolymers	289
7.2.3. Supporting substrate surface treatment	289
a) Solvent soaking cycles processes	290
b) Piranha solution	291

c) Hydrophobization of the substrates by silanization chemical reaction.....	291
7.2.4. Fabricaton of nanopatterned structures by IL system.....	293
a) Lloyd’s mirror IL.....	293
7.2.5. Sample preparation.....	294
a) Spatial period and incident angle.....	294
b) Sample exposure calculation.....	294
c) Developing processes.....	295
7.2.6. Characterization.....	295
7.3. <i>Results and discussion</i>	296
7.3.1. Microphase separation and hierachically structured surfaces.....	302
7.3.2. Anysotropic surface wettability.....	302
7.4. <i>Conclusions</i>	306
7.5. <i>Bibliography</i>	309
Capitulo 8. Conclusiones Generales y Tareas Futuras	315
Curriculum vitae & Contributions	323

Capítulo 1

Introducción

1.1. INTRODUCCIÓN

La definición de superficie hace referencia a “el límite o término de un cuerpo, que lo separa y distingue de lo que no es él” (primera entrada del Diccionario de la lengua española online), o también superficie es “la parte exterior o capa más superficial de algo” (traducción de la primera entrada de los diccionarios de Oxford y Cambridge online). Todas estas acepciones coinciden, por tanto, en definir las como la separación/frontera que se establece entre dos cuerpos independientes bien diferenciados, o entre dos entornos en estados de agregación o fases diferentes, como serían dos sólidos cualesquiera en contacto, un cuerpo sólido rodeado de un fluido (líquido o gas) o la de varios fluidos en contacto entre sí (**Figura 1.1**). Típicamente, superficie hacer referencia a la separación entre sólido o líquido con el aire mientras que interfase hace referencia a separaciones entre líquidos, sólidos o líquido-sólido.

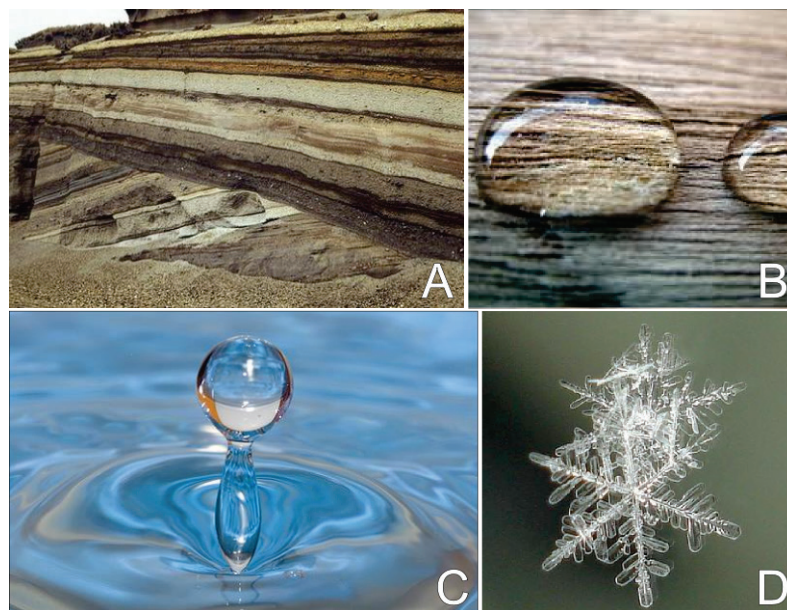


Figura 1.1.- Modelos de diferentes superficies. A) Diferentes minerales en forma de partículas en contacto entre sí (sólido-sólido). B) Gotas de agua (líquido) en contacto con un trozo de madera (sólido). C) Una gota de agua que cae sobre una superficie acuosa (líquido-líquido). D) Copos de nieve cayendo (sólido-gas).

A la hora de la verdad, cuando se estudian las superficies con el objeto de comprender sus propiedades y su estructura existe un complejo equilibrio de fuerzas

que intervienen en su formación. Es por este motivo por el que para muchos investigadores resulte un hecho la máxima atribuida a Wolfgang Pauli, que dice “God made the bulk; surfaces were invented by the devil”.^{1,2}

Las fuerzas de cuyo equilibrio surgen las superficies son las fuerzas fundamentales que rigen todo el universo, desde la escala más pequeña o subatómica, hasta su escala más grande o cósmica. Estas fuerzas son la fuerza nuclear fuerte, la fuerza electromagnética, la fuerza nuclear débil y la fuerza de gravedad. Ya desde la antigüedad el ser humano observó cómo estas fuerzas gobernaban las interacciones y el modelado de la materia. (**Figura 1.2**). La interacción entre las fuerzas fundamentales en el seno de los materiales, y el equilibrio que se establezca entre las fuerzas de diferentes materiales, determinarán las superficies y sus propiedades. La distancia e intensidad con las que estas fuerzas son capaces de interactuar entre sí determinan las diferentes propiedades de las superficies. Así, las fuerzas nucleares, tanto la fuerte como la débil, intervienen a distancias cortas (10^{-5} nm) y su influencia rige la escala nuclear y la física de alta energía. Las fuerzas electromagnética y gravitatoria son las que actúan a escala interatómica e intermolecular, ya que tienen un rango de influencia desde la escala subatómica hasta la planetaria.³

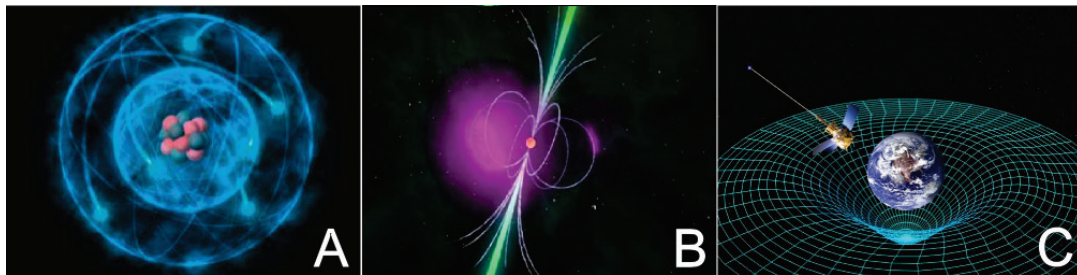


Figura 1.2.- A) La fuerza nuclear débil y la fuerza nuclear fuerte son las fuerzas que mantienen unidos a los neutrones, protones y electrones. B) La fuerza electromagnética y C) la fuerza de gravedad son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos y moléculas entre sí.

Estas fuerzas, y el equilibrio que se establece entre ellas, afectan a los fenómenos asociados a las superficies como son la adsorción, la catálisis, la oxidación, y otras reacciones químicas: difusión, absorción, cambios de fase, nucleación y crecimiento

de cristales, transporte de cargas, dispersiones de fotones, electrones, iones y átomos, la fricción/lubricación, etc. (**Figura 1.3**). Motivados por el estudio de todos estos fenómenos han surgido un gran número de avances tecnológicos, técnicos y analíticos, así como un gran número de nuevos materiales. A medida que la comprensión de estos fenómenos ha avanzado se ha desarrollado una nueva rama de la ciencia que se dedica al estudio de las superficies y de todo lo que se refiere a ellas.⁴⁻⁶

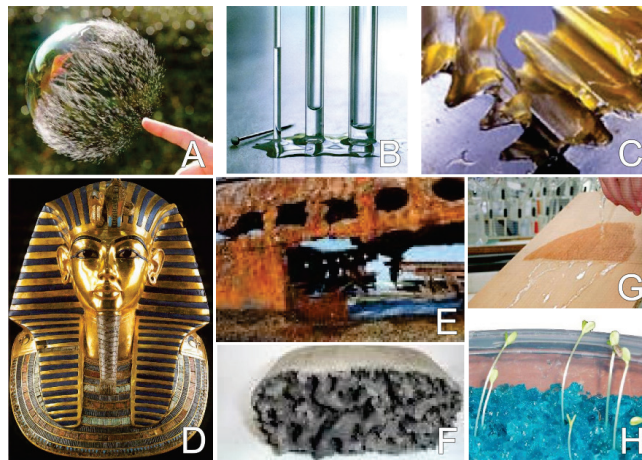


Figura 1.3.- Ejemplos de A) tensión superficial, B) capilaridad, C) lubricación/adhesión, D) inercia química, E) corrosión, F) catálisis, G) adsorción y H) absorción. Todos ellos son ejemplos de las propiedades de las superficies y sus aplicaciones.

1.1.1. Capas, interfases, superficies y membranas

Las definiciones de superficie, en muchos aspectos, están sujetas al campo técnico en el que se vayan a usar o a cuál sea el objeto de estudio. Así, por ejemplo, para las ramas de la medicina, ciencia de tejidos, biotecnología, etc., en muchas ocasiones la propiedad a estudiar es el fenómeno de adhesión e interacción entre las superficies de distintos materiales con los organismos vivos. Dentro de estas mismas ramas, también resulta de interés el estudio del paso de los nutrientes y elementos a través de la membrana celular. Estos procesos, que empiezan a suceder incluso antes de que los diferentes elementos o superficies entren en contacto los unos con los otros, dependen en gran medida de las propiedades de las superficies. Desde el punto de vista de la ingeniería, resulta de interés estudiar el inicio de los procesos erosivos y

corrosivos de los materiales. En estos procesos no sólo interviene la capa de átomos más externa, sino que también influyen las capas de átomos inmediatas a ésta. Desde el punto de vista de la sensorica, a la hora de diseñar diferentes sensores, no sólo son importantes las interacciones que suceden, sino saber también cómo las superficies se adaptan o responden a los cambios que se generan, procesos que suceden en la zona de transición entre ambos materiales.

Es por todos estos diferentes puntos de vista a la hora de observar las superficies y sus aplicaciones, por lo que dar una definición de superficie resulta complejo, o mejor dicho no habría sólo una definición de superficie sino que habría una por cada modo de aproximarse a ellas. Ejemplo de esta complejidad es el hecho de que en torno al campo de las superficies han surgido una serie de términos cuyos significados se mezclan y se intercambian entre sí.³

Otra forma de ver las superficies es verlas como interfases. Si bien toda superficie es una interfase, no todas las interfases son superficies, ya que normalmente para que haya una superficie es necesario que los compuestos que la forman tengan un estado de condensación diferente (**Figura 1.1**), mientras que para los sistemas en los que dos fases están separadas por un gradiente de alguna de sus propiedades, el término que se emplea para llamar a la zona de gradiente es interfase.

Otro factor que permite diferenciar las superficies de las interfases es el grado de dispersión de los materiales entre sí. Cuando se trabaja con dispersiones uno de los materiales estará en menor proporción y formará la fase dispersa, generando corpúsculos de tamaño pequeño, como gotas, micelas o agregados, mientras que el material con mayor presencia será el que forme la fase continua. Debido a la diferente proporción entre ambos materiales y, por tanto, del tamaño de ambas fases, se forma una zona entre ambas fases donde se genera un gradiente de composición y de propiedades. Por eso no es de extrañar que cuando hablamos de dispersiones de dos materiales, a las zonas que los separan se las llame interfases. En función del estado de agregación de cada una de las fases las dispersiones recibirán un nombre diferente, ya que sus interfases tendrán comportamientos diferentes (**Tabla 1.1**).

Tabla 1.1.- *Dispersiones clasificadas según el estado de agregación del componente mayoritario “fase continua” y su componente minoritario “fase dispersa”; así como el término con el que se le conoce y ejemplos reales de este tipo de dispersiones.*⁶

Fase continua	Fase discontinua	Nombre	Ejemplos
Gas	Líquido	Aerosol	Nubes, Niebla, Laca pulverizada
	Sólido	Aerosol	Humo, Polvo, Polen
Líquido	Gas	Espuma	Espuma de afeitar, Nata montada
	Líquido	Emulsión	Leche, Crema para la piel.
	Sólido	Disolución	Tinta, Pintura, Fango.
Sólido	Gas	Sólido poroso	Terrón de azúcar, Corcho
		Espuma	Poliestireno expandido
	Líquido	Emulsión sólida	Mantequilla
	Sólido	Suspensión sólida	Cemento, Asfalto

1.1.2. Superficies poliméricas

Como ya se ha comentado, de las superficies de los materiales dependen propiedades como la resistencia a la corrosión, la mojabilidad, la permeabilidad, o la adhesión. Pero en el caso de los polímeros hay una serie de propiedades como, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea (T_g), el grado de cristalinidad, o la miscibilidad entre polímeros, por citar algunas, que pueden variar o ser diferentes si comparamos el material másico con el comportamiento superficial.

Además, atendiendo a las propiedades de los polímeros, el concepto de superficie puede abarcar regiones de diferentes espesores, que pueden ir desde regiones inferiores a los nanómetros, del rango del orden del radio de giro de la cadena, hasta alcanzar incluso regiones del orden de los milímetros dependiendo de la propiedad a la que nos refiramos. Por citar algunos ejemplos, para el caso de los polímeros la mojabilidad está determinada por la primera capa atómica, mientras que el comportamiento óptico del material está determinado por regiones del tamaño de los milímetros. Así es frecuente, para los polímeros semicristalinos, que la cristalinidad de la superficie sea mayor que la del resto del material, mientras que para los

polímeros amorfos se ha podido observar que el número de extremos de cadena en la superficie es mayor.⁷⁻¹⁰

Otra circunstancia que hace que los polímeros y sus superficies sean de gran interés es el hecho de que las fuerzas que mantienen unidas a las cadenas macromoleculares son del tipo débil, como las uniones por fuerzas de van de Waals, o los enlaces de hidrógeno. Esto hace de la mayoría de los polímeros materiales blandos, es decir, con tensión superficial (TS) $< 100 \text{ mJ m}^{-2}$. Como resultado de las bajas TS, propiedades como la mojabilidad, la bio-compatibilidad, el mezclado, así como su resistencia a la corrosión son diferentes a las observadas en la mayoría de los materiales inorgánicos con TS $\sim 500\text{-}5000 \text{ mJ m}^{-2}$ (materiales duros). En consecuencia, las condiciones en las que los polímeros se pueden emplear en forma de sustratos o como recubrimientos, son resultado de que al ser materiales blandos presentan propiedades intermedias entre las de los materiales sólidos y los líquidos.⁸

1.1.3. Superficies estructuradas

Desde hace ya mucho tiempo se viene estudiando cómo el modo y la intensidad de las interacciones que suceden entre la superficie de un sólido y su entorno, no sólo dependen de la naturaleza química de los materiales (hidrofilia/hidrofobia), sino que también dependen del perfil/orografía de la superficie. El tamaño y la distribución de los motivos estructurales que forman el perfil de las superficies es muy importante, y ya desde finales del siglo XX se han ido desarrollando un gran número de estudios e investigaciones en torno a este aspecto. Es a raíz de estos estudios sobre el efecto de la forma del perfil de las superficies sólidas con el entorno, que se ha podido comprobar que la estructura puede llegar a ser un factor determinante en propiedades tales como la corrosión, la catálisis, la adsorción, la mojabilidad, la permeabilidad e incluso en el color de las superficies. Por ejemplo, una relación que ha sido muy estudiada es la existente entre las fuerzas adhesivas y la rugosidad de las superficies. Así, se ha podido ver que la aspereza de las superficies, que está condicionada por la distancia entre las rugosidades que la conforman, puede mejorar la adhesión al aumentar ésta, o producir superficies superhidrófobas.

Un gran número de estudios llevados a cabo acerca de la influencia que tienen los perfiles de las superficies sobre sus propiedades han surgido del campo de la zoología; al estudiar cómo los caparazones, las plumas, las alas, las escamas o la piel de diferentes especies han obtenido sus propiedades, como sus vistosos colores, su particularmente fuerte adhesión o su superhidrofobia. (**Figura 1.4**). Estos estudios han despertado la curiosidad de muchos investigadores que han tratado de imitarlas como es el caso de de las estructuras conocidas como cristales fotónicos.

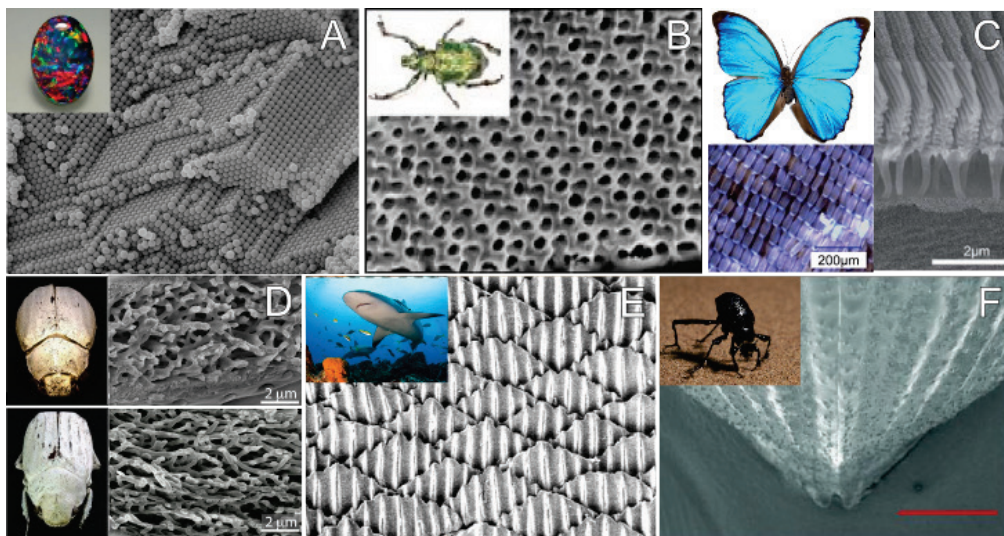


Figura 1.4.- Ejemplos de superficies micro/nanoestructuradas de origen natural: A) ópalo,^{11,12} B) escarabajo *Lamprocyphus Augustus*,¹³ C) mariposa *Morpho Menelaus*,¹⁴ D) escarabajos *Cyphochilus* y *Lepidiota*,¹⁵ E) tiburón gris¹⁶ y F) escarabajo *Onymacris Unguicularis*.^{17,18}

Algunos ejemplos de estructuras similares a los cristales fotónicos en la naturaleza se encuentran en los caparazones de los escarabajos *Lamprocyphus Augustus* de la Amazonia, *Cyphochilus* del Sureste Asiático, o *Lepidiota* de Oceanía. También se pueden encontrar en las escamas que forman parte de las alas de la mariposa *Morpho Menelaus* de Centro y Sudamérica. La selección natural ha hecho que las superficies de los caparazones de los escarabajos, así como las de las alas de las mariposas, posean un alto grado de estructuración formando “pseudo” cristales fotónicos, dando a estas superficies (caparazones y alas) propiedades ópticas similares a las de los ópalos. Los cristales fotónicos son unas estructuras predichas por Eli Yablonovitch y

Sajeev John en 1987. Estas estructuras resultan interesantes porque se comportan con las ondas electromagnéticas (EM) de igual modo que los semiconductores con la electricidad. Poder usar este tipo de estructuras permitiría sustituir la electricidad por las ondas EM, pudiéndose construir ordenadores ópticos, que podrían llegar a ser centenares de veces más potentes y rápidos que los ordenadores más potentes de la actualidad (Tianhe-2), con el tamaño de un ordenador doméstico y energéticamente mucho más eficientes.

Otros ejemplos de superficies estructuradas, pero con un objetivo funcional físico, serían el caparazón del escarabajo *Onymacris Unguicularis* que vive en el desierto de Namibia, y la piel de los tiburones. En el caso del escarabajo, éste usa la estructura de su caparazón para atrapar la humedad del aire que procede de la costa todas las mañanas y así tener agua para poder beber en medio del desierto. La piel de los tiburones posee una estructura en forma de canales para reducir las turbulencias que genera su cuerpo al moverse a grandes velocidades por el agua, reduciendo al máximo la fricción que generaría de otro modo.

Los caparazones de los escarabajos, compuestos todos por la misma molécula (quitina), son un buen ejemplo de cómo la naturaleza química de los materiales puede modificarse cambiando su estructura. Entre los caparazones de estos insectos se pueden encontrar especies con brillantes y vivos colores, como el escarabajo *Lamprocyphus Augustus*, o especies con caparazones con un blanco tan puro como el que presentan los escarabajos *Cyphochilus* y *Lepidiota* y, en todos, los casos sin emplear para ello pigmento alguno. Esta gran variedad en la coloración de los caparazones es debida al gran número de estructuras y patrones que éstos poseen. Es tan grande e importante la influencia de este factor que, desde hace ya algunos años, varias ramas industriales como la de la energía, el transporte o el deporte investigan el efecto de las superficies estructuradas en sus respectivos campos, para así emplearlas en mejorar su eficiencia y generar mayores beneficios.

1.1.4. Procedimientos de estructuración

Debido a las múltiples propiedades de las superficies estructuradas, y a lo versátiles e interesantes que resultan éstas, conseguir desarrollar amplias áreas de

superficies estructuradas y aplicarlas a nivel comercial está resultando cada vez más interesante desde el punto de vista técnico. Así, las industrias del sector de la máquina-herramienta han llegado a través de sus investigaciones a desarrollar objetos cortantes con filos duraderos cuyos principios también se han encontrado a posteriori en los dientes de algunos depredadores. Por otro lado, al estudiar el secreto de la velocidad que tienen algunos animales, se ha descubierto que ésta es debida en gran medida a la estructura de su piel, lo que ha hecho que la industria del deporte de competición o la aeronáutica intenten copiarla para lograr mejorar la velocidad y la eficiencia tanto de los deportistas como de las aeronaves, siendo éstos sólo algunos ejemplos de ello (**Figura 1.5**).

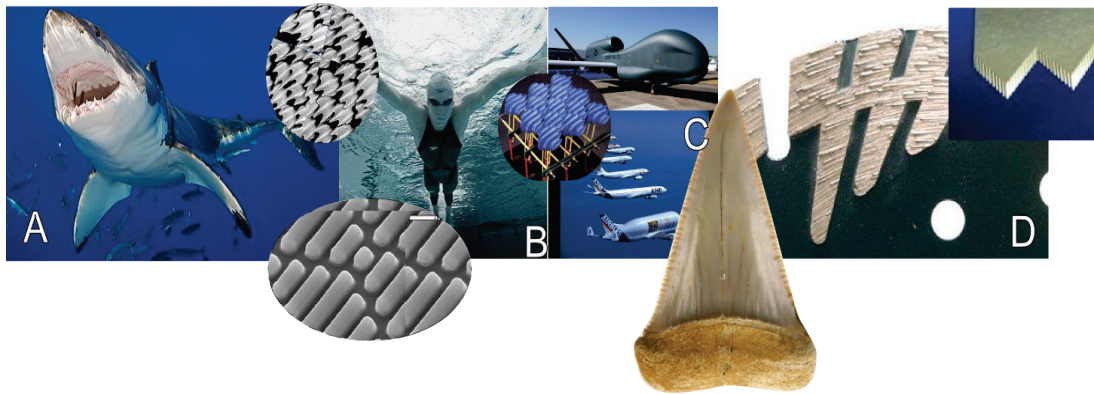


Figura 1.5.- A) Imagen de tiburón blanco, y estructura de su piel y de sus dientes. B) Uso práctico del diseño de la piel del tiburón en la industria deportiva¹⁹⁻²¹ y C) aeronáutica^{16,22}
D) Convergencia de diseño entre material cortante industrial y el diseño natural de los dientes de tiburón.

Con el objetivo de conseguir superficies estructuradas, se han ido desarrollando diferentes técnicas adecuadas a los diferentes campos y materiales sobre los que se aplicarán los diferentes patrones. En el caso de la presente Tesis Doctoral se ha trabajado con superficies poliméricas estructuradas. Algunos ejemplos de técnicas de estructuración sobre materiales poliméricos incluyen la litografía con haz de electrones, en la que un haz de electrones es lanzado hacia la superficie a estructurar, estando limitada su aplicación a superficies no aislantes. Otro ejemplo de técnicas litográficas son las que usan luz de longitudes de onda pertenecientes al ultravioleta lejano.²³⁻²⁶ Cabe destacar que estas técnicas necesitan usar plantillas con el patrón a

imprimir. Un grupo de procedimientos que han surgido recientemente, y que tienen un gran interés, son las litografías por nanoimpresión. Este tipo de procedimientos se usan para generar de forma extensiva estructuras que, bajo los efectos de campos electromagnéticos, y debido al acoplamiento entre la vibración de los electrones del sustrato nanoestructurado con los campos electromagnéticos, confinan la radiación en la superficie generando modos electromagnéticos. Estas nanoestructuras se conocen como plasmones polaritones de superficie o simplemente plasmones de superficie.^{27,28} Las técnicas que se pueden emplear para lograr este tipo de estructuras se pueden clasificar atendiendo a varios criterios, como el tipo de sustrato, el campo en el que se va aplicar la superficie (electrónica, fotovoltaica, médica, etc.), o incluso por cómo se transmite el patrón al sustrato, por citar algunos criterios. Algunos autores²⁹⁻³⁵ que trabajan en la formación de estructuras plasmónicas en superficies para aplicación en sensórica, clasifican las técnicas litográficas en procedimientos convencionales y no convencionales. Algunas de estas técnicas son métodos que proceden de otros campos como la fotovoltaica o la microelectrónica, y que han sido adaptados, o incluso mejorados, para ser aplicados con el objetivo de estructurar superficies poliméricas con estructuras plasmónicas, y así conseguir superficies con la capacidad de interferir con las ondas electromagnéticas.^{29,30}

a) Técnicas convencionales

Una técnica representativa de las técnicas convencionales es la litografía por haz de electrones, “Electron Beam Lithography (EBL)”, que consiste en generar un haz de electrones mediante procesos térmicos o de emisión de campo, haz que se hará incidir sobre la superficie a estructurar, de forma que graba el patrón sobre ella. Los patrones obtenidos tienen una resolución de 20 nm, aunque ésta depende de la fuente de emisión de electrones. Las técnicas basadas en la emisión de electrones se clasifican según la forma del haz y del sistema direccional del haz. Un requisito que han de cumplir los sustratos es que han de ser conductores o semiconductores, por eso cuando se trabaja con sustratos no conductores es frecuente depositar sobre el sustrato una capa metálica que impida la retención de electrones en la superficie que puedan repeler el haz.

Otra técnica considerada como convencional es la litografía con luz ultravioleta lejana, “Deep UV Lithography” (DUV). Esta técnica, que se basa en la proyección y la reducción del patrón de una máscara (usando para ello luz con una longitud de onda de 193 nm), se emplea para la producción en masa de dispositivos con tamaños de entre 65 nm a 22 nm. Esta técnica requiere de un agente fotoactivo depositado en forma de capa fina, normalmente esta capa está formada por una fotoresina.

Tanto la EBL como la DUV son frecuentemente empleadas como técnicas secundarias con las que crear mascarar nanoestructuradas con las que imprimir superficies mediante otro procedimiento, como el ataque químico de iones, “Reactive Ion Etching (RIE)”, o por deposición (“sputtering”) de capas de materiales.²⁹

Dentro de las técnicas litográficas convencionales también se encuentran aquellas que usan la interferencia entre varios haces de luz de naturaleza láser, para que resulten coherentes, y así generar el patrón. Estas técnicas resultan de especial interés, ya que con ellas se elimina la necesidad de moldes o máscaras, así como todos los procesos posteriores asociados al uso de los mismos. Este método consiste en hacer incidir sobre un área dos o más haces de luz, logrados a través de la división de un haz previo. Al hacer incidir los haces, se produce un fenómeno de interferencia que, al proyectarse sobre una superficie fotosensible, hará que esta reaccione reproduciendo el patrón. Precisamente esta última es una de las técnicas exploradas en esta tesis para la elaboración de superficies estructuradas y funcionalizadas.

b) Técnicas no convencionales

Las técnicas no convencionales se basan en la impresión o estampado de un modelo que se encuentra impreso en un molde, de un modo muy similar al moldeo por compresión o el de transferencia, por citar algunos ejemplos, pero transferido a moldes con detalles al nivel micro/nanométrico. Por ello, este grupo de técnicas se conocen como litografías por micro/nanoimpresión, “Micro/Nanoimprinting Lithography (NIL)”. El desarrollo de estas técnicas comenzó con el auge del uso de los polímeros como materiales estructurales y de soporte, por eso estas técnicas son muy usadas con estos materiales. El objetivo de desarrollar estas técnicas fue obtener un método que permitiera micro/nanoestructurar amplias áreas de una forma rápida y

a bajo coste. Las técnicas NIL se clasifican en función del procedimiento que se usa para conseguir transferir el patrón a la superficie, así los más típicos son por medios térmicos o por medios ópticos (**Figura 1.6**).²⁹⁻³¹

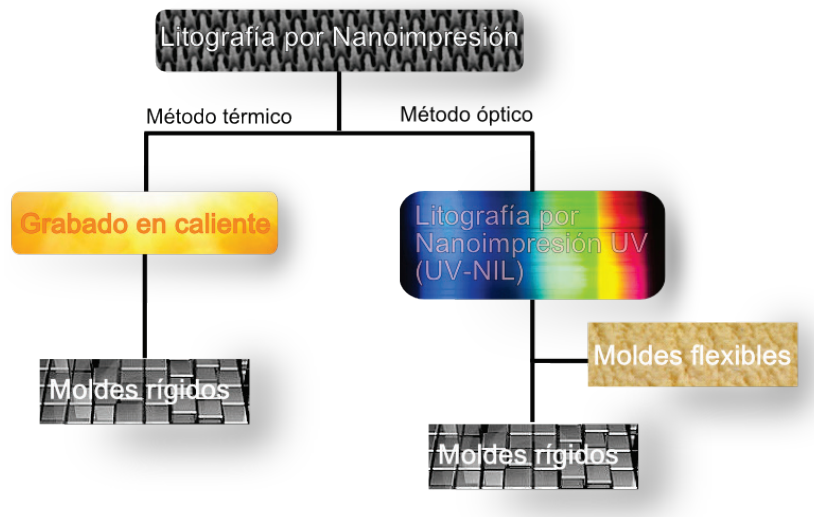


Figura 1.6.- Esquema de técnicas de micro/nanoestructurado de superficies por litografía por micro/nanoimpresión (NIL) por medios térmicos y ópticos.²⁹

Los métodos NIL consisten en infiltrar el polímero en estado líquido en un molde con el patrón a replicar, para después consolidar el patrón a replicar en la superficie del polímero. El modo como el polímero se infiltra, y como se consolida la estructura, permite clasificar los métodos NIL en dos grupos: NIL térmicos y NIL ópticos. El procedimiento NIL térmico se basa en fundir un polímero termofusible y, estando en este estado, infiltrarlo en el molde con el objetivo de que replique los motivos de este. La consolidación se llevará a cabo enfriando. Una variación de este método es emplear resinas líquidas termocurables, es decir, que curan al aplicarles calor. Para que tanto el polímero termofusible como la resina penetren en el molde y repliquen los detalles, la infiltración debe ser ayudada mediante una fuerza externa. Para aplicar esta fuerza externa se requieren sistemas de presión externa (en torno a 200 bares); es por esto que los moldes que se emplean han de ser rígidos.

Para el caso de las técnicas NIL ópticas se emplean resinas ópticamente activas, que hace que se curen (fotoreinas). Dependiendo de la viscosidad de la fotoreina, el proceso de infiltrado en el molde requerirá del apoyo de una fuerza externa en forma

de presión. Por eso, con las técnicas NIL-UV se pueden usar moldes flexibles cuando la fotoresina tiene una baja viscosidad, o moldes rígidos cuando la viscosidad es alta y requieren de una presión para ayudar en la infiltración de la fotoresina en el molde.²⁹

c) Sistemas autoensamblados

Un procedimiento que resulta muy interesante aplicado a la estructuración es el autoensamblado, “self-assembly”. En los procesos de autoensamblado, moléculas diseñadas a medida son capaces de organizarse y asociarse sin la utilización de maquinaria sofisticada. Los sistemas autoensamblados están implicados en la formación de estructuras que tienen tamaños que van desde el tamaño supramolecular (Angstrom), como las proteínas, ADN, ciclodextrinas, cadenas poliméricas, etc., hasta los micrómetros como los componentes celulares, células o, incluso, pueden superar estos tamaños. Muchas de estas estructuras se forman por autoensamblado, autoensamblándose a su vez formando otras estructuras de mayor tamaño (**Figura 1.7**).

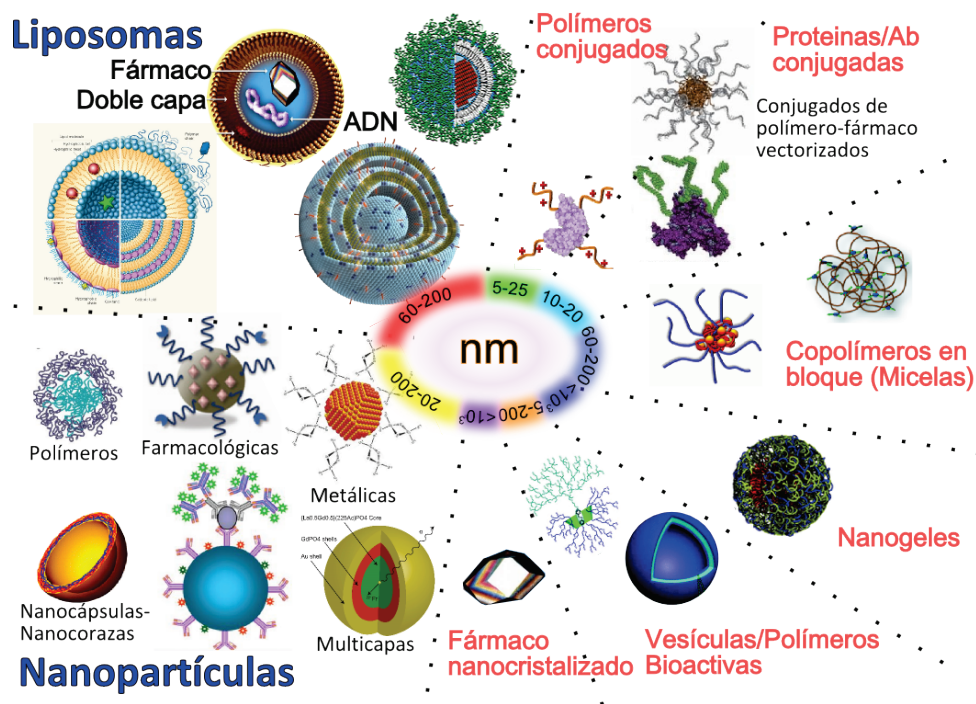


Figura 1.7.- Estructuras autoensambladas tanto en forma de membranas, así como de partículas.³⁶⁻⁵³

Las fuerzas que conducen a la formación de estas estructuras son fuerzas intermoleculares débiles o coloidales, como son los enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones hidrofóbicas, interacciones π - π^* , interacciones estéricas, fuerzas de solvatación/hidratación,... Estas fuerzas pueden intervenir de tres formas diferentes:

- a.) Pueden comportarse de un modo atractivo, haciendo que las diferentes unidades tiendan a unirse.
- b.) También pueden tener un comportamiento repulsivo cuando dos o más unidades se encuentran, contrarrestando las fuerzas atractivas, lo que hace que sean las encargadas de controlar la distancia entre unidades.
- c.) Por último, su tercera cualidad es su direccionalidad/funcionalidad, la cual condiciona la intensidad y el modo en el que se organizan las diferentes unidades (**Figura 1.8**).

Algunas de las fuerzas mencionadas pueden presentar un comportamiento u otro, o presentar varios de estos comportamientos en diferente grado. El delicado ajuste de estas fuerzas, y de sus naturalezas, es lo que condiciona los procesos de autoensamblado.

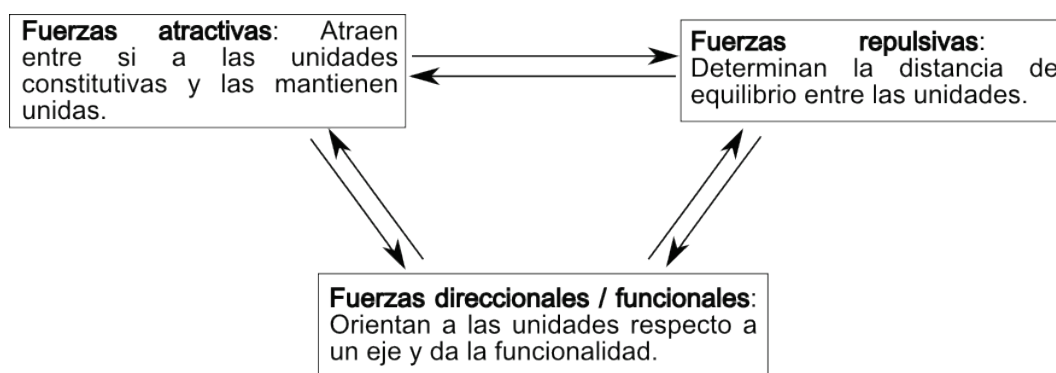


Figura 1.8.- Relación entre las diferentes fuerzas que intervienen para producir sistemas estructurados por autoensamblado.⁵⁴

Cualquier entidad, o partícula, que presente o sea capaz de interactuar con otras entidades y alcanzar un equilibrio de fuerzas se podrá usar como unidad de construcción (en inglés “building block”), o como unidades fundamentales. Esto hace que se puedan usar como unidades fundamentales desde elementos sencillos como átomos hasta estructuras más complejas como coloides. Otros factores que intervienen en la formación y la viabilidad de las estructuras construidas mediante autoensamblado son el comportamiento cinético así como termodinámico, y la presencia de fuerzas externas que impulsen el sistema hacia una estructura (Tabla 1.2).⁵⁴⁻⁵⁸

Tabla 1.2.- Escala o tipo de fuerza principal que conduce al proceso de autoensamblado y patrones más representativos en los que se estructuran.⁵⁹

Escala de fuerzas	Estructuras características
Atómica	Puntos cuánticos, Corrales cuánticos.
Molecular	Micelas, Vesículas, Emulsiones.
Polimérica	Film delgados de polielectrolitos.
Coloidal	Cristales coloidales, Sol.
Biológica	Membrana celular, Proteínas.
Biomimética	Partículas nanoporosas, Nanotubos orgánicos.
Superficie/interfase	Monocapas autoensambladas, Películas.
Fuerzas externas	Geles electrofóricos.
Termodinámica	Micela, Microemulsión.
Cinética	Macroemulsión, Sol, Gel.

En base a los principios del autoensamblado se han depositado diferentes sistemas autoensamblados sobre superficies, de forma que se ha conseguido estructurarlas (Figura 1.9). Para ello se han usado copolímeros en bloque en los que el monómero que forma parte de cada uno de los bloques es incompatible con el resto de monómeros constituyentes de los demás bloques. Debido a esta estructura en bloques incompatibles, al depositar estos copolímeros sobre una superficie plana, se produce una separación en fases, también conocidas como dominios, de forma que cada una

de ellas es rica en uno de los bloques.^{57,60,61} Por ejemplo, un copolímero dibloque tiene carácter anfifílico cuando uno de sus bloques es polar (hidrófilo) y el otro apolar (hidrófobo).

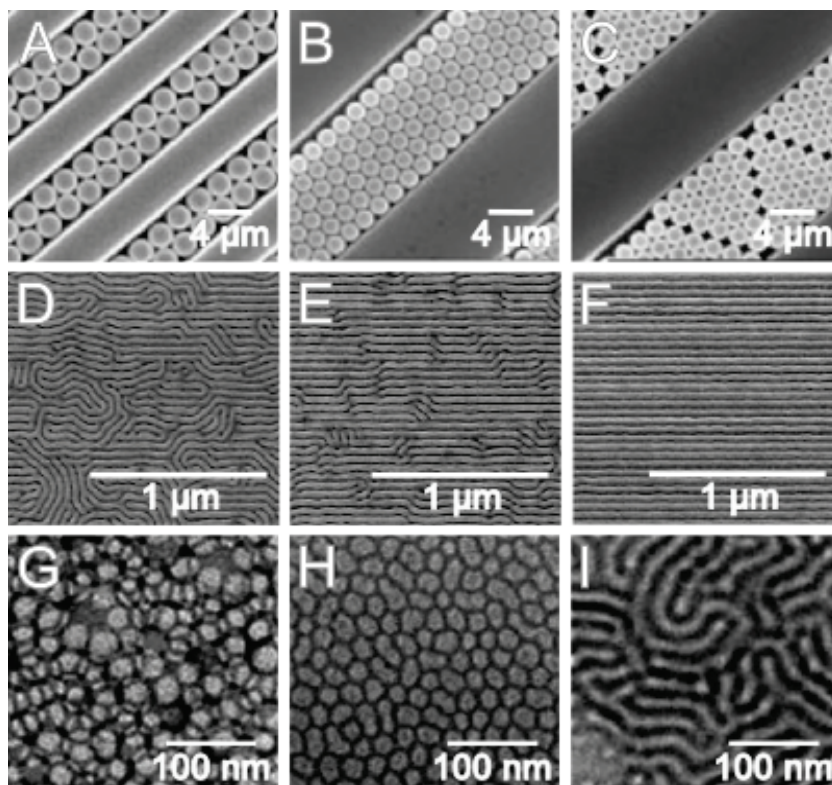


Figura 1.9.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de superficies nanoestructuradas por A), B) y C) Nanopartículas de Au autoensambladas por confinamiento en forma de líneas;⁶⁰ D), E) y F) Autoensamblado por deposición de micelas de copolímero en bloque de Poliestireno/Polimetil metacrilato (PS-*b*-PMMA);⁶⁰ G), H) e I) Autoensamblado por deposición de micelas de PnBA₉₀-*b*-SBA:PHEMA₆₇.⁶¹

1.1.5. Superficies Activas/Funcionales

Hasta ahora, todo lo que se ha mencionado con respecto a las superficies hace que las veamos como un proceso físico-químico, en el que todas sus propiedades vienen determinadas por la topografía superficial. Pero a medida que la ciencia de superficies ha ido evolucionando y adquiriendo más conocimientos, y la tecnología ha ido desarrollándose, la forma de ver a las superficies ha ido cambiando, así como sus funciones.

Uno de los primeros y más importantes pasos que impulsó este cambio en la forma de percibir, así como en la forma de uso y, por tanto, de aplicar las propiedades de las superficies, se dio a lo largo del siglo XIX. En esa época un buen número de científicos empezaron a estudiar los procesos catalíticos: estudios como el de la hidrólisis del almidón a glucosa; o como el estudio de la oxidación del hidrógeno sobre platino; o incluso el que hizo Faraday sobre cómo el platino intervenía en la oxidación de diferentes moléculas, observando la desactivación y regeneración del platino. Podemos tomar estos ejemplos de catálisis heterogéneas como ilustraciones que demuestran que las superficies no son inertes y tienen un comportamiento activo.^{5,62}

Con el desarrollo de la electrónica/microelectrónica, así como de la informática/domótica, y su evolución hacia el desarrollo de sistemas multifuncionales, la creación de materiales, y por extensión de superficies con múltiples capacidades, resulta primordial para poder llevar a cabo el proceso de miniaturización, así como el proceso de integración necesario (**Figura 1.10**). Las superficies tendrán que ser superficies capaces de interactuar con su entorno y responder a los cambios que se den en él por sí mismas. Además, si como respuesta a los cambios que sufran las superficies ante los cambios ambientales se genera una señal medible, se podrían usar éstas como sensores, permitiendo transformar cualquier superficie en una herramienta de medición. Es por ello que encontrar compuestos que se puedan integrar en los dispositivos tecnológicos, y así aprovechar sus propiedades, así como encontrar las técnicas que lo permitan es uno de los campos de la ciencia y la ingeniería que más está aportando al desarrollo tecnológico. Algunos ejemplos de materiales funcionales son los compuestos cromogénicos.⁶³

Los materiales cromogénicos son aquellos que por efecto de un estímulo cambian de color. Estos materiales se suelen clasificar en función de la naturaleza del estímulo al que son sensibles, y se clasifican en: fotocromáticos, aquellos que son sensibles a los cambios de intensidad en el espectro de la luz; termocromáticos, aquellos que son sensibles a los cambios de temperatura; electrocromáticos, aquellos materiales que cambian de color o se vuelven opacos al estimularse con corrientes

eléctricas; y quimicrómicos, aquellos materiales donde el cambio de color es estimulado por agentes químicos. Dentro de este último grupo hay varios subgrupos como los gascrómicos, los halocrómicos, los higo- o hidrocrómicos y los biocrómicos. Un último grupo de materiales cromogénicos son los estimulados por los cambios de tensión mecánica, y que reciben el nombre de mecanicocrómicos. Los materiales que presentan cromogénesis son de muy diversa naturaleza, pero son los materiales orgánicos, y de entre estos las macromoléculas y los polímeros, los que están presentes en la mayoría de los tipos de materiales cromogénicos.⁶³



Figura 1.10.- El desarrollo los materiales funcionales está motivado por la miniaturización y la integración tanto de dispositivos, así como de sus funciones, en los nuevos artefactos.⁶⁴⁻

67

Dentro del grupo de los materiales funcionales, los polímeros son un tipo de materiales que parten con ventaja, ya que tienen un gran número de propiedades que dependen del tamaño y forma de la cadena, del entorno, o simplemente de los monómeros que forman parte de la cadena y de su relación. Además, son uno de los principales materiales con los que se fabrican un gran número de útiles, herramientas o dispositivos, lo que hace que resulte muy interesante y práctico funcionalizarlos. El motivo por el que los materiales poliméricos están tan extendidos y, por tanto,

resultan también interesantes, es que este tipo de materiales tienen muy diversas propiedades y naturalezas. Además los materiales poliméricos se pueden sintetizar por una multitud de técnicas que permiten diseñar su estructura molecular.

a) Superficies poliméricas inteligentes

Los polímeros han ido evolucionando en los últimos años, desde materiales baratos de uso extensivo, fácilmente moldeables y con una amplia gama de propiedades mecánicas que se pueden adaptar fácilmente con sólo cambiar su composición, cargas, aditivos, etc., a materiales a los que las exigencias de la industria y el mercado piden un mayor número de funciones y capacidades activas. Así, se han desarrollado polímeros inteligentes (del inglés "smart-polymers") como son los polímeros piezoeléctricos, polímeros con memoria de forma, sistemas de complejos interpoliméricos, etc.⁶⁸⁻⁷²

Las macromoléculas resultan especialmente interesantes debido a su comportamiento químico-físico, y entre las macromoléculas los polímeros resultan interesantes por su gran potencial como sensores/actuadores, como consecuencia de su rápida respuesta a los estímulos externos. En los últimos años se han ido desarrollando polímeros con la capacidad de responder a diferentes tipos de estímulos, desde los físicos (temperatura, luz, campos magnéticos, etc.), químicos (pH, iones, quimio-selectivos, etc.) o biológicos (virus, bacterias, etc.).

Muchos de los polímeros que presentan capacidad termosensible presentan una temperatura crítica inferior de miscibilidad, "Lower Critical Solution Temperature (LCST)", lo cual puede ser indicativo de los polímeros que presentan esta propiedad.⁷³ En el caso de los polímeros pH sensibles se basan en los cambios químico-físicos como la formación de agregados o en el hinchado/deshinchado de las cadenas. Los polímeros fotoactivos son aquellos que tienen en su estructura grupos fotocromáticos como los grupos azo, merocianatos, fulgidos, etc. Algunos polímeros tienen propiedades quimiosensibles y biosensibles, y son capaces de cambiar sus propiedades o conformación macromolecular al entrar en contacto con cierto tipo de moléculas biológicas. Esta respuesta se basa en moléculas de bajo peso molecular

(quimiosensible), así como en complejos biomoleculares (biosensibles) como el ADN o las proteínas y derivados.^{74,75}

b) Funcionalización superficial

Conseguir superficies que sean capaces de actuar y adaptarse a los cambios ambientales puede resultar de gran utilidad. Es por ello que un gran número de investigadores, desde hace ya tiempo, están intentando trasladar las propiedades de los polímeros activos a las superficies. Para ello, hoy en día se siguen varias estrategias. Así, existen procedimientos químicos conocidos como injerto sobre, “grafting-onto”, e injerto desde “grafting-from”, y procedimientos químico-físicos como la adsorción/desorción polimérica en bloque.

i) Procesos químicos. “Grafting-onto” y “Grafting-from”.

Una estrategia con la que funcionalizar una superficie con polímeros activos consiste en engazarlos mediante enlaces químicos a la superficie. Para lograr esto hay dos procedimientos posibles, el “grafting-onto” y el “grafting-from” (**Figura 1.11**). El “grafting-from” consiste en hacer crecer (polimerizar) sobre la superficie segmentos de polímero, mientras que el “grafting-onto” consiste en injertar una cadena polimérica, formada con anterioridad, sobre la superficie. En ambos casos es necesario que la superficie contenga grupos reactivos con la actividad química adecuada.

El procedimiento “grafting-from” (**Figura 1.11 A**) se lleva a cabo con moléculas de pequeño tamaño, que reaccionarán con los grupos activos que se encuentran unidos a la superficie a funcionalizar. Este procedimiento permite conseguir superficies con una gran densidad de polímero, pero en contrapartida las cadenas son de corta longitud. Esto es así ya que al alcanzar cierta longitud de cadena crítica, las unidades monoméricas no entran en contacto con el centro de polimerización, ya que las propias cadenas impiden la difusión del monómero hasta él. Por eso para conseguir superficies funcionalizadas con polímeros de larga longitud de cadena, se ha desarrollado el procedimiento “grafting-onto”.

El procedimiento “grafting-onto” (**Figura 1.11 B**) consiste en hacer reaccionar cadenas de polímero, previamente polimerizadas, con un grupo químico que se encuentra en la superficie. Para ello el polímero se disuelve y se deposita sobre la superficie. Un inconveniente de esta técnica radica en que las cadenas ya ancladas impiden el acceso del resto a los puntos de anclaje. Por eso, para aumentar las probabilidades de reacción, la disolución se deposita de forma controlada sobre un área reducida de dimensiones controladas.

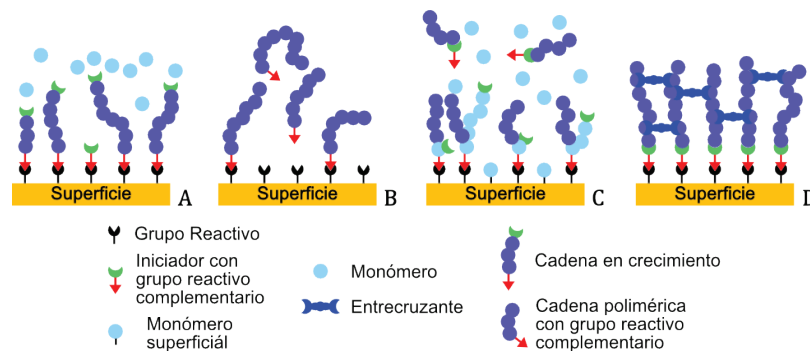


Figura 1.11.- A) Esquema del procedimiento “grafting-from”, B) “grafting-onto”,⁷⁶⁻⁷⁸ C) “grafting-through”,⁷⁹⁻⁸² y D) hidrogeles superficiales.⁸²⁻⁸⁴

A partir de los procedimientos “grafting-from” y “grafting-onto” se han desarrollado otros dos procedimientos; el procedimiento de engarzado a través de o “grafting-through” (**Figura 1.11 C**), y el de superficies formadas por redes poliméricas (geles superficiales, **Figura 1.11 D**). En el método “grafting-through” en un primer paso se sintetizan polímeros con finales de cadena polimerizables, de forma que en un segundo paso la polimerización de éstos sobre grupos similares presentes ya en la superficie produce la estructura deseada. La aproximación de geles superficiales, consiste en una variante de “grafting-through”, donde los grupos activos están distribuidos a lo largo de la cadena de polímeros hidrófilos o hidrosolubles que se han injertado sobre la superficie. Este tipo de superficies presentan propiedades antiadherentes (“antifouling”) y biocompatibles, pero resultan especialmente interesantes por poder ser usadas para desarrollar superficies sensoras/actuadoras a estímulos como pH, luz, potencial iónico o temperatura.

ii) Procesos químico-físicos. Adsorción polimérica.

Este procedimiento consiste en depositar un copolímero dibloque (o multibloque) disuelto sobre la superficie. En estas condiciones el copolímero tendrá dos posibles comportamientos: el primero de ellos, ya mencionado con anterioridad, es el autoensamblado, y el segundo de ellos es la adsorción en superficie. El que se de un proceso u otro depende principalmente de las interacciones polímero-disolvente, y del tamaño de cadena. En función del disolvente que se escoja, la conformación de la cadena polimérica y la energía de contacto interfacial del copolímero con el sustrato serán diferentes, lo que facilitará o impedirá el proceso de adsorción sobre la superficie.

El procedimiento adsorción se ve favorecido al seleccionar un disolvente con buena o muy buena afinidad con uno de los bloques del copolímero, mientras que con el segundo bloque se comporte como un mal disolvente (**Figura 1.12 A**). En estas condiciones uno de los bloques se encontrará hinchado por el disolvente, mientras que el otro bloque tenderá a impedir su contacto con el disolvente (**Figura 1.12 B**). Si el sustrato seleccionado es afín con el bloque no soluble, al depositar la disolución sobre él, el bloque hinchado de disolvente tenderá a alejarse de la superficie para reducir el contacto, mientras el bloque afín a la superficie se depositará sobre ella (**Figura 1.12 C**).

Una alternativa al método de adsorción es el método de segregación superficial. Este fenómeno normalmente considerado como indeseable ya que modifica las propiedades superficiales del material de partida tiene, sin embargo, importantes ventajas. Un caso tipo en el que este fenómeno tiene lugar es el caso de una mezcla de un polímero mayoritario (matriz) con un copolímero de bloque (agente funcionalizador) disperso en su seno (**Figura 1.12 D**). Uno de los bloques del copolímero tiene una filia similar a la del polímero de la matriz, con el objetivo de aumentar la compatibilidad entre el copolímero y la matriz, además de actuar como ancla. Mientras tanto el segundo bloque tiene una afinidad opuesta al del primer bloque y, por tanto, incompatible con la matriz. Así mediante un tratamiento térmico con una atmósfera rica en un disolvente con la polaridad opuesta a la de la matriz

(Figura 1.12 E) se lograría segregar selectivamente a la superficie el bloque incompatible (Figura 1.12 F).^{76,78,84-86}

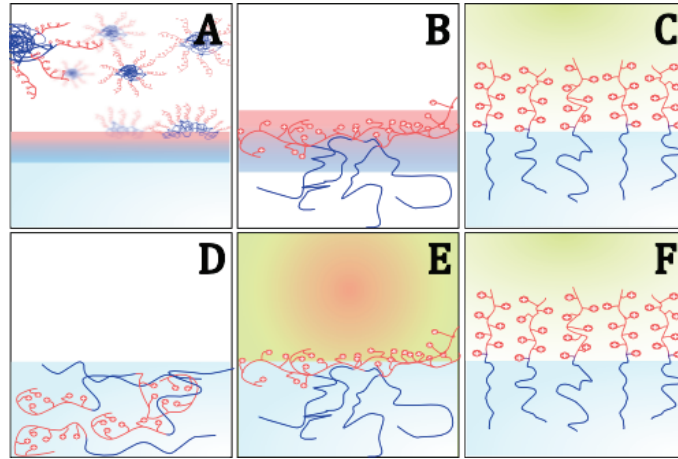


Figura 1.12.- Esquema del proceso de adsorción A) Etapa de deposición (adsorción) del copolímero. B) Superficie funcional en medio hidrofóbico C) y en medio hidrófilo. Esquema del proceso de migración superficial D) copolímero disperso en matriz polimérica, E) migración del bloque polar por tratamiento térmico en atmósfera hidrófila, F) superficie funcional en medio hidrófilo.

c) Superficies funcionales estructuradas (superficies activas)

Todo lo mencionado hasta ahora ha permitido ver la importancia que tienen los diferentes aspectos de las superficies, y qué influencia tienen en el modo de interactuar con el medio. También se ha explicado cómo, mediante el uso de diferentes ramas de la ciencia y tecnología, se han intentado replicar y aplicar. Hasta ahora todos los esfuerzos se han centrado desde el punto de vista clásico, en que la superficie es un ente pasivo, el cual solo puede y tiene que cumplir una función sin que tenga una gran capacidad de adaptabilidad. Para conseguir que una superficie se comporte con un objeto activo, adaptable y sensor, sería necesario aunar varias de estas técnicas y procedimientos, para así desarrollar superficies que permitan no solo controlar el modo interacción con el medio, sino también emplear el modo de interacción de éstas como agente sensor. No es descabellado creer que este tipo de superficie es posible, ya que gran parte de los sentidos de los seres vivos se basan en este tipo de superficies (Figura 1.13.).

Es por ello que durante el periodo de trabajo que ha abarcado esta Tesis se han intentado desarrollar diferentes procedimientos que nos permitieran conseguir superficies estructuradas funcionalizadas. Para ello se han planteado una serie de condiciones a cumplir como son el conseguir estructurar superficies amplias del orden de los μm^2 - mm^2 o incluso cm^2 , así como que el patrón impreso sobre la superficie sea regular y que se repita periódicamente sobre ella. El motivo por el que estas condiciones son importantes para nosotros, es porque estas son las condiciones necesarias para controlar el proceso de estructuración. Además si se consiguen generar patrones de forma regulares con una periodicidad homogénea en un área deseada, sería uno de los primeros pasos para conseguir generar amplias áreas multifuncionales.

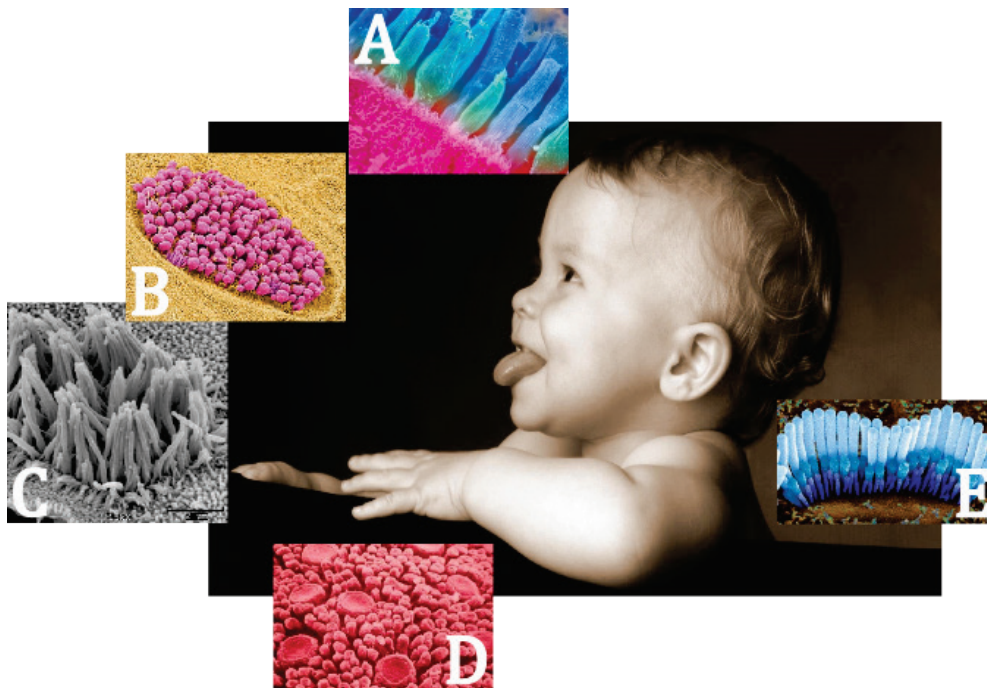


Figura 1.13.- Estructuras de las células A) Fotorreceptoras de la córnea en forma de conos y cilindros⁸⁷, B) Olfativas del bulbo olfatorio,⁸⁸⁻⁹⁰ C) Olfato-papilares de las vías respiratorias,⁹¹ D) Papilares de la lengua,⁹²⁻⁹⁴ y E) Ciliadas cocleares^{95,96} de las superficies en los órganos sensoriales.

Otra condición de interés es que, durante el proceso de estructuración, la molécula que contiene los grupos funcionales y que será dirigida a la superficie no se vea

afectada. Es decir, que la molécula que se emplee posteriormente para la funcionalización se mantenga inalterada o que no interfiera en los procesos o reacciones que se suceden durante la impresión, así como en todos los procesos posteriores de revelado y limpieza. Esto es de interés ya que el principio que emplearemos para funcionalizar las superficies será la segregación superficial. Para conseguir que se de la segregación es necesario emplear moléculas anfífilas, que en nuestro caso serán macromoléculas poliméricas en bloque, en las cuales uno de los bloques posee un gran número de grupos laterales polares. Debido a la presencia de este gran número de grupos químicos, cualquier proceso que se de durante el estructurado podría verse inhibido o alterado.

Por último es importante poder controlar el proceso de migración a la superficie, para ello sería interesante conocer el número de grupos químicos presentes en la superficie funcionalizada. Hay que tener en cuenta que del número de grupos funcionales que migren a la superficie dependerá el grado de sensibilidad y la intensidad de actuación de las superficies.

1.2. OBJETIVOS

La modificación de la estructura de las superficies, así como de su funcionalidad química, son los requisitos previos necesarios para conseguir una superficie funcional. Por ello conseguir procedimientos que sean compatibles entre sí, y que al aplicar uno de ellos no suponga degradar lo hecho con el otro, es una condición necesaria. Es decir, encontrar un procedimiento que permita reproducir, de forma periódica y regular, un patrón con un diseño y dimensiones concretas sobre una superficie, y que a su vez nos permita su funcionalización sin que por ello el perfil se vea alterado, puede ser una herramienta versátil y de gran utilidad con la que conseguir superficies activas.

Es por ello que el objetivo de la presente Tesis ha sido encontrar un procedimiento con el que, en primer lugar, estructurar superficies que, en una segunda etapa, se funcionalizarán. Para ello se han empleado como superficies modelos las superficies poliméricas ya que los polímeros, como materiales, presentan un amplio abanico de

comportamientos mecánicos, térmicos, así como químicos. Por otro lado, y debido a que los polímeros están formados por macromoléculas, tienen un amplio rango de propiedades que dependen de forma directa de su longitud de cadena, pudiéndose controlar y modificar estas propiedades mediante el tamaño de la cadena y su distribución, y así poder determinar las condiciones con las que conseguir imprimir sobre una superficie patrones de diferente tamaño.

Con este fin, se ha creído oportuno emplear como métodos de estructurado diferentes técnicas de estructurado basadas en distintos principios químico-físicos, como la infiltración en moldes, el fotocurado de polímeros, la ablación mediante láseres y el proceso de interferencia láser logrado tras la convergencia de dos haces de luz monocromática coherente.

Por otro lado, y con el fin de lograr funcionalizar las superficies, se ha empleado como propiedad impulsora la segregación superficial de un agente funcionalizador. Este, originalmente, se encontrará disperso en la matriz y por migración selectiva afluirá a la superficie. Es por ello que una de las condiciones que ha de cumplirse es que, durante el proceso de estructurado, la presencia del agente no suponga una interferencia. Una segunda condición que ha de cumplir el proceso es que tras conseguir la estructura, ésta no se vea atacada durante el proceso de migración, siendo de interés que el proceso de migración se diera al unísono que el proceso de estructuración, de forma que al concluir la estructuración se obtuvieran superficies estructuradas funcionalizadas.

Para llevar a cabo estos procedimientos se ha empleado como sustratos modelo capas finas y ultra-finas de poliestireno (PS), que se han depositado sobre un soporte de vidrio, y como agente funcionalizador se ha optado por usar copolímeros en bloque basados en el poliestireno. Los motivos para emplear el poliestireno como sustrato base son varios. En primer lugar la sencillez de síntesis. Además el poliestireno es un homopolímero que desde su descubrimiento ha sido ampliamente estudiado, tanto desde el punto de vista de su síntesis, como desde el punto de vista de sus propiedades, por lo que resulta muy práctico usarlo como patrón. Además, y como resultado de esto, en la actualidad existen un gran número de procedimientos de síntesis, ya que se ha empleado como modelo a la hora de diseñar nuevas

reacciones de polimerización. Por otro lado, y al ser un polímero ampliamente usado a nivel industrial, sus propiedades tanto físicas como físico-químicas en disolución, fundido, como material masivo, etc., están muy estudiadas.

La opción de tomar como moléculas funcionalizadoras los copolímeros en bloque de poliestireno-*bloque*-poliácido acrílico (PS-*b*-PAA) o poliestireno-*bloque*-poli(2,3,4,5,6 pentafluoroestireno) (P5FS-*b*-PS) es consecuencia directa de la selección del sustrato de referencia. Además, como ya se ha mencionado, existe un gran número de reacciones que usan como modelo el poliestireno y que permiten modificarlo o diseñar a la carta moléculas con un gran número de propiedades diferentes. Para sintetizar un copolímero con propiedades anfífilas se ha usado como co-monómero, en primer lugar, el poliácido acrílico (PS-*b*-PAA), así se creará un bloque con afinidad química opuesta a la del bloque de poliestireno, a la vez que se le incorporan al polímero grupos químicamente muy reactivos. La segunda opción de co-monómero usado, el poliestireno penta-fluorado (P5FS-*b*-PS), se ha usado con el fin de obtener un segundo bloque con un mayor carácter hidrófobo que el que tiene el bloque de poliestireno. Es decir, con el fin de lograr superficies estructuradas, que puedan ser posteriormente funcionalizadas mediante migración de uno de los bloques del copolímero embebido en la matriz polimérica, se ha llevado a cabo el estructurado de varias superficies con diferente relación de composición.

Basado en esto, la presente Memoria se ha dividido en los siguientes capítulos: en primer lugar esta introducción que ha servido para introducir el concepto de superficie y superficie nanoestructurada, además de mencionar brevemente algunos de los métodos de estructuración más empleados hoy en día y, finalmente definir los objetivos de la Tesis; en segundo lugar, un capítulo de principios teóricos centrado ya más específicamente en las diferentes técnicas de estructuración empleadas a lo largo del trabajo; un tercer capítulo de carácter experimental, donde se describe desde la síntesis de los diferentes compuestos empleados en la misma, hasta las técnicas de caracterización empleadas y, a continuación, una serie de capítulos, centrados ya en los resultados obtenidos con cada una de las diferentes técnicas de estructuración empleadas. Por último un capítulo de conclusiones, donde se resumen las conclusiones generales más importantes derivadas del trabajo. El estudio llevado

a cabo en cada uno de los capítulos centrales de la Tesis (capítulos 4-7) se ha centrado fundamentalmente en los factores que determinan la calidad de los detalles que conforman cada uno de los patrones con los que se han estructurado las superficies. Asimismo se ha observado el efecto que tiene en el patrón la presencia de los copolímeros en bloque introducidos en la matriz del sustrato.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ruiz-Cabello, F. J. M. Efecto de La Rugosidad Y Heterogeneidad Superficial En Fenómenos de Mojado. Ph.D. Thesis, Universidad de Granada, 2009.
- (2) Wandelt, K. Introduction: An Intuitive Approach to Surface and Interface Science. In *Surface and Interface Science*; Wandelt, K., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 1–12.
- (3) Israelachvili, J. N. Contrasts between Intermolecular, Interparticle, and Intersurface Forces. In *Intermolecular and Surface Forces*; Israelachvili, J. N., Ed.; Elsevier: Suffolk, UK, 2011; pp 205–222.
- (4) Holländer, A.; Thome, J.; Keusgen, M.; Degener, I.; Klein, W. Polymer Surface Chemistry for Biologically Active Materials. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 235 (1-2), 145–150.
- (5) *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Second.; Somorjai, G. A., Yimin, L., Eds.; Willey: Hoboken, New Jersey, 2010.
- (6) Butt, H.-J.; Kappl, M. *Surface and Interfacial Forces*; Butt, H.-J., Kappl, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010.
- (7) Seymour, R. B.; Jr., C. E. C. *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 6th ed.; Marcel Dekker, I., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2003.
- (8) *Polymer Surfaces and Interfaces*; Stamm, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
- (9) Minko, S.; Patil, S.; Datsyuk, V.; Simon, F.; Eichhorn, K.-J.; Motornov, M.; Usov, D.; Tokarev, I.; Stamm, M. Synthesis of Adaptive Polymer Brushes via “grafting To” Approach from Melt. *Langmuir* **2002**, 18 (1), 289–296.
- (10) Mayes, A. M. Glass Transition of Amorphous Polymer Surfaces. *Macromolecules* **1994**, 27 (11), 3114–3115.
- (11) Ibisate Muñoz, M. Cristales Fotónicos Basados En Ópalos. Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- (12) Mander Jewelry. Opal (Mander Jewelry) <http://bit.ly/23d1re8> (accessed Apr 4, 2016).
- (13) Bartl Group - Research <http://bit.ly/1ISOPzx> (accessed Apr 5, 2016).
- (14) Han, Z.; Niu, S.; Yang, M.; Mu, Z.; Li, B.; Zhang, J.; Ye, J.; Ren, L. Unparalleled Sensitivity of Photonic Structures in Butterfly Wings. *RSC Adv.* **2014**, 4 (85), 45214–45219.

- (15) Burrese, M.; Cortese, L.; Pattelli, L.; Kolle, M.; Vukusic, P.; Wiersma, D. S.; Steiner, U.; Vignolini, S. Bright-White Beetle Scales Optimise Multiple Scattering of Light. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6075.
- (16) Ball, P. Engineering Shark Skin and Other Solutions. **1999**, *400* (6744), 507–509.
- (17) Nørgaard, T.; Dacke, M. Fog-Basking Behaviour and Water Collection Efficiency in Namib Desert Darkling Beetles. *Front. Zool.* **2010**, *7* (1), 23.
- (18) Fogden, M.; Fogden, P. Fog Basking Beetle or Darkling Beetle (*Onymacris unguicularis*) drinking, Namib Desert, Namibia <http://bit.ly/135ZHZC> (accessed Apr 5, 2016).
- (19) Weisel, M. Shark armor... what is special about shark skin? <http://bit.ly/1uYutiI> (accessed Apr 5, 2016).
- (20) Hueter, R. Cutting Edge: Latest shark research with Mote Marine Lab's Robert Hueter | AAAS MemberCentral <http://bit.ly/1UFwFJv> (accessed Apr 5, 2016).
- (21) Cheung, R. Shark's skin adds forward boost <http://bit.ly/1uN2FJn> (accessed Apr 5, 2016).
- (22) Bechert, D. W.; Bruse, M.; Hage, W. Experiments with Three-Dimensional Riblets as an Idealized Model of Shark Skin. *Exp. Fluids* **2000**, *28* (5), 403–412.
- (23) Bogaerts, W.; Wiaux, V.; Taillaert, D.; Beckx, S.; Luysaert, B.; Bienstman, P.; Baets, R. Fabrication of Photonic Crystals in Silicon-on-Insulator Using 248-Nm Deep UV Lithography. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2002**, *8* (4), 928–934.
- (24) Maltabes, J. G.; Holmes, S. J.; Morrow, J. R.; Barr, R. L.; Hakey, M. C.; Reynolds, G.; Brunsvold, W. R.; Willson, C. G.; Clecak, N. J.; MacDonald, S. A.; et al. 1X Deep UV Lithography With Chemical Amplification for 1-Micron DRAM Production. In *Advances in Resist Technology and Processing VII*; Watts, M. P. C., Ed.; International Society for Optics and Photonics, 1990; pp 2–7.
- (25) Jain, K.; Willson, C. G.; Lin, B. J. Ultrafast Deep UV Lithography with Excimer Lasers. *IEEE Electron Device Lett.* **1982**, *3* (3), 53–55.
- (26) Kawamura, Y. Deep Uv Submicron Lithography by Using a Pulsed High-Power Excimer Laser. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53* (9), 6489.
- (27) García-Meca, C.; Ortuño, R.; Rodríguez-Fortuño, F. J.; Martí, J.; Martínez, A. Double-Negative Polarization-Independent Fishnet Metamaterial in the Visible Spectrum. *Opt. Lett.* **2009**, *34* (10), 1603.

- (28) Fraire, J. C.; Coronado, E. A. *Diseño de nano-estructuras plasmónicas para espectroscopia sers ultrasensible: comparacion entre el autoensamblado y la bioconjugacion.*; Córdoba, 2013; Vol. 1.
- (29) Barbillon, G.; Hamouda, F.; Bartenlian, B. Large Surface Nanostructuring by Lithographic Techniques for Bioplasmonic Applications. In *Manufacturing nanostructures*; Ahmed, W., Ali, N., Eds.; One Central Press (OCP): Northampton Road, Manchester, 2014; pp 244–262.
- (30) Acikgoz, C.; Hempenius, M. A.; Huskens, J.; Vancso, G. J. Polymers in Conventional and Alternative Lithography for the Fabrication of Nanostructures. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (11), 2033–2052.
- (31) *Advances in Unconventional Lithography*; Kostovski, G., Ed.; InTech, 2011.
- (32) Watson, D. C.; Martinez, R. V; Fontana, Y.; Russo-Averchi, E.; Heiss, M.; Fontcuberta i Morral, A.; Whitesides, G. M.; Lončar, M. Nanoskiving Core-Shell Nanowires: A New Fabrication Method for Nano-Optics. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 524–531.
- (33) Xu, Q.; Bao, J.; Rioux, R. M.; Perez-Castillejos, R.; Capasso, F.; Whitesides, G. M. Fabrication of Large-Area Patterned Nanostructures for Optical Applications by Nanoskiving. *Nano Lett.* **2007**, *7* (9), 2800–2805.
- (34) Lipomi, D. J.; Kats, M. A.; Kim, P.; Kang, S. H.; Aizenberg, J.; Capasso, F.; Whitesides, G. M. Fabrication and Replication of Arrays of Single- or Multicomponent Nanostructures by Replica Molding and Mechanical Sectioning. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 4017–4026.
- (35) Nemiroski, A.; Gonidec, M.; Fox, J. M.; Jean-Remy, P.; Turnage, E.; Whitesides, G. M. Engineering Shadows to Fabricate Optical Metasurfaces. *ACS Nano* **2014**, *8* (11), 11061–11070.
- (36) Huang, X.; Li, M.; Green, D. C.; Williams, D. S.; Patil, A. J.; Mann, S. Interfacial Assembly of Protein–polymer Nano-Conjugates into Stimulus-Responsive Biomimetic Protocells. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2239.
- (37) Alemdaroglu, F. E.; Alemdaroglu, N. C.; Langguth, P.; Herrmann, A. DNA Block Copolymer Micelles – A Combinatorial Tool for Cancer Nanotechnology. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (5), 899–902.
- (38) Zhang, J.; Du, J.; Yan, M.; Dhaliwal, A.; Wen, J.; Liu, F.; Segura, T.; Lu, Y. Synthesis of Protein Nano-Conjugates for Cancer Therapy. *Nano Res.* **2011**, *4* (5), 425–433.
- (39) Theilacker, N.; Roller, E. E.; Barbee, K. D.; Franzreb, M.; Huang, X. Multiplexed Protein Analysis Using Encoded Antibody-Conjugated Microbeads. *J. R. Soc. Interface* **2011**, *8* (61), 1104–1113.

- (40) Falvo, E.; Tremante, E.; Fraioli, R.; Leonetti, C.; Zamparelli, C.; Boffi, A.; Morea, V.; Ceci, P.; Giacomini, P. Antibody-Drug Conjugates: Targeting Melanoma with Cisplatin Encapsulated in Protein-Cage Nanoparticles Based on Human Ferritin. *Nanoscale* **2013**, *5* (24), 12278–12285.
- (41) O'Reilly, R. K.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. Cross-Linked Block Copolymer Micelles: Functional Nanostructures of Great Potential and Versatility. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (11), 1068–1083.
- (42) Gilroy, J. B.; Gädt, T.; Whittell, G. R.; Chabanne, L.; Mitchels, J. M.; Richardson, R. M.; Winnik, M. A.; Manners, I. Monodisperse Cylindrical Micelles by Crystallization-Driven Living Self-Assembly. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (7), 566–570.
- (43) Ahmed, M.; Narain, R. Intracellular Delivery of DNA and Enzyme in Active Form Using Degradable Carbohydrate-Based Nanogels. *Mol. Pharm.* **2012**, *9* (11), 3160–3170.
- (44) Kotsuchibashi, Y.; Narain, R. Dual-Temperature and pH Responsive (Ethylene Glycol)-Based Nanogels via Structural Design. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (8), 3061–3070.
- (45) Hu, X.; Liu, S. Recent Advances towards the Fabrication and Biomedical Applications of Responsive Polymeric Assemblies and Nanoparticle Hybrid Superstructures. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (9), 3904–3922.
- (46) Safinya, C. R.; Ewert, K. K. Materials Chemistry: Liposomes Derived from Molecular Vases. *Nature* **2012**, *489* (7416), 372–374.
- (47) *Cancer Treatment - Conventional and Innovative Approaches*; Rangel, L., Ed.; InTech, 2013.
- (48) Mes, T.; van der Weegen, R.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. Single-Chain Polymeric Nanoparticles by Stepwise Folding. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50* (22), 5085–5089.
- (49) Marrache, S.; Dhar, S. Engineering of Blended Nanoparticle Platform for Delivery of Mitochondria-Acting Therapeutics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (40), 16288–16293.
- (50) Vardeman, C. F.; Conforti, P. F.; Sprague, M. M.; Gezelter, J. D. Breathing Mode Dynamics and Elastic Properties of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (35), 16695–16699.
- (51) Scientists create gold nanoparticle that transports powerful radioactive particles directly to tumors for treatment <http://bit.ly/1Xr8Oew> (accessed May 19, 2015).
- (52) Hubbell, J. A.; Thomas, S. N.; Swartz, M. A. Materials Engineering for Immunomodulation. *Nature* **2009**, *462* (7272), 449–460.

- (53) Gao, Y.; Ding, X.; Zheng, Z.; Cheng, X.; Peng, Y. Template-Free Method to Prepare Polymer Nanocapsules Embedded with Noble Metal Nanoparticles. *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, No. 36, 3720–3722.
- (54) Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology*, 1st ed.; Lee, Y. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- (55) Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology Systems*, 1st ed.; Lee, Y. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2011.
- (56) Gazit, E. Self-Assembled Peptide Nanostructures: The Design of Molecular Building Blocks and Their Technological Utilization. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (8), 1263–1269.
- (57) Jung, Y. S. Templated Self-Assembly of Siloxane Block Copolymers for Nanofabrication, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- (58) Soten, I.; Ozin, G. A. New Directions in Self-Assembly: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4* (5), 325–337.
- (59) Lee, Y. S. Self-Assembly. In *Self-Assembly and Nanotechnology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2008; pp 3–19.
- (60) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L. Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Top-down Helps Bottom-Up. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (19), 2505–2521.
- (61) Zhang, J.; Dubay, M. R.; Houtman, C. J.; Severtson, S. J. Sulfonated Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly in Water, and Application as Stabilizer in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (14), 5080–5090.
- (62) Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009; p 109.
- (63) Ferrara, M.; Bengisu, M. *Materials That Change Color: Smart Materials, Intelligent Design*; Springer: Milano, 2013; Vol. 18.
- (64) Less is More! 7+ Devices & Tools Your Smartphone Can Replace <http://bit.ly/1NpgoGg> (accessed May 10, 2016).
- (65) Fuelband España <http://bit.ly/1NpgoGg> (accessed May 10, 2016).
- (66) tecnysistemas: REVOLUCIÓN TECNOLÓGICA <http://bit.ly/1qb9byo> (accessed May 10, 2016).
- (67) Qué son y cómo funcionan las pantallas táctiles - Culturación <http://bit.ly/1TPiUVs> (accessed May 10, 2016).

- (68) García-Huete, N.; Laza, J. M.; Cuevas, J. M.; Gonzalo, B.; Vilas, J. L.; León, L. M. Shape Memory Effect for Recovering Surface Damages on Polymer Substrates. *J. Polym. Res.* **2014**, *21* (6), 481.
- (69) Maceiras, A.; Martins, P.; Gonçalves, R.; Botelho, G.; Venkata Ramana, E.; Mendiratta, S. K.; San Sebastián, M.; Vilas, J. L.; Lanceros-Mendez, S.; León, L. M. High-Temperature Polymer Based Magnetoelectric Nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2015**, *64*, 224–228.
- (70) Maceiras, A.; Martins, P.; San Sebastián, M.; Lasheras, A.; Silva, M.; Laza, J. M.; Vilas, J. L.; Gutierrez, J.; Lanceros-Mendez, S.; Barandiarán, J. M.; et al. Synthesis and Characterization of Novel Piezoelectric Nitrile Copolyimide Films for High Temperature Sensor Applications. *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23* (10), 105015.
- (71) Ruiz-Rubio, L.; Marin, J. R. R.; Patrocínio, D.; Laza, J. M. M.; Rodríguez, M.; Garay, M. T. T. Associative and Segregative Phase Behaviour in Mixtures of poly(N-Tert-Butylacrylamide) and poly(N,N-Diethylacrylamide) with poly(4-Vinylphenol): Effect of Solvent and Concentration. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (11), 2495–2502.
- (72) Ruiz-Rubio, L.; Vilas, J. L.; Rodríguez, M.; León, L. M. Thermal Behaviour of H-Bonded Interpolymer Complexes Based on Polymers with Acrylamide or Lactame Groups and Poly(acrylic Acid): Influence of N-Alkyl and α -Methyl Substitutions. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *109*, 147–153.
- (73) *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*, Second.; Galaev, I., Mattiasson, B., Eds.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2007.
- (74) *Smart Polymers for Bioseparation and Bioprocessing*, 1st ed.; Galaev, I., Mattiasson, B., Eds.; CRC Press: New York, 2001; Vol. 1.
- (75) *Bioactive Surfaces*; Börner, H. G., Lutz, J.-F., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 240.
- (76) *Polymer Brushes*; Advincula, R. C., Brittain, W. J., Caster, K. C., Rühle, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2004.
- (77) Wu, L.; Baghdachi, J. *Functional Polymer Coatings*; Wu, L., Baghdachi, J., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2015.
- (78) *Polymer Brushes: Substrates, Technologies, and Properties*, 1st ed.; Mittal, V., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2012.
- (79) Mohammadi Sejoubsari, R.; Martinez, A. P.; Kutes, Y.; Wang, Z.; Dobrynin, A. V.; Adamson, D. H. “Grafting-Through”: Growing Polymer Brushes by Supplying Monomers through the Surface. *Macromolecules* **2016**, *acs.macromol.6b00183*.

- (80) Datta, P.; Genzer, J. “Grafting Through” Polymerization Involving Surface-Bound Monomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54* (2), 263–274.
- (81) Arslan, H. Block and Graft Copolymerization by Controlled/Living Radical Polymerization Methods. In *Polymerization*; De Souza Gomes, A., Ed.; InTech, 2012.
- (82) Henze, M.; Mädge, D.; Prucker, O.; Rühle, J. “Grafting Through”: Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 2929–2937.
- (83) Ebara, M.; Kotsuchibashi, Y.; Narain, R.; Idota, N.; Kim, Y.-J.; Hoffman, J. M.; Uto, K.; Aoyagi, T. *Smart Biomaterials*; OHASHI, N., Ed.; NIMS Monographs; Springer Japan: Tokyo, 2014.
- (84) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5437–5527.
- (85) Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. Polymer Brushes via Surface-Initiated Polymerizations. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22.
- (86) Senaratne, W.; Andruzzi, L.; Ober, C. K. Self-Assembled Monolayers and Polymer Brushes in Biotechnology: Current Applications and Future Perspectives. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (5), 2427–2448.
- (87) Kolb, H.; Fernandez, E.; Nelson, R. Retinal Circuits. In *Webvision: The Organization of the Retina and Visual System*; NCBI Bookshelf, Ed.; University of Utah Health Sciences Center: Salt Lake City, Utah, 1995.
- (88) Mullol I Miret, J. El Olfato Y Sus Receptores. La Historia de Un Nobel. *Acta Otorrinolaringológica Española* **2004**, *55* (10), 452–456.
- (89) Vassar, R.; Chao, S.; Sitcheran, R.; Vosshall, L.; Axel, R. Topographic Organization of Sensory Projections to the Olfactory Bulb. *Cell* **1994**.
- (90) Missbach, C.; Dweck, H. K.; Vogel, H.; Vilcinskas, A.; Stensmyr, M. C.; Hansson, B. S.; Grosse-Wilde, E. Evolution of Insect Olfactory Receptors. *Elife* **2014**, *3*, e02115.
- (91) Kinnamon, S. C.; Reynolds, S. D. Using Taste to Clear the Air(ways). *Science* (80-.). **2009**, *325* (5944), 1081–1082.
- (92) Ohtubo, Y.; Iwamoto, M.; Yoshii, K. Subtype-Dependent Postnatal Development of Taste Receptor Cells in Mouse Fungiform Taste Buds. *Eur. J. Neurosci.* **2012**, *35* (11), 1661–1671.

- (93) Mistretta, C. M.; Goosens, K. A.; Farinas, I.; Reichardt, L. F. Alterations in Size, Number, and Morphology of Gustatory Papillae and Taste Buds in BDNF Null Mutant Mice Demonstrate Neural Dependence of Developing Taste Organs. *J. Comp. Neurol.* **1999**, *409* (1), 13–24.
- (94) Chandrashekar, J.; Hoon, M. A.; Ryba, N. J. P.; Zuker, C. S. The Receptors and Cells for Mammalian Taste. *Nature* **2006**, *444* (7117), 288–294.
- (95) Lim, D. J. Cochlear Anatomy Related to Cochlear Micromechanics. A Review. *J. Acoust. Soc. Am.* **1980**, *67* (5), 1686.
- (96) Kimura, R. S.; Ota, C. Y.; Schuknecht, H. F.; Takahashi, T. Electron Microscopic Cochlear Observations in Bilateral Ménière's Disease. *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol.* **1976**, *85* (6 PT. 1), 791–801.

Capítulo 2

Principios Generales

2.1. INTRODUCCIÓN

En esta Tesis se han estructurado diferentes superficies orgánicas de naturaleza polimérica, con motivos de patrones con distinto grado de complejidad de manera regular. Para ello se ha recurrido a diversas técnicas y procedimientos basados en diferentes principios físico-químicos, como puede ser el fotocurado de resinas o la ablación por láser, así como la infiltración de material polimérico fundido en moldes con diseños micrométricos. Debido a que las técnicas empleadas tienen como base diferentes principios físico-químicos, en el presente capítulo se ha hecho una recopilación de los conocimientos básicos que se creen fundamentales para entender el funcionamiento de cada una de estas técnicas, y que influyen en la calidad y en el tamaño de los motivos. Cabe mencionar a modo de introducción, que las técnicas empleadas en esta tesis son las siguientes:

- La estructuración superficial **por réplica de molde**, basada en la infiltración del polímero en su estado fundido en un molde, en el que está impreso el patrón a replicar sobre la superficie. Este método resulta interesante por disponer de un gran número de patrones con diversos tamaños, incluso pudiéndose llegar hasta la escala nanométrica. Una de las desventajas de este procedimiento es la fuerte dependencia que tiene con las propiedades reológicas del polímero, así como de su afinidad con el molde.
- La siguiente técnica de interés es la **ablación directa**, que consiste en hacer incidir sobre la superficie polimérica un haz de luz láser pulsada (de nano, pico o femtosegundos), que a medida que se desplaza sobre ella genera un surco consecuencia del proceso de ablación. Como consecuencia de esto, este método resulta interesante por permitir generar patrones limpios sobre áreas amplias, siendo una de sus desventajas el estar limitado el tamaño del motivo al orden de los micrómetros.
- La **ablación directa por interferencia láser**. En esta técnica se aúnan los principios de la ablación y de la interferencia, para que mediante un solo pulso se generen patrones en forma de líneas sobre una superficie de área

igual al área iluminada por el láser. Esta técnica permite generar patrones sencillos del orden de las micras o incluso de los cientos de nanómetros mediante un solo pulso de haz. El inconveniente de esta técnica se encuentra a la hora de transferir este patrón a áreas de gran tamaño, ya que la zona estructurada se limita al área iluminada por el haz láser.

- La técnica de **litografía por interferencia láser**, que consiste en imprimir sobre una superficie polimérica fotosensible el patrón de interferencia generado al hacer converger dos o más haces de luz coherentes. Con esta técnica se pueden imprimir patrones con diferentes motivos, incluso generar motivos en 3D (litografía holográfica), permitiendo generar patrones del orden de los cientos de nanómetros. Algunos de sus inconvenientes son la necesidad de usar fotoresinas, lo que implica una limitación en el tipo de material con el que se puede trabajar, y que durante la formación del patrón están involucradas especies químicamente activas.

Las técnicas de micro y nanoestructuración están basadas en dos modelos de actuación o aproximaciones básicas (**Figura 2.1**). Uno de ellos consiste en eliminar, mediante un ataque físico, químico y/o mecánico, el exceso de material del sustrato que se va a estructurar. Este modelo se conoce como aproximación arriba-abajo (top-down), siendo las técnicas litográficas, como la litografía láser, de haz de electrones o de rayos-X, algunas de las técnicas más representativas de esta aproximación. El otro modelo o aproximación en el que se basan las técnicas de estructurado se conoce como abajo-arriba (bottom-up). Esta aproximación consiste en emplear bloques con un tamaño inferior al de las estructuras que se van a construir, como norma general de tamaño nanométrico (átomos, moléculas, polímeros y/o coloides), y que por efecto de la termodinámica se asocien entre ellos ensamblando las estructuras con las que se creará el patronado de las superficies.^{1,2}

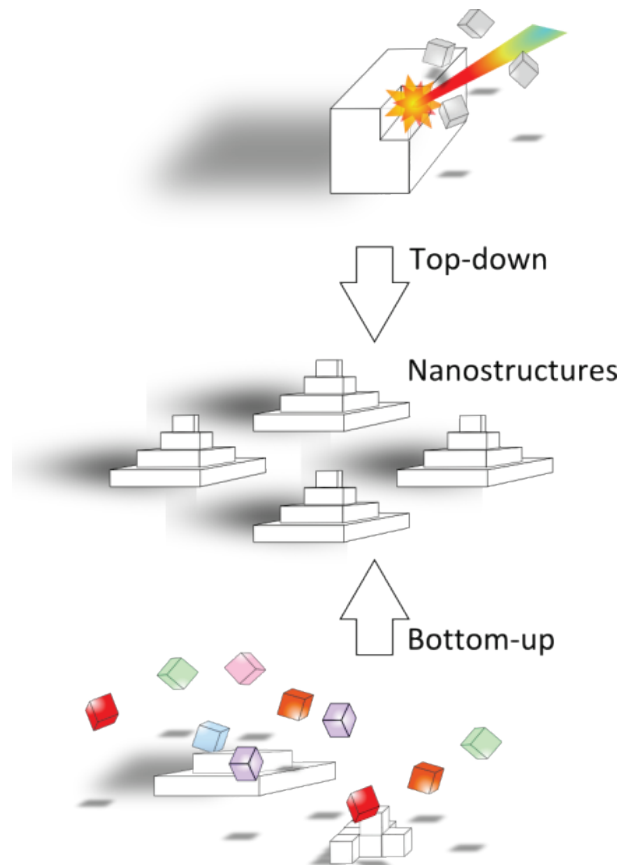


Figura 2.1.- Esquema de las aproximaciones top-down y bottom-up.

Debido a que los bloques empleados en las técnicas basadas tanto en la aproximación de arriba-abajo como en la de abajo-arriba son en muchos casos similares, se han desarrollado métodos híbridos (**Figura 2.2**). Estos métodos híbridos son, en función de la secuencia en la que se apliquen, la aproximación híbrida top-down-after-bottom-up y la aproximación híbrida bottom-up-after-top-down. En la aproximación top-down-after-bottom-up, en una primera etapa mediante la aproximación top-down se crean las estructuras base, sobre las que mediante la aproximación bottom-up se formarán los motivos del patrón. En la otra aproximación, correspondiente al modelo híbrido bottom-up-after-top-down, mediante técnicas de autoensamblado bottom-up se crean unas preformas, en las que se terminará de formar el motivo de repetición del patrón mediante algún método top-down.

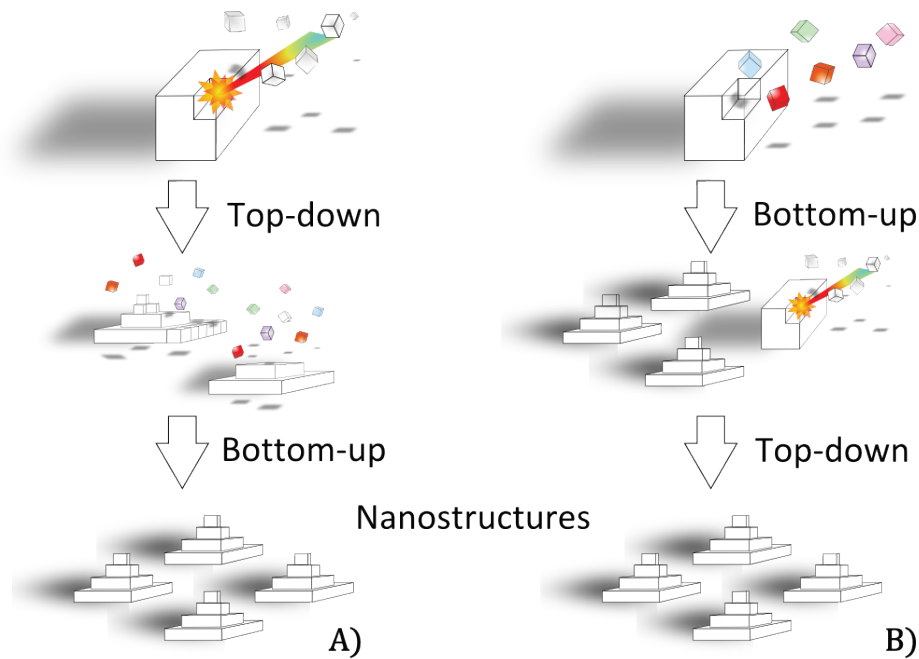


Figura 2.2.- Representación de la aproximación A) *top-down-after-bottom-up*, y la aproximación B) *bottom-up-after-top-down*.

Las aproximaciones mencionadas son representaciones de diferentes procedimientos de trabajo. Así, por ejemplo, una visión clásica de la estructuración de superficies mediante técnicas basadas en la aproximación top-down implica procesos de ataque o grabado (etching). Algunas de las técnicas clásicas de estructuración de superficies por etching más representativas son la fotolitografía y la litografía por haz de electrones (Electron Beam Lithography o EBL), que emplean de forma directa un haz de luz o de electrones para estructurar la superficie. Sin embargo, debido al gran número de limitaciones que presentan, como el alto coste en equipamientos y los requisitos tanto físicos como químicos que han de cumplir los sustratos al ser necesario emplear altas dosis de energía, radiación y temperatura, no resultan útiles para estructurar cualquier tipo de sustrato.³ Además, debido al modo operativo, los motivos que se pueden imprimir con estas técnicas están limitados tanto en tamaño como en forma. Algunos ejemplos de esta limitación son la longitud de onda para el caso de las técnicas fotolitográficas, o el espesor de la capa de sustrato para el caso de la litografía por haz de electrones.

2.2. NANOESTRUCTURACIÓN POR MOLDEO

La estructuración por réplica de molde consiste en la infiltración del sustrato, en estado fundido o en disolución, en un molde con el patrón a replicar. Como ya se ha mencionado este método permite imprimir un gran número de tipos de patrones al disponer de un gran número de diseños, lo cual le da una gran funcionalidad como método de impresión. Por otro lado una de sus mayores ventajas es que se pueden imprimir estos patrones con una altísima resolución (llegándose hasta cientos de nanómetros). No obstante, la afinidad del sustrato con el molde y la dependencia del método con las propiedades reológicas de los sustratos en estado líquido son sus principales inconvenientes.

Buscando poder emplear materiales orgánicos como sustratos, como los poliméricos, o materiales depositados en capa fina o ultrafina, se han desarrollado técnicas de aproximación top-down basadas en métodos de impresión, como los métodos de micro y nanoimpresión. Un factor que determina el método de trabajo, así como sus limitaciones, es la rigidez del molde. Así, las técnicas de nanoimpresión sobre sustrato polimérico se pueden clasificar en moldeo o estampado de patrones mediante moldes blandos, comúnmente conocida como litografía blanda, y en moldeo en moldes rígidos o litografía rígida. Las técnicas de litografía blanda permiten transferir sus patrones a sustratos curvos, ya que se usan polímeros elastómeros para los moldes. Esto también permite usar estas técnicas con disoluciones poliméricas donde la formación y la consolidación del patrón se produce por secado, “casting”. En este grupo se encontrarían los métodos de moldeo por replicación (Replica Molding o RM) o el micromoldeo asistido por disolventes (Solvent-Assisted Micromolding o SAMIM) (**Figura 2.3**).

Un aspecto a tener en cuenta, en el moldeo mediante moldes blandos, es que el patrón a imprimir se encuentra en una muestra maestra, la cual se replica en el molde blando. Por lo tanto, estas técnicas permiten replicar el patrón tantas veces como queramos, permitiendo deshacernos de él en el proceso de desmoldeo.

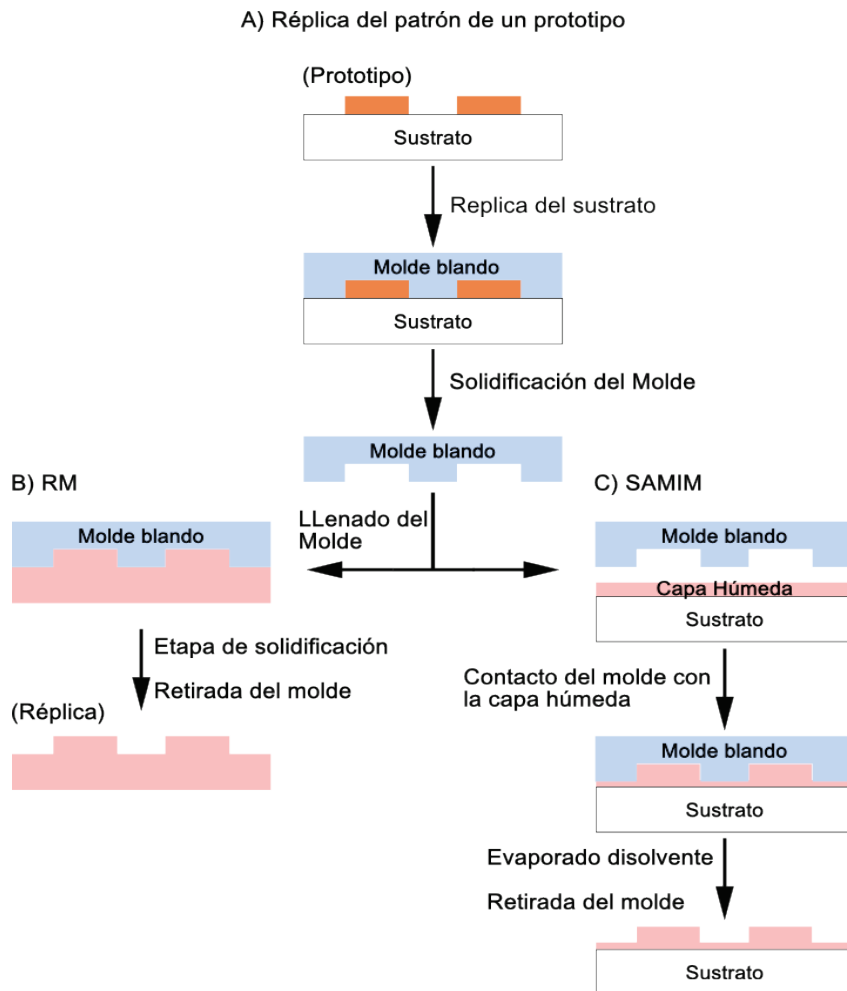


Figura 2.3.- Esquemas de las técnicas Solvent-Assisted Micromolding (SAMIM) y Replica Molding (RM).⁴

Un segundo grupo son los métodos de micro y nanoestructuración que usan moldes rígidos. Este grupo está formado por técnicas de impresión o estampado, como son la nanoimpresión litográfica (Nano-Imprint Lithography o NIL) o el método Step-and-Flash Imprint Lithography o SFIL (**Figura 2.4**). Estas técnicas suelen usarse para trabajar sobre sustratos como el silicio y el cuarzo, ya que los moldes son térmicamente muy estables. Por ello, las técnicas de litografía rígida se pueden usar con polímeros termoplásticos o resinas termoestables. Dentro de este grupo, se encuentra la técnica de litografía empleada en esta Tesis, NIL.⁴⁻⁶

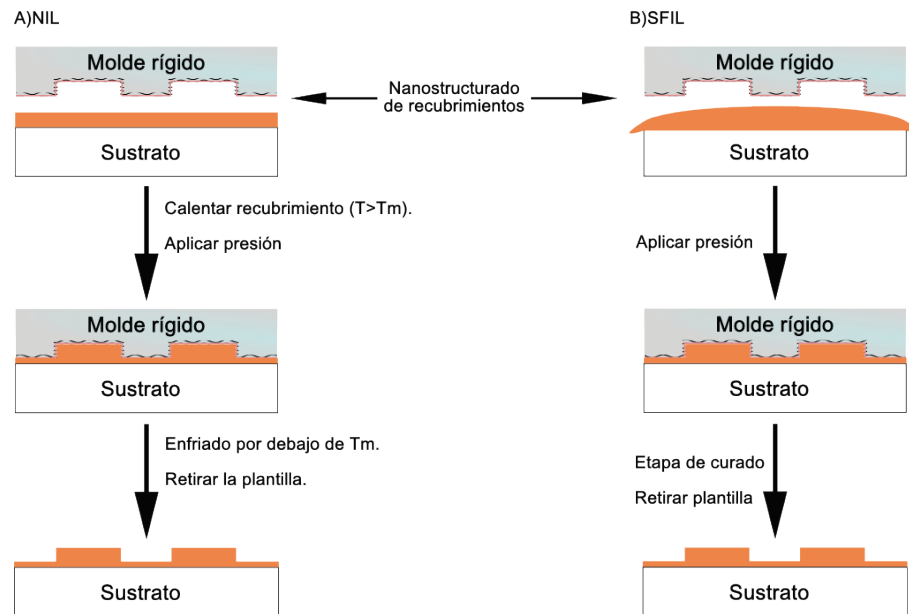


Figura 2.4.- Esquema representando las técnicas de Nano-Imprinting Lithography (NIL), y Step-and-Flash Imprint Lithography (SFIL).⁴

Como se ha mencionado al comienzo de este apartado, un factor determinante en el nanoestructurado por moldeo es el proceso de llenado del molde, que está determinado por las propiedades físico-químicas del sustrato como, por ejemplo, el comportamiento a la presencia de fuerzas externas como la presión, lo que va a limitar el tamaño, la forma y la periodicidad del motivo de patronaje.^{4,5,7-10}

2.3. ABLACIÓN DIRECTA

2.3.1. Fuente de emisión láser

Una conformación sencilla de un láser es aquella que está formada por un sistema de espejos y un medio activo, conocido como cavidad resonante (resonador) o cavidad láser. El medio activo es el encargado de actuar como amplificador óptico de la emisión de luz coherente procedente de una fuente, y se encuentra colocado entre dos espejos que forman un resonador óptico. El sistema de espejos y el medio activo están colocados de tal forma que el haz de luz pase a través del medio una y otra vez, aumentando la intensidad de la luz en cada pasada. Como resultado de este proceso un haz de luz de baja intensidad terminará convirtiéndose en un haz de alta

intensidad. La emisión de luz por parte del láser ocurre porque uno de los espejos, conocido como acoplador de salida (Output Coupler, OC), es parcialmente reflectante, de forma que cuando el sistema alcanza el estado estacionario la emisión es continua (**Figura 2.5**).

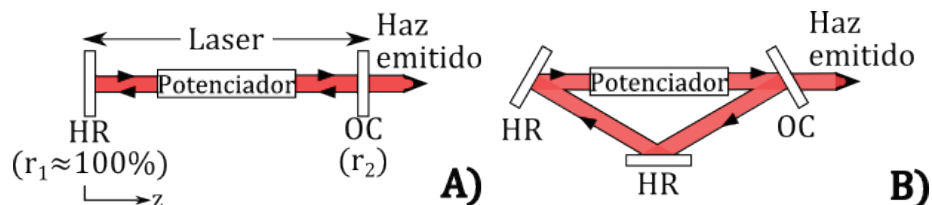


Figura 2.5.- Representación grafica de un láser con A) configuración lineal y B) en anillo. HR, High Reflector; OC, Output Coupler.

Hay dos alineaciones típicas en las que se pueden colocar los elementos que forman los láseres: a) la forma lineal, o de Fabry-Perot, es aquella conformación en la que la luz pasa en ambos sentidos por el medio activo por cada proceso de amplificación (**Figura 2.5A**); y b) la configuración en anillo (**Figura 2.5B**), en la que el haz de luz sólo pasa en un sentido en cada ciclo de potenciación. No obstante, es posible diseñar alineaciones en las que el láser opere con ambas configuraciones, es decir, ciclos bidireccionales.

El medio activo (amplificador) más clásico está formado por un cristal o vidrio con impurezas que actúan como agente dopante, así los medios más clásicos suelen ser Ti:Zafiro, Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) o Nd:Vidrio. Otro tipo de materiales que se usan como amplificadores son los colorantes orgánicos, las fibras ópticas dopadas, y los diodos de semiconductores heterounidos. Todos estos materiales absorben energía (**Figura 2.6a**), de forma que se dan saltos de electrones a niveles superiores de energía. Al decaer el electrón desde su estado excitado a su estado fundamental puede hacerlo por dos vías, la primera de ellas de forma espontánea (**Figura 2.6b**) y la segunda por la estimulación de otro fotón (**Figura 2.6c**). En este último caso los fotones emitidos tienen la misma energía, dirección de propagación, polaridad, así como fase que el fotón inicial.

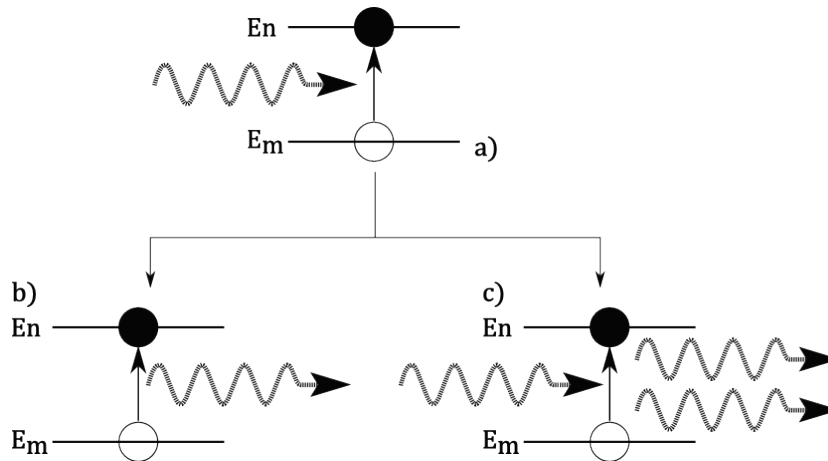


Figura. 2.6.- Representación de los tres tipos de interacciones electrón-fotón en los átomos. a) absorción, b) emisión espontánea y c) emisión estimulada.

Otra característica que tienen que cumplir los medios activos para actuar como amplificadores es que el número de electrones en estados excitados sea mayor al número de electrones en su estado fundamental, consiguiéndose así una inversión de población. Los métodos con los que conseguir la excitación de los electrones pueden ser el bombardeo (bombardeo óptico) con haces de luz intermitente, o mediante fuentes láseres externas. Este último método, usado para conseguir láseres de pulso ultracortos en el caso de los diodos de semiconductores, consiste en aplicarles una corriente o descarga eléctrica para el caso de láseres en fase gas.

Como se ha comentado el factor responsable de la amplificación de la intensidad de la luz y, por tanto, de generar la emisión de luz láser, es el hecho de que la luz pase una y otra vez por el medio potenciador, o lo que es lo mismo resuene en él. Dependiendo de cuál sea la longitud de onda de la luz de emisión que se desee y de la longitud de la cavidad, la reflexión de las ondas de luz en los espejos de la cavidad o bien interferirá de forma constructiva y, por tanto, se conseguirá un haz de luz fuertemente amplificada, o bien interferirá destructivamente y se cancelará la actividad láser. Esto es consecuencia de que las ondas de luz dentro de la cavidad son todas coherentes y están en fase, y se mantendrán en fase aún cuando se reflejen en los espejos de la cavidad, siempre que la longitud de la cavidad sea igual a un número entero de longitudes de onda.

Por otro lado, después de realizar una oscilación completa en la cavidad, las ondas de luz habrán viajado un recorrido igual al doble de la longitud de la cavidad. Si esta distancia recorrida es un múltiplo entero de la longitud de onda, las ondas se suman en amplitud por interferencia constructiva. Cuando la cavidad no es un múltiplo exacto de la longitud de onda de emisión láser se producirá una interferencia destructiva, destruyendo la acción del láser. La ecuación (2.1) define la condición necesaria de resonancia que debe cumplirse para que ocurra una fuerte amplificación en la cavidad láser.

$$N\lambda = 2 \times \text{Longitud de la cavidad} \quad (2.1)$$

Donde λ es la longitud de onda láser y N es un número entero, llamado número de modo. Las longitudes de onda que satisfacen esta ecuación de resonancia se denominan modos de cavidad longitudinales (**Figura 2.7** (izquierda)). Las longitudes de onda de salida reales del láser corresponderán a los modos de cavidad que caen dentro del ancho de banda de ganancia, como se muestra en la **Figura 2.7** (parte inferior). Este régimen se denomina operación en modo multilongitudinal.

2.3.2. Fuentes de emisión láser de pulso ultracorto

Para poder transformar una fuente láser normal en una fuente láser de pulso ultracorto, pico (10^{-12} s) o femtosegundos (10^{-15} s), se recurre a la interferencia entre haces con diferentes modos longitudinales acoplados, entendiéndose como modo longitudinal el perfil de distribución de la potencia láser a lo largo de la dirección de propagación.

Cuando la interferencia se produce sólo entre unos pocos modos longitudinales y de forma aleatoria, se puede generar un haz con una intensidad que fluctúa (efecto conocido como “beating effect”), pero cuando esta interferencia se da entre miles de modos, el haz tiende a compensarse obteniéndose un haz cuasi-constante. Si, además, los modos están acoplados, la interferencia es constructiva, generando pulsos de luz ultracortos en el tiempo, pero de gran intensidad. El periodo con el que se producen estos pulsos viene dado por la ecuación (2.2), donde T es el periodo del pulso, c la

velocidad de la luz, y L es la longitud de la cavidad de resonancia. Este procedimiento o método se conoce con el nombre de “mode-locking”.

$$T = \frac{c}{2L} \quad (2.2)$$

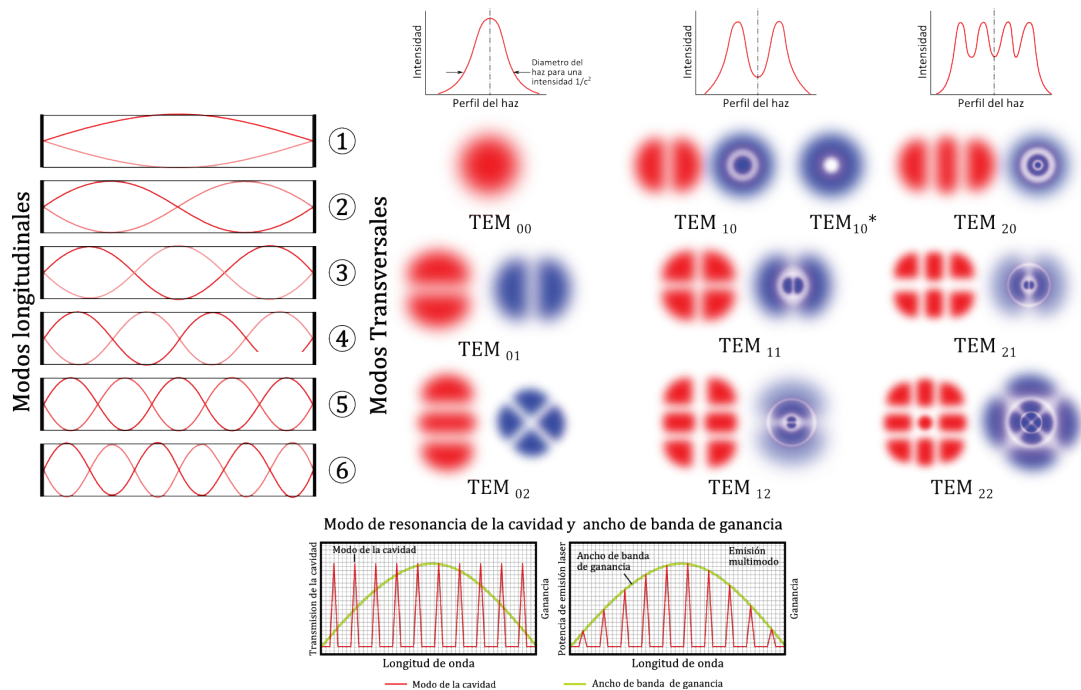


Figura 2.7.- Modos longitudinales (izquierda), Modos transversales (derecha) Hermite-Gaussian (rojo) para resonador de geometría rectangular y Laguerre-Gaussian (azul) para resonador cilíndrico, y modo de resonancia de la cavidad y banda de ganancia (parte inferior).¹¹⁻¹³

Los métodos “mode-locking”, o de bloqueo de modos, se clasifican en función de la fuente de las ondas que se acoplan en activo, pasivo y mixto (**Figura 2.8**). El método “mode-locking” activo consiste en introducir una onda estacionaria en la cavidad láser. La onda estacionaria se puede generar mediante moduladores acústico-ópticos (modulación de amplitud AM), electro-ópticos (modulación de frecuencia FM) o de bombardeo sincrónico o “mode-locking” sincrónico.

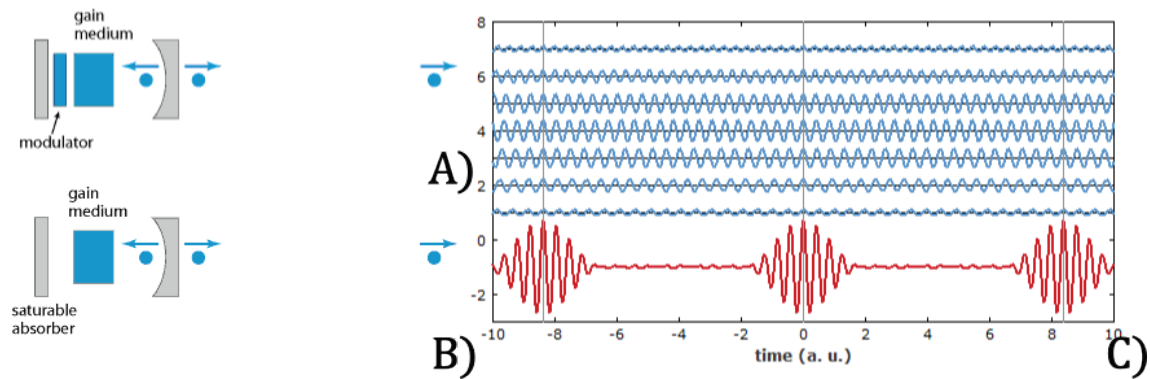


Figura 2.8.- Representación esquemática de un láser de pulsos ultracortos según el modelo *mode-locking* activo A), *mode-locking* pasivo B), y modelo de la generación de un haz pulsado (curva roja) mediante la superposición de siete frecuencias diferentes (curvas azules) C).

Los métodos pasivos no usan señales modulares externas para producir el haz pulsado, sino que usan la propia luz de la cavidad de resonancia para generar cambios en los elementos de la cavidad con los que generar las variaciones necesarias en la luz. Para esto se suele introducir en la cavidad un elemento conocido como absorbente saturable. Este elemento tiene la facultad de presentar diferentes formas de transmisión de luz en función de su intensidad, y se usa especialmente para generar haces pulsados. Resultan interesantes para esta aplicación, ya que son capaces de absorber luz de bajas intensidades y sólo permiten la transmisión de aquella luz que tenga la intensidad lo suficientemente alta. En el caso de láseres de semiconductores se pueden usar combinaciones entre un elemento absorbente saturable y de inyección eléctrica modulada.

En los láseres de gas, el medio activo en la caverna resonante puede estar formado por un gas, plasma iónico o un metal vaporizado almacenado en una ampolla de vacío. El haz de luz será generado por la promoción de los electrones mediante descarga eléctrica. La excitación se puede hacer de modo directo, como en los casos de láseres de argón o kriptón ionizado, o de forma indirecta como en el caso de los láseres He-Ne, en los que el helio en estado excitado transmite la energía al neón que es inerte.

Los pulsos conseguidos con láseres de gases, en base a métodos “mode-locking” que emplean moduladores acústico-ópticos, se encuentran en torno a los 150 ps con una frecuencia de 80 MHz, y con potencias del orden de los vatios. Para conseguir pulsos ultracortos los láseres de gas se usan como generadores de pulsos.

Los láseres de colorantes tienen mejor rendimiento que los láseres gaseosos, incluso aquellos basados en compuestos orgánicos dispersos en disolventes polares como agua, alcoholes o glicoles, ya que éstos poseen una mayor densidad. Los colorantes actúan mediante el principio de desplazamiento al rojo (desplazamiento Stoke), pudiendo generar pulsos ultracortos con longitudes de ondas de unas pocas decenas de nanómetros, al absorber luz en una longitud y emitir a otra. Si la tinta es bombardeada de modo sincrónico se puede usar para generar láseres de pulsos de 100 ps de longitudes de onda del visible o del infrarrojo próximo.

Usando sistemas de doble cavidad se pueden generar pulsos de unos pocos picosegundos con frecuencia de repetición de 80 MHz, y una potencia promedio que oscila entre 10 mW hasta unos pocos cientos de mW, pudiéndose de este modo generar pulsos de longitud de onda desde los 500 nm hasta los infrarrojos. Usados en métodos pasivos de “mode-locking”, como los láseres CPM (Colliding-Pulse Mode-locked) donde los dos haces que generan los pulsos circulan por la cavidad resonante en contradirección, pueden generar pulsos de 60 fs con una frecuencia de repetitividad de 80 MHz con una longitud de onda de 620 nm y una potencia promedio de 20 mW. Usando los láseres CPM como fuentes primarias de luz pulsada de 50 fs, y los colorantes como amplificador por bombeo, se consiguen pulsos de frecuencias de 8 kHz, 40-50 s de pulso y potencias de 9-10 mJ.

Entre los láseres en estado sólido más usados para generar pulsos ultracortos se encuentran los de ión neodimio (Nd^{3+}), los de ión titanio (Ti^{3+}), los de defectos tipo centro F, y los de solitón. El Nd^{3+} se suele usar en disoluciones sólidas, en las que puede encontrarse en concentraciones del orden del 1% de la matriz sólida. El Nd^{3+} se emplea para dopar matrices como cristales de fosfatos, granates de itrio-aluminio (YAG), perovskitas de orto-aluminato de itrio YAlO_3 (Yttrium Aluminum Perovskite, YAP), y en matrices de fluoruro de litio-itrio. Para generar una emisión láser de pulsos ultracortos basados en el método “mode-locked”, los medios potenciadores

han de ser estimulados de forma continua. Los pulsos generados son del orden o inferiores a los 100 ps, la frecuencia del pulso es del orden de los 80 MHz con una potencia de unos pocos vatios.

Al igual que el Nd^{3+} , el Ti^{3+} también se usa en disoluciones de matrices sólidas. Uno de los inconvenientes del Ti^{3+} es que es sólo ligeramente soluble en aluminio. No obstante, el Ti^{3+} se suele usar, sustituyendo el Al^{3+} en la estructura del zafiro, lo que resulta interesante al ser capaz de absorber las longitudes del espectro correspondientes al azul-verde. La fuerte dependencia que tienen los niveles energéticos del estado fundamental y excitado de los zafiros con su estructura hace que el introducir el ión titanio, con un tamaño de radio un 26% superior al del ión aluminio, provoque la absorción característica del Ti:zafiro de las bandas del espectro azul-verde. Los primeros láseres con base Ti:zafiro emitían pulsos de 50 fs llegando en la actualidad a emitir pulsos de hasta 10 fs con potencias del orden de 20 W, con periodo de pulsos de 80 MHz.

Los láseres de defectos tipo centro-F son del tipo de pulsado sincrónico. Este tipo de láseres son resultado de las transiciones electrónicas que se producen en la estructura del haluro. Por la transferencia de un electrón de la estructura a una vacante se genera un defecto del tipo centro-F. Durante el llenado de la vacante el electrón absorbe bandas de amplio espectro y emite bandas del infrarrojo próximo. El primer láser de pulsos que se creó basado en los potenciadores de centro-F estaba formado por una fuente láser de ión krypton de luz roja, que estimulaba un medio potenciador de LiF:F^{2+} . Mediante este dispositivo se logran unos pocos picosegundos de longitudes de ondas comprendidas entre 0,82-1,07 μm .

Los láseres de pulsos ultracortos de solitón vienen derivados de las técnicas que se emplean para al estudio de las fibras ópticas. Estos están formados por un láser de color, acoplado en una cavidad externa de fibra óptica monomodo. En el mejor de los casos con este tipo de láseres se han conseguido pulsos de 200 fs con una potencia promedio de 300 mW a una longitud de onda de 1,56 μm .

Debido a la dificultad que presenta generar monopulsos ultracortos o pulsos ultracortos con largos periodos de repetición con el método “mode-locking”, se han

desarrollado otros métodos. Por ejemplo, el láser de colorantes con retroalimentación distribuida (Distributed Feedback Dye Laser, DF DL), que es un tipo de láser que carece de espejos en la cavidad resonante. En este caso, para conseguir el haz láser se superponen haces pulsantes a lo largo de una célula de tinta, periódicamente distribuida a lo largo de la cavidad.

Otro procedimiento con el que conseguir monopolos de ondas ultracortas es mediante la excitación traslacional de onda (Traveling-wave excitation). Este procedimiento permite usar colorantes de corta vida útil y bajo rendimiento cuántico, ya que estos colorantes, tras el primer impacto, generan un pulso espontáneo de excitación que se transmite a lo largo de la célula, amplificándose a medida que el pulso se desplaza por ella.¹²⁻²⁰

2.3.3. Ablación mediante láser de nano, pico y femtosegundos

La ablación mediante láseres de pulsos ultracortos es una técnica que se basa en el efecto que tiene en un material el bombardeo ultrarrápido de un gran número de pequeños bloques de energía concentrados sobre pequeñas áreas ($\approx \mu\text{m}^2$). La ablación mediante láseres de pulsos ultracortos consiste en generar un gran número de pulsos que, aún siendo de baja potencia, en torno a mW o unos pocos W, están concentrados en periodos de tiempo ultracortos, de nano, pico, femto, y más recientemente hasta de attosegundos (10^{-18} s), y con frecuencias de repetición del orden de los kHz y los MHz. De esta forma se ha conseguido una herramienta que permite degradar de forma precisa, limpia y rápida la gran mayoría de los materiales.

Los materiales, bajo el bombardeo del haz de pulsos ultracortos, sufren una secuencia de cambios físicos o etapas hasta alcanzar su total degradación. Tras los estudios del comportamiento de diversos materiales bajo los efectos del láser de pulsos ultracortos, la secuencia más aceptada está formada por las etapas de amorfización, fusión, recristalización, ebullición nucleada, y finalmente, la ablación; si bien cada una de las etapas tendrá lugar en mayor o menor grado en función del material. El grado en el que cada etapa está presente en el ataque de los materiales por parte del láser depende del modo en el que los electrones absorben y transmiten la energía del haz láser.

Lo que sucede tras el impacto del láser y la absorción por parte de los electrones de la energía es que, posteriormente, se termalizarán hasta alcanzar un equilibrio del tipo Fermi-Dirac, transfiriendo el exceso de energía absorbido a los fonones (proceso de tiempos 100 fs). Los fonones, pasados unos pocos picosegundos, se recombinan a una distribución Bose-Einstein. Este modelo explica los cambios en la estructura causados por procesos no térmicos.²¹⁻³²

2.4. LITOGRAFÍA POR INTERFERENCIA LÁSER

2.4.1. Desarrollo histórico

Las técnicas litográficas, y la fotolitografía en concreto, han sido técnicas fundamentales para la industria de los circuitos integrados, impulsando su desarrollo al permitir miniaturizar e integrar cada vez más circuitos en los procesadores que han surgido con cada nueva generación. El desarrollo de este tipo de componentes y dispositivos, y la demanda comercial así como funcional y aplicada que se ha ido sucediendo en los últimos 40 años, ha obligado a mejorar y adaptar las técnicas fotolitográficas a nuevos materiales impulsando su aplicación y su desarrollo en otros campos de la tecnología, como la medicina o la de ingeniería de materiales, por citar algunos ejemplos. Todo esto es debido a que los soportes técnico y teórico necesarios para aplicar y desarrollar los procedimientos litográficos resultan ser muy sencillos y eficientes.

Entre las técnicas fotolitográficas, las basadas en procesos de interferencia de luz, están siendo de especial interés debido al grado de miniaturización y alta definición de los patrones que se pueden conseguir. Por esto, este tipo de técnicas resultan útiles en el desarrollo de materiales en los que sus propiedades y funcionalidad dependen de sus estructuras y del tamaño de éstas, como son la creación de cristales fotónicos, así como el crecimiento de nanohilos y nanotubos. También resultan de especial interés para la investigación de elementos de materiales compactos y en el almacenamiento magnético. Estas técnicas, además, resultan de interés debido a su relativa sencillez y al bajo coste del equipamiento necesario, a lo que se suma la

posibilidad de aplicar estos procedimientos de forma extensible a grandes áreas, con una gran regularidad, repetitividad y precisión.

Los fundamentos teóricos en los que se basan las técnicas fotolitográficas se retrotraen a los primeros estudios sobre la luz y sus propiedades, y a su evolución a lo largo del tiempo. Así uno de los orígenes de estas técnicas se puede fechar en 1801, cuando Thomas Young llevo a cabo su experimento de la doble rendija, con el que demostró el comportamiento ondulatorio de la luz.^{33,34} Otro de los orígenes fundamentales de estas técnicas fue el experimento llevado a cabo por Humphrey Lloyd en 1843, que consistió en generar los patrones de interferencia de luz, empleando para ello espejos.^{35,36} Otro gran avance en el desarrollo de estas técnicas fue el que hizo Gabriel Lippmann al usar los procesos de interferencia de la luz, usando películas fotográficas de emulsión de plata, para conseguir la primera foto en color en 1891.^{37,38} Ya en el siglo XX, y en base a los principios de interferencia, Dennis Gabor consiguió el primer holograma³⁹⁻⁴¹ y, 12 años más tarde, en 1960, Theodore H. Maiman (**Figura 2.9.**) consiguió la primera de fuente de luz coherente al desarrollar el primer láser de base de rubí, y que usó de forma práctica para medir distancias, velocidades y aceleraciones con gran precisión.⁴²⁻⁴⁵ Poco después, en 1967, P.H. Langebeck fue capaz de usar la interferometría Lloyd con láseres para testar la irregularidad de grandes superficies lisas. Esto condujo, en la década de 1970, a un gran número de investigadores a centrar sus esfuerzos en el estudio de las fotoresinas y la creación de hologramas, desarrollando para ello las técnicas holográficas y de litografía por interferencia láser.

2.4.2. Experimento de Thomas Young

Los fundamentos teóricos en los que se basan las técnicas fotolitográficas fueron asentados por Thomas Young a través de su famoso experimento de la doble rendija. A partir de este sencillo experimento demostró el comportamiento ondulatorio de la luz. Este experimento consistió en hacer converger dos haces de luz monocromática coherente en fase. Al converger los dos haces de luz sus ondas interfieren entre sí, y como resultado de esta interferencia se generará el patrón espectral, que se puede ver proyectado en forma de franjas de luz.



Figura 2.9.- A) *Thomas Young*; B) *Humphrey Lloyd*; C) *Gabriel Lippman*; D) *Dennis Gabor*; E) *Theodore H. Maiman*.

En la época en la que Thomas Young realizó su experimento las únicas fuentes de luz disponibles emitían luz de tipo incoherente, como la luz de las velas (**Figura 2.10.**). Por lo tanto fue necesario transformar la luz incoherente de las velas en luz monocromática coherente. Para lograrlo hizo pasar la luz incoherente a través de un orificio o mirilla, de este modo consiguió seleccionar las ondas de luz con una longitud de onda concreta, de forma que fuese constante tanto en el espacio como en el tiempo. En la actualidad todo este proceso ha sido sustituido por el uso de láseres, que son capaces de generar haces de luz monocromática coherentes con la longitud de onda deseada.

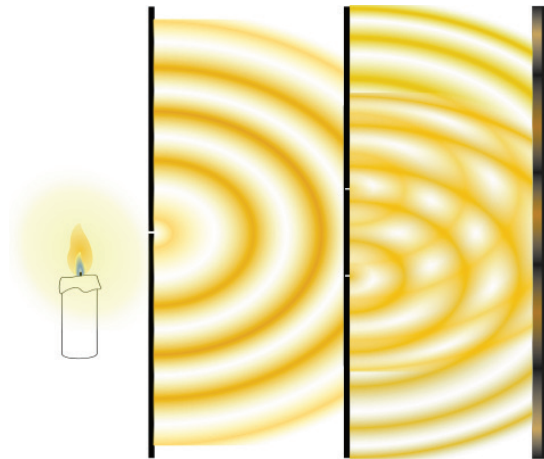


Figura 2.10.- Representación del experimento de Thomas Young mediante fuente de luz incoherente.

Una vez obtenida la fuente de luz monocromática coherente, el experimento de Young consistió en hacer atravesar la luz por dos mirillas próximas entre sí. Como resultado del tránsito de la luz por las dos mirillas, se observó que la luz proyectada generaba un patrón en forma de franjas de luz y sombra. Este fenómeno, conocido como patrón de interferencia, es debido a que la luz, al atravesar ambas rendijas, genera dos haces de luz en fase, que al converger interfieren entre sí.

De este experimento se pudo deducir que tanto el periodo del patrón de líneas, así como la intensidad de cada una de las franjas, dependían de las propiedades de la luz usada en él. Se comprobó que la intensidad de cada una de las líneas generadas por el fenómeno de interferencia guarda con la intensidad de los haces y con el ángulo con el que convergen la siguiente relación (2.3).

$$I_r = I_1 + I_2 + 2\sqrt{(I_1 I_2)} \cos \phi \quad (2.3)$$

Dónde I_r es la intensidad resultante, I_1 e I_2 son las intensidades de cada haz que interviene en el proceso de interferencia, y ϕ es el ángulo de desfase entre las ondas de ambos haces.

Otro parámetro que influye en el proceso de interferencia es la distancia coherente. La distancia coherente es la que determina la posición relativa de las líneas del

patrón de interferencia, ya que esta distancia determina los puntos en los que las ondas de luz interfieren forma constructiva, sumándose sus intensidades según la ecuación (2.3), y dónde interfieren de forma destructiva y las ondas se neutralizan. Esta distancia es función de la longitud de onda λ de los haces, y de la diferencia entre las distancias desde los focos de luz y el punto de interferencia (**Figura 2.11.**). Gracias al experimento de la doble rendija se pudo observar que, cuando la diferencia entre las distancias recorridas por los haces ($r_1 - r_2$) es igual a la longitud de onda λ o un múltiplo entero n de ésta, la interferencia será constructiva ($r_1 - r_2 = n \lambda$, para $n \geq 0$), y se producirá un máximo de interferencia. En cambio, si el valor ($r_1 - r_2$) es igual a un múltiplo impar de la longitud de la semionda $\lambda/2$, la interferencia es destructiva ($r_1 - r_2 = (2n+1) \lambda/2$, para $n \geq 0$), y se producirá un mínimo de interferencia.

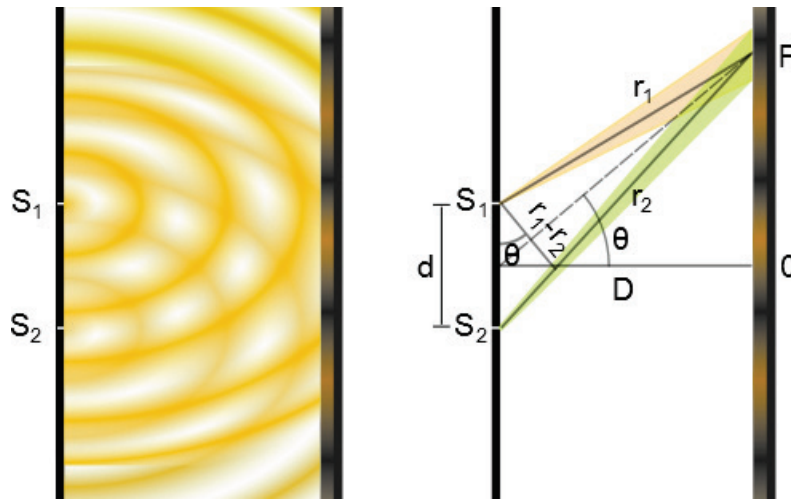


Figura 2.11.- Posición de las bandas del espectro del patrón de interferencias, posición de las bandas de luz.

Se pudo observar que las posiciones de los máximos y mínimos quedaban descritas según las siguientes condiciones matemáticas.

$$P_{max} = n\lambda \times \frac{D}{d} \quad \forall n \geq 0 \quad (2.4)$$

$$P_{max} = (2n + 1)\lambda \times D/2d \quad \forall n \leq 0 \quad (2.5)$$

$$\text{Donde } d = (r_1 - r_2) \sin \theta \quad (2.6)$$

Hay que tener en cuenta que S_1 y S_2 , son las rendijas, d es la distancia entre éstas, D es la distancia desde el centro de d hasta la pantalla, r_1 y r_2 son las trayectorias de los haces generados en S_1 y S_2 , respectivamente, y θ es el ángulo entre la recta D y la línea que une el centro de la distancia entre las rendijas o distancia d y el punto P .

Si el frente de onda del haz de luz está libre de cualquier distorsión se obtienen líneas del patrón de interferencia con una separación periódica y bien definida. El periodo Λ , con que aparecerán las líneas del patrón, está relacionado con longitud de onda según la siguiente ecuación (2.7).

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\theta_1) + \sin(\theta_2)} \quad (2.7)$$

Donde el periodo de repetición del patrón de interferencia Λ está directamente relacionado con la longitud de onda del láser λ y el ángulo de cada haz con la normal de la superficie de impacto θ_1 y θ_2 (**Figura 2.12**).

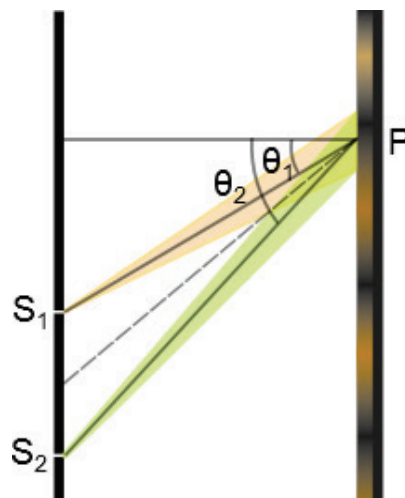


Figura 2.12.- Periodo de repetición del patrón de interferencia.

2.4.3. Principio de superposición de funciones sinusoidales; un modelo de interferencia entre ondas

a) Principios matemáticos de las funciones sinusoidales; modelo de onda

Una onda es la forma en la que la energía se transmite a través de un medio, independientemente que este medio sea un sólido, un líquido, un gas o el vacío. Toda onda, con independencia de su naturaleza o medio por el que se propague, está descrita por una ecuación de onda. La ecuación de onda es la expresión matemática que describe la propagación de la energía en función de los cambios o perturbaciones que se dan en el medio de propagación. Una de las condiciones de los fenómenos ondulatorios, u ondas, es que son resultado de un cambio del estado fundamental, o de equilibrio, de la energía de un medio. Otra condición que cumple el fenómeno ondulatorio es que la alteración que se ha producido en el medio se ha de propagar por él desde un punto de inicio o fuente. En ausencia de la fuente de perturbación el fenómeno ondulatorio desaparece, volviendo el medio a su estado inicial de equilibrio sin que en él se observe alteración alguna respecto a su estado inicial.

En función de cómo se comporte el medio a la hora de transmitir la energía, existen las ondas longitudinales, si los cambios se dan en la dirección de la propagación de la onda, y las ondas transversales, cuando la transmisión se da en la dirección perpendicular a la dirección propagación (**Figura 2.13**). Los valores característicos de las ondas son su amplitud A , la longitud entre dos máximos consecutivos o longitud de onda λ expresada en nanómetros (nm), y la frecuencia f o periodo T . La frecuencia es el número de ciclos completos que suceden en un periodo de tiempo y se expresa en hercios (Hz), mientras que el periodo es el tiempo que necesita una onda para alcanzar dos máximos consecutivos, es decir, el tiempo necesario para hacer un ciclo completo, y se expresa en segundos (s). Como resultado de estas dos definiciones, tenemos que la frecuencia es el inverso del periodo ($f = T^{-1}$).

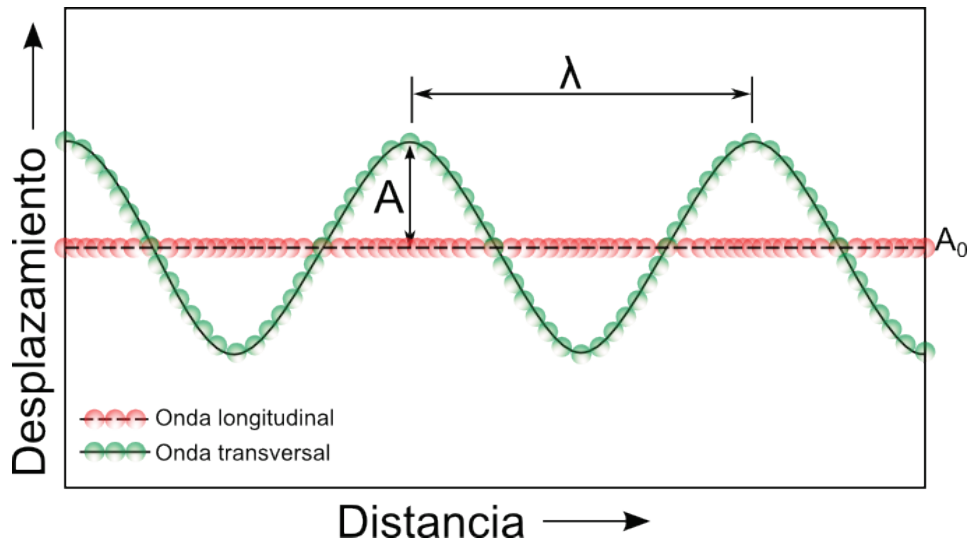


Figura 2.13.- Representación de una onda transversal y una onda longitudinal.

De forma general, la ecuación de una onda (2.8) es una expresión que relaciona el desplazamiento (y) en función de la distancia (x) y el tiempo (t).

$$y(x,t) = A \cos(\omega t - kx) \quad (2.8)$$

Donde A es la amplitud que tiene la onda, ω es la frecuencia angular, y k el número de onda angular. Tanto ω como k están relacionados con el periodo T y con la longitud de onda λ , de acuerdo con las ecuaciones (2.9).

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f; [\omega] = \text{rad}/s \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}; [k] = \text{rad}/m \quad (2.9)$$

La relación entre ω y k proporciona la velocidad de fase de la onda θ , según la ecuación (2.10).

$$\theta = \frac{\omega}{k} = \frac{2\pi/T}{2\pi/\lambda} \rightarrow \theta = \frac{\lambda}{T}; [\theta] = m/s \quad (2.10)$$

b) Principio de superposición de dos ondas

Una propiedad de las ondas a tener en cuenta es el hecho que dos ondas independientes se puedan sumar, es decir, que cumplan el principio de superposición. Este hecho es importante ya que es lo que explicaría el fenómeno de interferencia, y para eso son necesarias dos ondas (ecuación (2.11)). Cuando las ondas cumplen que tienen la misma frecuencia y la misma amplitud, y la única diferencia entre ambas es que una respecto a otra están desfasadas un ángulo de desfase ϕ , tal y como se ve en la **Figura 2.14**, se puede aplicar el principio de superposición según la ecuación (2.12).

$$y_1(x,t) = A \cos(\omega t - \kappa x) \quad y_2(x,t) = A \cos(\omega t - \kappa x + \phi) \quad (2.11)$$

$$y = y_1(x,t) + y_2(x,t) \quad (2.12)$$

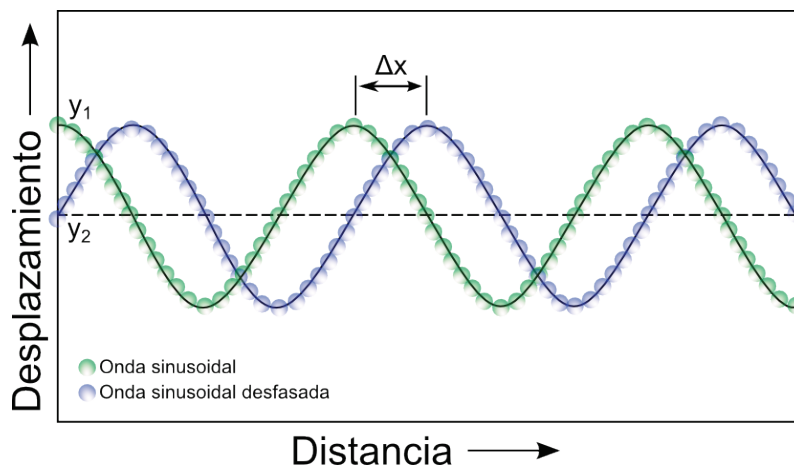


Figura 2.14.- Representación de dos ecuaciones sinusoidales desfasadas $\phi = \Delta x$.

Así la nueva onda resultante será la suma de las ondas y_1 e y_2 , y tendrá una ecuación de onda igual a la representada por la ecuación (2.13).

$$y = A \cos(\omega t - \kappa x) + A \cos(\omega t - \kappa x + \phi) \quad (2.13)$$

Aplicando la condición trigonométrica de la suma de los cosenos, ecuación (2.14), de dos ángulos cualesquiera, se obtiene la ecuación (2.15).

$$\cos(a) + \cos(b) = 2 \cos\left(\frac{a+b}{2}\right) \cos\left(\frac{a-b}{2}\right) \quad (2.14)$$

$$y = 2A \cos\left(\omega t - \kappa x + \frac{\phi}{2}\right) \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (2.15)$$

Organizando adecuadamente los términos de la ecuación (2.15) se obtiene una expresión matemática más sencilla que describe a la onda resultado de la suma de las ondas $y_1(x,t)$ e $y_2(x,t)$ (ecuación (2.16)). Se puede observar que la onda resultante tiene una amplitud $A(\phi)$, que a su vez depende del desfase entre ondas y de un ángulo de desfase, que sería la mitad del desfase existente entre las dos ondas iniciales. A partir de los términos que componen la ecuación (2.16), expresados en la ecuación (2.17), se puede llegar a las tres condiciones de interferencias posibles (**Figura 2.15**).

$$y = A(\phi) \cos(\omega t - \kappa x + \phi') \quad (2.16)$$

$$\text{Dónde } A(\phi) = 2A \cos\frac{\phi}{2} \quad \text{y} \quad \phi' = \frac{\phi}{2} \quad (2.17)$$

La primera de ellas corresponde a la situación en que las dos ondas están desfasadas un ciclo o un múltiplo entero de un ciclo. En esta circunstancia el desfase ϕ que tienen las ondas entre sí es un valor par de π , es decir, $\phi = 2n\pi$ con $n > 0$. Aplicando esta condición al valor de $A(\phi)$ obtenido de la ecuación (2.17), la amplitud de la onda resultante será igual a la suma de las amplitudes de las ondas originales, $A(\phi) = 2A$. En este caso se dice que la interferencia entre las ondas es constructiva (**Figura 2.15C**). En estas condiciones, las ondas $y_1(x,t)$ e $y_2(x,t)$ son coincidentes, es decir, los máximos coinciden en el mismo punto, que matemáticamente se expresaría como $\Delta x = n\lambda$. De acuerdo con esto, se puede decir que:

$$\Delta x = n\lambda \text{ y } \phi = 2n\pi \quad (2.18)$$

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = \frac{\phi}{2\pi} \quad (2.19)$$

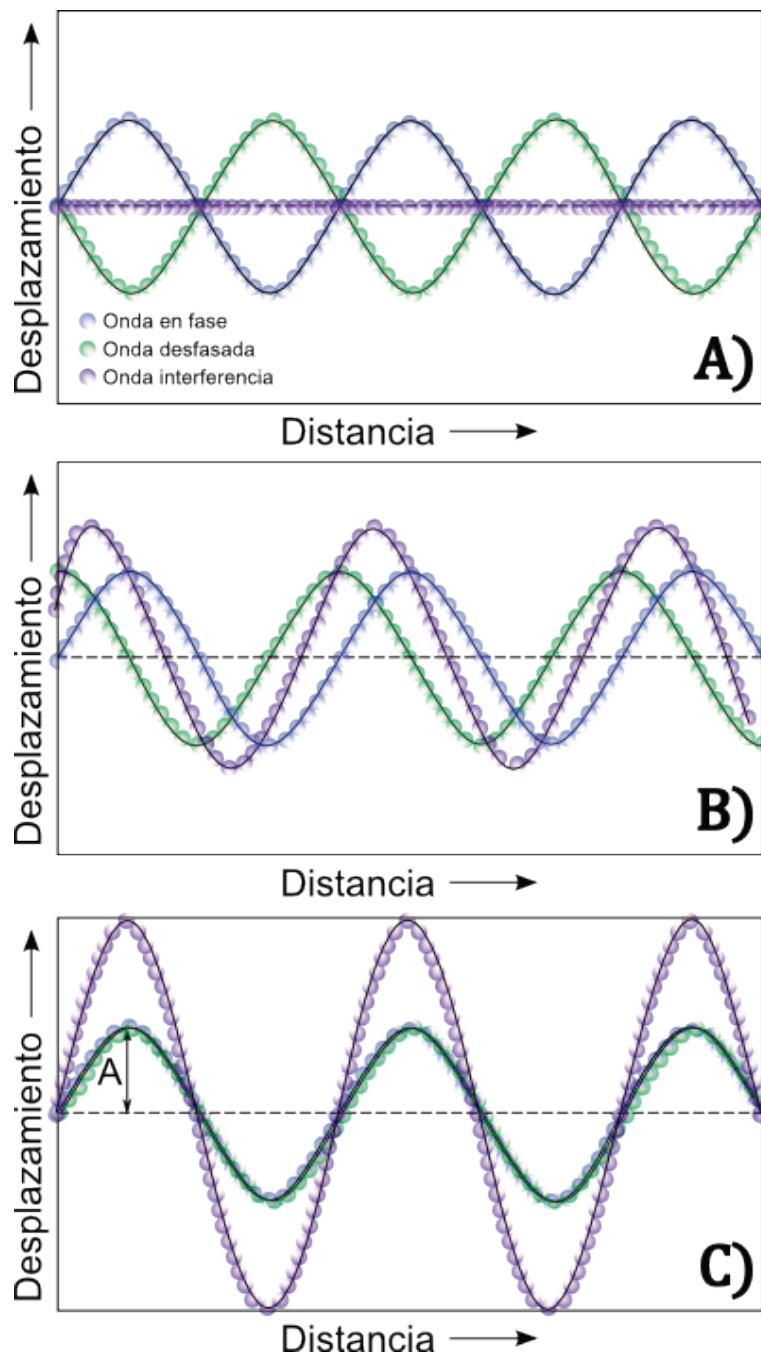


Figura 2.15.- Proceso de interferencias A) destructiva, B) intermedio y C) constructiva.

Para el caso en que el valor de ϕ es un valor impar de π , $\phi = (2n+1)\pi$ con $n \geq 0$, o lo que es lo mismo $\Delta x = n\lambda/2$, se obtiene que $A(\phi) = 0$. En estas circunstancias la interferencia entre ondas se da de forma destructiva (**Figura 2.15A**). Finalmente, para valores de ϕ intermedios, las ondas resultantes tendrán valores de amplitud intermedios a los dos supuestos mencionados con anterioridad (**Figura 2.15B**).

2.4.4. Equipamiento y componentes

Valiéndose de los procesos de interferencia se han desarrollado distintos métodos de litografiado, que se suelen clasificar en función del número de haces de luz y de la forma en que se consiguen los mismos. Como regla general el número de haces dependerá del diseño del patrón con el que se va a estructurar la superficie. Así para generar patrones en 1, 2 o en las 3 dimensiones del espacio, se emplearán, respectivamente, procedimientos en los que intervengan 2, 3, 4 o más haces.

Éstos han de estar formados por luz monocromática coherente en fase, es decir, los haces han de cumplir que sólo tengan una frecuencia, que no sufran pérdidas de energía a lo largo del tiempo y a lo largo del recorrido que hagan, y que los haces incidentes tengan la misma frecuencia de onda. Para conseguir una fuente de luz monocromática coherente el método clásico consiste en hacer pasar la luz procedente de cualquier fuente de luz a través de un orificio o rendija. Pero con la aparición y los avances en la tecnología láser, y su reducción de precio, lo más sencillo y, por tanto, de uso más frecuente en la actualidad, es recurrir a ellos como fuentes de luz.

Por otro lado, para conseguir los diferentes haces de luz se suelen seguir dos métodos. El primero de ellos es usar tantos láseres como fuentes de luz se vayan a emplear en el proceso de interferencia. Este método suele usarse en procesos en los que se necesita una gran potencia láser, como la ablación láser. Pero usar múltiples fuentes independientes de luz tiene como inconveniente la dificultad a la hora de ajustar bien la fase de los láseres. Por eso, para los sistemas en los que no se requieren altas potencias, y con el fin de tener haces de luz en fase de una forma sencilla, un procedimiento frecuentemente usado es obtenerlos dividiendo la luz procedente de una sola fuente de emisión, para luego hacerlos converger sobre la

misma superficie. Este método permite generar múltiples haces en fase de forma más sencilla.

Según el procedimiento que se use para dividir los haces las técnicas de interferencia se pueden clasificar en dos grupos básicos. Estos grupos son la interferometría con espejos de Lloyd (Lloyd's mirror interferometer) y la interferometría de haz múltiple (Figura 2.16).

En el caso de la interferometría por espejos de Lloyd la división del haz se hace usando un sistema de espejos que, por reflexión, dividen el haz en dos. De la convergencia de estos haces se genera el espectro de interferencia. La principal limitación de este procedimiento de multiplicación es que la extensión de las áreas que pueden ser cubiertas está limitada en su tamaño. Debido a que con esta técnica no es necesario usar elementos ópticos para corregir y redirigir la trayectoria de los diferentes haces se eliminan los errores que la presencia de estos pudiera generar, dando como resultado patrones muy regulares y de fácil reproducibilidad.

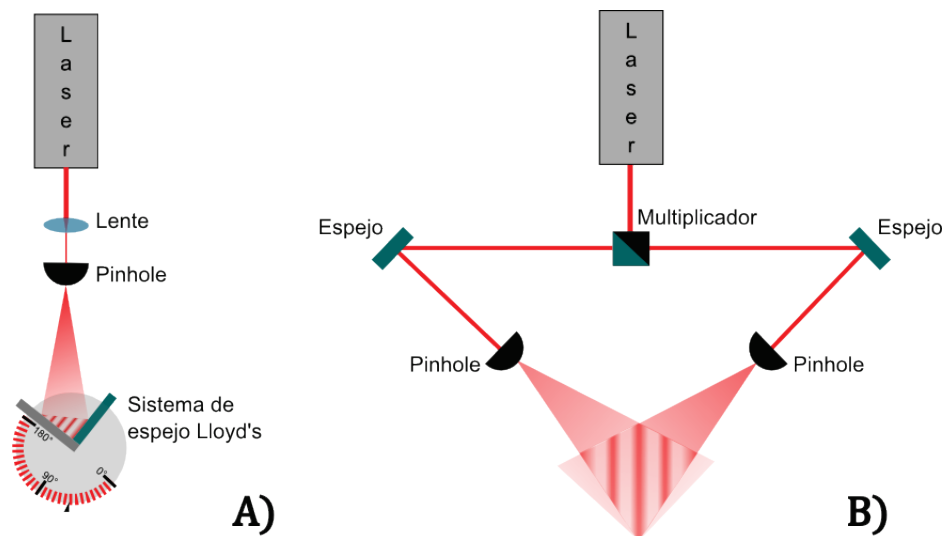


Figura 2.16.- A) Espejo de Lloyd, B) haz múltiple.

En los sistemas de interferencia de dos, tres o más haces, éstos se generan haciendo pasar el haz de luz a través de uno o varios multiplicadores (Beam splitter) (Figura 2.17). Tras la división del haz, éstos son corregidos y redirigidos mediante un sistema de espejos, lentes y aberturas, para finalmente hacerlos converger. Una

ventaja de este método es que permite generar patrones de forma extensible. Además permite trabajar con 2, 3, 4 o más haces, con los que se pueden crear patrones más complejos y/o reducir el número de pasos necesarios para conseguir un patrón dado. Una gran desventaja es que la presencia de los elementos ópticos introducidos hace que el sistema se vuelva mucho más complicado y que, además, aparezcan aberraciones ópticas que se transmiten al patrón en forma de defectos.

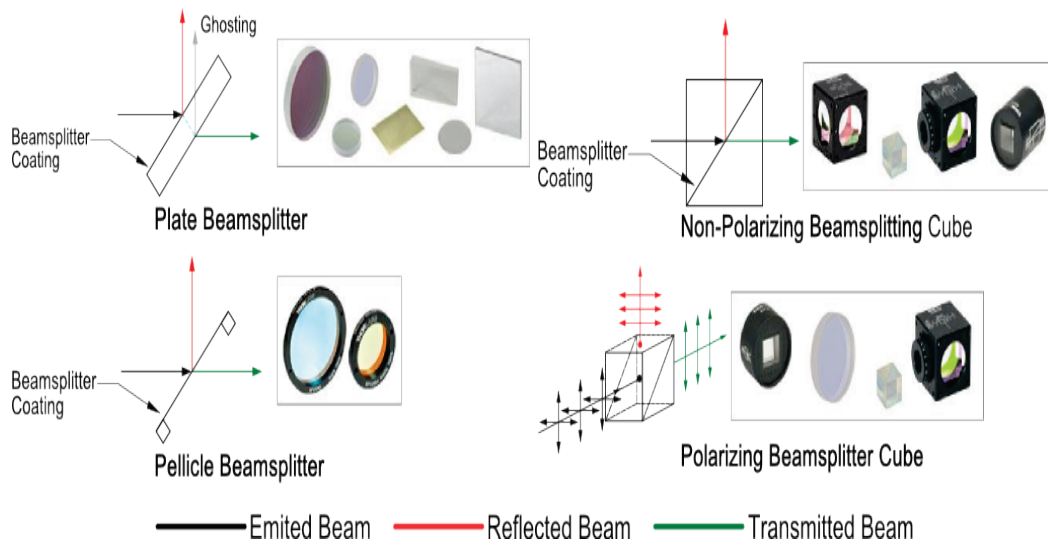


Figura 2.17.- Modelos comerciales de Beam splitters.⁴⁶

a) Interferometría con espejos Lloyd, principios.

De todos los procedimientos de fotolitografía por interferencia, el de tipo Lloyd es el más sencillo, al ser el que menor equipamiento requiere. El equipamiento básico está formado por una fuente de luz con un perfil de distribución energética tipo Gauss de larga coherencia láser, una mirilla con la que regular el paso de luz, y un espejo de tipo Lloyd (**Figura 2.18**).

El espejo de tipo Lloyd es un elemento formado por dos planos en ángulo, normalmente con un ángulo de 90° entre sí. Ambas superficies están unidas por una articulación, que permite abrir el ángulo e introducir la muestra en la unión entre ambos planos y así sujetarla durante la exposición. Uno de los planos, en su parte interna, está pulido hasta el grado espejo siendo esta la razón por la que a este elemento se le conoce como espejo de Lloyd (**Figura 2.18D**).

El espejo que está en ángulo respecto a la superficie a tratar⁴⁷ es el dispositivo que se usa para dividir el haz láser y crear el segundo haz necesario para generar el patrón de interferencia a imprimir. Este sistema espejo-muestra suele ir colocado sobre una plataforma giratoria, de forma que ésta permitirá controlar el ángulo de incidencia de forma precisa y fácil, y con ello poder controlar el periodo de las líneas del espectro.

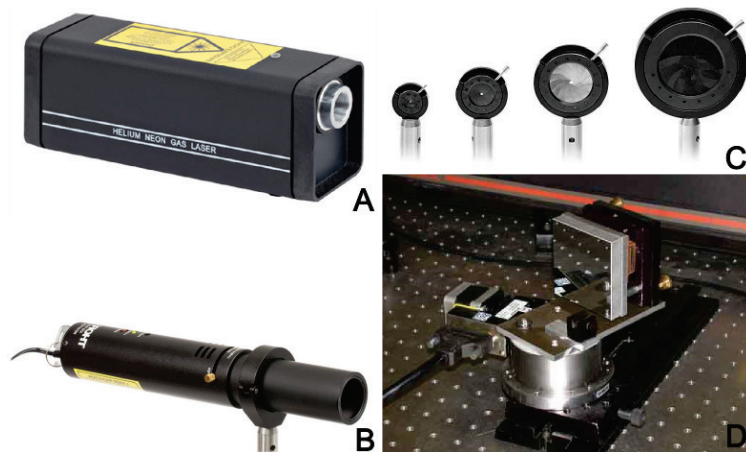


Figura 2.18.- Componentes del sistema de interferencia Lloyd. A) Fuente de luz láser de 633 nm, B) Fuente de luz láser de 405 nm, C) Mirillas y D) Espejo de Lloyd en su soporte.⁴⁶

La configuración más típica es aquella en la que el centro del haz está alineado con la intersección entre la superficie espejada y la superficie del soporte de la muestra. Una conformación típica de este sistema es aquella en la que el haz está alineado de modo simétrico sobre el sustrato y el espejo, para obtener así dos haces de intensidades I_1 e I_2 iguales entre sí, pero también cabe la posibilidad de dividir el haz en haces de diferentes intensidades.

La ecuación (2.20), para el caso en el que ambos haces incidan con un ángulo simétrico, quedaría del siguiente modo.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.20)$$

Cuando el haz se expande tres de las propiedades del haz se ven modificadas. Así, la intensidad del haz disminuye, mientras que el diámetro del haz y el radio del frente aumentan. Esto permite irradiar un área mayor, y que el área tenga una exposición más uniforme. En pocas palabras, esto significa que el frente de onda se aproxima a un frente plano a medida que éste se expande.⁴⁸⁻⁵¹

b) Interferometría de haz múltiple.

Si lo que se necesita es exponer grandes áreas, la técnica que se emplea es la interferometría de doble haz. En esta técnica el rayo se divide en dos haces mediante un fotomultiplicador, luego ambos haces son concentrados por lentes y expandidos mediante mirillas de forma que ambos haces estén alineados con el sustrato. La intensidad y la distribución radial de éstos son iguales.

Ambos láser tienen diferentes caminos ópticos, lo que hace que esta técnica sea muy sensible a las corrientes de aire. Las corrientes de aire pueden generar diferencias de fase entre ambos haces de forma que el patrón de interferencia podría fluctuar. Por eso puede resultar necesaria la existencia de un sistema de corrección de fase para compensar cualquier cambio en el flujo de aire. Otro efecto de las corrientes de aire en el láser es que éste puede ver modificada su frente, efecto que no puede ser corregido. Este efecto sólo puede ser prevenido, aunque no eliminado del todo, cubriendo la zona de trabajo con una campana que la resguarde.

Si se quiere modificar el periodo de grabado λ , y por extensión el patrón, se tendría que mover y realinear todo el sistema de espejos. Además conseguir estructuras 2D implica colocar el sustrato en un soporte giratorio, mientras que para conseguir estructuras 3D sería necesario un sistema más complicado ya que implicaría el uso de un tercer haz.⁵²

2.4.5. Litografía por interferencia láser

a) Fotoresinas

Una fotoresina, o resina fotosensible, es una resina que cambia sus características químicas con la exposición a la luz (generalmente luz ultravioleta). En su origen las

fotoresinas se diseñaron para la fabricación mediante fotolitografía de circuitos integrados, por lo que debían tener ciertas propiedades para ser aptas para este uso. Una de ellas era que se pudiesen aplicar fácilmente mediante técnicas de contribución, para generar así capas finas y homogéneas. También debían tener buenas propiedades adherentes con materiales de diferente naturaleza como metales, semiconductores y aislantes, para poder formar sistemas de capas de diferentes materiales. Además, han de tener una buena capacidad de reproducción de los patrones, siendo interesante reproducir líneas con una relación altura/anchura lo más grande posible sin que las estructuras colapsen. También han de ser resistentes a ambientes rigurosos como ambientes de alta temperatura, altamente ácidos y/o la acción de plasmas.

En las técnicas fotolitográficas la formación de los motivos en la fotoresina se consigue modificando su solubilidad. Esta modificación de la solubilidad se puede realizar mediante dos procesos: el entrecruzamiento, que reduce la solubilidad del polímero, siendo el proceso en el que se basan las fotoresinas negativas; y la degradación de la cadena principal, que aumenta la solubilidad de las fotoresinas, y es el proceso en el que se basan las fotoresinas positivas. Los sistemas clásicos, de efectividad confirmada, se han basado en el entrecruzamiento de poli(cis-isopreno) como fotoresina negativa, y en los sistemas de base novolaca como fotoresina positiva.

Como consecuencia del avance en la miniaturización de los circuitos, se ha tenido que recurrir a fuentes de longitudes de onda menores: 248 nm (KrF), 193 nm (ArF) y 157 nm (F₂) (**Tabla 2.1**). Es por ello que, para trabajar a estas nuevas longitudes de onda, se han desarrollado formulaciones sensibles a ellas, conocidas como resinas químicamente potenciadas.

b) Fotorreacciones de la cadena polimérica.

De acuerdo a la ley de Grotthus-Draper,^{53,54} un sistema fotoquímico reaccionará químicamente cuando este absorba una radiación que sea capaz de provocar una transición electrónica. En el caso de las moléculas orgánicas esto sucede con mayor

frecuencia cuando están presentes cierto tipo de estructuras, conocidas como grupos cromóforos (**Tabla 2.2**), que resultan ser resonantes con ciertas longitudes de onda.

Tabla 2.1.- *Relación entre la longitud de onda de la radiación y el tamaño mínimo del detalle alcanzado.*⁵⁰

LWmin (μm)	Fuente de emisión	Longitud de onda (nm)
0,8	Lámpara de vapor de Hg	436 (g-line), 365 (i-line)
0,5	Lámpara de vapor de Hg	436, 365, 250
0,35	Láser UV KrF	248
0,25	Láser UV KrF	248
	Láser UV ArF	193
0,18	Láser UV ArF	193
0,090	Láser UV F2	157
	Láser UV ArF a)	193
0,065	Láser UV F2	157
	Láser UV ArF ^{a)}	193
0,045	Fuente EUV ^{b)}	13,5 ^{c)}

a) Usado en tecnología de alta resolución (hard Resolution Enhancement Technology RET), incluidas las técnicas de inmersión y de máscaras de cambio de fase.

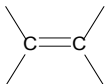
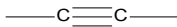
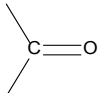
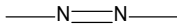
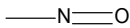

b) Cogeneración de plasma por descarga y láser y electrones impulsados por fuentes de luz ultravioleta extrema (EUV).

c) Emisiones de L-shell del silicio.

La actividad química de los grupos cromóforos es debida a dos procesos. El primero de ellos es la reducción en la tensión de los enlaces entre átomos adyacentes, al promover los electrones a niveles superiores de energía, pudiendo tener como consecuencia la rotura del enlace (**Esquemas 2.1 y 2.2**). Este tipo de procesos son rápidos (10^{-12} s) y son incontrolables e impredecibles. El segundo proceso es consecuencia del hecho de que el electrón excitado se encuentre en un estado

metaestable. Este tipo de proceso implica periodos de tiempo más largos (\approx ms). Periodos de tiempos tan largos aumentan la probabilidad de que se den reacciones intermoleculares (**Esquema 2.2**).

Tabla 2.2.- Grupos cromóforos más frecuentes.⁵⁰

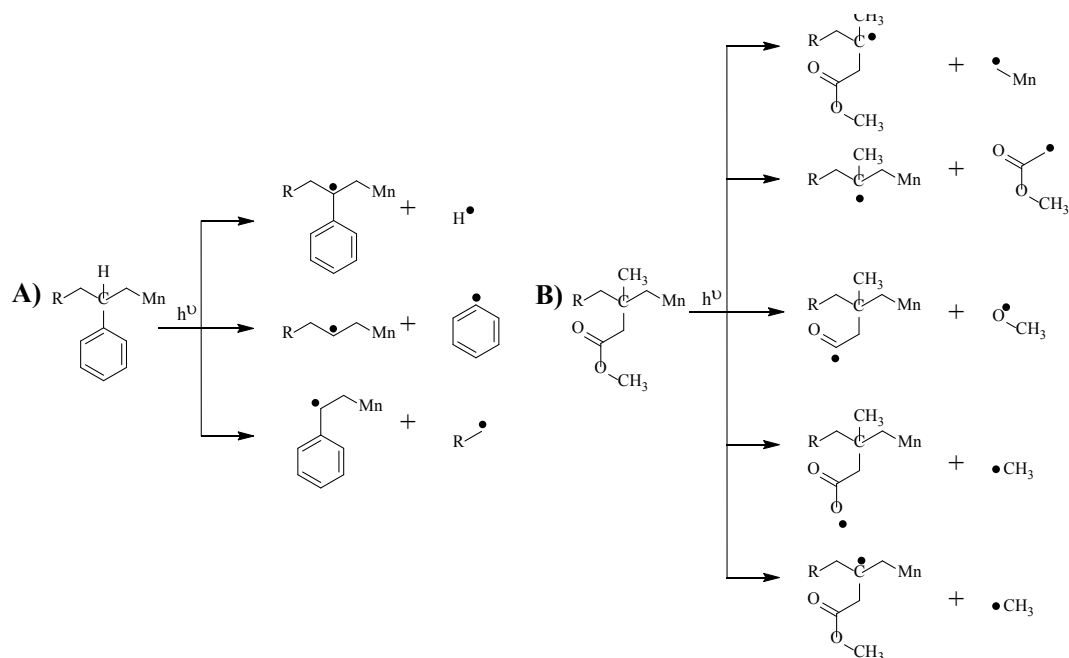
Cromóforos	Grupo	λ_{\max} (nm) ^{a)}	ϵ_{\max} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^{b)}	Transición electrónica
	Etileno	193	10 ⁴	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetilenos	173	6x10 ³	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetona	187	10 ³	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Azometano	271	15	$n \rightarrow \pi^*$
		347	5	$n \rightarrow \pi^*$
	t-Nitrosobutano	300	100	$\pi \rightarrow \pi^*$
		665	20	$n \rightarrow \pi^*$
	Nitrito de amilo	219	219	$\pi \rightarrow \pi^*$
		357	357	$n \rightarrow \pi^*$

a) Longitud de la máxima absorción.

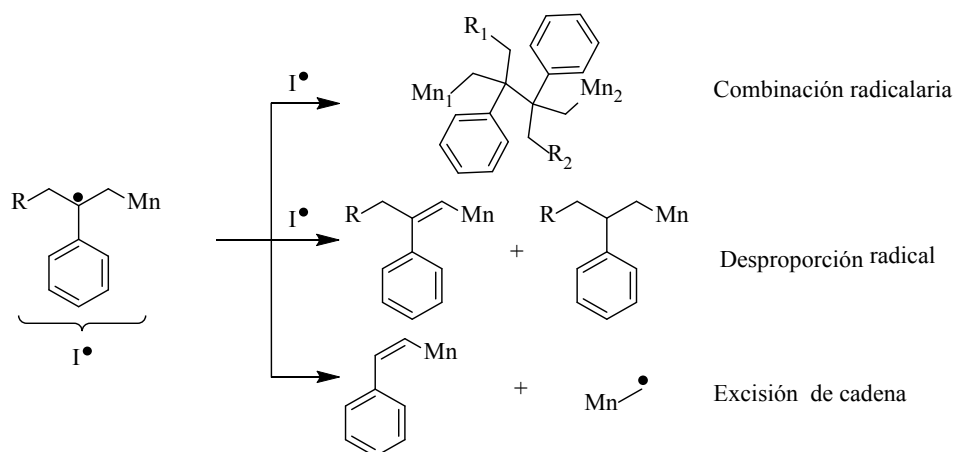
b) Coeficiente extinción molar ($\log I_0/I = \epsilon c \ell$).

La escisión de los diferentes enlaces covalentes propios de las moléculas alifáticas (C-H, C-C y C-O) requieren una energía aproximada de 3,5 eV, energía que corresponde a las longitudes de onda comprendidas entre los 250 nm (4,96 eV) y los 400 nm (3,1 eV). Esto es común a todas las moléculas orgánicas, independientemente de su tamaño y su longitud, pero en el caso de los polímeros cabe mencionar dos fenómenos determinantes en sus propiedades como son el

entrecruzamiento y la escisión de la cadena polimérica, que juegan un papel crucial en la fotolitografía y en las reacciones de foto-oxidación.



Esquema 2.1.- Especies radicales generadas en la fotodegradación del poliestireno (PS) A) y del polimetacrilato de metilo (PMMA) B).



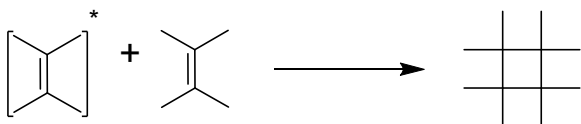
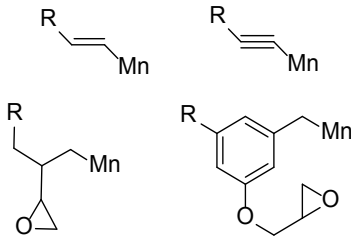
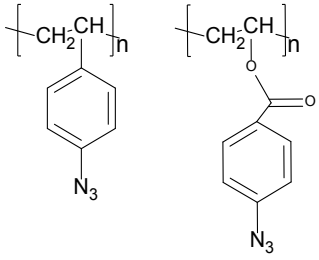
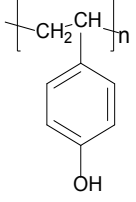
Esquema 2.2.- Reacción entre radicales formados en la fotólisis del PS.

c) Entrecruzamiento

El entrecruzamiento consiste en la formación de enlaces entre dos macromoléculas, de forma que el peso molecular promedio aumenta al crearse una

red tridimensional insoluble. El entrecruzamiento puede ser consecuencia de varias vías, algunas de las cuales se basan en la reacción de grupos laterales en las cadenas de los polímeros, otras en cambio se basan en la presencia de moléculas fotoactivas que se mezclan con el polímero, aunque la más común se basa en reacciones de cicloadición [2+2] entre dobles enlaces de grupos laterales o por reacciones de polimerización a través de grupos laterales (**Tabla 2.3.**).

Tabla 2.3.- Reacciones clásicas y estructuras representativas.

Reacción de entrecruzamiento	Estructuras representativas
Por cicloadición de enlaces C=C.	
Por polimerización de grupos laterales reactivos.	
Por fotogeneración de grupos activos	
Escisión del OH del grupo lateral fenol.	

d) Grado de entrecruzamiento y escisión de cadena.

Tal y como se ha comentado en el apartado b), las cadenas poliméricas, en las resinas fotoactivas, sufren simultáneamente un gran número de reacciones químicas como consecuencia de la acción de la luz. Estas reacciones dan lugar a un gran

número de especies activas, ya sea en los grupos laterales como en la cadena principal. Con motivo de la presencia de estas especies reactivas el peso molecular del polímero puede verse reducido, o pueden generarse enlaces intra- e intermoleculares que alteren la distribución de pesos moleculares. Se ha encontrado que existe una relación entre el peso molecular promedio en peso M_w (g mol^{-1}) de un polímero lineal sometido a reacciones de fotodegradación y la dosis de luz absorbida D_{abs} (fotones g^{-1}) (ecuación 2.21).

$$\frac{I}{M_{w,D}} = \frac{I}{M_{w,0}} + \left(\frac{\phi(S)}{2} - 2\phi(X) \right) \frac{D_{abs}}{N_A} \quad (2.21)$$

Donde $\phi(S)$ y $\phi(X)$ son el rendimiento cuántico de la ruptura de la cadena y el del entrecruzamiento, respectivamente, y N_A el número de Avogadro. A partir de la ecuación (2.21) se ha podido deducir que cuando $\phi(S) < 4\phi(X)$ predomina el entrecruzamiento, mientras que para el caso $\phi(S) > 4\phi(X)$ el proceso dominante es la escisión de cadena (**Tabla 2.4**).

Otro aspecto importante es la dosis de luz a partir de la cual la red tridimensional formada es insoluble. Esta dosis es conocida como dosis gel (D_{gel}). Partiendo de la ecuación (2.21) se puede conseguir una relación entre D_{gel} y $\phi(X)$. Para ello se han de hacer dos simplificaciones, la primera de ellas es que un polímero es insoluble cuando todas las cadenas están entrecruzadas entre sí, es decir, todas las cadenas forman una única cadena, por lo que el valor $I/M_{w,D_{gel}} = 0$. La segunda condición que hay que aplicar a la ecuación (2.21), es que sólo se da entrecruzamiento y no hay escisión de cadena ya que la escisión implica la reducción del número de enlaces y, por tanto, la destrucción de la estructura tridimensional. Por eso el valor del rendimiento cuántico correspondiente a la escisión toma un valor $\phi(S) = 0$. Aplicando estas condiciones a la ecuación (2.21) se obtiene la ecuación (2.22).

$$D_{gel} = \frac{N_A}{2\phi(X)M_{w,0}} \quad (2.22)$$

Un valor de interés usado para identificar y caracterizar las propiedades de las fotoresinas es su sensibilidad S . El valor S se obtiene de la curva de exposición de cada resina (**Figura 2.19**). Las curvas de exposición se consiguen representando el espesor d , de la capa que queda tras la exposición en función de la dosis suministrada, D_{exp} , que es igual al producto entre la intensidad y el tiempo de exposición [$\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$].

Tabla 2.4.- Principal efecto de la luz UV, en ausencia de oxígeno, en varios polímeros.

Polímero	Estado sólido	Disoluciones diluidas
Polimetacrilato de metilo	Degradación	Degradación
Poli α -metil estireno	Degradación	Degradación
Poli fenil vinil cetona	Degradación	Degradación
Poliacrilonitrilo	Entrecruzamiento	Degradación
Poliacrilato de metilo	Entrecruzamiento	Degradación
Poliestireno	Entrecruzamiento	Degradación

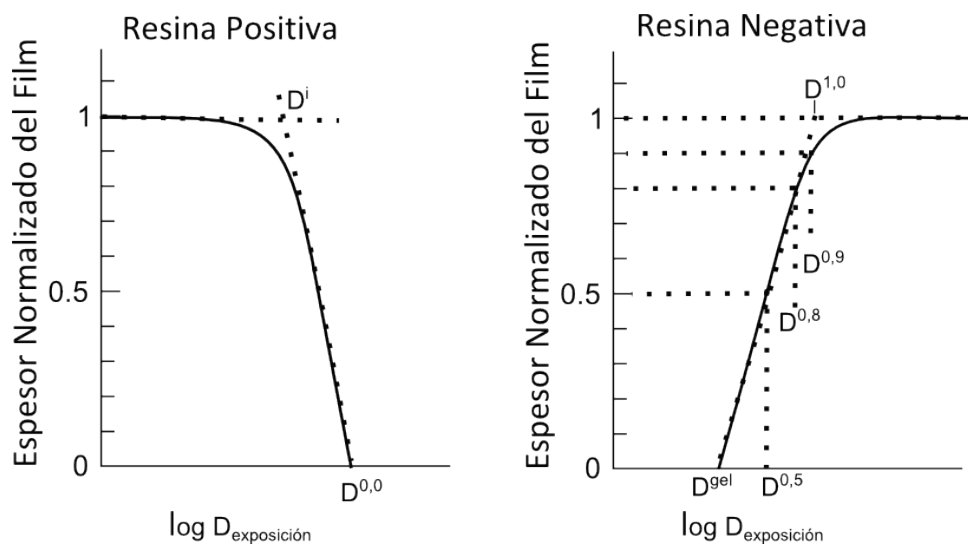


Figura 2.19.- Clásica curva del comportamiento de las capas de resina positiva y negativa en función de la dosis.

En el caso de las fotoresinas positivas se define como valor de sensibilidad la cantidad de dosis necesaria para hacer desaparecer por completo la capa de resina, $S = D_{exp}^{0,0}$, es decir, el espesor de la capa tras irradiarla, d_{irr} , es igual a 0 y, por tanto, $d_{irr}/d_o = 0$, donde d_o es igual al espesor antes de la exposición. En el caso de las fotoresinas negativas es más complejo definir la sensibilidad y se suelen emplear varios criterios. Uno de los criterios que se suele tomar es cuando la capa generada es la mitad del espesor de la capa original, $d_{irr} = 0,5d_o$, este valor es el valor $S = D_{exp}^{0,5}$. También se suelen tomar como valores de sensibilidad $d_{irr} = 0,8d_o$ o el valor $d_{irr} = 0,9d_o$, definiéndose de este modo los valores de sensibilidad $S = D_{exp}^{0,8}$ y $S = D_{exp}^{0,9}$, respectivamente. Cuanto menor sea el valor de S la dosis necesaria para conseguir litografiar la superficie será menor, con lo que más sensible será la fotoresina.

e) Exposición de la foto-resistencia.

El patrón de interferencia creado se transferirá a la foto-resistencia, siendo fundamental en el proceso de grabado el ángulo de incidencia de la luz y su longitud de onda, así como la selección del tipo de foto-resistencia y su espesor. El uso de múltiples capas permite obtener estructuras más complejas.

Las fotoresinas comerciales son unas mezclas formadas generalmente por un polímero base, un compuesto fotosensible y un disolvente, por lo que generalmente se presentan en forma líquida. Esto es así para conseguir, tras su aplicación sobre un sustrato, films homogéneos. La principal cualidad que presentan los films formados por las fotoresinas, es que su solubilidad se puede alterar al exponerlas a la luz, de forma que se pueden revelar los diseños grabados al aplicarles un disolvente adecuado.

Así, en función de la parte que se disuelva en el revelado, se pueden clasificar las fotoresinas en dos tipos principales. Las fotoresinas que al revelarse pierden la zona no expuesta se denominan fotoresinas negativas, mientras que si la zona expuesta a la luz es la que se elimina en el revelado, es una fotoresina del tipo positiva.

En función de la dosis y del tiempo de exposición del sustrato un mismo tratamiento genera diferentes tipos de patrones (**Figura 2.20**).

La relación que hay entre el tiempo de exposición y la dosis administrada sobre la superficie del sustrato viene dada por la ecuación (2.23), donde E es la dosis de cada exposición, que es igual a la diferencia en el nivel de energía entre un máximo y un mínimo del patrón de interferencia; Δt es el tiempo que la muestra ha de estar expuesta para obtener la dosis deseada; y I_1 e I_2 son la intensidad de los dos haces incidentes.⁵⁵⁻⁶¹

$$E = 4\sqrt{I_1 \cdot I_2} \Delta t \quad (2.23)$$

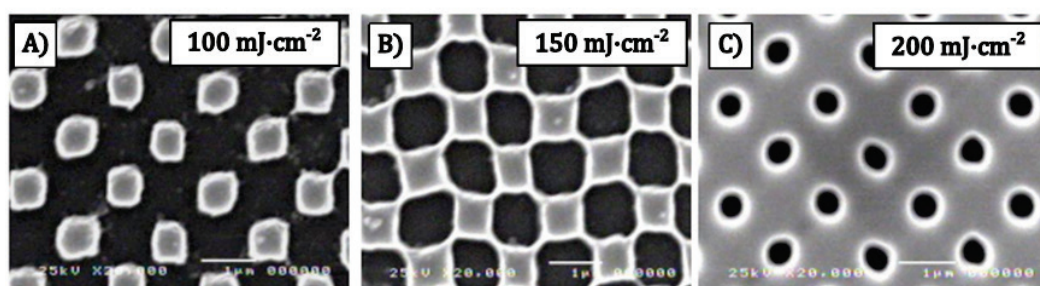


Figura 2.20.- Estructuras grabadas sobre una resina SU-8 mediante el proceso de doble exposición a diferentes dosis: A) 100 mJ cm^{-2} , B) 150 mJ cm^{-2} y C) 250 mJ cm^{-2} .⁵⁸

f) Capa antireflectante (ARC)

Un inconveniente, a solventar durante el estructurado con técnicas fotolitográficas, es que, durante la exposición a los haces interferentes, no sólo se generan ondas primarias que se propagan en dirección paralela a la normal del área del sustrato, sino que también se forman ondas secundarias perpendiculares a esta normal. La aparición de estas ondas se produce como consecuencia de la reflexión que sufren las ondas de luz tras penetrar por la fotoresina y alcanzar la superficie del sustrato. La presencia de los haces reflejados trae como consecuencia la interferencia de éstos con los haces primarios, generando ondas estacionarias verticales que degradarán el patrón (**Figura 2.21**).⁵¹

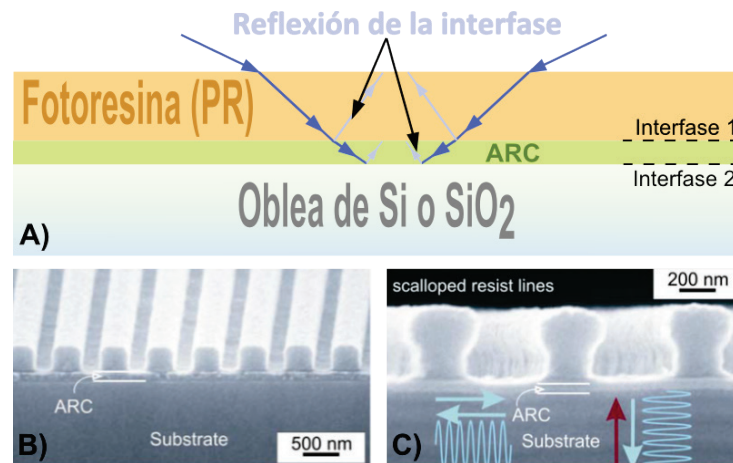


Figura 2.21.- A) Reflexión de la luz en la interfase de los materiales. Patrones logrados con B) suficiente supresión. C) insuficiente supresión.⁵⁸

Para suprimir las ondas estacionarias lo que se hace es añadir una capa conocida como capa anti-reflectante (Anti-Reflection Coating, ARC). Esta capa está diseñada para que absorba la luz, o anule la reflexión, ya que la capa ARC tiene un índice de reflexión intermedio entre el del vidrio y el de la fotoreolina, pero lo normal es que su acción sea una combinación de estos dos procedimientos.

2.4.6. Ablación por interferencia

El uso de láseres como herramienta de mecanizado de piezas surgió casi a la vez que los propios láseres en el año 1967.⁶² Como ya se ha mencionado en el apartado 3 de este capítulo, inicialmente los láseres se aplicaban de forma directa sobre las superficies. Sin embargo, no se tardó en comprobar que al hacer interferir dos haces láser sobre un mismo punto focal en una superficie, aparecían impresos patrones en forma de ondulaciones regulares. Estas ondulaciones eran perpendiculares al plano de propagación de la luz, con un patrón de repetición que está condicionado por el índice de refracción del material n_r y la longitud de onda en el vacío λ_0 de la fuente de luz que se usa, según la ecuación (2.24). Es a raíz de estas observaciones que se planteó usar la interferencia láser como una técnica de estructurado superficial mediante ablación.^{63,64}

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2n_p \sin \theta} \quad (2.24)$$

De hecho, la implementación de la ablación con interferencia láser como técnica de estructuración superficial se ha venido desarrollando en las últimas décadas con la aparición y estudio de los láseres tanto de pulso continuo,⁶⁴ como de pulsos ultra cortos (picosegundos).⁶⁵ Este desarrollo ha hecho de esta técnica una herramienta muy útil a la hora de estructurar cualquier tipo de material, independientemente de su naturaleza,⁶⁶ permitiendo generar patrones de lo más diversos tanto de motivo, como por el tamaño de estos,⁶⁷ ya que permite alcanzar detalles del orden de las micras.^{68,69}

Si bien la ablación mediante láseres de femtosegundos es un proceso que permite generar patrones de forma limpia y rápida, y asociada a la interferencia láser permite generar patrones 2D y 3D sin necesidad de mascarar o moldes,^{70,71} esta es una técnica limitada a un área w según la ecuación (2.25).

$$w = \frac{c\tau}{\sin(\theta/2)} \quad (2.25)$$

Según esta relación, se puede ver que el área de interferencia w está directamente relacionada con la velocidad de la luz (c) y con la duración del pulso (τ) y es inversamente proporcional al ángulo θ con el que el plano de propagación de las ondas interfieren entre sí (**Figura 2.22A**). Por lo tanto una forma de aumentar el área sobre la que se aplica la interferencia, observando la ecuación (2.25), es reducir el ángulo θ con el que el plano de propagación de las ondas inciden entre sí (**Figura 2.22B**). Sin embargo, de acuerdo con la ecuación (2.24), el periodo de repetición del patrón Λ aumenta.

Para que el área de estructuración sea el área máxima permitida por los haces interferentes, es decir, la sección transversal de la región de interferencia (**Figura 2.22C**), se suele emplear un sistema óptico en el que se introducen rejillas

de transmisión con las que dispersar la luz de la fuente láser a ángulos concretos, en función de su diseño y/o del ángulo de incidencia del haz original.^{12,72,73}

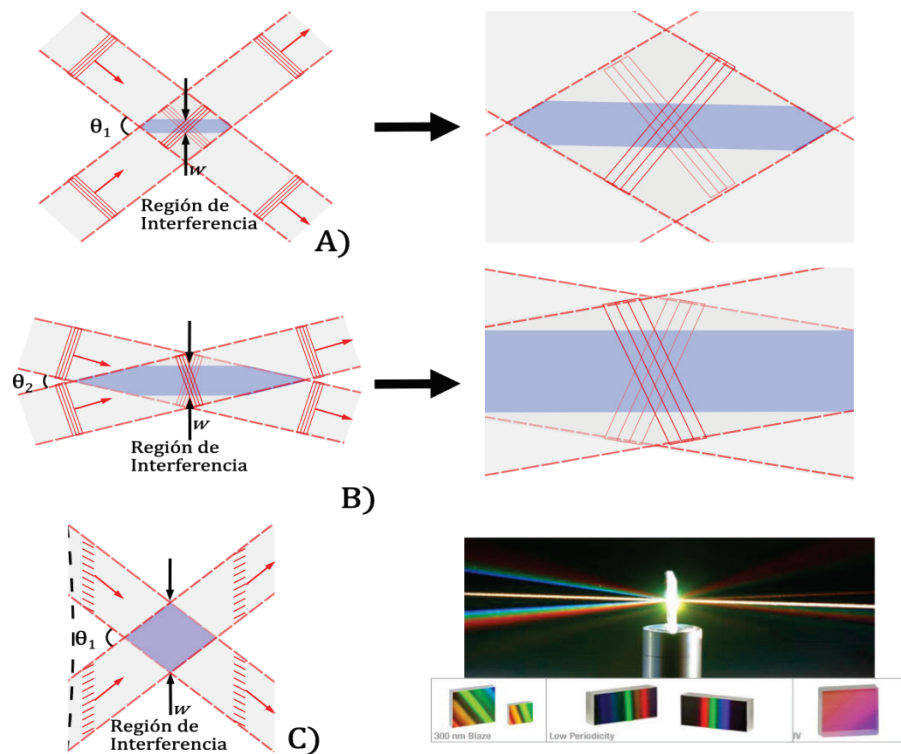


Figura 2.22.- A) Representación de las áreas interferentes generadas al interferir dos haces láser, con un ángulo de incidencia θ_1 , B) y del área interferente generada al interferir con un ángulo θ_2 y de la variación en las áreas así como en el periodo de repetición del patrón de interferencia.⁷² C) Representa la región de interferencia obtenida en el punto de intercepción de dos haces corregidos por rejillas de transmisión.^{66,74,75}

2.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology Systems*, 1st ed.; Lee, Y. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2011.
- (2) Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology*, 1st ed.; Lee, Y. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- (3) Tian, W.; Xu, Y.; Huang, L.; Yung, K.-L.; Xie, Y.; Chen, W. β -Cyclodextrin and Its Hyperbranched Polymers-Induced Micro/nanopatterns and Tunable Wettability on Polymer Surfaces. *Nanoscale* **2011**, *3* (12), 5147.
- (4) Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1171–1196.
- (5) Acikgoz, C.; Hempenius, M. A.; Huskens, J.; Vancso, G. J. Polymers in Conventional and Alternative Lithography for the Fabrication of Nanostructures. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (11), 2033–2052.
- (6) Barbillon, G.; Hamouda, F.; Bartenlian, B. Large Surface Nanostructuring by Lithographic Techniques for Bioplasmonic Applications. In *Manufacturing nanostructures*; Ahmed, W., Ali, N., Eds.; One Central Press (OCP): Northampton Road, Manchester, 2014; pp 244–262.
- (7) Cheng, Z.; Gao, J.; Jiang, L. Tip Geometry Controls Adhesive States of Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8233–8238.
- (8) Jung, Y. S. Templated Self-Assembly of Siloxane Block Copolymers for Nanofabrication, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- (9) Placido T. Ferreira. Energy Requirements in the Nanoscale Manufacturing Process. In *Lámpsakos*; 2010; pp 36–43.
- (10) Zhang, T. W.; Boyd, S.; Vijayaraghavan, A.; Dornfeld, D. Energy Use in Nanoscale Manufacturing. *IEEE Int. Symp. Electron. Environ.* **2006**, *2006*, 266–271.
- (11) Sébastien FORGET. Optical resonators and gaussian beams <http://bit.ly/1suPaUQ>.
- (12) Paschotta, D. R. RP Photonics Encyclopedia <http://bit.ly/1BIX5BY>.
- (13) EDU.photonics.com <http://bit.ly/1LisL33>.
- (14) Weiner, A. *Ultrafast Optics*, 1st ed.; Boreman, G., Ed.; Wiley-VCH: New Jersey, 2009.

- (15) *Femtosecond Laser Pulses Principles and Experiments*, 2^o ed.; Rullière, C., Ed.; Springer: New York, 2005.
- (16) Spielmann, C.; Curley, P. F.; Brabec, T.; Krausz, F. Ultrabroadband Femtosecond Lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* **1994**, *30* (4), 1100–1114.
- (17) Zhang, G.; Zhou, Q.; Yu, C.; Hu, L.; Chen, D. Neodymium-Doped Phosphate Fiber Lasers with an All-Solid Microstructured Inner Cladding. *Opt. Lett.* **2012**, *37* (12), 2259–2261.
- (18) Oehler, A. E.; Südmeyer, T.; Weingarten, K. J.; Keller, U. 100 GHz Passively Mode-Locked Er:Yb:glass Laser at 15 Mm with 16-Ps Pulses. *Opt. Express* **2008**, *16* (26), 21930.
- (19) Marchese, S. V.; Baer, C. R.; Engqvist, A. G.; Hashimoto, S.; Maas, D. J.; Golling, M.; Südmeyer, T.; Keller, U. Femtosecond Thin Disk Laser Oscillator with Pulse Energy beyond the 10-Microjoule Level. *Opt. Express* **2008**, *16* (9), 6397.
- (20) Sévillano, P.; Georges, P.; Druon, F.; Descamps, D.; Cormier, E. 32-Fs Kerr-Lens Mode-Locked Yb:CaGdAlO₄ Oscillator Optically Pumped by a Bright Fiber Laser. *Opt. Lett.* **2014**, *39* (20), 6001–6004.
- (21) Bonse, J.; Baudach, S.; Krüger, J.; Kautek, W.; Lenzner, M. Femtosecond Laser Ablation of Silicon—modification Thresholds and Morphology. *Appl. Phys. A* **2014**, *74* (1), 19–25.
- (22) Pedraza, A. J.; Fowlkes, J. D.; Guan, Y.-F. Surface Nanostructuring of Silicon. *Appl. Phys. A Mater. Sci. amp; Process.* **2003**, *77* (2), 277–284.
- (23) Russo, R. E.; Mao, X.; Gonzalez, J. J.; Mao, S. S. Femtosecond Laser Ablation ICP-MSP. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17* (9), 1072–1075.
- (24) Nolte, S.; Momma, C.; Jacobs, H.; Tünnermann, A.; Chichkov, B. N.; Wellegehausen, B.; Welling, H. Ablation of Metals by Ultrashort Laser Pulses. *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14* (10), 2716.
- (25) Morales, A. M.; Lieber, C. M. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science (80-.)*. **1998**, *279* (5348), 208–211.
- (26) Momma, C.; Nolte, S.; N. Chichkov, B.; v. Alvensleben, F.; Tünnermann, A. Precise Laser Ablation with Ultrashort Pulses. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *109/110*, 15–19.
- (27) Momma, C.; Chichkov, B. N.; Nolte, S.; von Alvensleben, F.; Tünnermann, A.; Welling, H.; Wellegehausen, B. Short-Pulse Laser Ablation of Solid Targets. *Opt. Commun.* **1996**, *129* (1-2), 134–142.

- (28) Liu, X.; Du, D.; Mourou, G. Laser Ablation and Micromachining with Ultrashort Laser Pulses. *IEEE J. Quantum Electron.* **1997**, *33* (10), 1706–1716.
- (29) Küper, S.; Stuke, M. Femtosecond Uv Excimer Laser Ablation. *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.* **1987**, *44* (4), 199–204.
- (30) Ihlemann, J.; Wolff, B.; Simon, P. Nanosecond and Femtosecond Excimer Laser Ablation of Fused Silica. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1992**, *54* (4), 363–368.
- (31) Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F. von; Tünnermann, A. Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids. *Appl. Phys. A* **1996**, *63* (2), 109–115.
- (32) Dyer, P. E. Excimer Laser Polymer Ablation: Twenty Years on. *Appl. Phys. A* **2003**, *77* (2), 167–173.
- (33) Gribbin, J. R. *En Busca Del Gato de Schrödinger: La Fascinante Historia de La Mecánica Cuántica*, 1st ed.; Salvat, 1986.
- (34) *Quantum Leaps*; Bernstein, J., Ed.; Belknap Press, 2009.
- (35) Mollan, R. C. *The Mind and the Hand: Instruments of Science, 1685-1932*; College, T., Ed.; Blackrock, Co. Dublin: Samton Limited for TCD: Dublin, Ireland, 1995.
- (36) Trinity College. Humphrey Lloyd <http://bit.ly/1B0VUd4>.
- (37) Pier, J.-P. *Gabriel Lippmann (1845-1921): Commémoration Par La Section Des Sciences Naturelles, Physiques et Mathématiques de l'Institut Grand-Ducal de Luxembourg Du 150e Anniversaire Du Savant Né Au*; Institut grand-ducal de Luxembourg: Luxembourg, 1997.
- (38) Biedermann, K. Lippmann's and Gabor's revolutionary approach to imaging <http://bit.ly/1G3Yfed>.
- (39) The Nobel Foundation. Dennis Gabor - Biographical <http://bit.ly/17JXRjO>.
- (40) Allibone, T. E. *The Life and Work of Dennis Gabor; His Contribution to Cybernetics, Philosophy and Social Sciences, 1900-1979*; 1985.
- (41) Tanner, P. G.; Allibone, T. E. The Patent Literature of Nobel Laureate Dennis Gabor (1900-1979). *Notes Rec. R. Soc.* **1997**, *51* (1), 105–120.
- (42) Theodore Maiman and the Laser <http://bit.ly/1eMFpLg>.
- (43) Singer, J. R. Lasers: Generation of Light by Stimulated Emissions. *Proc. IEEE* **1963**, *51* (10), 1383–1383.

- (44) HRL Laboratories, L. Voila. That was it! The Laser was born! Celebrating 50 Years of Laser Technology, 1960-2010.
- (45) Smith, G. The Early Laser Years at Hughes Aircraft Company. *IEEE J. Quantum Electron.* **1984**, *QE-20* (6), 577–584.
- (46) Medical Beam Splitter Plate - Wavelength Opto-Electronic <http://bit.ly/17N7huU> (accessed Jun 2, 2015).
- (47) Wathuthanthri, I.; Mao, W.; Choi, C.-H. Two Degrees-of-Freedom Lloyd-mirror Interferometer for Superior Pattern Coverage Area. *Opt. Lett.* **2011**, *36* (9), 1593–1595.
- (48) Wolferen van, H.; Abelman, L.; Wolferen, H.; Abelman, L. Laser Interference Lithography. In *Lithography: Principles, Processes and Materials*; Hennessy, T. C., Ed.; Nova Publishers: Hauppauge NY, USA, 2011; pp 133–148.
- (49) Carter, J. M.; Fleming, R. C.; Savas, T. A.; Walsh, M. E.; O'Reilly, T. B.; Schattenburg, M. L.; Smith, H. I. *Interference Lithography*; 2003; Vol. 2003.
- (50) Walsh, M. E. On the Design of Lithographic Interferometers and Their Application, Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- (51) Ji, R. Templated Fabrication of Periodic Nanostructures Based on Laser Interference Lithography, Ph.D. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- (52) Hayek, A.; Xu, Y.; Okada, T.; Barlow, S.; Zhu, X.; Moon, J. H.; Marder, S. R.; Yang, S. Poly(glycidyl Methacrylate)s with Controlled Molecular Weights as Low-Shrinkage Resins for 3D Multibeam Interference Lithography. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (28), 3316.
- (53) *Laws and Models: Science, Engineering, and Technology*; Hall, C. W., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1999.
- (54) *Fundamentals of Photochemistry*; Rohatgi-Mukherjee, K. K., Ed.; New Age International, 1978.
- (55) *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, 1st ed.; Schnabel, W., Ed.; Wiley-VCH, 2007.
- (56) Martín-Fabiani Carrato, I. Nanoestructuración de materiales poliméricos con morfología controlada, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
- (57) Rodríguez, A.; Echeverría, M.; Ellman, M.; Perez, N.; Verevkin, Y. K.; Peng, C. S.; Berthou, T.; Wang, Z.; Ayerdi, I.; Savall, J. Laser Interference Lithography for Nanoscale Structuring of Materials: From Laboratory to Industry. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86* (4), 937–940.

- (58) Rivera, L. E. G. *Fabricação E Caracterização de Nanopeneira Polimericas*, Thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- (59) Tan, C.; Peng, C. S.; Pakarinen, J.; Pessa, M.; Petryakov, V. N.; Verevkin, Y. K.; Zhang, J.; Wang, Z.; Olaizola, S. M.; Berthou, T. Ordered Nanostructures Written Directly by Laser Interference. *Nanotechnology* **2009**, *20* (12), 125303.
- (60) Gaylord, N. G.; Ballantine, D. S. *Atomic Radiation and Polymers*; Charlesby, A., Ed.; Pergamon Press: New York, 1960.
- (61) *Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications*; Schnabel, W., Ed.; Wiley-VCH, 2014.
- (62) Schwartz, J.; Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Williams, J. E. C. 24 Tesla Superconducting Toroidal Field Magnet Concept for a Commercial Tokamak Reactor. *IEEE Trans. Magn.* **1991**, *27* (2), 2068–2071.
- (63) Shank, C. V. Optical Technique for Producing 0.1- μ Periodic Surface Structures. *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23* (3), 154.
- (64) Kogelnik, H. Stimulated Emission in a Periodic Structure. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18* (4), 152.
- (65) Nakata, Y.; Okada, T.; Maeda, M. Lithographical Laser Ablation Using Femtosecond Laser. *Appl. Phys. A* **2004**, *79* (4-6).
- (66) Nakata, Y.; Okada, T.; Maeda, M. Lines of Periodic Hole Structures Produced by Laser Ablation Using Interfering Femtosecond Lasers Split by a Transmission Grating. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2003**, *77* (3-4), 399–401.
- (67) Nakata, Y.; Okada, T.; Maeda, M. Fabrication of Dot Matrix, Comb, and Nanowire Structures Using Laser Ablation by Interfered Femtosecond Laser Beams. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (22), 4239.
- (68) Phillips, H. M.; Callahan, D. L.; Sauerbrey, R.; Szabo, G.; Bor, Z. Direct Laser Ablation of Sub-100 Nm Line Structures into Polyimide. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1992**, *54* (2), 158–165.
- (69) Costache, F.; Henyk, M.; Reif, J. Surface Patterning on Insulators upon Femtosecond Laser Ablation. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *208-209*, 486–491.
- (70) Marcinkevičius, A.; Juodkazis, S.; Watanabe, M.; Miwa, M.; Matsuo, S.; Misawa, H.; Nishii, J. Femtosecond Laser-Assisted Three-Dimensional Microfabrication in Silica. *Opt. Lett.* **2001**, *26* (5), 277.
- (71) Kondo, T.; Matsuo, S.; Juodkazis, S.; Misawa, H. Femtosecond Laser Interference Technique with Diffractive Beam Splitter for Fabrication of Three-Dimensional Photonic Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (6), 725.

- (72) Maznev, A. A.; Crimmins, T. F.; Nelson, K. A. How to Make Femtosecond Pulses Overlap. *Opt. Lett.* **1998**, *23* (17), 1378.
- (73) Rejilla de Transmisión para la Región Visible <http://bit.ly/1RaQf8V> (accessed May 19, 2016).
- (74) Spectroscopy and Grating Technology Update from Ibsen <http://bit.ly/1WE8Frr> (accessed May 19, 2016).
- (75) Diffraction Gratings - Thorlabs <http://bit.ly/1VaZywM> (accessed May 19, 2016).

Capítulo 3

Métodos y técnicas experimentales

I. Síntesis y caracterización de polímeros

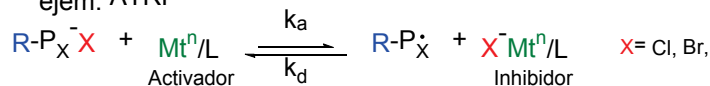
3.1. INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE.

Controlar la composición, la secuencia y la distribución de las unidades repetitivas que forman parte de la cadena de un copolímero resulta una herramienta muy útil y de interés, ya que permite controlar muchas de sus propiedades físicas y químicas. Con este objetivo se han desarrollado las reacciones de polimerización vivas o las polimerizaciones radicalarias controladas (Control Radical Polymerization, CRP) (**Esquema 3.1**). Este tipo de reacciones han tenido una rápida implantación debido a que permiten usar como monómeros moléculas que presentan grupos químicos que con otro procedimiento de síntesis darían reacciones secundarias no deseadas que podrían interferir en la polimerización. Además, estas reacciones son bastante tolerantes a la presencia de impurezas. Esta resistencia, es consecuencia del modo en el que las diferentes especies que participan en la polimerización están presentes en el medio de reacción. Las especies que intervienen en las reacciones CRP se pueden encontrar en dos formas, una de ellas es la forma activa o reactiva, mientras que la otra es el estado inactivo o protegido, estableciéndose un equilibrio entre ambas especies. Una de las características del equilibrio que se establece entre las diferentes especies es que la mayor parte de las especies radicales se encuentran en su estado inactivo, frente a una muy pequeña proporción de radicales activos. Otra de las características de este equilibrio es que los radicales pasan de un estado a otro de forma constante, ya que el equilibrio es dinámico, encontrándose, en promedio, la mayor parte de su vida en el estado protegido. Como consecuencia de estas dos características los procesos de combinación, desproporción, y transferencia, principales responsables de la etapa de terminación en las polimerizaciones radicalarias, desaparecen casi por completo (~1-10%), lo que hace posible controlar el proceso de crecimiento de las cadenas, y así conseguir polímeros con valores de polidispersidad próximos al ideal ($IP < 1,1$).

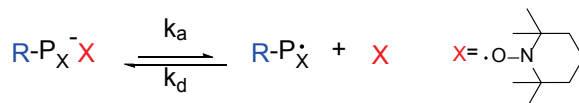
1) Reacción de transferencia degenerativa (Degenerative Transfer, DT)



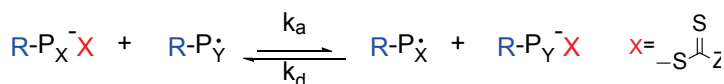
2) Desactivación por catalisis acoplada reversible
ejem. ATRP



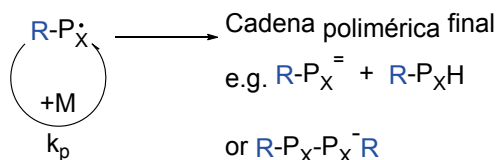
3) Desactivación por acoplamiento reversible espontaneo
ejem. NMP, OMRP



4) Desactivación por acoplamiento reversible catalizado
ejem. RAFT, poliacrilatos insaturados,
Polimerizaciones por radicales con mediación de I, Te, Ge
Sn, Sb, Bi, etc.



.....
Propagación y reacciones de rotura de cadena



Esquema 3.1.- Esquemas de los diferentes equilibrios en los que se basan las polimerizaciones de radicales controladas y su clasificación según sus mecanismos y las especies implicadas en cada una de ellas.^{1,2}

Dependiendo del mecanismo, y de las especies encargadas de estabilizar los radicales, se pueden diferenciar diferentes tipos de polimerización radical controlada (**Esquema 3.1**). De modo que si el macro-radical en su estado inactivo está protegido por halogenuros de alquilo estaríamos hablando de polimerizaciones por transferencia de átomo (Atom Transfer Radical Polymerization ATRP) o por transferencia degenerativa (Degenerative Transfer, DT). Si el macro-radical en crecimiento se protege mediante tioésteres se trata de reacciones de transferencia reversible a la cadena (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer, RAFT).

Por último, si en el proceso de estabilización intervienen estructuras alcoxiaminas en combinación con radicales nitróxido, se trata de una polimerización mediada por nitróxido (Nitroxide-Mediated radical Polymerization, NMP).

Como los átomos de halógeno pueden ser fácilmente modificados o sustituidos por un gran número de grupos químicos, ya que existen un gran número de mecanismos químicos que lo permiten, en esta tesis se ha seleccionado como el método de polimerización más adecuado las reacciones de tipo ATRP donde, como resultado de la reacción, los extremos de las cadenas sintetizadas presentarán un grupo halógeno. Durante la etapa de iniciación en las polimerizaciones por ATRP se produce la formación de un sistema complejo, que está formado por una molécula orgánica con un átomo halogenuro que, en presencia de una sal metálica del halógeno, que es el co-catalizador, le transfiere el átomo halógeno. Este equilibrio entre las diferentes especies que forman parte del complejo es el que condiciona el mecanismo de la polimerización.

El proceso que hace que se originen los radicales que forman las especies activas es una reacción química del tipo reducción-oxidación reversible, que se da entre el ligando y la sal metálica (Mt^n/L). Así, tiene lugar la transferencia de un electrón, teniendo como resultado que el átomo de pseudo-halógeno X se transfiera desde la especie en crecimiento P_x-X al complejo (Mt^n/L).^{1,2} Finalmente, la cadena polimérica crece, al igual que en una reacción radicalaria clásica, por la adición de monómero. Este monómero reacciona con el radical en crecimiento ($R-P_x\cdot$) en la etapa de propagación, con una constante de propagación, k_p . En las reacciones ATRP los procesos de terminación dominantes son la terminación por combinación de radicales y la desproporción pero, como se ha mencionado antes, debido al rápido equilibrio entre las especies activas (minoritarias) y durmientes (mayoritarias), estas terminaciones se dan en muy pequeña proporción. (**Esquema 3.2**).

posteriormente como macroiniciador en la copolimerización, también por ATRP, con acrilato de tert-butilo (tBA), para así generar el segundo bloque. El copolímero así obtenido (PS-*b*-PtBA) se modificará en una última etapa para obtener el copolímero en bloque poliestireno-*b*-poliácido acrílico (PS-*b*-PAA). Por lo tanto, la síntesis del copolímero en bloque consta de tres pasos,⁵ que se describen en los siguientes apartados.

3.2.1. Materiales

El estireno (S) (Sigma-Aldrich, France, 99%) y el acrilato de tert-butilo (tBA) (Sigma-Aldrich, France, 98%) se han destinado a vacío, y han sido almacenados a vacío en la nevera con hidruro de calcio (CaH₂) hasta su utilización. El bromuro de cobre (I) (CuBr) (Sigma-Aldrich, France, 98%), la 2,2'-bipiridina (bipy) (Sigma-Aldrich, France, 99%), la N,N,N',N'',N''-Pentametil-dietilen-triamina (PMDETA) (Sigma-Aldrich, France, 99%), el bromuro de feniletilo (PhEBr) (Sigma-Aldrich, France, 97%), y los disolventes usados tanto en las diferentes etapas de síntesis, como en la purificación de cada uno de los productos obtenidos, como el cloroformo (CHCl₃) (LAB-SCAN, Poland, 99,8%), diclorometano (CH₂Cl₂) (Scharlau, Spain, 99,8%), metanol (CH₄O) (Brenntag, Germany, 100%) y acetona (C₃H₆O) (Scharlau, Spain, 99,8%), se han usado tal cual se han recibido.

3.2.2. Síntesis del macroiniciador de poliestireno con extremo funcionalizado con bromo (PS-Br) por ATRP

Todas las polimerizaciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk perfectamente limpios (usando potasa alcohólica, etanol/hidróxido potásico) y secos (a vacío). La reacción ATRP se lleva a cabo siguiendo la siguiente relación estequiométrica [M]:[I]:[CuBr]:[L] = 250:1:1:2, donde M = Monómero (S), I = Iniciador (PhEBr), y L = Ligando (bipy). Los reactivos se añaden al matraz de reacción bajo atmósfera de nitrógeno, para ello se han tomado 30 mL (260 mmol) de S, 325 mg (2,08 mmol) de bipy, 14 µL (1,04 mmol) de 1-PhEBr, y 150 mg (1,04 mmol) de CuBr. El medio de reacción es desgasificado mediante al menos tres ciclos de congelación-vacío-descongelación. La reacción tiene lugar introduciendo el

matraz de reacción en un baño termostático de aceite a 110 °C durante 2 horas. Tras la polimerización, el medio de reacción se enfría en un baño de agua-hielo, hasta alcanzar la temperatura ambiente, de forma que se detenga la reacción de polimerización. Se diluye en diclorometano (CH_2Cl_2), y se hace pasar a través de una columna de alúmina neutra (Al_2O_3), con el fin de eliminar la sal de cobre. El medio, una vez filtrado, se concentra mediante evaporación con la ayuda de un rotavapor, de forma que el polímero PS-Br se obtiene por precipitación en metanol. Para purificar el polímero obtenido se vuelve a disolver en CH_2Cl_2 y reprecipitar en metanol al menos 2 veces. Finalmente, es separado por decantación y secado a vacío. El polímero obtenido en este paso, PS-Br, tiene un peso molecular $M_n^{\text{SEC}} = 12500 \text{ g mol}^{-1}$ y una polidispersidad $M_w/M_n^{\text{SEC}} = 1,19$.

3.2.3. Síntesis del copolímero en bloque poliestireno -*b*- poli(tert-butil acrilato), PS-*b*-PtBA, por ATRP

En esta etapa de la síntesis se han tomado 5 g (0,4 mmol) del macroiniciador PS-Br que se han disuelto en 5 mL de acetona desgasificada. A esta mezcla se le ha añadido una proporción $[\text{M}]:[\text{I}]:[\text{CuBr}]:[\text{L}] = 400:1:1:1$, donde, en este caso, M = Monómero (tBA), I = Iniciador (PS-Br), y L = Ligando (PMDETA). La acetona añadida se emplea para mejorar la solubilidad del complejo CuBr/PMDETA, en cuya formación se han usado 57 mg (0,4 mmol) de CuBr, y 83,5 μL (0,4 mmol) de PMDETA. La polimerización, en la que se han usado 23,5 ml (0,16 mol) de tBA, fue llevada a cabo a 65 °C durante tres días.⁵ Al igual que en la etapa anterior, la polimerización se detiene introduciendo el medio de copolimerización en un baño de hielo. Posteriormente es disuelto en diclorometano (CH_2Cl_2), pasado a través de una columna de alúmina neutra para eliminar la sal de cobre, concentrado en el rotavapor, precipitado en metanol, y secado a vacío, de una forma similar a la que se ha descrito en el apartado anterior. El copolímero obtenido en este paso, PS-*b*-PtBA, tiene un peso molecular $M_n^{\text{SEC}} = 19810 \text{ g mol}^{-1}$ y una polidispersidad $M_w/M_n^{\text{SEC}} = 1,21$.

3.2.4. Desprotección por hidrólisis del grupo tert-butilo del bloque PtBA del copolímero PS-*b*-PtBA

En primer lugar, el copolímero PS-*b*-PtBA obtenido en la etapa anterior se disuelve en CH₂Cl₂. Posteriormente, se añade ácido trifluoroacético (TFA) en una proporción de 10 equivalentes por unidades de t-butil éster, manteniendo la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante 3 días. De este modo el copolímero desprotegido, PS₁₁₈-*b*-PAA₅₇, precipita en el medio de reacción, es filtrado y lavado con CH₂Cl₂ y finalmente secado a vacío.⁶⁻⁸

3.2.5. Síntesis del copolímero en bloque poli(2,3,4,5,6-pentafluoroestireno)-*b*-poliestireno (P5FS-*b*-PS)

El copolímero poli(2,3,4,5,6-pentafluoroestireno)-*b*-poliestireno (P5FS-*b*-PS) ha sido sintetizado por el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), y su síntesis también ha sido mediante ATRP, polimerización que se ha empleado en dos etapas consecutivas.^{9,10} La primera etapa consiste en una polimerización en masa del 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno (5FS), utilizando como iniciador el 1-bromoetilbenceno y como sistema catalizador el complejo formado por el CuBr/PMDETA. La relación estequiométrica empleada en este caso es $[M]/[I]/[CuBr]/[L] = 50/1/1/1$.

En esta síntesis,^{9,10} se introducen 3 mL (22,1 mmol) de 5FS, 90 μL (0,45 mmol) de PMDETA, 63,0 mg (0,45 mmol) de CuBr y 60 μL (0,45 mmol) de 1-bromoetilbenceno, en un reactor tipo Schlenk. Previamente al inicio de la síntesis el medio de reacción se desgasifica, usando para ello tres ciclos de congelación-vacío-descongelación. Entonces, se introduce el reactor en un baño de aceite termostatzado a 90 °C bajo agitación. Tras 1 hora de reacción, la mezcla obtenida se ha enfría, con el fin de parar la reacción; se diluye en tetrahidrofurano (THF) y se pasa por una columna con alúmina neutra como relleno, para poder eliminar el catalizador. Por último, la mezcla se concentra mediante una destilación a vacío, y se purifica mediante precipitación en metanol frío. El sólido así obtenido se seca a

vacío, obteniéndose como producto P5FS-Br con un $M_n^{\text{NMR}} = 4100 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_w/M_n^{\text{SEC}} = 1,07$.^{9,10}

Para conseguir el segundo bloque del copolímero, constituido por el poliestireno, se realiza una segunda reacción ATRP en la que se emplea como macroiniciador el P5FS-Br obtenido en la primera reacción.^{9,10} En esta segunda etapa se introducen en un reactor Shlenk 1,1 g de P5FS-Br (0,26 mmol), previamente disueltos en 1 mL de acetona, y 3 mL (26,2 mmol) de estireno. Posteriormente se añaden 50 μL (0,26 mmol) de PMDETA y 38,0 mg (0,26 mmol) de CuBr. Como para el paso anterior, la mezcla se desgasifica empleando tres ciclos de congelación-vacío-descongelación, y la reacción se lleva a cabo a 90 °C. Tras 4 horas de reacción la polimerización se para, purificando y secando el producto obtenido siguiendo los mismos pasos que se han descrito para el caso del macroiniciador. Tras esta última etapa el copolímero así logrado, P5FS₃₁-*b*-PS₂₁, tiene un peso molecular $M_n^{\text{NMR}} = 7300 \text{ g mol}^{-1}$, y una polidispersidad $M_w/M_n^{\text{SEC}} = 1,09$.^{9,10}

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización se ha realizado a todos los productos sintetizados, tanto a los macroiniciadores (PS-Br, P5FS-Br), productos intermedios (PS-*b*-PtBA), como a los copolímeros finales (PS₁₁₈-*b*-PAA₅₇, P5FS₃₁-*b*-PS₂₁). Se han determinado, por un lado, las longitudes de las cadenas obtenidas (macroiniciadores, intermedio y copolímeros finales) y, por otro lado, se ha hecho el seguimiento de la desprotección por hidrólisis de los grupos tert-butilo del PS-*b*-PtBA que protegen a las unidades monoméricas acrílicas de posibles reacciones no deseadas. Para el caso del copolímero de P5FS-*b*-PS, la caracterización, por cromatografía de permeación de gel (SEC) y resonancia magnética nuclear (RMN) para obtener el peso molecular y la polidispersidad, ha sido llevada a cabo por el centro ICTP-CSIC.^{9,10}

3.3.1. Cromatografía de permeación de gel (GPC)

La caracterización por cromatografía de permeación de gel (Size Exclusion Chromatography, SEC) se ha llevado a cabo en un equipo *Waters 1515 Isocratic HPLC Pump*. Este GPC está equipado con columnas Waters con límite de exclusión 10^3 - 10^6 g mol⁻¹, termostalizadas y acopladas a un detector de índice de refracción *Waters 2414*. Se ha empleado tetrahidrofurano (THF) o dimetilformamida (DMF) como fase móvil, y el sistema se ha calibrado empleando patrones estándar de poliestireno. En un experimento típico se pesan, aproximadamente, 10 mg de la muestra y se disuelven en 5 mL de fase móvil.

Esta técnica permite la separación de moléculas según sus tamaños moleculares al aprovechar la diferente capacidad de las mismas de moverse a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. A la salida de la columna se dispone un detector capaz de dar una señal proporcional a la concentración de macromoléculas en el disolvente.

Con esta técnica se ha determinado el peso molecular tanto del macroiniciador PS-Br, como del copolímero en bloque PS-*b*-PtBA. Para ello se han preparado 5 mL de disolución en tetrahidrofurano (THF) para el PS-Br, y en dimetilformamida (DMF) para el caso del PS-*b*-PtBA con una concentración aproximada de 2 mg mL⁻¹. Se realiza este ensayo con el copolímero PS-*b*-PtBA porque, una vez ya desprotegido, el carácter fuertemente anfifílico del copolímero PS-*b*-PAA hace difícil su disolución en ambas fases móviles. Los resultados obtenidos por GPC se recogen en la **Tabla 3.1**.

Como los pesos moleculares de las unidades monoméricas son conocidos (104,15 g mol⁻¹ para el S, 128,17 g mol⁻¹ para el tBA y 194,10 g mol⁻¹ para el F5S) podemos determinar a partir de los datos de la **Tabla 3.1** la longitud de cadena de cada uno de los bloques de los copolímeros sintetizados. De este modo podemos determinar que el copolímero poliestireno-*b*-poliácido acrílico sintetizado es PS₁₁₈-*b*-PAA₅₇, y el copolímero poli(2,3,4,5,6-pentafluoroestireno)-*b*-poliestireno es P5FS₃₁-*b*-PS₂₁.

Tabla 3.1.- Resultados de cromatografía de permeación de gel (GPC) para el PS-Br, el P5FS-Br, el PS-*b*-PtBA y el P5FS-*b*-PS.

Muestra	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	I.P.
PS-Br	12500	14869	1,19
PS- <i>b</i> -PtBA	19810	23971	1,21
P5FS-Br*	4100	4387	1,07
P5FS- <i>b</i> -PS*	7300	7957	1,09

*Datos proporcionado por ICTP-CSIC

3.3.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica espectroscópica se basa en la absorción de la radiación infrarroja (IR) por las moléculas, al modificar sus modos de vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo, es decir, en la detección de los enlaces químicos y los grupos funcionales existentes en el material, ya que cada uno de ellos presenta absorciones características a unas determinadas longitudes de onda.

Se utilizó un equipo *NICOLET NEXUS 670 FTIR*. Se han medido 32 barridos en un rango de longitudes de onda comprendido entre 500-4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹. Las medidas se realizaron con pastillas de KBr (2-3% en peso de muestra).

Se ha empleado esta técnica como método de seguimiento del proceso de polimerización y copolimerización. Para ello, la identificación se ha basado en las bandas asociadas a los diferentes enlaces presentes en cada una de las moléculas (**Figura 3.1**), y que se han recogido en la **Tabla 3.2**.

Como tras la copolimerización se han podido identificar en el espectro FTIR las bandas asociadas a la presencia de los grupos tert-butilo (**Tabla 3.2**), se puede

concluir que la reacción de polimerización del nuevo bloque (PtBA) se ha producido correctamente habiéndose obtenido de este modo el copolímero intermedio que se buscaba (PS-*b*-PtBA). Además la aparición de la banda de tensión de los enlaces OH a 3345 cm^{-1} en el espectro del copolímero final PS-*b*-PAA, junto a los cambios que se aprecian en las bandas que aparecen en la región comprendida entre 1150 y 1400 cm^{-1} (en especial la pérdida de intensidad del pico localizado a 1259 cm^{-1}), parecen indicar que la etapa de desprotección (eliminación de los grupos tert-butilo) ha tenido lugar, aunque no es su totalidad.^{11,12}

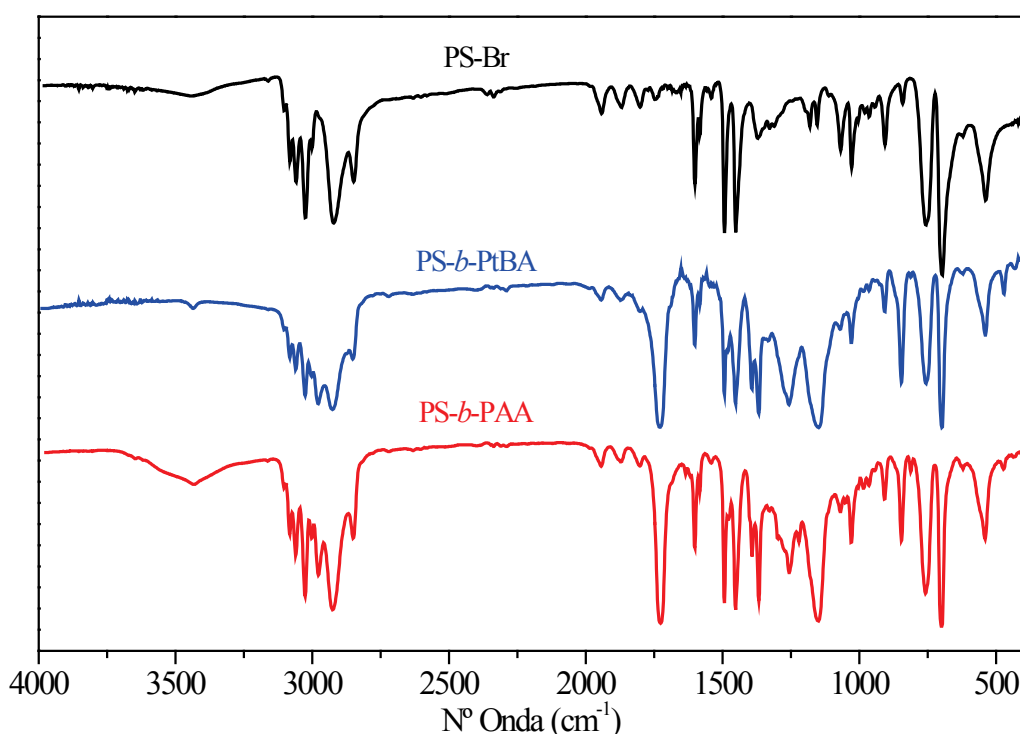


Figura 3.1.- Espectros de FTIR del macroiniciador de poliestireno (PS-Br), del copolímero intermedio (PS-*b*-PtBA), así como del copolímero en bloque final (PS-*b*-PAA).

3.3.3. Análisis elemental (AE)

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. El análisis elemental se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una

temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, etc.). Una vez producidos, los gases se presurizan y se transportan mediante un gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después se separan selectivamente con una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas que dan una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes.

Tabla 3.2.- Bandas principales obtenidas del espectro de FTIR del macroiniciador de poliestireno (PS-Br), del intermedio PS-*b*-PtBA y del copolímero en bloque (PS-*b*-PtBA).

Muestra	n° onda (cm ⁻¹)	Naturaleza	Enlace
PS-Br*	<3025	Tensión	H con C (sp ²)
	2921	Tensión	H con C (sp ³)
	1942-1670	Armónicos	C con C (sp ²)
	1600	Tensión Simétrica	C con C (sp ²)
	1493 – 1452	Tensión antisimétrica	C con C (sp ²)
	756	Balanceo fuera del plano	H del anillo
	698	Balanceo fuera del plano	Del anillo mono sustituido
PS- <i>b</i> -PtBA**	2977	Tensión	H con C (sp ³)
	1728	Tensión	Grupo carbonilo
	1394 - 1367	Deformación fuera del plano (Paraguas) doble	H con C (sp ³) (t-Butilo)
	1259 - 1149	Tensión	O (alcohol) con C (carbonilo)
PS- <i>b</i> -PAA***	3435	Tensión	H con O

*Las señales comprendidas entre 1000-1400 cm⁻¹, presentan la forma característica para un poliestireno amorfo sindiotáctico.¹³⁻¹⁵

**Presenta también las bandas que se han asignado al poliestireno.

***Las bandas del grupo hidroxilo que aparecen en el rango de 1150-1400 cm⁻¹ se pierden entre las del grupo tert-butilo.

Se utilizó un equipo *EuroVentor Euro EA Elemental Analyser (CHNS)* de los Servicios Generales (SGIker) de la Universidad del País Vasco. En nuestro estudio estos análisis se realizaron pesando 4-5 mg de los compuestos sintetizados.

Con esta técnica se ha determinado el tipo y el número de átomos que forma parte de cada uno de los productos sintetizados (macroiniciador y copolímeros). Los resultados obtenidos por análisis elemental se recogen en la **Tabla 3.3**, junto con los valores teóricos calculados a partir de las estructuras de cada uno de los polímeros y de los pesos moleculares medidos por cromatografía de permeación de gel.

Tabla 3.3.- Análisis elemental (AE) para el PS-Br, el PS-*b*-PtBA, y el PS-*b*-PAA.

Muestra	Valor teórico (%)				Valor experimental (%)		
	C	H	O	Br	C	H	O
PS-Br	91,7	7,7	---	0,6	91,8±0,1	7,8±0,5	--
PS- <i>b</i> -PtBA	82,1	8,3	9,2	0,4	80,3±0,4	7,9±3,5	9,3±0,1
PS- <i>b</i> -PAA	81,4	7,1	11,0	0,5	79,6±0,5	8,9±1,3	11,1±0,3

3.3.4. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la absorción de energía a frecuencias específicas que pueden experimentar algunos núcleos cuando están expuestos a un campo magnético elevado. Como núcleos activos destacan el protón y el isótopo de carbono 13, que dan lugar a las correspondientes espectroscopias de RMN, y que se encuentran en cualquier compuesto de naturaleza orgánica. Los distintos protones (o bien los núcleos de C-13) de una molécula pueden diferenciarse según su entorno electrónico, por lo que nos hallamos con una técnica potente para determinar la estructura química de un compuesto y efectuar el seguimiento de la estructura.

El equipo utilizado fue un *Bruker Avance II 300* del Servicio de Resonancia Magnética Nuclear (SGIker, UPV/EHU). La preparación de muestra consiste en disolver aproximadamente 20-30 mg de muestra en 750 μ L de disolvente

(cloroformo deuterado). Los desplazamientos químicos δ están expresados en ppm relativos a la señal del disolvente (7,26 ppm).

Como, por las técnicas hasta ahora mencionadas (GPC, FTIR, AE), no ha sido posible concluir si la hidrólisis de los grupos tert-butilo se ha producido correctamente, se ha recurrido a la resonancia magnética nuclear de protón (RMN-H) para, además de reafirmar la formación del copolímero, determinar si la hidrólisis se ha llevado a cabo de forma correcta. Para ello se han comparado los espectros RMN del macroiniciador (PS-Br), del copolímero PS-*b*-PtBA y del copolímero (PS-*b*-PAA) (**Figura 3.2**), fijándonos en las bandas correspondientes a los diferentes protones que presentan cada uno de los bloques (**Tabla 3.4**).

Como se puede ver por las señales que presentan los espectros de la **Figura 3.2** y que han sido recogidas en la **Tabla 3.4**, el espectro que corresponde al copolímero PS-*b*-PAA presenta las bandas correspondientes al macroiniciador PS-Br. Además, presenta los picos característicos de los H presentes en las dos unidades monoméricas. Del grupo de señales correspondientes a la copolimerización con tert-butil acrilato y su posterior hidrólisis, se han identificado dos picos, por un lado, la señal que corresponde al grupo tert-butilo situado a un desplazamiento de 1,48 ppm (señal muy intensa) y, por otro lado la banda situada a un desplazamiento comprendido entre 2,16-2,43 ppm que se ha atribuido al protón del grupo carboxílico obtenido tras la hidrólisis. No se ha identificado el grado de hidrólisis ya que la banda correspondiente a los H del grupo tert-butilo se solapa con las que corresponden a los protones de la cadena central.

Con el fin de confirmar los resultados de los pesos moleculares obtenidos por GPC, se ha utilizado los espectros de RMN para calcular la relación entre unidades monoméricas. Para ello se han tomado como referencia los picos de PS-Br asignados al anillo bencílico, y el asignado al conjunto de la cadena central y al grupo lateral acrilato. De este modo, se ha comprobado que la presencia de las unidades monoméricas en el copolímero guardan la siguiente proporción PS/PAA = 20/9 \approx 2,2, un resultado similar al conseguido por GPC que es de PS₁₁₈-*b*-PAA₅₇ (PS/PAA = 118/57 \approx 2,1).

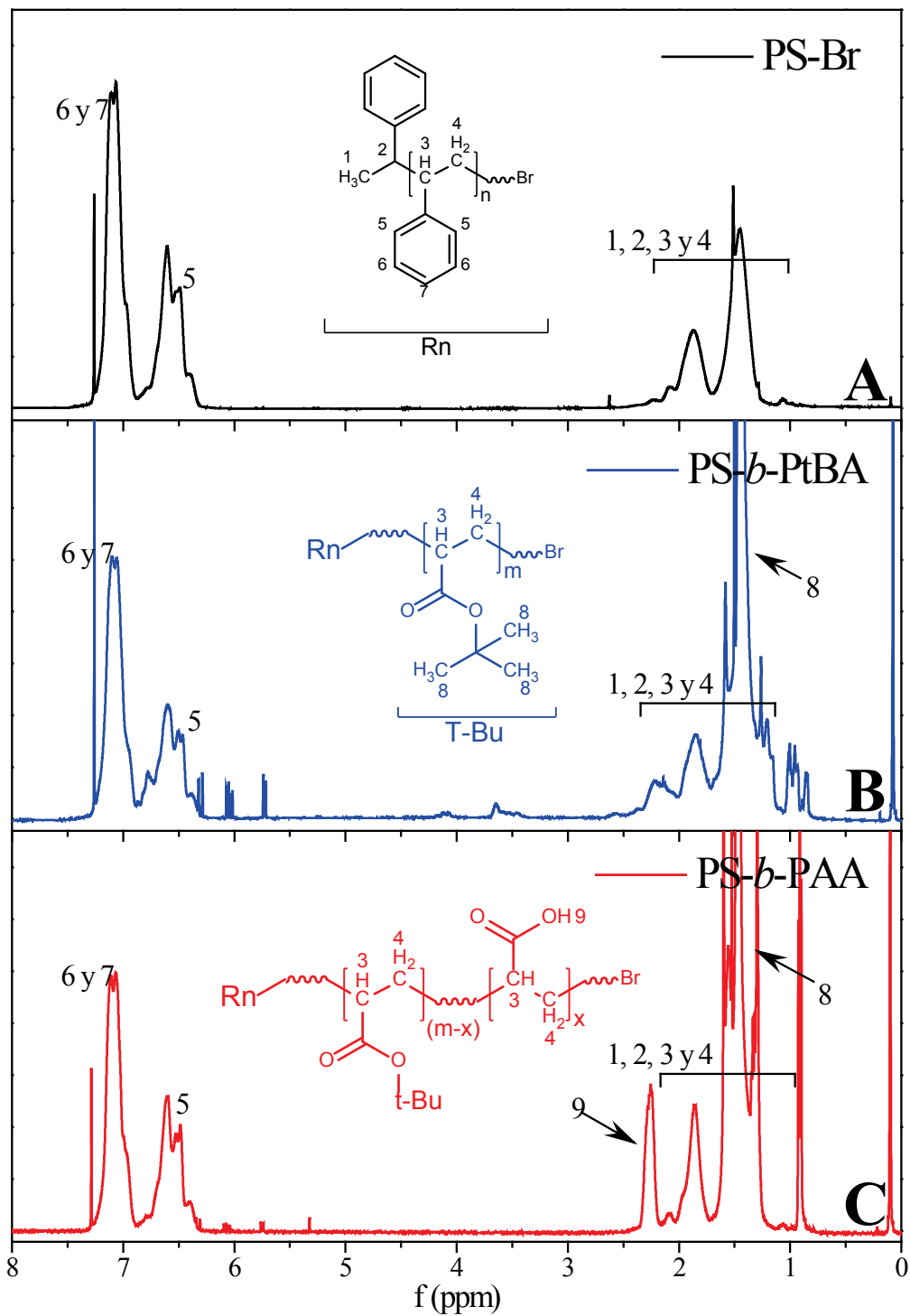


Figura 3.2.- Espectros de RMN del macroiniciador (PS-Br) A, y de los copolímeros en bloque (PS-*b*-PtBA) B) y (PS-*b*-PAA) C).

Tabla 3.4.- Señales características de los espectros de RMN del macroiniciador (PS-Br), y de los copolímeros (PS-*b*-PtBA y PS-*b*-PAA).

Muestra	Protón	f (ppm)
PS-Br		
H's de los C's secundario y terciario en la cadena principal.	1, 2, 3 y 4	1,22 - 2,19
H's en posición orto en el anillo aromático.	5	6,29 - 6,89
H's en posición meta y para en el anillo aromático.	6 y 7	6,89 - 7,4
PS-<i>b</i>-PtBA		
H's de los C's primarios del grupo Tert-Butilo.	8	1,48
PS-<i>b</i>-PAA		
H del grupo hidroxilo.	9	2,16 - 2,43

3.3.5. Termogravimetría (TGA)

Es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. Para una muestra dada la variación de masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que pueden formarse durante el análisis, y de la composición del residuo que queda al final del mismo.¹⁶

Se utilizó un equipo *TGA/SDTA851e METLER TOLEDO*. Las medidas se han realizado en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 25-900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, siendo el peso de la muestra de, aproximadamente, 10 mg.

Del estudio llevado a cabo mediante esta técnica se han obtenido las curvas que se representan en la **Figura 3.3**.

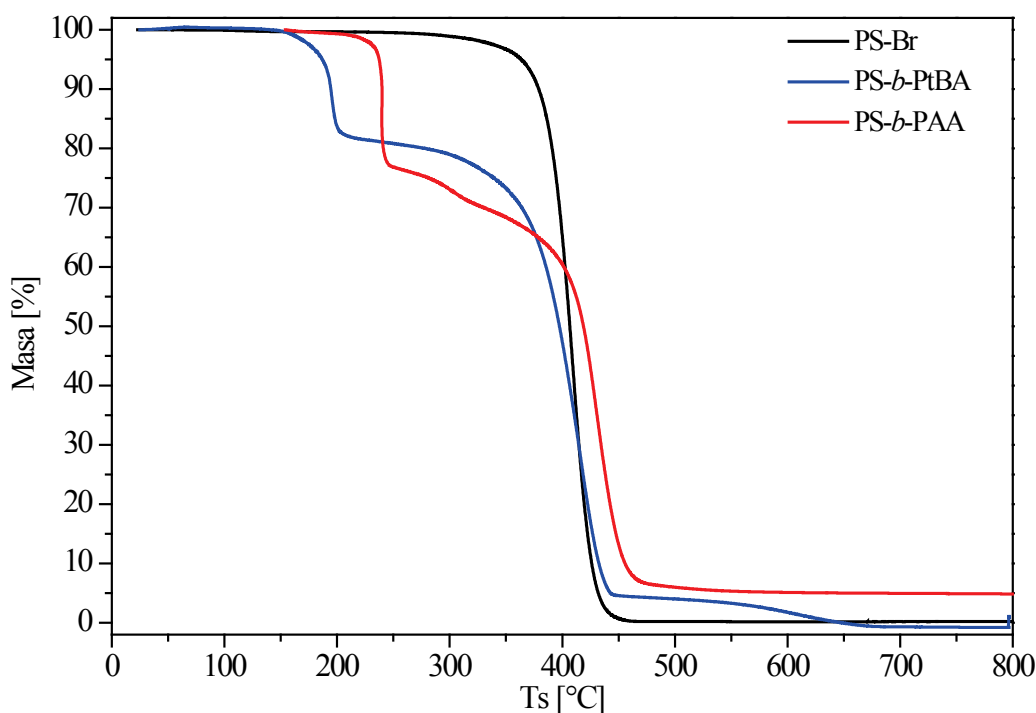


Figura 3.3.- Curvas TGA para el macroiniciador (PS-Br) y los copolímeros (PS-*b*-PtBA y PS-*b*-PAA) sintetizados.

En las curvas TGA se puede observar que el macroiniciador PS-Br solo presenta una caída en la masa de la muestra; el copolímero PS-*b*-PtBA presenta tres caídas; y el copolímero PS-*b*-PAA presenta también tres caídas a lo largo del ensayo (en la **Figura 3.4** se muestran las curvas TGA para cada uno de los copolímeros sintetizados junto con la curva correspondiente a la primera derivada). Estas caídas se corresponden a las diferentes etapas de pérdida de peso (**Tabla 3.5**).

Comparando los resultados obtenidos con los descritos por Fernández-García et al. para el poli(tert-butil acrilato-*g*-estireno)¹⁷ y el poli(acido acrílico-*g*-estireno)¹⁸, se puede concluir que los copolímeros sintetizados (PS-*b*-PtBA y PS-*b*-PAA) siguen un proceso de degradación similar. Así la degradación del PS-*b*-PtBA sigue tres etapas. La primera consiste en la eliminación del grupo tert-butilo, seguida por la condensación de los grupos ácido resultantes generando anhídridos cíclicos, siendo la última etapa la descomposición de la cadena principal del bloque de PS a temperaturas próximas 428 °C.¹⁷ Para el caso del copolímero PS-*b*-PAA el proceso

es similar salvo que la secuencia que sigue está formada por una deshidratación intra- e intermolecular, seguida por una descarboxilación y por ultimo al final, se daría una escisión de la cadena principal del bloque de PS.¹⁸

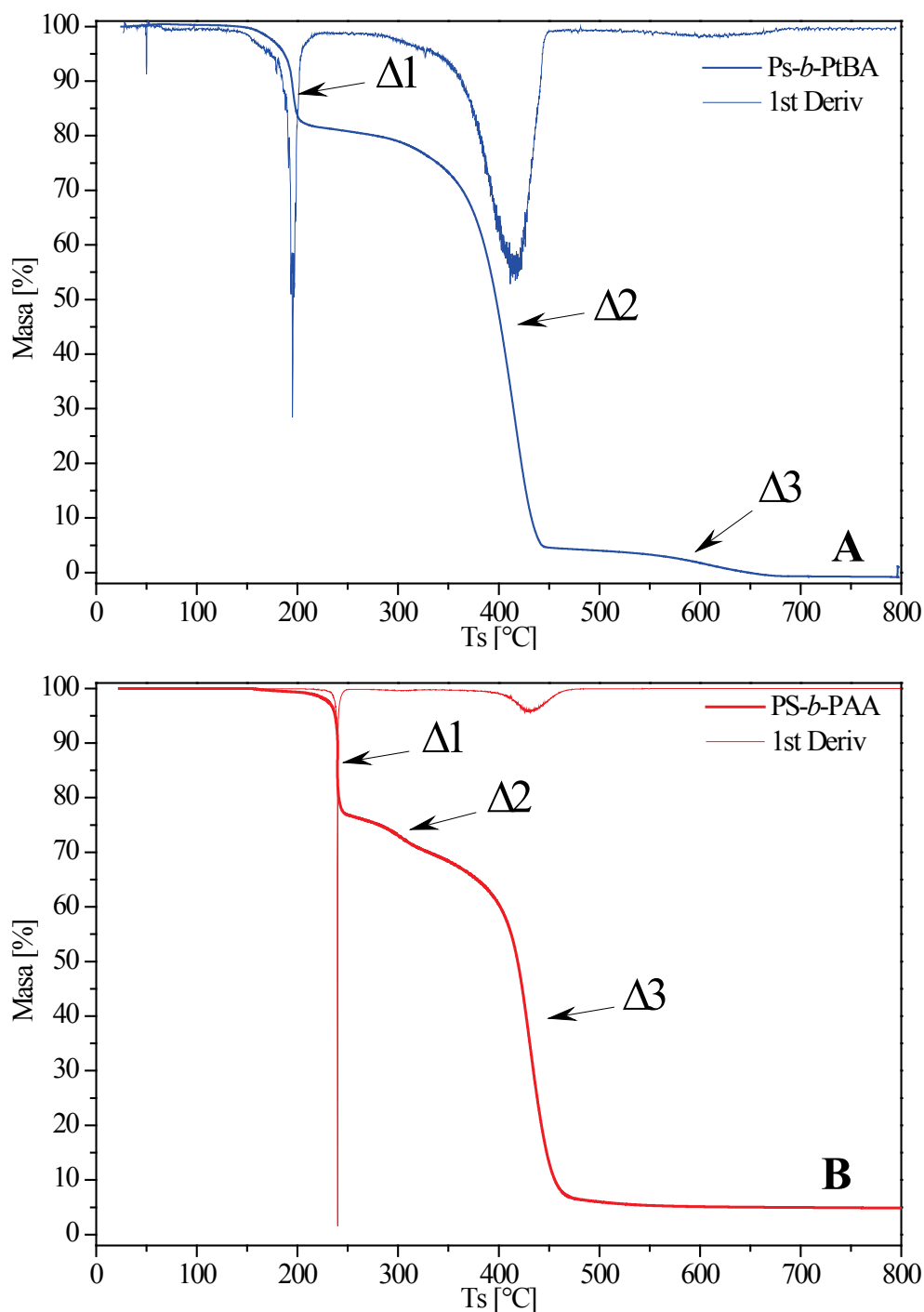


Figura 3.4.- Curvas TGA para los copolímeros PS-b-PtBA A) y PS-b-PAA B).

3.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Es una técnica de análisis térmico empleada en la medida de temperaturas y flujos de calor asociados con transiciones de fase de la materia como cristalización, fusión y evaporación, o con reacciones químicas como hidrólisis y oxidación, en función del tiempo y de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra respecto a la referencia según si el proceso es, respectivamente, exotérmico (por ejemplo una cristalización) o endotérmico (por ejemplo una fusión).

Tabla 3.5.- Pérdidas de peso en las etapas de degradación y residuo final, obtenidos de las curvas TGA, para el PS-Br, el PS-*b*-PtBA y el PS-*b*-PAA.

Muestra		$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	Residuo
PS-Br	(%)*	100	--	--	
	T (°C)**	409,1	--	--	
PS- <i>b</i> -PtBA	(%)	19,4	76,6	4,0	0
	T (°C)	195,1	416,5	619,7	> 500
PS- <i>b</i> -PAA	(%)	24,2	6,7	63,8	5,2
	T (°C)	240,0	294,9	428,5	> 500

* % de pérdida correspondiente a cada uno de los saltos señalados en la curva de TGA, e identificadas con las diferentes etapas de degradación.

** Temperatura a la que la pérdida de peso es máxima, obtenida del mínimo de la curva de la derivada.

Se utilizó un equipo *DSC 822e METLER TOLEDO*. Las medidas se han realizado en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 25-140 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹, siendo el peso de la muestra de aproximadamente, 10 mg. Las curvas dQ/dt obtenidas para el macroiniciador PS-Br, el copolímero intermedio PS-*b*-PtBA y el copolímero final PS-*b*-PAA se representan en la **Figura 3.5** (también se muestran las curvas correspondientes a la primera derivada).

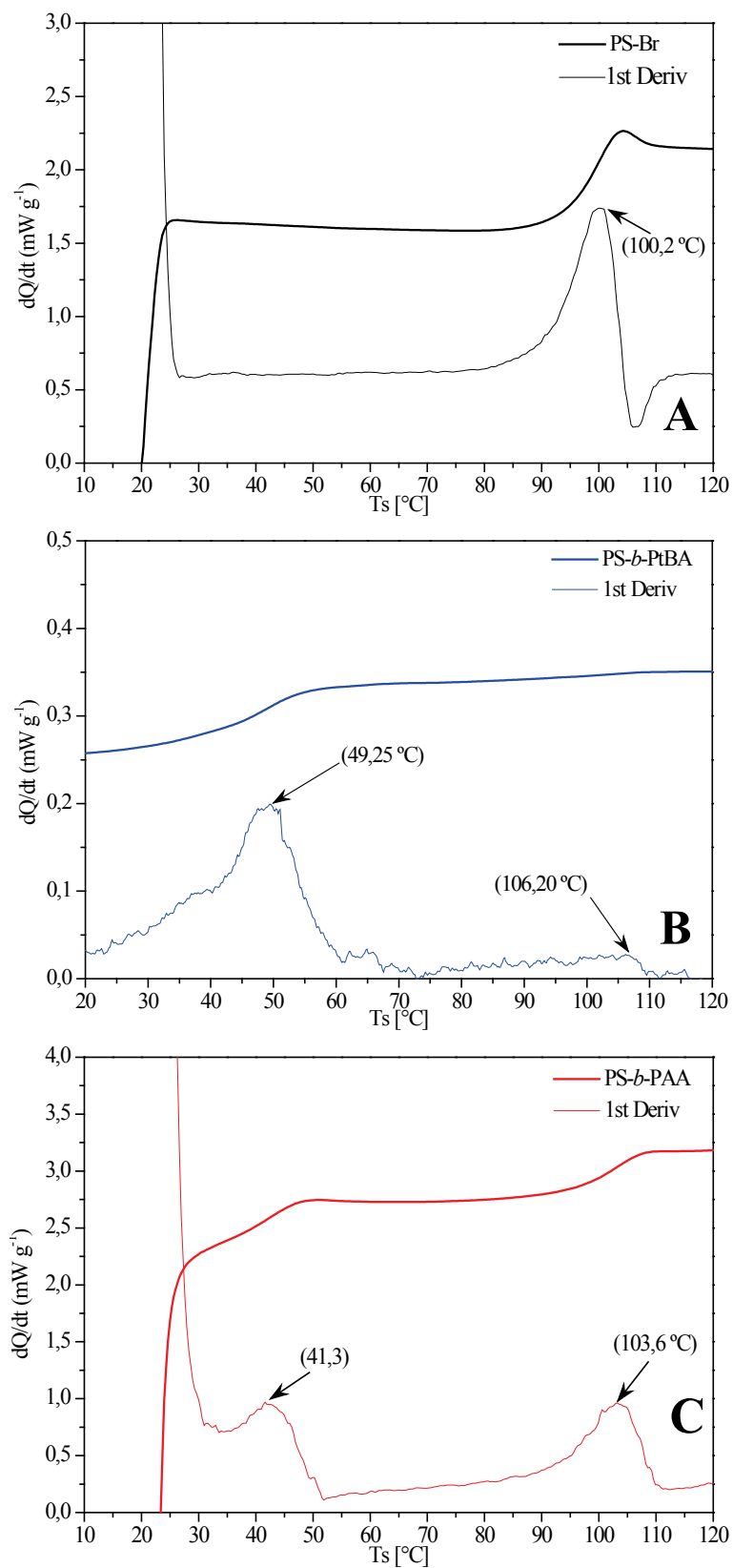


Figura 3.5.- Curvas DSC para el macroiniciador PS-Br A), el intermedio PS-*b*-PtBA B), y el copolímero PS-*b*-PAA C).

Estas curvas nos permiten obtener los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), así como las temperaturas de relajación alfa (T_α) debidas a los movimientos y giros de los grupos laterales o segmentos de cadenas largas de las diferentes macromoléculas polimerizadas. En la **Figura 3.5** se observa cómo el poliestireno presenta una temperatura de transición vítrea de 100,2 °C, cercana a la reportada por diversos autores para el poliestireno sindiotáctico;¹³⁻¹⁵ el copolímero PS-*b*-PtBA tiene dos transiciones a 49,2 y 106,2 °C; mientras que el copolímero PS-*b*-PAA posee dos temperaturas de transición vítrea (T_g), la principal que se sucede a los 104 °C, y la secundaria (temperatura de transición alfa, T_α) que se sucede a 41 °C.^{17,18} El poliácido acrílico tiene un valor de T_g que se encuentra a 105 °C.^{19,20}

II. Deposición de recubrimientos sobre sustratos de vidrio y su caracterización.

3.4. DEPOSICIÓN DE CAPAS FINAS Y ULTRAFINAS

Conseguir recubrir la superficie de un material aplicando una o varias capas de diferentes recubrimientos, y controlar tanto el espesor como la regularidad de la capa que se aplica, es crucial, ya que este recubrimiento va a determinar las propiedades superficiales del material. Por ello, se han desarrollado varios métodos de recubrimiento adecuados a la naturaleza de los diferentes sustratos y recubrimientos.²¹ Para el caso de los polímeros, debido a sus propiedades químicas y químico-físicas, los procedimientos más empleados están basados en métodos impresión (printing) y de revestimiento (coating), pero hay otras muchas técnicas que permiten aplicar capas sobre ellos (**Tabla 3.6**). Con el objetivo de contextualizar el método de spin coating, método empleado en esta Tesis para recubrir las diferentes superficies poliméricas, se van a explicar a continuación brevemente los fundamentos de algunas otras técnicas análogas, empleadas también para el recubrimiento de sustratos poliméricos.

3.4.1. Técnicas de impresión y revestimiento

El método **casting** es el procedimiento más sencillo y versátil a la hora de recubrir una superficie polimérica, ya que permite conseguir tanto capas finas como películas de buena calidad. El mayor inconveniente es que no permite controlar el proceso, y que durante la deposición del recubrimiento pueden aparecer un gran número de procesos indeseados como rebordes, o precipitación durante el secado, haciendo que la capa depositada sea muy heterogénea.^{21,22}

Tabla 3.6.- Comparación entre las técnicas de impresión y deposición.^{21,22}

Técnica	Exceso	Dimensión	Velocidad	Preparativos	Viscosidad del recubrimiento (cP)	Capa húmeda (μm)
Spin coating	5	0	-	1	1	0-100
Doctor blading	2	0	-	1	1	0-100
Casting	1	0	-	2	1	5-500
Spraying	3	0	1-4	2	2-3	1-500
Knife edge	1	0	2-4	2	3-5	20-700
Meniscus	1	0	3-4	1	1-3	5-500
Curtain	1	3	4-5	5	1-4	5-500
Slide	1	3	3-5	5	1-3	25-250
Slot-die	1	1	3-5	2	2-5	10-250
Screen	1	2	1-4	3	3-5	10-500
Ink jet	1	4	1-3	2	1	1-500
Gravure	1	2	3-5	4	1-3	5-80
Flexo	1	2	3-5	3	1-3	5-200
Pad	1	2	1-2	5	1	5-250

Exceso: 1 (ninguno), 2 (poco), 3 (algo), 4 (considerable), 5 (significante). Dimensiones: 0 (0-dimensiones), 1 (1-dimensión), 2 (2-dimensiones), 3 (pseudo/quasi 2/3-dimensiones), 4 (calidad digital). *Velocidad*: 1 (muy despacio), 2 (despacio <1 m min⁻¹), 3 (media 1-10 m min⁻¹), 4 rápida (10-10² m min⁻¹), 5 (muy rápida 10²-10³ m min⁻¹). *Preparativos*: 1 (simple), 2 (moderado), 3 (exigente), 4 (difícil), 5 (crítico). *Viscosidades*: 1 (muy bajas <10 cP), 2 (bajas 10-10² cP), 3 (medias 10²-10³ cP), 4 (altas 10³-10⁴ cP), 5 (muy altas 10⁴-10⁵ cP)

En el **recubrimiento por inmersión** (dip coating), el sustrato se cubre introduciéndolo por completo en una disolución. El espesor de la capa está determinado por la viscosidad, la tensión superficial, y por la gravedad. Además, la regularidad de la capa depositada y su rugosidad están condicionadas por el comportamiento reológico del material de cobertura, y por las condiciones atmosféricas. Así, para conseguir capas finas se suelen usar disolventes muy volátiles, que puedan secarse de forma rápida. El espesor de la capa generada viene descrito por la ecuación de Landau-Levich (ecuación (3.1)).^{21,22}

$$d = 0.94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (3.1)$$

Esta ecuación representa la relación entre el espesor de la capa d con las propiedades de las resinas que se emplean para depositar el recubrimiento, como son la viscosidad η , la velocidad de mojado v , y densidad ρ , y con las condiciones en las que se aplican las resinas sobre el sustrato, como son la tensión superficial entre líquido-vapor γ_{LV} y la constante de la gravedad g .

El método **spin coating** consiste en depositar sobre un sustrato una película de un material en estado líquido por rotación (centrifugación), de forma que el exceso del material es eliminado dejando una película fina. Este procedimiento tiene una alta reproducibilidad tanto en espesores, como en morfología y topografía; pero solo es aplicable en un rango determinado de espesores, de morfologías y de topografías. Una vez eliminado el exceso de material, los factores que condicionan la formación de la capa son la evaporación del disolvente, el cambio de viscosidad, el flujo radial de la disolución, el ordenamiento en las interfases líquido-gas y sólido-líquido, el adelgazamiento de la capa por efecto de las fuerzas radiales de cizalla, la formación de agregados, la separación en fases, etc. De forma general la relación que hay entre el espesor de la capa final d y la velocidad angular ω esta expresada por la ecuación (3.2).^{21,22}

$$d = \kappa \omega^\alpha \quad (3.2)$$

En esta ecuación κ y α son constantes empíricas que representan las interacciones entre el disolvente, el soluto y el sustrato, como la viscosidad de la disolución en el momento inicial.^{21,22}

El método **doctor blading** se emplea para depositar capas de espesor entre 10-50 μm . Este método consiste en esparcir disoluciones con una alta proporción de sólidos, que son repartidos por el sustrato por una cuchilla que está colocada a una cierta distancia del mismo. El material del recubrimiento se aplica con una velocidad de entre 1 a 100 mm s^{-1} . El espesor de la capa final d puede ser calculado mediante la relación empírica (3.3).

$$d = \frac{l}{2} \left(g \frac{c}{\rho} \right) \quad (3.3)$$

Donde g es la separación entre la cuchilla y el sustrato, c es la concentración de la disolución en g cm^{-3} , y ρ es la densidad del material en g cm^{-3} .^{21,22}

La técnica **screen printing** se emplea para soluciones de alta viscosidad con disolventes de baja evaporación. Esta técnica consiste en depositar sobre un sustrato, mediante presión, una capa de recubrimiento usando un soporte textil impregnado con resina. El espesor de la capa d así logrado cumple la siguiente relación (3.4).

$$d = V_{\text{screen}} k_p \frac{c}{\rho} \quad (3.4)$$

Donde V_{screen} es el volumen teórico de la capa pegada sobre el sustrato, medido como volumen de recubrimiento por área recubierta $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2}$. El valor c es la concentración de la disolución en g cm^{-3} , ρ es la densidad del material en g cm^{-3} , y k_p es la relación de distribución.^{21,22}

El método de **ink jet printing** consiste en proyectar pequeñas gotas sobre el sustrato. Su mayor limitación es el tipo de disolventes que se pueden emplear. El espesor de la capa depositada d depende del número de gotas por unidad de área que se depositan, Nd en cm^{-2} , así como del volumen de las gotas V_d en cm^3 , y de su concentración c en g cm^{-3} y su densidad ρ en g cm^{-3} , ecuación (3.5).^{21,22}

$$d = N_d V_d \frac{c}{\rho} \quad (3.5)$$

El método **pad printing** se usa para superficies no lisas, incluso en las que presentan a la vez áreas cóncavas y convexas, o en materiales con superficies corrugadas. Esta técnica está limitada a superficies pequeñas pero con una buena capacidad de cubrición. La capa final depende del volumen depositado inicialmente, V_g ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-2}$) y de la relación de distribución k_p , ecuación (3.6).^{21,22}

$$d = V_g k_p \frac{c}{\rho} \quad (3.6)$$

3.5. SPIN COATING

Debido a la amplia implantación del método de spin coating a la hora de aplicar recubrimientos delgados y ultradelgados sobre un amplio rango de sustratos, resulta de interés el estudio de las condiciones que rigen la deposición de los recubrimientos, y cómo evolucionan los espesores de las capas de diferentes materiales. Por otro lado, partiendo de datos reológicos y de las condiciones iniciales de la deposición (**Figura 3.6**), se han desarrollado un gran número de estudios con el fin de conseguir un procedimiento que haga más eficiente el proceso, y de modelos matemáticos que permitan describir la evolución del proceso y permitan predecir el tamaño de la capa final tras su secado (**Figuras 3.7**).

Si bien hay un gran número de trabajos que han desarrollado aproximaciones bastante acertadas,²³⁻³² la inmensa mayoría se han llevado a cabo con recubrimientos

en base de poliestireno (PS) o polietileno (PE), porque las propiedades químico-físicas de estos polímeros son muy conocidas al ser materiales muy extendidos y de uso común. En la **Figura 3.8**, correspondiente a un estudio de O. Mellbring et al.³³, se puede observar la morfología cristalina que adquiere el polímero como consecuencia del espesor de la capa. Para realizar estas imágenes de AFM (Atomic Force Microscopy) se han usado capas de polietileno de alta densidad (HDPE) depositadas sobre una oblea de silicio. Durante la deposición y la consolidación de la capa hay un gran número de propiedades que van cambiando a lo largo del proceso, así como en función de los factores ambientales.

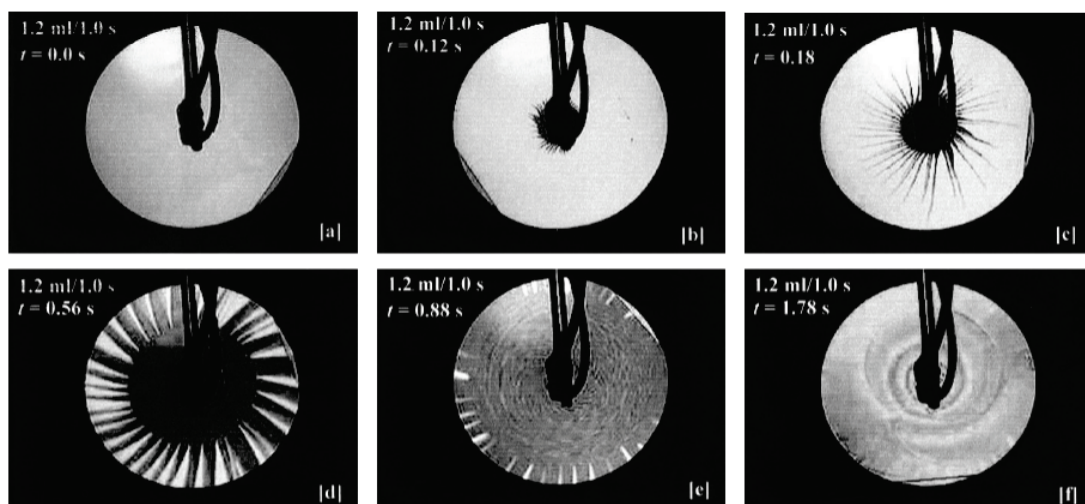


Figura 3.6.- Fotografías de las diferentes etapas del proceso de distribución de una fotoresina líquida como recubrimiento de un sustrato vidrio, aplicado por spin coating con un aporte continuo de resina a un caudal $Q = 1,2 \text{ mL s}^{-1}$ y una velocidad angular $\omega = 3000 \text{ rpm}$.³⁰

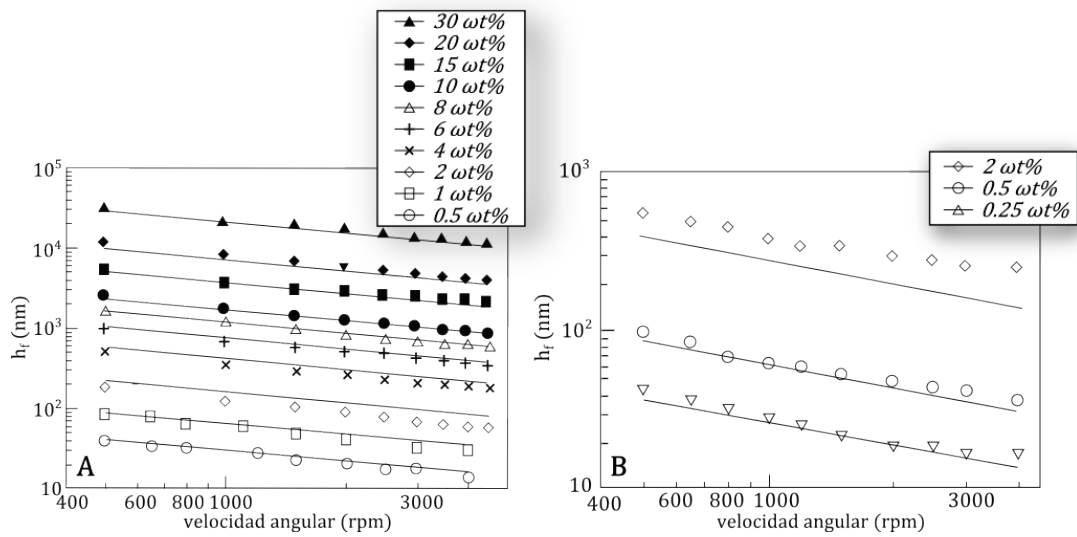


Figura 3.7.- Graficas que representan el espesor de capa depositada en función de la velocidad de giro para un sistema A) PS/Tolueno y B) PS/Cloroformo hechas por Hall, D.B. *et al.*³⁴

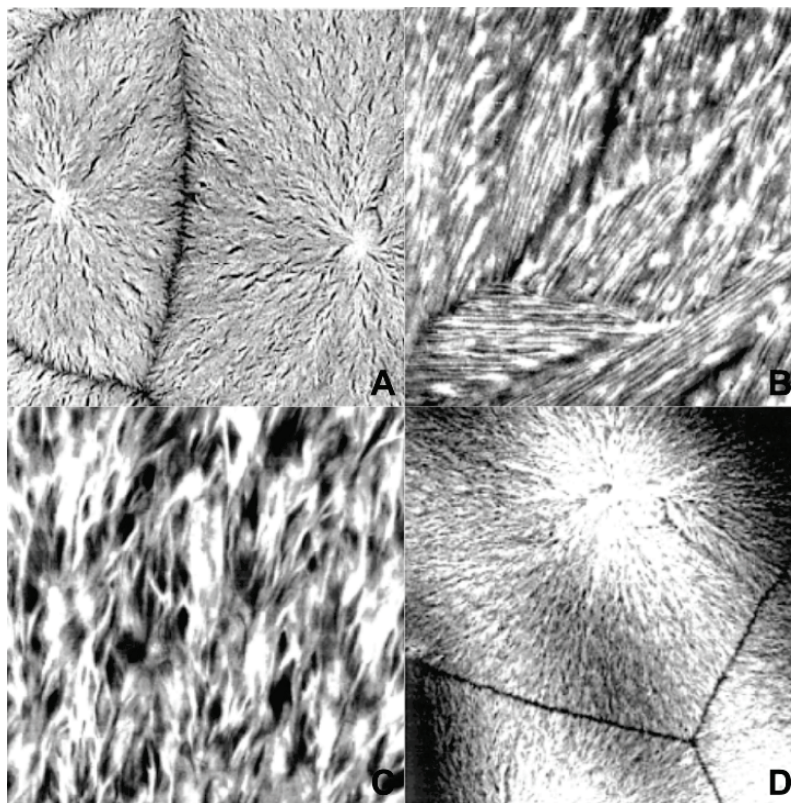


Figura 3.8.- Imágenes de AFM de diferentes capas de HDPE depositadas por spin coating sobre silicio con espesores de A) 34 nm ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$), B) 50 nm ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) C) 220 nm ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) y D) 220 nm ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$).³³

3.5.1. Modelos de predicción

Uno de los primeros intentos de establecer una ecuación modelo con la que predecir el espesor de una capa al final del proceso de deposición por spin coating fue llevado a cabo por Emslie et al.,³⁵ que posteriormente fue mejorado por Meyerhofer et al.³² Para ello se basaron en el balance de fuerzas de un elemento infinitésimo de volumen de la resina a depositar. Este balance de fuerzas se establece entre la fuerza de centrifuga $\rho \omega^2 r$, encargada del movimiento de la resina, y la fuerza de fricción $-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$, que aparece contrarrestando al movimiento en el seno de la resina que siente un volumen infinitesimal de la capa (**Figura 3.9**).

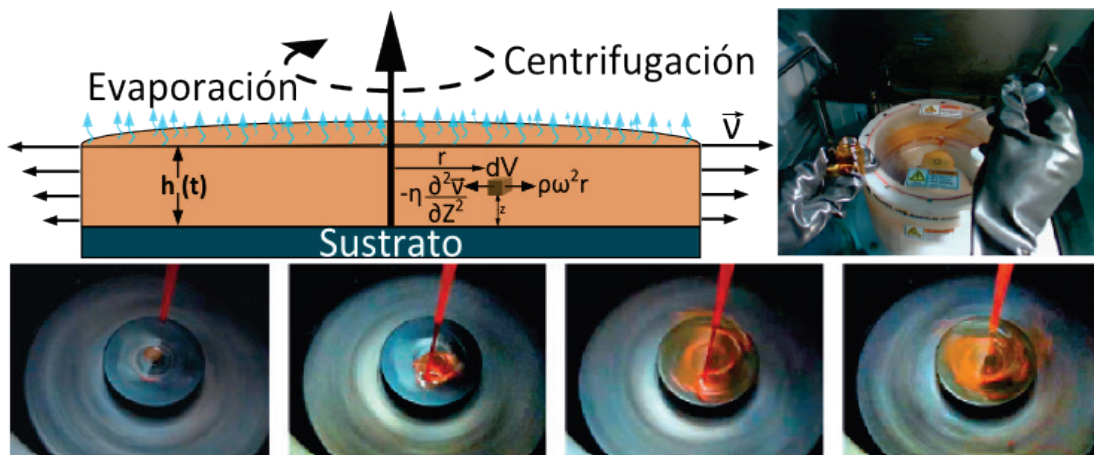


Figura 3.9.- Deposición de una capa de material orgánico a partir de una disolución, sobre un sustrato de Si, mediante spin coating.²¹

La fuerza de fricción está condicionada por la viscosidad del fluido η , y por la velocidad lineal en la dirección del radio v con la que se mueve un elemento infinitésimo de volumen (dV). Por otro lado, la fuerza de centrifugación está condicionada por la densidad de la resina ρ , y por la velocidad angular ω , según la ecuación (3.7).

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \quad (3.7)$$

Aplicando las condiciones límite, así como las ecuaciones de continuidad de flujo, la ecuación (3.7) se puede reescribir obteniéndose la ecuación diferencial (3.8).

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 \quad (3.8)$$

Tras integrar, se obtiene una ecuación (3.9), que relaciona el espesor en cualquier momento, $h(t)$, con la altura del recubrimiento, h_0 , al inicio del proceso de spin coating.

$$h(t) = \frac{l}{\left(h_0^{-2} + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta} t\right)^{1/2}} \quad (3.9)$$

Este modelo va en contra de los hechos experimentales, ya que a tiempos infinitos el espesor de la capa sería cero. Esto es consecuencia de haber obviado el proceso de evaporación durante el proceso. Es por ello que en un modelo matemático posterior Meyerhofer³² introdujo la constante de proporción de evaporación e , ecuación (3.10).

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 + e \quad (3.10)$$

Una consecuencia de introducir la relación de evaporación es que tiene una gran dependencia con la velocidad angular, ω . Otra consecuencia de introducir el valor e es que no es la única propiedad de la resina en tener una fuerte dependencia con la velocidad angular, así la viscosidad se ve afectada por este hecho ya que al evaporarse el disolvente la concentración de polímero en la capa aumenta. A raíz de estas consideraciones la ecuación modelo que se obtiene es la ecuación (3.11).

$$\frac{l}{h^2} = \frac{l}{h_0^2} + \frac{l}{h_\infty^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{e}{h_\infty} t\right)\right) \quad (3.11)$$

Con un valor de $h_{\infty} \approx \omega^{-2/3} e^{1/3} [\eta]^{1/3} \eta_0^{1/3} c_0^{1/3}$.

Para depositar capas poliméricas partiendo de disoluciones de baja concentración es necesaria una concentración mínima C_{\min} , a partir de la cual las cadenas poliméricas interactuarán. Si la cantidad de polímero presente en la resina no es suficiente como para que durante el proceso de aplicación se alcance esta C_{\min} , no se producirá la superposición de las cadenas poliméricas de forma que no se lograría una film homogéneo. Por otro lado, se llega también a la conclusión de que, para el caso de las disoluciones cuyas concentraciones son moderadas, hay una concentración \tilde{c} a partir de la cual las cadenas se superponen de modo que sus interacciones aumentan. Esto hace que el comportamiento viscoso cambie bruscamente durante el proceso de cubrición, lo que hace que durante la deposición de la capa aparezcan defectos en el espesor, al cambiar la naturaleza del recubrimiento de líquido a gel (**Figura 3.10**).

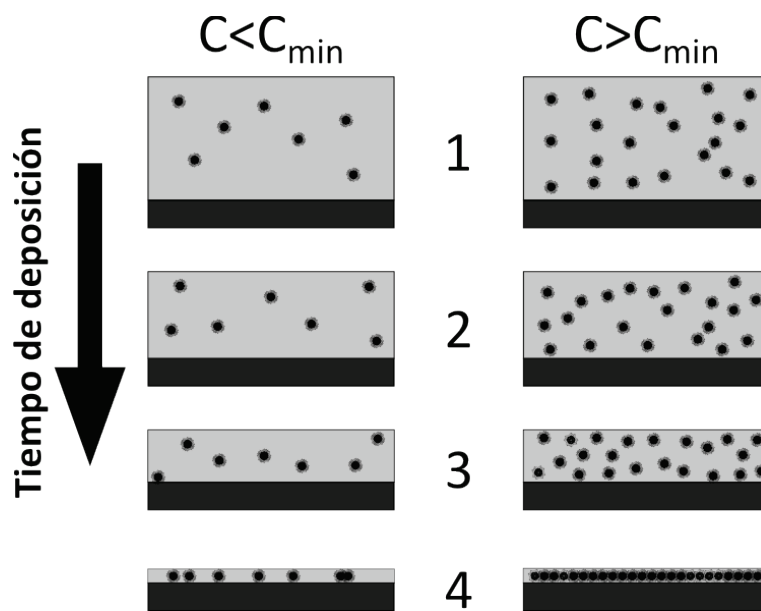


Figura 3.10.- Evolución de la capa depositada por spin coating, para una resina de partida diluida $C < C_{\min}$ y para una concentrada $C > C_{\min}$.

La gran parte de las aproximaciones que se han desarrollado tienen como objetivo intentar predecir el comportamiento reológico de las resinas, y con esto intentar saber de antemano cómo se distribuirán por la superficie, y así predecir la regularidad y homogeneidad de la distribución del recubrimiento. Otro de los objetivos de los modelos es tener una relación que permita calcular el espesor de la capa final, en función de las propiedades reológicas iniciales de la disolución de resina. Por eso en la mayoría de los estudios que se han consultado se pueden encontrar ecuaciones que intentan relacionar el espesor con la viscosidad, fracción molar, peso molecular, velocidad de giro, cantidad de resina inicial, etc. (**Figura 3.11**).

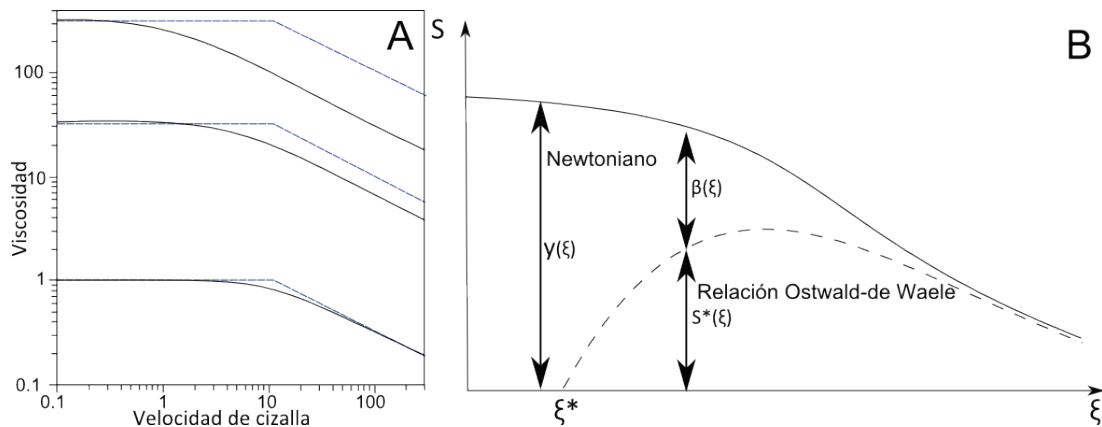


Figura 3.11.- A) Ilustración cualitativa de los modelos matemáticos de la viscosidad de una disolución de polímero con la velocidad de cizalla a distintas concentraciones y el ajuste a la curva de la relación Ostwald-de Waele, y B) el comportamiento de la capa de material a lo largo del radio de una oblea, donde se puede observar cómo cerca del centro es newtoniano y según se aleja es no-newtoniano.²⁹

Otras aproximaciones y estudios en torno al spin coating han resultado en el desarrollo de varios modelos matemáticos con los que buscar una relación entre el espesor de la capa obtenida al final en función de diferentes parámetros y/o propiedades. Así Damon³⁶ desarrolló para Kodak la ecuación (3.12), que describe la dependencia del espesor hf con la velocidad de giro ω y con la concentración inicial de la disolución C_o para varios materiales foto-resistentes con un comportamiento

no-newtoniano. La constante κ no solo es función del sistema polímero/disolvente sino que también depende del aparato que se emplee en el proceso.

$$hf = k \frac{C_0^2}{\omega^{1/2}} \quad (3.12)$$

Para el caso de los fluidos newtonianos Haas et al.³⁷ desarrollaron la ecuación (3.13), que relaciona el espesor final de la capa hf con propiedades de la disolución como son la densidad ρ_1 del soluto, la tasa de evaporación e del disolvente, y la densidad y viscosidad de la disolución ρ_2 y η , y con las condiciones operativas como la velocidad angular ω .

$$hf = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_2 \omega^2}\right) \quad (3.13)$$

3.5.2. Equipo de spin coating

El spin coating es uno de los mejores métodos con el que obtener películas, ya que permite depositar películas en un amplio rango de espesores, típicamente entre 30 y 2000 nm.²⁷ En el proceso de spin coating la disolución se deposita primero sobre el sustrato (oblea de vidrio), y después el sustrato se acelera rápidamente a la velocidad de rotación deseada (100-15000 rpm). El líquido fluye radialmente, debido a la acción de la fuerza centrífuga, y el exceso se expulsa fuera del borde del sustrato. La película sigue adelgazando lentamente hasta que los efectos de presión hacen que la película llegue a un equilibrio de grosor o hasta que se vuelve sólido-líquido debido a un dramático aumento en la viscosidad por la evaporación del disolvente. El adelgazamiento final de la película se debe únicamente a la evaporación del disolvente.³⁴

En este trabajo se ha utilizado un spin coating *WS-650 Series*. Este equipo permite preparar sobre obleas de vidrio superficies poliméricas en forma de película delgada con espesores que van desde unos pocos cientos de nanómetros hasta varias micras.

3.6. DEPOSICIÓN DE CAPAS DE METALES

Para poder aplicar algunas técnicas analíticas, y de caracterización de superficies, es necesario que las superficies cumplan ciertas propiedades, como conductividad o mojabilidad. Por ello, para el caso de algunos materiales como los polímeros, es necesario emplear algunas técnicas auxiliares con las que modificar las propiedades de las superficies mediante la deposición de metales, de moléculas inorgánicas, biológicas, etc. Para ello se han desarrollado varias técnicas de deposición como la deposición epitaxial de haces moleculares, deposición con laser pulsado, bombardeo iónico por magnetrón, termoiónica por arco de vacío, etc.

Estas técnicas se suelen emplear como método auxiliar para determinar: a) la composición por espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía de electrones Auger (AES); ocasionalmente se usan también en la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) o en la dispersión de iones de baja o media energía (LEIS y MEIS); b) la estructura de las superficies por técnicas de difracción de electrones, como la difracción de electrones de baja energía (LEED), y de reflexión de electrones de alta energía difractados (RHEED); y c) para los estudios de morfología por microscopía de barrido de efecto túnel (STM) o microscopía de fuerza atómica (AFM).³⁸

3.6.1. Equipo de electrodeposición

En esta técnica, la fuente de metal con el que se va a recubrir la muestra se encuentra en una pieza que recibe el nombre de objetivo o target. El metal es arrancado del target en forma de iones inertes, que son dirigidos sobre la muestra. Para que se pueda producir la formación de estos iones, la pequeña cámara donde se encuentran la muestra y el target se evacua con una bomba de vacío rotatoria. Otra condición necesaria para formar los iones metálicos es que la atmosfera de la cámara ha de ser rica en un gas inerte con el que formar una pluma de plasma con la que atacar el target. Para ello la cámara se purga varias veces con argón puro. Al excitar los átomos de argón se forma la pluma de plasma compuesta por los iones de argón

que bombardean el target metálico de forma que el metal se deposita sobre la muestra.

El equipo empleado es el *Q150T S* de BCMaterials. Se ha utilizado como pretratamiento para facilitar la adhesión de las deposiciones, para lo cual se recubrirán un metal (Cr) las obleas de vidrio que posteriormente se recubren con una película de polímero. También se ha utilizado para recubrir las muestras con una película de Au para hacerlas conductoras con el fin de poder estudiar las superficies. Esta técnica se ha utilizado como método de preparación de las muestras que se han estudiado con microscopía electrónica de barrido (SEM) para proporcionar una película delgada conductora de la electricidad que sea representativa de la topografía de la superficie de la muestra, tales películas inhiben la 'carga', reducen el daño térmico, y mejoran la emisión de electrones secundarios.³⁹

3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES

Los defectos, grietas, dislocaciones, etc. consecuencia de los procedimientos de procesado, las deformaciones consecuencia del historial térmico y/o mecánico, así como cambios químicos por estar sometidas a los diferentes ambientes contaminantes a lo largo de su vida, hacen que las superficies de los materiales varíen con el tiempo. Las irregularidades en forma de valles y colinas es lo que se conoce como textura y topografía superficial.

A la naturaleza química de las superficies se le atribuye el comportamiento y las propiedades que condicionan el tiempo de uso, el coeficiente de fricción y la resistencia a la oxidación, erosión y corrosión. Por ello, conocer y determinar el grado en el que están presentes ciertos compuestos químicos como gases, vapor de agua e hidrocarburos, que son absorbidos de modo químico y/o físico por las superficies, es primordial para las ramas que investigan y desarrollan las superficies y sus aplicaciones.

Las propiedades de las superficies son consecuencia de la composición química y estructura de las capas más superficiales (unos pocos cientos de átomos de profundidad) y es por ello que las técnicas y procedimientos que se emplean en su caracterización han de poder analizar esta región de forma selectiva y precisa. La mayoría de las técnicas analíticas hacen incidir un haz de electrones, fotones (luz), rayos X, especies neutras o iones sobre la superficie. La forma en la que interactúe cada una de estas fuentes con la superficie será diferente en función de las propiedades de la superficie y de la naturaleza de la fuente empleada. Luego, el análisis consistirá en cuantificar los cambios inducidos en la energía, intensidad y distribución angular de las especies. Otros procedimientos se basan en medir la emisión de electrones, fotones, rayos X, especies neutras o iones desde la superficie cuando éstos son inducidos por un haz externo. Para el mapeado de la rugosidad y las propiedades mecánicas de la superficie hay disponibles también un gran número de técnicas físicas, en las que el dispositivo entra en contacto físico con la muestra

3.7.1 Propiedades mecánicas, tamaños, formas y perfiles

La textura de una superficie está determinada por la rugosidad, el ondulado y los defectos. La rugosidad está formada por detalles próximos entre sí, dispuestos irregularmente en altura, anchura y dirección, generando un patrón. El ondulado consiste en irregularidades de mayor tamaño y espaciado, y suelen ser consecuencia de procesos térmicos, mecánicos o de procesamiento. Por último, los defectos son las variaciones respecto al ideal de tamaño del patrón.

La textura resulta crucial para determinar si un material se puede usar en unas u otras condiciones, ya que tiene una gran influencia sobre las propiedades de los materiales, como son la superficie de contacto, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la erosión, la corrosión, la adhesión, etc. Por eso se han desarrollado múltiples procedimientos con los que controlar el perfil, como pueden ser el recubrimiento o la deposición de película delgada, el corte, el pulido, el esmerilado, el ataque, el grabado, el granallado, el serrado, el fundido, el moldeado y

el calandrado. Se han desarrollado un gran número de técnicas para medir cuantitativamente y cualitativamente las texturas de las superficies (**Tabla 3.7**).

Para poder aplicar un método de tratamiento superficial u otro, es crucial conocer cómo se van a comportar los materiales bajo la influencia de los diferentes sistemas de fuerzas que aplica cada técnica para generar la textura que se adapte a nuestro uso. Parte del comportamiento de las superficies modificadas, de las películas y los recubrimientos está determinado por su dureza. Las medidas de dureza darán una idea del comportamiento elástico, plástico, viscoso y a la fractura del material, es por ello que se han desarrollado un gran número de procedimientos de medida (**Tabla 3.8**).

Tabla 3.7.- *Perfilometrías y tamaño medio cuantitativo de espesores de películas, deformación plástica y daño de la fractura.*^{38,40-43}

Técnica	Resolución vertical (penetración)	Resolución lateral (típico)	Tipo de muestras
Perfilometría óptica e interferometría óptica.	~ 0,1 nm	0,5 ~ 10 μm	Todo tipo de sólido
Microscopía confocal	nm ~ μm	Óptico 0,5 ~ 4 μm ;	Mayor parte de los sólidos
Microscopía óptica (general)	Variable	Variable	Todo tipo de materiales sólidos
Perfilometría de contacto	0,5 nm	100 nm	Mayor parte de los sólidos y películas planas y lisas.
Microscopía de barrido de efecto túnel (STM)	<0,03 ~ 0,05 nm	Átomos	Conductores
Microscopía de fuerza atómica (AFM).	10 nm ~ μm	Atómico ~ nm	Todo tipo de materiales sólidos

Tabla 3.8.- *Micropruebas de dureza y de deformación para superficies.*^{38,40-43}

Técnica	Resolución vertical (penetración)	Resolución lateral (típico)	Tipo de muestras
Micropruebas mecánicas de tensión (Medidas de microdureza)	0,3 nm	Atómico ~ 10 µm para STM, SFM, AFM o microscopía óptica	Todo tipo de material sólido
Micropruebas mecánicas de tensión (Medidas de nanodureza)	0,3 nm	Atómico ~ 1 nm para STM, SFM o AFM	Todo tipo de material sólido
Medida de dureza por micro y nano rayado	0,3 nm	Atómico ~ 10 µm para STM, SFM, AFM o microscopía óptica	Todo tipo de material sólido

3.7.2 Propiedades químicas, composición y estados químicos

La composición química de un material es un dato primordial. Además, también resulta crucial conocer el estado químico, identificar su fase y estructura, y determinar la presencia de impurezas. Algunas de estas propiedades, como la pureza química, varían a medida que se penetra en el material, apareciendo en muchos casos capas ricas de impurezas de unos pocos angstroms de profundidad. El conocimiento de la composición de las superficies, las interfases y las películas delgadas es crucial, ya que uno de los materiales podría difundir en el otro actuando como impureza. Por ello, tener métodos analíticos que permitan detectar elementos en pequeña proporción o trazas es importante. Un inconveniente es que las técnicas con la precisión suficiente como para detectar elementos traza no son aptas en la cuantificación de los elementos mayoritarios, es por eso que es necesario combinar varios métodos (**Tabla 3.9**).

Tabla 3.9.- Medidas de la composición y del estado químico de los elementos.^{30,32-35}

Técnica	Resolución vertical (penetración)	Resolución lateral (típico)	Tipo de muestras
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	nm ~ μm	1 ~ 50 nm con electrones retrodispersos	Conductores y aislantes recubiertos
Espectroscopía de electrones Auger (AES)	0,5 ~ 10 nm	~ nm	Sólidos compatibles con ultra alto vacío.
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	~ nm	5 μm ~ 5 mm	Sólidos compatibles con ultra alto vacío
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	10 nm ~ μm	20 μm ~ 5 mm	Todos (sólidos, líquidos o gases)
Espectroscopía Raman	μm ~ mm	1 μm	Sólidos, líquidos, gases y películas delgadas.
Espectrometría retrodispersión de Rutherford (RBS)	2 ~ 30 nm	1 ~ 4 mm	Sólidos compatibles con ultra alto vacío
Espectrometría de retroceso elástico (ERS)	30 ~ 60 nm y para el Si 100 nm	1 ~ 4 mm	Sólidos compatibles con ultra alto vacío
Espectrometría de dispersión de iones	0,3 nm	150 μm	Sólidos compatibles con ultra alto vacío

3.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) un haz de electrones, enfocado sobre la superficie de la muestra, recorre el área de interés. Los electrones son generados por un filamento (de tungsteno generalmente) y acelerados hasta energías del orden de los KeV mediante una diferencia de potencial entre el filamento y el

ánodo. Las interacciones elásticas e inelásticas de los electrones primarios del haz con los átomos de la muestra dan lugar a la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos, que son recogidos por detectores especiales y convertidos en imágenes.¹⁶

Se utilizó el *SEM Hitachi S-4800* del Servicio de Microscopía Analítica y de Alta Resolución en Biomedicina de la UPV/EHU, el cual forma parte de los Servicios Generales de Investigación (SGIker). En el caso de los materiales poliméricos, al ser aislantes se recubren con oro mediante el equipo *Fine Coat Ion Sputter JFC-1100* también del Servicio de Microscopía Analítica.

3.7.4 Perfilometría

Es una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión, que permite estudiar el perfil de una película fina. El perfilómetro tiene una punta móvil que recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La detección de los desplazamientos verticales que sufre la punta en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra permite determinar su perfil. A partir del perfil se obtiene información como la rugosidad o los cambios de espesores de la película.⁴⁴ Se utilizó el equipo *KLA TENCOR D-100* del Departamento de Electricidad y Electrónica (UPV/EHU).

Mediante esta técnica se han caracterizado todos los recubrimientos que se han aplicado por spin coating sobre los sustratos de vidrio. Esta técnica nos ha permitido llevar a cabo el seguimiento del tamaño de la capa depositada a diferentes velocidades angulares (rpm) y con diferentes relaciones en peso de mezcla (% de PS) (**Figura 3.12**).

Mediante perfilometría se ha podido medir el espesor de las diferentes capas de polímero que se han ido depositando a lo largo de este trabajo. Además, mediante la representación de los resultados obtenidos (**Figura 3.13**), se ha podido comprobar que las curvas obtenidas se asemejan a las observadas por Hall et al.³⁴. También se ha observado que el espesor de las capas obtenidas crece con la cantidad de sólido

presente en la disolución usada como resina, tendencia que parece alcanzar un máximo de espesor para una concentración dada. Hay que señalar que ha resultado complicado continuar con el estudio con concentraciones mayores, ya que el comportamiento reológico de estas concentraciones hace que las disoluciones se comporten como un material más rígido (material en bloque) y el proceso de deposición se vuelva complicado.

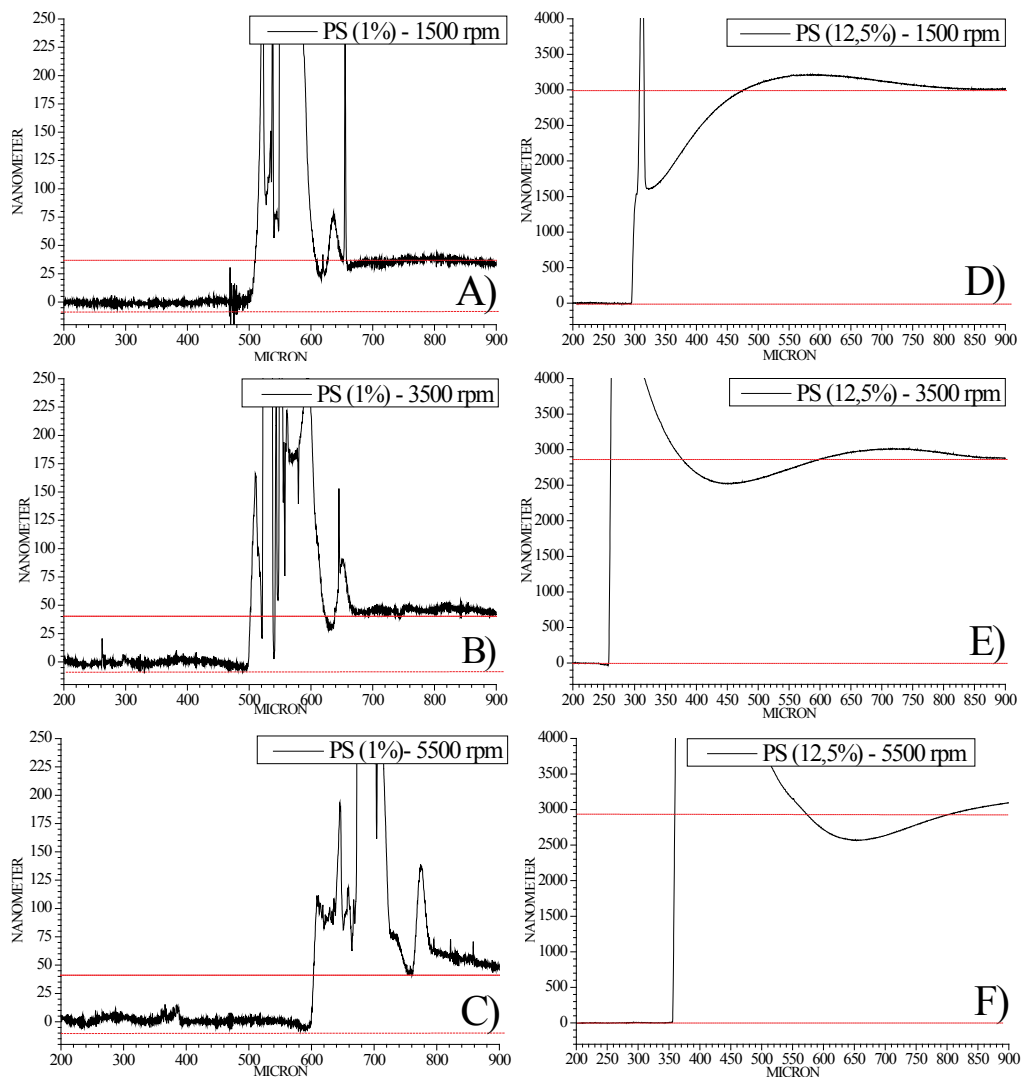


Figura 3.12.- Perfiles de capas obtenidas de disoluciones al 1% de PS en tolueno, con una velocidad de spin coating de A) 1500 rpm, B) 3500 rpm, y C) 5500 rpm; y a partir de disoluciones al 12,5 % de PS D) 1500 rpm, E) 3500 rpm, y F) 5500 rpm.

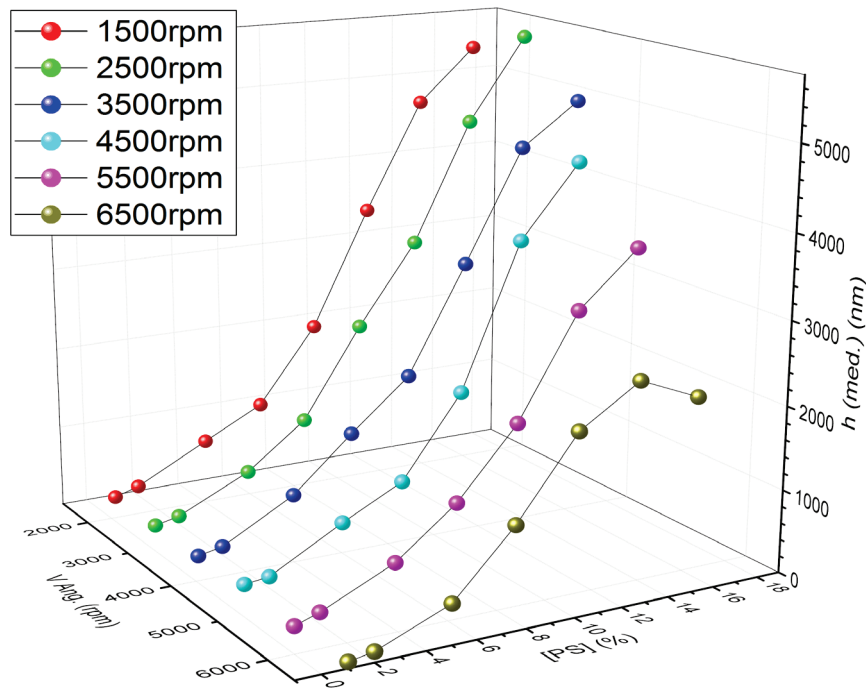


Figura 3.13.- Curva de calibrado de deposición con disoluciones de PS (%) en tolueno, obtenida para el equipo de spin coating modelo WS-650 Series.

3.7.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que permite caracterizar y analizar las propiedades de las muestras a nivel microscópico, pudiendo alcanzar resoluciones incluso por debajo de la micra (μm). Para conseguir alcanzar esta resolución el AFM emplea un puntero extremadamente agudo, o cantilever, de 100 a 200 micras de longitud y cuyo extremo tiene un diámetro de 100 \AA o inferior. Con esta técnica se lleva a cabo una serie de barridos con los que se obtiene una imagen de la superficie o mapeado.

Durante el mapeado de las superficies, el cantilever puede estar en una de las dos disposiciones posible: en contacto o en aproximación. El mapeado de las superficies es una interpretación del tipo de fuerzas con las que interactúan el puntero y el material. Estas pueden ser tanto de carácter atractivo como repulsivo, y mediante la aplicación del correspondiente software las señales son transformadas en una

representación topográfica de la superficie de la muestra. Es por ello que esta técnica se puede emplear para medir un gran número de características superficiales que no se pueden medir con otros métodos microscópicos, como el escaneado con microscopio de efecto túnel (STM), que solo puede ser aplicado a superficies conductoras.

Para nuestras medidas de AFM se ha usado un equipo del tipo *Multimode Nanoscope IVa*, de Digital Instrument/Veeco, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en la configuración de trabajo modo tapping y en condiciones ambientales.

3.7.6 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto está relacionado con la tensión superficial que, a su vez, está relacionada con la energía libre de superficie. La medida de los ángulos de contacto da una primera información indirecta acerca del tipo y densidad de grupos funcionales presentes en las superficies y de su hidrofiliidad o hidrofobicidad.⁴⁵

Se utilizó el equipo *NEURTEK OCA 15EC*. Este equipo consta de un sistema único de dosificación directa, para su uso con jeringas y agujas estándar, una unidad electrónica de dosificación, con volumen de dosificación ajustable (se utilizaron 2 μL en este proyecto) controlada por software, y lentes parafocales de alto rendimiento con un zoom 6x.

El ángulo de contacto se emplea como técnica para determinar las interacciones de las superficies con el entorno. Para ello se emplea como valor el ángulo θ_c , que forman las paredes de una gota de un líquido que está en contacto con la superficie. El líquido que se emplea mayoritariamente como referencia es el agua, y basado en este se genera una escala en la que las superficies se clasifican como superficies hidrófilas ($\theta_c < 90^\circ$), hidrófobas ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$), y superhidrófobas ($\theta_c > 150^\circ$).

Así las superficies se definen como hidrófilas cuando el ángulo que forman la pared de la gota es inferior a 90° ; como superficies superhidrofóbicas aquellas que tienen un valor de θ_c mayor a 150° ; y por último, como superficies hidrófobas

aquellas que presentan ángulos de contacto intermedios entre los dos casos anteriores (Figura 3.14).^{46,47}

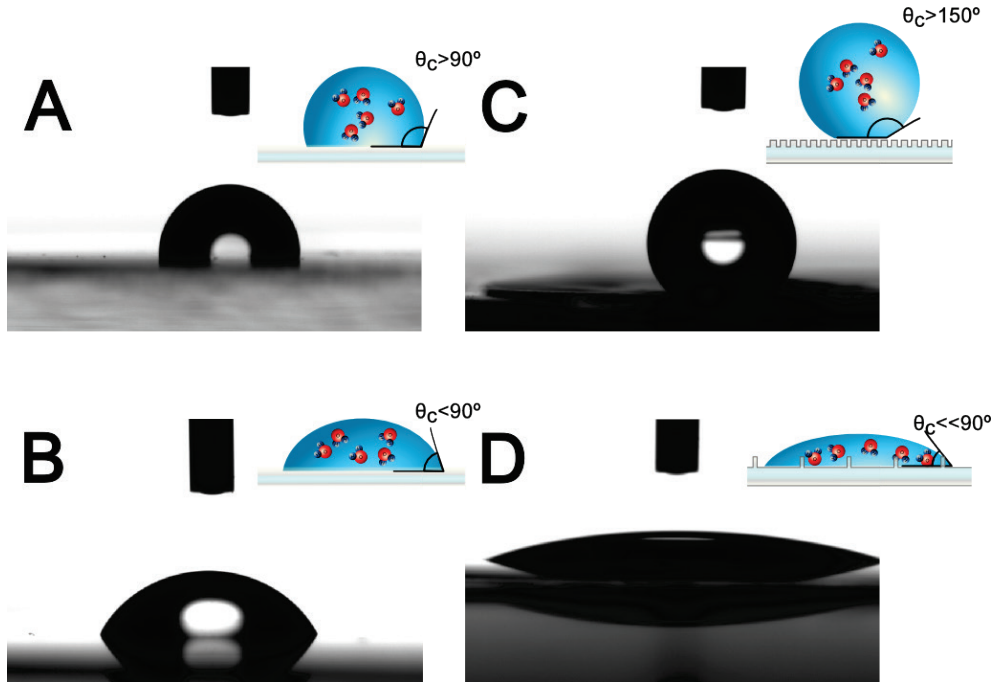


Figura 3.14.- Superficies con carácter hidrofóbico A) por carácter químico, hidrofílico B) por carácter químico y D) por topografía superficial, Superhidrofóbico C) consecuencia del carácter químico y topografía.

3.7.7 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

XPS es una técnica que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie, así como sobre su estado de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación). Se pueden llevar a cabo también estudios de distribución de elementos en función de la profundidad de la muestra, de manera destructiva (depth profile, que alcanza mayor profundidad) o no destructiva (XPS con resolución angular).

La técnica XPS permite el estudio de diferentes tipos de materiales como metales, aleaciones, materiales cerámicos, polímeros, vidrios, semiconductores, muestras geológicas, muestras biológicas secas y, en general, cualquier superficie compatible con sistemas de alto vacío, en áreas de aplicación tan diversas como estudios de

adhesión, catálisis, corrosión, tratamientos de superficies de materiales, electrónica, metalurgia, segregación superficial, análisis de deposición de capas, etc.

La Unidad de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco/EHU, realiza el análisis de superficies, tanto de muestras sólidas como de muestras en polvo. El equipo está formado por una fuente de radiación monocromática Focus 500, con ánodo dual Al/Ag, que permite trabajar con potencias de hasta 400 W para el Al y 600 W para la Ag, para mejorar la sensibilidad y el tiempo de análisis. También dispone de un Analizador de energía *Phoibos 150 1D-DLD*, que permite el análisis de muestras desde baja área (orden micras) hasta alta área (milímetros); un cañón iónico (*IQE 12/38*) para llevar a cabo la limpieza y los perfiles de profundidad mediante bombardeo con iones Ar⁺, con un área de barrido de hasta 10 x 10 mm².

3.8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (1), 93–146.
- (2) Xia, J.; Matyjaszewski, K. Controlled “living” Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Using AIBN as the Initiator. *Macromolecules* **1997**, *30* (25), 7692–7696.
- (3) Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the Design of Functional Materials for Biomedical Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 18–37.
- (4) Understanding the Mechanistic Parameters - Matyjaszewski Polymer Group - Carnegie Mellon University http://www.cmu.edu/maty/development-atrp/understanding_mechanistic_parameters.html.
- (5) Bousquet, A.; Ibarboure, E.; Teran, F. J.; Ruiz, L.; Garay, M. T.; Laza, J. M.; Vilas, J. L.; Papon, E.; Rodríguez-Hernández, J. pH Responsive Surfaces with Nanoscale Topography. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48* (14), 2982–2990.
- (6) Routier, S.; Saugé, L.; Ayerbe, N.; Coudert, G.; Mérour, J.-Y. A Mild and Selective Method for N-Boc Deprotection. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (4), 589–591.
- (7) Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Torregiani, E.; Bartoli, G.; Bosco, M.; Sambri, L. Selective Deprotection of N-Boc-Protected Tert -Butyl Ester Amino Acids by the CeCl₃·7H₂O–NaI System in Acetonitrile. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (12), 4430–4432.
- (8) Isidro-Llobet, A.; Alvarez, M.; Albericio, F. Amino Acid-Protecting Groups. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (6), 2455–2504.
- (9) Martínez-Campos, E.; Elzein, T.; Bejjani, A.; García-Granda, M. J.; Santos-Coquillat, A.; Ramos, V.; Muñoz-Bonilla, A.; Rodríguez-Hernández, J. Toward Cell Selective Surfaces: Cell Adhesion and Proliferation on Breath Figures with Antifouling Surface Chemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (10), 6344–6353.
- (10) Muñoz-Bonilla, A.; Bousquet, A.; Ibarboure, E.; Papon, E.; Labrugère, C.; Rodríguez-Hernández, J. Fabrication and Superhydrophobic Behavior of Fluorinated Microspheres. *Langmuir* **2010**, *26* (22), 16775–16781.
- (11) Nyquist, R. A. *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*; Academic Press: Midland, Michigan, 2001.

- (12) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. IR Spectroscopy. In *Structure Determination of Organic Compounds*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009; pp 1–67.
- (13) Chen, J.; Fan, Z.; Bu, H. FTIR Analysis of Nanoparticles of Syndiotactic Polystyrene Containing Single Andor Multiple Chains. *J. Macromol. Sci. Part B* **2000**, *39* (3), 387–395.
- (14) Spells, S. J. Conformationally Sensitive Infrared Vibrations of the Syndiotactic Polystyrene / Ethylbenzene Complex. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2684–2689.
- (15) Guerra, G.; Musto, P.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the Polymorphic Forms of Syndiotactic Polystyrene. *Die Makromol. Chemie* **1990**, *191* (9), 2111–2119.
- (16) *Analisis Instrumental, Volumen 1*; Ruiz, S. G., Alonso, M. I. S., Quintanilla, D. P., Eds.; 2009.
- (17) Fernández-García, M.; Fuente, J. L. de la; Cerrada, M. L.; Madruga, E. L. Preparation of Poly(tert-Butyl Acrylate-G-Styrene) as Precursors of Amphiphilic Graft Copolymers. 1. Kinetic Study and Thermal Properties. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (11), 3173–3179.
- (18) de la Fuente, J. L.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W.; Madruga, E. L.; Fernández-García, M.; Cerrada, M. L. Thermal, Morphological and Rheological Characterization of Poly(acrylic Acid-G-Styrene) Amphiphilic Graft Copolymers. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (13), 4544–4553.
- (19) Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*, 2nd ed.; Press, Oxford University: New York, 2009.
- (20) Shine, A. D. Polymers and Supercritical Fluids. In *Physical properties of polymers handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: Cincinnati, Ohio, 2007; pp 319–338.
- (21) Krebs, F. C. Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (4), 394–412.
- (22) Ahmadi, S.; Asim, N.; Alghoul, M. A.; Hammadi, F. Y.; Saeedfar, K.; Ludin, N. A.; Zaidi, S. H.; Sopian, K. The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 19.
- (23) Microminiaturization, K. seminar on. Proceedings; Professional, Commercial, and Industrial Markets Division, E. K. C., Ed.; Rochester, N.Y., 1969; Vol. 34, p 195.

- (24) Daughton, W. J.; Givens, F. L. An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129* (1), 173–179.
- (25) Givens, F. L. On the Uniformity of Thin Films: A New Technique Applied to Polyimides. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (2), 269.
- (26) Schubert, D. W.; Dunkel, T. Spin Coating from a Molecular Point of View: Its Concentration Regimes, Influence of Molar Mass and Distribution. *Mater. Res. Innov.* **2013**, *7* (5), 314–321.
- (27) Schubert, D. W. Spin Coating as a Method for Polymer Molecular Weight Determination. *Polym. Bull.* **1997**, *38* (2), 177–184.
- (28) Flack, W. W.; Soong, D. S.; Bell, A. T.; Hess, D. W. A Mathematical Model for Spin Coating of Polymer Resists. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56* (4), 1199–1206.
- (29) Sukanek, P. C. Dependence of Film Thickness on Speed in Spin Coating. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (6), 1712–1719.
- (30) Fu-Chu Chou; Wang, M.-W.; Gong, S.-C.; Yang, Z.-G. Reduction of Photoresist Usage during Spin Coating. *J. Electron. Mater.* **2001**, *30* (4), 432–438.
- (31) Schmidt, R. H.; Mosbach, K. A Simple Method for Spin Coating Molecularly Imprinted Polymer Films of Controlled Thickness and Porosity. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (8), 719–722.
- (32) Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (7), 3993–3997.
- (33) Mellbring, O.; Kihlman Øiseth, S.; Krozer, A.; Lausmaa, J.; Hjertberg, T. Spin Coating and Characterization of Thin High-Density Polyethylene Films. *Macromolecules* **2001**, *34* (21), 7496–7503.
- (34) Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38* (12), 2039–2045.
- (35) Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Appl. Phys* **1958**, *29*, 858–862.
- (36) Damon, G. F. Kodak-Seminar. In *Kodak-Seminar on Microminiaturization*; Publication, K., Ed.; Eastman Kodak Co.: Rochester, N.Y., 1966; p 195.
- (37) Haas, D. E.; Quijada, J. N.; Picone, S. J.; Birnie III, D. P. Effect of Solvent Evaporation Rate on Skin Formation during Spin Coating of Complex Solutions. In *Symposium on Integrated Optoelectronics*; Dunn, B. S., Pope, E. J. A., Schmidt, H. K., Yamane, M., Eds.; International Society for Optics and Photonics, 2000; pp 280–284.

- (38) Kumar, C. S. S. R. *Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization*; Kumar, C. S. S. R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015.
- (39) *Polymer Microscopy*; Sawyer, L., Grubb, D., Meyers, G. F., Eds.; Springer, 2008.
- (40) Miyoshi, K. *Surface Characterization Techniques: An Overview*; Clevelan, Ohio, 2002.
- (41) Ali, S. H. R. Advanced Nanomeasuring Techniques for Surface Characterization. *ISRN Opt.* **2012**, 2012, 1–23.
- (42) Maeda, S.; Gill, M.; Armes, S. P.; Fletcher, I. W. Surface Characterization of Conducting Polymer-Silica Nanocomposites by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **1995**, 11 (6), 1899–1904.
- (43) *Polymer Surfaces and Interfaces*; Stamm, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
- (44) Rodríguez, R. P. Eliminación Fotocatalítica de H₂S En Aire Mediante TiO₂ Soportado Sobre Sustratos Transparentes En El UV-A. PhD Thesis, Univ Santiago de Compostela, 2008.
- (45) Flores-Vivian, I.; Hejazi, V.; Kozhukhova, M. I.; Nosonovsky, M.; Sobolev, K. Self-Assembling Particle-Siloxane Coatings for Superhydrophobic Concrete. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (24), 13284–13294.
- (46) Tian, W.; Xu, Y.; Huang, L.; Yung, K.-L.; Xie, Y.; Chen, W. β -Cyclodextrin and Its Hyperbranched Polymers-Induced Micro/nanopatterns and Tunable Wettability on Polymer Surfaces. *Nanoscale* **2011**, 3 (12), 5147.
- (47) Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Adv. Mater.* **2002**, 14 (24), 1857–1860.

Chapter 4

Nanostructured Surfaces by Alumina Mask Nanoprinting

4.1. INTRODUCTION

For nanotechnology science, nanostructures are all those structures with at least one dimension in the range of 100 nm size or below and, thus, nanostructuring refers to those processes, techniques or methods used to obtain those nanostructures. The science and engineering interest in nanostructures and nanotechnology is because these types of structures, and their interactions, have influence in many technology fields. For instance, in medicine, nanostructures are used to study the cellular and tissues properties and for the design of tissues and biological devices. Moreover, nanostructures are also used in other fields like energy and information storage and transmission.¹⁻⁴

The surface micro- and nanostructuring techniques are constructed based on two processes totally different. On the one hand, one of the nanostructuring processes consists in removing the excess of material by physical, chemical and/or mechanical etching. That process, known as top-down approach, is based on lithographical techniques such as laser-light, electron-beam or X-ray lithography. The second approach is known as bottom-up. The bottom-up approach use nanometer size blocks of material such as atoms, molecules, polymers and colloids like building units which assemble into the nanostructures. The assembling techniques are based on amphiphilic molecule systems that are reoriented as result of thermodynamics process. Many of the units used in assembled and self-assembled systems require or use the same building units as for nanostructuring technology (**Table 4.1**).⁵

Because of the materials nature and properties sometimes is not possible to use neither of the structuring processes described above. Therefore, especially for organic substrates and materials deposited in thin layers, new techniques from the top-down approach have been developed.

Table 4.1.- Classification, size and interaction range of (a) self-assemblies, typical building units, and self-assembled systems (b) Nanostructuring, typical building units and systems.

Classification	Building Units for Self-assembly	Self-assembled Systems	(b)	
			Building units for Nanostructure	Nanostructured Systems
Atomic	Semiconductor atom;	Epitaxial film,	Semiconductor atom	Quantum dot
	Metal atom	quantum dot		
Molecular	Surfactant; Polymer;	Micelle, bilayer microemulsion, emulsion	Metal atom	Nanocrystal
			Surfactant molecule	Nanocomposite
Colloidal	Nanoparticle;	Suspension,	Colloidal sphere,	Photonic device
	Nanotube; Fullerene;	dispersion, sol,	rod, etc.	
	Colloidal object	colloidal crystal		
Biological	Amino acid; Lipid;	DNA, RNA, protein enzyme, membrane	Lipid, DNA, RNA	Model membrane
	Biopolymer			
Interfacial	Surfactant; Polymer;	Surface micelle,	Amphiphilic	Polymeric
	Lipid	Langmuir monolayer, Langmuir-Blodgett film, Self-assembled monolayer	polymer	nanocomposite

Based on the substrate hardness employed to create the structuration, the new nanostructuring approaches can be classified as: molding, when the substrate is soft like in Replica Molding (RM) and Solvent-Assisted Micromolding (SAMIM), or imprinting, when the substrate is hard like in NanoImprinting Lithography (NIL) and Step-and-Flash Imprint Lithography (SFIL). In these techniques the pattern of molds, templates or stamps are replicated by infiltration (**Figure 2.4** on chapter 2). The chosen technique depends on the chemical-physical properties of the nanostructured substrate, and on the size, structure and period of the pattern to replicate.

The template patterns have to be stamped under pressure. The pressure is given by a press system and, thus, the substrate material will fill the template nanopatterns. Therefore, in this technique is necessary to work either with liquid or melted substrates. Liquid substrates must be post-cured by, for instance, photo- or thermal-processes. On the contrary, in the case of thermoplastic material, these are heated above the melting point and pressed. Finally, the structure is fixed just by cooling below the glass transition temperature.

The molding techniques consist in replicate by casting the nanostructures of a master (topographic master) in a soft mold or stamp (**Figure 2.3** on chapter 2). As molds, the most used materials are the polymeric substances, especially elastomeric polymers due to its versatility. One advantage of these techniques is the possibility to produce numerous mold replicas and patterned surfaces from each master. Moreover, these techniques can be used at industrial level.

Some eventual limitations of the currently employed molding techniques are: the difficulties to obtain master molds with small details; the inability of the material to copy the mold details with high fidelity; distortion in the mold details copied to the sample; the swelling to the master mold due to the monomer used or the solvent used to solve the polymer; the inability of the molded material to fill the mold completely; the tendency of the molded material to trap air ; control the kinetics of the mold filling; the presence of residues or waste layer; and other limitations related with the mold-substrate-polymer system. Another possible problem when organic substances as polymers are used is that a mold rejection occurs, that is, a separation between the

substrate and the mold occurs which causes deformation and/or breakage on the pattern.⁶⁻⁹

To solve these disadvantages are developed alternative techniques. For example, to reduce or eliminate the mistakes which appear in the nanopatterns have been developed alternative techniques which use light to made templates or even to pattern directly the surface. The most representative methods of this type of techniques are: Laser Induced Periodic Surfaces Structuring (LIPSS), Laser Interference Lithography (LIL) and Optical field impression.^{2,10-13} First, these techniques were used to tailor the surfaces with high regularity and periodicity but with simple motifs as it can be seen in **Figure 4.1**. However, in recent years these techniques have been developed allowing create more complex structures (**Figure 4.1**). These new methods are known as holographic lithography, and can be used to build patterns in the three dimension of space.

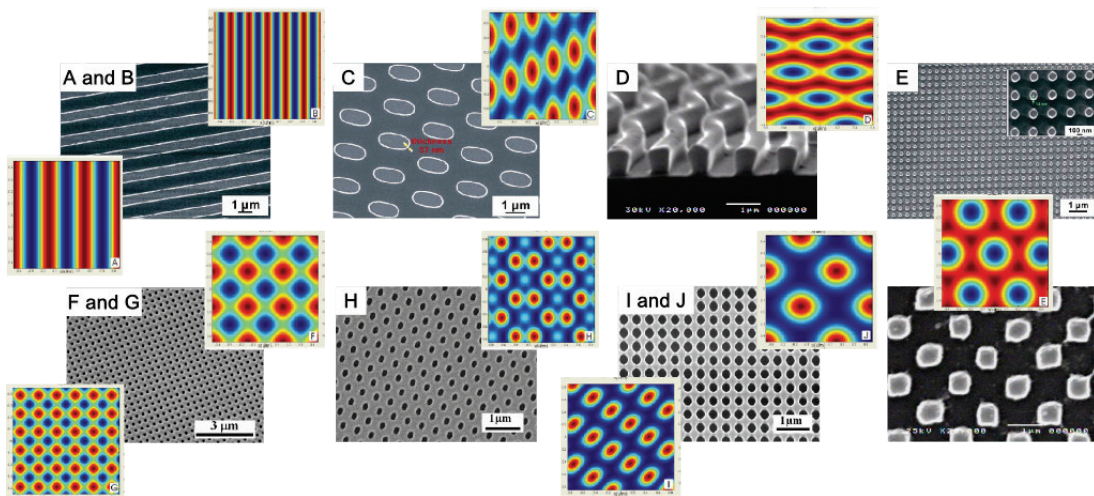


Figure 4.1.- Simulation of interference patterns that can be obtained with the multiple beam system: (A and B) Grating obtained using two beams with different angles of incidence. (C-E) Arrays of dots/holes originated by three beams with different angular positions. (F and G) Arrays of dots/holes originated by four-beams with different angles of incidence. (H-J) Arrays of dots/holes originated by four-beams with different angular positions and few real originated patterns.¹⁰⁻¹³

The photolithographic techniques are usually used over organic photo-active materials such as photo-polymers or photo-curable mixed substrates, and often are used as technical support to get regularly structured surfaces that can be used as templates (mask). The mask are used to transfer the pattern to the substrate when it is not photoactive, as the most common inorganic or metallic substrates, by etching techniques as Reactive Ion Etching (RIE) or by plasma etching as Electron Cyclotron Resonance (ECR). This technique is also used to build templates, molds and stamps for many of the nanoprinting and nanomolding techniques.

Based on nanoprinting/molding techniques, the chemical etching is being used as rejecting procedure to solve the mistakes caused during the template rejecting. For that, it is necessary to use materials chemically selective as reactive templates or chemical systems. For these reasons, many researches are employing anodized alumina oxide (AAO) membranes as templates. AAO membranes have an amphoteric behavior and really good thermal properties which make them suitable to be used as templates. Moreover, AAO membranes exhibit several additional advantages: a really homogeneous nanopore distribution; are commercially available with a large range of pore size and membrane area; the procedure to get AAO membranes is well known, being technically easy, cheap and reproducible; can be produced in large scale and homemade AAO templates can be really regular and ordered.¹⁴

Charles R. Martin *et al.*¹⁵ were one of the first in use the AAO membranes as templates with organic surfaces, in particular with polymers. Afterwards, the AAO membranes have been used as nanostructuring technique with many other materials and in a wide variety of applications (Mijangos *et al.*,³ Steinhart *et al.*,¹⁶ Pasquali *et al.*,¹⁷ and others¹⁸⁻²¹); thus, there are many studies about the different aspects of the nanoprinting process with AAO membranes as templates.²²⁻²⁴ In most of these studies the nanostructuring process with AAO templates follows the same steps (**Figure 4.2**).

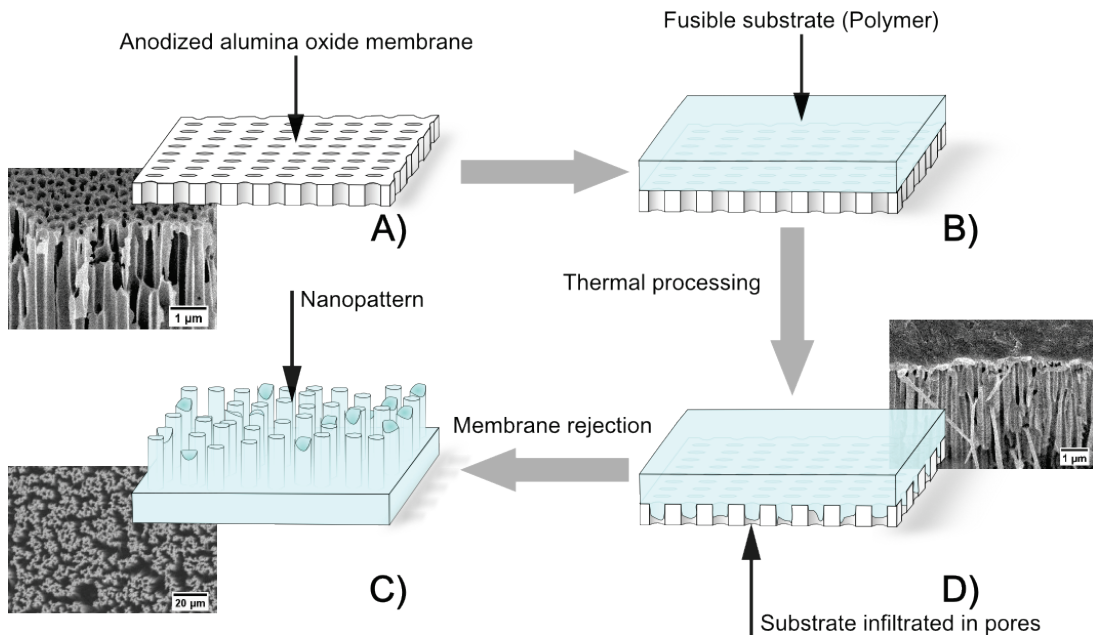
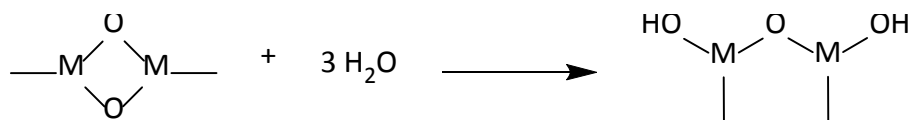


Figure 4.2.- Nanostamping with AAO membranes.

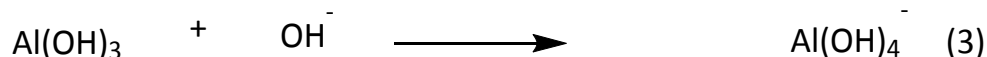
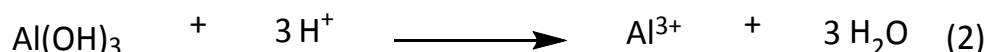
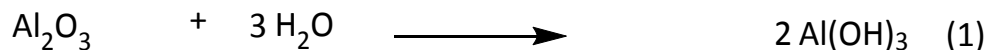
The substrate surface is nanostructured by its infiltration in the template nanopores, therefore, the substrate must be melted or dissolved. The removal of the AAO templates can be done by chemical etching with acids or alkaline solutions. Many of metal oxide surfaces, including alumina oxide, when are exposed to the atmosphere or to an aqueous environment react with the water molecules generating an external hydroxyl layer. The number of hydroxyl groups on the oxide layer surface has been estimated in more or less $15 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$, and it extends through 5 to 8 Å into the oxide bulk (Scheme 4.1).



Scheme 4.1.- Formation of hydroxyl layer for reaction of metallic oxide and water.

The layer formed by the hydroxyl groups, which cover the alumina oxide membranes, has different behavior depending on the pH (Scheme 4.2). AAO membranes have amphoteric behavior according to the point of zero charge (PZC) of the metal oxide. Therefore, it can be employed weak acids as phosphoric acid

(H₃PO₄), or alkaline solutions of potassium hydroxide (KOH) or sodium hydroxide (NaOH) in order to remove the AAO templates.^{25–27}



Scheme 4.2.- Anodized alumina oxide (AAO) amphoteric behavior general reactions; hydroxyl layer formation (1), acid (2) and alkaline (3) in aqueous environment reactions.

This method allows getting structures with shapes of nanowires, nanorods and nanotubes in an easy way. In addition, the nanopattern shape and length can be also controlled. The rheological behavior, and the dependence of fluency with the processing temperature and forces (pressure or vacuum), are critical parameters to control the nanopattern length and shape. The influence of other parameters such as polymer molecular weight, concentration, solvent or infiltration technique is not clear.^{17,28–31}

In general this technique has been developed for polymeric molecules. Many of the studies have been carried out with polystyrene (PS) due both to its easy manufacturing as their rheological properties have been widely studied. Nevertheless, this technique has also used for other polymers such as poly(methyl methacrylate) (PMMA), ethylene vinyl acetate (EVA) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS).³²

Most of these reported studies are based on the immersion technique. In some cases the template is dipped in a polymer solution so that the filling of the mold can be controlled with the immersion time, which depends on the polymer qualities and the solution concentration. In others the template is exposed to several cycles of immersion into the polymer solution followed each one by its corresponding drying step. Another method for surface nanostructuring is the thermal annealing, which consists in heat the polymer powders/pellets or films above its glass transition

temperature (T_g) or its melting temperature (T_m) in order to allow the polymer be introduced in the nanopores of the template, resulting in the formation of polymer nanotubes by nanopores replication.^{33–37}

The nanostructuring process by replica molding using AAO membranes as templates will be done over different polymeric matrices: polystyrene (PS), and polystyrene mixed with an amphiphilic diblock copolymer as polystyrene-block-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA), both as thick film and thin layer. PS has been chosen as reference matrix due to its physicochemical properties have been depth studied by many researchers and, therefore, it has been used both as reference material in these studies as in the implementation of different processing techniques.^{38–41}

Following the large number of research papers based on PS, it is easy to find information on how to synthesize and/or modify it. Nowadays there are a lot of macromolecules based on PS, with very diverse properties and in many cases very unique. This is another important advantage because it allows to synthesize selectively functional molecules with different grade of affinity with the PS matrix and to control the dispersion grade of the polymeric mixture.^{42–49}

Regardless how it is the method for nanoprinting a polymeric substrate with the AAO membranes, the polymer replicates the shape and the size of nanopores of the membrane in a good way. The mechanism through this occurs is unclear, but it is well known that the alumina surface possess Brønsted and Lewis acid sites, which are responsible of the good absorption of electron pair donor (EPD) solvents and, therefore, control the adhesion of the polymers on the AAO surface. These Brønsted and Lewis acid groups on the AAO surface repel the non-polar polymers as PS and avoid the vicinity the alumina surface, leading initially to the formation of a depletion layer (**Figure 4.3**).^{26,27,37,50–53}

When these interactions between the solid surface of a metallic oxide and an aqueous system occur, a charge separation occurs spontaneously, with the formation of a double electric layer. The chemical species present on the surface change with the pH, and can act as a Brønsted/Lewis acid/base system or can be in an un-dissociated state. When the surface of the metallic oxide is in the un-dissociated

state, it is known as point of zero charge (PZC) due to this state does not present any structural charge (**Figure 4.4**). If the environmental pH is more acid than PZC the surface acquires a positive charge, and the surface is formed for Brønsted acid as -MOH_2^+ , whereas if pH is more basic than PZC the surface will be formed by species with negative charges, or Brønsted bases as MO^- (**Schemes 4.3 and 4.4**).

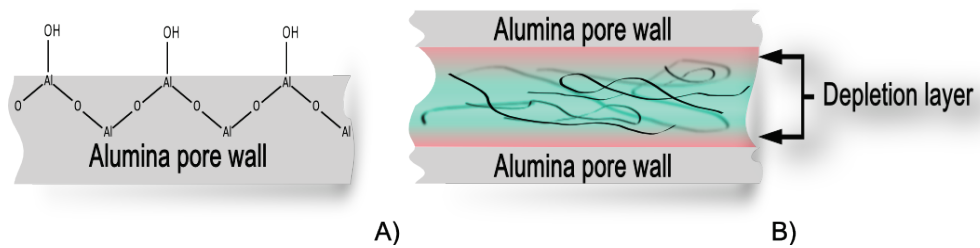


Figure 4.3.- Scheme of A) an Alumina surface with hydroxyl groups and B) a depletion layer formed in the vicinity of an AAO nanopore wall.

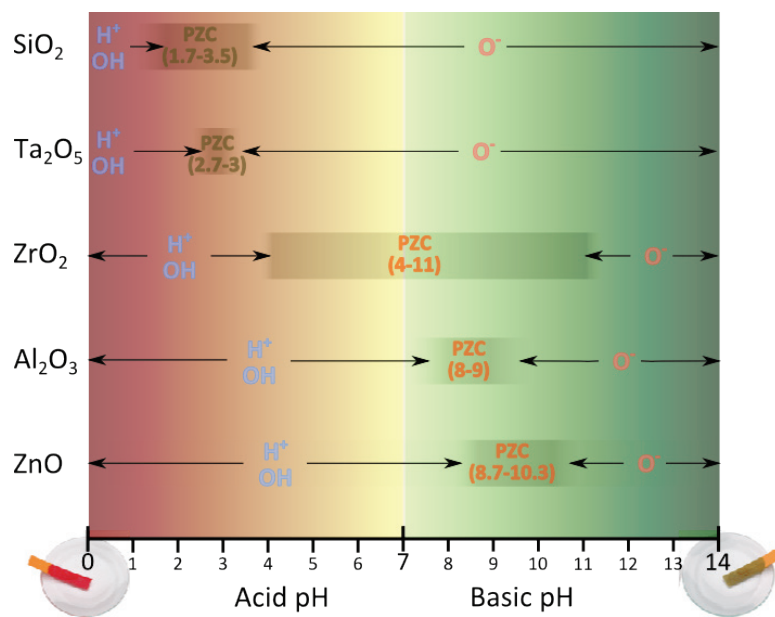
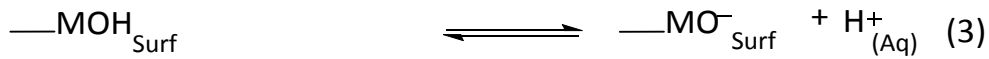
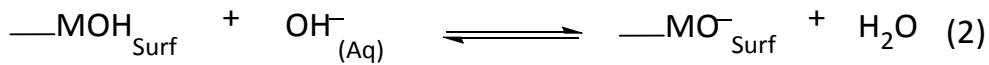
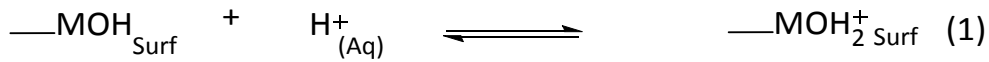
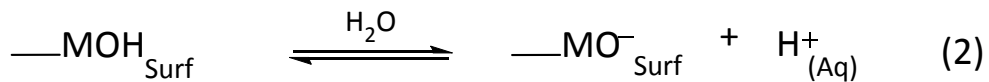
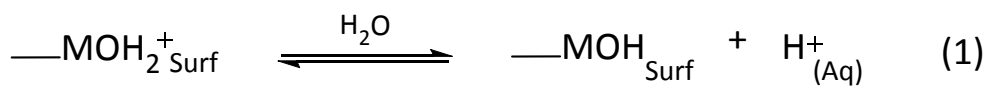


Figure 4.4.- pH range of PZC, for the most used metallic oxide compounds.^{26,51}



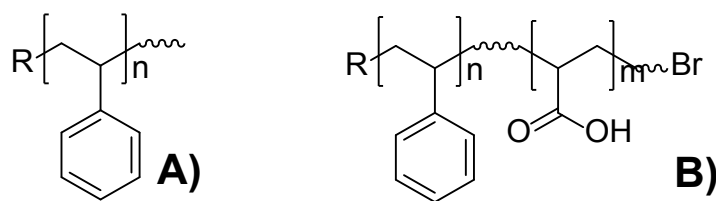
Scheme 4.3.- Species on a metallic-oxide surface: 1) for pH lower than PZC, 2) for pH higher than PZC and, 3) for pH at PZC range, represented as Brønsted Acid/Basic systems.²⁶



Scheme 4.4.- Acid species on a metallic-oxide surface: 1) for pH out of PZC range, and 2) for a pH in PZC range, represented as Lewis Acid/Basic systems.²⁶

Along this chapter we will describe a fast and easy procedure to produce large area homogeneously nanostructured polymeric surfaces. For that purpose, the guided nanostructuring/nanoprinting by anodized aluminum oxide (AAO) templates was employed. This technique has been applied both using polystyrene surfaces and with blends of polystyrene with an amphiphilic diblock copolymer (PS-*b*-PAA) (**Scheme 4.5**). To produce the nanostructures on the polymeric surfaces, the polymer has been melted and infiltrated in the AAO membrane nanopores. The nanoprinting by the template technique and the thermal procedure has been applied over thick polymeric films and thin polymeric layers, about 1.5 μm , supported on glass substrates.

Polystyrene (PS) (**Scheme 4.5 A**) has been chosen as reference nanostructurable polymeric substrate because is a well known thermoplastic and hydrophobic polymer with a glass transition temperature about $T_g \approx 101^\circ\text{C}$. Moreover, it has been extensively used as commodity polymer with extensively studied and known rheological, optical and applicability properties^{3,31,39,54–63}. As a result, PS is an excellent candidate to be employed for nanoprinting.



Scheme 4.5.- A) Polystyrene (PS) and B) polystyrene-block-poly(acrylic acid) diblock copolymer (PS-*b*-PAA).

Another aim of this work is to functionalize the PS nanostructured surfaces obtained as thick film and as thin layer. To achieve these functional surfaces we must use amphiphilic molecules together with the self-assembling and microphase segregation processes that occur in the formation of block copolymer morphologies. In order to obtain block copolymer nanoassembled microstructures we have employed as amphiphilic molecule a PS-*b*-PAA diblock copolymer (**Scheme 4.5 B**) blended with PS.

This PS-*b*-PAA copolymer was used as functionalization macromolecule due to its amphiphilic character, the PS block is highly hydrophobic whereas the PAA block owns a hydrophilic character. The PAA block, with a weak polyelectrolyte character, can undergo substantial swelling changes in response to changes in pH or ionic strength, making it an excellent candidate for the fabrication of smart surfaces that respond to a specific stimulus.^{21,64–68} Furthermore, the carboxyl groups contained in the PAA block are interesting candidates for enzyme immobilization, crucial in the development of biosensors.^{69–71}

It must be taken into account in this type of macromolecular structures that the block copolymer can form micelle aggregates when are disperse in the polymeric matrix. The formation of these aggregates is driven by the balance between the attraction and repulsion forces among each macromolecular block with the medium in which they are dispersed. Therefore, if the PS-*b*-PAA macromolecules are dispersed in a non-polar medium the block with the same character tends to move toward it while the polar block will tend to stay as far away as possible, thereby forming micellar structures. This type of behavior has been extensively studied in

recent years, resulting in a surface structuring procedure known as self-assembly method.^{43,44,72-76}

Any system formed by the mix between two or more compounds evolves over time to separation of the different elements.⁷⁷⁻⁸³ Thus, a spontaneous segregation process occurs. In compatible binary blends, this phenomenon concerns the preferential migration of one of the components of the blend to the interface inducing the selective enrichment at the near-surface level, and it is known as surface segregation (**Figure 4.5**).

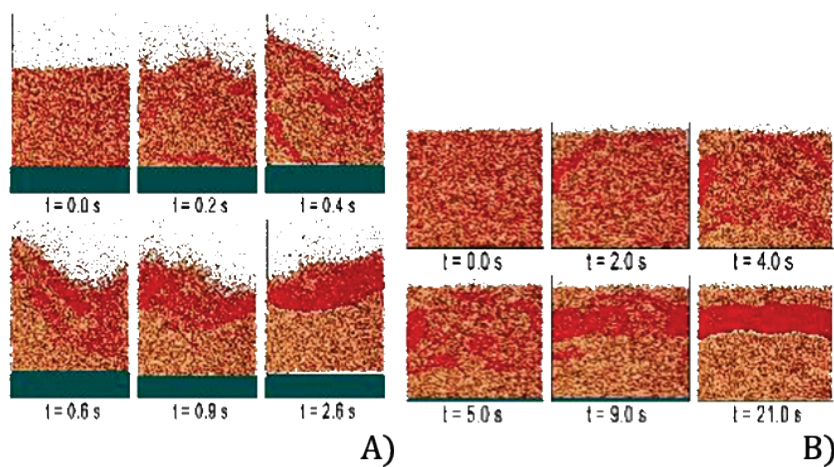


Figure 4.5.- Surface segregation process simulation for A) System with bronze moving to the top, and B) System with formation of glass-bronze-glass sandwich. Initial situation consist in a mixture of bronze (red) and glass (orange) particles.⁸⁴

Appropriate use of segregation phenomena is a challenging issue but, on the other side, may allow the preparation of surfaces with unprecedented behaviours and properties. Other advantages of this methodology of surface preparation include the easy control of the surface chemistry by introducing the appropriated additive quantity and functionalities in the mixture or the stability of the functions at the surface since the system obtained will be close to the equilibrium state.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Materials

The synthesis and characterization of the PS-*b*-PAA copolymer as well as the description of all reagents used therein it have already been described in section 3.2 (Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP)) of the chapter 3 (Métodos y técnicas experimentales).

The polystyrene (PS, $M_w = 125000\text{-}250000\text{ g mol}^{-1}$) used as bulk substrate was supplied by Polysciences (Warrington, UK). Glass wafers, which were coated by spin coating with this PS, were supplied by Marienfeld (Germany) as disks 22 mm in diameter. Other reagents and solvents, as phosphoric acid (H_3PO_4) (Panreac, Germany, 85%), 2-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) (Panreac, Germany, 99.7%), potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Probus, Spain, 99%), toluene (C_7H_8) (Fluka, Germany, 99.7%), tetrahydrofuran (THF) (Fluka, Germany, 99.9%) and chloroform (CHCl_3) (Lab-Scan, Poland, 99.8%), were used as received.

For surface tailoring were used Whatman® Anodisc inorganic filter membranes (AAO), supplied by Sigma-Aldrich. Whatman® Anodisc are 13 mm in diameter with a 200 μm thickness and 0.2 μm pore size (**Figure 4.6**).

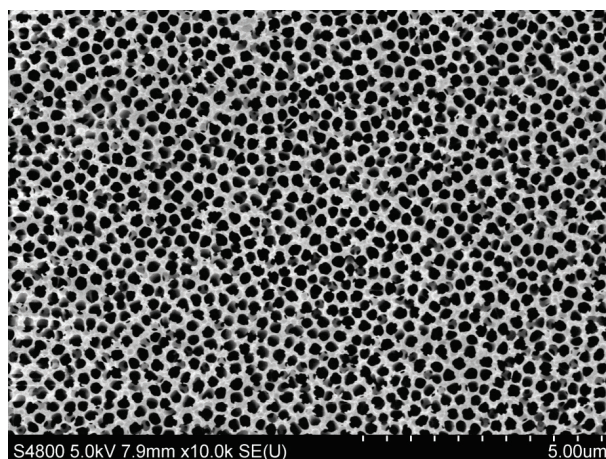


Figure 4.6.- SEM image of a Whatman® Anodisc inorganic filter membrane (AAO).

4.2.2. Synthesis of PS-*b*-PAA diblock copolymer

PS-*b*-PAA diblock copolymer has been synthesized by ATRP polymerization, following the procedure described in the chapter 3 (section 3.2). This synthesis follows the next three stages:

- a) Synthesis of polystyrene (PS-Br) macroinitiator by ATRP.
- b) Synthesis of PS-*b*-PtBA copolymer by ATRP.
- c) Hydrolysis of the PtBA block to obtain the PS-*b*-PAA copolymer.

All the products obtained from each synthesis stage have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), elemental analysis (EA), and gel permeation chromatography (GPC), to ensure success of the corresponding synthesis, as it has been previously described in chapter 3 (section 3.3: Técnicas de caracterización).

4.2.3. Preparation of the thick films

a) Manufacturing

The thick films were manufactured by compression moulding under pressure of 150 bar (using a hydraulic press with thermo-statically controlled platens, **Figure 4.7 A**) in a 1.5 mm thickness flat mould, **Figure 4.7 B**), at 150 °C for 15 min. Two Teflon sheets were placed on both sides of the mould to reduce the surface roughness of the sheets obtained. The obtained 35 mm x 10 mm x 1.5 mm sheets were cooled to room temperature in the mould under constant pressure. These thick films were made with polystyrene (PS), and PS blended with polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) copolymer (PS-*b*-PAA). The pure PS thick films were used as reference. Each film has been subdivided in five smaller pieces or samples, numbered from 0 to 4, keeping the section 0 as native sample and only using to structure the samples numbered from 1 to 4 (**Figure 4.7 C**).

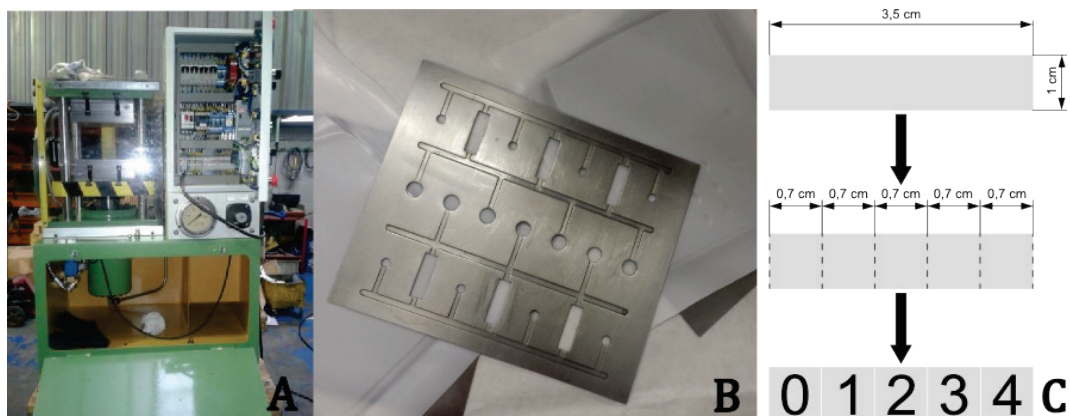


Figure 4.7.- A) Hydraulic press, B) flat mould and C) scheme of the samples preparation.

PS and PS-*b*-PAA copolymer were mixed in two ways: a) milling both components in solid state (PS/PS-*b*-PAA = 90/10 w/w); and b) solving the PS and the PS-*b*-PAA copolymer (90/10 w/w) in THF and co-precipitating from this solution in cold methanol and dried under vacuum.

b) Tailoring the thick films surface

The thick film surfaces were nanostructured using the Anodisc inorganic filter membranes (AAO) as templates. For this, a sandwich structure (**Figure 4.8**) was used with a glass wafer on the bottom, then the AAO membrane and the polymeric thick film, and finally other glass wafer. Thus when the sandwich structure was subjected to different thermal treatments in an oven (**Table 4.2**), the melted polymer infiltrates into the membrane pores resulting in the nanostructured polymeric surface (nanowires or nanorods). To maintain the sandwich structure closed a mass 100 times the mass of glass wafer (approximately 20 g) was placed thereon. Moreover, in order to see what is the influence of this extra mass in the polymer infiltration process, some experiments have been done weightless (**Table 4.2** and **Figure 4.8**). Another reason to use an extra weight is to prevent the sandwich structure to move during the nanostructuring process.^{3,15,33,85}

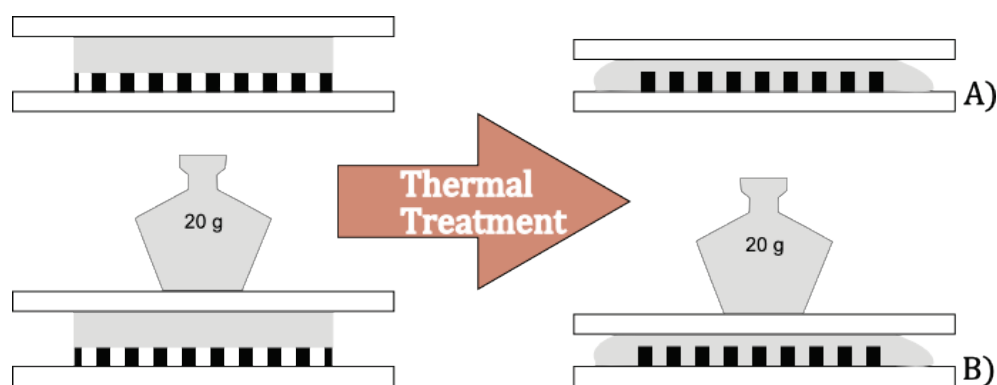


Figure 4.8.- Sandwich structure for thick films nanostructuring by thermal treatment, A) without and B) with external force.

Table 4.2.- Thermal treatments for thick films from room temperature (RT) until thermal treatment temperature.

Thermal Treatment	Thick Films		
	PS	PS/PS- <i>b</i> -PAA	
		Milling	Co-precipitation
RT → 100 °C (10 min) 100 °C (15 min)	A1	B1	C1
RT → 100 °C (10 min) 100 °C (15 min)*	A2	B2	C2
RT → 150 °C (10 min) 150 °C (15 min)	A3	B3	C3
RT → 150 °C (10 min) 150 °C (15 min)*	A4	B4	C4
RT → 100 °C (30 min) 100 °C (15 min)	A5	B5	C5
RT → 115 °C (30 min) 115 °C (15 min)	A6	B6	C6
RT → 120 °C (30 min) 120 °C (15 min)	A7	B7	C7
RT → 145 °C (30 min) 145 °C (15 min)	A8	B8	C8

*Samples without extra mass.

4.2.4. Preparation of the thin layers

a) Manufacturing

Thin films of PS, and PS/PS-*b*-PAA mixtures were prepared by spin coating from toluene concentrated solutions, onto clean glass wafers. For the PS matrix different concentrations of polymer/toluene solution from 1 to 17.5% w/w, and different spin speeds were used (between 1500-6500 rpm) in order to get layers with thickness between 30 and 6000 nm (**Figure 3.13** on chapter 3). For PS/PS-*b*-PAA mixtures, only the 10% concentration was used at 4500 rpm obtaining thin films with approximately 1500 nm thickness.^{62,86-88}

In order to clean the glass wafers, two procedures has been used following protocols reported in recent literature.⁸⁹⁻⁹¹ The first one is to clean the glass wafers at room temperature with a sulphuric acid/hydrogen peroxide bath (70/30) called piranha solution, during 10 min, rinsed with deionised water and dried in oven at 70 °C. The second one is to clean the glass wafers successively in several baths, deionised water, acetone and 2-propanol, which are applied cyclically inserting drying steps at 70°C between baths. All the glass wafers, independently the cleaning treatment, were dried at 70°C and stored in a desiccator until use.

It was observed that those glass wafers cleaned with piranha solution had adherence problems when PS was deposited on them by spin coating. Wong *et al.*⁹² reported that the piranha solution is not suitable for cleaning glass wafers when will be deposited thereon non-polar substrates, due to the large number of hydroxyl groups generated during the cleaning process. Thus, the piranha solution is mainly used to clean silanated glass or silicon-based surfaces,⁹²⁻⁹⁴ where it has been observed that the water layer formed by the presence of the hydroxyl groups increase the efficiency and performance of the silanation.^{89,95,96} Therefore, the second cleaning procedure has been used finally in order to clean the glass wafers.

Another factor to consider is that although the thin films obtained by spin coating are almost dry, it is advisable to subject the samples to a post-baked process on a hot plate at 40 °C during at least 15 minutes (for thicker layers over an hour).

b) Tailoring the thin layer surface

The thin films surface was nanostructured using the Anodisc inorganic filter membranes (AAO) as templates in the same way as used for the thick films. Here the glass wafer placed on the top of the sandwich structure was covered with a thin layer of the polymer (using the spin coating as reported above), and all the thermal treatments (**Table 4.3**) were made with an external force. The external force was applied as an extra mass of 20 g over the sandwich structure.³⁶

4.2.5. Characterization

Film thicknesses were determined using surface profilometry (Alpha-Step D-100 profilometer from KLA-Tencor). Scanning electron microscopy (SEM) was used for surface structural and cross-sectional analysis. Micrographs were taken using SEM Hitachi S-4800. The samples were coated with gold prior to scanning for Fine Coat Ion Sputter JFC-1100.

Table 4.3.- Thermal treatments for PS and PS/PS-*b*-PAA thin layers from room temperature (RT) until treatment temperature.

Thermal Treatment	Thin Films			
	PS	PS/PS- <i>b</i> -PAA 5%	PS/PS- <i>b</i> -PAA 10%	PS/PS- <i>b</i> -PAA 15%
RT → 100 °C (60 min) 100 °C (15 min)	D1	E1	F1	G1
RT → 100 °C (72 min) 100 °C (15 min)	D2	E2	F2	G2
RT → 120 °C (76 min) 120 °C (15 min)	D3	E3	F3	G3
RT → 145 °C (96 min) 145 °C (15 min)	D4	E4	F4	G4

Contact angles were measured with deionized water on Neurtek OCA 15EC at room temperature, that equipment has a direct dosed electronic system. Water

droplets of 2 μL were placed on the films and a charged coupled device camera was used to capture the images of the water droplets for the determination of the contact angle.

4.3. RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1. Polystyrene films tailoring proceeding

a) Evaluation of the external force influence

Figure 4.9 shows the SEM images corresponding to the different polymeric samples studied: samples A for PS, samples B for the PS/PS-*b*-PAA milling mixtures and samples C for the PS/PS-*b*-PAA co-precipitation mixtures. These samples were nanostructured during 10 minutes at 100 °C (samples 1 and 2) or 150 °C (samples 3 and 4), without (samples 2 and 4) or with an extra mass (samples 1 and 3), as was reported in **Table 4.2**.

As can be seen in **Figure 4.9** images A1 and A2 are quite similar. The same goes for photo pairs with and without extra mass: A3-A4, B1-B2, B3-B4, C1-C2 and C3-C4. Therefore, it seems that the influence of the extra mass during the nanostructuring process of the polymeric surfaces is limited, even though it was placed 100 times the mass of a glass wafer (~ 20 g). However, the rest of thermal treatments were performed with an extra mass to help the melted polymer to infiltrate into the membrane pores.

b) Nanostructuring of PS thick films

Firstly, the results obtained by SEM and contact angle were analyzed after nanostructuring the polystyrene thick films (samples A) with the different thermal treatments described in **Table 4.2**. As shown in the SEM images in **Figure 4.10**, depending on the thermal treatment, nanotubes (A3, A4, A6, A8), nanorods (A7) or unstructured surfaces (A1, A2, A5) were obtained.

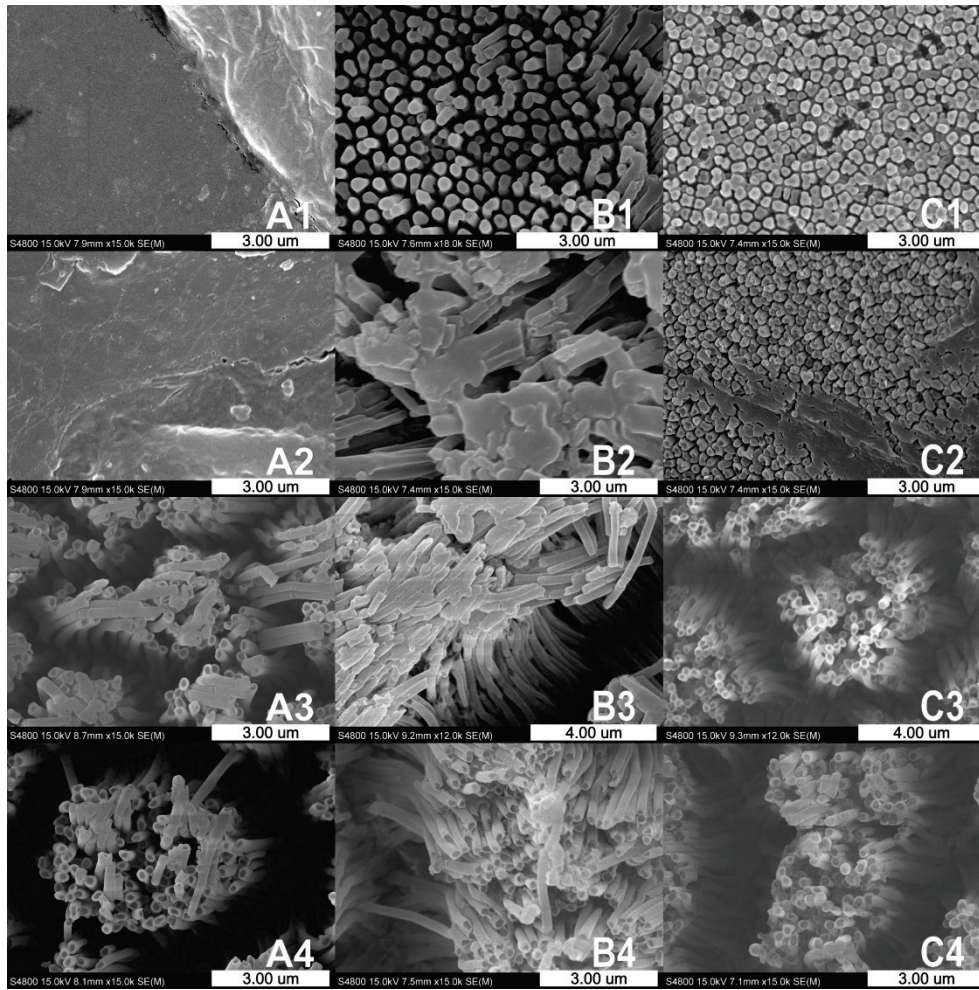


Figure 4.9.- SEM images of nanostructured thick films: samples A for PS, samples B for the PS/PS-*b*-PAA milling mixtures, and samples C for the PS/PS-*b*-PAA co-precipitation mixtures.

The formation of nanotubes, when a polymeric surface is nanostructured, has already been observed by Steinhart *et al.*¹⁶ and Pascauli *et al.*^{17,32} The nanoporous filling, in the nanostructuring of material assisted by AAO nanoporous templates, depends on the properties of the material in fluid state as molecular weight, concentration or surface tension, but also depends on the template surface characteristics and the interaction between the interfaces during the wetting stage among any other factors. When a liquid material, regardless of the molecular size, has high surface energy, it will spread covering the widest possible area into a thin sheet. For polymer solutions or melts, a thin surface film will cover the pore walls in the initial stages of wetting. This is because the cohesive driving forces for complete

filling are much weaker than the adhesive forces, as result of that, for a low concentration, high molecular weight and short infiltration times, the nanotube morphology was favoured. Wall wetting and complete filling of the pores thus take place on different time scale. The latter is prevented by thermal quenching in the case of melts or by solvent evaporation in the case of solutions, thus leading to a nanotube structure. If the template have a monodisperse pore size distribution, and these pores are aligned or ordered, the obtained structures will be replicated the same grade of order which is looked on the template. Any melted polymer, such as polystyrene (PS), blend, or multicomponent solution, can form nanotubes with a wall thickness of a few tens of nanometers or filled pipes. Owing to its versatility, this approach should be a promising route toward functionalized polymer nanotubes.

Here, for thick PS films it has been observed that the formation of nanotubes is enhanced by a temperature increase (samples A5 to A8), which seems to be the critical factor that causes cohesive forces are disfavored compared to the adhesive ones when the PS was filling the nanopores of the alumina membrane.

As can also be seen in **Figure 4.10**, nanotubes A3 and A4 were agglomerated due to its large length/diameter ratio. In order to avoid this phenomenon and get shorter nanotubes, a new thermal treatment at lower temperatures (100°C, 15 min) was performed to the PS, obtaining the A1 and A2 samples, which are not structured.

From these results, the thermal treatment was exclusively applied to the case of PS thick films. Four temperatures (100, 115, 120 and 145 °C), at the same treatment time (15 minutes) but a lower heating rate, were selected to obtain the A5, A6, A7 and A8 samples, respectively. The sample A5 was not structured, in the sample A7 nanorods were obtained and finally, in the samples A6 and A8 nanotubes were obtained. Moreover, in A8 sample a very homogeneous surface was achieved. Therefore, it appears that the temperature is a critical factor that marks what structure will be formed in the PS thick films (nanorods or nanotubes).

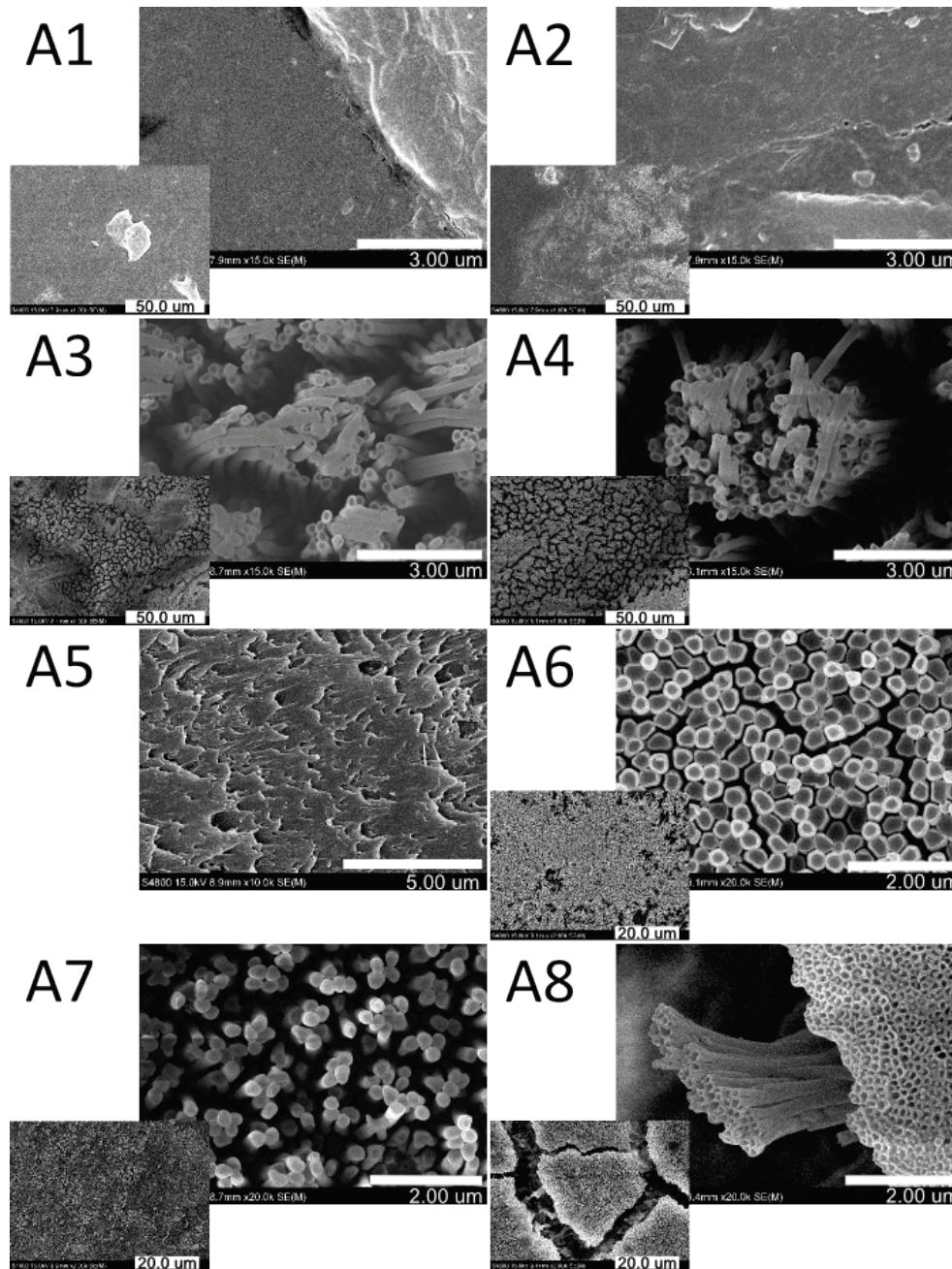


Figure 4.10.- SEM images of PS thick films nanostructured with different thermal treatments.

Table 4.4 show the contact angles (θ_c) measured for all the PS thick films manufactured with the different thermal versus the contact angle measured for a PS unstructured film. It can be seen in **Table 4.4** that unstructured PS surface has certain degree of hydrophobicity with a contact angle of $\theta_c = 97.0^\circ$. When the PS surface was structured in nanorods (A7) the hydrophobicity increases slightly ($\theta_c = 98.0^\circ$),

but it was when the PS surface was structured in nanotubes (samples A3, A4, A6 and A8) when the θ_c exceeds 120° obtaining completely hydrophobic surfaces.

Table 4.4.- Contact angle of PS and PS/PS-*b*-PAA thick films before and after nanostructuring with different thermal treatments from room temperature (RT) until treatment temperature.

Thermal Treatment		Thick Films		
		PS	PS/PS- <i>b</i> -PAA	
			Milling	Co-precipitation
		A	B	C
Non structured	0	97.0±3.5°	90.0±3.0°	99.5±3.5°
RT → 100 °C (10 min) 100 °C (15 min)	1	--**	108.5±6.0°	106.0±8.5°
RT → 100 °C (10 min) 100 °C (15 min)*	2	--**	114.5±26.0°	103.5±41.5°
RT → 150 °C (10 min) 150 °C (15 min)	3	138.5±5.5°	80.5±5.0°	126.0±20.5°
RT → 150 °C (10 min) 150 °C (15 min)*	4	147.5±8.0°	127.5±2.0°	127.0±1.5°
RT → 100 °C (30 min) 100 °C (15 min)	5	95.5±1.0°	91.0±1.5°	105.5±0.0°
RT → 115 °C (30 min) 115 °C (15 min)	6	126.5±3.0°	130.5±25.5°	57.5±3.0°
RT → 120 °C (30 min) 120 °C (15 min)	7	98.0±0.0°	86.5±0.5°	49.0±0.0°
RT → 145 °C (30 min) 145 °C (15 min)	8	125.5±0.5°	110.0±0.0°	98.5±12.5°

*Samples without extra mass.

**No regular surface has been obtained for these samples.

c) Nanostructuring of PS/PS-*b*-PAA blend thick films

The same thermal treatments performed to the PS thick films were also performed with the PS/PS-*b*-PAA mixtures (**Table 4.2**), both milling (samples B) and co-precipitation (samples C). The SEM images and the contact angles measured are shown in **Figure 4.11**.

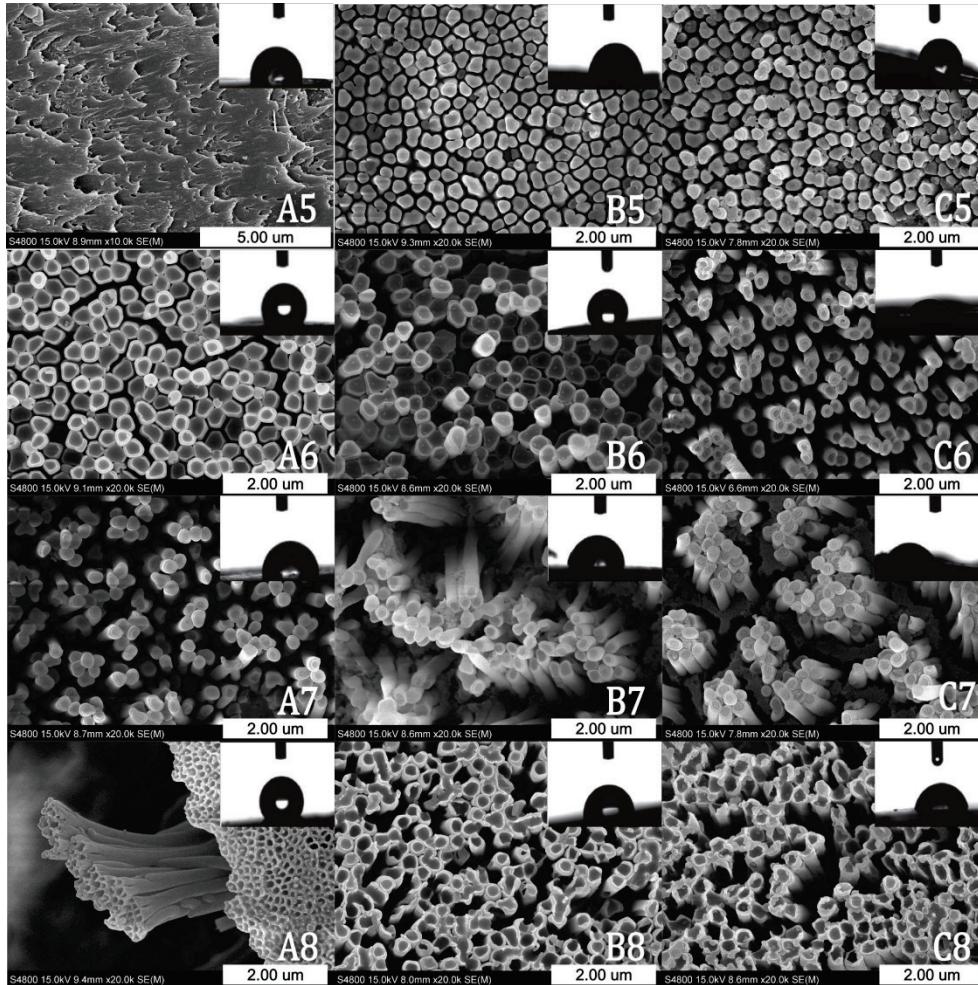


Figure 4.11.- SEM images and contact angle measured for the PS and PS/PS-*b*-PAA thick films nanostructured with different thermal treatments.

All the polymeric surfaces were made with an extra mass (20 g) in order to help the melted polymer to infiltrate into the membrane pores, obtaining in all cases structured surfaces. As shown in the SEM images in **Figure 4.11**, depending on the

thermal treatment, nanotubes (B6, B7, B8, C6, C7, C8) or nanorods (B5, C5) were obtained.

Here for thick PS/PS-*b*-PAA films nanostructured (by milling, samples B, or by co-precipitation, samples C), following the same protocol as those employed for the PS surfaces, it has been observed that the formation of nanotubes is favored by a temperature increase (samples B5 to B8, C5 to C8). This behavior has been previously observed by other authors,^{3,14,15,32–35,97–99} who explained the mechanism involved in the formation of these structures. In particular, they explained the observed structures taking into account the fact that the adhesive forces are stronger than the cohesive forces during the material filtration through the nanopores.

Moreover, in those samples in which nanotubes are formed, it can be observed differentiate external crown from the nanotube core. This was observed for all the thick PS/PS-*b*-PAA films nanostructured, either by milling (samples B) or by co-precipitation (samples C), and it is more clearly observed as the better nanotubes are formed, i.e. when the nanostructuring process takes place at higher temperatures.

Two hypotheses have been proposed: a) during the membrane cleaning process the copolymer could migrate to the nanotube surface remaining the polystyrene in the nanotube core, or b) the PS-*b*-PAA copolymer form micelles with a hydrophilic core (PAA) and a hydrophobic crown (PS), so PS matrix form nanotube walls while the PS-*b*-PAA copolymer kept in the interior. Neither of these two hypotheses could be confirmed by Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), RAMAN spectroscopy or Atomic Force Microscopy (AFM).

Table 4.4 show the contact angles measured for all the PS/PS-*b*-PAA thick films nanostructured by milling (samples B) or by co-precipitation (samples C) versus the contact angle measured for a PS/PS-*b*-PAA unstructured film. It can be seen in **Table 4.4** that unstructured PS/PS-*b*-PAA surface has certain degree of hydrophobicity with a contact angle of 90.0° and 99.5° for milled or co-precipitated samples, respectively. When the PS/PS-*b*-PAA surface was structured in nanorods (B5, C5) the hydrophobicity increases slightly ($\theta = 91.0^\circ$ and 105.5° , respectively). But when the PS/PS-*b*-PAA surface was structured in nanotubes (samples B6-B8 and

C6-C8) the contact angle measurements are not consistent presenting a large variability in the values ranging from 49.0° to 130.5° . This fact can be due to different causes, such as the different surface composition with hydrophobic regions (PS) and hydrophilic regions (PAA), the irregular surface of the samples (slightly curved) which difficult the contact angle measurement, or that the nanostructured surface obtained is not enough homogeneous throughout all the surface.

d) Nanostructuring of PS thin layers

The results obtained by SEM and contact angle after nanostructuring the polystyrene thin layer (samples D) with the different thermal treatments described in **Table 4.3** have been analyzed. As shown in the SEM images in **Figure 4.12** depending on the thermal treatment nanotubes (D1, D4) or unstructured surfaces (D2, D3) were obtained. **Figure 4.12** also show the contact angles measured for all the obtained PS thin films. It can be seen that when the PS surface was structured the contact angles do not vary significantly ($\theta_c \sim 90 - 96^\circ$) regarding the unstructured PS surface ($\theta_c = 96.4^\circ$).

e) Nanostructuring of PS/PS-*b*-PAA blend thin layers

As shown in the SEM images for PS/PS-*b*-PAA surfaces in **Figure 4.12** (samples E, F and G for 5, 10, 15% wt copolymer, respectively) depending on the thermal treatment different structured surfaces were obtained. Neither sample with 5% wt of PS-*b*-PAA (E1-E4) nor with a thermal treatment of 100°C (E1, F1, G1) have been nanostructured.

SEM images in **Figure 4.12** also show that for the other samples, depending on the thermal treatment, nanotubes (F2, F3, G3 and G4) or nanorods (F4, G2) were obtained. Some of these samples form nanotubes, as it has been observed previously for example in D1 sample, due to the cohesive forces are disfavored compared to the adhesive forces when the polymer was filling the nanopore of the alumina membrane, or due to as they are thin films (6000 nm thickness) there are not enough

polymer for fill all the alumina membrane (200 μm thickness). This last explication seems to be more adequate since for these samples the temperature is not a determinant factor in the nanotubes formation.

Figure 4.12 also show the contact angles measured for all the obtained PS/PS-*b*-PAA thin films. It can be seen that when the PS/PS-*b*-PAA surface was structured, the hydrophobicity increases slightly ($\theta_c = 86\text{-}96^\circ$) regarding the unstructured PS/PS-*b*-PAA surface ($\theta_c = 89^\circ$).

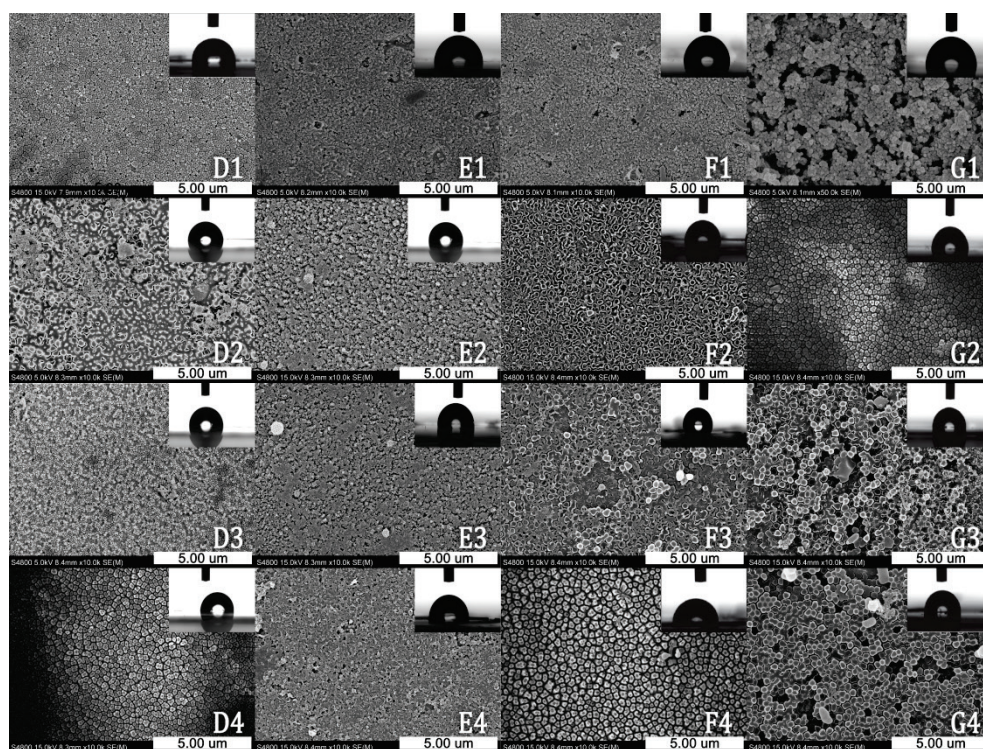


Figure 4.12.- SEM images of nanostructured thin film surfaces by different thermal treatment with heat rate of 12.5, 7.5, 4 and 2.5 $^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.4. CONCLUSIONS

In this chapter, we have been implemented a process for nanostructuring PS polymeric surfaces with high accuracy and reproducibility over wide areas in a quick and simple way. In this process commercial Anodisc inorganic filter membranes have been used as template, two kinds of polymeric surfaces have been

nanostructured (PS and PS/PS-*b*-PAA), and two different thickness matrices have been employed: thick layers (1.5 mm thickness) and thin films (6000 nm thickness). This study will serve as a basis for structuring other polymeric surfaces in next works. Furthermore PS matrix has been mixed with the amphiphilic PS-*b*-PAA, synthesized in our laboratory, in order to achieve functional surfaces by surface segregation in a last step (pending work).

First, it has been studied the influence of temperature and an extra mass in the manufacture of the nanostructured polymeric surfaces. Both variables, a priori, should help the melted polymer to infiltrate into the membrane pores. However, it has been observed that the influence of the extra mass during the nanostructuring process of the polymeric surfaces is limited, even though 100 times the weight of a glass wafer (~ 20 g) was placed. The influence of the temperature is more important since depending on the thermal treatment, nanotubes, nanorods or even unstructured surfaces were obtained. The formation of nanotubes when a polymeric surface has been structured, can be explained in terms of the balance between adhesive forces/cohesive forces during the material filtration through the nanopores.

How the presence of the PS-*b*-PAA copolymer in the PS matrix affects the nanostructure formed it has also been studied. It has been observed that both the nanotubes and the nanorods present an external crown separate from the nanorod/nanotube core (this effect is more pronounced when nanotubes are formed). Furthermore the measured contact angles show a greater disparity of values because the structured surface does not present a homogeneous character. Two hypothesis have been raised to explain this behaviour being the most probable that the PS-*b*-PAA copolymer form micelles with a hydrophilic core (PAA) and a hydrophobic crown (PS), so PS matrix form nanotube walls while the PS-*b*-PAA copolymer be in the interior. However, it has not been demonstrated experimentally either by EDX, XPS, RAMAN or AFM and still needs further characterization.

Finally, the hydrophilic character of the developed surfaces has been studied by contact angle measurements. So it has been seen that some of the polymeric surfaces obtained are superhydrophobic (contact angles ~ 150°) while others are highly hydrophilic (contact angles ~ 50°). This scattering of values in the contact angle

measurements could be due to multiple factors. Obviously it depends on the type of structure formed during the thermal treatment; nanotubes generally have higher contact angles than nanorods, and nanorods higher than unstructured surfaces. But also they depend on the homogeneity of the surface created, if the nanotubes are agglomerated between them due to their high length/diameter relationship, or if because of the presence of the PS-*b*-PAA copolymer, the hydrophobicity of the surface is modified by migration of one or another block to the surface of the nanorod/nanotube.

4.5. BIBLIOGRAPHY

- (1) Hu, W.; Crouch, A. S.; Miller, D.; Aryal, M.; Luebke, K. J. Inhibited Cell Spreading on Polystyrene Nanopillars Fabricated by Nanoimprinting and in Situ Elongation. *Nanotechnology* **2010**, *21* (38), 385301.
- (2) Martín-Fabiani Carrato, I. Nanoestructuración de materiales poliméricos con morfología controlada, Ph.D. Thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
- (3) Martín, J.; Maiz, J.; Sacristan, J.; Mijangos, C. Tailored Polymer-Based Nanorods and Nanotubes By “template Synthesis”: From Preparation to Applications. *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53* (6), 1149–1166.
- (4) Jeong, H. E.; Lee, S. H.; Kim, P.; Suh, K. Y. Stretched Polymer Nanohairs by Nanodrawing. *Nano Lett.* **2006**, *6* (7), 1508–1513.
- (5) Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology*, 1st ed.; Lee, Y. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- (6) Cheng, Z.; Gao, J.; Jiang, L. Tip Geometry Controls Adhesive States of Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8233–8238.
- (7) Jung, Y. S. Templated Self-Assembly of Siloxane Block Copolymers for Nanofabrication, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- (8) Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1171–1196.
- (9) Acikgoz, C.; Hempenius, M. A.; Huskens, J.; Vancso, G. J. Polymers in Conventional and Alternative Lithography for the Fabrication of Nanostructures. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (11), 2033–2052.
- (10) Ji, R. Templated Fabrication of Periodic Nanostructures Based on Laser Interference Lithography, Ph.D. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- (11) Rodriguez, A.; Echeverría, M.; Ellman, M.; Perez, N.; Verevkin, Y. K.; Peng, C. S.; Berthou, T.; Wang, Z.; Ayerdi, I.; Savall, J. Laser Interference Lithography for Nanoscale Structuring of Materials: From Laboratory to Industry. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86* (4), 937–940.
- (12) Rivera, L. E. G. Fabricação E Caracterização de Nanopeneira Polimericas, Thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- (13) Tan, C.; Peng, C. S.; Pakarinen, J.; Pessa, M.; Petryakov, V. N.; Verevkin, Y. K.; Zhang, J.; Wang, Z.; Olaizola, S. M.; Berthou, T. Ordered Nanostructures Written Directly by Laser Interference. *Nanotechnology* **2009**, *20* (12), 125303.

- (14) Hongwei Sun, S. L. Method of Manufacturing Polymer Nanopillars by Anodic Aluminum Oxide Membrane and Imprint Process. US 8,465,655 B1, June 18, 2013.
- (15) Martin, C. R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (8), 1739–1746.
- (16) Steinhart, M. Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science (80-.)*. **2002**, 296 (5575), 1997–1997.
- (17) Pasquali, M.; Liang, J.; Shivkumar, S. Role of Template and Infiltration Technique on Resulting Morphology of Polymer Nanostructures. *Mater. Lett.* **2010**, 64 (18), 1943–1946.
- (18) Kumar, A.; Rajput, J. K. Polymer Nanocomposites - Materials for Sensor Technology. *Mater. Sci. Forum* **2013**, 757, 197–216.
- (19) Li, X.; Wang, Y.; Song, G.; Peng, Z.; Yu, Y.; She, X.; Li, J. Synthesis and Growth Mechanism of Ni Nanotubes and Nanowires. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, 4 (9), 1015–1020.
- (20) Siddique, R. H.; Diewald, S.; Leuthold, J.; Hölscher, H. Theoretical and Experimental Analysis of the Structural Pattern Responsible for the Iridescence of Morpho Butterflies. *Opt. Express* **2013**, 21, 14351–14361.
- (21) Wang, Z.; Brust, M. Fabrication of Nanostructure via Self-Assembly of Nanowires within the AAO Template. *Nanoscale Res. Lett.* **2006**, 2 (1), 34–39.
- (22) Guo, P.; Hsu, T. M.; Zhao, Y.; Martin, C. R.; Zare, R. N. Preparing Amorphous Hydrophobic Drug Nanoparticles by Nanoporous Membrane Extrusion. *Nanomedicine* **2013**, 8 (3), 333–341.
- (23) Mukaibo, H.; Johnson, E. A.; Mira, F.; Andrion, K.; Osteikoetxea, X.; Palma, R.; Martin, C. R. Template-Synthesized Gold Microneedle Arrays for Gene Delivery to the *Chlamydomonas Reinhardtii* Chloroplast. *Mater. Lett.* **2015**, 141, 76–78.
- (24) Wirtz, M.; Miller, S. A.; Martin, C. R. Transport Properties of Template-Synthesized Gold and Carbon Nanotube Membranes. *Int. J. Nanosci.* **2002**, 1 (03n04), 255–268.
- (25) Al-Kaysi, R. O.; Ghaddar, T. H.; Guirado, G. Fabrication of One-Dimensional Organic Nanostructures Using Anodic Aluminum Oxide Templates. *J. Nanomater.* **2009**, 2009, 1–14.
- (26) McCafferty, E. Lewis Acid/Lewis Base Effects in Corrosion and Polymer Adhesion at Aluminum Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (7), B342.
- (27) Kosmulski, M. *Chemical Properties of Material Surfaces*, 1st ed.; Press, C., Ed.; Surfactant Science; CRC Press: New York, 2001; Vol. 20011074.

- (28) Park, M.; Salovey, R. Rheological Behavior of Low Molecular Weight Polystyrene Composites Containing Monodisperse Crosslinked Polystyrene Beads. *Polym. Compos.* **1999**, *20* (4), 534–542.
- (29) Tian, W.; Yung, K. L.; Xu, Y.; Huang, L.; Kong, J.; Xie, Y. Enhanced Nanoflow Behaviors of Polymer Melts Using Dispersed Nanoparticles and Ultrasonic Vibration. *Nanoscale* **2011**, *3* (10), 4094–4100.
- (30) Tian, W.; Xu, Y.; Huang, L.; Yung, K.-L.; Xie, Y.; Chen, W. β -Cyclodextrin and Its Hyperbranched Polymers-Induced Micro/nanopatterns and Tunable Wettability on Polymer Surfaces. *Nanoscale* **2011**, *3* (12), 5147.
- (31) Mohebbi, A.; Dehghani, M.; Mehrabani-Zeinabad, A. Study of Thermal and Rheological Behavior of Polystyrene/TiO₂, Polystyrene/SiO₂/TiO₂ and Polystyrene/SiO₂ Nanocomposites. In *Materials with Complex Behaviour II - Properties, Non-Classical Materials and New Technologies*; Öchsner, A., da Silva, L. F. M., Altenbach, H., Eds.; Advanced Structured Materials; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; Vol. 16, pp 573–582.
- (32) Pasquali, M.; Liang, J.; Shivkumar, S. Role of AAO Template Filling Process Parameters in Controlling the Structure of One-Dimensional Polymer Nanoparticles. *Nanotechnology* **2011**, *22* (37), 375605.
- (33) Martín, J.; Mijangos, C. Tailored Polymer-Based Nanofibers and Nanotubes by Means of Different Infiltration Methods into Alumina Nanopores. *Langmuir* **2009**, *25* (2), 1181–1187.
- (34) Song, G.; She, X.; Fu, Z.; Li, J. Preparation of Good Mechanical Property Polystyrene Nanotubes with Array Structure in Anodic Aluminum Oxide Template Using Simple Physical Techniques. *J. Mater. Res.* **2011**, *19* (11), 3324–3328.
- (35) Schlitt, S.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. Cylindrical Polymer Nanostructures by Solution Template Wetting. *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3228–3234.
- (36) Chang, C.-W.; Chi, M.-H.; Chu, C.-W.; Ko, H.-W.; Tu, Y.-H.; Tsai, C.-C.; Chen, J.-T. Microwave-Annealing-Induced Nanowetting: A Rapid and Facile Method for Fabrication of One-Dimensional Polymer Nanomaterials. *RSC Adv.* **2015**, *5* (35), 27443–27448.
- (37) Feng, X.; Jin, Z. Spontaneous Formation of Nanoscale Polymer Spheres, Capsules, or Rods by Evaporation of Polymer Solutions in Cylindrical Alumina Nanopores. *Macromolecules* **2009**, *42* (3), 569–572.
- (38) Sanchez, T.; Chen, D. T. N.; DeCamp, S. J.; Heymann, M.; Dogic, Z. Spontaneous Motion in Hierarchically Assembled Active Matter. *Nature* **2012**, *491* (7424), 431–434.
- (39) N. Ahmad, A. K. B. and A. R. Viscometric Studies of Polystyrene. *Jour. Chem. Soc. Pak.* **1990**, *12* (1), 62–66.

- (40) Priestley, R.; Broadbelt, L.; Torkelson, J.; Fukao, K. Glass Transition and α -Relaxation Dynamics of Thin Films of Labeled Polystyrene. *Phys. Rev. E* **2007**, *75* (6), 61806.
- (41) Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and in Between. *Science* **2005**, *309* (5733), 456–459.
- (42) Dimitrov, I.; Schlaad, H. Synthesis of Nearly Monodisperse Polystyrene–polypeptide Block Copolymers via Polymerisation of N-Carboxyanhydrides. *Chem. Commun.* **2003**, No. 23, 2944–2945.
- (43) Junnila, S.; Houbenov, N.; Karatzas, A.; Hadjichristidis, N.; Hirao, A.; Iatrou, H.; Ikkala, O. Side-Chain-Controlled Self-Assembly of Polystyrene–Polypeptide Miktoarm Star Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (6), 2850–2856.
- (44) Jang, S.; Moon, H. C.; Kwak, J.; Bae, D.; Lee, Y.; Kim, J. K.; Lee, W. B. Phase Behavior of Star-Shaped Polystyrene-Block-Poly(methyl Methacrylate) Copolymers. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5295–5302.
- (45) Francis, R.; Baby, D. K. Toughening of Epoxy Thermoset with Polystyrene-Block-Polyglycolic Acid Star Copolymer: Nanostructure–Mechanical Property Correlation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (46), 17945–17951.
- (46) Banerjee, R.; Maiti, S.; Dhara, D. Synthesis of Soluble Core Cross-Linked Polystyrene Star Polymer by Application of Acrylate-Nitrile Oxide “click Chemistry” Using Metal-Free Reagents. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1365–1373.
- (47) Saam, J. C.; Gordon, D. J.; Lindsey, S. Block Copolymers of Polydimethylsiloxane and Polystyrene. *Macromolecules* **1970**, *3* (1), 1–4.
- (48) Saam, J. C.; Fearon, F. W. G. Properties of Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymers. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1971**, *10* (1), 10–14.
- (49) Cummins, C.; Borah, D.; Rasappa, S.; Chaudhari, A.; Ghoshal, T.; O’Driscoll, B. M. D.; Carolan, P.; Petkov, N.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. Self-Assembly of Polystyrene-Block-poly(4-Vinylpyridine) Block Copolymer on Molecularly Functionalized Silicon Substrates: Fabrication of Inorganic Nanostructured Etchmask for Lithographic Use. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (47), 7941–7951.
- (50) Tsyganenko, A. A.; Mardilovich, P. P. Structure of Alumina Surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (23), 4843–4852.
- (51) Kosmulski, M. The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253* (1), 77–87.
- (52) Adiga, S. P.; Zapol, P.; Curtiss, L. A. Atomistic Simulations of Amorphous Alumina Surfaces. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (6), 64204.

- (53) Ballinger, T. H.; Yates, J. T. IR Spectroscopic Detection of Lewis Acid Sites on Alumina Using Adsorbed Carbon Monoxide. Correlation with Aluminum-Hydroxyl Group Removal. *Langmuir* **1991**, *7* (12), 3041–3045.
- (54) Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*, 2nd ed.; Press, Oxford University: New York, 2009.
- (55) *Polymer Handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., E. A. Grulke, Eds.; Wiley-VCH: New York, 1990; Vol. 12.
- (56) Wu, H.; Wang, W.; Yang, H.; Su, Z. Crystallization and Orientation of Syndiotactic Polystyrene in Nanorods. *Macromolecules* **2007**, *40* (12), 4244–4249.
- (57) Deokar, S.; Ghadage, R. S.; Rajan, C. R.; Ponrathnam, S. Facile Synthesis of poly(4-Hydroxy Styrene) from Polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91* (5), 3192–3201.
- (58) Jin, M.; Feng, X.; Feng, L.; Sun, T.; Zhai, J.; Li, T.; Jiang, L. Superhydrophobic Aligned Polystyrene Nanotube Films with High Adhesive Force. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (16), 1977–1981.
- (59) Lesné, T.; Heroguez, V.; Gnanou, Y.; Duplessix, R. Viscosimetric Study of Polystyrene Polymacromonomer Dilute Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279* (2), 190–195.
- (60) Distefano, G.; Suzuki, H.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Bracco, S.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Uemura, T.; Kitagawa, S. Highly Ordered Alignment of a Vinyl Polymer by Host-Guest Cross-Polymerization. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (4), 335–341.
- (61) Sukanek, P. C. Dependence of Film Thickness on Speed in Spin Coating. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (6), 1712–1719.
- (62) Mellbring, O.; Kihlman Øiseth, S.; Krozer, A.; Lausmaa, J.; Hjertberg, T. Spin Coating and Characterization of Thin High-Density Polyethylene Films. *Macromolecules* **2001**, *34* (21), 7496–7503.
- (63) Gu, J.; Bullwinkel, M. D.; Campbell, G. A. Measurement and Modeling of Solvent Removal for Spin Coating. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36* (7), 1019–1026.
- (64) Wang, C.; Mao, Y.; Wang, D.; Qu, Q.; Yang, G.; Hu, X. Fabrication of Highly Ordered Microporous Thin Films by PS-*b*-PAA Self-Assembly and Investigation of Their Tunable Surface Properties. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (6), 683–690.
- (65) Hellmann, J.; Hilger, C.; Stadler, R. Cooperative Self-Assembling in Statistical Copolymers: A New Approach to High-Temperature Thermoplastic Elastomers. *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5* (12), 763–774.

- (66) Chvalun, S. N.; Shcherbina, M. A.; Bykova, I. V.; Blackwell, J.; Percec, V.; Kwon, Y. K.; Cho, J. D. The Temperature Behavior of Self-Assembling Systems Based on Poly(methylacrylates) with Bulky Side Groups and Their Macromonomers. *Polym. Sci. - Ser. A* **2001**, *43* (1), 40–52.
- (67) O'Reilly, R. K.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. Cross-Linked Block Copolymer Micelles: Functional Nanostructures of Great Potential and Versatility. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (11), 1068–1083.
- (68) Pan, F.; Wang, P.; Lee, K.; Wu, A.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T. Photochemical Modification and Patterning of Polymer Surfaces by Surface Adsorption of Photoactive Block Copolymers. *Langmuir* **2005**, *21* (8), 3605–3612.
- (69) Lei, Z.; Bi, S. Preparation and Properties of Immobilized Pectinase onto the Amphiphilic PS-*b*-PAA Diblock Copolymers. *J. Biotechnol.* **2007**, *128* (1), 112–119.
- (70) Theilacker, N.; Roller, E. E.; Barbee, K. D.; Franzreb, M.; Huang, X. Multiplexed Protein Analysis Using Encoded Antibody-Conjugated Microbeads. *J. R. Soc. Interface* **2011**, *8* (61), 1104–1113.
- (71) Khan, M. K.; Sundararajan, P. R. Molecular Selectivity and Immiscibility During the Crystallization of Mixtures of a Set of Homologous Self-Assembling Molecules. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (14), 4223–4232.
- (72) Zhang, J.; Dubay, M. R.; Houtman, C. J.; Severtson, S. J. Sulfonated Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly in Water, and Application as Stabilizer in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (14), 5080–5090.
- (73) Ruiz-Rubio, L.; Marin, J. R. R.; Patrocínio, D.; Laza, J. M. M.; Rodríguez, M.; Garay, M. T. T. Associative and Segregative Phase Behaviour in Mixtures of poly(N-Tert-Butylacrylamide) and poly(N,N-Diethylacrylamide) with poly(4-Vinylphenol): Effect of Solvent and Concentration. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (11), 2495–2502.
- (74) Bucholz, T. L.; Loo, Y.-L. Phase Behavior of near-Monodisperse Semifluorinated Diblock Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2006**, *39* (18), 6075–6080.
- (75) Colby, R. H. Block Copolymer Dynamics. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (4), 454–465.
- (76) Cheng, J. Y.; Mayes, A. M.; Ross, C. A. Nanostructure Engineering by Templated Self-Assembly of Block Copolymers. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (11), 823–828.
- (77) Wynblatt, P.; Ku, R. C. Surface Energy and Solute Strain Energy Effects in Surface Segregation. *Surf. Sci.* **1977**, *65* (2), 511–531.

- (78) Brongersma, H. .; Sparnaay, M. .; Buck, T. . Surface Segregation in Cu-Ni and Cu-Pt Alloys; A Comparison of Low-Energy Ion-Scattering Results with Theory. *Surf. Sci.* **1978**, *71* (3), 657–678.
- (79) SEAH, M. Quantitative Prediction of Surface Segregation. *J. Catal.* **1979**, *57* (3), 450–457.
- (80) Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. A Lattice Model for the Surface Segregation of Polymer Chains due to Molecular Weight Effects. *Macromolecules* **1990**, *23* (15), 3584–3592.
- (81) Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. Surface Segregation in Binary Polymer Mixtures: A Lattice Model. *Macromolecules* **1991**, *24* (17), 4909–4917.
- (82) Hester, J. F.; Banerjee, P.; Mayes, A. M. Preparation of Protein-Resistant Surfaces on Poly(vinylidene Fluoride) Membranes via Surface Segregation. *Macromolecules* **1999**, *32* (5), 1643–1650.
- (83) Deitzel, J. Electrospinning of Polymer Nanofibers with Specific Surface Chemistry. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (3), 1025–1029.
- (84) C. Zeilstra, M.A. van der Hoef, J. A. M. K. Fifth World Congress on Particle Technology. In *Simulation of Vibration-Induced Segregation of Equal-Sized Bronze and Glass Spheres*; 2006.
- (85) Choi, C.-H.; Kim, C.-J. Fabrication of a Dense Array of Tall Nanostructures over a Large Sample Area with Sidewall Profile and Tip Sharpness Control. *Nanotechnology* **2006**, *17* (21), 5326–5333.
- (86) Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (7), 3993–3997.
- (87) Fu-Chu Chou; Wang, M.-W.; Gong, S.-C.; Yang, Z.-G. Reduction of Photoresist Usage during Spin Coating. *J. Electron. Mater.* **2001**, *30* (4), 432–438.
- (88) Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38* (12), 2039–2045.
- (89) Cras, J. J.; Rowe-Taitt, C. A.; Nivens, D. A.; Ligler, F. S. Comparison of Chemical Cleaning Methods of Glass in Preparation for Silanization. *Biosens. Bioelectron.* **1999**, *14* (8), 683–688.
- (90) Han, Y.; Mayer, D.; Offenhäusser, A.; Ingebrandt, S. Surface Activation of Thin Silicon Oxides by Wet Cleaning and Silanization. *Thin Solid Films* **2006**, *510* (1–2), 175–180.
- (91) Laura, D. M.; Keskkula, H.; Barlow, J. W.; Paul, D. R. Effect of Glass Fiber Surface Chemistry on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced, Rubber-Toughened Nylon 6. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (17), 4673–4687.

- (92) Wong, I.; Ho, C.-M. Surface Molecular Property Modifications for Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Based Microfluidic Devices. *Microfluid. Nanofluidics* **2009**, *7* (3), 291–306.
- (93) Zhao, B.; Brittain, W. J. Synthesis of Polystyrene Brushes on Silicate Substrates via Carbocationic Polymerization from Self-Assembled Monolayers. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 342–348.
- (94) Makamba, H.; Kim, J. H.; Lim, K.; Park, N.; Hahn, J. H. Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) Microchannels. *Electrophoresis* **2003**, *24* (21), 3607–3619.
- (95) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5437–5527.
- (96) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chemie-International Ed.* **2005**, *44* (39), 6282–6304.
- (97) Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43* (11), 1334–1344.
- (98) *Nanorods, Nanotubes, and Nanomaterials Research Progress*; Wesley V. Prescott, A. I. S., Ed.; Nova Publishers, 2008.
- (99) *Polymer Brushes: Substrates, Technologies, and Properties*, 1st ed.; Mittal, V., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2012.

Chapter 5

Microstructured Polymeric Surfaces by Direct Laser Ablation

5.1 INTRODUCTION

The development of new tools and processes allow us nowadays to adapt the manufacturing methods to new needs and materials have been a consequence of. As result, today new elements and parts have been done which produce more efficient devices and integrate more and new functionalities in much smaller devices. As the demand for this devices have been consolidated, more and more sophisticated techniques with higher accuracy have been developed.

One of the industrial fields, with great importance in productive activity, where this evolution can best be seen is the machining processes (**Figure 5.1**). Within these machining processes, this evolution can be seen in two main fields: the manufacture of components and the manufacture of auxiliary elements. Machining technology has been intensively developed in recent years with improvements that affect multiple fields such as cutting tools, machining technology, or sensors. The improvements in machining processes are done through the use of new technologies, and optimization based on a better understanding of the processes.

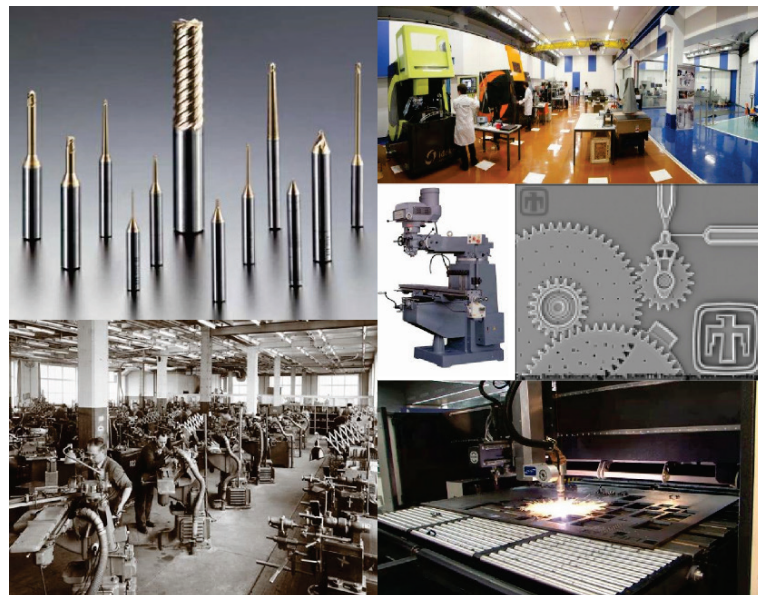


Figure 5.1.- *Develop of the industrial machining processes.*

The increasing improvements of the competitiveness have driven the development of more sophisticated machining processes (**Figure 5.2**). In this way, unconventional techniques such as laser micromachining and high speed machining, the rotary ultrasonic machining and electrochemical machining have been developed. Among all these techniques, the laser micromachining technique has many advantages such as low thermal and mechanical stress during the processing, high precision because the laser spot size can be really small ($\leq 50 \mu\text{m}$), and great versatility of potential materials, both in chemical nature and hardness.¹

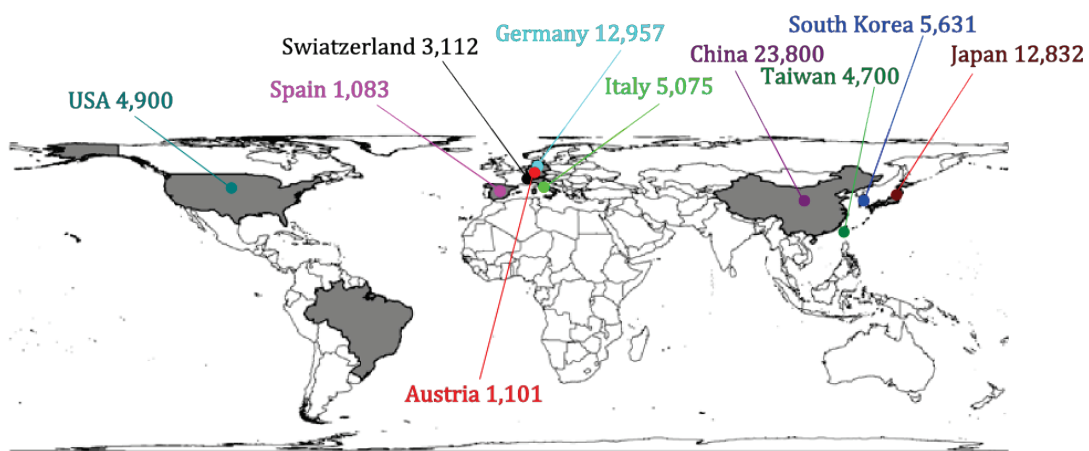


Figure 5.2.- The top ten countries in terms of production, in millions of dollars, of machine tools, 2014 (Dates from Gardner Group).¹

5.1.1 Laser structuration

a.) Laser-matter interaction

The machining techniques are interesting and have been extensively used industrially on ceramic substrates,^{2,3} on metals,⁴⁻⁶ as well as on silicon and its derivatives.⁷⁻¹⁰ As a result of these studies,²⁻¹³ it has been evidenced that the energy transfer between the laser beam and the substrate has a critical role on the ablation process. For instance, taking the metallic surfaces as reference, it has been observed that the energy transfer occurs from the laser beam to the free electrons of the

substrate, and as a result of this energy transfer, the free electrons are excited to a higher energy level. The energy excess in the substrate may undergo three processes of energy transfer: the thermalization of the electron subsystems (electron phonon relaxation), the energy transfer to lattice (10^{-13} s for metals), or the energy losses due to heat transport by electrons in the material. Each of these processes occurs at different time scales. So, while the thermalization is very fast in comparison with the other two processes. For the energy transfer to lattice and for the heat transport by electrons is required gain two critical temperatures: T_i for lattice and T_e for electrons transfer. Thus, these two processes strongly depend on their characteristic temperatures (T_e and T_i), and their heat capacities (per volume unit) for the electron transmission (C_e) and on the lattice (C_i). As a consequence, any laser machining system based on metal interaction is represented by three values or scales of time corresponding to the cooling time of electrons or energy relaxation (thermalization) (τ_e) (equation 5.1, where, γ is the electrons-network coupling constant), the lattice heating time owing to the electron-phonon coupling (τ_i) (equation 5.1) with ($\tau_e \ll \tau_i$), and laser pulse duration time (τ_L).

$$\tau_e = \frac{C_e}{\gamma} \text{ and } \tau_i = \frac{C_i}{\gamma} \quad (5.1)$$

From these three time scales, three degrees of interaction corresponding for laser-metal interactions can be differentiated. The first one is the femtoseconds regime with $\tau_L \ll \tau_e$, this scale of time of laser pulse is shorter than time required for thermalization. The second time scale is the picoseconds range ($\tau_e \ll \tau_L \ll \tau_i$), in this case the laser pulse is not as shorter than the time required for the electron thermalization, but it is shorter than lattice heat transference. Finally, the third time scale is the nanoseconds range ($\tau_L \gg \tau_i$), in this case the laser pulse time is shorter than the time required for the heat transference to the lattice.

Indeed, in metals, light is absorbed by interaction with the electrons. A quantum of optical energy is absorbed by an electron, which is raised to a higher energy state in the conduction band. The excited electrons collide with lattice phonons, thereby

transferring the absorbed energy to the lattice. Since the energy relaxation time is about 10^{-13} s for metals, it can be considered that the optical energy is instantaneously turned into heat for nanoseconds-pulsed laser ablation. Therefore, the concepts of temperature and heat conduction are applicable. On the contrary, for picoseconds-pulsed and femtoseconds-pulsed lasers, the electron energy is not instantaneously turned into heat.^{11–13}

b.) Laser beam machining

The laser beam machining (LBM) is based on the removal of material by the effect of laser source, in the range of the pulse duration. Depending on the laser light wavelength, the material removing processes have different nature (**Figure 5.3. A**). When the pulse time is greater than 1 nanosecond, thermal processes are dominant as result of the radiation-matter interaction, using the energy in the state change of atoms from solid to gas state, passing through the molten state. These thermal processes generate a melting process due to surface tension of the surface, leading to the accumulation of material around the cavity generated by the laser (known as “recast layer”), the existence of a Heat Affected Zone (HAZ), microcracks and shock waves (**Figure 5.3. B**). Meanwhile, laser machining with ultrashort pulses are characterized by high surface quality, due to an increased pulse energy and number of photons per unit time. Therefore, cold ablation of the material is caused, reducing the disadvantages associated to shorter pulses.

Laser beam machining is a thermal process and consequently, the effectiveness of this process depends both on the thermal properties and the optical properties, instead of the mechanical properties of the material to be machined. Therefore, brittle or hard materials have usually favorable thermal properties, such as low thermal diffusivity and conductivity, and are particularly well suited for laser machining.^{2,14}

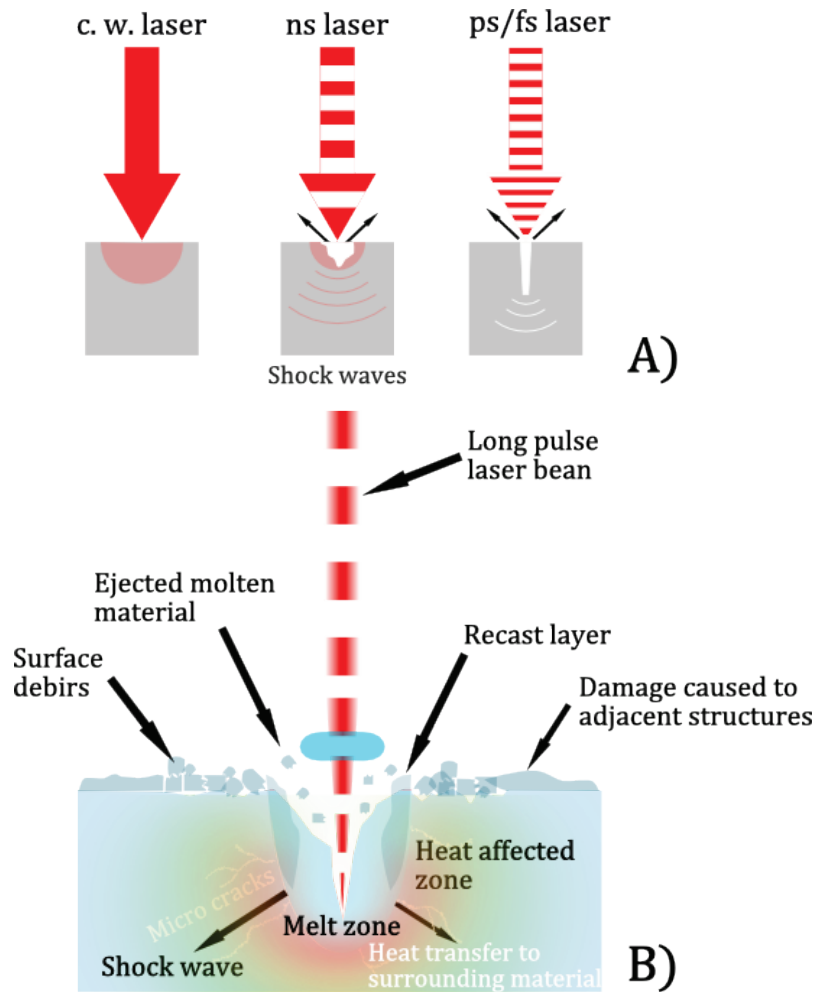


Figure 5.3.- Light-matter interaction ways for a continuous laser, nanoseconds pulsed laser and picoseconds/femtoseconds pulsed laser A), and thermal effects on solid by a nanoseconds pulsed laser B).¹⁵

The interaction between the ultrashort pulse lasers (femtoseconds laser) and the material involves nonlinear processes. These processes result from the very high intensity (about $10^{14} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) and the short time duration with respect to the phonon relaxation time in a solid material ($\tau_L \ll \tau_e$). On the one hand, at this high laser intensity, multiphoton and tunneling ionization processes may dominate the ablation interaction, converting the photon energy into kinetic energy and thereby minimizing heating of the lattice. On the other hand, during the laser pulse the plasma moves too slowly, because there is not the interaction between laser pulse and the rejected material which escape from the sample surface as plasma.

Because the temperature of the evaporated material is very high for short pulse lasers, the vapor is ionized forming a plasma plume, which can be undesired. The presence of the plasma plume absorbs a fraction of the incoming laser intensity before it reaches the target (so called ‘plasma-shielding’). Because the resulting processes in the substrate due to the interaction between the materials and light are too slow compared with the femtosecond laser emission period, material etching follows a different chemical approach in comparison with the etching approach that takes place with nanosecond laser light emission pulses.¹⁶⁻¹⁹

5.1.2 Laser ablation process

The process commonly known as “laser ablation” is a technique where a high-intensity light beam or laser is directly focused onto a surface, being the material ejected without any chemical or thermal reaction. As has been already mentioned, in general the mechanism of material removal during laser beam machining with short pulses ($\tau_L = \text{ns}$ and $\tau_L \gg \tau_i$) includes different stages such as: (i) melting; (ii) vaporization; and (iii) chemical degradation (chemical bonds break causing the material degradation), leading to accumulation of material around the cavity generating a recast layer.

On the other hand, ultrashort pulses ($\tau_L = \text{ps}$ or fs), in special the femtoseconds lasers where $\tau_L \ll \tau_e$, are used for their ability to print well-defined patterns with minimal thermal heating on the surrounding area of the pattern (without generation of a recast layer). Thus, most of the laser energy used into the material is rejected from the substrate. The result of this locally limited overheating is a more efficient material removal, but without heating the whole workpiece. The fundamental physical mechanisms of material removal during the laser ablation are still not clearly understood, and different explanations are presented in the literature based on the quantum mechanical models.^{20,21} On the quantum mechanical model, the laser beams are made by packed photons. These packets interact with the surfaces hitting and transferring the laser beam energy. The energy transmission is the result of the energy absorption by free electrons or carriers (this process is known as inverse

bremsstrahlung). Then, these carriers thermalize to a Fermi-Dirac distribution while transfer their excess of energy to phonons, typically on a time scale of 100 fs. Afterwards, these phonons recombine to a Bose-Einstein distribution in a few picoseconds. As a result, the material is rejected as a plasma plume which is formed by substrate particles as atoms and ions or even as clusters or droplets of molten material.^{12,22}

5.1.3 Polymer laser ablation

For wide-bandgap materials such as polymers, or dielectrics as glass, the energy transmission from the pulsed laser to the substrate, and the energy propagation into the material, follows a different model than for metals and materials with good thermal conduction as semiconductors. Therefore, the laser ablation of polymers has a completely different behavior compared with metals and semiconductors.

It has been confirmed experimentally that, in the case of laser ablation using polymers, extensive fragmentation of the main chains occurs (even for thermally 'robust' polymers such as polyimides), indicating that strong intra-chain covalent bonds are broken. Thus, this technique can be used with any polymer and not just those that can be thermally degraded. To explain this behavior two main models are suggested, i.e. photochemical and photothermal models.

- Photochemical models for laser ablation of polymers

In the photochemical models for laser ablation of polymers, the polymer undergoes ablation by direct breaking of molecular bonds when these are hit by the photons of the incident beam. In principle, this is only possible if the photon energy is similar or greater than the bond energy of the polymeric molecules to be processed. During the photochemical process, a target area of the polymeric surface is removed with minimum thermal damage to the surrounding material. This is because the electronic excitation results in direct bond breaking.

Photochemical decomposition would provide higher resolution due to the lack of thermal damage to the surrounding area, and the polymer could be designed in a similar way to the photoresists, considering mainly the photochemical properties of various chromophores. In addition, it would be possible to design polymers which decompose mainly in the form of gaseous products.

- Photothermal models for laser ablation of polymers

The photothermal models for laser ablation of polymers, as in metallic substrates, are based on the electronic absorption in which the photon energy is used to heat up the polymer to be processed. Thus, part of the polymer is removed as a result of molecule vaporization. This type of process is broadly reported as laser micromachining.

For polymers, these two general models are inefficient, being necessary to introduce in these models concepts such as the synergy, the competition between the corresponding processes, the photochemical ablation, and the existence of some process of removal of material at low temperatures, known as “cold ablation”. These aspects are represented in the photophysical model.²⁷⁻³⁰

- Photophysical models for laser ablation of polymers

On the photophysical models the thermal and non-thermal features are important. These models consider two independent channels of bond breaking or the implication of different bond breaking energies from the fundamental state and electronically excited chromophores. The photophysical models are mainly important for short pulse (ps and fs) lasers.

From the molecular point of view, the ablation process has different behavior if the process happens on molecules placed on the surface or in the bulk. Therefore, in order to have acquire a better understanding on how the ablation process takes place

in polymers, it is necessary to distinguish between ablation processes happening on the surface (limited to few monolayers) and those occurring in bulk^{17,23–26}.

All photochemical and photothermal models for laser ablation need to consider a large amount of complex phenomena, entailing a number of unique features: a large number of molecules are excited, ultrafast heating rates are attained, high-amplitude stress waves are induced, and the “physical” state of the substrate may go through a rather unusual transition. All these phenomena occur in parallel on a very fast time scale. But no model exists in the conventional photophysic/chemistry for the appropriate description of the high degree of coupling between such diverse processes. Therefore, the laser ablation has become a highly interdisciplinary topic, spanning fields such as thermodynamic, photophysic/chemistry, hydrodynamic, etc.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Materials

ATRP polymerization reaction has been used to synthesize the functionalizing block copolymer (PS-*b*-PAA), as it explained on chapter 3 (section 3.2). For that purpose, the same materials already described in section 3.2.1 have been used.

The polystyrene (PS, $M_w = 125000\text{--}250000 \text{ g mol}^{-1}$) used as thin layer substrate and the glass wafers, which were coated by spin coating with this PS, were the identical to those used in chapter 4. The solvents used such as 2-propanol, toluene, acetone, etc. were already described in section 4.2.1.

5.2.2 Preparation of the thin layers

a.) Substrate cleaning

The glass substrates have been cleaned following the same procedure reported in section 4.2.4, cleaning them successively in several solvent baths. After cleaning, all

the glass wafers were stored in a dry environment until use. Also, in a similar way to reported in section 4.2.4, once the glass wafers were polymer coated by spin coating they were annealed in a hot plate at 40 °C at least for 15 minutes.

b.) Layer deposition

Thin layers of PS and PS + PS-*b*-PAA mixtures were prepared by spin coating, from toluene concentrated solutions, onto clean glass wafers. For PS, 17.5% w/w polymer/toluene solutions and spin speed of 6500 rpm were used, in order to obtain thin layers with thickness of 1500 nm (following the results presented on the **Figure 3.13**). For PS + PS-*b*-PAA mixtures, solutions with PS at 17.5% w and PS-*b*-PAA at 5%, 10% and 15% w were used. The resulting mixtures were spin coated at speeds between 4500 and 6500 rpm with the purpose to obtain thin layers with approximately 1.5 μm of thickness.

c.) Layer tailoring

In order to obtain patterned surfaces, it has been employed femtoseconds pulsed lasers (**Figure 5.4**). This technique has been chosen to obtain polymeric surfaces patterned varying shapes and sizes. Moreover, the chemical composition of the substrates was varied using either PS or PS + PS-*b*-PAA blends with different PS/PS-*b*-PAA ratio.

d.) Patterning using laser beams

The femtoseconds laser used in the direct laser ablation consists of an oscillator and a Ti-sapphire regenerative amplifier. The pulse output is a train of 40 fs and 2 mJ (fluencies of around 1014 W cm⁻²). The femtoseconds equipment also includes an optical parametric amplifier (OPA) with an output that can be tuned within the range 240-2100 nm. To fix the work conditions of the laser ablation system, two parameters have been used as references, the focal distance and the laser power. Two

focal distances have been used, with laser focus of $f = 10$ mm and $f = 150$ mm, whereas three laser powers were chosen, 1, 2 and 4 μJ . But the three laser powers have not been used with the two focal distances. For each focus different laser powers have been used: for $f = 10$ mm, the laser powers used were 1 and 2 μJ ; whereas for $f = 150$ mm the laser powers chosen were 1, 2 and 4 μJ . The laser powers selection for the focus $f = 150$ mm is motivated for increasing the laser beam spot, because of the increasing in the focal distance. Due to this increase in the laser spot size, the laser power is distributed over larger areas, which causes a decrease in the laser power per unit of illuminated area.

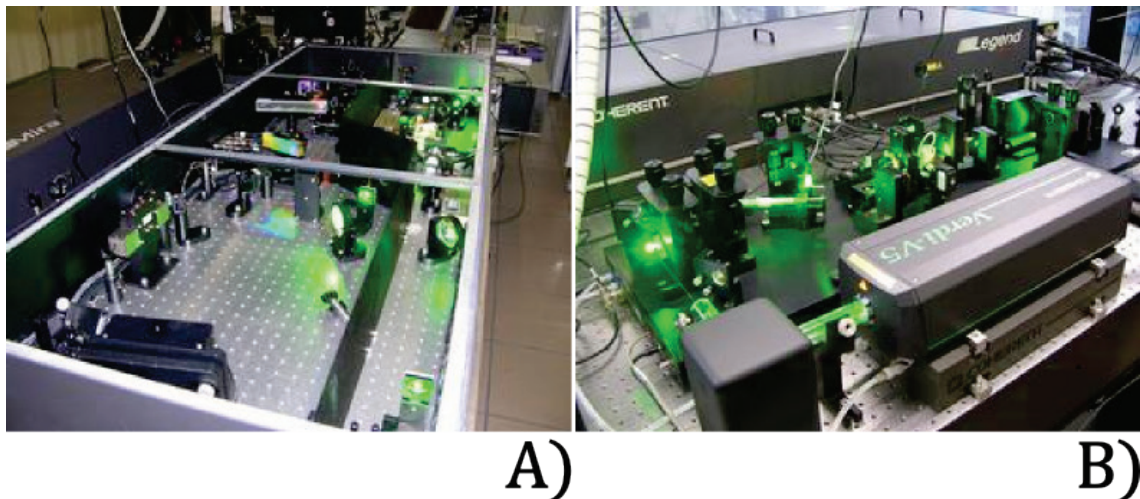


Figure 5.4.- Laser ablation devices for machining by femtoseconds pulsed lasers
A) Titanium-sapphire laser oscillator (Coherent Verdi) $\lambda \approx 800$ nm, pulse of 20 fs, and Rep. rate 78 MHz. and B) Titanium-sapphire regenerative amplifier (Coherent Legend) $\lambda \approx 800$ nm, pulse of 40 fs, and Rep. rate 1 kHz.³¹

Once the focal distance and laser power have been selected, another factor to study is the pattern geometry and size. Dots, lines, and square prism geometries with different sizes have been chosen for this study. Thus, when the pattern is printed on the polymeric surface the laser beam statically impinges on the surface, producing a pattern with a diameter equal to the diameter of the laser dot.

For example, the pattern formed by spatially distributed dots, separated from each other by “ ΔX ” and “ ΔY ” displacements, is replicated point by point along the surface (**Figure 5.5 A**). In order to get a pattern with a regular distribution of the motifs, $\Delta X = \Delta Y$. For $f = 150$ mm, $\Delta X = \Delta Y = 20, 25, 30$ and 60 μm ; whereas for $f = 10$ mm, $\Delta X = \Delta Y = 12, 15, 20,$ and 60 μm . To compensate the patterned area reduction due to the increasing in the displacement $\Delta X = \Delta Y$, and to get areas with enough size to be characterized, the motifs have been distributed on 10 columns with 50, 42, 35, and 20 dots (**Figure 5.5 A**). In this way, patterned areas with an extension between 0.2 and 1.0 mm^2 were obtained.

To fabricate line-shaped patterns the laser beam must move along a determined direction or axis (X). In this way, the laser beam pass along the polymeric surface with a particular speed (50 $\mu\text{m s}^{-1}$), degrading the substrate (a glass wafer coated with a polymeric layer). Following this procedure the resulting line-shaped patterns are formed by ablated channels or grooves (500 μm of length). Based on this, two different printing procedures have been designed (**Figure 5.5 B and C**).

In the first printing procedure (**Figure 5.5. B**), the line-shaped patterns are drawn passing the laser beam over the substrate in a single direction (one-way). These lines are separated a distance ΔY . In this manner the obtained motifs are formed by lines (grooves) with different widths depending on the focal distance and the laser power, and separated between them different distances ($\Delta Y = 20, 25, 30$ and 60 μm for $f = 150$ mm, and $\Delta Y = 12, 15, 20,$ and 60 μm for $f = 10$ mm). Thus, 10 parallel groove patterns separated by different ΔY were structured for each of the structured conditions described above.

In the second printing procedure (**Figure 5.5. C**), the line-shaped patterns are created passing the laser beam over the substrate in two directions (two-way); that is, the laser beam passes over the substrate in one direction 500 μm , it is displaced a distance dY ($dY = 0, 2, 5, 8$ and 10 μm), and finally returns 500 μm over the substrate in the other direction. This process has been done passing the laser beam over the substrate different times (1, 2 or 4 times). Using this strategy, the obtained motifs are formed by wider lines (grooves) with different widths depending on the

focal distance, the laser power and dY . These samples were structured using a focal distance $f = 150$ mm, a laser power of $2 \mu\text{J}$, and $\Delta Y = 75 \mu\text{m}$. In the same way as for the first procedure, 10 parallel groove patterns separated by different ΔY distances were structured for each of the structured conditions described above.

On the second proceeding, to get different widths of grooves has chosen for print the channels with more than a laser pass or time (1, 2 or 4 time). To get the different width channels, each laser time has done with a gap dY (**Figure 5.5 C**). On this group of samples a laser power of $2 \mu\text{J}$ were used with a $f = 150$ mm and a $\Delta Y = 75 \mu\text{m}$. The grooves are printed with a $dY = 0, 2, 5, 8$ and $10 \mu\text{m}$.

Square shaped surface topographies (**Figure 5.5 D**) are drawn passing the laser beam over the substrate in one direction (20 lines of $500 \mu\text{m}$ in length on the X axis), followed by other 20 identical lines in the perpendicular direction (Y axis). These square prism geometries were fabricated using different base sizes using fixed focal distance $f = 10$ mm and varying $\Delta X = \Delta Y = 12, 15, 20$ and $60 \mu\text{m}$. On the other hand, similarly to what was explained above for the lines, in order to obtain other square prism geometries $f = 10$ mm and $\Delta X = \Delta Y = 75 \mu\text{m}$ were fixed varying $dX = dY = 0, 5, 8$ and $10 \mu\text{m}$.

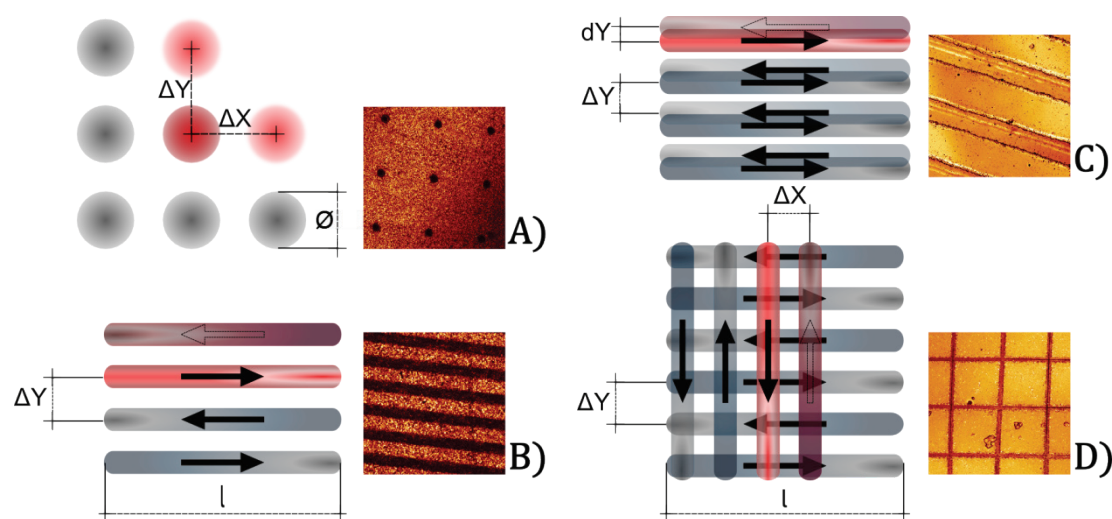


Figure 5.5.- Schema and real surfaces patterned with different geometries: A) dot, B) and C) lines, and D) square prisms.

Once the conditions and the working parameters have been defined, that is, the motifs that will be patterned on the substrates (dots, lines or square prisms) and under what conditions were each patterned (focal distance, laser power, distances ΔX and $\Delta Y, \dots$), two types of tests have been performed. In the first one, the substrate was a glass wafer coated with PS of 1.5 μm of thickness. The objective of this study is to find out the optimal patterning conditions to obtain regular motifs both in terms of shape and dimensions. In the second one, the glass wafers were coated with different polystyrene (PS) and polystyrene-block-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) blends in order to investigate how the composition of the substrate affects the wettability of the surface.

Considering the above indicated parameters and mentioned working conditions, we have developed series of tests divided into two main blocks. The first series were designed in order to form regular patterns in shape and dimensions, along with repeated regularly over the entire surface. The second series of experiments were focused on the study of the wettability of the different pattern on surfaces with different polymer composition. For the first assay, a glass wafer is coated with a layer PS of $\sim 1.5 \mu\text{m}$; they were printed patterns and well-shaped shaped parallel lines. For this, the wafer surface is divided into several sections of similar size. For the second different polymer surfaces are coated; to get the different polymer surfaces are used polystyrene (PS) and polystyrene-*block*- poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) blends.

At this point, the pattern characterization has been focused on regularity and the size of the both observing motifs, i.e. the area attacked by the laser ablation system, and the polymer remaining area. What is sought with this series of essays is to determine the conditions in which the printed patterns are regular and well defined in its form and its dimensions and size. Then we will reproduce selected patterns based on the optimal conditions patterns.

To understand the properties of the printed with square base prisms, a comparative study has been done with surfaces with parallel line motifs with same size parameter

as cross linked line used to make square base prisms. To print the surfaces has used laser with $f = 10$ mm and $f = 150$ mm. The laser energy used with for $f = 10$ mm has been $1 \mu\text{j}$ and $2 \mu\text{j}$, and the print has done with 1 time with a length $l = 500 \mu\text{m}$, with a sweep speed $v_x = 50 \mu\text{m s}^{-1}$. For motifs printing with a laser $f = 150$ mm has used $2 \mu\text{j}$ energy laser. The Printing of motifs, has been done by a scanning with a length of $500 \mu\text{m}$ and the scanning has done with a speed of $v_x = 50 \mu\text{m s}^{-1}$. The patterns printed with $f = 10$ mm, has done with a jump (ΔY) between lines of $12 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, and $60 \mu\text{m}$. With these values have been patterned surfaces with square base prisms motifs. With these work parameters has get equidistant lines with different width or equidistant square base prisms with different areas.

In the areas patterned with $f = 150$ mm, lines have been printed with a jump between ablated areas $\Delta Y = 75 \mu\text{m}$, but with a gap for go and back sweeps $dY = 0 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, and $10 \mu\text{m}$, and $8 \mu\text{m}$ for a motif printed by 2 scan. With this block of patterns we pursued to obtain lines or square prism with equal width or area but with different separation, getting patterns different density of motifs.

e.) Measure of the pattern dimensions

As mentioned in the first tests, each glass wafer previously coated with a PS layer of around $1.5 \mu\text{m}$ thickness was patterned with dots, lines and squares. For this objective, the glass wafer was divided into four areas of equal size ($7.8 \times 7.8 \text{ mm}^2$), where the above mentioned patterns were printed. All the patterns printed on the same area of the glass wafer have been made under the same conditions (focal distance f and laser power), and have identical pattern shape. Therefore, the unique difference among them is the dimensions (fixed by ΔY and/or ΔY distances) and the period of repeatability (1, 2 or 4 times). Control over the size of pattern is done by separating the resulting lines of the ablation process (fixing dX and/or dY displacements).

f.) Dimensions and wettability of the surface printed in the
polymer blend

The glass wafers were also coated with a PS + PS-*b*-PAA mixture, obtaining also layers of about 1.5 μm in thickness (mentioned above as the second type of tests). Different mixtures were used, as can be seen on **Table 5.1**. These coated wafers were patterned following the procedure explained previously.

Table 5.1.- PS + PS-*b*-PAA blend compositions.

Wafer	PS (%)*	PS- <i>b</i> -PAA (%)	r (PS/PS- <i>b</i> -PAA)**
1	17.5	5	3.5
2	17.5	5	3.5
3	17.5	10	1.75
4	17.5	10	1.75
5	17.5	15	1.17
6	17.5	15	1.17
7	5	5	1
8	5	5	1
9	5	10	0.5
10	5	10	0.5
11	5	15	0.33
12	5	15	0.33

* The polymer weight % in solution.

** The reason “r” is the relation between the PS% and PS-*b*-PAA%
($r = \text{PS}\% / \text{PS-}b\text{-PAA}\%$).

From the tests performed on the previous part (the first tests with PS) 8 patterns were chosen: 4 line-shaped motifs, and based on these linear motifs, other 4 square prism-shaped geometries. All the patterns (line-shaped and prism-shaped) were made

using a laser power of $2 \mu\text{J}$ and with both focal distances ($f = 10 \text{ mm}$ and 150 mm). Therefore, taking into account the above conditions, 16 different patterns have been made for each PS + PS-*b*-PAA mixture as can be seen for example for PS sample in **Figure 5.6**. In this figure patterns printed with $f = 10 \text{ mm}$ have been numbered from 1 to 8 (replicas have been made, numbered from 1' to 8'), whereas patterns with $f = 150 \text{ mm}$ have been numbered from 9 to 16.

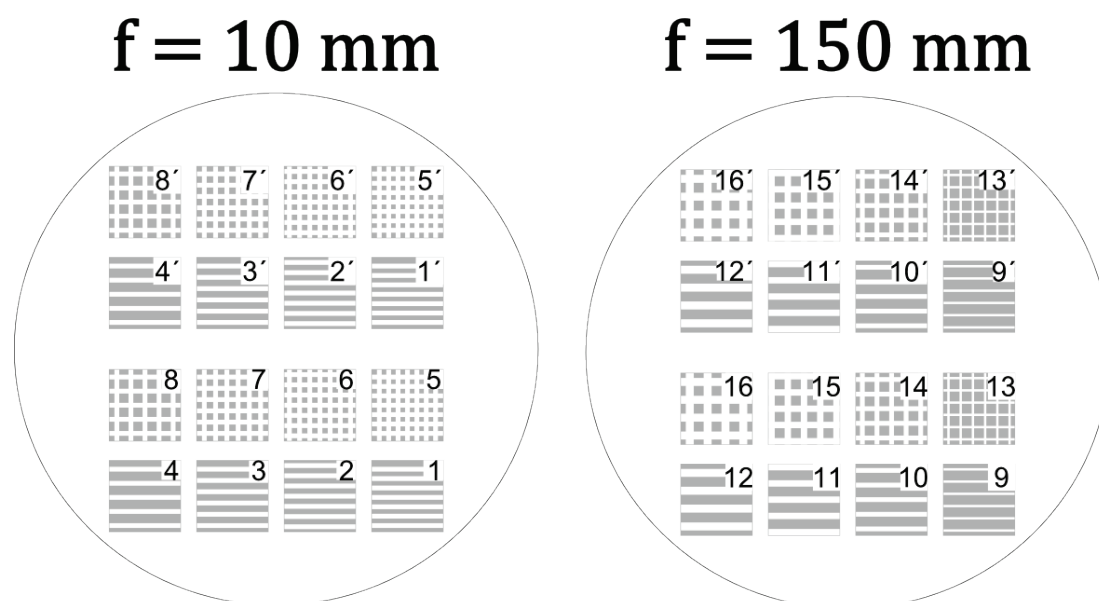


Figure 5.6.- Samples distribution on PS covered wafers for $f = 10 \text{ mm}$ and $f = 150 \text{ mm}$.

5.2.3 Characterization

Film thicknesses were determined using the same profilometer described in section 4.2.5. The LEICA LCS SP2 AOBS laser confocal microscopy was used for surface structural characterization, and the photos treatment and date capture was made by Fiji computer program.

The characterization of the structured surfaces has been focused on measuring the dimensions and regularity of the motifs that make up the patterning. To do this, images were taken with the LEICA LCS SP2 AOBS laser confocal microscopy in

transmission mode (**Figure 5.7 A**). Then, using Fiji software, the photos are first treated to remove the shadows (**Figure 5.7 B**) and after to turn them into black and white images (**Figure 5.7 C**). This treatment makes possible to highlight the pattern limits by increasing the different light transmission that occurs in the attacked area versus the non-attacked.

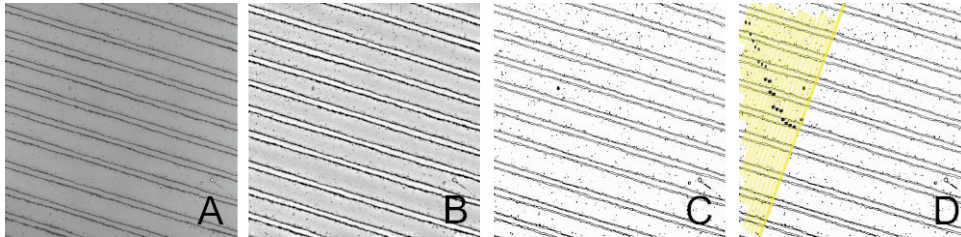


Figure 5.7.- The steps followed to characterize the structured surface; A) the original photo taken by confocal microscopic, B) the image after apply the filter to reject the shadows, C) the photo become in black and white, and D) the surface profile measuring.

For the surfaces size characterization have been taken as representative parameters the distance between consecutive motifs (named as hX and hY), the dots diameter (\emptyset), and the width for the groove made by the laser (named as gY) (**Figure 5.8**).

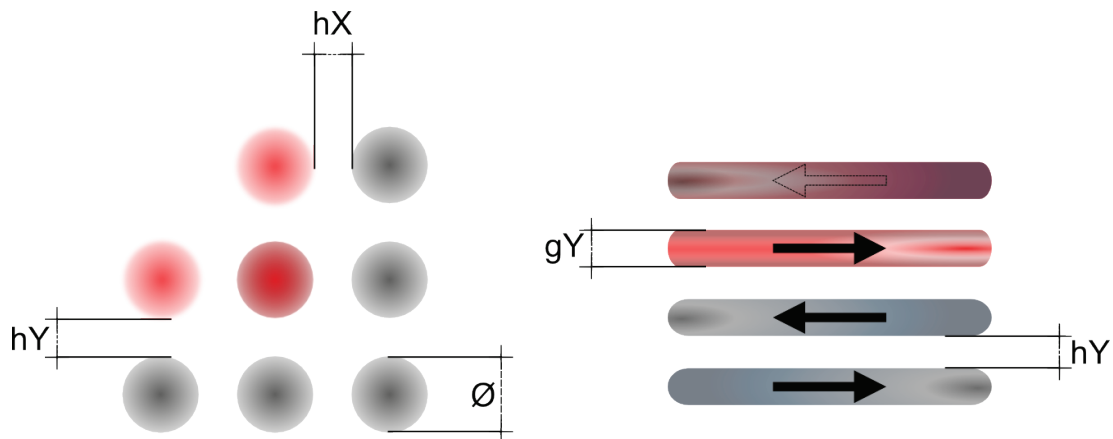


Figure 5.8.- The pattern dimensions taken as reference in the study of ablation laser micromachining.

The width for the grooves made by the laser has been measured from the black and white image (**Figure 5.7 C**). So, a perpendicular line to the linear motifs patterned by the laser is drawn (**Figure 5.7 D**). In the case of square base prism patterns, two perpendicular lines are needed.

Then, using the laser confocal microscopy a profile of the intensities of pixels in a grayscale vs. position (microns) was obtained (**Figure 5.9**).

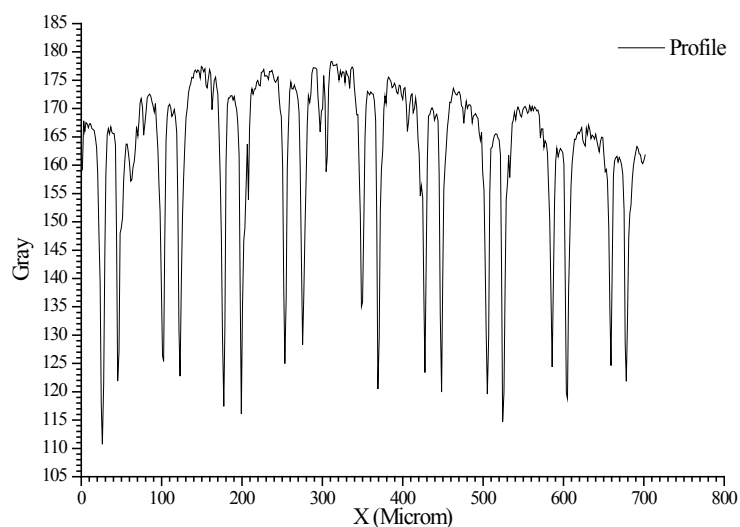


Figure 5.9.- *A profile of the intensities of pixels in a grayscale vs. length, of section from sample microstructure with line motifs.*

Finally, contact angles of all the structured surfaces were measured with deionized water on Neurtek OCA 15EC in a similar way that it was explained in section 4.2.5.

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 Patterns fabricated on PS films

a.) Analysis of the laser interaction with PS. Variation of the focus, intensity and exposure time

Based on the experimental procedure explained on section 5.2 part d) of this chapter, a glass wafer has been structured with dots (**Table 5.2**) and lines (**Table 5.3**), as represented in **Figure 5.5**. In this section, the printed areas has been grouped by type of motif, size and printing parameters such as distance between two consecutives printing, optical focus or laser power. The aim of these tests is to get clear patterns, well defined and with good periodicity. Thus, simple motifs (dots and lines) with regular and clear shape and dimensions have been chosen.

In **Figure 5.10** it is possible to observe that for the printed dots shape patterns, those generated with a laser focus $f = 150$ mm have a larger diameter than those generated with a laser focus $f = 10$ mm. Therefore, to obtain a well-defined patterns using a laser focus $f = 150$ mm it is necessary to separate more the motifs than in the case of a $f = 10$ mm laser focus, that is, $\Delta X = \Delta Y$ must be higher for $f = 150$ mm than for $f = 10$ mm.

In **Figure 5.10** can also be observed that more energy is required using $f = 150$ mm (1-4 μJ) to print the dot pattern compared with $f = 10$ mm (1-2 μJ). Consequently, in **Figure 5.10** no patterns were observed when a laser power of 1 μJ and $f = 150$ mm were used. Finally, **Figure 5.10** also shows that, for a laser focus $f = 150$ mm, residual material surrounding the motifs appeared. This is most probably due to some of the molten material by the laser is deposited around the dot, which makes the surface area near the motif irregular. On the contrary, the samples patterned with $f = 10$ mm did not present ejected molten material surrounding the motifs and, therefore, the dots well resolved. These aspects are negatives factors because make the area

affected by the laser beam print process greater than the laser beam spot area. Thus, there is a loss of control on the motif dimensions.

Table 5.2.- Experiments made for the determination of the parameters to pattern a PS layer with.

Dots number	f = 150 mm		f = 10 mm							
	E = 4 μ j*		E = 2 μ j		E = 1 μ j		E = 2 μ j		E = 1 μ j	
X	Zone	$\Delta X = \Delta Y$	Zone	$\Delta X = \Delta Y$	Zone	$\Delta X = \Delta Y$	Zone	$\Delta X = \Delta Y$	Zone	$\Delta X = \Delta Y$
10	1	20 μ m	5	20 μ m	9	20 μ m	22	12 μ m	26	12 μ m
10	2	25 μ m	6	25 μ m	10	25 μ m	23	15 μ m	27	15 μ m
10	3	30 μ m	7	30 μ m	11	30 μ m	24	20 μ m	28	20 μ m
10	4	60 μ m	8	60 μ m	12	60 μ m	25	60 μ m	29	60 μ m

*The beam exposition is given by 2 seconds for all samples.

Table 5.3.- Experiments made for the determination of the parameters to pattern a PS layer.

Line numbers	f = 150 mm				f = 10 mm							
	E = 2 µj		E = 2 µj		E = 2 µj		E = 2 µj					
	1 time*	2 time	4 time**	1 time	1 time	1 time	1 time					
Y	Zone	ΔY	Zone	dY	ΔY	Zone	dY	ΔY	Zone	ΔY		
20	13	20 µm	17	0 µm	75 µm	21	8 µm	75 µm	30	12 µm	34	12 µm
20	14	25 µm	18	2 µm	75 µm	--	--	--	31	15 µm	35	15 µm
20	15	30 µm	19	5 µm	75 µm	--	--	--	32	20 µm	36	20 µm
20	16	60 µm	20	10 µm	75 µm	--	--	--	33	60 µm	37	60 µm

*A Time consist in go, with a speed of $v_x = 50 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, along a length of 500 µm.

**For f = 150 mm the beam diameter is $\geq 10 \mu\text{m}$, is for that why it has had to resort to make a scan to get a $dy > 10 \mu\text{m}$.

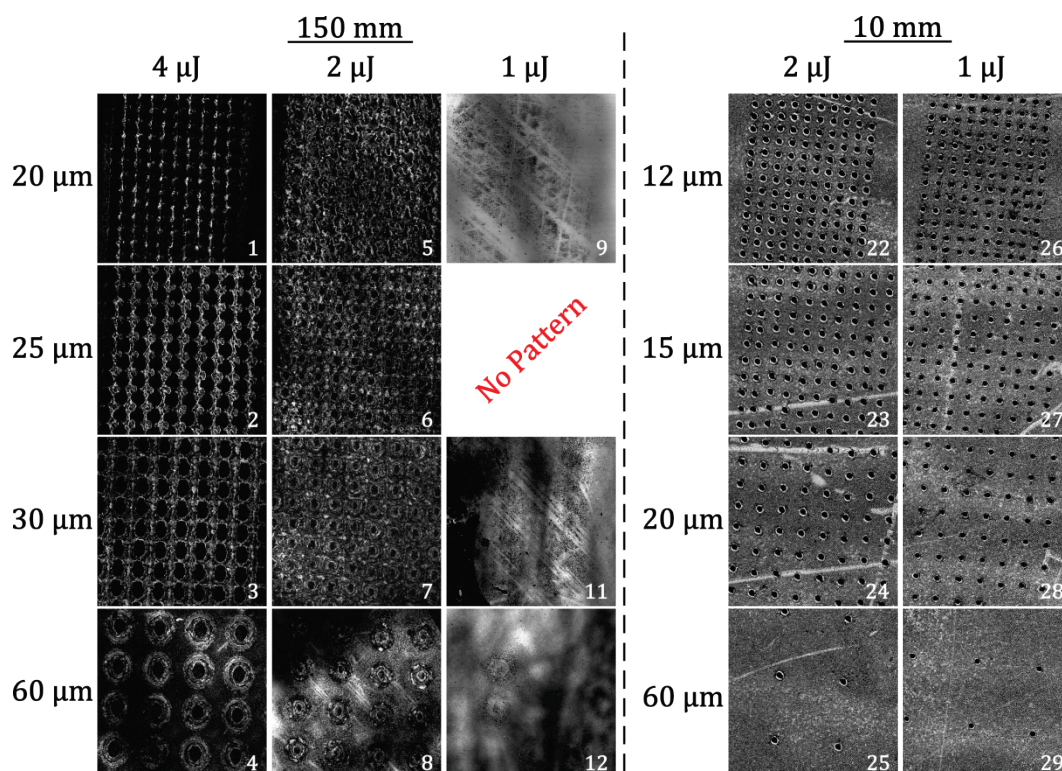


Figure 5.10.- Structured surfaces with dots motifs and the machining conditions as laser focus, $f = 150$ mm and $f = 10$ mm, laser power, $1 \mu\text{J}$, $2 \mu\text{J}$ and $4 \mu\text{J}$, and separation between patterns ($\Delta X = \Delta Y$).

Based on these observations, it can be hypothesized that the printing process for $f = 150$ mm follows a photothermal model for laser ablation. This photothermal degradation can be due to an increase in the laser focus and, therefore, in the zone where the laser will produce the surface pattern the same energy is distributed in a larger area. As a result, this energy is insufficient for the correct degradation and elimination of the substrate during the patterning process. Furthermore, in the motifs generated using a laser focus $f = 10$ mm, there is not presence of ejected material, indicating that, in these cases, the ablation fits to a photochemical model (the material is ejected in the form of vaporized particles). Another fact that may explain the presence of residual material surrounding the motifs when $f = 150$ mm is that the laser power has a Gaussian bell profile, that is, it concentrates most of its power in the center of the laser. This would explain why the motifs printed with $f = 150$ mm and $\Delta X = \Delta Y = 60 \mu\text{m}$ present a doughnut shape geometry (**Figure 5.10**).

In conclusion, for the dot patterns made with a laser focus $f = 150$ mm the best patterns are those obtained with a laser power of $2 \mu\text{J}$. For $1 \mu\text{J}$ no patterned surfaces were obtained, whereas for $4 \mu\text{J}$ it has been observed the presence of ejected molten material surrounding the motifs due to the above mentioned facts.

In the same manner, for $f = 10$ mm can be concluded that even for the smaller displacement ($\Delta X = \Delta Y = 12 \mu\text{m}$) the dots are well defined and separated from each other. It can be observed (**Figure 5.10**) that the printed dots with a high laser power ($2 \mu\text{J}$) has a slightly larger diameter than those printed with $1 \mu\text{J}$. Moreover, only some dots printed with $2 \mu\text{J}$ present little rings around the dots, indicating that a small part of the substrate has melted due to photothermal processes.

b.) Continuous laser irradiation: fabrication of lines

Based on these previous experiments, new tests have been designed in order to obtain high quality motifs as well as to generate combined and/or complex patterns (see **Table 5.3**). Thus, lines were patterned using a laser focus $f = 150$ mm (laser power = $2 \mu\text{J}$) and a laser focus $f = 10$ mm (laser power = $1, 2 \mu\text{J}$). Separation between lines, ΔY from 20 to $75 \mu\text{m}$ ($f = 150$ mm) or from 12 to $60 \mu\text{m}$ ($f = 10$ mm) were varied to obtain more or less separated lines.

In **Figure 5.11** can be observed that for $f = 150$ mm no lines were obtained regardless the separation ΔY used. On the contrary, for $f = 10$ mm, lines were obtained in all conditions, both for the two laser power used ($1, 2 \mu\text{J}$) as for all distances ($\Delta Y = 12 - 60 \mu\text{m}$). However, for $f = 10$ mm, it can clearly seen in **Figure 5.11** how the quality of the lines improves as the distance ΔY is greater, so that the highest quality pattern was obtained for $\Delta Y = 60 \mu\text{m}$.

As can be seen in the confocal photos compiled on **Figure 5.11**, the line patterns that have been printed follow a similar trend when compared with dots motifs (**Figure 5.10**) and have been observed that the quality of both types of motifs are similar. The foundations on which our observations are based are the minimum separation necessary to print two or more consecutive well differentiated patterns,

the regularity and the absence of rejected material in the edges of the printed details, and finally the clear separation between laser irradiated zone with the non-irradiated zone.

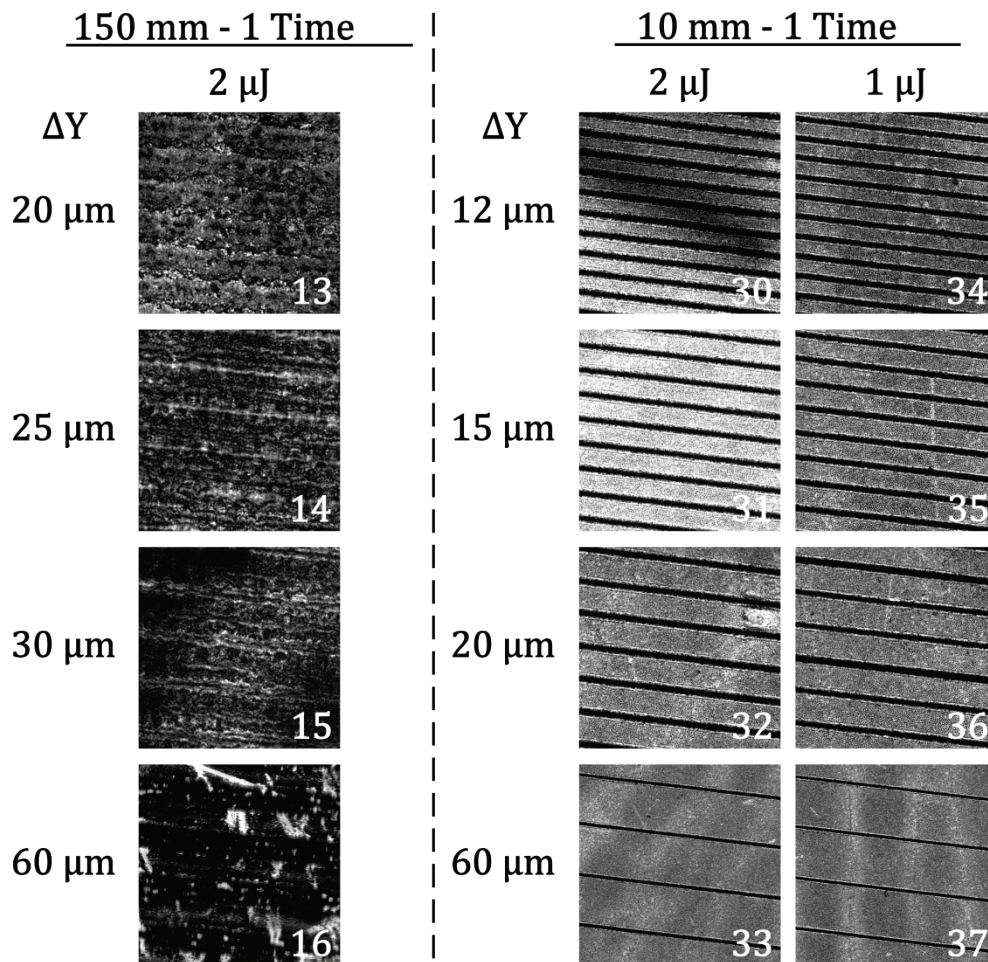


Figure 5.11.- Structured surfaces with line motifs classified by the machining conditions: focus laser ($f = 150$ mm and $f = 10$ mm); laser powers ($1 \mu\text{J}$ and $2 \mu\text{J}$); and the separation between patterns, ΔY .

The patterns generated with the $f = 10$ mm (**Figure 5.11**) are clear, with sharp edges, without the presence of rejected material which form straight and well-defined border edges. The ablation process made a clean cut, what has generated a clear separation between the area treated with the laser and the not treated area. In the case of patterns generated with $f = 150$ mm, it has been seen that the pattern progress

followed an evolution similar to those observed in the dots patterns. In the photo corresponding to sample 16 (**Figure 5.11**), the pattern present clean edges and therefore do not present material. Nevertheless, the cut with the laser has not been as precise as in the case of $f = 10$ mm, because the edge are more sawed and is not so well defined.

From the tests performed with motifs of dots **Figure 5.10** and lines **Figure 5.11** it has been observed that with the 10 mm focus precise patterns can obtained, with a good control in the separation between motifs, with small widths motifs; while on the other hand the focus of 150 mm allows us to make thickest motifs but with less precision and cleaning, which makes difficult to printing details separated less than $60 \mu\text{m}$.

c.) Increasing the line thickness

As it was explained in the section 5.2.2 part d), several tests were designed in order to increase the line width. So, the laser beam passes over the substrate in one direction, it was displaced a distance dY ($dY = 0, 2, 5, 8$ and $10 \mu\text{m}$), and finally returns over the substrate in the other direction (1, 2 or 4 times).

In **Figure 4.15** can be observed that the pattern edges are more clear and sharp for the samples ablated 1 time, indicating that the laser power received by the substrate is not enough for a good pattern. Therefore, it is necessary more than one sweep (1 time) to degrade the substrate to obtain a well-defined pattern. Moreover, when the substrate is ablated only one time (photo 16 zoom in **Figure 5.12**), it can be observed some parallel marks at the edge of the motif which disappear when the sample was subsequently ablated 2 or 4 times (photo 19 zoom in **Figure 5.12**). These inaccuracies in the pattern formation may be due to the presence of rests of the polymeric cover.

In conclusion, the more interesting conditions for the ablation process seem to be the corresponding to the samples 17 - 21 if the control over the separation among

lines is required (see **Table 5.3** and **Figure 5.11**), and the samples 30 - 37 if the control over the lines width is required (see **Table 5.3** and **Figure 5.12**).

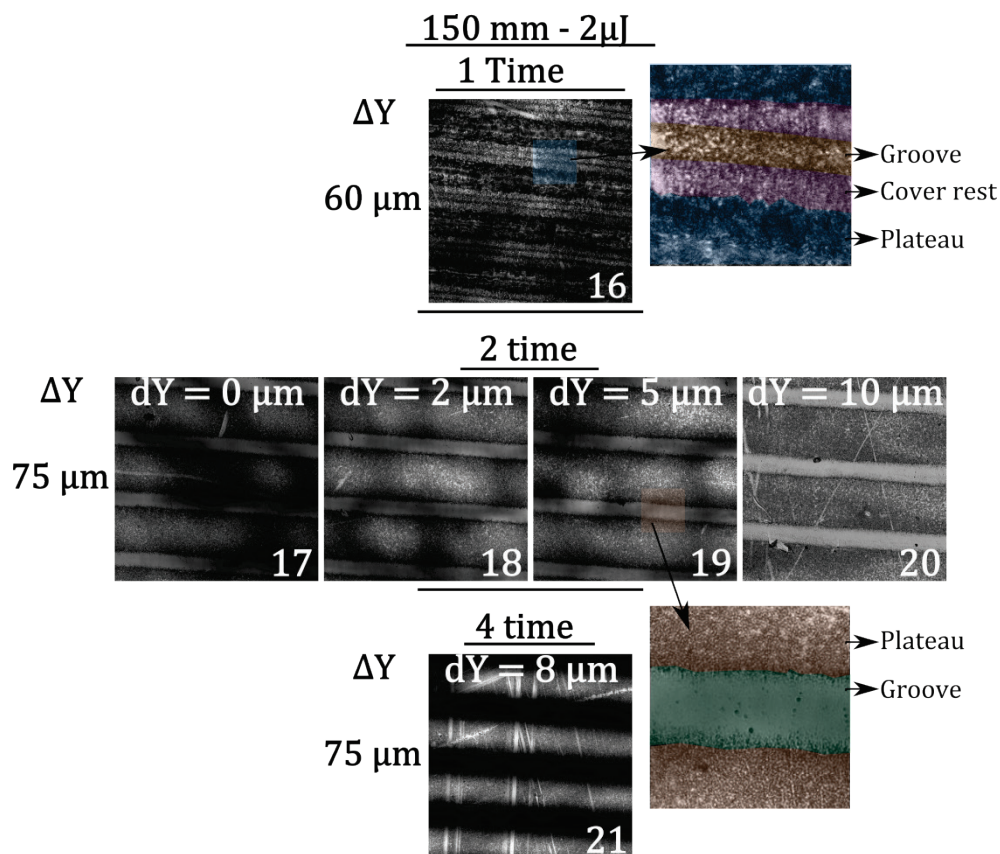


Figure 5.12.- Confocal photo of ablated surfaces with line patterns done by a time over surface 16), two time out of phase 17), 18), 19), and 20), and four time 21) to get thicker scratch for the same plateau size.

d.) Fabrication of square geometries

Square surface patterns were made as explained in section 5.2.2 part d). **Table 5.4** shows the different experimental conditions used to ablate the PS substrate in order to achieve regular and well-defined patterns. In addition, the wettability of these square geometries was studied by means of contact angle measurements. Contact angle measurements (**Table 5.5** and **Table 5.6**) indicated that this particular type of pattern have not a substantial notable influence on the wettability because the angles

(90 – 95°) do not have a large difference between surfaces. The reason of that is because the motifs do not have the adequate size to interact with the water drop.

Table 5.4.- *Experimental procedure for ablation experiment on PS surface patterning with line A) and prism B) form motifs size.*

A) Line numbers		f = 10 mm				f = 150 mm			
		1 time				2 time			
		E = 1 μ j		E = 2 μ j		E = 2 μ j			
Y	Sample	Δ Y	Sample	Δ Y	Sample	dY	Δ Y		
20	A1	12 μ m	A3	12 μ m	A5	0 μ m	75 μ m		
20	B1	15 μ m	B3	15 μ m	B5	5 μ m	75 μ m		
20	C1	20 μ m	C3	20 μ m	C5	10 μ m	75 μ m		
20	D1	60 μ m	D3	60 μ m	D5*	8 μ m	75 μ m		

B) Line numbers		f = 10 mm				f = 150 mm			
		1 time				2 time			
		E = 1 μ j		E = 2 μ j		E = 2 μ j			
X	Y	Sample	Δ X = Δ Y	Sample	Δ X = Δ Y	Sample	dX = dY	Δ X = Δ Y	
20	20	A2	12 μ m	A4	12 μ m	A6	0 μ m	75 μ m	
20	20	B2	15 μ m	B4	15 μ m	B6	5 μ m	75 μ m	
20	20	C2	20 μ m	C4	20 μ m	C6	10 μ m	75 μ m	
20	20	D2	60 μ m	D4	60 μ m	D6*	8 μ m	75 μ m	

*4 time

e.) Pattern surfaces characterization: size and width study

In order to characterize the quality of the patterns achieved by each procedure described on **Table 5.4**, a study of the motif dimensions along the structured area and of the wettability presented in each of the obtained structures was carried out. The measurements were performed in two perpendicular directions, X and Y axes, which are in turn respectively parallel and perpendicular to the progress of the laser beam on the surface (**Figure 5.13**).

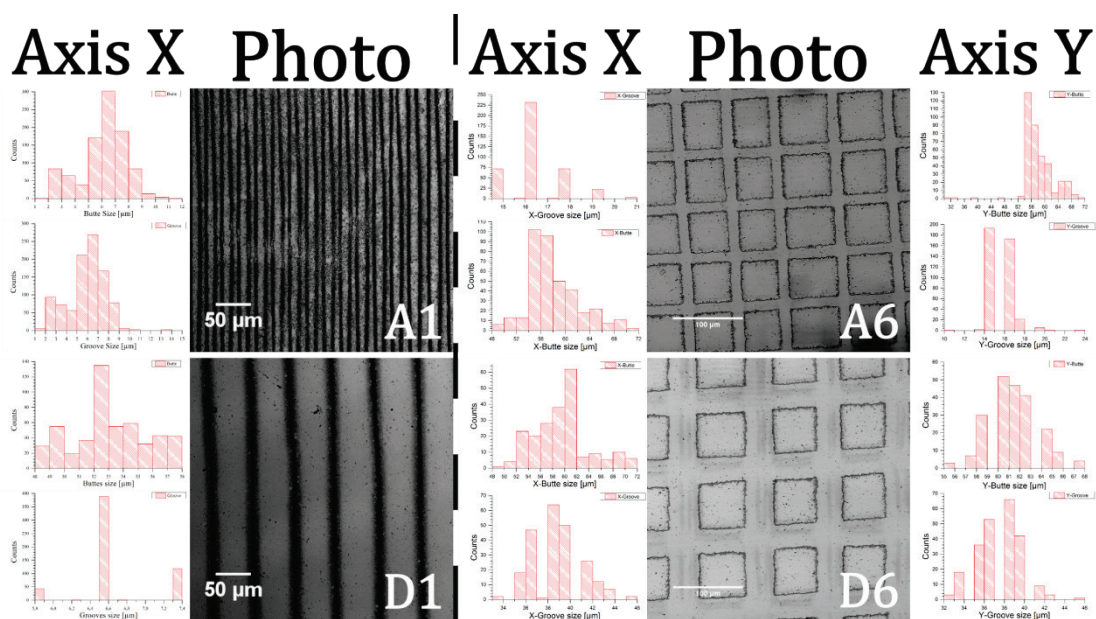


Figure 5.13.- Measure of the patterned surface motif: parallel lines A1 and D1 for a sample printed by $f = 10$ mm and with same separation (ΔY), and square prisms A6 and D6 printed by a $f = 150$ mm with different separation (ΔX and ΔY).

The width dimensions of the marks generated during the progress of the laser beam across the surface, herein named grooves, and the width of the remaining material which is between two consecutive marks, or plateau, are two representative parameters to study the quality and regularity of the square geometries. In the case of patterns in the form of parallel lines (PL), the measurements were taken in the perpendicular direction to the progress of the laser beam, while for the case of patterns with perpendicular lines or square base (PSB), the shape measurements were made in the perpendicular directions of the progress of both laser beams (**Figure 5.14**). In this way, the widths of the different grooves (gX and gY) and the plateaus (pX and pY) were measured for the both pattern geometries (**Table 5.5** and **Table 5.6**).

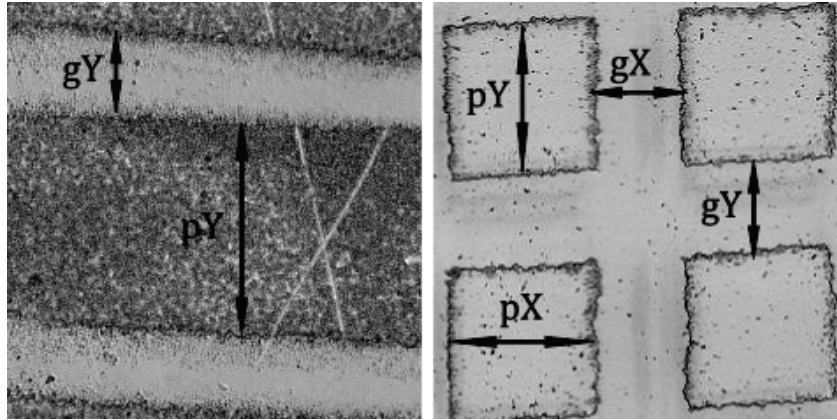


Figure 5.14.- The pattern dimensions taken as reference in the study of ablation laser micromachining of line and square prism motifs.

Table 5.5.- The statistical dates of measuring of plateau and groove motifs size and the contact angle for polystyrene substrate patterned with lines, based on the procedure collected in Table 5.4 A).

Motif form	Sample	Axis	Plateau (μm) \bar{p}	Groove (μm) \bar{g}	θ_c ($^\circ$)	ϕ_{YL}
Line	A1	Y	6.0 ± 1.5	7.0 ± 1.5	99.5 ± 2.0	1.04
	B1	Y	10.5 ± 1.5	4.5 ± 0.5	104.5 ± 1.5	2.38
	C1	Y	12.0 ± 2.0	8.0 ± 1.5	95.5 ± 0.5	1.47
	D1	Y	53.0 ± 2.5	6.5 ± 0.5	94.0 ± 0.5	7.93
	A3	Y	-- \pm --*	-- \pm --*	90.5 ± 1.5	--
	B3	Y	8.0 ± 1.5	4.0 ± 1.0	91.5 ± 1.0	1.95
	C3	Y	9.5 ± 1.5	5.5 ± 0.5	95.5 ± 0.5	1.68
	D3	Y	52.0 ± 1.5	8.5 ± 0.5	86.5 ± 0.5	6.26
	A5	Y	57.5 ± 3.5	18.0 ± 1.5	97.0 ± 0.5	3.19
	B5	Y	62.0 ± 6.5	18.5 ± 2.0	93.0 ± 0.5	3.32
C5	Y	62.5 ± 2.5	23.0 ± 2.5	89.0 ± 1.0	2.70	
D5	Y	60.0 ± 3.5	39.5 ± 2.5	92.5 ± 0.5	1.52	

* Surfaces with irregular or pattern or profile.

To characterize the quality and size of the pattern geometries as representative values the relationship between the dimensions of the groove zone relative to the plateau zone ($\phi_Y = h_{YP}/g_Y$ for lines, and ϕ_X and ϕ_Y for the square prism geometries) were employed which provides a value to quantify the density of the pattern. This value has been used to determine the grade of separation between two consecutive ablated grooves; for that, the groove width in a direction (for Y direction g_Y) and the value of the plateau in the same direction (h_{YP}) is divided were employed as reference, this has been done in the two printing directions. This relation was used for parallel grooves motifs (ϕ_{YL}) and for prisms motifs (ϕ_{XC} and ϕ_{YC}).

The regularity of both motifs with square was characterize using the relationship between X and Y dimensions. For the grooves the average width of the groove printed was measured along X direction (g_X) and along Y direction (g_Y) ($\delta_G = g_X/g_Y$). For plateau motifs and because the shaped of the motif is a prism with square base, has token the square average size on X (h_X) and Y (h_Y) ($\delta_P = h_X/h_Y$).

Depending on the relationship between the dimensions of the PSB values (the relationship of the dimensions of the plateau δ_P), there are three possible situations. If $\delta_P = 1$, then $h_X = h_Y$, and the pattern is square. If $\delta_P > 1$, then $h_X > h_Y$, and the printed patterns have a rectangular shape oriented in the direction of the X axis. When $\delta_P < 1$, $h_X < h_Y$, and therefore the pattern is also rectangular but oriented in the axial direction (Y axis).

Table 5.6.- The statistical study of patterns motifs dimensions and contact angle, for polystyrene substrate with cubic prism micro size patterning, based on the procedure collected in Table 5.4.B).
(continue on next page)

Motif form	Sample	Axe	Groove (μm)		θC ($^\circ$)	ϕXC	ϕYC	δg	δp
			\bar{g}	Plateau (μm) p					
A2	X		-- \pm --	-- \pm --	-- \pm --	--	--	--	--
	Y		--- \pm ---	-- \pm --	-- \pm --	--	--	--	--
B2	X		4.5 \pm 0.5	11.0 \pm 1.5	-- \pm --	2.36	2.68	1.09	0.96
	Y		4.0 \pm 0.5	11.0 \pm 1.0	-- \pm --				
C2	X		5.0 \pm 0.5	15.0 \pm 2.0	-- \pm --	3.16	1.56	0.62	1.25
	Y		8.0 \pm 1.0	12.0 \pm 1.0	-- \pm --				
D2	X		15.0 \pm 2.5	45.0 \pm 2.5	-- \pm --	3.03	3.06	1.01	1.00
	Y		14.5 \pm 1.5	45.0 \pm 1.5	-- \pm --				
A4	X		5.5 \pm 0.5	6.5 \pm 1.5	99.5 \pm 2.0	1.25	1.32	1.04	0.99
	Y		5.0 \pm 1.0	6.8 \pm 1.0					
B4	X		5.5 \pm 0.5	9.0 \pm 1.6	104 \pm 1.5	1.60	1.79	1.07	0.95
	Y		5.5 \pm 0.5	9.6 \pm 1.0					

Cubic base prism

Table 5.6.- (continuation)

Motif form	Sample	Axe	Plateau (μm) \bar{p}	Groove (μm) \bar{g}	θC ($^\circ$)	ϕXC	ϕYC	δp	δg
Cubic base prism									
	C4	Y	15.5 \pm 0.5	4.5 \pm 0.5	95.5 \pm 0.5	3.06	3.39	0.98	1.03
		X	15.0 \pm 2.0	5.0 \pm 0.5					
	D4	Y	54.0 \pm 1.0	6.0 \pm 0.5	94.0 \pm 0.0	8.51	9.34	0.99	1.04
		X	54.0 \pm 1.5	6.0 \pm 0.5					
	A6	Y	58.0 \pm 4.5	15.5 \pm 1.0	95.0 \pm 1.0	3.56	3.79	1.00	1.06
		X	58.0 \pm 4.0	16.5 \pm 1.0					
	B6	Y	60.0 \pm 4.0	19.0 \pm 2.0	93.5 \pm 1.5	3.29	3.15	1.02	0.97
		X	61.0 \pm 3.0	18.5 \pm 2.5					
	C6	Y	61.5 \pm 2.5	23.0 \pm 2.5	67.5 \pm 1.0	2.77	2.65	1.00	0.96
		X	61.5 \pm 2.5	22.5 \pm 2.5					
	D6	Y	61.5 \pm 2.5	37.5 \pm 2.0	98.0 \pm 0.5	1.53	1.64	0.96	1.03
		X	59.0 \pm 4.5	38.5 \pm 2.0					

From these results, it can be concluded that the fabricated patterns have a good dimensional relationship, where the motifs size along X dimension (plateau and groove) is similar to the Y axis, $\delta\text{P} \approx \delta\text{G} \approx 1$. This means that the laser ablation is a good patterning technique to print motifs such as lines and squares with regular dimensions. From the evaluation of ϕXC and ϕYC values has been observed that the periodicity is similar for X and Y axes, i.e. $\phi\text{XC} \approx \phi\text{YC}$. The comparison of the periodicity values of parallel lines ϕYL and squares motifs, ϕXC and ϕYC , also shows similar values for most printed patterns. This evidence appears to confirm that

the irradiation process can generate patterns with an acceptable degree of repetitiveness of patterns and regularity in the dimensions of the motif.

From the graphic representation of the values of the dimensions (**Figure 5.15-5.19**) of the reasons forming patterns have been observed, in the case of the dimensions of the plateaus, suffer a deviation degree cadence. This rate is very marked for the values of the reasons for not being perceptible plateau, to the same extent in the groove reasons, which suggests that deviations are unrelated. The deviations are not related may be indicative of defects have two possible origins.

From the graphical representation of the groove and plateau motifs thick versus their setting, as in the bottom of **Figure 5.15**, have been seen that the size have a tendency. In some cases on the sizes of groove and plateau have been seen that the tendency follow the same dispersion and similar distribution curves for both motifs; that is, the tendency observed in one of them is reflected in the other, and when the size in one of the motif makes bigger, in the other makes smaller and vice versa. This fact is observed more clearly when both the groove and the plateau have similar sizes. This happening has been attributed to substrate initial roughest and because the laser focus point (or focal plane) is fixed to a concrete distance; $f= 10$ mm for the sample A1 (**Figure 5.15**). If the roughest is enough pronounced, that can cause a variance on the height of the laser incidence plane along the laser path, as consequence of that the surface leaves the focal plane. As result of that the size of the lighted area (laser spot) change and that will generate synchronous variations in the thick of two motifs.

Other types of surfaces are as represented by the sample B1 (**Figure 5.16**). In these surfaces the size of the groove is limited to only few values, while the plateau sizes collected a high variation; that is, the variations of sizes that are observed in the plateau do not have a correspondence with the variations on groove variation. This happening has been attributed to a perpendicular movement to the laser beam displacement. The presence of these two movements causes that the laser path is curve; because that the groove is not straight and follow a periodic curved shape.

From their size distribution curve **Figure 5.17** from the distance between two consecutive maximum, has get the curve period and this is on 390 μm .

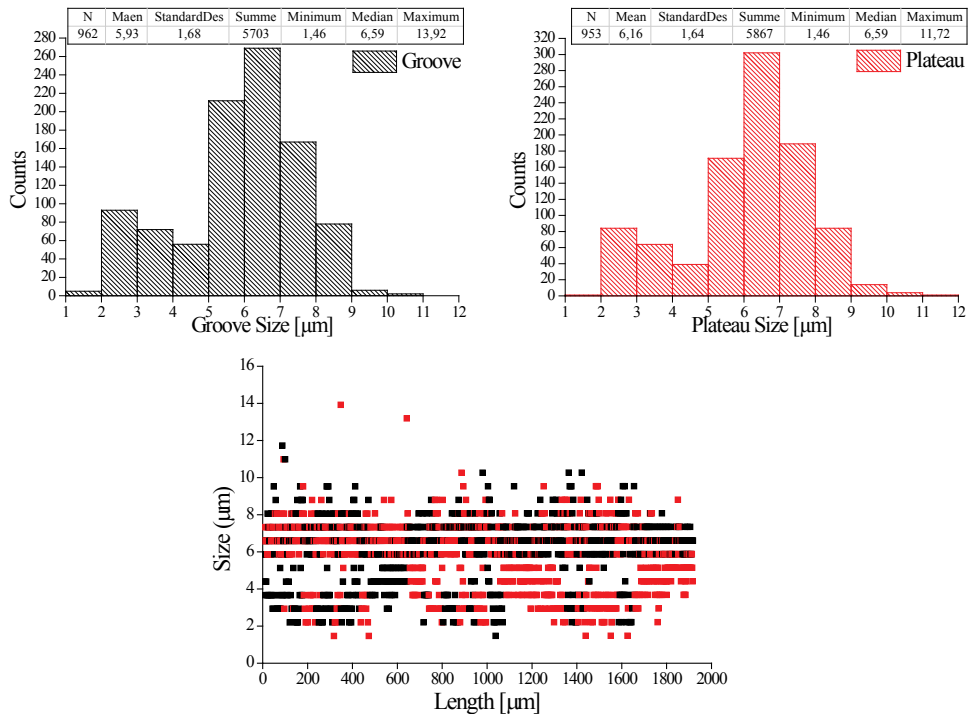


Figure 5.15.- Groove (black) and Plateau (red) size population histograms (top) and their size distributions vs. their position (bottom) for a study along axis Y for line patterns sample A1).

Finally for surface with lines motifs printed on X and Y axes directions (motifs of square base prism), have been get surfaces with sizes as those collected in the graphs of sample B2 of **Figure 5.18** for the values in X and **Figure 5.19** for the values in Y, where in one of the directions have been observed a behavior values like in sample B1 and in the perpendicular direction the dispersion of values is limited to some specific values. This has been taken as an indication that in one of the axes the laser has a displacement that makes that the motif presents an oscillatory profile. This oscillation can be caused by the system of movement transmission that is used for displacement of the laser beam by the surface.

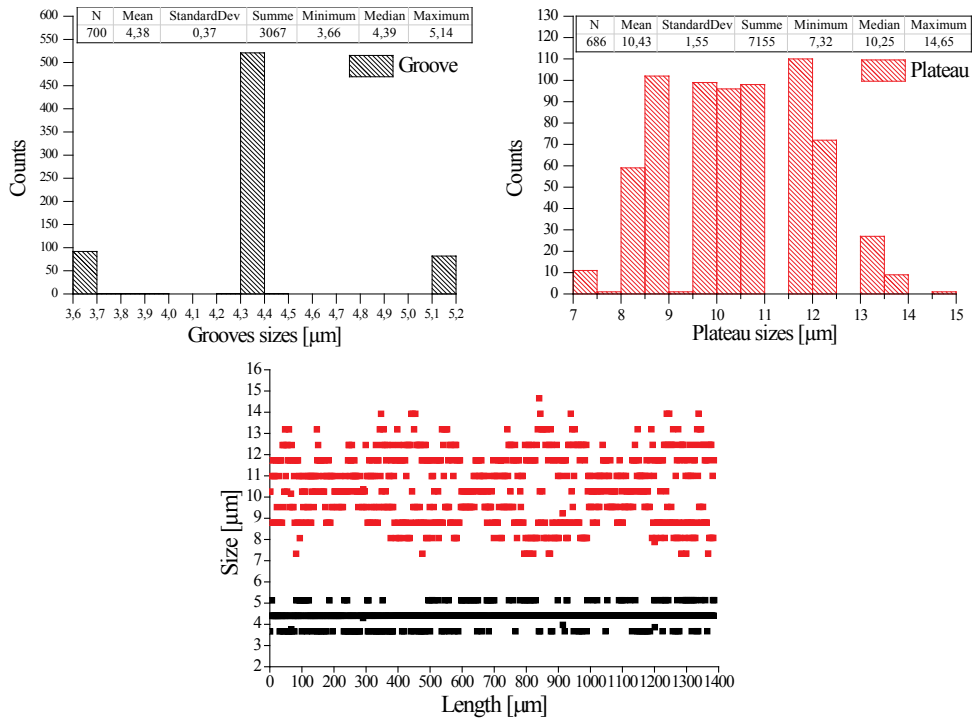


Figure 5.16.- Groove (black) and Plateau (red) size population histograms (top) and their size distributions vs. their position (bottom) for a study along axis Y for line patterns sample B1).

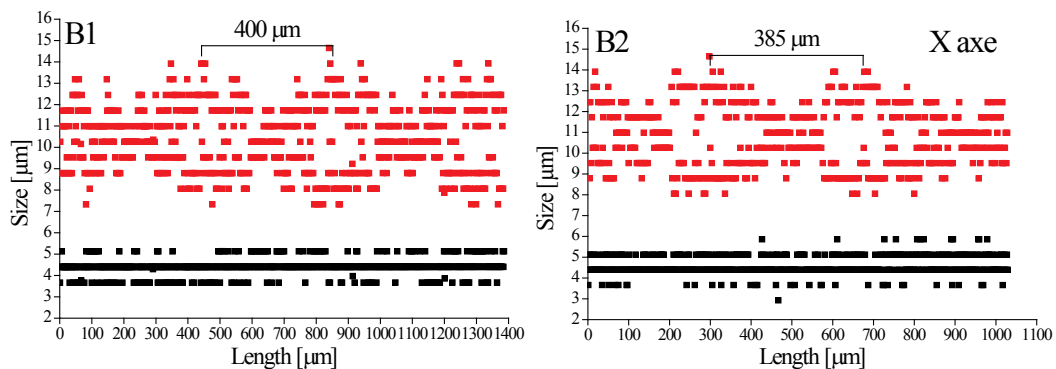


Figure 5.17.- The size distributions vs. their position for sample B1 and sample B2 axis X. The distance between two consecutive maximum on their size distributions curve.

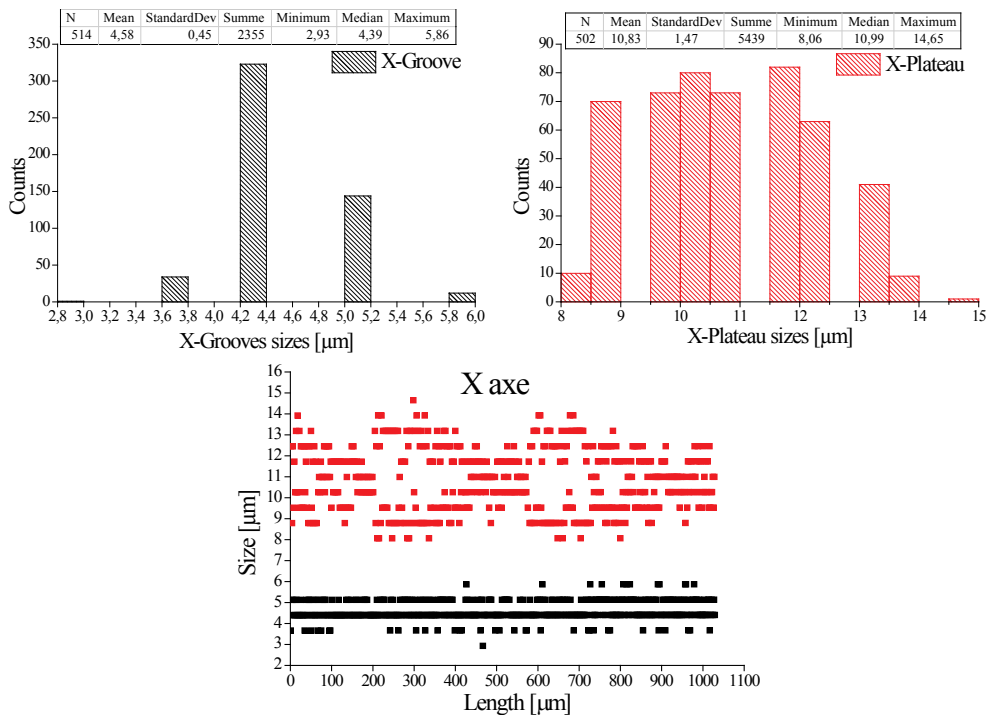


Figure 5.18.- Groove and Plateau Groove (black) and Plateau (red) size population histograms (top) and size their distributions vs. their position (bottom) for a study along the axes X for cubic prisms patterns sample B2).

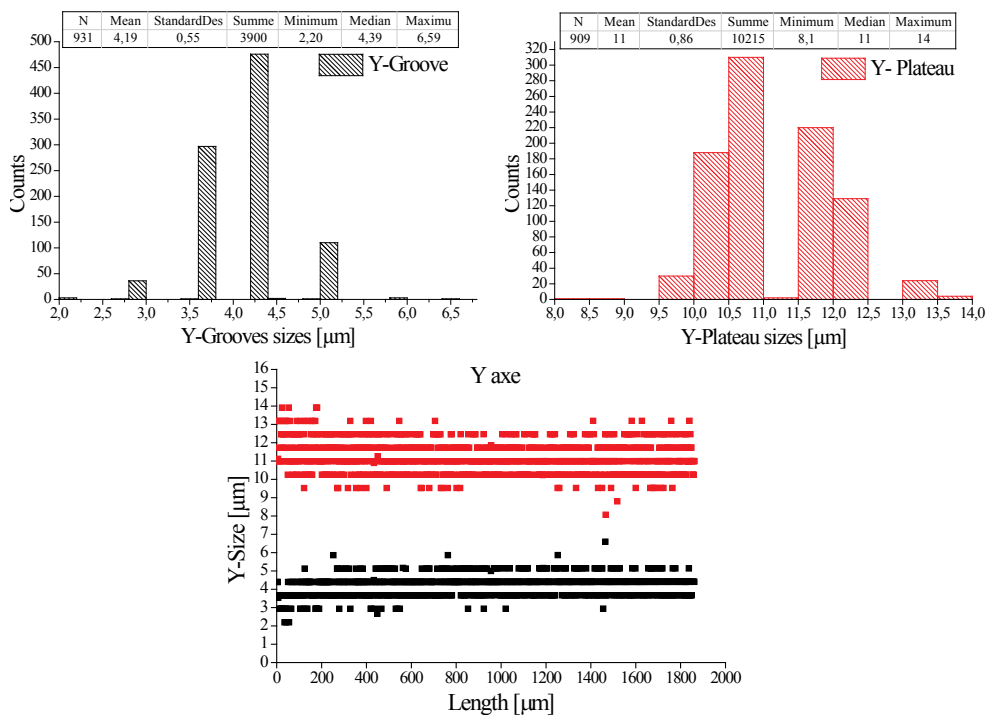


Figure 5.19.- Groove (black) and Plateau(red) size population histograms (top) and size their distributions vs. their position (bottom) for a study along the axes Y for cubic prisms patterns sample B2).

5.3.2 Patterns fabricated on PS + PS-*b*-PAA blends films

Based on the studies carried out on the surfaces of PS we were able to find out the optimal conditions of the patterning process, as well as the dimensions and regularly which seem most appropriate. Thus, this section will be focused on developing analogous structures to those obtained over PS substrates, but originated on substrates formed by a polymer blend composed of polystyrene (PS) and polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymer (PS-*b*-PAA).

The mixtures PS/PS-*b*-PAA that have been used as substrates are listed in **Table 5.1**. To classify the different mixtures the relation $r = \text{PS (wt\%)} / \text{PS-}b\text{-PAA (wt\%)}$ was used. As shown in **Table 5.1**, this study has been performed both on substrates where PS is the major component ($r = 3.5$) as well as with substrates where the PS-*b*-PAA copolymer is the major component ($r = 0.33$).

Moreover, based on the previous results obtained using PS substrates, the PS/PS-*b*-PAA substrates were patterned in lines and square prism geometries. To study the influence of the presence of the PS/PS-*b*-PAA copolymer during the patterning, four geometries were selected in the shape of lines and other four in the shape of squares (**Table 5.7**), all of them performed with the same ablation procedure using both laser focus ($f = 10$ and 150 mm). These patterned geometries have been characterized in a similar way to all previous ones by measuring its dimensions, regularity, and wettability (contact angle measurements).

When the PS/PS-*b*-PAA copolymer substrates patterned according the conditions described on **Table 5.7** it is possible to observe that many of them did not form a correct surface pattern along the entire surface. Moreover, in some cases the surfaces have been lifted off the glass wafer. In other cases, the presence of shadows along the motifs was observed (**Figure 5.20**).

Table 5.7.- Experimental procedures for the patterning of the PS / PS-*b*-PAA substrates with lines and squares for $f = 10$ mm A) and $f = 150$ mm B).

Line		Prism			
		Zone	ΔY	Zone	$\Delta X = \Delta Y$
1 = 1'	12 μm	5 = 5'	12 μm		
2 = 2'	15 μm	6 = 6'	15 μm		
3 = 3'	20 μm	7 = 7'	20 μm		
4 = 4'	60 μm	8 = 8'	60 μm		

Line		Prism				
		Zone	dY	ΔY	Zone	dX = dY
9 = 9'	0 μm			13 = 13'	0 μm	
10 = 10'	5 μm			14 = 14'	5 μm	
11 = 11'	10 μm	75 μm		15 = 15'	10 μm	75 μm
12 = 12'*	8 μm			16 = 16'*	8 μm	

*The pattern was printed by 4 time.

While it still remains unclear, most probably, the formation of these shaded areas can be attributed to the presence of structures in the form of drops or micelles within the polymer matrix. The formation of these structures could be due to the fact that during the spin-coating process used for the deposition of the substrate on the glass wafer, the copolymer is solved in toluene, and due to its amphiphilic character could form this kind of structures. Thus, the copolymer micelles could be randomly dispersed within the PS solution during the deposition and formation of the coating. Nevertheless, observing **Figure 5.20**, it seems that the shaded areas are concentrated in certain zones of the patterned area, which could be due to the balance of forces

involved in the deposition process by spin-coating. Another consequence of using the spin coating technique to deposit the coating would be the ways in which these shaded areas are spread over surfaces, since according to the observations appear to be distributed following a gradient. This could be a result of the balance of forces involved in the deposition process, which would act as agent coach of the different structures. That is why in some samples different areas of concentration of shadows can be observed.

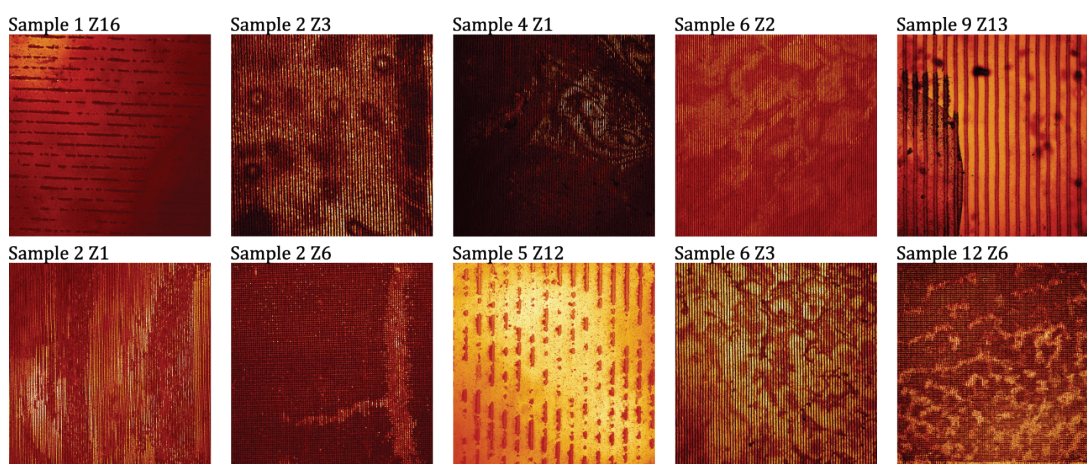


Figure 5.20.- *Some examples of the surface segregation on the PS+PS-b-PAA substrates and its influence on the pattern formation and adhesion.*

Depending on the patterning conditions used, different behaviors were observed during the printing process, which are directly related to the blend composition, i.e. $r = \text{PS (wt\%)} / \text{PS-b-PAA (wt\%)}$. Taking into account the laser focus f , it can be observed that when $f = 10 \text{ mm}$ the substrate peel off the glass wafer while where $f = 150 \text{ mm}$ it is more common that the pattern is not uniform throughout the motif.

Applying the Fourier transform method to those surfaces that have been generated, it can be seen that the dimensions of the printed patterns are similar to those achieved in PS substrates (**Table 5.8** and **Table 5.9**).

Table 5.8.- The statistical study of patterns motifs dimensions and contact angle, for polystyrene mixed with polyacrylic acid substrate with cubic prism micro size patterning, based on the procedure collected in Table 5.6.B) and nexts

Sample	Zone	Axe	Measure (μm)			θ_c ($^\circ$)		Zone	Axe	Measure (μm)			θ_c ($^\circ$)
			\bar{p}	\bar{g}	X	Y	X			Y			
1	9 = 9'	Y	51.0 \pm 5.0	27.0 \pm 3.5	93.0 \pm 0.5	92.0 \pm 0.5	13 = 13'	X	55.0 \pm 3.0	25.0 \pm 2.5	97.5 \pm 0.5		
	10 = 10'	Y	52.0 \pm 4.0	28.5 \pm 4.0	93.5 \pm 0.5	94.5 \pm 1.0	14 = 14'	X	59.5 \pm 4.5	20.5 \pm 2.5	111.0 \pm 1.0		
	11 = 11'	Y	55.0 \pm 4.0	33.0 \pm 4.5	90.5 \pm 0.5	97.5 \pm 0.5	15 = 15'	X	66.0 \pm 4.0	19.5 \pm 3.5	114.5 \pm 1.0		
	12 = 12'*	Y	54.5 \pm 4.0	44.5 \pm 3.0	103.0 \pm 0.5	99.5 \pm 0.5	16 = 16'*	X	55.5 \pm 2.5	21.0 \pm 3.5	98.0 \pm 0.0		
	9 = 9'	Y	57.0 \pm 4.5	21.5 \pm 2.5	86.5 \pm 1.0	90.5 \pm 0.5	13 = 13'	X	51.5 \pm 4.0	23.0 \pm 2.5	85.0 \pm 0.5		
	10 = 10'	Y	60.0 \pm 3.5	23.0 \pm 4.0	93.5 \pm 0.5	134.5 \pm 1.0	14 = 14'	X	55.0 \pm 3.0	22.5 \pm 2.0	93.0 \pm 0.5		
3	11 = 11'	Y	60.0 \pm 6.5	31.5 \pm 6.5	92.5 \pm 1.0	104.0 \pm 1.0	15 = 15'	X	58.5 \pm 3.5	27.5 \pm 2.5	101.0 \pm 1.0		
	12 = 12'*	Y	59.0 \pm 6.0	37.5 \pm 4.5	98.0 \pm 0.5	124.5 \pm 0.5	16 = 16'*	X	58.0 \pm 3.0	42.5 \pm 3.0	98.0 \pm 0.0		
		Y	61.5 \pm 4.0	38.0 \pm 3.5	133.5 \pm 1.0			Y	61.5 \pm 4.0	38.0 \pm 3.5	133.5 \pm 1.0		

Table 5.8.- Continuation

Sample	Zone	Axe	Measure (μm)		θ_c ($^\circ$)		Zone	Axe	Measure (μm)		θ_c ($^\circ$)
			\bar{p}	\bar{g}	X	Y			\bar{p}	\bar{g}	
5	9 = 9'	Y	-- ± --	-- ± --	93.5 ± 0.5	90.0 ± 0.5	13 = 13'	X	-- ± --	-- ± --	88.0 ± 0.5
								Y	-- ± --	-- ± --	90.5 ± 1.0
	10 = 10'	Y	-- ± --	-- ± --	89.0 ± 0.5	85.5 ± 1.0	14 = 14'	X	-- ± --	-- ± --	91.2 ± 0.5
								Y	-- ± --	-- ± --	102.0 ± 1.0
6	11 = 11'	Y	-- ± --	-- ± --	86.0 ± 0.5	91.0 ± 1.0	15 = 15'	X	-- ± --	-- ± --	96.6 ± 1.0
								Y	-- ± --	-- ± --	92.0 ± 1.0
	12 = 12'	Y	--- ± ---	-- ± --	102.0 ± 1.0	103.0 ± 0.5	16 = 16'	X	-- ± --	-- ± --	95.3 ± 0.0
								Y	-- ± --	-- ± --	116.0 ± 0.5
7	9 = 9'	Y	58.9 ± 2.5	15.5 ± 1.5	85.0 ± 1.0	84.0 ± 0.5	13 = 13'	X	62.0 ± 3.0	19.0 ± 3.0	80.5 ± 0.5
								Y	62.0 ± 3.5	19.0 ± 2.0	78.5 ± 0.5
	10 = 10'	Y	62.5 ± 2.5	19.5 ± 3.0	85.0 ± 0.5	82.0 ± 0.5	14 = 14'	X	62.5 ± 2.0	24.5 ± 2.0	82.5 ± 1.0
								Y	62.0 ± 2.5	25.0 ± 2.0	76.0 ± 0.5
8	11 = 11'	Y	61.5 ± 3.0	26.5 ± 2.5	87.5 ± 1.5	85.0 ± 0.5	15 = 15'	X	62.0 ± 2.5	37.0 ± 2.0	89.0 ± 1.0
								Y	61.5 ± 2.0	37.0 ± 2.0	79.5 ± 1.0
	12 = 12'	Y	60.0 ± 2.5	39.0 ± 2.5	86.0 ± 1.0	84.5 ± 0.5	16 = 16'	X	62.0 ± 3.0	19.0 ± 3.0	78.5 ± 1.0
								Y	62.0 ± 3.5	19.0 ± 2.0	84.0 ± 1.0

Table 5.8.- Continuation

Sample	Zone	Axe	Measure (μm)			θ_c ($^\circ$)		Zone	Axe	Measure (μm)			θ_c ($^\circ$)
			\bar{p}	\bar{g}	X	Y	\bar{p}			\bar{g}	θ_c ($^\circ$)		
9	9 = 9'	Y	56.0 \pm 1.5	18.0 \pm 2.0	82.0 \pm 0.5	84.0 \pm 0.5	13 = 13'	X	53.5 \pm 2.5	20.0 \pm 2.5	84.5 \pm 0.5		
							Y	54.0 \pm 2.5	23.0 \pm 2.0	83.0 \pm 0.5			
	10 = 10'	Y	56.0 \pm 3.0	23.0 \pm 2.5	116.0 \pm 0.5	90.0 \pm 0.5	14 = 14'	X	54.5 \pm 2.5	23.0 \pm 3.0	97.0 \pm 0.5		
							Y	56.5 \pm 3.0	25.0 \pm 2.5	86.0 \pm 0.5			
	11 = 11'	Y	56.0 \pm 3.0	27.0 \pm 2.0	118.5 \pm 0.5	102.0 \pm 0.5	15 = 15'	X	55.0 \pm 3.5	27.0 \pm 2.0	90.5 \pm 1.0		
							Y	56.0 \pm 2.5	30.5 \pm 2.0	103.0 \pm 0.5			
11	12 = 12'*	Y	56.0 \pm 3.5	41.0 \pm 2.0	90.5 \pm 1.5	106.5 \pm 1.0	16 = 16'*	X	56.5 \pm 3.0	43.5 \pm 3.0	87.5 \pm 1.0		
							Y	55.0 \pm 3.0	45.0 \pm 3.0	100.0 \pm 0.5			
	9 = 9'	Y	58.5 \pm 2.0	14.0 \pm 2.0	89.5 \pm 1.5	79.5 \pm 0.5	13 = 13'	X	57.5 \pm 3.0	15.0 \pm 2.5	80.5 \pm 0.5		
							Y	58.5 \pm 2.5	15.5 \pm 2.0	80.5 \pm 0.5			
	10 = 10'	Y	52.5 \pm 4.5	19.0 \pm 2.5	84.5 \pm 0.5	80.0 \pm 0.5	14 = 14'	X	60.0 \pm 2.5	18.5 \pm 2.5	84.5 \pm 1.0		
							Y	62.0 \pm 3.5	18.0 \pm 2.5	82.0 \pm 0.5			
11	11 = 11'	Y	61.0 \pm 2.5	24.5 \pm 3.0	92.0 \pm 1.5	82.5 \pm 1.0	15 = 15'	Y	60.0 \pm 2.5	24.5 \pm 2.5	78.5 \pm 0.5		
							X	61.5 \pm 2.5	23.5 \pm 2.0	81.0 \pm 1.0			
	12 = 12'*	Y	59.5 \pm 3.5	37.5 \pm 2.0	90.0 \pm 1.0	82.5 \pm 0.5	16 = 16'*	X	60.5 \pm 3.0	36.0 \pm 2.5	--- \pm ---		
							Y	61.5 \pm 4.5	36.5 \pm 3.5	73.0 \pm 0.5			

---They are not in off good pattern to get correct measured.

* Printed by 4 times.

Table 5.9.- The statistical study of patterns motifs dimensions and contact angle, for polystyrene mixed with polystyrene block polyacrylic acid substrate with cubic prism micro size patterning, based on the procedure collected in Table 5.6 A).

Sample	Zone	Axe	Measure (μm)		θ_c ($^\circ$)		Zone	Axe	Measure (μm)		θ_c ($^\circ$)	
			\bar{p}	\bar{g}	X	Y			\bar{p}	\bar{g}		
2	1 = 1'	Y	5.0 \pm 1.0	6.5 \pm 1.0	75.7 \pm 0.5	72.8 \pm 0.5	5 = 5'	X	7.0 \pm 1.0	7.5 \pm 1.5	74.0 \pm 1.0	
		Y						Y	7.5 \pm 1.5	4.5 \pm 0.5	75.5 \pm 1.0	
	2 = 2'	Y	7.5 \pm 1.5	8.0 \pm 1.0	75.3 \pm 1.0	72.2 \pm 0.5	6 = 6'	X	11.5 \pm 3.0	3.5 \pm 0.5	74.0 \pm 1.0	
		Y						Y	10.5 \pm 1.5	4.5 \pm 1.0	78.0 \pm 1.0	
	3 = 3'	Y	13.0 \pm 2.0	8.5 \pm 1.5	76.8 \pm 1.0	70.4 \pm 0.5	7 = 7'	X	12.5 \pm 1.0	7.5 \pm 1.0	71.0 \pm 0.5	
		Y						Y	12.5 \pm 1.5	6.5 \pm 1.5	72.0 \pm 0.5	
	4 = 4'	Y	50.5 \pm 1.5	9.0 \pm 2.5	79.7 \pm 2.0	78.2 \pm 1.0	8 = 8'	X	52.5 \pm 2.0	9.5 \pm 1.5	79.0 \pm 0.5	
		Y						Y	50.5 \pm 2.5	9.0 \pm 1.5	81.5 \pm 0.5	
	4	1 = 1'	Y	5.5 \pm 1.0	7.0 \pm 1.0	89.0 \pm 1.0	88.5 \pm 0.5	5 = 5'	X	6.0 \pm 1.0	3.5 \pm 1.0	142.5 \pm 0.5
			Y						Y	8.0 \pm 1.5	3.0 \pm 1.0	141.0 \pm 0.5
		2 = 2'	Y	7.0 \pm 1.5	6.5 \pm 1.0	96.5 \pm 1.0	88.5 \pm 0.5	6 = 6'	X	6.5 \pm 1.0	3.5 \pm 0.5	89.5 \pm 0.5
			Y						Y	8.0 \pm 1.0	3.5 \pm 1.0	78.5 \pm 0.5
3 = 3'		Y	12.5 \pm 1.5	7.0 \pm 1.5	89.0 \pm 1.0	84.0 \pm 0.5	7 = 7'	X	12.5 \pm 1.5	5.0 \pm 1.0	88.5 \pm 0.5	
		Y						Y	14.5 \pm 1.5	5.0 \pm 1.0	90.5 \pm 0.5	
4 = 4'		Y	52.0 \pm 9.0	8.0 \pm 1.5	92.5 \pm 1.0	86.0 \pm 0.5	8 = 8'	X	52.5 \pm 1.5	7.5 \pm 1.0	91.0 \pm 0.5	
		Y						Y	53.5 \pm 2.5	7.0 \pm 1.0	88.0 \pm 1.0	

Table 5.9.- Continuation

Sample	Zone	Axe	Measure (μm)		θc ($^\circ$)		Zone	Axe	Measure (μm)		θc ($^\circ$)
			\bar{p}	\bar{g}	X	Y			\bar{p}	\bar{g}	
6	1 = 1'	Y	5.5 \pm 1.5	7.0 \pm 1.5	84.0 \pm 1.0	82.5 \pm 0.5	5 = 5'	X	6.5 \pm 1.5	5.0 \pm 1.5	90.5 \pm 0.5
								Y	6.5 \pm 1.2	4.0 \pm 1.0	89.0 \pm 0.0
	2 = 2'	Y	8.5 \pm 2.0	7.0 \pm 1.0	108.5 \pm 1.0	83.5 \pm 0.5	6 = 6'	X	8.0 \pm 1.5	4.0 \pm 1.0	136.0 \pm 0.5
								Y	8.0 \pm 1.5	5.0 \pm 1.0	134.0 \pm 0.5
6	3 = 3'	Y	13.0 \pm 2.0	8.0 \pm 1.5	89.5 \pm 0.5	79.0 \pm 0.5	7 = 7'	X	12.5 \pm 1.5	5.0 \pm 1.5	98.0 \pm 0.5
								Y	13.5 \pm 2.0	5.5 \pm 1.0	85.0 \pm 0.5
	4 = 4'	Y	52.5 \pm 2.5	8.0 \pm 1.5	95.5 \pm 0.5	79.0 \pm 0.5	8 = 8'	X	53.0 \pm 1.5	6.0 \pm 1.5	101.0 \pm 1.0
								Y	53.5 \pm 2.0	5.5 \pm 1.5	90.0 \pm 0.5
8	1 = 1'	Y	6.0 \pm 2.0	5.5 \pm 1.0	91.0 \pm 0.5	82.0 \pm 0.5	5 = 5'	X	8.0 \pm 0.5	4.0 \pm 1.0	88.0 \pm 1.0
								Y	8.0 \pm 1.0	4.5 \pm 0.5	91.0 \pm 0.0
	2 = 2'	Y	10.5 \pm 0.5	4.5 \pm 0.5	90.0 \pm 1.0	76.0 \pm 0.5	6 = 6'	X	10.5 \pm 0.5	4.0 \pm 0.5	85.0 \pm 1.0
								Y	11.0 \pm 1.0	4.5 \pm 0.5	98.5 \pm 0.5
8	3 = 3'	Y	15.5 \pm 0.5	4.5 \pm 0.5	89.5 \pm 0.5	85.0 \pm 0.5	7 = 7'	X	16.0 \pm 1.0	4.5 \pm 0.5	90.0 \pm 0.5
								Y	15.5 \pm 0.5	4.5 \pm 0.5	87.0 \pm 0.5
	4 = 4'	Y	54.1 \pm 1.5	4.5 \pm 0.5	93.0 \pm 0.5	84.0 \pm 0.5	8 = 8'	X	54.0 \pm 2.0	5.0 \pm 1.0	95.0 \pm 0.5
								Y	54.5 \pm 1.5	5.5 \pm 1.0	92.5 \pm 0.0

Table 5.9.- Continuation

Sample	Zone	Axe	Measure (μm)		θ_c ($^\circ$)		Zone	Axe	Measure (μm)		θ_c ($^\circ$)	
			\bar{p}	\bar{g}	X	Y			\bar{p}	\bar{g}		
10	1 = 1'	Y	8.0 \pm 1.0	4.5 \pm 0.5	99.0 \pm 1.5	92.0 \pm 1.0	5 = 5'	X	9.5 \pm 0.5	2.5 \pm 0.5	83.5 \pm 0.5	
		Y						Y	9.0 \pm 1.0	2.5 \pm 0.5	80.0 \pm 0.5	
	2 = 2'	Y	10.0 \pm 0.5	4.5 \pm 0.5	96.0 \pm 1.0	101.5 \pm 1.0	6 = 6'	X	11.0 \pm 1.0	4.5 \pm 0.5	84.5 \pm 0.5	
					0			Y	11.0 \pm 0.5	5.5 \pm 1.0	86.2 \pm 1.0	
	3 = 3'	Y	14.5 \pm 1.0	5.0 \pm 1.0	85.0 \pm 0.5	95.5 \pm 0.5	7 = 7'	X	15.0 \pm 1.0	4.5 \pm 1.0	89.0 \pm 0.5	
								Y	15.5 \pm 1.0	5.0 \pm 0.5	84.2 \pm 0.5	
	4 = 4'	Y	55.0 \pm 1.0	5.0 \pm 1.0	104.5 \pm 1.0	78.0 \pm 0.5	8 = 8'	X	54.0 \pm 2.5	6.0 \pm 2.0	91.5 \pm 1.0	
					0			Y	53.0 \pm 3.0	7.5 \pm 1.5	95.5 \pm 1.0	
	12	1 = 1'	Y	7.0 \pm 1.0	4.5 \pm 0.5	76.0 \pm 1.0	76.0 \pm 0.5	5 = 5'	X	7.0 \pm 1.0	3.0 \pm 0.5	71.5 \pm 0.5
									Y	7.5 \pm 1.0	3.0 \pm 1.0	75.0 \pm 0.5
		2 = 2'	Y	10.0 \pm 1.0	4.0 \pm 0.5	82.5 \pm 1.0	80.5 \pm 1.0	6 = 6'	X	10.5 \pm 1.0	3.0 \pm 0.5	81.0 \pm 1.0
									Y	10.0 \pm 0.5	3.5 \pm 0.5	88.5 \pm 1.0
3 = 3'		Y	15.0 \pm 1.0	4.0 \pm 0.5	81.0 \pm 1.0	82.5 \pm 0.5	7 = 7'	X	16.0 \pm 1.0	3.5 \pm 0.5	81.5 \pm 1.0	
								Y	16.0 \pm 1.0	3.5 \pm 1.0	80.0 \pm 1.5	
4 = 4'		Y	53.0 \pm 2.0	6.0 \pm 1.0	85.0 \pm 0.5	89.0 \pm 1.0	8 = 8'	X	55.0 \pm 2.0	5.5 \pm 1.5	85.5 \pm 1.0	
								Y	54.5 \pm 3.0	6.5 \pm 1.5	93.0 \pm 0.5	

From **Table 5.8** and **Table 5.9** it can be observed that the dimensions of the motifs have been get the similar size as get on the samples of **Table 5.5** and **Table 5.6** in the same proceedings conditions. That is an interesting property because it allows good control of the patterning conditions and allowed us to produce surfaces with desired sizes and forms therefore reducing the dimensional deviations from the design, and limiting the mistakes resulting of the process.

The contact angle study (θ_c) for wettability measured, have not get a clear relation between the surface profile, motifs form and size with the surface hydrophilicity / hydrophobia behavior.

5.4 BIBLIOGRAPHY

- (1) Research, G. World Machine-Tool Output & Consumption Survey.
- (2) Dubey, A. K.; Yadava, V. Laser Beam machining—A Review. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **2008**, *48* (6), 609–628.
- (3) Autrique, D.; Clair, G.; L’Hermite, D.; Alexiades, V.; Bogaerts, A.; Rethfeld, B. The Role of Mass Removal Mechanisms in the Onset of Ns-Laser Induced Plasma Formation. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (2), 23301.
- (4) Chimmalgi, A.; Grigoropoulos, C. P.; Komvopoulos, K. Surface Nanostructuring by Nano-/femtosecond Laser-Assisted Scanning Force Microscopy. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (10), 104319.
- (5) Boyd, I. D. *Ablation and Plasma Formation during Directed Energy Testing*; Ann Arbor, 2008.
- (6) Pedraza, A. J.; Fowlkes, J. D.; Guan, Y.-F. Surface Nanostructuring of Silicon. *Appl. Phys. A Mater. Sci. amp; Process.* **2003**, *77* (2), 277–284.
- (7) Mannion, P. .; Magee, J.; Coyne, E.; O’Connor, G. .; Glynn, T. . The Effect of Damage Accumulation Behaviour on Ablation Thresholds and Damage Morphology in Ultrafast Laser Micro-Machining of Common Metals in Air. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *233* (1–4), 275–287.
- (8) Ihlemann, J.; Wolff, B.; Simon, P. Nanosecond and Femtosecond Excimer Laser Ablation of Fused Silica. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1992**, *54* (4), 363–368.
- (9) Morales, A. M.; Lieber, C. M. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. *Science (80-.)*. **1998**, *279* (5348), 208–211.
- (10) Nolte, S.; Momma, C.; Jacobs, H.; Tünnermann, A.; Chichkov, B. N.; Wellegehausen, B.; Welling, H. Ablation of Metals by Ultrashort Laser Pulses. *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14* (10), 2716.
- (11) Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F. von; Tünnermann, A. Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids. *Appl. Phys. A* **1996**, *63* (2), 109–115.
- (12) *Pulsed Laser Ablation of Solids*; Stafe, M., Marcu, A., Puscas, N., Eds.; Springer Series in Surface Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; Vol. 53.
- (13) Momma, C.; Nolte, S.; N. Chichkov, B.; v. Alvensleben, F.; Tünnermann, A. Precise Laser Ablation with Ultrashort Pulses. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *109/110*, 15–19.

- (14) Kappes, R. S.; Schönfeld, F.; Li, C.; Golriz, A. A.; Nagel, M.; Lippert, T.; Butt, H.-J.; Gutmann, J. S. A Study of Photothermal Laser Ablation of Various Polymers on Microsecond Time Scales. *Springerplus* **2014**, *3* (1), 489.
- (15) Medina, D. M. Diseño de Una Aplicación de Control Para El Desarrollo de Una Herramienta de Micromecanizado Por Láser. Sevilla 2008, p 72.
- (16) Russo, R. E.; Mao, X.; Gonzalez, J. J.; Mao, S. S. Femtosecond Laser Ablation ICP-MSP. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17* (9), 1072–1075.
- (17) Dyer, P. E. Excimer Laser Polymer Ablation: Twenty Years on. *Appl. Phys. A* **2003**, *77* (2), 167–173.
- (18) *Polymers and Light*; Lippert, T. K., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 168.
- (19) Momma, C.; Chichkov, B. N.; Nolte, S.; von Alvensleben, F.; Tünnermann, A.; Welling, H.; Wellegehausen, B. Short-Pulse Laser Ablation of Solid Targets. *Opt. Commun.* **1996**, *129* (1–2), 134–142.
- (20) Itina, T.; Povarnitsyn, M.; Khishchenko, K. Modeling Of Laser Ablation Induced By Nanosecond And Femtosecond Laser Pulses. In *Laser Ablation: Effects And Applications*; Black, S. E., Ed.; Nova Science Publisher, Inc.: New York, 2011; pp 99–125.
- (21) Stafe, M.; Marcu, A.; Puscas, N. N. Laser-Matter Interaction Below the Plasma Ignition Threshold Intensity. In *Pulsed Laser Ablation of Solids*; Ertl, G., Hans Lüth, Douglas L. Mills, Eds.; Springer Series in Surface Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; Vol. 53, pp 53–76.
- (22) Bonse, J.; Baudach, S.; Krüger, J.; Kautek, W.; Lenzner, M. Femtosecond Laser Ablation of Silicon–modification Thresholds and Morphology. *Appl. Phys. A* **2014**, *74* (1), 19–25.
- (23) *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, 1st ed.; Schnabel, W., Ed.; Wiley-VCH, 2007.
- (24) *Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications*; Schnabel, W., Ed.; Wiley-VCH, 2014.
- (25) Zakariyah, S. S. Laser Ablation for Polymer Waveguide Fabrication. InTech - Open Access Publisher © the author 2012.
- (26) Urech, L.; Lippert, T. Photoablation of Polymer Materials. In *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*; Allen, N. S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp 541–568.
- (27) Arnold, N.; Bityurin, N.; Bäuerle, D. Laser-Induced Thermal Degradation and Ablation of Polymers: Bulk Model. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *138–139*, 212–217.

- (28) Georgiou, S.; Hillenkamp, F. Introduction: Laser Ablation of Molecular Substrates. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (2), 317–320.
- (29) Anisimov, S. I.; Luk'yanchuk, B. S. Selected Problems of Laser Ablation Theory. *Physics-Uspekhi* **2002**, *45* (3), 293–324.
- (30) Luk'yanchuk, B.; Bityurin, N.; Arnold, N.; Bäuerle, D. The Role of Excited Species in Ultraviolet-Laser Materials Ablation III. Non-Stationary Ablation of Organic Polymers. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1996**, *62* (5), 397–401.
- (31) Equipment - Fraunhofer IWS <http://bit.ly/2ddTLrs>.

Chapter 6

Micro/Sub-Micron
Structured Surfaces
by Ablation Process
with Direct Laser
Interference
Patterning (DLIP)

6.1. INTRODUCTION

6.1.1 Direct laser interference patterning (DLIP) process

Direct laser interference patterning (DLIP) can be used to produce 2-, 2.5- and 3-dimensional microstructures on all kinds of surfaces as well as different surface geometries.¹⁻³ For this reason, DLIP is an important tool for developing structured materials for new applications. Some of the structures which have shown interesting properties and great potential in electronic fields such as the sensory, data storage and transmission are the organic crystal and micropatterned surfaces, because of their high stimulated cross-sections, broad and high-speed nonlinear optical responses and broad wavelength tuning. The proceedings based on DLIP principles have been shown as an excellent alternative to create nanostructures on organic and organic-inorganic surfaces,⁴ and to develop new materials with optoelectronic properties.⁵

Applying the DLIP techniques, a large variety of microstructured surfaces over a lot of inorganic materials such as silica,^{6,7} silica derivatives, and metals⁸⁻¹¹, and also over organic materials as the polymers¹² have been developed. Initially, the DLIP techniques were applied for improving the tribological properties of materials with the aim of enhancing both lifetime and efficiency of materials and industrial processes.¹³⁻¹⁵ Motivated by the cleanliness of the ablation process, and the possibility to get microstructured materials on one-step,³ the DLIP techniques were rapidly applied as lithographic techniques in the microelectronic industry^{16,17} and in the developing of optical fibers¹⁸. Initially, ablation techniques were applied as supporting techniques to make sacrificial masks based on organic materials such polymers for mask lithography or etching proceedings. With the appearance of the soft materials technologies such as soft material solar cells, LED technology,¹⁹ soft tactile screens,^{20,21} or the cellular growth,^{22,23} ablation techniques have been shown as practical proceedings, because the development of these new technologies require clean structuring proceedings that can be applied to large areas. Thus the ablation techniques, as Direct Laser Interference Patterning (DLIP), that meet most of these requirements have been extensively employed in the last years.²⁴

The DLIP techniques enable us to pattern surfaces via a clean process of etching similar to the ablation described in the previous chapter, with reduced degradation residues and ejection of melted material (in optimum conditions) getting patterns with well-defined surface structures (size, periodicity, and grade of replica).²⁴

The beam obtained from a Nd:YAG laser is split into N collimated and coherent laser beams, which are later superimposed onto the materials surface such as in DLIP method, or into the material such as in holographic lithography, “hololithography” method.²⁷ The DLIP μ Fab system has been chosen because with this equipment double motif patterns in a single exposition step can be straightforwardly created. The first grade of patterning is achieved by the interference process between two laser beams, whereas the second grade of patterning is due to the laser beam Gauss profile energy distribution. The combination of these two processes can generate nested motifs with high accuracy and reproducibility over large areas. With the DLIP μ Fab system a qualitative study of the relation between the pattern behavior and the laser power was done. Herein, we focus our investigation on three main aspects: the power of laser beam source, the patterning spot size, and the interference period transferred to the substrate. These three aspects are relevant for the beam energy transmission to the surface.

In this procedure, two femtosecond pulsed laser beams converge in a precise position, convergence point, and a laser beam interference effect is produced. As convergence is produced by two beams, a pattern of parallel lines will be formed. The space point where the beam convergence occurs is the interference volume (**Figure 6.1 A**). The interference cross section volume determine the minimum area of printing, this area is called pixel, so that replicating the pattern of these pixels it is possible to structure larger areas. The pixel area size is related with the place of the substrate inside the interference volume (**Figure 6.1 B-D**). As in any interference process, the repetition period of the pattern (Λ) is determined by the wavelength of the light source (λ) and the angles between the converging beams (θ_1 and θ_2), according equation (6.1).

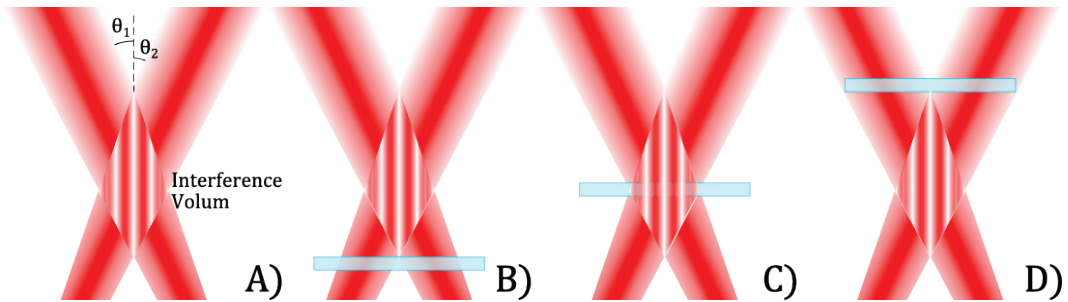


Figure 6.1.- Schema of interference volume: A) for two interference laser beams; B) for a surface on the bottom limit of interference volume; C) for a surface in the maximum interference area point; and D) for a surface on the top limit of interference volume.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin(\theta_1) + \sin(\theta_2)} \quad (6.1)$$

Polymers are excellent candidate materials to be structured by DLIP due to three main reasons: their wide variety of properties and compositions, the way they behave, and the degradation processes that follow when the ablation takes place. Besides, polymers have been chosen for the production of microdevices because of the ease and low cost of manufacture, biocompatibility and optical transparency. The combination of DLIP method and polymeric materials results in some periodical structures which are of high interest for optical, electrical and physicochemical applications.¹

Some of the structural experiments done with the interference ablation techniques have been performed with stimulus-responsive polymer films.²⁵ These previous studies focused on the effect that the patterning have in the polymer response to the stimulus. Another tests have been done in order to develop organic thin films for electronics applications,¹⁹ multilayer microcapacitors, and piezoelectric polymers as polyimides,²⁶ or for biocompatibility studies.^{22,23,27} But the most interesting structures developed by DLIP are the organic crystals.^{1,5,28}

While in conventional materials the crystals are formed by ordered atoms, in the photonic crystals the ordered structures formed bigger than atoms. They are in the order of the length of the electromagnetic waves.^{29,30} The photonic crystals can be

obtained by chemical and physicochemical pathways and not only refer to materials ordered on 3D,³¹ also materials that are ordered of 1D (for example multilayer surfaces deposited by spin coating)^{32–34}, or 2D (for example surfaces patterned by alumina mask)^{35,36}. This provides some of the advantageous characteristics of organic crystals, such as high thermal stability, highly ordered structure and high carrier mobility, making them attractive candidates for optoelectronic devices such as optically pumped lasers, field-effect transistors, and photovoltaic cells.³⁷ In addition, single crystals (1D ordered materials) have other important advantages including the high electronic transport and the excellent optical properties in comparison with amorphous or polycrystalline thin films. Thus, organic nanocrystals have been broadly used as optoelectronic materials as well as biomedical materials.^{38,39}

Based on the DLIP technique technical circumstances, and on polymeric substrates surfaces behavior because ablation process, double pattern microstructures on polystyrene (PS) and polystyrene blended with polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymer (PS+PS-*b*-PAA) thin layers deposited on glass substrate have been fabricated. The generated patterns are formed by two motifs with two size scale. The first one, with circle form, it is defined by the laser spot irradiated area (pixel) and the laser energy Gaussian distribution. The second motif is parallel lines with a replica period determined by the interference period as result of the overlap between the two laser beams.

Profile, size, and dimensional quality of the different motifs were studied. Since the property of wettability is related with the dimensional quality, and to determine the degree of interaction of the surface with environment, the wettability of each patterned surface has been equally studied. Based on these wettability values and on the performed SEM photos, a comparison between the nanostructured surfaces made by the direct laser ablation process and the direct laser interference patterning techniques were done.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Materials

ATRP polymerization has been used to synthesize the functionalizing block copolymer (PS-*b*-PAA), as it explained on chapter 3 (section 3.2). For that, the same materials already described in section 3.2.1 have been used.

The polystyrene (PS, $M_w = 125000\text{-}250000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) used as thin layer substrate and the glass wafers, which were coated by spin coating with this PS, were the same used in chapter 4. The solvents used such as 2-propanol, toluene, acetone, etc. were already described in section 4.2.1.

6.2.2. Preparation of the thin layers

a) Substrate cleaning

The glass substrates were cleaned following the same procedure reported in section 4.2.4, cleaning them successively using several solvent baths. After cleaning, all the glass wafers were stored in a dry environment until use. Also, in a similar way to reported in section 4.2.4, once the glass wafers were polymer coated by spin coating, it is necessary to subject the samples to a post baked on a hot plate at 40 °C least 15 minutes.

b) Layer deposition

Thin layers of PS and PS + PS-*b*-PAA mixtures were prepared by spin coating, from toluene concentrated solutions, onto clean glass wafers. For PS, 17.5% w/w polymer/toluene solutions and spin speed of 6500 rpm were used in order to get thin layers with thickness of 1500 nm (following the results presented on the **Figure 3.13**). For PS + PS-*b*-PAA mixtures, solutions with PS at 17.5wt% and PS-*b*-PAA at 5wt%, 10wt% and 15wt% were used. The resulting mixtures were spin

coated at speeds between 4500 and 6500 rpm with the purpose to obtain thin layers with approximately 1.5 μm of thickness.

c) Layer tailoring

The ablation process by laser beam interference on glass substrates covered by a polymeric layer has been used to develop surfaces with micro and sub-micron structures. For this purpose, replica tests of a pattern of parallel lines have been performed, in which both the size of the motif and the power of the interfering beams have been modified. Pixels with 50 μm of diameter have been used to produce structured areas of 2 x 2 mm^2 .

To study the influence of the received energy on the surface in the structuring process, two major aspects must be taken into account. The first one is the beam power transmission, which is, in turn, based on the control of the emission laser power, and it is directed by the sensitivity of the substrate to the light source. In this work, an interference pattern with an interference period of $\Lambda = 2.0 \mu\text{m}$ and a working power varying from 50 to 100% of the maximum power produced by the laser source were used. The second one is the width of the pattern lines result of the interference process. As it has been explained before, the interference pattern periodicity depends on the angle of the beam intersect; equally on chapter 2 (Principios Generales – General principles) we mentioned that, according equation (6.2), the intensity or energy of the interference fringe depends on the beam intersection angle. So, the period can be easily varied without changing the spot area, keeping its power almost constant. Therefore, reducing the repetition period of the pattern permits to improve the line details, since the laser power is concentrated in a smaller area. On the contrary, when the pattern is larger the power is distributed by a detail of larger area, so the effective output will be lower. In this PhD thesis we will employ a laser power of 100 μJ pixel with a diameter of 50 μm and repetition periods $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, 1.5 μm and 2 μm .

$$I_r = I_1 + I_2 + 2\sqrt{(I_1 I_2)} \cos \phi \quad (6.2)$$

All the experiments above mentioned were carried out using either PS or PS+PS-*b*-PAA substrates (see **Table 6.1** for PS and **Table 6.2** for PS+PS-*b*-PAA, respectively).

Finally, it is worth mentioning that DLIP permits to generate patterns with different motifs by finely tuning the geometric relationship between the attacked areas and non-exposed areas, thus achieving the creation of other designs. For this purpose, it is necessary to overlap patterns. Nevertheless, the main disadvantage of this method is that only it is possible to make an approximation by empirical way.

Table 6.1.- Tests performed using the DLIP technique for the PS substrate in order to optimize the patterning process.

Interference Period	2.0 μm	1.5 μm	1.0 μm
Laser Power %	100 (A)	80 (F)	70 (L)
	85 (B)	75 (G)	65 (M)
	80 (C)	70 (H)	60 (N)
	75 (D)	65 (I)	55 (O)
	70 (E)	60 (J)	50 (P)
		55 (K)	

Table 6.2.- Tests performed using the DLIP technique for the PS + PS-*b*-PAA substrate in order to optimize the patterning process.

Interference Period	2.0 μm	1.5 μm	1.0 μm
Laser Power %	100 (A)	80 (H)	70 (N)
	85 (D)	75 (I)	65 (M)
	80 (E)	70 (B)	60 (C)
	75 (F)	65 (J)	55 (O)
	70 (G)	60 (K)	50 (P)
		55 (L)	

6.2.3. Characterization

The thicknesses of the deposited polymeric films were determined using the same optical profiler as described in section 4.2.5. The patterning periodicity and the motive deepness has been study with a reflected-light microscope, max magnification 1000 x; the images were treated with LEICA Map software (**Figure 6.2**). The LEICA LCS SP2 AOBS laser confocal microscopy was used for characterize the surface size and the shape of the patterns; the image treatment and date capture was made by FIJI (Fiji Is Just ImageJ) computer program. The contact angles were measured with deionized water on Neurtek OCA 15EC as explained in section 4.2.5.

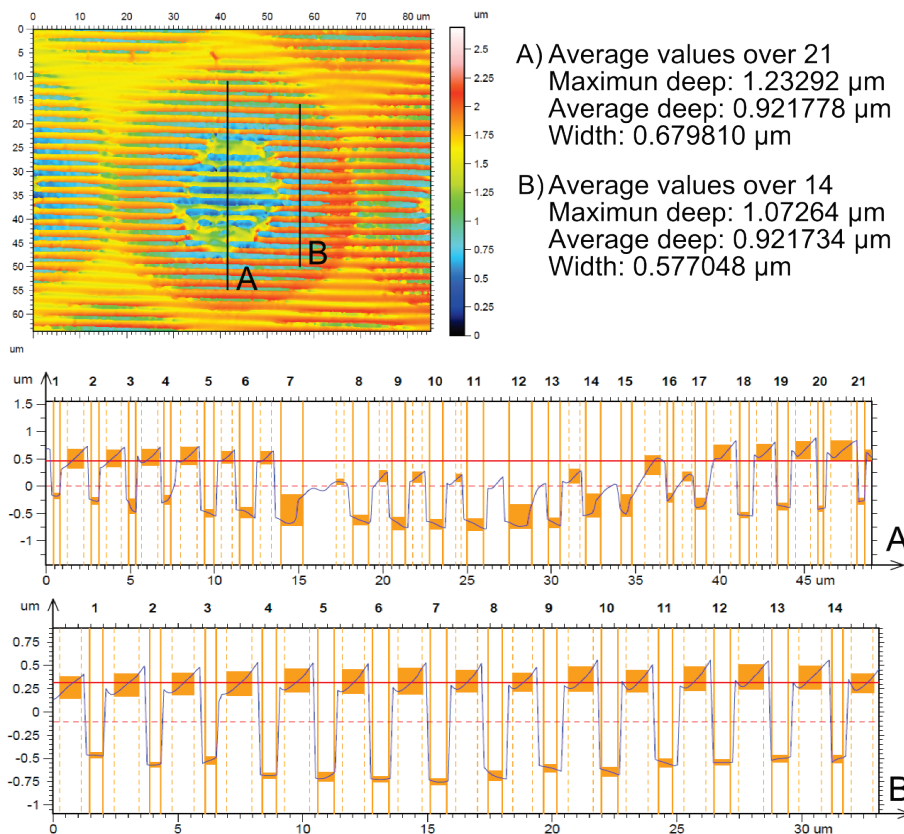


Figure 6.2.- The surface profile characterization by LEICA Map software; the pattern deep, pattern size and replica period (λ). This measures are for line pattern with a $\Lambda = 2.0 \mu\text{m}$ A) measure along diameter and B) along the crown.

We determined that the deposited polymeric layer has an average $\approx 1.5 \mu\text{m}$ thickness, and the printed line motifs have an average deep of $\approx 1.0 \mu\text{m}$, and line width of $\approx 0.6 \mu\text{m}$. As can be seen on the **Figure 6.2** the printed pattern has a replica period similar to the laser interference period, Λ , because of the patterned surfaces replicate the light interference period, $\Lambda = 1.0, 1.5$ and $2.0 \mu\text{m}$.

6.3. RESULTS AND DISCUSSION

As observed in the previous chapter, where surfaces were patterned by direct laser ablation, one of the main limitations of this technique is that it is difficult to generate motifs with size smaller than $10 \mu\text{m}$. Only in some cases motifs with an average pattern size of $5 \mu\text{m}$ have been obtained, but with a standard deviation over 20%. Therefore, the size of the pattern can be considered as a critical factor of the direct laser ablation technique, being $5 \mu\text{m}$ the lower resolution limit.

In consequence, when surface patterns with motifs with size smaller than $5 \mu\text{m}$ are required, it is necessary to use another patterning technique, such as the direct laser interference patterning (DLIP). As mentioned above, DLIP permits the generation of motifs with two length scales (**Figure 6.3**). The first one is the result of the interference process due to the crossing of the two laser beams (**Figure 6.1 A**). The second one is result of the Gaussian energy distribution and the laser spot size, as result of the interference volume relative position with the substrate (**Figure 6.1 C – 6.1 D**). Thus, the DLIP technique allows to pattern surfaces with linear motifs with widths between 0.5 and $2.0 \mu\text{m}$ on round areas of 10 to $50 \mu\text{m}$ in diameter (as large as those pattern by direct laser ablation). In order to optimize de DLIP patterning process for our polymeric surfaces, PS and PS + PS-*b*-PAA substrates, a series of tests have been carried out (**Table 6.1** and **Table 6.2**).

The obtained results by using the confocal microscope, together with the measured contact angles, are shown in **Figure 6.4** and **Figure 6.5** for PS and PS + PS-*b*-PAA polymeric surfaces, respectively. In these Figures it can be observed that the better defined motifs are obtained when the interference period is $2.0 \mu\text{m}$, both for PS and PS + PS-*b*-PAA substrates. Thus, for example, paying attention on results

corresponding to the patterned surfaces using a laser power of 70% (**Figure 6.6** and **Figure 6.7**), it is clear to see that the double motif patterned using DLIP technique has multiple mistakes when an interference period of $1.0\ \mu\text{m}$ is used. If the interference period increases to $1.5\ \mu\text{m}$, some of these mistakes are corrected, and when it is $2.0\ \mu\text{m}$ the pattern of both polymeric surfaces seems to be correct.

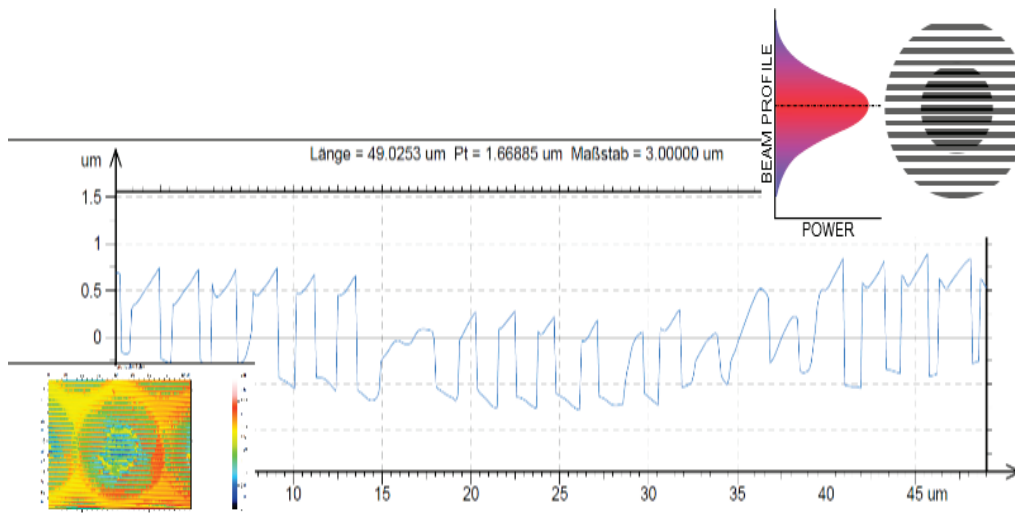


Figure 6.3.- The surface profile of the sample A, in the Table 6.1 did by confocal microscopy and, taken by LEICA Map software.

Concerning the contact angle values measured, comparing both substrates in **Figure 6.6** for PS substrate and **Figure 6.7** for PS + PS-*b*-PAA blend, no appreciable differences were observed. The unique small difference that can be observed is the higher contact angle measured for the PS substrate when an interference period of $2.0\ \mu\text{m}$ is used due to the better defined motif obtained.

Since the best patterned surfaces were obtained when an interference period of $2.0\ \mu\text{m}$ was used, this parameter was fixed and the role of the power laser for those polymeric surfaces patterned with an interference period of $2.0\ \mu\text{m}$ was analyzed (**Figure 6.8** for PS substrate and **Figure 6.9** for PS + PS-*b*-PAA blend).

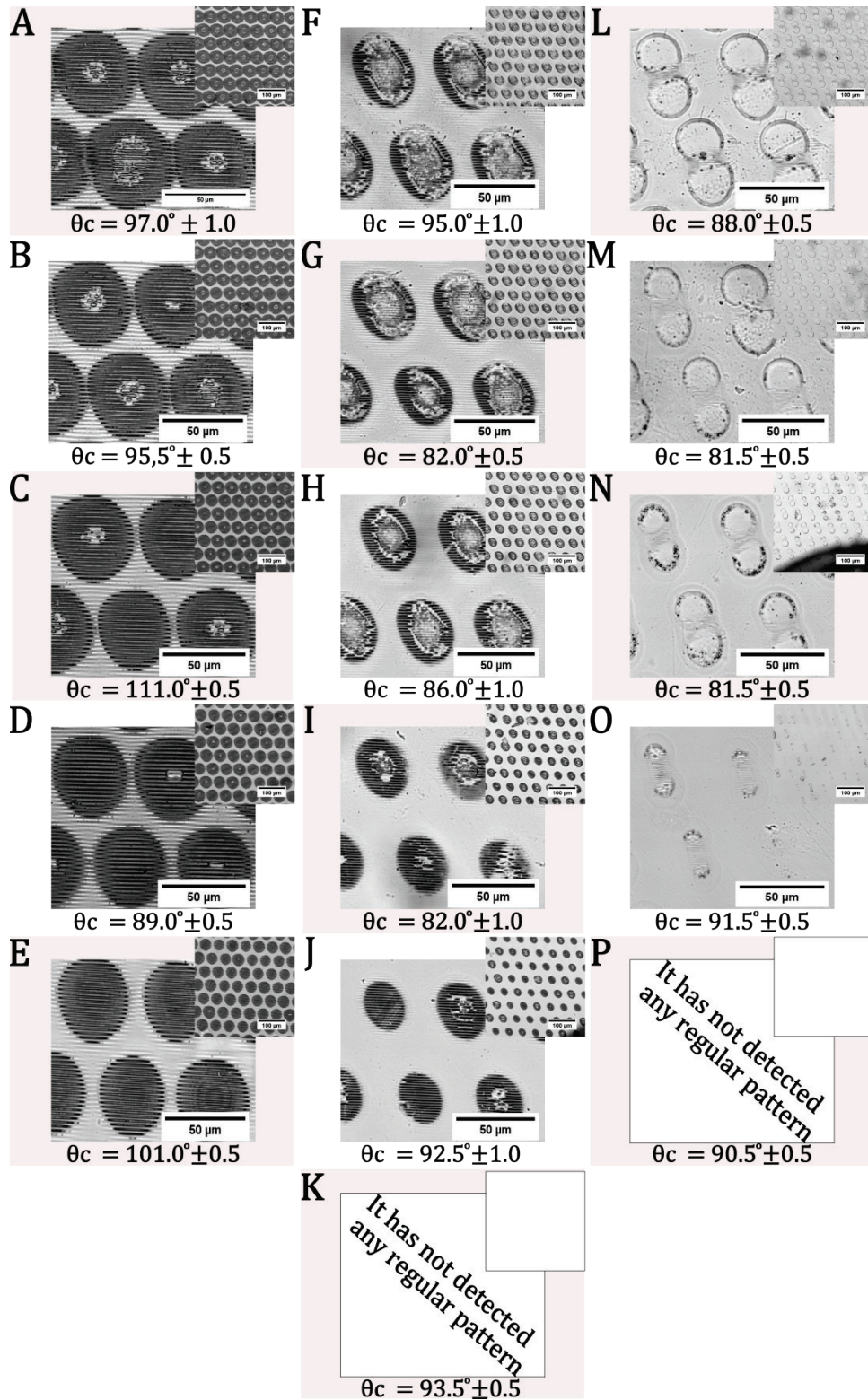


Figure 6.4.- Confocal photos of microstructured PS substrates by interference ablation process by femtonsecond pulsed laser, with 2, 1.5 and 1 μm interference period and power laser from 100 μJ until 50 μJ , experiments in the Table 6.1.

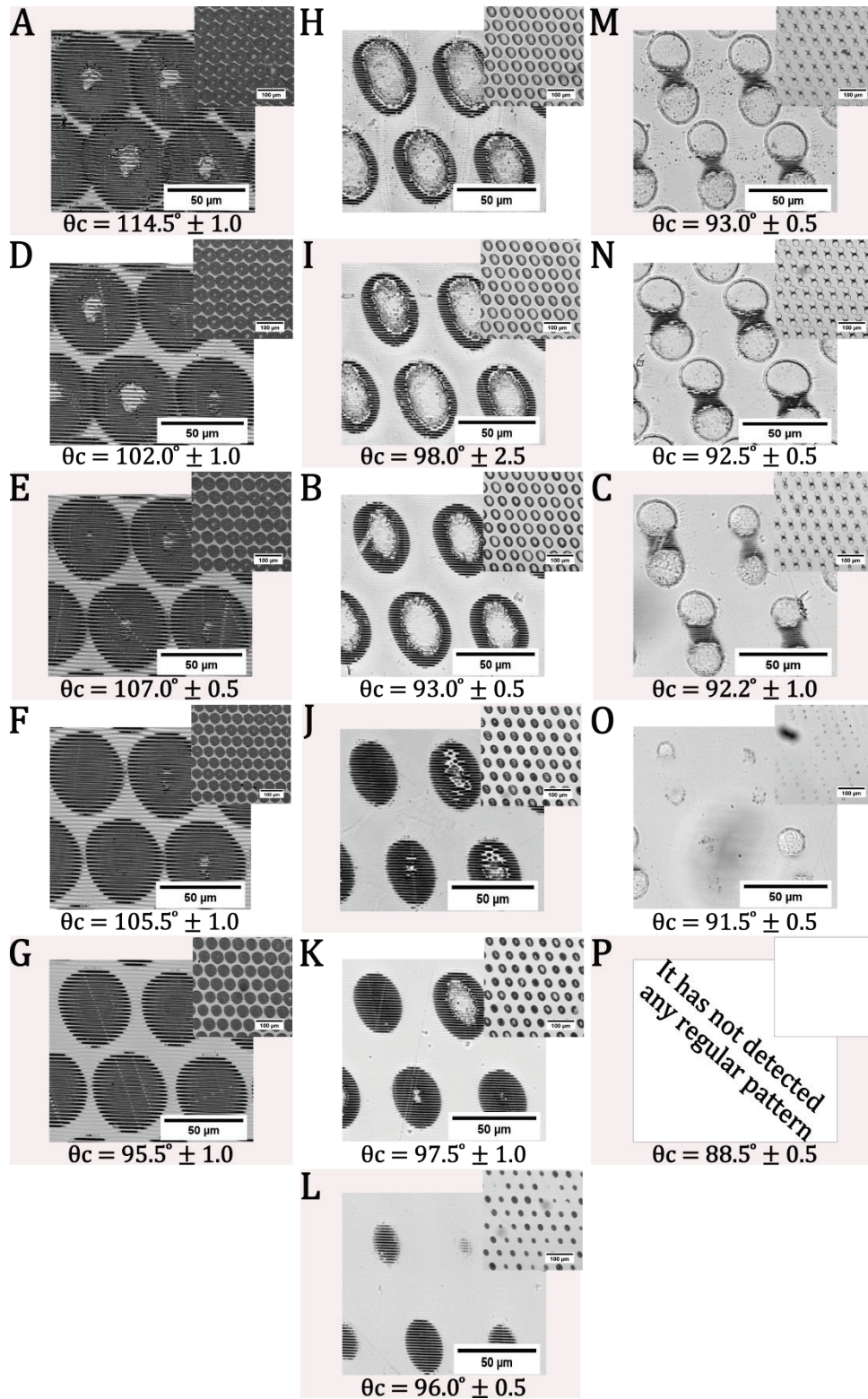


Figure 6.5.- Confocal photos of microstructured PS matrix mixed with 10% of PS-b-PAA copolymer by interference ablation process by femtonsecond pulsed laser, with 2, 1.5 and 1 μm interference period and power laser from 100 μJ until 50 μJ , experiments in the Table 6.2.

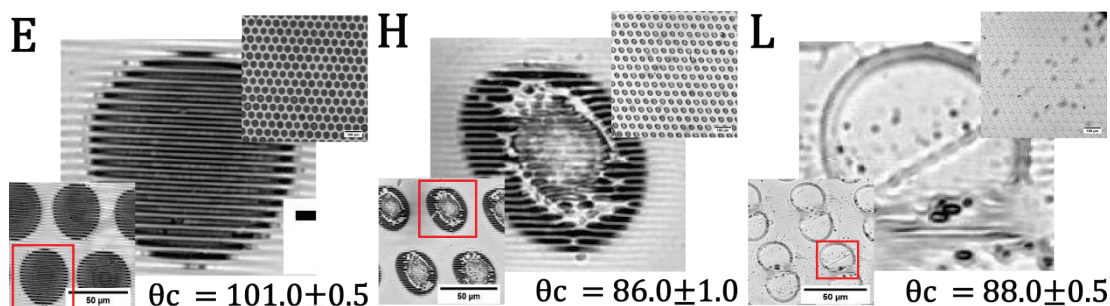


Figure 6.6.- Patterns obtained on a PS substrate using a laser power of 70% and a interference period of 2.0 μm (E), 1.5 μm (H), and 1.0 μm (L).

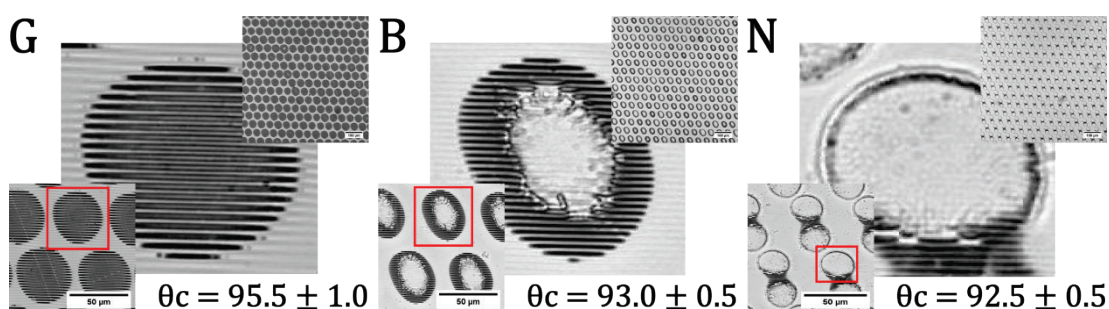


Figure 6.7.- Patterns obtained on a PS + PS-b-PAA substrate using a laser power of 70% and a interference period of 2.0 μm (G), 1.5 μm (B), and 1.0 μm (N).

Moreover, in **Figure 6.4 A**, for the PS substrate exposed to the laser beam with a interference period of 2 μm and 100% laser power, it can be observed that the patterned area can be divided in three main areas as a function of the different grade of ablation process along the laser spot diameter. In the center of the spot, the laser beam Gaussian energy distribution implies a high level of etching. In **Figure 6.3** can be seen how most of the laser beam energy is focused in the center of the spot (irradiated spot). Surrounding this central area there is a second ablated area, in most cases having a ring distribution, where the pattern is clearly generated and the pattern distribution is regular. Due to this ablated area keeps the same pattern dimensions of the original, in the confocal photos appears darker than the central area. In any case, patterns appear well-defined, and their environments are clean of any residual waste, which is indicative that the patterns are generated exclusively due to the ablation process. The third area, the most external, is not well defined and it looks like waves,

this is because the patterning has been produced thermal mechanics not by direct ablation (**Figure 6.10**).

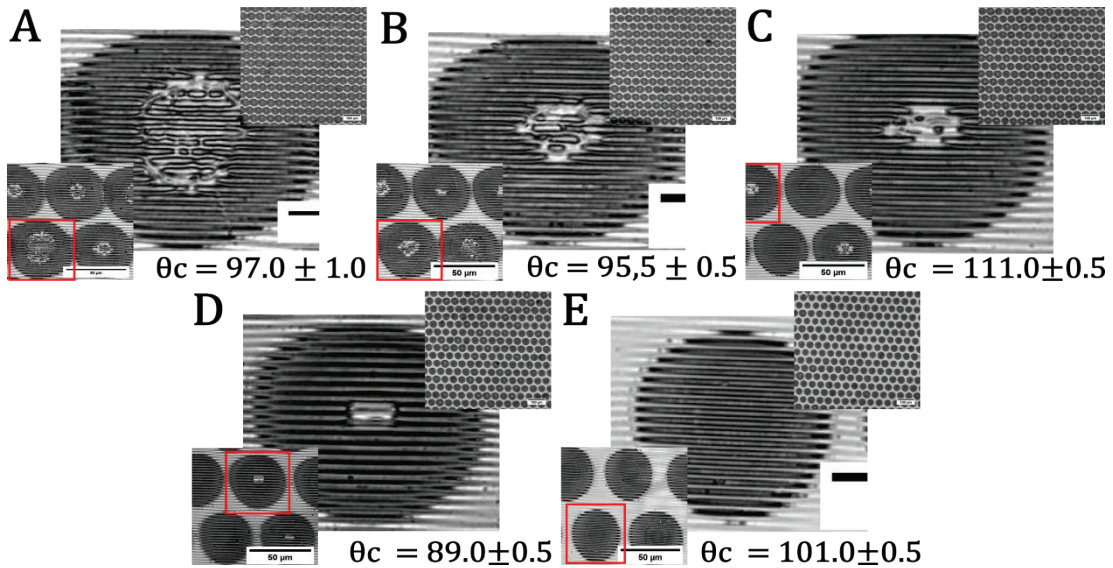


Figure 6.8.- Patterns obtained on a PS substrate using a 2.0 μm interference period and a laser power of 100% (A), 85% (B), 80% (C), 75% (D) and 70% (E).

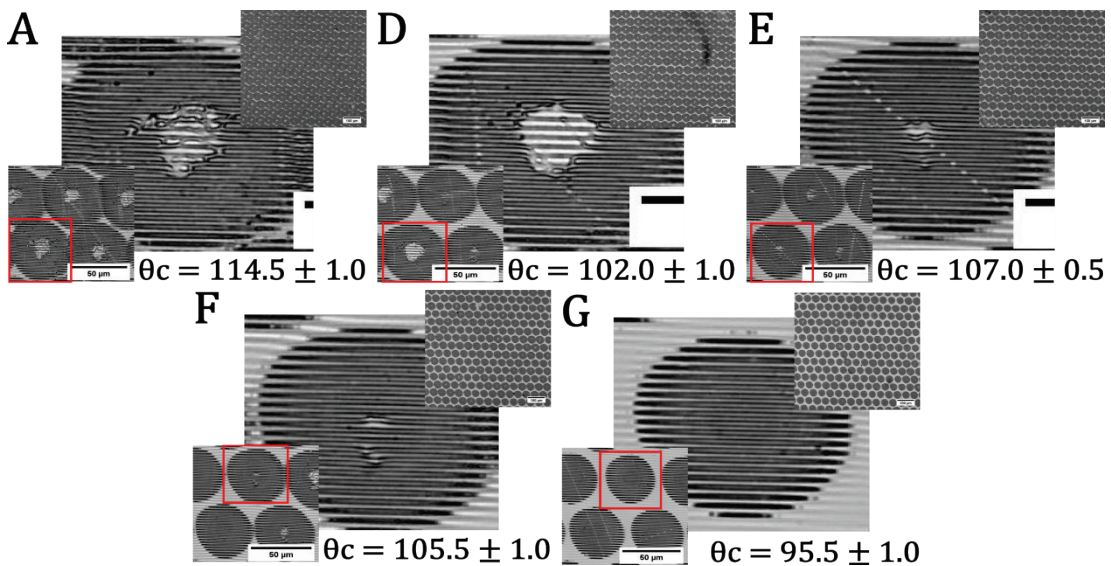


Figure 6.9.- Patterns obtained on a PS + PS-b-PAA substrate using a 2.0 μm interference period and a laser power of 100% (A), 85% (B), 80% (C), 75% (D) and 70% (E).

Due to the presence of three zones on the spots, its profile is irregular or inhomogeneous; as a consequence of that, the spot properties change on type and on grade along on it. That can be an inconvenience if the surfaces are going to be used as

support for smart or functional surface, is because of that is interesting to get spot surfaces with the same motif along it or have more than one zone but with well defined and controlled profile. Based on that it has been observed that the grade pattern errors on the surface, the presence of more than one patterning zone increases with the decreasing of period of interference, because that on patterning surface with a motifs with a repeating period of 2.0 μm has been possible to fabricate microstructured surfaces without deviations, which has not been possible to prepare using interference periods of 1.5 μm and 1.0 μm . On the polymeric surfaces, PS (**Figure 6.3**) and PS + PS-*b*-PAA (**Figure 6.4**), patterned with these periods and with a laser power of 70%, it is possible to observe that the generated microstructure is significantly damaged. In the case of PS samples patterned with a 2 μm periodic interference fringe (**Figure 6.5 E**), the pattern presents a higher accuracy and the number of deviations from the expected microstructure is rather low. However, as the interference period is reduced, the number of deviations increases and the expected pattern is not distinguishable (**Figure 6.5 H**) In the patterned area appear three distinct zones with different motives different from the expected. At the end only the maximum degradation point is printed (**Figure 6.5 L**), and the PS surface is patterned with a circular motif.

As it can be seen in **Figure 6.10**, in the central region the pattern present some deviations. In this central region can be seen dashed lines, lines with different period and/or not straight lines. This fact seems to indicate that, at the same time that the pattern has been formed, a thermal process has taken place which has altered the pattern formation.

The sizes of both areas (central and ring areas) has been measured (**Figure 6.11**) from the confocal images in **Figure 6.8**. The process has occurred either though an ablation process or the simultaneous action of ablation and thermals processes. So, the relation between the area patterned by ablation and by thermal process versus the motif total area has been calculated (**Table 6.3**). As can be seen, with the power reduction, the area patterned by thermal processes appeared to a limited extent. Furthermore, the patterned area is also smaller when the intensity of the laser beam is

reduced, being this fact more noticeable for motifs generated with an interference period of $1.5\ \mu\text{m}$.

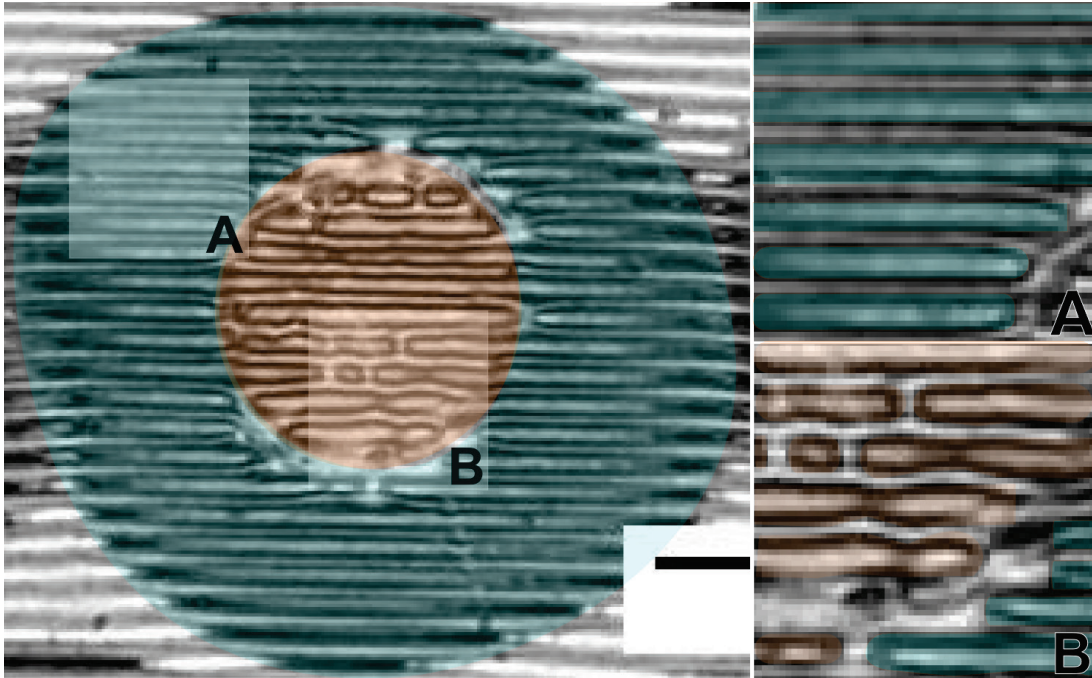


Figure 6.10.- Ring motive formed by the pattern of lines over PS surface, printed with 100% of power. Details of external ring with lines motifs formed by photonic ablation A), and central pattern formed by optical and thermal ablation B).

It results interesting, for example, to compare the samples printed with a laser power of 70 mJ, that is, sample E (interference period of $2.0\ \mu\text{m}$), sample H (interference period of $1.5\ \mu\text{m}$) and sample L (interference period of $1.0\ \mu\text{m}$). As a result, it can be observed that the total area printed is reduced when the interference period decreases. Thus, the E sample total area is $1630\ \mu\text{m}^2$, for sample H $1070\ \mu\text{m}^2$ and the L sample total area is $710\ \mu\text{m}^2$ (**Figure 6.11**). Therefore, a reduction of $0.5\ \mu\text{m}$ in the interference pattern period means a reduction about of 35-40% on the patterned area. The same tendency was observed on the sample pairs C-F (laser power 80 mJ), D-G (laser power 75 mJ), I-M (laser power 65 mJ) and J-N (laser power 60 mJ).

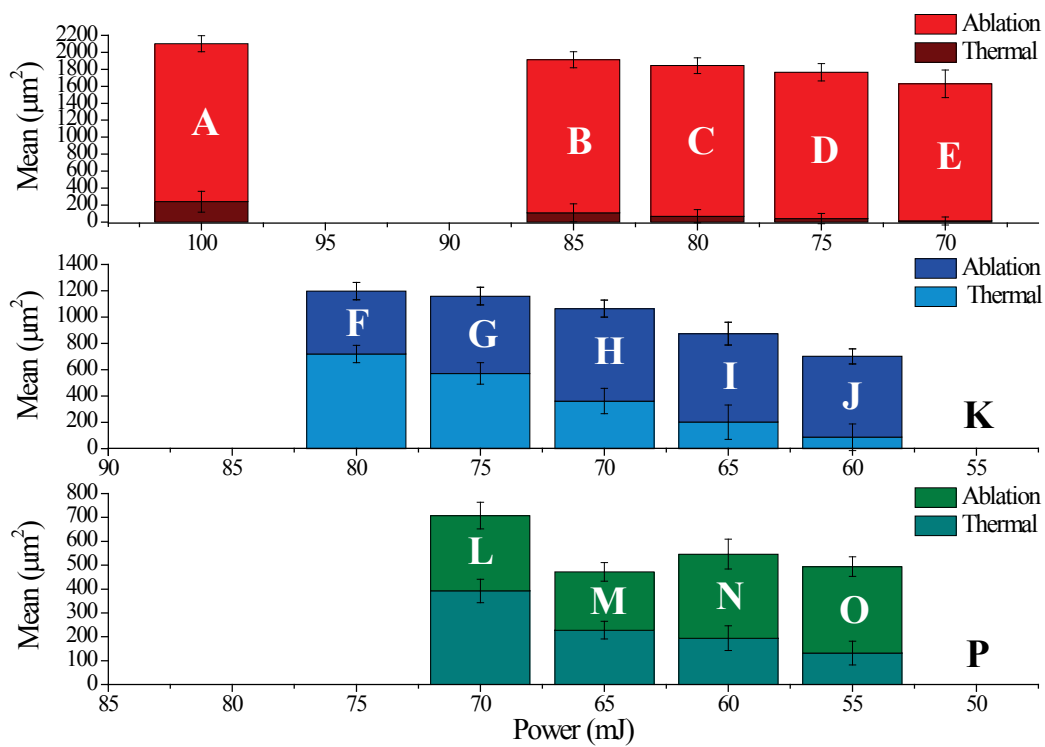


Figure 6.11.- The motifs printed on PS substrate, areas size affected by ablation and by thermal processes vs. laser beam power for motifs printed with a interference period of $2.0\ \mu\text{m}$ (top, samples A-E), $1.5\ \mu\text{m}$ (middle, samples F-K) and $1.0\ \mu\text{m}$ (bottom, samples L-P).

In the case of patterned PS + PS-*b*-PAA surfaces (**Figure 6.12**) similar trends were observed. Hence, the same study about motifs composition regularity and their evolution with laser beam power and interference period has been done (**Figure 6.13**).

Table 6.3.- Area relation from tests performed using the DLIP technique for the PS substrate in order to optimize the patterning process.

Interference Period	2.0 μm		1.5 μm		1.0 μm	
	Motif	Area Relation (%)	Motif	Area Relation (%)	Motif	Area Relation (%)
Laser Power %	100 (A)	12.5	80 (F)	60.1	70 (L)	55.5
	85 (B)	5.4	75 (G)	49.3	65 (M)	48.3
	80 (C)	3.5	70 (H)	33.8	60 (N)	35.6
	75 (D)	2.2	65 (I)	22.3	55 (O)	26.2
	70 (E)	0.7	60 (J)	11.2	50 (P)	(no pattern observed)
			55 (K)	(no pattern observed)		

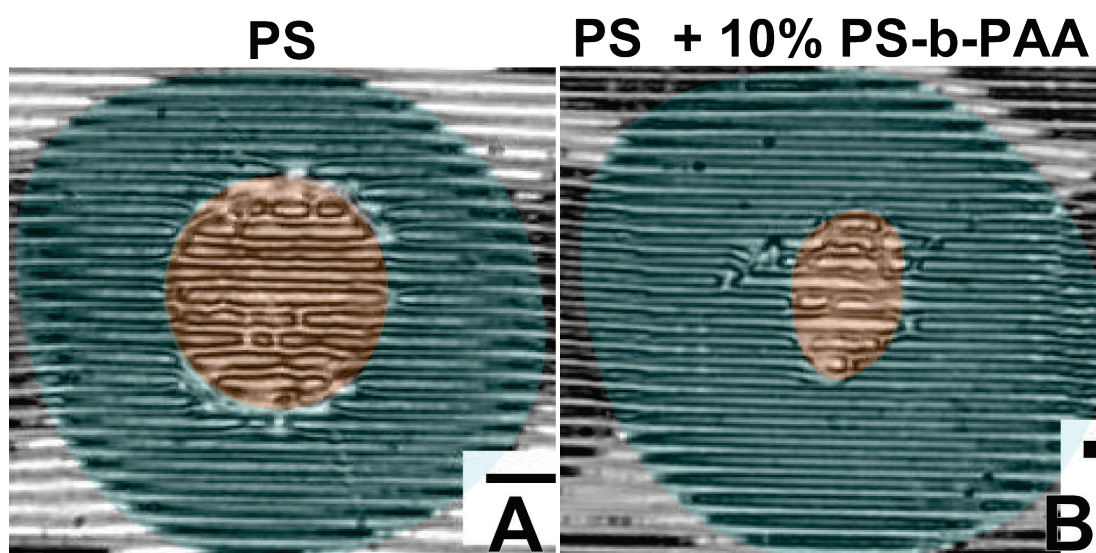


Figure 6.12.- Line motifs printed by DLIP ablation process with laser power of 100 mJ over A) a PS surface and B) a PS (90 wt%) and PS-b-PAA (10 wt%) polymer blend.

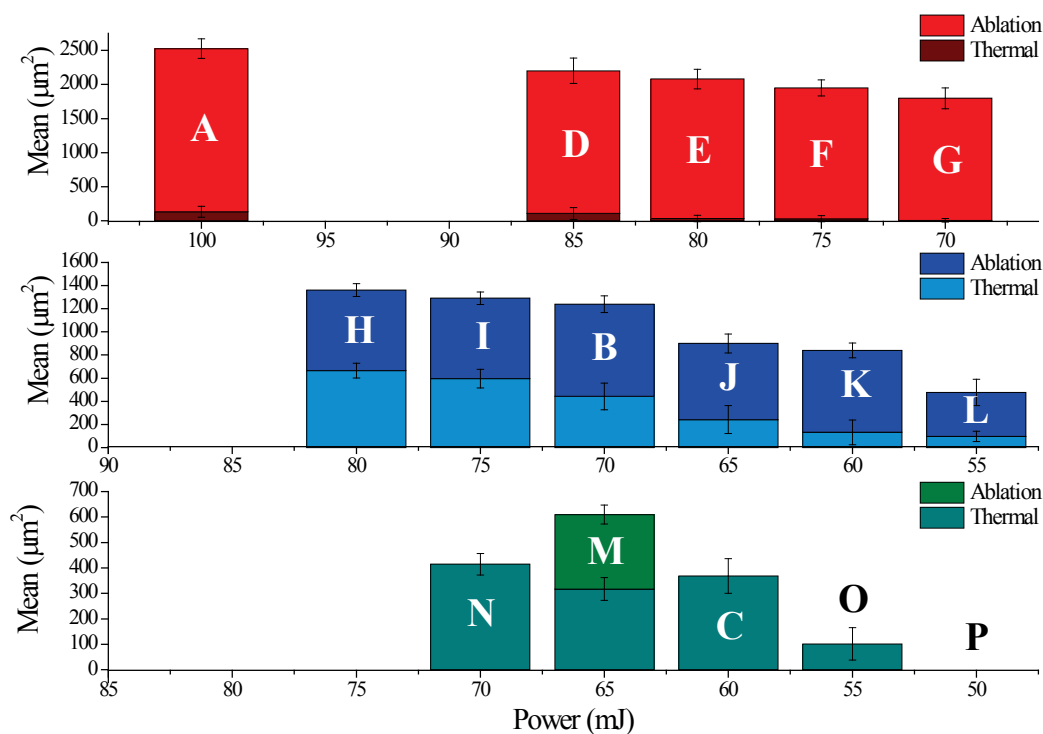


Figure 6.13.- The motifs printed on PS + PS-*b*-PAA substrate, area sizes affected by ablation and by thermal process vs. laser beam power for motifs printed with a interference period of 2.0 µm (top, samples A-E), 1.5 µm (middle, samples F-K) and 1.0 µm (bottom, samples L-P).

In general, the relation between the patterned area by ablation and the area affected by thermal processes follow a similar trend as described in the case of a PS substrate (see **Figure 6.13**). The main difference is that in almost all the PS + PS-*b*-PAA samples the area relations are smaller (**Table 6.4**) than the relations on PS substrates (**Table 6.3**). The only exceptions are the patterns generated with an interference period of 1 µm. Another observation is that the reduction in the area relations for PS + PS-*b*-PAA is not as large as the reduction measured on PS motifs.

Table 6.4.- Area relation for tests performed using the DLIP technique for the PS + PS-*b*-PAA substrate in order to optimize the patterning process.

Interference Period	2.0 μm		1.5 μm		1.0 μm	
	Motif	Area Relation (%)	Motif	Area Relation (%)	Motif	Area Relation (%)
Laser Power %	100 (A)	5.2	80 (H)	48.9	70 (N)	100.0
	85 (D)	4.8	75 (I)	46.0	65 (M)	52.0
	80 (E)	2.1	70 (B)	35.4	60 (C)	100.0
	75 (F)	1.5	65 (J)	26.2	55 (O)	100.0
	70 (G)	1.3	60 (K)	14.7	50 (P)	(no pattern observed)
			55 (L)	0.5		

6.4. CONCLUSIONS

As evidenced, DLIP is an interesting patterning technique that allows us to develop well-defined surface microstructures with high accuracy and reproducibility over large surface areas. Moreover, the generated motifs present three distinct levels of order. First of all, it is possible to achieve circular and ring-shaped motifs. In addition, we were able to modify the diameter of the circular area and/or the width of the ring-shaped area. Finally, the line period formed by the interference pattern can be varied.

These three different pattern variables allowed us to generate surfaces with different patterns that, unfortunately presented similar wettability. Nevertheless, this interesting fact will be explored in the future to produce chemically modified surfaces with increasing surface wettability.

The study about the motifs composition regularity and their evolution with laser beam power and interference period permitted us to extract some preliminary conclusions. First all, the interference period is 2.0 μm , both for PS and PS + PS-*b*-PAA substrates produced the best defined surface patterns.

Moreover, as the fabrication process has occurred either through an ablation process or the sum of ablation and thermal processes, the relation between the area patterned by ablation and by thermal process versus the motif total area can be calculated. In this way, it can be concluded that the area patterned by thermal processes decreases by reducing the laser power. Furthermore, the total patterned area is also smaller by reducing the intensity of the laser beam.

6.5. BIBLIOGRAPHY

- (1) Zhai, T.; Zhang, X.; Pang, Z.; Dou, F. Direct Writing of Polymer Lasers Using Interference Ablation. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (16), 1860–1864.
- (2) Kondo, T.; Matsuo, S.; Juodkazis, S.; Misawa, H. Femtosecond Laser Interference Technique with Diffractive Beam Splitter for Fabrication of Three-Dimensional Photonic Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (6), 725.
- (3) Lasagni, A. F.; Kunze, T.; Bieda, M.; Günther, D.; Gärtner, A.; Lang, V.; Rank, A.; Roch, T. Large Area Micro-/nano-Structuring Using Direct Laser Interference Patterning; Neuenschwander, B., Roth, S., Grigoropoulos, C. P., Makimura, T., Eds.; International Society for Optics and Photonics, 2016; p 973515.
- (4) Fleaca, C. T.; Dumitrache, F.; Morjan, I.; Niculescu, A.-M.; Sandu, I.; Ilie, A.; Stamatin, I.; Iordache, A.; Vasile, E.; Prodan, G. Synthesis and Characterization of polyaniline–Fe@C Magnetic Nanocomposite Powder. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 213–221.
- (5) Fang, H.-H.; Ding, R.; Lu, S.-Y.; Wang, L.; Feng, J.; Chen, Q.-D.; Sun, H.-B. Direct Laser Interference Ablating Nanostructures on Organic Crystals. *Opt. Lett.* **2012**, *37* (4), 686.
- (6) Richardson, K.; Krol, D.; Hirao, K. Glasses for Photonic Applications. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2010**, *1* (1), 74–86.
- (7) Marcinkevičius, A.; Juodkazis, S.; Watanabe, M.; Miwa, M.; Matsuo, S.; Misawa, H.; Nishii, J. Femtosecond Laser-Assisted Three-Dimensional Microfabrication in Silica. *Opt. Lett.* **2001**, *26* (5), 277.
- (8) Nakata, Y.; Okada, T.; Maeda, M. Fabrication of Dot Matrix, Comb, and Nanowire Structures Using Laser Ablation by Interfered Femtosecond Laser Beams. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (22), 4239.
- (9) Lasagni, A.; Holzapfel, C.; Weirich, T.; Mücklich, F. Laser Interference Metallurgy: A New Method for Periodic Surface Microstructure Design on Multilayered Metallic Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (19), 8070–8074.
- (10) Lasagni, A.; Holzapfel, C.; Mücklich, F. Production of Two-Dimensional Periodical Structures by Laser Interference Irradiation on Bi-Layered Metallic Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (3), 1555–1560.
- (11) Voisiat, B.; Gedvilas, M.; Indrišiūnas, S.; Račiukaitis, G. Picosecond-Laser 4-Beam-Interference Ablation as a Flexible Tool for Thin Film Microstructuring. *Phys. Procedia* **2011**, *12*, 116–124.
- (12) Riveiro, A.; Soto, R.; del Val, J.; Comesaña, R.; Boutinguiza, M.; Quintero, F.; Lusquiños, F.; Pou, J. Texturing of Polypropylene (PP) with Nanosecond Lasers. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 379–386.
- (13) *Experimental Methods in Tribology*, first.; Stachowiak, G., Batchelor, A. W., Eds.; Elsevier, 2004.

- (14) Grützmacher, P. G.; Rosenkranz, A.; Gachot, C. How to Guide Lubricants – Tailored Laser Surface Patterns on Stainless Steel. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *370*, 59–66.
- (15) Gachot, C. Laser Interference Metallurgy of Metallic Surfaces for Tribological Applications. **2012**.
- (16) Nakata, Y.; Okada, T.; Maeda, M. Lithographical Laser Ablation Using Femtosecond Laser. *Appl. Phys. A* **2004**, *79* (4–6).
- (17) Lasagni, A.; Benke, D.; Kunze, T.; Bieda, M.; Eckhardt, S.; Roch, T.; Langheinrich, D.; Berger, J. Bringing the Direct Laser Interference Patterning Method to Industry: A One Tool-Complete Solution for Surface Functionalization. **2015**, *10* (3), 340–344.
- (18) Meltz, G.; Morey, W. W.; Glenn, W. H. Formation of Bragg Gratings in Optical Fibers by a Transverse Holographic Method. *Opt. Lett.* **1989**, *14* (15), 823.
- (19) Constantinescu, C.; Rapp, L.; Alloncle, A.-P. Investigations on Laser Printing of Microcapacitors Using Poly (Methyl Methacrylate) Dielectric Thin Films for Organic Electronics Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 90–95.
- (20) Costache, F.; Henyk, M.; Reif, J. Surface Patterning on Insulators upon Femtosecond Laser Ablation. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *208–209*, 486–491.
- (21) Reif, J.; Costache, F.; Henyk, M.; Pandelov, S. V. Ripples Revisited: Non-Classical Morphology at the Bottom of Femtosecond Laser Ablation Craters in Transparent Dielectrics. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *197*, 891–895.
- (22) Ping Li; Bakowsky, U.; Fayou Yu; Loebach, C.; Muecklich, F.; Lehr, C.-M. Laser Ablation Patterning by Interference Induces Directional Cell Growth. *IEEE Trans. Nanobioscience* **2003**, *2* (3), 138–145.
- (23) Cristescu, R.; Visan, A.; Socol, G.; Surdu, A. V.; Oprea, A. E.; Grumezescu, A. M.; Chifiriuc, M. C.; Boehm, R. D.; Yamaleyeva, D.; Taylor, M.; et al. Antimicrobial Activity of Biopolymeric Thin Films Containing Flavonoid Natural Compounds and Silver Nanoparticles Fabricated by MAPLE: A Comparative Study. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 290–296.
- (24) Lasagni, A. F. . DLIP Quickly Changing Surface Functionalization. *Photonics media* **2016**, *3*, 19–21.
- (25) Chen, J.-K.; Chang, C.-J. Fabrications and Applications of Stimulus-Responsive Polymer Films and Patterns on Surfaces: A Review. *Materials (Basel)*. **2014**, *7* (2), 805–875.
- (26) Phillips, H. M.; Callahan, D. L.; Sauerbrey, R.; Szabo, G.; Bor, Z. Direct Laser Ablation of Sub-100 Nm Line Structures into Polyimide. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1992**, *54* (2), 158–165.
- (27) Estevam-Alves, R.; Günther, D.; Dani, S.; Eckhardt, S.; Roch, T.; Mendonca, C. R.; Cestari, I. N.; Lasagni, A. F. UV Direct Laser Interference Patterning of Polyurethane Substrates as Tool for Tuning Its Surface Wettability. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 222–228.

- (28) Wu, L.; Xu, Y.; Wong, K. S. Fabrication of Photonic Crystals Using Holographic Lithography. In *Organic and Hybrid Photonic Crystals*; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 213–239.
- (29) Wu, Y.; Yeheng. Photonic Crystals with Active Organic Materials. *ProQuest Diss. Theses; Thesis (Ph.D.)--Case West. Reserv. Univ. 2010.; Publ. Number AAI3405529; ISBN 9781109714364; Source Diss. Abstr. Int. Vol. 71-04, Sect. B, page 2452.; 265 p. 2010.*
- (30) *Organic and Hybrid Photonic Crystals*; Comoretto, D., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015.
- (31) Galisteo-López, J. F.; Gil, L. K.; Ibisate, M.; López, C. Organic Opals: Properties and Applications. In *Organic and Hybrid Photonic Crystals*; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 31–55.
- (32) Roth, S. (Siegmar); Carroll, D. L. (David L. *One-Dimensional Metals : Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes and Graphene.*
- (33) Mariano, M.; Mantilla-Pérez, P.; Romero-Gómez, P.; Martínez-Otero, A.; Elias, X.; Betancur, R.; Colodrero, S.; Martorell, J. One-Dimensional Photonic Crystals for Light Management in Organic Solar Cells. In *Organic and Hybrid Photonic Crystals*; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 303–320.
- (34) Scotognella, F.; Varo, S.; Criante, L.; Gazzo, S.; Manfredi, G.; Knarr, R. J.; Comoretto, D. Spin-Coated Polymer and Hybrid Multilayers and Microcavities. In *Organic and Hybrid Photonic Crystals*; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 77–101.
- (35) Postigo, P. A.; Rodríguez Alija, A.; Martínez Rodríguez, L. J.; Sánchez-Dehesa, J. Fabricación Y Caracterización de Cristales Fotónicos Bidimensionales Para Nuevos Dispositivos Optoelectrónicos. **2006.**
- (36) Marabelli, F.; Valsesia, A.; Giudicatti, S.; Fornasari, L.; Pellacani, P.; Frangolho, A. Plasmonic Sensors on 2D Ordered Structures. In *Organic and Hybrid Photonic Crystals*; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 359–373.
- (37) Baba, K.; Nishida, K.; Yang, J.; Fang, H.; Ding, R.; Lu, S.; Zhang, Y.; Chen, Q.; Sun, H.; Liu, S.; et al. Preparation of 1,4-bis(4-Methylstyryl)benzene Nanocrystals by a Wet Process and Evaluation of Their Optical Properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9 (1), 16.
- (38) Krishna, G. R.; Devarapalli, R.; Lal, G.; Reddy, C. M. Mechanically Flexible Organic Crystals Achieved by Introducing Weak Interactions in Structure: Supramolecular Shape Synthons. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (41), 13561–13567.
- (39) Tiekink, E. R. T.; Vittal, J. J.; Zaworotko, M.; Wiley InterScience (Online service). *Organic Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*; Wiley, 2010.

Chapter 7

Surface Microstructuring by Laser Interference Lithography (LIL)

7.1. INTRODUCTION

Surface topography and functionality are two interfacial characteristics which largely determine the grade of interaction of a particular material with its environment. In several cases, it was demonstrated that the surface topography is a crucial factor for tuning the properties in nanostructured materials, such as adhesion/friction, and even allowing us to determine the wettability of the surface. Equally, changes on the surface chemistry of patterned surfaces may provide surfaces with a broad range of additional potential applications in different fields such as catalysis, adhesion/lubrication, biorelated purposes or to produce photosensors.^{1,2}

Therefore, in order to design a material with specific properties, both the surface morphology and the functionality should be considered. In this concern, several methodologies have been developed providing surfaces with different topographical resolution and pattern dimensions. Among the most extended techniques we can mention lithography, laser ablation, chemical and physical etchings, self-assembly or mask stamping.³⁻⁵

Lithography is probably the most extended top-down approach to generate micro- and nanostructures on polymer surfaces. Lithographic approaches include many different alternatives such as photolithography, soft-lithography, electron-beam lithography, interference lithography, embossing and printing lithography or scanning-probe lithography.⁶ More recent advances make use of living organisms including bacteria⁷ and cells⁸ to pattern polymer surfaces.

Most submicron devices based on nanoelements with well-defined dimensions and periodicity are patterned using e-beam lithography, but this is a serial process unsuitable for large areas patterning. Interference Lithography (IL) has been recently employed to generate several periodic designs and patterns, with high resolution down to the nanometer scale because allow us to fabricate periodic patterns with high accuracy and reproducibility over large areas (cm²).⁹⁻¹³

IL patterns have been already employed to study the anisotropic wetting behavior on one dimensional and directional structure. Anisotropic wetting involves the inhomogeneous distribution of liquid and accompanying wetting properties upon a surface. Anisotropic wetting can have either a physical origin, when is attributed to liquid contact line encountering physical discontinuity (e.g., sharp solid edge),¹⁴ or chemical heterogeneities present on the surfaces.¹⁵ This interesting phenomenon has been studied, for example, in micro- and nanometer scale topographical surface structures (e.g., parallel lines, groves, wrinkles, pillars). Similarly, surfaces with chemical anisotropy (i.e. without any topographical pattern) such as parallel bands of chemical functionality with different surface energy may influence droplet wetting behavior. Applications of such surfaces with anisotropic surface wetting include among others fluidic control and transport on microfluidic devices, directional self-cleaning coatings or antifouling surfaces and biomedical applications.¹⁶⁻¹⁹ In addition, these materials have potential in evaporation-driven formation of patterns and are additionally interesting from a fundamental point of view.²⁰

Typically, as depicted below, the design of anisotropic surfaces should take into account both physical and chemical origin of the anisotropy. Herein, we propose a strategy that combines both micro/nanostructuring and variation of the surface chemical composition. For that purpose we have used an IL process in which commercial photosensitive resins (PR) are usually required. As a consequence, the functionality is limited to commercial available formulations.

Few studies resorted to the use of surface coatings that provide additional functionality such as silica functionalized nanoparticles deposited on top of the structured surface.²¹ Although the surface wetting have been modified, the use of such systems is limited due to reduced lifetime and stability of the particle coating that can be easily removed with the lost of surface functionality.

In this chapter, we will explore the formation of functional surface patterns made by IL and using functional additives to the photoresistor.^{22,23} For that purpose, we have

introduced functionality in patterned structures allowing us to study the role of the surface chemical functionality on the anisotropic behavior of the film. In order to obtain functional interfaces we employed a blend composed of a commercial resin with either an amphiphilic block copolymer polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS₂₀-*b*-PAA₉) or a double hydrophobic block copolymer poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene)-*block*-polystyrene (P5FS₃₁-*b*-PS₂₁). After laser exposure and developing processes, we have obtained a precise surface pattern in which the motifs have embedded the functional block copolymers. Therefore, we have focused our study on nanostructured line arrays, because they should exhibit anisotropic wetting behavior, and the role play by the surface chemical modifications have been analyzed.

7.1.1. Surface nanopatterning

In many electronic applications micro- or even nanopatterned thin films are needed. For example, piezoelectric micro-sensors and micro-actuators include piezoelectric thin films patterned into structures of micrometer-range sizes. For high-density memory applications in integrated microelectronics, ferroelectric thin films patterned into nanometer-range sizes are also required. Thus, the microelectronics industry has developed numerous patterning techniques, which are used depending on the requirements of the substrate, as well as the area in which each technique will be applied. Until now most of these techniques have been extensively applied in inorganic materials such as ceramics and metals. The most common approaches involve using electron-beam or nanoimprint lithography. However, these techniques have limitations in throughput, small patterning area and/or high cost of equipment and moulds required.

Focused Ion Beam (FIB) patterning is nowadays used at a large scale in the microelectronics industry to pattern structures with lateral sizes down to several tens of nanometers. The FIB equipment is conceptually similar to a Scanning Electron Microscope (SEM) but, instead of a beam of electrons, a highly focused beam of gallium ions is used to scan the sample surface. FIB equipment allows the fabrication of small

structures by direct deposition of metals (such as tungsten, gold, or platinum) or insulators (like silicon dioxide) with a minimum feature size down to 40 nm and a precision of 10 nm. Various materials can be selectively etched in reactive gas atmospheres achieving aspect ratios up to 30 nm with a minimum feature size below 25 nm. Because of the unique nanopatterning ability to add or remove features with a resolution of 20 nm or better, the FIB method is currently used to modify integrated circuits and masks, or to fabricate cross-section specimens for Transmission Electron Microscopy (TEM). The main drawback of this method is the high damage that occurs during the nanostructuring process. Despite this, the nanopatterning via FIB is an extremely versatile method to fabricate diverse nanoscale systems.

At the end of the nineties, the Electron Beam Direct Writing method (EBDW) was used to prepare ferroelectric arrays of bismuth titanate (BIT), strontium bismuth tantalate (SBT) and lead zirconate titanate (PZT), with individual cells of 150 ~ 100 nm lateral sizes, respectively. Overall, EBDW has been proved as a powerful method to prepare arrays of ferroelectric cells with lateral sizes down to 75 nm. However, the high cost of the necessary equipment makes it a more appropriate method for research than for its use in the industry, for which more economic methods of preparation have to be developed.²⁴

A method to prepare ferroelectric cell arrays that is potentially suitable for industrial mass production is NanoImprint Lithography (NIL). Traditional NIL has emerged as a rapid and low-cost technique for the preparation of nanostructures in polymer films. The standard NIL technique implies the use of a thermoplastic resin which becomes a viscous liquid above its glass transition temperature, therefore with flow ability above this temperature and easily deformable. NIL is usually performed in two steps. In the imprinting step, a mold with the negative of the desired surface pattern is pressed against the cast substrate. Once the mold is removed the pattern is transferred from the mold to the resin film. The second step consist in an anisotropic etching process, such as Reactive Ion Etching (RIE), that it is used to remove the residual resin in the compressed area. This step transfers the thickness contrast pattern into the entire resin.

Dip-pen nanolithography is a scanning probe nanopatterning technique in which an Atomic Force Microscope (AFM) tip is used to create nanoscale patterns directly on a target substrate with a variety of inks. The deposition process involves the inking of an AFM tip with the nanoscale material, which is then transferred to the substrate placing the AFM tip in contact with the substrate surface. Once in contact with the surface, the AFM tip can be either removed from the surface to form dots, or scanned across the surface before being removed resulting in line patterns. The inked AFM tip is most commonly scanned across the substrate in contact mode.^{25,26}

7.1.2. Photolithographic methods

The development of the first organic transistor imprinted on a plastic matrix, reported in 1990, has opened new possibilities for the application of the photolithographic techniques in polymers on the electronic field, where the dominant semiconductor was silicon both in single crystalline, polycrystalline, or amorphous form. Initially these materials were used to create devices such as: radiofrequency identification tags for product level implementation; mechanically flexible displays; aircraft sensor skins; or fast, high brightness and power-efficient light-emitting displays as organic light-emitting diodes (OLEDs). All of them as a part of the planar fabrication process (**Figure 7.1**). However, for organic devices, the layers patterned by the photolithographic methods are not designed to be used as disposable masks but instead to be integrated as part of the device as electrodes, dielectrics, encapsulating layers, and other elements.

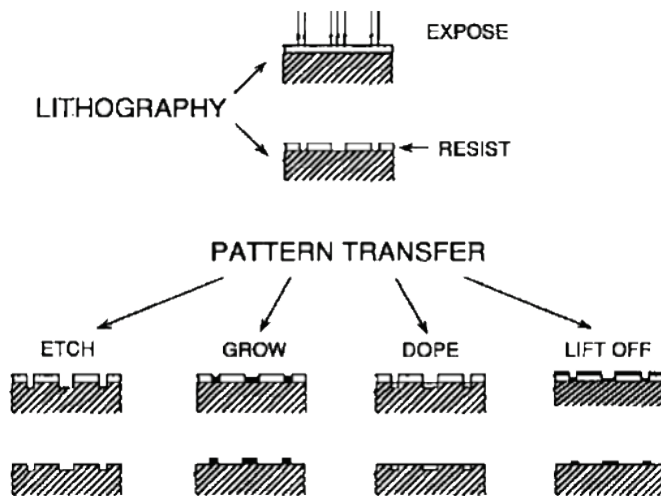


Figure 7.1.- Scheme of the planar fabrication process.²⁷

In conventional photolithography, based on the optical microscopy, a mask pattern is transferred into a special photosensitive polymeric material, known as photoresin. After patterning, this photoresin acts as a mask for either an etching or a lift-off process. The photo-patterning process starts by coating the substrate with a material that owns properties that can be changed by light exposure. Patterned exposure is most commonly achieved by passing light through a rigid mask that manipulates the phase and/or amplitude. The mask can be located in direct contact (contact mode, used by the semiconductor industry into the mid 1970s) or in proximity (proximity mode) to the photosensitive material (known as photoresist). Alternatively, imaging optics can enlarge or not the mask image and project it onto the photoresist (projection mode) (**Figure 7.2**). Although the contact mode provides high resolution, it is not usually used as technique for patterning inorganic devices due to unavoidable contamination and damage of the masks and/or substrates caused by the required physical contact. However, contact printing is still used for special applications, where the damage is removed using conformable photomasks. Moreover, these conformable photomasks

allow certain intimate contact over large areas, resulting in extremely high resolution patterns, higher than it can be achieved with optical projection at the same wavelength.

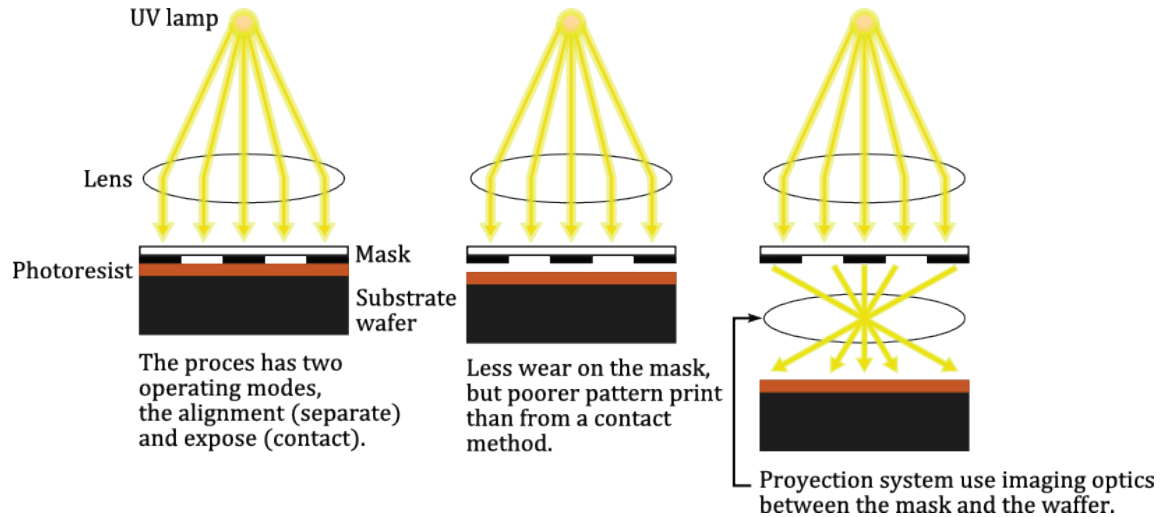


Figure 7.2.- *Illustration of photolithography methods in contact mode (left), proximity mode (center) and projection mode (right).*

The intrinsic limit of this exceptionally simple and productive patterning method is related to the light wavelength used to transfer the mask pattern into the photoresist. Modern photolithography techniques can create features of about 100 nm in mass production and about 70 nm in experimental setups. To improve process the resolution up to several tens of nanometers it is necessary the use of an electromagnetic radiation with a smaller wavelength, such as the extreme ultraviolet light with wavelengths between 10 and 70 nm, or the X-rays with wavelengths between 0.1 and 10 nm.

Although contact mode is the method that provides higher resolution, it is not used today because of the aforementioned problems. The difficulty in maintaining a small and fixed distance between the mask and the substrate, and the poor resolution represent the main drawbacks for proximity mode method. Projection mode photolithography avoids these problems because it does not require contact with the substrate. In addition, its

reduction optics allow the use of masks with low-resolution features compared to those needed for the devices.²⁷⁻³⁰

7.1.3. Light interference lithography

Laser Interference Lithography (LIL) is a straightforward technique to prepare linear micropatterns on polymeric substrates. This process is based on duplicating the interference patterns of two or more superimpose coherent laser beams onto a substrate covered by a photoreactive resin. Photolithography is a well-established method in semiconductor technology to fabricate well-defined microstructures with great consistency.

Because of their versatility, monochromaticity as well as high power lasers have become one of the commonly used techniques to prepare micropatterned surfaces, and/or to modify its chemical properties. Using a focused laser beam, lines or holes can be directly written onto the surface; however, only one of the patterns can be drawn each time. Monolayer or photosensitive films, such as the photoresists, do not need very high fluency to be patterned by means of a laser projection process through a mask. Laser Interference Lithography (LIL) provides another straightforward and efficient technique to prepare micropatterns on ceramic, metallic and polymeric surfaces even in large areas.

As it has been aforementioned on the chapter 2, the interference patterns are obtained by the superposition of two or more beams which are coherent with each other. The beams coming from different sources are mutually incoherent and, usually, no interference is observed. However, if all the interfering beams are originated from the same source, the beam fluctuations are generally correlated and the beams are known as coherent. The interference fringe period (Λ) depends on the light wavelength (λ) and the angle of the intersection between the two incident beams (θ).

Moreover, in order to obtain smaller features other approaches have been used, such as select shorter light wavelengths (Deep Ultraviolet (DUV) or Extreme Ultraviolet (EUV) lithography) or using immersion techniques among others. Regarding to the implementation of the systems, Lloyd's mirror configurations, beam-splitters or diffractive elements have been employed.³¹⁻³³

a) Lloyd's mirrors light interference lithography

In the case of Lloyd's mirror experiment, the interference pattern is produced by interaction between the light coming from a punctual light source and the reflection of this light in a plane mirror. Light reflection at the mirror produces a π phase shift. Thus, the pattern is almost identical to that produced in Young's double-slit experiment except for the fringe displacement due to the π phase shift. Consequently, in the paraxial approximation uniformly spaced fringes are obtained, but it can be corrected replacing the plane mirror by a mirror in angle with the incident beam.

Photolithographic techniques were developed to create nanoscale patterns with a regular distribution over large areas. Most of the developments have been made under these conditions, with successful and promising results. Motivated by these excellent results, the photolithographic techniques have been used for patterning structures with a regular distribution in all three spatial directions.

The procedures to develop these 3D structures are based on two actuation modes. The first one, which is the most direct way to apply the photolithographic methods, consist in making these structures grow by successive different photo-exposures to sequentially stacked photo-resin layers. The second and most innovative is known as holographic photolithography.

Nowadays, it is still a challenge to achieve true manufacturing 3D structures with interesting applications such as photonic crystals. Some of these challenges are:

- 1) Obtain sub-micron periodicity for near-IR telecommunication wavelengths ($\lambda = 1.33 - 1.55 \mu\text{m}$).
- 2) Get a large number of structures with tailored shapes, functionalities, and sizes.
- 3) Allow mass-productions in large areas.
- 4) Provide fine control of defects.
- 5) Create structures with a large index of contrast (e.g. $n \geq 2$ for diamond symmetry) for a wide band gap.

b) Holographic interference lithography

Many different materials and 3D fabrication approaches have been investigated. For the large-scale fabrication of submicron features, these approaches mainly rely on the optical projection lithography. This method is limited to 2D patterning and, therefore, requires laborious layer-by-layer photolithography and etching processes to generate the continuous 3D structures. To use the projection lithography different expensive masks are required to form each layer, making this method really expensive. Furthermore, precise optical systems with vertical and horizontal steppers are required for repositioning and registration. Thus, the fabrication of 3D structures using this method is limited to a few layers.

Interference lithography allows us to precisely control both the size and shape of the resulting structures, and a wide range of grid lattices through the suitable arrangement of the laser beams can be achieved. Despite the number of accessible lattice symmetries and lattice sizes, this method may be limited by the grade of interaction between the polymer and the substrate, and the space available for arranging the multiple beams. Moreover, it is not easy to accurately introduce features using only the multi-beams interference lithography.

Possible solutions to obtain the symmetry are the use of phase change masks or translation stages. Meanwhile the use of index matching fluids and photoresists, or multiple exposures allow better control on the lattice size and the scalability. Since this

method is compatible with multi-photon lithography, based on the arbitrary pattern similar to the structures in photochemical polymers, many researchers are exploring possibilities to integrate multiple-beam interference lithography and two-photon lithography. This will enable a rapid in situ production of 3D structures with controlled functional elements (e.g. cavity defects and waveguides) through sequential exposures to multi-photon beams and interference, or viceversa, that are the beginning of Holographic Interference Lithography technique.^{34–37}

7.1.4. Poly(4-hydroxystyrene) photoresist tone;

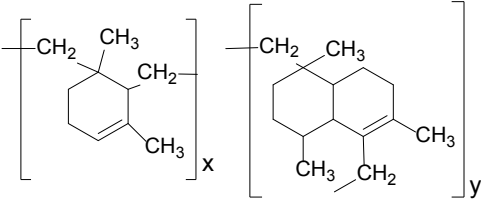
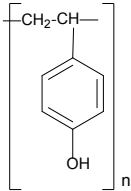
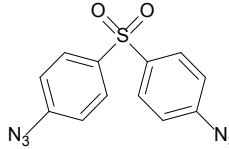
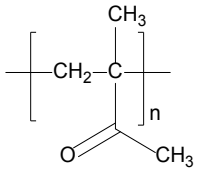
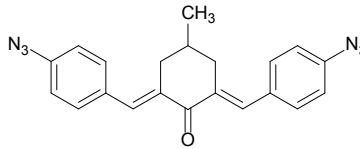
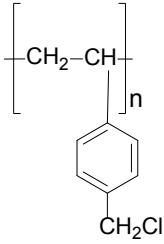
photo-polymerization reactions

The photoresists (like the photoresins) are a very important element in photolithographic techniques, as they are the substrate where the model will be replicated. The characteristic that makes the photoresists suitable for use as substrates in these techniques is its chemical sensibility to light. Depending on its solubility evolution after exposure, the resists can be classified as positive and negative resists. Positive resists are those that after be exposed to light become soluble; whereas negative resists are those in which the lighted parts become insoluble (cured) remaining soluble the unexposed sections. The most typical photoresists are based on polymers as poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(methyl glutarimide) (PMGI), formaldehyde resins or epoxy phenol resins (SU 8) (**Table 7.1**).^{38–41}

The commercial photoresin used in this work (TSMR-iNO27 negative-tone resist) is based on poly(4-hydroxystyrene), also known as poly(vinyl phenol) (PVPh). In this resin two processes take place. The first one is the crosslinking by cleavage of the polymeric chains, due to the effect of light of Deep Ultraviolet spectra (DUV) at 248 nm. The second reaction process is based on phenol-formaldehyde reactions. These reactions are used to amplify the resin light sensibility becoming the photoresins active to i-lines wavelength (365 nm); this is done in order to avoid the larger absorption at shorter wavelengths. Thus, a molecule with formaldehyde chemical groups is added in the

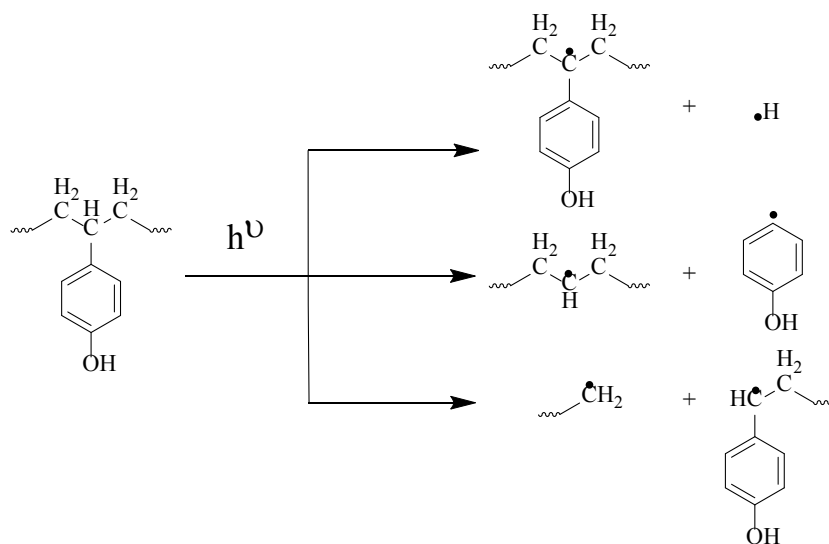
phenol-formaldehyde resins, which is known as crosslinking agent and a photoacid generator.

Table 7.1.- Basic elements of photo negative resists.⁴²⁻⁴⁴

Resist repeat unit	Sensitizer	Sensitivity relative to PMMA
<p>Cyclic polyisoprene</p> 	<p>Bis-Azide</p> $\text{N}_3\text{—R—N}_3$	60-450
<p>Poly(4-hydroxystyrene) or Poly(vinyl phenol)</p> 	<p>3,3'-Diazido-diphenyl sulfonate</p> 	50
<p>Poly(methyl-isopropenyl-ketone)</p> 	<p>2,6-Di(4-azido benzylidone)-4-methylcyclo-hexanone</p> 	100
<p>Chloromethylated polystyrene</p> 	<p>none</p>	40

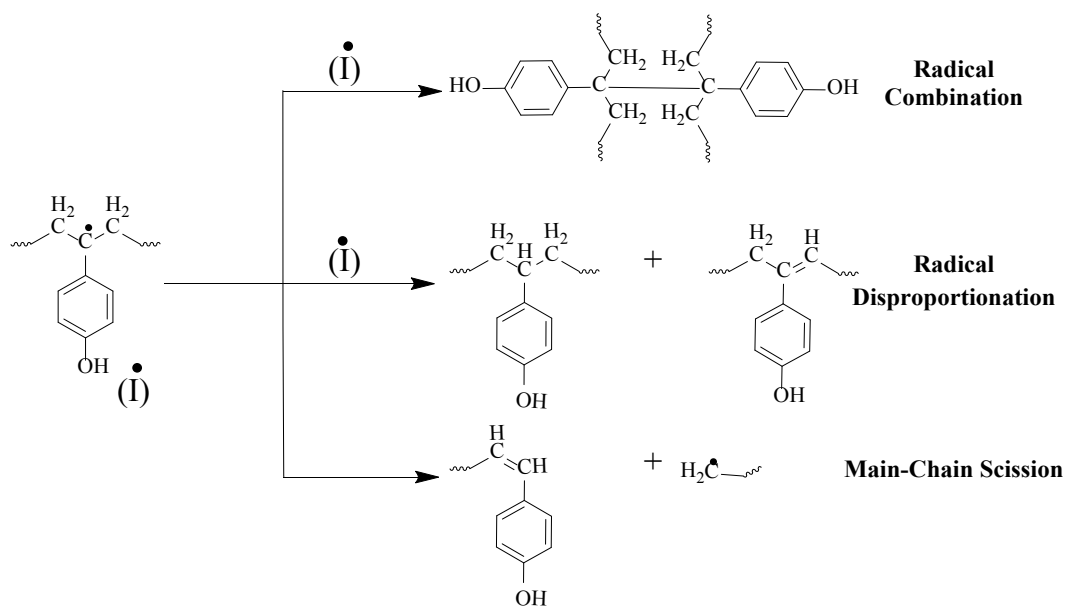
a) Poly(4-hydroxystyrene) polymeric chain cleavage and crosslinking

The crosslinking of polymers by light is due to the radicals generated by the bond cleavage both of the backbone as the side groups. For poly(4-hydroxystyrene) the cleavage reactions of the backbone are those characteristics for the polymers belonging to the styrene family (**Scheme 7.1**), while in the side groups is the phenol group which is involved in the formation of the radicals (**Scheme 7.2**).



Scheme 7.1. - Primary reactions in the photolysis of poly(4-hydroxystyrene).

The deactivation of the excited singlet phenolic group take place by two main routes: cleavage of the O–H bonds, and the intersystem crossing to the triplet state (**Scheme 7.3**). Thus, the phenoxyl radicals can be coupled to form crosslinks (**Scheme 7.4**). If there is oxygen in the atmosphere, additional phenoxyl radicals can be formed by reaction between the triplets excited phenolic groups with the oxygen (**Scheme 7.5**).



Scheme 7.2.- Reaction of a benzyl-type macroradical formed in the photolysis of poly(4-hydroxystyrene).

Bond cleavage in side chains results in the formation of lateral macroradicals, which can give rise to the release of low molar mass compounds and can also form inter- and intramolecular crosslinks. Therefore, the main-chain scission and the crosslinking may occur simultaneously. Both processes cause changes in the molar mass distribution and in the average molar mass of the polymer. The weight-average molar mass (M_w , $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) of linear polymers undergoing simultaneous main-chain cleavage and crosslinking depends on the absorbed dose D_{abs} ($\text{photons}\cdot\text{g}^{-1}$) according to equation (7.1).

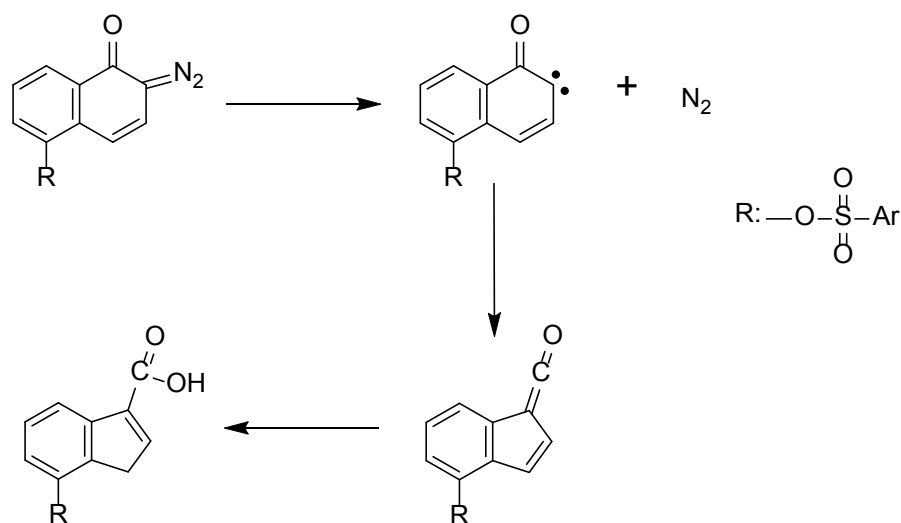
$$\frac{1}{M_{w,D}} = \frac{1}{M_{w,0}} + \left(\frac{\phi(S)}{2} - 2\phi(X) \right) \frac{D_{\text{abs}}}{N_A} \quad (7.1)$$

main-chain ruptures and crosslinks are randomly distributed along the polymer chains. Crosslinking predominates if $\phi(S) < 4\phi(X)$. In this case, the reciprocal average molar mass decreases, i.e. M_w increases with increasing absorbed dose. On the other hand, main-chain cleavage predominates if $\phi(S) > 4\phi(X)$. In this case, the reciprocal average molar mass increases, i.e. M_w decreases with increasing absorbed dose. In this context, it should be noted that predominant main-chain cleavage causes a deterioration of important mechanical properties that are related to the molar mass of the polymer.⁴⁵

b) Poly(4-hydroxystyrene) photo-tone chemical amplification

The amplification of poly(4-hydroxystyrene) to use as photo-tone is based on phenol-formaldehyde resin chemical reactions. Depending in which reaction is based, poly(4-hydroxystyrene) can be used as positive or as negative photoresist. The most used positive poly(4-hydroxystyrene) photoresists are based on diazonaphthoquinone (DNQ) and a novolac resin (phenol-formaldehyde resin), where the DNQ molecule is responsible for increasing the resin dissolution rate.

DNQ are used in tone resists based on novolacs. These tones consist of a soluble phenol-formaldehyde type polymer solution (polycondensation reaction stops before crosslink formation), containing a high proportion of cresol moieties and DNQ as dissolution inhibitor. The DNQ photoexposure induces the release of nitrogen (N_2), which is followed by a Wolff rearrangement to give an indene ketene. In the presence of water, this reacts to form the corresponding 3-indene carboxylic acid (**Scheme 7.6**). The latter accelerates the dissolution of the exposed areas of the coating on top of the wafers.

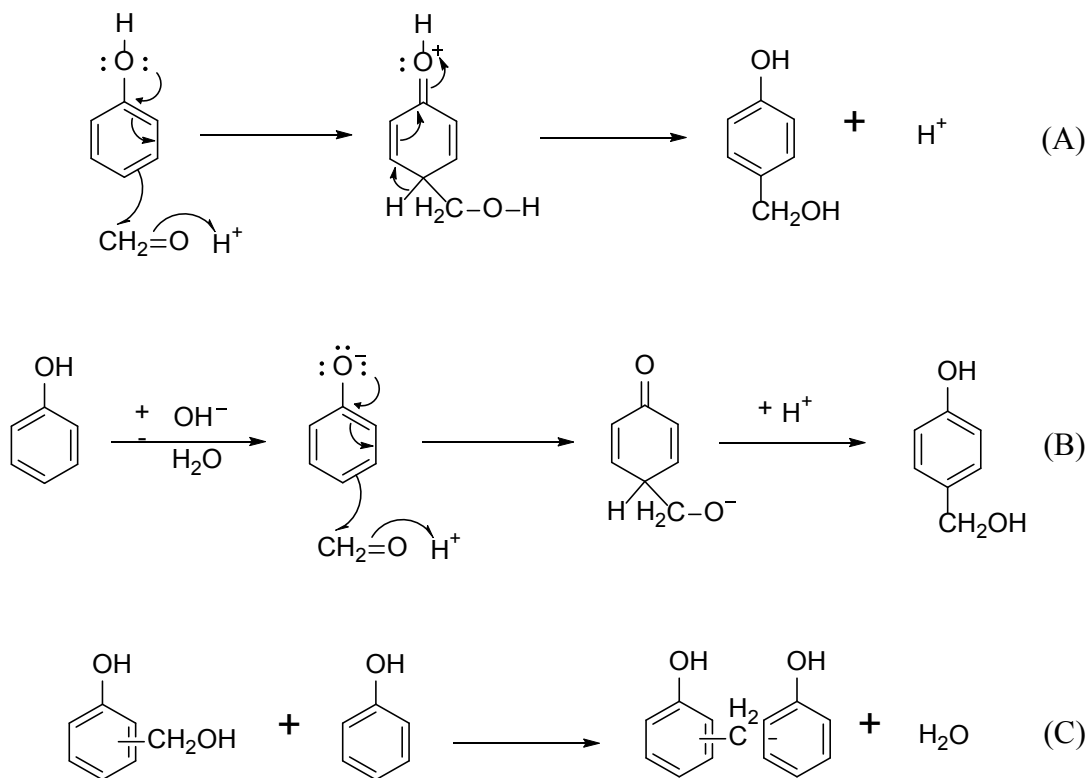


Scheme 7.6.- Photolysis of 2-diazonaphthoquinone, 2-DNQ.

c) Phenol-formaldehyde general proceedings

The general polycondensation reactions of the phenolic resins can be base-catalyzed to form resol type resins, or acid-catalyzed to form novolac resins. Another difference between resols and novolacs is that the novolac resins are synthesized with sub-stoichiometric amount of aldehyde, way that the molecular growth can be controlled. To have the same control on the molecular growth in the resol synthesis, per each phenol mol will be add another mol of aldehyde.

The synthesis of the novolac resins follows two routes. The first one is based on the electrophilic attack by the carboxylic group of the aldehyde molecule to the ortho- and para- positions of the phenolic molecule, based on the acid-catalyzed route (**Schema 7.7-A**). The second one is based on the phenolate anion formation, based on basic catalysis (**Schema 7.7-B**). The hydroxymethyl compounds formed are unstable in acidic medium and are rapidly converted into compounds linked by methylene bridges (**Schema 7.7-C**).



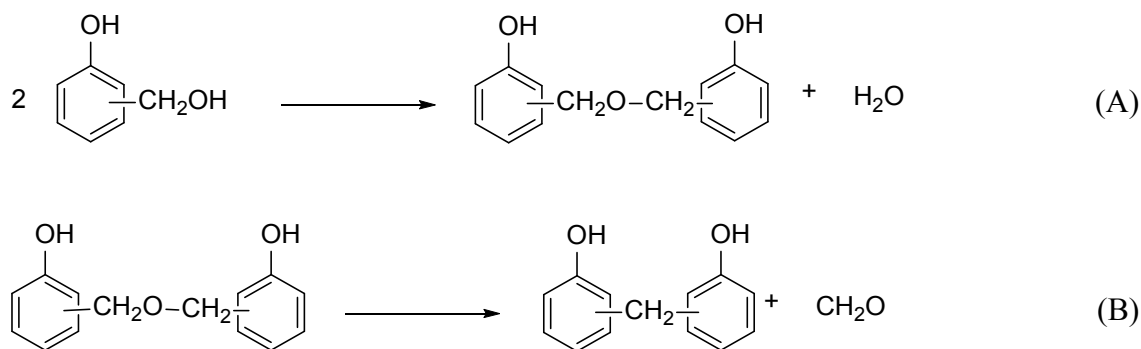
Scheme 7.7.- Novolac resins polyaddition reaction by acid-catalyzed route.

As a result of resol polycondensation reaction type, the hydroxymethyl group and the dimethylene ether bridge are formed. These functional groups are reactive groups. For commercial use often the polycondensation is stopped before completion and then restarted by heating and/or by addition of catalysts. The synthesis of resols is only catalyzed by bases or salts of weak acids or bases; whereas as a result of catalyst used the phenol is going to be substituted by hydroxymethyl groups in ortho- or para- positions (**Schema 7.7-B**). By reaction between the ortho- position hydroxymethyl groups will be formed dimethylene ether bridges (**Schema 7.8-A**), which can be converted in methylene bridges (**Schema 7.8-B**).

d) Phenol-formaldehyde resins components

In the synthesis of phenol-formaldehyde resins can be used unsubstituted phenol, substituted phenols (cresols and xylenols) or mixtures of them. Resins produced from

cresols are more compatible to hydrophobic substances than those produced from phenol. This is the reason why phenol-formaldehyde resins synthesized from cresols are principally used for the production of varnish resins. Cresols are a mixture of isomers which contain all three cresol isomers, meta-, ortho- and para-cresol, and usually also 2,6-dimethylphenol. The para-alkylphenols are bifunctional compounds towards formaldehyde, that is, resols produced from para-alkylphenols can not crosslink directly on heating. Cresols have been widely employed in the formulations of commercial mixtures based on phenol-formaldehyde polycondensates.



Scheme 7.8.- Resol resins polycondensation reaction catalyzed by bases or salts of weak acids or bases.

In the synthesis of phenol-formaldehyde resins formaldehyde derivatives are also used that can be of different molecular weights. The most important for the production of phenolic resins is formaldehyde, used as aqueous solutions. These aqueous solutions contain formic acid (oxidation product of formaldehyde) and methanol. Methanol is added to inhibit the formation of higher molecular mass poly(oxymethylenes), which would precipitate from the aqueous solution. Other formaldehyde derivative with relatively low molecular weight is the paraformaldehyde; that depolymerizes in the reaction mixture. Higher aldehydes are less important and, thus, less used. In the presence of basic catalysts they frequently undergo side reactions and therefore can only be reacted in an acidic medium.

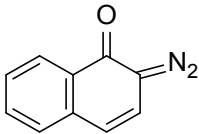
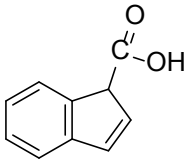
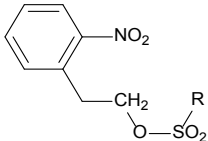
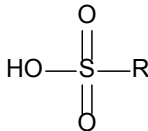
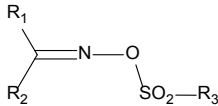
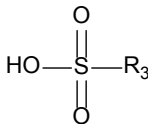
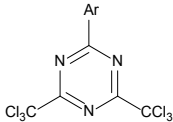
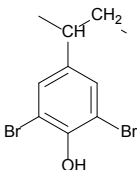
The catalytic action of acids on the condensation to produce novolacs is essentially a function of the hydrogen ion concentration. The nature of the anion is less important but must be taken into account because of possible side reactions (sulphonation, ester formation). Bases or salts of weak acids and bases are suitable compounds as catalysts for resols and novolacs (**Table 7.2**). The cations of catalyst are particularly important, whereas alkali hydroxides catalyze the reaction of phenol with formaldehyde in both the ortho- and para-positions.⁴⁵⁻⁵⁰

7.1.5. Anti-reflective coating (ARC)

The anti-reflective coatings (ARC) are sacrificial thin films, essential to improve the resolution of imprinting pattern by minimizing the substrate reflectivity. The characteristics that should have the anti-reflective coatings are: a large absorbance to light or radiation, no intermixing with the photoresist (being insoluble in the photoresist solvent), no diffusion of low molecule substances from the bottom of the anti-reflective coating to the photoresist during the heating-baking, and a dry etching rate higher than that of the photoresist.

Anti-reflective coating materials for photolithography include one or more organic dyes incorporated into spin-on-glass (SOG) materials. The SOG materials are siloxane, sesquioxane and silicate polymers. The chromophores of suitable dyes typically have from one to three benzene rings that may or may not be fused. Incorporable dyes have an accessible reactive group attached to the chromophore (**Table 7.3**). A method for making a dyed spin-on-glass composition consists in the reaction between one or more alkoxy silanes and one or more incorporated organic dyes in an acid/water mixture (**Scheme 7.9**). The solids content for the solution was adjusted to be 3 to 7% by weight for spin-coating.⁵¹⁻⁵⁵

Table 7.2.- Typical organic photoacid generator for poly(4-hydroxystyrene) formaldehyde photoresist.

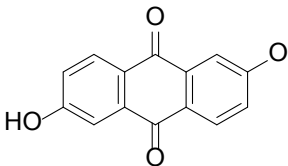
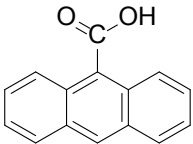
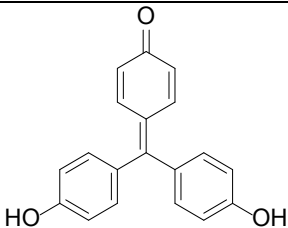
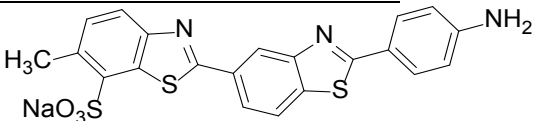
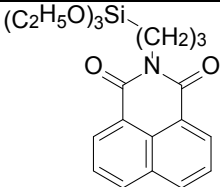
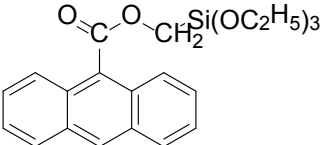
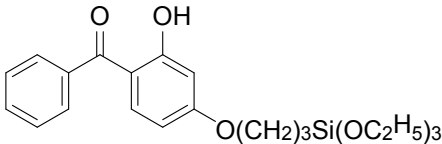
Acid generator	Acid
Diazonaphthoquinone (DNQ)	
	
o-Nitrobenzyl sulfonates	
	
Imino sulfonates	
	
2-Aryl-4,6-bis(trichloromethyl)triazines	
	HCl
o,o'-Dibromophenol	
	HBr

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. Materials

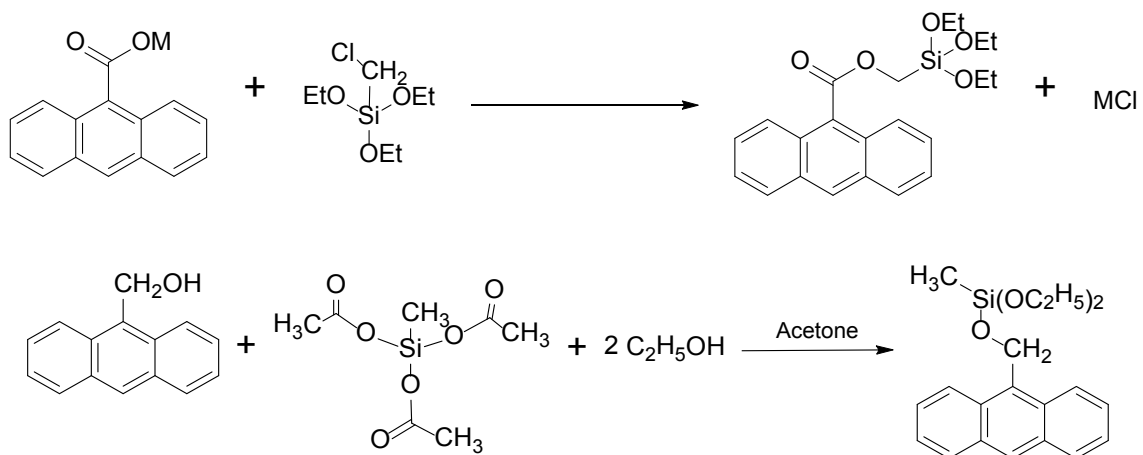
Styrene (S) (Aldrich, France, 99%), 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene (5FS) (Aldrich, France, 99%), and t-butyl acrylate (tBA) (Sigma-Aldrich, Lyon, France; 98%) were distilled under reduced pressure over calcium hydride before use. Copper (I) Bromide (CuBr) (Sigma-Aldrich, Lyon, France; 98%), 2,2'-bipyridyl (bipy) (Sigma-Aldrich, Lyon, France; 99%), N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA; Sigma-Aldrich, Lyon, France; 99%), phenylethyl bromide (PhEBr; Sigma-Aldrich, Lyon, France; 97%), and other solvents were used as received.

Table 7.3.- Chemical formula of dyes and dyes incorporated into spin-on-glass.

Anthraflavic acid	9-anthracene carboxylic acid	Rosolic acid
		
	Primuline	
		
Triethoxysilylpropyl-1,8-naphthalimide	9-anthracene carboxy-methyl triethoxysilane	2-hydroxy-4(3-triethoxysilylpropoxy)-dephenylketone
		

7.2.2. Synthesis of the block copolymers

The block copolymers employed in this study, i.e. polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS₂₀-*b*-PAA₉) and poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene)-*block*-polystyrene (P5FS₃₁-*b*-PS₂₁) were prepared by ATRP as it was described on the third chapter of the thesis.



Scheme 7.9.- Synthesis of 9-anthracene carboxymethyl triethoxysilane (TESAC) where *M* represents electron donor groups (H, K, Na, etc.) (top), and 9-anthracene methoxymethyl diethoxysilane using methyltriacetoxysilane (down) for ARC formulation.

7.2.3. Supporting substrate surface treatment

In microelectronics it is common to apply different treatments to the silicon wafers in order to harmonize the different substrates that are deposited during the printing process. These treatments are required in the developing of an integrated circuit. Therefore, it is necessary to study how these treatments affect the photoresin and the photoresin mixture behavior after each stage of treatment.

The effect of the superficial chemical groups on the supporting substrate has been studied before the deposition of each of the covering layers over the glass substrate. For that, it was chosen three of the most used full surface cleaning and compatibility treatments in electronics and optical industry. These treatments are the cleaning process with piranha solution (70% H₂SO₄/30% H₂O₂), the solvent soaking cycles process (using deionized water/acetone/2-propanol), and the surface silanization chemical reaction. These treatments are typically used to reject all kind of dirt or to change the superficial chemical groups onto the silicon and silicon oxide surfaces. In this study it has been used both the native negative-tone resist as the negative-tone resist mixed with PS-*b*-PAA block copolymer; the concentration of the solution has been of 30 mg·mL⁻¹. These treatments have been applied following the typical sequence used in printing circuits.

a) Solvent soaking cycles processes

Often dirt containing substrates is limited to fats used during the processing and handling in the industrial processes. However, many of the cleaning methods are chemical cleaning methods that can easily attack the substrate. So in many manuals and working procedures with glass surfaces cleaning processes based on solvents are recommended and developed, since these methods are less aggressive and maintain the substrate integrity, especially on glass surfaces. Besides, in the case of substrates used in electronics, they often undergo a pre-cleaning process, that involves soaking them in ultrasound baths with different solvents with drying times between soaking stages.⁵⁶⁻⁶¹ The most frequently used solvents are the deionized water, acetone and isopropanol (2-propanol), which have been selected in this work to do the soak cleaning.

The process consists in introducing the glass wafers into a Pyrex bath with deionized water, acetone or isopropanol during 2 min. Before introducing the glass wafers in the second bath, they must be dried at 60 °C until total drying (1~5 min). That process has been done at least three times in each solvent.

b) Piranha solution

Piranha solution is used in electronics and optical industry to remove organic residues from substrates, being in particular extensively used in the micro-fabrication laboratories. The traditional piranha solution is a 70/30 mixture of sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrogen peroxide (H_2O_2), but there are many other compositions. This solution must be handled carefully, and substrate cleaning must be done just before application. The substrates were immersed in a piranha solution for 30 min at room temperature. The treated glass wafers were rinsed thoroughly with deionized water several times and dried at 60 °C under vacuum.

Piranha solution is extremely energetic and potentially very dangerous, being both strongly acidic and a strong oxidizer. Thus, it is typically used with silicon and silicon oxide surfaces for oxidation/activation preparation in silanization reactions. As a result of oxidation/activation reaction with piranha solution are generated surface silanol (Si-OH) groups, and a surface with strong polarization.^{1,62,63}

c) Hydrophobization of the substrates by silanization chemical reaction

The silanization reaction is a grafting-to method, which consists in a nucleophilic attack of a silanol group on the support to the silicon atom of the organosilane (**Figure 7.3**). This method can be used to change the superficial chemical groups of any silicon-based substrate as silica, glass, quartz, etc; with many applications in chemistry, physics, and medicine.^{3,64-67} In general, the most used siloxane compounds are the trichlorosilane, triethoxysilane, and trimethylsilane and their derivatives; all with functional groups at one end of the molecule. These molecules are usually used for coating on glass and polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces with siloxane backbones.

The silanization of the glass surfaces have been done with dichlorodimethylsilane (DCDMS). To get the silanized surfaces 10% DCDMS solution in toluene has been

used. The cleaning process consists on immersing the substrates in this solution at least for 10 min at room temperature, after the substrates have been rinsed several times with clean toluene and finally with methanol; the drying step has been done at 60 °C. As a result of this process, no-polar glass surfaces were obtained.^{2,67-69}

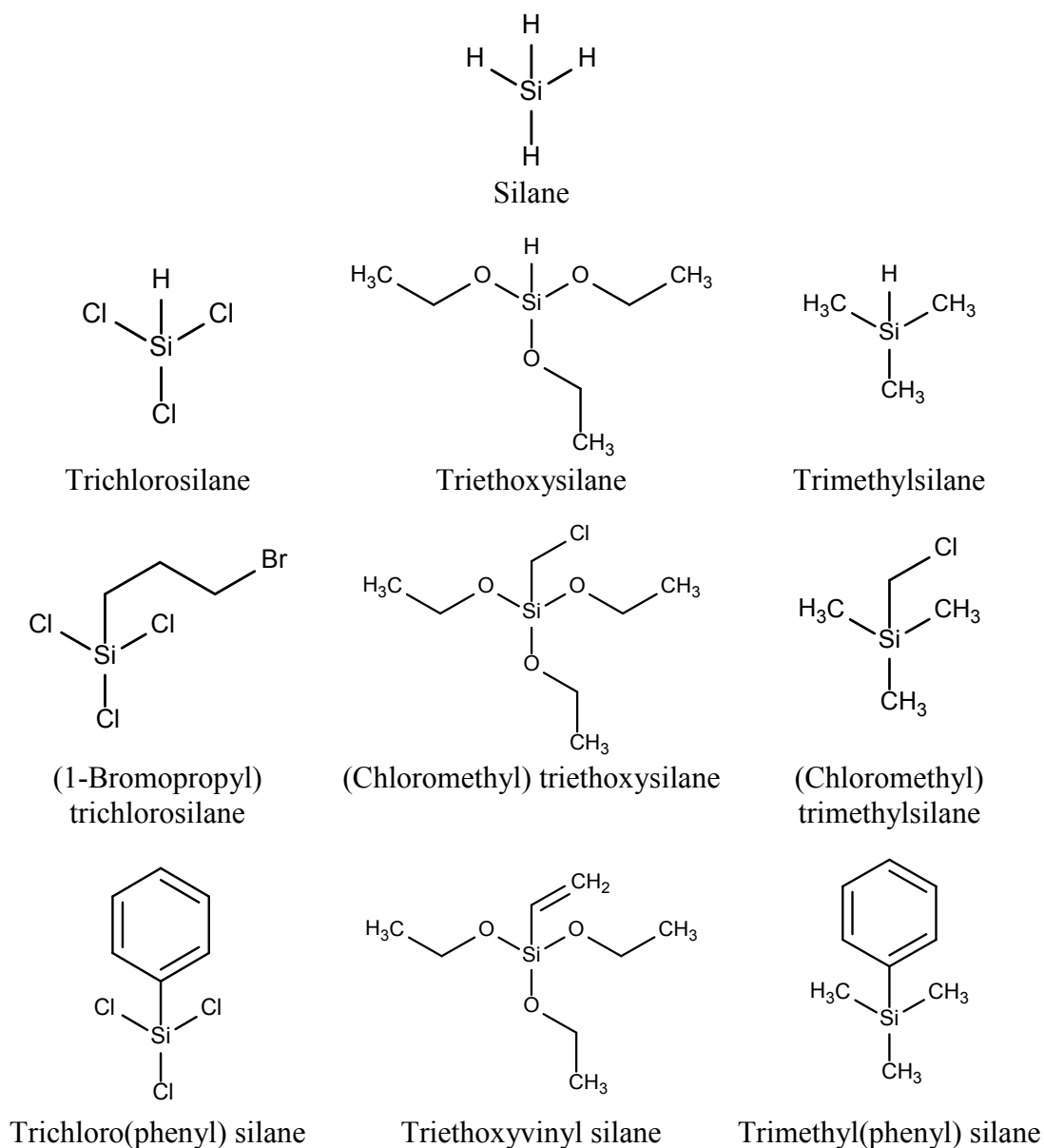


Figure 7.3.- Silane, trichlorosilane, triethoxysilane, trimethylsilane and derivatives structures.

7.2.4. Fabrication of nanopatterned structures by IL system

a) Lloyd's mirror IL

Lloyd's mirror interference lithography system has been used because provides a successful way to create periodic patterns on a substrate.⁷⁰ The system is able to write patterns with periods as small as 200 nm and can be used to write gratings with one exposure while more complex patterns can be obtained with multiple exposures before development.

The basic principle of IL is based on the overlapping of two mutually coherent light beams that forms a standing wave pattern⁷¹. Then, both temporal and spatial coherence should be considered in an IL system. In practical terms, the path lengths of the two interfering beams, from the source to the substrate, must differ by less than the coherence length to form a fringe pattern with good contrast. In our system, the light source is a He-Cd TEM00 laser emitting at fixing wavelength (325 nm). The particular model of laser we use has temporal coherence long enough that this coherence is not a concern.

Spatial coherence refers to the uniformity of the wavefronts across the beam. A source with good spatial coherence will appear to be a point in space, with the wavefronts being concentric spheres centered on this point. As IL system requires good spatial coherence, the light must be spatially filtered before reaching the substrate. As a practical matter the beam must also be expanded to cover the desired exposure area with acceptable intensity/uniformity ratio. In principle, the beam could be expanded just using lenses, but this would introduce major distortions in the wavefronts due to optical aberrations. The problems are avoided by using a lens to focus the beam through a pinhole. Since there are no collimating optics between the pinhole and substrate, the beam expands to a diameter of about 40 cm at the wafer chuck.

7.2.5. Sample preparation

Although the methodology of the substrate preparation depends on the final goal, the use of commercial photoresists (photoresist sensitive to 325 nm) is based on a bi-layer stack formed by an anti-reflective-coating (ARC) and photoresist on top of the substrate. Usually, it is necessary to use a layer of ARC under the photoresist in order to reduce the amount of light reflected back into the resist which can create undesired effects on our patterns. Stack materials are prepared by spin-coating onto thermally oxidized Si (100) wafers, followed by bake steps on a hotplate. We use WiDE-8B (Brewer Science, Inc) as ARC and TSMR-iNO27 (Ohka Co.) as negative tone resin. First 80 nm of WIDE-ARC were spun and baked at 100 and 180 °C for 40 and 60 s respectively. Then 200 nm of TSMR-iNO27 negative-tone resist were applied by spin coating, followed by a hot-plate bake at 90 °C for 90 s.

a) Spatial period and incident angle

The period (Λ) of the fringe pattern is determined by the wavelength and the interference angle, and is given by: $\Lambda = \lambda/2 \sin(\theta)$.

Where λ is the laser wavelength (325 nm) and θ is half the angle between the two interfering beams. The geometry of the Lloyd's mirror is such that a line bisecting the angle between the two beams is normal to the surface. Thus, θ is equal to the incidence angle of both beams.

b) Sample exposure calculations

The exposure time depends on: e (the thickness of the layer), ED (equivalent dose required by a particular resist), $R1$ (top surface reflectivity of the wafer), $R2$ (the reflectivity at the bottom of the resist), θ (the incident angle), and P (the incident laser power).

Mirror and photosensitive substrate are fixed perpendicular in a rotation stage which position has been selected to get the desired period. As the system works at fixed laser power, we control the exposure dose keeping the laser shutter open until the exposure time has finished.

c) Developing processes

TSMR-iNO27 is a negative-tone photoresist, meaning that resist which is not exposed should be removed during development. On the other hand, the advantage of using WIDE-ARC instead of a conventional ARC is that it is etched using the resist developer, so our photoresist and ARC behave exactly the same during developing processes.

After exposure, the templates must be baked again at 110 °C for 90 s to avoid the removal of the resist in the developer. The sample is developed in AZ726 MIF (Microchemicals) for 60 seconds, and then rinsed in DI water to remove the remaining developer.

7.2.6. Characterization

The ^1H and ^{13}C -NMR spectra were registered at room temperature in deuterated chloroform (CDCl_3) solution in Varian INOVA-300. Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) using as internal reference the peak of the trace of undeuterated solvent (δ 7.26 ppm). Size Exclusion Chromatography (SEC) were carried out on chromatographic system (Waters Division Millipore) equipped with a Waters model 410 refractive-index detector. Dimethyl formamide (DMF) (99.9%, Aldrich) containing 0.1% of LiBr, was used as the eluent at a flow rate of 1 mL min^{-1} at 50 °C. Styragel packed columns (HR2, HR3 and HR4, Waters Division Millipore) were used. The molecular weights were estimated against poly(methyl methacrylate) standards. Poly(methyl methacrylate) standards (Polymer Laboratories, Laboratories, Ltd.) between 2.4×10^6 and $9.7 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$ were used to calibrate the columns.

Scanning Electron Microscopy (SEM) was used for surface structural and cross-sectional analysis in a SEM Hitachi S-4800. In order to improve the image quality, the samples were coated with ~ 5-10 nm of Gold prior to scanning (Fine Coat Ion Sputter JFC-1100).

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis was carried by using SPECS (Berlin, Germany) equipped with a Phoibos 150 1D-DLD analyser and a Focus 500 monochromator. The dual anode Al/Ag allowed us to carry out the experiments with power ranging from 400 W for Al and 600 W for Ag.

The morphologies developed on the films were also investigated by Atomic Force Microscopy (AFM). The AFM images were obtained with a Multimode Nanoscope IVa, Digital Instrument/Veeco operated in tapping mode under ambient conditions.

Contact angles were measured with deionized water on a goniometer KSV theta (KSV instruments, Ltd., Finland) at room temperature. Water droplets of 2 μL were placed on the films and a charged coupled device camera was used to capture the images of the water droplets for the determination of the contact angle.

7.3. RESULTS AND DISCUSSION

First it have been patterned the photoresin and the mixture between the photoresin and the polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) copolymer (PS_{20} -*b*- PAA_9) over glass wafers with different chemical nature: high polarity, middle polarity, no polar and metallic. **Figure 7.4** show that the behavior of the photoreaction is not the same for each surface.

The procedure employed to obtain functional patterned surfaces using the IL is depicted in **Figure 7.5**. Solutions of the block copolymers (either PS_{20} -*b*- PAA_9 or P5FS_{31} -*b*- PS_{21}) and the commercial resin with variable block copolymer content (0.3-90 mg mL^{-1}) were spin coated onto previously cleaned SiO_2 wafers (Marienfeld, Laboratory Glassware). The experimental conditions employed lead to films with

~ 380 nm thickness obtained from the AFM cross-sectional profiles. Upon complete solvent removal, the films were laser exposed at different doses by controlling the exposure times between 8 and 13 minutes and fixing the laser power. Finally, rinsing the films with an i-line organic developer allowed us to remove the non-crosslinked areas of the resin and the final surface pattern is obtained.

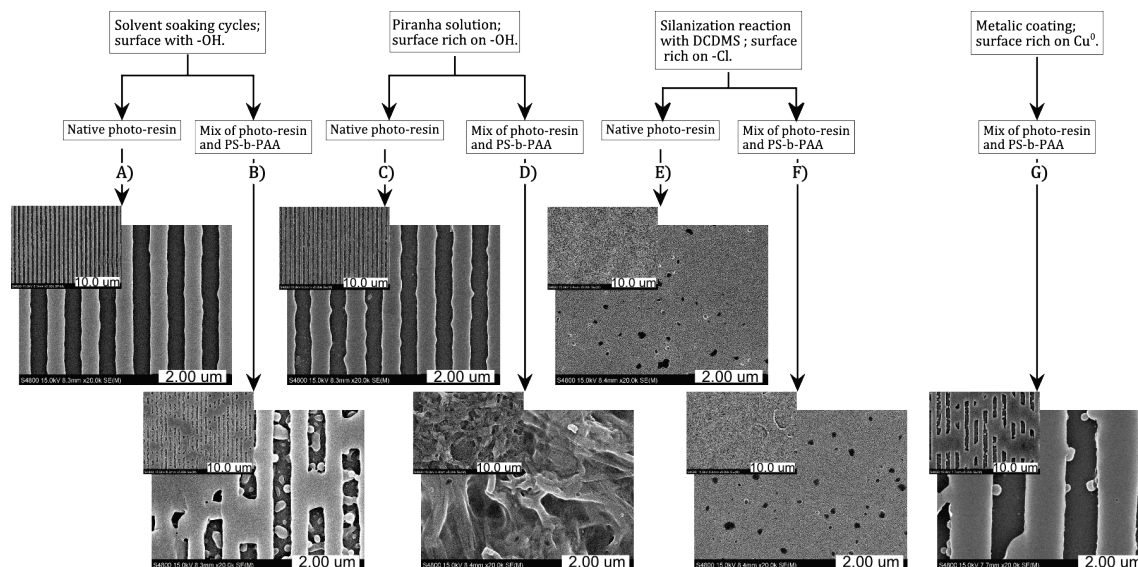


Figure 7.4.- The imprinted patterns after 9 minutes of exposition to IL technique with native photo-resin and photo-resin mixed with 30 mg·mL⁻¹ of PS₂₀-b-PAA₉ for middle polarity surfaces A) and B), high polarity surfaces C) and D), no polar surfaces E) and F) and metallic Cu surface G).

In addition to the high homogeneity of the interfering laser expanded beams, the exposure dose also affects the final geometry of the nanostructured samples. In these series of experiments, we studied the pattern produced at different exposure times ranging from 8 up to 13 minutes. The SEM images of the different surfaces are depicted in **Figure 7.6**. These experiments allowed us to establish the optimal conditions to obtain a regular pattern. As evidenced in **Figure 7.6**, the period of the pattern corresponds to the calculated value according to the optical conditions employed, i.e. 2 μm. However, upon 8 minutes of irradiation we observe the formation of the selected

pattern. The formed lines exhibit a wirewidth of ~ 650 nm as can be seen in the cross-section image in **Figure 7.6**. An increase of the irradiation time up to 10 minutes enlarged the wirewidth of the pattern so that lines with $1.4 \mu\text{m}$ in diameter can be observed. Finally, in those samples irradiated for 11 and 13 minutes, the crosslinking reaction occurs to larger areas and the lines appeared to be interconnected. For example, the pattern irradiated during 13 minutes shows a wavy morphology as a result of the complete interconnection between the lines.

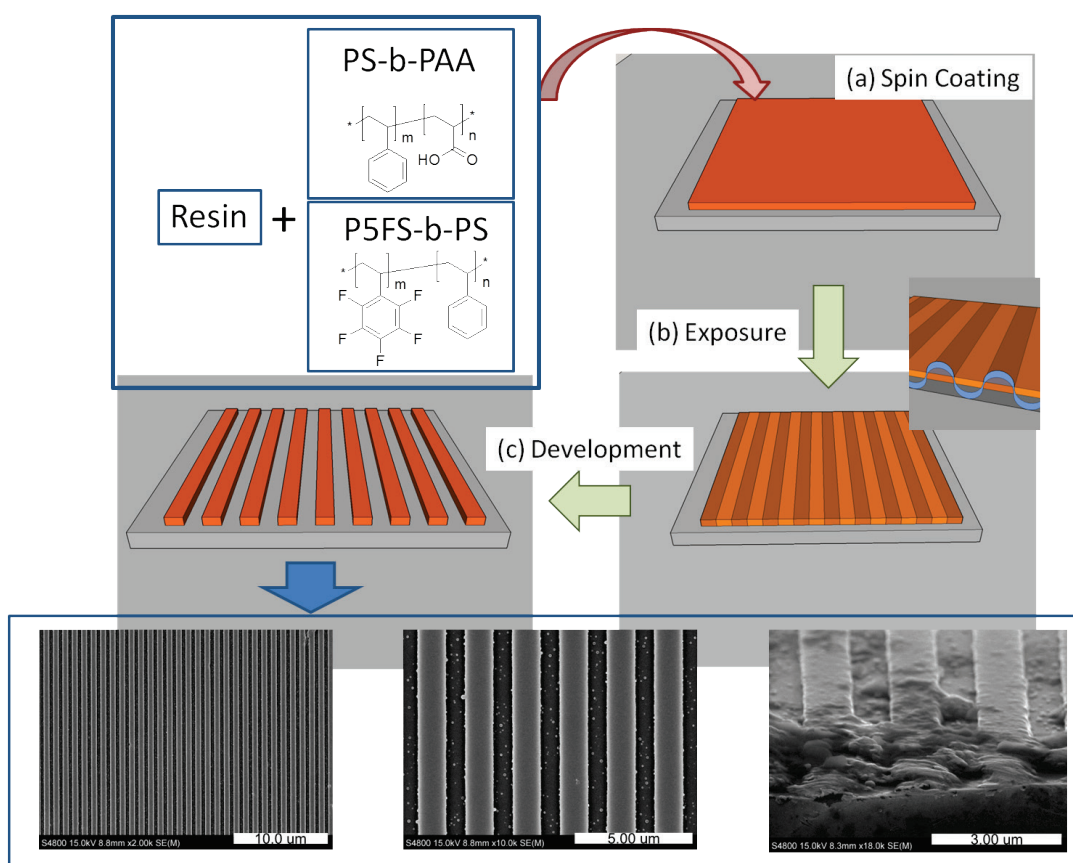


Figure 7.5.- General approach to obtain functional and patterned surfaces using two different block copolymers: $PS_{20}\text{-}b\text{-}PAA_9$ or $P5FS_{31}\text{-}b\text{-}PS_{21}$.

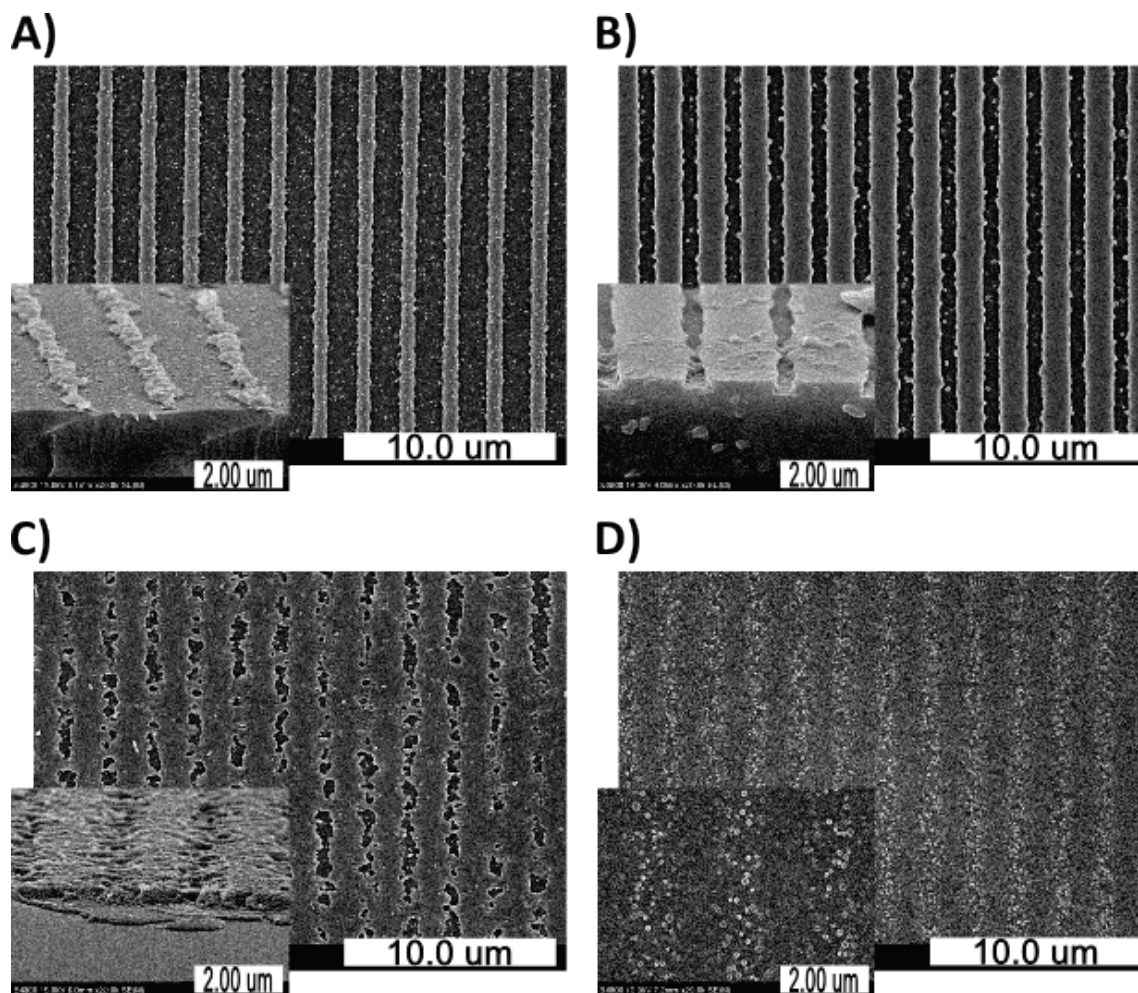


Figure 7.6.- SEM images and cross-sectional profiles of the patterns containing 1.7 mg of PS_{20} - b - PAA_9 block copolymer in 1 mL of resin. The images correspond to different irradiation times: (A) 8 minutes, (B) 10 minutes, (C) 11 minutes and (D) 13 minutes.

Having established the optimal irradiation time, the next step is the evaluation of the amount of copolymer dissolved in the photosensitive resin (PR) on the pattern. Therefore, a series of tests to analyze the effect of the copolymer concentration on the final structured has been performed keeping constant the irradiation time to 10 minutes. The polymer concentrations were varied between 0.3 and 90 mg mL⁻¹ of PS_{20} - b - PAA_9 polymer and 1 and 3 mg mL⁻¹ for the $P5FS_{31}$ - b - PS_{21} block copolymer in the resin

solution. **Figure 7.7** demonstrates that the copolymer concentration does not play a significant role in the pattern resolution for concentrations up to 30 mg mL^{-1} . At this point and in addition to the expected lines, agglomerated structures were observed. Most probably, the interactions or the limited solubility of the block copolymers in the photoresist solution alters the formation of a regular pattern. In view of these results we have limited the polymer concentration to values below 30 mg mL^{-1} .

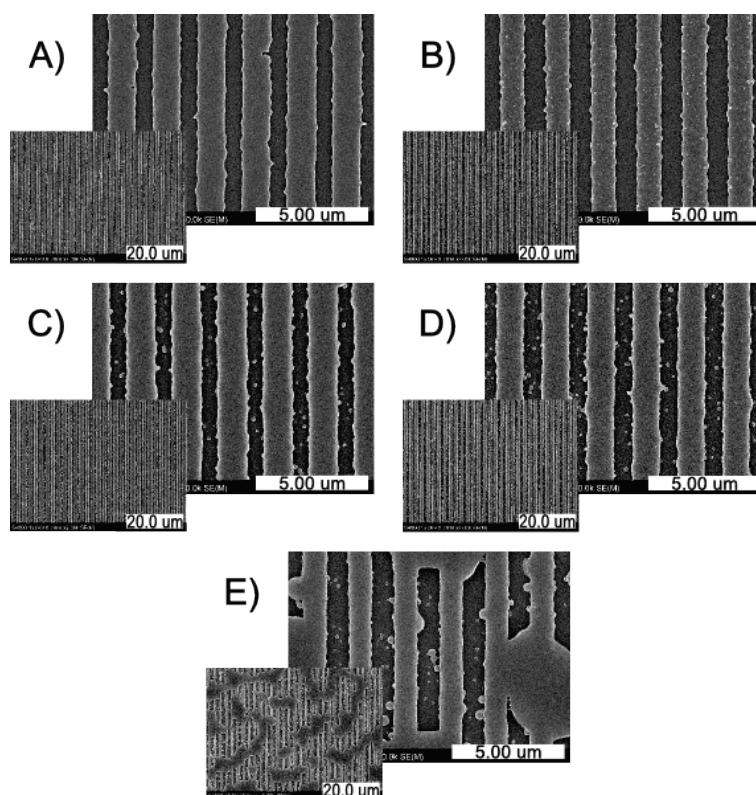


Figure 7.7.- SEM images of the structures obtained (A) no block copolymer, (B) 0.34 mg mL^{-1} (C) 1.7 mg mL^{-1} , (D) 3 mg mL^{-1} , (E) 30 mg mL^{-1} of $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$. (Samples irradiated for 10 minutes).

As depicted in the introduction, the addition of the block copolymers to the photoresist pursues both the control of the surface chemical composition in addition to the pattern formed by IL and their nanostructuration by block copolymer self-assembly. In order to evaluate the surface composition at the polymer air interface, XPS experiments were

carried out. In particular, two signals allowed us to detect the amount of copolymer present at the interface. On the one hand, films containing $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$ as additive has a large amount of oxygen at ~ 528 eV that can be easily detected. On the other hand, those films prepared using $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$ can be equally analyzed by determining the amount of fluor atoms at the surface provided by the integral of the signal at ~ 685 eV. **Figure 7.8** schematically illustrates the surface patterns and the functional groups contained (left and right). Moreover, between both diagrams the amount of either oxygen or fluorinated groups as a function of the amount of block copolymer introduced in the resin solution is represented. In both cases, the amount of interfacial oxygen and fluor atoms increased as the amount of $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$ and $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$ in the resin solution was increased.

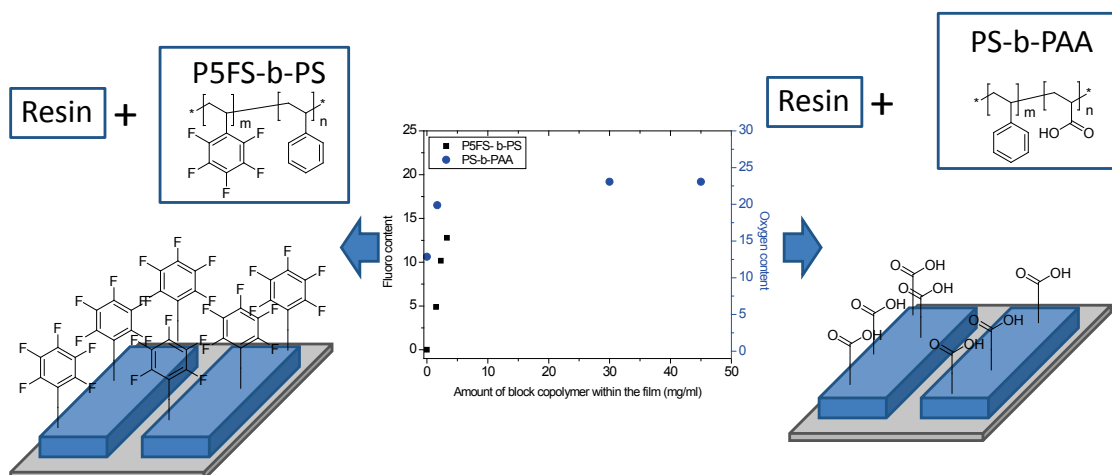


Figure 7.8.- Schematic representation of the patterned surface functionalized with either $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$ or $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$. In the center the amount of either F or O present at the polymer surfaces is presented as a function of the amount of block copolymer (mg mL^{-1}) incorporated in the photoresin.

7.3.1. Microphase separation and hierarchically structured surfaces

We explored two block copolymers with variable compositions as a proof of concept for the elaboration of nanostructured interfaces. Similar diblock copolymers were prepared by our group in the past and exhibited an ordered array of either micellar nanostructures in the case of $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$ ¹⁹ or lamellar phases for $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$.⁷² Based on these previous know how, we explored nanostructure formation on the generated patterns by AFM. As evidenced in **Figure 7.9**, the block copolymer self-assembly occurs at the surface of the micropatterns resulting in the formation of nanostructured domains. In the case of $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$ spherical domains were observed with sizes ranging between 30-70 nm. Most probably the lower spherical domains could be associated to the formation of spherical micelles. On the contrary, higher sizes maybe related to the formation of larger aggregates. Equally, in the surfaces prepared by dilution of the block copolymer, the resin alters the lamellar morphology found in the pure block copolymers. Thus the incorporation of $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$ to the resin produced a disrupted lamellar structure with interlamellar spacing of ~ 22 nm. In comparison with the pure block copolymer materials, the surfaces of our samples partially lose their order, but the main nanometer size domains are maintained.

7.3.2. Anisotropic surface wettability

As we have varied the amount of block copolymer in the studied samples, the surface chemical composition should be accordingly affected. Variations of the surface chemical composition are directly related with changes in the surface wettability of the resulting films. **Figure 7.10** illustrates the contact angle images of two representative films prepared from resin solutions having 3 mg mL^{-1} of $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$ and 30 mg mL^{-1} of $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$. Several important features can be observed in these images: On the one hand, the incorporation of $\text{P5FS}_{31}\text{-}b\text{-PS}_{21}$ produced films with a significant decrease of the surface wettability and exhibiting contact angles up to 129° . On the other hand, films prepared using $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PAA}_9$ as additive clearly improved the surface wettability of the

films. This is in good agreement with the XPS results (**Figure 7.11**) that confirmed the variation of the surface chemical composition.

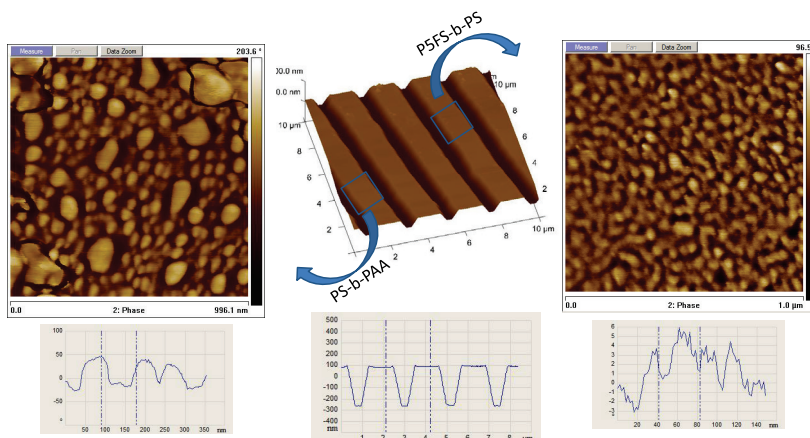


Figure 7.9.- AFM images of the photogenerated structures. Left: Nanostructured exhibited by using $PS_{20}\text{-}b\text{-}PAA_9$ block copolymer. Center: illustrative AFM image of the lines. Right: nanostructures originated in the films using $P5FS_{31}\text{-}b\text{-}PS_{21}$.

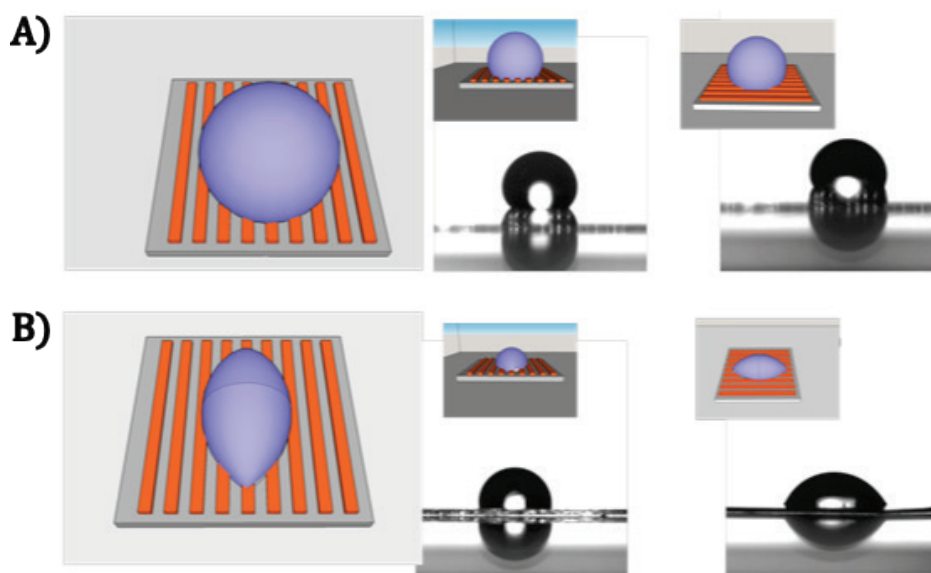


Figure 7.10.- Schematic representation of the contact angle values obtained prepared from solutions of the resin and the block copolymers: (A) 3 mg mL^{-1} of $P5FS_{31}\text{-}b\text{-}PS_{21}$ and (B) 30 mg mL^{-1} of $PS_{20}\text{-}b\text{-}PAA_9$.

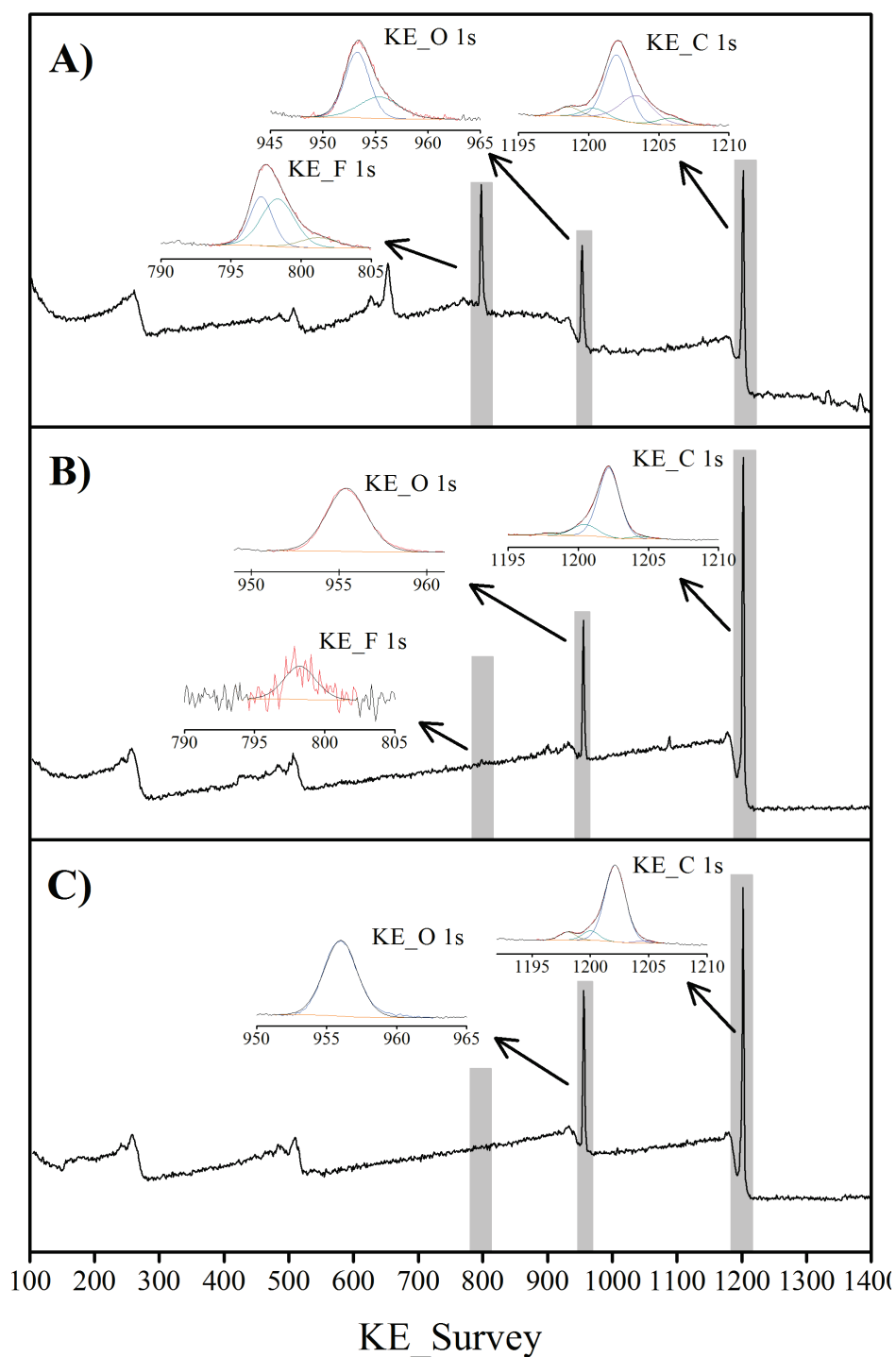


Figure 7.11.- XPS spectra and deconvolution result peaks for a coating of A) photoresin mixed with 1.9% of P5FS₃₁-b-PS₂₁, B) photoresin mixed with 2.1% of PS₂₀-b-PAA₉ and C) native photoresin.

In addition to the above mentioned, the wettability of one-directional patterns exhibit additional features. More precisely, the films exhibit different contact angle depending on the direction. This behaviour is known as an anisotropy effect and results from the difference between the perpendicular contact angle and the parallel contact angle. This observation has been already reported in several studies which were focused on understanding the role of the pattern size on the surface wettability.^{16,21,73}

However, the role of the surface chemistry on the anisotropy remains unexplored. Herein, taking advantage of the possibility to fine tune the surface chemical composition, we have explored this role. In **Figure 7.12** is summarized the contact angle values for different surfaces having variable amounts of either hydrophilic or hydrophobic groups. As expected the incorporation of hydrophobic block copolymer increases the contact angle values and simultaneously the wetting anisotropy. This behavior is in good agreement with those predicted and experimentally observed by Qiao et al.⁷³

More interestingly, the incorporation of amphiphilic block copolymer produces films in which the contact angle parallel to the pattern decreases the contact angle. Thus, whereas films without block copolymer exhibit contact angles of 70° the incorporation of the additives reduces the contact angle values down to ~ 60°. The situation is different in the contact angle values measured perpendicular to the pattern. In this case, the contact angle measured remains almost constant with values around 95-96°. As a result of the decrease of the contact angle in the parallel direction the anisotropy of the films increased accordingly.

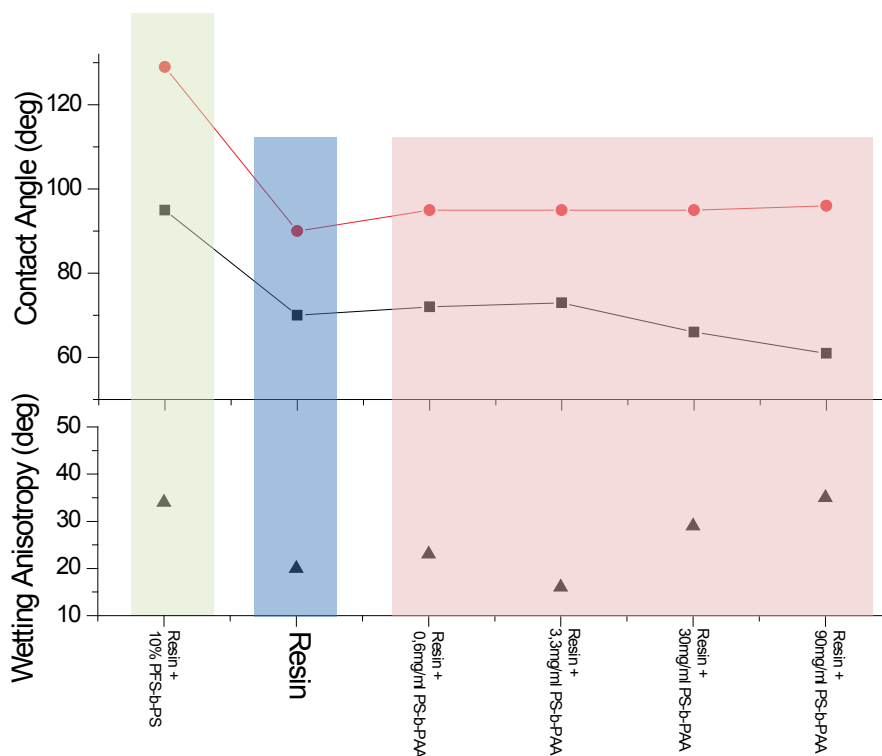


Figure 7.12.- Contact angle of the resin film and those obtained upon incorporation of $P5FS_{31}$ - b - PS_{21} (left) and PS_{20} - b - PAA_9 (right) measured perpendicular and parallel to the lines of the pattern. Below is represented the wetting anisotropy obtained the difference between the parallel and perpendicular contact angle values.

7.4. CONCLUSIONS

We depicted the fabrication of functional and micropatterned surfaces by using IL. This lithographic approach has been extensively employed for the preparation of different nano- and micrometer scale surface patterns. However, the preparation of functional and structured patterns based on this technology remains unexplored. The approach employed involves the incorporation of functional additives, in this case block copolymers into the resin solution, so that upon film preparation and exposure the micropatterned surface will additionally exhibit a variable surface chemical composition.

Control over the surface chemical composition and pattern allow us to extend the range of applications of commercially available photoresins. In particular, we explored the anisotropy of the films with either hydrophobic or hydrophilic surface groups. We observed that the incorporation of hydrophobic groups allow us to prepared hydrophobic surfaces exhibiting contact angles above 130° . On the contrary films having PS₂₀-*b*-PAA₉ as additive permitted the preparation of hydrophilic surfaces with contact angle values below 60° .

Moreover, we have observed that the anisotropy of the surfaces increases for the incorporation of the largest amount of block copolymers. These results open new ways for the use of such materials in such applications as control and transport on microfluidic devices, antifouling surfaces or biomedical applications.¹⁶⁻¹⁹

7.5. BIBLIOGRAPHY

- (1) Wong, I.; Ho, C.-M. Surface Molecular Property Modifications for Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Based Microfluidic Devices. *Microfluid. Nanofluidics* **2009**, *7* (3), 291–306.
- (2) González-Sáiz, J. M.; Fernández-Torroba, M. A.; Pizarro, C. Study by Response Surface Methodology of the Swelling Kinetic of Weakly Basic Polyacrylamide Gels in Water. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35* (3), 509–516.
- (3) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5437–5527.
- (4) Choi, C.-H.; Kim, C.-J. Fabrication of a Dense Array of Tall Nanostructures over a Large Sample Area with Sidewall Profile and Tip Sharpness Control. *Nanotechnology* **2006**, *17* (21), 5326–5333.
- (5) Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. Polymer Brushes via Surface-Initiated Polymerizations. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22.
- (6) Acikgoz, C.; Hempenius, M. A.; Huskens, J.; Vancso, G. J. Polymers in Conventional and Alternative Lithography for the Fabrication of Nanostructures. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (11), 2033–2052.
- (7) Aherne, A.; Alexander, C. Bacteria-Mediated Lithography of Polymer Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (36), 8771–8772.
- (8) Alexander, C.; Vulfson, E. Spatially Functionalized Polymer Surfaces Produced via Cell-Mediated Lithography. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (9), 751–755.
- (9) Zhang, J.; Du, J.; Yan, M.; Dhaliwal, A.; Wen, J.; Liu, F.; Segura, T.; Lu, Y. Synthesis of Protein Nano-Conjugates for Cancer Therapy. *Nano Res.* **2011**, *4* (5), 425–433.
- (10) Hyuk Moon, J.; Yang, S. Creating Three-Dimensional Polymeric Microstructures by Multi-Beam Interference Lithography. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2005**, *45* (4), 351–373.
- (11) Guo, H. C.; Nau, D.; Radke, A.; Zhang, X. P.; Stodolka, J.; Yang, X. L.; Tikhodeev, S. G.; Gippius, N. A.; Giessen, H. Large-Area Metallic Photonic Crystal Fabrication with Interference Lithography and Dry Etching. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2005**, *81* (2–3), 271–275.

- (12) Wolferen van, H.; Abelmann, L.; Wolferen, H.; Abelmann, L. Laser Interference Lithography. In *Lithography: Principles, Processes and Materials*; Hennessy, T. C., Ed.; Nova Publishers: Hauppauge NY, USA, 2011; pp 133–148.
- (13) Lu, C.; Lipson, R. H. Interference Lithography: A Powerful Tool for Fabricating Periodic Structures. *Laser Photonics Rev.* **2010**, *4* (4), 568–580.
- (14) Oliver, J.; Huh, C.; Mason, S. Resistance to Spreading of Liquids by Sharp Edges. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *59* (3), 568–581.
- (15) Johnson, R. E.; Dettre, R. H. Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (7), 1744–1750.
- (16) Xia, D.; Johnson, L. M.; López, G. P. Anisotropic Wetting Surfaces with One-Dimensional and Directional Structures: Fabrication Approaches, Wetting Properties and Potential Applications. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (10), 1287–1302.
- (17) Zheng, Y.; Gao, X.; Jiang, L. Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings. *Soft Matter* **2007**, *3* (2), 178–182.
- (18) Kim, T.; Suh, K. Y. Unidirectional Wetting and Spreading on Stopped Polymer Nanohairs. *Soft Matter* **2009**, *5* (21), 4131–4135.
- (19) Malvadkar, N. A.; Hancock, M. J.; Sekeroglu, K.; Dressick, W. J.; Demirel, M. C. An Engineered Anisotropic Nanofilm with Unidirectional Wetting Properties. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (12), 1023–1028.
- (20) Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (24), 1857–1860.
- (21) Xia, D.; Brueck, S. R. J. Strongly Anisotropic Wetting on One-Dimensional Nanopatterned Surfaces. *Nano Lett.* **2008**, *8* (9), 2819–2824.
- (22) Ruiz-Rubio, L.; Marin, J. R. R.; Patrocinio, D.; Laza, J. M. M.; Rodríguez, M.; Garay, M. T. T. Associative and Segregative Phase Behaviour in Mixtures of poly(N-Tert-Butylacrylamide) and poly(N,N-Diethylacrylamide) with poly(4-Vinylphenol): Effect of Solvent and Concentration. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (11), 2495–2502.
- (23) Ruiz-Rubio, L.; Laza, J. M.; Pérez, L.; Rioja, N.; Bilbao, E. Polymer–polymer Complexes of poly(N-Isopropylacrylamide) and poly(N,N-Diethylacrylamide) with Poly(carboxylic Acids): A Comparative Study. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *292* (2), 423–430.

- (24) Pan, Z. Patterning and Structural Engineering of Dimensionally Constrained Functional Oxide Nanostructures PhD Thesis, Northwestern University, 2008.
- (25) Mendes, P. M.; Yeung, C. L.; Preece, J. A. Bio-Nanopatterning of Surfaces. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, 2 (8), 373–384.
- (26) Wouters, D.; Schubert, U. S. Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, 43 (19), 2480–2495.
- (27) Smith, H. I. Low Cost Nanolithography with Nanoaccuracy. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2001**, 11 (2), 104–109.
- (28) Alexe, M.; Harnagea, C.; Hesse, D. Non-Conventional Micro- and Nanopatterning Techniques for Electroceramics. *J. Electroceramics* **2004**, 12 (1/2), 69–88.
- (29) Menard, E.; Meitl, M.; Sun, Y.; Park, J. Micro-and Nanopatterning Techniques for Organic Electronic and Optoelectronic Systems. *Chem. ...* **2007**.
- (30) Karp, J. M.; Yeo, Y.; Geng, W.; Cannizarro, C.; Yan, K.; Kohane, D. S.; Vunjak-Novakovic, G.; Langer, R. S.; Radisic, M. A Photolithographic Method to Create Cellular Micropatterns. *Biomaterials* **2006**, 27 (27), 4755–4764.
- (31) Yu, F.; Li, P.; Shen, H.; Mathur, S.; Lehr, C.-M.; Bakowsky, U.; Mücklich, F. Laser Interference Lithography as a New and Efficient Technique for Micropatterning of Biopolymer Surface. *Biomaterials* **2005**, 26 (15), 2307–2312.
- (32) Rodriguez, A.; Echeverría, M.; Ellman, M.; Perez, N.; Verevkin, Y. K.; Peng, C. S.; Berthou, T.; Wang, Z.; Ayerdi, I.; Savall, J. Laser Interference Lithography for Nanoscale Structuring of Materials: From Laboratory to Industry. *Microelectron. Eng.* **2009**, 86 (4), 937–940.
- (33) Xie, Q.; Hong, M. H.; Tan, H. L.; Chen, G. X.; Shi, L. P.; Chong, T. C. Fabrication of Nanostructures with Laser Interference Lithography. *J. Alloys Compd.* **2008**, 449 (1), 261–264.
- (34) Witzgall, G.; Vrijen, R.; Yablonovitch, E.; Doan, V.; Schwartz, B. J. Single-Shot Two-Photon Exposure of Commercial Photoresist for the Production of Three-Dimensional Structures. *Opt. Lett.* **1998**, 23 (22), 1745–1747.
- (35) Zhu, X.; Xu, Y.; Yang, S. Distortion of 3D SU8 Photonic Structures Fabricated by Four-Beam Holographic Lithography Withumbrella Configuration. *Opt. Express* **2007**, 15 (25), 16546.

- (36) Moon, J. H.; Ford, J.; Yang, S. Fabricating Three-Dimensional Polymeric Photonic Structures by Multi-Beam Interference Lithography. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (2), 83–93.
- (37) Hada, H.; Yamazaki, H.; Sugeta, Y.; Komano, H.; Ishikawa, K. Chemical-Sensitization Photoresist Composition. US6063953 A, 2002.
- (38) Gusse, A. C.; Miller, P. D.; Volk, T. J. White-Rot Fungi Demonstrate First Biodegradation of Phenolic Resin. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (13), 4196–4199.
- (39) Cho, H.; Kim, J.; Patil, P.; Kim, J. Y.; Kim, T.-H. Synthesis of Succinylated poly(4-Hydroxystyrene) and Its Application for Negative-Tone Photoresist. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103* (6), 3560–3566.
- (40) Okamoto, K.; Matsuda, R.; Yamamoto, H.; Kozawa, T.; Tagawa, S.; Fujiyoshi, R.; Sumiyoshi, T. Deprotonation of Poly(4-Hydroxystyrene) Intermediates: Pulse Radiolysis Study of Extreme Ultraviolet and Electron Beam Resist. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52* (6S), 06GC04.
- (41) Sato, M.; Oomori, K.; Iguchi, E.; Ishikawa, K.; Kaneko, F.; Sugeta, Y. Chemical-Amplification-Type Negative Resist Composition, 2000.
- (42) *Semiconductor Lithography*; Moreau, W. M., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1988.
- (43) Murrae J. Bowden; S. Richard Turner. *Electronic and Photonic Applications of Polymers*; Bowden, M. J., Turner, S. R., Eds.; Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 1988; Vol. 218.
- (44) *Polymers for Electronic & Photonic Application*; WONG, C. P., Ed.; Elsevier, 2013.
- (45) *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, 1st ed.; Schnabel, W., Ed.; Wiley-VCH, 2007.
- (46) Wolfgang Hesse. Phenolic Resins. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.
- (47) Lin, Q. Properties of Photoresist Polymers. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer, 2007; pp 965–979.
- (48) Shine, A. D. Polymers and Supercritical Fluids. In *Physical properties of polymers handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: Cincinnati, Ohio, 2007; pp 319–338.

- (49) Sato, M.; Ishikawa, K.; Sugeta, Y.; Yamazaki, H.; Tachikawa, T.; Komano, H. Negative-Working Chemical Sensitization Photoresist Composition, 2002.
- (50) *Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications*; Schnabel, W., Ed.; Wiley-VCH, 2014.
- (51) Kennedy, J. T.; Baldwin-Hendricks, T.; Hebert, M.; Suedmeyer, A. An Anthracene-Organosiloxane Spin On Antireflective Coating for KrF Lithography. In *Proceedings of SPIE*; Fedynyshyn, T. H., Ed.; SPIE, 2003; Vol. 5039, pp 144–151.
- (52) Kennedy, J.; Baldwin, T.; Hacker, N. P.; Spear, R. Spin-on Glass Anti-Reflective Coatings for Photolithography. US 6,268,457 B1, 2001.
- (53) Guerrero, D. J.; Gibbons, S.; Lowes, J.; Mercado, R. Anti-Reflective Coating for Multipatterning Lithography. In *Advances in Resist Materials and Processing Technology XXV*; Henderson, C. L., Ed.; 2008; p 69230X–69230X–7.
- (54) Baldwin, T.; Richey, M.; Drage, J. S.; Wu, H.-J.; Spear, R. Absorbing Compounds for Spin-on-Glass Anti-Reflective Coatings for Photolithography. 6,368,400 B1, April 9, 2002.
- (55) He, L.; Puligadda, R.; Lowes, J.; Rich, M. D. Bottom Antireflective Coatings (BARGs) for 157-Nm Lithography. In *Microlithography 2003*; Yen, A., Ed.; International Society for Optics and Photonics, 2003; pp 1386–1395.
- (56) *Industrial Solvents Handbook, Revised And Expanded*; Cheremisinoff, N. P., Ed.; CRC Press, 2003.
- (57) *Experimental Methods in Tribology*, first.; Stachowiak, G., Batchelor, A. W., Eds.; Elsevier, 2004.
- (58) *Coatings on Glass*, 2nd ed.; Pulker, H. K., Ed.; Elsevier, 1999.
- (59) UCI integrated nanosystems research facility. *Cleaning Procedures for Silicon Wafers*; The university of california: Irvine, 2007.
- (60) Facility, U. integrated nanosystems research. *Cleaning Procedures for Glass Substrates*; The university of california: Irvine, 2007.
- (61) Cirrus. *Solvent Cleaning*; 2007.
- (62) Phaner-Goutorbe, M.; Dugas, V.; Chevlot, Y.; Souteyrand, E. Silanization of Silica and Glass Slides for DNA Microarrays by Impregnation and Gas Phase Protocols: A Comparative Study. *Mater. Sci. Eng. C* **2011**, *31* (2), 384–390.

- (63) Zhao, B. Synthesis of Binary Mixed Homopolymer Brushes by Combining Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (15), 4079–4083.
- (64) Zhao, B.; Brittain, W. J. Synthesis of Polystyrene Brushes on Silicate Substrates via Carbocationic Polymerization from Self-Assembled Monolayers. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 342–348.
- (65) Makamba, H.; Kim, J. H.; Lim, K.; Park, N.; Hahn, J. H. Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) Microchannels. *Electrophoresis* **2003**, *24* (21), 3607–3619.
- (66) Cras, J. J.; Rowe-Taitt, C. A.; Nivens, D. A.; Ligler, F. S. Comparison of Chemical Cleaning Methods of Glass in Preparation for Silanization. *Biosens. Bioelectron.* **1999**, *14* (8), 683–688.
- (67) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chemie-International Ed.* **2005**, *44* (39), 6282–6304.
- (68) White, R. J.; Ervin, E. N.; Yang, T.; Chen, X.; Daniel, S.; Cremer, P. S.; White, H. S. Single Ion-Channel Recordings Using Glass Nanopore Membranes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (38), 11766–11775.
- (69) Dekkers, M. E. J.; Heikens, D. The Effect of Interfacial Adhesion on the Mechanism for Craze Formation in Polystyrene-Glass Bead Composites. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18* (11), 3281–3287.
- (70) Jung, Y. S. Templated Self-Assembly of Siloxane Block Copolymers for Nanofabrication, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- (71) Wlasko, M. E. Nanostructuring Magnetic Thin Films Using Interference Lithography. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- (72) de León, A. S.; Campo, A. del; Labrugère, C.; Fernández-García, M.; Muñoz-Bonilla, A.; Rodríguez-Hernández, J. Control of the Chemistry Outside the Pores in Honeycomb Patterned Films. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (14), 4024–4032.
- (73) Li, W.; Fang, G.; Li, Y.; Qiao, G. Anisotropic Wetting Behavior Arising from Superhydrophobic Surfaces: Parallel Grooved Structure. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (24), 7234–7243.

Capítulo 8

Conclusiones
Generales y
Tareas Futuras

En esta tesis se han obtenido superficies poliméricas con un perfil regular de forma controlada. En estas superficies, posteriormente y mediante segregación superficial, se ha modificado la composición química de la superficie, dando lugar a superficies funcionalizadas. El uso de polímeros como matriz permite el empleo de la segregación superficial como método de funcionalización. Por lo tanto, en esta tesis la estructuración se llevó a cabo sobre materiales poliméricos, donde las condiciones para conseguir una posterior segregación superficial son más accesibles. Además, por otro lado, los polímeros presentan como ventaja el ser macromoléculas lo que hace que, en general, presenten un gran número de grupos laterales que se pueden usar como agentes funcionales, generando de este modo una alta densidad de grupos químicos en superficie. Con esta idea futura, en esta tesis, se han buscado técnicas con las que poder estructurar las superficies poliméricas con diferentes motivos.

La primera técnica de estructuración empleada ha sido la impresión mediante mascarar de alúmina. Los resultados y conclusiones más relevantes de este estudio ya se han mostrado en el capítulo 4, “Nanostructured surfaces by alumina mask nanoprinting”. Así, la impresión mediante mascarar de alúmina ha permitido imprimir patrones con motivos del orden de las 0,2 μm , con detalles de hasta 0,1 μm . Esta técnica nos ha permitido imprimir superficies de áreas muy diversas ya que depende del área del molde que vayamos a usar, es decir, de la membrana de alúmina (AAO) empleada. Un punto crucial es la retirada del molde, ya que es cuando pueden aparecer los defectos o es cuando el patrón se puede dañar. Por eso la retirada del molde se ha hecho de forma química, lo que hace que el molde se disuelva en el proceso. Las condiciones en las que se realiza el ataque químico son críticas, ya que este ataque puede ser tan exotérmico que genere tanto calor como para fusionar los motivos generando errores en el patrón. Por ello, para alcanzar las condiciones óptimas con las que retirar el molde sin dañar el patrón hay que llegar a un compromiso entre la concentración de la disolución atacante y el tiempo de reacción, de forma haya un buen control de la etapa de retirada del molde.

Como ya se ha mencionado a lo largo de la tesis la matriz polimérica empleada ha sido el poliestireno (PS). Al aplicar este procedimiento de estructuración sobre un sustrato patrón de PS se ha comprobado que los motivos van desde nanopilares hasta

nanotubos. El motivo impreso depende fundamentalmente de la temperatura, siendo la tendencia observada que a medida que mayor es la temperatura del tratamiento la longitud de los motivos es mayor, y se ve favorecida la formación de nanotubos. Al aplicar esta técnica de estructuración sobre la superficie de una matriz de PS mezclada con un copolímero en bloque, PS + PS-*b*-PAA, se ha podido apreciar que los motivos obtenidos como resultado del proceso de impresión constan de dos zonas claramente diferenciadas, que pudieran corresponder a dos composiciones diferentes. Se ha intentado confirmar este hecho analizando estas dos zonas diferenciadas por diversas técnicas (EDX, XPS, AFM,...), con resultados por el momento no concluyentes. Como alternativa para identificar la naturaleza química de estas dos zonas se ha pensado en un futuro intentar emplear un sistema de tinción que sea selectivo con cada uno de los compuestos (PS, PS-*b*-PAA), preferiblemente que tenga propiedades fluorescentes.

Otro estudio que ha quedado pendiente de realizar es intentar desarrollar superficies estructuradas donde el motivo siga un orden o frecuencia de repetición. Este tipo de patrones se conseguirían con moldes de alúmina en los que los poros estén ordenados según una geometría concreta y/o periodicidad y, por lo tanto, sería necesario poder desarrollar nuestros propios moldes de alúmina con la geometría deseada.

Una segunda técnica de estructuración empleada en esta tesis ha sido la ablación laser directa, cuyos resultados y conclusiones más relevantes se resumen en el capítulo 5, "Microstructured polymer surfaces by direct laser ablation". Esta técnica ha permitido imprimir patrones con motivos en forma de líneas y cuadrados. Por otro lado, se ha podido cuantificar los límites dimensionales, así como de diseños que presenta esta técnica, observándose que los motivos que se han conseguido presentan unas dimensiones claras y están bien definidos. Además, debido a las propiedades del proceso de ablación se ha comprobado la ausencia de material eyectado que contamine las superficies. En conclusión, estas características hacen que esta técnica de estructuración sea adecuada para limitar diferentes zonas o áreas.

En aquellas superficies donde el sustrato es una mezcla PS + PS-*b*-PAA se ha observado que el proceso de ablación no es tan efectivo. Además, aparecen defectos de forma localizada, que pudieran ser atribuibles a la presencia de los grupos

carboxílicos de los grupos laterales del copolímero. Una primera prueba que hace pensar esto es el hecho que los defectos aparecen localizados en zonas concretas siguiendo contornos similares a gotas o micelas. En las situaciones más extremas los defectos generados pueden llegar a provocar el despegado o pelado de amplias zonas microestructuradas.

Como tarea futura, y con el fin de completar el trabajo hecho con la técnica de ablación laser directa, queda pendiente intentar aumentar la adherencia del sustrato de la mezcla PS + PS-*b*-PAA al soporte de vidrio. Para ello se ha pensado en seguir dos posibles vías. La primera de ellas consistiría en modificar la superficie del soporte, es decir, la oblea de vidrio. Esta vía modificaría el sistema que forma el soporte con el sustrato al introducir nuevos grupos químicos, lo que a priori no la hace muy interesante. La segunda vía para aumentar la adherencia del sustrato de la mezcla PS + PS-*b*-PAA al soporte de vidrio consistiría en modificar la longitud de cadena y/o la relación de ambos bloques dentro del copolímero. En principio esta vía parece más interesante, pero obviamente es la que más trabajo presenta. Otra posible forma de aumentar la adherencia sustrato/soporte sería emplear otros copolímero en bloque alternativos para proporcionar la funcionalidad deseada en superficie.

La tercera técnica de estructuración empleada en esta tesis ha sido la interferencia por ablación laser, cuyos resultados y conclusiones más relevantes se resumen en el capítulo 6, “Micro/Sub-micron structured surfaces by ablation process with direct laser interference patterning (DLIP)”. Con esta técnica se han obtenido superficies patronadas con dos o más grados de estructuración, es decir, se ha buscado obtener motivos que están definidos por varios detalles. Teniendo en consideración esta exigencia, se han conseguido motivos de forma circular o anular (primer grado de detalle) del tamaño de unas pocas micras, que a su vez están formados por líneas del orden de los cientos de nanómetros (segundo grado de detalle). Así, con el empleo de esta técnica de estructuración se han determinado las condiciones de trabajo óptimo para lograr estructurar superficies poliméricas, de forma que presenten motivos con forma circular donde el patrón en forma de líneas que los componen es continuo, así como para formar sistemas anulares donde la zona central resultante esté limpia de material. De este modo, se ha podido comprobar que el grado de repetitividad de los motivos y de sus detalles es adecuado ya que el error asociado a los valores promedio

de las áreas de los detalles es bajo. Por otro lado, se ha podido comprobar que para hacer un área de 4 cm^2 la técnica requiere unos pocos segundos.

Al aplicar esta técnica sobre un sustrato funcionalizado con un copolímero en bloque, PS-*b*-PAA, los resultados obtenidos son similares, ya que las ligeras diferencias observadas (pequeñas mejoras en los sustratos aditivados con PS-*b*-PAA) no son significativas. Por ello creemos que esta técnica es adecuada para estructurar ambos tipos de sustratos. Finalmente, se llevo a cabo la impresión de sustratos de PS y de PS + PS-*b*-PAA con distinta periodicidad de repetición del motivo. Tras comprobar que como técnica de estructuración se ajusta a los requerimientos impuestos, quedaría pendiente estudiar como los grupos químicos aportados por los copolímeros de bloque diferentes superficie interactúan con diferente tipo de moléculas. Consideramos de nuestro interés que estas moléculas modelo sean de origen orgánica, preferiblemente de procedencia biológica como células, bacterias, residuos metabólicos, etc. Este estudio debiera centrarse en dos aspectos fundamentales. El primero de ellos sería el motivo con el que se estructuran las superficies, el segundo sería la naturaleza química del bloque de copolímero que aporta los grupos químicos a la superficie.

Para poder cuantificar así como valorar los efectos que tienen los factores mencionados (motivos, estructura y grupos químicos en superficie), es crucial generar los mapas de superficies. Para poder crear estos mapas es necesario el empleo de técnicas analíticas como XPS (cuantificación química), EDX (mapeado de la topografía superficial) y espectroscopia Raman (cartografiar la densidad química de las superficies) antes y después del proceso de ablación, y del proceso de segregación superficial del bloque poli(ácido acrílico) del copolímero PS-*b*-PAA.

Por último, en el capítulo 7, “Surface microstructuration by laser interference lithography (LIL)”, se ha empleado la técnica de litografía por interferencia laser. Empleando esta técnica se ha realizado la estructuración de superficies poliméricas basadas en resinas fotoactivas nativas, y con PS-*b*-PAA o con P5FS-*b*-PS como aditivos. De esta forma se han conseguido áreas estructuradas con motivos en forma de línea de unas pocas micras de ancho. En su uso clásico esta técnica se emplea para crear mascarar con las que proteger un material al que luego someter a un proceso de ataque químico o físico. Sin embargo, en esta tesis la técnica de litografía por

interferencia laser (LIL) ha sido empleada para obtener una matriz polimérica estructurada o no, a la que una etapa posterior cambiar su composición química superficial por segregación.

A partir de este estudio se han podido sacar algunas conclusiones. Midiendo la concentración de oxígeno (resina con PS-*b*-PAA) o de flúor (resina con P5FS-*b*-PS) a través del seguimiento de los grupos químicos en superficie por XPS, se ha podido ver que la concentración de estos grupos químicos aumenta con la cantidad de aditivo presente en la resina hasta alcanzar un límite a partir del cual la cantidad de grupos químicos no cambia aunque se aumente la concentración de aditivo en la resina. También se ha observado que la presencia del aditivo aumenta el tiempo necesario para que cure la resina, si lo comparamos con el tiempo que se emplea con la resina nativa u original. Finalmente se ha podido ver que el aditivo (PS-*b*-PAA o P5FS-*b*-PS) forma dentro de la matriz polimérica sólida diferentes microestructuras debido a procesos de nanoestructuración. Mediante AFM se ha observado como los copolímeros empleados como aditivos se asocian formando estructuras en forma de micelas esféricas o en forma lamelar. Por ello, se cree que para completar el trabajo sería interesante estudiar cómo varía la concentración de los grupos químicos en superficie al modificar el tamaño de los copolímeros usados y/o la proporción entre los bloques. También resultaría de utilidad intentar cuantificar de algún modo el efecto que tienen tanto el tamaño como la proporción de los bloques del copolímero en la forma en la que se agrupan en la resina líquida, y estudiar cómo evolucionan estas estructuras al curar la resina.

También hay que mencionar que al depositar las capas de PS mediante spin coating se observa como a medida que la cantidad de sólido presente en la disolución inicial aumenta, el espesor de la capa depositada aumenta (para una velocidad angular dada). Sin embargo, este aumento de espesor alcanza un máximo tras el cual el espesor de la capa vuelve a decaer. Por lo que se ha podido observar, este hecho puede ser debido a un cambio en el comportamiento viscoso de la disolución que se emplea para depositar el sustrato. Por ello, y como trabajo futuro, se cree interesante ampliar el rango de disoluciones usadas así como el de velocidades angulares empleadas en spin coating. También podría resultar de interés ver que viscosidad tienen estas mezclas poliméricas y estudiar la dependencia viscosidad-espesor.

En definitiva se han cumplido los objetivos principales de la tesis, que incluyen el encontrar procedimientos con los que, en primer lugar, estructurar superficies poliméricas que, en una segunda etapa, funcionalizar mediante segregación superficial. En esta tesis la matriz polimérica empleada ha sido el poliestireno, pero nada nos hace pensar que estos mismos procedimientos de estructuración aquí empleados no se puedan utilizar, lógicamente con ligeras variaciones, para estructurar cualquier otra superficie polimérica. Aún quedan numerosas incógnitas por explorar, como es realizar la segregación superficial de los copolímeros en bloque utilizados como aditivos, y ver cómo este proceso afecta a la química superficial. También, como ya se ha mencionado, podría ser interesante modificar estos copolímeros, ya sea en su tamaño (diferentes pesos moleculares), composición o en la composición relativa de cada uno de los bloques. Incluso podrían mezclarse dentro de la matriz polimérica diferentes copolímeros, de forma que compitan entre ellos en el proceso de segregación superficial creando de este modo nuevas estructuras polifuncionales. Todo ello queda pendiente, y esperamos que nuevos investigadores puedan completar este trabajo. En esta tesis se ha dado un primer paso, importante paso, para lograr algún día modificar las superficies poliméricas, así como su funcionalidad química, en aras de obtener superficies funcionales.

Curriculum vitae

& Contributions

David Patrocinio Caballero

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencia y Tecnología

Universida del Pais Vasco/Euskal Herriko Univertsitatea (UPV/EHU)

Campus de Leioa, B° Sarriena s/n

48940, Leioa, Spain

Email: david.patrocinio@ehu.eus

Personal Information:

Gender: Male

Date of Birth: December 31st, 1978

Language skills: Spanish

RESEARCH TOPICS

Polystyrene and polystyrene blends layers surface micro and nanostructuring by laser interference lithography, laser ablation, laser interference ablation and anodized alumina mask nanoprinting and surface characterization by XPS, profilometry, confocal, contact angle, SEM and AFM.

Polystyrene and polyacrylic acid block copolymer and polystyrene and poly(2,3,4,5,6-pentafluorstyren) block copolymer synthesis and DSC, TGA, IR, and RMN characterization and surface segregation.

EDUCATION

PhD	University of the Basque Country UPV/EHU (2011-Present)
Thesis Title	Nanostructured Polymeric Surfaces by Different Patterning Techniques
Advisors	Juan Rodríguez Hernández (ICTP) José Manuel Laza Terroba (UPV/EHU)
M. Sc. New Materials	University of the Basque country UPV/EHU (2010)
B. Sc. Chemistry	University of the Basque Country UPV/EHU (2005)

FELLOWSHIPS OR SCHOLARSHIPS

Recipient of UPV/EHU Predoctoral Fellowship, 2011

Advisor: Luís M. León Isidro

RESEARCH STAYS ABROAD

Fraunhofer IWS, Dresden, Germany (Five Months)

Advisor: Prof. Dr.-Ing. Andrés-Fabián Lasagni

SCIENCE PUBLICATIONS

Part of thesis

- 1) E. Lizundia, M. Sáenz-Pérez, D. Patrocinio, I. Aurrekoetxea, M. dM Vivanco, J.L. Vilas, Nanopatterned polystyrene-b-poly(acrylic acid) surfaces to modulate cell-material interaction, *Mater. Sci. Eng. C*. 75 (2017) 229–236.
- 2) D. Patrocinio, J.M. Laza, J. Rodríguez-Hernández, D. Navas, N. Soriano, C. Redondo, J.L. Vilas, L.M. León, Interference lithography with functional block copolymer blends: Hierarchical structuration and anisotropic wetting, *Eur. Polym. J.* 90 (2017) 25–36.

Other articles

- 1) L. Ruiz-Rubio, J.R.R. Marin, D. Patrocinio, J.M.M. Laza, M. Rodríguez, M.T.T. Garay, Associative and segregative phase behaviour in mixtures of poly(N-tert-butylacrylamide) and poly(N,N-diethylacrylamide) with poly(4-vinylphenol): effect of solvent and concentration, *Colloid Polym. Sci.* 291 (2013) 2495–2502.
- 2) E. Lizundia, L. Pérez-Álvarez, M. Sáenz-Pérez, D. Patrocinio, J.L. Vilas, L.M. León, Physical aging and mechanical performance of poly (l-lactide)/ZnO nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* (2016).

CONTRIBUTIONS TO MEETINGS

- 1) Patrocinio D, Laza JM, Rodríguez-Hernández J, Gil González N, Gómez-Glaván F, Ruiz-Rubio L, Pérez-Álvarez L, Vilas JL, León LM. Funcionalización de Superficies Nanoestructuradas. XIII Reunión del Grupo Especializado de Polímeros GEP (RSEQ, RSEF). (Girona, Spain, 2016). Poster contribution