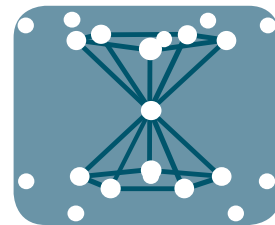


# בלוק-קופולימרים

## ויישומם בנו-טכנולוגיה



### | הועי שנהר\* |

ללא ספק מודולרית יותר מקודמתה, אך גם בה צפון אתגר: איך "מתכנתים" אבני בניין להסתדר מעצמן במבנה רצוי? למשפחה מסוימת של פולימרים יש פוטנציאל גבוה לענות על האתגר.

### ארגון עצמי של בלוק-קופולימרים

"ארגון" ו"סדר" הם מונחים הפוכים במשמעותם ל"ערבוב". לפיכך, אפשר להתייחס למערכות המציגות הפרדת פאזות ("אי-ערבוב") כמערכות המכילות דרגה מסוימת של סדר. לכן ניתן לתרגם את שאלת יצירת הסדר לבעיה של שליטה בתהליכי אי-ערבוב או הפרדת פאזות.

לרוב, פולימרים שונים אינם מתערבבים זה בזה. הסיבה לכך נעוצה בעובדה שבפולימרים, הרווח האנטרופי מערבוב הוא קטן, ולפיכך הנטייה האנתלפית להפרדת פאזות (הכלל של "דומה מתערבב בדומה") שולטת. בדומה לשמן ומים, הפרדת הפאזות בין שני פולימרים בתערובת עוקבת אחרי אותם חוקים פיזיקליים, וביניהם הנטייה להקטנת שטח המגע בין שתי הפאזות. בתערובת בין שני פולימרים, שחוממה מעבר לטמפרטורת מעבר הזכוכית,  $T_g$ , של שניהם, נראה לפיכך "טיפות" כדוריות של הפולימר שנמצא במיעוט בתוך הפולימר השני.

(תמונה 1a). ה"טיפות" הללו אינן אחידות בגודלן, ובדומה לשמן ומים, השאיפה להקטין את שטח הפנים ביחס לנפח גורמת להן להתאחד עם הזמן לטיפות גדולות יותר, תוך הרחקת שרשרות פולימריות משטח המגע בין הפאזות.

יישומים רבים בנו-טכנולוגיה, ביניהם התקנים מיקרו-אלקטרוניים, יישומים אופטיים ומערכות סינון, דורשים את היכולת ליצור מערכים מחזוריים מסודרים בעלי תצורות בגודל ננומטרי, שבהם ניתן לשלוט על פרמטרים מבניים כגון מחזוריות וצורה. בעוד שבשני העשורים האחרונים ניתנה תשומת לב רבה בנו-טכנולוגיה לפיתוח שיטות סינתטיות לייצור חלקיקים בגדלים ננומטריים העשויים לשמש כרכיבים בטכנולוגיות שונות, היכולת לארגנם במערכים מסודרים עדיין אינה מפותחת דיה.

שיטות ליצירת מערכים מסודרים נחלקות לשני סוגים: שיטות Top-Down ושיטות Bottom-Up. שיטות Top-Down שקולות למלאכת סיתות באבן, שבה כלים מהעולם המאקרוסקופי משמשים ליצירת התוויות עדינות. בנו-טכנולוגיה מדובר, למשל, בשיטות המבוססות על ליתוגרפיה אופטית או שימוש בקרן אלקטרוני כדי "לכתוב" מבנים בגדלים ובהפרדה ננומטריים. שיטות אלו סובלות ממגבלות שונות, אם בגבול המזעור (גודל התצורות שניתן לכתוב בליתוגרפיה אופטית מוגבל על-ידי אורך הגל של האור), או במקביליות התהליך (קרן אלקטרוני אינה מסוגלת ליצור במקביל מספר תצורות, דבר המייקר את תהליך הייצור באופן משמעותי). כמו כן, יצירת מבנים תלת מימדיים מורכבים הינה אתגרית ומוגבלת בעושר המבנים שניתן ליצור. לעומת שיטות אלו, אסטרטגיית ה-Bottom-Up שקולה לבניית מבנה גדול על-ידי שימוש באבני בניין קטנות. אסטרטגיה זו היא

\*ד"ר רועי שנהר, המכון לכימיה, האוניברסיטה העברית בירושלים





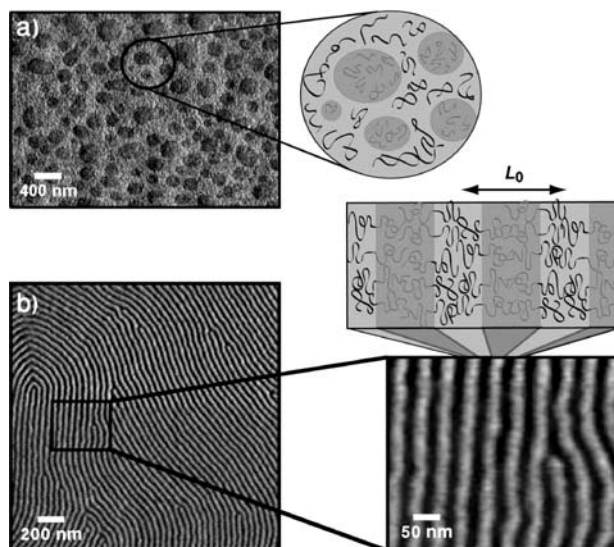
**תמונה 2 שליטה במורפולוגיה של בלוק-קופולימרים בעזרת היחס בין אורכי שני הבלוקים.**

## יישומים

עד לא מזמן, ניצלו יישומים תעשייתיים של בלוק-קופולימרים את התכונות המכאניות שלהם (כאלסטומרים תרמופלסטיים) או השתמשו ביכולת שלהם לשמש כחומרי דבק. ההתעניינות הגוברת והולכת בנו-טכנולוגיה ריכזה תשומת לב בבלוק-קופולימרים בשל היכולת ליצור מבנים מחזוריים בתהליך ספונטני ובשליטה גבוהה על מחזוריות (התלויה באורך הכללי של הפולימר המיוצר) ומורפולוגיה (התלויה באורך היחסי בין שני הבלוקים). מספר יישומים יודגמו להלן.

## חומרים פוטוניים

תווך המציג מבנה חומרים מחזורי עם ניגוד דיאלקטרי גבוה מאופיין בסלקטיביות ספקטרלית חזקה: אור באורך גל השווה לפעמיים המחזוריות לפי חוק בראג, יוחזר ביעילות גבוהה, בעוד שאר רכיבי האור שאינם ממלאים את חוק בראג יישברו, ייבלעו, או יתפזרו. תכונה זו, למשל, מקנה לכנפי פרפרים את צבעם העשיר והבוהק, המבוסס על החזרת אור סלקטיבית ולא על פיגמנטציה (כפי שניתן בטעות לחשוב). חומרים פוטוניים מסוג זה יכולים לשמש כמראות בעלות יעילות החזרה של יותר מ-99%, בעוד שיעילות החזרה של מראות קונבנציונאליות, המבוססות על ציפוי מתכת כגון זהב, כסף או אלומיניום, מגיעה ל-96%-93% בלבד. משמעות הדבר היא, שביישומים שבהם נדרשת החזרה של אור חד-צבעי בהספק גבוה, יהיו מחזירי אור המבוססים על החזרת בראג עמידים יותר ממראות קונבנציונאליות, שסופגות יותר אנרגיה, נוטות להתחמם יותר, ועשויות להינזק. כדי לקבל תווך אופטי סלקטיבי בתחום האור הנראה, נדרשת מחזוריות של 200-350 ננומטר, שאותה קשה להשיג באופן אחיד על פני השכבה בשיטות ייצור רגילות. בלוק-קופולימרים, לעומת זאת, ניתנים לסינתזה באורכים



**תמונה 1 תמונות מיקרוסקופ כוח אטומי (AFM) של שכבה דקה של תערובת שני פולימרים שונים ממשפחת הפוליסטירן (a), ולעומתה - של בלוק-קופולימר פוליסטירן-פולי (מתיל מתאקרילט) (b). גודל הטיפות בתערובת אינו אחיד ונע בין 100 ל-500 ננומטר, בעוד רוחב הפאזות בבלוק-קופולימר קטן ואחיד הרבה יותר ( $25 \pm 1$  nm).**

כאשר מחברים בין שני פולימרים מסוגים שונים בקשר קוולנטי, מקבלים פולימר מסוג חדש שנקרא בלוק-קופולימר ("קופולימר" מאחר שמדובר בפולימר המורכב משני סוגים שונים של יחידות חוזרות, co-monomers). הפרדת פאזות תתרחש גם באוסף של שרשרות בלוק-קופולימריות, ברם, הקישור הקוולנטי בין שני סוגי הפולימרים (בלוקים) לא יאפשר התמזגות של "טיפות" למען הרחקת שרשרות פולימריות משטח המגע בין הפאזות. למעשה, הקישור הקוולנטי בין שני הבלוקים מחייב שבמצב של הפרדת פאזות, כל שרשרת בלוק-קופולימרית תשתרע משני צדיו של קו המגע בין הפאזות, כשבלוק אחד מהווה חלק מפאזה אחת והבלוק השני מהווה חלק מהפאזה השנייה. התוצאה הבלתי נמנעת היא יצירת מבנה מופרד-פאזות מחזורי, בעל פאזות בגודל קבוע ואחיד ומחזוריות של כ-10-100 ננומטר, השקולה לאורך של שתי שרשרות בלוק-קופולימריות (תמונה 1b). יתרה מזאת, היחס הנפחי בין הבלוקים השונים מאפשר קבלת מורפולוגיות שונות, כגון שכבות, גלילים, כדורים, ומורפולוגיות מורכבות יותר, שנגזרות גם הן מהנטייה להקטין את שטח הפנים של הפאזה המינורית (תמונה 2).



## ממברנות

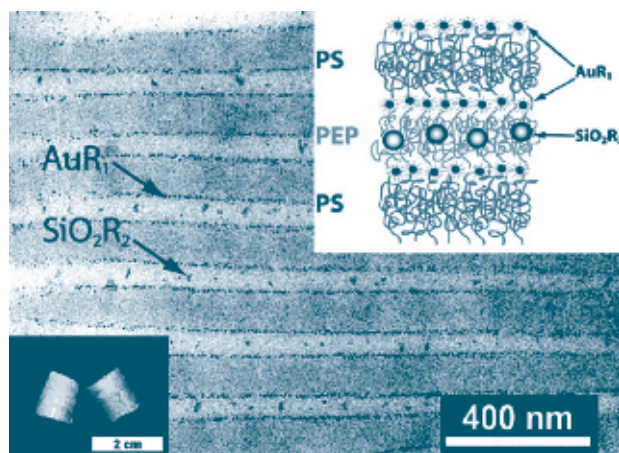
בלוק-קופולימרים יכולים לשמש בסיס ליצירת ממברנות על-ידי בחירה מושכלת של הכימיה של הבלוקים השונים וגודלם היחסי<sup>4</sup>. כדי לקבל מטריצה נקבובית, הפאזה המינורית צריכה להיות מורכבת מבלוקים הניתנים לאיכול סלקטיבי בתהליך כימי פשוט, בעוד הפאזה שיוצרת את המטריצה צריכה להיות יציבה מכאנית. אוזונוליה של פוליאזופרן (PI), פוטוליה של פולי(מתיל מתאקרילט) (PMMA), והידרוליה של פולי (חומצה לקטית) (PLA) מספקים את הדרישה הראשונה, בעוד שקבלת מטריצה יציבה מושגת על-ידי שימוש בבלוקים המציגים טמפרטורת מעבר זכוכית גבוהה או כאלה הניתנים לצילוב (למשל, פולימרים המכילים קבוצות סילאן, שניתן להופכן לסיליקה בתהליך סול-ג'ל). אפשרות נוספת לקבלת ממברנות המבוססות על בלוק-קופולימרים היא ערבוב של הפולימר עם מולקולה נפחית, שעוברת הפרדת פאזות סלקטיבית, ומיצויה מהדגם לאחר קבלת המבנה מופרד הפאזות. בשיטה זו יש להקפיד על בחירת פולימר שאינו מתנפח משמעותית או בצורה בלתי הפיכה בתהליך המיצוי.

שתי השיטות שתוארו מאפשרות קבלת ממברנות בעלות נקבוביות צרות עד כדי קוטר של כ-20 ננומטר, המופרדות זו מזו במרווח דומה (תמונה 4)<sup>5</sup>. ממברנות אלו יעילות לסינון עצמים בגודל ננוסקופי כגון ננו-חלקיקים. מעבר לגודל הנקבוביות והיכולת להשיג אותן בתהליך ספונטני, מדובר בצפיפות נקבוביות עצומה: כ- $10^{11}$  נקבוביות לסנטימטר רבוע! בהתחשב בשטח הפנים העצום של הנקבוביות, הנגרר מצפיפותן הגדולה ומידותיהן הזעירות, ניתן להשתמש בממברנות המבוססות על בלוק-קופולימרים לצרכי קטליזה הטרוגנית בתוך הנקבוביות, לאחר ציפוי קירות הנקבוביות במתכת כמו ניקל. באופן כללי, אחד היתרונות הבולטים של השימוש בבלוק-קופולימרים הוא העובדה שלאחר איכול הבלוקים שיוצרים את הפאזה המינורית, קירות הנקבוביות עדיין מעוטרת בפונקציות קצה (הידרוקסידים, קרבוקסילטים, וכו'), שאותן ניתן להעביר תגובה כימית

◀ **תמונה 3** תמונת מיקרוסקופ אלקטרוני חודר (TEM) של פרוסה דקה של בלוק-קופולימר שמוטמעים בו ננו-חלקיקים של סיליקה ושל זהב. פילמים שיוצרו מאותו פולימר עם ננו-חלקיקי זהב מראים תכונות החזרה עקב הסידור המחזורי של ננו-חלקיקים בתוכם (פינה שמאלית תחתונה)<sup>3</sup>.

המתאימים למחזוריות בגדלים האמורים לעיל, מתארגנים בעצמם לקבלת מבנה מחזורי בעל מחזוריות אחידה בדיוק של ננומטרים בודדים, ולפיכך הם בעלי פוטנציאל גדול לשמש כחומרים פוטוניים לתחום האור הנראה<sup>2</sup>. מבנה שכבתי, המציג מחזוריות רק בציר אחד, ישמש כתווך פוטוני חד-מימדי, ויחזיר אור באורך גל מסוים (לפי המחזוריות של הפולימר) החודר בניצב לכיוון השכבות. בהתאם, מבנה של גלילים ישמש כמוליך גל דו-מימדי. חומרים כאלה יכולים לשמש כסיבים אופטיים בעלי תכונות משופרות. עם זאת, מאחר שרוב הפולימרים האורגניים דומים במקדם השבירה שלהם, חומרים פוטוניים המבוססים על בלוק-קופולימרים בלבד יהיו בעלי ניגוד דיאלקטרי נמוך, והחזרת האור באורך הגל המתאים תהיה חלשה יחסית. מאחר שלמתכות קבוע דיאלקטרי גבוה ושונה מזה של פולימרים אורגניים, הטמעת ננו-חלקיקים מתכתיים באופן סלקטיבי באחת מהפאזות של הבלוק-קופולימר יכולה לשפר בצורה ניכרת את הניגוד הדיאלקטרי, אם פיזור החלקיקים בתוך הפאזה המועדפת יהיה אחיד. על-ידי ציפוי החלקיקים בליגנדים מתאימים, ניתן להטמיעם באופן סלקטיבי בסוג אחד של פאזות ולקבל מבנה מחזורי, שבו פאזות מלאות בחלקיקים (בעלות מקדם דיאלקטרי גבוה) ופאזות ריקות מחלקיקים (בעלות מקדם דיאלקטרי נמוך) מופיעות לסירוגין.

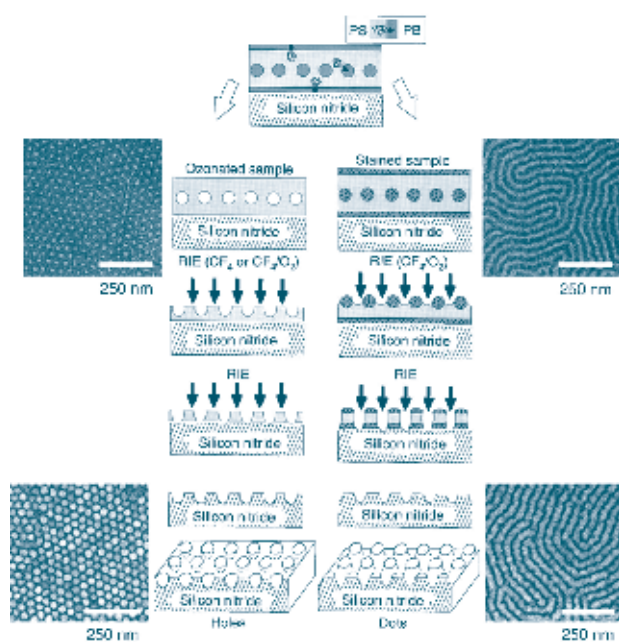
תמונה 3 מציגה חומר מרוכב המכיל שני סוגים של ננו-חלקיקים (זהב וסיליקה) המוטמעים בבלוק-קופולימר שכבתי מסוג פוליסטירן-פולי(אתילן-פרופילן), ופילמים שיוצרו מפולימר זה עם ננו-חלקיקי זהב, המחזירים צבע ירקרק בזהב כתוצאה מהתכונות האופטיות שלהם<sup>3</sup>.



תמונה 3

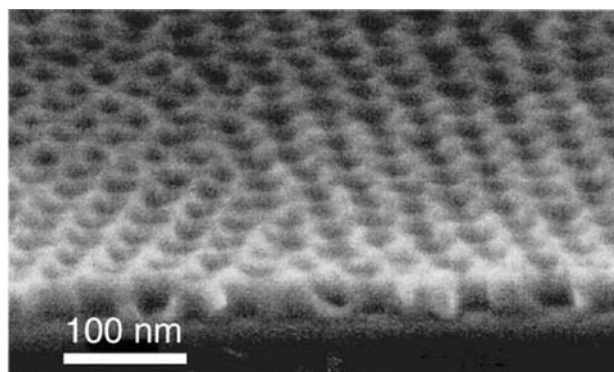
ליצור שכבת הגנה זמנית לסיליקון שמתחתי. רוחב הקווים שניתן ליצור בתהליך זה תלוי בגבול הדיפרקציה של אורך הגל שבו משתמשים במהלך ההקרנה - מעט פחות מ-100 ננומטר עבור תחום ה-UV העמוק, שמהווה את הגבול התחתון לאורך הגל האפשרי לשימוש בטכנולוגיות הפוטו-ליתוגרפיה הקונבנציונאליות.

בעזרת בלוק-קופולימרים אפשר להתגבר על המגבלות הקיימות בפוטו-ליתוגרפיה ולהעביר דפוסים בעלי רוחב תצורות של כ-15 ננומטר בתהליך פשוט - כסדר גודל יותר צר מביצועי הפוטו-ליתוגרפיה. תמונה 5 מדגימה את השימוש בבלוק-קופולימרים להעברת דפוסים שונים למצע של סיליקון ניטריד. בשיטה זו הבלוק-קופולימר משמש בו-בזמן הן כמסיכת ליתוגרפיה והן כפולימר המגן. שימוש בבלוק-קופולימרים בעלי מורפולוגיות שונות מאפשר העברת דפוסים שונים למצע. כמו-כן, טיפול בפאזה המינורית של הפולימר, כגון איכול או הקשחה, מאפשר העברת הדפוס או תשלילו למצע.<sup>6</sup>



**תמונה 5 יצירת מסיכות ליתוגרפיות מבלוק-קופולימר של פוליסטירן-פולי (בוטאדיאן) (PS-PB): פאזה ה-PB ניתנת לאיכול בעזרת אוזונוליזה ליצירת מסיכה "שלילית", או "הקשחה" בעזרת הכתמה עם OsO<sub>4</sub> ליצירת מסיכה "חיובית". איכול עם יונים ריאקטיביים (RIE) מעביר את הדפוס למצע. תמונות ה-TEM העליונות מציגות את שכבות הפולימרים ששימשו כמסיכה ליתוגרפית והתמונות התחתונות מציגות את הדפוס שהועבר למצע. התמונה השמאלית העליונה מציגה מסיכה "שלילית", שמאפשרת העברת כדורים חלולים (הנקודות)**

ולשנות את הפונקציונאליות של הממברנה, אם לצורכי קטליזה או לצורכי סינונים סלקטיביים כימית. יישומים נוספים של ממברנות אלו הם כחומרים פוטוניים (הפעם הניגוד הדיאלקטרי נובע מההבדל בין פולימר לאוויר), כמבודדים בעלי קבוע דיאלקטרי נמוך (עקב צפיפות החומר הנמוכה המתקבלת) וכמסכות ליתוגרפיה, יישומים החשובים לתעשיית המיקרואלקטרוניקה, וכן כתבניות לגידול ננו-חוטים.



**תמונה 4 תמונת מיקרוסקופ אלקטרוני סורק (SEM) של ממברנה שנוצרה מאיכול סלקטיבי של PMMA במטריצת פוליסטירן בעזרת פוטוליזה. לאחר שטיפה בחומצה אצטית, המסלקת את שיירי ה-PMMA, נותרת שכבת פוליסטירן מצולב נקבובי.**

## יישומים מיקרו-אלקטרוניים

דרישתה של תעשיית המיקרו-אלקטרוניקה למזעור מציבה את אחד האתגרים החשובים ביותר בתחום הננו-טכנולוגיה. כדי לשפר התקנים מיקרו-אלקטרוניים קיימים, כגון שבבי מחשב והתקני זיכרון, יש לפתח שיטה ליצירת מערכים מסודרים של רכיבים בגודל ננומטרי. הפוטנציאל הגלום בארגון עצמי של בלוק-קופולימרים בתחום זה ברור מאילו. דרך אחת שבה בלוק-קופולימרים יכולים לקדם את הטכנולוגיה היא על-ידי שיפור שיטות הליתוגרפיה. כיום, רוב שבבי המחשב והתקני הזיכרון מיוצרים בעזרת פוטו-ליתוגרפיה. בשיטה זו, ראשית מצפים את שבב הסיליקון בשכבת פולימר רגיש לאור בתחום האולטרה-סגול (photoresist) ומקרינים את הדגם דרך מסיכה ועדשה מרכזת. המסיכה מגדירה את התצורות שיוטבעו בסיליקון: אותם חלקים בפולימר שנחשפו לקרינה עוברים צילוב, ההופך אותם לעמידים. בשלב שני מסלקים בשיטה את הפולימר שלא נחשף לאור, ובשלב שלישי מעבירים את הדפוס של הפולימר המצולב שנשאר - "דמות המסיכה" - לסיליקון, על-ידי תהליך איכול, שבו דפוס הפולימר המצולב



בעזרת שליטה באינטראקציות כימיות בין-מולקולריות. בכתבה זו תוארו העקרונות המרכזיים העומדים בבסיס ההתארגנות העצמית של בלוק-קופולימרים למבנים מאורגנים ומספר יישומים חשובים בנו-טכנולוגיה. לאור הפשטות המאפיינת את תהליך הפרדת הפאזות והיכולת לשלב פולימרים סטנדרטיים ביישומים רבים, יש לצפות שתחום הבלוק-קופולימרים ימשיך לספק מדע מרתק וליצור אפשרויות נוספות ליישומים טכנולוגיים עתידיים.

הלבנות) לחורים כדוריים במצע (בתמונה השמאלית למטה) בקוטר 15 ננומטר. התמונה הימנית העליונה מראה מסיכה "חיובית", שבה פאזות ה-PB המוכתמות ב-OsO<sub>4</sub> מופיעות כפסים כהים. העברת הדפוס למצע בעזרת RIE יוצרת רכסים (הפסים הכהים בתמונה הימנית התחתונה).<sup>6</sup>

## סיכום

בלוק-קופולימרים מגשרים בין עולם הכימיה המולקולרית ועולם החומרים, ומאפשרים "תכנות" של מבנה רצוי

## מקורות

- 1 Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L. "Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored nanomaterials", *Adv. Mater.* 2005, 17, 1331.
- 2 Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns", *Polymer* 2003, 44, 6725.
- 3 Bockstaller, M. R.; Lapetnikov, Y.; Margel, S.; Thomas, E. L. "Size-selective organization of enthalpic compatibilized nanocrystals in ternary block copolymer/particle mixtures", *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 5276.
- 4 Hillmyer, M. A. "Nanoporous materials from block copolymer precursors", *Adv. Polym. Sci.* 2005, 190, 137.
- 5 Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. "Nanoscale templates from oriented block copolymer films", *Adv. Mater.* 2000, 12, 787.
- 6 Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. "Block copolymer lithography: Periodic arrays of ~1011 holes in 1 square centimeter", *Science* 1997, 276, 1401.

