

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica “Ettore Pancini”



Laurea Triennale in Fisica

**Tecniche di riconfigurazione per
applicazioni di litografia ottica su scala
submicrometrica in film di materiale
polimerico**

Relatori:

Prof. Pasqualino Maddalena
Dott.ssa Marcella Salvatore

Candidata:

Marzia Vaccaro
Matricola N85000560

A.A. 2022/2023

Indice

Introduzione.....	4
Capitolo 1 La molecola di azobenzene e il fenomeno di “migrazione di massa”	7
1.1 Molecola di azobenzene e processo di fotoisomerizzazione	7
1.2 Migrazione di massa e Surface Relief Gratings	9
1.3 Il modello della forza del gradiente del campo ottico	12
Capitolo 2 Riconfigurazione di superfici pre-strutturate	15
2.1 La dipendenza del processo di riconfigurazione dalla polarizzazione	15
2.2 Fabbricazione di superfici prestrutturate	16
2.3 Applicazioni delle superfici riconfigurabili con la luce	18
Capitolo 3 Fabbricazione di superfici con grado di anisotropia controllato	19
3.1 Produzione di superfici pre-strutturate con micropilastri cilindrici.....	19
3.2 Set-up ottico per la riconfigurazione delle superfici.....	20
3.3 Analisi morfologica della superficie.....	21
Conclusioni.....	27
Bibliografia.....	28

Indice delle figure

Figura 1: Struttura della molecola di azobenzene: a) isomero trans e b) isomero cis.	7
Figura 2: Rappresentazione schematica del processo di foto-riorientamento stocastico delle molecole di azobenzene nella direzione ortogonale a quella di polarizzazione della luce incidente linearmente polarizzata. ...	8
Figura 3: Dipendenza dei rilievi superficiali dalla distribuzione dell'intensità e dalla polarizzazione della luce. a) Rappresentazione schematica della tipica configurazione sperimentale per il pattern di illuminazione sinusoidale generato dall'interferenza di due raggi laser polarizzati; b-c) Immagini AFM e relativi profili topografici misurati lungo la linea verde tratteggiata degli SRG risultanti dall'irradiazione del polimero con fasci polarizzati rispettivamente p-p e s-s; d) Rappresentazione schematica dell'illuminazione con singolo fascio focalizzato sulla superficie libera del campione di azopolimero; e) Immagine AFM e relativo profilo del rilievo superficiale ottenuto dall'illuminazione schematizzata in d).	11
Figura 4: a) Ipotesi della polarizzazione media indotta nell'azopolimero illuminato; b) rappresentazione del sistema preso in analisi per il modello; c) topografia della superficie attesa dal modello per un fascio gaussiano polarizzato linearmente lungo l'asse x, incidente sull'azopolimero; d) pattern di intensità (sopra) e SRG previsti dal modello per fasci interferenti p-polarizzati.	13
Figura 5: Riconfigurazione della superficie pre-strutturata con laser linearmente polarizzato. a) Rappresentazione schematica della riconfigurazione guidata dalla luce di un microvolume di azopolimero in una dimensione. b) Rappresentazione schematica della dipendenza del processo di riconfigurazione di volumi prestrutturati in due dimensioni dallo stato di polarizzazione della luce illuminante.	16
Figura 6: Schema del processo di fabbricazione PnP. La superficie di un film azopolimerico depositato su substrato di vetro (in basso) è posta a contatto con una maschera di PDMS opportunamente strutturata. Il sistema è illuminato con luce circolarmente polarizzata di lunghezza d'onda compresa nella banda di assorbimento del materiale ($\lambda=488\text{nm}$).	17
Figura 7: a) Immagine SEM della vista dall'alto di una superficie di azopolimero prestrutturata con la tecnica di soft imprinting. b) Vista laterale di uno dei microcilindri mostrati in a). c)-d) Immagini SEM dell'array di microcilindri mostrato in a) dopo riconfigurazione con fascio laser con polarizzazione c) lineare e d) circolare. Le direzioni di polarizzazione sono indicate dalle frecce rosse riportate nelle immagini come inset. Le scalebar sono in c) e d) sono 5 μm	18
Figura 8: Processo di replica molding per produrre superfici azopolimeriche prestrutturate. a) La fabbricazione dello stampo PDMS da un master in silicio litograficamente fabbricato. b) Il processo di strutturazione dei film di azopolimero.	20
Figura 9: a) Schema del set-up sperimentale utilizzato per la riconfigurazione di superfici pre-strutturate; b) Immagine ottica della superficie prestrutturata prima che inizi la riconfigurazione foto-indotta.	21
Figura 10: Schema per la definizione dell'ingrandimento visuale	22
Figura 11: Schema di un microscopio composto.....	22
Figura 12: Immagine ottiche (ingrandimento 63X) dei microcilindri prima dell'inizio della deformazione ($t=0$) e deformati con polarizzazione lineare nella direzione indicata dalla freccia rossa, a tempi di esposizione crescenti.	23

Figura 13: Illustrazione schematica del a)microscopio ottico e del b)microscopio elettronico a scansione24

Figura 14: Misura dell'allungamento dei microcilindri in funzione del tempo. a) Micrografie SEM acquisite con 5000X di magnification per tutti i tempi di esposizione; b) Tabella delle misure della larghezza dei microcilindri effettuate lungo la freccia rossa riportata nel primo pannello; c) Grafico dell'evoluzione della deformazione in funzione del tempo.....25

Introduzione

L'ingegnerizzazione delle superfici dei materiali polimerici è di grande interesse per diversi campi di applicazione. Alcuni esempi includono la diffrazione della luce, le proprietà di adesione, le bio-interfacce per le colture cellulari influenzate dal substrato, la regolazione degli effetti di bagnabilità. Questo campo richiede un alto grado di controllo sulle proprietà superficiali e sulla loro messa a punto, che può essere ottenuto attraverso la fabbricazione di geometrie con un significativo grado di complessità e anisotropia. Attualmente esistono molte tecniche litografiche standard in grado di ottenere geometrie arbitrariamente complesse con elevato grado di complessità, ripetibilità e accuratezza. Tra queste ci sono: la fotolitografia, la litografia a fascio elettronico/ionico, il self-assembly e la soft-lithography. Tuttavia, queste tecniche presentano diversi limiti: richiedono costi elevati, attrezzature complesse, personale specializzato e, inoltre, la necessità di progettare la superficie finale desiderata prima ancora che inizi il processo di produzione, senza alcuna possibilità di modificarne la texture post-fabbricazione, a seconda delle esigenze.

Il superamento di alcuni di questi limiti ha portato verso la ricerca e lo sviluppo di nuovi metodi di microfabbricazione. Un approccio fotolitografico promettente si basa sulla migrazione di massa indotta dalla luce che avviene in polimeri contenenti azobenzene (brevemente denominati *azopolimeri*). Questi sono sistemi nei quali le molecole di azobenzene sono legate o disperse all'interno di una matrice polimerica. L'assorbimento, da parte di un azopolimero, di fotoni di lunghezza d'onda compresa tra l'ultravioletto e il visibile, causa la foto-isomerizzazione delle molecole di azobenzene che passano ciclicamente dalla forma *trans* a quella *cis* e viceversa. Le due forme isomeriche differiscono tra loro principalmente per geometria, volume occupato e momento di dipolo. La foto-isomerizzazione dell'azobenzene, attraverso interazioni microscopiche complesse, si traduce in un movimento macroscopico delle molecole di materiale ospitante che viene definito fenomeno di "*migrazione di massa*". Sperimentalmente, infatti, si osserva che in seguito ad illuminazione con luce strutturata di lunghezza d'onda opportuna, la superficie dell'azopolimero presenta una modulazione dipendente dalla distribuzione d'intensità della luce incidente e dalla sua polarizzazione.

La strutturazione superficiale fotoindotta è molto attraente per le tecnologie di modifiche delle superfici poiché, a differenza delle tecniche litografiche tradizionali, è un metodo economico, che richiede semplici schemi di illuminazione e che consente di riconfigurare superfici precedentemente strutturate. Approfittando della forte dipendenza del fenomeno dalla distribuzione di intensità della radiazione luminosa e la peculiare risposta alla distribuzione di polarizzazione del campo ottico sulla superficie, può essere prodotta una vasta gamma di trame topografiche su larga scala sintonizzando pochi parametri di illuminazione. Un chiaro esempio della dipendenza del fenomeno di migrazione di massa dalla polarizzazione della luce è fornito dall'illuminazione di un film di azopolimero con un fascio di luce gaussiano

focalizzato. Quando il fascio è polarizzato linearmente si assiste alla formazione di rilievi superficiali nella direzione di polarizzazione. Un esempio della dipendenza dalla distribuzione d'intensità luminosa è rappresentato dall'illuminazione di un film di azopolimero con due fasci di luce interferenti. Questa configurazione produce un pattern di luce sinusoidale che viene replicato sulla superficie libera dell'azopolimero sottoforma di rilievi superficiali (Surface Relief Gratings, SRGs).

La migrazione di massa è un fenomeno reversibile e di natura non distruttiva: si osserva anche per piccole intensità di illuminazione e avviene a temperature significativamente inferiori alla temperatura di transizione vetrosa del polimero (T_g). Nonostante numerosi studi, ancora oggi il fenomeno della migrazione di massa e la sua connessione con il processo di foto-isomerizzazione, non è del tutto conosciuto. Agendo sullo schema di illuminazione si possono ottenere diversi gradi di complessità superficiale e di anisotropia. Ad esempio, i rilievi superficiali quasicristallini sono ottenuti mediante iscrizioni sequenziali di SRG con diverso orientamento sulla superficie, e rilievi topografici 3D possono essere realizzati utilizzando distribuzioni di intensità più complessi ottenuti utilizzando dispositivi che modulano la luce spazialmente.

Oltre a quanto appena descritto, un altro modo di ottenere geometrie sempre più complesse riguarda l'utilizzo del fenomeno di migrazione di massa in superfici prestrutturate. La riconfigurazione, controllata e fotoindotta, di superfici prestrutturate è tipicamente studiata per la messa a punto di effetti di bagnabilità anisotropi (come direzionalità controllata o *spreading* unidirezionale).

In questo lavoro di tesi, viene studiata la risposta di un azopolimero all'illuminazione della sua superficie con fascio singolo, collimato, di lunghezza d'onda scelta all'interno della banda di assorbimento dell'azopolimero ($\lambda = 200\text{--}550\text{ nm}$) e linearmente polarizzato. In questo modo è mostrata la possibilità di riconfigurare le superfici del film di azopolimero premodellato in un regime di deformazione controllato solo dal tempo di esposizione (una volta fissati i parametri di illuminazione). In questo schema di riconfigurazione, singoli microvolumi disposti in un array quadrato, che formano la geometria 2D iniziale, sono deformati lungo la direzione di polarizzazione in modo da ottenere diversi gradi di asimmetria delle superfici. Con questo approccio si dimostra che è possibile programmare a priori il grado di anisotropia, l'ampiezza, la periodicità e l'orientamento delle strutture superficiali finali, semplicemente agendo sulla direzione di polarizzazione della luce e sulla dose di radiazione assorbita dal materiale. L'approccio proposto consente una notevole flessibilità nella fabbricazione e un alto grado di controllo delle geometrie superficiali realizzabili e della loro applicazione.

Il presente lavoro di tesi è strutturato nel modo seguente:

- nel primo capitolo viene descritta la molecola di azobenzene, il fenomeno di foto-isomerizzazione e di migrazione di massa e viene proposto un modello per l'interpretazione di quest'ultimo;
- nel secondo capitolo viene illustrata la tecnica di riconfigurazione fotoindotta, le

sue applicazioni e i metodi sperimentali con i quali si ottengono le superfici prestrutturate da riconfigurare. Infine, sono accennati alcuni utilizzi delle superfici strutturate in diversi campi di applicazione.

- nel terzo e ultimo capitolo viene descritta la tecnica di fabbricazione dei campioni utilizzata, il set-up ottico utilizzato in questa tesi per la riconfigurazione delle superfici e le tecniche microscopiche impiegate per la loro caratterizzazione. Infine, vengono riportati i risultati ottenuti per lo studio del grado di anisotropia della modulazione superficiale in funzione del tempo di esposizione.

Capitolo 1

La molecola di azobenzene e il fenomeno di “migrazione di massa”

In questo capitolo viene descritta la molecola di azobenzene, le proprietà delle sue due forme isomeriche e il processo di foto-isomerizzazione. Successivamente viene descritto il fenomeno della migrazione di massa, dovuto alla foto-isomerizzazione delle molecole di azobenzene quando queste sono legate ad un altro materiale, evidenziandone la dipendenza dallo stato di polarizzazione della luce incidente. Infine, vengono presentate le tecniche di riconfigurazione di superfici pre-strutturate di azopolimeri, che consentono di progettare e realizzare strutture superficiali complesse e difficilmente ottenibili mediante tecniche litografiche tradizionali.

1.1 Molecola di azobenzene e processo di fotoisomerizzazione

L'azobenzene è una molecola la cui isomerizzazione fotochimica, altamente efficiente e completamente reversibile, è stata osservata per la prima volta nel 1937. La molecola di azobenzene è formata da due anelli fenilici tenuti insieme da un doppio legame azoto ($-N=N-$) e presenta due forme isomeriche, *cis* e *trans* (schematizzate in **Figura 1**). Un' interessante peculiarità di questa molecola è la capacità di passare dallo stato termicamente stabile *trans* allo stato metastabile *cis* mediante assorbimento di fotoni di opportuna lunghezza d'onda ($\lambda \sim 200 - 550 \text{ nm}$) [1].

Il processo avviene in un tempo dell'ordine dei picosecondi e comporta, nella trasformazione da *trans* a *cis*, una variazione del momento di dipolo della molecola che passa da $p \approx 0 \text{ Debye}$ a $p \approx 3 \text{ Debye}$ e una riduzione della distanza tra gli anelli fenilici che passa da $9.9 \text{ \AA}$ a $5.5 \text{ \AA}$ [2,3].

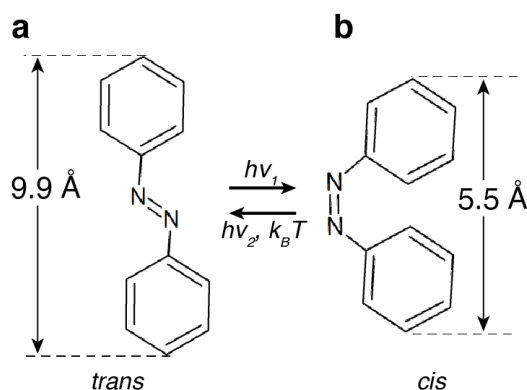


Figura 1: Struttura della molecola di azobenzene: a) isomero *trans* e b) isomero *cis*.

La molecola nello stato *cis* può ritornare nello stato *trans* attraverso un processo di rilassamento termico o attraverso un nuovo processo di foto-isomerizzazione indotto da un fotone con energia nella banda di assorbimento della molecola nello stato *cis*. Nella realtà le bande di assorbimento delle molecole di azobenzene nei due stati di isomerizzazione sono parzialmente sovrapposte, per cui l'assorbimento di fotoni ad una energia fissata è capace di innescare efficacemente entrambe le reazioni di foto-isomerizzazione. Il processo di foto-isomerizzazione è, quindi, ciclico e continuo e comporta un movimento molecolare. Tuttavia, non tutte le molecole colpite dalla radiazione incidente hanno la stessa probabilità di effettuare il passaggio di stato, questo perché l'assorbimento di luce alla base del processo, può essere ben approssimato da un'interazione di dipolo, che presenta una probabilità dipendente dalle direzioni relative del campo elettrico della luce incidente e del momento di dipolo della molecola. Supponiamo che inizialmente le molecole si trovino nello stato termicamente stabile, ossia lo stato *trans* e che la radiazione incidente sia polarizzata linearmente. La probabilità di assorbimento delle molecole è proporzionale al termine $\cos^2\varphi$, dove φ è l'angolo tra il campo elettrico della luce polarizzata e la direzione del momento di dipolo delle molecole (diretto lungo l'asse intermolecolare). Ne consegue che la massima probabilità di assorbimento si ha per le molecole allineate nella direzione di polarizzazione della luce, mentre avranno la probabilità minore di assorbimento le molecole il cui asse risulta essere ortogonale rispetto alla direzione di polarizzazione. Dopo un certo numero di cicli di isomerizzazione, come schematizzato in

Figura 2, le molecole si dispongono stocasticamente con il loro asse ortogonale alla direzione di polarizzazione della luce.

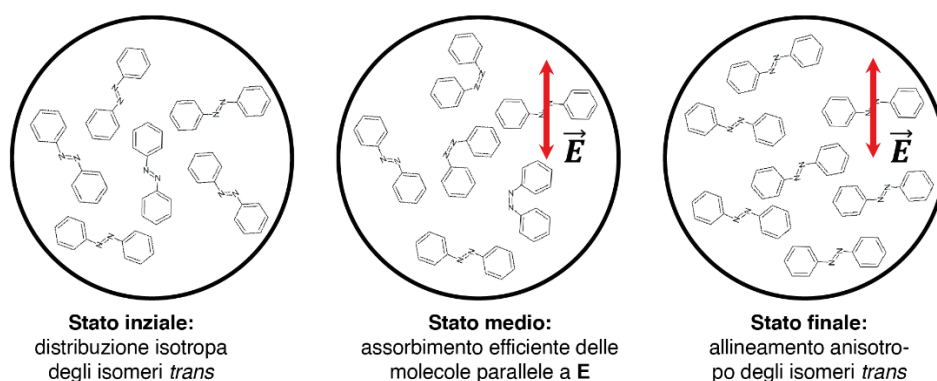


Figura 2: Rappresentazione schematica del processo di foto-riorientamento stocastico delle molecole di azobenzene nella direzione ortogonale a quella di polarizzazione della luce incidente linearmente polarizzata.

In questa configurazione abbiamo visto che le molecole non assorbono la luce in modo efficiente, per cui è come se le molecole divenissero “invisibili” alla luce incidente e non subissero più foto-isomerizzazione: questo effetto per cui le molecole nello stato trans si riorientano su un piano ortogonale alla direzione di polarizzazione è noto come effetto Weigert, e tale “invisibilità” delle molecole alla luce è nota come “orientational hole-burning” [4,5] e causa una diminuzione della popolazione di isomeri trans orientati nella stessa direzione di polarizzazione della luce insieme ad un aumento di quelli orientati nella direzione ortogonale.

Il fenomeno del foto-orientamento origina alcuni fenomeni come una forte birifrangenza e un forte dicroismo, aumentando l'anisotropia del materiale che tuttavia può essere facilmente rimossa tramite il rilassamento termico o irradiando le molecole con luce polarizzata circolarmente. Si tratta infatti di un processo totalmente reversibile: si può tornare allo stato iniziale semplicemente irradiando il materiale con luce non polarizzata o polarizzata circolarmente [6].

1.2 Migrazione di massa e Surface Relief Gratings

I materiali contenenti azobenzene, detti *azomateriali*, sono sistemi in cui le molecole di azobenzene sono legate, tramite interazioni covalenti o supramolecolari, ad un altro materiale. In tali sistemi si osserva che il movimento microscopico dovuto alla foto-isomerizzazione, che avviene a livello molecolare, determina un movimento del materiale ospitante su scala macroscopica: tale fenomeno prende il nome di “migrazione di massa” ed è dovuto alla forte e complicata interazione esistente tra le azomolecole e la matrice, tipicamente composta da un polimero amorfo.

Nel 1995, Natansohn–Rochon e Tripathy–Kumar riportarono il primo esempio conosciuto di trasporto di massa superficiale dimostrando, sperimentalmente, che un film sottile di azopolimero irradiato con un pattern di luce sinusoidale prodotto dall'interferenza di due fasci laser di lunghezza d'onda nella banda di assorbimento delle molecole di azobenzene ($\lambda \sim 200 - 550 \text{ nm}$), sviluppava un rilievo superficiale che replicava esattamente il pattern di luce sinusoidale. Tali microstrutture periodiche su larga scala sono note come “Surface Relief Gratings” (SRGs) [7,8]. La strutturazione superficiale che si ottiene non è il risultato di processi di natura distruttiva o termica. Infatti, il fenomeno si osserva per intensità molto inferiori a quelle necessarie per innescare fenomeni di tipo ablativo ($1 - 100 \text{ mW cm}^{-2}$), in breve tempo (da secondi a minuti), e a temperature al di sotto della temperatura di transizione vetrosa T_g del polimero. Tale ipotesi è confermata dalla completa reversibilità del processo: le strutture che si vengono a creare possono infatti essere totalmente cancellate portando il polimero al di sopra della T_g oppure irradiandolo con un fascio di luce di intensità omogenea e incoerente.

In **Figura 3a** è riportato uno schema di una tipica configurazione d'illuminazione necessaria per l'iscrizione di SRG sulla superficie di un azopolimero. Sperimentalmente si osserva che l'efficienza nell'iscrizione degli SRG dipende dalla polarizzazione dei due fasci interferenti.

Microscopia a forza atomica (AFM)

Per poter analizzare la topografia dei film di azopolimero strutturati è particolarmente utile osservarli con un microscopio a forza atomica (AFM). Il vantaggio di utilizzare questa tecnica sta nella possibilità di poter ricostruire un'immagine tridimensionale del campione che si vuole analizzare poiché, oltre ad informazioni sulla superficie, fornisce informazioni anche sulla profondità del campione in esame. Sembra allora essere particolarmente adatto all'analisi degli SRG, dove uno degli aspetti importanti è proprio l'altezza del grating inscritto. Il microscopio a forza atomica è essenzialmente costituito da una microleva, detta cantilever, su cui è montata una punta dal raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri. Durante la scansione del campione, la punta entra in interazione con il campione tramite forze di Van Der Waals e, in base alle variazioni dell'oscillazione della leva e della sua deflessione, è possibile conoscere la topografia del campione poiché queste variazioni dipendono proprio dalla strutturazione superficiale del campione. Per raccogliere queste informazioni circa il movimento del cantilever, il microscopio si serve di un fascio laser che incide sulla leva e viene riflesso. Il fascio riflesso è raccolto poi da un fotodiodo a quattro quadranti. Questo procedimento permette di ricostruire la topografia del campione analizzato. Esistono diverse modalità di utilizzo dell'AFM. Nel presente lavoro di tesi sono presentate immagini raccolte in modalità di "non-contatto" utilizzando un cantilever Force Modulation con frequenza di risonanza 75 KHz. In questa modalità la punta è mantenuta in oscillazione forzata a una distanza di circa 5-15 nm dalla superficie, senza mai entrare in reale contatto con essa. Questa modalità risulta particolarmente adatta all'analisi di campioni soffici che possono essere facilmente danneggiati come i film di azopolimero osservati.

Come si può immediatamente capire dal confronto delle immagini AFM mostrate in **Figura 3b** e in **Figura 3c**: nella **Figura 3b** è mostrata l'immagine AFM della superficie di un azopolimero irradiata con un pattern d'interferenza prodotto da due fasci p-polarizzati, mentre nella **Figura 3c** è mostrata l'immagine AFM della superficie di un azopolimero irradiata con un pattern d'interferenza prodotto da due fasci s-polarizzati. Nonostante la stessa distribuzione d'intensità generata dall'interferenza nel piano dell'azopolimero, le due condizioni d'illuminazione si differenziano per una diversa orientazione relativa del campo elettrico dei fasci incidenti e del gradiente d'intensità nel pattern d'interferenza. Infatti, mentre nel caso di polarizzazione di tipo s-s, la direzione di polarizzazione è ortogonale al gradiente di intensità della luce, nel pattern d'interferenza prodotto da fasci p-polarizzati la direzione di polarizzazione è parallela al gradiente d'intensità. Si nota che nel primo caso, ovvero con polarizzazione di tipo s-s, la modulazione superficiale indotta sulla superficie è quasi nulla. Viceversa, nel caso di polarizzazione p-p, gli SRG sono iscritti efficientemente.

Da tali considerazioni si può concludere che il fenomeno di migrazione di massa è

strettamente dipendente dal gradiente di intensità e dallo stato di polarizzazione della luce incidente. Inoltre, la direzionalità del fenomeno emerge chiaramente dall'analisi dei rilievi superficiali indotti sulla superficie di un azopolimero da un fascio gaussiano polarizzato linearmente e focalizzato sul film (**Figura 3d**).

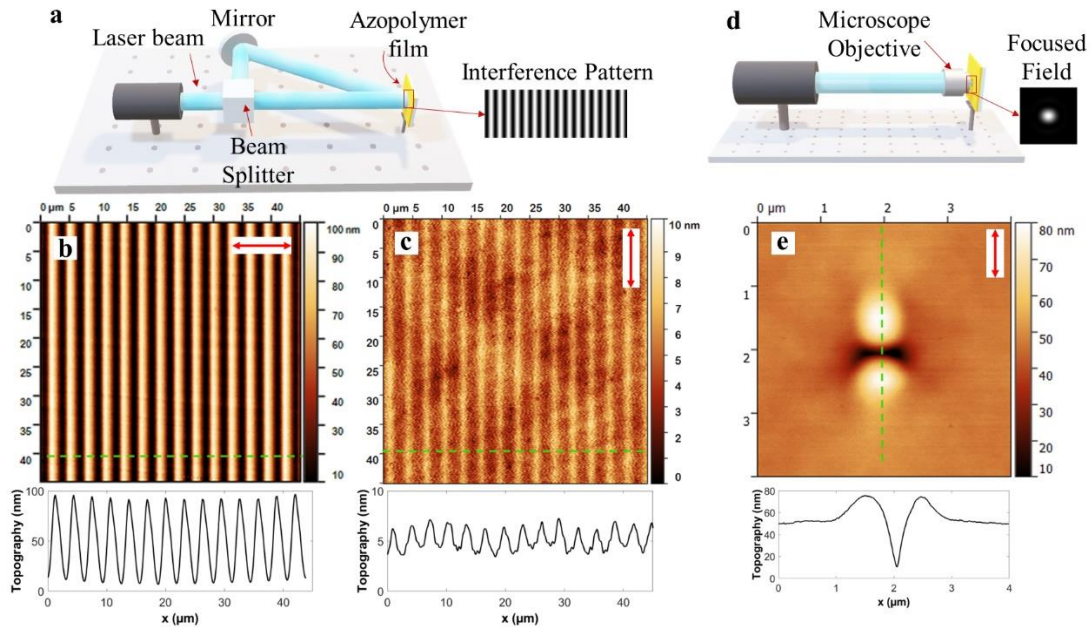


Figura 3: Dipendenza dei rilievi superficiali dalla distribuzione dell'intensità e dalla polarizzazione della luce. a) Rappresentazione schematica della tipica configurazione sperimentale per il pattern di illuminazione sinusoidale generato dall'interferenza di due raggi laser polarizzati; b-c) Immagini AFM e relativi profili topografici misurati lungo la linea verde tratteggiata degli SRG risultanti dall'irradiazione del polimero con fasci polarizzati rispettivamente p-p e s-s; d) Rappresentazione schematica dell'illuminazione con singolo fascio focalizzato sulla superficie libera del campione di azopolimero; e) Immagine AFM e relativo profilo del rilievo superficiale ottenuto dall'illuminazione schematizzata in d).

L'utilizzo di un tale fascio, che ha una distribuzione spaziale confinata e nota sulla superficie, permette di individuare con esattezza il punto di massima intensità del pattern incidente, cosa che non risulta invece possibile quando si va a studiare il profilo generato dall'interferenza di due fasci. La struttura che si viene a creare sulla superficie dell'azopolimero è mostrata dall'immagine AFM della superficie riportata in **Figura 3e**, ed è così costituita: in corrispondenza del punto di massima intensità, ovvero il centro del fascio incidente, è presente un avvallamento e lungo la direzione di polarizzazione sono presenti due lobi. Quindi la migrazione procede dalle zone a massima intensità a quella a minima intensità seguendo la direzione di polarizzazione [9]. I modelli proposti per cercare di correlare il fenomeno macroscopico di migrazione di massa a quello microscopico di isomerizzazione dell'azobenzene sono molti e molto vari tra loro. Tuttavia, nessuno di questi modelli ha validità generale. Qui di seguito, è analizzato nel dettaglio il modello di forza del gradiente del campo ottico, il quale riesce a dare una buona interpretazione, anche se solo dal punto di vista qualitativo, della strutturazione superficiale osservata in seguito

all'illuminazione del film di azopolimero in condizioni d'illuminazione semplici come fasci focalizzati o fasci interferenti.

1.3 Il modello della forza del gradiente del campo ottico

I risultati sperimentali mostrano che la presenza di un gradiente di intensità di per sé non porta a una deformazione superficiale, a meno che non sia presente una componente del campo ottico in quella direzione.

Il modello della forza del gradiente del campo ottico spiega il meccanismo di deformazione della superficie e la dipendenza dalla polarizzazione della formazione degli SRG, attribuendo la forza che guida la migrazione di massa negli azopolimeri alla forza di gradiente del campo elettrico ottico. In questo modello si assume che il materiale sia un materiale dielettrico, per cui sull'azopolimero polarizzabile, il campo ottico elettrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ induce una polarizzazione del tipo [10] :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

dove ε_0 è il coefficiente di permittività nel vuoto e χ è la suscettività del polimero. Considerando un volume infinitesimo del polimero di massa, su di esso agisce la forza media:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\langle [\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle = -\langle [\nabla \cdot [\varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)]] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (1.2)$$

La forza sussiste solo quando sia il campo elettrico che il suo gradiente non sono nulli ed è zero, invece, quando la polarizzazione è ortogonale al gradiente del campo. Supponiamo che il fascio di luce gaussiano, polarizzato linearmente lungo l'asse x, si propaghi lungo l'asse z, incidendo sulla superficie del materiale sul piano x-y (schematizzato in **Figura 4b**), per cui il campo elettrico sarà:

$$E(x, y, z) = E_0 e^{\frac{-(x^2+y^2)}{\omega^2}} e^{\frac{-\alpha z}{2}} \quad (1.3)$$

Dove E_0 è il campo elettrico al centro del fascio, ω il raggio e α il coefficiente di assorbimento del materiale. Quindi la forza risulta essere:

$$\mathbf{f}(x, y, z) = -\frac{\varepsilon_0 \chi'}{\omega^2} e^{-\alpha z} I_0 x e^{\frac{-z(x^2+y^2)}{\omega^2}} e^{-\alpha z} \hat{\mathbf{x}} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi' e^{-\alpha z} \frac{\partial^2 I(x, y)}{\partial x^2} \hat{\mathbf{x}} \quad (1.4)$$

Dove $I_0 = E_0^2$ è la distribuzione dell'intensità nel piano x-y e χ' è la parte reale della suscettibilità χ .

I risultati sperimentali mostrano che le macromolecole si spostano dalla regione irradiata dalla luce alla regione non irradiata (ovvero lungo l'asse z), determinando così lo spostamento di sottili strati di polimero e il conseguente formarsi di rilievi

superficiali. Questo movimento è descritto da un vettore di velocità superficiale che è proporzionale alla forza agente sul volume infinitesimo dV :

$$\mathbf{v}_s(x, y, z) = \mu \mathbf{f}(x, y, z) \quad (1.5)$$

μ è un coefficiente di proporzionalità, che tiene conto della viscosità del polimero e della dimensione e forma della catena del polimero: questo fattore considera gli effetti della resistenza viscosa tra lo strato mobile sulla superficie e il materiale sottostante.

Assumendo che il materiale sia incompressibile, si trova l'equazione di continuità:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(x, y, z) = 0 \quad (1.6)$$

Per cui

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y}\right) = -\nabla \cdot \mathbf{v}_s \quad (1.7)$$

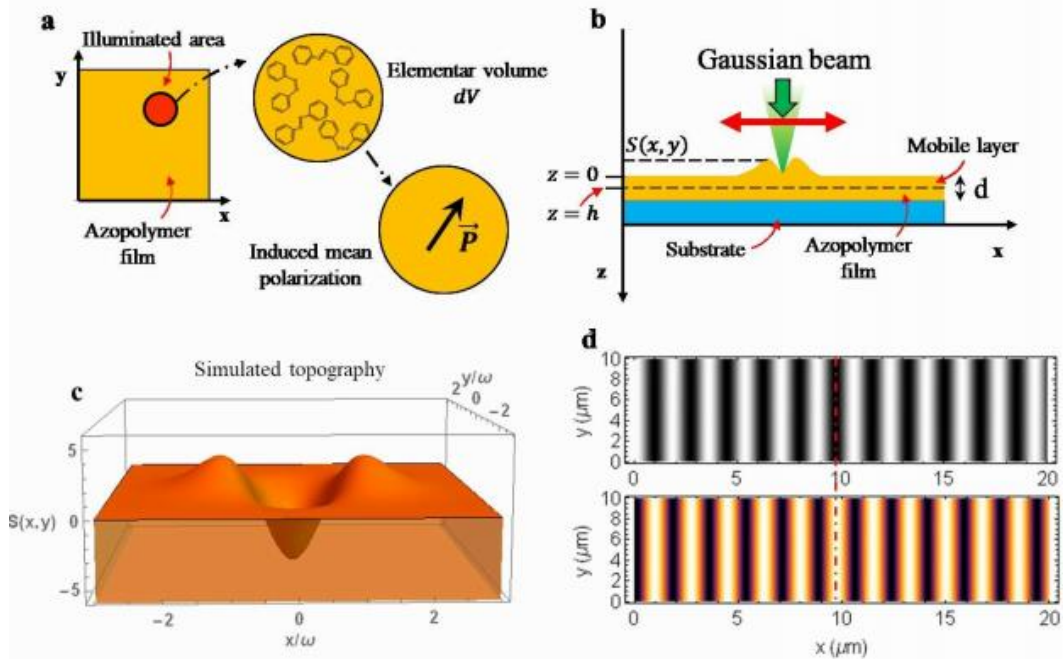


Figura 4: a) Ipotesi della polarizzazione media indotta nell'azopolimero illuminato; b) rappresentazione del sistema preso in analisi per il modello; c) topografia della superficie attesa dal modello per un fascio gaussiano polarizzato linearmente lungo l'asse x , incidente sull'azopolimero; d) pattern di intensità (sopra) e SRG previsti dal modello per fasci interferenti p-polarizzati.

Sostituendo in quest'ultima la (1.5) ed integrando sullo spessore d del polimero, imponendo la condizione al contorno $v_z(x, y, d) = 0$, otteniamo:

$$\begin{aligned} v_z(x, y, d) - v_z(x, y, 0) &= v_z(x, y, 0) = - \int_0^d (\nabla_s \cdot v_s) dz = \mu \int_0^d (\nabla_s \cdot f_s) dz \\ &= -\mu h [\nabla_s \cdot f_s]_{z=0} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Dove h è lo spessore della parte effettiva del polimero in movimento, ∇_s si riferisce alla derivazione solo lungo le coordinate laterali.

Sostituendo la (1.4) nella (1.8) ed integrando nel tempo, otteniamo l'ampiezza della deformazione superficiale nell'approssimazione di bassa potenza:

$$S(x, y, z) = \frac{1}{4} h \mu \epsilon_0 \chi' \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} I(x, y) \right] t \quad (1.9)$$

Questa equazione ci dice che i rilievi superficiali formatosi sul polimero sono proporzionali alla derivata seconda della distribuzione dell'intensità, al coefficiente χ' , che nel caso sia negativo determina una crescita in direzione opposta, e al coefficiente di proporzionalità μ , che collega la velocità e la forza su unità di volume. Le **Figura 4c e d** permettono di constatare come il modello sia in buon accordo con i risultati sperimentali. Difatti, il profilo topografico previsto per una superficie di azopolimero irradiata con un fascio di profilo gaussiano polarizzato linearmente, mostrato in **Figura 4c**, corrisponde a quello che effettivamente si ottiene in questa situazione sperimentale, mostrato in **Figura 3e**. Ugualmente, l'SRG previsto dal modello nel caso di due fasci interferenti p-polarizzati, mostrato in **Figura 4d**, è in accordo con i risultati ottenuti sperimentalmente, considerando che il modello tiene anche conto dello shift di π tra il profilo di intensità e il profilo topografico che si viene a creare.

Capitolo 2

Riconfigurazione di superfici pre-strutturate

La forte direzionalità del fenomeno di migrazione di massa e la sua stretta dipendenza dalla polarizzazione, possono essere utilizzati non solo per la strutturazione della superficie libera di un azopolimero, come abbiamo visto nel precedente capitolo, ma anche per la riconfigurazione foto-indotta di superfici di azopolimero [9]. Questo approccio consente, infatti, di mantenere la semplicità della configurazione a fascio singolo collimato nello schema di illuminazione ma, allo stesso tempo, di superare le limitazioni sulle geometrie ottenibili con il foto-patterning su larga scala descritto fino ad ora, limitate a pattern unidimensionali o modelli periodici esagonali [11–13]. Infine, un ulteriore vantaggio consiste nell'utilizzare la reversibilità e non distruttività del fenomeno: questo consente di poter riconfigurare la superficie più volte per adattarne la geometria per applicazioni successive, purché la deformazione indotta non sia troppo spinta.

2.1 La dipendenza del processo di riconfigurazione dalla polarizzazione

Il principio di base di questo approccio di strutturazione superficiale consiste nella preparazione di semplici microvolumi pre-strutturati dell'azomateriale che possono essere riconfigurati sfruttando le peculiari risposte alla radiazione luminosa osservate nei materiali azobenzenici in forma di film sottile che sono, ovviamente, conservate anche sulla superficie del materiale prestrutturato.

La **Figura 5a** mostra schematicamente il processo di riconfigurazione di un microvolume di azomateriale fabbricato in modo da avere una sezione iniziale rettangolare. L'illuminazione con luce polarizzata linearmente nella direzione ortogonale alla struttura, indicata dalla freccia rossa nell'immagine, induce un movimento direzionale del materiale causando una riconfigurazione strutturale del volume che, alla fine, risulta allungato nella direzione della polarizzazione della luce. Se il materiale è prestrutturato in modo da avere una matrice bidimensionale di microvolumi (come schematizzato in **Figura 5b**), lo spostamento del materiale può essere orientato in tutte le direzioni del piano del campione semplicemente ruotando la direzione della polarizzazione lineare [14,15]. Questa possibilità, insieme a quella di poter scegliere la forma effettiva della struttura prefabbricata, garantisce un grado molto alto di controllo sulle forme e sull'orientamento delle texture superficiali realizzabili. La luce polarizzata circolarmente produce, invece, strutture che hanno ancora l'originale forma circolare a causa dell'assenza, in questa condizione di illuminazione, di una direzione preferenziale per la migrazione di massa. Molte altre strutture possono essere ottenute utilizzando lo stesso approccio come la riconfigurazione di strutture geometriche ben definite (cilindriche, cubiche,

parallelepipediche) [16] o anche modelli bidimensionali più complessi [17].

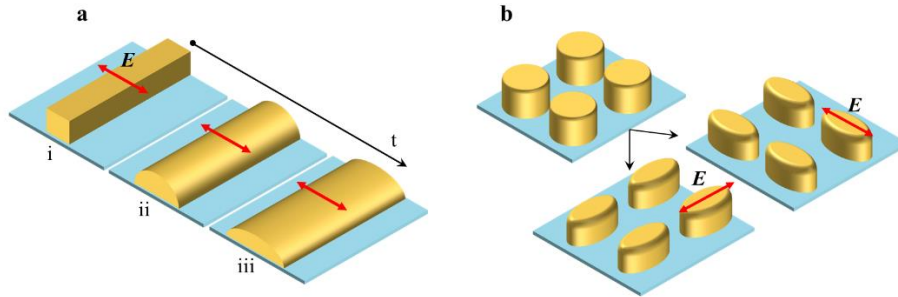


Figura 5: Riconfigurazione della superficie pre-strutturata con laser linearmente polarizzato. a) Rappresentazione schematica della riconfigurazione guidata dalla luce di un microvolume di azopolimero in una dimensione. b) Rappresentazione schematica della dipendenza del processo di riconfigurazione di volumi prestrutturati in due dimensioni dallo stato di polarizzazione della luce illuminante.

Tale fenomeno risulta simile all'effetto termico indotto dalla *self-perfection by liquefaction* (SPEL) [18], una tecnica litografica utilizzata per levigare i bordi e le imperfezioni delle micro e nanostrutture. A causa di questa somiglianza, la riconfigurazione indotta dalla luce delle microstrutture di azopolimero è anche comunemente indicata come *foto-fluidizzazione direzionale indotta dalla luce* [19]. Tuttavia, la natura direzionale della migrazione di massa negli azomateriali è drasticamente diversa dall'effetto ottenuto con la SPEL, che, essendo un effetto termico, dà luogo sempre a movimento isotropo del materiale.

2.2 Fabbricazione di superfici prestrutturate

La fabbricazione di superfici polimeriche pre-mostrate può essere realizzata utilizzando diverse tecniche. Una di queste è la “proximity field nanopatterning” (*PnP*), che consiste nell'esposizione alla luce del materiale fotosensibile attraverso uno strato di Poli-di-metil-silossano (comunemente noto con l'acronimo PDMS) prestrutturato, una maschera flessibile e trasparente posta a contatto con la superficie dell'azopolimero. Il movimento del materiale dovuto all'illuminazione riempie gli spazi vuoti della maschera di PDMS, riproducendone così il pattern una volta cessata l'illuminazione [20]. La tecnica descritta è schematizzata in **Figura 6**.

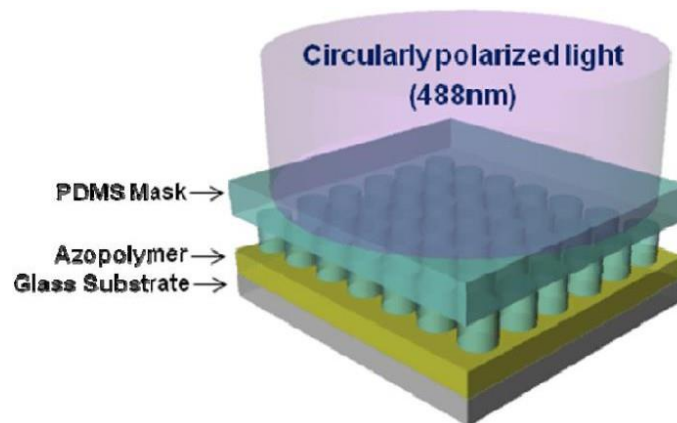


Figura 6: Schema del processo di fabbricazione PnP. La superficie di un film azopolimerico depositato su substrato di vetro (in basso) è posta a contatto con una maschera di PDMS opportunamente strutturata. Il sistema è illuminato con luce circolarmente polarizzata di lunghezza d'onda compresa nella banda di assorbimento del materiale ($\lambda=488\text{nm}$).

Un'altra tecnica molto utilizzata per questo tipo di applicazione è il “soft-imprinting” [21]. Questa tecnica prevede l'utilizzo di un wafer di silicio la cui superficie è disegnata opportunamente e strutturata litograficamente con la geometria da replicare sul film di azopolimero. I wafer di silicio vengono quindi utilizzati come master per la fabbricazione di stampi in PDMS, che riprodurranno la geometria complementare a quella ottenuta sul master e con i quali si trasferisce il pattern iniziale alle superfici azopolimeriche. In questo modo possono essere realizzate diverse superfici pre-strutturate che possono variare per dimensioni, forma, disposizione e periodicità. Un esempio di una struttura ottenuta sulla superficie di azopolimero, utilizzando la tecnica appena descritta, è mostrato in **Figura 7a)-b)** dove sono state riportate le immagini raccolte con il microscopio elettronico a scansione (SEM) della vista dall'alto (a) di un array quadrato di microcilindri e il dettaglio di un singolo microcilindro visto in sezione trasversale (b).

In **Figura 7c)-d)** sono riportate le immagini SEM dello stesso array mostrato in **Figura 7a)** dopo l'esposizione a un fascio di luce ($\lambda=488\text{ nm}$) con polarizzazione lineare e circolare, rispettivamente. Come è immediatamente evidente, la struttura finale è composta da microcilindri ancora disposti in un array quadrato, ma deformati nella direzione di polarizzazione.

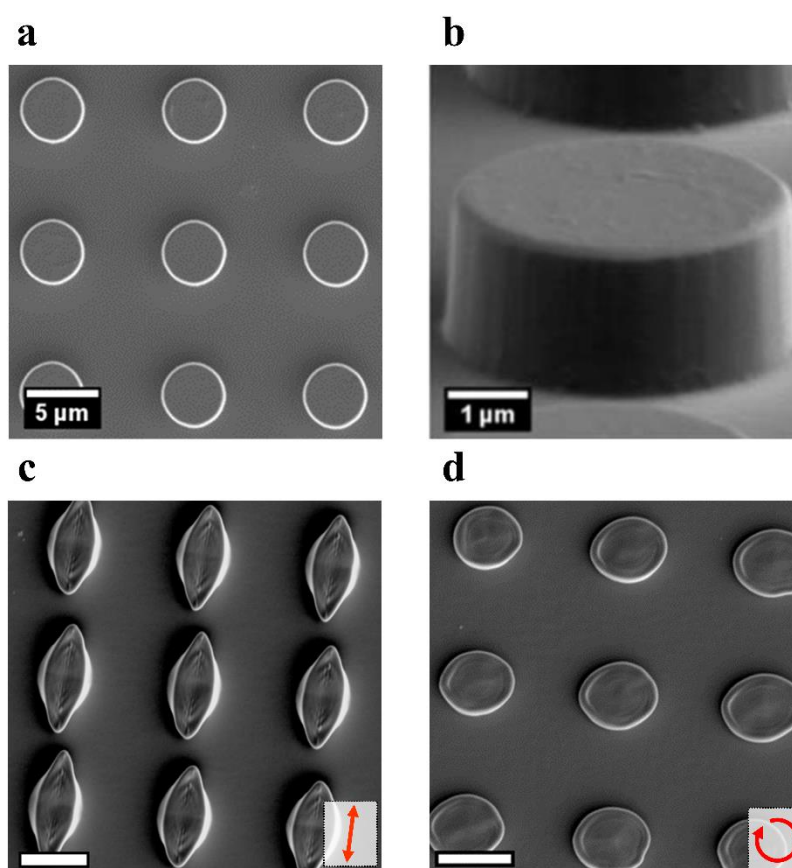


Figura 7: a) Immagine SEM della vista dall'alto di una superficie di azopolimero prestrutturata con la tecnica di soft imprinting. b) Vista laterale di uno dei microcilindri mostrati in a). c)-d) Immagini SEM dell'array di microcilindri mostrato in a) dopo riconfigurazione con fascio laser con polarizzazione c) lineare e d) circolare. Le direzioni di polarizzazione sono indicate dalle frecce rosse riportate nelle immagini come inset. Le scalebar sono in c) e d) sono 5 μm .

2.3 Applicazioni delle superfici riconfigurabili con la luce

La tecnica di riconfigurazione superficiale appena descritta trova applicazione in campi dove è richiesto un alto livello di complessità delle superfici strutturate. Ad esempio, l'architettura tridimensionale delle microstrutture riconfigurate con la luce può essere progettata per sostenere una forte repellenza a quasi qualsiasi liquido, una proprietà comunemente indicata come *omnifobicità*, che trova applicazioni in diverse aree tecnologiche che coinvolgono superfici idrorepellenti e autopulenti [22]. La possibilità di produrre strutture asimmetriche illuminando le superfici con luce polarizzata linearmente può indurre anisotropie nella bagnabilità lungo diverse direzioni di un film. Un'ulteriore applicazione della tecnica consiste nell'utilizzarla in combinazione con l'iscrizione della texture (uni o bidimensionale) nanometrica degli SRG, incisa direttamente sulla superficie dei microcilindri azopolimerici. Tali superfici gerarchiche e riconfigurabili con la luce sono state utilizzate per controllare con precisione la riflessione della luce e le proprietà di diffrazione [23].

Capitolo 3

Fabbricazione di superfici con grado di anisotropia controllato

In questo lavoro di tesi, superfici azopolimeriche, premodellate con una serie discreta di micropilastri cilindrici, vengono riconfigurate attraverso una deformazione superficiale su larga scala guidata dalla polarizzazione. L'alto grado di anisotropia strutturale raggiungibile è dimostrato dallo studio della deformazione in funzione del tempo. In questo capitolo viene descritta la tecnica di fabbricazione delle superfici, l'apparato sperimentale utilizzato per la riconfigurazione delle geometrie ottenute e gli strumenti di caratterizzazione impiegati. Viene inoltre illustrata la procedura di analisi impiegata e i risultati raggiunti.

3.1 Produzione di superfici pre-strutturate con micropilastri cilindrici

Come descritto nei capitoli precedenti, i film di azopolimero con superfici prestrutturate possono essere fabbricati mediante una tecnica di *soft imprinting* (processo di *replica molding*). Come schematizzato in **Figura 8**, il processo prevede due fasi di fabbricazione: in primo luogo la preparazione di uno stampo in PDMS che riproduce il negativo della superficie desiderata e, quindi, l'uso dello stampo per trasferire la trama su film di azopolimero.

3.1.1 Preparazione degli stampi in PDMS

Un wafer di silicio, litograficamente patternato con una serie di micro-pilastri cilindrici (disposti in un reticolo quadrato di passo $p = 10.0 \mu\text{m}$, diametro $d = 4.5 \mu\text{m}$ e altezza $h = 10.0 \mu\text{m}$), è stato utilizzato come modello principale per realizzare gli stampi in PDMS. In primo luogo, è stato eseguito un trattamento antistacking superficiale sul master utilizzando un processo di silanizzazione. Il wafer di silicio è stato esposto a vapori del silanizzante (trichloro(1 H,1 H,2 H,2 H-perfluorooctyl)silane, nel nostro caso) in un contenitore di vetro ermeticamente sigillato e mantenuto a 125 °C per 90 min. Successivamente, il contenitore è stato aperto, e la temperatura è stata aumentata a 150 °C per 90 minuti per rimuovere l'eccesso di vapore. Il PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) è stato preparato mescolando il precursore e l'agente curante in un rapporto di 10:1 in peso. Nel nostro caso, per ogni stampo, sono stati utilizzati 5 g di elastomero e 0.5 g di agente curante. Posti i due componenti in un contenitore e miscelati uniformemente in modo da ottenere una distribuzione omogenea dell'agente curante, la miscela è stata posta in una cella di degassaggio per circa 30 minuti per rimuovere il gas intrappolato all'interno. La miscela è stata successivamente versata con estrema cura sul master di silicio che, a sua volta, è stato posizionato su una piastra riscaldante, fino alla solidificazione del PDMS (80 °C per 6h). Alla fine del processo, lo stampo PDMS è

stato accuratamente staccato dal master e utilizzato direttamente per la strutturazione dei campioni di azopolimero (**Figura 8a**).

3.1.2 Replica delle superfici

Per ottenere i film polimerici con le superfici prestrutturate, sono state versate poche gocce di soluzione al 10% in peso dell'azopolimero in 1,1,2,2-tetracloroetano su un vetrino e poi ricoperte dallo stampo in PDMS, precedentemente fabbricato, che riproduce il negativo del motivo superficiale che si vuole ottenere. L'intero sistema è stato mantenuto a 45 °C per 12 ore al fine di consentire la completa evaporazione del solvente attraverso la porosità del PDMS. Una volta completato il processo, lo stampo è stato accuratamente rimosso e un'esatta replica della texture del master in silicio è stata realizzata sul film polimerico (**Figura 8b**).

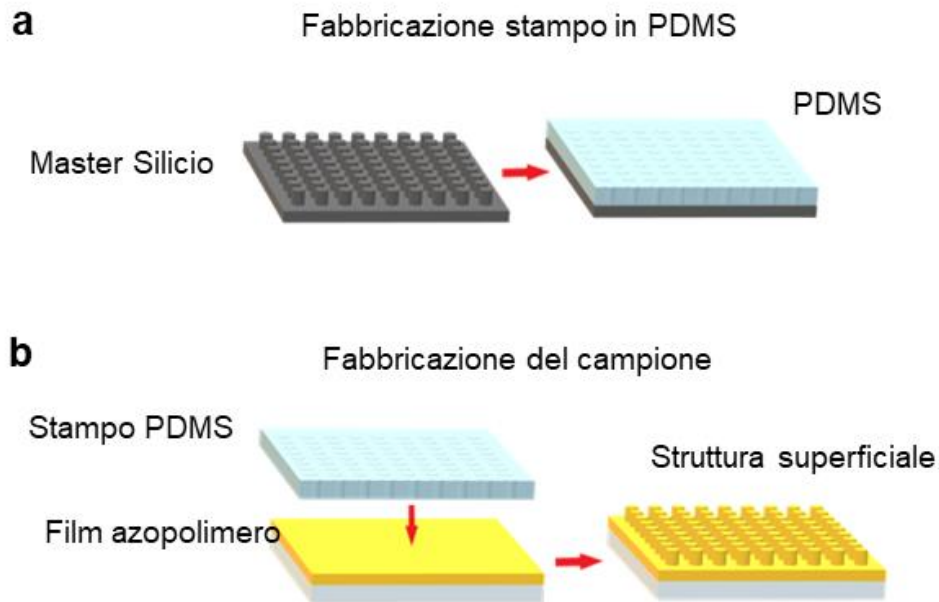


Figura 8: Processo di *replica molding* per produrre superfici azopolimeriche prestrutturate. a) La fabbricazione dello stampo PDMS da un master in silicio litograficamente fabbricato. b) Il processo di strutturazione dei film di azopolimero.

Con questo procedimento sono stati ottenuti film di azopolimero con un'area strutturata di $A = 1 \times 1 \text{ cm}^2$, patternati omogeneamente con una matrice quadrata di micropilastri cilindrici di diametro $d = 4.6 \mu\text{m}$ e altezza $h = 10.0 \mu\text{m}$, con un passo $p = 10.0 \mu\text{m}$.

3.2 Set-up ottico per la riconfigurazione delle superfici

In **Figura 9a** è riportato lo schema sperimentale di illuminazione utilizzato per la riconfigurazione delle superfici di azopolimero. La sorgente di illuminazione utilizzata è un diodo laser a stato solido che emette alla lunghezza d'onda di 405 nm. Il fascio laser è polarizzato circolarmente utilizzando una lamina di ritardo a quarto d'onda ($\lambda/4$) e, successivamente, riconvertito in polarizzazione lineare lungo una

direzione arbitraria tramite un polarizzatore lineare montato su uno stadio di rotazione. Il fascio incide ortogonalmente sulla superficie libera del campione di azopolimero posizionata nel piano x-y.

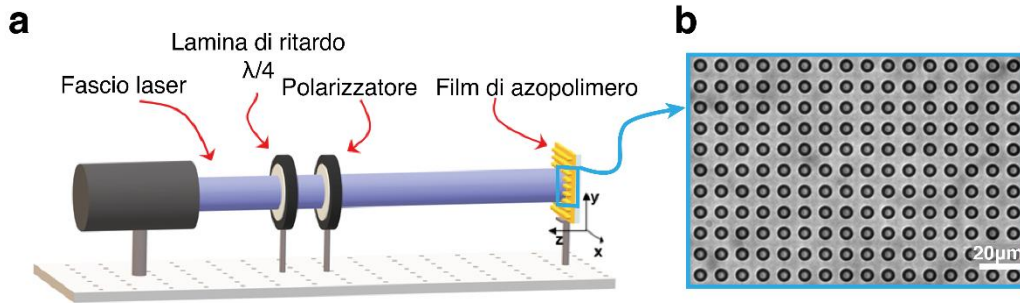


Figura 9: a) Schema del set-up sperimentale utilizzato per la riconfigurazione di superfici pre-strutturate; b) Immagine ottica della superficie prestrutturata prima che inizi la riconfigurazione foto-indotta.

In **Figura 9b** è riportata l'immagine ottica, raccolta con un obiettivo 63X di ingrandimento, della superficie prestrutturata con array quadrato di microcilindri descritta nel precedente paragrafo, prima che inizi la deformazione fotoindotta. La riconfigurazione dei microcilindri è stata ottenuta a incidenza normale con intensità di circa 200 mW/cm^2 utilizzando tempi di esposizione crescenti (1-3-7-9-11 min) per studiare l'evoluzione della deformazione e dell'anisotropia indotta all'aumentare delle dosi di esposizione della superficie alla radiazione incidente.

3.3 Analisi morfologica della superficie

Le superfici riconfigurate sono state osservate dapprima con il microscopio ottico (obiettivo 63X di ingrandimento) per avere un immediato riscontro dell'aumento della deformazione con il tempo.

3.3.1 Il microscopio ottico

I microscopi ottici sono strumenti che usano luce visibile per produrre un'immagine ingrandita e risolta di oggetti troppo piccoli da poter essere visti ad occhio nudo. L'immagine prodotta da un microscopio può essere osservata direttamente, se proiettata sulla retina dell'occhio, o indirettamente, se proiettata su un dispositivo di acquisizione immagini. A questa classe di strumenti appartengono sia la semplice lente d'ingrandimento che i sofisticati microscopi composti moderni. La sensazione di oggetto più o meno grande dal punto di vista visuale non si riferisce alle dimensioni reali dell'oggetto ma, piuttosto, alle dimensioni dell'immagine che di esso si forma sulla retina. Tale immagine è proporzionale all'angolo, detto angolo visuale, sotto cui è visto l'oggetto. Si definisce ingrandimento visuale G_v il rapporto tra la tangente dell'angolo sotto cui viene vista l'immagine attraverso lo strumento e la tangente dell'angolo sotto cui viene visto direttamente l'oggetto $G_v = \frac{\tan \alpha}{\tan \beta}$.

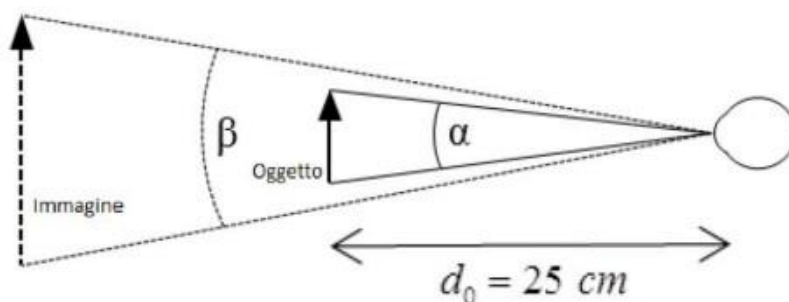


Figura 10: Ingrandimento visuale. L'oggetto è visto direttamente dall'occhio sotto l'angolo α , mentre l'immagine I è vista attraverso lo strumento sotto l'angolo β .

L'ingrandimento visuale è espresso convenzionalmente in diametri. Si parla a tal proposito d'ingrandimenti di 20, 50, ecc. diametri e si usa l'indicazione 20X, 50X, ecc.

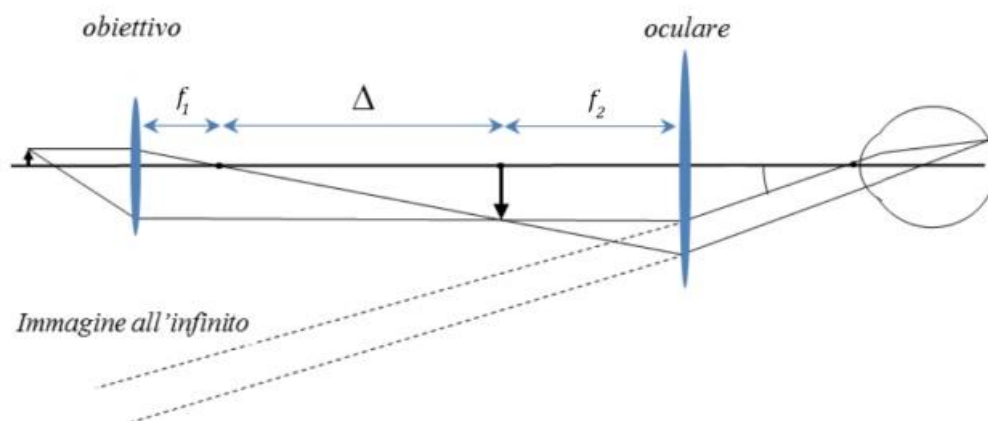


Figura 11: Schema di un microscopio composto

Per ottenere ingrandimenti maggiori di quelli possibili con il microscopio semplice si fa ricorso al microscopio composto.

Il termine “*composto*” riferito al microscopio è dovuto al fatto che in questa configurazione l'immagine finale è il risultato dell'azione di due lenti, l'obiettivo e l'oculare. L'obiettivo produce un'immagine reale e ingrandita dell'oggetto nel piano immagine dell'oculare. Guardando all'interno del microscopio, l'oculare insieme all'occhio proietta una seconda immagine reale sulla retina, dove è percepita ed interpretata dal cervello come immagine virtuale alla distanza di visione distinta. Per la fotografia, l'immagine intermedia può essere registrata direttamente o proiettata come immagine reale su una telecamera.

In **Figura 12** sono riportate le immagini raccolte con il microscopio ottico della superficie non deformata ($t=0$) e dell'evoluzione della deformazione dei microcilindri all'aumentare della dose di radiazione assorbita dal materiale. In particolare, sono stati utilizzati 1,3,7,9 e 11 minuti di esposizione.

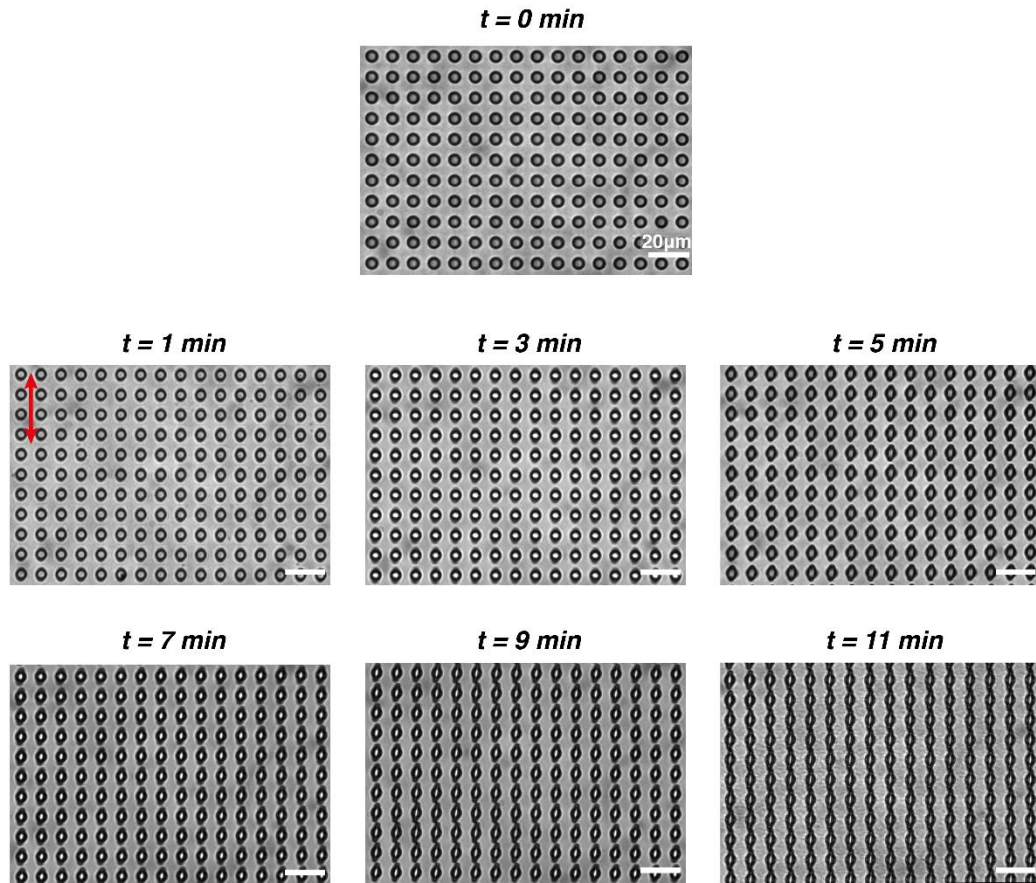


Figura 12: Immagine ottiche (ingrandimento 63X, apertura numerica $NA = 0.65$) dei microcilindri prima dell'inizio della deformazione ($t=0$) e deformati con polarizzazione lineare nella direzione indicata dalla freccia rossa, a tempi di esposizione crescenti.

Ciò che è immediatamente evidente è che già dopo un solo minuto di illuminazione si osserva una deformazione della superficie di partenza nella direzione di polarizzazione della luce (indicata dalla freccia rossa). All'aumentare della dose di radiazione assorbita l'asimmetria della struttura diventa via via sempre più evidente fino ad arrivare ad una struttura completamente allungata in una direzione dopo $t=11$ minuti. Per poter misurare la deformazione indotta dalla luce rispetto al tempo di esposizione è necessario avere delle immagini ad ingrandimenti più elevati e con una maggiore risoluzione. A questo scopo le superfici sono state osservate con un microscopio elettronico a scansione (SEM).

3.3.2 Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

La misura della deformazione dei microcilindri illuminati rispetto al tempo di esposizione utilizzato, è stata condotta raccogliendo le immagini delle superfici con lo *Scanning Electron Microscopy (SEM)* utilizzando un sistema FEI Nova NanoSEM 450. I campioni sono stati preventivamente preparati tramite deposizione di un layer nanometrico di una lega Au/Pd utilizzando un apparato di deposizione Benton Vacuum Desk V.

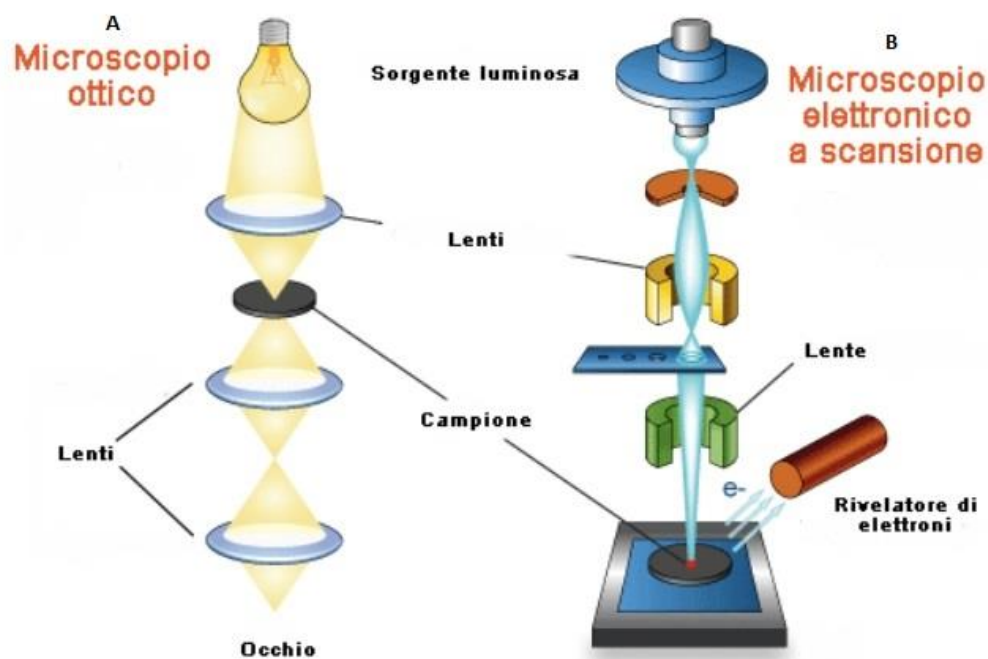


Figura 13: Illustrazione schematica del a) microscopio ottico e del b) microscopio elettronico a scansione

In generale, i microscopi elettronici utilizzano gli elettroni per l'imaging in un modo molto simile a come la microscopia ottica utilizza i fotoni. Tuttavia, la risoluzione del microscopio elettronico è superiore rispetto a quella del microscopio ottico di circa 1000 volte. In particolare, il SEM utilizza come sorgente un fascio focalizzato di elettroni, con energia compresa tra 1 e 30 keV. Poiché gli elettroni interagiscono facilmente con la materia lo strumento deve trovarsi sottovuoto. Il fascio di elettroni è generato da un filamento di tungsteno e successivamente focalizzato per mezzo di lenti elettromagnetiche. L'interazione degli elettroni con il campione porta all'emissione di altri elettroni: gli elettroni retrodiffusi (BSE) e gli elettroni secondari (SE). Gli elettroni retrodiffusi appartengono al fascio primario e tornano indietro in seguito alla collisione elastica tra il fascio di elettroni e il campione. Gli elettroni secondari, invece, si originano dagli atomi del campione, in seguito all'interazione anelastica tra il fascio di elettroni e il campione stesso. Gli elettroni secondari (a bassa energia <50 eV) e gli elettroni retrodiffusi (ad alta energia) provengono da zone differenti del campione: gli elettroni secondari provengono da una zona più vicina alla superficie e sono perciò in grado di fornire maggiori informazioni sulla morfologia del campione; gli elettroni retrodiffusi, invece, forniscono principalmente informazioni sulla natura compositiva del campione. In molti microscopi vengono rivelati anche i raggi X generati dall'interazione elettrone-materia e permettono l'analisi elementare del campione, rendendo possibile identificare tutti gli elementi ivi contenuti. Le due tipologie di elettroni sopra menzionati sono rilevati da due diversi tipi di detector: i rilevatori di BSE sono rilevatori allo stato solido posizionati sopra il campione concentricamente al fascio

di elettroni, così da massimizzare la raccolta di elettroni retrodiffusi; per gli elettroni secondari, invece, il detector, posto lateralmente nella camera elettronica, consiste in uno scintillatore all'interno di una gabbia di Faraday, utilizzato per accelerare gli elettroni e convertirli in luce prima di raggiungere un fotomoltiplicatore per l'amplificazione. Questi elettroni secondari vengono utilizzati per creare l'immagine del campione.

In **Figura 14** è riportata la misura della deformazione dei microcilindri in funzione del tempo di esposizione. Nel pannello a) sono riportate le immagini SEM raccolte con un ingrandimento di 5000x per tutti i tempi di esposizione utilizzati. La freccia rossa indica il modo in cui sono stati misurati gli allungamenti.

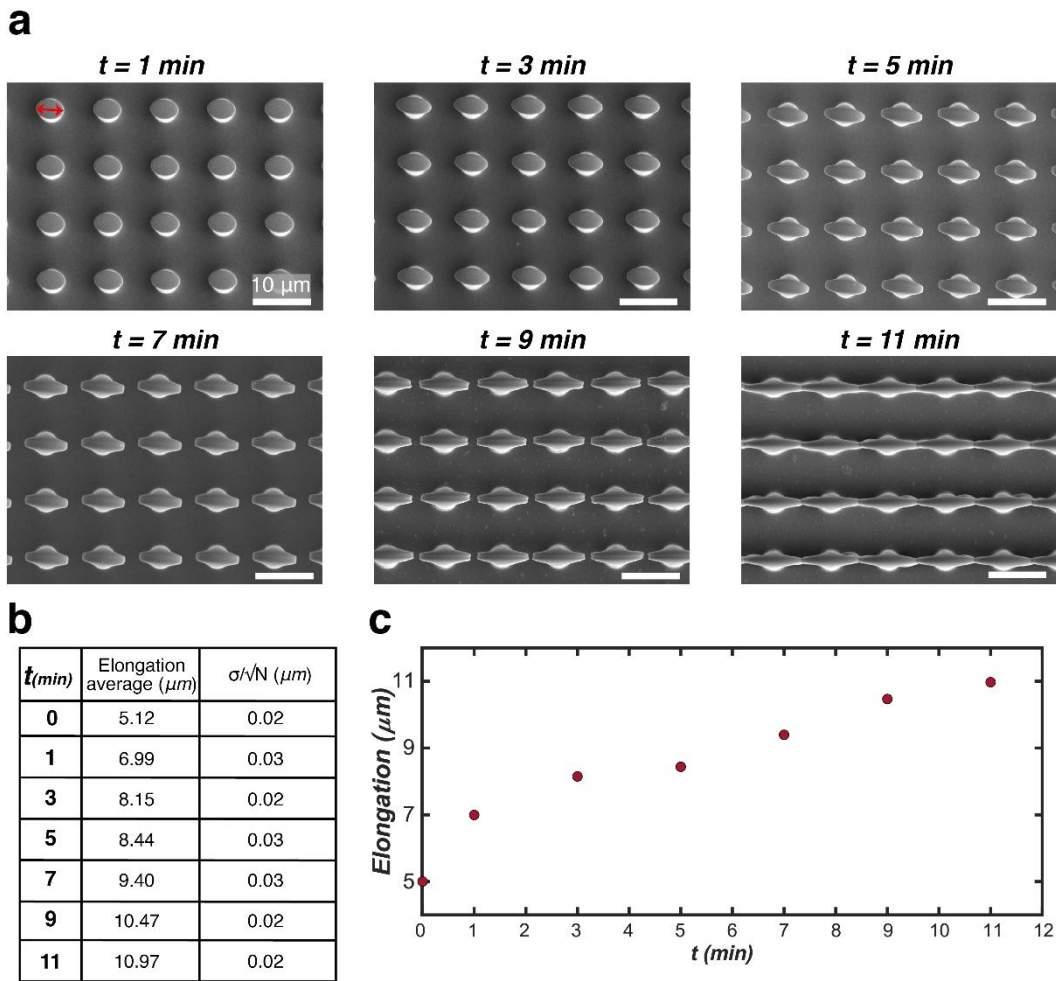


Figura 14: Misura dell'allungamento dei microcilindri in funzione del tempo. a) Micrografie SEM acquisite con 5000X di magnification per tutti i tempi di esposizione; b) Tabella delle misure della larghezza dei microcilindri effettuate lungo la freccia rossa riportata nel primo pannello; c) Grafico dell'evoluzione della deformazione in funzione del tempo.

Per ogni tempo di esposizione sono state effettuate 20 misure su 20 microcilindri diversi. I risultati sono riportati nella tabella in **Figura 14b** e mostrati graficamente in **Figura 14c**. I dati analizzati e qui riportati confermano quanto già preliminarmente osservato con l'analisi ottica. La deformazione avviene già dopo un minuto di esposizione alla radiazione luminosa e aumenta con l'aumentare della dose di

radiazione assorbita lungo la direzione di polarizzazione.

Questo ulteriore risultato conferma non solo la peculiare risposta della migrazione di massa alla direzione di polarizzazione ma anche che utilizzando uno schema di illuminazione semplice e aumentando il solo tempo di esposizione è possibile passare da una struttura bidimensionale, come un array quadrato di microcilindri, a una struttura molto diversa caratterizzata da un alto grado di anisotropia controllabile con la sola direzione di polarizzazione.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato dimostrato che la riconfigurazione indotta dalla luce di superfici prestrutturate di materiali contenenti molecole di azobenzene è un approccio adatto per produrre un alto grado di complessità e di anisotropia della struttura superficiale. Questa tecnica è rilevante per diversi campi di applicazione in cui la topografia controlla la funzionalità della superficie.

Qui abbiamo riportato l'analisi sperimentale del processo di riconfigurazione indotta dalla luce di un array di micropilastri cilindrici azopolimerici, che producono superfici strutturate con grado e orientamento dell'anisotropia strutturale controllati, utilizzando la peculiare risposta del fenomeno di migrazione di massa alla direzione di polarizzazione.

In particolare, le analisi morfologiche condotte sulle superfici riconfigurate hanno dimostrato che, dopo un ragionevole tempo di esposizione di pochi minuti, l'anisotropia può essere controllata e disegnata opportunamente a seconda dell'esigenza della particolare applicazione.

È risultato evidente che, aumentando la dose di radiazione assorbita dal polimero, sarebbe possibile passare da un array discreto bidimensionale ad una struttura monodimensionale e continua simile a un reticolo di diffrazione. Inoltre, semplicemente variando la direzione della riconfigurazione (e quindi della polarizzazione della luce), sarebbe possibile anche cambiarne direzione e periodicità consentendo la fabbricazione di reticoli realizzabili partendo dallo stesso array prestrutturato e utilizzando una tecnica di strutturazione superficiale economica.

Questo approccio potrebbe anche essere generalizzato per ottenere gradi più elevati di anisotropia e complessità, ad esempio, mediante illuminazioni sequenziali multi-step della stessa superficie, modificando le direzioni di polarizzazione o anche utilizzando stati di polarizzazione più complessi (come polarizzazione radiale o azimutale), oltre a diverse configurazioni di pre-strutturazione.

Uno sviluppo successivo di questo lavoro potrebbe riguardare l'utilizzo di nuovi materiali che, insieme a nuove configurazioni di illuminazione complesse, potrebbe portare ad una più ampia comprensione del fenomeno della migrazione di massa tramite anche l'elaborazione di un modello che descriva completamente il comportamento degli azomateriali in risposta alla radiazione elettromagnetica incidente. Questo, insieme alla possibilità di replicare le strutture ottenute su materiali non fotoattivi, comporterebbe un'ancora più ampia scelta e ottimizzazione delle funzionalità superficiali dei materiali polimerici, di grande interesse per l'ingegneria delle superfici.

Bibliografia

1. A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers," *Chem. Rev.* **102**(11), 4139–4176 (2002).
2. S. L. Oscurato, M. Salvatore, P. Maddalena, and A. Ambrosio, "From nanoscopic to macroscopic photo-driven motion in azobenzene-containing materials," *Nanophotonics* **7**(8), 1387–1422 (2018).
3. M. Salvatore, S. L. Oscurato, P. Maddalena, and A. Ambrosio, "Chapter 10 - Light-induced complex surface structuring of azobenzene-containing materials," in *Advances in Nanostructured Materials and Nanopatterning Technologies*, V. Guarino, M. L. Focarete, and D. Pisignano, eds., Advanced Nanomaterials (Elsevier, 2020), pp. 273–296.
4. T. Buffeteau, F. Lagugné Labarhet, M. Pézolet, and C. Sourisseau, "Photoinduced Orientation of Azobenzene Chromophores in Amorphous Polymers As Studied by Real-Time Visible and FTIR Spectroscopies," *Macromolecules* **31**(21), 7312–7320 (1998).
5. T. Buffeteau, F. L. Labarhet, M. Pézolet, and C. Sourisseau, "Dynamics of Photoinduced Orientation of Nonpolar Azobenzene Groups in Polymer Films. Characterization of the Cis Isomers by Visible and FTIR Spectroscopies," *Macromolecules* **34**(21), 7514–7521 (2001).
6. K. G. Yager and C. J. Barrett, "Novel photo-switching using azobenzene functional materials," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **182**(3), 250–261 (2006).
7. P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films," *Appl. Phys. Lett.* **66**(2), 136–138 (1995).
8. D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, and S. K. Tripathy, "Polarized Laser Induced Holographic Surface Relief Gratings on Polymer Films," *Macromolecules* **28**(26), 8835–8839 (1995).
9. A. Priimagi and A. Shevchenko, "Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **52**(3), 163–182 (2014).
10. "Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals | Wiley," <https://www.wiley.com/en-us/Smart+Light+Responsive+Materials%3A+Azobenzene+Containing+Polymers+and+Liquid+Crystals-p-9780470175781>.
11. S. Lee, J. Shin, Y.-H. Lee, S. Fan, and J.-K. Park, "Directional Photofluidization Lithography for Nanoarchitectures with Controlled Shapes and Sizes," *Nano Lett.*

10(1), 296–304 (2010).

12. Y. Gritsai, L. M. Goldenberg, and J. Stumpe, "Efficient single-beam light manipulation of 3D microstructures in azobenzene-containing materials," *Opt. Express*, OE **19**(19), 18687–18695 (2011).

13. H. S. Kang, S. Lee, and J.-K. Park, "Monolithic, Hierarchical Surface Reliefs by Holographic Photofluidization of Azopolymer Arrays: Direct Visualization of Polymeric Flows," *Adv. Funct. Mater.* **21**(23), 4412–4422 (2011).

14. S. Lee, H. S. Kang, A. Ambrosio, J.-K. Park, and L. Marrucci, "Directional Superficial Photofluidization for Deterministic Shaping of Complex 3D Architectures," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**(15), 8209–8217 (2015).

15. F. Pirani, A. Angelini, F. Frascella, R. Rizzo, S. Ricciardi, and E. Descrovi, "Light-Driven Reversible Shaping of Individual Azopolymeric Micro-Pillars," *Sci Rep* **6**, 31702 (2016).

16. X. Kong, X. Wang, T. Luo, Y. Yao, L. Li, and S. Lin, "Photomanipulated Architecture and Patterning of Azopolymer Array," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**(22), 19345–19353 (2017).

17. W. Wang, Y. Yao, T. Luo, L. Chen, J. Lin, L. Li, and S. Lin, "Deterministic Reshaping of Breath Figure Arrays by Directional Photomanipulation," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**(4), 4223–4230 (2017).

18. S. Y. Chou and Q. Xia, "Improved nanofabrication through guided transient liquefaction," *Nature Nanotechnology* **3**(5), 295 (2008).

19. S. Lee, H. S. Kang, and J.-K. Park, "Directional Photofluidization Lithography: Micro/Nanostructural Evolution by Photofluidic Motions of Azobenzene Materials," *Adv. Mater.* **24**(16), 2069–2103 (2012).

20. R. H. Lambeth, J. Park, H. Liao, D. J. Shir, S. Jeon, J. A. Rogers, and J. S. Moore, "Proximity field nanopatterning of azopolymer thin films," *Nanotechnology* **21**(16), 165301 (2010).

21. M. Bolle and S. Lazare, "Characterization of submicrometer periodic structures produced on polymer surfaces with low-fluence ultraviolet laser radiation," *Journal of Applied Physics* **73**(7), 3516–3524 (1993).

22. T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, "Bioinspired Surfaces with Special Wettability," *Acc. Chem. Res.* **38**(8), 644–652 (2005).

23. H. S. Kang, S. Lee, S.-A. Lee, and J.-K. Park, "Multi-Level Micro/Nanotexturing by Three-Dimensionally Controlled Photofluidization and its Use in Plasmonic Applications," *Advanced Materials* **25**(38), 5490–5497 (2013).