



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE*

*CORSO DI LAUREA IN*

*INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI*

Tesi di Laurea Triennale

**RESIST ALTAMENTE INORGANICI A BASE DI  
ALLUMINA PATTERNABILI TRAMITE LITOGRAFIA  
UV E IMPRINTING**

*Relatore:* Prof.ssa Giovanna Brusatin

*Correlatore:* Ing. Erika Zanchetta

*Laureando:* Giacomo Donzellini

Anno Accademico 2011 / 2012



*“Dedicato a tutti coloro che mi hanno permesso di raggiungere questa meta nella vita: ai miei genitori, per avermi permesso tutto ciò, alla Professoressa Giovanna Brusatin che mi ha pazientemente seguito e permesso di laurearmi, a Gioia della Giustina, che mi ha aiutato nel tirocinio anche se sempre estremamente impegnata, a Laura Brigo per avermi aiutato ogni giorno anche se non sono stato il suo laureando come un’amorevole madre, ed in ultimo, ma non ultima per importanza, ad Erika Zanchetta per avermi tenuto la mano per più di 250 ore e per avermi mostrato le gioie e le frustrazioni del mondo della ricerca che tanto adora. A tutti voi un sincero grazie”*





# Riassunto

La seguente tesi si vuole mettere in luce le capacità di riproduzione di pattern nanometrici di una specifica tipologia di resist ibridi organici/inorganici sia tramite fotolitografia con sviluppo chimico selettivo, sia tramite imprinting e trasferimento di pattern analizzando le variazioni di carattere chimico in un processo che necessita di trattamenti termici, esposizioni a sorgenti UV e attacco chimico in un solvente specifico.

Lo scopo è quindi quello di mostrare come un film ibrido organico/inorganico a base di allumina e silice possa essere utilizzabile in modo ottimale in campi di litografia diversi, mantenendo comunque procedure semplici, a bassa temperatura e a basso costo.

Tutti i campioni sono stati analizzati tramite l'uso di FT-IR al fine di seguire le variazioni chimiche che portano allo sviluppo di specifiche proprietà.



# Indice

<b>Riassunto .....</b>	<b>I</b>
<b>Indice .....</b>	<b>III</b>
<b>Introduzione .....</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1.....</b>	<b>3</b>
<b>Capitolo 2.....</b>	<b>7</b>
2.1 Guide d'onda planari per la combinazione e la separazione di fasci infrarossi .....	7
2.2 H O/I di SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> per film sottili.....	9
2.3 YBCO film patternabili.....	11
<b>Capitolo 3.....</b>	<b>13</b>
3.1 Chimica della Sintesi.....	13
3.2 Sintesi del sistema Sol-D e Sol-D1.....	14
<b>Capitolo 4.....</b>	<b>17</b>
4.1 Sviluppo selettivo chimico con esposizione UV .....	18
4.1.1 Preparazione del campione .....	20
4.1.2 Trattamento UV e trattamento termico.....	22
4.3 Imprinting .....	34
<b>Conclusioni .....</b>	<b>37</b>
<b>Riferimenti bibliografici .....</b>	<b>39</b>



# Introduzione

Nel panorama mondiale si sono sviluppati moltissime tipologie di strutture sol-gel: la tecnica essendo rapida, estremamente flessibile riguardo l'uso di precursori, attuabile a basse temperature e poco costosa ha portato alla creazione di moltissimi sistemi con proprietà interessanti nel campo industriale. Lo sviluppo e l'ottimizzazione di un sistema sol-gel a base di allumina e silice sono stati attuati in quanto il materiale, se trattato con particolari procedure, può produrre film estremamente inorganici e resistenti, direttamente patternabili tramite una sorgente UV o tramite un processo di imprinting nanometrico. Il materiale estremamente resistente permette il trattamento di fotolitografia sia su resist positivi che negativi con buoni risultati di risoluzione utilizzando solventi adatti per la rimozione chimica di parti esposte o non.

La prima parte della tesi tratta, rispettivamente nei capitoli 1 e 2, la definizione di un sistema sol-gel e le tipologie di strutture sol-gel ottenibili; poiché la ricerca è stata applicata per la formazione di ibridi organici e inorganici essa tratterà anche delle principali classi di questi materiali e dei loro limiti e potenzialità. Il secondo capitolo darà una rapida panoramica ad alcune tipologie di resist utilizzati per assolvere specifiche funzioni, in modo da mostrare la flessibilità della tecnica sol-gel.

Dal capitolo 3 si analizza in modo specifico il materiale usato e studiato, partendo dalla sua sintesi, importante per l'analisi successiva tramite spettri IR.

Per rendere comprensibile l'analisi del materiale, nel capitolo saranno analizzate le tipiche meccaniche per la formazione di un sistema sol-gel.

In fine l'ultimo capitolo analizzerà le tecniche litografiche applicate sia per quanto riguarda trattamenti termici che trattamenti con esposizione UV.

Nel capitolo si analizzeranno separatamente i risultati della tecnica di fotolitografia e dell'imprinting in modo da rendere più facile e immediato il loro confronto.



# **Capitolo 1.**

## **Definizione ed Impiego della tecnica Sol-Gel e dei materiali ibridi Organici/Inorganici**

La tecnica sol-gel fu sviluppata nei primi anni '40 e negli anni '90 vide un forte sviluppo della ricerca e un gran numero di pubblicazioni a suo riguardo.

La tecnica fornisce una valida possibilità di formare, tramite l'uso principalmente di alcossidi come precursori molecolari, network amorfi, cristallini inorganici a basse temperature.

Questa tipologia di tecnica è stata efficacemente applicata ad una particolare categoria di materiali.

I materiali ibridi organici/inorganici sono costituiti da una combinazione di fase organica e inorganica a contatto, che si mantiene costante e con una particolare struttura che può essere a carattere cristallino o amorfo.

La dimensione dei costituenti, sia organici che inorganici, determina anche la possibilità di avere nano-compositi, se esse sono comprese fra 1 nm e 100 nm.

Dimensioni, frazioni, tipologie di legame fra le fasi e metodo di sintesi e di trattamento post-sintesi determinano le principali proprietà del materiale che possono adattarsi a molte problematiche moderne.

La tecnica di sol-gel prevede l'uso di ossidi metallici per la formazione, tramite una prima reazione d'idrolisi, in catalisi acida o basica, e una successiva condensazione per la formazione di un network in ambiente acquoso (sol) avente una struttura O-M-O, dove M è l'elemento metallico dell'alcossido.

Naturalmente le due catalisi, acida e basica, favoriscono la prima l'effetto di idrolisi, generando pori di dimensioni inferiori, la seconda invece favorisce la condensazione.

La reazione d'idrolisi genera una sospensione colloidale, che a causa della reazione di condensazione diviene una fase intermedia fra lo stato solido e liquido, costituita da un reticolo tridimensionale intrappolato nella restante soluzione.

Nella soluzione colloidale si generano quindi fasi particellari o polimeriche, che daranno strutture reticolari, tramite particelle che si muovono nella fase liquida grazie a forze a corto raggio.

Per ottenere una struttura estremamente ceramica si opera un trattamento di essiccazione o un trattamento termico che determina la perdita del solvente, in caso contrario con una forte variazione di pH o tramite esposizione UV si può generare la precipitazione di nano-particelle di ossido.

Nell'analisi dell'ibrido I/O è importantissima la scelta del precursore monomerico che verrà fatto reagire e verrà reticolato.

Nella casistica degli ibridi trattati i vari monomeri possiedono gruppi sostitutivi organici, che grazie alle basse temperature di esercizio non hanno reazioni di decomposizione durante la sintesi.

La presenza del sostituito organico  $-R$  determina delle proprietà particolari, in quanto esso può risultare non idrolizzabile e quindi genera un reticolo variato rispetto alla struttura che avrebbe se ogni legame del monomero lo fosse.

La tecnica sol-gel permette l'uso di sostituenti organici in quanto le temperature di sintesi e di trattamento termico sono inferiori ai  $200^{\circ}\text{C}$  e non determinano la decomposizione di queste parti.

I gruppi  $-R$  vengono detti modificatori di reticolo ma possono partecipare attivamente alla formazione del reticolo qualora, reagendo per eccitazione termica o tramite l'assorbimento di particolari lunghezze d'onda, si trovino legati a due gruppi che hanno idrolizzato per la formazione del reticolo.

In questo caso la parte organica diviene parte integrante del reticolo.

La frazione inorganica può svilupparsi come cluster dispersi o come particelle nanometriche. Nel tempo la reazione evolve aumentando la viscosità della soluzione colloidale, poiché le catene formatesi aumentano di lunghezza, fino alla formazione della fase gel.

Il tempo di evoluzione dipende fortemente delle dimensioni dei sostituenti del precursore, che se limitate possono aumentare la reattività grazie al minore ingombro, e dalla sua concentrazione nella sintesi in soluzione acquosa; la temperatura aumentando diminuisce il tempo di gellificazione.



Raggiunto lo stadio di gel la diffusione delle componenti non reagite determina ulteriori aggregazioni con formazioni di nuovi reticoli, deposizioni di sali, alterazione dei pori e aumento della rigidità.

Nell'ultima fase di essiccazione, tramite i trattamenti termici, si ottiene un ritiro dovuto all'evaporazione del liquido che genera una tensione capillare interna e può dar vita a xerogel o a aerogel, in caso di essiccazione supercritica.

Nel primo caso si avrà un materiale ad alta porosità (30-70% nel caso di gel particellare, 70-80% nel caso di gel polimerico), che con un'alta temperatura di trattamento può ritirarsi estinguendo la porosità presente e aumentare la densità; nel secondo a causa del trattamento ad una temperatura sovracritica si avrà la presenza di liquido e vapore nel materiale aventi le medesime proprietà termodinamiche, che non danno luogo ad una pressione capillare, con la formazione di un gel schiumoso e poroso.

Il materiale così formatosi e trattato possiede due fasi principali che possono avere strutture cristalline o amorfe.

La tipologia d'interfaccia che si forma fra la fase organica e quella inorganica è usata per distinguere due diverse tipologie di ibridi: ibridi di classe I e di classe II.

L'elemento discriminante delle due categorie è la tipologia d'interazione.

Gli ibridi di classe I possiedono molecole organiche, polimeri, enzimi, proteine inglobate durante l'idrolisi nella fase inorganica che infine reticolano nella condensazione.

Nel caso di polimeri organici può dar luogo alla formazione in contemporanea della fase organica e quella inorganica che s'intrecciano grazie alla compatibilità delle particelle organiche e quelle inorganiche.

La seconda categoria è costituita da ibridi in cui il sostituito organico -R è legato al Si tramite un legame covalente Si-C. La classe può essere scissa in due casistiche in quanto il sostituito organico può dar luogo anch'esso ad una reazione di polimerizzazione con altri sostituenti e generare, così, una maggiore continuità fra le fasi.

Tipici sostituenti capaci di dar luogo alla polimerizzazione sono gruppi vinilici, epossidici, metacrilati.

Questa tipologia di reazione nasce dalla forza di legame tra l'elemento metallico e il C, maggiore di quella dell'elemento e l'O.

Tutte queste caratteristiche elencate vanno ad influenzare fortemente la struttura e, soprattutto, le prestazioni del materiale.

La varietà dei precursori utilizzabili influisce, come la tipologia di iterazione fra le fasi I/O.

Ibridi di classe II con polimerizzazione della fase organica determinano la bassa, o assente, presenza di pori e la limitata contrazione del materiale durante la fase di essiccazione, in quanto può riempire gli spazi che verrebbero estinti.

Le proprietà del materiale sono l'eredità di quelle dei suoi costituenti con effetti di interazione che portano al miglioramento di quest'ultimo o allo sviluppo di nuove.

Le proprietà principalmente analizzate sono:

- La densità che è inversamente proporzionale alla concentrazione dei modificatori di reticolo ed una funzione della concentrazione di una fase e della sua densità;
- Le proprietà ottiche come indice di trasparenza e rifrazione;
- Le proprietà elettriche, grazie alla presenza di strutture polimeriche o comunque reticolati non possiedono forti doti di conduzione;
- Le proprietà termiche e meccaniche come il modulo di Young dipendono dalla tipologia di precursore e dalla concentrazione delle fasi, la presenza di catene polimeriche e la loro lunghezza, e dal grado di reticolazione che tanto è maggiore, tanto è maggiore la rigidità del materiale prodotto.

Si sono quindi sviluppati materiali estremamente puri, depositabili come film, processabili con sostituenti organici, di dimensioni anche nanometriche, omogenei e, grazie alla variabilità della sintesi, adatti a molteplici applicazioni.

I problemi principali si notano principalmente nella sintesi lunga, costosa (alto costo dei precursori), e per la formazione di pori e forte effetto di ritiro nell'essiccazione qualora non si generi un network organico nella struttura.

# Capitolo 2.

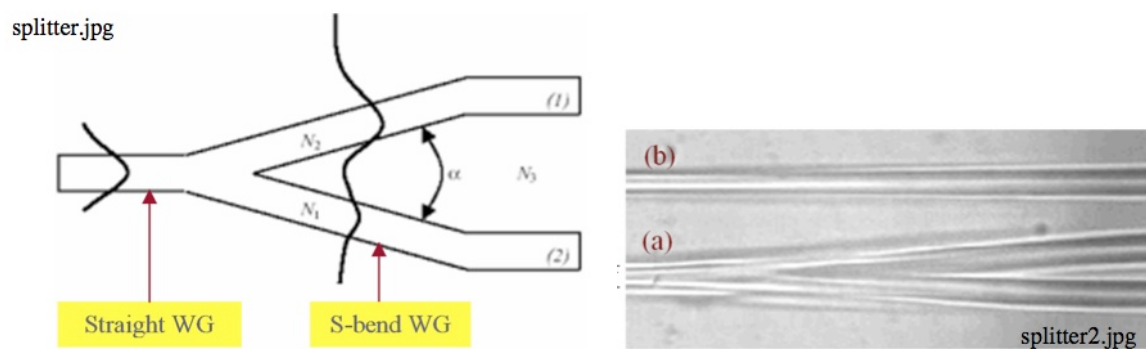
## Sistemi Sol Gel per Litografia

Nel campo della tecnica sol-gel è possibile produrre moltissime tipologie di materiali: essi si differenziano principalmente per i vari precursori usati, per le temperature e i tempi di reticolazione e per le combinazioni di sistemi sol-gel inseriti nella stessa soluzione.

Tale possibilità permette lo sviluppo di un gran numero di materiali nel campo della litografia e quindi di tecnologie nel campo della diffrazione, chip, e semiconduttori, grazie alle differenti proprietà che ogni sistema sol-gel conferisce al materiale. Sono ormai presenti in letteratura svariati esempi di sistemi ibridi sol-gel per litografia. Per brevità se ne descriveranno solo alcuni. Le strutture che verranno analizzate successivamente sono quindi materiali con caratteristiche in comune rispetto al sistema sol-gel utilizzato nel §capitolo 3 e nel §capitolo 4.

### **2.1 Guide d'onda planari per la combinazione e la separazione di fasci infrarossi**

La tecnica sol-gel è fortemente utilizzata per la creazione di guide d'onda (Figura 2.1) grazie a due specifiche fondamentali: la prima è la possibilità di sintetizzare il materiale a basso costo e con una maggiore velocità rispetto ad altre tecniche tradizione quali la deposizione chimica di vapori, la seconda è la possibilità di maggiore controllo sulla scelta di precursori che rispecchino e producano particolari specifiche nel materiale, la possibilità di controllare la crescita e la sintesi e la facilità di drogaggio.



**Figura 2.1:** illustrazioni di uno splitter teorico e di uno splitter realizzato mediante il materiale analizzato.

I materiali sviluppati per questa applicazione sono stati sviluppati dall'Institute of Material Science-VAST.

Gli ibridi O/I sviluppati sono a base di poly(methyl methacrylate), silica e zirconia, denominato ASZ, e l'AST a base di titania al posto della zirconia.

La sintesi avviene a partire da methacrylic acid (2.1), abbreviato A, composti organometallici di 3-(trimethoxysilane) propylmethacrylate (2.2), abbreviato S, e zirconium propoxyde (2.3), abbreviato Z.



Tramite l'utilizzo di tecniche convenzionali di produzione di un sistema sol-gel si è operata la formazione del materiale introducendo un composto per il controllo della proprietà di rifrazione del materiale base di silicio (2,2-dimethoxy 2-phenylacetophenone, detto DPA, 2.4).



Il DPA ha come funzione principale quella di essere iniziatore del processo fotoreattivo. Il coefficiente di rifrazione dell'ASZ è utilizzato come parametro principale per l'analisi dell'esperimento.

Il materiale, usato come guida per l'onda, viene sviluppato scegliendo la giusta proporzione di zirconia e silica per ottenere il valore ideale dell'indice di rifrazione del substrato e del layer di  $\text{SiO}_2$ .

Il composto di methamethyl acrylate è l'elemento fotoreattivo che permette di variare l'indice da un valore di 1.4820, per le zone non esposte, e 1.4850, per le zone irradiate.

Si crea quindi un film sottile di ASZ depositato su un substrato di SiO<sub>2</sub> (2.5x7.5 cm<sup>2</sup>) con un processo di dip-coating, che in base dalla velocità di coating e la viscosità della soluzione determina lo spessore del film. Gli spessori ottenuti variano da 4-9 µm con una velocità da 1mm/s a 4.5mm/s con viscosità di 10 cSt.

Il film ha poi subito un trattamento termico a 60°C per 30 min prima di essere esposto ad una luce UV di XBO-Hg a 500W dell'Hamamtsu, controllando che la potenza della lampada sia di 25-30 mW/cm<sup>2</sup> per 10-30 min.

Si è poi seguito un processo di cottura per fissare la struttura con un riscaldamento programmato (tempo vs temperatura) fino a 170°C.

L'analisi degli indici di rifrazione della parte esposta e non esposta sono state effettuate su film creati nelle medesime condizioni e depositati nello stesso modo su chip con o senza esposizione UV.

I valori variano quindi fra 1.420 e 1.450 e gli effetti di perdita si sono riscontrati a causa della disomogeneità di spessore.

La problematica può essere risolta tagliando dalla metà di un campione di spessore maggiore un film di spessore inferiore.

## **2.2 H O/I di SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per film sottili**

I materiali ibridi O/I a base di SiO e AlO sono sistemi ottimi per i sistemi di comunicazione ottica, per la piccola perdita nel processo di trasporto, la possibilità di alterare l'indice di rifrazione con drogaggi, la resistenza chimica e la durabilità e la trasparenza nel campo dello spettro visibile.

Questi materiali grazie alla combinazione di Si e Al permettono una maggiore vita e un aumento delle proprietà meccaniche che possono essere impiegate per la creazione di multimode interference power splitters che devono possedere uno spessore maggiore di 2 µm.

La problematica riguarda lo spessore che non supera 1 µm con le tecniche di deposizione chimica di vapore, spluttering ed evaporazione e la formazione di un materiale senza cricche superficiali.

La tecnica sol-gel, operando a basse temperature ed ad un basso costo, produce un materiale con una buona omogeneità chimica e la possibilità di sovrapporre vari film.

La tecnica permette la formazione di un film di spessore di circa 4.6  $\mu\text{m}$ .

La sintesi, che procede per idrolisi e condensazione, avviene grazie alla presenza di methacryloxy propyl trimethoxysilane (MAPTMS) e Al sec butoxyde come precursore, isopropanolo come solvente e 1-phenyl-1-3-butanedione (BzAcH) come modificatore con una proporzione molare di 1:1:5:0.5.

Come catalizzatore per l'idrolisi e per la condensazione si è usato HCl con una proporzione di MAPTMS:HCl di 1:0.05 inserito goccia a goccia.

La soluzione è stata quindi lasciata riposare per 8h e invecchiata 24 per la formazione del gel. E' infine stata depositata tramite dip-coting ad un solo step su uno strato di silicio o di vetro con una seguente cottura a 80°C prima dell'esposizione UV per 90 min sotto una fonte all'He-Cd (10 mW/cm<sup>2</sup>).

Tramite uno sviluppo chimico in etanolo è stata rimossa la parte non esposta e si è proceduto con un'ulteriore cottura a 200°C per 2h.

La Figura 2.2 mostra come BzAcH ha una banda d'assorbimento fra 250 e 310 nm (gruppo fenile e  $\pi$ - $\pi^*$  in  $\beta$ -diketonate), e reagendo con Al sec butoxyde una parte del gruppo alkoxy è sostituita dal  $\beta$ -diketonate creando una struttura metallica ionica chelante fotosensibile.

Introducendo MAPTMS il sol-gel a base di Si e Al mostra un andamento vicino a quello del film di sola allumina, dimostrando come l'MAPTMS non abbia influenza sulla fotosensibilità dell'anello chelante.

Grazie alla reazione la banda si sposta da 310 nm a 325 nm e in seguito viene irradiata con un fascio UV laser a 325 nm.

Si nota come all'avanzare del tempo di esposizione la banda decresca fino a scomparire dopo circa 6 min, in quanto il gruppo chelante tende a decomporsi nel tempo.

L'AFM 2D del materiale post cottura a 200°C mostra una struttura superficiale priva di cricche e una buona qualità.

L'analisi XRD non mostra invece nessun picco definito e quindi si può dedurre che il film è altamente amorfo.

Infine, con l'analisi EDX su varie porzioni della superficie è dimostrato la buona omogeneità della distribuzione degli elementi costitutivi.

I vantaggi di queste proprietà, e della presenza di una banda di assorbimento dell'anello chelante decomponibile, sono notevoli nello sviluppo che richiede solo tre passaggi: sintesi, irradiazione UV, e cottura successiva.

Si possono ottenere quindi strutture a parete ottimamente definite che dopo l'esposizione UV possiedono uno spessore di 6  $\mu\text{m}$  e post cottura si contraggono a 4.6  $\mu\text{m}$  a causa della perdita di solvente.

L'MAPTSM, oltre che essere precursore di Si, permette una maggiore introduzione di gruppi organici nel network che possono alterare leggermente i valori di indice di rifrazione, ma hanno effetti importati sullo spessore e sulla diminuzione delle tensioni superficiali.

### 2.3 YBCO film patternabili

Il materiale parte da un precursore di  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  disciolto in acqua deionizzata con l'aggiunta di acido trifluoroacetico evaporato fino a formare un residuo vetroso detto Ba-TFA che verrà poi dissolto in metanolo.

Una seconda soluzione viene formata da un precursore di ittrio acetato disciolto in metanolo con l'aiuto di alcune gocce di DETA e benzoilacetone; contemporaneamente in metanolo si aggiunge del rame acetato con alcune gocce di benzoilacetone e acido metacrilico caldo.

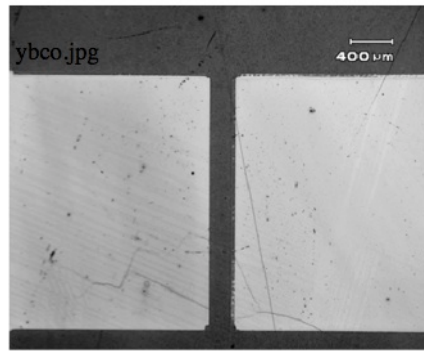
Il precursore finale YBCO è formato quindi dalla presenza di soluzione a base di Ba, Y e Cu con un rapporto di Y:Ba:Cu di 1:2:3.

Tramite la tecnica di dip-coating per la deposizione si sono formati due campioni principali: il primo su un substrato di quarzo per l'analisi di assorbimento di radiazioni UV, il secondo su uno di LAO per l'analisi della risoluzione del pattern.

Nel caso di LAO si è attuato un pre-bake a 70°C per 10 min e un'esposizione per 20 min sotto luce UV e maschera, a 80  $\text{mW cm}^{-1}$  nella banda di lunghezza d'onda di 365 nm. Il resist negativo è stato disciolto in etanolo e infine la struttura è stata trattata termicamente per avere un film di ossido di YBCO. Il trattamento termico consiste in una pirolisi in ossigeno umido dai 200°C ai 300°C, seguita da un riscaldamento fino a 500°C e raffreddato. Infine dopo un riscaldamento a 800°C con la stessa atmosfera è stato lasciato a 450°C per 2 ore in ossigeno secco.

All'interno del film tramite una reazione fra  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{Y}^{+++}$  con il benzoilacetone si può formare un anello chelante che esposto alla luce UV nel tempo tende a decomporsi (la banda di 325 nm cala fino ad annullarsi a 18 min), mostrando come il resist sia fotosensibile.

Questa variazione chimica permette la solubilizzazione del materiale in metanolo ed etanolo, in quanto si è notato come al calare della banda dell'anello chelante il materiale divenga sempre meno solubile, permettendo quindi lo sviluppo negativo.



**Figura 2.2:** Foto dello sviluppo di un film di YBCO con pattern rettangolare.

Dalle analisi al film è possibile anche notare un alto valore di  $T_c$  (90.6 K) e alti valori di densità di corrente critica, rendendolo molto utile in applicazioni elettroniche. La tecnica così scelta di patterning del materiale tramite esposizione UV è una variante rispetto alla più precisa tecnica IBL, che tende a generare difetti nel film durante la scrittura e, quindi, a degradare le proprietà di superconduttore.



# Capitolo 3.

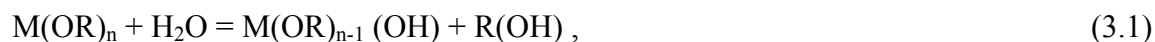
## Sintesi del sistema Allumina-Silicio

Il processo di sintesi tramite tecnica sol-gel permette l'utilizzo e l'introduzione di gruppi organici nel network che si costituirà grazie alle temperature relativamente basse di sintesi con un primo step di idrolisi e uno successivo di condensazione.

### 3.1 Chimica della Sintesi

La sintesi si divide in due passaggi fondamentali: il primo di idrolisi che permette la formazione di molecole con gruppi ossidrili che grazie alla reazione di condensazione potranno alla formazione di un network fra i vari elementi metallici degli alcossidi usati come precursori.

Partendo da un alcossido del tipo  $M(OR)_n$  si ha una reazione d'idrolisi del tipo:



che avviene con un attacco nucleofilo dell'acqua sull'atomo del metallo e risulta completa solo quando si ottiene una sostituzione di ogni gruppo OR con un gruppo ossidrile.

Poiché la velocità di reazione dipende fortemente dal pH della soluzione, si può constatare come un pH neutro determini un valore minimo di velocità di reazione.

La velocità è fortemente influenzata dal rapporto fra concentrazioni di  $H_2O$  e alcossido, dalla natura dei sostituenti dell'alcossido e da effetti induttivi.

Nei casi che verranno studiati di seguito la sintesi è avvenuta con catalisi acida, per questo ne si analizzerà la chimica.

A mano a mano che la reazione di idrolisi procede si ha una decrescita della velocità di reazione.

La tipologia di meccanismo ipotizzato è di tipo  $SN_2$  con sostituzione concertata del gruppo OR e OH.

In un primo step di reazione l'acido protona un ossigeno del legame  $M(OR)$  rendendo la molecola elettrofila e facilitando l'attacco nucleofilo di una molecola d'acqua.

Si genera così uno stato di transizione che possiede il gruppo nucleofilo addizionato e il gruppo organico su posizioni opposte al fine di disperdere meglio la carica formata.

Le reazioni di questo tipo in catalisi acida dipendono fortemente dalla tipologia di sostituenti organici dell'alcoossido, in quanto gruppi che generano grandi impedimenti sterici tendono a bloccare la sostituzione nucleofila concertata.

I prodotti di reazione verranno quindi sottoposti ad una reazione di condensazione, polimerizzando in strutture del tipo M-O-M.

La condensazione può dar luogo a due tipologie di reticolazione in base alla tipologia di sostituito che l'alcoossido  $M(OR)_{n-1}(OH)$  incontra durante la condensazione (oppure  $M(OH)_n$  se completamente idrolizzato).

Se la reazione avviene fra  $M(OR)_{n-1}(OH)$  e il gruppo ossidrilico di una molecola di precursore idrolizzato si avrà la condensazione e l'uscita di una molecola d'acqua, invece se incontra in un gruppo OR, si avrà condensazione con fuoriuscita di una molecola di alcool del tipo ROH. Queste due reazioni dipendono fortemente dalla tipologia di catalizzatore utilizzato (acido o base).

Come specificato nel caso dell'idrolisi in catalisi acida, il prodotto di reazione idrolizzato tenderà ad essere protonato per essere maggiormente elettrofilo e quindi più facilmente attaccato.

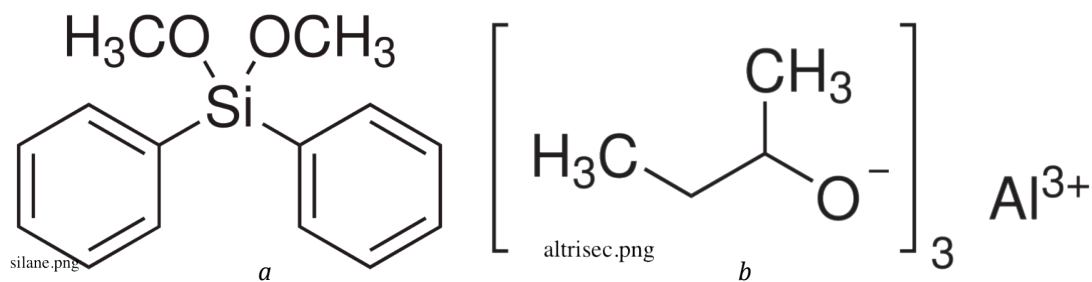
Monomeri o oligomeri poco reticolati favoriscono la reazione di condensazione.

### 3.2 Sintesi del sistema Sol-D e Sol-D1

I sistemi sol-gel studiati sono a base di Allumina 80% e Silice 20% in quanto l'allumina predispone ceramici ad alta resistenza all'attacco chimico selettivo.

Inizialmente la sintesi prevedeva solo un 50% di Al-tri-sec-butoxide, ma si è notato come aumentando la concentrazione di Al si è notato un aumento interessante della selettività del materiale e della sua resistenza all'attacco chimico.

I due sistemi sol-gel, che sono stati studiati, sono entrambi a base di Al-tri-sec-Butoxide, precursore altamente reattivo rispetto all'umidità presente nell'aria portatore del gruppo Al-O, e Di-Phenil-di-methoxy-Silane, portatore di due gruppi organici -fenil non idrolizzabili che si troveranno nel network come modificatori di reticolo, non generando però reticoli organici.

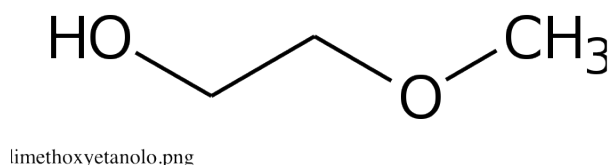


**Figura 3.1.** Struttura chimica dei precursori usati per la sintesi dei materiali Sol D e Sol D1 a) Diphenyl-dimethoxy-Silane 95% b) Al-tri-sec-butoxyde 97%

La parte di Allumina genererà il reticolo maggiormente inorganico.

I due precursori utilizzati sono quindi per la formazione di Allumina Al-tri-sec-Butoxide 97% (Figura 3.1.b), estremamente reattivo nei confronti dell'acqua in atmosfera, e il diPhenyl-diMethoxy-Silane 95% (Figura 3.1.a) che viene reticolato solo in un secondo momento.

Sol-D e Sol-D1, i due sistemi sol-gel analizzati, differiscono solo per la presenza nel D di una quantità di acido acetico (acido debole) che genera una maggiore reazione di reticolazione nel gel finale e quindi una maggiore viscosità che deve essere eliminata tramite una diluizione col solvente usato.



**Figura 3.2.** Struttura chimica della molecola di Methoxyetanolo usata come agente chelante e solvente per la sintesi dei sistemi sol-gel studiati

L'utilità del solvente, il Methoxyetanolo (figura 3.2), è sia quella di non intaccare la reazione, di solvatare gli elementi in soluzione e di agire come leggero agente chelante per impedire la reazione troppo veloce di idrolisi e di condensazione dell'Al-tri-sec-butoxide che altrimenti tenderebbe a reagire molto velocemente generando cluster inutilizzabili per la procedura di sviluppo del materiale come resist.

Grazie al legame dativo che sviluppa con Al-tri-sec-butoxide si genera una struttura stabile che determina un rallentamento nella velocità di reazione e quindi nella cinetica della formazione della struttura colloidale.

Le due sintesi seguono la seguente procedura:

- *Catalizzatore per Sol-D1*: preparazione di una miscela di HCl 37% 18 µl con 750 µl di Methoxy EtOH per il Sol-D1;
- *Catalizzatore per Sol-D*: preparazione di una miscela di HCl 37% 18 µl con 750 µl di Methoxy EtOH per il Sol-D;
- *Precursore per Sol-D1 all'Al*: si aggiungono 0.492g di Al-tri-sec-Butoxide in 750 µl di Methoxy EtOH usato come solvente e agente chelante mantenendo miscelata la soluzione, questa deve essere rapidamente posta in olio siliconico alla temperatura di 80°C e integrata con la miscela di HCl e Methoxy EtOH goccia a goccia, altrimenti si potrebbero avere reazioni rapide ed indesiderate.
- *Precursore per Sol-D all'Al*: si aggiungono 0.492g di Al-tri-sec-Butoxide in 750 µl di Methoxy EtOH e 114 µl di Acido Acetico puro usato come acido debole per la reazione di idrolisi e condensazione e per evitare un ulteriore stress della soluzione di precursore all'alluminio quando in esso verrà inserito il catalizzatore a base di acido forte.

In entrambi i casi si opera miscelando le soluzioni a caldo nell'olio siliconico a 80°C e aggiungendo lentamente i catalizzatori in modo tale da evitare reazioni rapide e inaspettate. Si attende, quindi, che si riscaldino per 60 min in modo tale da permettere una prima idrolisi e condensazione con formazione di Allumina.

- *Precursore per Sol-D e Sol-D1 al Si*: al termine di questo periodo si opera aggiungendo 113 µl di precursore al Silicio sempre a caldo e sempre in continua miscelazione nell'olio siliconico a 80°C per un'altra ora per permettere la completa formazione di una struttura colloidale e la formazione di network all'80% allumina e 20% silano.

Dopo la sintesi chimica della soluzione sol-gel D e D1, normalmente si opera con una tecnica di filtraggio per eliminare eventuali cluster che potrebbero limitare l'uso della soluzione per le applicazioni sperimentali di resist e per eliminare rimasugli di precursore all'alluminio che potrebbero aver reagito con l'aria durante la fase di pesa e di integrazione nel solvente.

A causa della forte viscosità sviluppata dalla soluzione Sol-D, per la presenza di un acido debole aggiunto che funge da catalizzatore, si tende a diluirla a 50 g/L per permettere una condizione ottimale di deposizione.

# Capitolo 4.

## Tecniche di litografia

Le varie tecniche per la formazione di un pattern su un resist dipendono da molti fattori quali la tipologia di materiale scelto, dalla risoluzione che si propone di raggiungere, dalla geometria e dalla dimensione dell'immagine.

La litografia è un metodo di scrittura che genera strutture su superfici su piccola scala; nel caso di dimensioni inferiori ai 10  $\mu\text{m}$  si parla di micro-litografia se inferiori a 100 nm, invece, nano-litografia.

La tecnica litografica è stata molto sviluppata negli anni grazie ai bassi costi, all'applicazione semplice e flessibile e la possibilità di sfruttarla in processi industriali: grazie a queste doti si hanno strutture nano-micrometriche per la variazione d'indici di rifrazione, per la fotonica integrata che dipende fortemente dalla risoluzione che deve raggiungere alti livelli di efficienza.

Tra le tecniche più utilizzate si hanno quelle che prevedono l'esposizione del resist a radiazione UV (fotolitografia) con interposizione di una maschera riportante il pattern, qualora in materiale sia fotosensibile, o esposizione a fasci di elettroni o laser senza la presenza della maschera che permette la maggiore risoluzione possibile anche se necessita di alti costi di gestione e di realizzazione.

Si hanno altre tecniche di carattere fisico quali l'imprinting che sfruttano la pressione di un pattern tridimensionale sul resist ad una temperatura fissata che permette la polimerizzazione o la reticolazione durante il trasferimento dell'immagine.

Naturalmente a livello industriale si predilige la fotolitografia a causa dei costi minori anche se non permette una risoluzione elevata pari a quella dei raggi X, della tecnica EBL (a fascio di elettroni) o IBL (a fascio di ioni).

Un elemento importante per la scelta della tecnica è il resist stesso, il materiale sacrificabile che deve resistere ad una fase di attacco (chimico o fisico in base alla tecnica scelta).

Resist di nuova generazione sono di tipo polimerico o a base di ibridi inorganici-organici fotosensibili e di basso costo che permettono passaggi estremamente più veloci ed efficaci nella formazione del pattern, che non generano cricche e problematiche di rugosità superficiali e che permettono la scrittura diretta tramite maschera (nel caso di fotolitografia).

Se normalmente il resist è una struttura sacrificabile, come si vedrà successivamente, i nuovi sistemi ibridi O/I tendono sì ad avere una minore risoluzione, ma grazie alla presenza di modificatori di reticolo organici possono offrire una maggiore flessibilità sulle proprietà, sulla sintesi, e la possibilità di avere un film di ossido direttamente patternabile senza l'uso di svariati passaggi di creazione dell'immagine.

#### 4.1 Sviluppo selettivo chimico con esposizione UV

La fotolitografia mediante esposizione UV è una tecnica estremamente utile nel caso di semiconduttori che vengono protetti da un resist sacrificale fotosensibile.

Tramite l'uso di una maschera metallica, provvista di adeguate aperture fisiche, e una fonte UV è possibile trasferire e scrivere il pattern sulla superficie del resist.

La tecnica normalmente si compone di due step fondamentali: il primo riguarda la deposizione del layer sacrificale sul substrato principale, il secondo, invece, il trasferimento del pattern su di esso.

La seconda fase richiede vari passaggi che grazie all'uso di particolari resist ibridi sono evitabile, abbattendo anche i costi di produzione e il tempo speso.

I vari passaggi adottati per la formazione del patter sono comunemente:

1. *Pulizia del substrato*: l'eliminazione di contaminanti chimici e fisici sulla superficie del substrato è importante sia per questioni di reattività durante le fasi di bake, che potrebbero portare alla formazione di prodotti di reazioni secondari nocivi, sia per l'uniformità e l'omogeneità del film che deve essere esposto, nel caso in cui il resist sia direttamente patternabile, o della superficie su cui verrà deposto il resist sacrificale.
2. *Deposizione del resist*: la deposizione può avvenire con svariate tecniche scelte in base alla tipologia di solvente usato nella sintesi, viscosità, spessore che ci si propone di ottenere e la tipologia di materiale usato.
3. *Trattamento termico pre-esposizione*: in base alla tipologia del materiale è utile sfruttare un trattamento termico prima dell'esposizione per evaporare una parte del solvente che il resist mantiene, eliminare tensioni superficiali e progredire nella reazione di reticolazione che genera un aumento della densità e una contrazione dello spessore del materiale.

Essendo il resist fotosensibile, esso diviene anche termicamente sensibile e quindi i parametri di bake sono estremamente importanti per il suo sviluppo.

4. *Formazione del pattern*: tramite l'uso della maschera e di una fonte UV (potrebbe essere anche una fonte a fasci di ioni o di elettroni nel caso di IBL e EBL) si scrive sul resist sacrificale il pattern desiderato. E' importante considerare che la formazione del pattern, grazie agli elementi organici fotosensibili, dipende dalla chimica del materiale ma anche dalle condizioni di scrittura, quali temperatura, tempo di esposizione, intensità della fonte e lunghezza d'onda emessa.

La maschera ricopre un ruolo importante in quanto la presenza di un gap posto tra il film ed essa può portare a variazioni di risoluzione.

5. *Trattamento termico post-esposizione*: l'ultimo trattamento termico è usato principalmente per procedere e concludere la reticolazione del materiale, con l'aumento della percentuale di ossidi inorganici.
6. *Sviluppo del pattern*: per sviluppo si definiscono tutte le tecniche per la rimozione selettiva del fotoresist, sia di carattere chimico in soluzioni liquide appropriate, sia di carattere fisico, tramite un flusso gassoso ionizzato (plasma).

Nella casistica studiata si analizzerà uno sviluppo chimico in fase liquida per sottrazione, ovvero che comporta l'eliminazione selettiva di una parte del resist che differisce fisicamente e chimicamente dall'altra. In questo step si passa da un pattern a 2D a uno a 3D in quanto l'eliminazione di una parte di resist sensibile al solvente genera strutture tridimensionali. Nel campo pratico la procedura è attuata per mantenere un pattern di resist sacrificale sul film d'interesse, esponendo quindi solo particolari aree del film principale che poi verranno eliminate trasferendo così il pattern.

Naturalmente l'effetto di dissoluzione provocato dal solvente avviene con processo diffusivo e dipende fortemente dalla temperatura.

7. *Trasferimento del pattern*: il pattern così formatosi di resist sacrificale funge da maschera protettiva per un secondo stadio di attacco chimico selettivo sul film d'interesse per la formazione del pattern finale.
8. *Eliminazione del resist sacrificale*: la maschera di resist sacrificale viene rimossa completamente permettendo l'uso del pattern del film iniziale.

Nel caso in esame è di estrema importanza la tipologia di materiale utilizzato.

Gli ibridi O/I di seconda classe senza network organico permettono si bassi costi di produzione e flessibilità nella sintesi e nelle proprietà ma in particolare permettono la

formazione di uno strato di ossido post esposizione UV, eliminando quindi inutili passaggi per il trasferimento di immagine.

Il resist sacrificale diviene quindi un ottimo elemento per la formazione diretta dell'immagine in quanto questi materiali tendono ad essere resistenti, grazie alla formazioni di network di ossidi vetrosi, facilmente patternabili, grazie alla presenza di modificatori organici.

Normalmente si usano alcossidi tetrafunzionali in modo da ottenere ampie reticolazioni inorganiche che permettono una maggiore resistenza all'abrasione e al graffio, impediscono la separazione di fase, qualora si usino due diversi alcossidi.

Nel caso dei materiali sviluppati a base di ossidi di alluminio e di silicio si è potuto operare con una scrittura diretta del pattern mediante una maschera sulla

#### *4.1.1 Preparazione del campione*

Il campione prima di essere trattato termicamente, irradiato o sviluppato necessita di essere depositato su un substrato adeguatamente omogeneo e pulito per evitare variazioni di omogeneità superficiale, che porterebbe a variazioni di esposizione, e per evitare la formazione di difetti durante la deposizione quali striature.

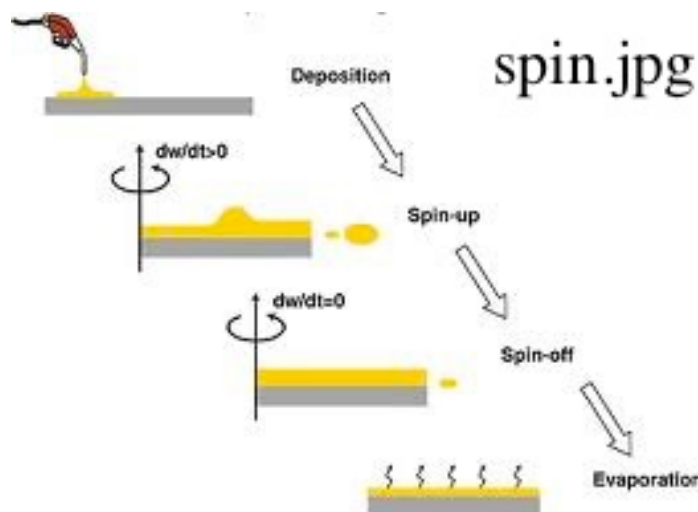
Nel caso di ibridi O/I e di polimeri essi sono sì facili da depositare ma propongono delle problematiche per quanto riguarda la planarità del film in quanto è difficile controllare la qualità morfologica del sistema.

La tecnica proposta per la deposizione del film di resist di allumina e silicio Sol-D e Sol-D1 è lo spin coating, comunemente utilizzato per ottenere spessori di circa 10  $\mu\text{m}$ .

La procedura prevede la deposizione di una piccola quantità di materiale sol sul substrato posto su un supporto rotante forato al centro che permette la formazione del vuoto per mantenerlo saldo durante la rotazione e la fase di spin.

Durante la fase di rotazione sul sol agisce una forza centrifuga che tende a distenderlo uniformemente sulla superficie facendo evaporare il solvente presente e quindi inviscosendolo e generando forze viscosive in rapida crescita che bilanciano le forze di spin e terminano l'assottigliamento (figura 4.1).





**Figura 4.1:** rappresentazione del processo di deposizione per spin-coating  
(gstatic.com)

Gli elementi fondamentali che riguardano la resa della tecnica sono l'accelerazione dello strumento, posta nel caso di Sol-D e Sol-D1 a 3000 rpm, il tempo, settato a 30s e la chimica del materiale che influisce sulla viscosità assieme alla sua concentrazione.

Poiché il materiale Sol-D presentava un quantitativo superiore di catalizzatore acido (si veda §capitolo 3), la sua reattività è maggiore e porta ad una forte viscosità con formazione di un film difficile da spinnare ed estremamente spesso. Per questi motivi si è deciso di diluirlo a 50g/l di ossidi in methoxy-etanolo.

La problematica principale della deposizione tramite spin-coating riguarda l'omogeneità del film formatosi.

Nel caso di forza capillari sfavorevoli durante l'evaporazione del solvente si hanno variazioni di composizione nel materiale, generando un gradiente di una proprietà fra gli strati interni e quelli esterni che alternano la tensione superficiale.

Le striature si formerebbero quindi per l'instabilità capillare generata dall'evaporazione del solvente che all'inizio del processo è uniforme su tutto il film e che nel tempo varia a causa dello spin.

Quando lo strato superficiale varia notevolmente la sua composizione e la concentrazione di solvente si ha l'aumento di effetti di capillarità e una variazione di tensione superficiale con trazione laterale seguita dal moto del fluido.

Si genera un effetto di trazione e contrazione, la prima sulle zone a minor tensione, la seconda su quelle a maggiore. A livello sperimentale si è notato che lo spessore e la viscosità del sol

influenzano notevolmente la comparsa delle striature e la loro distanza, crescendo al crescere dei parametri sopracitati. Una soluzione al problema è l'utilizzo di un solvente ad alta volatilità, soprattutto sui primi strati di film, e capace di minimizzare le tensioni superficiali. La formazione di questi difetti durante la fase di rotazione e per effetto di capillarità indotto dalla forza centrifuga e riproducibile anche mediante un gradiente termico in quanto, nella maggior parte dei liquidi, la tensione superficiale è funzione negativa della temperatura.

#### *4.1.2 Trattamento UV e trattamento termico*

Nel caso di trattamento UV si utilizza come fonte di esposizione una radiazione a bassa lunghezza d'onda per ottenere la scrittura del pattern sulla superficie del resist.

Nel trattamento è importante sia la tipologia di resist a livello chimico che determina le lunghezze d'onda assorbite e sfruttate per una variazione chimica, sia la posizione della maschera.

Nel caso della maschera essa è costituita da una lastra di quarzo ad alta purezza fuso, in quanto ha un basso assorbimento della radiazione UV. La struttura centrale viene ricoperta con uno strato di cromo, resistente all'usura e alla corrosione, che mediante un trattamento di litografia EBL riproduce un pattern scelto. Si hanno quindi zone di trasparenza, dove il cromo è stato esposto ed eliminato con un attacco o chimico o fisico, e opache invece che schermeranno la radiazione.

La produzione della maschera deve avvenire in camere pulite ad alta qualità per evitare la formazione di importanti difetti che porterebbero al calo della qualità del pattern trasferito mediante fotolitografia UV.

Considerando il passaggio della radiazione in pattern micro e nano metrici è importante considerare anche gli effetti derivati dalla presenza di un gap fra la maschera e il film esposto. Nel caso della mancanza di un gap, si avrà sicuramente un maggiore deterioramento della maschera per contatto diretto ma naturalmente una maggiore risoluzione, che può essere peggiorata da effetti di ombra della maschera. In questo caso si consiglia l'uso di fasci piani e paralleli UV.

Qualora sia presente un gap, che può essere d'aria, atmosfera controllata o vuoto, si ha un effetto di diffrazione dei bordi del pattern che generano una peggiore risoluzione, in quanto la radiazione cambia il percorso da rettilineo a uno deviato che tocca anche le zone d'ombra; si ha però una diminuzione dell'usura che non può essere eliminata, in quanto particelle di polvere di dimensioni tali da attraversare il gap possono comunque lesionare le superfici.

Nel caso dei resist studiati si è optato per il contatto diretto in quanto il materiale estremamente inorganico non risultava lesionato dal contatto con la maschera e non generava una forte adesione, che avrebbe reso inutile e problematico il trasferimento del pattern.

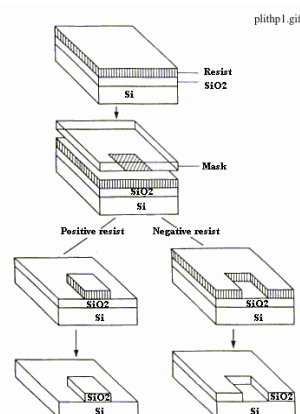
A livello di sorgente si è usata una lampada UV a Xe-Hg posizionata a 4 cm dalla maschera con emissione il più possibile parallela alle trasparenze; naturalmente a causa della non perfetta posizione della sorgente si sono generati nella produzione dei pattern dei coni d'esposizione che possono aver impedito la formazione di un'immagine perfettamente riprodotta soprattutto in geometrie ad alta risoluzione e con piccoli angoli.

Analizzando la risoluzione e la profondità di fuoco espressa come:

$$DF = k \lambda NA^{-2} \quad (4.1)$$

Dove  $k$  è una costante del processo tecnologico e  $NA$  è l'apertura numerica della lente che proietta il fascio sul film, che indica il massimo angolo d'apertura possibile, molto più difficile da ottimizzare rispetto a  $\lambda$ , che a bassi valori rende migliore la risoluzione.

Nel trattamento UV ha molta importanza la variazione chimica che si genera nella zona esposta e la differisce dalla zona non esposta: si possono distinguere quindi film di Ibridi O/I che post esposizione risultano solubili solo nella zona esposta, detti resist positivi, e altri invece che divengono insolubili nella zona esposta e rimangono solubili in quella non irradiata, detti resist negativi (Figura 4.2)



**Figura 4.2:** schema esemplificativo della differenza fra un resist positivo e uno negativo post esposizione e sviluppo.

A livello di sviluppo le problematiche di quello negativo riguardano la formazione di una network inorganico per assorbimento della radiazione: questa zona insolubile, a differenza di

quella non esposta, si permea di solvente, gonfiandosi, e portando di alcuni casi ad una perdita di risoluzione.

Qualora si voglia ottenere un resist negativo è possibile sfruttare un resist positivo mediante un'inversione di tono generata dalla rottura delle catene durante l'esposizione.

L'uso di una ricottura a 130°C porta alla reazione chimica con la formazione di catene più e lunghe e forti di polimero (crosslinking). Si espone quindi il resto del resist ottenendo quindi una struttura negativa che non presenta più la problematica di assorbimento del solvente e la perdita di risoluzione.

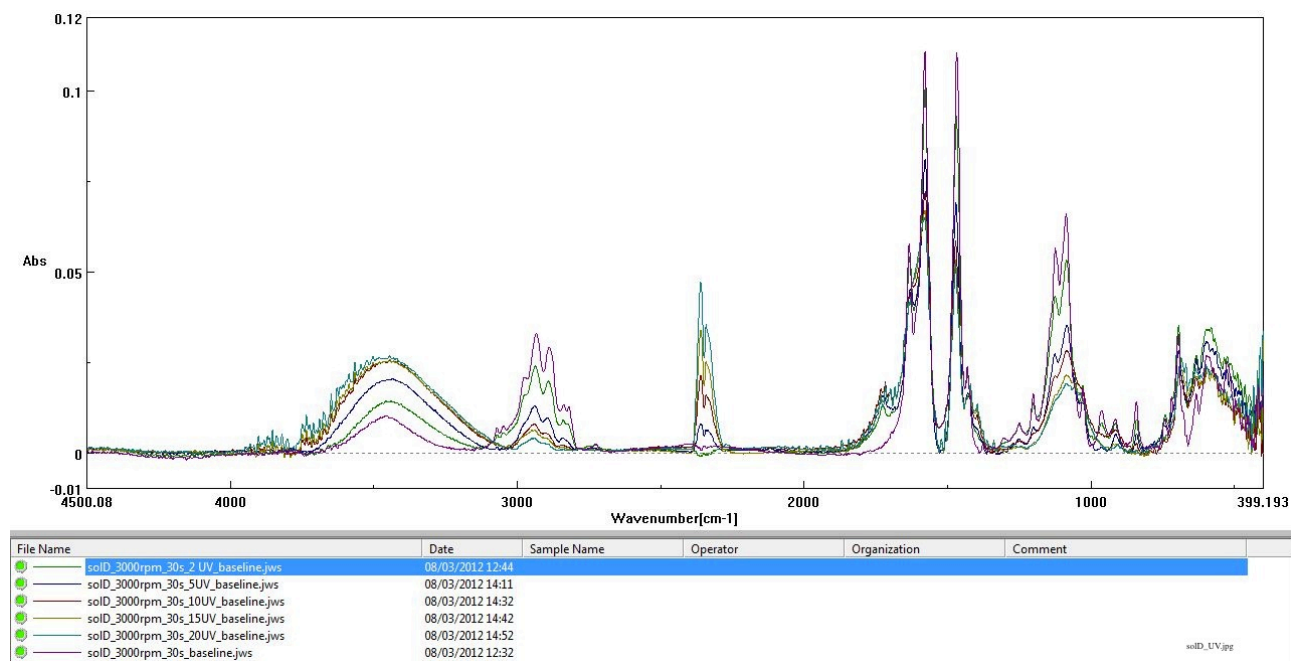
Utilizzando una strumentazione a sorgente IR, FTIR, è possibile analizzare le evoluzioni chimiche dei materiali durante i vari trattamenti.

Si considerano quindi esposizioni di 0min, 2min, 5min, 10min, 15min e 20m, che vengono analizzate tramite spettri IR. Il procedimento avviene singolarmente per ogni campione, ovvero si estrae da un wafer di silicio su cui si deposita il materiale, vari campioni in modo tale da avere una omogeneità sulle prove; ogni campione viene poi esposto singolarmente e infine caratterizzato mediante uno spettro di assorbimento a particolari numeri d'onda (espressi come  $\text{cm}^{-1}$ ). Tutti i campioni analizzati sono stati depositati su silicio a 3000 rpm per 30s tramite spin-coater.

Analizzando il primo sistema sol gel, ovvero il Sol-D a 50g/l, esposto sotto una luce UV si può notare come con l'aumento del tempo di esposizione i vari picchi degli elementi organici, usati come modificatori di reticolo, tendono a diminuire (Figura 4.3).

La degradazione che si nota delle bande 3071, che dopo quasi 2 min è calata drasticamente, 3046, 1580 e 1469, appartenente ai fenili presenti sul precursore a base di silicio da luogo alla formazione di C=O presente come banda a 1725 in aumento e genera una maggiore inorganicità nel materiale.

Sempre nel caso di degradazione organica si ha una forte diminuzione dei picchi di  $\text{CH}_2$  a 2935 e CH in 2888.



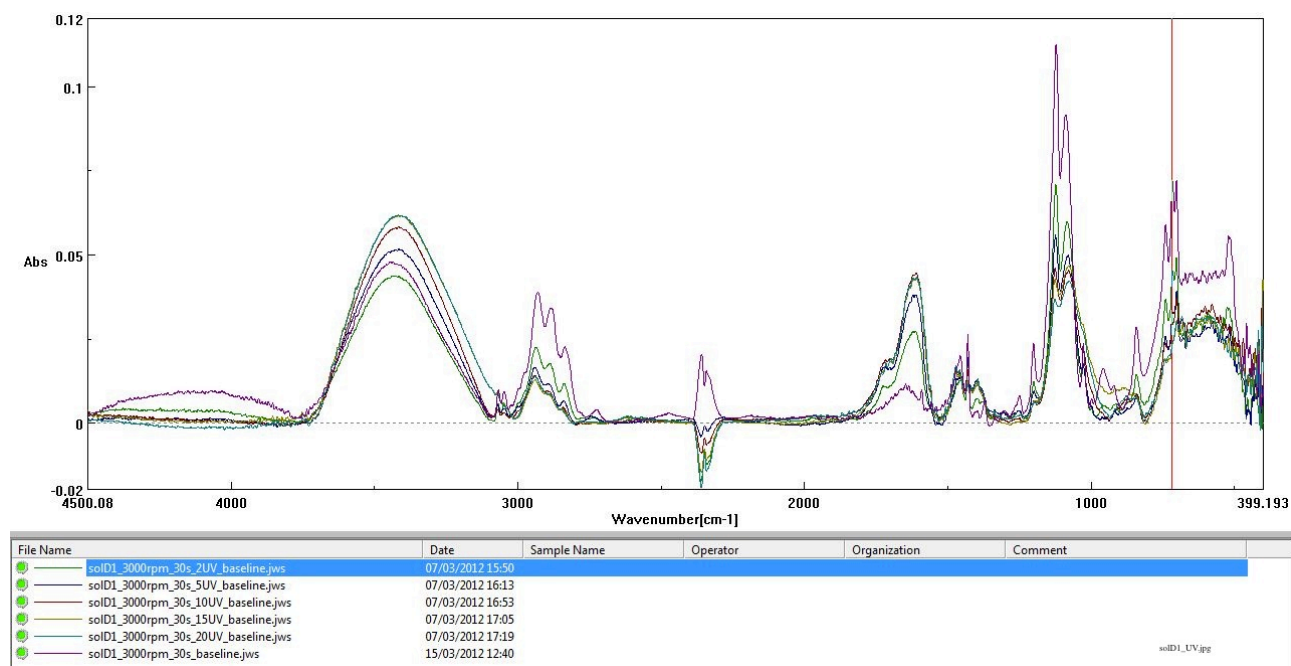
**Figura 4.3:** Spettri IR del materiale Sol-D 50 g/l soggetto ad una esposizione di 0 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min e 20 min.

Analizzando sempre la degradazione del gruppo fenile si può notare a 1124 il calo della banda del legame Si-phe.

Come spiegato nel capito 3, si ha un effetto di idrolisi che aumenta la banda degli OH in stretch compresa fra i 3600 e i 3200, in quanto il legame O-CH<sub>3</sub>, rappresentato dalla banda 2838, tende ad essere idrolizzato.

La medesima analisi sulla reattività all'esposizione UV può essere fatta per il Sol-D1, che differisce fortemente dal primo in quanto non abbiamo la presenza di acido acetico e i relativi picchi di C=O dovuti alla sua presenza .

Anche in questo caso si ha una forte degradazione della parte organica all'interno del materiale a causa dell'esposizione, non forte come il caso precedente a causa della mancanza di un componente aggiuntivo che spinge la reazione (catalizzatore acido debole, Acido acetico) a reticolare più velocemente (Figura 4.4).



**Figura 4.4:** Spettri IR del materiale Sol-D1 110 g/l soggetto ad una esposizione di 0 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min e 20 min.

Analizzando gli effetti dell'idrolisi, si ha anche in questo caso una diminuzione della banda del legame O-CH<sub>3</sub> a 2830 all'aumentare del tempo di esposizione a favore di un aumento di OH in stretch a circa 3423.

Con la degradazione organica si ha la formazione di una banda di H<sub>2</sub>O molecolare a 1612, C=O a 1725 a scapito della diminuzione dei picchi di gruppi aromatici presenti sia come anello aromatico (1457, 1429, 3075, 3040) sia come CH aromatici nella banda fra gli 840 e 700, provenienti dal precursore al silicio.

Nel primo caso si ha un calo netto che tende a stabilizzarsi dopo 20 min di esposizione.

Gli altri elementi organici nella soluzione tendono anche essi a degradare come si nota dai cali della bande di CH<sub>3</sub> a 1370, che a 5 min quasi scompare, CH a 2890 e CH<sub>2</sub> a 2933, che tendono a stabilizzarsi dopo i 10 min di esposizione, e di C-O-C a 1086; tutti derivanti dalle strutture iniziali del precursore che sono reagite nella formazione del sistema sol gel e che reagiscono a causa dell'esposizione. Anche in questa casistica si ha un calo della banda di legame tra Si-phe a causa degli effetti di degradazione.

L'analisi riportata può quindi essere un punto di inizio per la scelta degli step da compiere per lo sviluppo selettivo del materiale, in quanto già osservando gli effetti dei trattamenti UV si può decidere il tempo minimo utile a differenziare la parte esposta da quella non esposta.

L'analisi dell'esposizione UV è utilizzata per determinare il tasso di perdita della parte organica del materiale per reazione, infatti normalmente materiale estremamente più inorganici tendono a essere più facilmente sviluppabili positivamente, invece quelli con un maggiore tasso di solvente e con esposizioni minori possono essere sviluppati negativamente. Bisogna ricordare che l'esposizione UV su ampi intervalli di tempo genera un effetto termico qualora non si usino strumenti per il raffreddamento del campione o si utilizzi un'esposizione frammentata che evita il surriscaldamento.

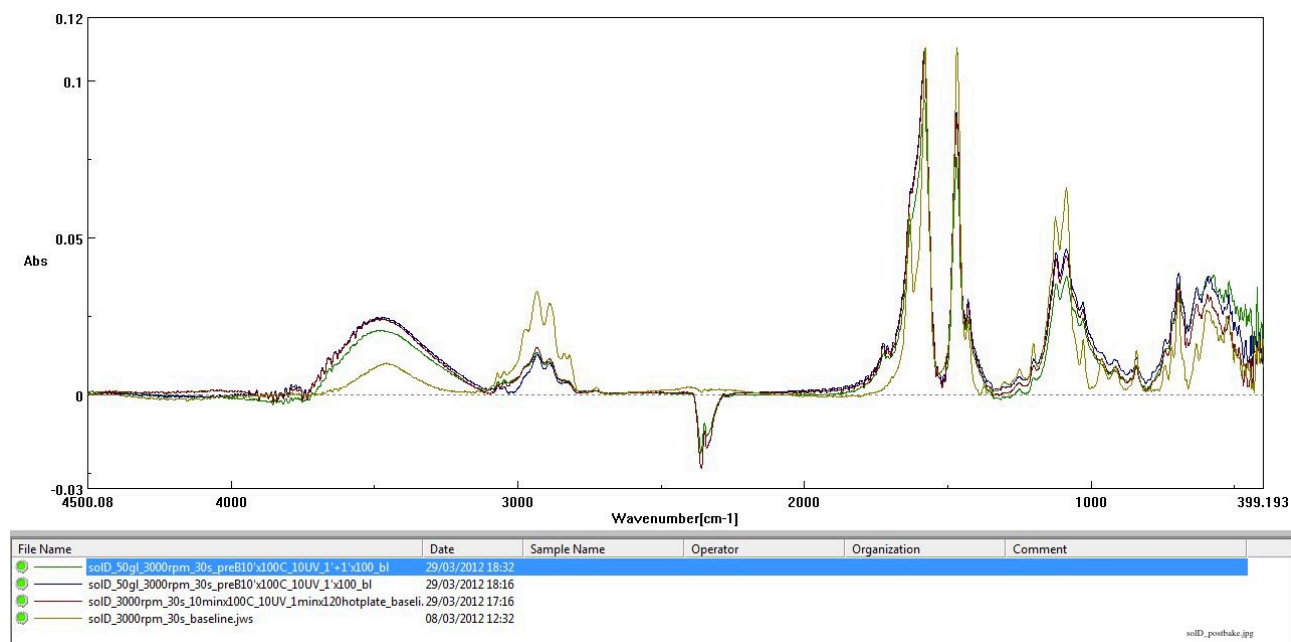
Una seconda problematica del trattamento UV è la possibilità di formare cricche superficiali nel caso di Sol-D 50 g/l se non viene effettuato prima un trattamento termico che contrae e irrobustisce il materiale.

Naturalmente la variazione chimica del materiale determina anche una variazione dell'assorbimento del fascio UV, in quanto i componenti che principalmente assorbivano a determinati numeri d'onda scompaiono per lasciare posto ad altri diversi sia per struttura che sostituenti (che determinano effetto di assorbimento).

I trattamenti termici si suddividono in trattamenti pre-esposizione e post-esposizione, in entrambi i casi è estremamente importante la temperatura della cottura, il tempo e la sorgente che è stata utilizzata.

Nelle prove, da cui si è ottenuta una caratterizzazione tramite spettro IR, si è usato un forno regolabile o una hotplate.

Nel caso di Sol-D 50 g/l si è studiato il trattamento termico di post bake a 100°C per 1 min o 2 min e 120°C per 1 min su hotplate, dopo una deposizione su silicio a 3000 rpm per 30s.



**Figura 4.5:** Spettri IR di Sol-D 50 g/l con trattamenti termici a 100°C per 1 min e 2 min, e a 120°C per 1 min

Il post-bake (Figura 4.5) determina una variazione nel materiale simile a quella dell'UV, anche se ridotta e con risvolti diversi sulla porosità e la contrazione volumetrica (§Capitolo 4).

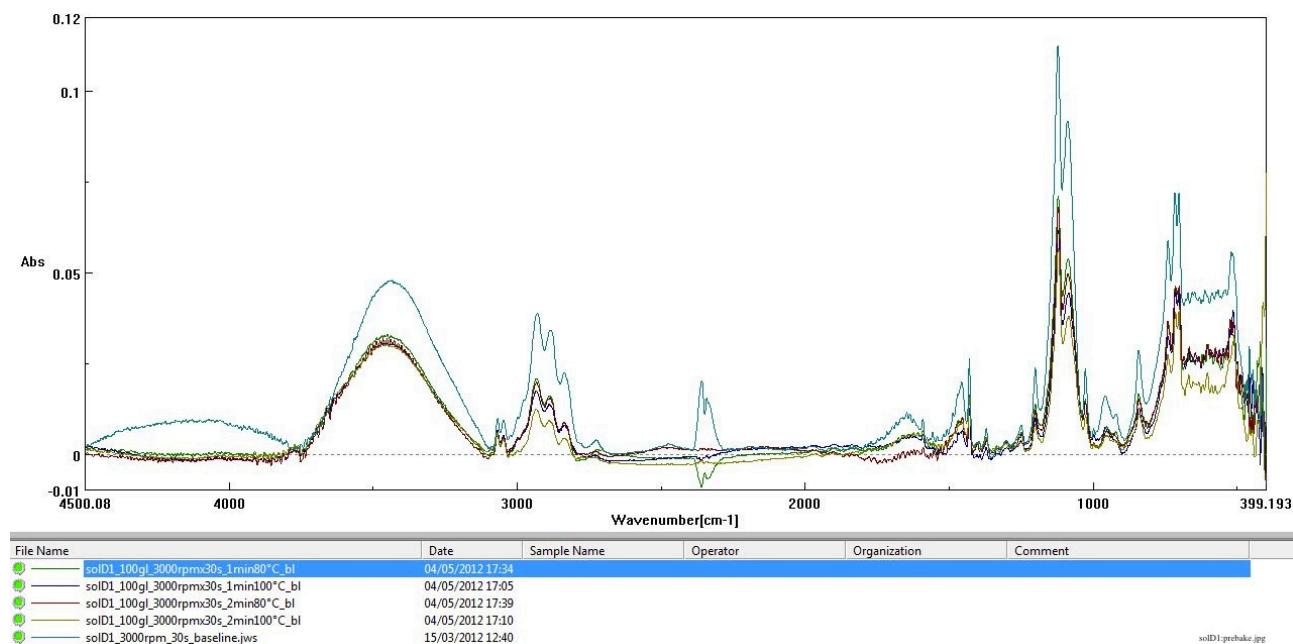
Anche in questo caso si hanno effetti di degradazione termica delle componenti organiche, principalmente quelle fotosensibili (fenili) alla banda di 1582 e 1468.

Confrontando il comportamento in base alle temperature si nota che a 120°C si ha un calo maggiore delle bande organiche, non solo fotosensibili.

Diminuiscono CH in stretch simmetrico e asimmetrico a 2976, 2935, assieme ai fenili di 3047.

Si ha anche in questo trattamento un aumento della reazione di idrolisi con il consueto calo della banda di O-CH<sub>3</sub> e l'aumento della banda di OH.



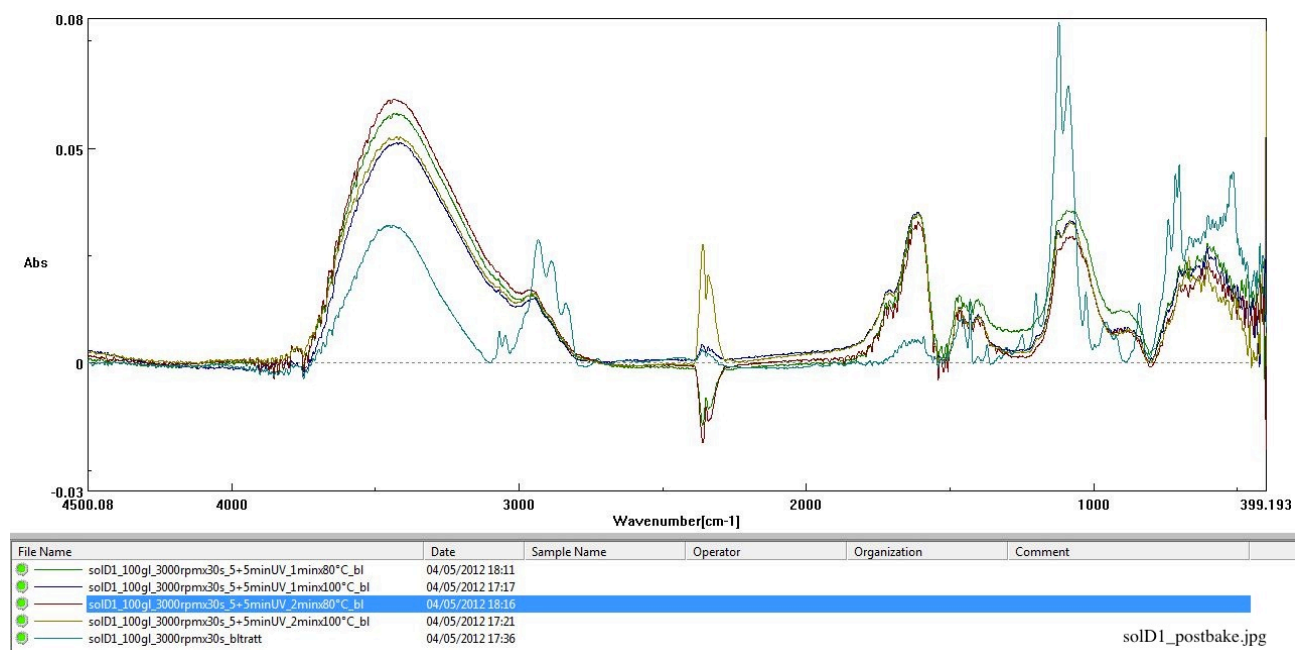


**Figura 4.6:** spettri IR di Sol-D1 110g/l con trattamenti termici a 80°C per 1min e 2 min, e 100°C per 1 min e 2 min

La figura 4.6 riporta la variazioni causate da trattamenti di prebake del materiale Sol D1 110 g/l post deposizione a 3000rpm per 30s. Anche in questo caso come con il post bake del Sol D si ottiene una diminuzione della fase organica nel materiale come mostrano i picchi in calo di CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>3</sub> e CH a 2933, 2830 e 2890, assieme a quelli di elementi organici aromatici di fenili e CH in stretch aromatici e legati al Si (banda di 1125).

Fra i due trattamenti risulta estremamente più efficace il trattamento a 100°C con un calo dei picchi sempre maggiore a quello degli 80°C per 2 min, rendendo il primo trattamento utile nel caso si voglia ottenere un materiale altamente inorganico.

Nel caso di post-bake si denotano le stesse variazioni di banda con un forte aumento dei prodotti di decomposizione quali C=O a 1725 e di idrolisi a 3458 e 1401 (OH), a causa di un calo della presenza di fenili ed elementi aromatici sia percepiti in bande di legame Si-phe sia in bande di sostituenti (Figura 4.7).



**Figura 4.7:** spettri IR di Sol D1 110g/l con trattamenti termici a 80°C per 1min e 2 min, e 100°C per 1 min e 2 min post esposizione di 5+5 min

A partire quindi dall'analisi dei vari trattamenti possibili sul materiale è ideabile una serie di step per ottimizzare la risoluzione del pattern, rendere più resistente il film a fine procedura e rendere accessibile ad un livello industriale la possibilità di scrittura rapida ed efficiente. Sapendo comunque che la chimica e la cinetica del processo di rimozione selettiva sono estremamente complesse, l'uso degli spettri dei trattamenti è solo un punto di partenza per lo sviluppo di una ricetta ottimale.

Naturalmente la scelta di solventi per la rimozione chimica mirata deve portare ad un assottigliamento e quindi ad una rimozione totale solo della parte di resist che ci si propone di attaccare; il forte assottigliamento della seconda parte pregiudica la formazione di un contrasto accettabile e quindi la possibilità di usare la ricetta per lo sviluppo.

Le ricette di sviluppo sono quindi la riproposizione degli step che si erano già visti nel capitolo 4.1. con la differenza che essendo il resist a base di allumina e silicio direttamente scrivibile gli unici trattamenti rimasti sono di pre-exposure bake, esposizione, post-esposure bake, sviluppo nel solvente.

Anche la geometria del pattern determina delle problematiche: strutture con piccoli angoli e piccole dimensioni necessitano normalmente di un trattamento specifico più accurato in quanto zone prime in cui si sviluppa l'attacco e più sensibili per l'effetto di cono di diffrazione che le rende esposte anche in casi in cui non dovrebbero esserlo.

Di seguito si riportano quindi le varie ricette per gli sviluppi chimici selettivi testate fino al 29 giugno e le relative immagini dei pattern ottenute mediante microscopio ottico.

- Sviluppo positivo di Sol-D (Figura 4.8):

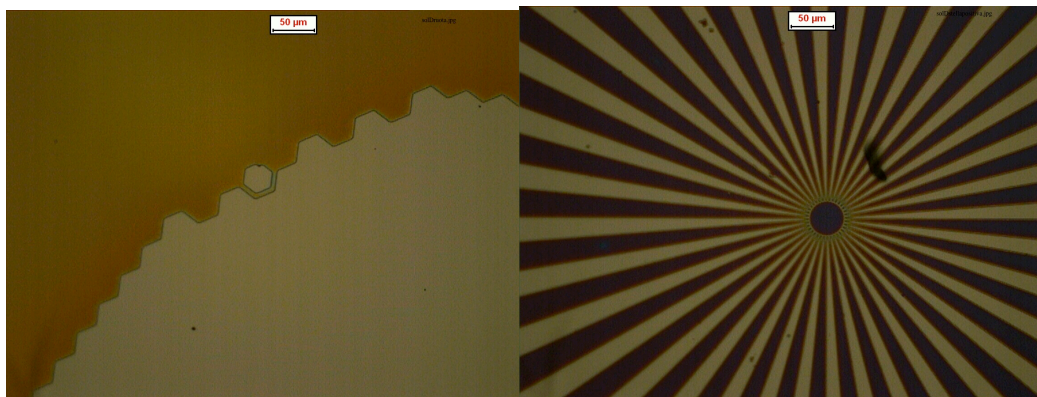
Pre-bake: 10 min a 100°C

Esposizione: 10 min

Post-bake: 1 min a 120°C su hotplate

Solvente: HCl 1N 1: 100 in H<sub>2</sub>O

Tempo di attacco: 35s



**Figura 4.8:** a sinistra Sol-D ingrandimento 20x, particolare di ruota dentata: pre exp bake 10' a 100°C, 10' esposizione UV, post exp bake 1' a 120°C (hotplate), sviluppo in HCl 1N: 100 H<sub>2</sub>O per 40s, a destra Sol-D ingrandimento 5x, geometria radiale: pre exp bake 10' a 100°C, 10' esposizione UV, post exp bake 1' a 120°C (hotplate), sviluppo in HCl 1N: 100 H<sub>2</sub>O per 35s

- Sviluppo negativo di Sol-D (figura 4.9):

Pre-bake: assente

Esposizione:

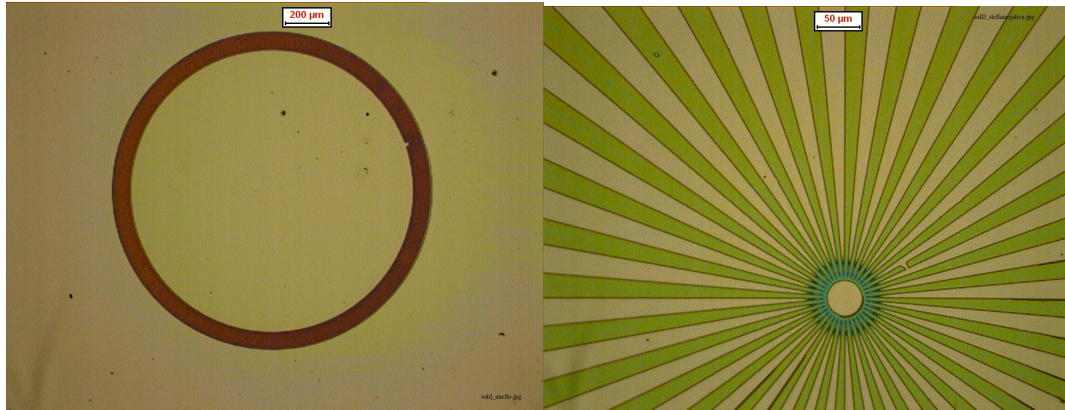
Post-bake: assente

Solvente: HCl 1N 1: 200 in Etanolo

Tempo di attacco: 58s

Note: si sono riscontrate cricche con esposizioni maggiori, per questo si considera l'idea di una diminuzione dell'esposizione UV anche se, dagli spetti IR, la differenza fra non esposto e esposto non è molto forte. Si è scelto un tempo di esposizione di 2min in quanto già a 4 si riscontrano micro-cricche post esposizione. Si propone l'uso

di un filtro IR per eliminare l'effetto termico che potrebbe essere responsabile della degradazione del materiale. Si ottiene un assottigliamento della parte esposta (Figura 4.9).



**Figura 4.9:** a sinistra Sol-D ingrandimento 5x, geometria ad anello: 2' esposizione UV, sviluppo in HCl 1N: 200 EtOH per 58s, a destra Sol-D ingrandimento 20x, particolare di geometria a raggiera: 2' esposizione UV, sviluppo in HCl 1N: 200 EtOH per 58s

- Sviluppo positivo di Sol-D1:

Pre-bake: assente

Esposizione: 5 min + raffreddamento + 5 min

Post-bake: assente

Solvente: NaOH 1N 1: 30 in H<sub>2</sub>O

Tempo di attacco: 44 s per strutture ad alta risoluzione, 34 s per strutture a risoluzione inferiore

Note: Nel caso di un pattern a minore risoluzione si ottiene un tempo di attacco di circa 28s con una buona risoluzione sia di reticoli che di strutture circolari e dentellate.

Nel caso dello stampo a raggiera a massima risoluzione si aumenta il tempo di attacco a 40s, l'inconveniente è la formazione di un attacco chimico sulle punte delle raggiera a massima risoluzione che genera una zona ad anello senza film.

Con l'uso del raffreddamento post esposizione si sono riuscite ad ottenere maggiori risoluzioni con il problema della bassa ripetibilità.

Nel caso di struttura semplice a risoluzione maggiore si ha un assottigliamento dell'esagono del film non esposto, la presenza di sharp edge e un ottimo controllo sulla risoluzione grazie allo sviluppo perfetto dell'esagono della ruota dentata.

L'uso del post exp bake tende a generare un maggiore effetto di attacco chimico selettivo sulle punte del pattern a massima risoluzione di maschera (figura 4.10).



**Figura 4.10:** a sinistra Sol-D1 ingrandimento 20x, particolare di ruota dentata: 5'+5' esposizione UV, sviluppato in NaOH 1N:30 H<sub>2</sub>O per 34 s, a destra Sol-D1 ingrandimento 20x: particolare di geometria radiale, 5'+5' esposizione UV, sviluppo in NaOH 1N: 30 H<sub>2</sub>O per 40s

- Sviluppo negativo di Sol-D1 (figura 4.11):

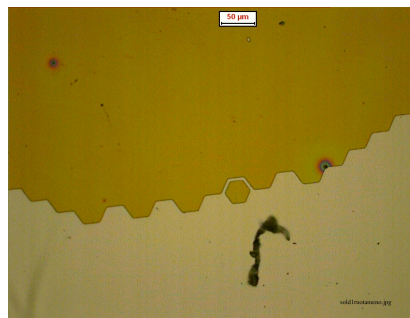
Pre-bake: 5 min a 100°C

Esposizione: 5 min

Post-bake: 5 min a 120°C

Solvente: HCl 1N 1: 100 in Etanolo

Tempo di attacco: 4s



**Figura 4.11:** Sol-D1 ingrandimento 20x, particolare di ruota dentata: pre exp bake 5' a 100°C, 5' esposizione UV, post exp bake 5' a 120°C su hotplate, sviluppo in HCl 1N: 100 EtOH per 4s



### **4.3 Imprinting**

La tecnica di nano-imprinting fa parte delle tipologie di litografia nanometrica, essa permette tramite l'uso di uno stampo la formazione del pattern superficiale tridimensionale tramite pressione.

La procedura, sperimentata per la prima volta su polimeri termoplastici in quanto possiedono basse temperature di transizione vetrosa, permette il trasferimento del modulo posto sulla superficie dello stampo anche se esso è morbido e flessibile, in quanto tramite una pressione su un materiale duro ammorbidito con proprietà meccaniche diverse da quelle dello stampo si può ottenere la formazione di un pattern trasferito.

Un ruolo fondamentale lo detiene il processo di indurimento del materiale che replica il pattern, in quanto se esso inizialmente deve essere morbido per poter assumere la forma del pattern impresso, deve poi essere indurito per mantenerla nel tempo prima che lo stampo abbandoni il solco formatosi.

I materiali polimerici termoplastici vengono quindi scaldati per portarli ad uno stato viscoso che permette la formazione del pattern per pressione, e infine raffreddati per mantenere la forma.

Lo stato viscoso è necessario in quanto permette con film di polimeri sottili la formazione di un pattern estremamente preciso e ad alta risoluzione, senza l'uso di sorgenti UV che necessitano di materiali con strutture capaci di assorbire la bande di lunghezza d'onda emessa, e reazioni chimiche.

La tecnica prende quindi il nome di NIL (nano-imprinting lithography), detta anche HEL (hot embossing lithography), e prevede una maggiore risoluzione rispetto alla tecniche di fotolitografia che possiedono la problematica di formare resist positivi e negativi, di trovare un adeguato solvente per l'attacco chimico specifico e che generano una variazione delle proprietà del resist durante l'esposizione. L'uso di uno stato viscoso per il trasferimento di pattern non permette però l'eliminazione completa di un layer residuo al di sotto della struttura che si formata, in quanto per effetto di moto viscoso il polimero occupa le zone concave dello stampo, generando il pattern.

Si procede quindi, post raffreddamento ed indurimento, alla rimozione del layer residuo con un effetto di erosione omogenea su tutto il film patternato.

Durante la fase di pressione e di formazione del pattern ha un ruolo importante il peso molecolare del polimero (o anche dell'ibrido O/I) in quanto la Temperatura di transizione vetrosa e la viscosità dipendono fortemente da esso. Si ha quindi che catene più corte possono

muoversi molto più facilmente per moto viscoso, occupando la zona dello stampo vuota e formando la struttura finale che dovrà essere poi trattata ed indurita, al contrario catene più lunghe, che generano un peso molecolare maggiore, aumentano la viscosità e rallentano il processo anche se permettono un maggiore contrasto fra zone esposte alla tecnica EBL.

Lo stato viscoso permette quindi un moto più libero delle catene e una diminuzione delle forze di Van der Waals e degli entanglements.

Nel nostro caso si è voluto utilizzare come materiale per la formazione del pattern Sol-D e un pattern ricoperto di silano, coating usato per prevenire l'usura e l'adesione.

Per trasferire il pattern si è impiegata una pressa a piatti paralleli.

La procedura prevede la creazione di un sandwich di film di Nafion posti al di sotto del campione di substrato su cui è stato depositato del Sol-D e sopra lo stampo protetto dal silano, in modo tale da impedire la coesione con le piastre della pressa che possono essere scaldate.

Si è pressato il campione per , successivamente si è attuato un riscaldamento, al fine di reticolare il sistema sol gel e fargli mantenere la forma assunta, dalla temperatura ambiente fino a 60°C.

Raggiunto il valore, si è mantenuta la pressione per 5 min con il trattamento isoterma.

Nel caso dell'imprinting è utile analizzare lo spessore del materiale iniziale in modo tale da avere il minimo spessore possibile di residual layer.

Tramite l'uso di un profilometro si sono analizzati gli spessori del Sol-D a varie velocità di spin.

L'inconveniente principale del profilometro è che necessita di un materiale che non ceda per la pressione della punta.

Il Sol-D se non trattato termicamente si è mostrato troppo poco resistente e quindi si è dovuta operare una cottura a 60°C per 10 min che ha determinato una contrazione del materiale, alterando i risultati finali di imprinting in quanto il trattamento pre tecnica non è stato operato.

Il materiale si è dimostrato comunque capace di riprodurre con ottima risoluzione in pattern fornito dallo stampo anche se con un layer di materiale residuo troppo elevato per essere efficacemente eliminato con l'uso della ricetta per lo sviluppo positivo.

Una soluzione sarebbe l'analisi degli spessori mediante l'uso di un elissometro, che non sfrutta proprietà meccaniche ma di carattere ottico.





# Conclusioni

I materiali ibridi O/I, Sol gel D e D1, sviluppati a partire dalla tecnica sol gel, costituiscono un'ottima soluzione adatta alla replica di nano-pattern tramite fotolitografia con le specifiche ricette di sviluppo selettivo.

Questo è possibile grazie all'uso di modificatori di reticolo organici (fenili) che degradando con la presenza di una sorgente UV determinano una variazione chimica nella zona esposta rendendo possibile un attacco selettivo.

Se gli sviluppi hanno dato buone risoluzioni bisogna anche ricordare che il materiale è soggetto ad una instabilità a causa dei precursori estremamente reattivi con l'umidità dell'atmosfera.

Nel caso di alti tassi di umidità si avranno film disomogenei e impossibili da usare per lo sviluppo in quanto gli elementi che lo costituiscono reagiscono durante la deposizione con l'umidità generando una struttura inadatta.

Si consiglia quindi l'uso di un'atmosfera controllata a base di Ar o N<sub>2</sub>.

Le immagini proposte nel § capitolo 4 mostrano le potenzialità del materiale nel campo della fotolitografia.

Il materiale sol D diviene anche estremamente importante in quanto capace di trasferire pattern non solo mediante fotolitografia ma anche mediante una tecnica di imprinting che deve essere maggiormente sviluppata e testata, ma che si è dimostrata possibile.

Gli ibridi O/I si dimostrano quindi estremamente duttili e utili nel campo della litografia permettendo sia formazione di pattern mediante tecniche UV a basso costo e rapide o con tecniche d'imprinting a maggiore risoluzione che possono essere sviluppate mediante le ricette già conosciute per ridurre al minimo i valori del residual layer.



# Riferimenti bibliografici

- Q.L. Liang, G.Y. Zhao, J.G. Lu, Synthesis and fine patterning of organic–inorganic composite  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  thick films, *ScienceDirect*, School of Material Science & Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China
- Gaoyang Zhao, Huangli Zhang, Yuanqing Chen and Haijun Peng, Fabrication of YBCO film patterns and their properties, *IOPscience*, School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, People's Republic of China
- Nguyen Thanh Binh, Nguyen Tat Thanh, Duong Thanh Trung, Nguyen Thanh Huong and Le Quoc Minh, Fabrication of Planar Waveguide Chip for Splitting or Combining an Infrared Light Beam, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 52, No. 5, May 2008, pp. 1501-1505, Institute of Materials Science (IMS), Vietnamese Academy of Science and Technology, 18-Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
- Erika Zanchetta, Giovanna Brusatin, Realizzazione di Micro e Nano strutture con Materiali Ibridi Organico/Inorganici, *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali*, Università degli studi di Padova

## Siti web

<http://www.sigmaaldrich.com> (ultimo accesso 17/09/12)

<http://www.gstatic.com> (ultimo accesso 17/09/12)