



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

NANOLITOGRAFIA DI FILM A BASE DI TITANIA

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatore: Dott.ssa Erika Zanchetta

Laureando: Michele Razzino

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

INDICE

Introduzione	
1 Nanolitografia	1
1.1 Litografia per imprinting	9
1.2 Litografia ottica	17
2 Titania e litografia	23
2.1 Proprietà fotocatalitiche	23
2.2 Patterning di Titania.	24
3 Sintesi sol gel	27
3.1 Sintesi soluzioni studiate	27
4 Risultati e commenti	31
4.1 Caratterizzazione	31
4.2 Master Digitale	46
4.3 Master Antiriflesso	55
4.4 Litografia ottica	61
5 Applicazioni65
5.1 Rivestimenti Antiriflesso65
6 Conclusioni71
Bibliografia73

Introduzione

Nella presente trattazione si propone uno studio di film a base di titania realizzati con tecnica sol-gel, in particolare in relazione al loro utilizzo nel campo della litografia termica ed ottica.

Nella prima parte, di natura teorica, vengono presentate la tecnica di sintesi sol-gel con la quale sono state realizzate le diverse soluzioni studiate, e le principali tecniche di micro- e nano- litografia utilizzate per il patterning dei film ottenuti. Nella seconda parte, di carattere sperimentale, sono state caratterizzate tali soluzioni con differenti tecniche di analisi come spettrometria e microscopia, e sono stati presentati i risultati relativi alle prove di imprinting eseguite. L'ultimo capitolo è stato poi riservato alla trattazione più specifica delle applicazioni tecnologiche dei sistemi studiati, in particolare sistemi ad alto indice di rifrazione, adeguatamente caratterizzati per la funzionalizzazione antiriflesso di superfici.

1 Micro e Nano Litografia

La microlitografia e la nanolitografia sono due branche della litografia di precisione, incentrate sulla riproduzione di strutture geometriche bidimensionali o tridimensionali su scala ridotta.

Si è soliti raggruppare sotto queste due categorie tutte quelle tecniche litografiche che consentono l'ottenimento di strutture di dimensioni pari o inferiori, rispettivamente, a $10\mu\text{m}$ e 100nm .

Il continuo sviluppo di queste tecnologie è il risultato in gran parte della richiesta sempre crescente da parte dell'industria ottico-elettronica di componentistica dalle dimensioni ridotte, e della necessità d'altro canto di disporre di processi produttivi economici e performanti applicabili su larga scala. Molti altri campi dell'industria si sono col tempo avvalsi dell'applicazione di queste tecniche, che riescono a garantire oggi un'ampia scelta di processi a basso costo, innovativi, con una grande resa e alta risoluzione del prodotto. Ciò ha portato alla nascita di diverse tecniche litografiche che verranno esposte nel seguente paragrafo, affrontando per ognuna i vari sviluppi e applicazioni. Nei paragrafi 3.1 e 3.2 verranno invece trattate più in dettaglio la nanolitografia per stampa (nanoimprinting) e la litografia ottica, utilizzate nel presente lavoro di tesi. Si possono individuare due gruppi principali di tecniche litografiche, quelle basate su radiazioni elettromagnetiche e quelle che prevedono il contatto diretto (stampa) tra un master ed il resist.

La *litografia ottica*, o fotolitografia, è stata una delle prime tecniche di litografia su scala micro e nanometrica, cominciando a svilupparsi già nei primi anni '70 sulla spinta evolutiva di importanti produzioni industriali, in particolare legate all'elettronica, come ad esempio quella dei semiconduttori e dei circuiti stampati. Si tratta di una tecnica in costante evoluzione e miglioramento, e pur essendo stata sopravanzata per alcuni aspetti da nuove forme di litografia, continua ancora oggi a rivestire una grande importanza nella produzione industriale, specie in combinazione altre tecniche. Si basa in prima analisi sulla rimozione selettiva di zone di film tramite l'esposizione - mediata da una maschera - di una sostanza fotosensibile alla luce, al fine di trasferirvi un pattern geometrico: con tale tecnica si riescono a riprodurre efficacemente strutture con una risoluzione dell'ordine di poche decine di nanometri. Con successive esposizioni poi, si è in grado di creare strutture tridimensionali, sovrapponendo grazie a esposizione multiple diversi pattern l'uno sull'altro. Il processo nella sua generalità si compone di alcuni passaggi fondamentali facilmente individuabili. Si inizia con il rivestimento tramite spin coating della superficie del substrato - precedentemente pulita - con il polimero fotosensibile. Eliminato l'eccesso di solvente, si espone dunque il campione alla radiazione luminosa, solitamente nel campo dell'ultravioletto, previa interposizione della maschera schermante. Si ha quindi una diversa reazione all'esposizione a seconda che il resist abbia comportamento positivo o negativo: nel primo caso, il più comune, il resist diventa solubile una volta esposto, per cui nella successiva fase di sviluppo il liquido utilizzato come solvente andrà a rimuovere selettivamente le zone della superficie esposte replicando così le strutture presenti sulla maschera. Segue un trattamento di etching (con liquido o plasma) che permette di rimuovere le parti di substrato non protette dal

fotoregist, ed infine si procede alla rimozione di quest'ultimo, in modo da mettere in luce il substrato su cui si è riprodotto il pattern originario. Oltre a questi citati, verranno esposti più approfonditamente al paragrafo 1.2 i vari passaggi e le varianti che sono state implementate nel tempo.

Una tecnica affine alla litografia ottica è individuabile nella *Litografia interferenziale (Interference Lithography - IL)*. Questo tipo di litografia sfrutta l'azione combinata di due o più fasci radianti per formare un pattern geometrico tramite interferenza costruttiva. Il processo che segue questa esposizione è quello comune alle diverse forme di litografia ottica, in quanto il pattern una volta trasferito in tal modo al resist del campione, viene trasferito anche al substrato sottostante tramite etching, nel quale il film polimerico già inciso funge da maschera. Si riescono in tal modo a trasferire pattern su grandi aree, partendo anche da un solo fascio radiante che viene diffratto in raggi secondari, anche se sfruttando il fenomeno dell'interferenza d'onda si ha come limitazione l'uso obbligato di pattern periodici, il cui periodo è ovviamente legato alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata. Questa tecnica consente di avere una buona risoluzione nel prodotto finale: in particolare utilizzando un sistema ad immersione in fluido con alto indice di rifrazione, è stata dimostrata la possibilità di riprodurre componenti con un passo di 32 nm (French et al., 2005) tramite radiazione di lunghezza d'onda 193 nm, mentre strutture con passo ancora inferiore, pari a 12.5 nm, sono state prodotte usando una sorgente di radiazione ultravioletta con lunghezza d'onda di 14.5 nm (Solak et al., 2007).

La *Litografia nel profondo ultravioletto (EUV)* è una forma di litografia ottica relativamente recente, che utilizza una radiazione di lunghezza molto corta, dai 10 a i 14 nm, con un'energia compresa tra le decine e le centinaia di elettronVolt. Derivata dalla comune litografia ottica ad UV, fa parte delle tecniche di litografia di nuova generazione (NGL) così come la litografia a raggi X e la litografia a proiezione elettronica-ionica. La radiazione è in tal caso prodotta dalla ionizzazione di alcuni elementi come Xe o Sn con la conseguente produzione di plasma, oppure con l'utilizzo di *laser ad eccimeri*. Il percorso che tale radiazione compie deve rigorosamente avvenire nel vuoto perché gli elettroni nel campo dell'EUV vengono assorbiti con estrema facilità dalla materia. Si utilizzano a tal fine sistemi di maschere che non lavorano e in trasmissione, ma in riflessione. I resist impiegati, dotati di elevata sensibilità alle ridotte lunghezze d'onda, devono possedere anche una buona selettività ad etching ed una struttura multistrato: la deposizione di film stratificati di resist con differenti indici di riflettività permette infatti di 'trattenere' in superficie un quantitativo maggiore di radiazione, che altrimenti verrebbe assorbita facilmente anche in profondità. La radiazione una volta raggiunta la superficie del resist genera elettroni secondari e fotoelettroni, che se non adeguatamente limitati e controllati (tramite schermature) possono incidere notevolmente sulla qualità del prodotto, limitandone l'effettiva risoluzione, il cui limite si aggira attorno ai 70nm.

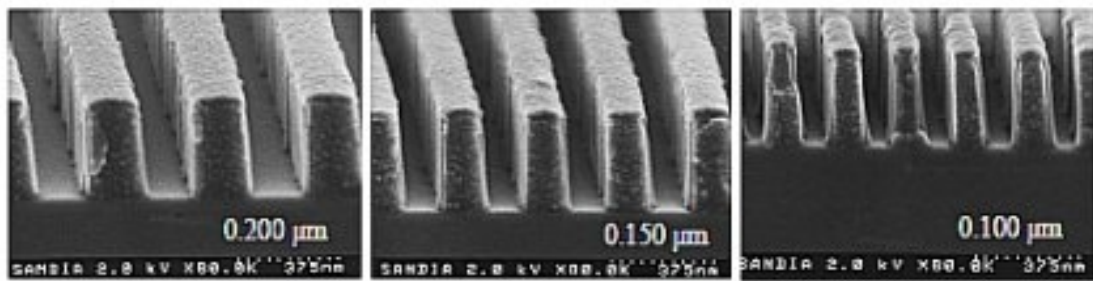


Fig. 1.1 Pattern con strutture lineari di ampiezza 200, 150 e 100 nm ottenute con litografia EUV.

Una ulteriore tipologia di litografia basata sull'esposizione di resist a radiazioni elettromagnetiche è rappresentata dalla *Litografia ai raggi X (XRD)*. Grazie alla ridottissima lunghezza d'onda della radiazione, inferiore al nanometro in questa tecnica non si presenta la diffrazione dovuta all'effetto di prossimità, tipica ad esempio della litografia ottica precedentemente vista. Comparata a quest'ultima poi, presenta una minore sensibilità alla presenza di particelle estranee, e la possibilità di avere una grande profondità di focus indipendentemente dal tipo di substrato. Tra tutte le tecniche di litografia sub-micrometriche è poi quella in grado di garantire la maggior resa in termini di numero di campioni improntati per unità di tempo. Sono stati pubblicati diversi studi riguardanti stampe con risoluzione anche inferiore ai 20 nm, aprendo la strada a numerose migliorie, specie volte alla riduzione dei costi di processo ancora elevati, che nel prossimo futuro potrebbero portare questa tecnica a rivestire un ruolo di grande importanza nella produzione di dispositivi elettronici miniaturizzati. Il processo risulta simile alla litografia a prossimità. I raggi X a cortissima lunghezza d'onda vengono prodotti tramite sorgenti a bombardamento elettronico o acceleratori di particelle (sincrotroni) e con essi si espone la superficie del materiale, cui è stata sovrapposta una maschera. Quest'ultima è costituita da due strati: l'uno trasparente alla radiazione, e quindi realizzato con materiali a basso numero atomico (nitruro di silicio), l'altro realizzato con materiali che risultano opachi ai raggi X (oro, tantalio, tungsteno o loro leghe) in modo da conferire un pattern alla maschera stessa. Poiché l'assorbimento di raggi X dipende in primo luogo dal numero atomico Z del materiale, il percorso compiuto dalla radiazione avviene solitamente attraverso un'atmosfera di elio, quando addirittura non nel vuoto. E' evidente che questi accorgimenti, uniti alla particolare produzione delle maschere, facciano aumentare il costo relativo all'intero processo. Riguardo alla produzione delle maschere in particolare, va detto che esse necessitano spesso di un trattamento di termalizzazione, in modo da renderle stabili ed inerti dal punto di vista termico. In tal modo si evita che una buona parte dei raggi X vada assorbita dalla maschera stessa. Non necessitano invece dell'applicazione di uno strato riflettente, potendosi trascurare il fenomeno della riflessione dei raggi X per qualsiasi angolo di incidenza. E' infine da sottolineare come l'ingradimento fornito da questo tipo di maschere sia di 1x, ovvero la dimensione del pattern riportato equivale a quella proiettata sulla superficie del resist.

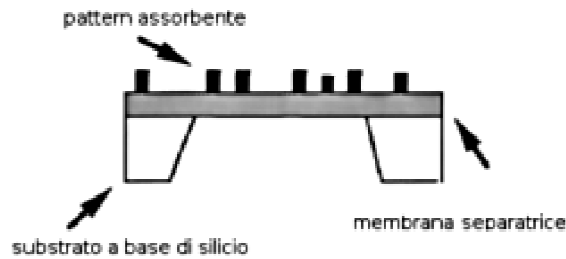


Fig. 1.2 Rappresentazione schematica di una maschera per litografia a raggi X

Per quanto riguarda i resist utilizzati, questi sono gli stessi che trovano impiego nella litografia elettronica: quando infatti i raggi X sono assorbiti dal materiale producono elettroni secondari che impressionano il resist in modo analogo a quanto avviene per gli elettroni usati nella EBL.

E' però consuetudine l'impiego di specifici resist (Blum, Perkins, Liu, J.Vac.Sci.Tecnol.) che assicurano una migliore compatibilità con la ridotta lunghezza d'onda utilizzata. Questa tecnica consente inoltre di ottenere strutture tridimensionali tramite successive esposizioni: ne è un esempio la tecnica LIGA (litografia, elettroplaccaggio, stampa), che sfrutta il metodo del *multiple patterning*, in particolare con la cosiddetta Deep X-ray lithography (DXRL).

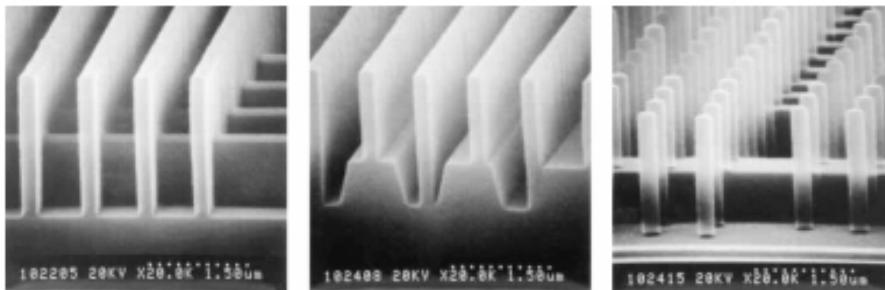


Fig.3.3 Differenti pattern ottenuti in step successivi con litografia a raggi X.

La Litografia a fascio di elettroni (Electron beam Lithography - EBL) è forse la tecnica più utilizzata di litografia, poiché pur essendo il processo ancora relativamente costoso presenta notevoli doti di affidabilità circa la qualità del manufatto, ed è utilizzabile su una grande vasta tipologia di resist e substrati. Il principio di funzionamento risiede nell'esposizione di un film depositato su substrato siliceo ad un fascio molto collimato di elettroni che viene ripetutamente deflesso in modo da incidervi un pattern geometrico. Questo verrà poi selettivamente rimosso o mantenuto a seguito di un trattamento di etching (o sviluppo). Il fascio di elettroni utilizzato viene emesso da un filamento termoionico o ad emissione di campo, ed ha generalmente una distribuzione gaussiana. Contrariamente alla litografia ottica quindi, tale processo non prevede l'utilizzo di maschere per la replica del pattern, e quindi non manifestano i problemi causati dalla diffrazione del fascio luminoso. Anche grazie a ciò, la risoluzione che si ottiene con tale tecnica risulta molto elevata, giungendo alla riproduzione di strutture di pochi nanometri. Occorre sottolineare a questo riguardo che la risoluzione

della struttura riportata dipende dalla effettiva dimensione (diametro) del fascio incidente, mentre la profondità della stessa dipende dall'energia degli elettroni secondari, che possono dar luogo a fenomeni di scattering. Quest'ultimo fenomeno dà luogo al cosiddetto effetto di prossimità, il più importante fattore limitante in tale tecnica. In quest'ottica, sono da preferirsi pattern che presentano strutture piccole ed isolate a pattern complessi che evidenziano questo difetto. Per diminuire l'incisività di questi fattori limitanti sono state sviluppate diverse metodologie ed accorgimenti, come ad esempio l'uso di elettroni a bassa energia e l'implementazione nel processo di più esposizioni (multiple patterning). Un aspetto infine che limita ancora l'utilizzo di questa tecnica nella produzione su larga scala risiede nella lentezza del processo, specie se il pattern è complesso. Inoltre, il tempo di processo dipende in modo rilevante dalla natura del resist, in quanto la dose necessaria all'imprinting dipende proprio dalla natura dalle caratteristiche chimico-fisiche di quest'ultimo: resist elettronici molto sensibili, come il PMMA richiedono dosi alte (centinaia di mC/cm^2) e quindi tempo di esposizione più lungo. Una tecnica affine, nel quale le particelle utilizzate sono ioni e non elettroni, è denominata *IBL (Ion Beam Lithography)*. Consente di ottenere strutture bidimensionali anche complesse, e trova applicazione anche nella realizzazione in situ di strutture tridimensionali. Gli ioni, avendo una lunghezza d'onda inferiore rispetto ai raggi UV ed X consentono di ottenere una risoluzione maggiore, limitando fortemente fenomeni diffrattivi e/o di scattering. Generalmente vengono impiegati ioni di elementi molto leggeri, in special modo cationi di elio.

Per quanto riguarda le tecniche litografiche basate *sul contatto* o stampa si può individuare nella *Nanoimprint lithography (NIL)* il processo capostipite dal quale far derivare le numerose varianti presenti oggi nel mondo della nanolitografia. Introdotta per la prima volta da Stephane Chou (Chou et al., 1995) è un processo di replicazione meccanica affine alla già nota tecnica di hot embossing, che si distingue dalle altre forme di litografia per la semplicità della strumentazione, in grado di garantire al contempo una buona risoluzione e rapidità del processo. Non richiedendo alcuna sorgente di radiazioni o dispositivi di controllo ottico (collimatori, specchi, diffrattori) il suo costo risulta anche più contenuto. Inoltre, non ci sono particolari limitazioni circa la geometria o la dimensione del pattern, ed è in grado di garantire un'alta resa (throughput). Tale tecnica ha subito numerosissime variazioni nel tempo, ma è possibile individuare due forme di NIL che ricoprono ad oggi un ruolo predominante. Si tratta della Thermal-NIL e UV-NIL.

Nella sua forma base, che verrà trattata nel dettaglio al paragrafo successivo, si presenta come *Thermal nanoimprint lithography*, che rappresenta una delle varianti di NIL più diffuse, per semplicità e replicabilità. È basata sull'utilizzo di un polimero, solitamente di natura termoplastica, depositato tramite spin coating su un substrato di silicio. Il campione così ottenuto viene poi pressato sottoponendolo all'applicazione di una pressione costante, e successivamente riscaldato fin sopra il punto di transizione vetrosa: viene quindi posto in contatto con il master, sulla cui superficie sono riportate le strutture da replicare. Il polimero riempirà tali cavità sotto l'effetto della pressione applicata dai piatti della pressa, comportandosi come un fluido viscoso, ed una volta reticolato per azione della temperatura verrà raffreddato e separato dallo stampo, ottenendo così una perfetta copia

del disegno originario. Altra variante di grande importanza è rappresentata dalla *UltraViolet NIL* (o *UV-cured NIL*) che prevede l'utilizzo di polimeri fotosensibili ad UV, ovvero trattabili con radiazione luminosa nel campo dell'ultravioletto (i cosiddetti UV-curable resists). È evidente come questa radiazione si sostituisca al riscaldamento quale iniziatore della reticolazione. In questo caso dunque si ha la necessità di avere un master trasparente alla radiazione ultravioletta, e ciò viene realizzato utilizzando materiali come il silicio fuso. Similmente a quanto avviene per la NIL, una volta posti in contatto master e resist, e fatto reticolare quest'ultimo con esposizione ad UV, il pattern può essere trasferito ulteriormente anche al substrato tramite etching. In questo caso, la replica positiva (più diffusa) o negativa del pattern dipende dalla natura del resist utilizzato. Il vantaggio, rispetto alla nanolitografia termica, risiede nel fatto che questa tecnica è applicabile a temperatura ambiente, e ciò comporta inoltre l'assenza di problemi legati ai diversi coefficienti di dilatazione termica tra resist e substrato, che possono causare problemi di ritiro disomogeneo una volta terminato il raffreddamento. Inoltre, dato che la maggior parte dei liquidi polimerici utilizzati comunemente come resist hanno una viscosità molto bassa, dell'ordine dei 2-50 mPa, questo processo richiede anche l'applicazione di pressioni relativamente ridotte rispetto alle altre forme di NIL, eliminando parzialmente problemi di natura meccanica legati al rilascio delle tensioni accumulate, come la formazione e la diffusione di cricche sulla superficie imprintata.

Dalla UV-NIL è direttamente derivata un'altra forma di litografia, la *Step and flash NIL* (SFNIL). A differenza di quest'ultima però il processo di esposizione è applicato ad un doppio strato polimerico e non ad un sottile layer di polimero trattabile con UV. In questo caso infatti si ha un primo resist detto transfer layer che viene depositato per spin coating su di un substrato—solitamente silicio—e successivamente questo film viene ricoperto da alcune gocce di polimero liquido sensibile ad UV. Le strutture riportate sulla superficie del master vengono in tal modo riempite per capillarità da questo polimero, che viene reticolato in situ tramite irraggiamento UV essendo lo stampo stesso trasparente alla radiazione ultravioletta. Si ha dunque un etching nel quale il primo resist funge da maschera, permettendo di mettere in luce le strutture replicate ed il substrato sottostante. Con tale tecnica si riescono a riprodurre strutture anche dell'ordine dei 10 nm, e senza l'ausilio di correttori ottici di prossimità, poiché non si ha diffrazione del fascio di luce.

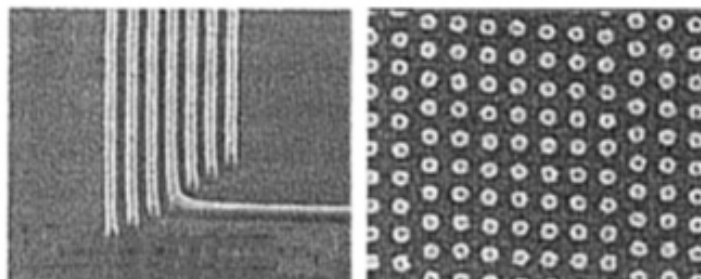


Fig. 1.4 Immagini SEM di campioni con pattern dotati di strutture lineari e puntiformi di ampiezza 50nm., ottenuti con tecnica SFNIL

Altre due varianti di *NIL* di notevole interesse sono la Nanolitografia inversa (RN) e la Litografia per Microcontatto. La prima sfrutta, anziché il trasferimento di un disegno geometrico sulla superficie del resist, la deposizione del polimero per spin coating direttamente sul master, in modo da riempire le cavità delle strutture costituenti il pattern. Segue un blando riscaldamento per portare all'evaporazione il solvente contenuto nel resist. Una volta ottenuto il riempimento di questo master le strutture possono essere trasferite su un substrato tramite l'applicazione di pressione e calore (thermal press) nel caso di polimeri come PMMA, oppure tramite trattamento UV con applicazione di pressione inferiore. Il risultato è indistinguibile dalla normale litografia diretta. Ovviamente è fondamentale per la riuscita del trasferimento che l'energia superficiale di legame tra strutture polimeriche e substrato sia maggiore rispetto a quella tra il resist e lo stampo, in modo da ancorare fermamente il pattern allo strato sottostante. Con questa tecnica si realizzano anche matrici tridimensionali ottenute sovrapponendo come in Fig. 1.5 fino a 3 layer di strutture.

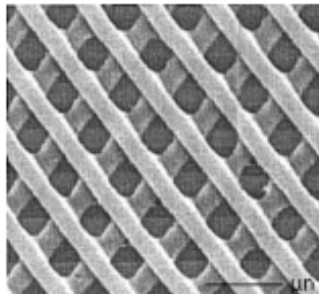


Fig. 1.5 Pattern tridimensionale formato da 3 differenti strati ottenuto con RniL applicata a PMMA

La Litografia per Microcontatto invece, introdotta nel 1993, rappresenta una forma di NIL in cui il master non viene di fatto mantenuto in stretto contatto con il resist con applicazione di una pressione, ma viene semplicemente appoggiato a quest'ultimo. Questo procedimento è possibile grazie allo stampo realizzato con un elastomero, tipicamente in polidimetilsilossano (PDMS), a partire da un master rigido prodotto con tecniche tradizionali di litografia. Data la sua elasticità, lo stampo si adatta anche a superfici non planari, viene bagnato con una soluzione organica. Lo stampo viene quindi portato a contatto con un substrato su cui è depositato un sottile strato di metallo, senza applicarvi pressione. Dopo pochi secondi la replica viene rimossa e sul film di metallo rimane una maschera di materiale organico in grado di rendere selettivo il substrato ad un successivo processo di attacco chimico, che inciderà le zone non protette. Tra le diverse tecniche correlate all'utilizzo di stampi in PDMS, raggruppabili nella cosiddetta categoria della *soft lithography*, figurano la microlitografia per trasferimento (μ TM), per contatto (μ CP) e *per capillarità (MIMIC)*. Quest'ultima, denominata anche *Capillary Force Lithography (CFL)*, è una tecnica in cui si sfrutta il fenomeno della capillarità per far riempire dal resist liquido le strutture ricavate sulla superficie dello stampo. Ciò è possibile grazie alle già viste proprietà del PDMS (stabilità termica e ottime proprietà antiaderenti) e all'utilizzo di

polimeri con bassissima viscosità. Questi ultimi vengono poi fatti reticolare tramite l'applicazione combinata di pressione e calore, oppure tramite una fase di curing con UV nel caso siano fotosensibili. Una ulteriore evoluzione di questa tecnica di litografia è la cosiddetta SAMIM (Solvent-assisted microcontact molding), in cui viene impregnato il master di un solvente specifico in grado di dissolvere il resist, solitamente solidi. Quest'ultimo, una volta liquefatto, riempie sempre per capillarità le cavità del master, per cui come esposto per la CFL gli step seguenti prevedono reticolazione del fotoresist e successiva rimozione dello stampo.

1.2 Litografia NIL

1.2.1 Introduzione

Tra le tecniche viste di litografia nanometrica particolare importanza riveste la nanoimprinting lithography (NIL). E'una tecnica che ha conosciuto larga diffusione e sviluppo in questi ultimi anni, ed ha trovato crescente impiego in applicazioni tecnologiche, come ottica ed elettronica, conciliando l'esigenza di un'alta resa ed una relativa economicità di processo rispetto a tecniche di litografia più tradizionali, come la litografia a fascio di elettroni. Di fatto, questa tecnica di stampa ha i suoi punti di forza nei costi contenuti, nella semplicità e ripetitività di processo, pur garantendo un'elevata qualità del prodotto: consente infatti di ottenere strutture con ottima risoluzione, inferiori anche ai 5nm, a temperature relativamente modeste ed in un tempo ridotto.

1.2.2 IL processo

Da quando, nel 1995, Stephen Chou coniò il termine *nanoimprint* in merito agli esperimenti che lo portarono a replicare strutture di dimensioni inferiori a 25nm in un film di PMMA (Chou, 1996, si veda fig.1.6), questa tecnica ha subito notevoli evoluzioni e migliorie. I risultati di tali studi indicavano la possibilità di incrementare ulteriormente la qualità e l'efficienza del processo, e nell'arco di una decina di anni sono raggiunte risoluzioni sempre maggiori, arrivando alla riproduzione di strutture dell'ordine dei 2 nm (Hua et al., 2004). Molti passi in avanti sono stati fatti anche riguardo alla longevità degli stampi, arrivando a produrre master dotati di un ciclo vitale assai lungo, avvicinando così la tecnica NIL ad altre forme di litografia (es. ottica) quanto a velocità di processo e volume di prodotto in rapporto al tempo e fornendo le basi per l'applicazione di questa tecnica su scala industriale.

Parallelamente a questo sviluppo, si è assistito alla nascita di diverse forme di NIL, che, pur caratterizzate dallo stesso procedimento litografico, si differenziano tra loro in merito alle diverse tipologie di stampi, o di resist utilizzati: *Thermoplastic NIL*, *UV-Cured NIL* ed altre elencate in seguito sono frutto dello sviluppo del medesimo processo, spesso combinazioni di tecniche preesistenti. Lo schema comune alle diverse evoluzioni di tale tecnica è come detto relativamente semplice, e si può idealmente suddividere in due fasi, come mostrato in figura 1.7. Nella prima fase uno stampo, o master, su cui sono state ricavate nanostrutture viene posto in contatto con un film polimerico (*resist*) depositato generalmente per spin coating (o per *dipping*) su un substrato, e successivamente vi si applica una pressione costante, in un range che può variare da poche decine fino al centinaio di bar a seconda del resist impiegato. Quest'ultimo viene in tal modo fatto fluire attraverso le cavità e le estrusioni che caratterizzano la superficie master, replicandone il pattern in negativo.

Durante questa fase di imprinting vero e proprio, viene progressivamente aumentata la temperatura del sistema in modo da reticolare il polimero (se termoindurente) o ridurlo a fase liquida per permetterne lo scorrimento viscoso (se termoplastico). In entrambi i casi una fase importante cui è bene prestare attenzione è costituita dal raffreddamento del resist, che dovrà essere ottimizzata per facilitare la distensione delle tensioni e l'eliminazione delle inclusioni gassose. Queste, in particolare, possono rappresentare un problema rilevante per la qualità della stampa, specie quando vengono applicate pressioni elevate: la *UV-cured NiL*, agendo a pressioni ridotte, non presenta questo fenomeno.

L'ultimo passo, corrispondente alla seconda fase, detta di trasferimento del pattern, consiste nel rimuovere la pressione applicata e raffreddare lo stampo, quindi rimuoverlo e sottoporre il prodotto ad un trattamento (*curing*) per evidenziare le strutture ricavate in sede di stampa, ad esempio tramite un trattamento di etching con acido o con esposizione ad UV (procedimento questo utilizzato in molte varianti di questa tecnica, come ad esempio nella *Moulded Assisted Lithography*). In caso di curing con UV, l'irraggiamento avviene dopo la fase di stampa e prima della fase di demolding, anche se non mancano le eccezioni, poiché per un resist che manifesta un comportamento termoplastico il crosslinking può avvenire anche successivamente, come ultima fase di processo.

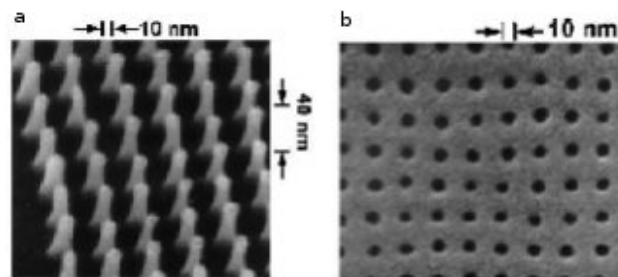
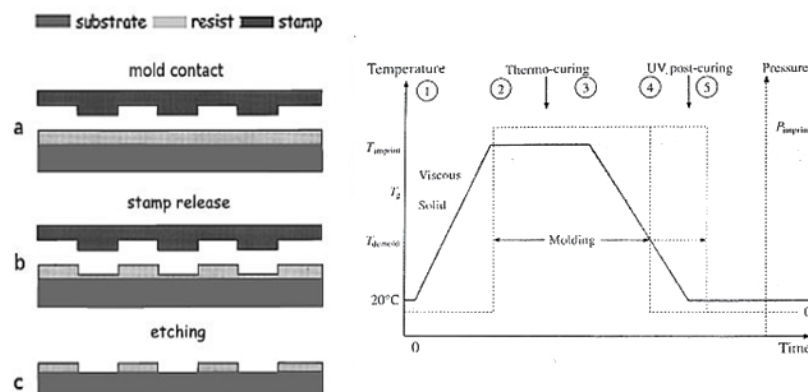


Fig. 1.6 A stampo in silicone con strutture colonnari con periodo 40 nm; B film sottile in PMMA improntato con il medesimo stampo ottenendo fori di diametro 10 nm.



- Schema di processo NIL -

Fig. 1.7. a) Lo stampo viene posto in contatto con il resist e vi si applicano pressione e temperatura costanti. b) fase di demolding in cui il master viene rimosso a stampa avvenuta. c) il resist viene sottoposto ad etching rimuovere la quantità in eccesso presente sulla superficie del substrato.

In letteratura si possono poi trovare studi nei quali sfruttando un processo di etching chimico si incide direttamente il substrato, in modo tale da riportare solo su quest'ultimo il pattern dello stampo, una volta rimosso il resist, come schematizzato nella figura seguente.

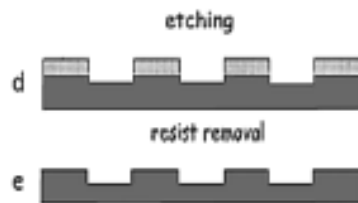


Fig. 1.8. d) Etching profondo per incisione diretta del substrato e) rimozione chimica del substrato

Qualora non si eseguisse uno di questi trattamenti atti a rimuovere il layer residuo di resist si parla più propriamente di *Hot Embossing*. Quest'ultima è una tecnica di microlitografia introdotta anch'essa nei primi anni '90, affine alla NIL, tanto che per molti aspetti le due tecniche si eguagliano. È proprio l'aspetto riguardante il mantenimento del film polimerico però, oltre alla scala delle strutture (in NIL è nanometrica) a differenziare questo metodo dalle precedenti tecniche di imprinting, anche se in diversi testi proprio la tecnica di Hot Embossing viene indicata invece come sottocategoria di NIL, o come suo sinonimo.

1.2.3 Master

Il ruolo del master è fondamentale per l'intero processo di stampa. Viene realizzato solitamente con materiali quali silicio e suoi ossidi o nitruri, ma anche altri metalli come nickel, alluminio e tungsteno, e ceramici. È peraltro possibile utilizzare materiali di natura polimerica, come il polidimetilsilossano (PDMS), che per la sua relativa economicità ben si presta a replicare e sostituire lo stampo originale. Per la realizzazione di master si deve infatti ricorrere a costose tecniche di litografia tradizionali, come quella tramite etching ionico (*RIE*) o fascio di elettroni (*e-beam*).

In particolare per stampi con risoluzione inferiore ai 100 nm, si usa esclusivamente la litografia a fascio di elettroni, il che comporta un'accurata progettazione per evitare problemi tipici di questa tecnica, come l'effetto di prossimità.

È da evidenziare inoltre che la massima risoluzione di stampa dipende in prima istanza proprio dalla definizione con cui il pattern è stato riportato sulla superficie del master, non avendosi nella NIL fenomeni di diffrazione di raggi UV o elettroni, come avviene in altre tecniche di litografia.

La definizione delle strutture superficiali dello stampo risulta pertanto un parametro critico, essendo questo il principale fattore che limita le dimensioni delle strutture costituenti il pattern. Al di sotto dei 5 nm si hanno ad oggi difficoltà tecniche nella realizzazione degli stampi.

Altro parametro fondamentale in questo senso è la stabilità termica del materiale di cui è composto lo stampo, che non deve dare luogo a fenomeni di dilatazione una volta portato in temperatura il sistema. La superficie deve avere inoltre ottime proprietà antiadesive per permettere il corretto svolgimento del processo, in quanto la fase di *demolding*, ovvero la separazione tra stampo e resist, rappresenta uno dei fattori chiave per la buona riuscita dell'intero processo. Un ulteriore fattore limitante risulta essere la vita dello stampo ovvero il numero di cicli produttivi che può sostenere, tenuto conto degli inevitabili fenomeni di usura in sede di stampa e dell'accumulo di tensioni in seguito a cicli di riscaldamento e raffreddamento sotto pressione. Va poi sottolineato come la tipologia di master dipenda dal tipo di NIL utilizzata, che potrebbe richiedere diversi accorgimenti per la sua realizzazione. Nella comune *Thermal Press NIL* il master è composto generalmente da ossidi o nitruri di silicio e deve resistere all'azione combinata di temperatura e pressione senza presentare fenomeni di ritiro (*shrinkage*) che andrebbero a minare la risoluzione e la precisione del disegno. Nella realizzazione degli stampi, generalmente si utilizzano resists, come ad esempio PMMA, depositati per spin-coating sul materiale che costituirà il master. Mediante patterning di tali resists e successivo RIE, oppure per lift-off (utilizzando come cromo come maschera per etching) le strutture micro- e nano- metriche realizzate nel resist possono essere trasferite al substrato sottostante che costituirà il master finale.

Il duplice trasferimento in questo caso è possibile fonte di errori nella geometria del pattern.

Esiste poi un metodo, basato sulla litografia e-beam, che garantisce risultati ancor migliori, e pertanto pur risultando costoso viene maggiormente utilizzato. Questo particolare metodo è illustrato in figura 1.9. Viene ancora una volta utilizzato del PMMA, che come visto in precedenza garantisce un'eccellente risoluzione durante il processo di litografia a fascio di elettroni, e presenta inoltre buone proprietà meccaniche in risposta a cicli di riscaldamento e raffreddamento, avendo un piccolo coefficiente di espansione termica ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$) ed un basso ritiro.

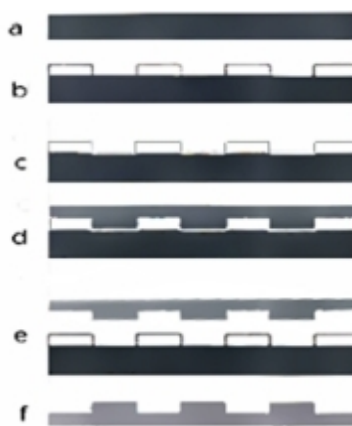


Fig. 1.9. a) PMMA depositato per spin coating. b) esposizione ad e-beam e sviluppo c) deposizione di metallo sulla superficie; d) elettroplating con Ni; e) separazione dello stampo in nickel dall'intermedio in PMMA; f) stampo finito.

Si procede quindi ad una placcatura in metallo della superficie appena incisa, fino a spessori di 100-200 μm , utilizzando metalli come il nickel. Con questo metodo si riesce a creare un master interamente in metallo, che presenta una longevità molto superiore, resistendo meglio ai diversi stress che si incontrano nel processo di litografia NIL.

Altro metodo, di recente applicazione (Yaghmaie, Nielsen 2009) prevede la realizzazione di master per litografia NIL a partire da reticoli di alluminio depositato su SiO_2 . Le geometrie in alluminio fungono in tal caso da maschera per etching RIE con CF_4 , che asporta parte dell'ossido sottostante. L'alluminio in eccesso viene poi tolto con una miscela di solventi (acido acetico, fosforico e nitrico) per portare alla luce il solo substrato di silicio con inciso in superficie il pattern scelto.

Nella cosiddetta *UV-cured NIL* (o *Photo NIL*) invece, uno dei due elementi (stampo o substrato) deve essere trasparente ai raggi UV, che in tal caso sostituiscono l'azione termica quale iniziatore della reticolazione. Il substrato non presenta particolari problematiche realizzative, dovendo soddisfare solamente semplici condizioni di resistenza meccanica ed adesione. Lo stampo che è solitamente l'elemento realizzato in quarzo, è rivestito di un sottile strato di cromo - circa 100 nm - che funge sia da maschera durante la fase di curing UV che da conduttore durante la fase di esposizione ad e-beam del master necessaria per la realizzazione del pattern superficiale.

Ci sono alcune restrizioni tuttavia nella produzioni di questi stampi, che difficilmente presentano strutture con dimensioni inferiori ai 100 nm a causa della difficoltà di incisione delle superfici in quarzo, ed inoltre un aspetto limitante consiste nel complicato processo di creazione del pattern sullo strato di cromo, poiché quest'ultimo presenta diversa resistenza rispetto al PMMA al RIE.

Inoltre, sempre a causa della scarsa lavorabilità del quarzo, gli stampi sono di piccole dimensioni, il che significa lavorare con più stampe singole se la superficie da incidere presenta dimensioni relativamente grandi. Questo problema non si presenta quindi utilizzando un substrato trasparente agli UV, pur rimanendo il risultato invariato. Dal punto di vista prettamente meccanico invece, ai master per UV NIL non si richiede una grande resistenza allo sforzo, poiché questo processo si svolge a pressioni molto basse, generalmente inferiori al bar. Vi sono poi molte altre sottocategorie di NIL, ognuna caratterizzata da diversi accorgimenti per quanto riguarda la produzione di stampi, come la cosiddetta *soft lithography* dove è possibile l'utilizzo di master con una notevole flessibilità.

1.2.4 Resist

Al pari delle caratteristiche geometrico-strutturali del master, il resist gioca un ruolo cruciale nella buona riuscita del processo di imprinting. Al fine di ottenere la massima risoluzione dal sistema è quindi molto importante anche una corretta scelta del polimero costituente il resist, che deve soddisfare condizioni chimicofisiche di volta in volta diverse. I requisiti principali per un polimero imprimitabile sono rappresentati dalla sua temperatura di transizione vetrosa, che deve essere quanto

minore possibile per permettere una temperatura di processo altrettanto bassa; dalla bassa viscosità necessaria per facilitare il riempimento del pattern dello stampo, ed infine da un basso ritiro, fondamentale per mantenere le forme date una volta rimossa la pressione e lo stampo. Viene posta attenzione anche a proprietà meccaniche quali resistenza a sforzo di taglio e dilatazione termica, per evitare quei fenomeni di ritiro che seppur minimi, andrebbero a causare rilevanti difetti nel prodotto finale, come inclinazioni della superficie o perdita di continuità nel pattern nanometrico.

Nella realizzazione del resist vengono solitamente impiegati polimeri termoplastici, come il polimetilmetacrilato ed il polistirene, che una volta portati al di sopra della loro temperatura di transizione T_g diventano fluidi, pur conservando una notevole viscosità – nell'ordine delle decine di migliaia di Poise – il che richiede come detto pressioni relativamente elevate. Un difetto in tale classe di materiali risiede nella loro tendenza a generare fenomeni di adesione con la superficie del master, complicando quindi le operazioni di demolding, e nella loro scarsa selettività e resistenza all'etching. In minor misura sono impiegati anche polimeri termoindurenti (cfr. MicroResist Technologies) e soluzioni di derivazione sol-gel, che verranno utilizzate anche nella presente trattazione: queste matrici ibride organiche -inorganiche reticolano in seguito a trattamenti termici e quindi in fase di stampa si comportano come polimeri termoindurenti.

Il processo di stampa NIL, che come detto dipende da fattori come temperatura, pressione, viscosità e morfologia delle strutture, si può con buona approssimazione rappresentare con il moto di un fluido sottoposto a pressione e temperatura costanti che scorre tra due superfici parallele.

$$D \frac{\rho}{Dt} = -\rho [\nabla v] \quad (1)$$

$$\rho \frac{(Dv)}{Dt} = \mu [\nabla v] - [\nabla \rho] + \rho g \quad (2)$$

Questo modello, largamente studiato e proposto, si ottiene dalla risoluzione delle equazioni di continuità (1) e Navier-Stokes (2), trattando il resist come un fluido incomprimibile, ovvero con $[\nabla v]=0$. Questo, unito alle debite condizioni al contorno, permette di ottenere un'equazione che descrive il profilo di velocità del fluido tra le superfici di master e substrato.

Un differente modo di procedere prevede di partire direttamente dall'equazione di Stefan (3) la quale permette di calcolare la forza agente sul resist fluido, nonché la sua velocità di scorrimento. In tale modello è ben visibile l'influenza che hanno parametri come la distanza tra le superfici h (spessore iniziale del resist), i rapporti dimensionali delle strutture trasferite R (distanza radiale di flusso) e la viscosità intrinseca del resist.

$$F = - \frac{3\pi R^4 dh}{4h^3 dt} \eta \quad (3)$$

In particolare, nell'approssimazione di fluido Newtoniano la forza da applicare per garantire il moto uniforme dei piatti, e quindi il flusso, dipende direttamente dalla viscosità del fuso e dalle distanze di trasporto, inversamente dallo spessore del resist fuso. L'espressione della forza cosiricava si può immaginare in due contributi, uno che genera la pressione dipendente dall'area di contatto tra lo stampo e il resist; l'altro deriva dagli sforzi di taglio dovuti al fluido in movimento. Infatti la parte del movimento dei dischi che viene trasferita al fluido genera un flusso radiale dello stesso (che parte dal centro del disco verso il bordo della circonferenza) di velocità con un profilo parabolico; questa è la responsabile della comparsa di sforzi di taglio nel fluido. Sperimentalmente si osserva che la disposizione e l'entità delle strutture del master influenzano la velocità del polimero fuso: minore è la distanza, maggiore è la velocità di riempimento delle cavità a parità di condizioni di stampa.

In riferimento a quanto appena visto, si ha dunque una maggior efficacia nella riproduzione di strutture con un piccolo periodo, in rapporto di volumi 1:1 tra cavità e rilievi, avendo in tal caso una maggiore uniformità di riempimento; viceversa peggiori risultati si riscontrano con pattern non periodici e con strutture grandi ed isolate.

La necessità di mantenere il parallelo timbro al substrato durante il processo è una condizione indispensabile per ottenere spessore uniforme dello strato residuo e le caratteristiche modellata in tutta l'area campione. Allo stesso modo, gradienti termici devono essere evitati utilizzando opportuni fabbisogni di riscaldamento e gli elementi di raffreddamento. Questi aspetti termomeccanici sono utilizzate per la progettazione di sistemi ed apparecchiature di litografia NIL.

1.2.5. Applicazioni

La possibilità offerta dalla litografia NIL di conciliare un buon volume di produzione con un'ottima qualità del prodotto è la chiave per comprendere la rilevanza che questa tecnica riveste in molti settori industriali, specie nei campi dell'elettronica e dell'ottica.

Più in generale, è applicabile con successo a tutti quei settori che coinvolgono nei loro processi la stampa diretta di micro e nanostrutture su specifici supporti, o sulla realizzazione di reticoli (gratings) per un successivo trasferimento.

In particolare, nel campo dell'elettronica, tecniche di litografia nil vengono attualmente impiegate nella produzione di transistor di dimensioni assai ridotte, come i MOSFET o gli OFET, diodi od in generale gratings per circuiti integrati, sensori, trasduttori, strutture magnetiche per stoccaggio dati.

Molte applicazioni sono da segnalare anche nel campo dell'ottica, come la produzione di rivestimenti antiriflesso, filtri e sistemi di polarizzazione della radiazione luminosa, sistemi di guida d'onda, dispositivi di retroilluminazione.

Recenti sviluppi nel settore biomedico, la recente richiesta di materiali nanostrutturati per applicazioni in ambito biomedico hanno portato all'utilizzo di tecniche di litografia per la creazione di tessuti ingegnerizzati, film e matrici polimeriche multistrato dotati di particolari geometrie (generalmente sono forati) per facilitare crescita e diffusione cellulare.

1.3 Litografia ottica

1.3.1. Introduzione

Come già stato accennato nella descrizione generale delle tecniche litografiche, la Litografia Ottica è stata una delle prime tecniche ad essere tradotta in applicazione industriale, ed anzi fu proprio la nascente industria dei circuiti integrati e della microelettronica che incentivò e sostenne la ricerca e lo sviluppo di questa tecnologia.

Ad oggi, la litografia ottica è in grado di produrre modelli al di sotto dei 100 nm utilizzando lunghezze d'onda molto brevi (tipicamente in un intorno di 193 nm) e, come verrà esposto successivamente, alcuni accorgimenti per migliorare ulteriormente la risoluzione nel prodotto indipendentemente dalla radiazione utilizzata. Si analizzerà ora il processo nel suo insieme, soffermandosi anche sulle peculiari caratteristiche delle fotomaschere e dei resist che vengono impiegati in questa tecnica.

1.3.2 Il processo

Nella fotolitografia ottica il procedimento utilizzato per rimuovere selettivamente parti del resist e trasferire così il pattern al substrato è l'esposizione del campione alla luce, in particolare si sfrutta la radiazione a bassa lunghezza d'onda tipica dei raggi UV, in grado di garantire una maggiore risoluzione. Vengono a questo proposito utilizzate lampade a scarica con mercurio, la cui radiazione viene però filtrata per restringerne lo spettro alle sole lunghezze d'onda d'interesse. La preparazione del campione deve seguire la medesima procedura vista per le comuni tecniche di micro e nanolitografia. Generalmente viene immerso il substrato siliceo in una soluzione contenente acqua ossigenata in concentrazione elevata, questo al fine di rimuovere ogni traccia di inquinanti dalla superficie, e successivamente sottoposto a riscaldamento per eliminarla. La superficie del substrato viene trattata inoltre con HDMS per aumentare l'adesione dei due componenti all'interfaccia. Viene quindi applicato il fotoresist, liquido, che viene depositato sul substrato in silicio tramite spin coating (più raramente dipping) formando un film polimerico che va da pochi nanometri a più di un micron di spessore. Segue un pre-bake, la cui temperatura può variare molto in base alla tipologia di resist utilizzata, anche se solitamente essa non supera i 100°C, temperatura che viene mantenuta per un tempo sufficiente alla rimozione del solvente utilizzato nella fase di rivestimento. La fase seguente riguarda l'esposizione del campione alla radiazione ultravioletta, che viene mediata da una maschera allineata al wafer, che può essere posta in contatto con quest'ultimo o in posizione ravvicinata.

A seguito dell'esposizione, il film polimerico subisce alcune trasformazioni che lo rendono anisotropo e che permettono quindi il trasferimento del pattern per mezzo di una rimozione selettiva di alcune sue aree, che avviene con uno specifico solvente, il liquido di sviluppo. Proprio in base alla risposta che il

polimero dà una volta esposto ad UV si ha la distinzione tra fotoresist positivi e negativi. I primi, che sono poi di gran lunga i più comuni nelle applicazioni di questa tecnica, diventano solubili nel solvente usato nello sviluppo (basico), mentre i secondi sviluppano di fatto il negativo del pattern originario, in quanto la parte esposta rimane insolubile. Segue nella maggioranza dei casi un trattamento termico (*post-bake*) atto a migliorare la risoluzione del pattern, attenuando gli effetti di interferenza (fenomeno delle *onde stazionarie*). Si ha dunque un passaggio molto importante, ovvero l'etching, Si tratta di un processo che permette di rimuovere il film polimerico in eccesso e trasferire il pattern direttamente al substrato, sfruttando proprio il resist come maschera. Quest'ultimo infatti funge da protezione nei confronti del silicio sottostante, permettendo invece di incidere le regioni di substrato scoperte. Può trattarsi di etching secco, quando si utilizza plasma, o umido, quando l'azione di rimozione chimica è veicolata da un liquido. L'etching secco è il più utilizzato a livello industriale, specie nell'industria che maggiormente sfrutta questa tecnica di litografia, ovvero quella dei circuiti integrati e della componentistica microelettronica. Il passaggio finale prevede la completa rimozione del film polimerico depositato, il che avviene tramite utilizzo di un solvente detto *resist stripper*, oppure tramite plasma contenente ossigeno.

1.3.3 Risoluzione

Nei primi anni '70 la principale applicazione in ambito industriale della litografia ottica era rappresentata dai circuiti integrati (IC), le cui dimensioni variavano dai 2 ai 5 μm . Il trasferimento del pattern era in questo caso ottenuto mediante l'esposizione del resist, tramite una fotomaskera posta in prossimità in diretto contatto, alla radiazione ultravioletta ottenuta da sorgenti al mercurio. Questi sistemi, grazie alla loro relativa semplicità, garantivano costi e opere di manutenzione ridotte, a fronte di una resa elevata: sono stati riportati studi che indicano la possibilità di raggiungere la produzione di 100 wafers / ora, con un'accuratezza di 0.25 μm (Suss 2009). La risoluzione che si poteva ottenere da tale tecnologia era nell'ordine dei 500 nm, variabile com'è noto a seconda della lunghezza d'onda utilizzata e della distanza tra maschera e substrato.

Il considerevole sviluppo avuto dall'industria dei microprocessori, e dell'elettronica in generale ha fatto sì che la litografia ottica raggiungesse, ai giorni d'oggi, risoluzioni anche di 32 nm utilizzando radiazione nel profondo ultravioletto, grazie all'utilizzo di scanner ad immersione, maschere a cambiamento di fase e tecniche di esposizione multipla. Oggigiorno si utilizzano sistemi di proiezione dell'immagine che consentono di ridurre le dimensioni del pattern già nel processo di esposizione del substrato, tramite l'operazione cosiddetta di *demagnifying*. Ciò ha effetti positivi sul costo di produzione delle maschere, nonché sulla riduzione dei difetti che viene in tal modo agevolata.

Questa tecnologia ha dunque permesso un aumento sia la produttività – circa 200 wafers /ora – che la qualità del prodotto finale, raggiungendo alti livelli di allineamento tra maschere e resist (ASML 2009), e raggiungendo come visto fino a 32 nm di passo tra le strutture. Si tratta di tecnologie di

miglioramento molto costose, che possono essere pertanto utilizzate ragionevolmente solo in ambito industriale, dove i costi superiori vengono giustificati dall'aumento della produttività.

Un ulteriore passo in avanti per quanto riguarda l'improvement di questa tecnica è arrivato con l'introduzione di strumenti ottici per la correzione di prossimità (*OPC*), o l'utilizzo di maschere a cambiamento di fase, sebbene come sottolineato in precedenza siano applicabili quasi esclusivamente in contesti industriali.

Un altro metodo che sembra avere grandi prospettive future nel consentire produzioni con risoluzione inferiore ai 50 nm è quello della litografia per immersione. Si tratta di un concetto analogo a quello usato più comunemente nella microscopia ottica, in grado appunto di aumentare il livello di risoluzione a parità di radiazione usata, il che consente indirettamente l'utilizzo di radiazioni con lunghezze d'onda più accessibili, con un vantaggio in termini di costi. Questo metodo si basa sull'interposizione, tra sorgente della radiazione e resist, di un fluido dotato di indice rifrattivo maggiore, come ad esempio l'acqua (1,47 contro l'1 dell'aria).

Ciò comporta un aumento della profondità di focus e la possibilità di utilizzare sistemi con apertura numerica maggiore, ed è possibile applicare questo sistema anche alla produzione su larga scala. Per la realizzazione di strutture con dimensioni ancora più ridotte è necessario agire direttamente sulla lunghezza d'onda della radiazione impiegata, spostandosi verso il campo dei raggi X. Questo però comporta l'utilizzo di altri accorgimenti come l'impiego di fotoresist differenti che siano sensibili alla nuova lunghezza d'onda, ed anche l'utilizzo di sistemi di collimazione ottica specifici.

1.3.4 Fotomaschere

La fotolitografia come esposto presenta diversi vantaggi nei confronti della classica litografia a fascio di elettroni, ma presenta un lato negativo il tempo ed i costi necessari alla realizzazione delle fotomaschere—che si ricorda vengono prodotte con proprio con tecniche classiche come EBL.

Ogni fotomaschera consiste di una lastra, generalmente di silicio fuso (quarzo), che svolge la funzione di master riportando il disegno da trasferire al resist. Nella sua realizzazione devono essere escluse le più piccole impurezze per limitare al massimo l'assorbimento di radiazioni nel campo dell'ultravioletto. Su questo vetro viene poi depositato un sottile strato di cromo, che essendo al contrario opaco ai raggi UV va a comporre il pattern (il reticolo) della maschera. Viene poi ricoperto il tutto con uno strato di resist che presenta uno specifico sviluppo (positivo-negativo). A seguito dello sviluppo di quest'ultimo si potrà applicare un attacco chimico selettivo, facendo risaltare il pattern di cromo sottostante, così come illustrato in figura 1.10.

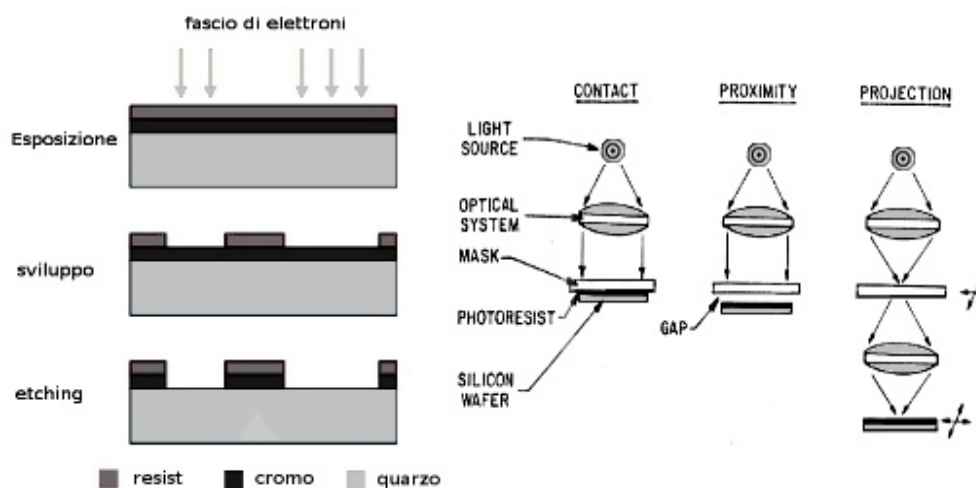


Fig. 1.10. Schema di produzione per fotomaschere e possibili configurazioni applicative

Come detto precedentemente, queste maschere sono utilizzate con lunghezze d'onda comprese tra i 365 ed i 193 nm, al di sotto dei quali è conveniente l'impiego di maschere specifiche, realizzate con materiali differenti, e l'adozione di sistemi di miglioramento dell'immagine come il *phase-shifting* o l'immersione in fluido ad alto indice di rifrazione (litografia ad immersione)

1.3.5 Resist

I resist utilizzati in questo tipo di litografia sono composti fotosensibili che rispondono alla radiazione luminosa (specie UV) modificando le proprie proprietà chimico-fisiche. La loro composizione è variabile in funzione del tipo di radiazione utilizzata, ma i più comuni fotoresist sono riconducibili ad una ricetta che prevede l'utilizzo di una resina (10%) costituita da vari polimeri organici con peso molecolare elevato, solitamente novolacche o PMMA, unita ad un componente fotosensibile (PAC) presente in bassa percentuale 5%. In qualità di solvente, che compone la restante parte del fotoresist, si utilizzano soliti composti organici non polari come toluene, xylene e idrocarburi alogenati per resist di tipo negativo, mentre per i resist positivi si preferiscono acetati o cicloesano.

Il solvente permette inoltre di diminuire la viscosità generale del composto favorendone l'applicazione sulla superficie del substrato. Si viene così a comporre un fotoresist, che deve peraltro rispondere ad altri requisiti come stabilità termica, buona adesione agli stampi, minimo ritiro, resistenza meccanica e all'abrasione.

I resist si possono poi classificare in due gruppi, resist positivi e negativi, a seconda della loro risposta alla radiazione (tono del resist). Un resist positivo è un tipo di resist per il quale la parte del resist che viene esposta alla luce diventa solubile nello sviluppo, mentre la porzione non esposta rimane insolubile. Viceversa nei resist negativi (che sono in genere meno usati) la porzione di resist che viene

esposta alla luce polimerizza e diventa insolubile allo sviluppo: si ottiene appunto il negativo del pattern presente sulla maschera utilizzata durante l'esposizione.

I resist positivi sono come detto maggiormente utilizzati perchè garantiscono risoluzioni migliori, poichè la parte non esposta non assorbe la soluzione di sviluppo, cosa che invece avviene utilizzando resist negativi: questo assorbimento crea margini sfocati generando perdita di risoluzione. Questi ultimi hanno però il vantaggio di avere una eccellente adesione ai substrati come silicio, vetro, metalli ed un'ottima resistenza all'abrasione, oltre a costi generalmente inferiori. I fotoresist possono essere applicati in singoli strati o in successione fino a tre strati. Minore è l'altezza dello strato, migliore sarà la risposta a radiazioni con bassa lunghezza d'onda, e migliore sarà l'aspect ratio e la risoluzione delle strutture sviluppate. Vengono generalmente utilizzati per lunghezze d'onda nel campo dell'ultravioletto, pari o inferiori a 400nm. Nel caso di radiazioni nel campo del profondo ultravioletto DUV o comunque con lunghezze d'onda inferiori, si utilizza un processo detto amplificazione chimica al fine di incrementare la sensibilità del resist. Questo processo consiste in una fase di riscaldamento (*post – exposure bake*) che consente la diffusione degli acidi rilasciati durante l'esposizione. Tali acidi fungono da 'catalizzatori', rendendo il resist maggiormente solubile nel liquido di sviluppo. Si ha così un'aumentata sensibilità del resist ed anche una migliore finitura dei bordi delle strutture esposte.

I resist utilizzati per le varie forme di litografia ottica poi, possano essere selezionati anche per litografia a fascio elettronico, sebbene sia poco un'operazione comune (a differenza della radiazione UV, l'utilizzo di un fascio di elettroni causa problemi di scattering all'interno del resist stesso).

2 Titania e nanolitografia

La titania, o biossido di titanio TiO_2 , appartiene alla famiglia degli ossidi dei metalli di transizione, ed è presente in natura in tre composti minerali, rutilo, anatase e brookite, cui corrispondono altrettante forme allotropiche. La forma più comune è il rutilo, in virtù della maggiore stabilità a temperatura ambiente. Le altre due forme infatti, anatase e brookite, si trasformano in rutilo con riscaldamento.

Tutte queste fasi presentano sei legami di coordinazione Ti-O per ogni atomo di titanio, ma differiscono per la disposizione spaziale interna, presentando quindi variazioni rispetto alla struttura ottaedrica. Il rutilo, che ha struttura tetragonale, si può immaginare come una serie di ottaedri connessi tra loro dai lati, mentre l'anatase, che conserva sempre una struttura tetragonale, è visibile come ottaedri colleati tra loro mediante i vertici. La brookite infine, che ha struttura ortorombica, è idealmente rappresentata da una serie di ottaedri collegati tra loro attraverso vertici e lati.

Per la sua versatilità, la non tossicità e relativa economicità trova innumerevoli applicazioni nei più svariati campi della produzione industriale. In virtù del suo alto indice di rifrazione è impiegato nella realizzazione di componenti antiriflesso nel campo dell'ottica e come catalizzatore di reazioni grazie alla sua elevata azione fotocatalitica. Date le buone proprietà meccaniche e una discreta biocompatibilità è molto utilizzato per la realizzazione di dispositivi biomedicali quali protesi, rinforzi. L'alta costante dielettrica (specie il rutilo) e la bassa energia tra banda di valenza e conduzione (comportamento semiconduttore) ne fa poi un materiale molto utilizzato anche in diversi settori dell'elettronica, dalla produzione di circuiti integrati a quella di celle solari, ma è utilizzato anche più semplicemente come pigmento (bianco) nell'industria della carta e delle vernici.

In particolare, verranno affrontati i rivestimenti antiriflesso e celle solari DSSC nel capitolo quinto, mentre viene di seguito esposto più specificatamente il comportamento fotosensibile della titania.

2.1 Proprietà fotocatalitiche

Delle diverse proprietà che caratterizzano la titania, due in particolare rivestono una grande importanza nella presente trattazione, l'alto indice di rifrazione e l'attività fotocatalitica.

L'indice di rifrazione particolarmente elevato è caratteristico di tutte le forme allotropiche di tale ossido, e rende la titania un eccellente materiale in campo ottico, nella realizzazione di dispositivi guida per onde elettromagnetiche e rivestimenti ottici (ad esempio antiriflesso).

L'intensa attività fotocatalitica della titania deriva dalla particolare distribuzione dei livelli energetici delle bande di questo materiale. La titania è infatti un semiconduttore che presenta nelle sue due forme cristalline un intervallo energetico tra banda di conduzione e banda di valenza relativamente basso (3,2 eV per l'anatase, 3eV per il rutilo e 2eV per la brookite).

Ciò comporta che in questo materiale, una volta irraggiato con fotoni di tale energia o superiore, si ha promozione di elettroni alla banda di valenza a quella di conduzione. Si ha dunque generazione di carica, secondo l'equazione 1.



Caratteristica particolare di questo semiconduttore, è la capacità di garantire un tempo di vita di h ed e sufficientemente lungo da innescare reazione redox sulla sua superficie, che possono essere sfruttate in numerose applicazioni (ad esempio per la realizzazione di superfici autopulenti).

L'attività fotocatalitica della titania dipende da numerosi fattori, primo dei quali è senza dubbio la dimensione delle particelle. E' da sottolineare come l'aumento della superficie attiva dell'ossido si traduca in un aumento delle proprietà catalitiche, aumentando sia l'effetto della fotosensibilità che la reattività chimica.

Grazie a questa fotoreattività la titania trova impiego in numerosi campi applicativi che spaziano dal gas-sensing, ai catalizzatori, ai componenti di celle solari (DSSC).

2.2 Patterning di Titania

Le molte applicazioni che sfruttano le particolari proprietà chimico-fisiche della titania possono essere realizzate con l'impiego di numerose tecniche micro e nanolitografiche.

Nanopattern di TiO_2 si possono ottenere per deposizione di titania tramite *spin coating*, *CVD* o *sputtering*, cui segue un processo fotolitografico o di etching, riuscendo ad ottenere un pattern formato da uno strato molto sottile di ossido, come ad esempio avviene per la produzione di strutture elettrodiche nelle DSSC (Teen-Hang Meen, 2008). Tali tecniche risultano però costosi e richiedono tempi relativamente lunghi per la realizzazione di dispositivi complessi, per cui nel tempo sono stati sviluppati e proposti nuovi metodi per la realizzazione di pattern su film di titania.

Tali tecniche sono basate sulla combinazione di tecnologia sol-gel e tecniche NIL, e prevedono pertanto la realizzazione di una soluzione di TiO_2 che viene deposta sotto forma di film su differenti substrati: i campioni così ottenuti possono dunque essere sottoposti alle varie tecniche di NIL che sono già state introdotte nel capitolo precedente.

Soluzioni solgel a base di TiO_2 addizionate con polimeri quali PMMA per migliorarne le caratteristiche meccaniche consentono poi la realizzazione di pattern con dimensioni ancora inferiori - fino a 20nm di spessore - ai limiti della risoluzione delle tecniche NIL (Lim et al.)

La combinazione di soluzioni sol-gel e litografia interferenziale (Deying, 2010) consente di realizzare strutture tridimensionali (come nanotubi ed altre figure cave) con elevata precisione, utilizzabili nel campo dell'ottica, biosensori e dispositivi nanofluidici (fig. 2.1)

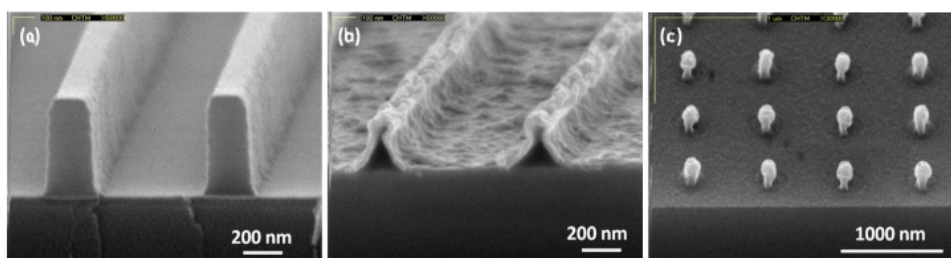


Fig. 2.1. Immagini SEM di pattern tridimensionali ricavati da film di TiO_2 tramite litografia interferometrica IL
a) Strutture piene di spessore pari a 200nm, b) canali c) strutture ‘ad albero’

Ma l'utilizzo della titania si estende anche ad altre tecniche, come la litografia inversa (Y.K Yoon, J. H. Park 2006) con la quale vengono trasferite al substrato strutture di dimensioni dell'ordine dei 50 nm, realizzate per riempimento di stampi in PDMS con un sol a base di TiO_2 , cui seguono stampa e cottura per ottenere una fase policristallina di ossido. L'intensa attività fotocatalitica della titania può inoltre essere sfruttata per ottenere, mediante tecniche di *UV-NIL*, pattern inorganici con elevata risoluzione ed aspect ratio. (H Park et al.; Hyeong-Ho Park)

Con imprinting *diretto* di film di titania si possono infine ottenere dei pattern utilizzabili come maschera per trattamenti di etching al plasma: questa tecnica (Liu et al 2002) consente di realizzare strutture lineari di dimensioni inferiori ai 100nm in substrati semiconduttori (fig 2.2)

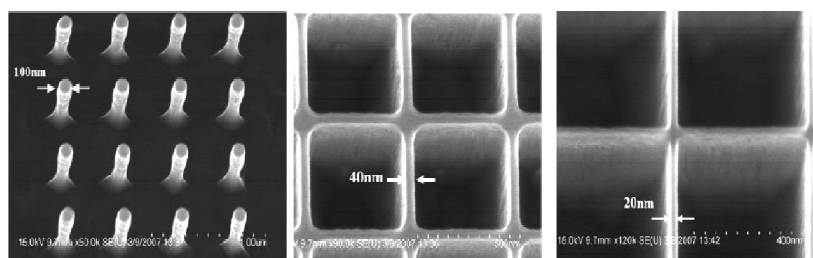


Fig. 2.2. Esempi di pattern ricavati da film di TiO_2 ricavati per sol-gel con il metodo dell'etching al plasma, nel quale il resist funge da maschera selettiva. Le strutture riportate hanno spessori anche di 20nm e profondità di 600 nm.

Capitolo 3 - Sintesi sol gel

Come anticipato, tutte le soluzioni realizzate per la seguente trattazione sono state ottenute mediante una sintesi sol-gel: questa tecnica di sintesi permette di ottenere, a bassa temperatura, un reticolo interconnesso di particelle di composizione e dimensione estremamente omogenea, a partire da precursori alcossidi.

Nel dettaglio, il processo sol-gel implica l'idrolisi dell'alcossido, generalmente a base di silicio, con formazione di una sospensione colloidale - detta *sol*. La cinetica di idrolisi in ambiente neutro è relativamente lenta, per questo motivo generalmente si fa avvenire la reazione in catalisi acida o basica, ottenendo quindi prodotti differenti.

Segue un processo di condensazione dei gruppi ossidrilici, il che porta alla formazione di un gel con struttura reticolare. Il prodotto della condensazione viene successivamente esposto ad UV o, più frequentemente, trattato termicamente al fine di completare il processo di condensazione, ottenendo una matrice intercompennetrata ibrida organico-inorganica.

E' una tecnica che ha conosciuto larga diffusione nel corso degli anni grazie al numero ridotto di steps necessari per l'ottenimento del prodotto finale e alle basse temperature di esercizio, generalmente temperatura ambiente. Si tratta dunque di un processo versatile e semplice che consente però di ottenere prodotti di alta qualità, dotati di elevata purezza, omogeneità composizionale, elevata densità e buone proprietà meccaniche. Le proprietà dei prodotti finali possono anche essere facilmente modificate senza dover modificare il procedimento globale, variando ad esempio la temperatura, il pH o con la semplice aggiunta di specifici additivi o catalizzatori.

Trova quindi importanti applicazioni in numerosissimi campi della tecnica, come ad esempio la produzione di polveri e fibre ceramiche, membrane porose, fibre ottiche, e film sottili per litografia o ricoprimenti antiriflesso.

3.1 Sintesi soluzioni studiate

Le soluzioni studiate nella presente trattazione, caratterizzate dalla presenza di nano particelle di titania sintetizzate in-situ, sono state prodotte con la tecnica di sintesi sol-gel, introdotta nel precedente paragrafo. In qualità di precursori, sono stati utilizzati Titanio isopropossido e Glicidossipropiltrimetossilano (GPTMS), in grado di creare una matrice organico-inorganica nella quale vengono disperse le particelle di TiO_2 .

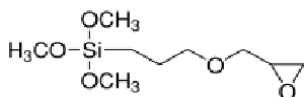
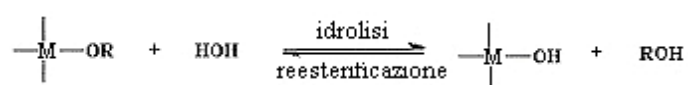


Fig 3.1 Struttura del GPTMS

La prima soluzione, contenente titania sintetizzata *in situ*, è denominata G1T9 dal rapporto molare tra il precursore di silice e quello di titania. È stata utilizzata sia pura sia con aggiunta di monomeri (epossidici) e polimeri, per modificare le proprietà fisico-chimiche del film.

Nella preparazione di tale soluzione - la cui concentrazione finale è di 120 g/L - si è adottato il seguente procedimento guida: ad una soluzione ottenuta mescolando GPTMS e H₂O in rapporto molare 3:1 è stato aggiunto, dopo averla lasciata in agitazione una notte, idrossido di sodio e metossietanolo per promuovere la reazione di catalisi basica.

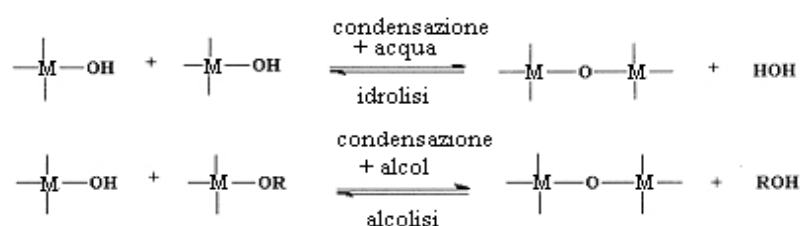
In tal caso si ha una prima idrolisi dell'alcoossido in ambiente basico, portando alla formazione di idrossidi e alcoli secondo la seguente relazione:



dove con M si è indicato metallo del precursore alcoossido (Si o Ti). Separatamente si prepara una miscela di Ti isopropossido e metossietanolo in rapporto volumetrico 1:1.

Si riduce in questo modo l'elevata reattività del precursore di Ti sfruttando l'azione chelante dell'alcol. Successivamente i due preparati vengono miscelati tra loro e la soluzione così ottenuta viene posta in ultrasuoni per 30', per poi essere lasciata in agitazione 1h a temperatura ambiente e 2h ad 80° in bagno di olio siliconico.

A seguito di questo processo si ha un ultimo step che consiste in una reazione di condensazione al fine di formare una rete di particelle in sospensione - che data la basicità dell'ambiente avrà una struttura ramificata - secondo le seguenti possibili reazioni, a seconda che vi sia formazione di molecole d'acqua o di alcol:



La soluzione così ottenuta è pronta per essere utilizzata nella realizzazione di film sottili, depositandola tramite la tecnica di spin coating su silicio. Nella presente trattazione è stata studiata ed utilizzata, per quanto riguarda i rivestimenti antiriflesso, G1T9 diluita con metossietanolo fino a 50 g/L cui è stato aggiunto BFDGE in rapporto ponderale 1:1 con GPTMS.

La preparazione di G1T6.7 differisce solo in minima parte rispetto alla precedente: in tal caso la concentrazione di titania risulta minore (il rapporto ti-isopropossido/GPTMS è 6,7 : 1). Si sono realizzate tre diverse tipologie di soluzione a seconda del tipo di componente organica aggiunta: polimeri (TMTE e P123) e monomero (BFDGE), con frazione ponderale del 20%. La funzione principale di tali additivi è quella di conferire al prodotto una maggiore plasticità, il che comporta un

parallelo aumento della formabilità in sede di stampa. Si possono in sostanza ottenere film di maggior spessore che non presentano cricche quando sottoposti ad imprinting, nonché film con maggior imprintabilità a parità di spessore.

4 Risultati e commenti

4.1 Caratterizzazione

Le soluzioni sol-gel sintetizzate e i film ottenuti sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche di analisi. La variazione della composizione dei campioni ottenuta seguito dell'esposizione all'UV e ai trattamenti termici è stata valutata attraverso analisi spettroscopica FTIR, in un range di 4500-400 cm^{-1} e con 4 cm^{-1} di risoluzione. In particolare combinando trattamenti termici a varie temperature ed un'analisi IR, si è potuto simulare il comportamento del resist durante il processo di stampa.

Analisi dell'assorbimento UV-Vis dei film depositati su quarzo sono invece state riservate ai campioni sottoposti ad imprinting con master antiriflesso.

La morfologia dei film imprintati è stata caratterizzata mediante l'uso di microscopia a Scansione Elettronica e a Forza Atomica, ottenendo immagini che consentono di valutare l'efficacia del trasferimento del pattern. Inoltre, la microscopia TEM ha permesso di valutare la struttura reticolare e la presenza di clusters cristallini nei film di titania realizzati.

Prima della fase di stampa vera e propria si sono effettuate inoltre diverse misure di spessore dei film tramite profilometro per individuare i parametri ideali del processo di deposizione per spin-coating.

Nel seguente paragrafo si riporta la trattazione dei resist di titania ottenuti con le differenti soluzioni sol-gel: la soluzione denominata G1T9 (in cui le nano particelle NPs di titania possono essere ottenute via sintesi 'in situ' o viceversa presintetizzate) e la soluzione a base di G1T6.7, nella quale l'aggiunta in peso di monomeri / polimeri è del 20% rispetto al precursore di titania. I film ricavati da queste ultime soluzioni sono stati imprintati con master digitale; si tratta del processo maggiormente studiato ed ottimizzato.

4.1.1 G1T9 in situ

Film preparati con soluzione G1T9 e depositi su wafer di silicio tramite spin coating a diverse velocità sono stati utilizzati per svolgere delle misure di spessore, al fine di individuare quello ottimale per la successiva fase di imprinting, in relazione a quelle che sono le dimensioni delle strutture del pattern da ottenere. Tali misure sono state effettuate con l'ausilio di un profilometro, ed hanno permesso di individuare la corrispondenza tra le differenti velocità di spinning e l'andamento dello spessore del film.

Rpm	Thickness (nm)
1200	220-216-210
2000	181-170-160
3000	124-115-113
4000	117-110-113
5000	116-108

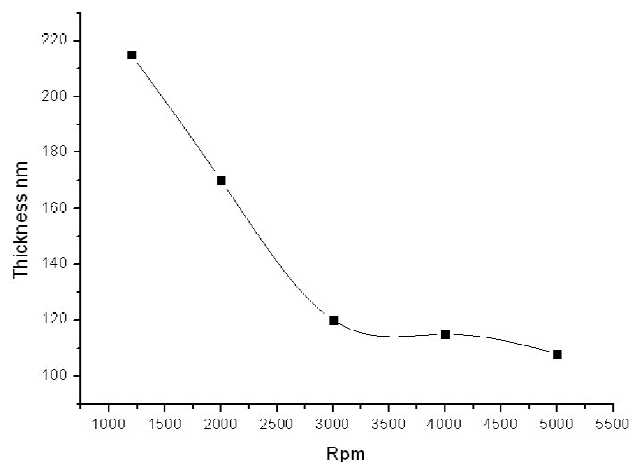


Tabella 4.1 e Figura 4.1 Spessori riscontrati per film di G1T9 120 g/L e relativa curva di spessore

Da questa analisi è emerso che il valore ideale di velocità di spin-coating per ottenere uno spessore di circa 200 nm, necessario per la successiva fase di imprinting, è di 1200 rpm. Con il medesimo spessore poi, si sono depositi tutti i successivi film di G1T9, compresi quelli destinati alle analisi FTIR e UV- Vis. Di seguito è presentato l'esito delle analisi FTIR per questa soluzione, figura 4.2.

Tra 3450 e 3100 cm^{-1} si può individuare la caratteristica banda di assorbimento dovuto allo stretching del legame OH dei gruppi alcolici presenti nell'alcol utilizzato come solvente, il metossietanolo, la cui struttura è riportata in Fig. 4.2

Tra i 3000 e 2850 cm^{-1} , si osservano gli assorbimenti del legame ossigeno-metile e di quelli carbonio-idrogeno. Il picco a 2950 cm^{-1} circa è indice dello stretching del legame metossi (CH₃-O) presente sia nella molecola del precursore (GPTMS) che in quella del solvente (metossietanolo e metanolo che si ottiene a seguito dell'idrolisi del GPTMS).

A 2850 e 2930 cm^{-1} , si ha l'assorbimento per stretching simmetrico e asimmetrico dei gruppi CH, CH₂, che risultano assai indicativi della componente organica presente nei film di titania, e delle trasformazioni chimiche che il film subisce mediante trattamenti termici o esposizione UV, grazie all'azione fotocatalitica delle particelle di titania disperse. Il picco di assorbimento a circa 1100 cm^{-1} è infine dovuto allo stretching del gruppo C-O, anch'esso riscontrabile sia nel metossietanolo che nel GPTMS, a cui contribuisce peraltro anche il titanio isopropossido utilizzato nella preparazione della soluzione. Sono poi distinguibili altri picchi di minore intensità, come quello dovuto al bending dei legami CH, CH₂, CH₃ presente tra 1500 e 1400 cm^{-1} , cui si sovrappone l'assorbimento dovuto alla deformazione dei legami dei medesimi gruppi, ed infine l'assorbimento causato dalla vibrazione del legame carbonio-ossigeno, nella zona compresa tra 500 e 400 cm^{-1} .

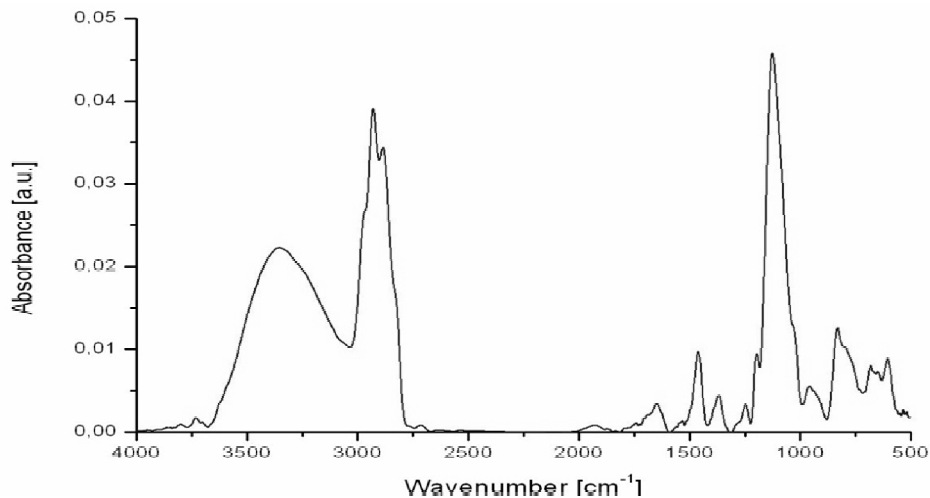


Fig. 4.2 Spettro IR di G1T9, 100 g/L, 4000 rpm 30''

Nella presente trattazione è stata utilizzata anche una soluzione di G1T9 addizionata con monomero BFDGE (si veda Fig. 4.5), la cui struttura è caratterizzata dalla presenza di due gruppi fenile, oltre che da legami di natura eterica C-O. Tale soluzione, come visto nel precedente capitolo, è essenzialmente una diluizione di G1T9 fino a concentrazione di 50 g/L con aggiunta di bisfenolo (5% molare rispetto al titanio isopropossido). Sottoponendo ad analisi FTIR anche i film ottenuti da questa seconda soluzione, si ottiene uno spettro che presenta in aggiunta a quello precedentemente visto, il picco situato tra 1650 e 1600 cm^{-1} , dovuto allo stretching del doppio legame (aromatico) carbonio carbonio C=C, evidenziato in fig. 4.3.

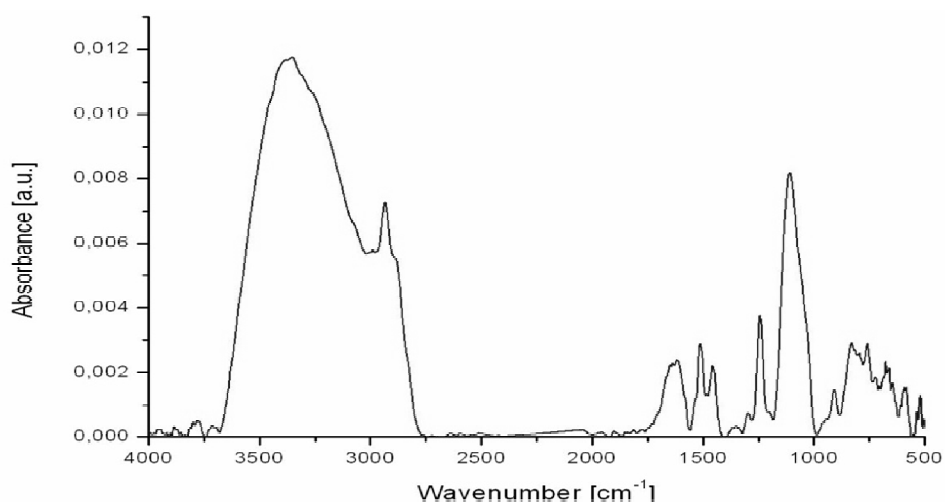


Fig. 4.3 Spettro IR di G1T9 + bisfenolo, 50g/L, 4000 rpm 30''

E' stato quindi studiato il suo comportamento in seguito ad esposizione a radiazione ultravioletta.

Quando i campioni ottenuti a partire da tale soluzione vengono esposti ad UV si nota una progressiva diminuzione d'intensità dei picchi relativi al solvente, poiché si ha una progressiva evaporazione (tanto più rapida quanto più è vicina la sorgente di UV) in quanto la lampada UV è anche fonte di calore .

Un forte indicatore della degradazione dei composti organici è il calo dei picchi a 2850 e 2930 cm^{-1} , caratteristici dell'assorbimento per stretching simmetrico e asimmetrico dei gruppi CH, CH₂.

Si ha inoltre un aumento d'intensità tra 3600-3000 cm^{-1} , imputabile alla formazione di gruppi OH dovuti alla promozione dell'idrolisi dei precursori di Ti e Si a seguito dell'esposizione e alla degradazione organica che avviene.

E' poi visibile un ulteriore aumento d'intensità tra i 1600 e 1500 cm^{-1} , legato alla formazione di legami C=O, dovuti alla degradazione organica. E' di seguito riportato l'andamento dello spettro per tempi crescenti di esposizione ad UV, da 0 a 6 J/cm^2

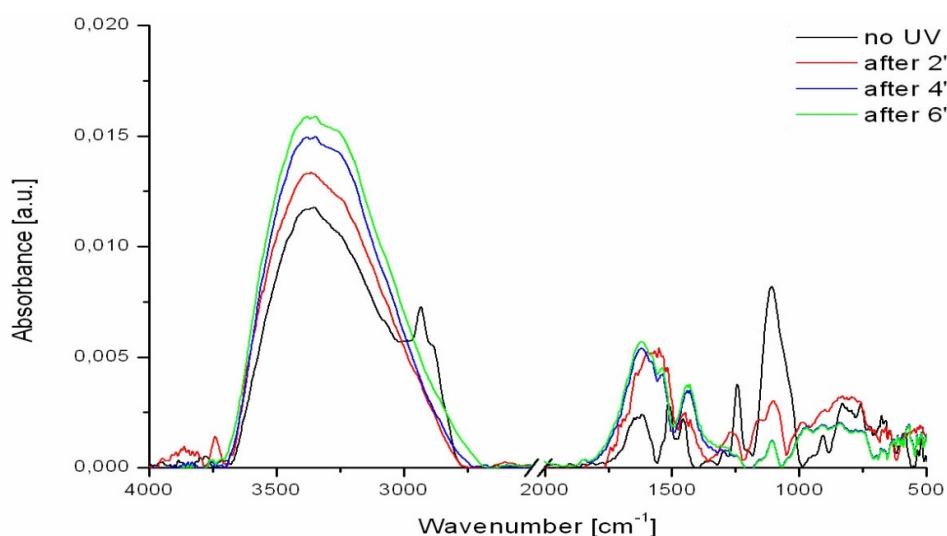


Fig. 4.4 Spettro di G1T9 + BFDGE, 50 g/L, 5000 rpm, per tempi di esposizione ad UV crescenti

Oltre a prove di esposizione a radiazione UV, i campioni ottenuti con questa soluzione (con aggiunta di monomero) sono stati anche sottoposti a trattamenti termici. I film sono stati portati a diverse temperature per un tempo definito e viceversa ad una medesima temperatura per tempi diversi. E' questo il caso dello spettro riportato in figura 4.5.

Si può notare un progressivo livellamento dei picchi relativi alla componente organica tra 2900 e 2850 cm^{-1} similmente a quanto avviene già dopo pochi minuti per l'esposizione ad UV. Anche il picco dovuto allo stretching del gruppo C-O, dato principalmente dalla presenza del solvente e del precursore, subisce un elevato calo d'intensità, confrontabile con quello di fig 4.4 (~1100 cm^{-1}).

A differenza dell'esposizione ad UV però, la banda relativa al gruppo ossidrilico è in questo caso sensibilmente meno intensa, a causa della rapida evaporazione dell'acqua ($3500-3000\text{ cm}^{-1}$) formatasi e delle reazioni di condensazione del network sol-gel, che vengono maggiormente promosse.

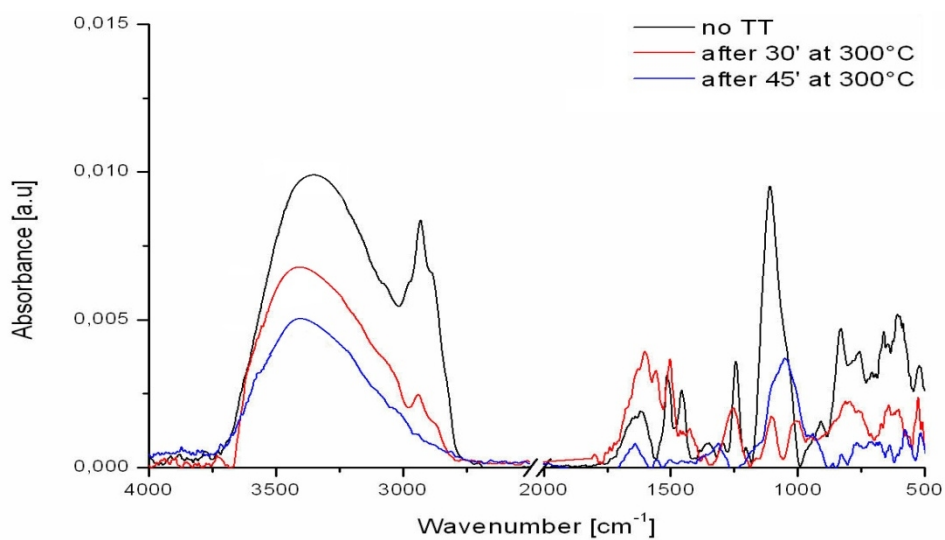


Fig. 4.5 Spettro IR di G1T9 per esposizioni termiche a temperatura crescente.

4.1.3 G1T6.7

Viene ora trattata la soluzione denominata G1T6.7, la cui preparazione è già stata affrontata nel capitolo dedicato alla sintesi sol-gel.

Rispetto alla soluzione G1T9, utilizzata e caratterizzata nel precedente paragrafo, risiede nella diversità dei rapporti molari tra i due precursori. Isopropossido di titanio e GPTMS sono ora in rapporto molare di 6,7 a 1, inferiore a quanto visto in precedenza: si ottiene dunque una soluzione avente una minore concentrazione di titania.

L'aggiunta di differenti additivi organici in frazione ponderale 20%, rispettivamente BFDGE, P123 e TMTE ha portato alla realizzazione di tre distinte soluzioni, di seguito affrontate.

4.1.4 G1T6.7 & BFDGE

Il monomero qui utilizzato è dunque il bisfenolo-f-diglicidil etere, BFDGE, già introdotto in precedenza nello studio della soluzione G1T9 (cfr. fig. 4.3). La cui struttura di questo monomero, caratterizzato da due gruppi epossidici intervallati da due legami carbonio-ossigeno ad altrettanti gruppi fenile, è presentata in figura 4.7.

E' molto utilizzato nella produzione di resine epossidiche, nonché come additivo in alcuni materiali nanocompositi. E' impiegato anche nel campo dell'ottica, cosicome altri monomeri epossidici, in virtù dell'alto indice di rifrazione (1.579, in condizioni standard, a 20°C con $\lambda=589,3$ nm) e della bassa densità (1.19 g/mL at 25°C).

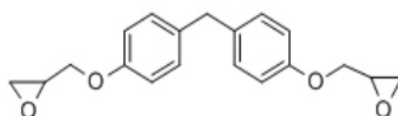


Fig. 4.7 struttura del bisfenolo f diglicidil etere

Viene quindi riportata la caratterizzazione FTIR, in modo da poter meglio osservare i cambiamenti cui va incontro il film depositato in seguito ad esposizione UV e, come si vedrà in seguito, a trattamenti termici a diverse temperature.

Nello spettro ricavato da analisi IR, si distinguono i picchi tra 3100-3000 cm^{-1} dovuti a stretching dell'anello aromatico, tra 2925-2850 cm^{-1} dovuti stretching dei gruppi metossilici, e a 1610 cm^{-1} quest'ultimo dato dalla vibrazione dei legami carbonio carbonio dell'anello benzenico. Proseguendo nell'analisi si nota un picco a 1510 cm^{-1} imputabile allo stretching gruppo aromatico; a 1240 cm^{-1} un picco intenso legato alla presenza di gruppi metilici e a 1200 cm^{-1} , quasi sovrapposto, un picco di assorbimento relativo al legame ossigeno-carbonio. A 1140-1070 cm^{-1} si trovano infine i

picchi dati dalla vibrazione del legame C-O-C, mentre sono situati tra 1000-700 cm^{-1} picchi relativi alla vibrazione dei legami C-H nei gruppi aromatici costituenti il BFDGE (stretching planare e non).

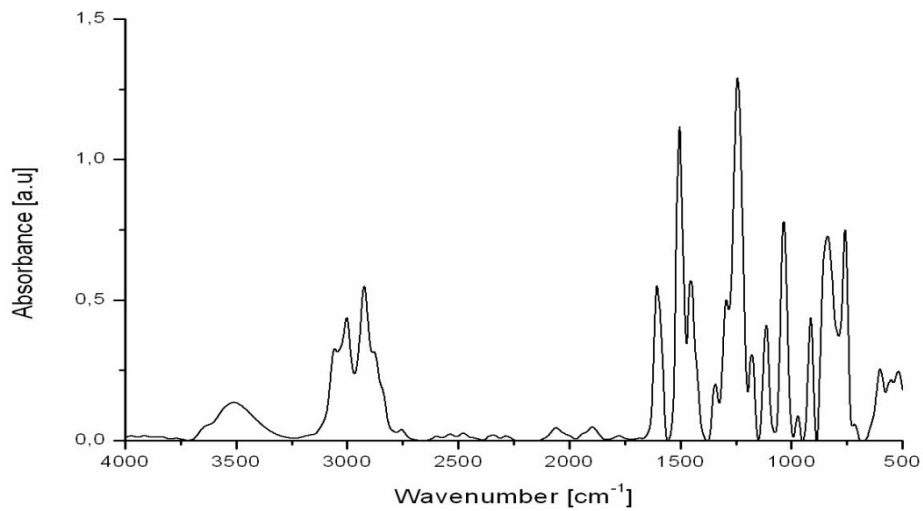


Fig. 4.8 Spettro di bisfenolo-f-diglicidil etere puro

Sottoponendo il monomero aggiunto nella preparazione del resist ad un'esposizione graduale di raggi UV, e parallelamente seguendone i cambiamenti chimico-fisici con un'analisi spettroscopica FTIR si può ottenere l'andamento dello spettro di tale monomero puro, depositato su wafer di silicio, come riportato nella figura sottostante.

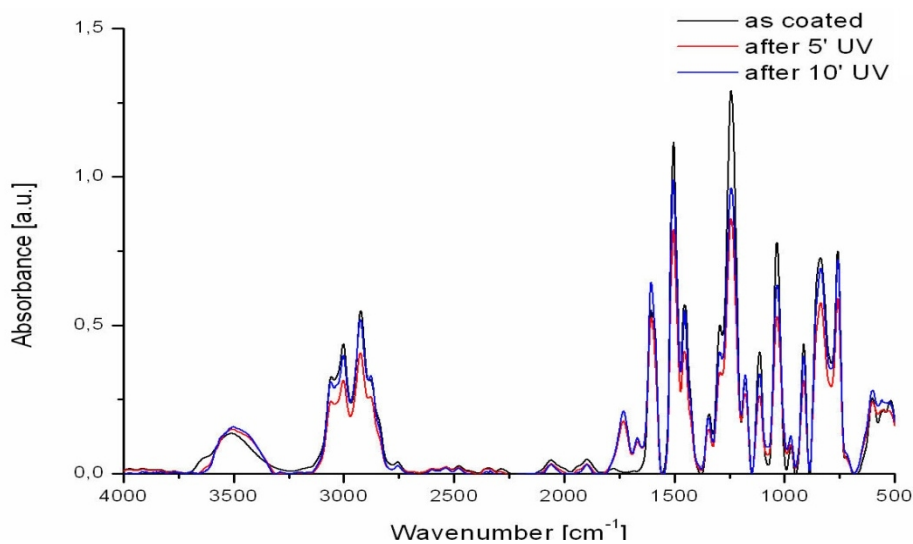


Fig. 4.9 Spettro comparativo tra BFDGE puro e sottoposto per 5' e 10' ad UV – distanza 4 cm

Di fatto, durante la polimerizzazione si ha una apertura degli anelli epossidici e una loro ricombinazione lineare, per cui il legame carbonio ossigeno viene riformato e non si ha sostanziale traccia di ciò negli spettri IR, anche se sembra aversi un lieve aumento di intensità nei picchi tra 1600-1500 cm^{-1} , che corrispondono al *legame doppio* C=O (come visto per G1T9, potrebbe derivare dalla ricombinazione di legami C-O o C-O-C).

Dopo aver analizzato il comportamento del singolo monomero addizionato, è stata studiata la soluzione G1T6.7 nel suo complesso: come di consueto, una prima caratterizzazione è stata fatta ricavando i dati riguardanti il profilo di spessore per i resist derivanti da tali soluzioni. I dati ottenuti tramite misure al profilometro per la sola soluzione contenente BFDGE riportati in questa sezione possono presi a riferimento anche per le successive soluzioni ottenute da G1T6.7 con aggiunta di polimeri, poiché non si è riscontrata una sostanziale differenza nell'andamento dello spessore tra una soluzione e l'altra, rimanendo la base di derivazione invariata.

Rpm	Thickness (nm)
1200	220-219-232
2000	210-210-180
3000	150-150
4000	135-130
5000	121-120

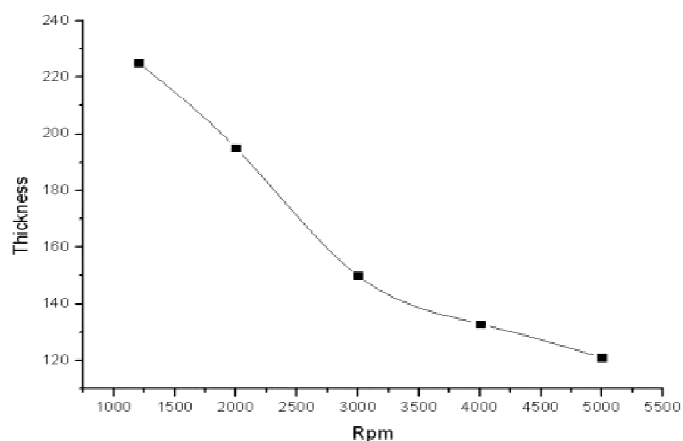


Tabella 4.2 e Figura 4.10 Spessori riscontrati per film di G1T6.7 con BFDGE e relativa curva di spessore

Analizzando dunque la soluzione di G1T6.7 contenente il 20% in peso di BFDGE si nota in analogia a quanto visto in precedenza un calo d'intensità nei picchi relativi al monomero puro a seguito della sua degradazione per effetto dell'azione fotocatalitica della TiO_2 , anche se questo fenomeno non è rapido come si riscontra invece per il caso successivamente trattato del P123: sarà infatti maggiormente visibile il cambiamento di intensità dei picchi dovuti al solo solvente (OH e metossi), così come mostrato in figura 4.11.

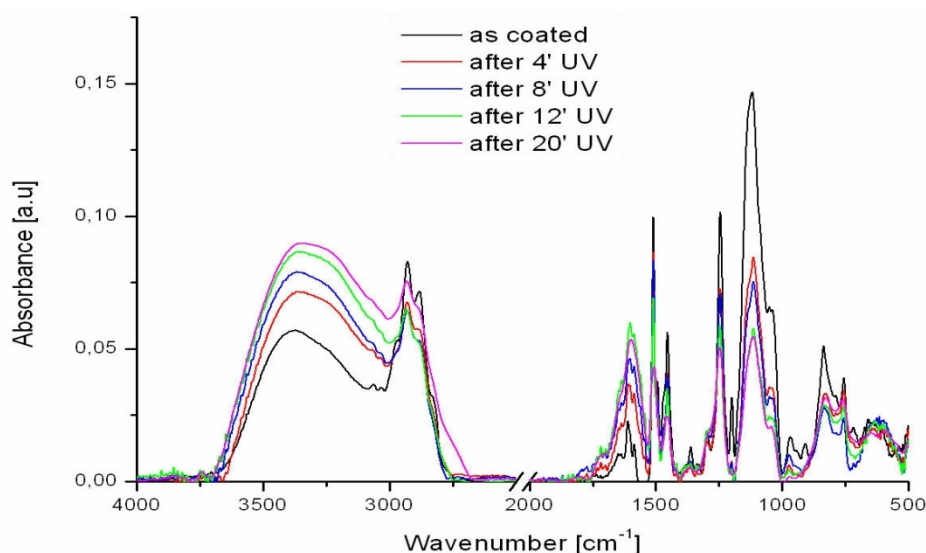


Fig. 4.11 Spettro di G1T6.7 + BFDGE prima dell'esposizione ad UV (blu) e ad esposizione crescenti

L'assorbimento relativo al gruppo OH a 1600 cm^{-1} aumenta in seguito all'esposizione ad UV come ben si nota in figura 4.12 A, indice della degradazione delle catene organiche e della promozione dell'idrolisi dei due alcossidi mediante radiazione UV. Si ha quindi una diminuzione d'intensità dei picchi relativi allo stretching dei gruppi metilici (3000-2800 cm^{-1}), e dei picchi di natura organica tra 1500-1000 cm^{-1} (fig. 4.12 B). Parallelamente l'incremento del picco a 1650 cm^{-1} (legame C=O) conferma l'avvenire della degradazione organica. E' da notare poi come l'evaporazione del solvente produca un abbassamento del picco relativo al legame carbonio-ossigeno.

Uno spettro simile si è ottenuto anche per i campioni trattati termicamente, con esposizione a temperature crescenti: l'andamento della composizione del resist è in questo caso utile per predire il comportamento che ha il film in sede di stampa, visto che durante tale processo i campioni raggiungono anche i 100°C e vengono mantenuti a tale temperatura per una decina di minuti.

Si può notare che similmente a quanto visto per la G1T9 sottoponendo i campioni a trattamento termico, si ottiene una rapida evaporazione del solvente, che si traduce in una diminuzione dei picchi relativi ai composti organici. Si ha quindi un particolare calo d'intensità tra 2950-2900, tra 1600-1500 (apertura anelli aromatici) e tra 1250-1150 cm^{-1} (legame C-O). Al pari del trattamento termico su film di G1T9, si ha un evidente diminuzione di intensità tra 3500 e 3000 cm^{-1} , che corrisponde alla rapida scomparsa di specie OH (cfr. fig 4.5). Per trattamenti dai 100°C ai 200°C si osserva sia evaporazione del solvente che degradazione della frazione organica, mentre a 400°C questa trasformazione si completa, segno dell'avvenuta formazione del network sol-gel inorganico (non si notano più i picchi tra 3000-2850 cm^{-1} , a 1500 cm^{-1} e a 1100 cm^{-1})

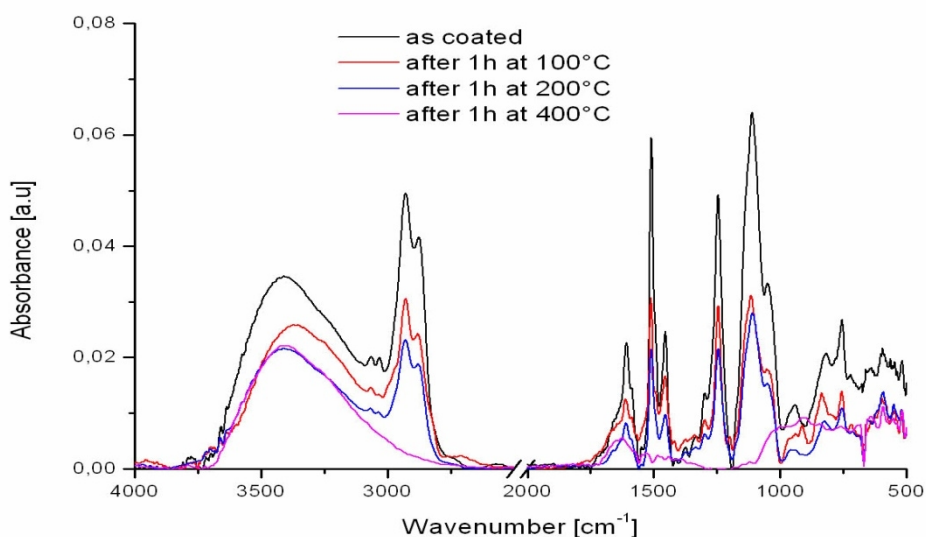
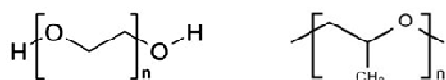


Fig. 4.13 Spettro di G1T6.7 + BFDGE sottoposto a TT con temperature crescenti., relativamente al film appena deposto naturale (Blu), dopo 1h a 100°C (rosso) e dopo 1h a 200°C (verde)

4.1.5. G1T6.7 & P123

L'additivo utilizzato in questa soluzione è il Pluronic 123, denominazione commerciale di un polimero surfattante prodotto dalla BASF. Si tratta di un copolimero a blocchi, la cui struttura è basata sull'alternanza continua di polietilen glicole e polipropilene glicole, sotto rappresentati. E' caratterizzato da un'elevata viscosità (350cPoise a 60°C), e risulta molto adatto nel conferire plasticità al resist ed assorbire le tensioni che inevitabilmente si creano in fase di pressaggio, evitando o limitando quindi la formazione di cricche..



L'azione combinata di radiazione UV e fotocatalisi delle particelle di TiO₂ fa sì che la degradazione della componente organica in questa soluzione sia molto veloce, in accordo con l'andamento degli spettri sovrapposti in Fig.4.15.

Nel suo spettro si distinguono i seguenti picchi: tra 2970 cm⁻¹ e 2870 cm⁻¹ si ha lo stretching dei gruppi metossi ed etil-metilenici dovuto come in precedenza al metossietanolo ed al GPTMS; a 1100 cm⁻¹ si nota poi il picco dovuto allo stretching del gruppo C-O, anch'esso riscontrabile sia nell'alcol che nel precursore.

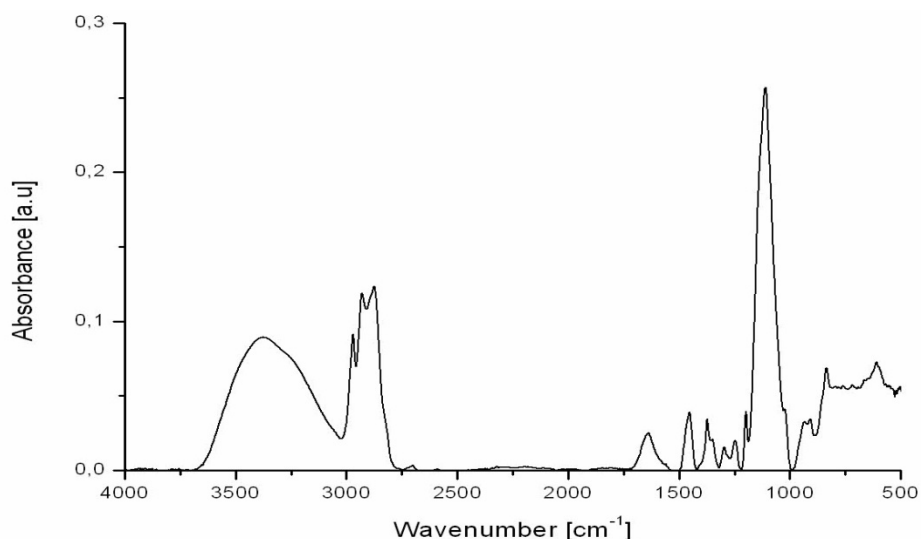


Fig. 4.14 spettro di film di G1T6.7 + P123, 80g/L, spin 2000rpm 30s

A seguito dell'esposizione ad UV tali picchi cambiano molto rapidamente d'intensità, specie i picchi legati al polimero puro, risultando quest'ultimo molto reattivo ai raggi UV. Sotto è riportato lo spettro dopo esposizione UV con step di 20'' e lampada collocata a 4 cm. In tale spettro è chiaramente visibile la decomposizione della componente organica sottoforma di una diminuzione d'intensità di tutti i picchi ad essa relativi. E' possibile poi notare la formazione di legami ossigeno-idrogeno, con aumento del picco tra 3500-2700 cm⁻¹. Parallelamente v'è un aumento anche del picco composito tra

1600-1500 cm^{-1} dovuto alla degradazione organica (formazione di legami doppi $\text{C}=\text{O}$), ed un calo del picco relativo al legame semplice carbonio-ossigeno(1100cm^{-1})

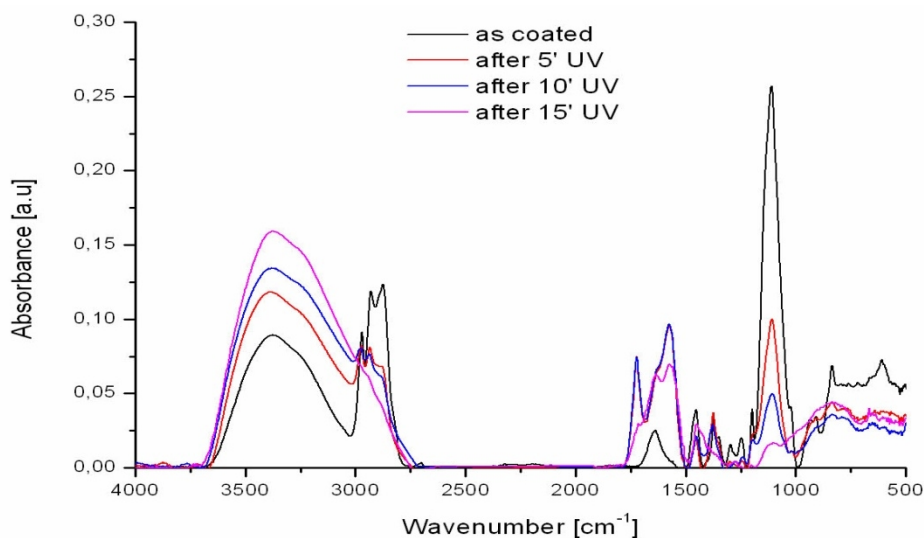


Fig. 4.15 spettro di G1T6.7 & P123 ad esposizioni multiple di UV, a step di 20" ciascuna a partire dal film appena deposto (blu)

In modo analogo, se sottoposti a trattamenti termici a temperatura crescente, i campioni di G1T6.7 con P123 danno i seguenti spettri, dove è visibile il cambiamento di intensità dei picchi relativi al metossietanolo in tutto simile a quello ottenibile tramite irraggiamento UV. E' invece da notare l'assenza di una crescita d'intensità dello spettro nella zona compresa tra 1700 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , come invece si riscontra nel sottoporre il campione ad ultravioletti. Questo perché le specie che si formano in seguito alla degradazione organica risultano molto volatili alle temperature cui sono sottoposti i campioni, e picchi come quelli relativi al legame $\text{C}=\text{O}$ non risultano dall'analisi FTIR.

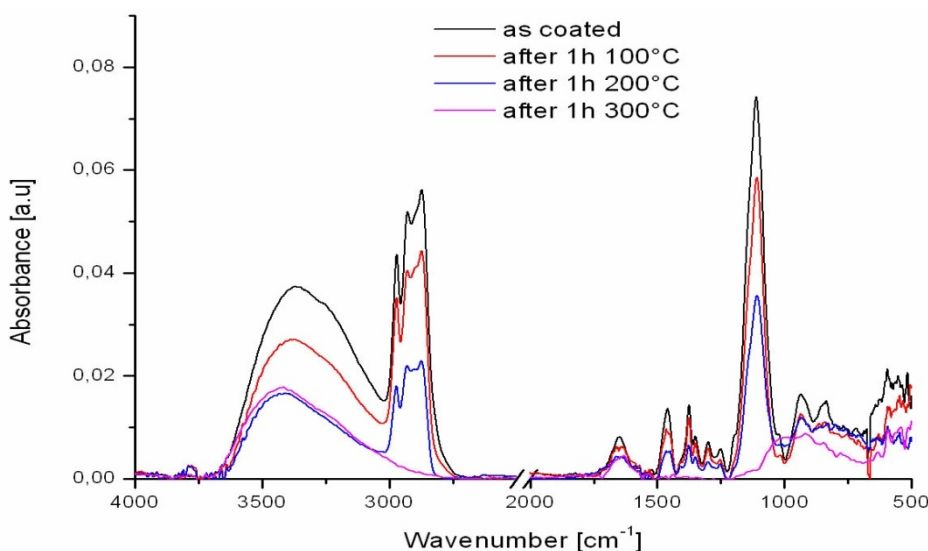


Fig. 4.17 Spettro IR di film di G1T6.7 + P123 appena deposto (blu) ed in seguito a trattamento termico progressivo di 1h (a step di 100°C)

4.1.6 G1T6.7 & TMTE

La terza soluzione è stata ottenuta secondo sintesi analoga alle precedenti ma con l'aggiunta di TMTE (triphenylolmethane triglycidyl ether) nelle stesse concentrazioni in peso viste precedentemente per gli altri monomeri/polimeri.

Si tratta di un polimero contenente gruppi funzionali eterici, aromatici ed epossidici, secondo quanto riportato in Fig. 4.19

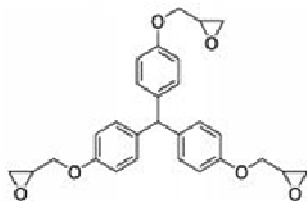


Fig. 4.19 Struttura molecolare del TMTE

Al pari dei campioni precedentemente visti, il suo spettro presenta il classico largo picco alcolico ($3500-3000\text{cm}^{-1}$), cui si sovrappone il picco legato allo stretching dei gruppi CH degli anelli epossidici, ed il doppio picco tra 2950 e 2850cm^{-1} dovuto allo stretching del gruppo metossi e dei gruppi CH, CH_2 . Proseguendo lungo lo spettro s'incontra poi un picco a 1510cm^{-1} caratteristico dello stretching dei numerosi gruppi aromatici del composto. A 1250cm^{-1} è visibile un assorbimento legato ad una particolare vibrazione degli anelli epossidici (*ring breathing*) cui segue, a 1100cm^{-1} , il picco dovuto al legame C-O e C-O-C, anch'esso molto intenso data la struttura di questo etere. Infine si hanno i picchi relativi allo stretching antisimmetrico dell'anello, a 910cm^{-1} e $855-750\text{cm}^{-1}$

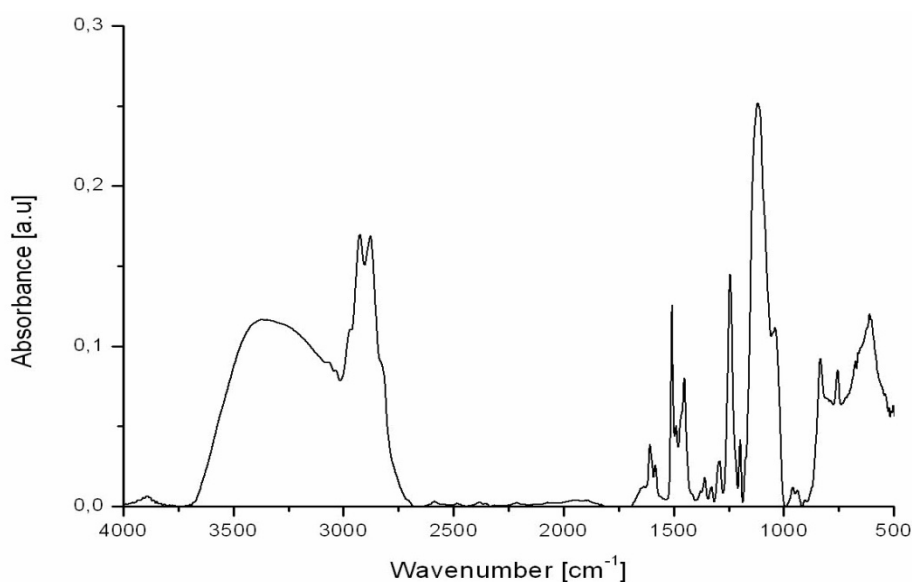


Fig. 4.20 Spettro di assorbimento di un film di G1T6.7 contenente il 20% in peso di TMTE

Posto il campione ad una distanza di 10 cm dalla sorgente di UV, questo viene irradiato con intensità costante assorbendo ad ogni step una quantità di energia pari a $2\text{J}/\text{cm}^2$. La radiazione viene ripetuta più volte, in questo caso ad intervalli di 5 minuti, finchè non si nota un evidente calo della componente organica. Si ottengono così gli spettri sovrapposti di figura 4.21

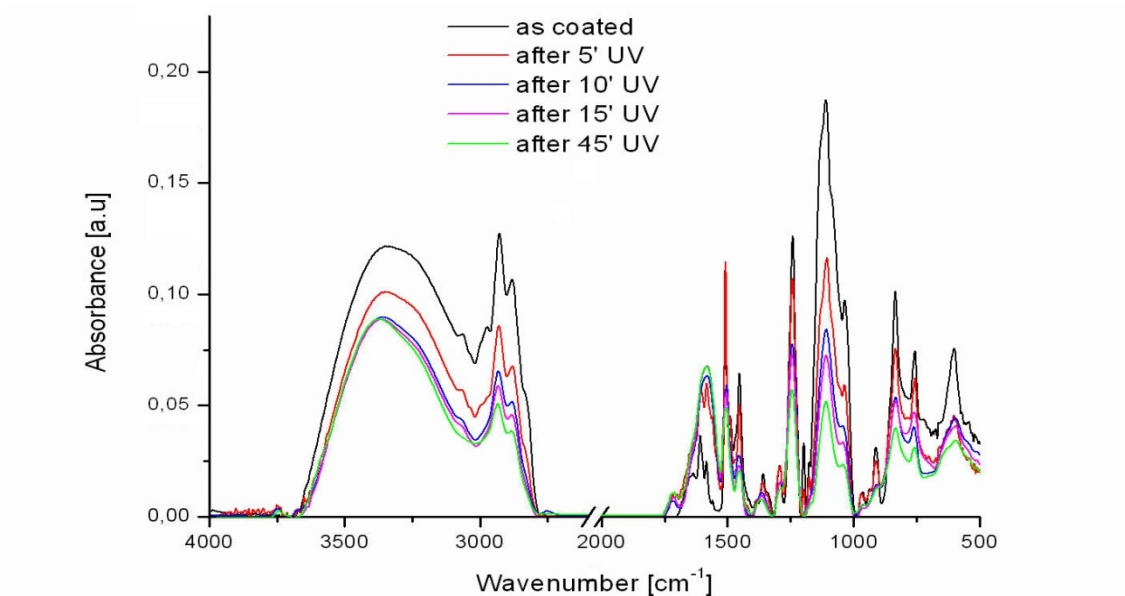


Fig. 4.21 Spettri sovrapposti di G1T6.7 addizionata con TMTE, (1200 rpm per 30").

Risulta evidente come tale soluzione sia molto stabile ad UV: i picchi relativi alla componente organica pur diminuendo d'intensità risultano nel complesso dello spettro ancora ben visibili. Lo spettro sembra quindi avere un calo complessivo d'intensità, ma non alterazioni di forma, come invece si aveva nei casi precedenti di G1T6.7 con P123 o BFDGE. In particolare per assistere ad un livellamento dei picchi relativi al gruppo metossi è necessario irraggiare con UV – sempre fissa la distanza di 10cm – per un tempo molto lungo, attorno ai 50'-60'.

E' da notare poi come non si abbia un aumento d'intensità dei picchi relativi alle specie OH, che invece era evidente nelle altre soluzioni. Al pari delle altre soluzioni invece, è possibile assistere ad un aumento d'intensità di diversi picchi tra 1600 e 1500 cm^{-1} , legato probabilmente alla formazione di legami C=O in seguito alla degradazione organica, seppur lenta.

Per quanto riguarda i campioni sottoposti a trattamento termico invece, operando come nell'esempio di fig 4.22 ad una temperatura di forno di 500°C, si può osservare già dopo 10' un evidente calo d'intensità dei picchi legati ai composti organici ed ai gruppi OH, segno evidente dell' evaporazione di solvente (gruppi alcolici), della degradazione organica e della promozione della condensazione, con formazione del network inorganico di titania.

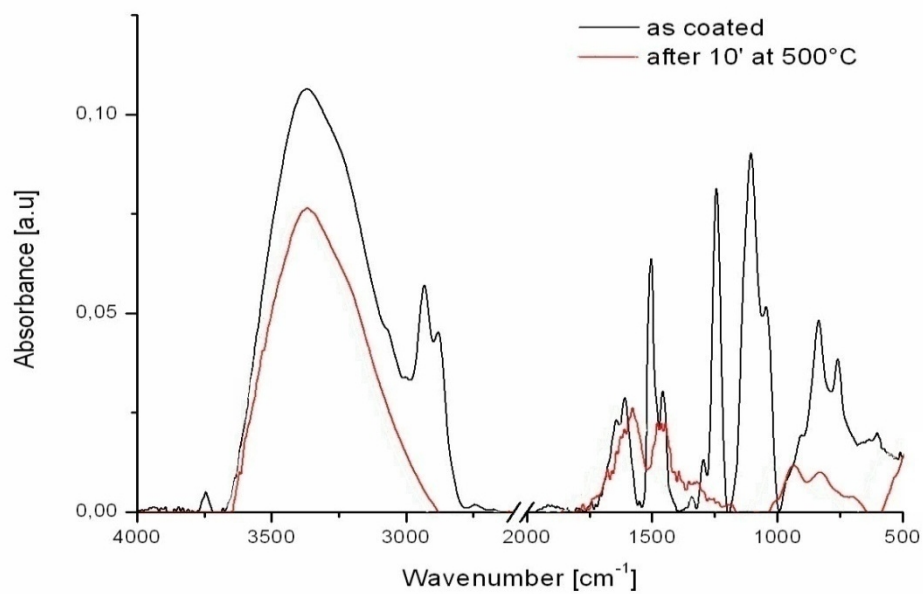


Fig 4.22 Spettro di G1T6.7 & TMTE 20% ponderale spinnata a 1000 rpm per 30'' (blu)
In rosso dopo trattamento termico a 500°per 10'

4.2 Risultati e conclusioni

4.2.1 Imprinting Digitale

Sono state effettuate numerose prove di imprinting su film di G1T6.7 con l'aggiunta del 20% in peso (rispetto al Ti-isopropossido) di diversi monomeri/polimeri. A tal fine è stata utilizzata una pressa manuale a piatti raffreddati modello PW 10H (P-O-Weber).

Il master digitale in silicio utilizzato è caratterizzato dai seguenti parametri: strutture di larghezza pari a 1 μm , passo 3 μm e profondità 200nm (si veda l'immagine ottenuta tramite AFM in Fig.4.23).

Per l'ottimizzazione del processo sono state utilizzate diverse combinazioni di temperature e pressione, per valutare la singola influenza di queste variabili per ciascuna soluzione. Come sarà esposto, oltre ad individuare i parametri più corretti per la stampa, è stata evidenziata l'importanza delle operazioni di rimozione della pressione e demolding ai fini di una maggiore qualità del prodotto.

Il processo di imprinting è stato inizialmente svolto a temperature e pressioni variabili, tra 80-100°C e 6-8 KN rispettivamente, in modo da coprire diverse combinazioni di parametri per ciascuna soluzione.

Nel dettaglio, dopo aver posto in contatto tra loro master e resist, (entrambi protetti con fogli di kapton e teflon dai dischi della pressa) il processo prevede un'applicazione della pressione a temperatura ambiente per 5 minuti, seguita da una rampa per portare in temperatura il resist, che poi viene mantenuto a temperatura e pressione costanti per 10 minuti. Lo step successivo prevede un raffreddamento relativamente rapido e la rimozione della pressione esercitata. Segue infine la rimozione dello stampo dalla superficie del campione.

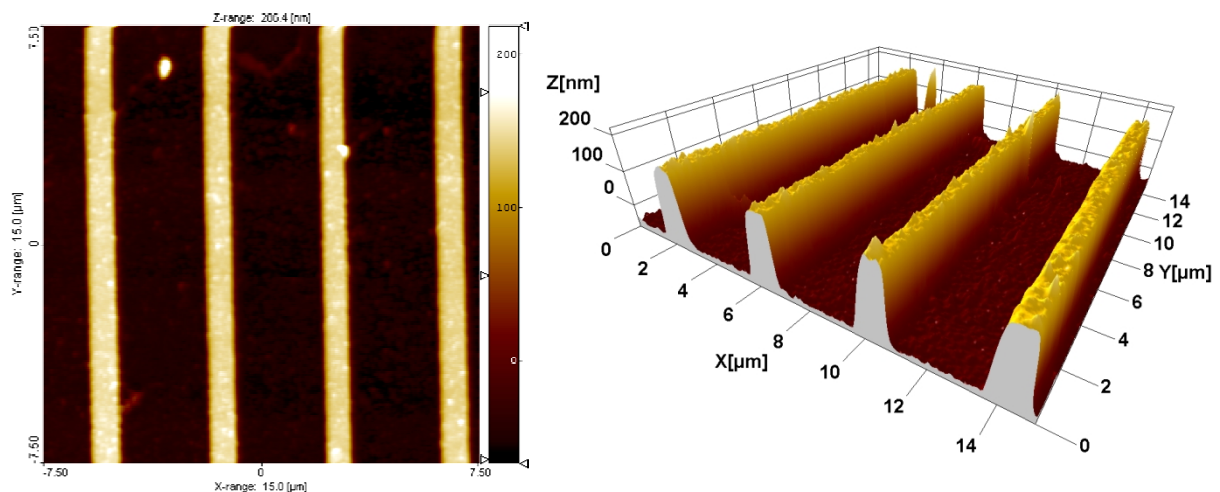


Fig. 4.23 A e B. Morfologia del master digitale ottenuta con scansione AFM

4.2.2 I risultati

Ancor prima di procedere a variazioni dei parametri di processo, si è provveduto ad operare una prima selezione tra le tre soluzioni preparate, in modo da saggiare il diverso comportamento dei campioni prodotti. Si è adottato un *procedimento base* del tipo sopra descritto e si è constatato come, a parità di condizioni, i campioni ottenuti con G1T6.7 addizionata con TMTE presentassero una minor qualità. Utilizzando tale soluzione si avevano infatti evidenti fenomeni di microfrattura a fine processo che spesso interessavano l'intera superficie del campione. Nel dettaglio, i campioni sottoposti ad imprinting presentano un pattern con una buona definizione, nel quale le strutture in rilievo (*righe*) sono intervallate da profonde scanalature, dando una buona diffrazione della luce e risultando ben riprodotte ad un'analisi superficiale eseguita con microscopio ottico (Fig. 4.24)



Fig. 4.24 Pattern trasferito sulla superficie di un campione di G1T6.7 + TMTE, sottoposto a imprinting con forza applicata di 6 KN e temperatura di 100° C. (500x)

Questi campioni presentano tuttavia zone in cui il trasferimento del pattern non è avvenuto con altrettanta efficacia, come testimoniano le cricche visibili in Fig. 4.25 A e B.

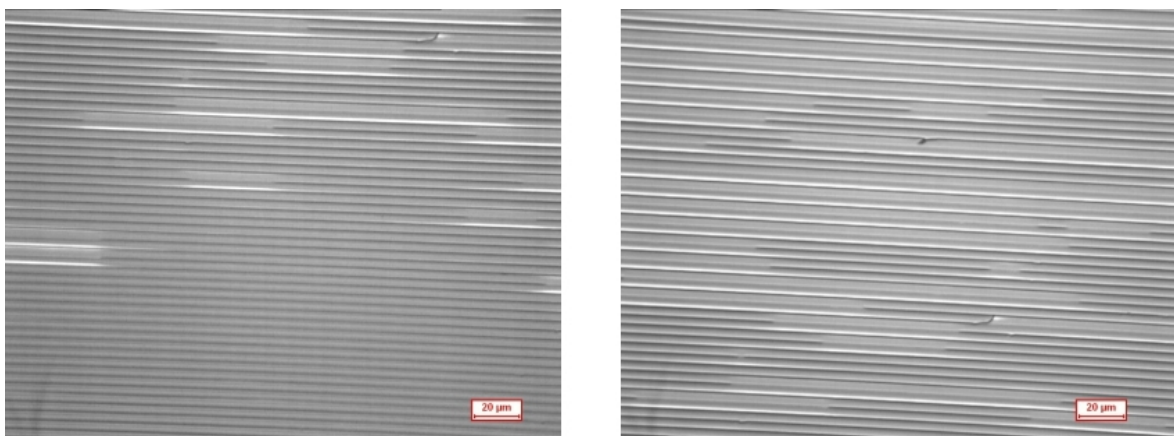


Fig. 4.25 A e B. Sollevamento delle strutture stampate; propagazione delle cricche. (500x)

E' ben visibile il fenomeno di sollevamento del pattern, che peraltro una volta innescato tende a propagarsi alle strutture adiacenti: ciò fa sì che il minimo fenomeno di adesione superficiale tra resist e master pregiudichi la qualità dell'intero campione.

L'applicazione di pressioni inferiori ed un lento raffreddamento riducono il numero di questi difetti, ma non si conciliano con una produzione in serie di campioni, anche perché vanno ad influire negativamente sulla profondità con cui il pattern viene inciso sulla superficie del resist, ottenendo strutture non altrettanto definite. In base a questo dunque la combinazione G1T6.7 e TMTE è stata scartata, concentrando l'attenzione sulle due soluzioni con P123 e BFDGE.

Tuttavia anche campioni improntati con queste soluzioni presentano difettosità ai bordi delle righe costituenti i reticoli, come dimostrato dalle immagini AFM (*atomic force microscope*) e SEM.

In particolare, durante le varie stampe eseguite nella fase di ottimizzazione dei parametri di processo, è stata riscontrata la presenza di fessurazioni e cricche specie alla base delle strutture improntate, laddove data la geometria del master si ha ragionevolmente un accumulo di tensioni durante l'applicazione della pressione. Una volta terminata la stampa, la pressione viene rimossa ma è solo all'atto della rimozione del master che lo sforzo all'apice delle strutture può rilassarsi e l'energia accumulata si traduce così nella creazione di nuove superfici. Questi difetti, benché presenti in entrambe le tipologie di campione, sembrano essere più numerosi nel caso del sistema G1T6.7 + P123. I film ottenuti con questa soluzione presentano poi un tipo singolare di difetto, che è stato riscontrato in più campioni. Si tratta di difetti di forma circolare, con ogni probabilità dovuti ad impurezze tra le due superfici o a fenomeni di adesione più che a caratteristiche *intrinseche* del resist, anche se la loro assenza nei campioni ottenuti con G1T6.7 e BFDGE lascia pensare che questi ultimi rispondano meglio alla funzionalizzazione antiadesiva del master. A tal proposito va aggiunto che utilizzando queste due soluzioni non si hanno i problemi di sollevamento del pattern già visti in precedenza

(cfr. Fig 4.25 e 4.28). Sono di seguito riportate le immagini ottenute tramite AFM e microscopio ottico dei campioni improntati.

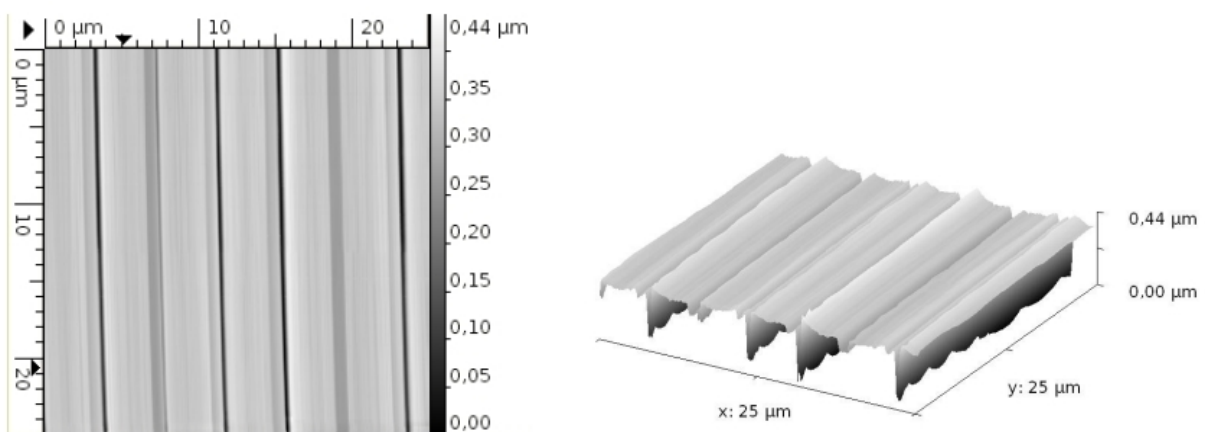


Fig. 4.26 morfologia superficiale del campione G1T6.7 + P123, pressato con 6 kN a 80° C.

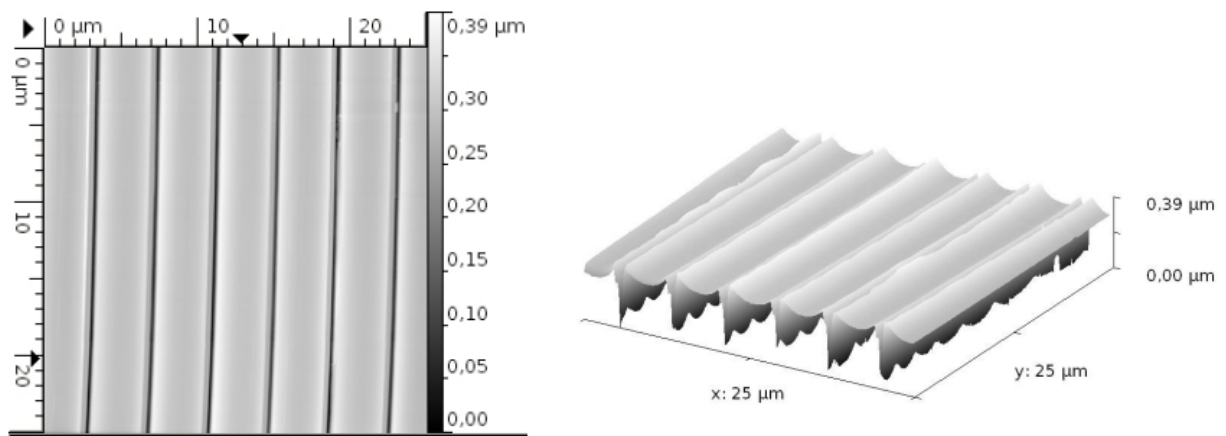


Fig. 4.27 morfologia superficiale del campione G1T6.7 + BFDGE, pressato con 6 kN a 80° C ottenuta con scansione AFM

I pattern ottenuti dai campioni imprantati con le due soluzioni sono ben visibili nel loro complesso nelle immagini ottenute al microscopio ottico ; mentre la superficie ed i difetti sono meglio apprezzabili nel dettaglio fornito dalle immagini ottenute con scansione SEM, a seguire.

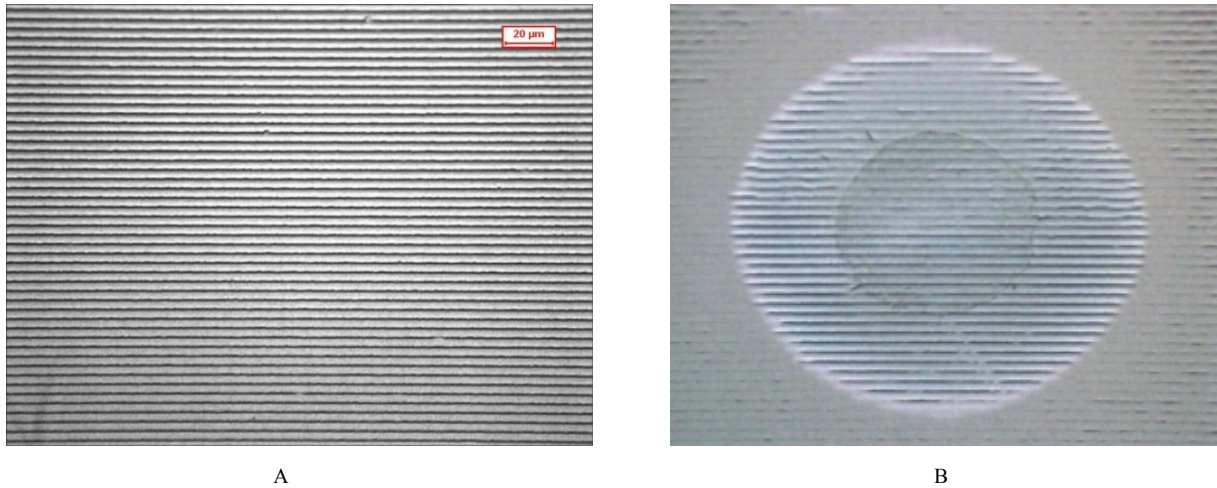


Fig. 4.28 A Pattern sulla superficie di un campione di G1T6.7 + P123, sottoposto a imprinting con forza applicata di 6 KN e temperatura di 100° C. (ingrandimento 500x)

Fig. 4.28 B particolare di difetto circolare riscontrabile sulla superficie del pattern.

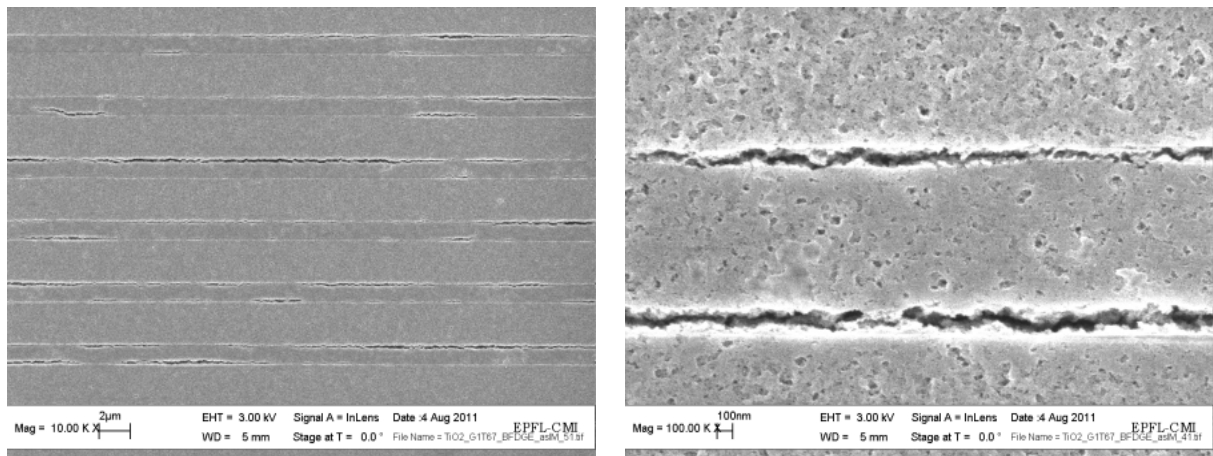


Fig. 4.29 A. Scansione SEM della superficie del campione di G1T6.7 + P123 dopo imprinting
 Fig. 4.29 B. particolare delle cricche formatesi in prossimità del pattern, con ingrandimento 100 kX

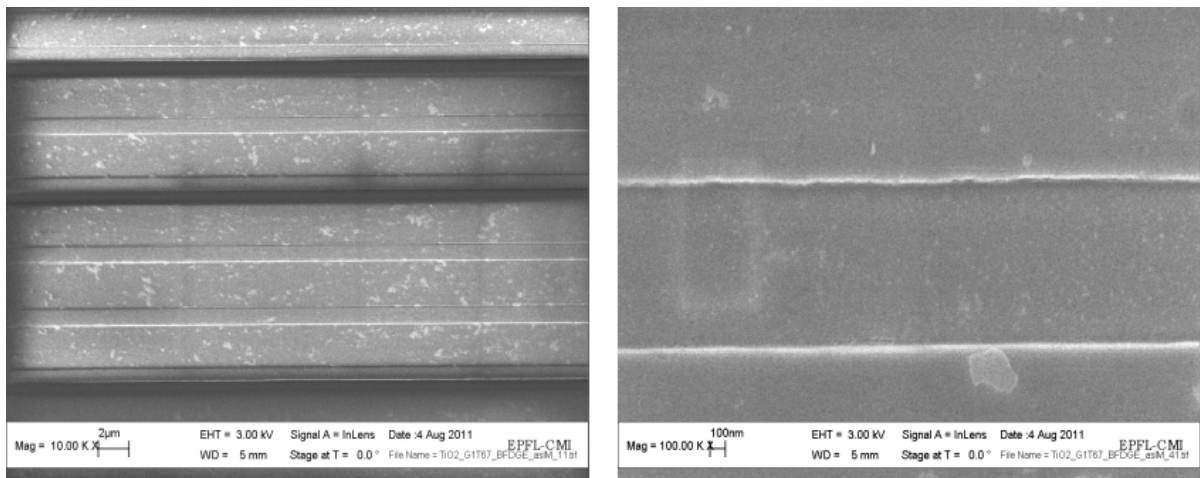


Fig. 4.30 Immagini SEM di un campione ottenuto con G1T6.7 + BFDGE, subito dopo imprinting

Si può notare, in accordo a quanto visto con AFM, che sebbene siano ancora presenti dei difetti la superficie dei campioni ottenuti con G1T6.7 + BFDGE sia qualitativamente la migliore ottenibile a partire dalle tre soluzioni studiate.

Sempre mediante analisi SEM è stato possibile analizzare la superficie dei campioni una volta sottoposti ad irraggiamento UV o a trattamenti termici a diverse temperature. Nel primo caso si può affermare che per entrambe le soluzioni la decomposizione organica indotta dall'azione fotocatalitica della titania modifica la morfologia del campione producendo un aumento delle dimensioni delle cricche già presenti (Fig. 4.31 A e B) il che si traduce in un'apertura delle strutture componenti il pattern.

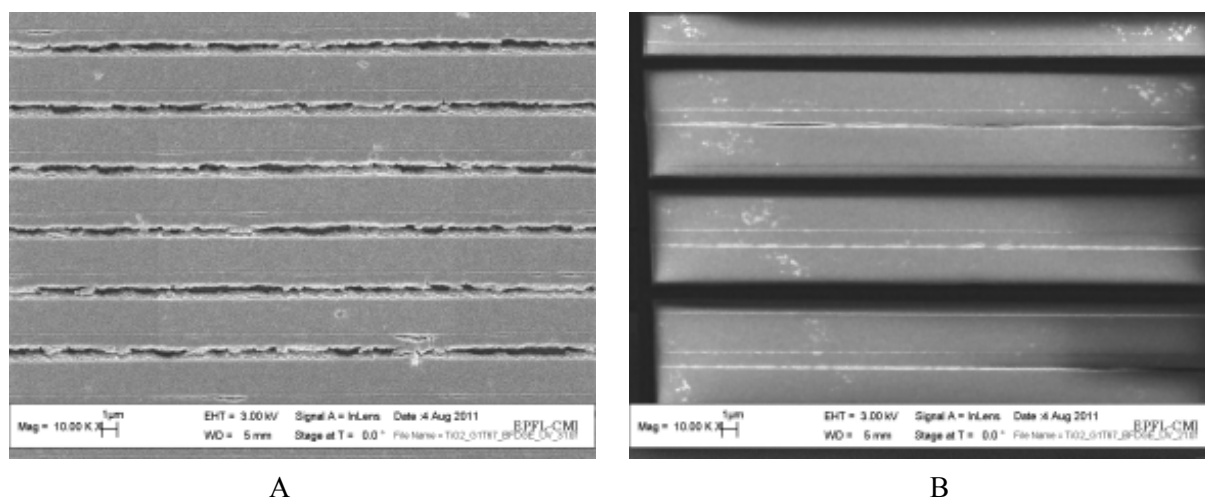


Fig. 4.31 Pattern di campioni ottenuti rispettivamente con G1T6. 7 con P123 e con BFDGE

Nella figura 4.31 B, grazie anche al maggior ingrandimento, si può notare come l'esposizione ad UV abbia reso più profonde e larghe le cricche alla base delle strutture, ma nel complesso il pattern ottenuto con la soluzione contenente BFDGE mantenga una maggior definizione rispetto a quanto avviene per il campione con P123 di fig.4.31A, dove la geometria dei bordi di struttura risulta compromessa. A seguito di trattamento termico (10 ' a 500°C) si ha invece per ambedue i tipi di campione una vistosa deformazione del pattern, che perde i rapporti di forma conferiti dalla stampa, specie lungo le pareti verticali delle strutture Fig 4.32.

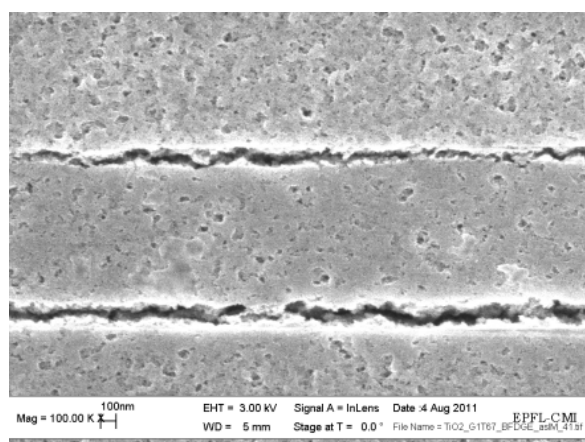


Fig. 4.32 Scansione SEM di campione ottenuto con G1T6. 7 e P123, sottoposto a trattamento termico post imprinting

Come detto quindi, la soluzione che ha dato i risultati migliori è quella ottenuta aggiungendo BFDGE a GIT6.7. Una volta stabilito il resist più adatto, lo studio si è concentrato *sul processo*, provando sulla stessa tipologia di film (per spessore, composizione) differenti combinazioni di pressione e temperatura di stampa. A seguito delle numerose prove di stampa effettuate per ottimizzare i parametri di processo, si è giunti ad uno “standard” che prevede, per il master utilizzato, temperature di esercizio non superiori ai 100°C e pressioni di 6-8 KN. Al di fuori di questa combinazione di variabili si ottengono campioni che presentano un maggior numero di difetti: operando con pressioni basse <6 KN e/o temperature di stampa inferiori agli 80°C si ottengono pattern poco definiti, mentre con pressioni e temperature maggiori rispetto a quelle indicate si hanno evidenti fenomeni di microfrattura della superficie improntata (si ricordi la natura termoindurente del resist utilizzato). I campioni con numero minore di difetti e con un maggior potere riflettente sono stati ottenuti più precisamente con l'applicazione di una forza pari a 6 KN e ad una temperatura di 80°C. Alla fine dell'operazione di stampa, si ha uno dei passaggi chiave per la buona riuscita dell'intero processo, ovvero il raffreddamento e la rimozione del master (demolding). Questa operazione, dapprima fatta a T ambiente, è stata successivamente effettuata a temperature intermedie - circa 40°C - a piastre quindi ancora calde. Si è infatti constatato che in questo modo i campioni prodotti presentano una ridotta frazione di difetti, a fronte di una superficie correttamente improntata.

Il resist, data la natura termoindurente, si suppone solidificarsi nella sua interezza già dopo 10' a temperatura massima, quindi difficilmente un raffreddamento completo o parziale va ad influire sulle sue caratteristiche chimico-fisiche, essendo queste già consolidate.

L'importanza di questo passaggio va dunque ricercata nel rilassamento, in relazione alla temperatura, delle tensioni residue indotte dalla pressione dello stampo sulla superficie del resist. Lo sforzo applicato durante la fase di imprinting viene infatti rilasciato gradualmente quando il campione è ancora in temperatura (40°C-50°C), permettendo il rilassamento delle strutture. Viceversa se il campione attraversa la fase di demolding ad una temperatura relativamente bassa come può essere quella ambiente, il campo tensionale all'interfaccia non consente al resist di disperdere l'energia elastica accumulata, il che porta inevitabilmente alla rottura della superficie una volta rimosso il master.

Si possono poi considerare altri fattori, come il ritiro termico del sistema substrato-resist-master che può aggiungere altre tensioni oltre a quelle derivanti direttamente dall'applicazione della pressione in fase di stampa. Infine, anche in relazione alla morfologia del master, si possono avere interazioni meccaniche tra le strutture in rilievo e quelle incise (ancoraggio meccanico dello stampo) nonché formazione di legami adesivi tra le due superfici. Entrambi sono favoriti dal processo di raffreddamento, il primo poiché si ha un minor gioco tra le strutture di master e resist, il secondo perché con l'abbassarsi della temperatura può diminuire localmente la capacità di scorrimento tra le due parti, indipendentemente dalla funzionalizzazione antiadesiva del master.

I campioni ottenuti con soluzione G1T6.7 + BFDGE sono stati inoltre sottoposti ad analisi TEM per investigare la struttura dei film stessi e rivelare la presenza di clusters di TiO_2 . Com'è osservabile dalle immagini ottenute con TEM e riportate in fig. 4.34, a seguito di un trattamento termico TT a 500°C o dell'esposizione UV (con dose di 43 J/cm^2) si rileva la presenza di domini cristallini dispersi in un background amorfo (è ben visibile la fase cristallina ed il suo reticolo)

Dopo trattamento termico a 500°C per un'ora la forma cristallina rilevata è anatase, dotata di struttura tetragonale, mentre a seguito dell'esposizione UV la fase cristallina è probabilmente brookite [cfr 25], ortorombica.

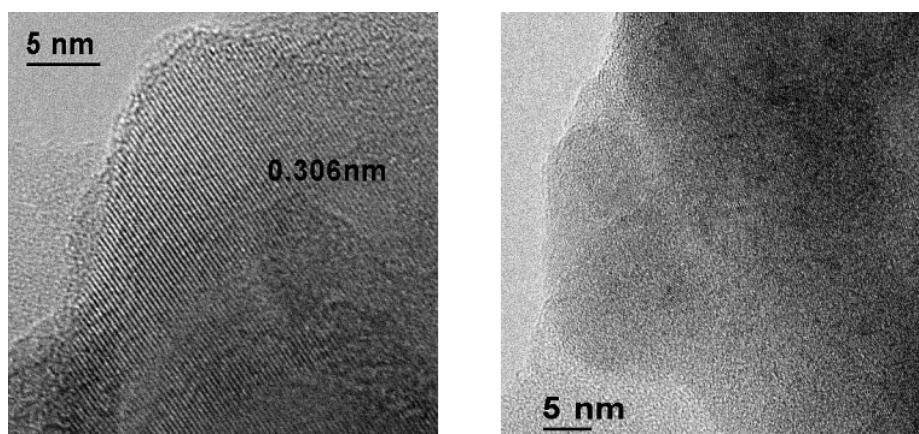


Fig. 4.34 Immagini TEM di particelle di TiO_2 in film di G1T6.7 e BFDGE, rispettivamente a seguito di trattamento termico a 500°C e dopo radiazione UV (dose 43 J/cm^2)

4.3 Imprinting Antiriflesso

Oltre a prove di imprinting con master digitale, sono stati utilizzati anche alcuni master antiriflesso, ovvero dotati di specifici pattern a nido d'ape in grado di ridurre la riflettanza del film improntato.

Le strutture tridimensionali di questo pattern permettono un progressivo cambio di indice di rifrazione n tra l'aria ed il substrato, riducendo la riflessione totale alle due interfacce. Sono state effettuate diversi cicli di stampa con film ottenuti da G1T9 50 g/l addizionata con BFDGE, come descritto al capitolo 3. Il processo di imprinting con tali master è stato effettuato sia su vetro soda-lime che su silicio, in modo da poter caratterizzare in modo migliore il prodotto ottenuto, potendoci avvalere in questo caso sia di analisi spettroscopica IR che UV-visibile.

4.3.1 Il master

Sono stati utilizzati tre tipi di master antiriflesso, due in nickel con strutture periodiche di altezza nominale 140nm, di forma quadrata (A) e rettangolare (B), ed uno realizzato in allumina anodica AAO, quadrato e di dimensioni inferiori, che presenta un pattern a nido d'ape formato da unità cilindriche (C). In analogia a quanto visto per il master digitale utilizzato nel precedente capitolo, viene qui riportata in qualità di esempio l'immagine ottenuta con scansione ad AFM della superficie dei master in nickel, mostrandone nel dettaglio la morfologia. Sono ben visibili le strutture esagonali - tipiche di molti pattern AR - di altezza 140nm e periodo 300nm lungo gli assi presentati X ed Y, tra loro non ortogonali.

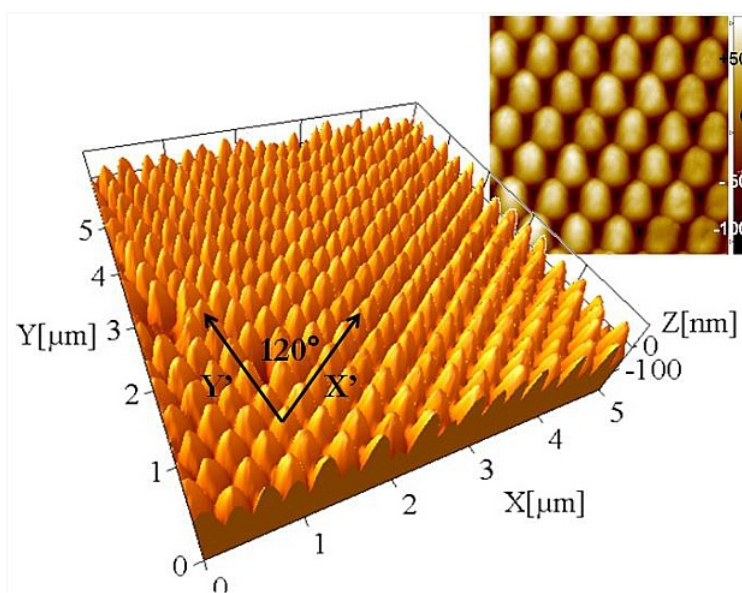


Fig. 4.36. Morfologia dei master antiriflesso A e B in nickel.

Prima dell'inizio di ogni ciclo di stampa, come è avvenuto per il master digitale, anch'essi vengono puliti immergendoli in una soluzione a base d'acqua ossigenata ed acido fluoridrico in rapporto volumetrico 3:1. Segue d'obbligo una rifunzionalizzazione della superficie per silanizzazione che si ottiene per immersione del master in soluzione di tricloro-perfluorotilsilano ed eptano, in atmosfera anidra (all'interno di *glovebox*), al fine di evitare fenomeni di adesione resist-master in fase di imprinting.

4.3.2 Caratterizzazione

Essendo la soluzione qui utilizzata del tutto simile alla G1T6. 7 + BFDGE precedentemente vista, si ha che i campioni depositati su silicio, sottoposti ad imprinting o meno, hanno fornito, spettri FTIR del tutto analoghe a quanto esposto all'inizio di questo capitolo - si rivedano a questo proposito le Fig. 4.3 e 4.4. Su vetro soda-lime sono state fatte invece misure di riflessione e trasmissione con spettrometro UV-visibile Jasco V670 (in figura 4.36 C), in modo da stabilire l'efficacia del processo di stampa nel diminuire la riflessione del film. Tutte le misure di trasmittanza e riflettanza dei campioni sono state effettuate con l'ausilio della sfera integratrice. Questo strumento è realizzato in modo da diffondere uniformemente al suo interno la radiazione proveniente dallo spettrometro, ovvero è dotato di una camera a geometria sferica le cui pareti sono realizzate secondo la *geometria lambertiana*, in grado di riflettere completamente la radiazione incidente, ottenendo una diffusione omogenea all'interno della camera.



Fig.4.36C Spettrofotometro Jasco V-670 utilizzato nel campo del visibile e dell'ultravioletto

Si sono dapprima effettuate misure su vetro soda-lime per avere un riferimento di quanto trasmettesse e riflettesse la radiazione luminosa il substrato stesso, su cui sono stati depositi tutti i film presi in analisi. In tal modo si è potuto valutare l'efficacia del singolo trattamento di imprinting sui parametri di trasmittanza e riflettanza. Come presentato in Fig. 4.26, si può notare che la deposizione di un film di G1T9 con monomero BFDGE presenta una riflettanza maggiore rispetto al vetro puro per qualsiasi lunghezza d'onda.

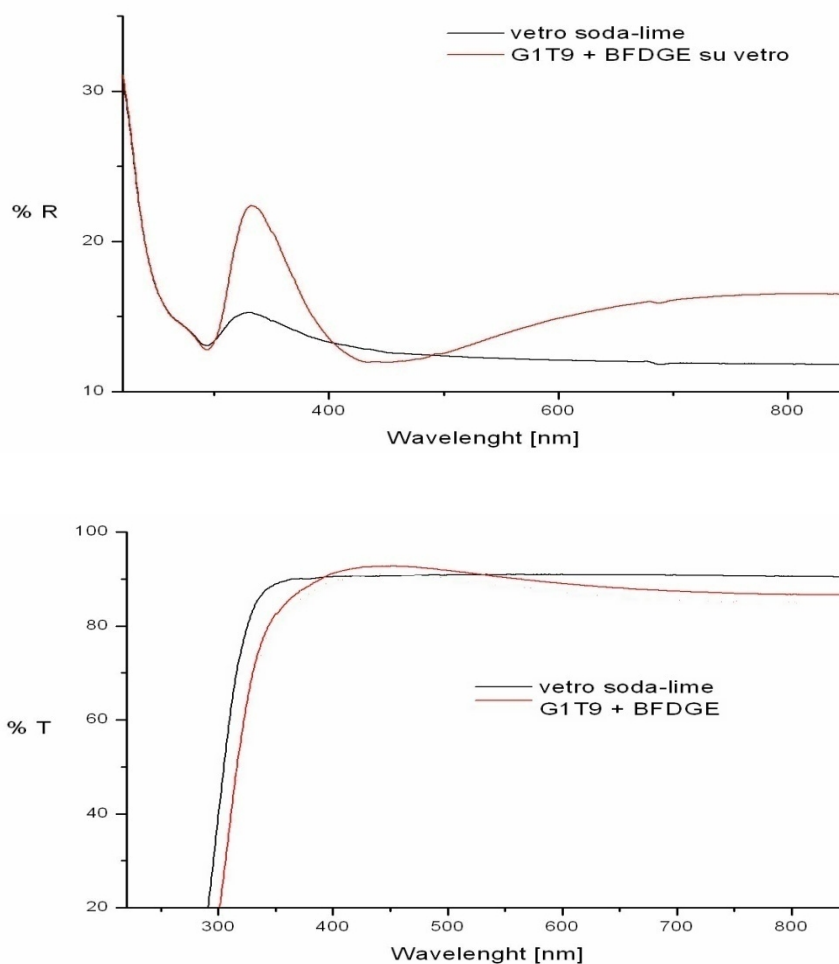


Fig. 4.37. Spettro comparativo, rispettivamente in riflessione (R) e trasmissione (T), tra vetro soda-lime (blu) e campione con film di G1T9 + BFDGE.

Viceversa la trasmittanza risulta minore, tranne che per un intervallo di lunghezze, nello specifico tra 385 nm e 550 nm, dove il campione con film trasmette circa il 3-4% in più di radiazione rispetto al substrato puro. Questo dato è di per sé poco significativo poiché il film depositato ha un indice di rifrazione n maggiore rispetto al substrato: non ci si aspetta quindi un miglioramento delle proprietà ottiche del sistema, ma il confronto è utile per avere un'idea qualitativa delle modifiche apportate dalla deposizione del film al substrato di vetro.

Sempre analizzando gli spettri di T e R in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente, è stata studiata l'influenza che esposizione ad UV e trattamenti termici hanno sulle capacità antiriflesso dei film depositi, ancora non sottoposti ad imprinting.

I trattamenti termici hanno interessato due temperature limite, 300°C e 500°C.

Per ognuna di esse sono stati provati diversi tempi di trattamento, e sono stati raccolti i rispettivi spettri di T, del tipo mostrato in Fig. 4.38. Si vede come, per quanto riguarda la trasmittanza, i trattamenti termici influiscano negativamente, diminuendo progressivamente la frazione di radiazione che attraversa il campione quanto più lungo rimane in temperatura il campione.

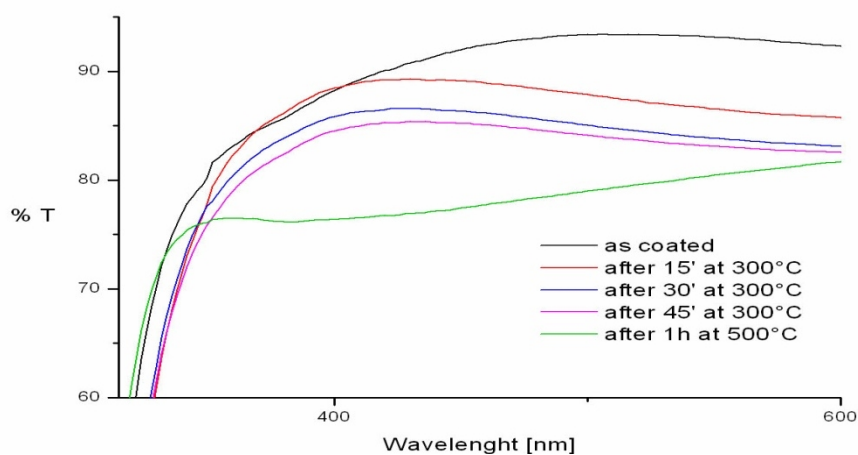


Fig. 4.38 Spettri in trasmissione di G1T9 + BFDGE, relativi al film appena depositato (blu); a 15', 30', 45' a 300°C (rispettivamente rosso, verde e viola); e dopo 1h a 500° C (nero).

A seguito di questi trattamenti termici, la riflettanza aumenta poi per ogni temperatura e tempo di esposizione testato: solo per lunghezze d'onda ridotte, comprese tra 200 e 300 nm e tra 330 e 430 nm, si ha una modesta riduzione di questo parametro. Si ricava quindi che non è opportuno sottoporre ad alcun tipo di processo termico i film antiriflesso qui trattati.

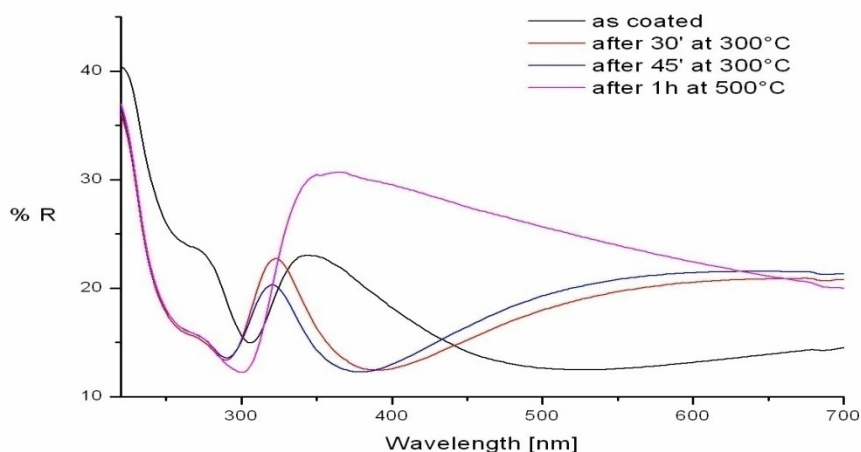


Fig. 4.39 Spettri comparati di G1T9 + BFDGE, rispettivamente in blu il campione appena realizzato, in rosso dopo 30' a 300° C, in verde dopo 45' a 300° C, ed in nero il campione dopo 1h a 500° C.

Per quanto concerne l'esposizione progressiva ad UV, è stato dimostrato che anche questo trattamento peggiora le proprietà antiriflesso del film, come visibile dalle figure 4.29 e 4.30 che riportano gli spettri in trasmissione e riflessione.

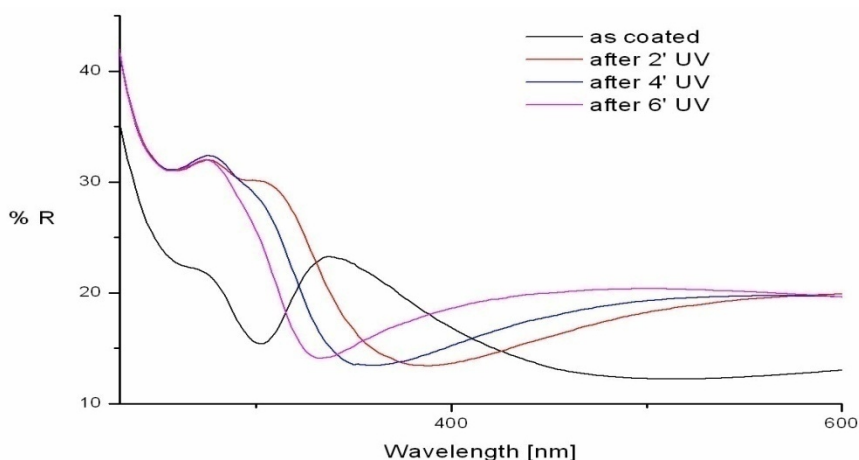
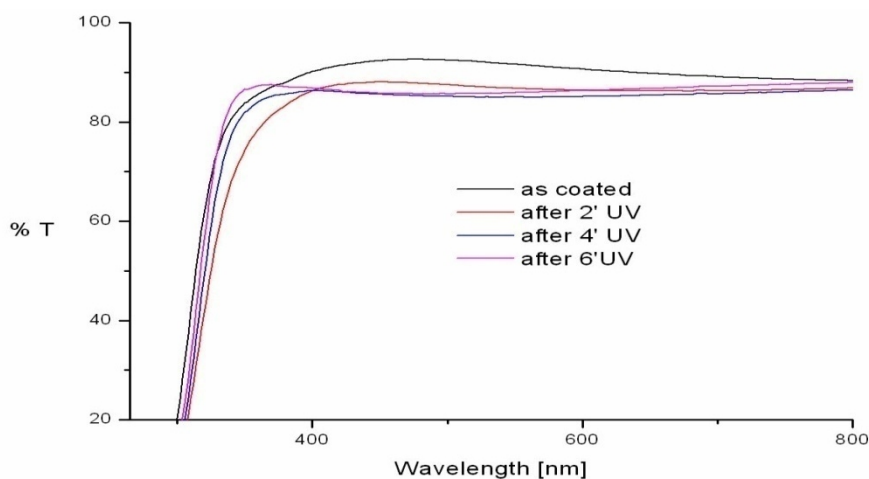


Fig 4.40 e 4.41. Spettro rispettivamente in riflessione e in trasmissione di un campione appena realizzato (blu) ed esposto a radiazione UV con step di 2' ciascuno (rosso, verde, viola).

La riflettanza aumenta per ogni lunghezza d'onda fatto escluso l'intervallo che va indicativamente da 320 a 410 nm, ed anche la trasmittanza subisce un peggioramento, in quanto diminuisce progressivamente a partire da circa 400 nm per ogni minuto di esposizione. Si sono poi analizzati in modo analogo i campioni sottoposti ad imprinting. Il processo di stampa, sia che avvenga su substrato di silicio che su vetro lime, prevede parametri di pressione e temperatura analoghi a quanto visto per l'imprinting con master digitale. Si applica dunque una forza di 6 KN per mantenere sotto pressione il master ed il resist posti in contatto, il sistema viene riscaldato fino ad una temperatura di 100°C che viene mantenuta per 10'. Vengono ora affrontati i risultati ottenuti dai campioni sottoposti a NIL.

Gli spettri UV-Vis dei campioni ottenuti sono riportati in fig. 4.42 e 4.43. E' possibile notare un sostanziale equivalenza tra la trasmittanza del campione sottoposto ad imprinting e quella del film deposto su vetro per spin coating. Nel campo del profondo ultravioletto la frazione trasmessa è infatti del tutto simile, mentre per le lunghezze comprese tra 500 800 nm si ha un leggero aumento, dell'ordine del 2%, della trasmittanza a favore del campione imprintato. Per quanto riguarda la riflettanza, nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 300nm e 470nm si ha una diminuzione del 4% a favore del campione imprintato, mentre al di fuori di questo intervallo i grafici delle rispettive riflettanze sono quasi sovrapponibili, con un guadagno trascurabile del campione con pattern rispetto al puro film deposto su vetro.

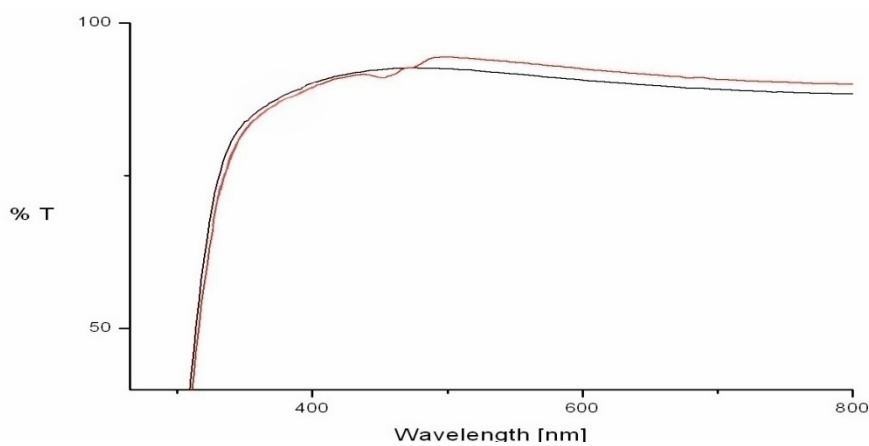


Fig. 4.42 Spettro in trasmissione di campione di G1T9 + BFDGE non stampato (nero) e sottoposto ad imprinting (rosso).

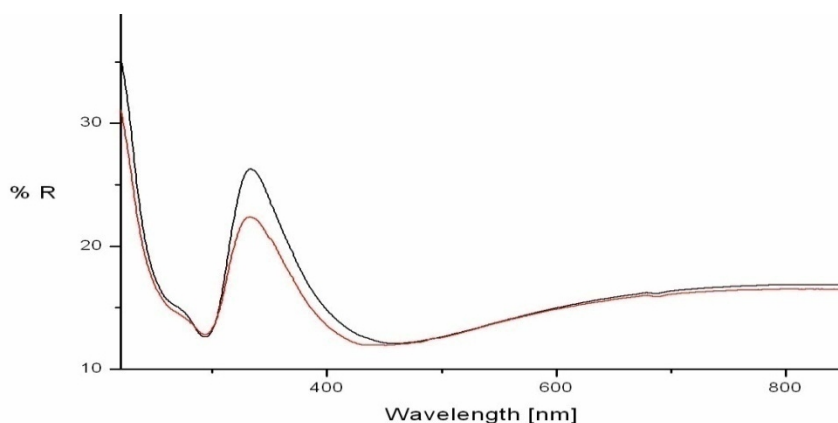


Fig.4.43 Spettro in riflessione tra campione imprintato (blu) e non (rosso). E' evidente la migliorata capacità antiriflesso che si ottiene a seguito di imprinting con specifico master.

Si può dunque concludere che sottoponendo ad imprinting con master AR i film preparati si ottiene un piccolo miglioramento di proprietà quali trasmittanza e riflettanza rispetto al film appena spinnato. E' emerso poi che non sono necessari trattamenti successivi, come esposizione ad UV o ad elevata temperatura, poiché si assiste anzi ad un peggiorano delle proprietà ottiche dei campioni, sia in caso di imprinting che di semplice deposizione su substrato.

4.4 Litografia ottica

I film ottenuti con soluzione di G1T6.7 con 20% in peso di BFDGE trattati nei capitoli precedenti sono stati sottoposti anche a litografia ottica, con l'impiego di maschera multipattern, per individuare i migliori parametri per lo sviluppo (in negativo) di uno specifico disegno. Sono stati dunque provate diverse combinazioni di sviluppi, nonché diversi tempi di esposizione ad UV, di seguito riportati.

Il primo passo è stato l'individuazione del solvente più adatto per lo sviluppo, utilizzando film di G1T6.7+BFDGE dello spessore di 350nm esposti per metà alla radiazione ultravioletta di una lampada UV per tempi compresi tra 1' e 2' (Fig.4.42.) La lampada utilizzata è una Hamamatsu LC6, dotata di un'intensità di emissione massima di 3500mW/cm² misurata ad 1cm di distanza. Parte della radiazione viene trasmessa anche al di sotto dei 300nm di lunghezza d'onda, nella zona di assorbimento dei film di titania.

A seguito dell'esposizione, sono stati utilizzati in qualità di liquido di sviluppo diversi solventi, sia acidi che alcalini, come KCl, HCl, NaOH, Etanolo, Acetone, e si è potuto così constatare come il solvente che garantisce una migliore qualità di sviluppo e dei tempi di immersione ridotti sia l'acido cloridrico, che quindi è stato studiato sia puro che nelle sue diverse diluizioni (con H₂O).

Dopo aver immerso i campioni nelle soluzioni di sviluppo, il campione è stato ulteriormente risciacquato utilizzando acqua bidistillata, od etanolo.

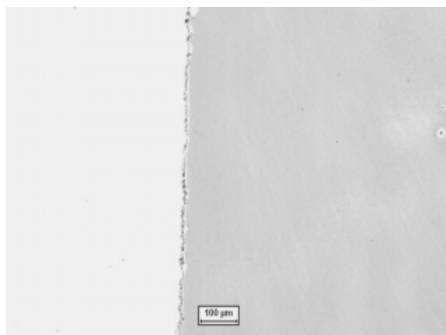


Fig 4.42 Immagine OM di sviluppo (con HCL) di un campione sottoposto a esposizione parziale ad UV funzionale alla scelta del solvente

Sono dunque state effettuate numerose prove di sviluppo, combinando tra loro diluizioni e tempi di esposizione ad UV, cercando di individuare la migliore combinazione di questi fattori in grado di garantire la completa rimozione del resist esposto e l'assenza di cricche nel film. Per ogni combinazione si sono ottenuti più campioni, al fine di averne un numero *significativo* e poter quindi trarre delle conclusioni. I risultati ottenuti da questa serie di semplici prove di sviluppo sono stati riportati schematicamente in tabella:

Tempo di esposizione	Specifiche di sviluppo	Commenti
30" UV	≤20" HCL 1N puro	Processo rapido, si sviluppa anche la parte di resist esposta ad UV
30" UV	30" HCL 1N:H2O 1:1	Lo sviluppo è veloce, ma il periodo di esposizione sembra essere insufficiente per ottenere una netta distinzione tra zona sviluppata e non, almeno con questo spessore ⁽¹⁾
1'UV	1' HCL 37%:H2O 1:1	Il processo è molto rapido ma la risoluzione non è buona, ed anche la parte esposta risulta parzialmente sviluppata
1'UV	30" HCL 1N puro	Processo molto rapido, sviluppo non uniforme (zona esposta lievemente opacizzata)
1'UV	20" HCL 1N: H2O 1:1	Sviluppo negativo con buona risoluzione, rapido
1'UV	1' HCL 1N: H2O 1:1	Sviluppo con buona risoluzione, sembra quindi bastare un tempo inferiore per la completa rimozione del film non esposto
1'UV	≥1'30" HCL 1N: H2O 1:2	Sviluppo peggiore, rimane del resist non esposto sui bordi, e la parte esposta è opaca ⁽²⁾
1'UV + maschera	≤20" HCL 1N:H2O 1:1	Sviluppo molto rapido, con una buona risoluzione, il pattern ha contorni nitidi
2'UV	1' HCL 37%:H2O 1:1	Processo veloce, ma ancora entrambe le parti sviluppate (parte esposta opaca)
2'UV	1' HCL 1N puro	Sviluppo veloce ma disomogeneo: alcune parti esposte risultano opache
2'UV	1' HCL 1N:H2O 1:1	Sviluppo rapido, ed i bordi, a prima vista definiti, ad un ingrandimento di 500x appaiono frastagliati (forse causato da diffrazione dei raggiUV) ⁽³⁾
2'UV	2' HCL 1N:H2O 1:2	Sviluppo lento; sviluppo parziale anche della parte esposta: con minutaggi ≥2' sembra già cambiare comportamento(semipositivo)
2'UV + maschera	1' HCL 1N:H2O 1:1	il pattern non ha una buonissima risoluzione, e parte del film esposto risulta attaccato dal solvente
4'UV	≥1'30" HCL puro	Sviluppo lento e parziale anche della zona esposta
4'UV	≥2' HCL 1N:H2O 1:1	Sviluppo lento che coinvolge anche la zona esposta, senza però rimozione del film
4'UV	»2' HCL 1N:H2O 1:2	Sviluppo positivo

4.4.1 Commenti

I risultati migliori sembrano aversi dunque con solvente HCl 1N diluito in acqua in rapporto 1:1, e con 1' (11 J/cm²) di esposizione del resist ad UV. L'utilizzo di HCl concentrato e di HCl 1N dà invece luogo a rimozione parziale anche del film esposto.

Un tempo di esposizione UV inferiore al minuto⁽¹⁾ anche a spessori inferiori (4000rpm) sembra essere insufficiente ed alcune zone vanno incontro a sviluppo anche con solvente diluito (rapporti 1:1 & 1:2). Con 1' di esposizione invece si hanno buoni sviluppi già in tempi dell'ordine delle decine di secondi: lasciando tuttavia il resist a sviluppare per 1' non si hanno variazioni della qualità del pattern ottenuto. Buoni campioni si sono ottenuti anche con esposizione attraverso una maschera. Tuttavia per aumentare il tempo di sviluppo (ad esempio a 90s), mediante diluizione del solvente utilizzato (HCl-H₂O 1:2), si è riscontrato un cambiamento di comportamento da negativo a positivo. Ciò spiegherebbe perché, a parità di solvente e tempi di sviluppo, campioni dello stesso film possano avere un buon sviluppo negativo o viceversa uno sviluppo parziale di entrambe le zone.

Con un'esposizione di 2' ad UV lo sviluppo dà una qualità inferiore rispetto ai campioni con solo un minuto di esposizione: la linearità del bordo che delimita le due zone (esposta e non) appare in più punti interrotta.

Nei campioni analizzati spesso si aveva del materiale residuo (non esposto) al bordo, che però per essere rimosso richiedeva uno sviluppo più prolungato, andando incontro al problema della parziale rimozione delle zone esposte sopra accennato.

Campioni esposti con maschera ed esposti per 1' in HCl 1N e H₂O (1:1) hanno dato esiti discreti pur rimanendo inferiori ai corrispettivi con 1' di UV su campioni blank esposti a metà, e presentando all'ottico

imperfezioni sia per quanto riguarda i bordi sia per quanto riguarda il film esposto rimanente, che sembrava comunque attaccato dal solvente. Campioni con 4' di esposizione UV presenta tempi di sviluppo molto lunghi, sia che si utilizzi un solvente concentrato (HCl 37%, HCl 1N puro) che diluito. Nel primo caso si avrà comunque un parziale sviluppo del resist esposto, nel secondo (a causa sempre dei tempi di esposizione) uno sviluppo completamente positivo, pur utilizzando film depositi da pochissimi minuti.

Sono sotto riportate alcune immagini ottenute con microscopia ottica riferite ai campioni che presentano maggior risoluzione nei diversi pattern.

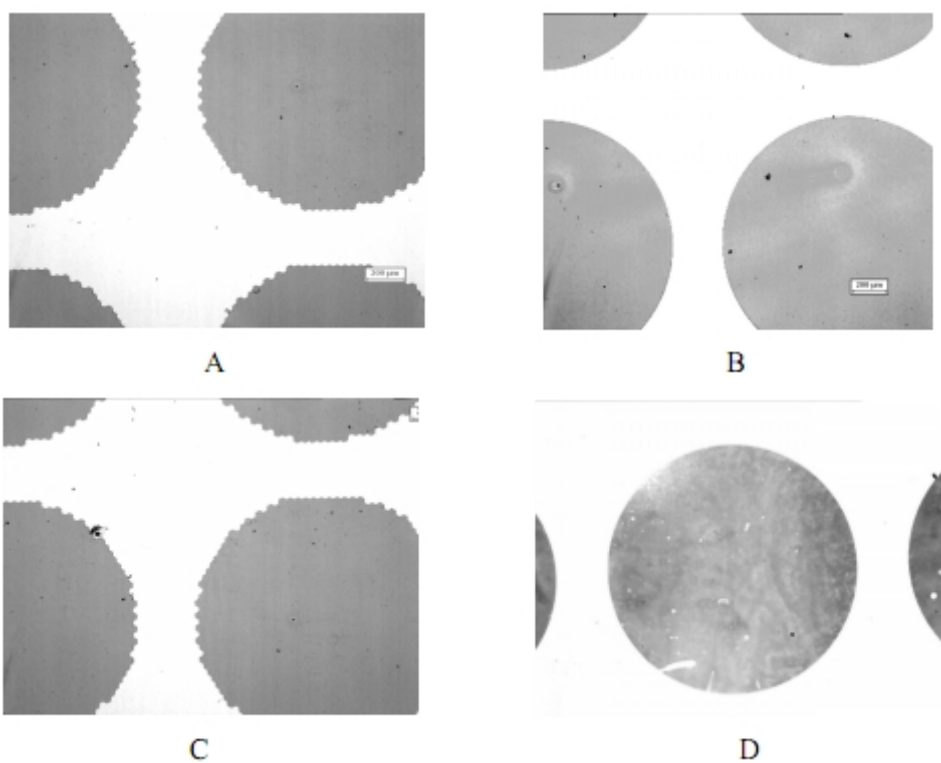


Fig. 4.45 Campioni con differenti pattern ottenuti da film di G1T6. 7 BFDGE (3000 rpm) con 1 minuto di esposizione (A e C) e 2' di esposizione ad UV (B e D), sviluppati in HCL e H₂O in rapporto volumetrico 1:1.

5 Applicazioni

5.1 Rivestimenti Antiriflesso

Com'è noto il passaggio di una radiazione all'interfaccia tra due materiali con diverso indice di rifrazione ne provoca la divisione in frazione riflessa, trasmessa ed assorbita.

Al fine di massimizzare la frazione di radiazione che il materiale è in grado di trasmettere si è soliti intervenire sulla quantità di radiazione riflessa, anche considerando il fatto che l'assorbanza è un parametro non facilmente regolabile e spesso è limitato dalla scelta applicativa di un preciso materiale. Ciò avviene mediante la modifica superficiale dell'interfaccia stessa tramite l'applicazione di rivestimenti antiriflesso (AR) in grado di minimizzare la riflettanza complessiva del sistema: questa tecnologia trova pertanto importanti applicazioni in campo ottico, dalle lenti agli schermi alla fotolitografia, dove risulta fondamentale la riduzione dei fenomeni diffrattivi.

Alla base del funzionamento di questi rivestimenti vi sono due distinti fenomeni fisici.

Da un lato il cambio di indice di rifrazione introdotto dalla deposizione del film riduce la riflettanza complessiva, sfruttando la creazione di una nuova interfaccia (aria/film) caratterizzata da un minore indice n . Dall'altro lo spessore del film, se è pari ad un quarto (o alla metà) della lunghezza d'onda della radiazione incidente, dà luogo al fenomeno dell'interferenza distruttiva.

Questo fenomeno può essere spiegato analizzando un sistema come quello proposto in figura 5.1 costituito da un fluido (aria) e da un substrato dotato di rivestimento antiriflesso. La radiazione elettromagnetica incidente si trova ad attraversare due interfacce (aria/rivestimento e rivestimento/substrato) ovvero una porzione di spazio caratterizzata dalla presenza di tre distinti indici di rifrazione n . Ad ogni interfaccia come detto si genera una frazione di radiazione riflessa, dotata di una specifica lunghezza d'onda (Fig. 5.1). Se le due radiazioni che si vengono a creare sono tra loro fuori fase ed hanno la medesima intensità si ha dunque il fenomeno dell'interferenza distruttiva, per cui si assiste ad un forte calo della riflettanza complessiva (idealmente, nelle condizioni descritte si avrebbe riflettanza totale nulla). Si può dimostrare sia sperimentalmente che per via teorica che questa diminuzione di frazione riflessa - e quindi anche la trasmittanza totale del sistema - è funzione non solo dei vari indici di rifrazione n_i ma anche dello spessore del rivestimento antiriflesso applicato, detto d . Utilizzando spessori comparabili con la lunghezza d'onda della radiazione incidente (luce naturale, UV) si può ridurre la frazione riflessa allo 0,2%. [26]

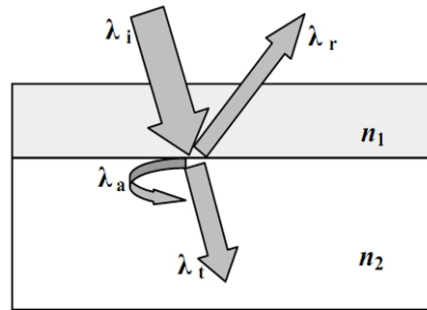


Fig. 5.1 Interazione tra radiazione incidente con lunghezza d'onda λ_i e l'interfaccia tra due materiali a diverso indice di rifrazione n_1 ed n_2 . Con λ_r , λ_a ed λ_t sono indicate le lunghezze d'onda delle tre radiazioni generate, rispettivamente riflessa, assorbita e trasmessa.

5.1.1 Le tipologie di rivestimento

I film AR *sottili* sfruttano entrambi questi fenomeni ottici per diminuire la riflettanza del sistema cui sono applicati, mentre i rivestimenti più spessi si affidano unicamente al cambio di indice di rifrazione n . A questa seconda categoria appartengono i film dotati di un pattern o texture: si tratta di rivestimenti di vario spessore che presentano sulla superficie delle strutture tridimensionali (più raramente bidimensionali) in grado di creare un gradiente progressivo dell'indice di rifrazione tra il substrato ed il mezzo nel quale si muove la radiazione. Sono realizzati con tecniche di litografia termica NIL o combinata UV-NIL - appartengono a questa tipologia i rivestimenti AR visti al capitolo 4.3 – e rivestono pertanto un particolare importanza all'interno di questa trattazione. Verranno trattate perciò nel dettaglio al paragrafo 5.1.3.

Per quanto riguarda i film cosiddetti *flat* (rappresentati quasi totalmente da film sottili) si distinguono essenzialmente due categorie : quelli composti da un singolo film con basso indice di rifrazione e quelli multistrato preparati alternando un film del primo tipo con un film che presenta invece alto indice di rifrazione. I film a singolo strato sono molto diffusi, trovando applicazioni importanti anche in ambito fotolitografico: di grande interesse sono i cosiddetti BARC (*bottom AR coatings*) ovvero quei film applicati prima del fotoresist con lo scopo di limitare quanto più possibile la riflessione all'interfaccia resist/film, aumentando così la nitidezza del pattern che si realizza.

I singoli layers sono però limitati ad un definito campo di lunghezze d'onda, così in alcuni ambiti può risultare conveniente o indispensabile l'uso di rivestimenti multistrato. Questi sistemi ottici, sebbene più costosi in virtù di una maggiore complessità realizzativa, consentono infatti di minimizzare la riflettanza anche per più d'una lunghezza d'onda. La scelta tra le due tipologie va quindi fatta in base al materiale costituente il substrato ed al *range* di lunghezza d'onda, ma anche in base a specifiche quali la resistenza ad abrasione ed il tempo di vita medio.

In entrambi i casi, questi sistemi ottici sono progettati utilizzando specifici programmi simulativi basati su leggi della fisica ottica quali Fresnel, Brewster e Snell. Questi metodi di calcolo – spesso

iterativi – consentono la determinazione dei parametri d ed n dei singoli strati costituenti, una volta assegnato un intervallo di lunghezza d'onda.

5.1.2 Tecniche di realizzazione dei film

La deposizione di film antiriflesso, sia *flat* che *patterned*, può avvenire tramite tecniche quali sputtering, deposizione chimica o fisica da fase vapore (PVD/CVD), ma sta prendendo sempre più piede la realizzazione di questi rivestimenti con utilizzo di tecniche solgel, per la cui descrizione si rimanda al capitolo 2. Con tali tecniche si riescono a realizzare rivestimenti ibridi organico-inorganici (cfr. ORMOCER) che garantiscono un ampio *grado di funzionalizzazione*, in modo da poter assolvere ad una grande varietà di specifiche richieste.

Di fatto, proprio la facilità di caratterizzazione, la relativa semplicità del processo e la sua resa, unite ad una certa economicità hanno reso più competitiva la produzione di rivestimenti AR tramite le diverse tecniche di basate sui sol-gel.

Numerose ricerche si sono concentrate sulla produzione di film composti da un network di particelle mesoporose di silica, caratterizzati dall'indice di rifrazione molto basso, circa 1,12. Con questi sistemi, dotati peraltro di una discreta resistenza all'abrasione, si riesce a portare quasi a zero la riflettanza del sistema cui vengono applicati, almeno per angoli di incidenza prossimi ai 90°.

Generalmente per la produzione via sol gel di questi film si utilizzano come precursori TEOS (tetraetossisilano) o MTES (metiltrietossisilano), cui si fa seguire un attacco acido.

I problemi legati alla resistenza dei film porosi così ottenuti sono stati operati con l'applicazione di un rivestimento protettivo avente indice di rifrazione simile a quello del fluoruro di magnesio MgF_2 altro materiale molto utilizzato nella produzione di AR coatings per l'economicità e le buone proprietà meccaniche (Hara et al.).

Studi ancor più recenti hanno permesso di realizzare film sottili con migliori resistenze all'abrasione e durezza superficiale, nonché un ottimo controllo delle proprietà ottiche (Moghal, Kobler)

Viene ora trattato il modo in cui il film prodotti con tale tecniche vengono *depositati* sul substrato.

La deposizione di un rivestimento a partire da un sol può essere effettuata con l'ausilio di diverse tecniche, tra le quali figurano spin coating, dip coating e spray coating.

Lo spin coating consiste nella deposizione di un eccesso di sol sulla superficie del substrato, che viene successivamente posto in rotazione. La forza centrifuga porta il sol a ricoprire interamente il substrato, mentre eventuali eccessi di liquido vengono espulsi con la rotazione. Se la superficie presenta spigoli accentuati si possono avere difetti nel rivestimento, come l'accumulo di sol agli angoli del substrato e la conseguente disomogeneità superficiale.

Il dip coating è anch'essa una tecnica molto diffusa, che consiste nell'immersione del substrato nel sol: si procede quindi con l'estrazione del substrato, facendo sì che la soluzione in eccesso venga rimossa per azione della forza di gravità. La superficie così rivestita viene sottoposta a trattamenti che

favoriscano l'evaporazione completa del solvente utilizzato. Lo spessore minimo che si è in grado di depositare dipende essenzialmente dalla viscosità del sol e dalla tensione superficiale che si stabilisce all'interfaccia con il substrato. E' molto adatta a superfici piane, anche di dimensioni relativamente grandi, e consente il rivestimento completo di tutti i lati del substrato a contatto con il liquido.

Lo spray coating infine si basa sull'utilizzo di un sol nebulizzato (aerosol). Questa sospensione di numerose particelle di liquido viene spruzzata direttamente sulla superficie del substrato. Tale tecnica ha l'indubbio vantaggio di consentire un corretto e completo rivestimento di tutta la superficie interessata, ed è pertanto particolarmente utilizzata nel caso si debbano coprire superfici non planari, con cavità o angoli vivi. Lo spray coating consente poi un eccellente controllo circa lo spessore del rivestimento stesso, agendo ad esempio sulla temperatura o sull'atmosfera nella quale avviene il processo.

5.1.3 Rivestimenti Antiriflesso Nanostrutturati

I rivestimenti antiriflesso nanostrutturati introdotti al paragrafo 5.1.1 rappresentano uno dei settori di maggior interesse per l'applicazione della Nanolitografia Termica e delle diverse tecniche da essa derivate, espone nel dettaglio al capitolo 1.

Si è visto che questa categoria di film antiriflesso, comunemente chiamati *moth-eye coatings*, è caratterizzata dalla presenza di strutture 3D o 2D realizzate direttamente sulla superficie del film, solitamente di forma piramidale a base quadrata o esagonale (cfr fig 4.36).

La radiazione incidente attraversando queste strutture che hanno dimensioni inferiori a quelle della sua lunghezza d'onda, si comporta come se attraversasse un mezzo dielettrico con indice di rifrazione variabile. E' proprio questo progressivo cambiamento - fittizio - del parametro n che minimizza i fenomeni riflessivi all'interfaccia (fig. 5.2)

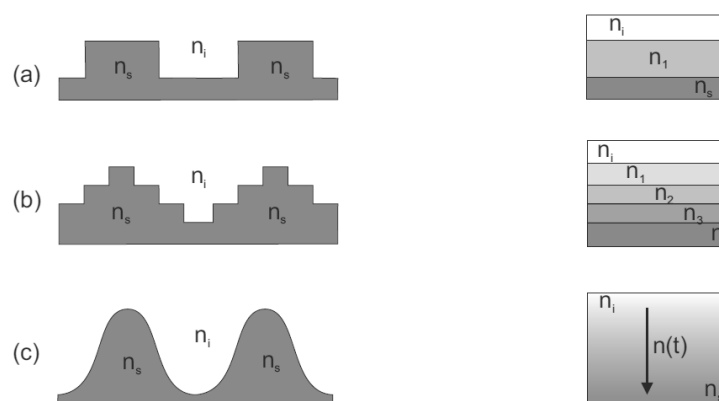


Fig 5.2 profili di differenti interfacce e relativo andamento dell'indice di rifrazione n . A) profilo semplice B) profilo con pattern tridimensionale C) profilo moth-eye (biologico)

In ambito litografico, sono numerosi gli studi che affrontano la realizzazione della texture che caratterizza la morfologia di questi film. Si hanno esempi di utilizzo di litografia interferenziale per la produzione di matrici (master) costituite strutture coniche di altezza 200 nm, ottenendo una riduzione di riflettanza in uno spettro molto ampio, comparabile con quello di rivestimenti multistrato (Clapham, Hutley).

Nel 1983, Enger riporta la realizzazione di differenti nanostrutture di periodo 300nm, in grado di ridurre allo 0,045% la riflettanza del substrato di quarzo per una radiazione normal incidente, nel campo del visibile, utilizzando una tecnica di litografia olografica.

In letteratura si riporta inoltre l'utilizzo della litografia a fascio di elettroni per la realizzazione di strutture cilindrico-coniche in silice (Toyota et al) di altezza 0,75 μ m e passo 250 nm in grado di abbattere la riflettanza del sistema al 0,5% tra 400-800nm. Con la stessa tecnica si sono poi realizzati pattern con strutture di altezza 0,35 μ m e passo 150nm (Kanamori et al.) con analogo abbassamento della riflettanza, sul substrato di silicio.

Tra le varie tecniche di nanolitografia, è però la litografia *per imprinting* ad aver suscitato il maggior interesse, in virtù dei costi ridotti e della semplicità di processo, come già introdotto al capitolo 1.

La sua particolare competitività rispetto ad altre tecniche litografiche ha spinto numerosi ricercatori a testarne le potenzialità anche nel campo dei rivestimenti AR. Come esempio, si segnalano Gourgon et al., che hanno dimostrato la possibilità di realizzare un pattern AR uniforme di strutture con dimensioni inferiori ai 100nm su wafer di silicio, dando il via ad una lunga serie di sperimentazioni.

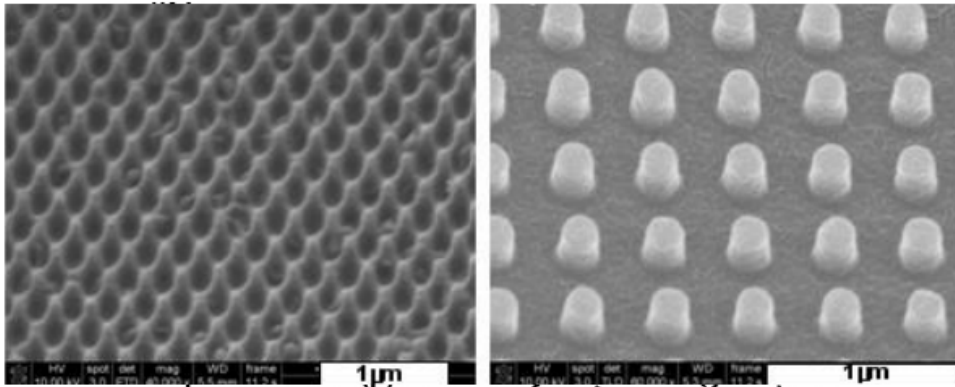
E' stato dimostrato che utilizzando un master in ossido di alluminio anodizzato (cfr cap 4.3) dalle caratteristiche strutture esagonali, ed operando in atmosfera controllata al fine di garantire pressione omogenea, si possono sottoporre a NIL film di policarbonato PC ottendo una riduzione di riflettanza dal 9 al 2% tra le lunghezze d'onda (Sen-Yeu Yang).

Sempre attraverso tecniche NIL, è stata dimostrata l'imprintabilità su film di silice drogata con fluoro di strutture ---- (K. Kintaka), ottenendo una riflettanza totale pari a 0,7% , alla lunghezza d'onda di 1.85- μ m.

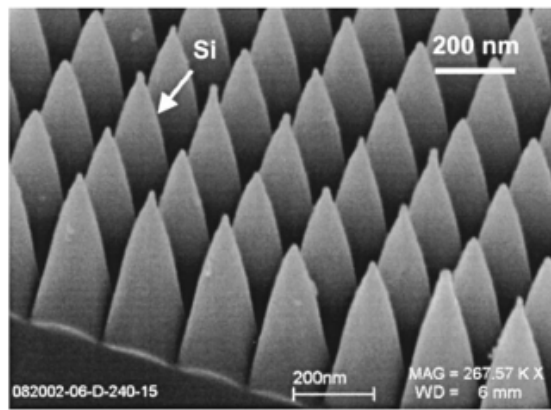
Strutture antiriflesso di altezza 290nm, profondità 230nm e periodo 290nm sono poi state realizzate a partire da master in nickel o da sue repliche in PDMS su substrato di policarbonato PC, attraverso la già introdotta *UVcured* NIL, (Dae-Geun Choi, Ki-Jung Lee), minimizzando i fenomeni riflettivi e ottenendo un aumento della trasmittanza da 89,6 a 98,6 (a 450nm, fig.5.3 A)

Zhaoning Yu, He Gao hanno riportato la realizzazione di strutture piramidali di altezza 500nm e periodo 200nm, capaci di ridurre la riflettanza di un substrato di silicio all'1%, realizzate con una combinazione di NIL e *dry etching*. (Fig. 5.3 B)

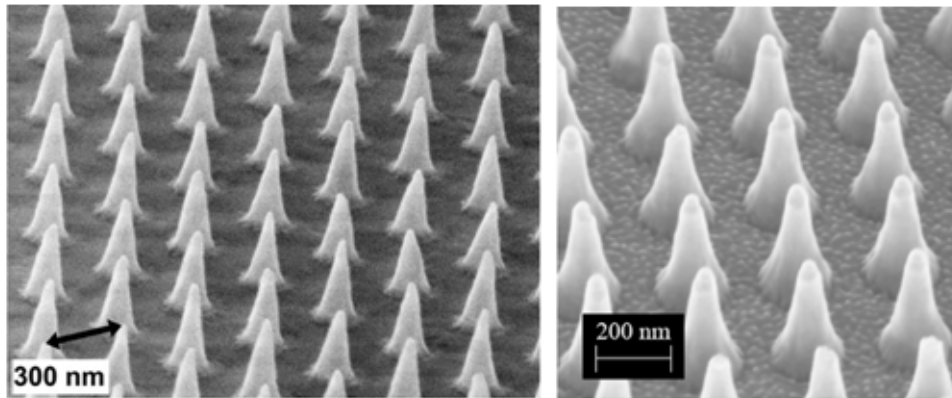
Un ultimo esempio di nanostrutture ottenibili con tecniche NIL è rappresentato dal pattern antiriflesso studiato da J.Tommila , le cui unità separate da 200nm permettono un abbassamento fino al 2,7% della riflettanza, in un range di lunghezze d'onda compreso tra 450 e 1650 nm (Fig. 5.3 C)



A



B



C

Fig. 5.3. A) Immagini SEM di due pattern ottenuti con UV-NIL, con strutture di altezza rispettivamente 250 e 450 nm; B) immagine SEM del grating con strutture coniche di periodo 200 nm e profondità 520nm; C) esempio di pattern a diversi ingrandimenti ottenuto su substrato in lega GaAs

6 Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stata affrontata la sintesi e la deposizione in film sottili di diverse soluzioni a base di titania ottenute tramite la tecnica sol-gel, e l'imprinting dei film così ricavati.

Si è cercato inoltre di ottimizzare i parametri più influenti per il processo di micro- e nano- imprinting, quali temperatura, tempo e pressione, ponendo particolare attenzione anche alla fase di rimozione dello stampo utilizzato.

Nella fase di stampa con master digitale, in particolare, sono stati studiati tre sistemi differenti ottenuti dalla medesima soluzione, denominata G1T6,7, utilizzando diversi composti organici in qualità di additivi (BFDGE, P123 e TMTE).

In seguito a numerose prove di stampa, è stato possibile selezionare la soluzione che sembra dare migliori risultati, a parità di spessore del film e parametri di imprinting. Il sistema scelto è quello composto da G1T6,7 addizionata con BFDGE, utilizzato anche per individuare i migliori parametri di imprinting (temperatura di esercizio pari a 80°C e pressione applicata di 6 kN).

La selezione tra i diversi sistemi è stata possibile sia grazie alla caratterizzazione FTIR delle soluzioni utilizzate per la deposizione dei film, sia grazie ad un'attenta analisi delle immagini ricavate da microscopia ottica, a scansione elettronica e a trasmissione elettronica.

I migliori risultati ottenibili con la soluzione scelta sono stati infatti confermati dall'analisi morfologica della superficie imprintata, sebbene queste stesse analisi abbiano rilevato la presenza di alcuni difetti –principalmente cricche– che potrebbero essere eliminati con un ulteriore perfezionamento dei parametri di stampa.

Per quanto riguarda le prove di imprinting con master antiriflesso si è scelto invece di utilizzare la soluzione denominata G1T9 per sperimentare l'effettiva efficacia della funzionalizzazione antiriflesso offerta dallo stampo. Dalle analisi spettrometriche nel campo dell'UV e del visibile è emerso che il trasferimento del pattern AR - utilizzando gli stessi parametri di processo ricavati in precedenza - comporta un miglioramento, seppur limitato, delle proprietà ottiche del sistema, rispetto al solo film depositato sul substrato.

Tutti i film ottenuti nel corso della presente esperienza sono quindi stati caratterizzati mediante spettroscopia e microscopia per analizzarne le risposte a trattamenti termici ed esposizioni ad UV, studiandone i cambiamenti alla luce delle peculiari proprietà fotocatalitiche della titania: i prodotti ottenuti nella fase di imprinting possono essere infatti trasformati in componenti altamente inorganici tramite esposizioni UV o trattamenti termici, rendendoli adatti ad applicazioni quali rivestimenti antiriflesso o componenti per sistemi ottico-elettronici.

Bibliografia

1. Chou, S.Y.; Krauss, P.R.; Renstrom, P.J. (1996). "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution". *Science* 272 (5258): 85–7
2. George M. Whitesides et al., "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques," *Chem. Rev.*, 2005, 105 (4), pp 1171–1196
3. C. M. Sotomayor Torres et al., "Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach," *Materials Science and Engineering: C*, Volume 23, Issues 1-2, 15 January 2003
4. doc20110722141028.pdf
5. Matthias Worgull. "Hot Embossing - Theory and Technology of Microreplication", William Andrew ed., Elsevier
6. Heuberger, A. "X-ray lithography", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Jan 1988, Vol. 6
7. John E. Bjorkholm. "EUV Lithography", *Intel Technology Journal* Q3'98
8. [21 L. Blum, Marjorie E. Perkins, and Hua-Yu Liu, *J.Vac.Sci.Tecno1. B6* (1988) 2280
9. Toshihiko Hirai. "UV-nanoimprint Lithography Process simulation", *journal of photopolimer science and technology*, vol. 23.
10. J. Viheriälä, T. Niemi, J. Kontio, M. Pessa.; "Nanoimprint Lithography – Next Generation Nanopatterning Methods for Nanophotonics Fabrication", n°14, *Optoelectronics Research Centre*, Tampere University of Technology, Finland
11. C.M. Sotomayor Torres; S. Zankovycha, J. Seekampa, "Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach", *Materials Science and Engineering: Volume 23, Issues 1-2*, 15 January 2003, Pages 23-31
12. Broers, A. N. et al. (1996). "Electron beam lithography—Resolution limits". *Microelectronic Engineering* 32: 131–142
13. Byron D. Gates, Qiaobing Xu; "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques", *Chem. Rev.* 2005, 105, 1171- 1196
14. S. Gilles; M. Meier; M. Prömpers "UV nanoimprint lithography with rigid polymer molds", *Elsevier Microelectronic Engineering* 86 (2009)
15. T. Armbrister, G. Grigoriev, K. Hansgen, Z. Hess, "Replication of Surface Structures with Polydimethylsiloxane" (PDMS Soft Lithography), *Journal of Chemical Education*, 76, 537-541, (1999).
16. Zhan Liu¹, D.G. Bucknall, M.G. Allen. "Inclined nanoimprinting lithography-based 3D nanofabrication", *J. Micromech. Microeng.* 21 (2011) 065036 (11pp)
17. Peter Buck, DuPont Photomasks Inc

18. Lars Henrik Dæhli Skjoldinga; Genis Turon Teixidor; "Negative UV-NIL (NUV-NIL)-A mix-and-match NIL and UV strategy for realisation of nano- and micrometre structures", *Microelectronic Engineering*, Volume 86, Issues 4-6, April-June 2009, Pages 654-656
19. Carlos Alberto Pina, PHD Thesis, "Novel Organosilicone Materials and Patterning Techniques for Nanoimprint Lithography", 2009.
20. K. Wishnuff, "Electron Beam Lithography for Maskmaking," *Developments in Semiconductor Microlithography IV*, SPIE Vol. 174, 1979.
21. Takashi Ito & Shinji Okazaki "Pushing the limits of lithography" *Nature* 2000
22. Younan Xia and George M. Whitesides "Soft Lithography" *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998. 28:153-84
23. Frank Yaghmaie, Wade Nielsen, Huilan Han. "A Simplified Method to Produce a Functional Test Stamp for Nanoimprint Lithography (NIL)", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 9, n°. 3, March 2009
24. Sumio Sakka, "Handbook of SolGel Science & Technology", VOL 1,2,3.
25. S. Gardin, R. Signorini, A. Pistore, G. Della Giustina, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bozio, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 7646-7652.
26. Seiji Yamazaki, *Sol-Gel Prepared Antireflective Coatings*, *Solgel Science & Technology*, Chapter 32