



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Materiali polimerici nanostrutturati per il controllo della morfologia su scala nanometrica

C. De Rosa, F. Auriemma, C. Diletto, P. Morvillo



Report RdS/2012/214

MATERIALI POLIMERICI NANOSTRUTTURATI PER IL CONTROLLO DELLA MORFOLOGIA SU SCALA NANOMETRICA

C. De Rosa, F. Auriemma, C. Diletto (Università di Napoli "Federico II" – Dipartimento di Chimica)
P. Morvillo (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Descrizione delle attività svolte e risultati	6
<i>Compositi nanostrutturati a base di copolimeri a blocchi: teoria e potenzialità</i>	6
<i>Compositi nanostrutturati a base di copolimeri a blocchi: metodologia sperimentale e risultati</i>	8
Conclusioni	11
Riferimenti bibliografici	12
Abbreviazioni ed acronimi	13
Curriculum Scientifico	14

Sommario

La presente attività di ricerca ha avuto l'obiettivo di sviluppare un sistema ibrido innovativo in cui un copolimero a blocchi nanostrutturato è selettivamente caricato con nanoparticelle inorganiche conduttive.

I copolimeri a blocchi (BCPs) consistono in macromolecole distinte di due o più omopolimeri, covalentemente legate e che tendono a segregare in microdomini distinti a causa delle loro mutue repulsioni [1, 2]. Questo genera la formazione spontanea di nanostrutture che sono state considerate utili alla creazione di *patterns* regolari su scala nanometrica e che sono importanti per diverse tecnologie su film sottile [3, 4, 5]. I microdomini dei BCPs nanostrutturati (sfere, cilindri o lamelle) formati spontaneamente per *self-assembly* [1-5], possono agire da *hosts* per sequestrare *nanofillers* di appropriata affinità chimica e geometrica producendo un ordine a lungo raggio nel posizionamento delle nanoparticelle [6]. I BCPs sono, quindi, materiali ideali per agire da "impalcatura" nell'ingegneria di nuovi nanocompositi, dove la distribuzione di particelle *guest* è guidata dall'ordine della matrice *host*. Questo genera un assemblaggio gerarchico di nanostrutture ibride organico-inorganico (polimero-metallo) in cui un livello di *self-assembly* guida il successivo. La chiave per l'ingegneria di questi materiali è l'abilità nel controllare la morfologia finale delle nanostrutture dei BCP e nell'ottenere un'infiltrazione selettiva di nanoparticelle in microdomini specifici delle nanostrutture. Nel presente progetto è stato utilizzato un copolimero a blocchi amorfo, poli(stirene-*b*-metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA), con frazione in volume scelta in modo tale da ottenere morfologia di tipo lamellare. Film sottili sono stati preparati mediante spin-coating o drop-casting a T_{amb} su un substrato trasparente e conduttivo quale ITO (Indium Tin Oxide). La scelta di questo substrato ha consentito di ottenere una orientazione perpendicolare dei microdomini lamellari di PS e PMMA formati per *self-assembly*. Infine, è stato realizzato un nanocomposito ibrido mediante incorporazione selettiva di nanoparticelle di oro all'interno dei domini di PS utilizzando un processo innovativo basato sull'evaporazione e condensazione di nanoparticelle metalliche [7, 8], le quali diffondono nei domini preferenziali formando nanoparticelle con selettività spaziale sulla superficie del film, in particolare dopo successivi trattamenti di ricottura.

Introduzione

Negli ultimi anni l'interesse nei confronti dell'elettronica organica è enormemente cresciuto sia a livello di ricerca accademica che industriale; la portata dei risultati raggiunti ha avuto un forte impatto su molti settori dell'economia. Questa nuova tendenza è conseguenza del vantaggio dell'elettronica organica, rispetto all'inorganica, di permettere la realizzazione di dispositivi su substrati sottili e flessibili, su larga area e a bassi costi di produzione, sfruttando quelle che sono le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche dei materiali utilizzati: oligomeri, polimeri organici coniugati o, ancora, copolimeri a blocchi.

La sintesi di composti organici espressamente ideati per applicazioni in elettronica è diventata un'attività di ricerca significativa in Chimica dei Materiali. Ciò è stato determinato dalla considerazione che una nuova generazione di materiali elettro-ottici, con caratteristiche per alcuni aspetti superiori a quelle dei materiali inorganici, poteva trovare spazio nel mercato. Le applicazioni di questi materiali sono, in principio, quelle già note per i corrispondenti materiali inorganici, ad esempio transistor a effetto di campo (FET), diodi emettitori di luce (LED), celle fotovoltaiche, sensori chimici. Il valore aggiunto portato dai materiali organici riguarda le innumerevoli possibili varianti sintetiche che consentono, in linea di principio, una modulazione fine, cioè a livello molecolare, delle proprietà richieste ed una maggiore facilità di lavorazione, attraverso tecniche di deposizione sottovuoto o addirittura da soluzione, queste ultime chiaramente inapplicabili nel caso dei sistemi inorganici.

Lo sviluppo dell'elettronica organica è stato, negli ultimi anni, affidato principalmente allo studio dei polimeri conduttivi o di nanocompositi, in cui nanoparticelle metalliche o magnetiche sono disperse in una matrice polimerica costituita da un omopolimero amorfo. Nanoparticelle metalliche, semiconduttive o magnetiche, hanno la potenzialità di diventare "building blocks" fondamentali per la microelettronica, ottica e dispositivi di memoria, grazie alle loro proprietà uniche di agire da ponte tra il mondo molecolare e quello macroscopico. Tuttavia, l'utilizzo delle nanoparticelle è rallentato dalla nostra attuale limitata capacità di organizzarle in *arrays* periodici di strutture predefinite. L'approccio innovativo e promettente utilizzato nell'attività di ricerca oggetto del presente rapporto consiste nell'utilizzo di copolimeri a blocchi (BCPs), piuttosto che omopolimeri, come matrice per la dispersione delle nanoparticelle, in cui la matrice nanostrutturata agisce da guida nell'organizzazione ordinata delle nanoparticelle in un processo di *self-assembly* reciproco che permette l'ottenimento di ordine a lungo raggio nel posizionamento dei nanofillers. BCPs formano spontaneamente nanostrutture ordinate con dimensioni e topologie controllabili (10-100 nm), grazie al fenomeno di *self-assembly* [1-5] generato da separazione di fase tra i blocchi polimerici incompatibili. Si formano, quindi, nanostrutture periodiche costituite da microdomini (sferici, cilindrici o lamellari) di dimensioni nanometriche. All'interno di microdomini specifici di tali strutture, possono essere inserite selettivamente nanoparticelle funzionalizzate mediante tecniche di fabbricazione implementabili su

scala industriale (es. spin coating). Questo processo produce spontaneamente la dispersione delle particelle nella matrice polimerica in maniera predeterminata e con una disposizione spaziale ordinata. Il confinamento di nanoparticelle metalliche in domini di dimensioni nanometriche assicura un cammino percolativo continuo ai portatori di carica, quindi in grado di assicurare elevate prestazioni al dispositivo risultante. L'attività di ricerca svolta ha avuto, quindi, come obiettivo principale l'ideazione, progettazione e realizzazione di nuovi materiali ibridi (polimerico/inorganico) da impiegarsi come componente attivo in dispositivi per applicazione in microelettronica. In particolare, sono stati sviluppati dispositivi in cui nanoparticelle metalliche sono state disperse selettivamente nei domini del copolimero a blocchi impiegato.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Compositi nanostrutturati a base di copolimeri a blocchi: teoria e potenzialità

I copolimeri a blocchi, negli ultimi anni, hanno suscitato grande interesse nel campo delle nanotecnologie [5, 9-12] data la loro capacità di auto-organizzarsi in strutture aventi periodicità su scala nanometrica. Essi sono materiali polimerici in cui macromolecole di due o più omopolimeri differenti (blocchi) sono chimicamente legati tra loro per formare macromolecole complesse con architettura lineare o non lineare. Se i diversi blocchi polimerici sono chimicamente incompatibili si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle differenti macromolecole in diversi microdomini. I microdomini formati non sono disposti in maniera casuale, ma mostrano una disposizione regolare da cui deriva la formazione di strutture periodiche. Questo fenomeno, detto di "*self-assembly*", determina la formazione spontanea di nano strutture [1,2]. Il *self-assembly* è associato alla competizione tra la tendenza alla separazione di fase, dovuta all'incompatibilità dei blocchi, e la connettività chimica che lo impedisce; si formano così strutture periodiche con tendenza alla minimizzazione dell'area di contatto tra i microdomini incompatibili. Le microstrutture ottenibili possono avere diverse geometrie, con formazione di domini sferici, cilindrici o lamellari, in dipendenza della natura chimica dei blocchi e delle masse molecolari relative dei blocchi, cioè dalla composizione in frazione in volume, mentre la dimensione dei nanodomini e la periodicità dipendono dalle masse molecolari dei singoli blocchi. E' possibile quindi modulare periodicità e dimensioni dei nanodomini delle nanostrutture in intervalli abbastanza ampi, da poche decine a centinaia di nanometri, attraverso la modifica delle masse molecolari dei blocchi.

I copolimeri a blocchi hanno trovato applicazioni, ormai considerate classiche, come elastomeri termoplastici. Solo recentemente essi hanno suscitato grande interesse per applicazioni nel campo delle nanotecnologie [6]. Infatti, la possibilità di manipolare attraverso sintesi chimica l'architettura molecolare e i pesi molecolari dei blocchi rende questi sistemi ideali per la progettazione di nanostrutture per applicazioni specifiche, come ad esempio la creazione di *patterns* ordinati sulla superficie di film sottili,

difficilmente realizzabili con le tecniche tradizionali di litografia e di grande importanza per l'industria elettronica ed optoelettronica.

Il completo sviluppo dei copolimeri a blocchi per applicazioni industriali nel campo delle nanotecnologie richiede, tuttavia, ordine su larga scala e precisa orientazione dei domini. Innanzitutto per le applicazioni più promettenti è necessario preparare film sottili di copolimeri a blocchi con spessori di

poche decine di nanometri a diversi micrometri mediante casting, spin-coating o dip-coating, a partire da soluzioni relativamente diluite (approssimativamente 1-5% in peso) su substrati solidi. Successivamente, è necessario indurre orientazione dei microdomini e ordine su larga scala delle morfologie ottenute; a tal proposito, le strategie applicabili sono di svariato tipo [5], tra cui, ad esempio, l'applicazione di campi elettrici esterni [13-15]. L'integrazione di queste tecniche costituisce un elegante approccio bottom-up per la fabbricazione di *patterns* ordinati sulla superficie di film polimerici. In generale, l'approccio bottom-up nella costruzione di nanostrutture consiste nel partire da piccoli componenti (molecole o aggregati di molecole) e di controllarne e indirizzarne l'assemblaggio. Con queste strategie bottom-up, i componenti attivi di un qualunque dispositivo optoelettronico sono direttamente le strutture ottenute dal processo di autoassemblaggio e l'utilizzo dei BCPs costituisce un approccio bottom-up particolarmente versatile ed elegante.

Oltre al patterning di superfici, cioè la creazione di *patterns* ordinati su superfici di film sottili mediante approccio bottom-up, le nanostrutture di BCP che si formano spontaneamente trovano interessanti applicazioni come matrici di nanocompositi, una classe di materiali compositi costituiti da matrice polimerica e rinforzi particellari (*nanofillers*) aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro. Infatti, le nanostrutture ordinate, formate per *self-assembly*, possono essere utilizzate come matrici (*host*) per l'inclusione di molecole ospiti (*guest*) e la dispersione di differenti tipi di nanoparticelle al fine di ottenere nanocompositi con proprietà fisiche speciali [6]. La grande innovazione di questi studi consiste nel fatto che l'utilizzo come matrice di copolimeri a blocchi, quindi materiali già nanostrutturati, invece di omopolimeri, offre l'importante opportunità di controllare la distribuzione spaziale e orientazionale dei *nanofillers*. Le nanoparticelle attive, che inducono proprietà specifiche, non sono, infatti, distribuite a caso nella matrice polimerica ma sono sequestrate nei microdomini ordinati e, quindi, distribuite in modo ordinato nella matrice: questo permette un maggiore controllo delle proprietà fisiche finali dei nanocompositi. Le possibili prospettive aperte dallo sviluppo di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi sono legate alla possibilità di ottenere il massimo miglioramento delle proprietà fisiche finali del materiale e alle molteplici applicazioni che possono emergere dalla presenza di ordine a lungo raggio nella disposizione spaziale di nanoparticelle. In tal modo è possibile sfruttare sia le proprietà fisiche della matrice polimerica già nanostrutturata, sia le caratteristiche "nanospecifiche" dei componenti inclusi.

In particolare l'auto-assemblaggio di molecole organiche combinate con componenti inorganici, permette potenzialmente la realizzazione di dispositivi elettronici a base di matrici organiche. L'uso di questi nuovi materiali in sostituzione dei classici materiali inorganici (ad esempio, silicio drogato) offre una serie di vantaggi, quali l'ottenimento di apparecchiature flessibili e leggere, caratterizzate da un'area attiva di dimensioni nanometriche, attraverso processi di produzione semplici e di basso costo [16,17].

Compositi nanostrutturati a base di copolimeri a blocchi: metodologia sperimentale e risultati

L'attività di ricerca svolta si è incentrata sullo studio strutturale e morfologico di copolimeri a blocchi amorfi verificando, al contempo, la possibilità di ottenere con questi materiali nanostrutture ordinate utili a realizzare nanocompositi da utilizzare come strati attivi all'interno di dispositivi opto-elettronici. La realizzazione del materiale nanocomposito è stata effettuata utilizzando un copolimero di-blocco poli(stirene-*b*-metilmetacrilato) (PS-*b*-PMMA) acquistato presso la *Polymer Source Inc.* Il materiale è caratterizzato da masse molecolari dei blocchi e frazioni in volume tali da garantire la formazione di nanostrutture con geometria di tipo lamellare. Film sottili dello spessore di 70 nm sono stati ottenuti mediante tecniche quali spin coating e drop casting a partire da soluzioni piuttosto diluite (2% e 0.5% in peso rispettivamente) di copolimero in toluene utilizzando come substrato un ossido trasparente e conduttivo quale l'**ossido di indio drogato con stagno (ITO)** che è una soluzione solida di ossido di Indio (III) (In_2O_3) e ossido di stagno (IV) (SnO_2), tipicamente in percentuale in peso intorno al 90% In_2O_3 e 10% SnO_2 .

In particolare, il substrato di ITO utilizzato ha permesso di controllare l'orientazione dei microdomini lamellari di PS-*b*-PMMA come si può osservare dalle immagini TEM (*Transmission Electron Microscopy*) di figura 1 [18]. L'acquisizione di tale immagine è stata effettuata sottoponendo il materiale ad un processo di *staining* con vapori tetrossido di rutenio (RuO_4), che è in grado di reagire con i doppi legami aromatici del PS e, quindi, marcarne i corrispondenti domini. Nella figura 1 è possibile notare la presenza di domini lamellari di PS (le regioni scure) e PMMA (le regioni chiare) orientati perpendicolarmente rispetto al substrato, con spacing medio pari a 13 nm per i domini di PS e 19 nm per quelli di PMMA [18]. L'orientazione perpendicolare rispetto al substrato dei domini lamellari è stata ottenuta grazie all'impiego del substrato di ITO, che mostra una superficie neutra con assenza di interazioni preferenziali con i domini di PS e PMMA. Questo ha permesso, quindi, un controllo accurato sia del comportamento superficiale del copolimero a blocchi che dell'affinità relativa di due componenti rispetto alla superficie. Questo controllo è di particolare importanza per la progettazione di una nanostruttura particolare che potrà essere utilizzata per ospitare, in maniera selettiva, nanoparticelle metalliche conduttive. Tuttavia, in assenza di campi esterni, le lamelle sono allineate verticalmente ed orientate secondo direzioni casuali. In altre parole, l'uso

del substrato di ITO ha reso possibile il raggiungimento di un'orientazione perpendicolare delle lamelle con ordine a corto raggio nel parallelismo tra le superfici lamellari stesse.

È stata successivamente studiata la possibilità di utilizzare le strutture lamellari di figura 1 per realizzare un nanocomposito ibrido in cui nanoparticelle metalliche risultano selettivamente sequestrate in uno specifico dominio.

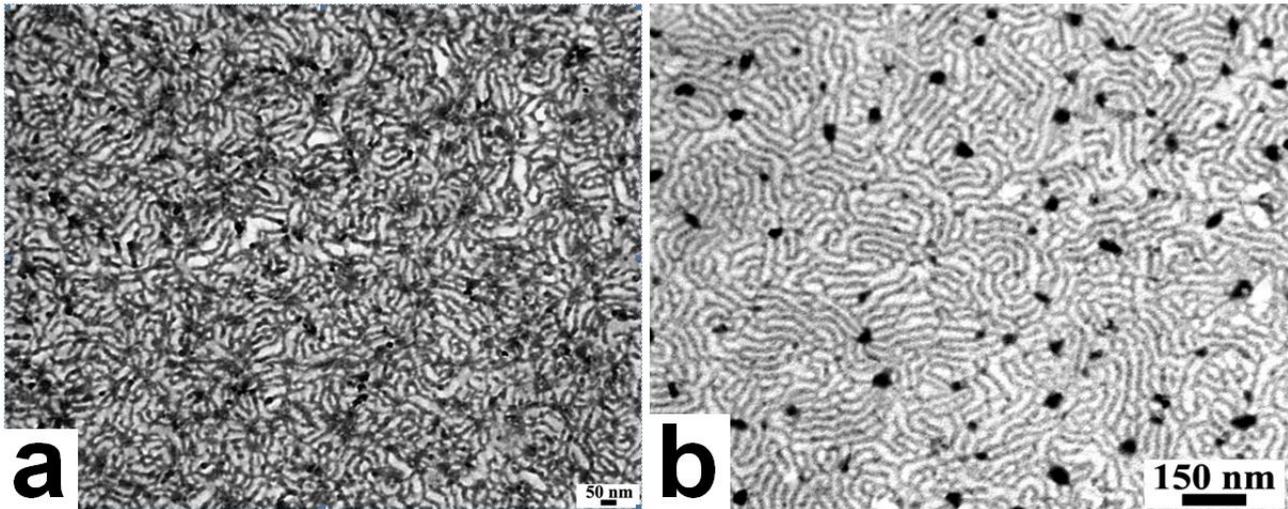


Figura 1. Immagini TEM bright-field di un film sottile (70 nm) di PS-*b*-PMMA depositato su substrato di ITO mediante spin-coating (3000 rpm, 30s) di una soluzione al 2% in peso in toluene (a) e di un film sottile di PS-*b*-PMMA depositato su substrato di ITO mediante drop-casting di una soluzione allo 0.5% in peso in toluene (b).

In generale, l'inclusione selettiva di nanoparticelle funzionalizzate può essere ottenuta mediante sintesi in-situ di nanoparticelle modificate superficialmente o mediante sintesi ex-situ e co-assembly successivo di nanoparticelle e BCPs [6]. È stato quindi realizzato un nanocomposito ibrido incorporando nanoparticelle di oro (AuNPs) all'interno delle strutture lamellari del PS-*b*-PMMA utilizzando un metodo semplice ed innovativo basato su una deposizione selettiva di nanoparticelle di oro termicamente evaporate e successivamente condensate sulla superficie del film in alto vuoto [19, 20]. Nella figura 2a viene mostrata l'immagine TEM di film del copolimero di figura 1 trattato con RuO₄ e decorato con particelle di oro mediante la tecnica di deposizione per evaporazione e condensazione in vuoto. La presenza degli *spots* neri indica chiaramente la formazione di nanoparticelle di oro sulla superficie del film. L'inclusione selettiva delle particelle di oro nei domini lamellari di PS è stata ottenuta dopo trattamento di annealing in vuoto a temperature superiori della T_g del copolimero ma inferiore rispetto a quella in cui si può avere degradazione del materiale. Nella figura 2b viene mostrata l'immagine TEM del film di figura 2a decorato con oro dopo annealing a 150 °C. E' evidente dall'immagine di figura 2b che le nanoparticelle di oro, rappresentate dagli *spots* neri, sono ora incluse solo nei microdomini più scuri di PS marcati con RuO₄. In queste condizioni, dopo ricottura, gli atomi del metallo diffondono all'interno dei domini preferenziali di

PS, portando così alla formazione di uno speciale nanocomposito caratterizzato da una matrice polimerica nanostrutturata in cui vi è un'alta dispersione di nanoparticelle di oro selettivamente incluse in uno dei due differenti domini lamellari.

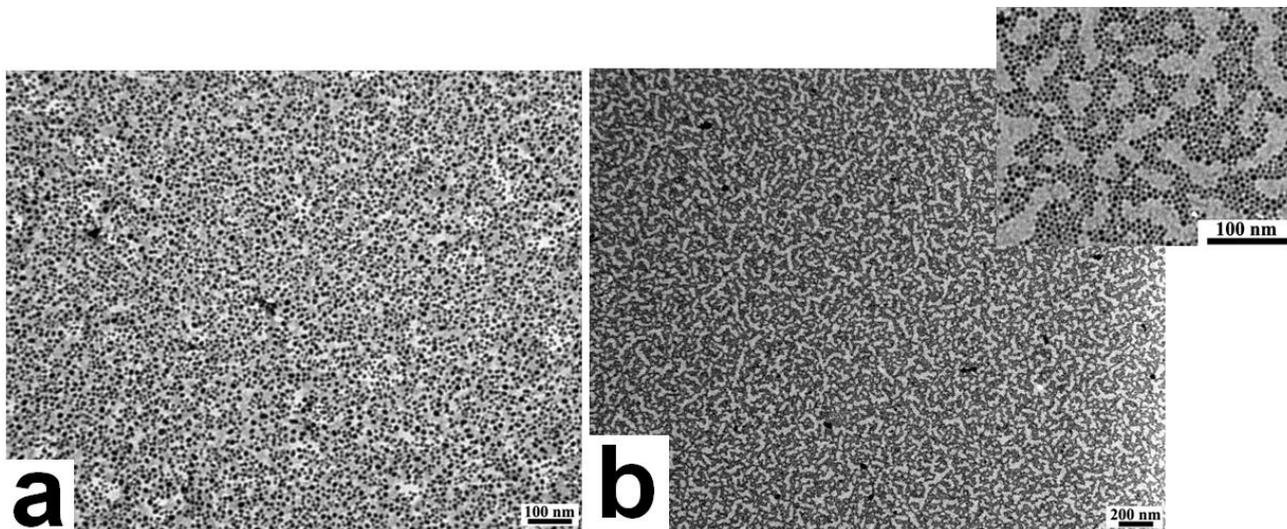


Figura 2. Immagini TEM di un film sottile di PS-*b*-PMMA depositato su substrato di ITO mediante spin-coating, trattato con RuO₄, e decorato con nanoparticelle di oro (a), e dopo annealing a 150 °C per sei ore in vuoto (b). Viene mostrata l'immagine b ad elevato ingrandimento.

E' stata successivamente valutata la possibilità di poter ottenere microdomini lamellari di PS-*b*-PMMA perpendicolari rispetto alla superficie del substrato di ITO e caratterizzati da ordine a lungo raggio, attraverso l'applicazione di campi elettrici esterni [13-15]. In questo metodo si sfrutta la differenza esistente tra i valori delle costanti dielettriche dei blocchi, ottenendo, così, strutture lamellari che tendono ad allinearsi nella direzione del campo elettrico applicato. Sottoponendo, quindi, film sottili di copolimero a blocchi ottenuti mediante spin-coating, ad un processo di annealing termico in vuoto in presenza di campo elettrico esterno ad intensità variabile, è stato possibile ottenere nanostrutture lamellari di PS-*b*-PMMA che tendono ad allinearsi parallelamente rispetto al campo elettrico applicato, come si può osservare nella immagine TEM riportata in figura 3.

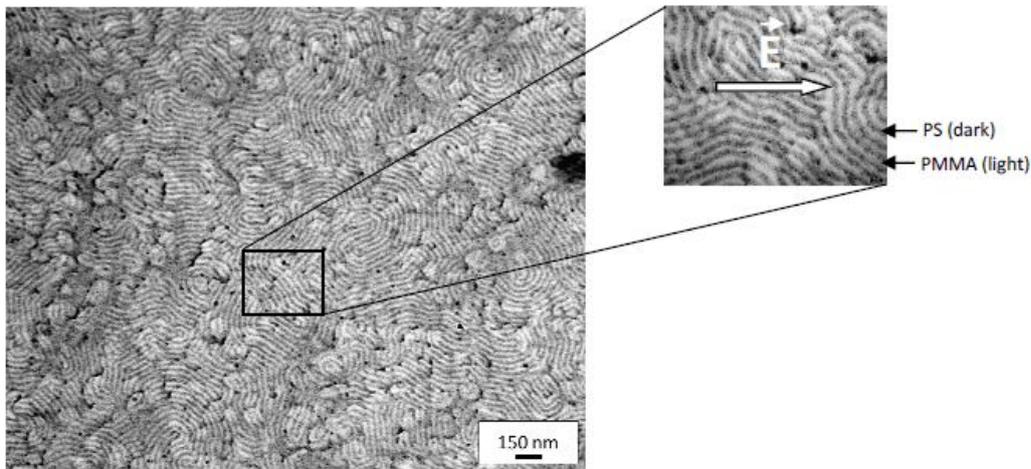


Figura 3. Immagine TEM di un film sottile di PS-*b*-PMMA ottenuto mediante spin-coating e sottoposto ad annealing termico sotto campo elettrico.

I risultati ottenuti indicano, innanzitutto, che il substrato di ITO è idoneo per l'ottenimento di nanostrutture in cui lamelle di PS e PMMA sono orientate perpendicolarmente rispetto alla superficie, questo grazie all'assenza di interazioni preferenziali con i microdomini. Ciò è risultato utile alla produzione di nanocompositi speciali, caratterizzati da un'inclusione selettiva di nanoparticelle metalliche in specifici domini. Anche i risultati preliminari avuti dall'applicazione di campi elettrici esterni, mostrano un miglioramento del grado di orientazione di tali strutture, evidenziando, quindi, la possibilità di ottenere morfologie caratterizzate da ordine a lungo raggio.

Conclusioni

L'attività di ricerca condotta è stata rivolta allo studio e alla realizzazione di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi nanostrutturati come matrice per l'infiltrazione selettiva di nanoparticelle di oro. È stato impiegato un copolimero a blocchi simmetrico PS-*b*-PMMA che, attraverso fenomeno di *self-assembly*, ha dato origine a nanostrutture di tipo lamellare caratterizzate da domini di PS alternati a domini di PMMA. La morfologia ideale richiesta per la preparazione del nanocomposito a base di AuNPs, deve essere caratterizzata da domini lamellari orientati perpendicolarmente rispetto alla superficie: questo è stato ottenuto grazie all'impiego di un substrato trasparente e conduttivo, l'ITO, caratterizzato da una superficie neutra che non ha dato luogo ad interazioni preferenziali con i domini di PS e PMMA. A partire da questa nanostruttura è stato poi realizzato un nanocomposito ibrido mediante incorporazione selettiva di nanoparticelle di oro all'interno dei domini di PS. In particolare, è stato utilizzato un metodo semplice ed innovativo che si basa su un processo di evaporazione termica di oro e successiva condensazione sulla

superficie del film in alto vuoto. Il successivo trattamento di annealing a 150 °C in vuoto, a temperatura superiore della T_g del polimero, ha indotto una diffusione spontanea degli atomi del metallo verso i microdomini preferenziali di PS, con formazione di uno speciale nanocomposito caratterizzato da una matrice polimerica nanostrutturata ed alta dispersione di AuNPs selettivamente incluse nelle lamelle verticali di PS. I tentativi preliminari di applicazione di campi elettrici esterni utili ad ottenere strutture con ordine a lungo raggio, hanno messo in evidenza un miglioramento nel grado di orientazione dei domini lamellari, che tendono ad allinearsi parallelamente rispetto alle linee del campo elettrico applicato.

Le strategie investigate nella presente attività offrono nuove possibilità alla realizzazione di vari tipi di nanocompositi per desiderate applicazioni, in relazione alle proprietà fisiche della matrice e a quelle nanospecifiche dei componenti inglobati. I risultati ottenuti aprono, ad esempio, la strada verso la realizzazione di nuovi dispositivi organici con funzioni che dipendono, esclusivamente, dalle proprietà delle molecole ospiti: dispositivi di memoria non volatile o celle solari organiche ad elevata efficienza.

Riferimenti bibliografici

1. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *"Block copolymer thermodynamics: theory and experiment"*, Annu. Rev. Phys. Chem., 41, (1990), 525-557.
2. L. Leibler, *"Theory of microphase separation in block copolymers"*, Macromolecules, 13, (1980), 1602-1617.
3. M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, A. Richard, D. H. Adamson, *"Block copolymer lithography: periodic arrays of $\sim 10^{11}$ holes in 1 square centimeter"*, Science, 276, (1997), 1401-1404.
4. P. Mansky, P. M. Chaikin, E. L. Thomas, *"Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications"* J. Mat. Sci., 30, (1995), 1987-1982.
5. C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *"Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns"*, Polymer, 44, (2003), 6725-6760.
6. M. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *"Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored functional materials"*, Adv. Mater., 17, (2005), 1331-1349.
7. I. A. Ansari, I. W. Hamley, *"Templating the patterning of gold nanoparticles using a stained triblock copolymer film surface"*, J. Mater. Chem., 13, (2003), 2412-2413.
8. C. De Rosa, F. Auriemma, R. Di Girolamo, R. Aprea, *"Selective Gold Deposition on a Nanostructured Block Copolymer Film Crystallized by Epitaxy"*, Nano Res., 4, (2011), 241-248.
9. G. Krausch, R. Magerle, *"Nanostructured thin films via self-assembly of block copolymers"*, Adv. Mater., 14, (2002), 1579-1583.
10. I.W. Hamley, *"Nanotechnology with soft materials"*, Angew. Chem. Int. Ed., 42, (2003), 1692-1712.
11. M. Lazzari, M. A. Lopez-Quintela, *"Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication"*, Adv. Mater., 15, (2003), 1583-1594.

12. W. Lu, A.M. Sastry, "Self-Assembly for Semiconductor Industry", IEEE Trans. Semicond. Manuf., 20, (2007), 421-431.
13. T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, "Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields", Science, 273, (1996), 931-933.
14. A. Onuki, J. Fukuda, "Electric Field Effects and Form Birefringence in Diblock Copolymers", Macromolecules, 28, (1995), 8788-8795.
15. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C.M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, "Nanosopic templates from oriented block copolymer films", Adv. Mater., 12, (2000), 787-790.
16. J. C. Scott, "Materials science: Is there an immortal memory?", Science, 304, (2004), 62-63.
17. K. S. Kwok, J. C. Ellenbogen, "Moletronics: future electronics", Mater. Today, 5, (2002), 28-37.
18. C. Diletto, P. Morvillo, R. Di Girolamo, C. De Rosa, F. Auriemma, "Nanocomposites from Block Copolymer Lamellar Nanostructures and Selective Gold Deposition", Journal of Nanosciences and Nanotechnologies, in press.
19. W. A. Lopes, H. M. Jaeger, "*Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds*", Nature, 414, (2001), 735-738.
20. W. A. Lopes, "Nonequilibrium self-assembly of metals on diblock copolymer templates", Phys. Rev., E 65, (2002), 031606/1-031606/14.

Abbreviazioni ed acronimi

BCPs – Copolimeri a blocchi

NPs – Nanoparticelle

PS-b-PMMA - poli(stirene-b-metilmetacrilato)

ITO - (Indium Tin Oxide)

AuNPs – Nanoparticelle di oro

TEM – Transmission Electron Microscopy

T_g – Temperatura di transizione vetrosa

Curriculum Scientifico

Gruppo di Fisica dei polimeri

Il Gruppo di Fisica dei Polimeri del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II" svolge ricerche in vari settori della chimica dei polimeri tra cui la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica e meccanica di materiali polimerici, in particolare di poliolefine e copolimeri di olefine, e di compositi a matrice polimerica. L'attività di ricerca ha come motivo dominante lo studio delle relazioni che intercorrono tra la struttura molecolare e le proprietà fisiche di polimeri cristallini. Queste ricerche hanno riguardato, più in particolare, lo studio delle strutture cristalline e delle proprietà fisiche e meccaniche di nuovi polimeri e copolimeri stereoregolari preparati con nuovi catalizzatori metallocenici. Molte delle proprietà di questi materiali sono state interpretate sulla base degli studi strutturali e sono state individuate possibili applicazioni pratiche. Questi studi hanno riaffermato la lunga tradizione della scuola italiana nel campo dello studio strutturale di poliolefine. Nell'ambito di questi studi strutturali un aspetto di un certo rilievo è stato lo studio del disordine strutturale che è spesso presente nella fase cristallina di polimeri e dell'organizzazione molecolare delle modificazioni mesomorfe di molti polimeri.

Obiettivo ultimo di questi studi è la completa comprensione delle relazioni che intercorrono tra la struttura del catalizzatore utilizzato per la preparazione dei polimeri, la struttura molecolare delle macromolecole prodotte (cioè stereoregolarità, regioregolarità, distribuzione di difetti e masse molecolari), la struttura cristallina dei polimeri e le proprietà fisiche e meccaniche dei materiali prodotti. Queste conoscenze consentono di progettare materiali con proprietà fisiche mirate attraverso il "design" del catalizzatore. Uno dei risultati di rilevanza non solo scientifica ma anche industriale è stato lo sviluppo, grazie a questi studi, di materiali flessibili ed elastomerici innovativi a base di polipropilene isotattico a stereoregolarità controllata e di copolimeri del propene, e di una nuova classe di elastomeri a rigidità controllata, definiti "elastomeri cristallini" a base di polipropilene sindiotattico e di suoi copolimeri con altre olefine.

Infine, attività di ricerca più recente riguarda lo studio di nanostrutture formate per segregazione di fase di copolimeri a blocchi semicristallini e amorfi. In questo campo, un tema di ricerca portante consiste nella preparazione e caratterizzazione di nano-compositi ibridi organico/inorganico utilizzando *nanocluster* metallici funzionalizzati in superficie dispersi in matrici polimeriche costituite dalle nanostrutture di copolimeri a blocchi. Questi materiali possono essere utilizzati in molte applicazioni nelle nanotecnologie, in particolare, in microelettronica e optoelettronica (memorie, sensori, cristalli fotonici etc.)