

Depósito de películas de polianilina con patrones mediante polimerización in situ confinada en capilares

Germán Alvarado Tenorio^A, Claudia Reyes Betanzo^B,
Selene Sepúlveda Guzmán^C, Vivechana Agarwal^A,
Rodolfo Cruz Silva^A

^A Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

^B Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, Puebla, México

^C FIME-UANL
rcruzsilva@uaem.mx

RESUMEN

En este trabajo se propone un método para depositar polianilina en patrones definidos sobre sustratos de silicio, combinando las técnicas de micromoldeo en capilares (MIMIC) y polimerización química in situ de anilina. Se fabricó un molde maestro rígido mediante fotolitografía, seguida de un grabado húmedo en un sustrato de vidrio. Luego se prepararon, mediante réplica, moldes suaves elastoméricos que fueron utilizados como plantillas, poniéndolas en contacto con un sustrato de silicio formando una red de canales abiertos que permitieron la entrada de una solución de anilina/oxidante por capilaridad, la cual produjo un depósito de polianilina de varios nanómetros de espesor sobre el sustrato. Las películas obtenidas se caracterizaron mediante microscopía óptica, electrónica de barrido y de fuerza atómica.

PALABRAS CLAVE

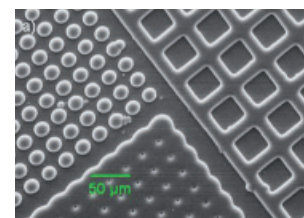
Micromoldeo, capilaridad, polidimetilsiloxano, polianilina, patrones.

ABSTRACT

A method for deposition of well defined patterns of polyaniline films on the silicon substrates, by combining micromolding in capillaries (MIMIC) and in situ chemical polymerization of aniline is presented in this paper. A rigid master mold was fabricated by photolithography followed by wet etching onto a glass substrate. Then soft elastomeric molds were prepared by replica molding and used as templates. These were put in contact with silicon substrates for building up an open network of channels that allowed the entrance of aniline/oxidizer solution by capillarity, which in turn produced a polyaniline film of few nanometers over the substrate. The resulting films were characterized by optical, scanning electron and atomic force microscopy.

KEYWORDS

Micromolding, capillarity, polydimethylsiloxane, polyaniline, patterning.



INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los polímeros conductores se han utilizado con mayor frecuencia debido a sus aplicaciones potenciales en sensores y dispositivos optoelectrónicos. Dichos dispositivos requieren de la formación de elementos con tamaños cada vez más pequeños, por lo que se han desarrollado diversas técnicas para obtener micro y nanoestructuras bien definidas de estos polímeros. Algunas de estas técnicas son la fotolitografía, ablación láser, el grabado con haz de electrones y el micromaquinado. Una técnica que ha atraído gran atención es el micromoldeo en capilares, que forma parte de un conjunto de técnicas desarrolladas por Whitesides y col.¹⁻⁴ todas ellas basadas en el proceso de litografía “suave”, y que han tenido gran difusión por su relativa sencillez.

La figura 1 describe el micromoldeo en capilares,^{5,6} el cual consiste en poner en contacto un molde flexible elastomérico, que contiene el diseño del patrón en relieve, con un sustrato plano para formar una red de capilares abiertos entre ellos. Posteriormente, se agrega un fluido alrededor del molde y por medio de la fuerza de capilaridad, el

líquido se infiltra por los canales. Este líquido puede ser un prepolímero, una solución que deposite alguna sustancia o que reaccione con el sustrato. Finalmente se retira el molde flexible y se lava el sustrato. Una de las ventajas de usar un molde flexible es que un gran número de estos pueden ser fabricados mediante moldeo por réplica a partir de un solo molde rígido, llamado molde maestro. Los moldes flexibles además de ser fabricados en forma sencilla y económica, debido a que se preparan por curado de prepolímeros a temperaturas relativamente bajas (100 °C), son fáciles de manejar y menos frágiles que los moldes rígidos.

Uno de los polímeros que ha sido empleado más frecuentemente para fabricar moldes flexibles es el poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Este polímero es altamente hidrofóbico, tiene gran transparencia óptica y buenas propiedades mecánicas, pues aunque sea deformado recupera rápidamente su forma original, lo cual es una característica necesaria en un patrón. El molde maestro rígido se prepara en silicio o vidrio mediante técnicas convencionales como micromaquinado o grabado húmedo.

La polianilina (PAni) es uno de los polímeros conductores más interesantes debido a su gran estabilidad química, bajo costo y facilidad de síntesis. Uno de los campos donde puede tener mayores aplicaciones es en la microelectrónica, particularmente, en el desarrollo de transistores basados en semiconductores orgánicos. En estos dispositivos, los electrodos de PAni conductora han mostrado un mejor desempeño que los electrodos metálicos, ya que estos comúnmente presentan fallas de contacto en la interfase con un semiconductor orgánico.⁷ Sin embargo, la preparación de películas de PAni se dificulta debido a que es un polímero infusible e insoluble en la mayoría de los disolventes. Aunque algunos métodos basados en la fotolitografía se han utilizado exitosamente para lograr películas con patrones de PAni,^{8,9} la litografía suave muestra gran potencial debido a su facilidad y bajo costo para ser implementada.

En uno de los primeros intentos, Huang y col.¹⁰ aprovecharon las diferencias en adhesión y en la velocidad de depósito electroquímico de PAni en electrodos modificados con octadeciltriclorosilano para lograr distintos patrones. Sin embargo, la modificación de sustratos conductores con

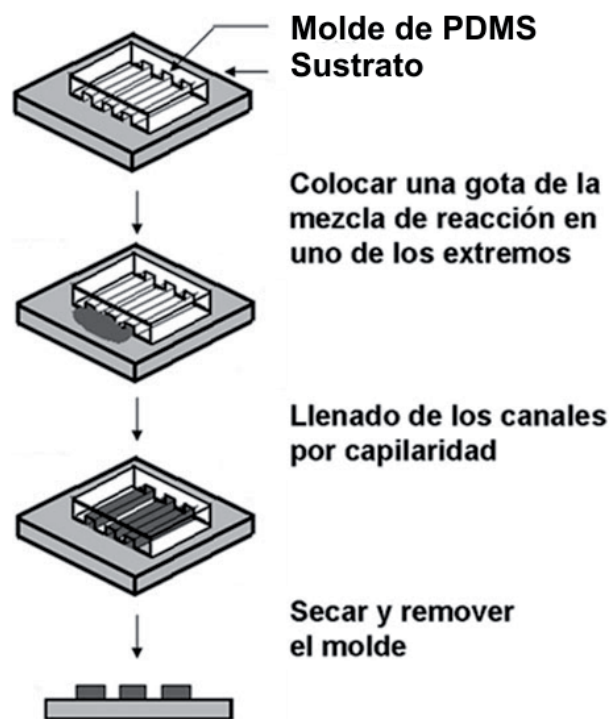


Fig. 1. Ilustración esquemática del proceso de micromoldeo en capilares mediante polimerización química de polianilina in situ.

octadeciltriclorosilano no es suficiente para evitar el depósito electroquímico de PANi,¹¹ a diferencia del 12-aminododecanotiol, el cual fue estudiado por Sayre y Collard¹² y que resultó mucho mejor como inhibidor de la polimerización de la anilina. Lee y col.⁷ desarrollaron un método más complejo pero muy efectivo para depositar patrones de PANi en sustratos de silicio. Este método comprende el pretratamiento con UV/ozono para generar una superficie reactiva en el silicio, la impresión por microcontacto de octadeciltriclorosilano, para generar el patrón hidrofóbico, y finalmente el depósito de una PANi dispersable en agua usando un “spin-coater”. Recientemente, Marikkar et al.¹³ fabricaron rejillas de difracción usando patrones de polianilina en vidrio conductor. En este trabajo primero depositaron un alcanotiol en oro y electropolimerizaron anilina, logrando un depósito selectivo que actúa como rejilla de difracción. Kim et al.¹⁴ depositaron patrones de polipirrol, otro polímero conductor, mediante la impresión por microcontacto del oxidante seguida por polimerización en fase vapor.

Aunque la polimerización in situ de anilina,^{8-10, 15, 16} ha sido ampliamente estudiada para recubrir con PANi sustratos de muy diversa composición,^{16, 17} el proceso llevado a cabo en capilares no ha sido estudiado. En este trabajo, se presenta un método sencillo para depositar patrones de PANi sobre silicio combinando la polimerización in situ de anilina y el micromoldeo en capilares, lo cual resulta en un método muy general, que puede ser aplicado a sustratos conductivos y aislantes, así como hidrofóbicos e hidrofílicos, y que tiene como ventaja que no necesita una prefuncionalización orgánica del sustrato. La morfología de la película depositada sobre los sustratos de silicio fue estudiada mediante distintas técnicas de microscopía, tales como óptica, de fuerza atómica y electrónica de barrido.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales

El poli(dimetilsiloxano) (PDMS) *Silgard 184*, fue adquirido de *Dow Corning*, la anilina (C₆H₅NH₂) fue adquirida de *Fermont*, y fue destilada a presión reducida y guardada en oscuridad antes de su uso. El agente oxidante persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) fue comprado a *JT Baker*. El poli(alcohol vinílico)

PVAL (hidrolizado al 87-89 %, M_w 31,000-50,000) fue comprado a *Aldrich*. Las obleas de silicio utilizadas fueron tipo p/boro (resistividad 14- 22 Ω cm, orientación <100>) Todos los demás reactivos y disolventes fueron de grado analítico, y usados sin purificación adicional.

Procedimientos

Preparación de moldes y sustrato: El molde maestro fue fabricado mediante fotolitografía convencional seguida de grabado húmedo en una solución de ácido fluorhídrico.¹⁸ Para preparar el molde flexible elastomérico, llamado molde suave, se utilizó un prepolímero de PDMS, el cual se moldeó por réplica usando el molde maestro y se curó a una temperatura de 100°C durante una hora (figura 2). El espesor de los moldes suaves fue aproximadamente de 2 mm. Para llevar a cabo la impresión por micromoldeo, se cortaron pequeñas piezas de aproximadamente 0.5 cm x 0.5 cm, se lavaron en baño ultrasónico por 5 min en solución acuosa (metanol:agua 1:2 v/v), se enjuagaron con agua desionizada y finalmente se secaron.

Polimerización in situ en capilares: Para obtener una superficie hidrofílica (-OH) en sustratos, se han utilizado diferentes métodos.^{10, 19} En este caso los sustratos de silicio fueron limpiados con mezcla

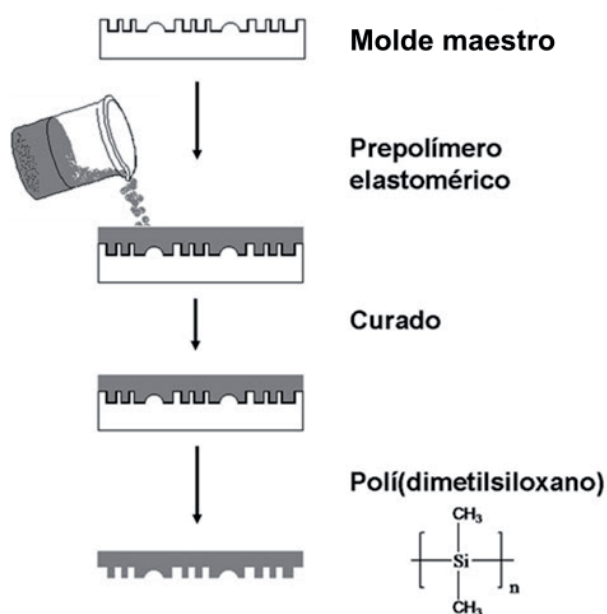


Fig. 2. Diagrama de la fabricación del molde elastomérico de PDMS

sulfocrómica, la cual es extremadamente oxidante y debe ser manejada con precaución. Posteriormente, las piezas se lavaron cuidadosamente con agua y acetona, usando un baño ultrasónico y se secaron a temperatura ambiente. Se prepararon por separado dos soluciones reactivas de polimerización de anilina en medio de ácido clorhídrico 0.3 M, una conteniendo el monómero y la otra el agente oxidante. La relación molar monómero/agente oxidante se mantuvo constante y la concentración de ambos se varió desde 10 mM a 600 mM. Estas soluciones fueron mezcladas justo antes de su uso, pues una vez mezcladas polimerizan después de un breve periodo de inducción. En algunos casos se añadió 1.0 % en peso de PVAL para estudiar el efecto de un adhesivo durante la preparación de las películas.

Para llevar a cabo la polimerización in situ en capilares, se colocó el molde suave en contacto con la oblea de silicio y se aplicó una pequeña presión. Inmediatamente se agregaron unas gotas de la mezcla de reacción por los bordes del molde flexible. El líquido se infiltró rápidamente en los capilares desplazando el aire atrapado, y después de un lapso comenzó a polimerizar sobre la superficie del sustrato. El arreglo molde/sustrato se mantiene estático durante un periodo suficiente para que termine la polimerización (~3 h). Posteriormente, se retiró el molde cuidadosamente, se enjuagó el sustrato con agua desionizada para retirar la mezcla de reacción residual y se secó a condiciones ambientales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra las micrografías de SEM del molde de PDMS fabricado por réplica del molde maestro. Se puede apreciar la alta definición de los patrones, las dimensiones de los canales son de aproximadamente 200 μm de largo y 20 μm de ancho, mientras que la profundidad de los capilares es de alrededor de 6 μm . La figura 3a, muestra además algunos defectos en el área de los patrones circulares, causados posiblemente durante el grabado del molde maestro y que se reproducen en el molde suave. Durante la preparación de las películas, la mezcla reactiva anilina/oxidante se introduce entre los capilares formados por el molde de PDMS y el sustrato de silicio. En la figura 3b

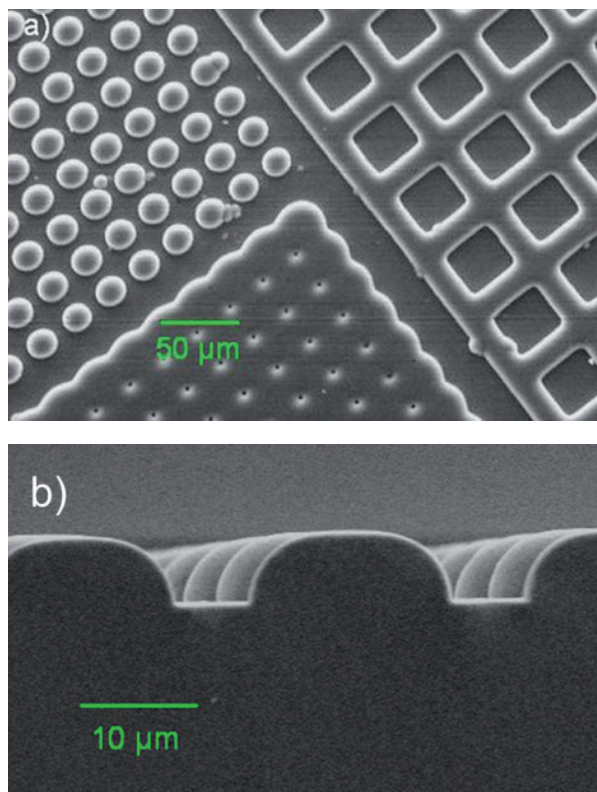


Fig. 3. Imágenes de SEM del molde elastomérico de polidimetilsiloxano. (a) Distintos patrones vista superior y (b) sección transversal.

puede apreciarse que la profundidad de los capilares es de aproximadamente 6 μm . Se puede considerar que las reacciones ocurren individualmente en microreactores. En el caso de los canales por ejemplo, el volumen de un canal como los mostrados es de aproximadamente $2.4 \times 10^4 \mu\text{m}^3$. Recordemos que 1 μL equivale a $1 \times 10^9 \mu\text{m}^3$ por lo que cada uno de estos capilares puede ser considerado un “microreactor”. En ellos ocurre la polimerización en forma compartimentalizada, y el calor generado durante la reacción es absorbido por el molde y el sustrato.

La figura 4a muestra la imagen de topografía de AFM de la película de PANi depositada en los canales en uno de los extremos del molde. Puede observarse que la morfología de las películas es homogénea, y que las zonas donde el molde hace contacto con el sustrato permanecen limpias. Para analizar la regularidad del depósito de la película, la sección transversal del capilar se analizó mediante un barrido lineal para obtener una perfilometría, mostrada en la figura 4b. Se observa la formación de una película

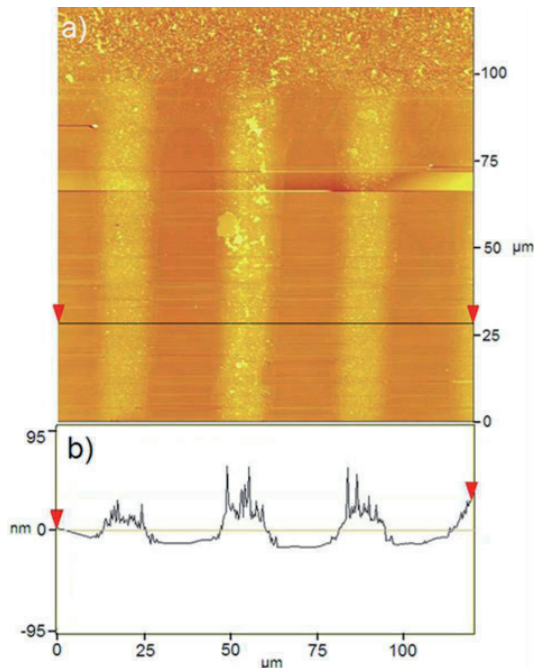


Fig. 4. (a) Imagen topográfica de AFM de líneas de PANi en relieve (zona clara) sobre el sustrato de silicio (zona oscura), la línea transversal indica la región donde se realizó una perfilometría de la película la cual es mostrada en la parte (b).

de espesor entre 20-40 nm. Se observa también, que la parte central de la película tiene mayor espesor, lo cual se debe posiblemente a la morfología del molde, que presenta una sección transversal tipo campana (figura 3b).

Estos resultados sugieren que la película depositada es influenciada por la forma de los canales del molde suave. El éxito de la técnica puede ser corroborado por la formación de una película con patrones de líneas bien definidas como se muestra en la imagen de AFM (figura 5a) de una película de PANi. Cabe mencionar que aunque el depósito de la película se lleva a cabo principalmente en el área de los capilares, algunos agregados de polímero se observan en el área de contacto entre el molde y el sustrato (círculo en la figura 5b). Estos precipitados fueron sintetizados en el área de los capilares, sin embargo durante el proceso de remoción del molde o en el proceso de lavado de la película probablemente se desprendieron de la película continua y se adhirieron al sustrato.

Existen varios parámetros bien conocidos que han sido estudiados en la preparación de películas de

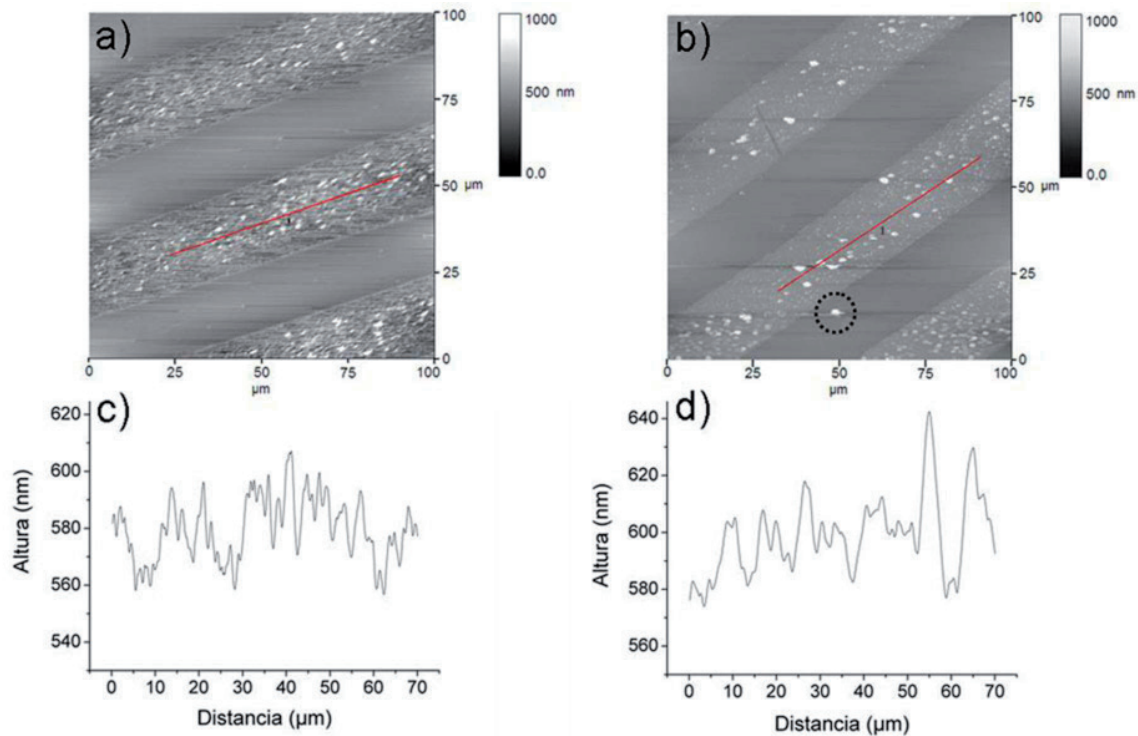


Fig. 5. Imágenes de AFM de sustratos de silicio con PANi depositada mediante el método de polimerización in situ en capilares a una concentración de anilina de (a) 10mM y (b) 500 mM. Perfil de altura adquirido de las imágenes topográficas de AFM de las películas preparadas a (c) 10 mM y (d) 500 mM. En estas imágenes la escala topográfica es absoluta y no indica el grosor de la película depositada.

PAni *in situ*, tales como la viscosidad y la presencia de aditivos. En este trabajo se estudió el efecto de la concentración de anilina en la mezcla reactiva. Se encontró que las películas preparadas a baja concentración (10 mM) muestran menor presencia de precipitados en la superficie y una menor rugosidad, como se observa en el perfil de la imagen topográfica de AFM (figura 5c). Estos resultados son corroborados por los valores de rugosidad cuadrática promedio de la sección transversal de la película (R_{rms}). Para las películas preparadas a una mayor concentración se observó un valor de 13.5 nm, mientras que para las películas preparadas a 10 mM la R_{rms} fue de 10.9 nm. Los resultados sugieren que la rugosidad de la película disminuye cuando se utilizan bajas concentraciones de mezcla reactiva.

Estos resultados coinciden con lo reportado para la síntesis de las películas de PAni *in situ* en medio acuoso,²⁰⁻²³ y sugieren un mayor control en el grosor de las películas de PAni. Estas características son de interés para el desempeño de la película de PAni al ser usada por ejemplo, como un electrodo. Por otra parte, en las películas de PAni obtenidas en presencia de PVAL como aditivo, se observa un aumento en el espesor de la película, lo que pudo ser resultado del incremento en el depósito de PAni asociado al incremento en la adhesión al sustrato o a la absorción del PVAL en la película de PAni durante el crecimiento de la misma.

Finalmente, las películas de PAni depositadas en sustratos de silicio fueron analizadas por SEM y se observaron algunos defectos comunes en el proceso de MIMIC. Uno de ellos fue la presencia de depósitos incompletos, producidos posiblemente por el aire ocluido en los capilares, como el indicado en la figura 6a, además de depósitos extras en el área de contacto entre el molde y el sustrato, producidos ya sea por defectos en el grabado del molde maestro o por el movimiento del molde durante la preparación de la película (figura 6b).

Los resultados muestran que aunque existen algunos aspectos en los que hay que profundizar, el empleo de las técnicas conjuntas de MIMIC y la polimerización in situ de anilina da como resultado películas depositadas de alta calidad. Además, esta técnica permite la preparación de películas de PAni de espesores menores a los 50 nm, que debido a la

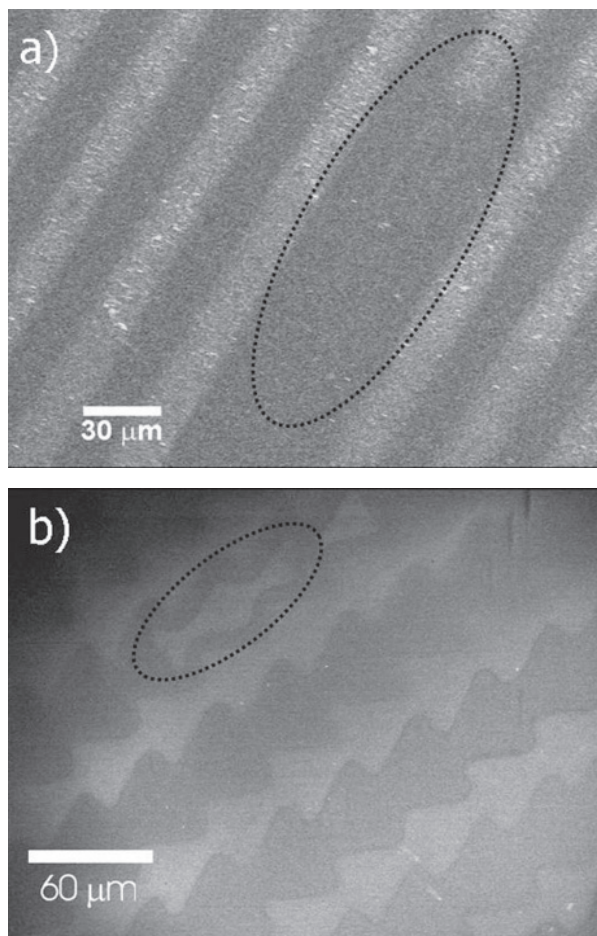


Fig. 6. Imágenes de SEM de la película de PAni sobre sustrato de silicio con defectos durante el depósito: (a) capilar sin llenar y (b) defectos de impresión en la película.

baja procesabilidad de este polímero, son de gran importancia en aplicaciones como dispositivos electrónicos.

CONCLUSIONES

En este trabajo, películas de PAni con patrones definidos y de espesor menor a 50 nm fueron obtenidas mediante la combinación de las técnicas de micromoldeo en capilares (MIMIC) y la polimerización química in situ de anilina.

De acuerdo al análisis por AFM, se encontró que la rugosidad de las películas depositadas es dependiente de la concentración de anilina. Además, el uso de aditivos como el PVAL promovió el incremento en el espesor de la película.

Se presenta un método rápido, sencillo y económico para preparar películas con patrones de PANi de grosor variable sobre sustratos de silicio usando la técnica de litografía suave y puede ser utilizada en la preparación de dispositivos de dimensiones submilimétricas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Mary Cruz Reséndiz y a Rene Tapia Guardián por su apoyo técnico en el AFM y en el SEM respectivamente.

Esta investigación fue parcialmente financiada por CONACYT a través del proyecto J50313.

REFERENCIAS

1. Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Nature* 1995, 376, 581.
2. Kumar, A.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 63, 2002.
3. Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1994, 10, 1498.
4. Wilbur, J. L.; Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Adv. Mater.* 1995, 7, 649.
5. Xia, Y.; Kim, E.; and Whitesides, G. M. *Chem. Mat.* 1996, 8, 1558-1567.
6. Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 5722-5731.
7. K.S Lee, G. Blanchet, F.Gao, Y.L. Loo, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 074102.
8. L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton, *Langmuir*, 1995, 11, 3913.
9. Z. F. Li and E. Ruckenstein, *Macromolecules*. 2002, 35, 9506.
10. Z. Huang, P.-C. Wang, A.G. MacDiarmid, Y. Xia, and G. M. Whitesides *Langmuir* 1997, 13, 6480-6484.
11. Guan, F.; Chen, M.; Yang, W.; Wang, J.; Zhang, R.; Yang, S.; Xue, Q. *Colloids and Surfaces*, 2005, 257-258, 117-122.
12. Sayre, C.N.; Collard, D.M. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 909.
13. Marikkar, F. S.; Carter, C.; Kieltyka, K.; Robertson, J. W. F.; Williamson, C.; Simmonds, A.; Zangmeister, R.; Fritz, T.; Armstrong, N. R. *Langmuir*. 2007, 23, 10395-10402.
14. Kim, J.-Y.; Kwon, M.-H.; Kim, J.-T.; Kwon, S.; Ihm, D.-W.; Min, Y.-K. *J. Phys. Chem. C*. 2007, 111, 11252-11258.
15. D.M. Collar and C.N Sayre, D.M. Collard and C.N. Sayre. *Synth. Met.* 1997, 84, 329.
16. Wallace, G.G., Spink, G.M., Kane-Maguire, Leon, A.P., Teasdale, P.R., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, 2002, Cap. 4, p 131.
17. Mazeikiene R.; Malinauskas A, *Synthetic Metals*, 2000, 108, 9-14.
18. Dubois, L. H.; Nuzzo, R.G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992, 43, 437.
19. R. Sfez, L. De-Zhong, I. Turyan, D. Mandler, and S. Yitzchaik, *Langmuir*. 2001, 17, 2556-2559.
20. Hari Singh Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 1997, 2, p. 509.
21. J. Yue and A.J. Eptein, *J. Amer. Chem. Soc.* 1990, 112, 2800.
22. J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Eptein and A.G. MacDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.* 1991, 113, 2668.
23. J. Yue and A.J. Eptein, *Macromolecules*. 1991, 24, 4441.