

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΑΡΑΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ¹ & WILLIAM W. GERBERICH²
¹Ίδρυμα ΟΡΜΥΛΙΑ, Διαγνωστικό Κέντρο Έργων Τέχνης, Ορμύλια 63071
²University of Minnesota, Dept of Chemical Engineering, MN 55455, USA
email: g.karapanagiotis@artdiagnosis.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία επιτελούνται μετρήσεις με Μικροσκοπία Σάρωσης Ακίδας (Scanning Probe Microscopy, SPM) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο του φαινομένου της αποδιαβροχής λεπτών πολυμερικών υμενίων τα οποία είναι τοποθετημένα σε επιφάνειες πυριτίου. Ο έλεγχος του φαινομένου της αποδιαβροχής μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή οργανωμένων μικρο/νάνο-δομών που εμφανίζουν συμμετρία και περιοδικότητα. Κατά την πειραματική διαδικασία επιβάλλονται σημειακές ατέλειες σε πολύ λεπτά (50 και 100nm) και αρχικά λεία πολυμερικά υμένα με χρήση νανοσκληρομέτρου, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι επιβαλλόμενες ατέλειες διαπερνούν τα υμένα και συνεπώς τα βάθη τους εκτείνονται έως το υπόστρωμα. Οι τοπογραφίες των ατελειών καταγράφονται στη συνέχεια λεπτομερώς με SPM. Κατόπιν τα υμένα θερμαίνονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες αυτής της υαλώδους μεταπτώσεως του πολυμερούς και καταγράφονται δύο εκ διαμέτρου αντίθετα σενάρια: (i) ορισμένες από τις ατέλειες αναπτύσσονται επί του υποστρώματος και διογκώνονται (αποδιαβροχή) και (ii) άλλες ατέλειες επουλώνονται - εξαλείφονται με αποτέλεσμα η επιφάνεια του υμενίου να ξαναγίνετε επίπεδη και λεία, όπως ήταν πριν την επιβολή των ατελειών. Οι ακριβείς μετρήσεις της τοπογραφίας των ατελειών στη νανοκλίμακα πριν τη θερμική κατεργασία χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη ενός κριτηρίου βάσει του οποίου μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη της ατέλειας (ανάπτυξη ή επούλωση). Το κριτήριο αυτό βασίζεται στην τρισδιάστατη ανάλυση της τοπογραφίας που έχει καταγραφεί με SPM και ειδικότερα στη μέτρηση των επιφανειών (υμενίου και υποστρώματος) που δημιουργούνται με την εισαγωγή - επιβολή μίας ατέλειας. Η εργασία καταδεικνύει, μεταξύ των άλλων, ότι ο έλεγχος της ύλης σε μοριακό επίπεδο απαιτεί την περαιτέρω ανάπτυξη τεχνικών που θα επιτρέπουν ακριβείς μετρήσεις των διαστάσεων στη νανοκλίμακα.

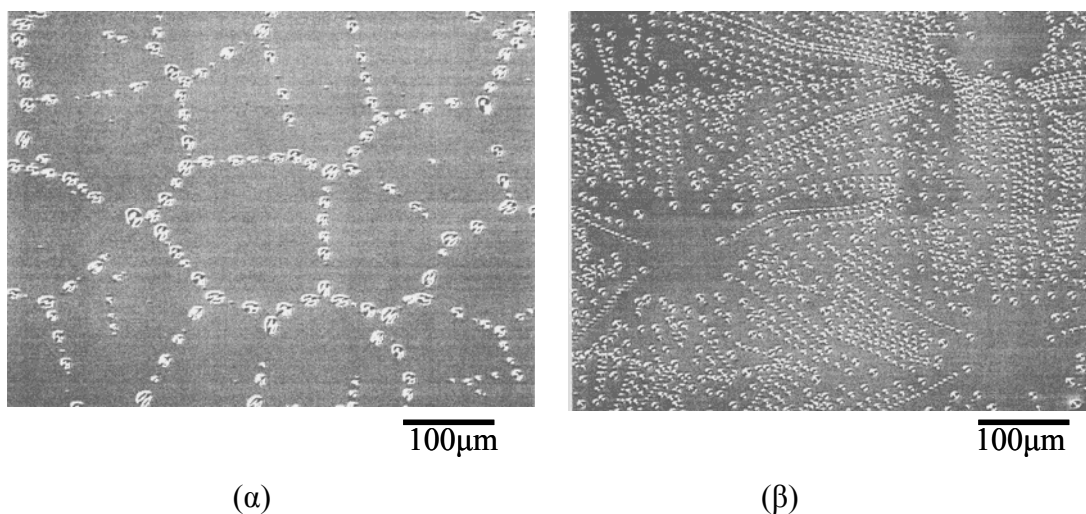
Λέξεις-Κλειδιά: Μικροσκοπία Σάρωσης Ακίδας, Υμένιο, Νανοδομή, Νανοδιάταξη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έκρηξη της μικροηλεκτρονικής τις τελευταίες τρεις δεκαετίες ακολουθεί, με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, τον κανόνα του Moore που θέλει το διπλασιασμό της χωρητικότητας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων κάθε 18 μήνες. Η τάση αυτή κατέστησε ως επιτακτική την ανάγκη για ανάπτυξη διατάξεων μικροσκοπίας με όρια ανιχνευτικής ικανότητας που ανάγονται στην κλίμακα του Angstrom (Å). Ως τέτοια χαρακτηρίζεται η Μικροσκοπία Σάρωσης Ακίδας (Scanning Probe Microscopy, SPM). Εκτός της μικροηλεκτρονικής και της μηχανικής, παρόμοια αναγκαιότητα για τον ακριβή έλεγχο και μέτρηση της ύλης στην κλίμακα του Å απαντάται στις μέρες μας στο σύνολο σχεδόν της επιστήμης, συμπεριλαμβανομένης της ιατρικής, της βιολογίας, της φαρμακευτικής κ.ά.

Στην παρούσα εργασία επιτελούνται μετρήσεις με μικροσκοπία SPM προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο του φαινομένου της αποδιαβροχής (dewetting) λεπτών (μερικά νανόμετρα) πολυμερικών υμενίων πολυστυρενίου (PS) που είναι τοποθετημένα σε επιφάνειες πυριτίου (Si). Η αυθόρμητη αποδιαβροχή του PS από την επιφάνεια του Si έχει μελετηθεί εκτενώς από διάφορους ερευνητές [1-5]. Κατόπιν περιστροφικής εναπόθεσης (spin coating) η επιφάνεια του οργανικού υμενίου είναι αρχικά λεία. Ωστόσο μετά από θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία (T) μεγαλύτερη αυτή της υαλώδους μεταπτώσεως του πολυμερούς (T_g) δημιουργούνται επιφανειακές διαταράξεις. Οι διαταράξεις αυτές αναπτύσσονται προς το υπόστρωμα και καταλήγουν στη δημιουργία οπών μέσω των οποίων αποκαλύπτεται το υπόστρωμα. Οι οπές αναπτύσσονται στη συνέχεια επάνω στην επιφάνεια του Si, συσσωματώνονται και τελικά όλη η μάζα του PS συσσωρεύεται σε σταγονίδια τα οποία σχηματίζουν πολύγωνα (σχήμα 1α). Το κάθε πολύγωνο αντιστοιχεί σε μία επιφανειακή διαταραχή από όπου ξεκίνησε η αποδιαβροχή, μέσω της οποίας ελαχιστοποιείται η διεπιφάνεια PS/Si.

Το τελικό στάδιο της αποδιαβροχής του σχήματος 1α δημιουργείται αυθόρμητα κατόπιν θέρμανσης σε $T > T_g$. Καθώς η αυθόρμητη αποδιαβροχή είναι φαινόμενο μη ελεγχόμενο θεωρείται κατά κανόνα ως ανεπιθύμητη. Όταν ένα υμένιο τοποθετείται επάνω σε μία επιφάνεια, συνήθως η απαίτηση του εκάστοτε μηχανικού/σχεδιαστή είναι το υμένιο να παραμείνει στη θέση του και να διατηρήσει την αρχική του μορφολογία για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Σύμφωνα με το σχήμα 1α όμως η αποδιαβροχή οδηγεί στην καταστροφή του υμενίου που αρχικά ήταν συνεχές και λείο.



Σχήμα 1. Εικόνες AFM του τελικού σταδίου αποδιαβροχής (α) PS σε Si και (β) PS σε τροποποιημένη επιφάνεια Si (βλ. κείμενο).

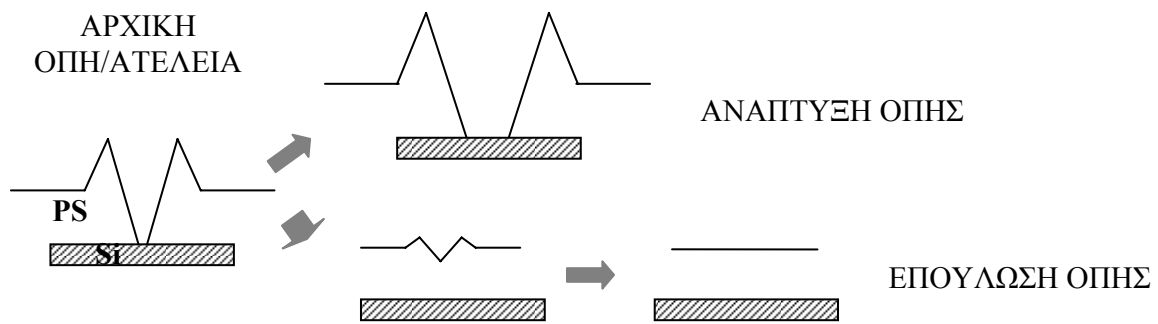
Τον τελευταίο καιρό έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές με τις οποίες μπορεί να επιτευχθεί ο έλεγχος του φαινομένου της αποδιαβροχής. Στην ελεγχόμενη αποδιαβροχή τα σταγονίδια που δημιουργούνται κατά το τελευταίο στάδιο του φαινομένου διατάσσονται σε σχηματισμούς οι οποίοι εμφανίζουν περιοδικότητα και συμμετρία. Στο σχήμα 1β παρουσιάζεται ένα πολύ απλό (και μερικώς επιτυχημένο) παράδειγμα. Η διάταξη των σταγονιδίων επιτεύχθηκε κατόπιν απλής επάλειψης της επιφάνειας του Si (πριν την εναπόθεση του πολυμερούς) με διηθητικό χαρτί που ήταν εμβαπτισμένο με τολουόλιο. Η επάλειψη έγινε ως εξής: καταρχήν έγινε επιλογή ενός τυχαίου σημείου της επιφάνειας του Si. Το σημείο αυτό θεωρήθηκε ως το κέντρο από το οποίο ξεκίνησαν οι επαλείψεις. Η φορά των επαλείψεων ήταν ακτινική αναφορικά με το κεντρικό σημείο.

Κατά αυτό τον τρόπο έγιναν επαλείψεις σε διάφορα σημεία. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του PS επάνω στην τροποποιημένη επιφάνεια του Si και ακολούθησε θέρμανση σε $T > T_g$. Κατόπιν ολοκλήρωσης του φαινομένου της αποδιαβροχής διαπιστώθηκε ότι τα σταγονίδια του πολυμερούς αναπτύσσονται κατά μήκος των ακτινικών επαλείψεων. Δηλαδή η προκατεργασία της επιφάνειας του υποστρώματος λειτούργησε ως οδηγός προκειμένου τα σταγονίδια να δημιουργήσουν μία δομή (σχήμα 1β), πολύ διαφορετική αυτής που διαμορφώνεται κατά την αυθόρμητη αποδιαβροχή (σχήμα 1α). Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί στρατηγικές, πιο σύνθετες από αυτή της απλής επάλειψης κατά συγκεκριμένη φορά, με τις οποίες επιτυγχάνεται η παραγωγή μικρο/νάνο-δομών στις οποίες οι σταγόνες που διαμορφώνονται κατά το τελευταίο στάδιο της αποδιαβροχής είναι διατεταγμένες σε ευθείες γραμμές. Η δε απόσταση μεταξύ των σταγόνων είναι σταθερή και χαρακτηρίζει τη μικροδομή που παράχθηκε [6-10].

Οι στρατηγικές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον έλεγχο του φαινομένου της αποδιαβροχής προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως ένα είδος μαλακής λιθογραφίας για την παραγωγή οργανωμένων μικρο/νάνο-δομών μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: (i) αυτές στις οποίες γίνεται τροποποίηση του υποστρώματος πριν την εναπόθεση του υμενίου και (ii) αυτές κατά τις οποίες τροποποιείται η επιφάνεια του υμενίου, κατόπιν εναπόθεσής του στο υπόστρωμα. Το απλοϊκό παράδειγμα του σχήματος 1β αντιστοιχεί προφανώς στην πρώτη κατηγορία. Η φιλοσοφία που διέπει τη δεύτερη κατηγορία υπακούει στον εξής γενικό κανόνα: η αποδιαβροχή πρέπει να ξεκινήσει κατόπιν θέρμανσης σε $T > T_g$ αποκλειστικά και μόνο από συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του (αρχικά) συνεχούς υμενίου τα οποία πρέπει να εμφανίζουν περιοδικότητα. Εξαιτίας αυτής της περιοδικότητας που εμφανίζουν τα σημεία πυρηνοποίησης για την έναρξη της αποδιαβροχής, οι σταγόνες που δημιουργούνται με την ολοκλήρωση του φαινομένου εμφανίζουν και αυτές μία αντίστοιχη περιοδικότητα. Κατά συνέπεια η ανάπτυξη κριτηρίων με τα οποία θα μπορεί να προβλεφθεί η έναρξη της αποδιαβροχής από συγκεκριμένα, προ-επιλεγόμενα σημεία έχει ιδιαίτερη αξία. Αυτός είναι ο σκοπός της παρούσας εργασίας.

Με τη χρήση νανοσκληρομέτρου επιβάλλονται σε θερμοκρασία δωματίου σημειακές ατέλειες (επιφανειακές διαταράξεις) σε λεπτά, λεία υμένια PS που είναι τοποθετημένα επάνω σε επιφάνειες Si. Οι ατέλειες επιβάλλονται σε υμένια πάχους 50 και 100nm. Οι επιβαλλόμενες ατέλειες διαπερνούν τα υμένια και φτάνουν ως το υπόστρωμα. Η τοπογραφία των ατελειών καταγράφεται στη συνέχεια λεπτομερώς με τη χρήση SPM. Κατόπιν τα υμένια θερμαίνονται σε $T > T_g$ και παρατηρούνται δύο εκ διαμέτρου αντίθετα σενάρια που παριστάνονται στο σχήμα 2: (i) ορισμένες από τις ατέλειες αναπτύσσονται παράλληλα με το υπόστρωμα και οδηγούν προς αποδιαβροχή και (ii) άλλες ατέλειες επουλώνονται - εξαλείφονται με αποτέλεσμα η επιφάνεια του υμενίου να ξαναγίνετε επίπεδη και λεία, όπως ήταν πριν την επιβολή των ατελειών.

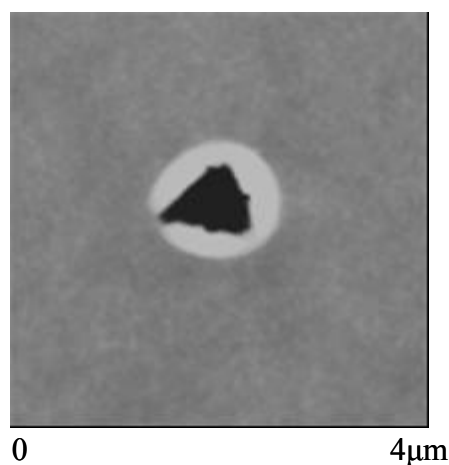
Οι ακριβείς μετρήσεις της τοπογραφίας των ατελειών στη νανοκλίμακα πριν τη θέρμανσή τους σε $T > T_g$, χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη ενός κριτηρίου βάσει του οποίου μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη της ατέλειας (ανάπτυξη ή επούλωση). Το κριτήριο αυτό βασίζεται στην τρισδιάστατη ανάλυση της τοπογραφίας που έχει καταγραφεί με SPM. Η ακρίβεια των μετρήσεων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ορθή πρόβλεψη της εξέλιξης μία ατέλειας κατόπιν θέρμανσης και καταδεικνύει την αναγκαιότητα για την περαιτέρω ανάπτυξη τεχνικών που να επιτρέπουν μετρήσεις στη νανοκλίμακα προκειμένου να επιτευχθεί ο έλεγχος της ύλης σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Αυτό φυσικά θα συμβάλει, εκτός των άλλων και στη διατήρηση του κανόνα Moore και κατά συνέπεια στην περαιτέρω μείωση των μικροηλεκτρονικών διατάξεων.



Σχήμα 2. Η αρχική ατέλεια επιβάλλεται σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί θέρμανση σε $T > T_g$ και καταγράφονται δύο εκ διαμέτρου αντίθετα σενάρια: (i) η ατέλεια αναπτύσσεται κατά μήκος του υποστρώματος και οδηγεί προς αποδιαβροχή. (ii) Η ατέλεια επουλώνεται - εξαλείφεται με αποτέλεσμα η επιφάνεια του υμενίου να ζαναγίνει επίπεδη και λεία, όπως ήταν πριν την επιβολή της ατέλειας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

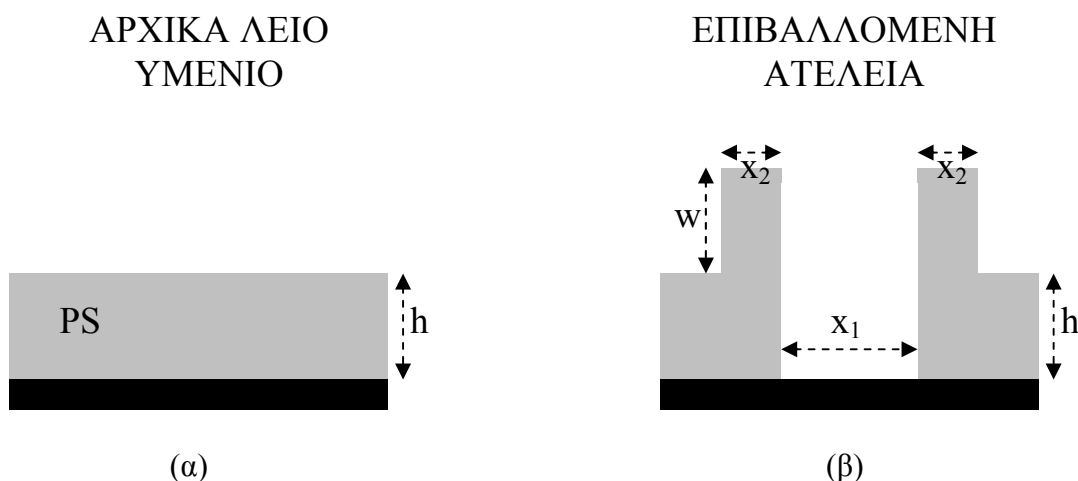
Σε λεπτά (πάχους $h=50$ και $h=100\text{nm}$) υμένια πολυστυρενίου (PS, $M_w=10900$ g/mol, $M_w/M_n=1.02$) που είναι τοποθετημένα σε επιφάνειες Si επιβάλλονται σημειακές ατέλειες (επιφανειακές διαταράξεις) με χρήση νανοσκληρομέτρου, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ατέλειες επιβάλλονται με ακίδα Berkovich που έχει το σχήμα τριγωνικής πυραμίδας. Τα βάθη των ατελειών είναι λίγο μεγαλύτερα από τα πάχη των υμενίων. Τα βάθη όπως και γενικότερα η τοπογραφία των ατελειών καταγράφονται και μετρώνται με SPM/AFM. Ένα παράδειγμα ατέλειας παρουσιάζεται στο σχήμα 3. Στη συνέχεια τα υμένια θερμαίνονται σε θερμοκρασίες (110 και 140 °C $>T_g$) και οι ατέλειες αναπτύσσονται ή επουλώνονται σύμφωνα με το σχήμα 2.



Σχήμα 3. Εικόνα AFM ατέλειας που έχει επιβληθεί με ακίδα Berkovich.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το κριτήριο βάσει του οποίου μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη (ανάπτυξη ή επούλωση) μίας ατέλειας βασίζεται στην ανάλυση του σχήματος 4. Στην πράξη η τομή μίας ατέλειας ομοιάζει με το σχήμα 2 και κατά συνέπεια διαφέρει από την απλουστευμένη εικόνα που παρουσιάζεται στο σχήμα 4β. Το τελευταίο ωστόσο διευκολύνει την κατανόηση της παρακάτω ανάλυσης, το τελικό αποτέλεσμα της οποίας δεν επηρεάζεται από την απλούστευση του σχήματος 4β.



Σχήμα 4. (α) Αρχικά λείο υμένιο. (β) Τοπογραφικά χαρακτηριστικά ατέλειας που προσομοιάζει πηγάδι.

Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις επιφανειακές και διεπιφανειακές ενέργειες του συστήματος, η ενέργεια του συστήματος υμένιο-υποστρώμα ανά μονάδα μήκους στην περίπτωση όπου έχει επιβληθεί μία ατέλεια (σχήμα 4β), $F_{\gamma(\beta)}$, ορίζεται ως εξής [11,12]:

$$F_{\gamma(\beta)} = 4\gamma_{PS}W + 2\gamma_{PS}X_2 + 2\gamma_{PS}h + \gamma_S X_1 + 2\gamma_{PS/S}X_2 \quad (1)$$

Όπου γ_{PS} είναι η επιφανειακή ενέργεια του πολυστυρενίου και $\gamma_{PS/S}$ η διεπιφανειακή ενέργεια υμένιου/υποστρώματος. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που ορίζονται στο σχήμα 4β έχουν ως εξής: W είναι το ύψος του δακτυλίου που σχηματίζεται γύρω από την οπή κατά την επιβολή της ατέλειας, X_2 είναι το πάχος του δακτυλίου και X_1 είναι το μήκος του υποστρώματος που εκτίθεται στον αέρα.

Η αντίστοιχη ενέργεια $F_{\gamma(\alpha)}$, στην περίπτωση που το υμένιο είναι λείο (δηλ. απουσία ατέλειας) ορίζεται σύμφωνα με το σχήμα 4α ως εξής:

$$F_{\gamma(\alpha)} = \gamma_{PS}(X_1 + 2X_2) + \gamma_{PS/S}(X_1 + 2X_2) \quad (2)$$

Η διαφορά των εξισώσεων (1) και (2) οδηγεί στο παρακάτω αποτέλεσμα:

$$\Delta F_\gamma = F_{\gamma(\beta)} - F_{\gamma(\alpha)} = \gamma_{PS}(4W + 2h) + (\gamma_S - \gamma_{PS/S} - \gamma_{PS})X_1 \quad (3)$$

Η εξίσωση (3) δίνει την επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα μήκους που προστέθηκε στο σύστημα του σχήματος 4 με την επιβολή της ατέλειας. Στις τρεις διαστάσεις ο όρος $(4W+2h)$ αντιστοιχεί στην επιφάνεια του πολυστυρενίου που δημιουργήθηκε στην κάθετη διεύθυνση με την επιβολή της ατέλειας ενώ, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο όρος X_1 αντιστοιχεί στην επιφάνεια του υποστρώματος που αποκαλύφθηκε με την εισδοχή της ατέλειας. Ο όρος $(\gamma_S-\gamma_{PS/S}-\gamma_{PS})$ είναι ουσιαστικά ο συντελεστής εξάπλωσης S του PS επάνω στην επιφάνεια του Si.

Η αναγωγή της εξίσωσης (3) στις τρεις διαστάσεις οδηγεί στο παρακάτω αποτέλεσμα:

$$\Delta F_\gamma = \gamma_{PS} A_{PS} + S A_S \quad (4)$$

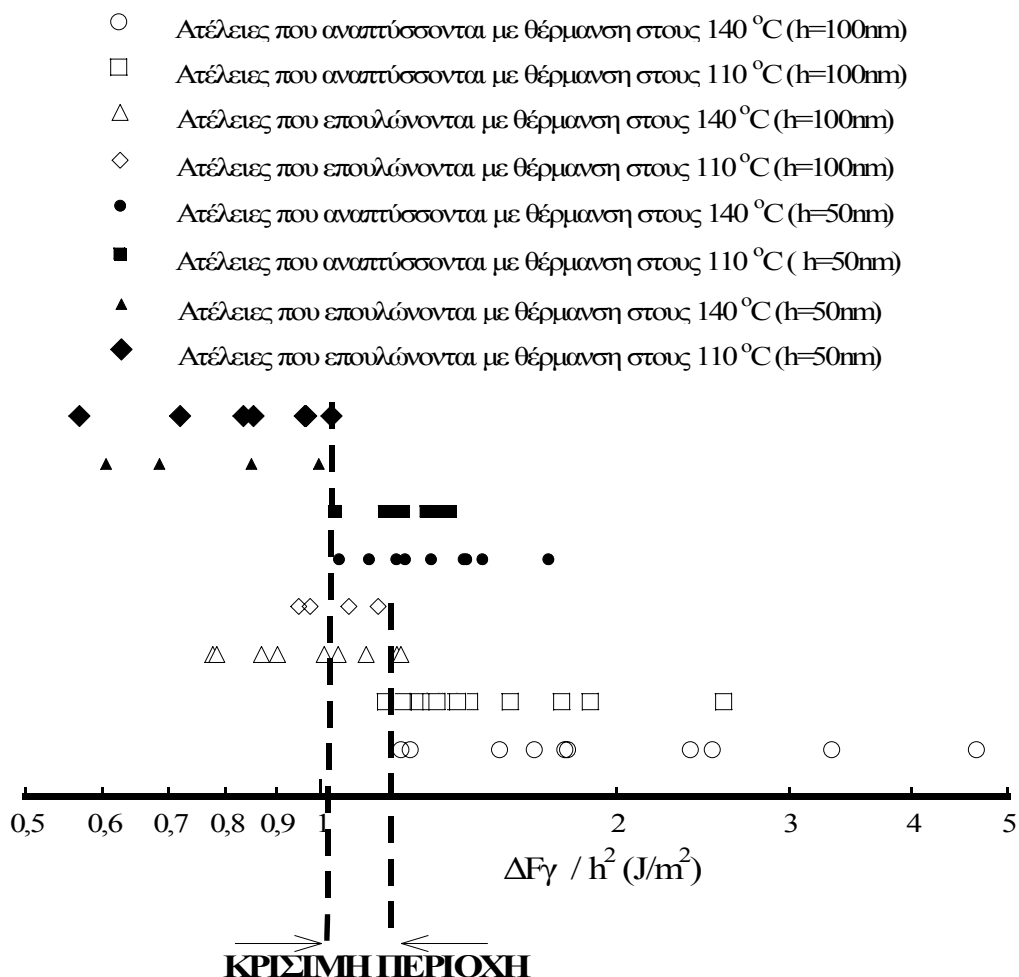
όπου A_{PS} είναι η επιφάνεια του πολυστυρενίου που δημιουργείται στην κάθετη διεύθυνση, κατόπιν επιβολής της ατέλειας. Ο συντελεστής εξάπλωσης μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση [11]:

$$S = \gamma_{PS} (\cos\Theta_e - 1) \quad (5)$$

όπου Θ_e είναι η γωνία επαφής μεταξύ υμενίου και υποστρώματος, η οποία για το πολυστυρένιο ($M_w = 10900 \text{ g/mol}$) σε επιφάνειες πυριτίου είναι 19° [11]. Καθώς οι τιμές της επιφανειακής ενέργειας του πολυστυρενίου στους 110°C και 140°C είναι γνωστές (33.6 mN/m και 31.7 mN/m αντίστοιχα) η εξίσωση (5) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του συντελεστή εξάπλωσης S στις αντίστοιχες θερμοκρασίες [11]. Κατά συνέπεια, μέσω της εξίσωσης (4) μπορεί να υπολογιστεί η προστιθέμενη επιφανειακή ενέργεια ΔF_γ για κάθε επιβαλλόμενη ατέλεια με δεδομένο το γεγονός ότι τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (A_{PS} και A_S) μπορούν να μετρηθούν με τη μικροσκοπία SPM. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στο σχήμα 5. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι τιμές ΔF_γ διαιρούμενες με το τετράγωνο του πάχους του υμενίου, $\Delta F_\gamma/h^2$, για όλες τις ατέλειες που μελετήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, δηλαδή για τα δύο πάχη υμενίων (50 και 100 nm) και τις δύο θερμοκρασίες θέρμανσης (110°C και 140°C).

Τρεις σημαντικές παρατηρήσεις μπορούν να εξαχθούν από τα αποτελέσματα του σχήματος 5. (i) Καταρχήν, για μία συγκεκριμένη τιμή πάχους υμενίου, το μέγεθος $\Delta F_\gamma/h^2$ μπορεί και διαχωρίζει τις δύο αντίθετες διαδικασίες, επούλωσης και ανάπτυξης. Για την περίπτωση $h = 100 \text{ nm}$ παρατηρείται μία κρίσιμη τιμή ίση με 1.20 Jm^{-2} . Ατέλειες που αντιστοιχούν σε τιμές $\Delta F_\gamma/h^2$ μεγαλύτερες της κρίσιμης τιμής 1.20 Jm^{-2} αναπτύσσονται, σε $T > T_g$, ενώ ατέλειες με $\Delta F_\gamma/h^2 < 1.2 \text{ Jm}^{-2}$ επουλώνονται. Για τα υμένια με μικρότερο πάχος ($h = 50 \text{ nm}$) η αντίστοιχη κρίσιμη τιμή του όρου $\Delta F_\gamma/h^2$ είναι 1.03 Jm^{-2} . Σημειώνεται ότι στο σχήμα 5 οι κρίσιμες τιμές παριστάνονται με διακεκομμένες γραμμές. (ii) Είναι χαρακτηριστικό ότι οι κρίσιμες τιμές $\Delta F_\gamma/h^2$ δεν μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, τουλάχιστον με βάση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν για τις δύο θερμοκρασίες των 110°C και 140°C . Αυτό συμβαίνει διότι ο όρος ΔF_γ εξαρτάται, βάσει της εξίσωσης 4, από την τοπογραφία της αρχικής ατέλειας (που είναι προφανώς ανεξάρτητη της θερμοκρασίας) και τις ενέργειες γ_S , $\gamma_{PS/S}$, γ_{PS} οι οποίες δεν επηρεάζονται παρά ελάχιστα από τη θερμοκρασία. Η ισχυρότερη θερμοκρασιακή επίδραση αναμένεται στην επιφανειακή ενέργεια του πολυστυρενίου γ_{PS} η οποία ελαττώνεται μόνο κατά 1.9 mN/m όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από 110°C σε 140°C . Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στις κρίσιμες τιμές του όρου $\Delta F_\gamma/h^2$ δεν ήταν δυνατό να καταγραφεί καθώς οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίες που διέφεραν μόνο κατά 30°C . (iii) Οι προηγούμενες δύο παρατηρήσεις αναφέρονταν σε υμένια με σταθερό πάχος.

Διαπιστώθηκε δε ότι τα λεπτά υμένια ($h=50\text{nm}$) αντιστοιχούν σε μία κρίσιμη τιμή $\Delta F_\gamma/h^2$ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή που καταγράφηκε για τα παχιά ($h=100\text{nm}$) υμένια. Εάν τώρα θεωρηθεί το πάχος του υμενίου ως μεταβλητή, παρατηρείται ότι οι δύο κρίσιμες τιμές 1.20 και 1.03 Jm^{-2} του σχήματος 5 συνιστούν τα όρια μίας κρίσιμης περιοχής μέσα στην οποία η διαδικασία εξέλιξης της ατέλειας (επούλωση ή ανάπτυξη) δεν μπορεί να προβλεφθεί. Ατέλειες ωστόσο που αντιστοιχούν σε $\Delta F_\gamma/h^2 > 1.20 \text{Jm}^{-2}$ αναπτύσσονται (ανεξάρτητα από το πάχος του υμενίου) ενώ ατέλειες με $\Delta F_\gamma/h^2 < 1.03 \text{Jm}^{-2}$ επουλώνονται. Το εύρος της κρίσιμης περιοχής είναι $1.20-1.03=0.17 \text{Jm}^{-2}$ και μπορεί να θεωρηθεί σχετικά μικρό συγκρινόμενο με το εύρος τιμών του όρου $\Delta F_\gamma/h^2$ που καταγράφηκε για το σύνολο των μετρήσεων, $5.0-0.5=4.5 \text{Jm}^{-2}$. Για την ακρίβεια το εύρος της κρίσιμης περιοχής αντιστοιχεί στο 3.8% του συνολικού εύρους τιμών που καταγράφηκε. Κατά συνέπεια θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι ο όρος $\Delta F_\gamma/h^2$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σχετική επιτυχία για την πρόβλεψη της εξέλιξης μίας ατέλειας, ανεξάρτητα από το πάχος του υμενίου.



Σχήμα 5. Ατέλειες που αναπτύσσονται αντιστοιχούν σε μεγάλες τιμές $\Delta F_\gamma/h^2$. Ατέλειες που επουλώνονται αντιστοιχούν σε μικρές τιμές $\Delta F_\gamma/h^2$. Ορίζεται μία κρίσιμη περιοχή στην οποία η εξέλιξη των ατελειών (ανάπτυξη ή επούλωση) δεν μπορεί να προβλεφθεί.

Τα αποτελέσματα του σχήματος 5 αποδεικνύουν ότι ο όρος $\Delta F_\gamma/h^2$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους σχεδιαστές μικρο/νάνο-διατάξεων προκειμένου να επιβάλουν, σύμφωνα με τις απαιτήσεις τους, ατέλειες οι οποίες να αναπτύσσονται ή να εξαλείφονται, κατόπιν θερμικής κατεργασίας σε $T > T_g$. Κατά συνέπεια ο όρος $\Delta F_\gamma/h^2$ μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη χρήση του φαινομένου της αποδιαβροχής ως ένα είδος λιθογραφίας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα του σχήματος 5 καταδεικνύουν την αναγκαιότητα για την ανάπτυξη τεχνικών που να επιτρέπουν ακριβείς μετρήσεις στη νανοκλίμακα προκειμένου να επιτευχθεί ο έλεγχος της ύλης σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Ο όρος $\Delta F_\gamma/h^2$ που χρησιμοποιήθηκε στο σχήμα 5 είναι συνάρτηση της τοπογραφίας της εκάστοτε ατέλειας και των (γνωστών) επιφανειακών ενεργειών του συστήματος υμένιο/υπόστρωμα. Ο ακριβής υπολογισμός του όρου απαιτεί ουσιαστικά ακρίβεια στην καταγραφή της τοπογραφίας της κάθε ατέλειας στη νανοκλίμακα. Η περαιτέρω ανάπτυξη τεχνικών για ακριβείς μετρήσεις των διαστάσεων σε ακόμη μικρότερες κλίμακες αποτελεί μία αναγκαιότητα προκειμένου να διατηρηθεί ο κανόνας του Moore και φυσικά να επιτελεστεί περαιτέρω μείωση των διαστάσεων των μικροηλεκτρονικών διατάξεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G. Reiter, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 75.
- [2] T.G. Stange, W.A. Hendrickson, D.F. Evans, Langmuir 13 (1997) 4459.
- [3] J.-L. Masson, P.F. Green, Phys. Rev. E 65 (2002) 031806.
- [4] I. Karapanagiotis, W.W. Gerberich, Surf. Sci. 594 (2005) 192.
- [5] E. Bauer, E. Maurer, T. Mehdadene, S.V. Roth, P. Müller-Buschbaum, Macromolecules 39 (2006) 5087.
- [6] G. Zhang, X. Yan, X. Hou, G. Lu, B. Yang, L. Wu, J. Shen, Langmuir 19 (2003) 9850.
- [7] Z. Zhang, Z. Wang, R. Xing, Y. Han, Polymer 44 (2003) 3737.
- [8] C. Luo, R. Xing, Y. Han, Surf. Sci. 552 (2004) 139.
- [9] P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, E. Maurer, K. Schlögl, S.V. Roth, R. Gehrke, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 083114.
- [10] C.A. Rezende, L.-T. Lee, F. Galembeck, Langmuir 23 (2007) 2824.
- [11] I. Karapanagiotis, W.W. Gerberich, D.F. Evans, Langmuir 17 (2001) 2375.
- [12] I. Karapanagiotis, W.W. Gerberich, Langmuir 21 (2005) 9194.