

Orientación perpendicular de cilindros en películas delgadas de copolímero dibloque de poliestireno-poliláctido

Olayo-Valles, Roberto¹, Hillmyer, Marc A.²

¹Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota.

²Department of Chemistry, University of Minnesota.

e-mail autor principal¹: rolayo@gmail.com

1. Resumen

Las películas delgadas de copolímeros en bloque son ideales para el desarrollo de nuevas tecnologías donde se requiere cubrir grandes áreas con un patrón de figuras nanométricas. El principal reto cuando se utilizan películas con morfología de cilindros es lograr que los cilindros se orienten perpendiculares a la superficie. En este trabajo demostramos que esta orientación puede lograrse fácilmente con copolímeros en bloque de poliestireno-poliláctido (PS-PLA) debido a que su energía superficial es similar. Variamos el peso molecular, grosor de la película y la temperatura y tiempo a que tratamos las películas. Siempre que el grosor fue mayor que la distancia de centro-a-centro entre cilindros vecinos los cilindros se orientaron perpendiculares a la superficie. Formamos plantillas nanoporosas a partir de las películas mediante una combinación de degradación del PLA y tratamiento con plasma de oxígeno. Finalmente, las plantillas fueron utilizadas para formar arreglos regulares de nanopuntos magnéticos.

2. Introducción

Debido a sus propiedades de autoensamblamiento y la facilidad de procesamiento, los copolímeros en bloque son materiales ideales para el desarrollo de nuevas tecnologías donde se requiere cubrir grandes áreas con un patrón regular de figuras con dimensiones de unos cuantos nanómetros. En particular, se ha demostrado que películas delgadas de copolímeros en bloque pueden utilizarse para preparar plantillas para nanopuntos y nanoalambres[1]. Muchas de estas plantillas se preparan a partir de películas de copolímeros en bloque con morfología de cilindros. El mayor reto en la preparación de estas plantillas es lograr que los cilindros se orienten con su eje de manera perpendicular a la superficie de la película ($C\perp$). Generalmente se forman capas de alguno de los componentes del copolímero en la superficie libre y en la interfaz polímero-sustrato debido a la diferencia en energías superficiales y a interacciones preferenciales con el sustrato respectivamente. La formación de estas capas induce a que los cilindros se orienten con su eje paralelo a la superficie. Para obtener cilindros con orientación $C\perp$ ha sido necesario campos externos. Sin embargo, si los componentes del copolímero en bloque tienen energías superficiales similares no se formará una capa en la superficie y los cilindros tendrán una orientación $C\perp$.

En este trabajo mostramos que PS-PLA es un copolímero en bloque cuyos componentes tienen energías superficiales similares por lo que podemos obtener películas delgadas con cilindros cuyos ejes están orientados de forma perpendicular a la superficie. A partir de estas películas podemos hacer plantillas nanoporosas cuya utilidad demostramos al preparar un arreglo de nanopuntos magnéticos.

3. Condiciones experimentales

En este trabajo se emplearon dos copolímeros dibloque PS-PLA denominados SL-cil y SL-lam cuyas características se muestran en la Tabla 1. Al ser analizados por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), se observó que, en masa, ambos PS-PLA forman morfologías bien definidas. En el caso de SL-cil la morfología observada fue de cilindros de PLA empacados hexagonalmente en una matriz de PS; y en el caso de SL-lam la morfología observada fue lamelar.

Tabla 1. Características de las muestras.

muestra	M_n (kg/mol)	f_{PLA}	d_{c-c} (nm) ^a	D (nm) ^b
SL-cil	96.0	0.36	69	44
SL-lam	41.0	0.53	32 ^c	

a. Distancia de centro-a-centro entre cilindros vecinos más cercanos. b Diámetro de los cilindros. c Espaciamento lamelar.

Películas delgadas de PS-PLA fueron preparadas sobre sustratos de Si con una capa de óxido nativo. Las películas se prepararon mediante la deposición de solución sobre un sustrato en rotación (“spin coating”). Para ello utilizamos soluciones de PS-PLA en clorobenceno. En todos los casos la rapidez de rotación fue de 2000 rpm y la concentración de la solución fue variada para obtener películas con diferentes grosores. Las películas fueron después medidas a un horno a vacío a diferentes temperaturas. La morfología de la superficie de las películas fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 1.0 keV.

Preparamos plantillas nanoporosas a partir de las películas sumergiéndolas en una solución 0.5 M de NaOH en agua/metanol (40 % vol. metanol) a temperatura ambiente para degradar el bloque de PLA de manera parcial. Para lograr que los poros llegaran al sustrato se expuso las películas a vapores de RuO₄ seguido de tratamiento en plasma de oxígeno (34 mTorr, 26 W).

Finalmente, se depositó una aleación de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ sobre la plantilla mediante deposición por haz molecular. La plantilla se removió mediante sonicación en tolueno y después su colocación en un horno tubular a 600 °C bajo atmósfera de Ar.

4. Resultados y discusión

Películas delgadas de SL-cil de diversos grosores fueron preparadas mediante y la morfología de la superficie se observó mediante SEM. En las películas, cuyos grosores van desde 24 nm hasta 324 nm, observamos que los cilindros no tienen una orientación preferencial. Sin embargo, después de calentar las películas a 110 °C, por encima de la T_g de ambos bloques, observamos una orientación preferencial $C\perp$ excepto en las películas más delgadas (grosores de 24 nm y 51 nm). En las películas más delgadas observamos la formación de islas y hoyos. En la superficie de las islas observamos cilindros con orientación $C\perp$, mientras que en los hoyos no observamos ningún rasgo morfológico. Comparando el grosor de las películas con la distancia centro-a-centro entre cilindros vecinos más cercanos (d_{c-c}) de la morfología en masa vemos que cuando el grosor es menor a d_{c-c} se formaron islas y hoyos; mientras que cuando el grosor es mayor a d_{c-c} las películas se mantuvieron lisas y los cilindros se orientaron de forma $C\perp$.

La orientación $C\perp$ observada en la superficie sólo se explica si ambos componentes del copolímero tienen energías superficiales similares. La energía superficial del PLA, sin embargo, no es constante ya que depende de la conformación de la cadena en la superficie. Para averiguar si las energías superficiales son realmente similares preparamos una película delgada de SL-lam con un grosor de 70 nm, mayor que la distancia entre lamelas de 32 nm. Las películas delgadas con morfología lamelar han sido ampliamente estudiadas y se sabe que las lamelas se orientan paralelas a la superficie si hay una diferencia apreciable en las energías superficiales de los componentes[2]. En nuestro caso, observamos que las lamelas se orientaron de forma perpendicular a la superficie, lo cual confirma que las energías superficiales son similares.

Al aumentar la temperatura de tratamiento observamos que los cilindros se aproximan más a un arreglo hexagonal. Sin embargo, analizando las imágenes, también observamos que a mayor temperatura de tratamiento d_{c-c} aumenta por encima de la distancia medida en el material en masa. Esto se debe a que a temperaturas mayores a 200 °C el PLA se degrada apreciablemente. Esta degradación resulta en la formación de cadenas con bloques pequeños de PLA que se incorporan a la fase de PS aumentando así la distancia entre cilindros.

Para formar plantillas nanoporosas a partir de las películas con orientación $C\perp$ sumergimos películas en una solución de alcalina. Este tratamiento resulta en la degradación del PLA. Sin embargo, las películas se desprendieron del sustrato. Imágenes de SEM de una película parcialmente desprendida nos permitieron observar que en la interfaz polímero-sustrato se forma una capa. Es decir, los cilindros no atraviesan la película hasta el sustrato. Creemos que el PLA forma esta capa y por ello, al degradarse en la solución alcalina, la película se desprende.

Para evitar el desprendimiento, sumergimos las películas en la solución alcalina por tiempos cortos. Como resultado obtuvimos películas con nanoporos que no atravesaban hasta el sustrato. Las películas después fueron expuestas a vapores de RuO_4 con el objetivo de incorporar átomos de Ru en la fase de PS. Después, las películas fueron tratadas con plasma de oxígeno. El plasma remueve tanto el PLA como el PS, pero la presencia de Ru reduce considerablemente la remoción del PS. De esta manera logramos que los poros atravesaran la película completa.

Para demostrar la utilidad de la plantilla depositamos una aleación de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Después removimos la plantilla mediante sonicación en tolueno, seguido de un tratamiento térmico a 600°C . Al remover la plantilla obtuvimos un arreglo de nanopuntos magnéticos cuyas dimensiones corresponden a las de la plantilla.

5. Conclusiones

En este trabajo hemos mostrado que en películas delgadas de PS-PLA tanto cilindros como lamelas se orientan de forma perpendicular a la superficie debido a la similitud de las energías superficiales de ambos bloques. En las películas con morfología cilíndrica encontramos que en la interfaz polímero-sustrato se forma una capa debido a la interacción preferencial de uno de los componentes con el sustrato. Utilizamos estas películas para preparar plantillas nanoporosas removiendo el PLA mediante una combinación de degradación hidrolítica y tratamiento con plasma de oxígeno. Finalmente, demostramos la utilidad de estas plantillas al preparar un arreglo de nanopuntos magnéticos depositando una aleación de Ni y Fe sobre la plantilla seguido de la remoción de la plantilla.

5. Referencias

1. Hillmyer, M. A. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 189, 137-181.

2. Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323-355.