



Ingegnerizzazione delle Interfacce: Film sottili molecolari

Lai Stefano, Ph.D.
stefano.lai@diee.unica.it

Lezione per il corso di Bioelettronica
Corso di Laurea in Ingegneria Biomedica
A.A. 2015-2016

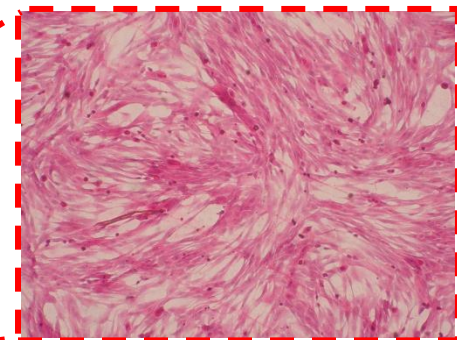
Sommario

- ✓ Introduzione: perché ingegnerizzare un'interfaccia?
- ✓ Generalità sui film sottili
- ✓ Trattamenti superficiali;
- ✓ Film sottili molecolari:
 - Film di Langmuir-Blodgett;
 - Self-Assembled Monolayers;
 - Caratterizzazione dei film sottili.

Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

- ✓ Il corso di «Bioelettronica» fornisce le basi per comprendere l'interazione tra stato solido della materia e *soft matter* a livello dell'interfaccia formata da queste componenti;
- ✓ Esistono vari livelli di interazione; il più banale (a livello di analisi chimiche e biologiche) è rappresentato dalla condizione di compatibilità tra il substrato e i costituenti di una reazione.



Nelle colture cellulari, il materiale di riferimento è il vetro

Introduzione

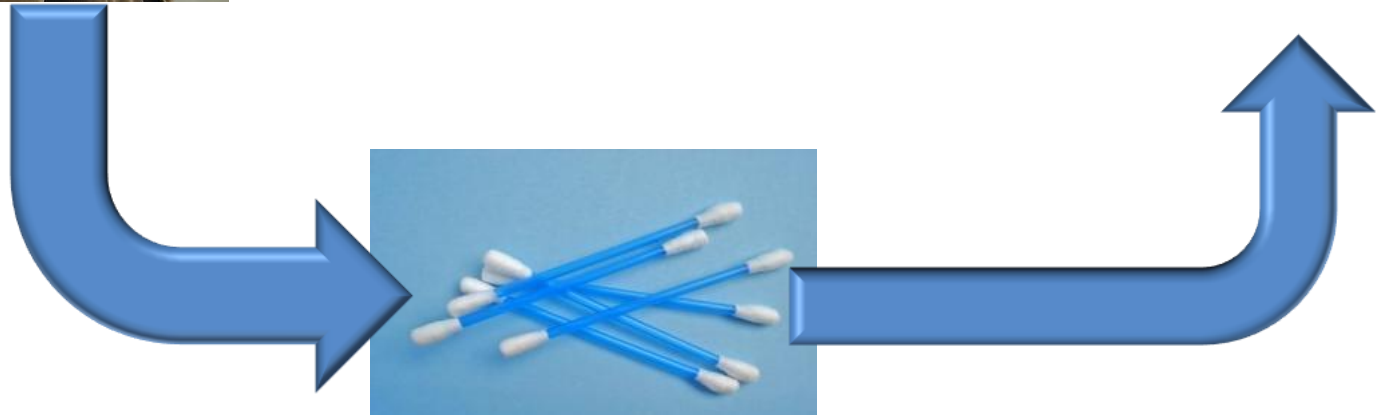
PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

- ✓ Il problema della compatibilità delle interfacce diventa molto meno banale quando il substrato è definito dalla tecnologia;
- ✓ La tendenza odierna nel campo delle analisi chimiche e biologiche è rappresentato dalla *sensoristica integrata*:
 - riduzione dei costi di produzione;
 - alta affidabilità;
 - meccanismi di rilevazione diretti delle reazioni chimiche e biologiche;
 - segnale elettrico → immediatezza nell'elaborazione e salvataggio.

Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

Un semplice esempio: l'analisi del DNA



Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

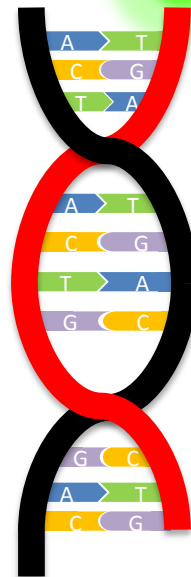
Un semplice esempio: l'analisi del DNA



Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

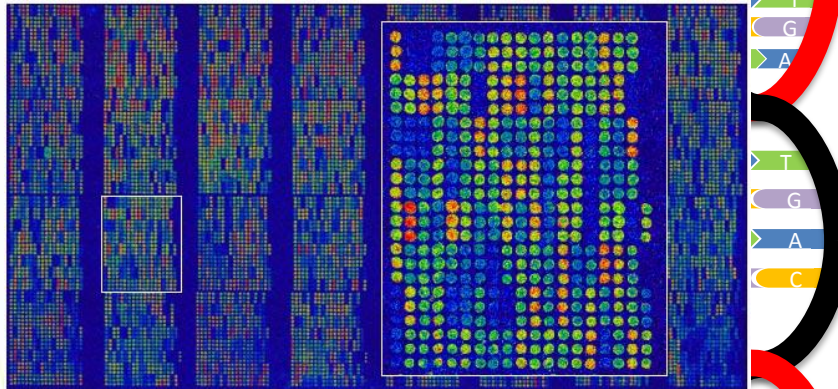
Un semplice esempio: l'analisi del DNA



Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

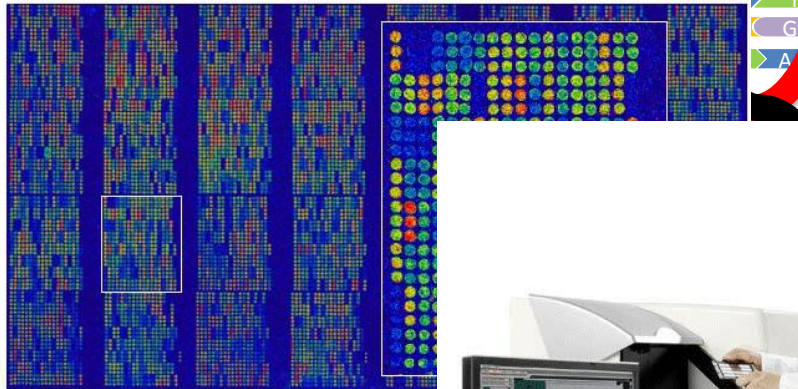
Un semplice esempio: l'analisi del DNA



Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

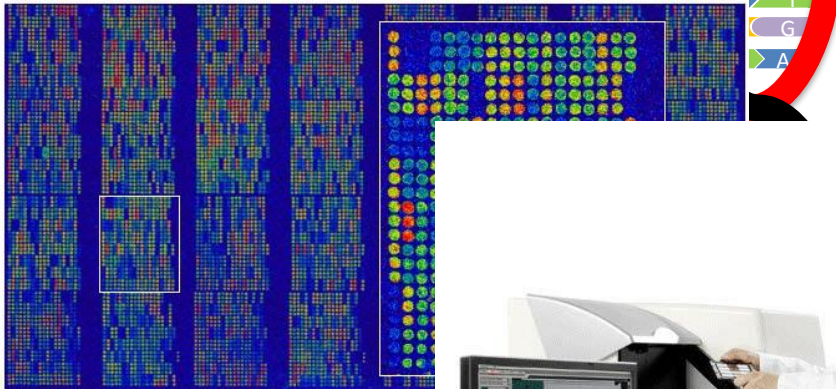
Un semplice esempio: l'analisi del DNA



Introduzione

DEFINIRE UN'INTERFACCIA?

Esempio: l'analisi del DNA

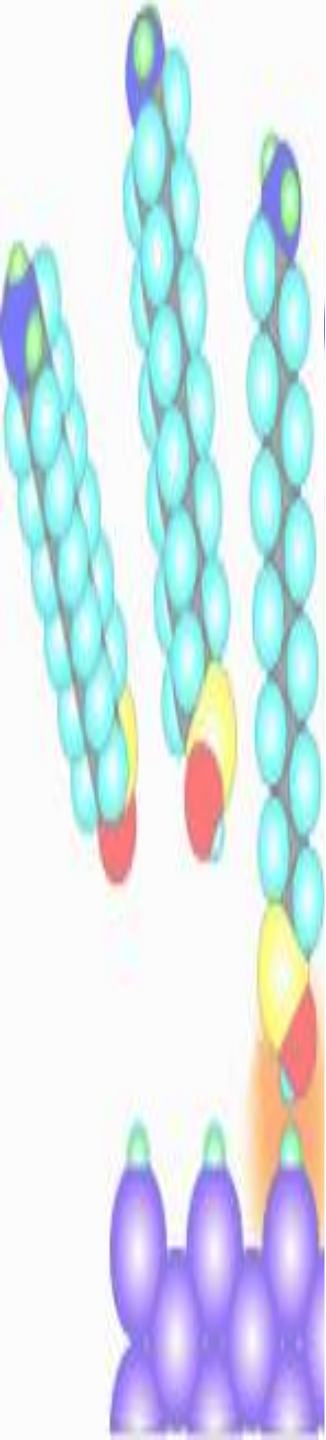


Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?

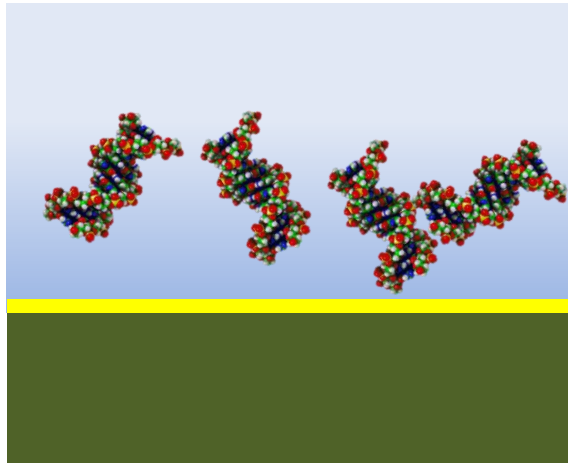
Un semplice esempio: l'analisi del DNA

- ✓ Molti di questi limiti possono essere superati realizzando sensori integrati per l'ibridazione del DNA



Introduzione

PERCHÉ INGEGNERIZZARE UN'INTERFACCIA?



Nel momento in cui area sensibile ed elettronica sono integrate, allora il substrato non è più un grado di libertà, per cui non è possibile scegliere *arbitrariamente* il substrato più compatibile possibile.

Da ingegneri ci chiediamo: ma importa sul serio cosa componga il substrato quando il problema è l'interfaccia, quindi i suoi primissimi layer atomici?

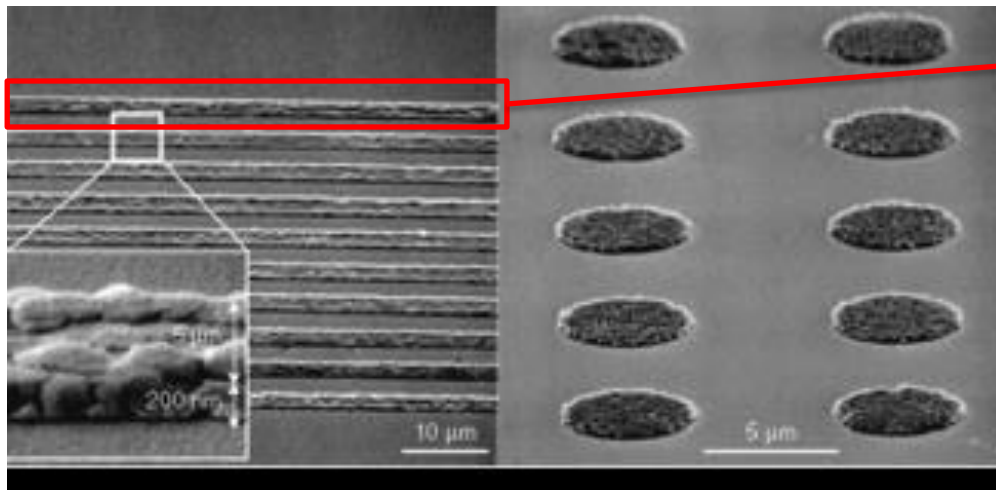
Da ingegneri ci rispondiamo:

NO

Film Sottili

GENERALITÀ

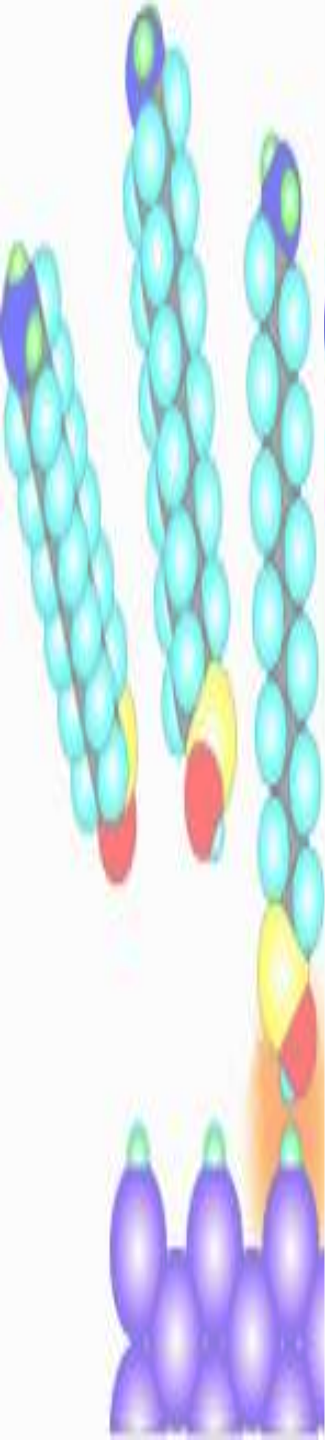
- ✓ I film sottili nascono storicamente per mere ragioni di risparmio di metalli nobili: la doratura consente di rendere preziosi (all'occhio) materiali più comuni, con un utilizzo d'oro limitato alla ricopertura della superficie.
- ✓ Tecnicamente, l'utilizzo di film sottili metallici è limitato dai costi dei processi tecnologici, in particolar modo per quanto riguarda le soluzioni ad elevata scala di integrazione.



L'elettrodeposizione del metallo è una tecnica semplice e poco costosa... ma immaginate di voler depositare uno strato d'oro solo su questa striscia!

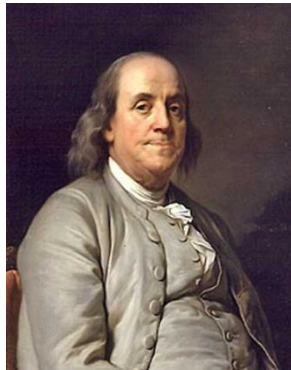
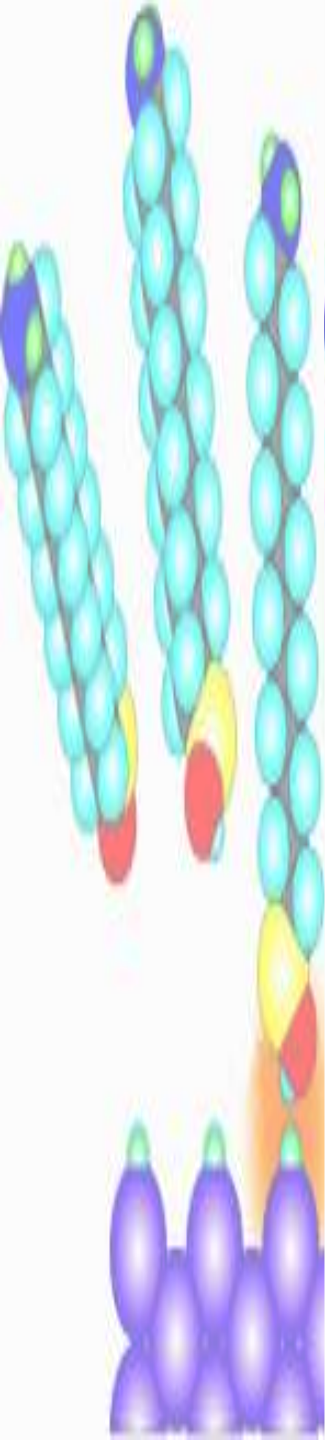
Film Sottili Molecolari

GENERALITÀ

- 
- ✓ Per questi motivi, le tecniche di modifica chimica della superficie hanno riscosso un progressivo successo:
 - alta varietà di modifiche realizzabili, semplicemente modificando i composti chimici utilizzati;
 - bassi costi;
 - i trattamenti sono indipendenti dal processo realizzativo precedente.
 - ✓ Quali proprietà possono essere modificate?
 - Compatibilità chimica e/o biologica;
 - bagnabilità;
 - adesione;
 - adsorbimento di specie chimiche e/o biologiche;
 - rugosità superficiale;
 - uniformità
 -

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

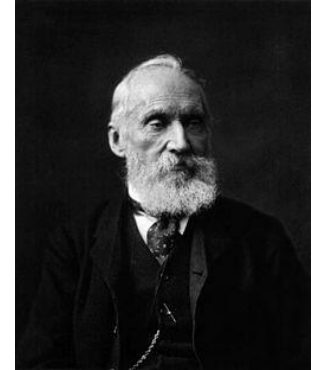
PREMESSE STORICHE



1773: Benjamin Franklin rovescia un cucchiaino d'olio in un piccolo stagno e osserva che per circa 2000 mq le onde sulla superficie si placano: è la prima evidenza documentata di un film sottile molecolare.

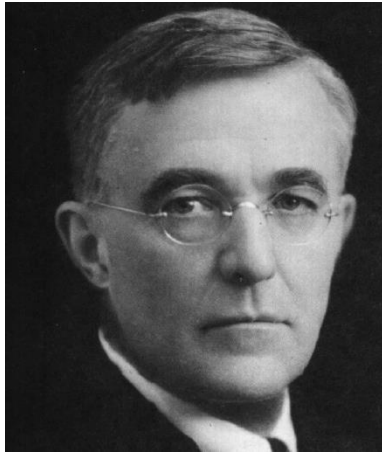
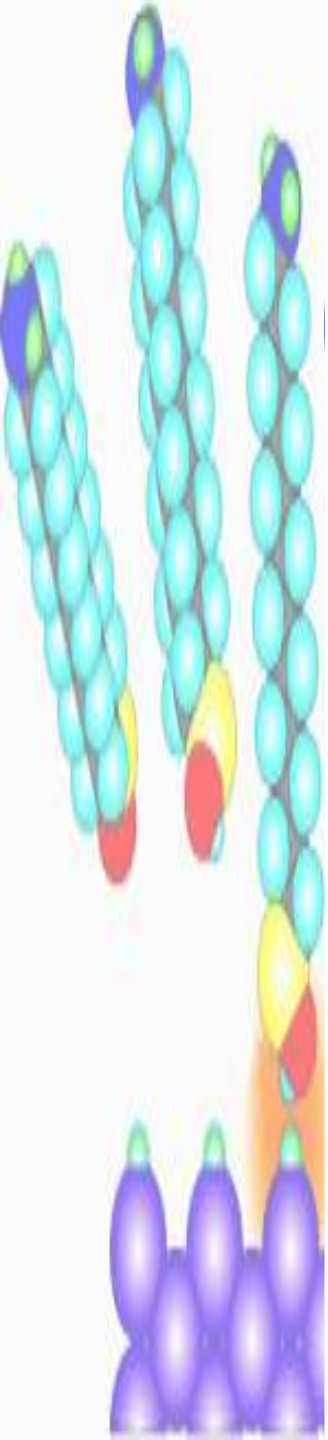
1883. Lord Kelvin stima lo spessore del film nell'esperimento di Franklin: 1.6 nm.

1891: Agnes Pockles, in collaborazione con lo stesso Lord Kelvin, pubblica su *Nature* il suo studio sulla modifica della tensione superficiale dell'acqua al variare dell'area a disposizione per lo strato d'olio. Per la prima volta si suggerisce l'esistenza di interazioni tra molecole di olio in dipendenza dall'area a disposizione.



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

PREMESSE STORICHE



1917: Irving Langmuir riprende gli esperimenti di Pockles e caratterizza le fasi attraversate dal film durante la compressione, stabilendo la formazione di un solido bidimensionale da parte delle molecole grasse: sono i **film di Langmuir**.

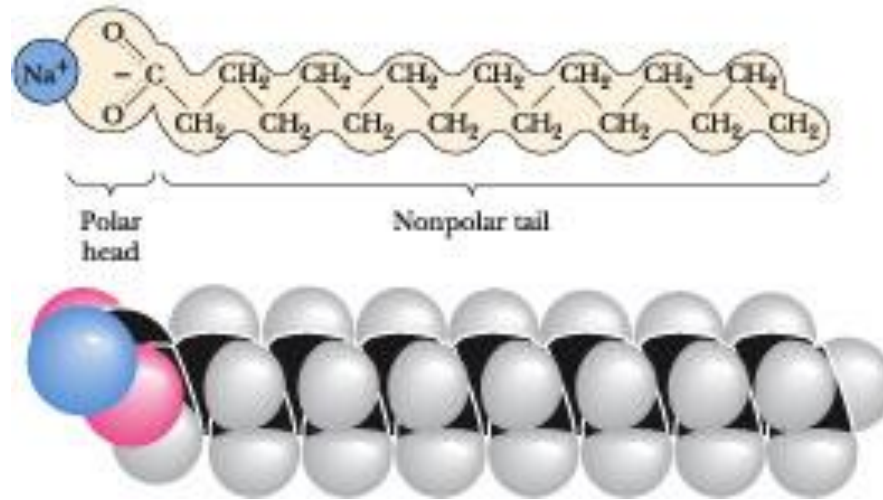
1926: Langmuir e Katherine Blodgett sviluppano il metodo per il trasferimento dei film di Langmuir su superfici solide: si parla propriamente di **film di Langmuir-Blodgett**



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

PREMESSA: MOLECOLE ANFIFILICHE

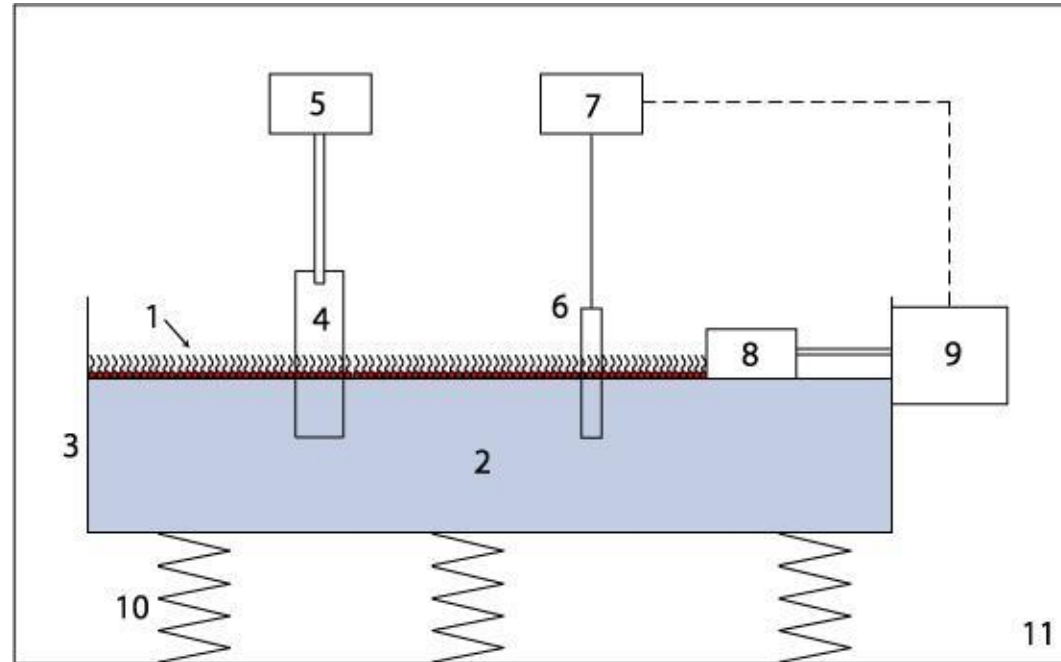
The sodium salt of palmitic acid: Sodium palmitate
($\text{Na}^+\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)



Le molecole anfifiliche sono composte da una componente idrofilica (testa) e una componente idrofobica (coda); in un liquido polare, come l'acqua, tali molecole tenderanno a esporre la coda idrofobica, mentre la testa idrofilica viene assorbita dalla superficie.

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

LANGMUIR-BLODGETT TROUGH



1) film anfifilico;

2) soluzione

acquosa;

3) contenitore;

4) substrato solido;

5) meccanismo di

immersione;

6) Wilhelmy plate;

7) elettrobilancia;

8) barriera;

9) motore della

barriera;

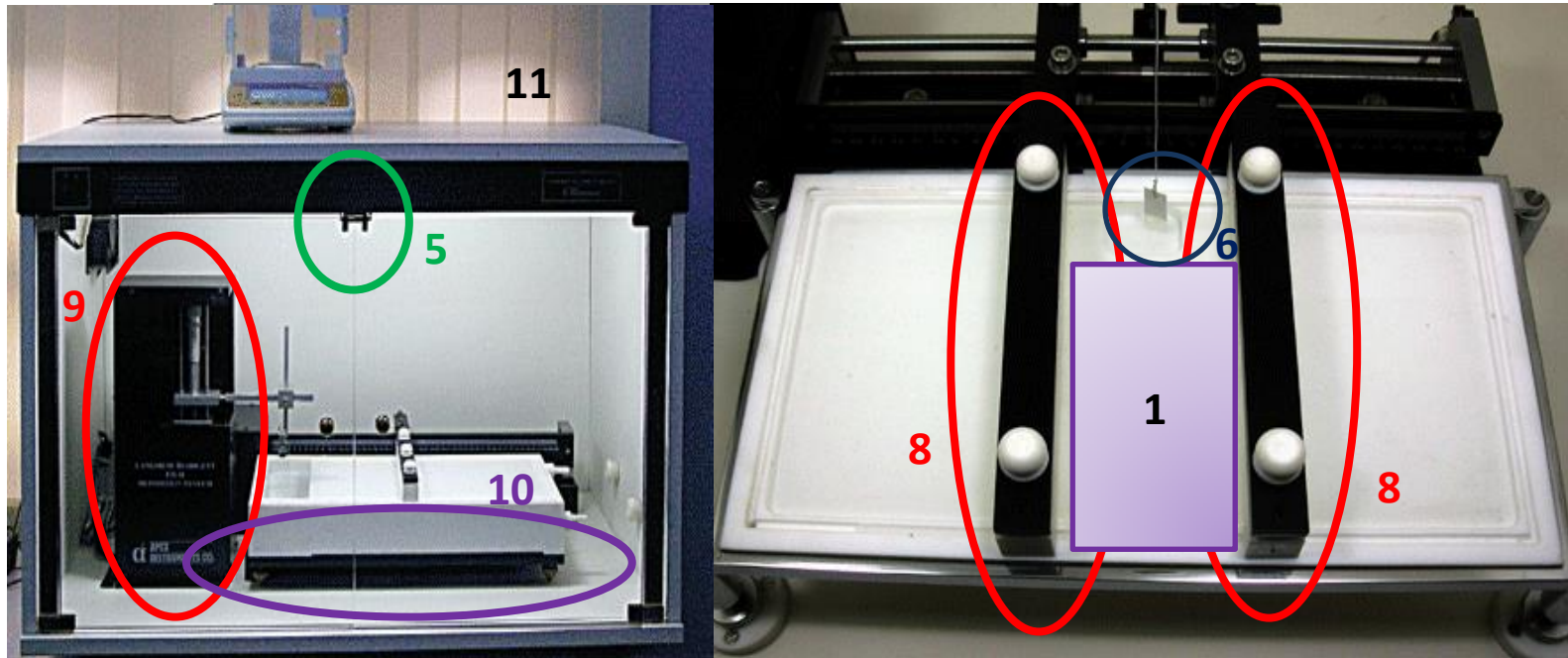
10) meccanismo anti-

vibrazione;

11) clean room;

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

LANGMUIR-BLODGETT TROUGH



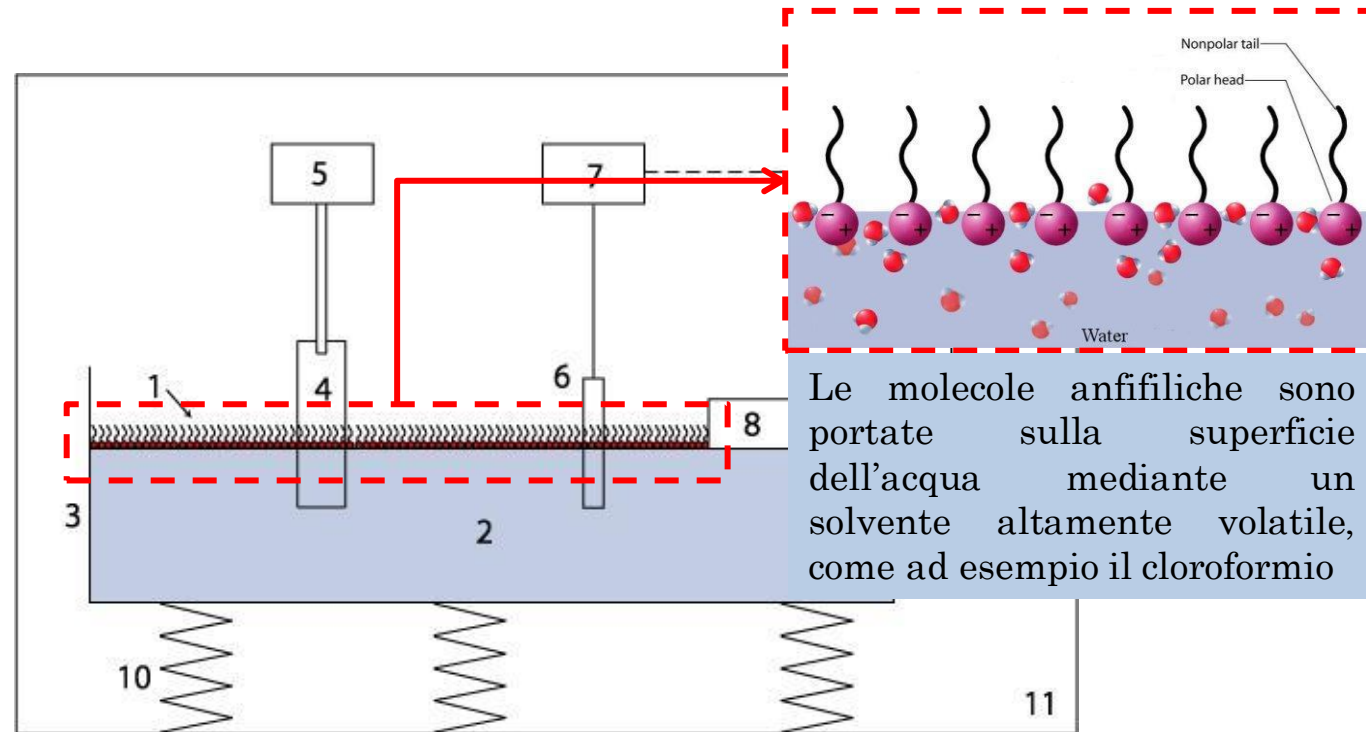
1) film anfifilico;
2) soluzione
acquosa;
3) contenitore;
4) substrato solido;

5) meccanismo di
immersione;
6) Wilhelmy plate;
7) elettrobilancia;
8) barriera;

9) motore della
barriera;
10) meccanismo anti-
vibrazione;
11) clean room;

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

LANGMUIR-BLODGETT TROUGH



1) film anfifilico;

2) soluzione

acquosa;

3) contenitore;

4) substrato solido;

5) meccanismo di

immersione;

6) Wilhelmy plate;

7) elettrobilancia;

8) barriera;

9) motore della

barriera;

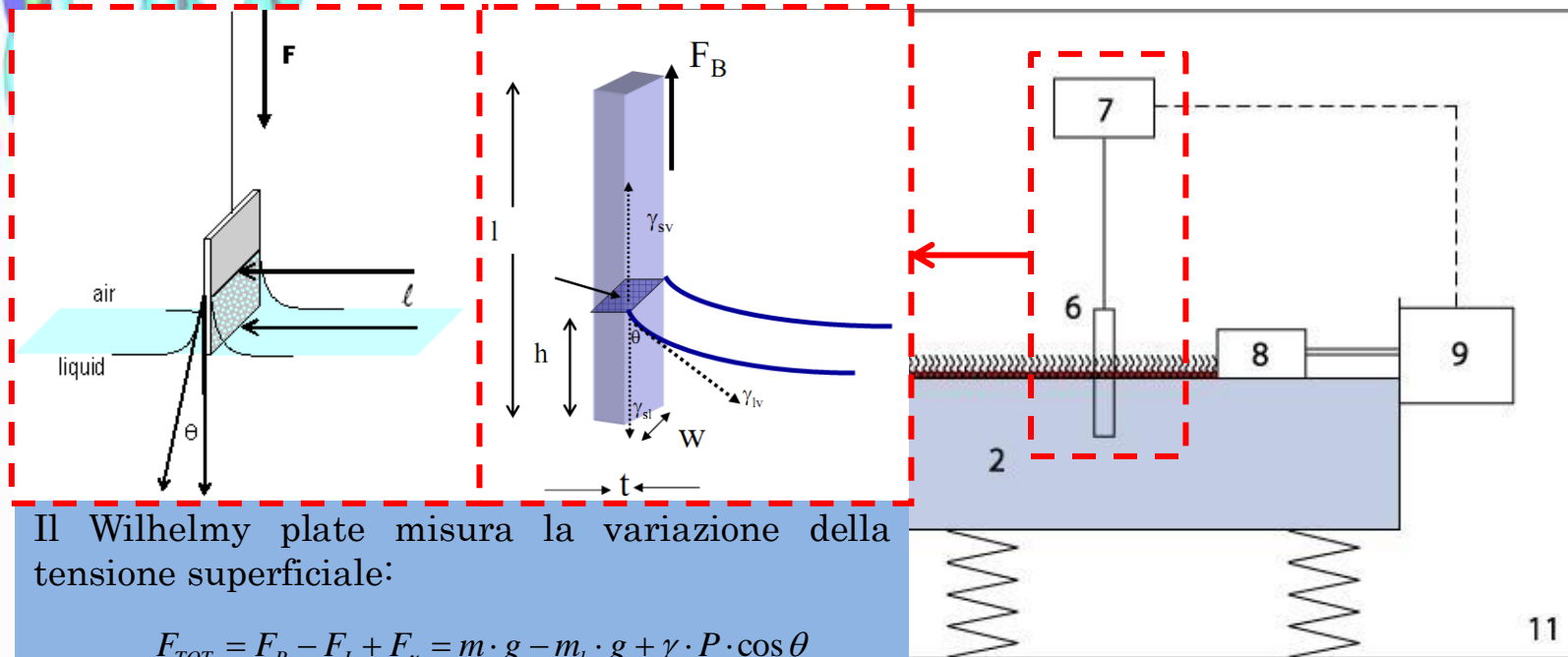
10) meccanismo anti-

vibrazione;

11) clean room;

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

LANGMUIR-BLODGETT TROUGH



Il Wilhelmy plate misura la variazione della tensione superficiale:

$$F_{TOT} = F_P - F_l + F_\gamma = m \cdot g - m_l \cdot g + \gamma \cdot P \cdot \cos \theta$$

$$\frac{\partial F_{TOT}}{\partial \gamma} = \frac{\partial}{\partial \gamma} (\gamma \cdot P \cdot \cos \theta) = P \cdot \cos \theta$$

$$\Rightarrow \text{se } \cos \theta = 1 \Rightarrow \frac{\partial F_{TOT}}{\partial \gamma} = P = 2(t + w) \approx 2w$$

Passando al differenziale :

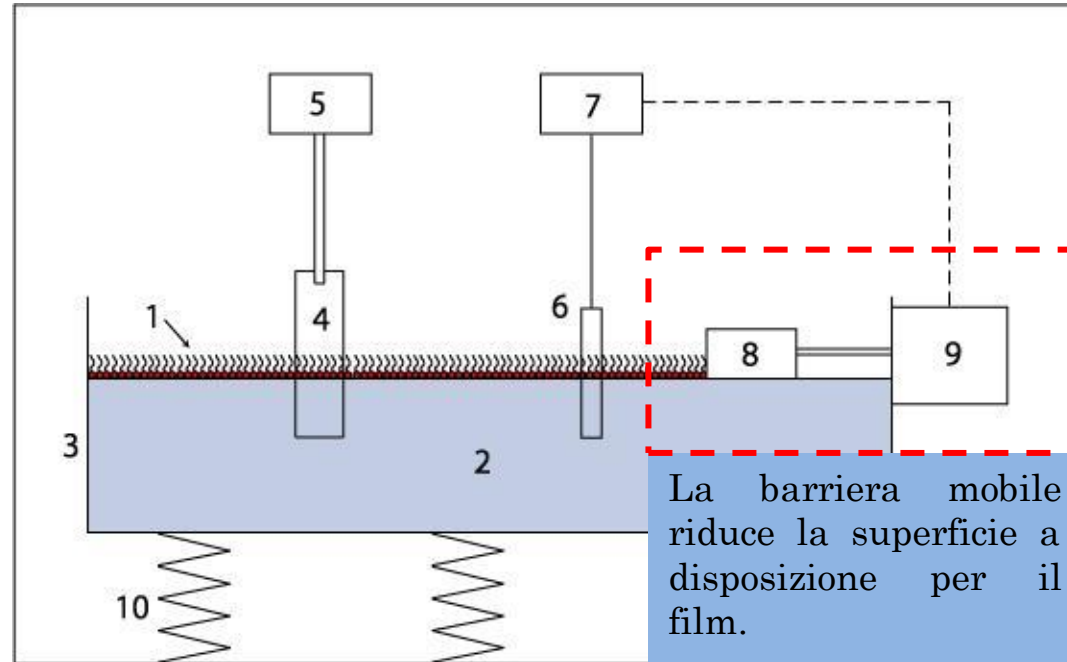
$$\Delta \gamma = \gamma_{film} - \gamma_{H_2O} = \frac{\Delta F_{TOT}}{2w} = -\Pi \rightarrow \text{pressione superficiale}$$

6) meccanismo di immersione;
 7) Wilhelmy plate;
 8) elettrobilancia;
 9) barriera;

9) motore della barriera;
 10) meccanismo anti-vibrazione;
 11) clean room;

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

LANGMUIR-BLODGETT TROUGH



1) film anfifilico;

2) soluzione
acquosa;

3) contenitore;

4) substrato solido;

5) meccanismo
immersione;

6) Wilhelmy plate;

7) elettrobilancia;

8) barriera;

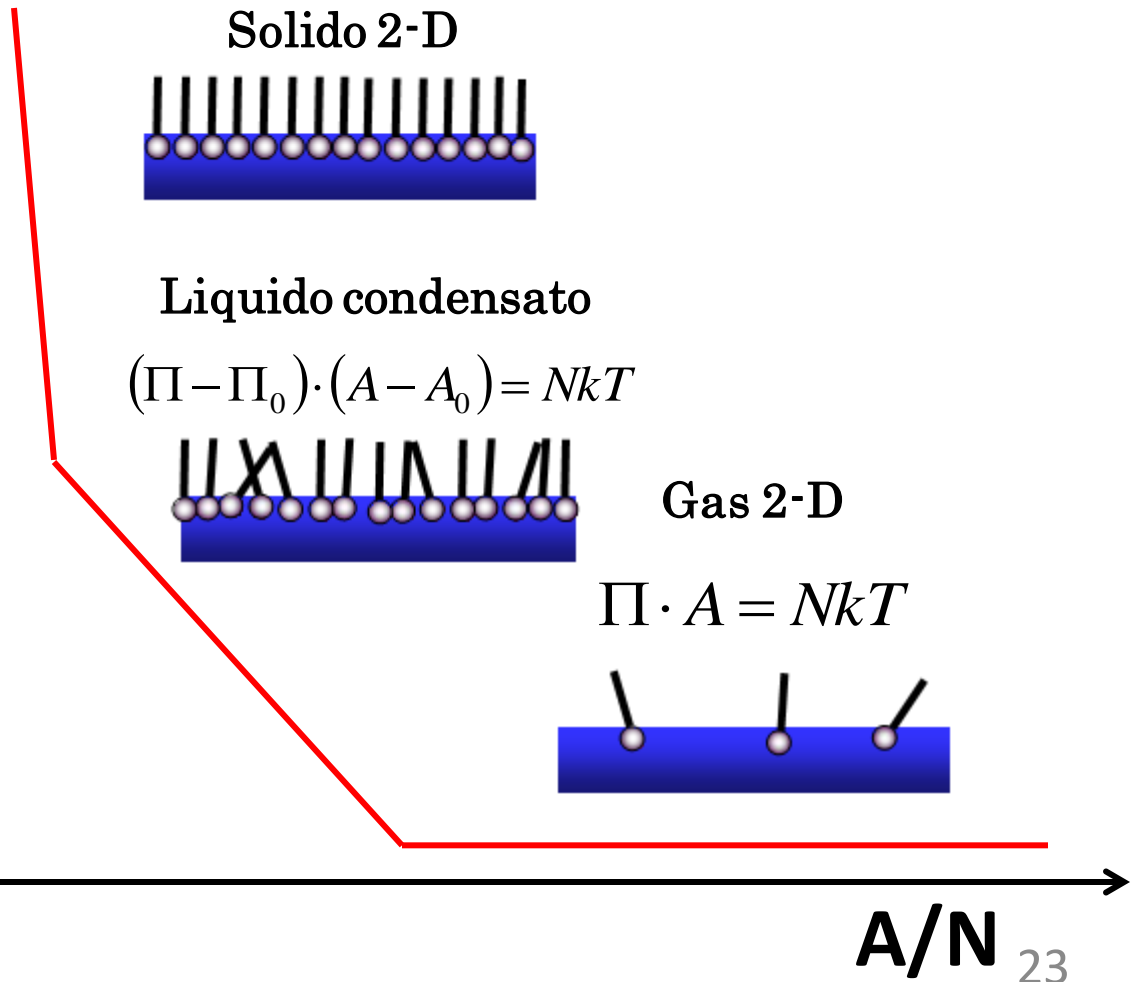
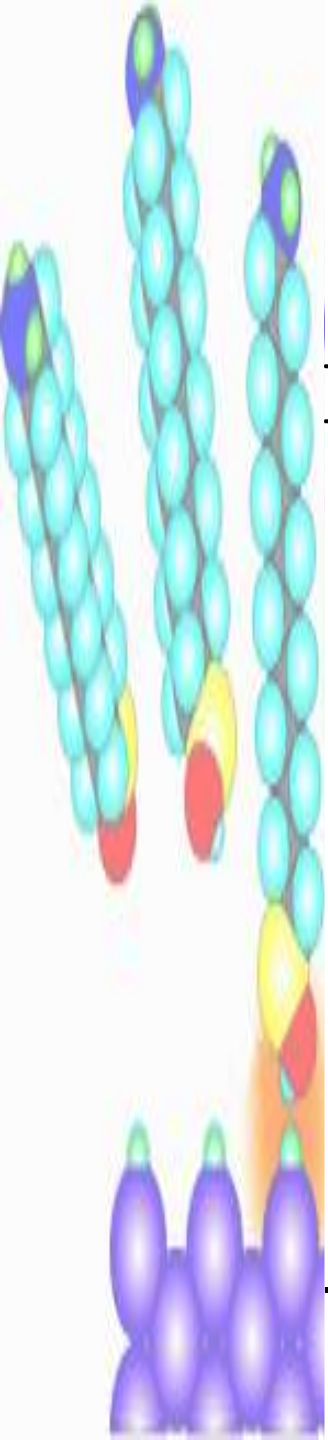
**Come si modificano le
sue caratteristiche al
variare della
compressione?**

vibrazione;

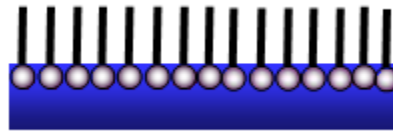
11) clean room;

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

DIAGRAMMA DELLE FASI



Solido 2-D



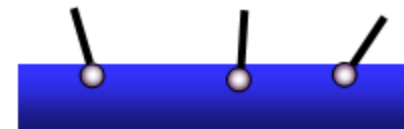
Liquido condensato

$$(\Pi - \Pi_0) \cdot (A - A_0) = NkT$$



Gas 2-D

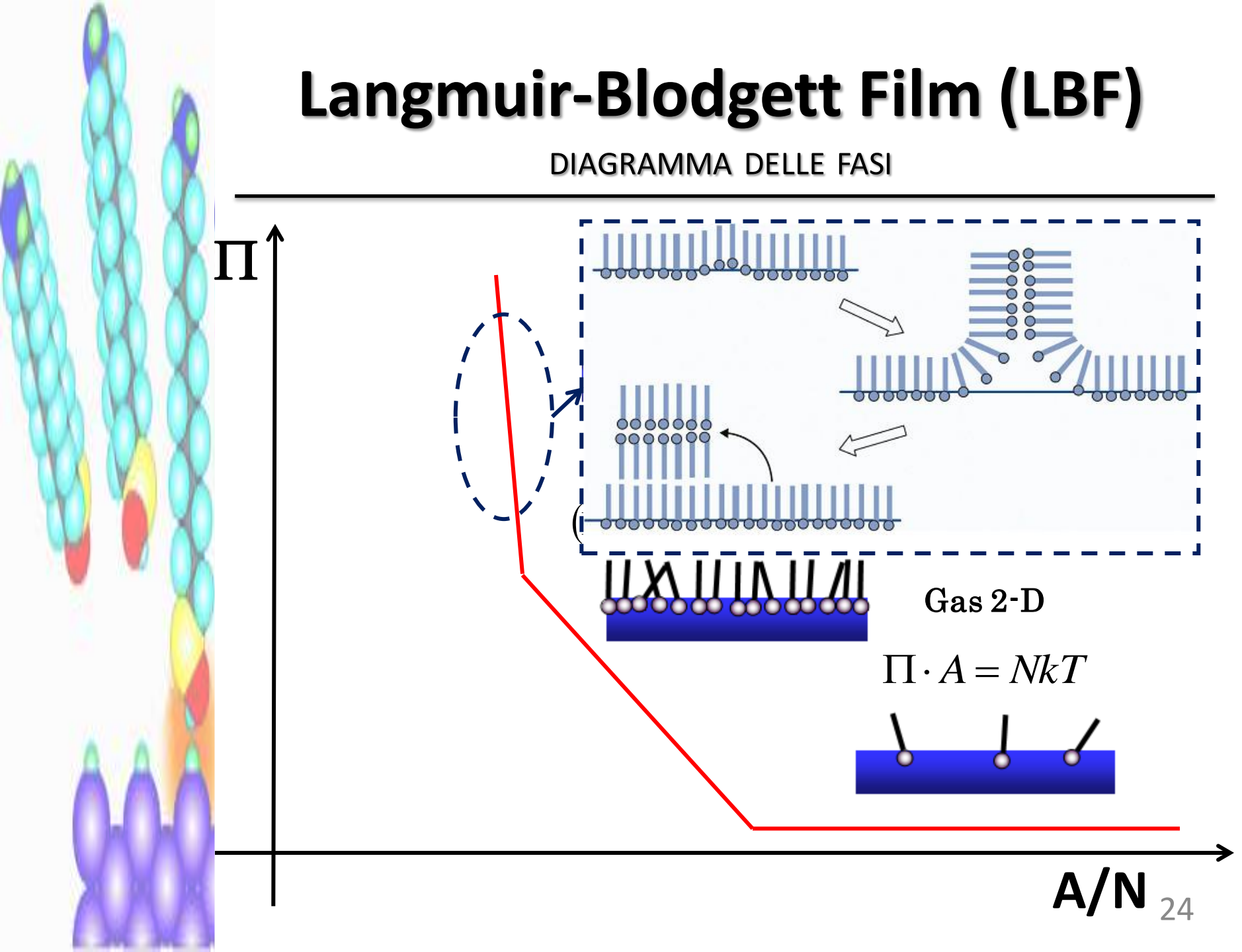
$$\Pi \cdot A = NkT$$



A/N 23

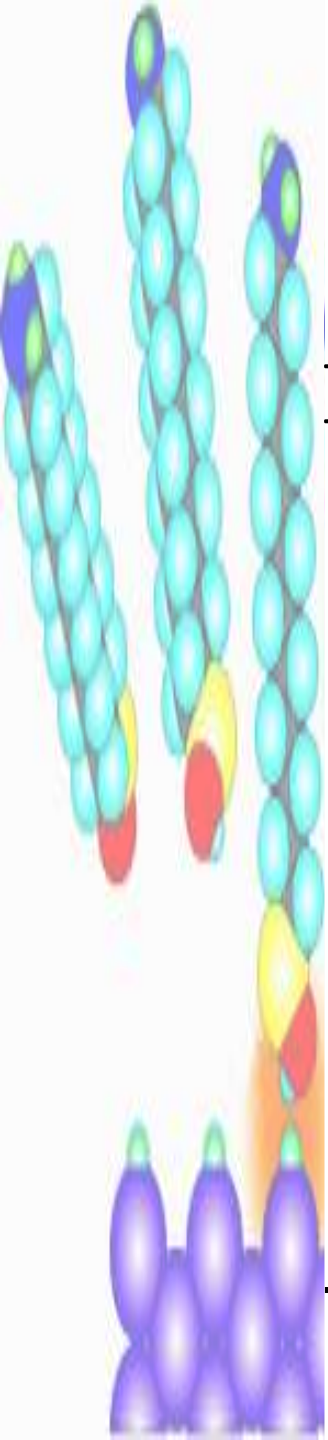
Langmuir-Blodgett Film (LBF)

DIAGRAMMA DELLE FASI



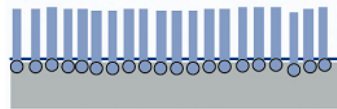
Langmuir-Blodgett Film (LBF)

DIAGRAMMA DELLE FASI



Π

Solido 2-D



Liquido
Condensato



Liquido
Espanso



Gas 2-D

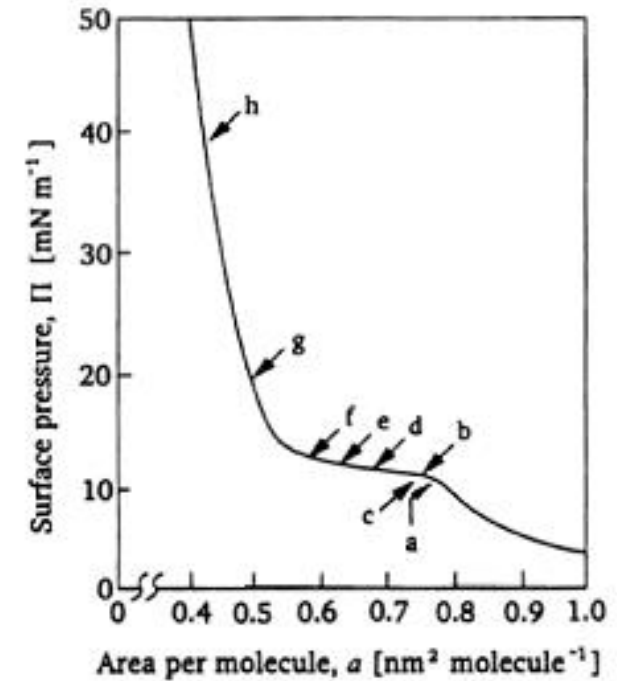
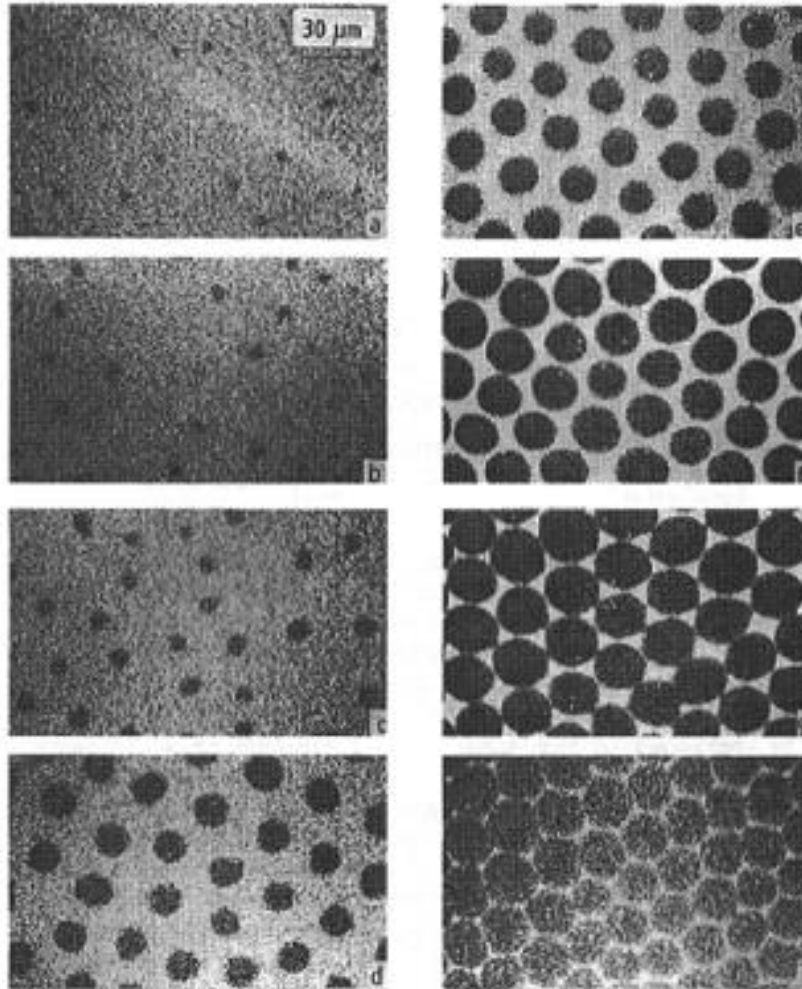
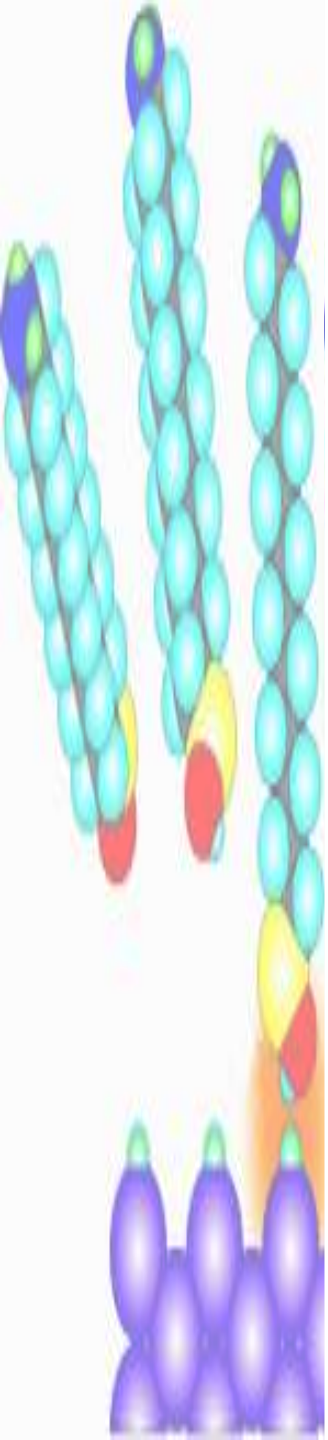


Questo diagramma è più realistico rispetto a catene complesse (più di un componente idrofilico)!

A/N 25

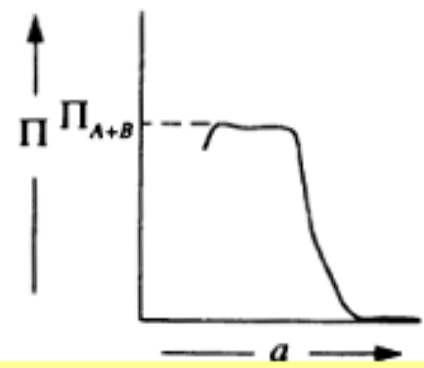
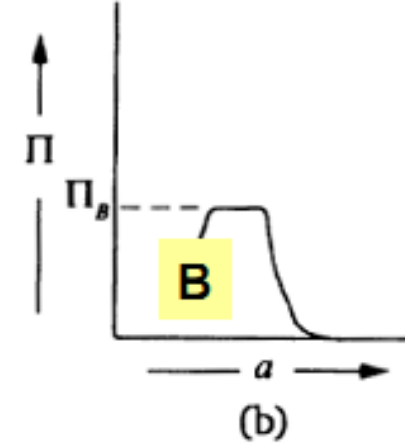
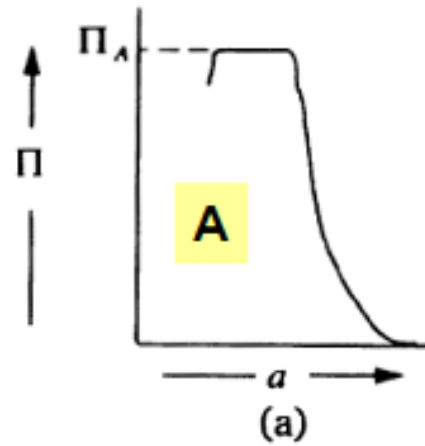
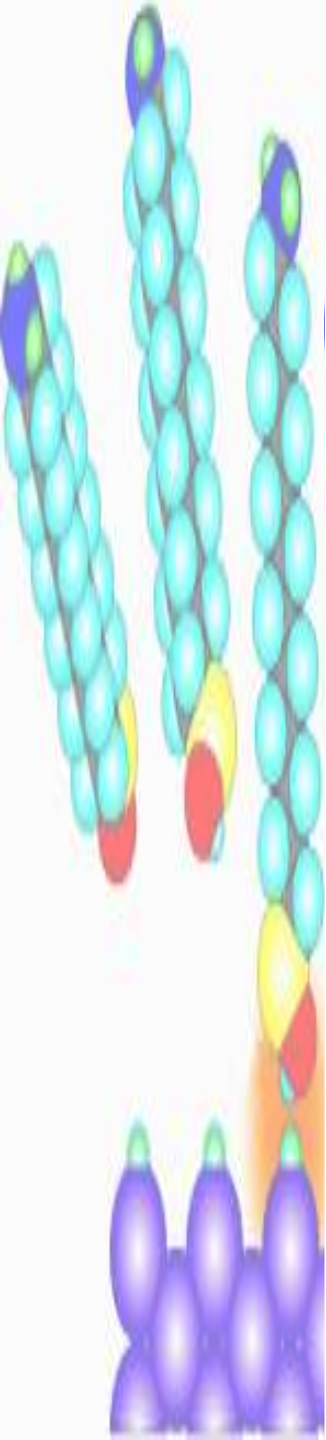
Langmuir-Blodgett Film (LBF)

DIAGRAMMA DELLE FASI E STRUTTURA DEL FILM

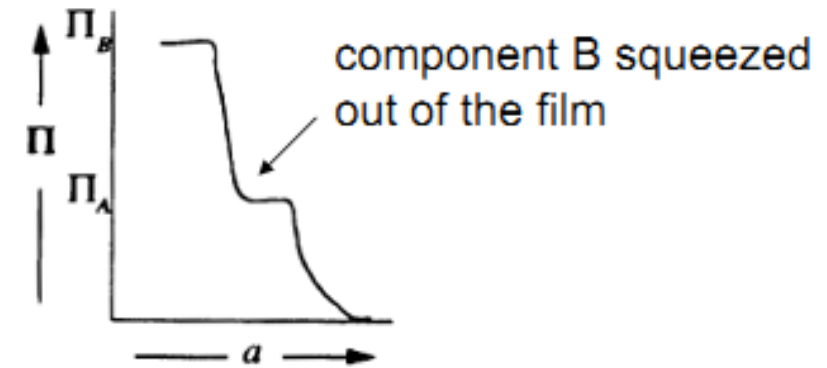


Langmuir-Blodgett Film (LBF)

«MIXED» FILM



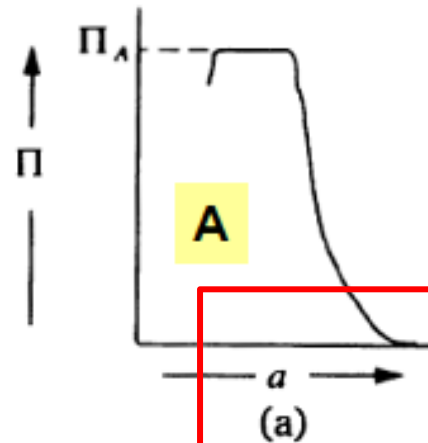
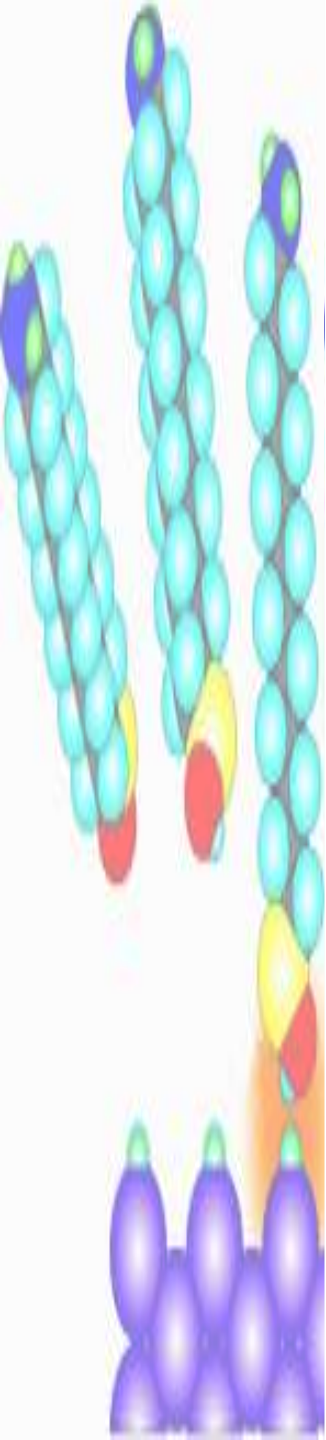
A+B totally miscible



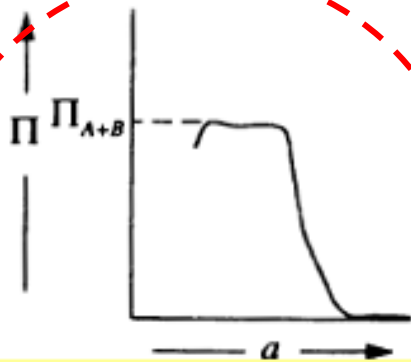
A+B immiscible

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

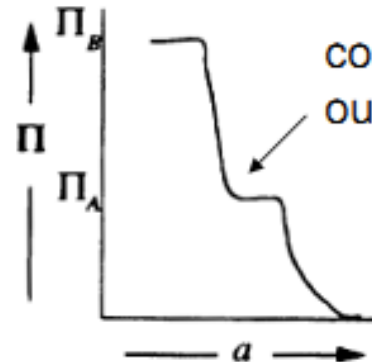
«MIXED» FILM



Il comportamento è intermedio ai due: il film B viene facilmente compresso rispetto ad A, entrambe le specie sono soggette alla medesima pressione. Possiamo vedere le due specie come due resistenze in parallelo soggette alla medesima tensione. Il risultato è un parallelo che ha caratteristiche intermedie tra le due.



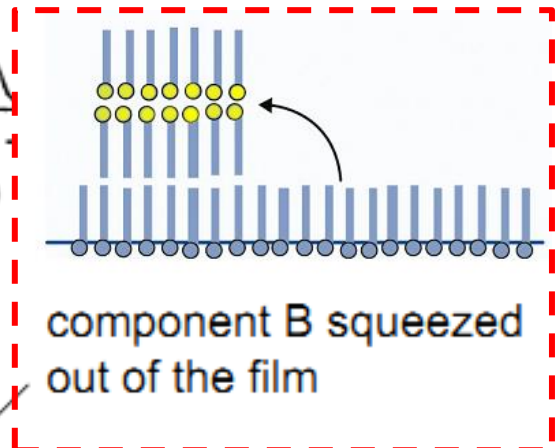
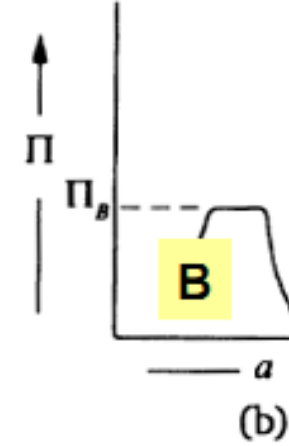
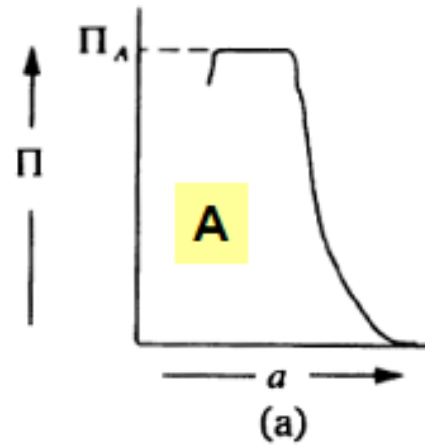
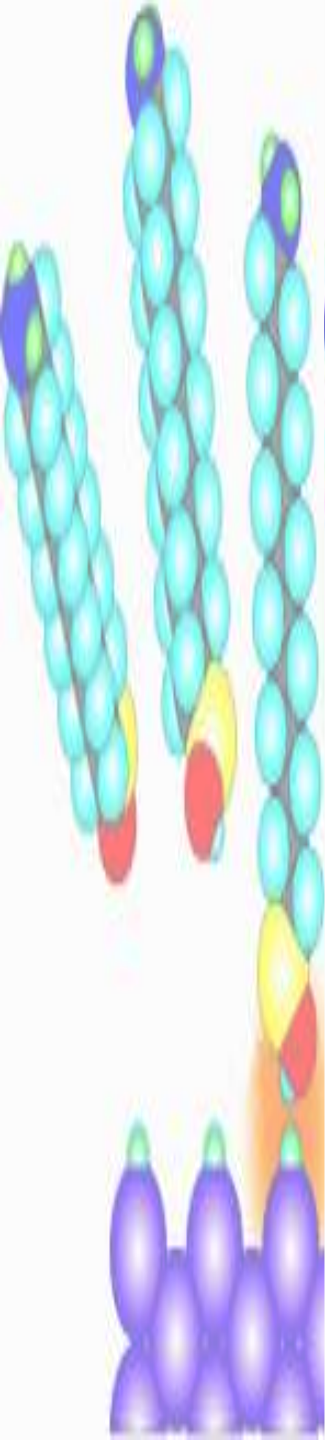
A+B totally miscible



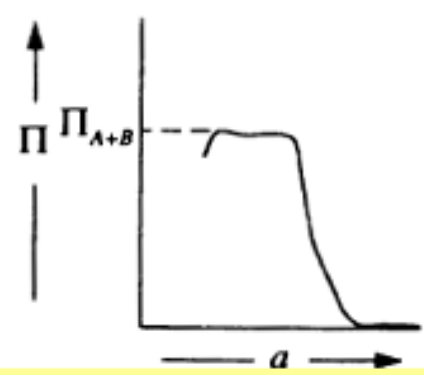
A+B immiscible

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

«MIXED» FILM



component B squeezed out of the film



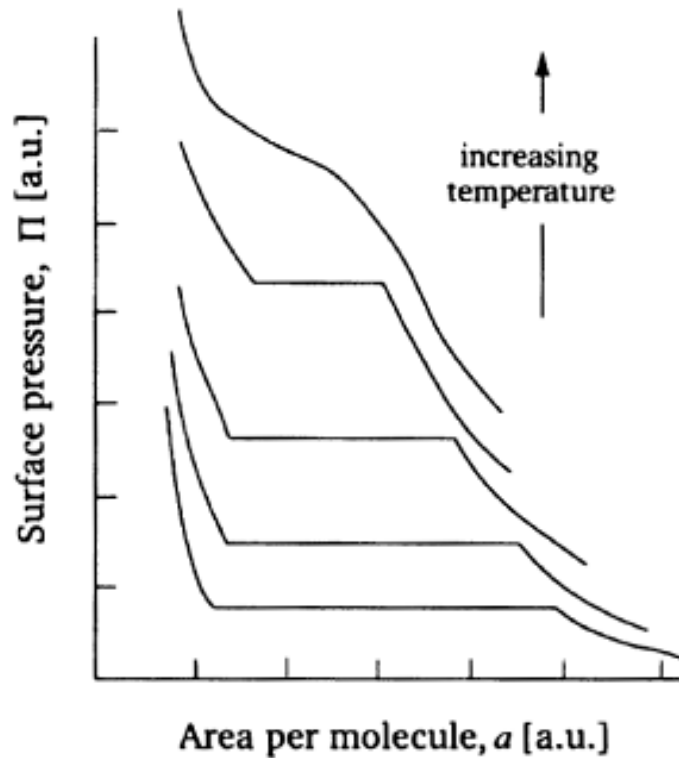
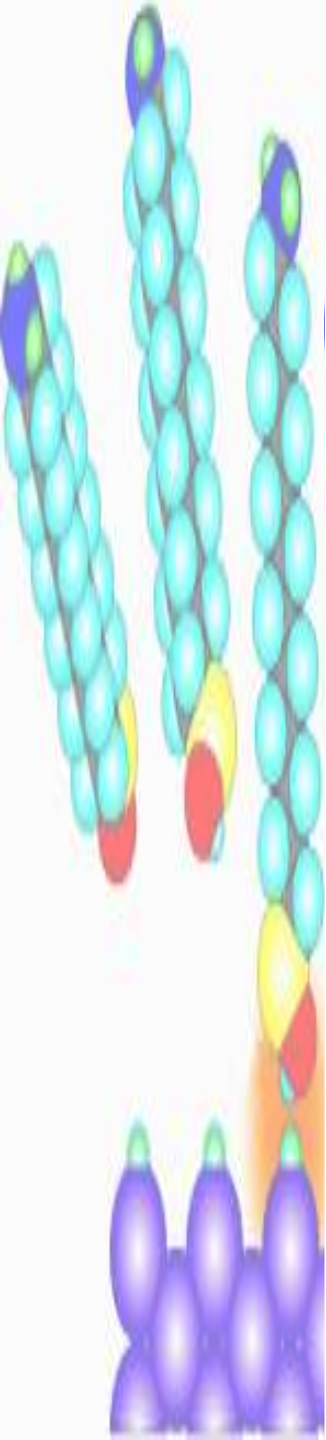
A+B totally miscible



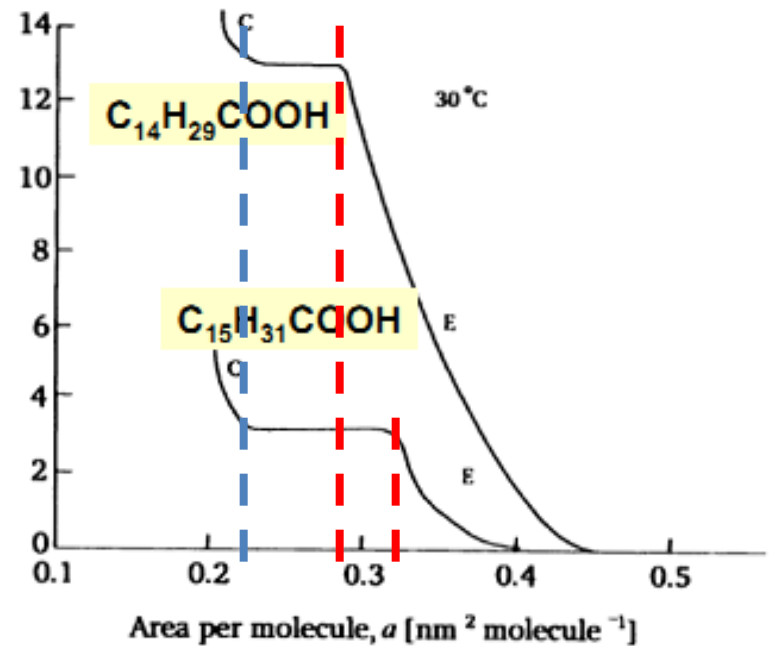
A+B immiscible

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

EFFETTO DELLA TEMPERATURA E DELLA LUNGHEZZA DELLA CATENA



Al crescere della temperatura aumenta il disordine, e complessivamente il sistema tende a comportarsi in una modalità più simile a quella descritta dalla legge dei gas perfetti.

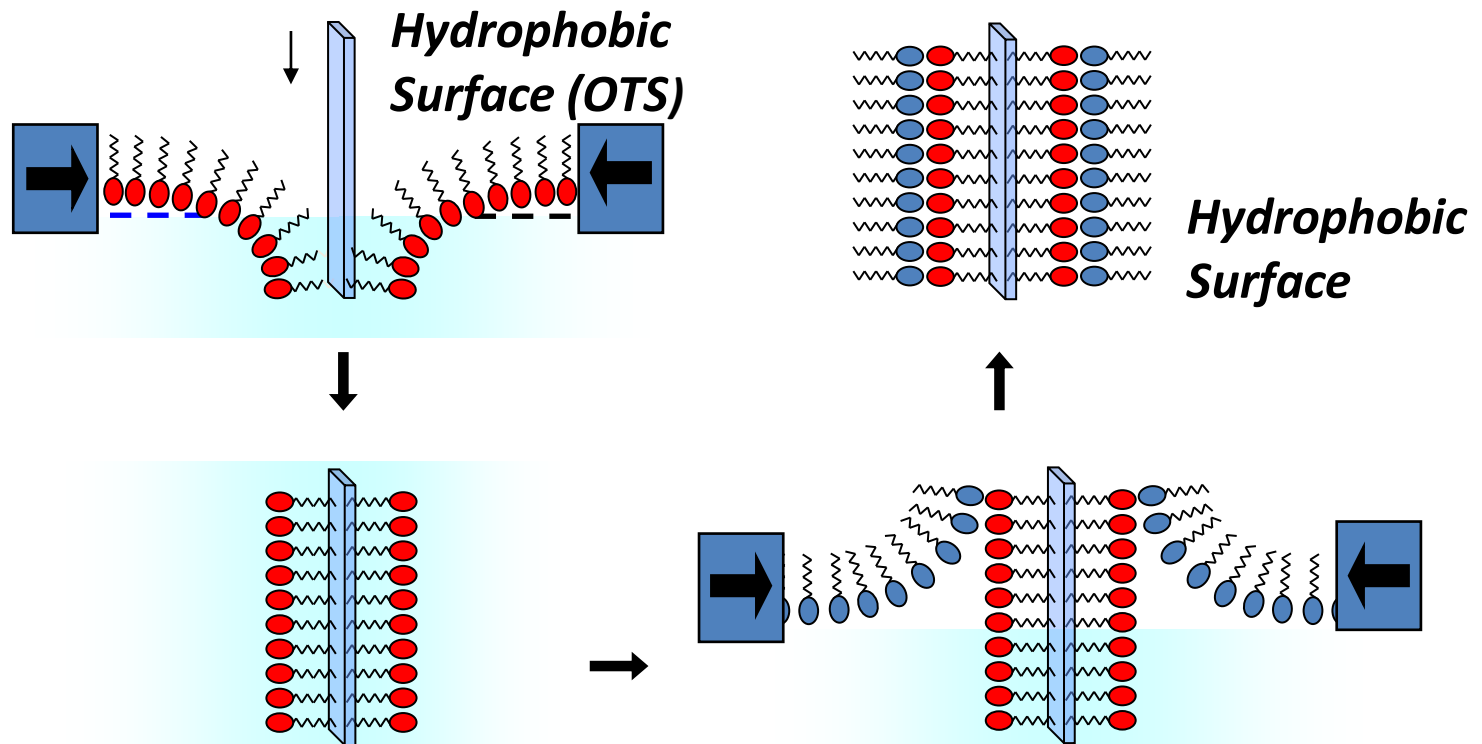


La lunghezza della catena influisce sul punto di condensazione (più le catene sono lunghe, prima cominciano a interagire), ma non sul punto di solidificazione perché a quel punto sono già tutte verticali!

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

TRASFERIMENTO SUL SUBSTRATO

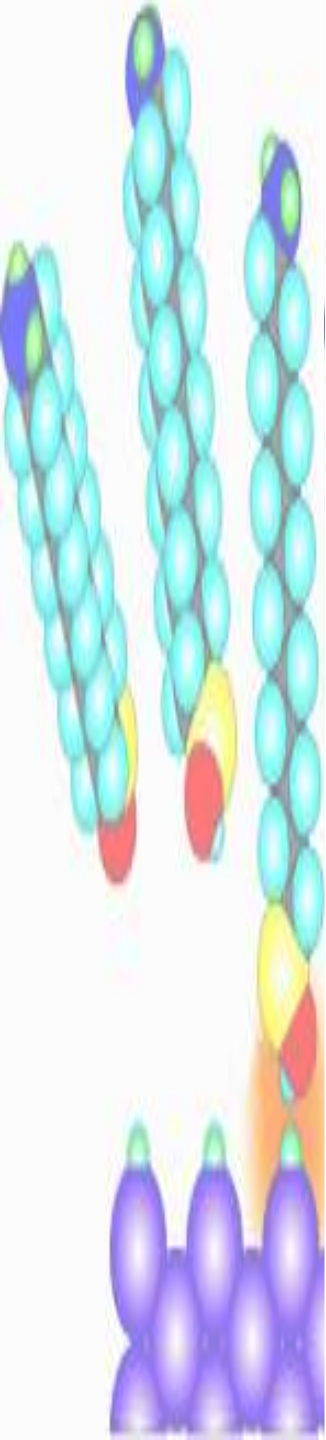
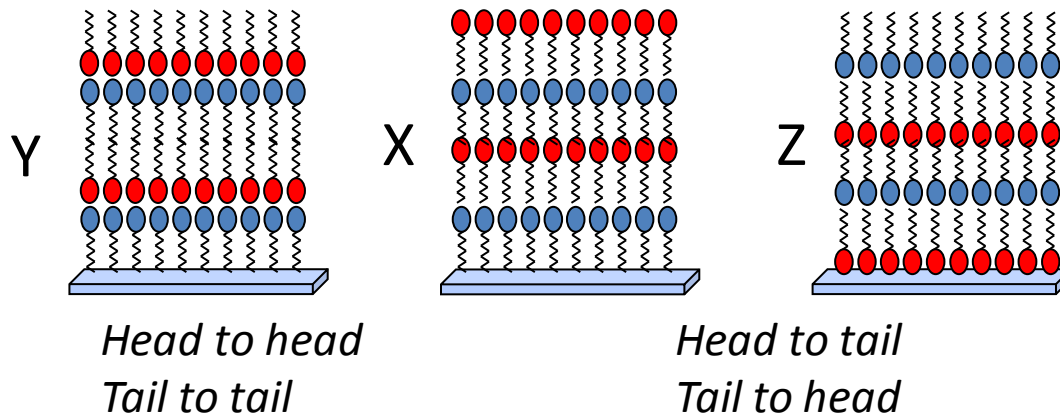
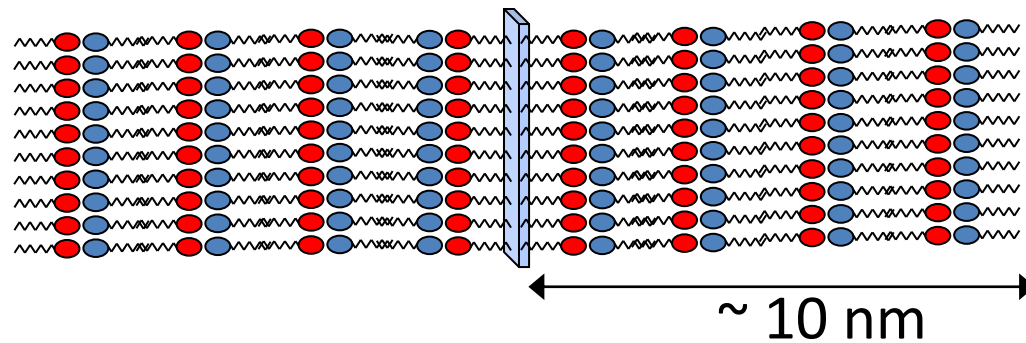
Un LBF è definito tale nel momento in cui si opera il suo trasferimento su un substrato rigido!



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

TRASFERIMENTO SUL SUBSTRATO

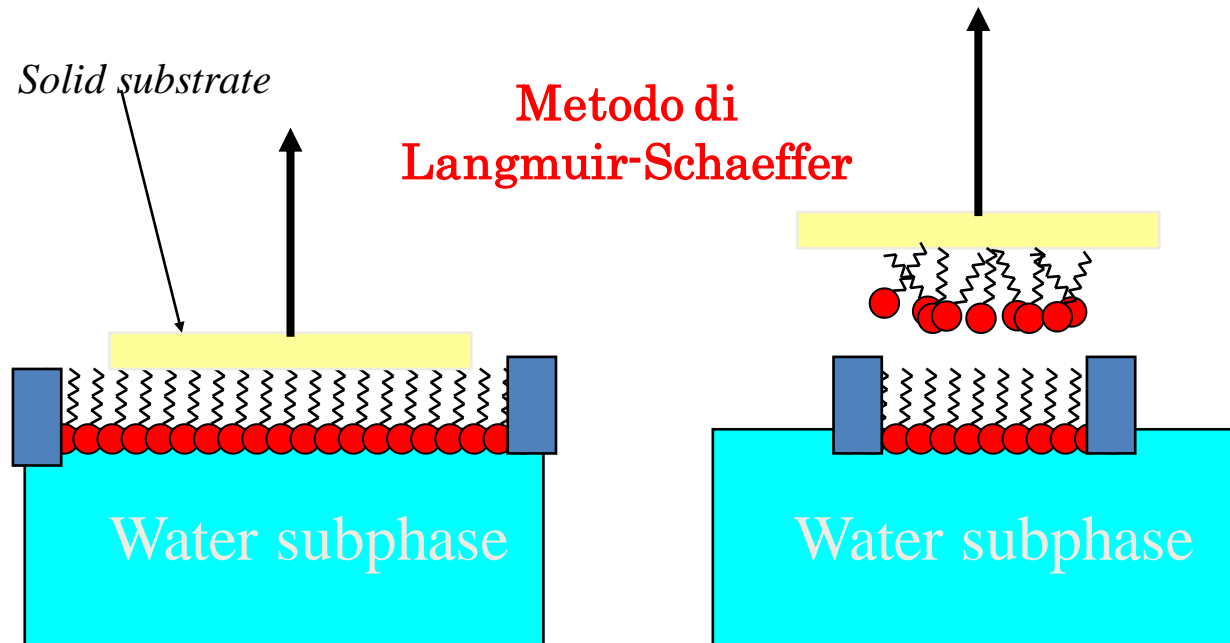
Un LBF è definito tale nel momento in cui si opera il suo trasferimento su un substrato rigido!



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

TRASFERIMENTO SUL SUBSTRATO

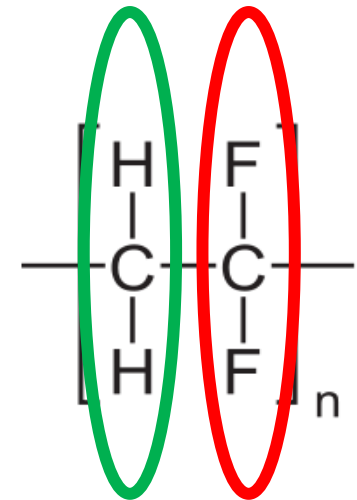
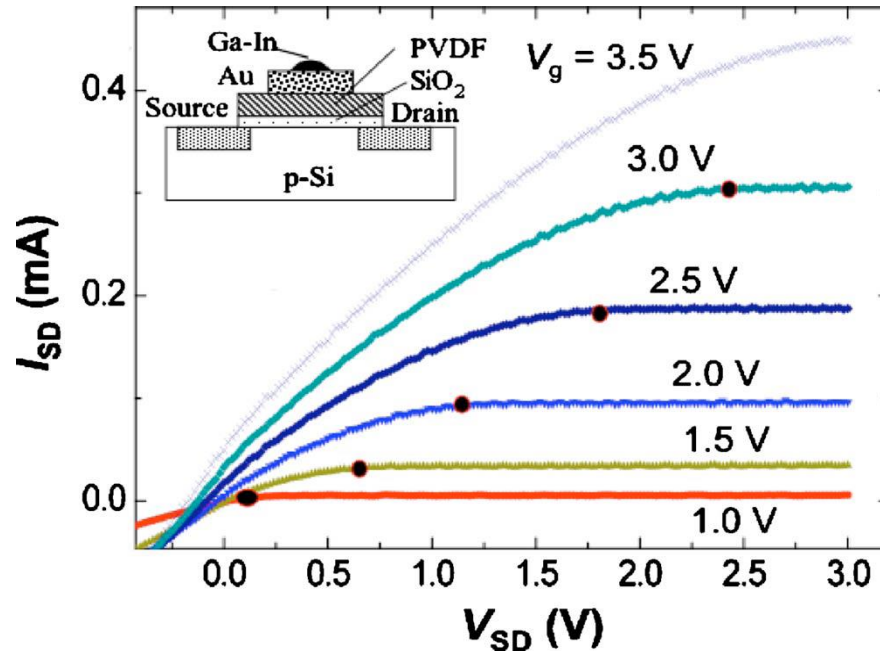
Un LBF è definito tale nel momento in cui si opera il suo trasferimento su un substrato rigido!



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

- ✓ Isolante di gate ultra-sottile per dispositivi a stato solido



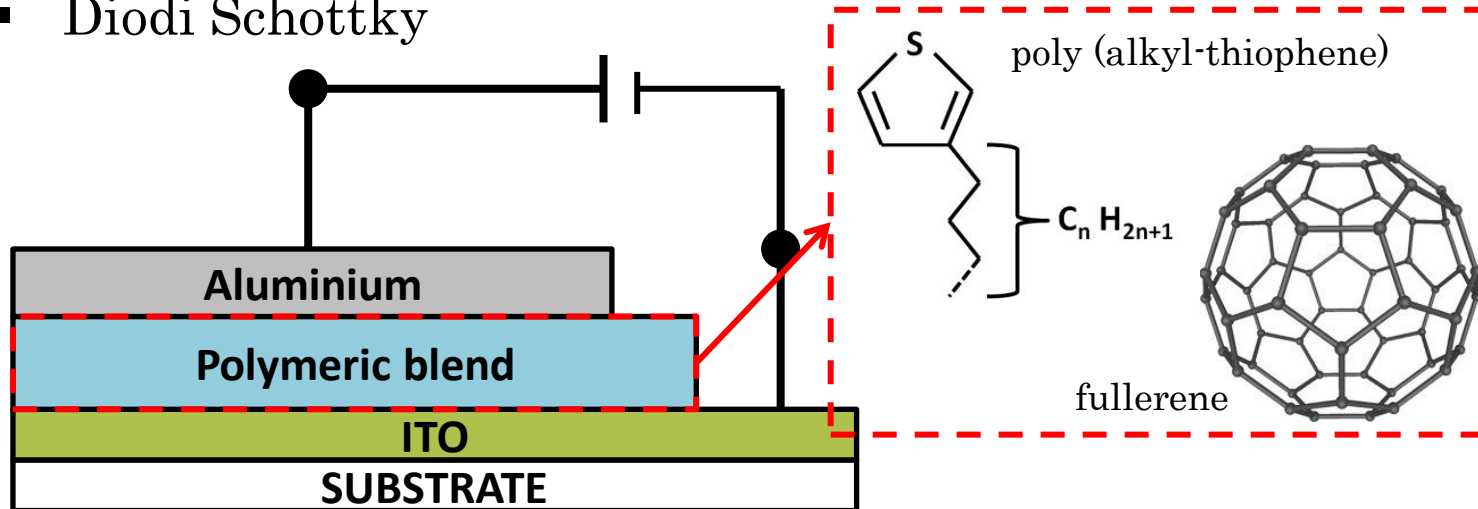
poly(1,1 – difluoroetene)

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 107, 124119 2010

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

- ✓ Elemento attivo in dispositivi organici (il semiconduttore è un polimero!)
- Diodi Schottky

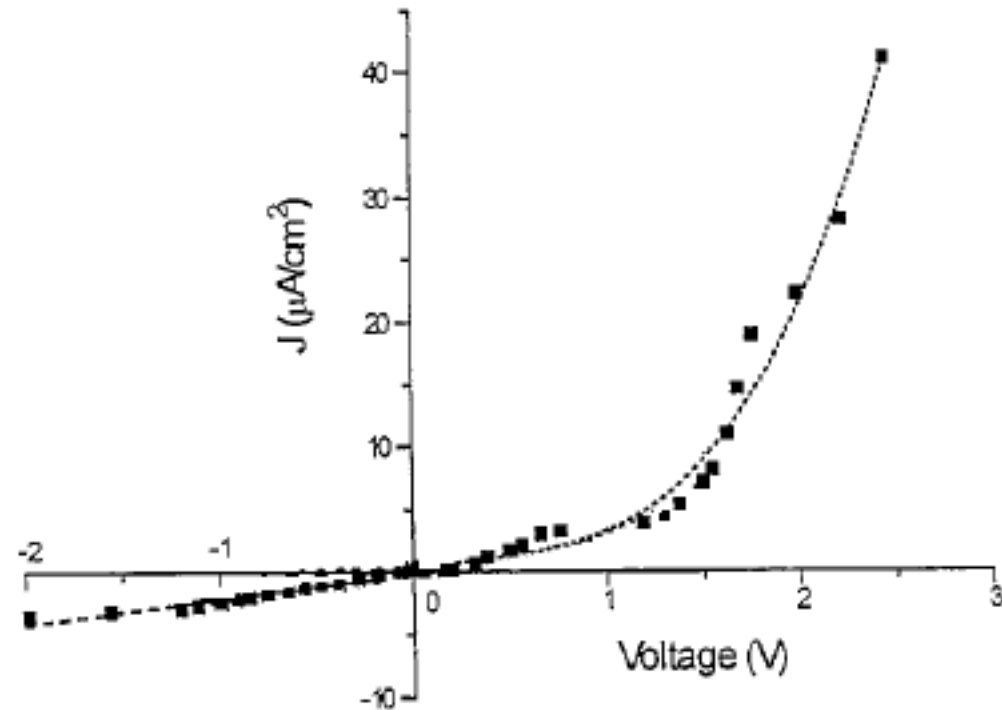
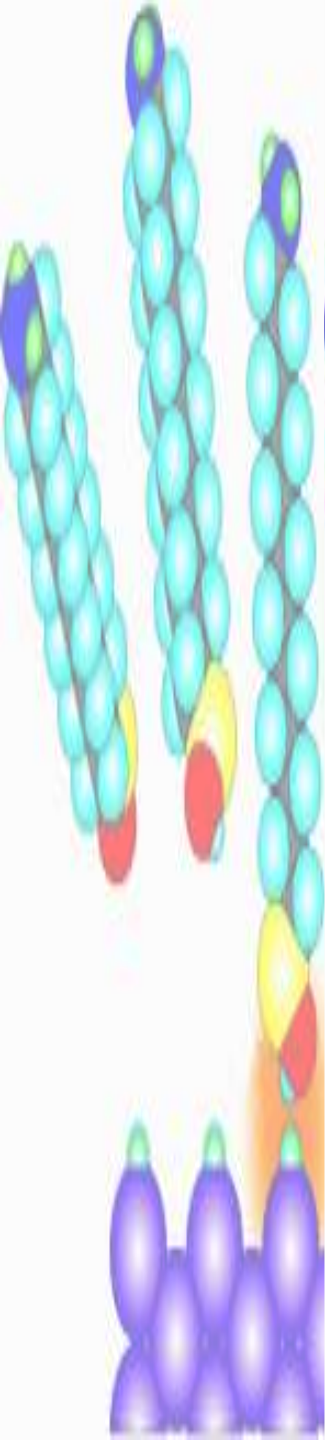


Synthetic Metals 90 (1997) 143-146

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

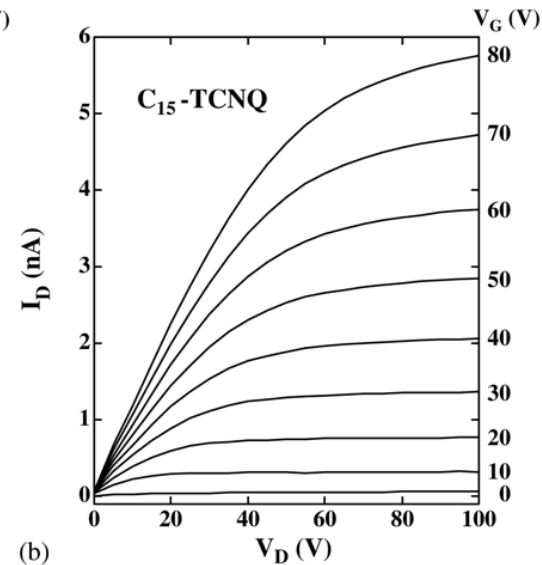
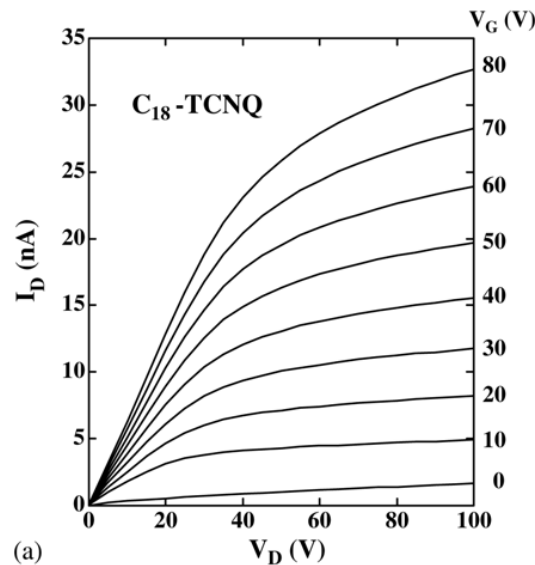
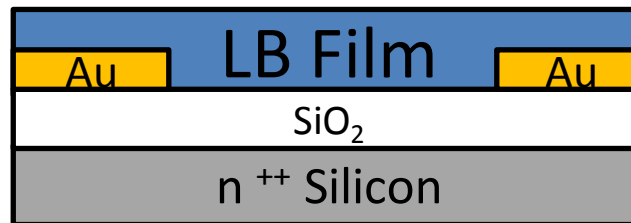
- ✓ Elemento attivo in dispositivi organici (il semiconduttore è un polimero!)



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

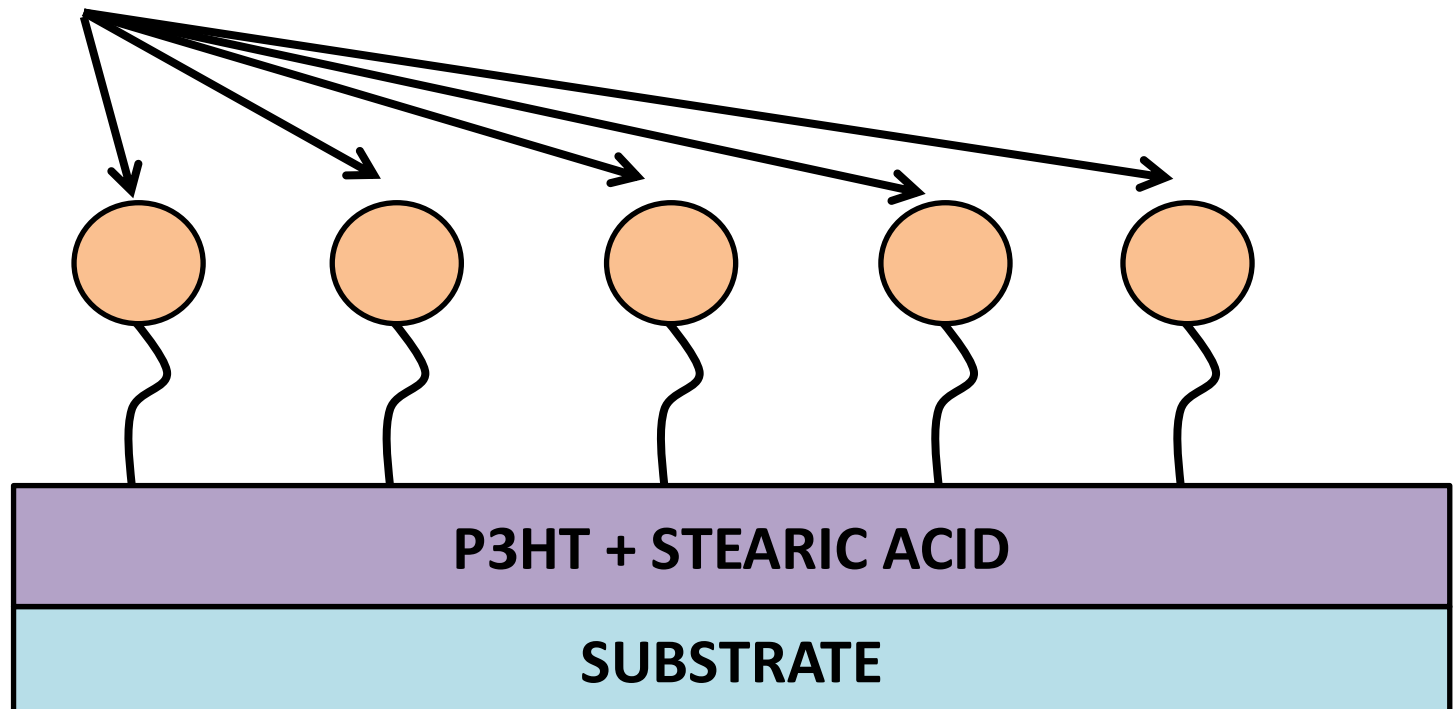
- ✓ Elemento attivo in dispositivi organici (il semiconduttore è un polimero!)
- OTFT (Organic Thin Film Transistor)



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

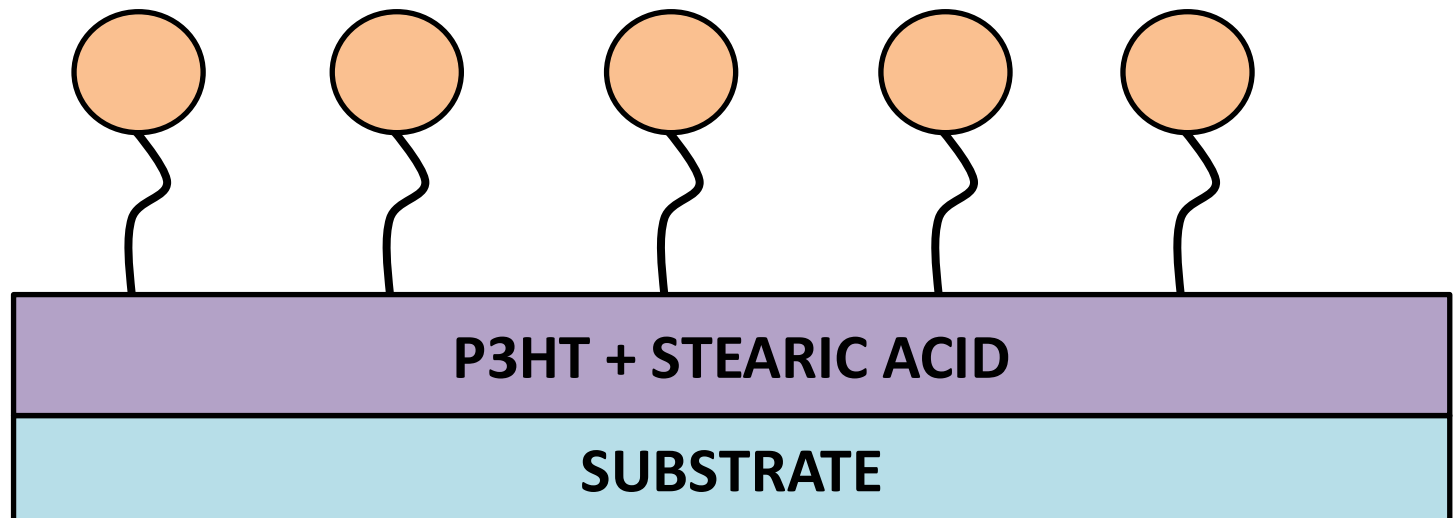
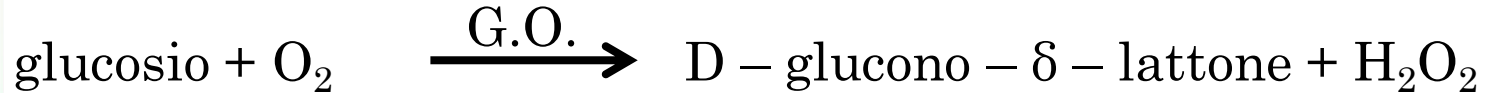
- ✓ Applicazioni sensoristiche; la coda è modificata con molecole sensibili a particolari reazioni (ad esempio, azione di enzimi)
glucose oxidase



Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

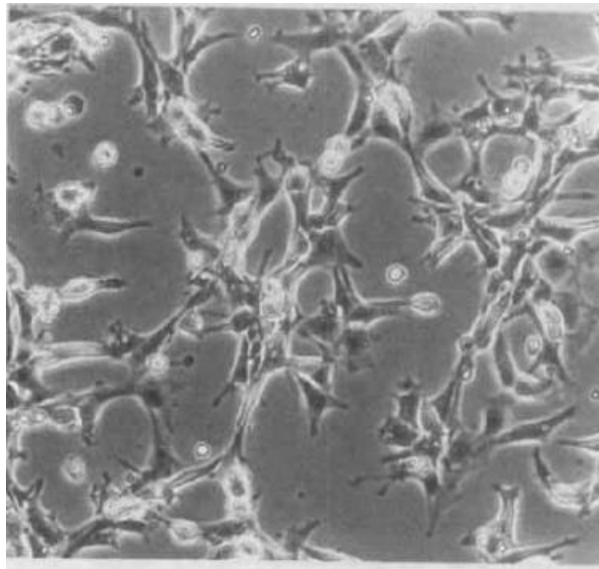
- ✓ Applicazioni sensoristiche; la coda è modificata con molecole sensibili a particolari reazioni (ad esempio, azione di enzimi)



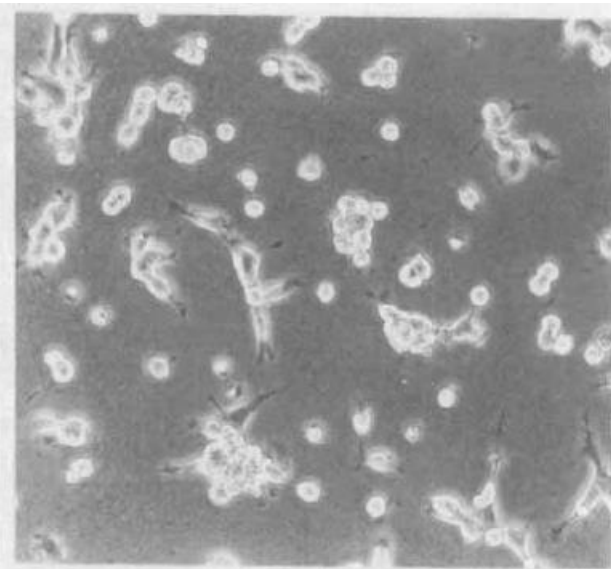
Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

- ✓ Applicazione biologica: migliora la crescita cellulare sui substrati



LB deposition



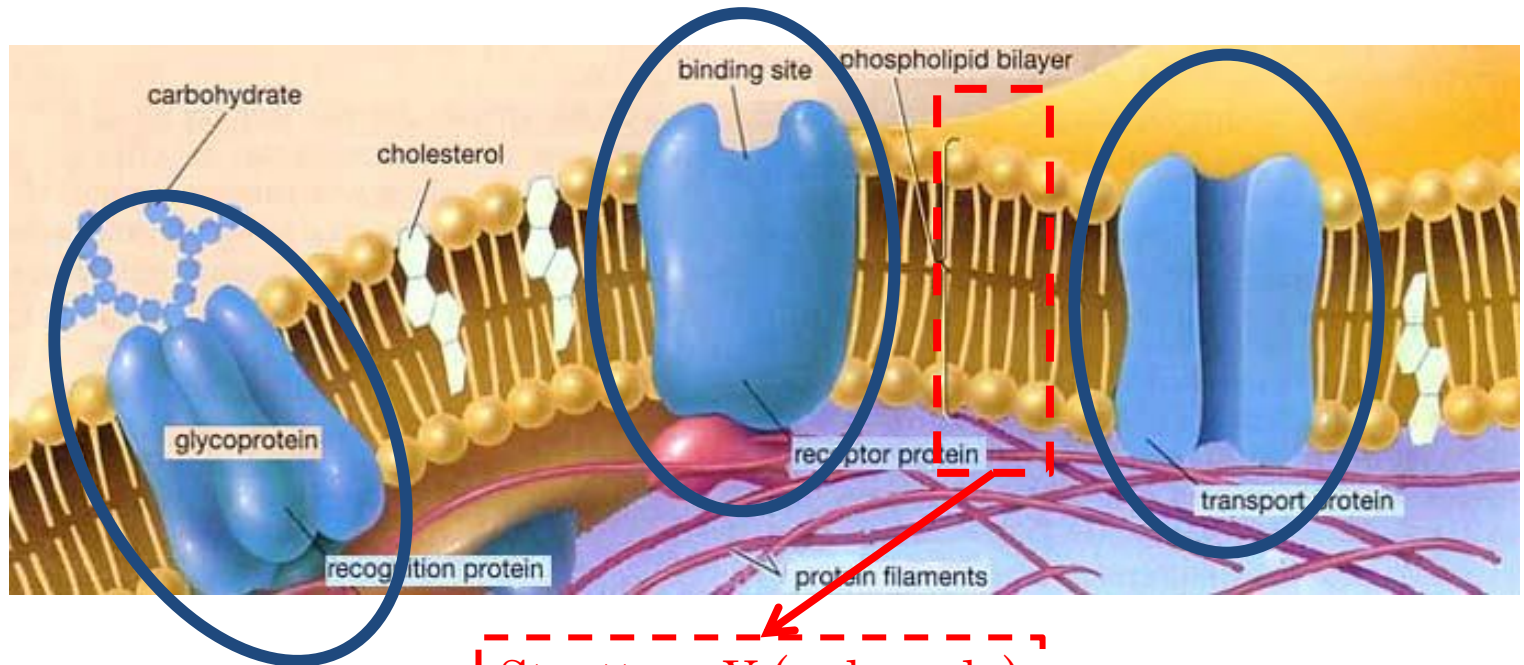
drop casting

Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 32, 425-432 (1996)

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

APPLICAZIONI

- ✓ Applicazione biologica: studio della membrana cellulare



Struttura Y (coda-coda)

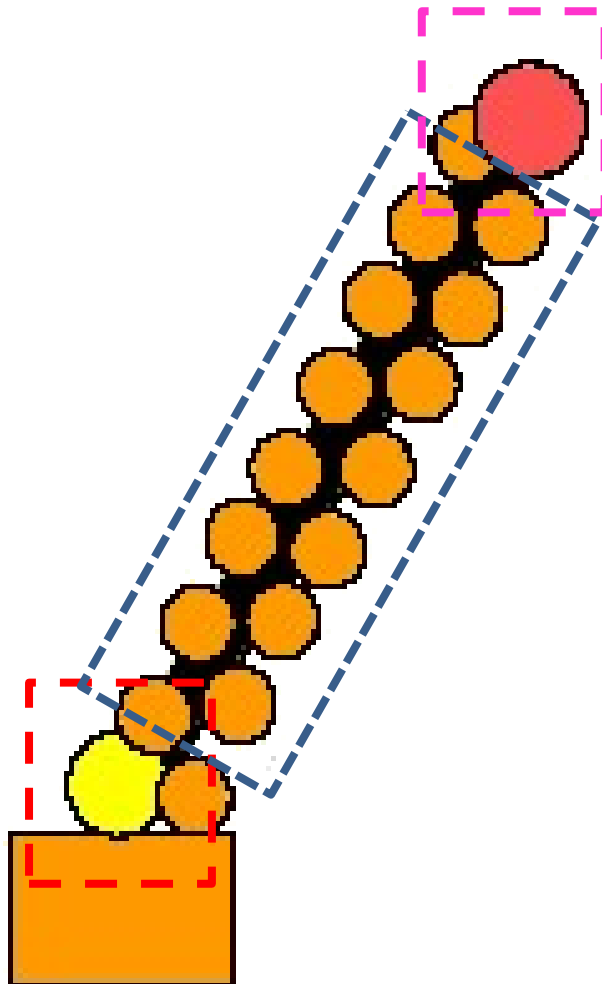
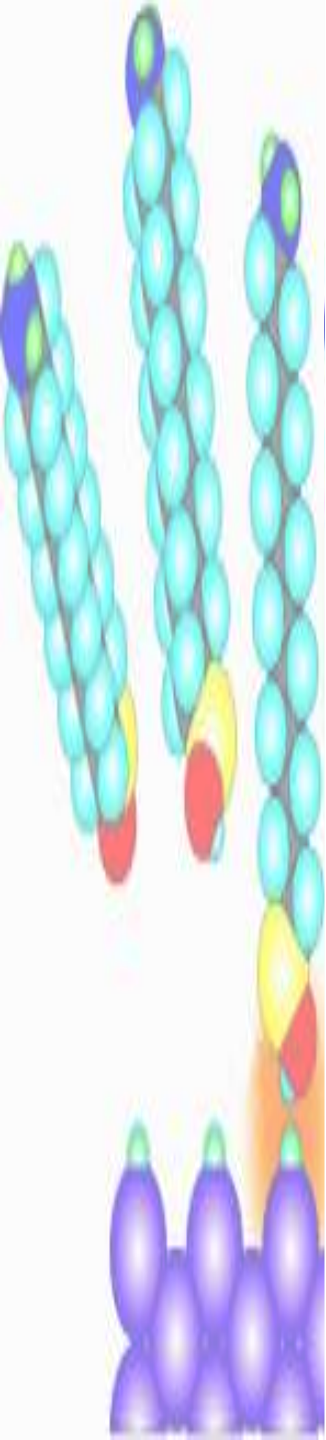
Studio del funzionamento dei canali ionici mediante l'inserimento nel LBF di proteine (gramcidine) in grado di simularne il comportamento!

Langmuir-Blodgett Film (LBF)

SVANTAGGI

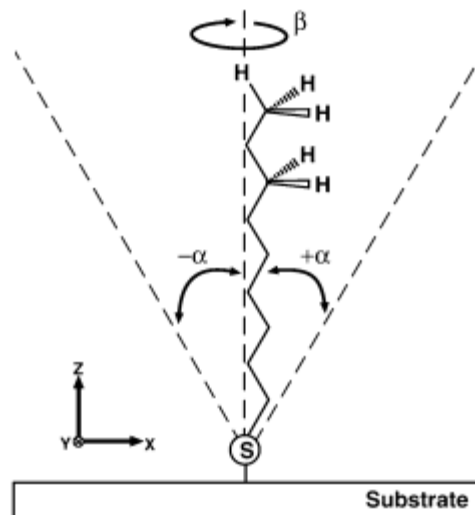
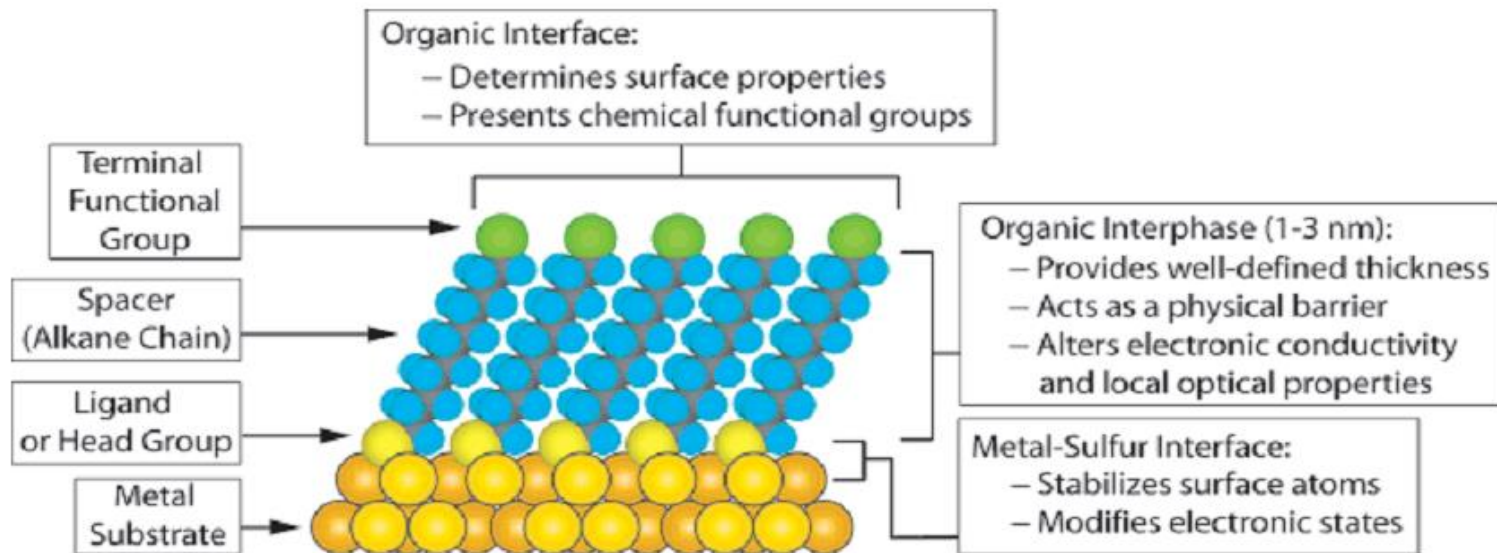
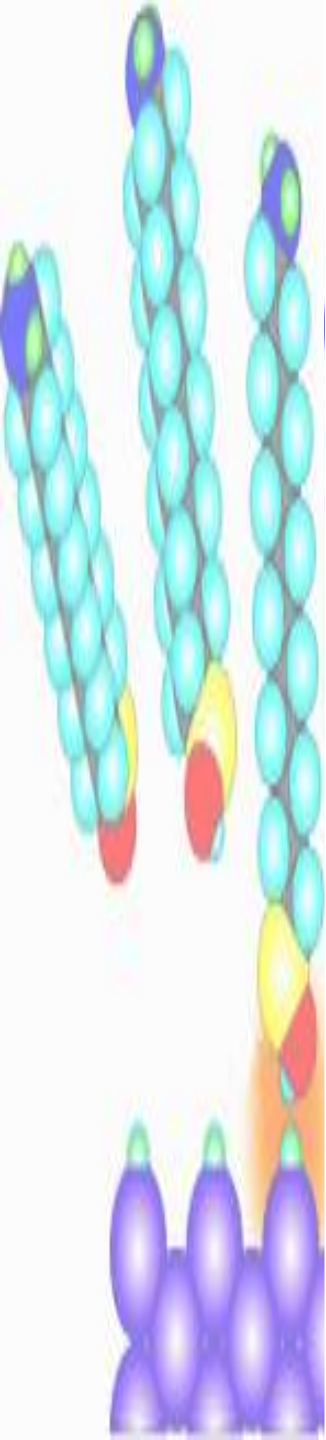
- ✓ La tecnica di trasferimento è più complessa di quanto possa apparire:
 - I substrati presentano dei difetti → a lato pratico, realizzare monolayer è impossibile, servono comunque strutture multistrato
 - Necessità di lavorare in condizioni di elevata pulizia → clean room, bacino in teflon → costi elevati;
 - Lentezza della realizzazione del trasferimento: il substrato si muove molto lentamente nel liquido, e dopo ogni immersione deve essere accuratamente asciugato;
- ✓ Alta suscettibilità alle condizioni operative (pH e temperatura su tutte);
- ✓ Il trasferimento aumenta l'incidenza di difetti del film;
- ✓ Stabilità del film: oltre al tempo di vita dei polimeri, bisogna considerare che l'adsorbimento sul substrato è di tipo fisico, quindi abbastanza labile.

Dai LBF ai Self-Assembled Monolayer (SAM)



Il costituente di un SAM è una molecola dotata di una **testa** in grado di essere adsorbita chimicamente sul substrato, una **coda** (tipicamente idrofobica) e un **gruppo funzionale** che serve a definire le caratteristiche della superficie realizzata.

Dai LBF ai Self-Assembled Monolayer (SAM)



Le caratteristiche del reticolo realizzato possono essere descritte mediante l'angolo che queste formano con la normale al piano (α) e l'angolo di rotazione della coda attorno al suo asse (β).

SAM vs. LBF

- ✓ L'adsorbimento della testa di una molecola del SAM è chimico, quindi maggiormente stabile di quello ottenuto per un LBF (adsorbimento fisico);
- ✓ La realizzazione del SAM avviene direttamente sul substrato → tecniche di realizzazione più semplici e con meno impatto sulla difettosità del film realizzato
- ✓ Le caratteristiche dei SAM dipendono in modo fondamentale dalle caratteristiche del substrato e delle molecole utilizzate.

Self-Assembled Monolayer

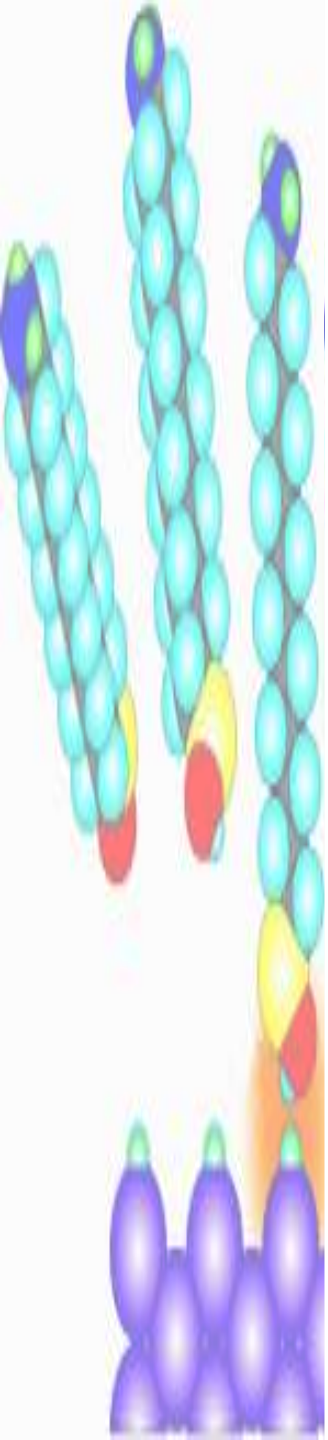
TECNICHE DI DEPOSIZIONE

- ✓ I SAM possono essere realizzati secondo due distinte modalità:
 - Fase liquida: in prima approssimazione, immergendo per un tempo opportuno il substrato in una soluzione contenente i precursori del SAM;
 - Fase Vapore: il substrato viene esposto a vapori del precursore del SAM
 - Dinamiche più complesse;
 - Possibile solo per catene non troppo lunghe.
- ✓ La deposizione da fase liquida può avvenire anche in modo controllato solo su determinate zone del substrato con risoluzioni anche elevate; più avanti discuteremo le tecniche che consentono di ottenere questo risultato.

Self-Assembled Monolayer

SUBSTRATI

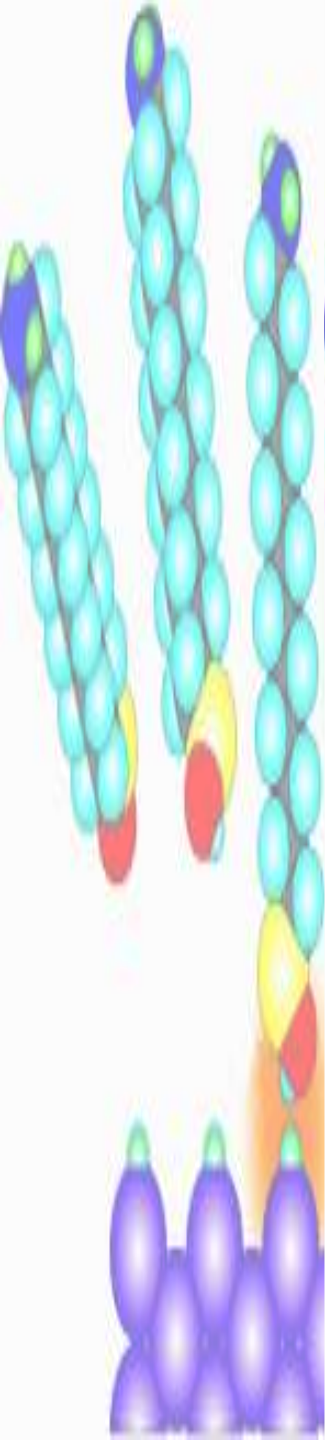
- ✓ In generale: superfici metalliche
 - Caso di riferimento: oro
 - è facile da depositare in forma di film sottile;
 - è un materiale inerte e biocompatibile;
 - è il materiale di riferimento per numerose tecniche di caratterizzazione che possono essere utilizzate per lo studio dei SAM;
 - Altri metalli: rame, argento, palladio, cadmio,...
- ✓ È possibile realizzare SAM anche su superfici di ossidi (condizione normale in molti metalli meno pregiati che ossidano naturalmente!);
- ✓ Tecniche di deposizione:
 - ✓ Physical Vapour Deposition;
 - ✓ Sputtering;
 - ✓ Elettrometallizzazione;
 - ✓ Electroless Deposition.



Self-Assembled Monolayer

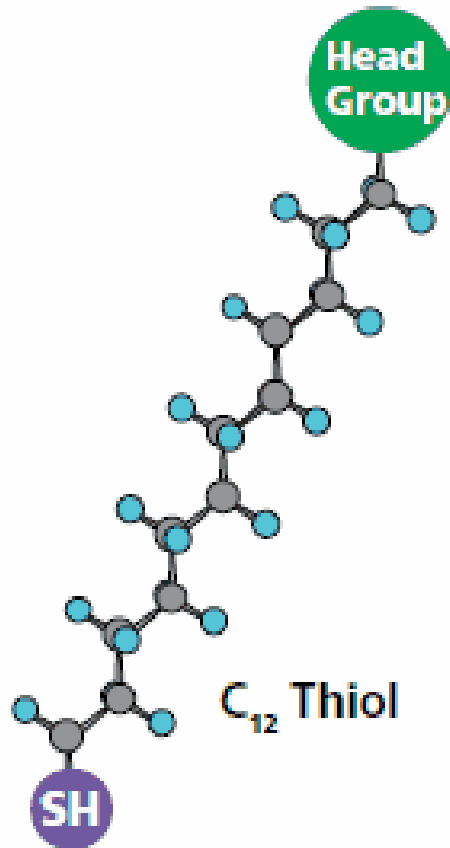
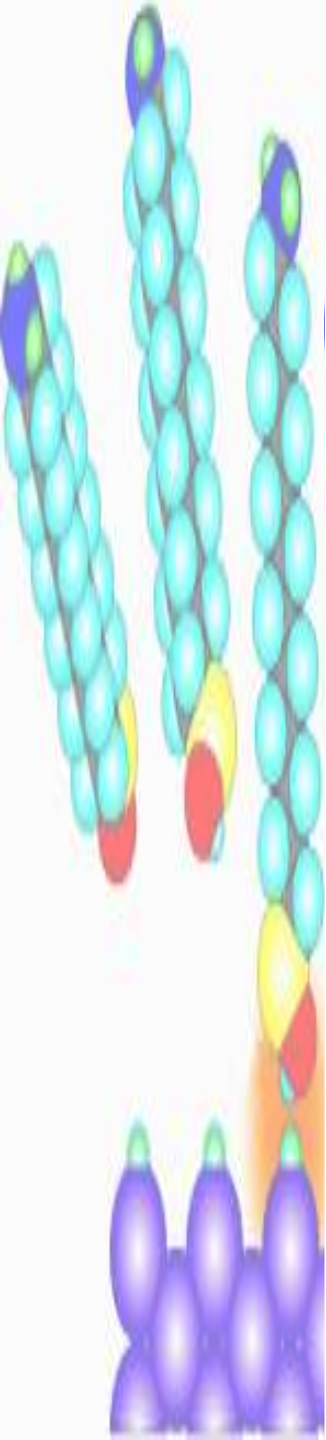
ORGANOSOLFURI

- ✓ Rappresentano la classe di molecole maggiormente studiate, essendo in grado di formare un legame altamente energetico sulla superficie di numerosi metalli (tra cui l'oro) e i loro solfuri;
- ✓ Il gruppo di testa possiede almeno un atomo di zolfo, che si lega agli atomi del metallo o covalentemente agli atomi di zolfo dei solfuri.
- ✓ Tra gli organosolfuri si distinguono
 - Alcanotioli;
 - Disolfuri
 - Di-alchil-solfuri
 - Di-alchil-disolfuri.



Self-Assembled Monolayer

ALCANOTIOLI



- ✓ Sono molecole nella forma RSH, in cui la coda è connessa a un gruppo tiolo (SH);
- ✓ Nella formazione del legame, l'idrogeno è sostituito dal metallo; l'idrogeno è liberato sotto forma di gas, o come acqua per reazione con l'ossigeno presente nell'ambiente.

Self-Assembled Monolayer

ALCANOTIOLI SU ORO

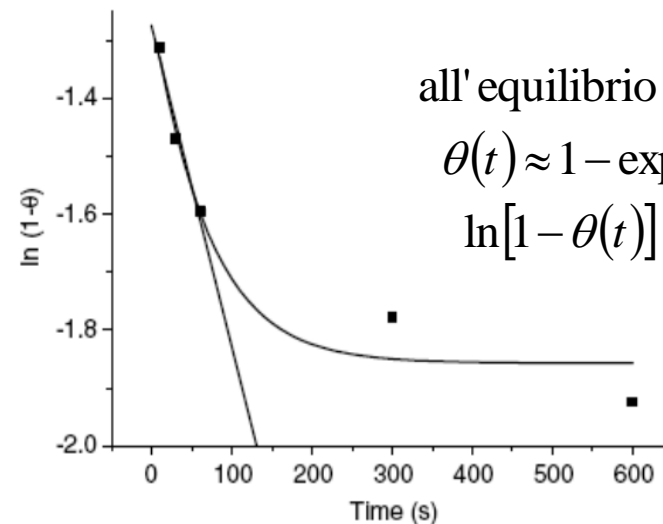
- ✓ Rappresenta il modello più studiato in assoluto;
- ✓ La dinamica di copertura della superficie può essere descritta da una legge di tipo esponenziale

$$\theta(t) = K[1 - \exp(-k_{obs}t)]$$

$$K = \frac{C}{C + (1/K_{eq})}$$

$$K_{eq} = k_a/k_d$$

$$k_{obs} = k_a \cdot C + k_d$$

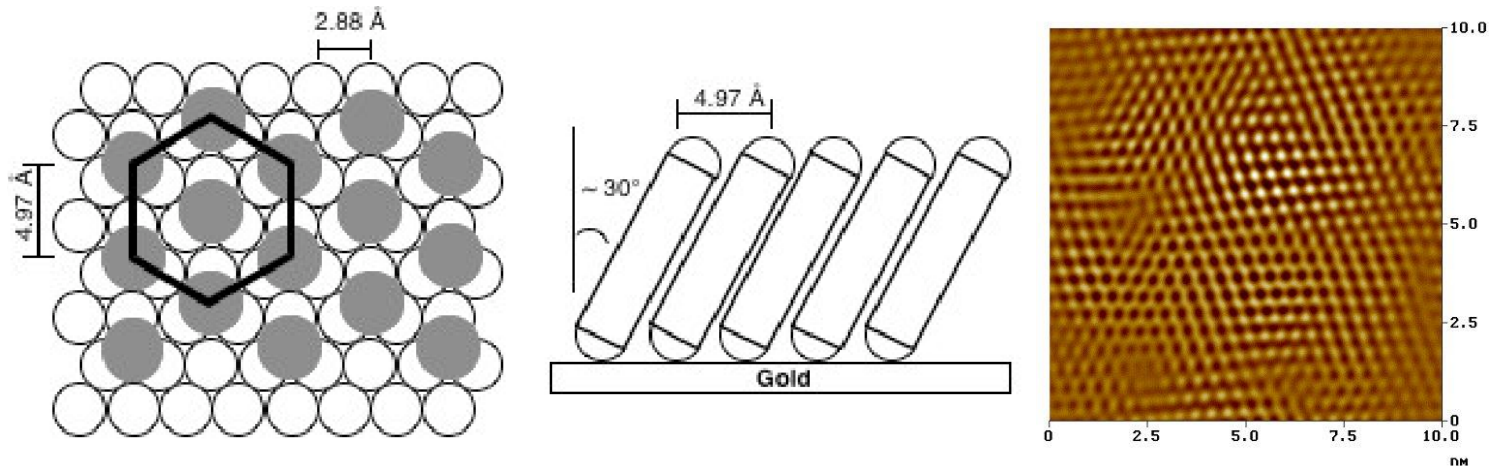


Cinetica tanto più rapida quanto maggiore è la concentrazione e la tendenza delle molecole ad associarsi alla superficie; cinetica rallentata dalla lunghezza delle catene. La temperatura migliora la cinetica perché porta al de-adsorbimento di materiali dalla superficie.

Self-Assembled Monolayer

ALCANOTIOLI SU ORO

- ✓ Il reticolo formato è di tipo esagonale; le molecole sono inclinate di 30° rispetto alla normale al piano nel caso di superficie con indici (111);

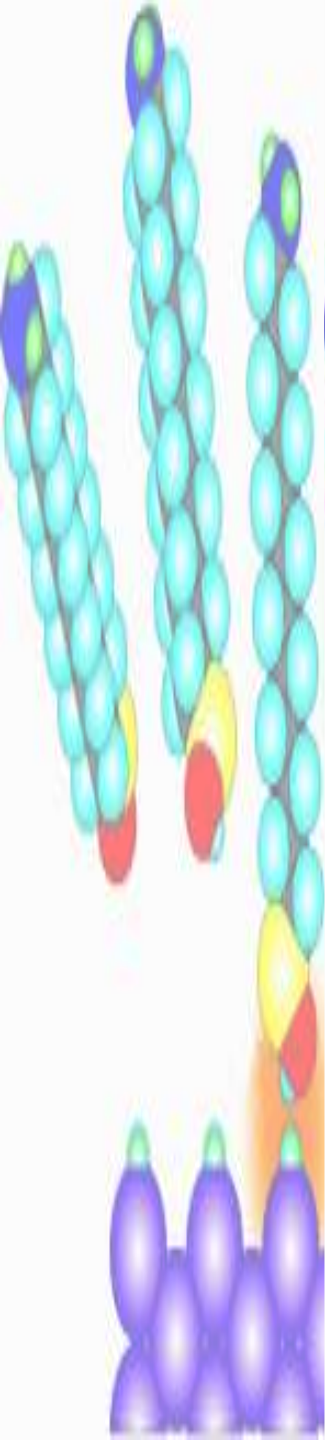


- ✓ superfici di tipo (111) rappresentano la condizione ideale in termini di densità del film; superfici con indici diversi presentano strutture del film differenti.

Self-Assembled Monolayer

ALCANOTIOLI SU ALTRI METALLI

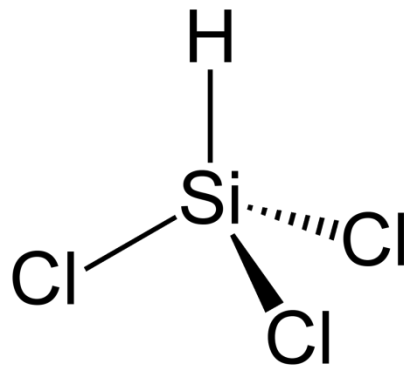
- ✓ Gli alcanotioli possono essere utilizzati anche su metalli diversi dall'oro, come ad esempio il rame, il palladio e l'argento;
- ✓ Per queste categorie di metalli, i meccanismi cinetici sono simili ma i reticoli formati possono essere anche molto diversi
 - Interazioni tra le catene più complesse di quelle ottenute per l'oro;
 - Inclinazioni differenti;
 - Densità diverse.



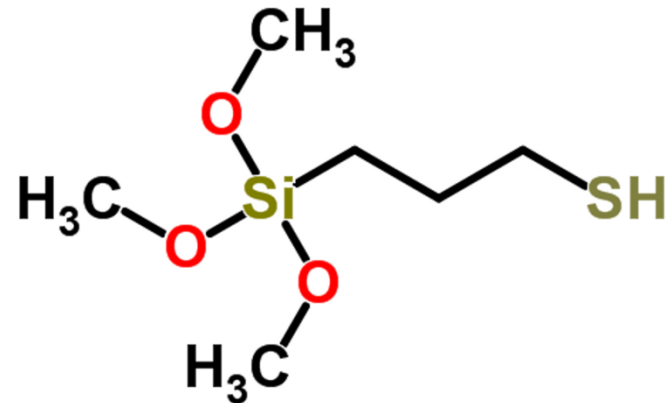
Self-Assembled Monolayer

SAM SU OSSIDI: ORGANOSILANI

- ✓ È possibile realizzare SAM anche su superfici di ossidi;
- ✓ I gruppi di testa sono composti silani, aventi cioè un atomo centrale di silicio a cui possono legarsi gruppi chimici differenti;
- ✓ Il principale meccanismo utilizzato dagli organosilani è quello di legarsi ai gruppi idrossili (-OH) presenti sulla superficie dell'ossido.



trichlorosilano

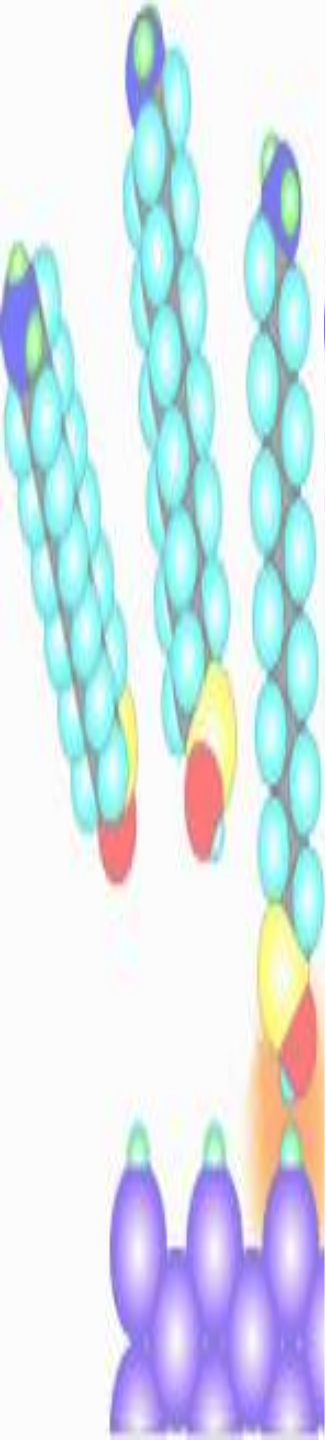
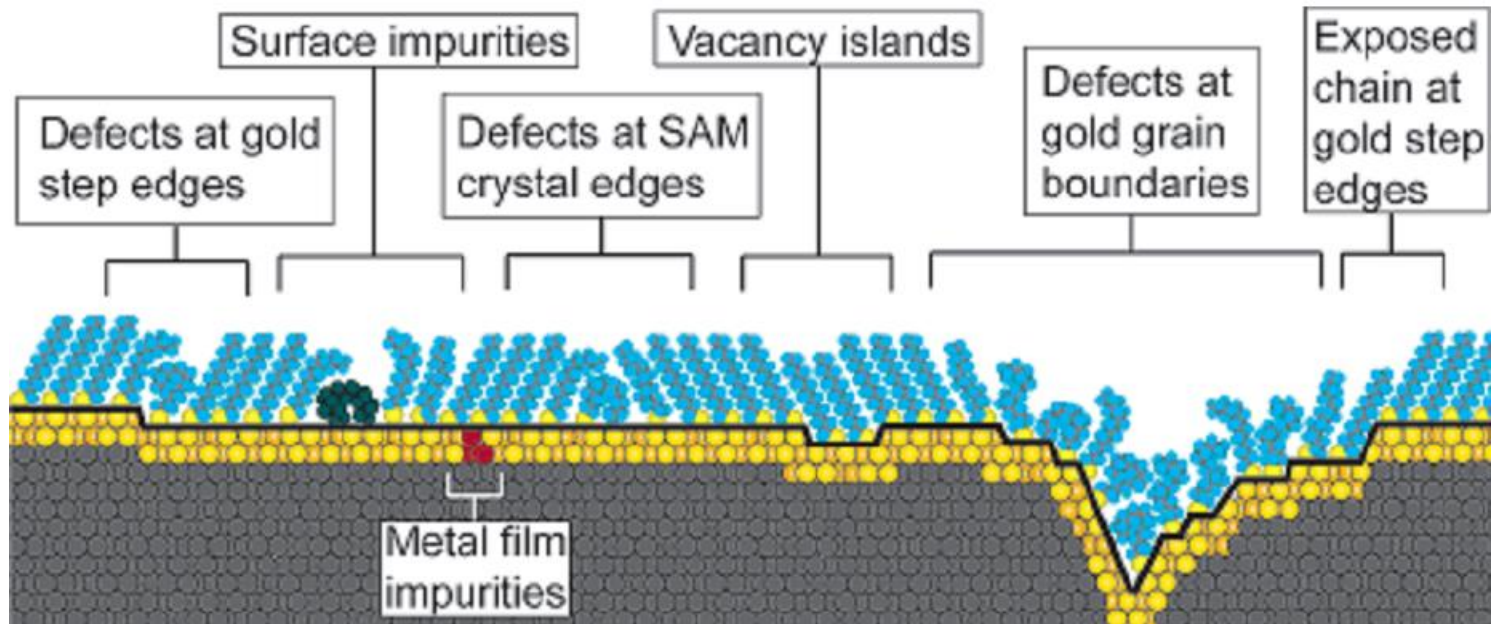


trimetossisilano

- ✓ I SAM di silani sono maggiormente stabili in temperatura, ma meno compatti di quelli di organosolfuri.

Self-Assembled Monolayer

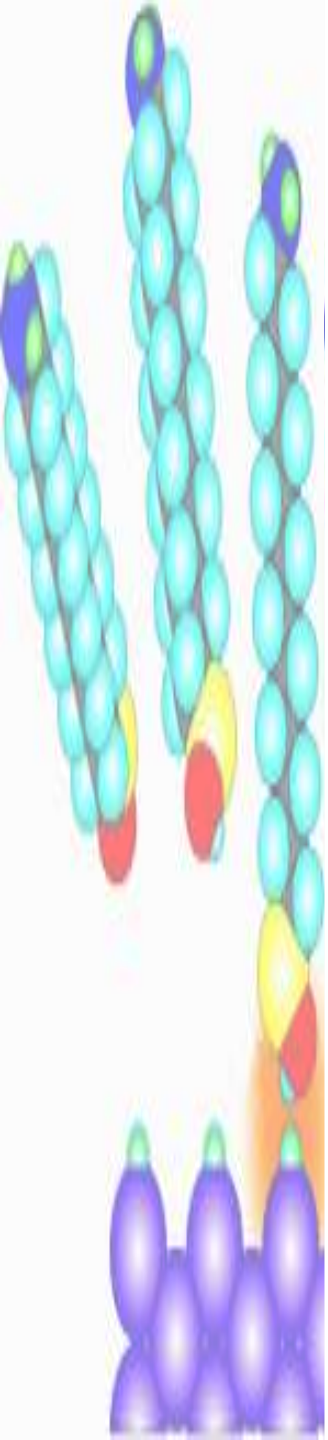
DIFETTI



Self-Assembled Monolayer

MODIFICA DEL SAM

- ✓ Le caratteristiche dell'interfaccia realizzata dipendono dalle proprietà chimiche e fisiche dei gruppi funzionali;
- ✓ Non sempre i gruppi funzionali possono essere introdotti prima della realizzazione dei SAM, come componente finale della catena
 - incompatibilità con i solventi utilizzati nel processo di deposizione.



Self-Assembled Monolayer

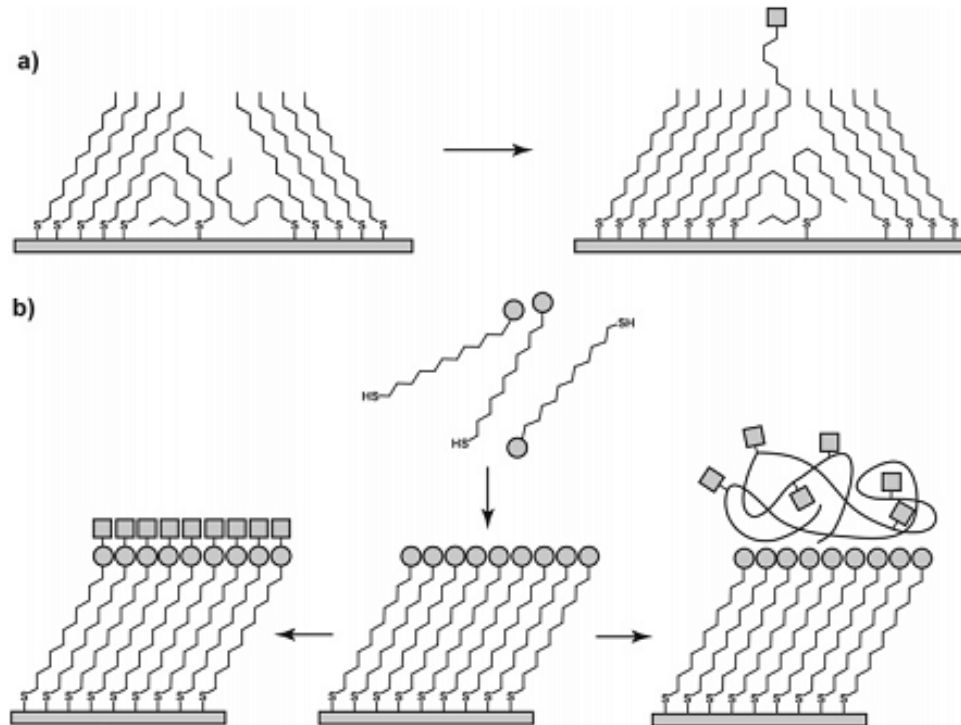
MODIFICA DEL SAM

- ✓ Sono sempre più diffuse tecniche di modifica dei gruppi funzionali dopo la realizzazione del SAM.
 - Pro
 - + le procedure necessarie alla modifica sono relativamente semplici e standard;
 - + possono essere introdotti dei gruppi funzionali che possono non essere compatibili con le procedure di realizzazione del SAM;
 - + è un processo altamente parallelizzabile, quindi consente di ottenere substrati con
 - + caratteristiche diverse in breve tempo;
 - + preserva l'ordinamento del SAM;
 - + richiede l'utilizzo di concentrazioni di ligandi molto basse.
 - Contro
 - l'effettiva ricopertura della superficie non è nota;
 - possono essere generati dei complessi di gruppi funzionali;
 - la struttura della superficie ottenuta non è controllabile.

Self-Assembled Monolayer

MODIFICA DEL SAM

- ✓ Esistono due tipi di modifiche:
 - Modifica covalente: si introduce una specie chimica che si lega al gruppo chimico esposto del SAM;
 - Modifica non covalente: interazione debole (elettrostatica, Van der Waals) tra SAM e ligando.



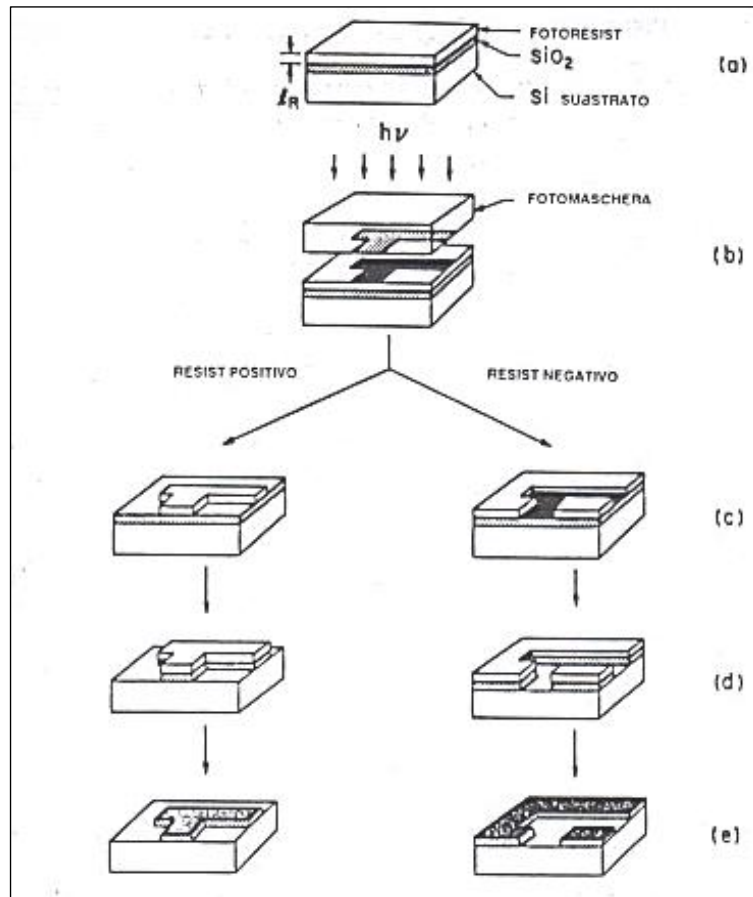
Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA

- ✓ Uno dei principali vantaggi dei SAM rispetto ai LBF è quello di consentire la modifica della superficie su aree arbitrarie, e non necessariamente sull'intero substrato.
- ✓ Essendo le molecole nella scala del nanometro, è possibile realizzare dei *pattern* superficiale con risoluzioni molto elevate.
- ✓ Esistono diverse tecniche utilizzabili per il *patterning* di una superficie mediante SAM:
 - Fotolitografia;
 - Tecniche di soft-lithography:
 - Micro-contact printing;
 - Dip-pen lithography;
 - AFM-assisted desorption;
 - Ink-Jet Printing;
 - Electrosporting (per SAM con gruppi di testa organici).

Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA: FOTOLITOGRAFIA

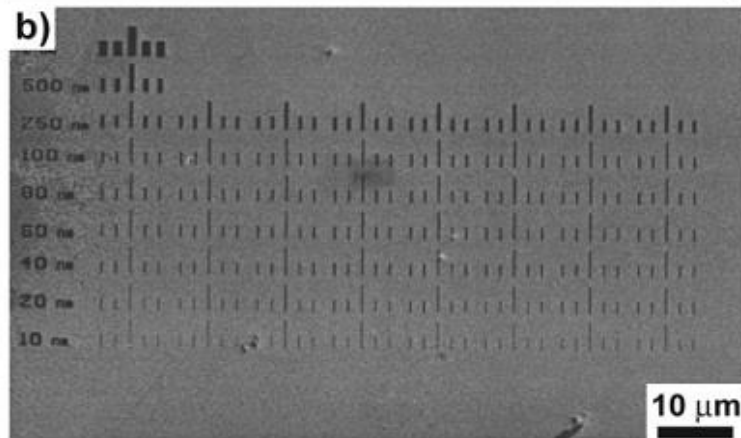
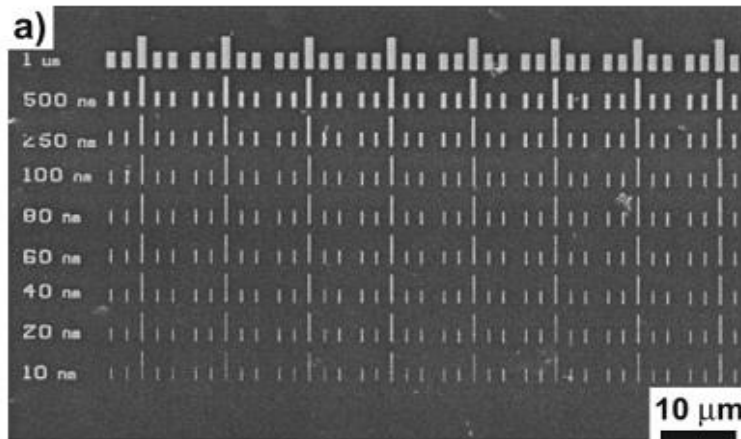
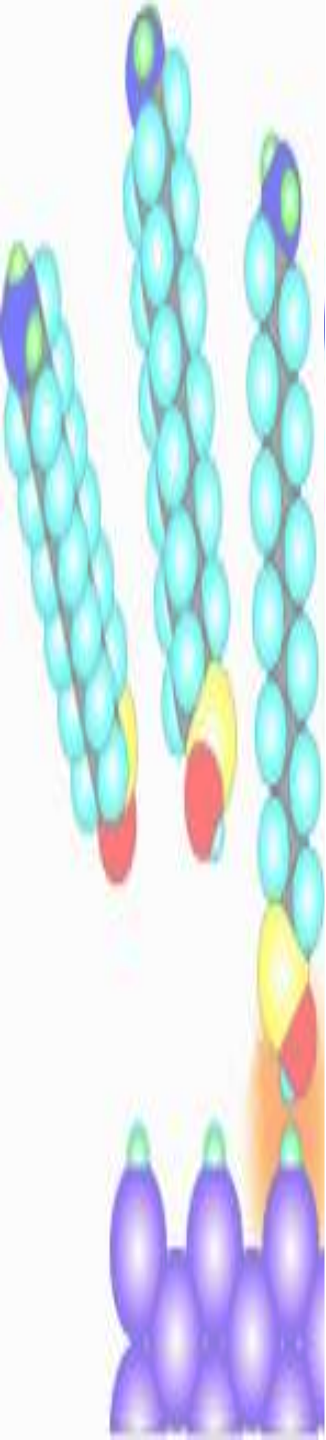


I SAM sono sensibili a determinate radiazioni: ad esempio, i raggi UV determinano effetti di cross-linking delle molecole, che diventano quindi resistenti a operazioni di attacco chimico. Utilizzando delle maschere, è quindi possibile trasferire un *pattern* sul SAM mediante il cross-linking, rimuovere le restati molecole e ottenere quindi la forma desiderata sulla superficie.

A seconda delle caratteristiche del SAM, possono essere rese resistenti agli attacchi chimici le molecole che restano in ombra o vengono illuminate.

Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA: FOTOLITOGRAFIA

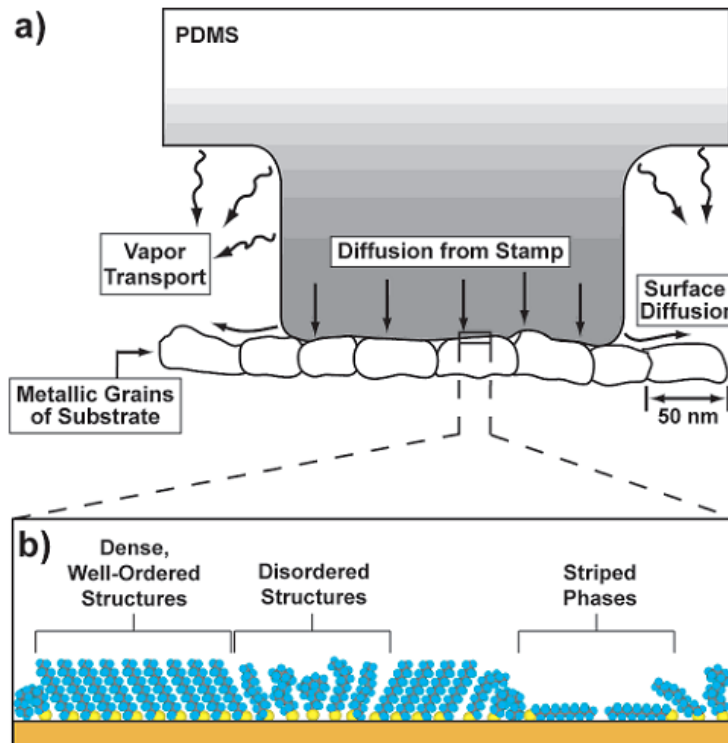


Le risoluzioni ottenibili dipendono dalle caratteristiche della sorgente luminosa utilizzata per l'impressionamento; si va dalle radiazioni luminose (risoluzioni fino ai 100 nm) a fasci elettronici, ionici e atomici (risoluzioni fino ai 10 nm).

Il principale svantaggio è rappresentato dagli elevati costi delle apparecchiature e delle maschere utilizzate nel processo.

Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA: MICRO-CONTACT PRINTING

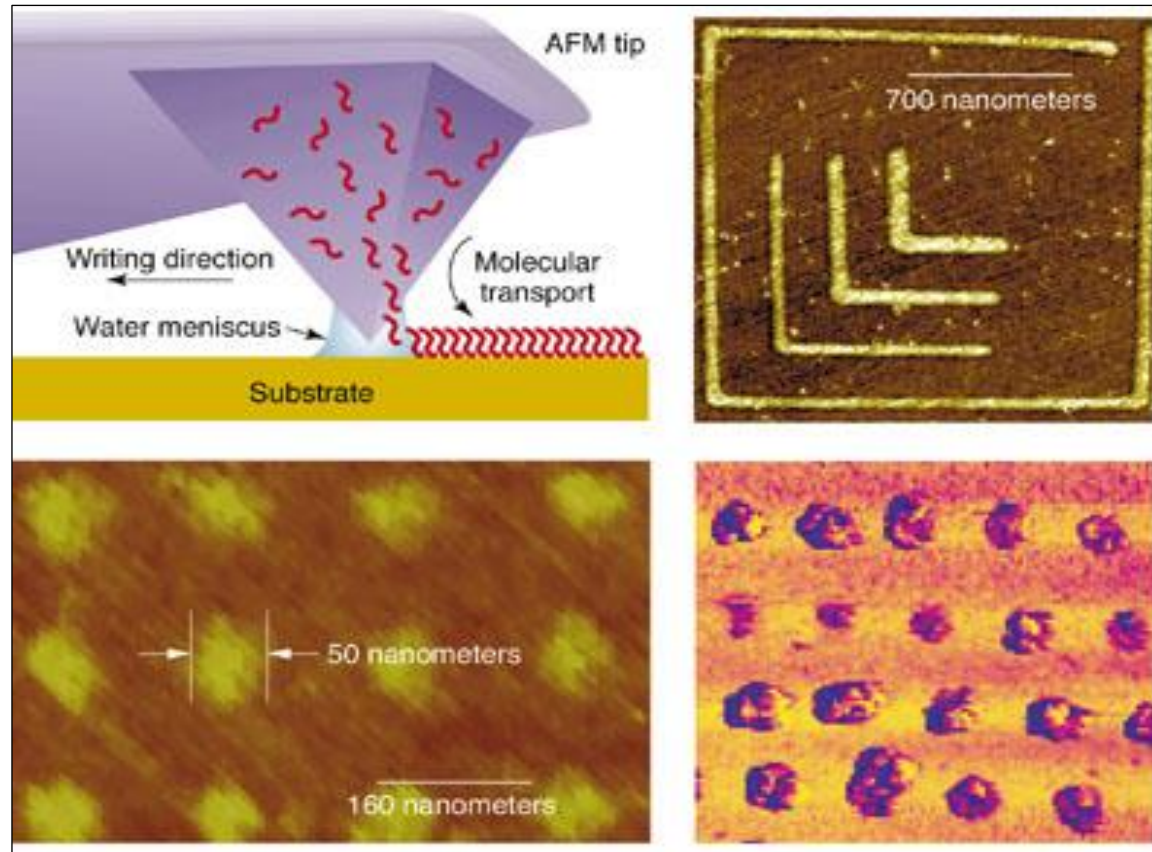


- Timbri in silicone vengono bagnati nella soluzione contenente i precursori del SAM e portati a contatto con la superficie:

- + **Bassi costi** (processo litografico solo per la realizzazione dello stampo del timbro; timbri riutilizzabili);
- + **Risoluzioni** (teoriche) dell'ordine delle decine di micrometri;
- **Risoluzioni ottenibili limitate** da fenomeni diffusivi delle molecole oltre i bordi del timbro e da fase vapore;
- **Contaminazione da parte del timbro.**

Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA: DIP-PEN LITHOGRAPHY

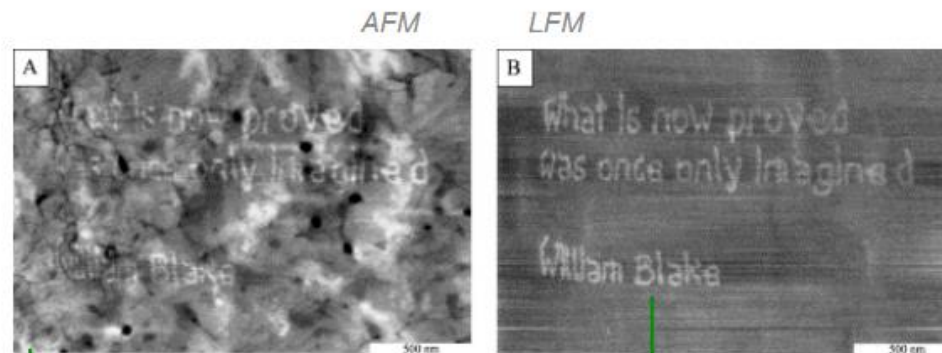
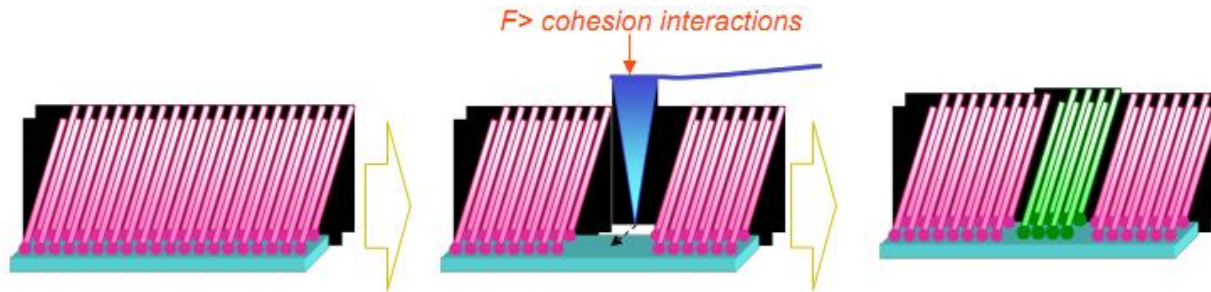


La punta dell'AFM (microscopio a forza atomica) è bagnata nella soluzione contenente le molecole. Come in una penna stilografica (dip-pen, appunto), le molecole passano al substrato attraverso un menisco d'acqua.

Le risoluzioni ottenibili sono dell'ordine delle decine di nanometri.

Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA: AFM-ASSISTED DESORPTION



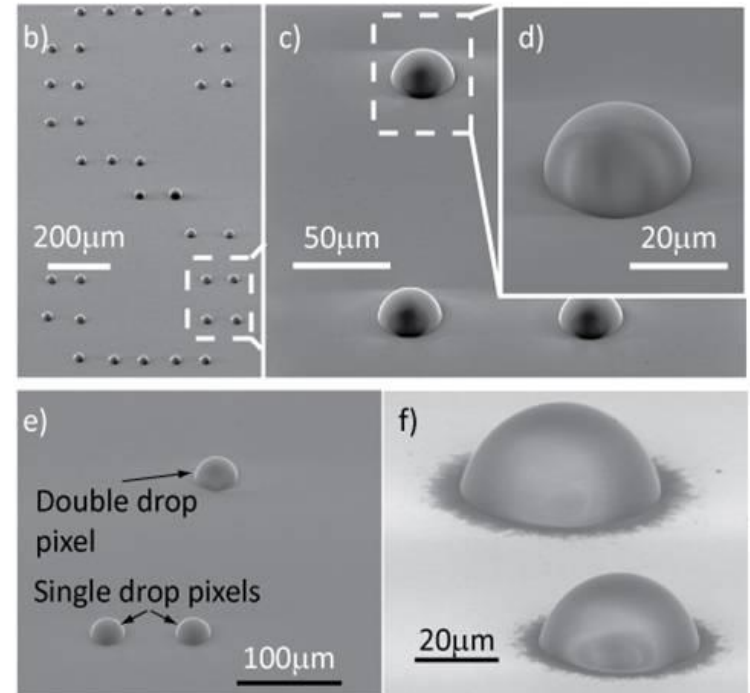
← heaxnethiol/dodecanethiol SAMS

← Mercaptohexadecanoic acid writing

La punta dell'AFM (microscopio a forza atomica) interagisce con la superficie secondo forze confrontabili a quelle che determinano l'ordinamento delle catene. Giocando sull'intensità delle forze di interazione con la punta, è possibile staccare localmente delle molecole dalla superficie.

Self-Assembled Monolayer

TECNICHE DI DEPOSIZIONE CONTROLLATA: INK-JET PRINTING

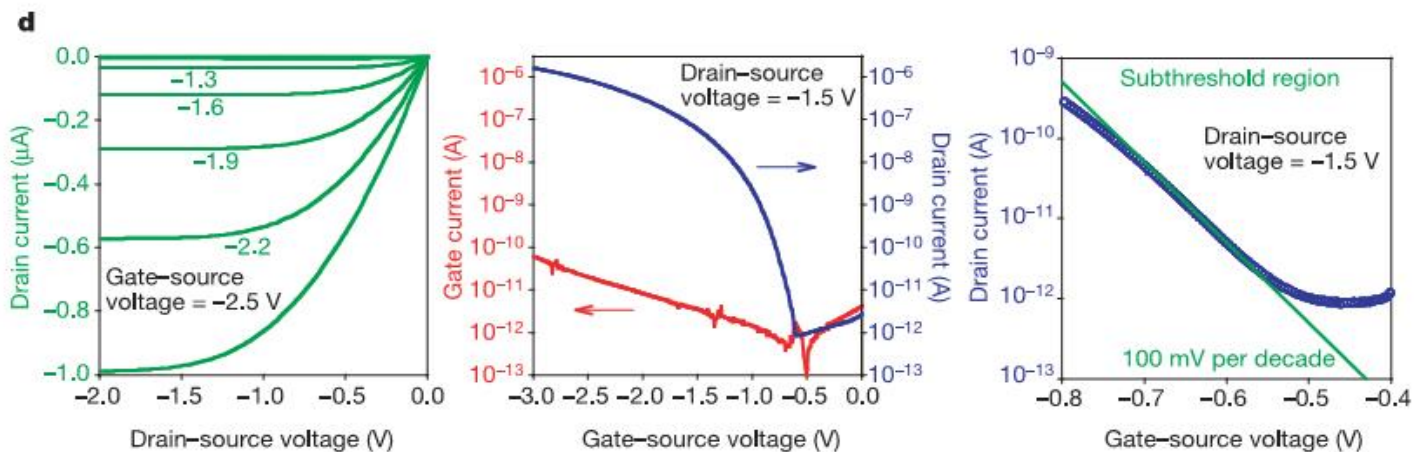
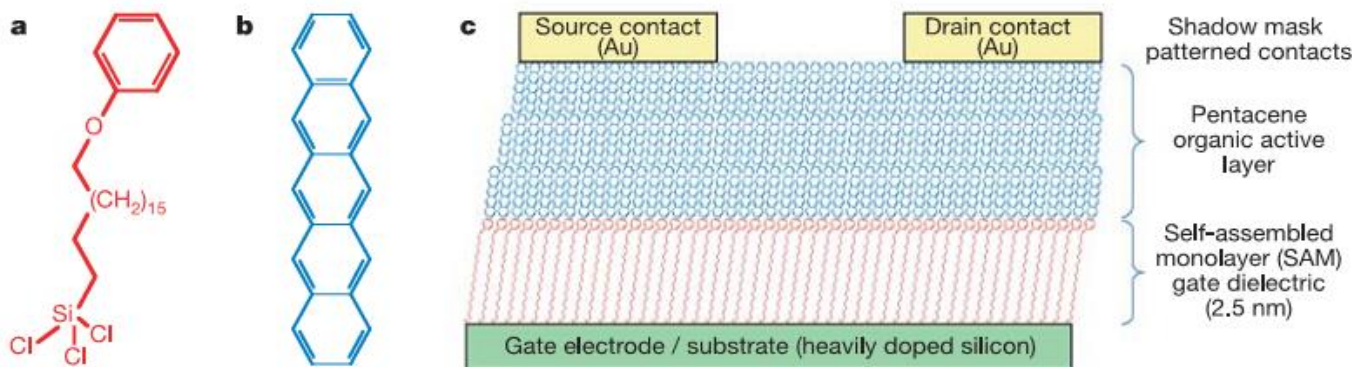


Le soluzioni in cui sono disciolti i SAM possono essere utilizzate come inchiostri in processi di stampa; le risoluzioni ottenibili sono elevate (dell'ordine dei micrometri), i volumi di liquido sono altamente controllabili (anche al di sotto del picolitro) e i pattern possono essere realizzati con elevato controllo e riproducibilità.

Self-Assembled Monolayer

APPLICAZIONI: ELETTRONICA

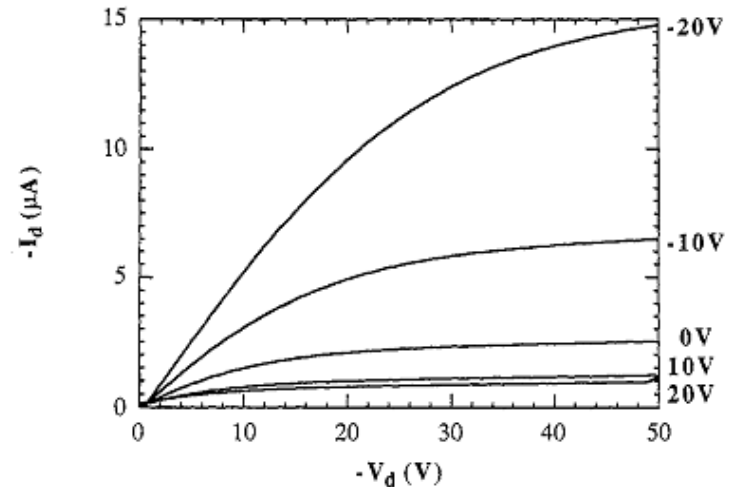
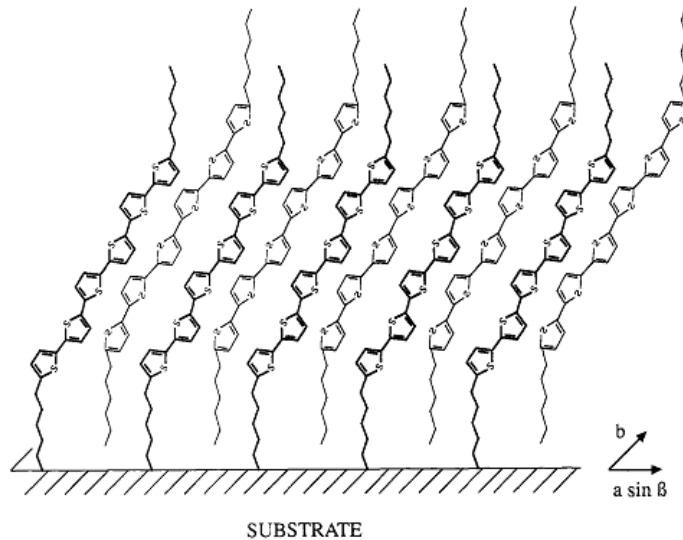
✓ Applicazioni elettroniche: strato isolante



Self-Assembled Monolayer

APPLICAZIONI: ELETTRONICA

- ✓ Applicazioni elettroniche: strato attivo (dispositivi organici)

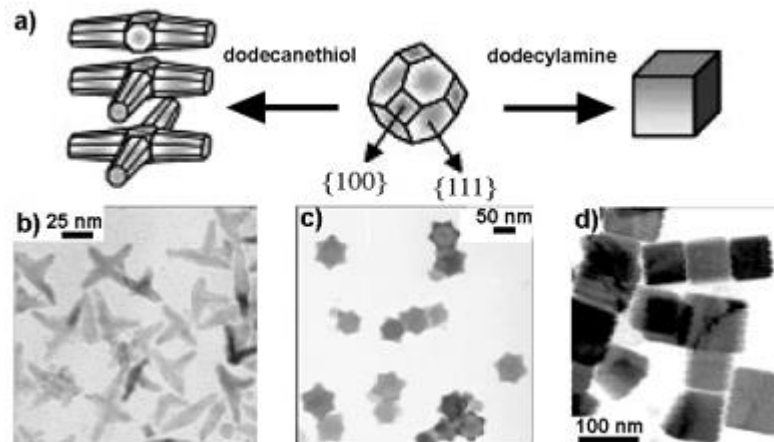


Organic FET avente un SAM di α,ω -DM6T come strato attivo

Self-Assembled Monolayer

APPLICAZIONI: NANOTECNOLOGIE

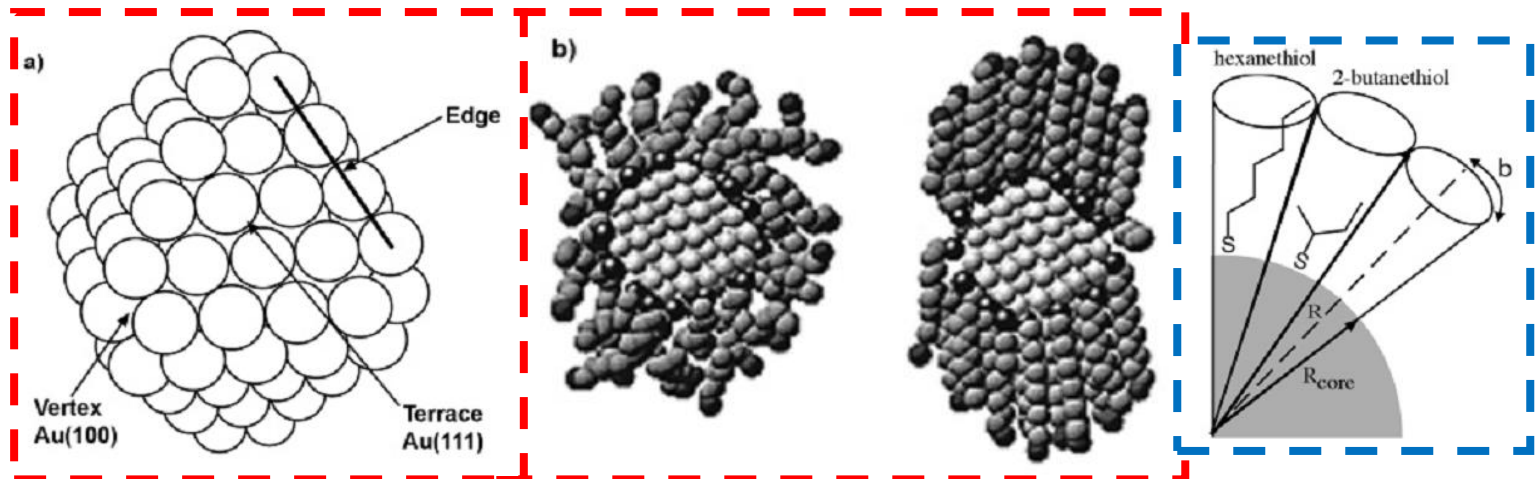
- ✓ Applicazioni nanotecnologiche: i SAM sono utilizzati per la produzione di nanoparticelle:
 - I tioli sono dei tensioattivi, che possono essere utilizzati per controllare le caratteristiche di nucleazione degli atomi nelle nanoparticelle;
 - L'elevata selettività dei SAM rispetto ai piani cristallini consente di guidare la forma delle nanoparticelle.



Self-Assembled Monolayer

APPLICAZIONI: NANOTECNOLOGIE

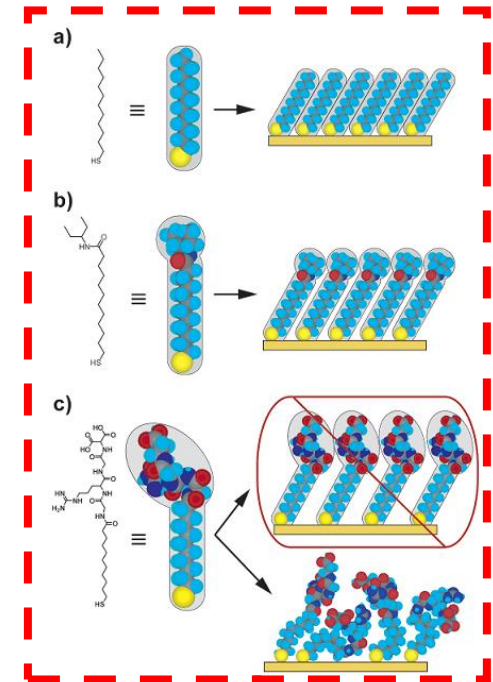
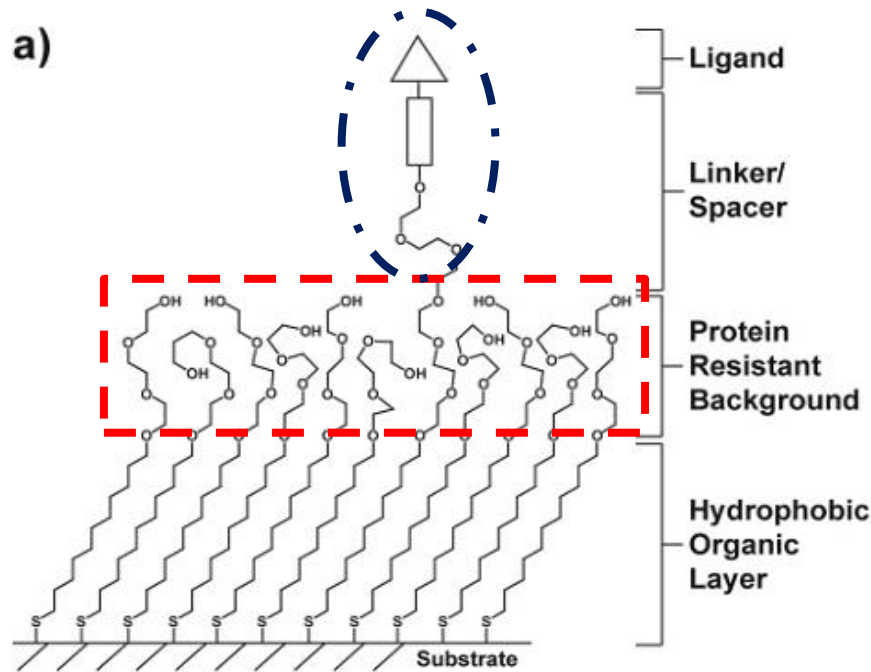
- ✓ I SAM realizzati sulle nanoparticelle sono molto differenti da quelli realizzati su superfici piane
 - ✓ Le nanoparticelle non sono delle sfere, ma solo solidi sfaccettati con diversi indici;
 - ✓ La densità non è costante con la distanza della superficie a causa del raggio di curvatura



Self-Assembled Monolayer

APPLICAZIONI: BIOLOGIA

- ✓ Applicazioni biologiche: realizzazione di **superfici resistenti all'adsorbimento di proteine**; realizzazione di siti controllati di ancoraggio

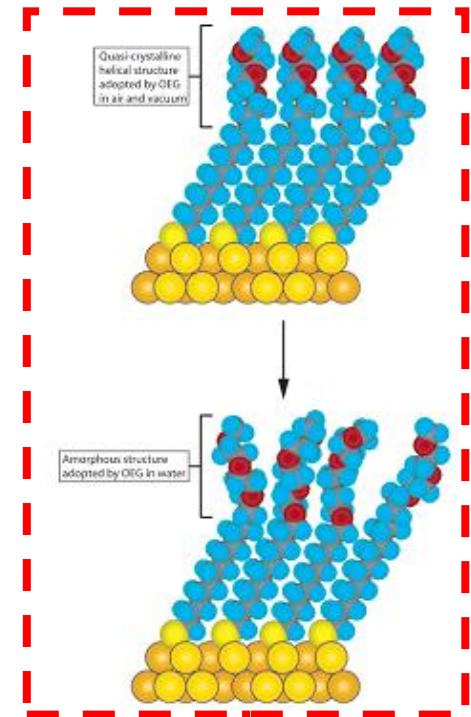
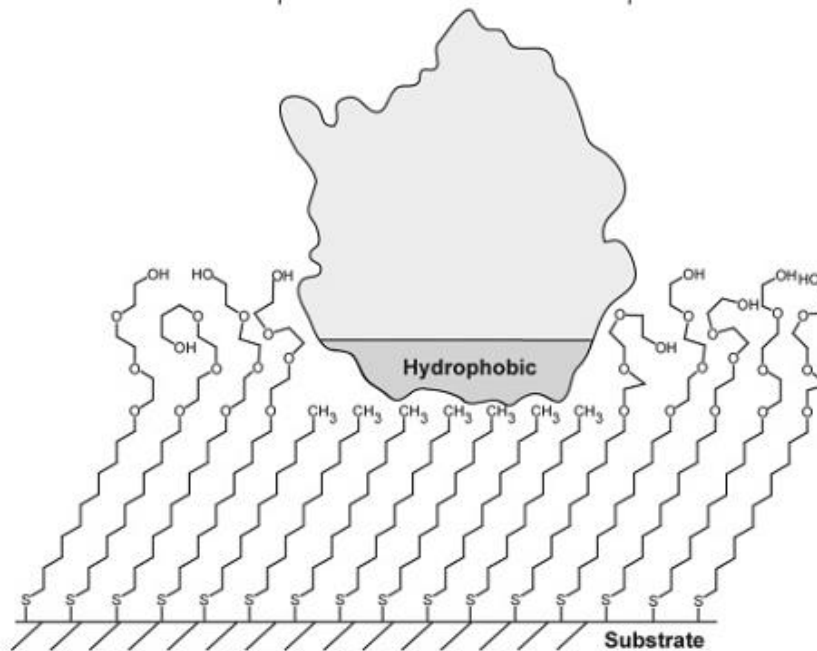


Limite: l'inserimento dei ligandi può modificare (se non distruggere) l'ordinamento del SAM

Self-Assembled Monolayer

APPLICAZIONI: BIOLOGIA

- ✓ Applicazioni biologiche: ancoraggio delle molecole mediante siti di ancoraggio delle proteine superficiali.

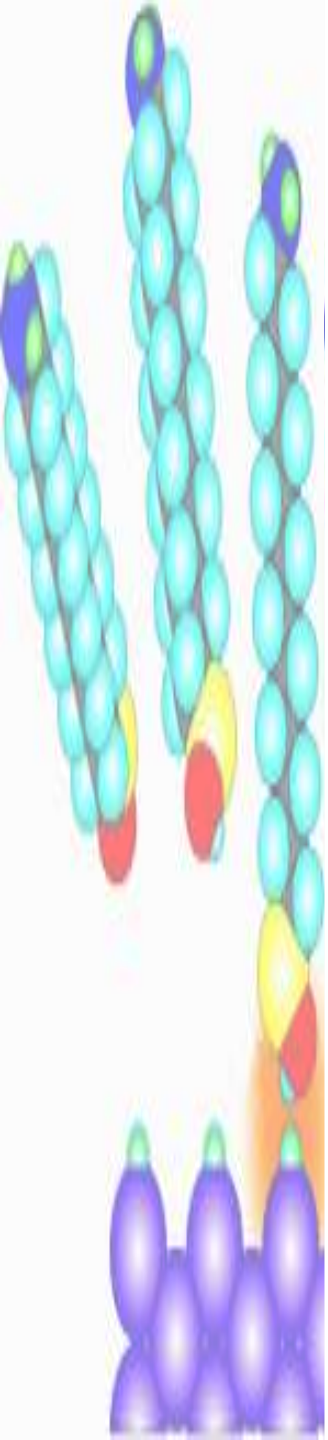


Limite: il liquido di coltura cellulare e il metabolismo delle cellule stesse riducono il tempo di vita del SAM

Caratterizzazione dei Film Sottili

SOMMARIO

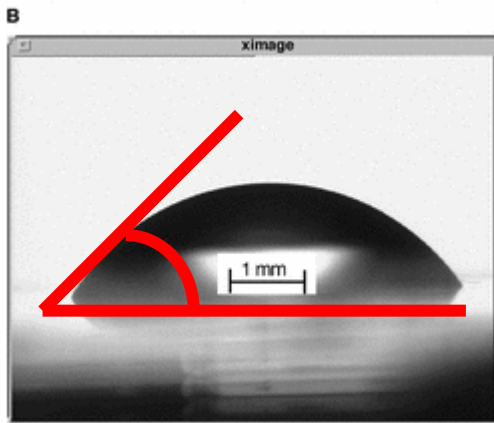
- ✓ La caratterizzazione del film sottile molecolare è cruciale nella definizione delle sue caratteristiche fisiche, chimiche e meccaniche;
- ✓ Possiamo individuare diverse classi di tecniche, ciascuna in grado di determinare diverse classi di proprietà:
 - tecniche meccaniche;
 - tecniche elettriche;
 - tecniche spettroscopiche;
 - tecniche microscopiche;
 - tecniche elettrochimiche;



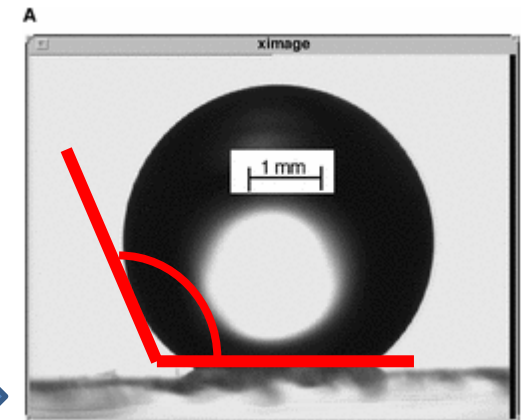
Caratterizzazione dei Film Sottili

PROPRIETÀ SUPERFICIALI

- La proprietà di bagnabilità della superficie viene modificata dal film sottile

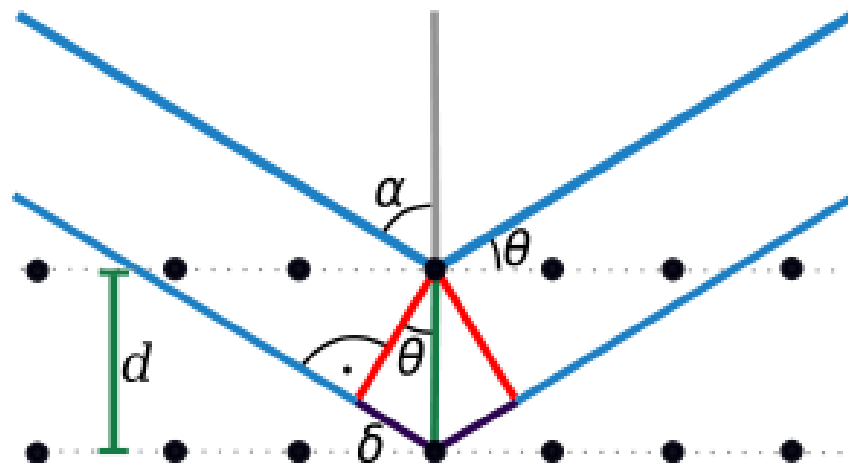


LBF che espone dei gruppi idrofobici;
SAM che espone gruppi carbossili (COOH)



Caratterizzazione dei Film Sottili

DIFFRAZIONE DI BRAGG

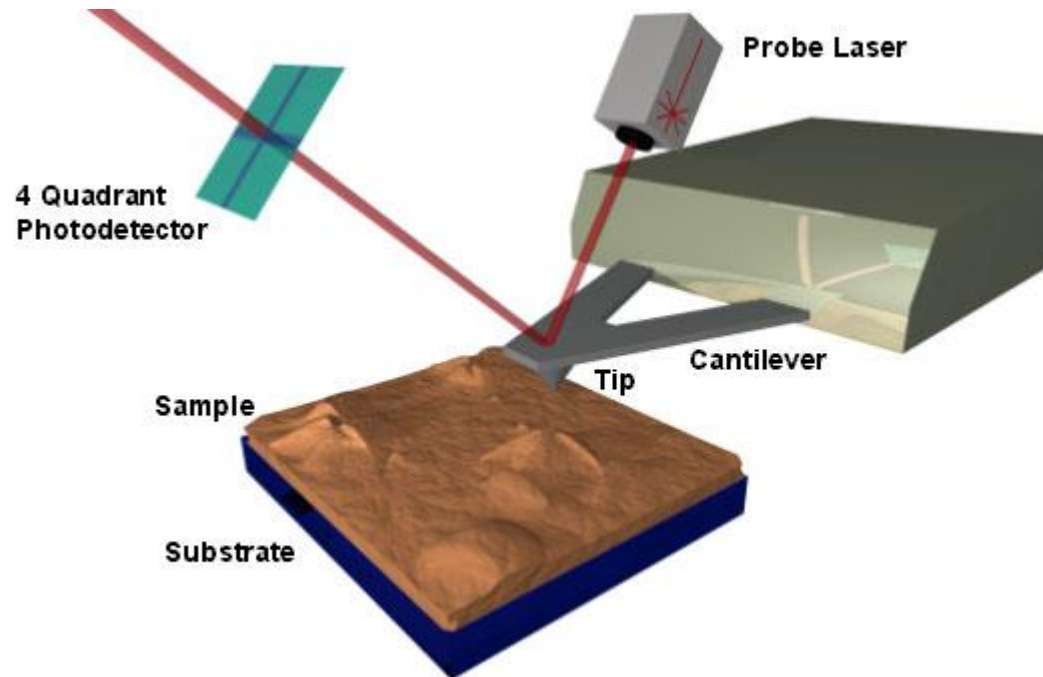


- ✓ Tecnica classica della cristallografia;
- ✓ Permette di determinare lo **spessore** del film.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Caratterizzazione dei Film Sottili

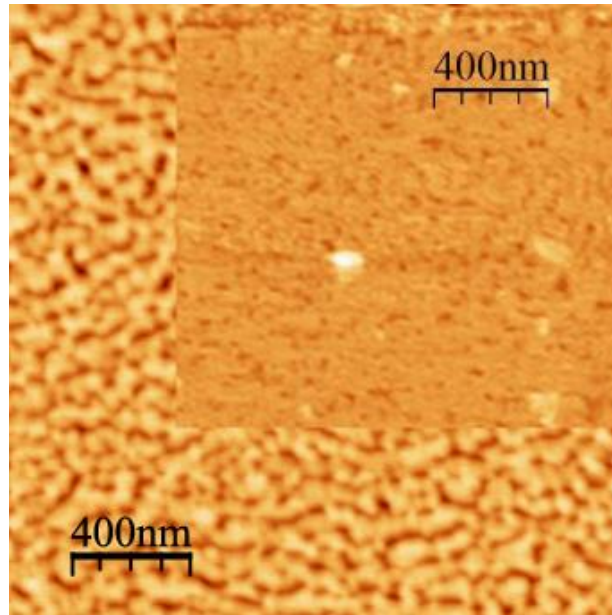
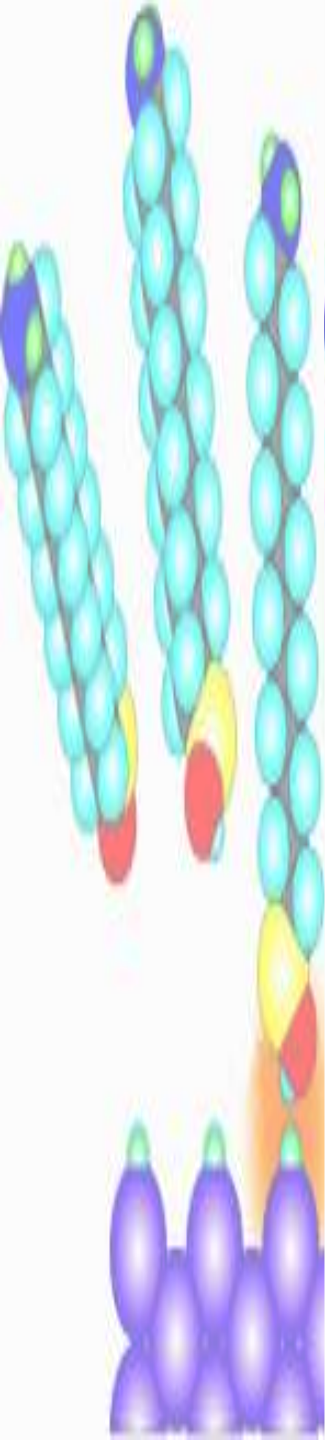
ANALISI MICROSCOPICA: ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)



- ✓ La AFM consente di ottenere il profilo della superficie del campione misurando la forza agente tra la punta della sonda e la superficie analizzata. L'interazione viene valutata misurando la deflessione della struttura a cui è connessa la punta (*cantilever*) attraverso un sistema di sensori laser.
- ✓ **Informazioni sulla morfologia del campione;**
- ✓ **Elasticità della superficie (prove di indentazione per verificare il modulo elastico).**

Caratterizzazione dei Film Sottili

ANALISI MICROSCOPICA: ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)



LBF

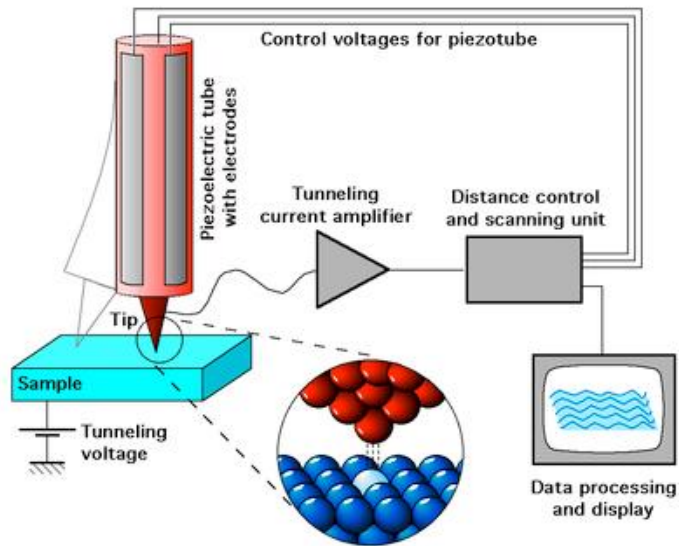


SAM

- ✓ La AFM consente di ottenere il profilo della superficie del campione misurando la forza agente tra la punta della sonda e la superficie analizzata. L'interazione viene valutata misurando la deflessione della struttura a cui è connessa la punta (*cantilever*) attraverso un sistema di sensori laser.
- ✓ **Informazioni sulla morfologia del campione;**
- ✓ **Elasticità della superficie (prove di indentazione per verificare il modulo elastico).**

Caratterizzazione dei Film Sottili

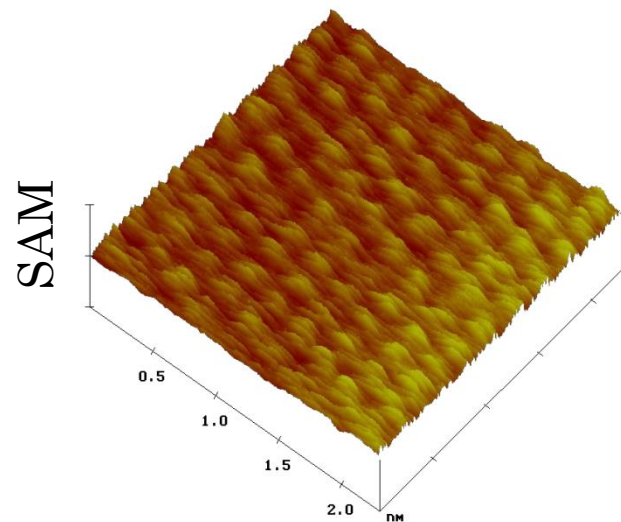
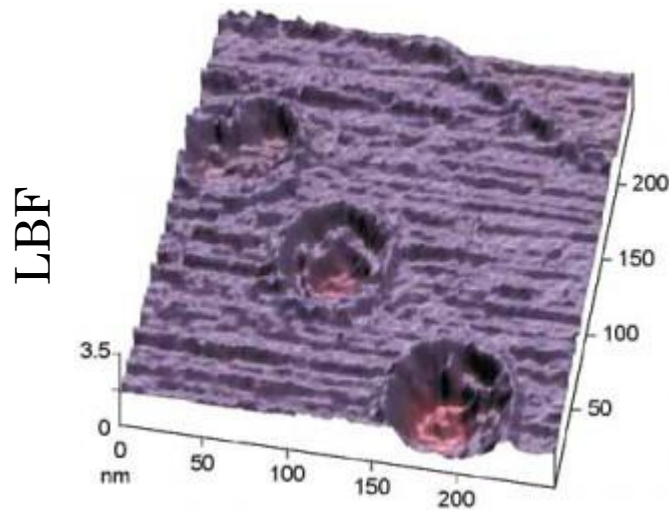
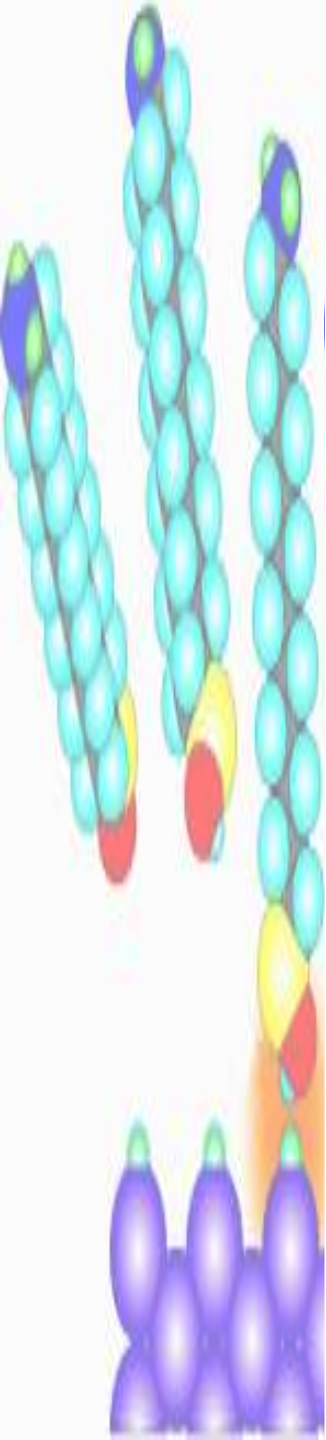
ANALISI MICROSCOPICA: SCANNING TUNNELING MICROSCOPY (STM)



- ✓ Tecnica di microscopia basata sul passaggio di una corrente per effetto tunnel dalla punta del microscopio alla superficie del campione indagato;
- ✓ Informazioni sulla **morfolgia** e **cristallinità** del campione; **studio dei difetti**.

Caratterizzazione dei Film Sottili

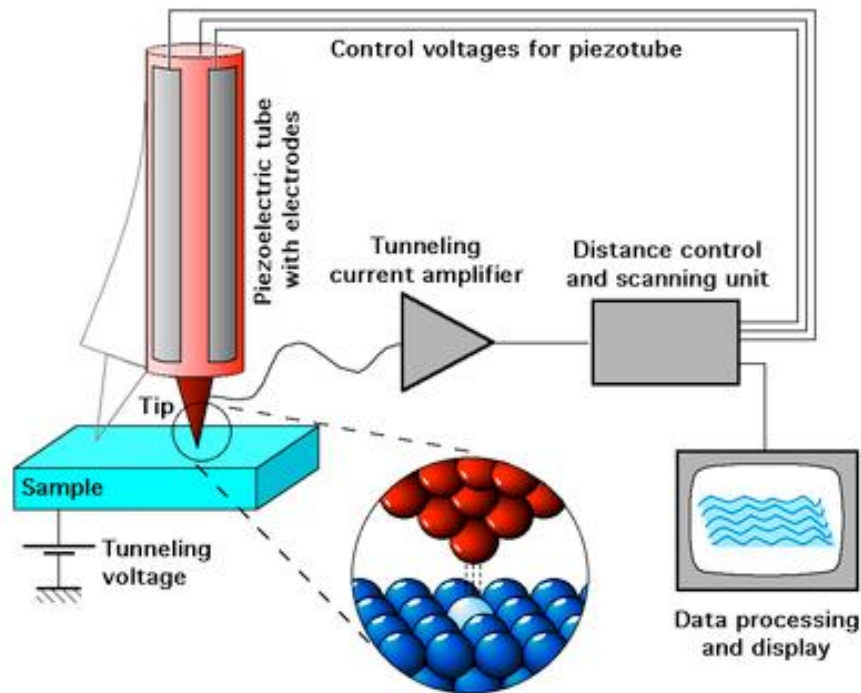
ANALISI MICROSCOPICA: SCANNING TUNNELING MICROSCOPY (STM)



- ✓ Tecnica di microscopia basata sul passaggio di una corrente per effetto tunnel dalla punta del microscopio alla superficie del campione indagato;
- ✓ Informazioni sulla **morfologia** e **cristallinità** del campione; **studio dei difetti**.

Caratterizzazione dei Film Sottili

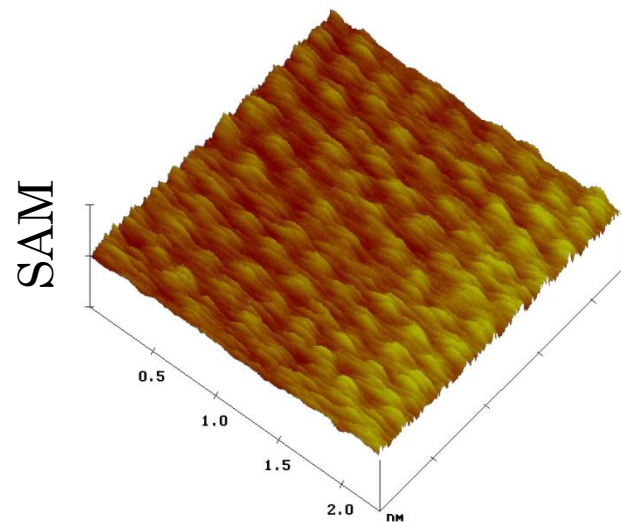
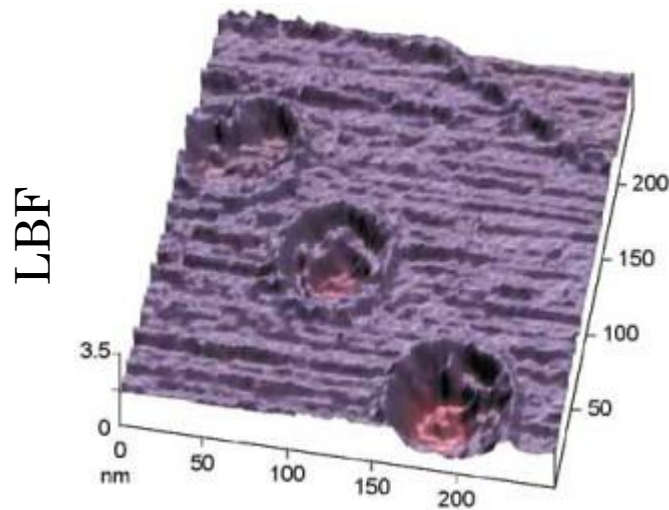
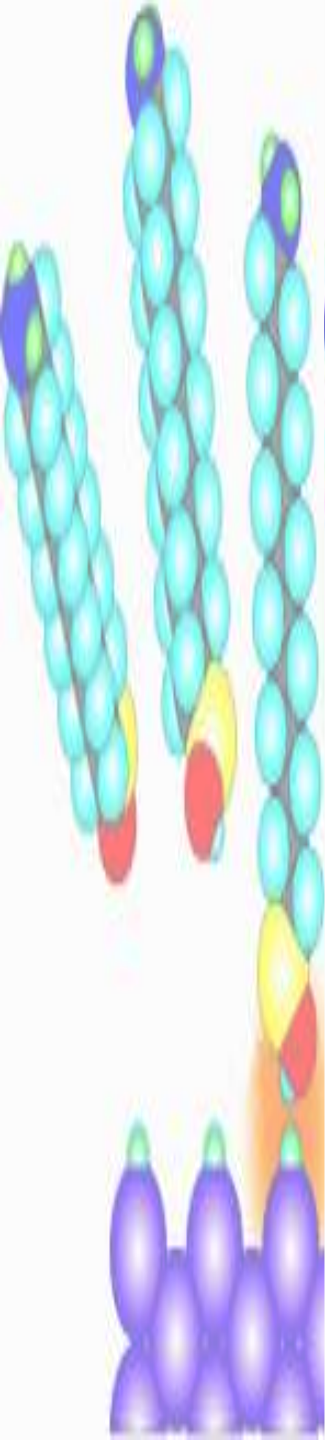
ANALISI MICROSCOPICA: SCANNING TUNNELING MICROSCOPY (STM)



- ✓ Tecnica di microscopia basata sul passaggio di una corrente per effetto tunnel dalla punta del microscopio alla superficie del campione indagato;
- ✓ Informazioni sulla **morfolgia** e **cristallinità** del campione; **studio dei difetti**.

Caratterizzazione dei Film Sottili

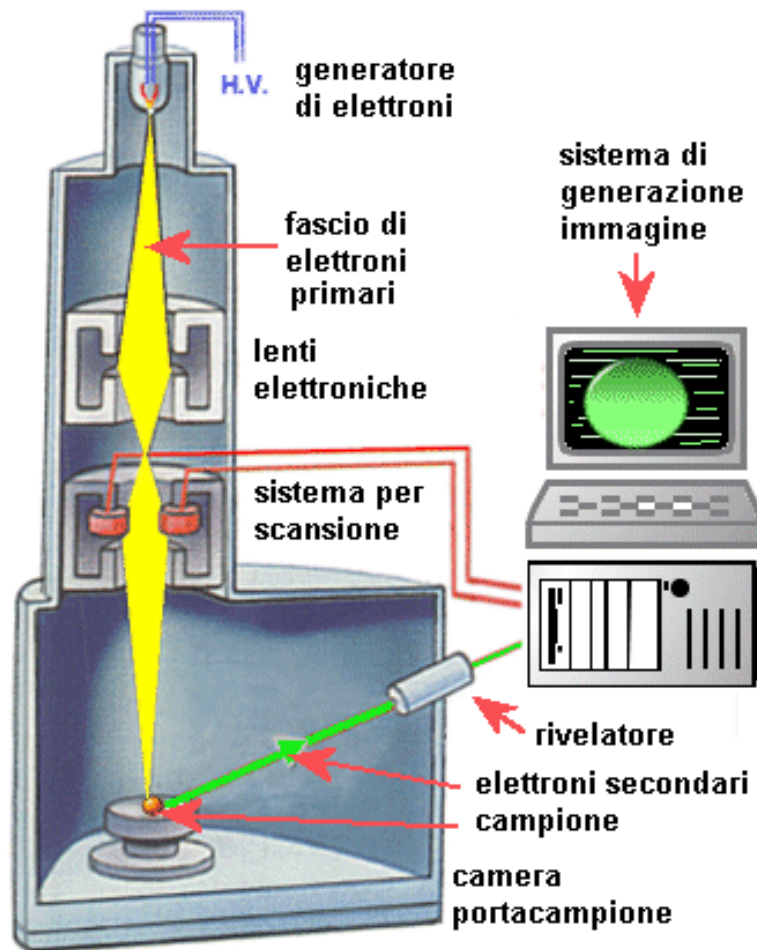
ANALISI MICROSCOPICA: SCANNING TUNNELING MICROSCOPY (STM)



- ✓ Tecnica di microscopia basata sul passaggio di una corrente per effetto tunnel dalla punta del microscopio alla superficie del campione indagato;
- ✓ Informazioni sulla **morfologia** e **cristallinità** del campione; **studio dei difetti**.

Caratterizzazione dei Film Sottili

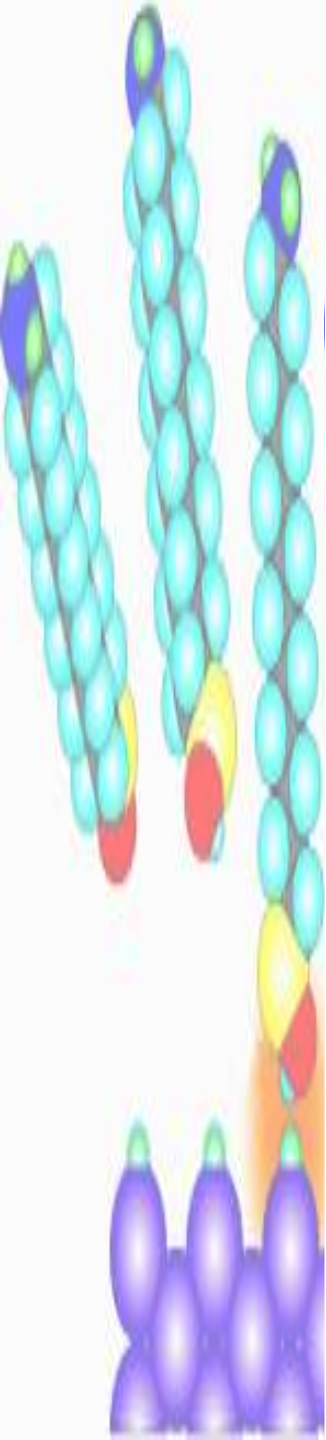
ANALISI MICROSCOPICA: SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)



- ✓ Tecnica di microscopia elettronica
 - Sorgente: fascio di elettroni o ioni → lunghezza d'onda piccola → maggiore risoluzione;
 - Lenti ottiche → lenti magnetiche;
- ✓ Studio delle proprietà di **morfologia** e **composizione** del campione mediante lo studio della componente del fascio elettronico **riflesso** e dagli elettroni secondari emessi dalla superficie.

Caratterizzazione dei Film Sottili

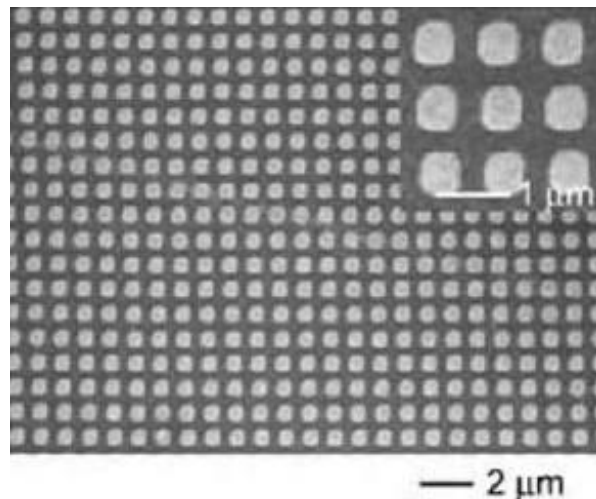
ANALISI MICROSCOPICA: SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)



LBF



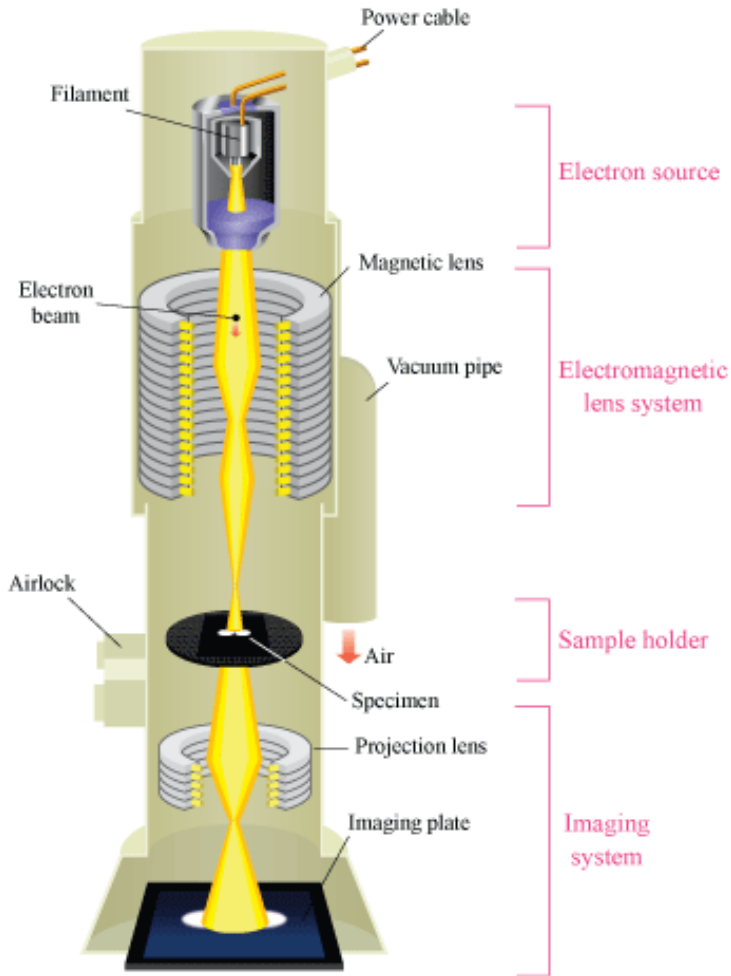
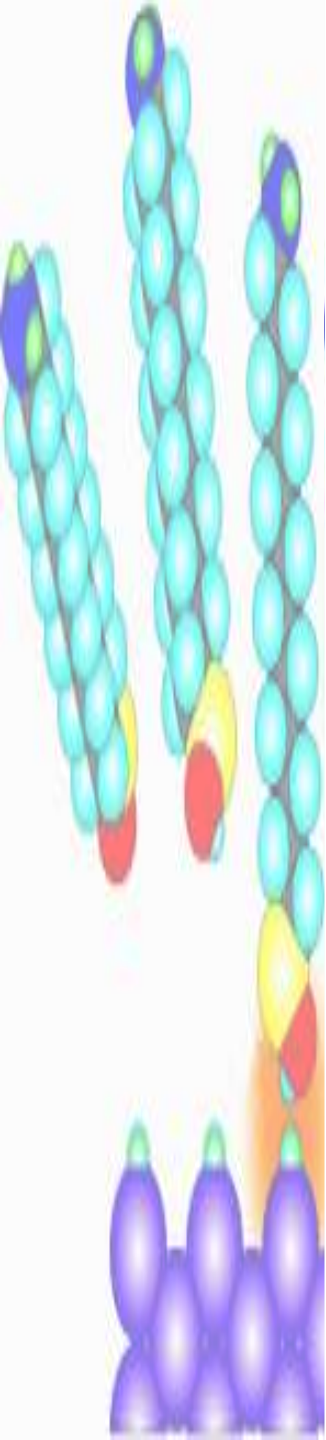
SAM



- ✓ Tecnica di microscopia elettronica
 - Sorgente: fascio di elettroni o ioni → lunghezza d'onda piccola → maggiore risoluzione;
 - Lenti ottiche → lenti magnetiche;
- ✓ Studio delle proprietà di **morfologia** e **composizione** del campione mediante lo studio della componente del fascio elettronico **riflesso** e dagli elettroni secondari emessi dalla superficie.

Caratterizzazione dei Film Sottili

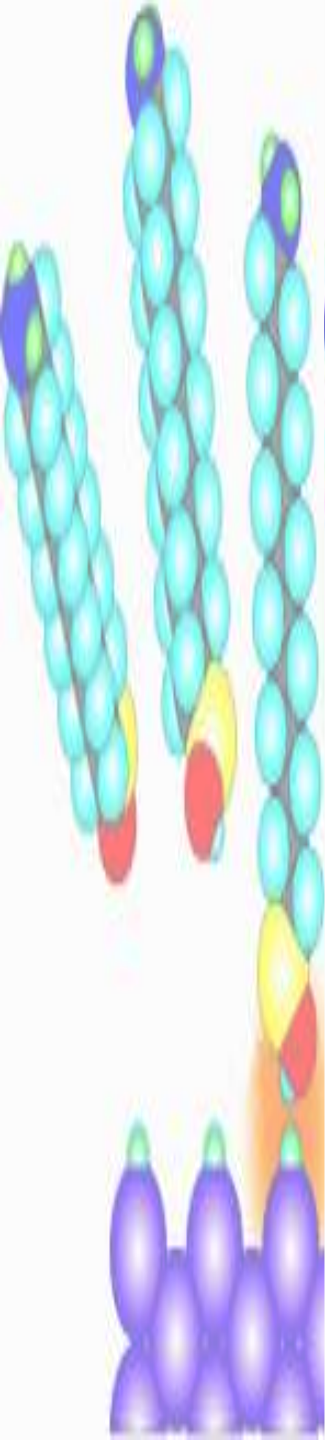
ANALISI MICROSCOPICA: TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)



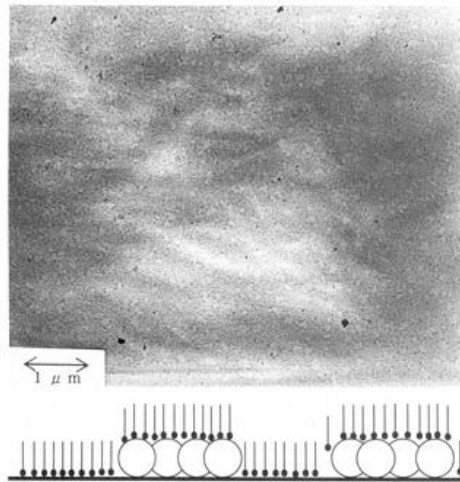
- ✓ Tecnica di microscopia elettronica
 - Sorgente: fascio di elettroni o ioni → lunghezza d'onda piccola → maggiore risoluzione;
 - Lenti ottiche → lenti magnetiche;
- ✓ Studio delle proprietà di **morfologia**, **composizione** e **cristallinità** del campione mediante lo studio della componente del fascio elettronico **trasmesso**

Caratterizzazione dei Film Sottili

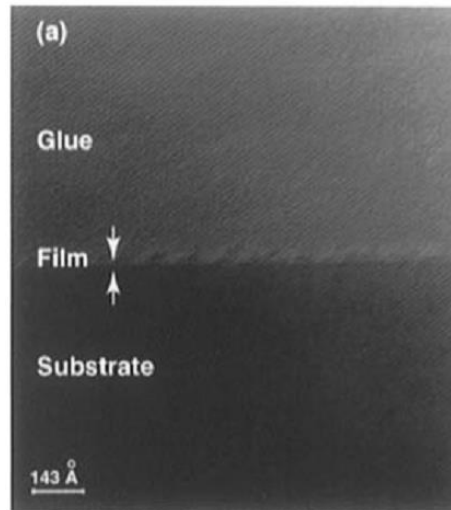
ANALISI MICROSCOPICA: TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)



LBF



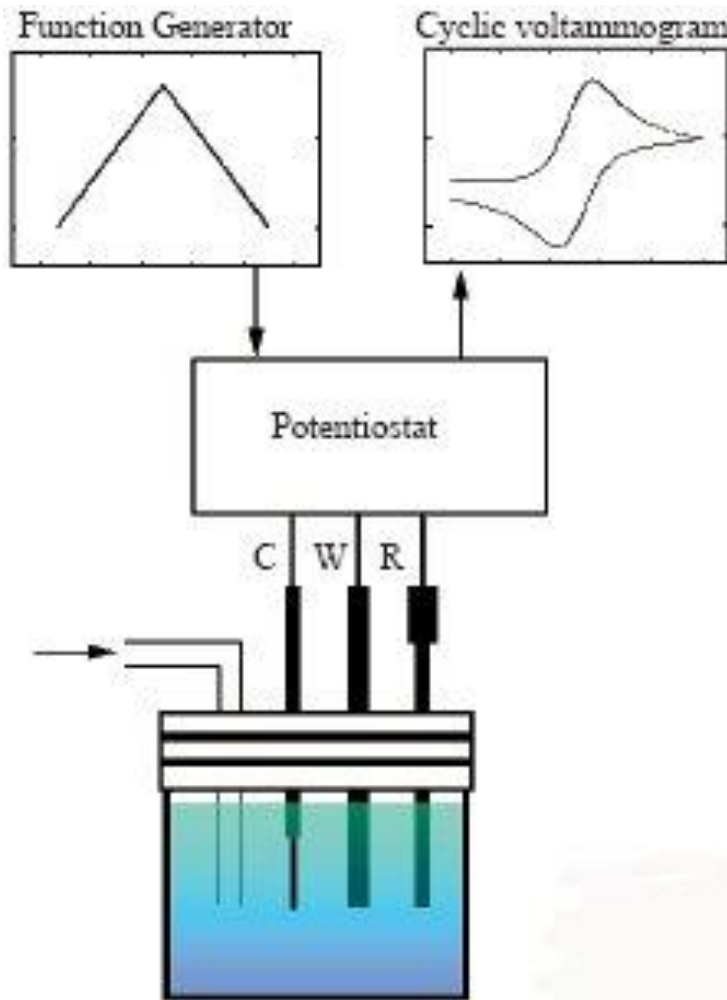
SAM



- ✓ Tecnica di microscopia elettronica
 - Sorgente: fascio di elettroni o ioni \rightarrow lunghezza d'onda piccola \rightarrow maggiore risoluzione;
 - Lenti ottiche \rightarrow lenti magnetiche;
- ✓ Studio delle proprietà di **morfologia**, **composizione** e **cristallinità** del campione mediante lo studio della componente del fascio elettronico trasmesso

Caratterizzazione dei Film Sottili

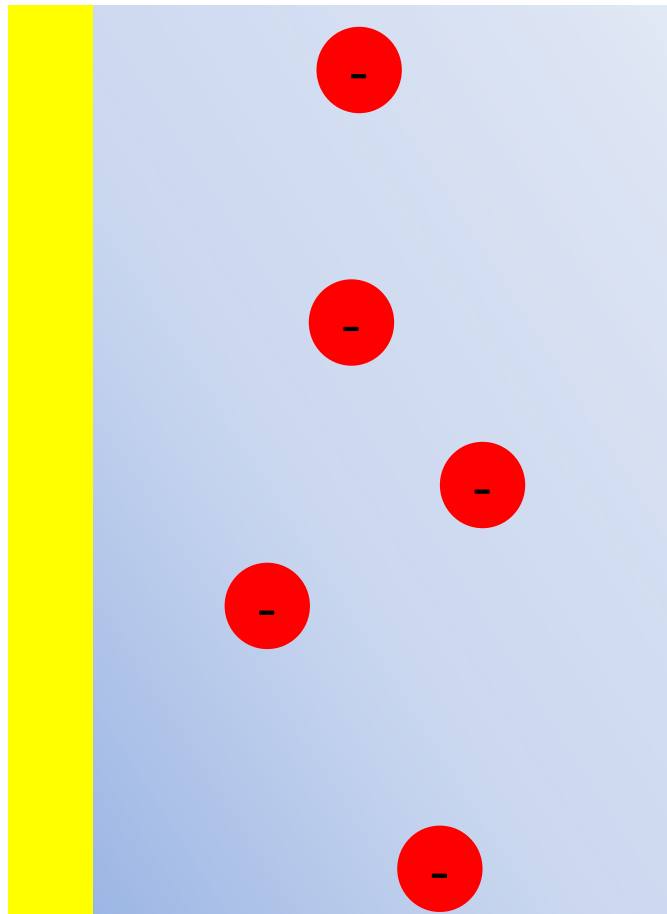
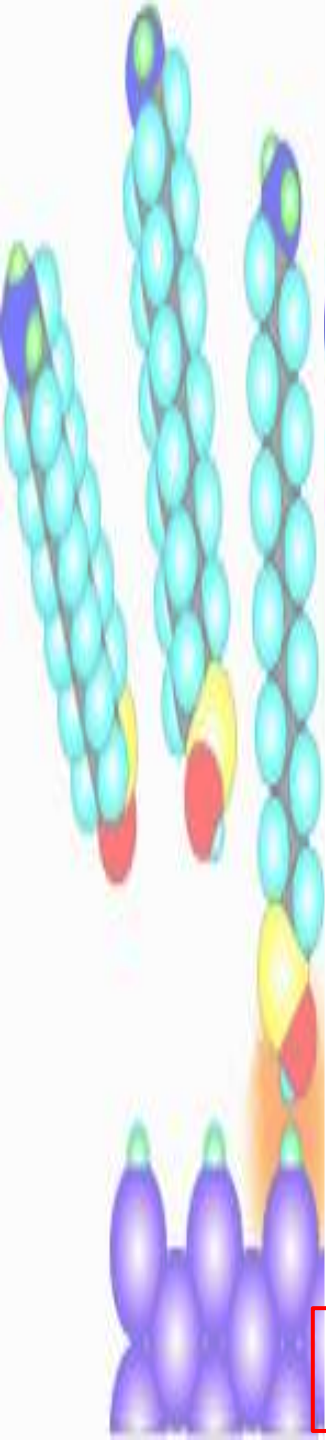
ANALISI ELETTROCHIMICA: VOLTAMMETRIA CICLICA



- ✓ Consiste nella valutazione della corrente che scorre tra l'elettrodo di lavoro e un contro-elettrodo in risposta alla tensione applicata tra elettrodo di lavoro e elettrodo di riferimento.
- ✓ Il potenziale è un'onda triangolare, che determina la stimolazione dei processi ossidativi o riduttivi in funzione del verso di variazione → scambio di elettroni tra elettrolita ed elettrodo → corrente tra elettrolita ed elettrodo con massimo in corrispondenza della riduzione (ossidazione) di tutte le specie;
- ✓ Invertendo la polarità, si ottiene l'ossidazione (riduzione) delle specie prima ridotte (ossidate);
- ✓ In presenza di reazioni reversibili, la corrente da origine a un diagramma a ciclo chiuso stabile nel tempo e rispetto alla velocità di scansione, potenziali applicati e concentrazione dell'elettrolita.
- ✓ **La deposizione di SAM o LBF sulla superficie dell'elettrodo modifica le sue proprietà di scambiare carica con la soluzione!**

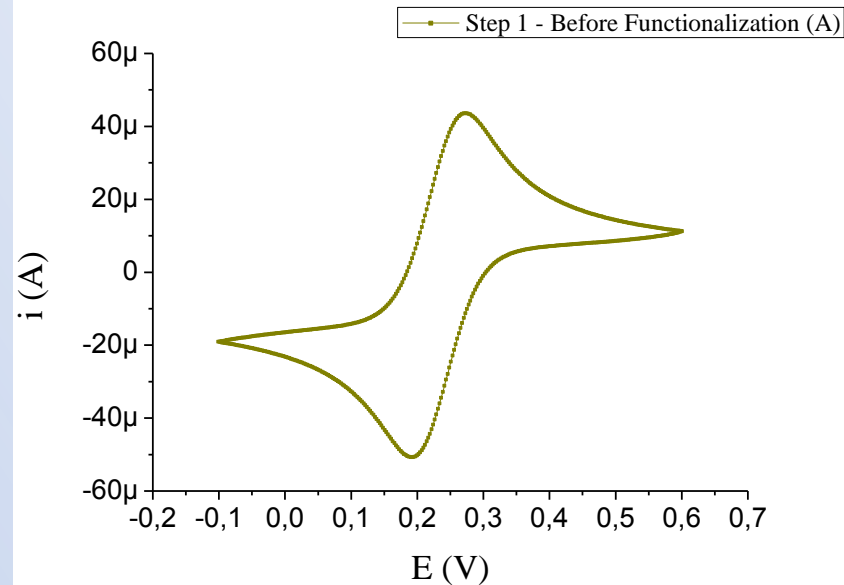
Caratterizzazione dei Film Sottili

ANALISI ELETTROCHIMICA: VOLTAMMETRIA CICLICA



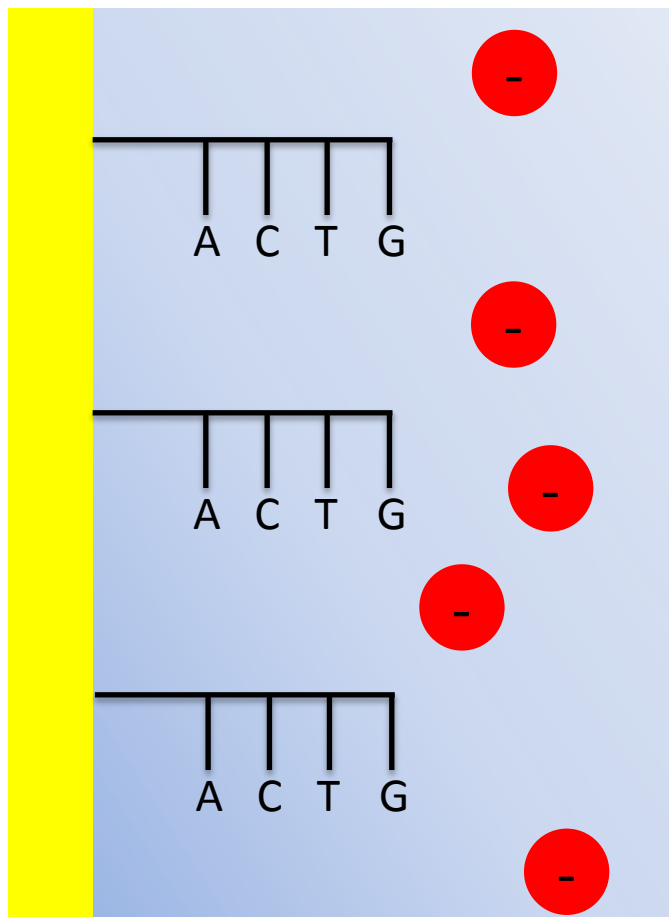
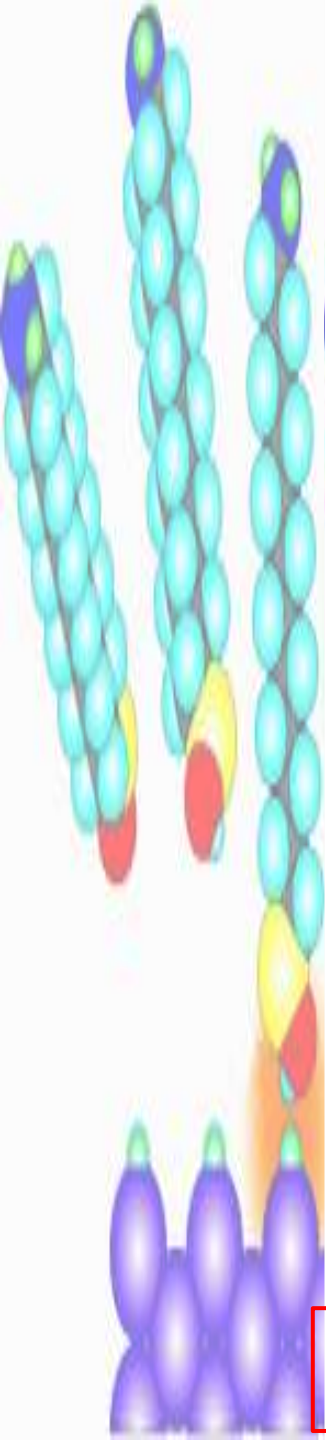
Superficie
d'oro

Soluzione



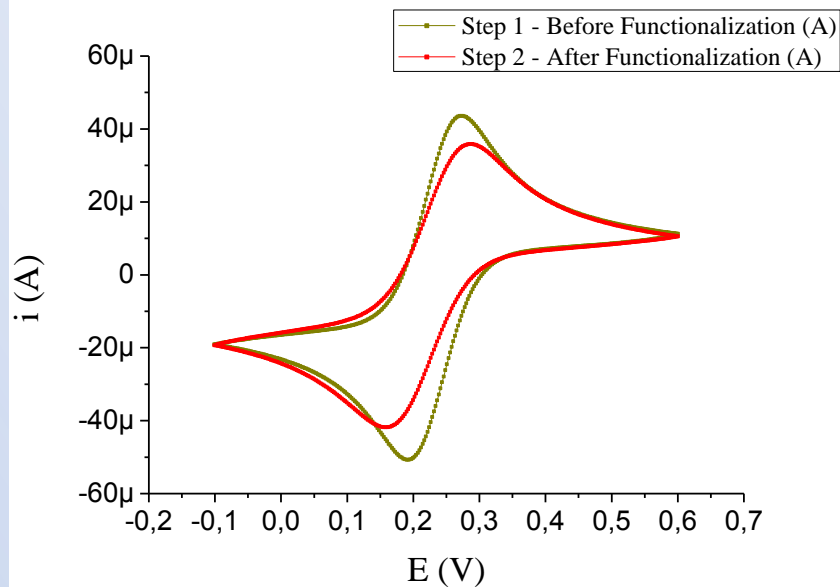
Caratterizzazione dei Film Sottili

ANALISI ELETTROCHIMICA: VOLTAMMETRIA CICLICA



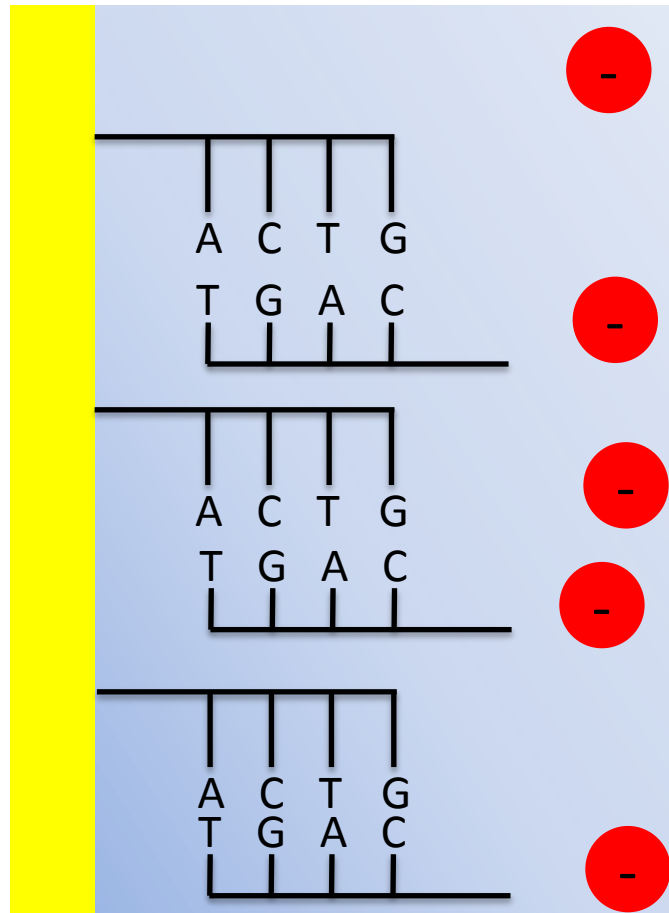
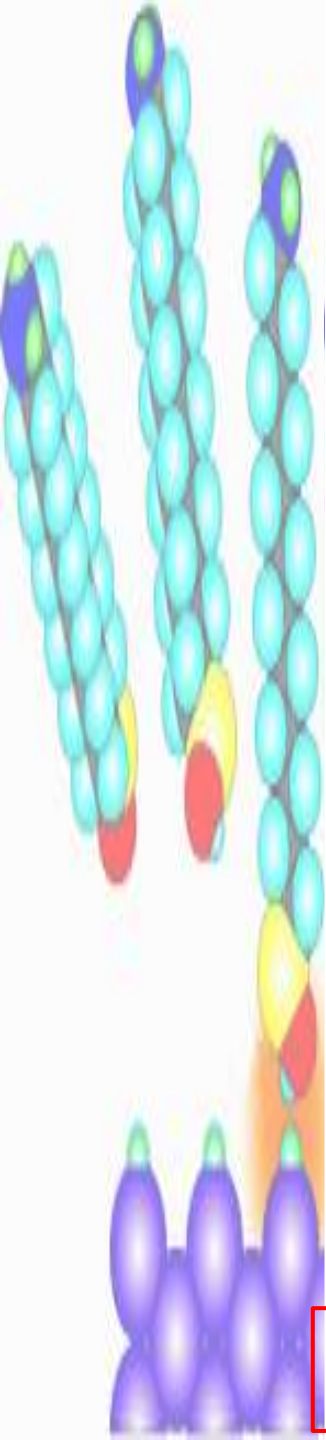
Superficie
d'oro

Soluzione



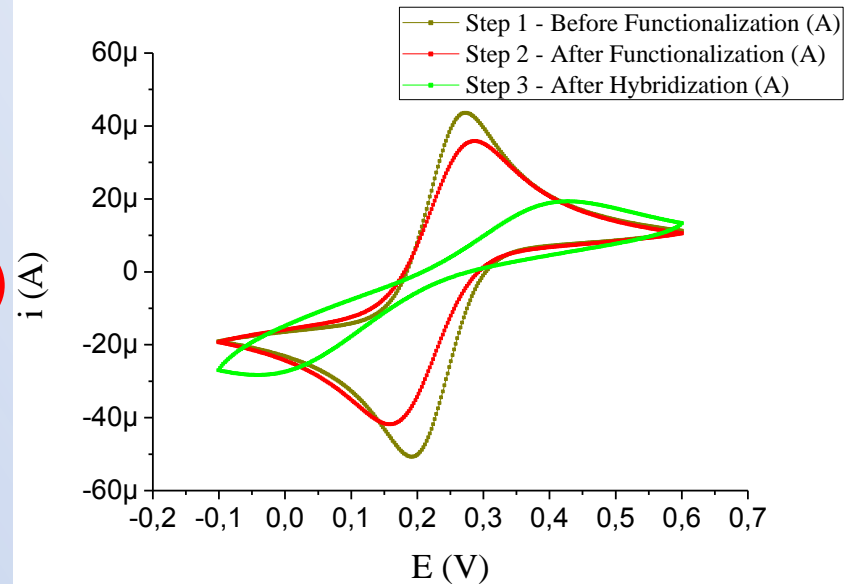
Caratterizzazione dei Film Sottili

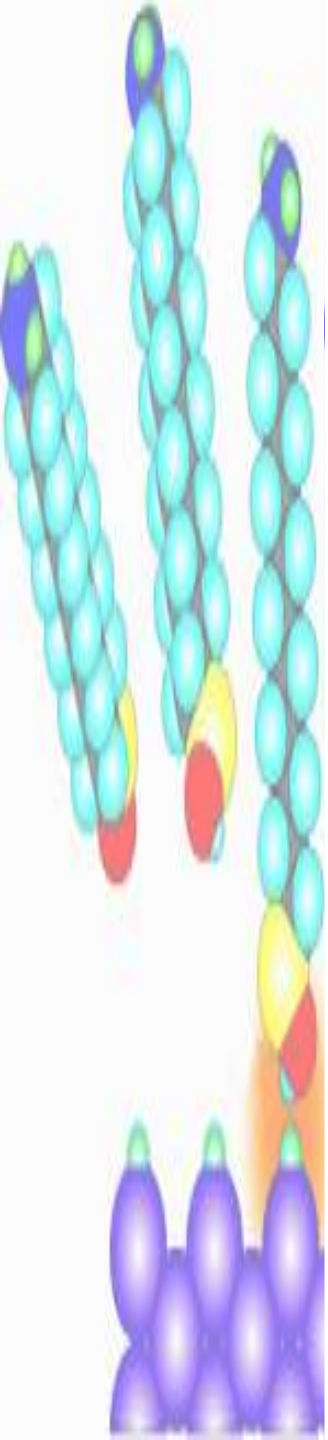
ANALISI ELETTROCHIMICA: VOLTAMMETRIA CICLICA



↑
Superficie
d'oro

↑
Soluzione





GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

... domande?