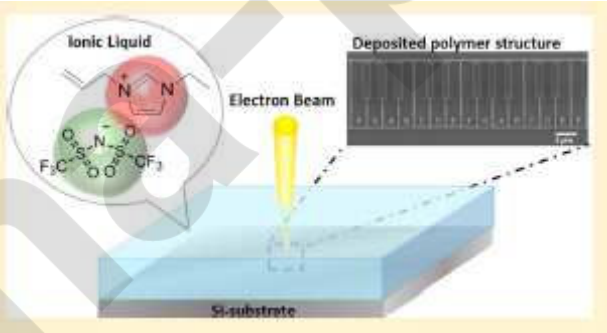
sina-pub.ir

پلیمریزاسیون مونومرهای مایع یونی در دمای اتاق با تابش پرتوی الکترونی با هدف ساخت ساختارهای میکروپلیمر / نانوپلیمر سه بعدی

چکیده:

روش جدیدی برای ساخت ساختارهای پلیمری با اندازه های میکرو ونانو از مایع یونی در دمای اتاق (RTIL) روی سوبسترای Si با تابش الگودار یک پرتوی الکترونی (EB) توسعه یافت. یک فشار بخار بی نهایت پائین RTIL، 1- آلیل-3- اتیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلورومتان) سولفونیل آمید، امکان ورود به محفظه خلاء بالای تجهیزات پرتو الکترونی برای اجرای پلیمریزاسیون تحریک شده با تابش در منطقه نانو را فراهم می آورد. دراینجا ساختارهای میکرو/نانوپلیمری سه بعدی مختلفی (3D) با نسبت های دید بالای 5 با رزولوشن (وضوح و شفافیت) زیر 100nm تهیه کردیم. به علاوه، اثرات دوز تابش و جریان پرتو بر خصوصیات فیزیکی شیمیایی پلیمرهای ته نشین شده با ثبت طیف های FT-IR و مدول یانگ مورد پژوهش قرار گرفت. نکته جالب توجه اینکه اشکال کلی ساختارهای بدست آمده با استفاده از پرتو یونی متمرکز (FIB)، با اشکال تهیه شده در مطالعه اخیر تفاوت داشت حتی اگر نمونه ها به شیوه ای مشابه تابیده شده بودند. علت این امر می تواند انتقال متفاوت بین دونوع پرتو باشد که براساس محاسبات نظری خطوط سیر پرتو کوانتومی، راجع به آن بحث شد. ادراکات بدست آمده در این مطالعه روشهای تهیه و آماده سازی آسانی برای میکرو/ نانوساختارها فراهم می نمایند.



مقدمه

مایعات یونی در دمای اتاق (RTIL)، که نمک های مایع که فقط متشکل ازکاتیون ها و آنیون هاهستند، به خاطر خصوصیات فیزیکی شیمیایی منحصر به فردشان نظیر احتراق ناپذیری، رسانایی و هدایت یونی بالا،

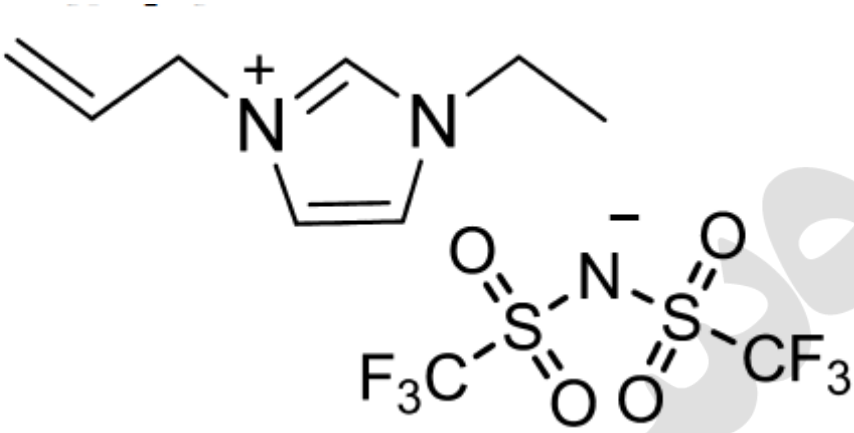
sina-pub.ir

پایداری حرارتی بالا و پنجره الکتروشیمیایی، محققین زیادی را در رشته های مختلف جذب کرده انـد. در میـان این خصوصیات، فشار بخار ناچیز RTIL یکی از مهمترین ویژگیها در تحقیق اخیر بـا اسـتفاده از RTIL تحـت شرایط خلاء می باشد.

گروه تحقیق چندین تکنولوژی جدید توسعه داد که به صورت تکنولوژی خلاء RTIL طبقه بندی می شوند. بـه طور مثال، یک تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) درجا برای پژوهش واکنش های الکتروشـیمیایی در RTIL همزمان با قطبش الکترودها توسعه داده ایم. در سری پژوهشها، به این مسئله توجه کردیم که انـواع خاصی از واکنش های شیمیایی، به عبارتی کاهش یونهای فلز، با تابش پرتو الکترون تحریـک والقـاء مـی شـوند. یافته اول آن بود که ذرات طلا در یک RTIL تولید شـدند کـه در طـول مشـاهده RTIL بـا SEM مشـخص گردید که محتوی یونهای طلا بود. براساس این ادراکات، روشی کاملاً جدید برای ساخت ساختارهای پلیمری بـا اندازه میکرو/ نانو با ترسیم الگوهای اختیاری روی RTIL قابل پلیمر شدن، 1- آلیل-3- اتیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلورومتان)- (سولفونیل) آمید $[AllylEtIm][Tf_2N]$، طرح 1)، با ابزار پرتـو یـون متمرکـز (FIB)، ارائه کرده ایم. در این تکنولوژی، در زمینه ساخت ساختارهای پلیمری میکروسکوپی سـه بعـدی مختلـف (3D) موفق شدیم که ساخت آنها بااستفاده از تکنیک های FIB متداول سخت و دشوار است. ساخت ساختارهای سـه بعدی پیچیده با مکانیسم شکل گیری متمایزی صورت گرفت که شبیه به مکانیسم چاپگرهای 3 بعدی می باشد. نکته کلیدی در این روش آن است که قطبش یا پلیمریزاسیون در سطح میانی یا واسط RTIL/ خـلاء بـه وقـوع پیوسته و اینکه سازماندهی مجدد هلال مایع سبب می شود موقعیت واکنش ساختار پلیمر در سطح بـالاتری از ضخامت اصلی لایه RTIL قرار داشته باشد.

طرح 1. ساختار RTIL قابل پلیمر شدن، $[AllylEtIm][Tf_2N]$

sina-pub.ir



کاملاً مشخص است که تابش یونیزه کننده، مثلاً اشعه ایکس و گاما و پرتوهای الکتریکی، انواعی از گونه های واکنشی در منطقه معروف به اسپور حاصل می کنند که برانگیختگی و یونیزاسیون در آنجا رخ می دهد. گونه های واکنشی نشان داده شده در اینجا، الکترون های حلال پوشیده و یونهای رادیکال هستند. این گونه های واکنشی الکترونهای شیمیایی مختلف نظیر کاهش یونهای فلز و واکنش های اتصال عرضی را تریگر یا راه اندازی می نمایند.

گونه های واکنشی تولید شده باتابش پرتو کوانتومی به RTIL و برهم کنش های شیمیایی بین RTIL و تابش یونیزه کننده توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده اند. طبق مطالعات قبلی، بازده رادیولیتیک الکترون های حلال پوشیده در RTIL بالاتر از اکثر حلال های آلی است و به همین خاطر می توانند محیطی بسیار مفید برای مطالعات واکنش های رادیولیتیک نظیر انتقال الکترون به حساب بیایند. به علاوه، تکنولوژیهای زیادی مرکب از RTIL و تکنیک های تابش در سالهای اخیر توسعه یافته است.

اخیراً، تقاضا برای روشهای جدید ساخت ساختارهای میکرو/ نانومقیاس سه بعدی نسبت به تولید سیستم میکروالکترومکانیکی آتی (MEMS) افزایش یافته و گزارشات زیادی در مورد تکنولوژیهای نوشتن مستقیم نوآورانه و جدید وجود دارد. در این مطالعه، برای توسعه روش قبلی، و پیشنهاد تکنیک پیشنهادی به عنوان روش نوشتن مستقیم جدید، از سیستم نوشتن پرتو الکترونی (EB) برای ساخت میکرو/نانوی ساختارهای پلیمری از یک RTIL نوع آلیل استفاده کردیم. EB از لحاظ رزولوشن بالاتر، بر FIB برتری دارد، هرچند چگالی انرژی اش پائین تر است. در نتیجه، ساختارهای بدست آمده در مطالعه حاضر از رزولوشن بالاتری نسبت به روش FIB برخوردارند. به علاوه، نتایج بدست آمده در این مطالعه بینش های جدیدی برای درک و شناخت مکانیسم شکل

sina-pub.ir

گیری ساختارهای پلیمری ارائه می نمایند که بین روش FIB و روش EB حاضر متفاوت می باشد. به نظر ما، این اولین دستاورد است که قادر به کنترل پلیمریزاسیون یا قطبش مونومرها در مقیاس زیر 100nm می باشد.

بخش آزمایشی

تهیه ویفر Si با روکش RTIL و آزمایش تابش EB . $[AllylEtIm][Tf_2N]$ از Co., Inc. Kanto Chemical خریداری و بدون تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. یک ویفر n-Si (cm^{-2}) خریداری شده از Osaka Titanium Technologies Co., Ltd. ($100\ \Omega$) به عنوان سوبسترا مورد استفاده قرار گرفت. آب بکاررفته در مطالعه حاضر با Milli-Q Integral 3 ($18.2\ M\Omega\ cm$) تصفیه گردید. روش تهیه نمونه تقریباً با روش شرح داده شده در گزارش قبل یکی بود. سوبسترای Si در محلول SC2 ($conc.\ HCl/30\%\ H_2O_2/\ H_2O = 1:1:4$) در دمای 60 درجه سانتی گراد به مدت 20 دقیقه تمیز گردید. اتم های سیلیکون موجود روی سطح ویفر Si با تصفیه UV/ اوزون با گروههای هیدروکسیل خاتمه یافتند. برای بهبود کشش و میل ترکیبی با RTIL، ویفر Si با 3- آمینوپروپیل تری اتیل اکسی سیلان (APTES) اصلاح گردید. محلول آبی APTES ($1\ vol\ \%$) به مدت 10 دقیقه روی سوبسترا قرار داده شد، سپس با آب فوق العاده خالص شسته شد. مقدار مناسبی از RTIL رقیق شده با اتانول ($5\ vol\ \%$) روی سوبسترا ریخته و با سرعت 4000rpm به مدت 5 دقیقه به چرخش درآمد. ضخامت فیلم مایع بدست آمده با اندازه گیری انعکاس تقریباً $1\ \mu m$ بدست آمد.

الگویابی EB با میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL-9100, JEOL Ltd.) مجهز به ژنراتور یا مولد الگو (SPG-924, Sanyu Electron Co., Ltd.) انجام شد. تابش EB در محفظه خلاء انجام شد به گونه ای که فشارش پائین تراز $9.6 \times 10^{-5}\ Pa$ نگه داشته شد. ولتاژ شتاب 30kV بود و جریان پرتو از 1000 به 5000pA تنظیم گردید. اشکال ترسیم الگوها در فرمت بیت مپ تهیه ($5000\ pixels \times 5000\ pixels$) و با ناحیه یا منطقه تابش $50\ \mu m^2$ فیت گردید. از اینرو، مقیاس 1 پیکسل $10\ nm^2$ می شود. EB باپیروی از تصویر بیت مپ در مد اسکن یاروبش راستر تابیده گردید و نرخ

sina-pub.ir

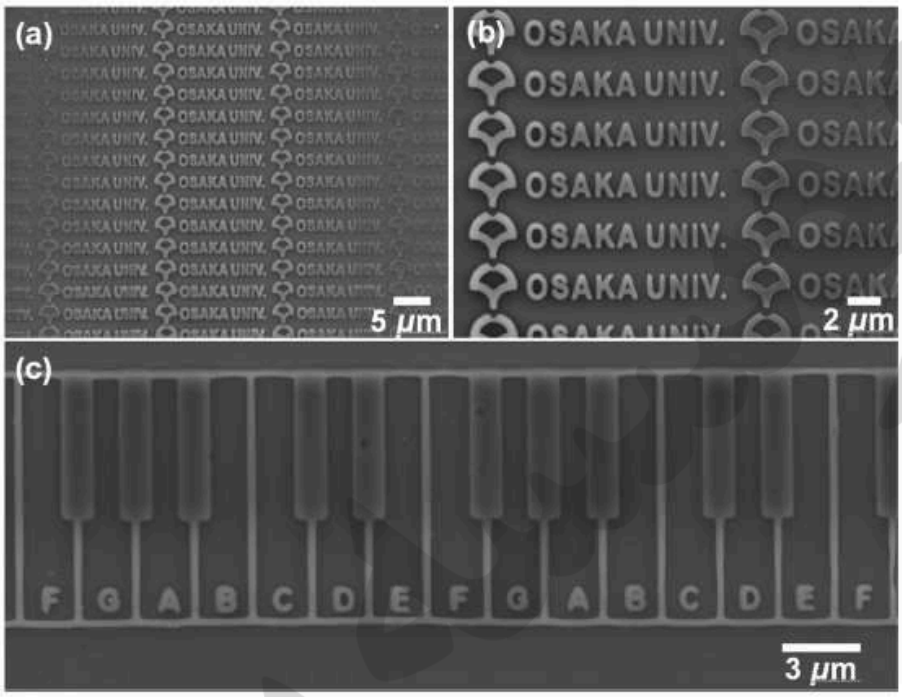
اسکن برای تعیین دوز الکترون تعیین شده، تنظیم گردید. در طول تابش هیچ گونه تغییرات قابل شناسایی در فشار محفظه خلاء مشاهده نگردید. پس از قرار گرفتن در معرض EB، سوبسترا با استونیتریل شسته شد تا بدین طریق RTIL واکنش نداده حذف گردد و سپس در هوا خشک گردید. الگوهای پلیمر تهیه شده با SEM با ولتاژ شتاب بین 5 و 20kV بدون روکش فلزی مشاهده گردید. یک طیف مادون قرمز با یک اسپکترومتر FT-IR (FT/IR-6200, JASCO) ثبت و برای میکروساختار با تجهیزات میکروسکوپی IR اختیاری (IRT-7200, Jasco) اندازه گیری گردید. طیف های رامان برای مایع یونی و پلیمر ته نشین شده با میکروسکوپ رامان ثبت شدند (RAMAN-11, Nanophoton).

اندازه گیری مدول یانگ. اندازه گیریهای منحنی نیرو با میکروسکوپ پروبی روبشی (Nano- NaviReal, SII nanotechnology) انجام شد. یک سگدست سیلیکونی (SI-DF20P) با ثابت نیروی معمولی 9N/m مورد استفاده قرار گرفت. قبل از اندازه گیری منحنی نیرو، تصاویر توپوگرافیکی در مد تپینگ (تماس متناوب یا ضربه ای) ثبت گردید. پنج نقطه اختیاری برای هر ساختار پلیمر انتخاب گردید و نیروهای دافعه به صورت تابع حرکت Z مرحله نمونه ثبت شدند. منحنی های نیرو با استفاده از یک روش داخلی اجرا شده روی Igor Pro 6.3 (Wavemetrics Inc.)، با معادله جور شده و مدول یانگ برآورد گردید.

نتایج

ساخت ساختارهای سه بعدی با تابش EB روی RTIL نوع آلیل. ساخت ساختارهای پلیمری سه بعدی از $[AllylEtIm][Tf_2N]$ که با RTIL بکاررفته در ترکیب با تابش FIB یکی است، برای اولین بار به شکل ترسیم برخی تصاویر و کاراکترها تشریح گردید.

sina-pub.ir



شکل 1. تصاویر SEM ساختارهای پلیمری تهیه شده با تابش EB روی $[AllylEtIm][Tf_2N]$ (a) OSAKA UNIV. کاراکترها روی ناحیه $50\ \mu m^2$ تهیه شدند، (b) تصویر بزرگنمایی شده (a) و (c) طرح صفحه کلید. همه ساختارها تحت شرایط دوز $30\ mC/cm^2$ تهیه شدند.

شکل 1 تصاویر SEM پلیمرهای ته نشین شده به خاطر تابش EB روی لایه $[AllylEtIm][Tf_2N]$ را نشان می دهد که روی ویفر Si تغییریافته با APTES به چرخش درآمدند. طبق الگوی تابش، ساختارهای ریزی با ضخامت یکنواخت 800nm بدست آمد. به علاوه، تصویر بزرگنمایی شده نشان می دهد که این روش به رزولوشن کوچکی به اندازه حدود 200nm دست می یابد. طبق قضاوت های صورت گرفته از طبیعت صلب ساختارهای حفظ شده روی سوبسترا حتی پس از چند بار شسته شدن، در طول تابش در مقایسه با جذب سطحی فیزیکی ساده، تعدادبیشتری پیوندهای شیمیایی بین پلیمر و اصلاح کننده سطح تشکیل می شود.