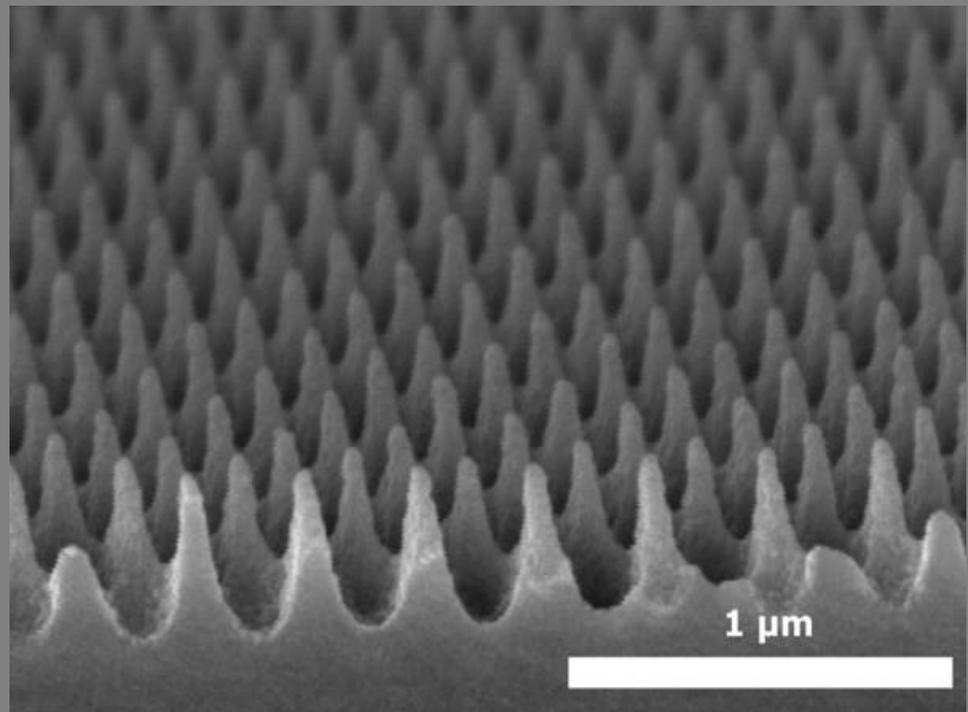


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento di Ingegneria Industriale
C.d.l. Ingegneria dei Materiali (509)
A.A. 2011/2012

STUDIO E SVILUPPO DEL PROCESSO DI IMPRINTING SU RESIST COMMERCIALE E SU MATERIALI IBRIDI A BASE DI ITO



AHEAD OPTOELECTRONICS, INC.
5F, No.66 Jian-San Road Chung-ho, New Taipei City 235 Taiwan

Relatore Prof. Giovanna Brusatin
Correlatore Dr. Laura Brigo

Nicola
Del Debbio



Sommario

1	INTRODUZIONE	3
2	NANO-IMPRINTING-LITOGRAPHY	5
2.1	introduzione	5
2.2	Fabbricazione master	7
2.3	Funzionalizzazione con SAM	8
2.4	Deposizione del resist	9
2.5	Pre-bake	10
2.6	Post-bake.....	11
2.7	Metodologie di stampa.....	11
2.8	Utilizzi	12
2.8.1	Breve introduzione ai dispositivi plasmonici	12
2.9	Conclusione	13
3	ANALISI DEI MASTER UTILIZZATI.....	14
3.1	Indice rifrazione	14
3.2	Master	15
4	CARATTERISTICHE DI FLUIDI VISCOSI	20
4.1	Introduzione	20
4.2	Termoplastici-termoindurenti	21
4.3	Viscosità.....	22
5	PRESENTAZIONE DEGLI STRUMENTI UTILIZZATI.....	24
5.1	Spettrofotometro UV-VIS	24
5.1.1	Sfera integratrice.....	26
5.2	FTIR.....	27
5.3	Ellissometro	28
5.4	AFM, Atomic Force Microscope	31
5.5	Pressa idraulica a colonna.....	32
6	SISTEMI ANALIZZATI	33
6.1	PMMA	34
6.1.1	Introduzione.....	34
6.1.2	Sintesi	35
6.1.3	Spinning.....	36
6.1.4	Prebake	37
6.1.5	Caratterizzazione	38
6.1.6	Imprinting	41

6.1.7	Postbake.....	45
6.1.8	Conclusione	45
6.2	ITO-TiO ₂	46
6.2.1	Introduzione.....	46
6.2.2	Sintesi	48
6.2.3	Spinning.....	50
6.2.4	Prebake	51
6.2.5	Caratterizzazione	52
6.2.6	Imprinting	54
6.2.7	Postbake.....	65
6.2.8	Analisi per utilizzo nella SPR.....	67
6.2.8	Conclusione	67
6.3	ITO-BFDGE	68
6.3.1	Introduzione.....	68
6.3.2	Sintesi	69
6.3.3	Spinning.....	69
6.3.4	Prebake	70
6.3.5	Caratterizzazione	70
6.3.6	Imprinting	71
6.3.7	Postbake.....	75
6.3.8	Conclusioni.....	75
7	CONCLUSIONI.....	76
8	Abstract e poster presentati in occasione della conferenza 37 th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE 2011), Berlin, Germany, 19- 23/09/2011.	79
9	BIBLIOGRAFIA	82

1 INTRODUZIONE

Ad oggi uno sguardo sempre più interessato è volto verso i materiali ibridi, in particolare quelli organico/inorganici (hybrid organic inorganic, HOI) sia per la le loro particolari proprietà che per il loro basso costo e versatilità di sintesi.

I vantaggi dei composti HOI risiedono nella compresenza di alcune proprietà caratteristiche derivanti dai diversi componenti utilizzati. La combinazione della parte inorganica, generalmente a base di ossidi, con elevata resistenza, , trasparenza e stabilità termica si unisce alla parte organica che offre caratteristiche di basse temperature di sintesi e quindi generalmente bassi costi di produzione.

La particolarità di questi materiali risiede nei legami forti che si creano fra la matrice inorganica e le specie organiche oltre alla possibilità di essere drogati con nanoparticelle atte ad modificare particolari caratteristiche.

Tali vantaggi rendono questi materiali ottimi nel campo dell'ottica, per creare componenti che richiedono accuratezza nanometrica nelle strutture e particolari indici di rifrazione, nonché proprietà chimiche e meccaniche migliorate.

Il lavoro svolto in questa tesi è incentrato sulla creazione e caratterizzazione di un resist ad alto indice di rifrazione e/o con proprietà aggiuntive come: conducibilità, durezza, e resistenza meccanica da utilizzare nella tecnica NIL (nanometric-imprinting-lithography).

Si metteranno a confronto due tipologie di resist; quelle polimeriche commerciali, come il PMMA e quelle HOI a base di ITO direttamente patternabili.

Come prima trattazione va fatto notare che la seconda tipologia di resist sopra elencata possiede notevoli vantaggi, quali economici per la velocità del processo di imprinting e per la reperibilità dei materiali richiesti. In oltre questi pattern possiedono alcune caratteristiche peculiari come la conducibilità e l'elevata capacità termica oltre a buone resistenze chimico-fisiche.

D'altro canto non bisogna dimenticare che i resist commerciali polimerici possiedono un'ottima facilità sia di deposizione che di stampa, oltre ad offrire buone caratteristiche ottiche.

L'elaborato si dividerà in due macro aree distinte; la prima, quella procedurale, consisterà nell'analisi della tecnica NIL e nella descrizione dei processi esecutivi e delle tecniche di analisi utilizzate quali FT-IR, UV-VIS, ELLISSOMETRIA.

La seconda, quella sperimentale, verterà invece su sintesi, utilizzo e caratterizzazione del resist, cioè la descrizione sperimentale.

I sistemi che verranno analizzati in questo elaborato sono di diversa tipologia;

Il primo ad essere stato caratterizzato è il polimero PMMA (polimetilmetacrilato), utilizzato per la sua facilità di esecuzione e per l'abbondanza di trattazioni scientifiche sul sistema, usato da noi come trainer di partenza.

Il secondo è un composto HOI formato da nano-particelle di ITO disperse in una matrice di TITANIA, questo sistema è molto innovativo e quindi avrà una prevalenza in questa trattazione data la mole di lavoro svolto e la complessità della sua caratterizzazione.

Vi è anche un terzo sistema sul quale abbiamo concentrato le nostre attenzioni, ed è un composto HOI di nano-particelle di ITO legate da un polimero termoindurente denominato BFDGE (Bisphenol F diglycidyl ether).

Questo ultimo sistema è molto interessante perché offre una minore difficoltà di imprinting e un alto indice di rifrazione, nonché un alto spessore del resist.

2 NANO-IMPRINTING-LITHOGRAPHY

2.1 Introduzione

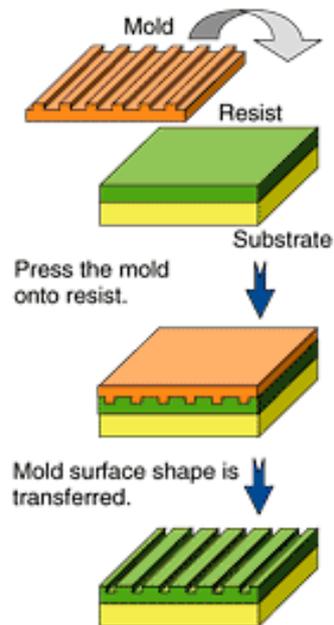


Figura (1) : schema visivo delle varie fasi del processo NIL.

La tecnica NIL è di grande interesse nel campo dell'industria per la sua velocità di esecuzione, la sua accuratezza nella riproduzione di nano-strutture e il suo basso costo.

Questa tecnica consiste in una effettiva deformazione in campo viscoelastico indotta da una pressione su di un resist (campione), a carico di un master (stampo).

Gli elementi necessari sono uno stampo con definiti pattern superficiali (micro o nano-strutture) e un adeguato resist che può essere deformato e indurito per preservare la forma dell'impressione.

I master utilizzati possono essere di varie tipologia di materiale solido che abbia una elevata resistenza e durata nel tempo, di solito i più usati per la produzione sono: silicio, materiali dielettrici (ad esempio, biossido di silicio o nitrato di silicio), metalli (ad esempio, nichel), polimeri elastomerici (silossanici).

Qualora la pressione esercitata sullo stampo sia elevata una notevole resistenza degli stampi è necessaria per evitare una possibile flessione del master con un conseguente gradiente di penetrazione sul resist. Se invece il resist è sufficientemente fluido si

possono utilizzare basse pressioni (anche esercitate manualmente) e master elastomerici. Considerazioni per la selezione dei materiali dello stampo comprendono caratteristiche come la durezza, compatibilità con tecniche di micro e nanofabbricazione tradizionali, e basso coefficiente di dilatazione termica.

Quest'ultimo parametro risulta particolarmente importante nel processo NIL, dove una temperatura di oltre 100 ° C è tipicamente richiesta nella fase di imprinting. Una mancata corrispondenza termica tra il master e il substrato può provocare distorsioni nel pattern o crescita dello stress durante il ciclo di raffreddamento, diminuendo così fedeltà e precisione dell'imprinting.

A questo proposito, un master di Silicio accoppiato con un substrato del medesimo materiale crea un connubio perfetto per applicazioni che richiedono precisione, dimensioni critiche e controllo di sovrapposizione.

La procedura NIL possiede il vantaggio di essere veloce, precisa e a basso costo, a meno del processo di fabbricazione dei master.

Il processo di NIL è composto da due operazioni distinte: la stampa (imprinting) e il trasferimento del pattern (pattern transfer). Nel primo stadio si ha l'effettiva deformazione plastica del resist sotto l'azione meccanica del master mediante l'applicazione di pressione, questa è la fase più importante del processo perché è in questa che si ha in effettivo il trasferimento delle strutture sul film. Ci sono vari fattori che devono essere tenuti in considerazione per la buona riuscita della stampa. Le due fondamentali sono la pressione e la temperatura di imprinting, che devono essere ottimizzate in base al tempo di esecuzione dei processi, al fine di creare, per ogni sistema scelto, la procedura che meglio riproduce le micro/nano strutture sul resist. Il secondo stadio consiste in un processo anisotropo di etching chimico o fisico (ovvero mediante opportuni reagenti o mediante plasma), atto a rimuovere il residual layer, ovvero il resist che non ha ricevuto le nano-strutture, e a trasferire poi il pattern su silicio ad esempio. Una richiesta cruciale per ottenere un buon "pattern transfer" è di avere esclusivamente le repliche delle strutture sul resist, e l'eliminazione del materiale in eccesso. In quest'ottica si tende a creare campioni con il minor residual layer possibile, creando spessori confrontabili con la profondità delle strutture del master da utilizzare.

In questa elaborato utilizzeremo esclusivamente il primo stadio della tecnica NIL e

master commerciali. I film polimerici o ibridi ottenuti, caratterizzati da specifiche micro o nanostrutture, costituiranno il dispositivo finale.

Lavoreremo con film spessi rispetto alla profondità delle strutture del master,. Questa metodologia prende il nome di Litografia Hot-Embossing (HEL), e risulta meno complessa rispetto alla tecnica di NIL.

2.2 Fabbricazione master

Nonostante siano stati utilizzati master commerciali, si descrive brevemente la procedura di fabbricazione di un master. In primo luogo si riveste (es. spin-coating) (2.4) un substrato (es. silicio) con un polimero adeguato, seguito dalla definizione del pattern su di esso attraverso la litografia .

Per questa ultima si può optare per varie tecniche:

- litografia UV per pattern micrometrici,
- litografia a fascio elettronico per pattern nanometrici
- litografia interferenziale
- NIL

La seconda fase è la deposizione di una maschera composta da un materiale duro come un metallo (es. nichel) sul polimero.

La terza fase è quella chiamata “lift-off” nella quale tramite lavaggio chimico si asporta il polimero dal substrato, lasciando solo il metallo nelle giuste posizioni.

La quarta e ultima fase consiste nell'asportare il silicio del substrato ove non è mascherato. Questa operazione si compie con un processo chiamato RIE (Reactive-ion etching).

In figura (2) sono schematizzate le varie fasi sopra descritte.

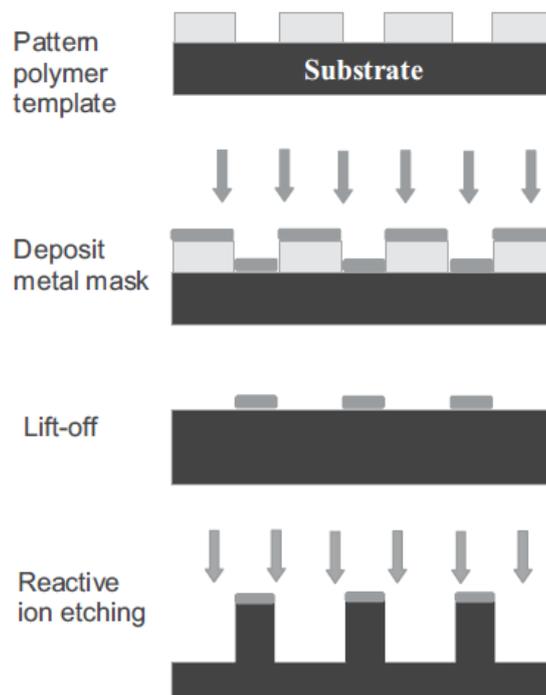


Figura (2) : schema visivo delle varie fasi nella creazione di master digitali.

2.3 Funzionalizzazione con SAM

Per evitare l'adesione del master al resist, si ricoprono le strutture con un SAM (Self Assembly Monolayer), ovvero si immerge il master in una soluzione composta da un solvente e un silano che creano un singolo strato sul master evitandone l'adesione.

La molecola di silano possiede una parte idrofobica (coda) e una idrofilica (testa) che permettono da un lato il fissaggio ai gruppi OH presenti sulla superficie del master, dall'altro una capacità di anti-adesione una volta posto il master a contatto con il resist.

Antecedente all'applicazione del SAM è l'attivazione del master con particolari soluzioni fortemente acide o basiche (ad es. la cosiddetta soluzione Piranha) che espongono i gruppi OH sulla superficie. Questa procedura si può effettuare solo su master in silicio poiché su quelli in Nichel si avrebbe la corrosione delle strutture.

L'adesione del SAM avviene, come in figura (3), da parte della testa del silano che va a formare legami con i gruppi OH esposti sulla superficie lasciando all'esterno le code

che sono le responsabili della diminuzione di adesione del resist.

Si possono usare differenti varietà di silano, noi abbiamo utilizzato l'Octadeciltriclorosilano disciolto in eptano anidro. L'intera operazione va effettuata in camera a guanti con un umidità inferiore al 12%. Il master deve rimanere in immersione per un minimo di 6 ore, poi viene estratto dalla soluzione, risciacquato col solo solvente ed asciugato in flusso d'azoto.

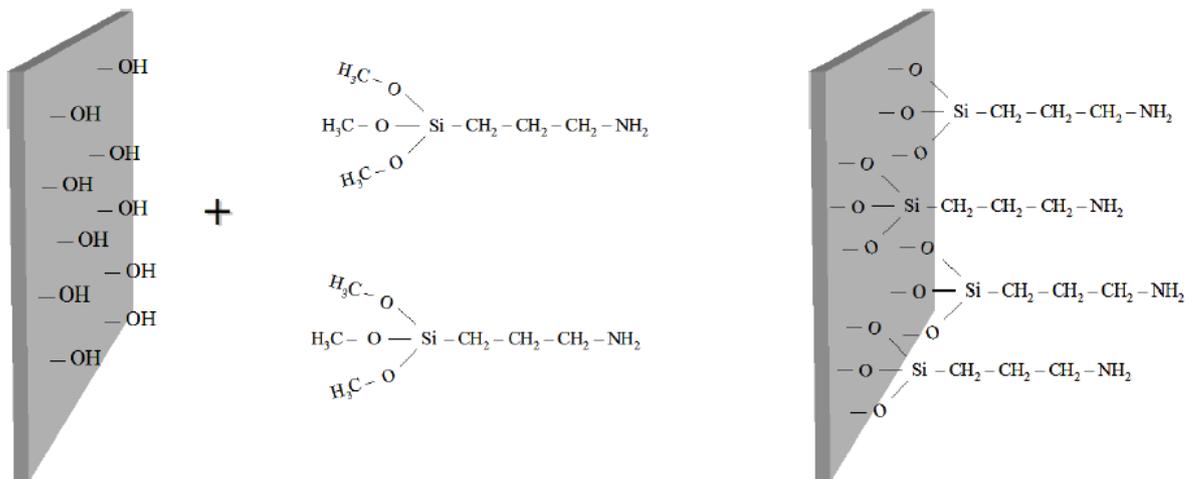


Figura (3): schema visivo delle reazioni che avvengono durante la creazione del SAM sul master.

2.4 Deposizione del resist

Il metodo da noi utilizzato per la deposizione del film sul substrato è chiamato spin-coating, e consiste nello sfruttamento della forza centrifuga per stendere un film omogeneo e uniforme su di un substrato adeguato.

Questo metodo non è esente da problematiche, in maggioranza dovute ai gradienti di evaporazione dei solventi che portano alla creazione di ondulamenti nel film, figura (4).

La formazione delle strie non è un fattore da sottovalutare, un buon resist omogeneo nella deposizione migliora sensibilmente la qualità della stampa nonché le proprietà finali del ricoprimento strutturato.

Le strie che si notano in figura (4) sono prodotte dai diversi valori di tensione di evaporazione che si trovano sulla superficie del resist dovuti a loro volta dalla

disomogeneità della soluzione.

Questo gradiente creatosi fa sì che si accumuli materiale nella zona dove la tensione è maggiore (colline) a discapito della zona ove la tensione di evaporazione è minore (valli). Il prodotto finale è un film striato più difficile da stampare e meno efficiente dal punto di vista ottico. Questo effetto è di solito incrementato con l'aumentare dello spessore del film, quindi per bassi giri al minuto (rpm) e brevi tempi di spin-coating.

Possibili soluzioni, oltre che alla variazione del solvente utilizzato e alla sua concentrazione, sono la ricerca combinazioni ottimali di rpm e durata in fase di rampa.

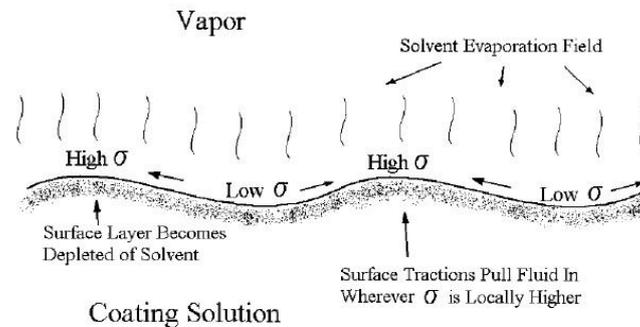


Figura (4) : rappresentazione del processo di evaporazione del solvente di un resist durante la fase di deposizione per spin-coating.

2.5 Pre-bake

Il pre-bake consiste in un trattamento termico antecedente all'azione di stampa atto all'eliminazione di parte del solvente residuo e all'indurimento del film. Questo trattamento non risulta sempre favorevole perché, ad esempio, può causare l'indurimento precoce di un resist termoindurente, con conseguente riduzione della viscosità del materiale e possibile perdita di fedeltà nella stampa.

2.6 Post-bake

Il post-bake consiste in un trattamento termico successivo all'azione di imprinting, con lo scopo di stabilizzare il coating micro/nano strutturato, ottenere specifiche proprietà ottiche, e rendere il dispositivo più durevole nel tempo.

Noi ci siamo concentrati su 2 diversi tipi di trattamenti post-imprinting

- trattamento termico a 500°C per 30 minuti (post-bake)
- trattamento di esposizione a radiazione UV per 10 minuti (UV-assisted thermal imprinting)

Questa tipologia di trattamenti serve ad omogeneizzare e densificare il resist, così da ottenere specifiche proprietà ottiche, e da migliorarne le proprietà meccaniche come la resistenza e la durezza.

2.7 Metodologie di stampa

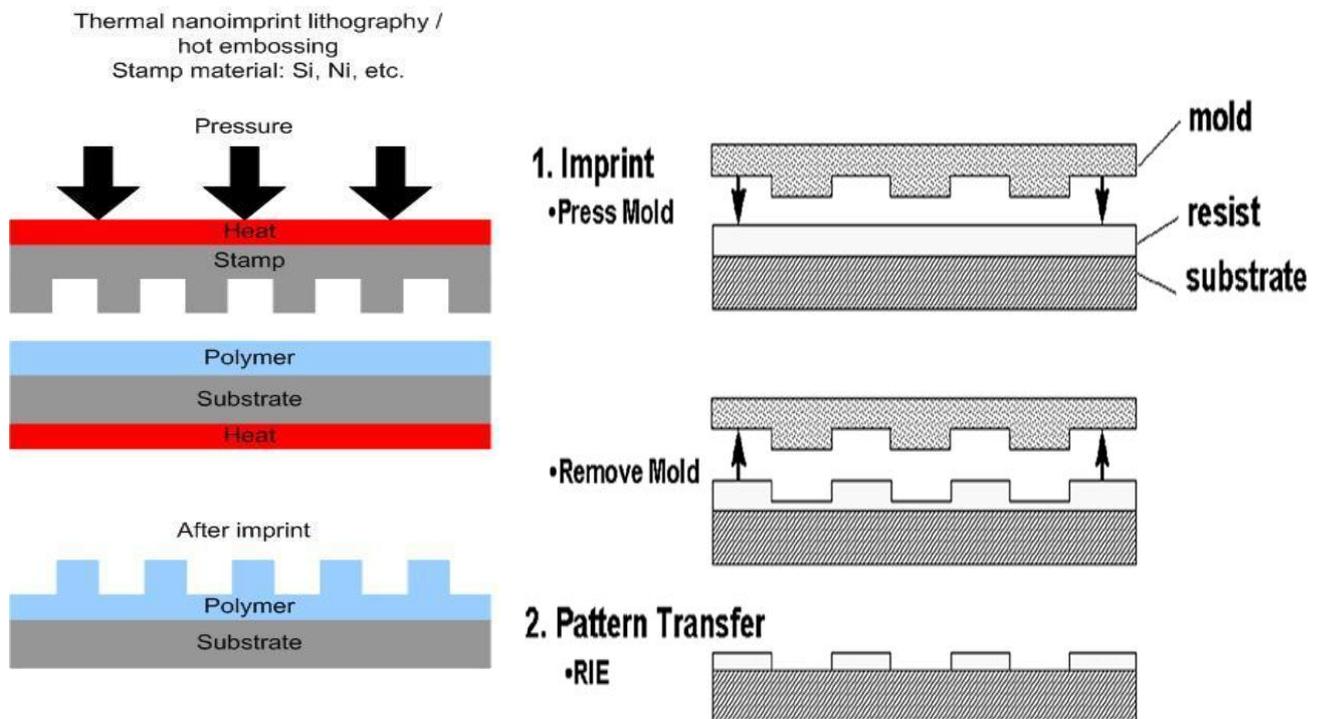


Figura (5) : rappresentazioni grafiche di due possibili tecniche di stampaggio. A destra la tecnica chiamata NIL, ottimizzata per trasferimento del pattern sul substrato, e a sinistra la tecnica di Hot-Embossing.

La figura (5) mostra la differenza fondamentale fra la tecnica NIL (cui fa seguito il processo di pattern transfer sul substrato) e la tecnica Hot-Embossing da noi sfruttata.

Durante il processo di stampa, i principali parametri che dobbiamo tenere sotto controllo sono: la pressione di carico sul campione, la temperatura di lavoro e il tempo di trattenuta in pressione. Il nostro lavoro è stato proprio quello di ottimizzare il processo agendo su queste variabili, al fine di incrementare la qualità e fedeltà delle repliche, ed assicurare una certa ripetibilità dell'imprinting. Chiaramente le procedure di imprinting sono strettamente correlate al materiale di cui è costituito il resist, ed in particolare saranno diverse nel caso si utilizzi un resist polimerico termoplastico (come il PMMA) od un resist ibrido termoindurente.

2.8 Utilizzi

Questa tecnica è usata per creare prodotti atti ai più svariati utilizzi sia nel campo dell'ottica che in quello dell'elettronica. Con pattern antiriflesso si possono creare componenti ottici di alta precisione, con altri tipi di master digitali, sinusoidali o a retico 2-dimensionale si può fabbricare componentistica utile nel campo della microfluidica e nel campo della plasmonica, come descritto in seguito.

2.8.1 Breve introduzione ai dispositivi plasmonici

I plasmoni polaritoni di superficie sono onde elettromagnetiche, accoppiate ad oscillazioni collettive di elettroni, che si propagano all'interfaccia fra un metallo ed un dielettrico, e decadono esponenzialmente in intensità più ci si allontana dalla superficie. Il confinamento di questi campi elettromagnetici all'interfaccia, li rende molto sensibili a cambiamenti nelle proprietà ottiche dei mezzi in cui si propagano.

Per questo motivo, i plasmoni polaritoni di superficie sono largamente sfruttati nei dispositivi per sensoristica. Infatti, i cambiamenti nelle caratteristiche di propagazione e nel profilo spaziale dei modi plasmonici sono strettamente correlati a variazioni nell'indice di rifrazione del dielettrico, dovuti ad esempio all'adsorbimento di una

molecola da rilevare.

Per eccitare i plasmoni di superficie, non è sufficiente che la radiazione luminosa incida all'interfaccia metallo-dielettrico, ma è necessario che l'interfaccia sia opportunamente modulata a formare un reticolo di diffrazione, oppure la radiazione vien fatta incidere all'interfaccia attraverso un prisma (Figura 6).

I metalli tipici che supportano la propagazione di plasmoni di superficie sono argento e oro, ma è noto che sono idonei allo scopo anche metalli quali rame, titanio o cromo.

In figura 6 è schematizzato un cristallo plasmonico 1-dimensionale (grating plasmonico). Un fascio monocromatico e di polarizzazione opportuna, incide all'interfaccia fra i layer di metallo, modulato sinusoidalmente, e di dielettrico.

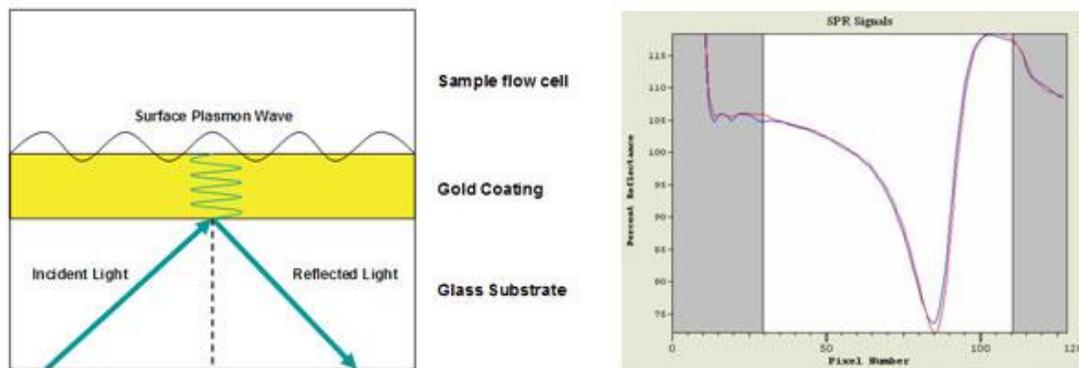


Figura (6): schema macroscopico della reazione di SPR dovuto ad un raggio incidente.

Nello spettro di riflettività del sistema si osserva la creazione di una risonanza (un minimo di riflettività) dovuta all'eccitazione dei plasmoni a carico del raggio luminoso incidente.

2.9 Conclusione

Lo studio presentato in questo progetto di tesi è incentrato nel controllo e nell'ottimizzazione dei parametri di processo per la tecnica di fabbricazione NIL. Verranno presi in considerazione resist polimerici commerciali termoplastici, e sviluppati resist ibridi termoindurenti. Strutture micrometriche o nanometriche verranno trasferite su film, e la qualità delle repliche verrà caratterizzata con la tecnica di microscopia a scansione a forza atomica (AFM).

3 ANALISI DEI MASTER UTILIZZATI

3.1 Indice rifrazione

L'indice di rifrazione di un materiale è un parametro macroscopico, solitamente indicato col simbolo n , che rappresenta il fattore numerico per cui la velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica viene rallentata, rispetto alla sua velocità nel vuoto, quando questa attraversa un materiale.

Essendo funzione della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica e della natura del materiale attraversato, la sua misura in condizioni controllate può essere usata per identificare il materiale stesso.

Le equazioni di Maxwell per il campo elettrico in un mezzo, in assenza di cariche libere, si riducono alla seguente espressione:

$$\nabla^2 E - \frac{1 + \chi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

ossia l'equazione di un'onda che si propaga non alla velocità della luce c , ma ad una velocità di fase inferiore pari a $v = \frac{c}{\sqrt{1+\chi}}$. Il fattore $\sqrt{1+\chi}$ è definito indice di rifrazione n , e può essere espresso in funzione della costante dielettrica ϵ_r e della permeabilità magnetica del mezzo μ_r da $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$.

Quando un materiale presenta assorbimento non è più possibile descrivere l'indice di rifrazione tramite un numero reale ma bisogna definire un indice di rifrazione complesso $\mathbf{n} = n + i k$.

Dove n definisce la velocità di fase con cui si propaga l'onda e k è il coefficiente di estinzione collegato al coefficiente d'assorbimento α del sistema dalla seguente relazione:

$$\alpha = 2\kappa\omega/c$$

avendo posto $\omega=2\pi\nu$ e $c=\lambda\nu$, dove λ è la lunghezza d'onda e ν la frequenza.

L'assorbimento è strettamente legato al fenomeno della dispersione infatti la dipendenza dalla frequenza di n e k implica che queste costanti ottiche non siano indipendenti, ma sono legate dalla relazione di Kramers-Kronig.

3.2 Master

In questo paragrafo i master micrometrici digitali e nanometrici antiriflesso che sono stati utilizzati in questo lavoro di tesi sono presentati, e caratterizzati tramite la tecnica AFM (5.4).

3.2.1 Antiriflesso

Questa tipologia di master è stata creata per eliminare il fenomeno del riflesso da superfici solide. Il funzionamento consiste nell' aumentare gradualmente l'indice di rifrazione del film attraverso la realizzazione di nanostrutture a forma piramidale o simile che “riempiono” gradualmente il film determinandone un conseguente aumento dell'indice di rifrazione da quello dell'aria a quello del materiale di cui è fatto il film. In passato sono state sviluppate due tipologie fondamentali, quelle a *singolo layer*, *multi-layer*, più semplici da realizzare perchè non richiedono l'ottenimento di una nanostrutturazione superficiale.

I ricoprimenti a singolo strato, tuttavia, sono efficaci per solo determinate lunghezze d'onda λ , dipendenti dallo spessore e dal materiale di cui è costituito sia il layer che il substrato; un resist creato con la metodologia multi-layer è considerato disomogeneo e quindi le sue proprietà ottiche, come ad esempio l'indice di riflessione, variano man mano che dalla superficie ci si avvicina al substrato.

In figura (8) si può vedere il raggio incidente I e le varie porzioni di raggio riflesso chiamate R, in oltre si vede che il fenomeno di riflessione si ha quando esiste una differenza apprezzabili di indice di rifrazione.

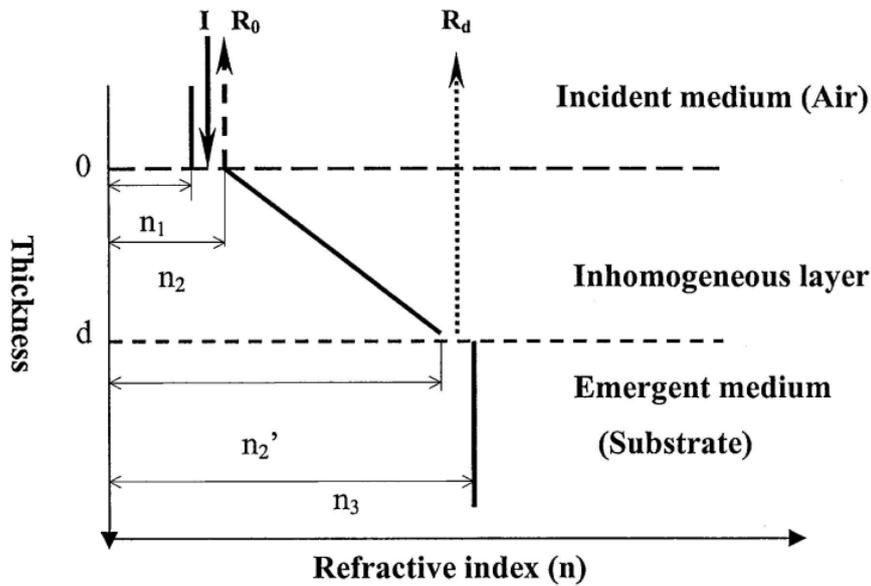


Figura (8) : grafico rappresentante gli effetti di rifrazione e riflessione di un master antiriflesso in relazione allo profondità di incidenza del raggio iniziale.

A differenza del ricoprimento *singolo layer*, quello *multi-layer* allarga il numero delle lunghezze d'onda che minimizzano la loro riflessione tra strato e strato; aumentando il numero degli strati che compongono il ricoprimento, si aumentano le lunghezze d'onda che non generano riflessione.

Quindi selezionando una lunghezza d'onda e confrontando due mezzi a diverso indice di rifrazione con il medesimo spessore fisico d_n , si minimizza l'inevitabile riflessione (con raggio di incidenza normale alla superficie), se i loro indici sono entrambi alti.

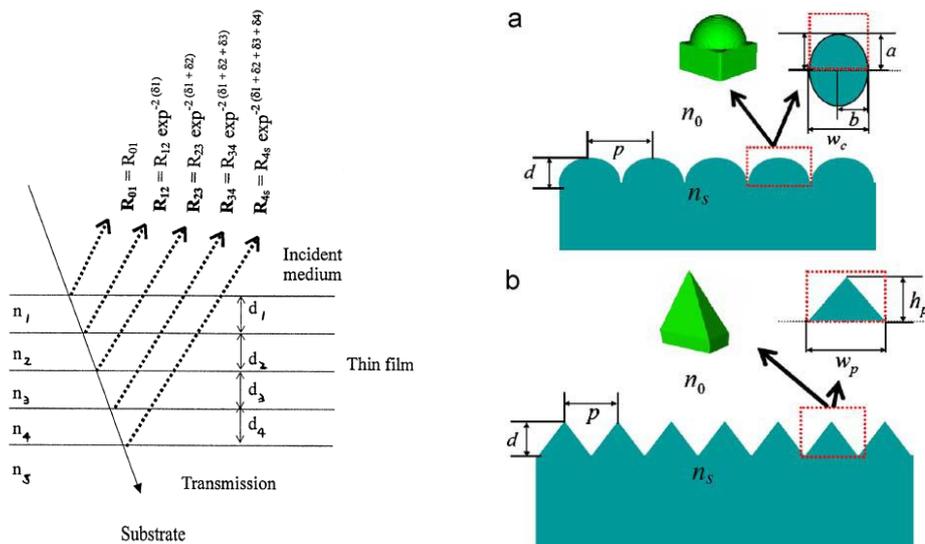


Figura (9) : schema vettoriale della riflessione nel layer disomogeneo. A destra le due strutture antiriflesso aventi prestazioni migliori: piramidali e emisferiche.

Un ulteriore modo per avere gradiente di indici di rifrazione è invece, come accennato, quello di costruire sulla superficie del substrato strutture nanometriche di forma piramidale o conica figura (9) di un ottimale rapporto larghezza - altezza; per la forma di queste strutture, la loro larghezza è crescente mano a mano che ci avvicina al substrato. Il mezzo di propagazione della radiazione luminosa cambia gradualmente quindi varia con esso anche l'indice di rifrazione che passa da quello del mezzo esterno (tipicamente aria $n=1$) all'indice del substrato. Le nano-strutture idealmente dovrebbero toccarsi alla base ricoprendo tutta la superficie del substrato senza lasciare layer residui e/o superficie scoperta.

I master con pattern antiriflesso da noi usati sono 3 tutti in nickel ricavati da un unico master con strutture di altezza nominale 200nm.

- MAQP master antiriflesso quadrato piccolo area 1 cm^2
- MAQG master antiriflesso quadrato grande area 6.25 cm^2
- MARE master antiriflesso rettangolare area 2.5 cm^2

Si effettuano analisi AFM per master antiriflesso quadrato grande.

Modalità acquisizione in contatto, area $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, 512×512 pixel, *frequenza di acquisizione* 0,8 Hz. La morfologia superficiale appare come in figura (10).

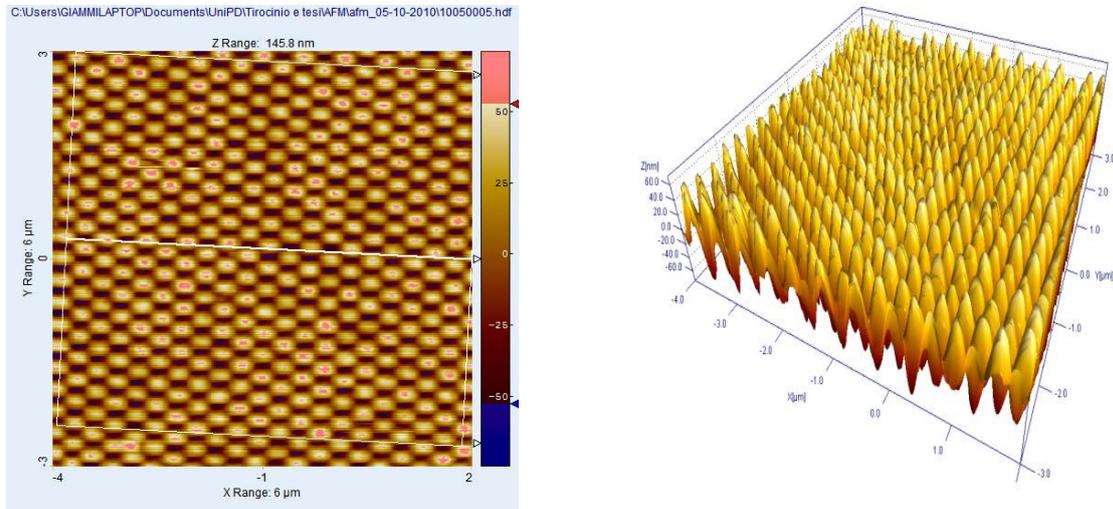


Figura (10) : analisi AFM su master antiriflesso MAQG, area di analisi $6 \times 6 \mu\text{m}^2$.

La curva di Abbott ricavata con il software SPIP 5.1.3 è riportata in figura (11).

L'altezza delle strutture è definita dall'escursione in altezza compresa fra il 3% al 97% della curva di Abbott . Da questa stima ricaviamo che, le strutture piramidali sono alte 105 nm.

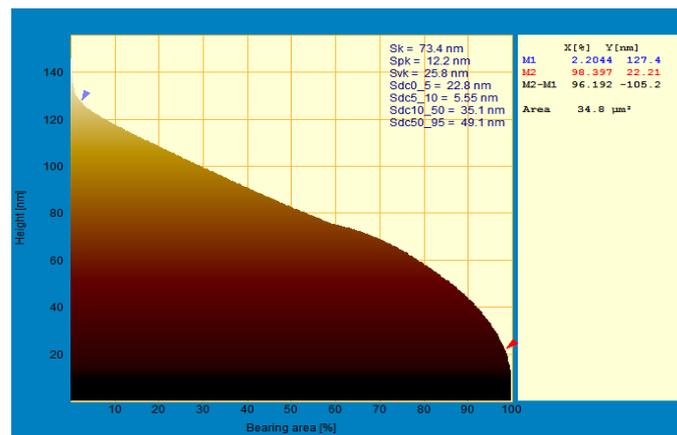


Figura (11) : curva di Abbott (94% di escursione in altezza) dell'analisi compiuta sul master antiriflesso MAQG.

3.2.2 Digitale

In questo caso sono stati utilizzati tre diversi master, ognuno avente un profilo della sezione di tipo digitale:

- *Si406* di area 3 cm^2 , parametri nominali delle strutture: periodo 406 nm, profondità strutture 200 nm;
- *Si350* di area 4 cm^2 , parametri nominali delle strutture periodo 350 nm, profondità strutture 50 nm;
- *Si4mu* di area 1.4 cm^2 , parametri nominali delle strutture periodo $4 \mu\text{m}$, profondità strutture 200 nm;

Si conducono misure su master *Si350*; modalità acquisizione non in contatto, parametri di acquisizione, *frequenza di acquisizione* 1 Hz. Si analizza un'area di $(4.28 \times 4.28 \mu\text{m}^2)$. La morfologia superficiale appare come in figura;

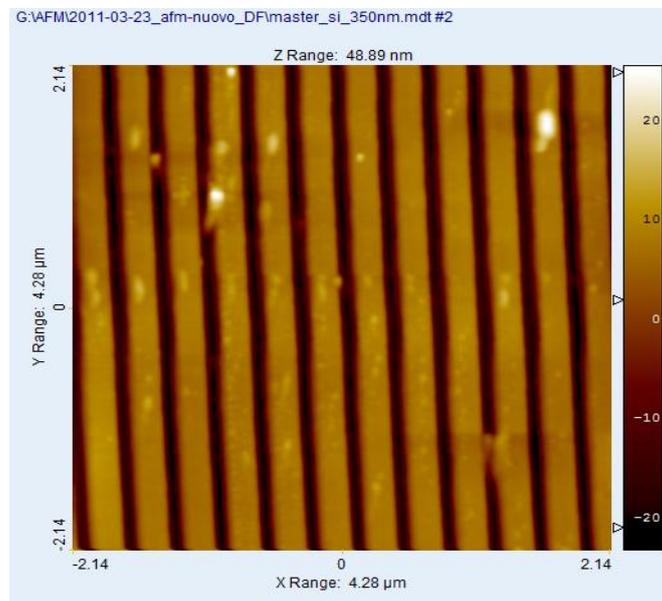


Figura (12) : topografia AFM del master digitale Si350, area di analisi $4.28 \times 4.28 \mu\text{m}^2$.

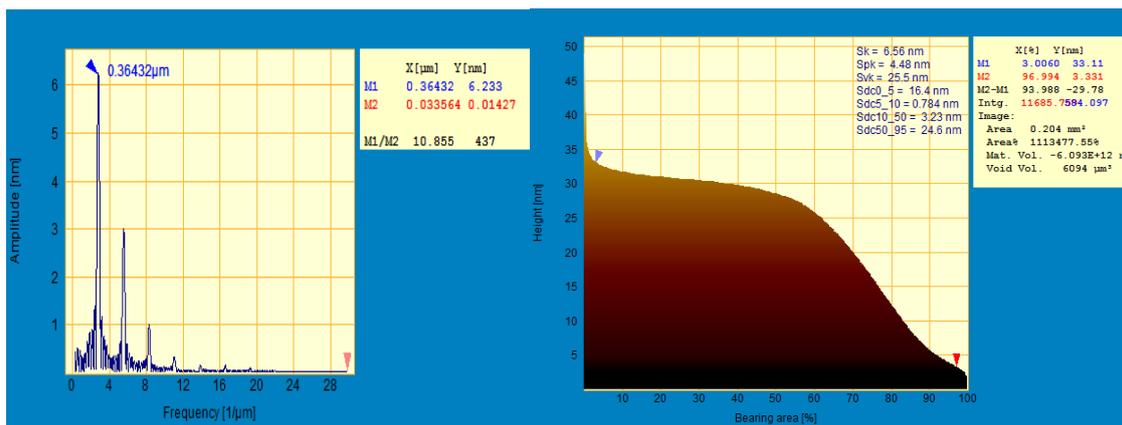


Figura (13) :a destra analisi di Fourier, a sinistra curva di Abbot (94% di altezza considerato) compiuta sul master digitale Si350.

Dall'analisi morfologica si nota che il master è contaminato da sporcizia ma che comunque rimane in buono stato. Dall'analisi di Fourier e dalla curva di Abbott in figura (13) si trova un periodo di 360 nm e una profondità di 34 nm, che paragonate ai parametri nominali, stanno ad indicare un certo grado di usura del master ed un parziale riempimento delle strutture dovuto ad una inefficace pulizia dai precedenti utilizzi.

4 CARATTERISTICHE DI FLUIDI VISCOSI

4.1 Introduzione

I polimeri termoplastici sono i materiali più adatti per la tecnica NIL per la loro capacità di poter facilmente variare le proprietà reologiche con la temperatura. Caratteristiche come la temperatura di transizione vetrosa, generalmente inferiori agli altri materiali, e la facilità di deposizione, sono fondamentali per questo tipo di tecnica.

I parametri fondamentali del processo sono la temperatura, la pressione, i tempi di ciclo e la morfologia delle strutture da replicare. Questi parametri sono fortemente legati alle proprietà di flusso dei polimeri come la viscosità (la minore possibile in fase di stampa), lo spessore iniziale del resist, la profondità e il periodo delle nanostrutture che si vogliono replicare.

Sperimentalmente si osserva che la disposizione e l'entità delle strutture del master influenzano la velocità di riempimento del polimero fuso: minori sono profondità e periodo, maggiore è la velocità di riempimento.

In quest'ottica i pattern più semplici da replicare sono costituiti da strutture nanometriche di piccolo periodo, in rapporto di volumi 1:1 tra cavità e rilievi e con basse profondità. I master digitali risultano più facili da replicare per la semplicità delle loro strutture e la forte simmetria.

In seguito voglio descrivere brevemente alcune delle proprietà dei polimeri rilevanti per questa trattazione, essenziale per l'analisi dell'azione di riempimento delle strutture a merito del fuso.

4.2 Termoplastici-termoindurenti

I polimeri possono essere diversificati in due macro-aree che differiscono nel comportamento quando sottoposti a crescenti temperature.

I polimeri *termoplastici* possiedono, al di sotto della T_g , catene polimeriche legate tra loro da legami deboli o di Van Der Waals. Alla temperatura di transizione vetrosa (rappresenta il valore di temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso) tali legami si rompono e i polimeri divengono lavorabili e quindi stampabili. Riportati a temperature inferiori mantengono la forma ricevuta.

I polimeri *termoindurenti* hanno bassi pesi molecolari a temperatura ambiente, mentre a temperature più alte si formano tra le catene legami chimici forti (reticolazioni) che producono un aumento esponenziale dei valori del peso molecolare e della viscosità. Tale processo è detto di curing o di reticolazione. Tali materiali sono molto difficili da riciclare, in quanto i nuovi legami formati a seguito delle operazioni di curing sono definitivi e non possono essere disfatti se non degradando il polimero. Essi infatti, dopo aver reticolato, mantengono la forma anche se riscaldati e non hanno un rammollimento che li renda lavorabili.

E' chiaro che queste due caratteristiche influenzano molto la procedura di imprinting: infatti per quanto riguarda questo lavoro di tesi, i sistemi a base di ITO-GDE (termoindurenti) e il PMMA (termoplastico) studiati richiedono processi di stampaggio molto diversi.

Nella fase di stampa, per quanto riguarda il PMMA, si adotta la procedura di portare in pressione il campione per poi aumentare subito la temperatura, a differenza di quello che succede per i campioni a base di ITO-GDE (termoindurente), dove si attende un tempo definito in pressione a freddo prima di portarlo in temperatura. Questo inserimento di una rampa a freddo di pressione serve ad evitare un aumento di reticolazione e quindi durezza del film, dovuto alla temperatura, prima che questo penetri nelle strutture.

4.3 Viscosità

Durante il processo di imprinting, il movimento lineare del master genera un flusso del materiale viscoso, il resist, che viene compresso. In particolare, nel caso di film sottili, un piccolo spostamento verticale del master determina un flusso laterale ampio. Le due superfici del master e del substrato devono venire completamente a contatto, e mantenere quella posizione finché si ottiene lo spessore voluto di residual layer.

La descrizione di un flusso viscoso tra due piani paralleli per un liquido incompressibile può essere applicata in buona approssimazione al movimento indotto sul film di resist dal processo di imprinting, e che porta al riempimento delle strutture del master.

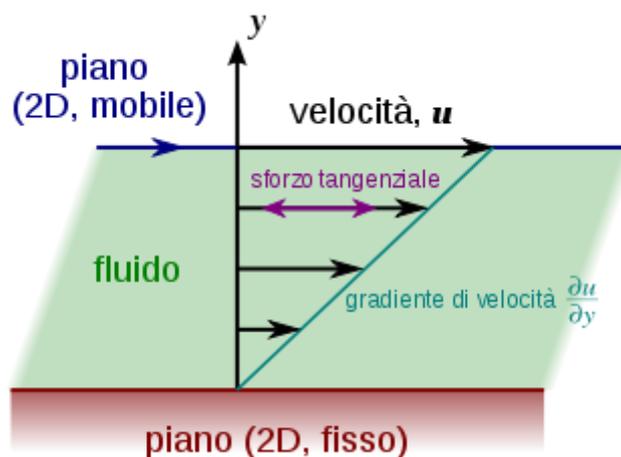


Figura (14) : flusso laminare.

Supponiamo di intrappolare un fluido tra due piani e di muovere uno di essi. Se misurassimo la forza che dobbiamo esercitare per mantenere il piano in moto uniforme, come in figura (14), otterremo la relazione:

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{\Delta h}$$

detta equazione di Navier-Stokes, dove si intende:

F , la forza tangenziale che viene applicata sul piano; η , viscosità dinamica; Δv , la differenza di velocità tra i due piani; Δh , distanza tra i due piani; S , superficie dei due piani.

In un fluido newtoniano, la viscosità dipende, per definizione, solo dalla temperatura e dalla pressione, non dalla forza applicata.

In particolare, se consideriamo un resist polimerico (come il PMMA), da questa relazione segue la definizione della viscosità o viscoelasticità η del un polimero come il rapporto:

$$\eta = \frac{\tau}{\Delta v / \Delta x}$$

dove τ è l'intensità dello sforzo di taglio che causa lo scivolamento delle catene polimeriche, $\Delta v / \Delta x$ è il gradiente di velocità, e misura quanto rapidamente le catene sono fatte scivolare l'una rispetto all'altra.

La variazione di η con la temperatura è descritta da una relazione di tipo Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_\eta}{RT}$$

con η_0 costante, ed E_η energia di attivazione per il flusso viscoso.

All'aumentare della temperatura il polimero risulta meno viscoso e quindi si deforma più facilmente. La temperatura ha un'influenza così marcata sul comportamento meccanico dei polimeri termoplastici come il PMMA a causa del suo effetto sulla forza dei legami di Van der Waals che agiscono tra le catene.

La risoluzione dell'equazione in uno stato quasi statico, data dall'equazione di Stefan [1], suggerisce che sono necessarie forze intense per ottenere un flusso veloce su lunghe distanze di trasporto in un film sottile. Come detto sopra, in un fluido newtoniano, la viscosità dipende solo dalla temperatura e dalla pressione, non dalla forza applicata. Si conclude quindi che in questa situazione, la forza da applicare per garantire un flusso uniforme, dipende direttamente dalla viscosità del fuso e dalle distanze di trasporto, inversamente dallo spessore del resist fuso.

La forza è scissa in due contributi, uno che genera la pressione che dipende dall'area di contatto stampo/resist; l'altro deriva dagli sforzi di taglio dovuti al fluido in movimento. Si può individuare il tempo di dimezzamento dello spessore di fluido integrando l'equazione di Stefan; osserviamo che più la distanza di trasporto è elevata più il tempo aumenta, quindi più piccole sono le cavità più veloce sarà il riempimento.

Un ulteriore fenomeno da tenere in considerazione nella tecnica NIL è che riempiendo progressivamente le strutture aumentano le distanze di trasporto fino a coincidere con le dimensioni macroscopiche dello stampo; il flusso, quindi, passa da localizzato a globale: il moto dello stampo subisce un rallentamento o corrispondentemente un aumento di pressione letta.

5 PRESENTAZIONE DEGLI STRUMENTI UTILIZZATI

5.1 Spettrofotometro UV-VIS

La spettroscopia di assorbimento permette, attraverso lo studio delle radiazioni assorbite dalle varie sostanze, di effettuare rapide e precise analisi sia qualitative che quantitative su molteplici materiali. Una sorgente luminosa emette fotoni in grado di eccitare i soli elettroni di legame del campione, causando delle transizioni energetiche. Dato che

l'energia degli elettroni di legame è quantizzata, ed anche l'energia dei fotoni emessi dalla sorgente è conosciuta. Si può ottenere una correlazione fra le variazioni fra gli stati eccitati e quelli fondamentali di ogni singolo tipo di legame. Lo strumento analizza l'intensità luminosa non assorbita per ogni lunghezza d'onda. La tecnica è applicata in analisi qualitative e quantitative mediante la legge di Lambert-Beer.

Uno schema strutturale dello strumento si presenta in figura (15).

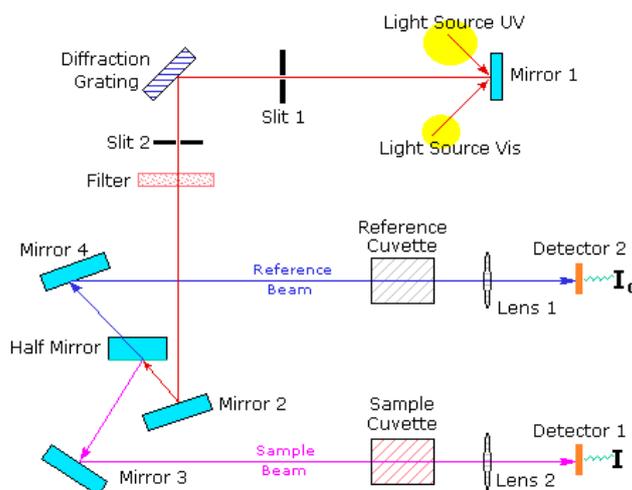


Figura (15a) : schema funzionamento di spettrofotometro UV-VIS a doppio raggio.

I principali componenti sono:

Sorgente luminosa, possono essere molteplici per zone differenti dello spettro voluto. Per la regione del visibile si utilizzano lampade a incandescenza (filamento di tungsteno). Per la regione UV si usano lampade a scarica di un gas (deuterio o a idrogeno)..

Fenditure, filtri e lenti focalizzanti sono posizionate in modo da focalizzare il raggio proveniente dalle sorgenti così da diminuire il rumore di fondo e rendere più chiara la lettura dello spettro.

Il monocromatore, o elemento disperdente, è normalmente un prisma o reticolo; la sua funzione è quella di separare le varie lunghezze d'onda (λ) del fascio incidente, permettendone la successiva selezione. Consentono bande passanti dell'ampiezza di circa 5-20 nm nel visibile, il prisma è in grado di disperdere le radiazioni con diversa λ

per rifrazione.

Filtri e specchi per restringere ulteriormente la banda passante e indirizzare il raggio nella zona di analisi del campione.

Il rivelatore può essere di diverso tipo. I fototubi o fotomoltiplicatori sono realizzati inserendo una serie di elettrodi a cascata in una ampolla sotto vuoto, con una finestra (in quarzo) per il passaggio della radiazione luminosa. Il fotocatodo (elettrodo negativo) è rivestito di un materiale fotosensibile che permette la conversione dei fotoni incidenti in elettroni, per effetto fotoelettrico. Fra anodo ed catodo viene applicata una d.d.p. .I fotomoltiplicatori sono dotati di una serie di elettrodi (dinodi) in opportuno materiale, ai quali vengono applicati potenziali crescenti. Gli elettroni vengono accelerati da un dinodo all'altro e ad ogni urto liberano più elettroni, aumentando così il segnale in uscita. In alternativa, il rivelatore è a fotodiodo. I fotodiodi sono dei detector a semiconduttore, che variano la loro d.d.p. se investiti da radiazione luminosa; questi ultimi hanno sensibilità inferiore ai fotomoltiplicatori, ma presentano il vantaggio di poter essere inseriti in grande numero su un singolo chip di silicio, prestandosi così in modo efficace alla costruzione di spettrofotometri a serie di diodi.

I rilevatori quantificano intensità del fascio luminoso trasmesso. ma le grandezze che vengono poi usate sono la trasmittanza, definita come il rapporto tra l'intensità del raggio uscente dal campione e quella del raggio entrante, e l'assorbanza, detta anche 'densità ottica', legata alla trasmittanza dall'espressione: $A = -\log_{10} T$.

Lo strumento utilizzato è un Jasco UV-570. I parametri di acquisizione utilizzati sono: larghezza banda nell'UV-VIS 2nm, e nel NIR 8nm; velocità di acquisizione: 400nm/min, range 200 – 2000nm, e passo 1nm.

5.1.1 Sfera integratrice

Lo spettrometro UV-Vis è generalmente utilizzato per misurare campioni omogenei in trasmissione. Nel caso di campioni opachi, rugosi o che presentino specifiche proprietà ottiche per una loro micro/nano-strutturazione superficiale, si hanno perdite nel fascio di luce incidente a causa di diffusione o scattering in varie direzioni, e questa radiazione non viene misurata dal rivelatore. La sfera integratrice permette che la luce diffusa in varie direzioni dal campione, venga indirizzata al rivelatore.

5.2 FTIR

La spettroscopia IR è una tecnica in assorbimento per la caratterizzazione dei materiali e per lo studio dei legami chimici. Si consideri il legame chimico formato da due atomi diversi; questo si comporta come un oscillatore armonico; mediante l'equazione di Schrödinger possiamo ricavare i livelli energetici vibrazionali permessi, funzione del numero d'onda vibrazionale. Si può così verificare che maggiore è la forza del legame maggiore sarà la frequenza di vibrazione per un dato livello vibrazionale permesso. Condizione necessaria per indurre una vibrazione IR è che la radiazione incidente faccia variare il momento dipolare della molecola, definito come $\mu = q \times \bar{d}$ (q carica elettrica, \bar{d} distanza vettoriale). Le possibili vibrazioni dei legami possono essere sul piano del legame (stretching simmetrico ed asimmetrico, scissoring e rocking) o fuori dal piano del legame (wagging e twisting).

La strumentazione è analoga a quella per spettroscopia UV-VIS. Nello spettrometro a trasformata di Fourier, per mezzo di un interferometro, la radiazione IR policromatica emessa da una sorgente viene trasformata in un interferogramma, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo. Contrariamente agli spettrofotometri tradizionali, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore a dispersione, ma viene utilizzato l'interferometro di Michelson, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma del campione in esame.

L'interferogramma viene trasformato da un pc collegato allo strumento in un tradizionale spettro IR mediante trasformata di Fourier.

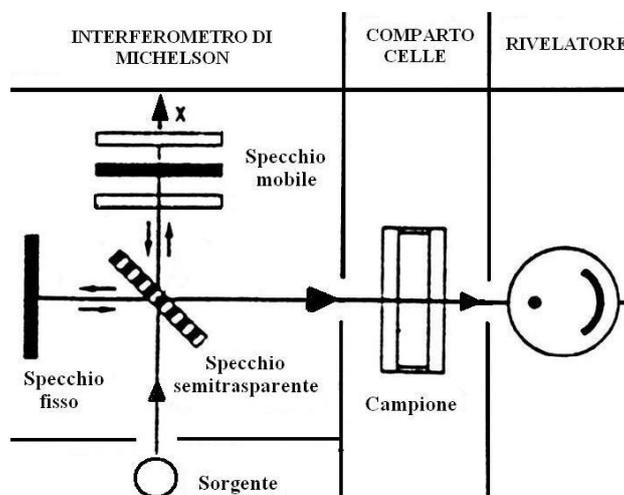


Figura (15b) : schema di uno spettroscopio FT-IR.

Nel dettaglio, una sorgente luminosa ad incandescenza emette un raggio luminoso nell'IR; tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente (beamsplitter) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso ed un 50% allo specchio mobile.

I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi e li invia al rivelatore. I due raggi hanno compiuto un diverso cammino ottico per raggiungere il rivelatore, quindi si creano delle interferenze costruttive o distruttive che determinano un segnale al rivelatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi dalla posizione dello specchio mobile in quell'istante.

In base al movimento di questo specchio mobile tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (interferogramma) che contiene in sé le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa.

La trasformata di Fourier restituisce il tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda.

Lo strumento che viene usato per questo lavoro di tesi è Jasco FT/IR-600 con parametri di acquisizione: range $4500 - 400 \text{ cm}^{-1}$; risoluzione 4 cm^{-1} ; 32 scansioni.

5.3 Ellissometro

L'ellissometria è una tecnica ottica che permette di rivelare la variazione dello stato di polarizzazione di un fascio di luce polarizzata prodotta dall'interazione con un elemento ottico. Questa tecnica permette di caratterizzare un film sottile fornendone i valori dell'indice di rifrazione n , del coefficiente di estinzione k e di spessore t .

Il fatto che si misuri solo la variazione dello stato di polarizzazione tra onda incidente e riflessa rende la misura indipendente dalla intensità I del fascio (e quindi da eventuali fluttuazioni-variazioni di I) permettendo una misura altamente precisa. Lo stato di polarizzazione di un'onda elettromagnetica è definito in generale attraverso due parametri che di solito sono la fase relativa e l'ampiezza relativa delle due componenti tra loro ortogonali del campo elettrico. Tale variazione è ascrivibile al fatto che le due

componenti del campo elettrico nella riflessione sono modificate e variano in modo differente l'una dall'altra.

La teoria che permette di collegare le variazioni dello stato di polarizzazione delle onde elettromagnetiche dovute alla riflessione agli altri parametri ottici è stata sviluppata originariamente da Fresnel.

Nel modello sviluppato, il campo elettrico dell'onda elettromagnetica incidente polarizzata è sempre suddiviso in due componenti ortogonali e polarizzate linearmente, una normale al piano di incidenza E_s ed una parallela E_p . Le due componenti E_s e E_p sono trattate in modo indipendente fra loro e per ognuna di esse bisogna considerare le tre radiazioni: incidente, riflessa e trasmessa.

Il sistema di coordinate è scelto in modo tale che la superficie riflettente coincida con il piano x-y ed il piano di incidenza sia il piano y-z. Gli angoli di incidenza e di trasmissione denotati con ϑ_i e ϑ_t sono legati fra loro dalla legge di Snell.

Le variazioni delle due componenti del campo elettrico dovute alla riflessione sono date dai coefficienti di Fresnel, che nel caso di un'onda polarizzata s e nel caso di un'onda polarizzata p, saranno:

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_t \cos \theta_i - \tilde{n}_i \cos \theta_t}{\tilde{n}_i \cos \theta_t + \tilde{n}_t \cos \theta_i}$$

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_i \cos \theta_i - \tilde{n}_t \cos \theta_t}{\tilde{n}_i \cos \theta_i + \tilde{n}_t \cos \theta_t}$$

Dato un fascio incidente di polarizzazione arbitraria è possibile effettuare il calcolo della polarizzazione dell'onda riflessa ricorrendo alla scomposizione dell'onda incidente in due componenti polarizzate linearmente una nel piano s e l'altra nel piano p. Applicando ad ognuna delle componenti le formule ricavate sopra indicate, si possono calcolare le componenti riflesse nei due piani e, ricomponendo queste, lo stato della polarizzazione finale.

Nell'ellissometria le quantità che vengono misurate sono gli angoli $\tan \psi$ e Δ la cui definizione è legata ai coefficienti di Fresnel dall'equazione fondamentale dell'ellissometria:

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \exp(i\delta_p)}{\frac{E_{rs}}{E_{is}} \exp(i\delta_s)}$$

tan ψ è legata al rapporto delle ampiezze dei coefficienti di riflessione e quindi al rapporto delle intensità del campo incidente con quello riflesso per entrambi gli stati *p* ed *s* di polarizzazione.

Δ è la differenza di fase (sfasamento) fra onda riflessa ed incidente .

Esistono vari tipi di ellissometro: ad angolo fisso e lunghezza d'onda variabile o viceversa e, come nel nostro caso, strumenti in cui possiamo variare sia l'angolo d'incidenza che la lunghezza d'onda.

I componenti ottici fondamentali di un ellissometro sono due polarizzatori; il primo, posto tra sorgente e campione, invia su quest'ultimo la luce polarizzata linearmente, mentre il secondo (analizzatore), posto tra campione e monocromatore, analizza la polarizzazione della luce riflessa. Esistono numerose configurazioni di ellissometro, più o meno vantaggiose a seconda delle applicazioni. Quella più diffusa è quella di ellissometro fotometrico, nella quale la luce viene modulata mediante un analizzatore rotante (RAE) o mediante un polarizzatore rotante (RPE). L'ellissometro fotometrico necessita di una sorgente non polarizzata nella configurazione RPE o di un rivelatore insensibile alla polarizzazione del fascio in quella RAE. Noi tratteremo l'ellissometro WVase della Woollam Co.Inc che è di tipo RAE.

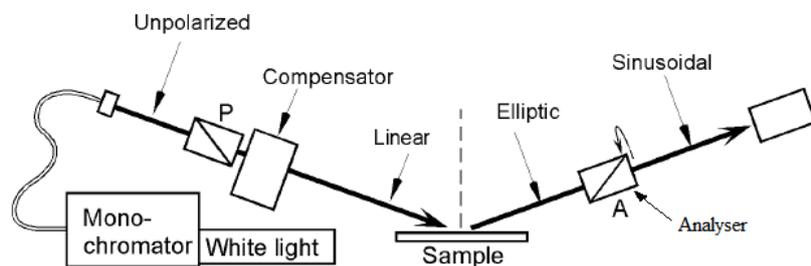


Figura (16) : schema di un ellissometro RAE.

5.4 AFM, Atomic Force Microscope

Un microscopio a scansione a forza atomica (AFM) ha la caratteristica di poter riportare la morfologia di strutture e superfici nella scala atomica, sfruttando le forze di legame debole dovute all'interazione tra due corpi posti a distanza sufficientemente piccola.

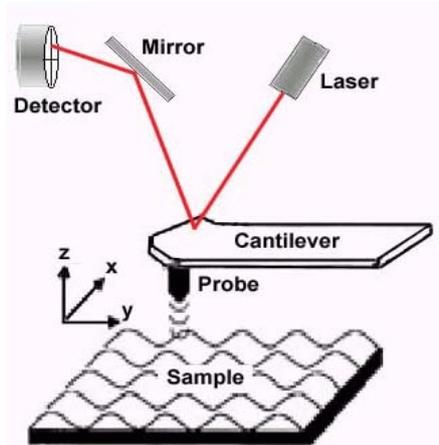


Figura (17a) : schema funzionamento AFM.

Un AFM consiste in una microleva (*cantilever*, tipicamente in silicio o in nitruro di silicio) con una punta (*tip*) con raggio di curvatura di qualche nanometro, o decina di nanometri. Quando questa punta viene portata in prossimità della superficie del campione, le forze di interazione debole tra punta e campione (Van der Waals, capillarità, legame chimico, forze magnetiche ed elettrostatiche, etc.) portano ad una deflessione del cantilever; tipicamente questa deflessione è misurata mediante la riflessione di un fascio laser focalizzato precedentemente sul cantilever, grazie ad array di fotodiodi.

La scansione della superficie avviene tipicamente a forza costante (non ad altezza costante per problemi di contatto); il campione è montato quindi su un supporto dotato di un materiale piezoelettrico, che fa muovere il campione lungo l'asse z per mantenere la forza costante e lungo x ed y per permettere la scansione del campione. Ciò che viene memorizzato dopo la trasformazione del segnale ottico pervenuto ai fotodiodi è una funzione tipo $z = f(x,y)$ a forza costante, ovvero una superficie.

Esistono diverse modalità di misura, le principali sono: contatto, non-contatto e tapping. La modalità contatto si avvale di cantilever sufficientemente duttili data l'entità delle

forze tra punta e campione al contatto; la forza è mantenuta costante tenendo costante la deflessione del cantilever. In non-contatto il cantilever (in materiale rigido) e la punta sono mantenuti in oscillazione, sopra la sua frequenza di risonanza, vicino alla superficie del campione; la presenza di forze che agiscono sulla punta diminuisce la frequenza di risonanza del cantilever, mentre il sistema piezoelettrico su cui è posizionato il campione mantiene costante o la frequenza o l'ampiezza delle oscillazioni della punta muovendosi lungo z . Nella modalità tapping, il sistema di fissaggio del cantilever è dotato di un piezoelettrico e la punta viene fatta oscillare a cavallo della sua frequenza di risonanza, ad ampiezze dieci volte superiori alla modalità in non-contatto; l'ampiezza delle oscillazioni diminuisce al crescere dell'intensità delle forze che agiscono sulla punta e quindi il campione viene mosso lungo z per mantenere costante l'ampiezza di oscillazione, posta quella per cui si ha un contatto intermittente tra punta e campione.

L'AFM non ha bisogno né di particolari pre-trattamenti del campione, né di specifici ambienti di lavoro (cleanroom); gli svantaggi sono legati alle massime dimensioni del campione che lo strumento può misurare, alla limitata velocità di analisi specialmente su superfici grandi che può generare effetti di *drift* e infine sul fenomeno fisico dell'isteresi dei componenti piezoelettrici che diminuisce la precisione dello strumento nel tempo.

5.5 Pressa idraulica a colonna

La pressa idraulica a colonna, utilizzata per la stampa, consiste in due pistoni azionati ad olio comandati tramite una leva. I piatti su cui vengono adagiati i campioni hanno la possibilità di essere riscaldati e raffreddati, tramite il passaggio interno di acqua.

Un display fornisce il monitoraggio della forza raggiunta e della temperatura di entrambi i piatti. L'apparato è contenuto in un apposito box trasparente, così da limitare l'entrata di corpi esterni, che potrebbero rovinare la prova.



Figura (17b) : Pressa idraulica usata per la sperimentazione.

Il modello utilizzato, in figura 17b, è della P/O/WEBER, (PW 10H).

La forza massima che può essere raggiunta è di 130 KN e la temperatura massima dei piatti è di 300 °C.

6 SISTEMI ANALIZZATI

Questa tesi si propone di studiare il processo di imprinting sfruttando un resist commerciale polimerico come il PMMA, oppure utilizzando materiali innovativi direttamente patternabili, come gli ibridi HOI a base di ITO.

Oltre alla differenza descritta nel paragrafo (4.2), che riguarda il comportamento termoplastico o termoindurente dei film processati, altre caratteristiche evidenziano le differenze tra questi due tipi di resist. Il vantaggio principale dei sistemi direttamente patternabili a base di ITO risiede nel loro basso costo di fabbricazione perché eliminano parte degli step di litografia, e in particolare la fase di trasferimento del pattern su silicio. Le buone proprietà chimico-fisiche quali resistenza termica, chimica e meccanica,

possibile conduttività, accoppiate ad un indice di rifrazione opportunamente individuato, rendono questi materiali adatti al diretto utilizzo nei dispositivi finali . Queste funzionalità sono conferite al nostro resist dalla elevata componente inorganica inserita nella matrice, che oltre a portare i vantaggi appena elencati, rende più difficile il processo di stampa. Ecco il punto di partenza del nostro studio, che si è incentrato sul creare un resist a base di ITO che avesse specifiche proprietà ottiche (elevato indice di rifrazione) e in genere funzionali, mantenendo la sua processabilità tramite imprinting.

6.1 PMMA

6.1.1 Introduzione

Il polimetilmetacrilato (PMMA) è un polimero termoplastico molto utilizzato nella tecnica NIL per la sua Tg relativamente bassa (120°C) e la sua trasparenza ottica, nonché la sua viscosità ottimale alle basse temperature.

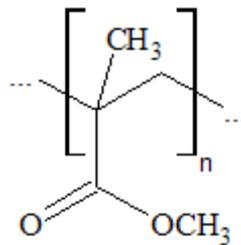


Figura (18) : unità monomerica di una macromolecola di polimetilmetacrilato PMMA.

Il comportamento del prepolimero in fase di stampaggio può essere descritto ricorrendo alla dinamica di un fluido newtoniano, nell'ipotesi di piccole deformazioni, come riportato nel paragrafo (4.3).

Nel lavoro svolto ho usato il PMMA, resist commerciale estremamente diffuso, per familiarizzare con la procedura di imprinting, sia nell'utilizzo della pressa idraulica da banco, che nell'utilizzo degli strumenti di misura già descritti in precedenza.

Da una analisi sperimentale svolta in precedenza di questo trattato, si notava che un film creato con PMMA e cloroformio formava delle strie in fase di deposizione.

In soluzione a questo problema abbiamo provato in principio a modificare la

concentrazione della soluzione e poi ad variare il solvente utilizzato.

Il toluene, terzo candidato alla sperimentazione, ha fornito ottimi risultati creando un film molto omogeneo.

6.1.2 Sintesi

La preparazione della soluzione è semplice. Il PMMA si presenta sotto forma di polvere, che viene mescolata in una boccetta con il solvente, e posta a riscaldare per 5 minuti a 60 °C. Quando la soluzione è omogenea e si forma una sorta di gel trasparente, precipitato sul fondo, la boccetta viene immersa in bagno ad ultrasuoni il tempo necessario a solubilizzare completamente il polimero. La soluzione del prepolimero viene lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente prima di essere depositata per spin coating sul substrato a formare un film.

Quelle riportate qua sotto sono le soluzioni da noi testate:

1- PMMA, 2.5% in peso in ClCH_3

M_w 350000

PMMA = 0.1492 g

ClCH_3 = 5.968 g

2- PMMA, 2% in peso in TOLUENE

M_w 350000

PMMA = 0.1492 g

TOLUENE = 7.31 g

3- PMMA, 2% in peso in DICLOROBENZENE

M_w 350000

PMMA = 0.1492 g

DICLOROBENZENE = 7.31 g

4- PMMA ,2.5% in peso in TOLUENE

M_w 350000

PMMA = 0.1492 g

TOLUENE = 5.968 g

La soluzione con il diclorobenzene è stata scartata perché non solubilizzava completamente il PMMA, mentre la 2 con toluene e 2% PMMA in peso creava film troppo sottili e disomogenei. In fine, lo studio si è concentrato sulla soluzione 1 con clorofornio e la soluzione 4 in toluene con 2.5% in peso di PMMA perché creavano soluzioni stabili e film omogenei.

6.1.3 Spinning

Per avere una idea degli spessori ottenuti tramite lo spin-coating abbiamo eseguito la deposizione di film con varie velocità di rotazione (giri al minuto, rpm) mantenendo il tempo di spinnata costante a 30 secondi. Tramite misure ellissometriche valutate con il metodo di Cauchy, nell'ipotesi che il film fosse trasparente nel range di lunghezze d'onda utilizzato per il fascio incidente, abbiamo ottenuto gli spessori riportati in figura (19). Il risultato emerso da questo studio, a parte quello banale della diminuzione dello spessore all'aumentare della velocità di giri, ci permette di avere un quadro più preciso del range di spessore dei film ottenibile con la soluzione da noi depositata e della qualità complessiva dei film da usare per l'imprinting.

I parametri utilizzati per gli esperimenti di micro e nanofabbricazione sono quelli che offrono un maggior spessore del film, questo perché il nostro intento è quello di lavorare nell'ambito dell'hot-embossing e quindi di avere un residual layer consistente.

La velocità di spin di 1400 rpm per un tempo di 30 secondi offrono uno spessore di circa 118 nm, ottimale per noi che abbiamo lavorato con un master digitale di profondità strutturale 50 nm.

Sono state effettuate anche prove di NIL con master digitali con profondità strutturale di 200 nm per vedere la capacità di riempimento del PMMA in base alla temperatura e alla

pressione di imprinting.

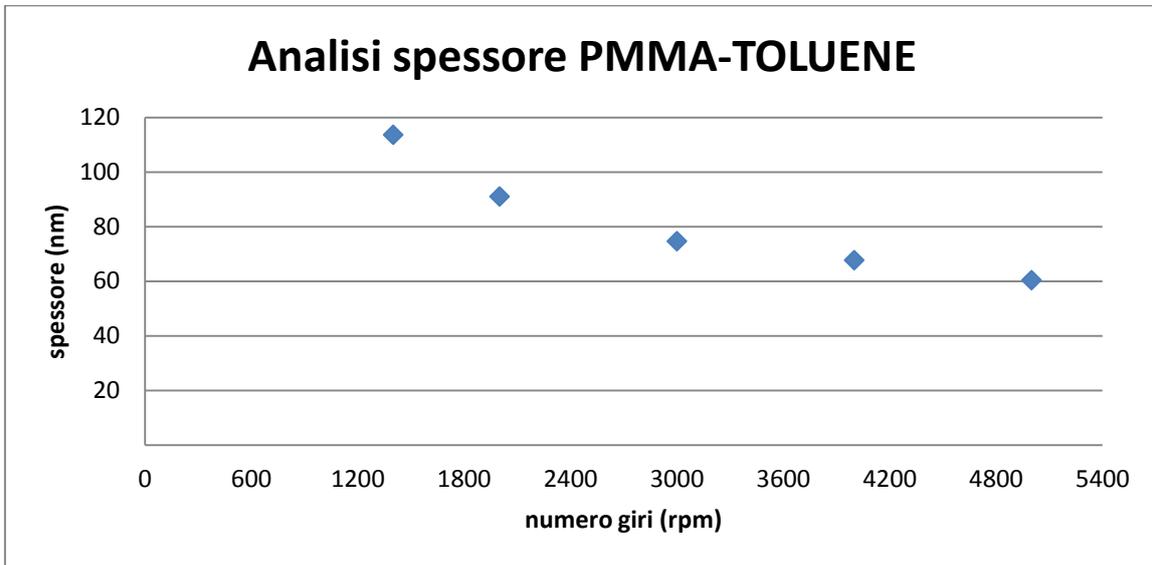


Figura (19) : grafico degli spessori al variare della velocità di deposizione per la soluzione PMMA-TOLUENE.

Scelti i parametri di deposizione per il nostro resist, si conducono analisi sulla soluzione PMMA-Cloroformio, analizzando un campione depositato con le stesse caratteristiche prima citate (1400 rpm, 30 s). Si ricava così lo spessore di questo resist che è di 350 nm.

6.1.4 Prebake

Sono state sviluppate prove con prebake da 60 °C per un tempo di 15 minuti, determinate a eliminare il solvente in eccesso, ma si è osservato che la conseguente riduzione in viscosità del prepolimero non portava a vantaggi apprezzabili nella formazione delle strutture finali, quindi abbiamo deciso di evitare il trattamento.

6.1.5 Caratterizzazione

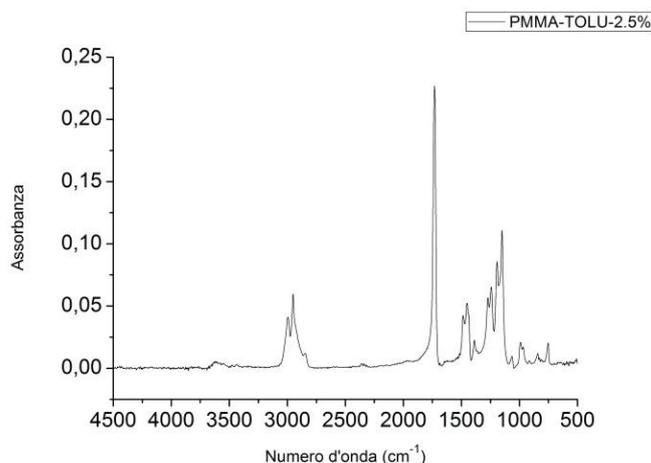


Figura (20) : spettro FT-IR di un campione di PMMA-TOLUENE al 2.5%

Il grafico (20) mostra lo spettro FT-IR di un campione di PMMA-TOLUENE al 2.5% in peso. Il campione è depositato per spin-coating (1400 rpm, 30 secondi) su silicio. Come possiamo vedere ci si presenta un tipico spettro IR del PMMA consistente dei vari picchi: 2995 e 2951 cm^{-1} doppio picco stretching gruppi CH, CH₂ e CH₃ simmetrico ed asimmetrico; 2850 cm^{-1} assorbimento gruppo -O-CH₃; 1731 cm^{-1} bending C=O; 1388 cm^{-1} bending gruppo CH₃; 1244 cm^{-1} stretching C-O; 1150 cm^{-1} bending catene C-C-C. Sono picchi di assorbimento caratteristici del solvente, il toluene, quelli a: 3100-3000 cm^{-1} , stretching C-H aromatici; 2925 cm^{-1} , stretching C-H alchilici; 1506 cm^{-1} , stretching C-C aromatici; 1090-1030 cm^{-1} , bending C-H nel piano; 735 cm^{-1} , bending C-H fuori dal piano. Nella figura vi è mostrata solo una concentrazione, perché i dati rilevati dall'analisi FT-IR sono indipendenti dalla quantità di polimero in soluzione, a meno dell'intensità del segnale dovuta al diverso spessore dei film.

Un analisi agli UV-VIS ci mostra che il nostro film assorbe solo al disotto dei 400 nm.

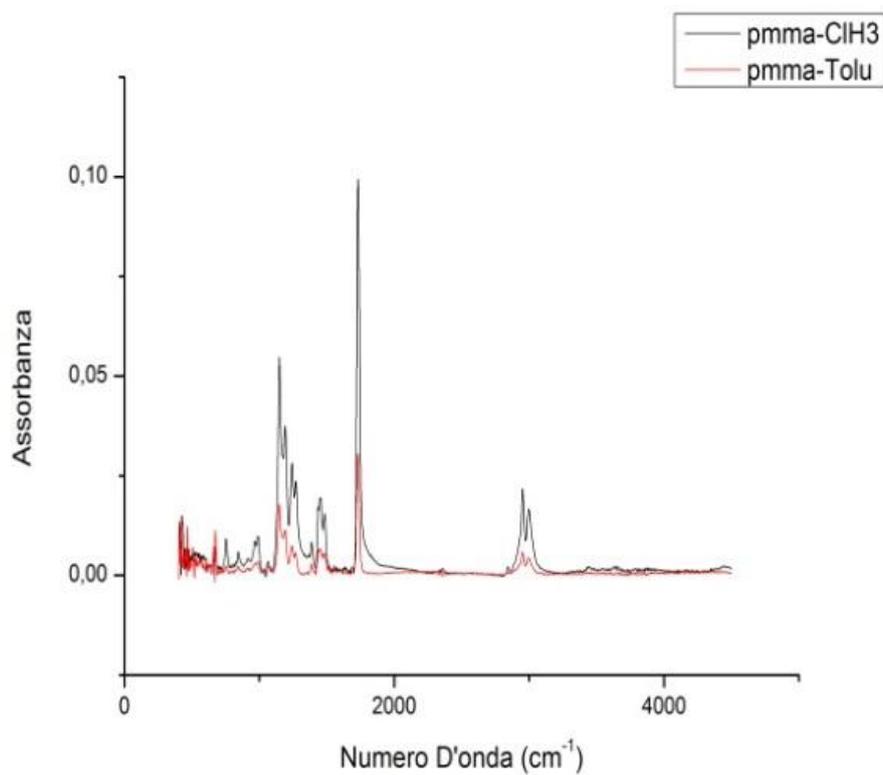
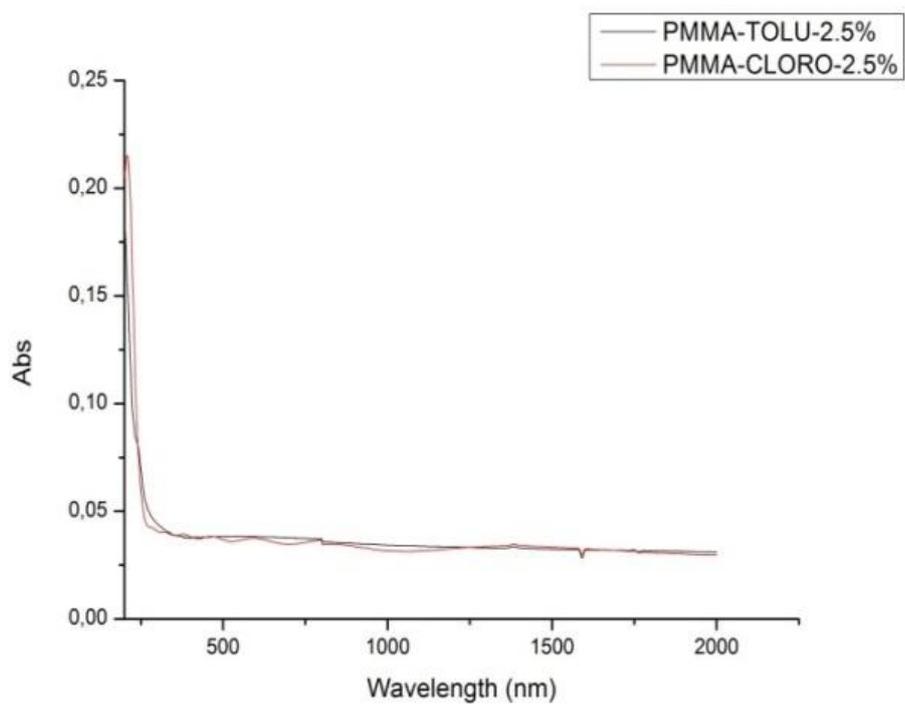


Figura (21) : in alto spettri UV-VIS, in basso analisi FT-IR, di campioni PMMA-TOLUENE e PMMA-CLOROFORMIO.

Come si vede dallo spettro (21), il film polimerico con cloroformio possiede dei picchi di assorbimento maggiori del sistema in toluene, dovuti ad uno spessore maggiore del film risultate, a parità di condizioni di deposizione. Inoltre, sono presenti i picchi di assorbimento caratteristici del cloroformio: stretching C-H a 3020 cm^{-1} , bending C-H a 1220 cm^{-1} , C-Cl stretching a 773 cm^{-1} , e C-Cl bending a 670 cm^{-1} . Segue l'assegnazione dei restanti picchi di assorbimento del PMMA: 1731 cm^{-1} bending C=O; 1388 cm^{-1} bending gruppo CH_3 ; 1244 cm^{-1} stretching C-O, 1270 cm^{-1} ; 1150 cm^{-1} bending catene C-C-C,.

Per quanto riguarda l'indice di rifrazione abbiamo adoperato l'analisi all'ellissometro analizzando i dati con il modello di Cauchy. Come si può vedere, una bassa velocità di spinning genera film di elevato spessore poco densi, con ridotta evaporazione di solvente, e determina un conseguente leggero abbassamento dell'indice di rifrazione.. Un alto numero di giri al minuto, d'altra parte, crea film poco spessi e quindi difficilmente stampabili.

Le figure (22) e (23) mostrano l'andamento dell'indice di rifrazione delle soluzioni.

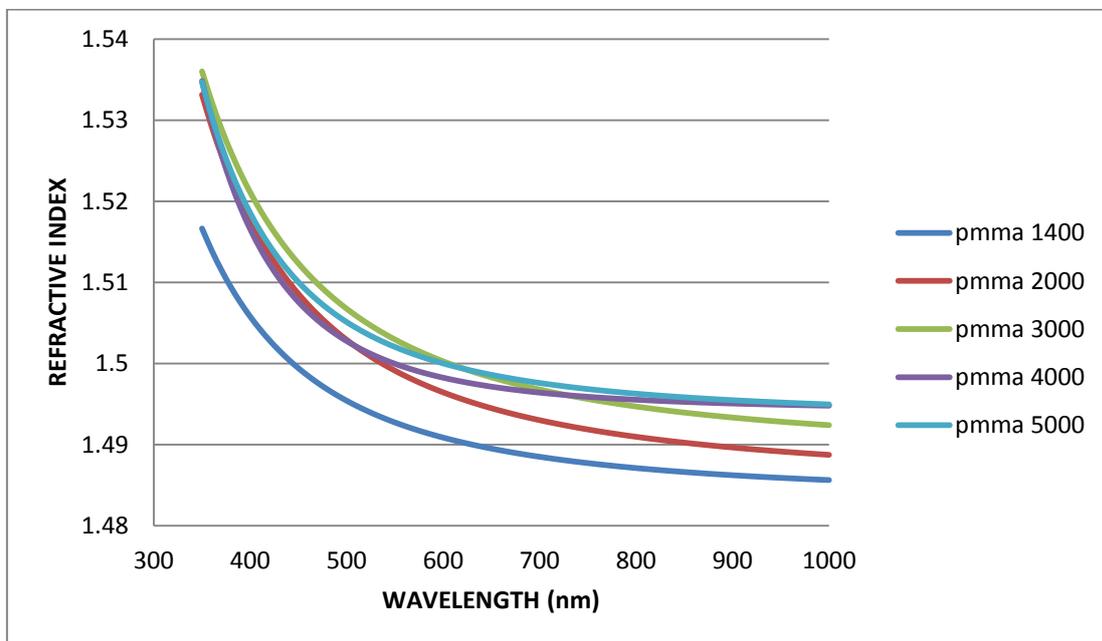


Figura (22) :grafico indice di rifrazione di campioni di PMMA-TOLUENE a diverse velocità di deposizione.

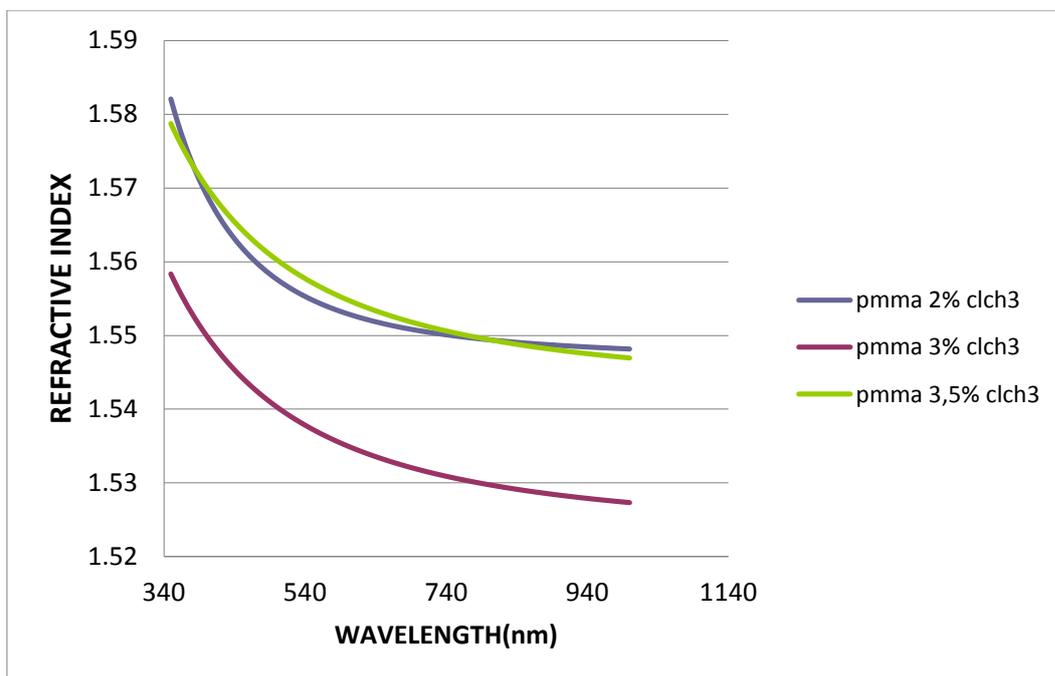


Figura (23) :grafico indice di rifrazione di campioni di PMMA-CLOROFORMIO a diverse concentrazioni depositati a 1400 rpm per 30 s.

6.1.6 Imprinting

La fase di imprinting è particolarmente delicata e ha richiesto un'indagine ampia, vista la quantità di parametri variabili e i lunghi tempi di esecuzione. I parametri principali da noi variati sono le temperature e le tempistiche di imprinting, visto che la pressione da attuare è vincolata dalla possibile rottura del master. Non lavorando in cleanroom, anche minime sporcizie o la presenza di piccoli difetti nel master o nel film, per elevate pressioni, possono diventare centri di stress e punti dove abbiano origine fratture.

Come parametro di forza abbiamo tenuto il rapporto di 1.3 con l'area avente il pattern del master, ovvero per esempio, su di un master con area (pattern) di 1 cm² abbiamo attuato una forza di 1.3 kN, quindi abbiamo lavorato in costanza di rapporto pressione/area.

Nell'utilizzo della pressa abbiamo usato 2 fogli di kapton, per ridurre l'adesione fra i

diversi layer, e uno di teflon, inseriti fra i piatti della pressa e lo stack substrato+resist+master, per evitare sia un possibile danneggiamento delle piastre, che una gradiente di pressione sul provino.

Come elenco procedurale di stampa abbiamo per primo posizionato il “sandwich” di kapton, campione, master e teflon all’interno delle piastre, applicata la pressione desiderata, portato in temperatura e atteso in pressione il tempo prestabilito.

Particolare attenzione deve essere fatta sia quando si porta in pressione il campione, sia quando lo si toglie da essa, poiché variazioni brusche in pressione potrebbero portare a scivolamenti, o peggio determinare la rottura il campione in prossimità di difetti/sporcizie. In oltre prima di togliere la pressione si deve far scendere la temperatura al disotto dei 50 °C per evitare l’infragilimento del resist.

Su questo sistema abbiamo utilizzato solo master digitali visto la loro facilità di stampa rispetto a quelli antiriflesso. Una ulteriore analisi va posta sul tipo di matrice da noi usata, questo sistema è composto da un polimero termoplastico che quindi rammollisce con l’aumento di temperatura e indurisce con la sua diminuzione.

La tabella (1) mostra alcune delle prove di imprinting eseguite su questo sistema, ognuna delle quali differisce dalle altre di un parametro, in maniera da controllare gli effetti di ciascun parametro di processo sul risultato finale. I parametri di stampa sono stati valutati da un analisi teorica del polimero, tenendo conto della sua temperatura di transizione, peso molecolare e viscosità.

PROVA	MASTER	SOLU	velocità	tempo	prabake	temp	forza	tempo
1	<i>Si406</i>	2.5% cloro	1400 rpm	20 s	no	150 °C	2 KN	6 min
2	<i>Si406</i>	2.5% cloro	1400 rpm	20 s	80 °C - 5 min	130 °C	2 KN	6 min
4	<i>Si350</i>	2.5% cloro	1400 rpm	20 s	no	130 °C	2.6 KN	10 min
3B	<i>Si350</i>	2.5% cloro	1400 rpm	20 s	80 °C - 5 min	130 °C	2.6 KN	6 min
1T	<i>Si350</i>	2.5% tolu	1400 rpm	20 s	no	130 °C	2.6 KN	10 min
2TB	<i>Si350</i>	2.5% tolu	1400 rpm	20 s	80 °C -15 min	130 °C	2.6 KN	10 min
3T	<i>Si4mu</i>	2.5% tolu	1400 rpm	20 s	no	160°C	1.6 KN	10 min
4T	<i>Si4mu</i>	2.5% tolu	1400 rpm	20 s	no	160°C	1.6 KN	2 min
5T	<i>Si350</i>	2.5% tolu	1400 rpm	20 s	no	160°C	4.3 KN	2 min
6T	<i>Si4mu</i>	2.5% tolu	1400 rpm	20 s	no	160°C	1.6 KN	6 min

Tabella (1) : tabella delle prove di imprinting sul sistema PMMA.

I campioni, una volta stampati, sono stati caratterizzati all'AFM per valutarne le caratteristiche: profondità del pattern stampato, o in generale conservazione delle dimensioni e della geometria delle strutture, rugosità, presenza di imperfezioni, e pulizia.

Le misure in AFM sono state fatte in modalità non in contatto con punte (HA-NC) della NT-MDT, il cantilever ha come parametri:

- Length 87 μm
- Width 32 μm
- Thickness 1.7 – 1.8 μm
- Resonant frequency 240 Hz
- Force constant 9.5 N/m

In primo luogo riporto un immagine del campione 2TB (vedi tabella (1)) che mostra le nano-strutture impresse sul resist.

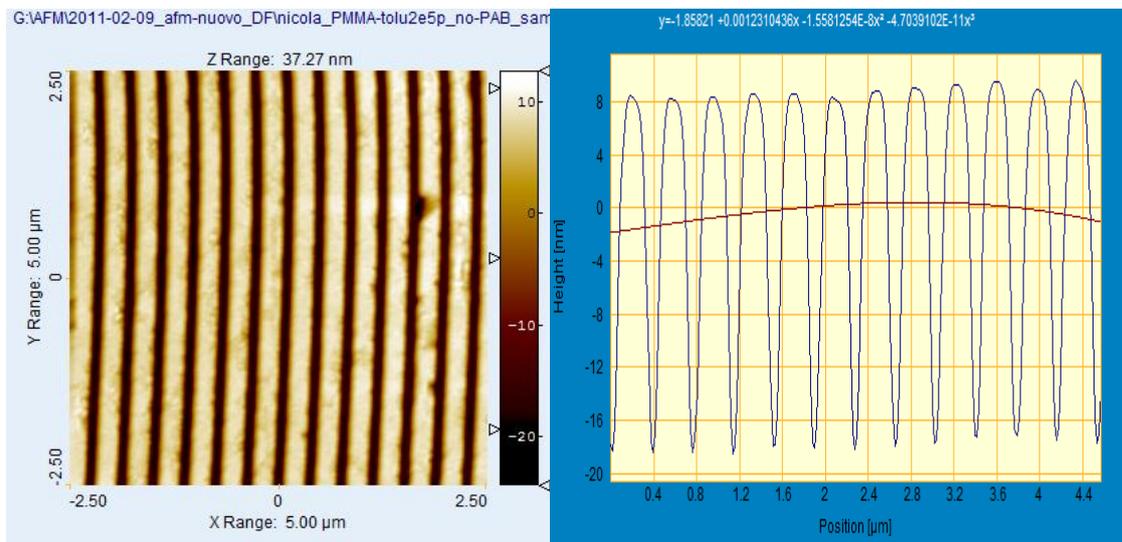


Figura (24) : a sinistra immagine AFM del campione 2TB, con area di analisi $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. A destra analisi creste del profilo delle strutture sul campione 2TB.

La figura (24) mostra un'immagine delle nano-strutture trasferite con imprinting sul resist. Dall'analisi di Fourier si ricava la periodicità del pattern, e dall'analisi della curva di portanza (curva di Abbott) si misura una profondità del pattern pari a 26 nm a fronte dei 30 nm di profondità del master usato. Questa discrepanza potrebbe essere attribuita all'asportazione di materiale da parte del master al momento del distacco, oppure a una scelta non ottimale dei parametri di imprinting che non permettono un completo riempimento delle nano-strutture.

A confronto riporto la topografia del campione 4 tabella (1) rilevate con analisi AFM.

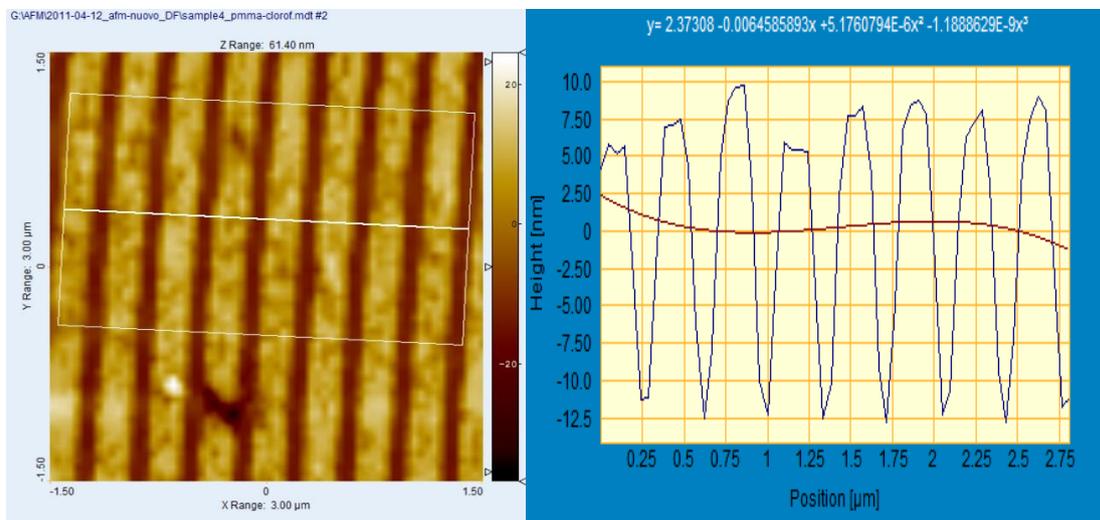


Figura (25) :a sinistra immagine AFM del campione 4, con area di analisi $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. A destra analisi delle creste del campione 4.

Come si nota subito dalla figura (25), la qualità delle nano-strutture riportate sul resist è minore, si vede qualitativamente che si è persa omogeneità e compattezza.

A conferma di ciò, riportiamo l'immagine del profilo medio delle strutture, che presentano un andamento digitale. Come si nota si raggiunge una profondità massima di 22 nm al confronto dei 30 nm del master, in oltre si vede una disomogeneità delle altezze molto grande rispetto al campione con toluene. Le vette delle nano-strutture mancanti sono dovute ad un effetto di peeling durante il distacco dal master, cosa che non accadeva con il resist in toluene.

6.1.7 Postbake

Dalla letteratura si apprende che il PMMA è un resist che non ha bisogno di particolari trattamenti post imprinting, se non trattamenti termici a bassa temperatura atti a promuovere l'evaporazione di ulteriore solvente residuo. La presenza di solvente residuo potrebbe innalzare temporaneamente l'indice di rifrazione del resist, e determinare un abbassamento delle strutture con l'invecchiamento del film strutturato.

6.1.8 Conclusione

I campioni di confronto riportati per le soluzioni di PMMA nei due diversi solventi servono per evidenziare le differenze nella tecnica di NIL applicata ad un resist polimerico termoplastico.

Come abbiamo visto, la scelta di un solvente opportuno gioca un ruolo chiave per l'ottenimento di film di partenza di buona qualità, e in seguito nel replicare fedelmente le strutture del master, in termini di omogeneità e profondità. Il resist composto da PMMA in soluzione di toluene fornisce migliori risultati.

Un passo successivo nell'analisi del processo di imprinting con questo materiale consisterebbe nell'aumentare le concentrazioni del polimero, in modo da ottenere film più spessi in partenza, e cambiando la tipologia del master.

Una cosa curiosa va sottolineata per quanto concerne una prova effettuata con il campione 4T (PMMA-Toluene).

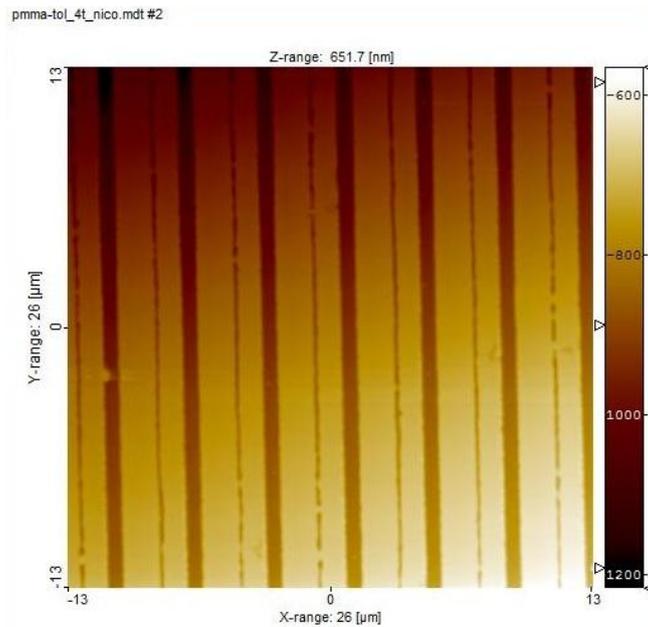


Figura (26) : topografia AFM del campione 4T, con area di analisi 26x26 μm^2 .

Come si vede dalla figura (26) in questo campione si è formata una cricca lungo tutte le vette delle microstrutture replicate. Il master digitale utilizzato è quello micrometrico (*Si4mu*) con parametri area 1.4 cm^2 , periodo 4 μm , profondità 200 nm. Una possibile causa potrebbe essere il collasso della struttura. La presenza di una elevata quantità di solvente residuo dopo lo stampaggio potrebbe aver reso la struttura fragile, in particolare nelle regioni idealmente piane, e ha portato alla formazione di crepe. Questo fenomeno non è stato osservato, a parità di condizioni di processo, su pattern nanometrici.

6.2 ITO-TiO₂

6.2.1 Introduzione

Il sistema che si va a caratterizzare è un film a matrice quasi interamente inorganica. Il sistema è composto da ITO e titania; ITO (acronimo di Indium tin oxide) è una soluzione solida di ossido di Indio(III) (formula bruta In₂O₃) e ossido di Stagno (IV) con percentuali tipicamente del 90% di ossido di Indio e 10% di ossido di Stagno ponderale. Una caratteristica fondamentale di questo materiale è che si comporta come un metallo

nella regione dell'infrarosso. L'utilizzo più diffuso di questa soluzione è come conduttore elettrico trasparente, viste le sue proprietà di conduzione e trasparenza ottica. Oltre alle proprietà già citate la deposizione superficiale di ITO su substrati ottici (vetro, quarzo, etc.) conferisce l'incremento della durezza superficiale e la resistenza all'usura del rivestimento.

Un ricoprimento di ITO è resistente ai principali solventi organici (quali toluene, acetone, etc.) ed è solubile in acidi minerali diluiti.

L'unione di questa soluzione con la titania conferisce alle superfici proprietà uniche quali quelle ottiche (come alto indice di rifrazione e trasparenza), elettroniche (per la conducibilità del ricoprimento trasparente) e meccaniche e chimiche quali durezza, resistenza all'usura e ai solventi organici anche in condizioni estreme, buona resistenza termica poiché composto già di ossidi in fase di sintesi e non mediante reazione sol-gel. Questo sistema è stato sviluppato per avere un film stampabile, con un alto indice di rifrazione e sperabilmente conduttibile.

Operativamente ,il sistema è formato da una matrice inorganica dovuta al TITANIO ISOPROPOSSIDO e una dispersione di Nps (nanoparticelle) di ITO.

Il sistema è facilmente sintetizzabile anche se richiede tempi lunghi per l'ottenimento di una buona soluzione.

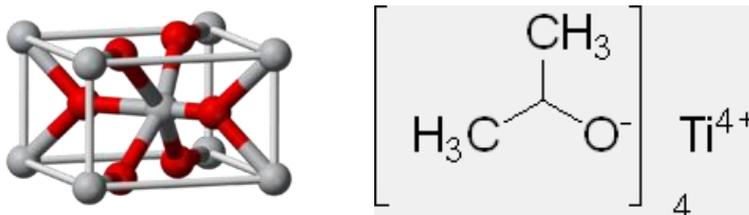


Figura (27) :a sinistra immagine schematizzata di una cella unitaria solida di ITO. A destra formula del titanio isopropossido.

Si riescono ad ottenere film spessi fino ad un micron anche se accompagnati da forti striature.

Il sistema da noi sintetizzato è costituito da titanio isopropossido che va a formare un

network interconnesso rigido e non-organico, dove le nano-particelle di ITO sono disperse e vincolate. Questo network di titanio permette di densificare il sistema per irraggiamento UV o trattamento termico fissando le nanoparticelle di ITO e formando un film rigido e compatto. La quantità maggiore di residuo organico, formato dai diluenti come il toluene ed il metossietanolo, non è facile da quantificare e risulta in forte dipendenza dai vari trattamenti che possono essere fatti sul film.

Con l'idea di migliorare le proprietà di improntabilità di questo sistema, si è scelto di aggiungere di monomero alla soluzione ITO-TiO₂.

L'aggiunta del monomero GDE (glicerol-diglicidil-etere) figura (28) aumenta la parte organica del film, incrementandone la facilità di stampa ma in difetto diminuendone l'indice di rifrazione del resist.

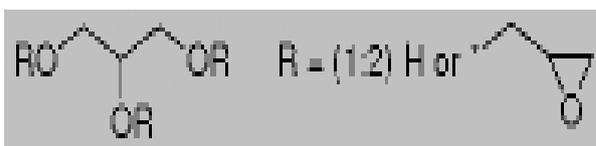


Figura (28) : formula del GDE.

Lo studio condotto è servito anche a capire se questa aggiunta potesse essere vantaggiosa ai fini ultimi e ad quantificare la perdita di indice di rifrazione dovuta all'aumento della parte organica.

6.2.2 Sintesi

COMPONENTI

- NPs di ITO(In₂O₃/SnO₂ in rapporto In₂O₃:SnO₂=95:5) in Toluene, (sol al 30% wt)
- Titanio(IV) Isopropossido, Aldrich 87560 (MW=284,22 ρ=0,96g/mL)
- Metossietanolo anidro.

CALCOLI

Peso una quantità di sol. ITO(T): 3 ml

(i 3 ml di ITO(T) vanno pesati ogni volta che si prepara la soluzione)

Calcolo i grammi di NPs di ITO contenuti: $\text{ITO(T)}(g) : \text{NPsITO}(g) = 100:30$

$$\text{NPs ITO (g)} = \frac{\text{ITO(T)}(g) \cdot 30}{100}$$

Calcolo i grammi di TiO₂: $\text{NPsITO}(g) : \text{TiO}_2(g) = 90:10$

$$\text{TiO}_2 \text{ (g)} = \frac{\text{NPsITO}(g) \cdot 10}{90}$$

Calcolo le moli di TiISO necessarie, considerando che $\text{PM}_{\text{TiO}_2} = 79,86 \text{ g/mol}$:

$$\text{TiISO mol} = \frac{\text{TiO}_2(g)}{\text{PM}_{\text{TiO}_2}}$$

Calcolo i mL di TiISO necessari, considerando che $\text{PM}_{\text{TiISO}} = 284,22 \text{ g/mol}$:

$$\text{TiISO cc} = \frac{\text{TiISO(mol)} \cdot \text{PM}_{\text{TiISO}}}{\rho_{\text{TiISO}}}$$

Si usa MetOH in quantità uguale ai ml di TiISO.

PROCEDURA PER SINTESI SISTEMA ITO-TiO₂

- porre in agitazione la soluzione di MetOH e TiISO in parti uguali per 10 min.
- Unire la soluzione di MetOH e TiISO con ITO(T) e porla in ultrasuoni per 30 min.
- Porre la soluzione in agitatore per 5 ore.

PROCEDURA PER SINTESI SISTEMA ITO-TiO₂+3GDE

- porre in agitazione la soluzione di MetOH e TiISO in parti uguali per 10 min.
- Unire la soluzione di MetOH e TiISO con ITO(T) e porla in ultrasuoni per 30 min.
- Unire il monomero GDE in peso equivalente a tre volte quello della titania.
- Porre la soluzione in agitatore per 5 ore.

6.2.3 Spinning

Con varie prove effettuate graficate in figura (29), abbiamo concordato che il miglior film, in termini di omogeneità, minor presenza di striature e lucentezza, fosse quello effettuato per spin-coating alla velocità di 3000 rpm per la durata di 30 secondi.

Inoltre, per eliminare la presenza di eventuali corpuscoli, siamo giunti alla conclusione che la miglior strategia quella fosse quella di centrifugare la soluzione a 4000 rpm per 5 minuti.

Tramite questa procedura si ottengono film su silicio spessi circa 520 nm per il sistema ITO-TiO₂ e 780 nm per il sistema ITO-TiO₂+3GDE, appurati da un'analisi ellissometrica con metodo di Cauchy.

Questa variazione di spessore nelle due differenti soluzioni, dovrebbe derivare dalla maggior viscosità di quella con l'aggiunta di monomero, e quindi l'effetto viscoelastico caratteristico dei polimeri potrebbe ritardare l'assottigliamento del film.

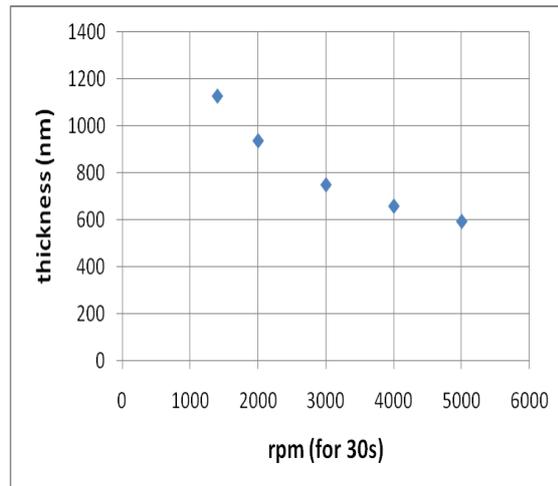
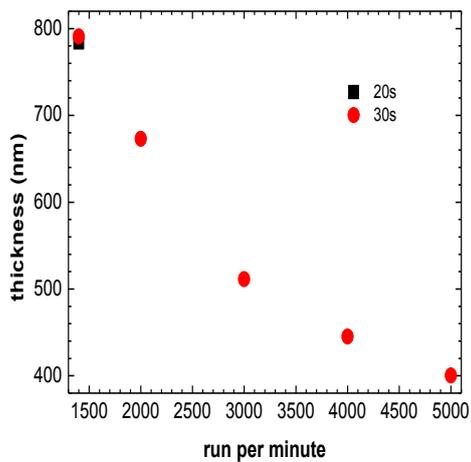


Figura (29) : a sinistra grafico rappresentante lo spessore del resist in funzione della velocità di deposizione per il sistema ITO-TiO₂. A destra grafico rappresentante lo spessore del resist in funzione della velocità di deposizione per il sistema ITO-TiO₂+3GDE.

6.2.4 Prebake

Al variare delle condizioni di prebake abbiamo notato che le caratteristiche dell'imprinting cambiavano considerevolmente.

Con l'azione di imprinting eseguita subito dopo la deposizione, il troppo solvente rimasto creava disomogeneità nelle nano-strutture, mentre con un prebake di 10 min a 70 °C il film risultante era troppo duro e questo comportava la mancanza di penetrazione del master sul campione. Dopo varie prove abbiamo convenuto che un riposo del provino a temperatura ambiente per 30 minuti prima dell'imprinting fosse una soluzione ottimale per eliminare il solvente in eccesso, senza indurire troppo il film e senza cambiare la composizione iniziale.

L'unico limite di questa soluzione è la ripetibilità del processo. Una possibile soluzione sarebbe quella di lasciare il campione a riposo in atmosfera controllata, così da fornire parametri più precisi per la riproduzione.

6.2.5 Caratterizzazione

Per la caratterizzazione del resist si sono utilizzate tecniche spettroscopiche consistenti nell'analisi all'UV-VISIBILE ed FT-IR. Questo tipo di caratterizzazione ci permette di scoprire la composizione del film e i vari cambiamenti subiti al variare dei parametri di lavoro. Per prima cosa analizziamo lo spettro FT-IR del sistema ITO-TiO₂ ponendolo a confronto con quello del sistema ITO-TiO₂+3GDE

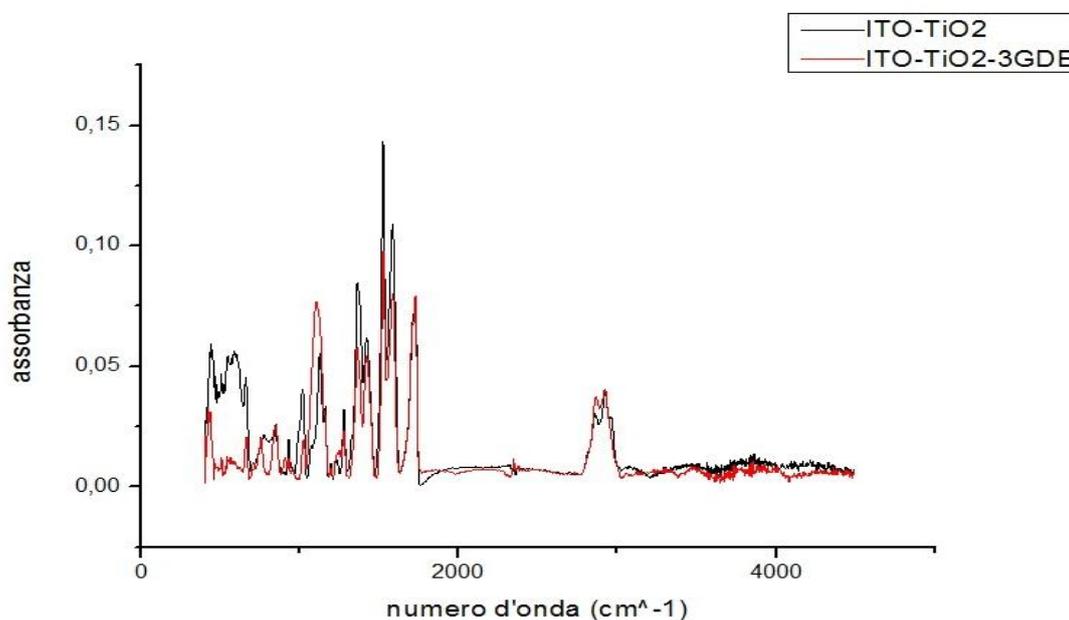


Figura (30) : spettro FT-IR dei campioni flat di ITO-TiO₂ e ITO-TiO₂+3GDE.

Nell figura (30) si notano picchi ben marcati come quello a 2970 cm⁻¹, caratteristico dello stretching del legame CH del titanio-isopropossido. In oltre si nota un piccolo picco intorno ai 2350 cm⁻¹ dovuto alla presenza di anidride carbonica nella camera di analisi.

Altri picchi di rilevanza sono: 1525 cm⁻¹ per legami acetilacetato (C=C o C-N), 1585 cm⁻¹ per stretching di legami C-C negli anelli aromatici, 1124 [cm⁻¹] per stretching di legami C-C in catena, 1100 cm⁻¹ legame OH-In, 1714 cm⁻¹ gruppi carbonili C=O, 1729 cm⁻¹ per stretching di gruppi carbonili C=O, 1162 cm⁻¹ stretching antisimmetrico di legami C-O-C, 526-768 cm⁻¹ vibrazioni dei legami della titania, 740-880 cm⁻¹ vibrazioni dei legami dell'ITO, 488 cm⁻¹ legame In-O-In.

La presenza di legami come C-N o C-C degli anelli aromatici può essere imputabile complessante ignoto delle particelle di ITO, che sono di produzione commerciale. In oltre si nota che nella soluzione senza monomero l'assorbimento dei legami inerenti all'ITO è più rilevante.

Le maggiori differenze fra i due sistemi risiedono nei picchi a 1100 cm^{-1} , più marcati nella soluzione con il monomero, dovuti ai legami OH-In che si creano in maggioranza fra gli epossidi del GDE e l'Indio. Anche i picchi $526\text{-}768\text{ cm}^{-1}$, derivanti dalle vibrazioni dei legami della titani sono più evidenti nella soluzione senza monomero.

Dall'analisi allo spettrofotometro UV-VIS, in figura (31), si evince che il nostro resist assorbe nella zona del vicino ultravioletto, dovuto alla presenza della titania, e nel lontano infrarosso, dovuto invece dalla presenza dell'ITO, mentre mantiene una trasparenza nella zona del visibile.

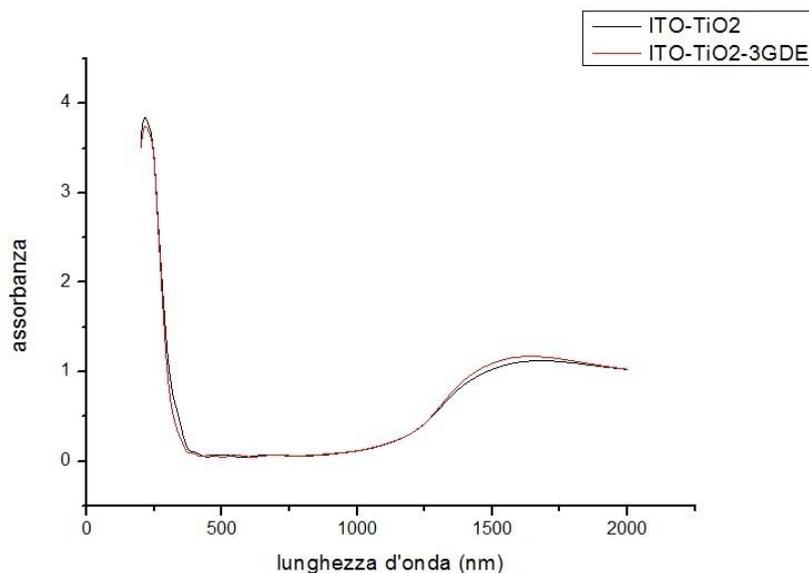


Figura (31) : spettro UV-VIS dei campioni flat di ITO-TiO_2 e $\text{ITO-TiO}_2+3\text{GDE}$.

In oltre, per avere una visione più completa del nostro resist abbiamo eseguito un'analisi ellissometrica per avere un'idea del suo indice di rifrazione. I grafici in figura (32) mostrano l'indice di rifrazione e il coefficiente di assorbimento delle due soluzioni, elaborate con un modello in effective medium approximation (EMA). In breve, abbiamo

modellizzato il film come un mezzo effettivo di due componenti: (1) sistema trasparente, ovvero un layer di Cauchy; (2) un sistema che assorba nell'IR e nell'UV con due oscillatori di Lorenz.

Come previsto l'aggiunta di monomero, e quindi di una sostanza organica, abbassa l'indice di rifrazione della soluzione, ma contemporaneamente ne diminuisce la durezza, facilitando il successivo imprinting.

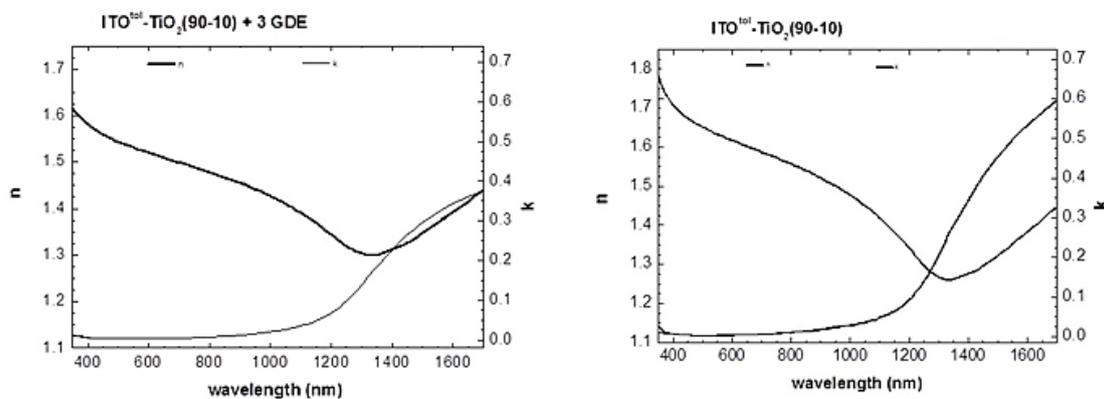


Figura (32) : grafici rappresentanti l'indici di rifrazione delle due differenti soluzioni in relazione alla lunghezza d'onda.

6.2.6 Imprinting

Le difficoltà di stampa risiedono nella parte inorganica del nostro resist, che è la componente predominante del resist. Abbiamo effettuato principalmente variazioni di temperatura e di tempistiche, lasciando più o meno inalterata la pressione esercitata sul master, rispetto all'imprinting con PMMA, per non correre il rischio di rottura del master.

Il processo di imprinting prevede inizialmente di portare il campione in pressione a temperatura ambiente e di lasciarlo in questa condizione per un tempo ben definito; questa procedura viene attuata perché la soluzione a base di ITO ed il polimero GDE presentano un comportamento termoindurente, quindi si presagisce che l'azione di riempimento del pattern sia facilitata dalle basse temperature. Il secondo step consiste nell'innalzare la temperatura fino ad un valore prefissato, mantenendo il sistema in

pressione, e poi di trattenerlo a temperatura e pressione fissati per un intervallo di tempo determinato.

Ultimo step è costituito dal raffreddamento e dalla progressiva riduzione della pressione. Da analisi visive, che considerano omogeneità della stampa, assenza di evidenti difetti, abbiamo concordato che i migliori parametri di imprinting fossero:

- tempo a temperatura ambiente e in pressione: 20 minuti
- rampa in temperatura fino a 125°C, a pressione costante
- tempo a temperatura e pressione costante: 2 minuti

La pressione, come già citato in precedenza, è un parametro che abbiamo preferito non mutare visto il pericolo di rottura nel master, non lavorando in cleanroom. Un'altra nota da enunciare che differenzia il procedimento di stampa, rispetto al PMMA, è l'eliminazione del foglio di teflon dal sandwich. La presenza di fogli di teflon sembra assecondare mediante deformazione plastica una disuniformità di pressione sul master e l'uso di master in nickel (metallici quindi duttili) aggrava questo effetto. La relazione totalmente empirica, fra forza esercitata e superficie del master è stata circa 1.4, ovvero la forza da esercitare era 1.4 volte la superficie della zona patternata del master. I master utilizzati sono stati sia digitali in silicio che antiriflesso in nichel, con le seguenti caratteristiche:

Master *Si406* : Digitale

Area	Periodo	Profondità
3 cm ²	406 nm	122 nm

Master *Si350* : Digitale

Area	Periodo	Profondità
4 cm ²	350 nm	30 nm

Master *Si4mu* : Digitale

Area	Periodo	Profondità
1,4 cm ²	4 mu	140 nm

Master MAQP : Antiriflesso

Area	Periodo	Profondità
1 cm ²	350nm	105nm

Master MARE : Antiriflesso

Area	Periodo	Profondità
2.5 cm ²	350nm	120nm

Master MAQG : Antiriflesso

Area	Periodo	Profondità
6.25 cm ²	350nm	63nm

Tabella (2): tabella riassuntiva dei dati sperimentali relativi ai master utilizzati.

Come si può notare in tabella (2) la profondità non è quella nominale, bensì sperimentale, misurata facendo misure con AFM e valutando le curve di portanza e l'analisi di Fourier.

Per la completa ottimizzazione dei parametri di imprinting abbiamo eseguito molte prove, studiando i risultati con analisi AFM dei campioni, in tabella (3) elencati; per motivi di sintesi mostrerò i campioni più significativi.

PROVA	MASTER	SOLU	velocità	tempo	temp	forza	tempo (Tamb)	tempo
1 D	Si406	no GDE	1400 rpm	30 s	125 °C	3.3 KN	10 min	2 min
1 AR	MAQG	no GDE	1400 rpm	30 s	125 °C	5.5 KN	10 min	2 min
2 D	Si350	no GDE	1400 rpm	30 s	125 °C	4.4 KN	10 min	2 min
3 D	Si350	no GDE	1400 rpm	30 s	125 °C	5.0 KN	10 min	2 min
4 D	Si350	no GDE	1400 rpm	30 s	125 °C	5.0 KN	10 min	2 min
1GDE	Si350	si GDE	1400 rpm	20 s	160 °C	5.0 KN	10 min	10 min
2 GDE	Si350	si GDE	1400 rpm	20 s	120 °C	5.0 KN	10 min	10 min
3 GDE	Si350	si GDE	1400 rpm	20 s	120 °C	5.0 KN	10 min	10 min
4 GDE	Si350	si GDE	1400 rpm	20 s	80 °C	5.0 KN	10 min	10 min
5 GDE	Si350	si GDE	3000 rpm	20 s	120 °C	5.0 KN	10 min	10 min

1 AFM	Si406	no GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	3.5 KN	20 min	2 min
2AFM	Si406	si GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	3.5 KN	20 min	2 min
3AFM	Si350	si GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	5.0 KN	20 min	2 min
4AFM	Si350	no GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	5.0 KN	20 min	2 min
5AFM	Si350	si GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	5.0 KN	20 min	2 min
6AFM	Si4mu	si GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	1.6 KN	20 min	2 min
7AFM	Si4mu	no GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	1.6 KN	20 min	2 min
2 AD	MARE	no GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	2.2 KN	20 min	2 min
3 AD	MAQP	no GDE	3000 rpm	30 s	150 °C	1.3 KN	20 min	2 min
4 AD	MARE	si GDE	3000 rpm	30 s	125 °C	2.2 KN	20 min	2 min
5 Adqz	MAQP	si GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	1.3 KN	20 min	2 min
6 Adqz	MAQG	no GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	5.5 KN	20 min	2 min
4 subito	MARE	no GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	2.2 KN	20 min	2 min
5 subito	MAQG	si GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	5.5 KN	20 min	2 min
6 subito	MAQP	no GDE	5000 rpm	60 s	150 °C	1.3 KN	20 min	2 min
7 subito	MAQG	no GDE	5000 rpm	60 s	170 °C	5.5 KN	20 min	2 min
8 subito	MAQG	si GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	5.5 KN	20 min	2 min
9 subito	MARE	si GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	2.2 KN	20 min	2 min
10 subito	MAQG	si GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	5.5 KN	20 min	2 min
7Adqz	MARE	si GDE	5000 rpm	60 s	125 °C	2.2 KN	20 min	2 min

Tabella (3) : tabella delle prove di stampa effettuate su i due sistemi ITO-TiO₂ e ITO-TiO₂+3GDE.

6.2.6.1 *Analisi imprinting con master digitali*

In prima analisi voglio valutare i campioni stampati con master digitali, mettendo a confronto le due soluzioni, quella con e senza aggiunta di polimero GDE. Questa fase serve per ottimizzare il processo di stampa relativo alle due differenti soluzioni, così da fornire sia una base di partenza per la stampa antiriflesso, che per creare una valutazione sul procedimento su questi innovativi materiali a base di ITO.

Campione 7 AFM → tabella(3)

Campione con soluzione ITO-TiO₂ stampato con master digitale Si4mu.

Come si può vedere dalle immagini sottostanti la stampa ha raggiunto buoni risultati, sia

nella pulizia che nella profondità delle nano-strutture. La prima immagine mostra effettivamente la qualità del pattern stampato, mentre la seconda mostra un'analisi dimensionale delle strutture, caratterizzandone la profondità e il periodo. Anche se notiamo delle imperfezioni sui bordi complessivamente la stampa ha un buon grado di omogeneità e la profondità raggiunta è di 114 nm a dispetto del master che ha una profondità strutturale di 140 nm.

Questa disparità può essere causata da un limite dello strumento di analisi (AFM) che non è in grado di raggiungere, e quindi misurare il fondo del pattern, oppure ci troviamo in una mancata penetrazione totale delle nano-strutture causata da difetti di riempimento o, ultima ipotesi, un peeling delle creste dovuto al distacco campione-master. A mio avviso la forma molto irregolare delle creste ci porterebbe ad scartare l'ipotesi della mancata penetrazione, perché altrimenti la forma sarebbe piana ed regolare.

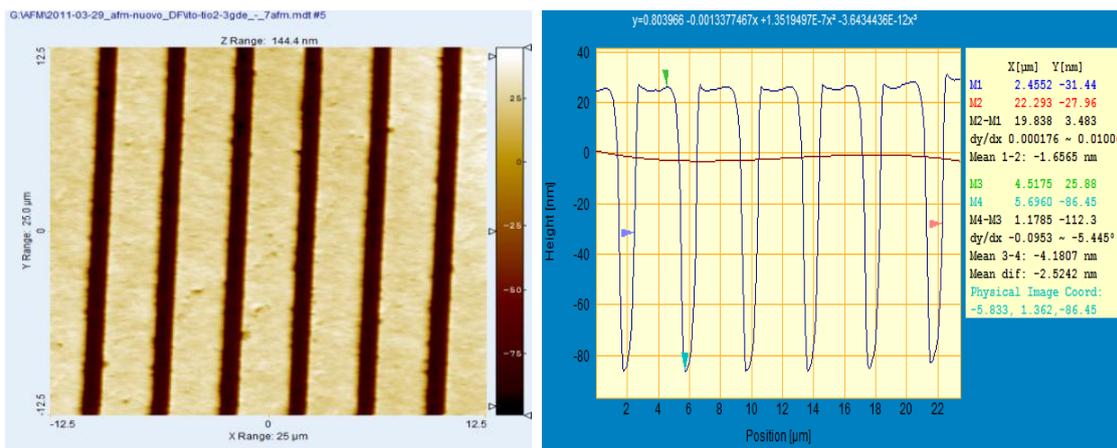


Figura (33): a sinistra immagine AFM del campione 7AFM, con area di analisi 25x25 μm². A destra analisi delle creste del campione 7AFM.

Campione 2 AFM → tabella(3)

Campione con soluzione ITO-TiO₂+3GDE stampato con master digitale Si406.

In questo caso si notano subito impurità e crateri sulle nano-strutture probabilmente dovute all'eccessiva usura del master D1. Ricordando che la topografia in figura (34) ha un'area più piccola rispetto a quella in figura (33), si percepisce che la stampa è andata

a buon fine, anche riferendosi alla profondità delle nano-strutture che è di 102 nm a discapito dei 122 nm del master.

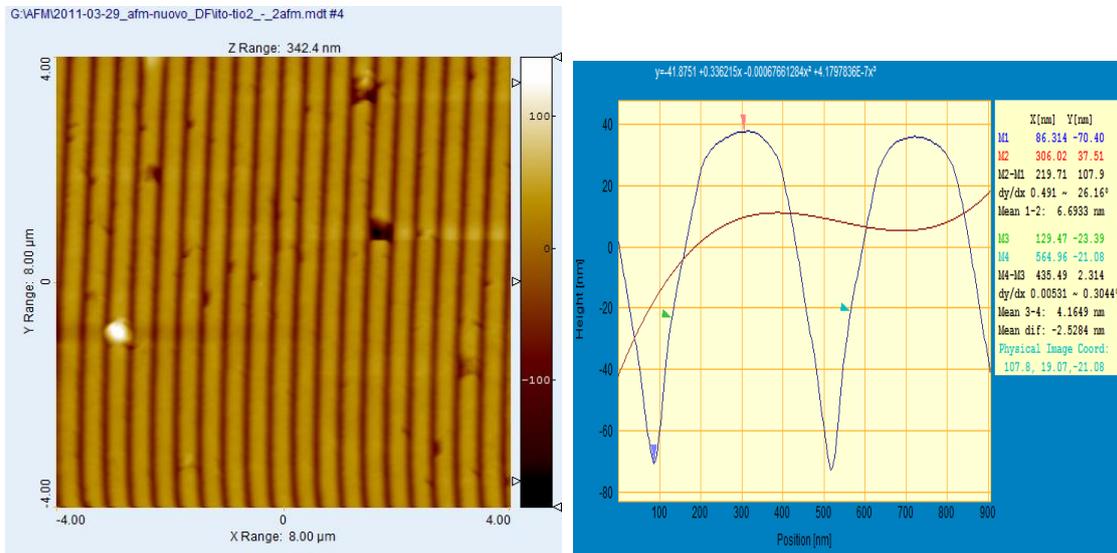


Figura (34): sulla sinistra topografia AFM del campione 2AFM,, su area 8x8 μm, sulla destra analisi delle creste del campione 2AFM.

Come si può vedere dalla figura (34), le creste delle strutture sono molto ricurve, a differenza del campione sopra citato 7AFM, questa particolarità, a mio avviso esclude il peeling dovuto al distacco campione-master, e lascia come spiegazione alla difetto di profondità o la mancata penetrazione, o il limite dello strumento AFM. Comunque non è da escludersi per entrambi i campioni una concomitanza di effetti.

I campioni sopra mostrati sono quelli relativi a migliori risultati ottenuti tra le numerose prove effettuate. Con questa visione dei profili digitali abbiamo attestato il perfezionamento dei parametri di imprinting dei due differenti sistemi analizzati. Il prossimo passo sarà quello di valutare il cambiamento dell'indice di rifrazione, adottando come master di stampa quelli antiriflesso. Analogamente a prima mettiamo a confronto due campioni relativi a differenti soluzioni, stampati con master antiriflesso.

6.2.6.2 *Analisi imprinting con master antiriflesso*

Questo secondo processo di stampa, risulta più complesso e delicato rispetto a quello con master digitali per diverse ragioni. La prima difficoltà deriva dal meccanismo di riempimento delle strutture di geometria complessa da parte della soluzione, in secondo luogo ad una più difficile pulizia del master in nichel dovuta al materiale, alla sua geometria, e ad un più accentuata creazione di residuo su esso. Queste complicazioni, con una conseguente difficoltà di scelta dei parametri di imprinting, sono comprovate dai nostri risultati sperimentali che ci hanno condotto ad un esito negativo per quanto riguarda la stampa sulla soluzione ITO-TiO₂. In effetti questo comportamento era atteso, ci si aspettava che la stampa sarebbe stata semplificata dall'inserimento del polimero GDE. Sono state condotte numerose prove sulla soluzione senza monomero, ma nessuna di essa ha riportato risultati soddisfacenti. Qui sotto riporto l'analisi AFM del campione "4subito" che è risultato essere il campione migliore tra quelli prodotti. Si tratta di una stampa effettuata con il master "MARE" su di un substrato soda-lime e ITO industriale.

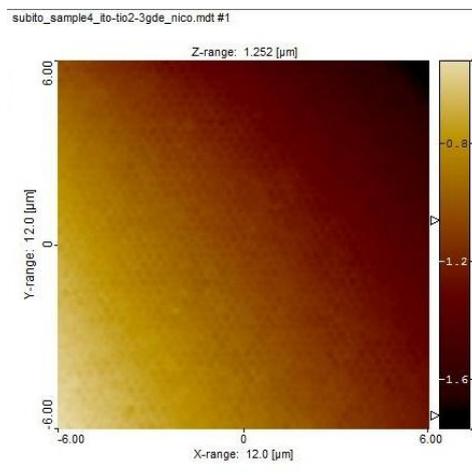


Figura (35): topografia del campione "4subito" effettuata su area 12x12 µm².

Come si può notare nella figura (35) le nano-strutture sono trasferite solo superficialmente sul resist ed anche le analisi date dal software SPIP sono poco significative. Questo comportamento ci porta ad escludere il sistema ITO-TiO₂ dai successivi sviluppi e conferma che l'aggiunta del polimero facilita la stampa.

Campione 4AD

La figura (36) mostra un pattern antiriflesso eseguito su il film di ITO-TiO₂ con GDE, depositato a 3000 rpm per 30 secondi e il master utilizzato è il “MARE”.

Come si può notare il pattern è stato trasferito con successo, anche se sono presenti zone di disomogeneità dovute all'usura eccessiva del master utilizzato. L'analisi con il software SPIP ci restituisce, come si vede dalla figura(37), la profondità delle nano-strutture che è di 80 nm. Come sappiamo il master dovrebbe avere una profondità sperimentale intorno ai 120 nm, questa incertezza è dovuta ad una non efficace pulizia del master (nichel) derivata dal materiale di costruzione debole agli attacchi acidi. Questo fenomeno comporta un residuo di layer depositato sul master che risulta difficile da togliere e diminuisce la definizione delle nano-strutture.

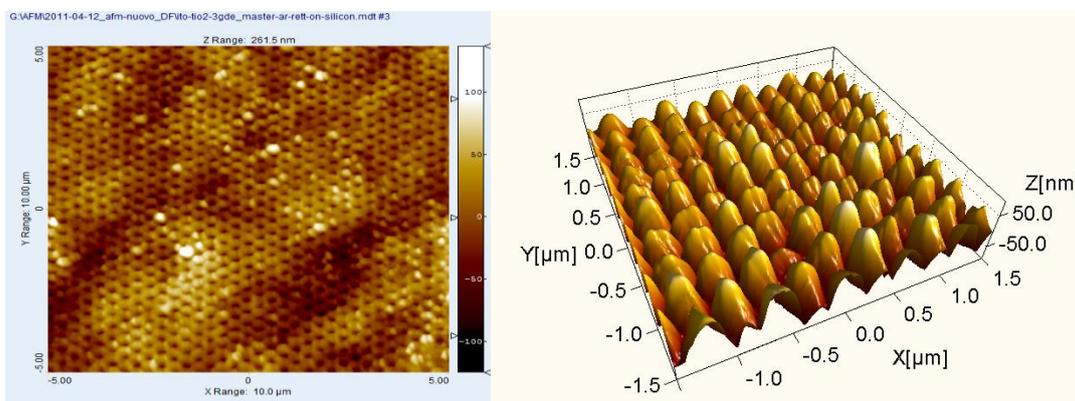


Figura (36): topografia del campione 4AD eseguito su area $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

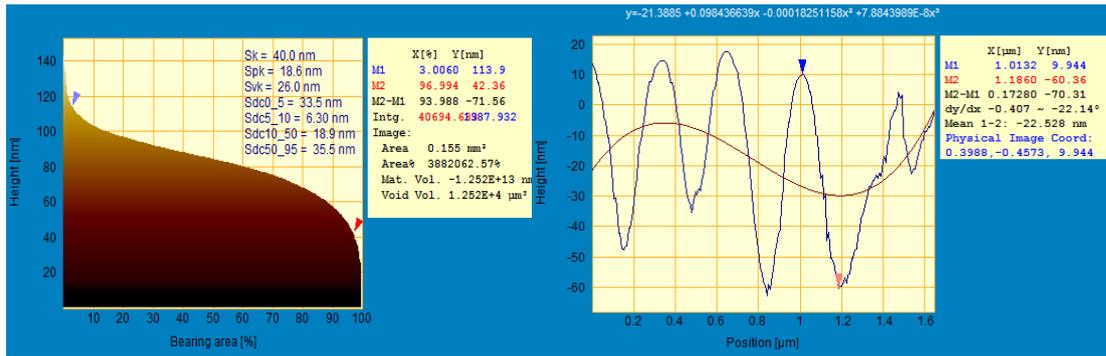


Figura (37): sulla destra analisi di Fourier, sulla sinistra curva di Abbot del campione 4AD.

I dati rilevati dall'analisi della figura (37) mostrano che la curva di Abbot tiene conto solo del 94% della variazione in altezza misurata, che le strutture riportate sul resist possiedono una disomogeneità rilevante, forse dovuta ad un effetto di peeling nel distacco master-campione.

6.2.6.3 Analisi imprinting su sodalime-ITO

Questa terza tipologia di stampa è stata effettuata usando sempre master antiriflesso ma cambiando il substrato. Il substrato consiste ora di un vetrino in sodalime con un rivestimento di ITO (disponibile commercialmente), ed è servito per poter valutare il cambiamento di indice di rifrazione fra il coating di ITO, il nostro resist e infine il nostro campione stampato. Un ulteriore vantaggio di questo substrato è risiede nella trasparenza, e quindi lo si può analizzare con lo spettrofotometro UV-Vis.

Prima di presentare lo studio degli indici di rifrazione, su questa tipologia di campioni, voglio mostrare alcune immagini AFM dei campioni prodotti, figura (38), e analizzare le caratteristiche del pattern imprintato. Come discusso prima, la soluzione che ha prodotto risultati migliori è quella con l'aggiunta del polimero GDE visto che le prove di imprinting sulla soluzione con assenza di polimero non accertano la presenza delle nano-strutture. L'immagine sotto riportata risale da un'analisi AFM effettuata su il campione "5subito" con le caratteristiche riportate in tabella (3).

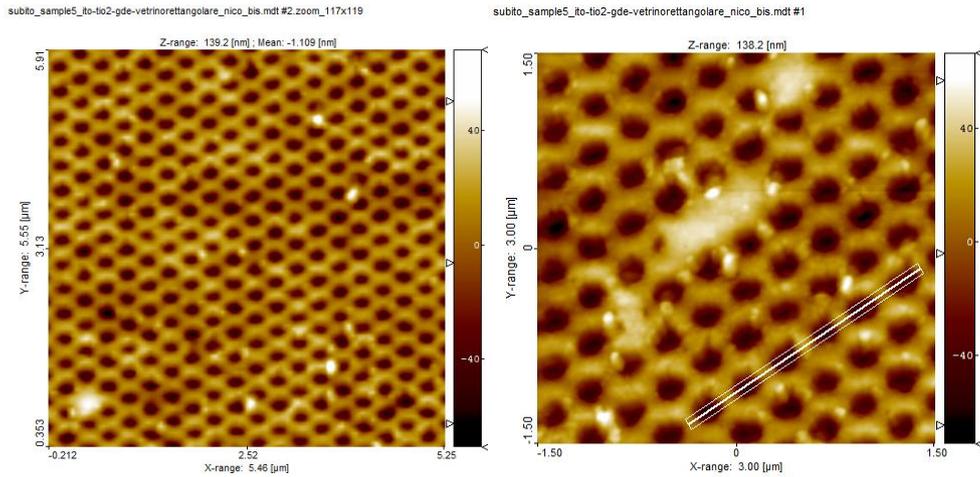


Figura (38): topografia del campione "5subito" su di una area $5.46 \times 5.46 \mu\text{m}^2$.

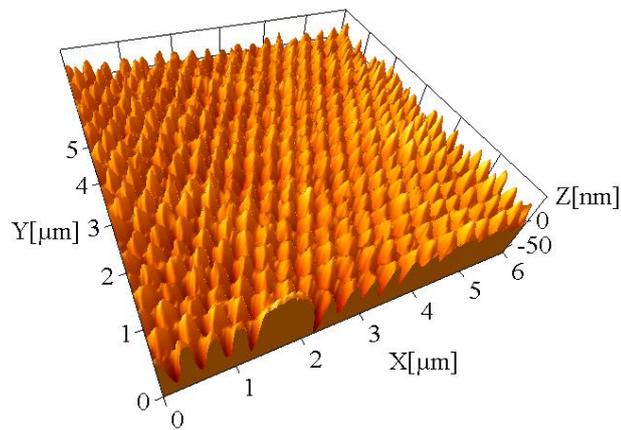


Figura (39): immagine 3D del campione "5subito".

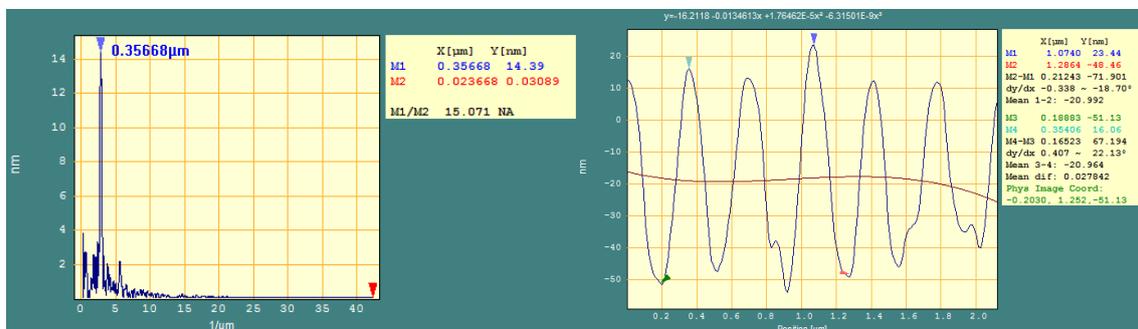


Figura (40): a sinistra analisi di Fourier ; a destra analisi delle strutture sul campione "5subito".

La figura (39) ci riporta un'immagine 3 dimensionale delle nano-strutture impresse sul nostro campione, dandoci una visuale differente dalla consueta topografia piana.

Dall'analisi di Fourier e da una analisi del profilo delle strutture, figura (40) , effettuata nel verso indicato in figura (38) si riscontra che la profondità raggiunta con la stampa è di circa 70 nm, con un periodo di 350 nm. Come si può confrontare dai dati in tabella (3), l'altezza sperimentale del master MAQG, da noi misurata, era di 63 nm, il campione possiede un altezza delle nano-strutture molto prossima a questo valore, inserendo nel paragone le varie incertezze riguardanti errori di misura, diverse zone di analisi e l'usura del master nella sperimentazione. In conclusione i dati confermano la buona riuscita del processo di stampa e ci permettono l'avanzamento alla fase successiva, ovvero l'analisi del campione allo spettrofotometro UV-VIS.

Per quanto riguarda l'analisi con lo spettrofotometro dobbiamo specificare che è stata condotta con l'ausilio della sfera integratrice, per garantire una maggior accuratezza nello studio della riflessione.

Procedendo con l'analisi, mettiamo a confronto gli spettri del campione "5subito" prima e dopo l'imprinting, con un campione del solo substrato soda-lime più ITO.

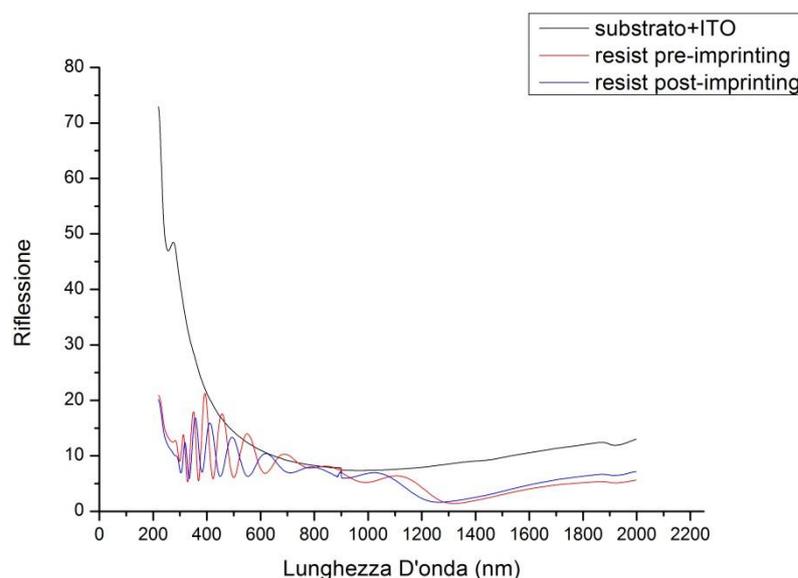


Figura (41): spettro UV-VIS del campione "5subito" prima e dopo l'imprinting, messo

a paragone con un vetrino soda-lime più ITO.

Come si nota dall'immagine, la trasmissione si abbassa depositando il nostro resist sul substrato, ma al contempo non possiamo assicurare il medesimo effetto con l'inserimento del pattern. Lo spettro presenta fortissime interferenze nella misurazione, probabilmente dovute all'eccessivo spessore del resist.

La possibile soluzione è quella di ridurre drasticamente lo spessore del layer iniziale, in modo da fornire il volume esatto per riempire le strutture, eliminando così il residual layer. Le interferenze si manifestano, secondo la teoria, quando il film ha spessori comparabili con la lunghezza d'onda della luce incidente ed in particolare quando lo spessore $d = \frac{\lambda}{2(n-1)}$, con n numero intero [0,1,2]; per non generare interferenza nel campo del visibile, lo spessore $d < \frac{780}{4} = 195nm$.

Abbiamo provato a diminuire la soluzione a diverse concentrazioni, ma con analisi ellissometriche si nota che non è possibile arrivare ad uno spessore troppo sottile senza perdere le proprietà in termini di qualità del film, indice di rifrazione e stampabilità. Infatti i campioni sottili così creati, intorno ai 300 nm, sono difficilmente stampabili.

6.2.7 Postbake

L'esperienza empirica ci ha confermato che il film dopo aver subito l'imprinting ha bisogno di un trattamento che tolga il solvente rimasto e indurisca le nano-strutture per evitare un collasso delle ultime nel tempo (hard baking). Questa considerazione ci è stata svelata da prove AFM sui campioni analizzati dopo un invecchiamento di 3 settimane senza postbake, nei quali le nano-strutture erano collassate e si manifestava la presenza di agglomerati di Nps di ITO molto grandi.

Questo problema è stato risolto facendo un trattamento termico ai campioni, subito dopo essere stato stampato di 70°C per qualche ora.

Questo postbake leggero toglie il solvente residuo ma non interferisce in modo apprezzabile sulla struttura del film di partenza, fattore non da sottovalutare per le caratteristiche finali del prodotto quali conducibilità e resistenza.

Diversi sono invece i due trattamenti che abbiamo effettuato su alcuni campioni per cercare di irrigidire il film e alzare il suo indice di rifrazione. Questi ultimi consistono in un trattamento termico a 500 °C per 30 minuti e un trattamento a raggi UV di 10 minuti. É da sottolineare che il trattamento UV è stato intervallato in step da 2 minuti di irraggiamento, per evitare di scaldare il campione e quindi aggiungere secondari effetti termici.

Come possiamo notare dai due grafici in figura (42), l'indice di rifrazione preso alla lunghezza d'onda di 630 nm si innalza con entrambi i trattamenti, rispetto al resist senza postbake caratterizzato in figura (32).

Il miglior risultato si ottiene dal trattamento per irraggiamento UV in entrambi i sistemi, il quale innalza l'indice di rifrazione e di conseguenza innalza il coefficiente di estinzione.

Questa differenza di innalzamento fra i due trattamenti pare derivare dalla formazione di pori dovuti al trattamento termico, l'alta temperatura distrugge la parte organica troppo radicalmente, ed invece di densificare il film ne risulta poroso (pieno di aria) con aggregazioni di Nps di ITO micrometriche; questi fattori risultano i colpevoli del minor innalzamento dell'indice di rifrazione dovuto alla presenza di aria nella struttura.

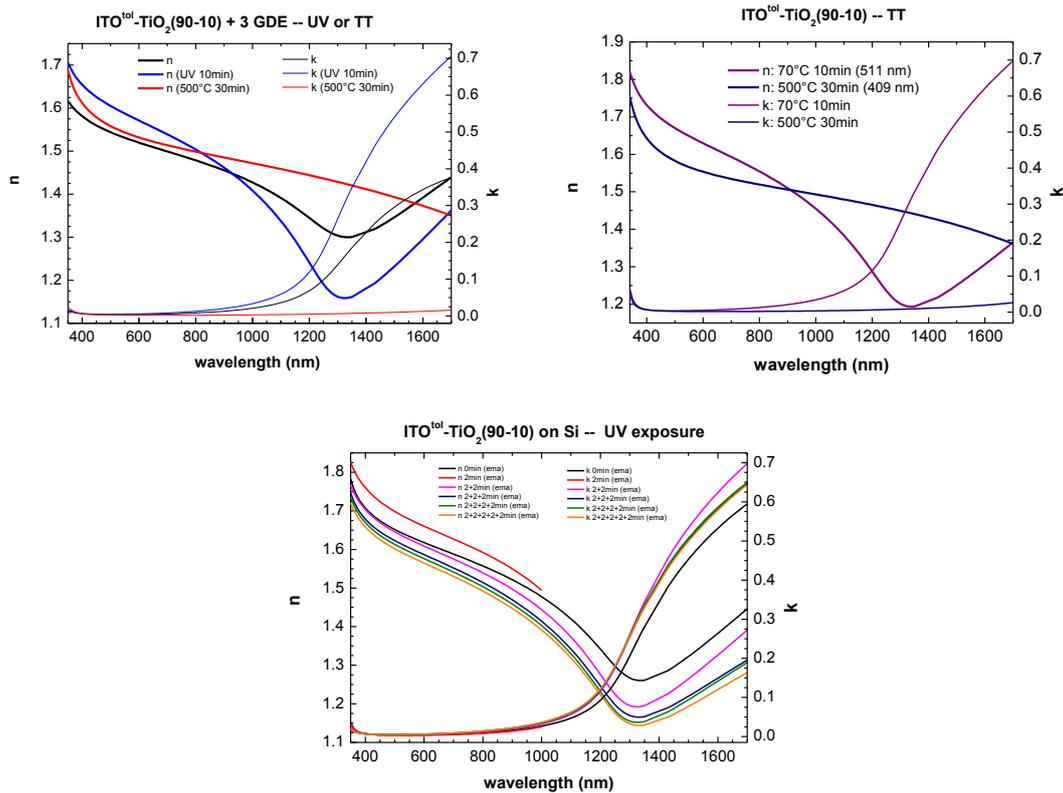


Figura (42): grafici rappresentanti l'indice di rifrazione e il coefficiente di estinzione dei due differenti sistemi al variare del trattamento post-imprinting termico o UV.

6.2.8 Analisi per utilizzo nella SPR

Le strutture prodotte con matrice ITO-TiO₂-GDE sfruttando master antiriflesso, si presentano come array a base triangolare di nano piramidi. Dispositivi di questo tipo costituiscono cristalli fotonici 2-dimensionali. Per deposizione di un opportuno layer di metallo sulla superficie di tali strutture, è possibile ottenere dei cristalli plasmonici che supportino la propagazione di plasmoni polari toni di superficie.

6.2.8 Conclusione

Come conclusioni finali su questo sistema ITO-TiO₂ direi che l'inserimento del polimeri atto alla facilitazione del processo di stampa è andato a buon fine, restituendo ottimi risultati di imprinting su di un film innovativo e versatile. Per quanto riguarda il

concetto iniziale di creare film antiriflesso, le prove non hanno riportato una grande validità; L'indice di rifrazione del resist rimane basso, (nella zona di valutazione dei 630 nm), anche dopo i vari trattamenti di postbake proposti. In oltre il riscontro finale con il substrato di ITO presenta forti interazioni nello spettro, fattore che ci rende impossibile verificare un effettivo miglioramento di antiriflessione dovuto alla presenza delle nanostrutture. Solo un opportuno accostamento di mezzi differenti (sodalime-ITO/ soluzione) conferirebbe già proprietà antiriflesso importanti sfruttando le geometrie superficiali analizzate: in questo senso l'ottimizzazione dell'accoppiamento degli indici di rifrazione dei vari mezzi potrebbe essere un possibile sviluppo di questo lavoro. Un ulteriore studio potrebbe concentrarsi sulla creazione di un resist con uno spessore inferiore, così da cercare l'eliminazione delle interferenze ed riuscire a valutare lo spettro di riflessione del campione.

6.3 ITO-BFDGE

6.3.1 Introduzione

Questo terzo sistema che abbiamo analizzato è composto da una parte inorganica di nanoparticelle di ITO e una parte organica costituita da un monomero chiamato BFDGE (bisglycidiloxifenilmetene).

Il monomero è stato scelto per la sua buona compatibilità con l'ITO e per il suo rapporto favorevole tra miglioramento della stampa e abbassamento dell'indice di rifrazione del sistema.

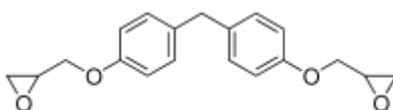


Figura (43): formula del polimero BFDGE.

L'idea di questa soluzione è partita dal voler eliminare l'ossido di titanio dalla soluzione precedentemente descritta, così da creare un film con caratteristiche migliori sia di stampa che di indice di rifrazione.

6.3.2 Sintesi

La sintesi è piuttosto semplice e veloce. Per prima cosa si pone in ultrasuoni per 30 minuti una precisa quantità di nano-particelle di ITO disperse in Toluene, poi si calcolano i grammi di nano-particelle presenti nella soluzione e vi si aggiunge 1/5 in peso di monomero BFDGE.

Per far sì che il monomero si disciolga bene si pone in agitazione per 15 minuti la soluzione.

6.3.3 Spinning

Per quanto riguarda la parte della deposizione su substrato, abbiamo notato da analisi di spessore, figura (44), effettuate con l'ellissometro, che si ottenevano spessori di film notevolmente alti ma con la presenza di profonde strie che disturbavano la stampa. Per questo motivo abbiamo scelto di depositare ad una velocità di 4000 rpm per un tempo di 60 secondi così da avere un film abbastanza spesso, circa 650 nm, ma esente da strie e difetti di opacità.

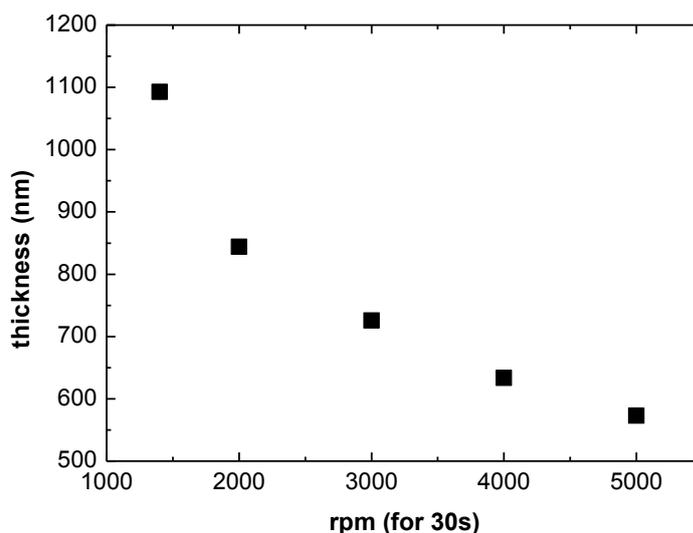


Figura (44): analisi dello spessore della soluzione ITO-BFGDE al variare della

velocità di deposizione mantenendo fisso il tempo (30s).

6.3.4 Prebake

Come trattamenti di prebake sono state effettuate prove su campioni tenuti a varie temperature per un tempo di 10 minuti, ma non si sono visti miglioramenti apprezzabili nella qualità delle stampe, quindi abbiamo deciso di attuare lo stesso procedimento che abbiamo usato per il sistema precedente, cioè l'attesa di 30 minuti dalla deposizione alla stampa a temperatura ambiente.

6.3.5 Caratterizzazione

Un'analisi dello spettro FT-IR ci fornisce una idea della composizione del nostro resist.

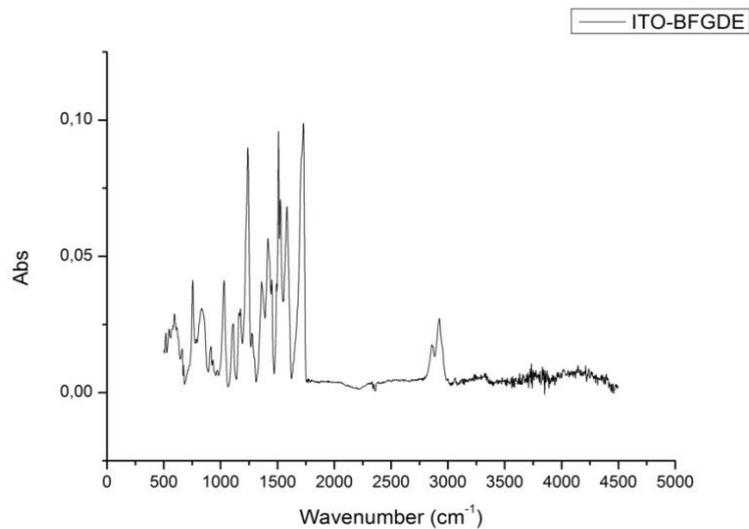


Figura (45): spettro FT-IR della soluzione ITO-BFDGE.

Segue l'assegnazione dei picchi di assorbimento:

3000-3100 cm^{-1} : stretching del C-H nei fenili
 2877-2921 cm^{-1} : stretching dei C-H negli epossidi
 1500-1600 cm^{-1} stretching dei legami C-C negli anelli aromatici,
 1243 cm^{-1} wagging del C-H
 1100 cm^{-1} legame OH-In
 1729 cm^{-1} stretching di gruppi carbonili C=O
 1162 cm^{-1} stretching antisimmetrico di legami C-O-C
 915 cm^{-1} gruppi epossidici del monomero
 740-880 cm^{-1} vibrazioni dei legami dell'ITO
 448 cm^{-1} legame In-O-In

Da analisi ellissometriche in figura (46), con fit sui dati in EMA, abbiamo estrapolato gli indici di rifrazione del film alle varie velocità di deposizione. Come si può notare l'indice di rifrazione del resist è prossimo a quello del sistema sopra citato (ITO-TiO₂), questo è un fattore per noi positivo visto l'alta percentuale di organico presente.

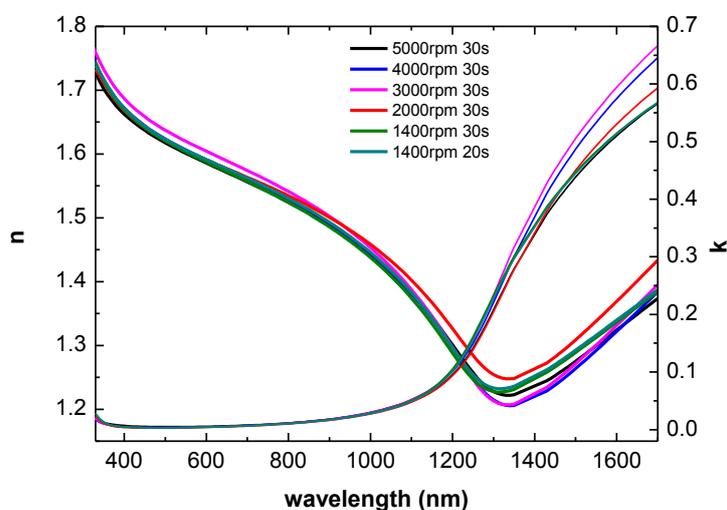


Figura (46): analisi dell'indice di rifrazione della soluzione ITO-BFDGE al variare della velocità di deposizione.

6.3.6 Imprinting

Il procedimento di stampa per questo sistema è analogo a quello usato con la soluzione

ITO-TiO₂, visto che il polimero usato BFDGE è un termoindurente. I master utilizzati sono quelli descritti in precedenza paragrafo 3.2.

Le prove di stampa effettuate su questa soluzione sono riportate in tabella (4):

PROVA	MASTER	velocità	tempo	temp	forza	tempo (Tamb)	tempo	picco
1bf	Si350	4000 rpm	30 s	125 °C	3.3 KN	10 min	2 min	3.4 KN
2bf	Si4mu	4000 rpm	30 s	125 °C	1.6 KN	10 min	2 min	2. KN
3bf	MAQG	4000 rpm	30 s	125 °C	3 KN	10 min	2 min	3.5 KN
4bf	Si4mu	4000 rpm	30 s	125 °C	1.6 KN	10 min	2 min	2. KN
5bf	Si350	4000 rpm	30 s	150 °C	3.3 KN	10 min	5 min	3.4 KN
6bf	Si4mu	4000 rpm	30 s	150 °C	1.6 KN	10 min	5 min	2. KN

Tabella (4): tabella riassuntiva delle prove di stampa effettuate sul sistema ITO-BFDGE.

Analizzando le prove di imprinting, prendiamo in esempio il campione 6bf, che possiede le caratteristiche di stampa elencate in tabella (4).

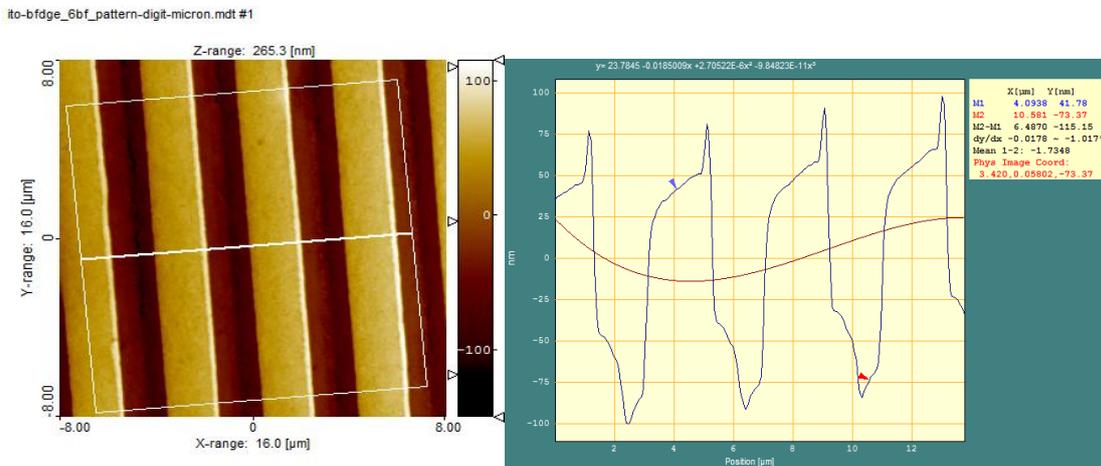


Figura (47): a sinistra topografia AFM del campione 6bf con area di analisi di 16x16 μm², a destra profili delle nano-strutture presenti sul campione 6bf.

Dall'immagine, figura (47), si evince che la stampa è andata a buon fine visto la presenza effettiva delle strutture riportate sul campione; di negativo si nota che le creste

delle strutture sono irregolari, a mio avviso danneggiate da un eccessivo peeling durante il distacco campione master. In oltre si nota anche un cratere sul fondo del resist, probabilmente dovuto anch'esso ad un azione di asportazione dovuta al master sul campione.

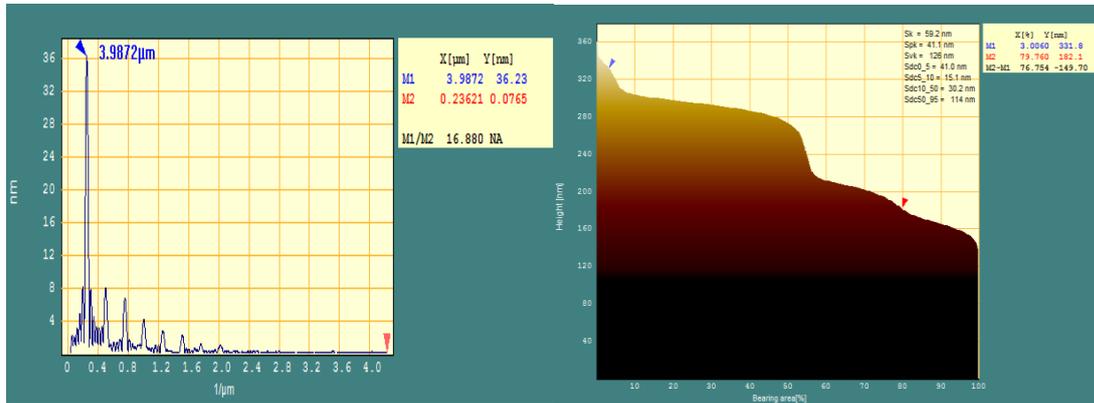


Figura (48): sulla sinistra analisi di Fourier, sulla destra curva di Abbott del campione 6bf.

Dall'analisi di Fourier condotta sulla misura AFM e dalla curva di Abbott che considera il 77% delle altezze misurate, figura (48), risulta uno spessore delle strutture riportate di 150 nm e un periodo di 4 μm.

Questi dati risultano in forte accordo con le nostre aspettative visto che la profondità sperimentale del nostro master *Si4mu tabella (2)* era di circa 140 nm, sempre tenendo conto degli errori.

Il problema rilevato in questo campione dell'eccessivo peeling potrebbe essere derivante da due fattori; un'eccessiva duttilità del materiale dovuta all'abbondanza della parte organica oppure un'eccessiva temperatura di stampa. A prova di questa ultima ipotesi poniamo a confronto l'analisi del campione 2bf, che possiede le stesse caratteristiche del campione 6bf a meno della temperatura di stampa che è più bassa di 25°C.

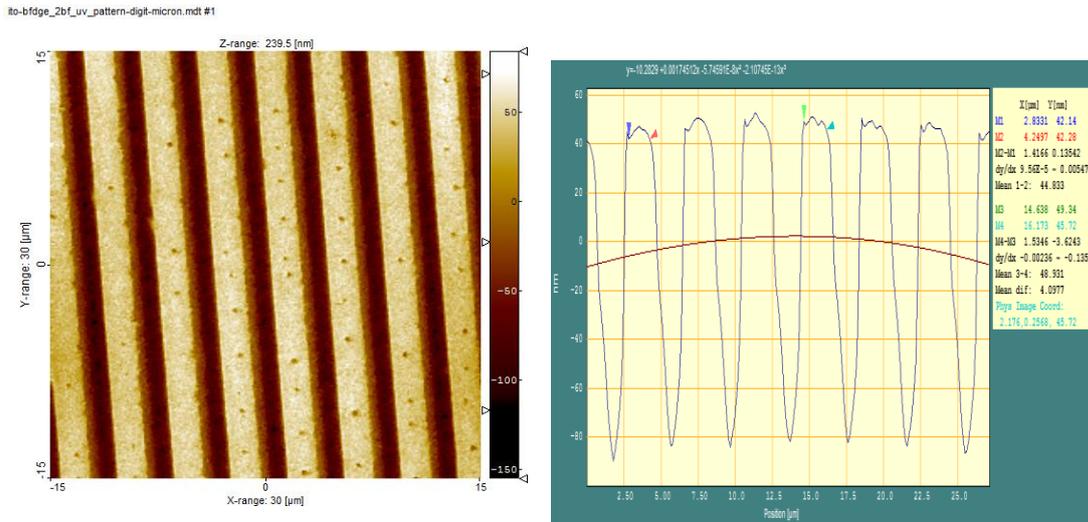


Figura (49): a sinistra topografia AFM del campione 2bf con area di analisi di 30x30 μm^2 , a destra profili delle nano-strutture presenti sul campione 2bf.

Come si nota dalla immagine figura (49) le strutture si sono trasferite con successo sul campione e l'effetto del peeling è notevolmente diminuito al confronto con il campione 6bf. Le impurità che si notano sulla topografia in figura (49) sono derivanti da una non ben riuscita pulizia del master e non da una modifica del resist.

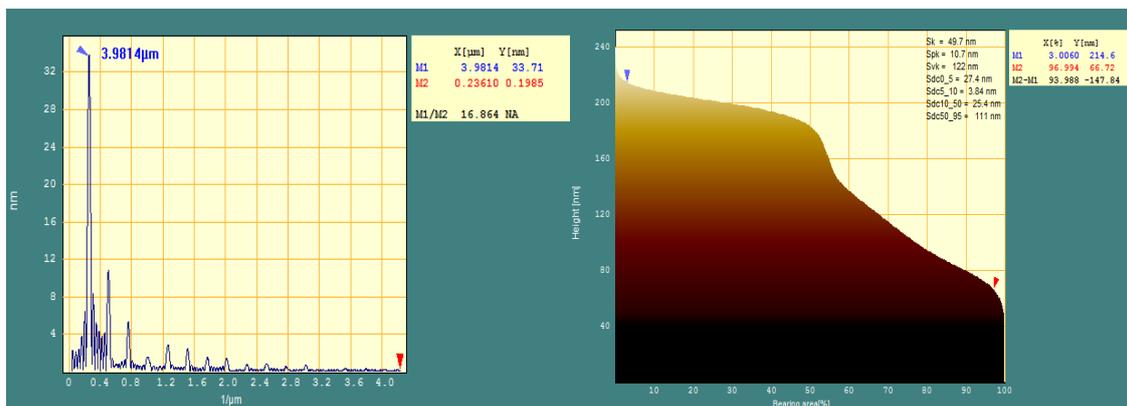


Figura (50): sulla sinistra analisi di Fourier, sulla destra curva di Abbott del campione 2bf.

Dall'analisi di Fourier condotta sulla misura AFM e dalla curva di Abbott, figura (50), risulta uno spessore delle strutture riportate di 148 nm e un periodo di 4 μm .

Anche questi risultati risultano in forte accordo con le nostre previsioni, e sono prossimi a quelli del campione 6bf. Questa conclusione è prova che, data la grande parte organica della soluzione, un alta temperatura di stampa non è necessaria, bensì può causare effetti negativi durante il processo di distacco master-campione.

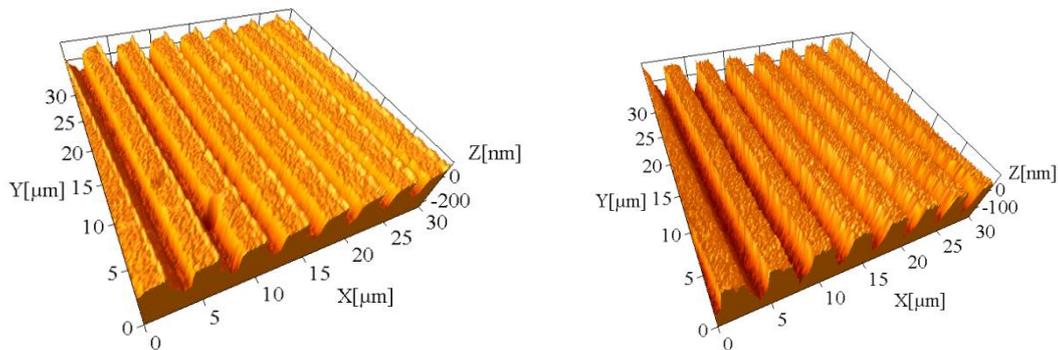


Figura (51): immagini 3D: a sinistra il campione 6bf, a destra il campione 2bf.

Come è evidente dalle immagini 3D proposte, figura (51), le creste del campione 2bf sono molto più regolari, a conferma ulteriore del miglioramento per quanto riguarda il problema del peeling.

6.3.7 Postbake

Per quanto riguarda questo passaggio, visto che il film ha molta parte organica, per preservare nel tempo il pattern abbiamo deciso di trattare termicamente il campione a 70°C per una ora.

Questo trattamento, molto blando a differenza del trattamento UV, irrigidisce il film senza alterare le proprietà ottiche ma rendendolo più duraturo nel tempo.

6.3.8 Conclusioni

Per questo sistema si possono trarre poche conclusioni, visto che la trattazione è in fase preliminare.

Per quanto riguarda l'imprinting con master digitali, possiamo confermare di aver trovato un buon compromesso fra i parametri di stampa. In oltre possiamo anche affermare che l'indice di rifrazione del sistema ha buone prospettive di sviluppo, sia per componentistica antiriflesso che per materiali con specifiche proprietà ottiche.

Sicuramente altre fasi di studio future potrebbero incentrarsi sulla stampa con master antiriflesso, oppure studiare il campione per condotti specifici per la micro fluidica, visto i grandi spessori di oltre un micrometro che riusciamo ad ottenere.

7 CONCLUSIONI

Il progetto di tesi mira ad ottimizzare il processo di imprinting su film di materiali composti ibridi I/O a base di ITO.

Prima di concentrarsi sullo sviluppo e test di questi materiali innovativi per micro e nanofabbricazione, è stato effettuato uno studio delle proprietà del PMMA, un resist commerciale polimerico comunemente utilizzato in litografia.

Sono stati realizzati film sciogliendo PMMA in cloroformio o in toluene. L'utilizzo di toluene come solvente ha permesso di migliorare la qualità dei film depositi, in termini di uniformità dei film e di riduzione di striature. Il toluene è caratterizzato da un indice di rifrazione di 1.497, superiore sia a quello del cloroformio sia a quello del PMMA in bulk, una temperatura di ebollizioni simile alla Tg del polimero, e presenta una cinetica di evaporazione migliore del cloroformio in fase di deposizione dei film.

Repliche di master micrometrici digitali sono state prodotte sfruttando questo sistema. Un test ulteriore potrebbe prevedere l'utilizzo di master nanometrici (vedi master antiriflesso), per valutare l'effettiva qualità di stampa con strutture nanometriche di geometria più complessa. Anche la concentrazione di polimero all'interno della soluzione è un parametro fondamentale all'ottimizzazione del processo, e potrebbe essere indagato il ruolo della concentrazione della soluzione sul processo di riproduzione dei master.

Sono stati ingegnerizzati diversi materiali ibridi a base di nanoparticelle di ITO, per realizzare film sottili micro e nanostrutturati.

Sono stati prodotti film di nanoparticelle di ITO in una matrice ibrida di titania (sistema ITO-TiO₂). Questo materiale termoindurente ad elevato contenuto inorganico è risultato

difficilmente processabile con la tecnica dell'imprinting.

Per conferire un comportamento più plastico alla soluzione, si è scelto di aumentare la componente organica del film. L'aggiunta di un polimero come il GDE è stata effettuata, per l'affinità che possiede con questo tipo di sistema. L'abbassamento dell'indice di rifrazione della soluzione contenente il polimero è limitato, e in principio potrebbe permettere per la realizzazione di strutture antiriflesso su opportuni substrati contenenti ITO. Per testare le proprietà di antiriflessione del sistema ITO-TiO₂-GDE abbiamo effettuato imprinting su vetri commerciali di sodalime ricoperti da un layer sottile di ITO. Le prove allo spettrofotometro UV-VIS possiedono troppe interferenze, dovute allo spessore, per una valutazione effettiva della suddetta proprietà. Un possibile sviluppo potrebbe risiedere nella diluzione della soluzione, così da creare uno spessore più sottile e di conseguenza un residual layer minore. È interessante sottolineare che è possibile ottenere film di spessore relativamente elevato (fino a circa 1.5 μm), una caratteristica particolarmente utile per alcune applicazioni, come ad esempio la microfluidica, e vantaggiosa dal punto di vista fabbricativo con la tecnica hot-embossing.

Questi film nanostrutturabili sono stati utilizzati per la realizzazione di cristalli fotonici, che possano trovare applicazione anche nel campo della plasmonica, a seguito di deposizione di un opportuno strato di oro sul campione improntato. È stato prodotto un reticolo bidimensionale su un substrato di sodalime coperto con ITO, avente uno spessore di 600 nm. È stato misurato un calo nella conducibilità del 45% rispetto al substrato 'nudo'.

Il terzo e ultimo sistema sviluppato è un materiale ibrido a base di nanoparticelle di ITO inglobate in un network oligomerico di BFDGE. L'elevato contenuto organico di questi film permette di ottenere film omogenei spessori notevoli, evitando la comparsa di cricche. La trattazione da noi operata è solo preliminare e sicuramente richiede fasi di sviluppo successive come ad esempio la stampa con master di diverse dimensioni e geometrie. Per quanto riguarda l'imprinting di strutture micrometriche digitali, siamo riusciti ad ottenere buoni risultati ottimizzando i parametri di stampaggio e operando dei trattamenti termici (postbake) a basse temperature sui campioni.

Con master micrometrici abbiamo talvolta osservato la comparsa di cricche, forse dovute ad un effetto di peeling o a cedimenti di tipo strutturale dovuto a solvente

residuo, che infragilisce le strutture in fase di invecchiamento. Un'altra fase di ricerca potrebbe incentrarsi su trattamenti UV o termici per innalzare l'indice di rifrazione eliminando la parte organica ed irrigidendo il film. Ulteriori miglioramenti per quanto riguarda i processi di fabbricazione studiati, sarebbero ottenibili migliorando la tecnica di pulizia dei master antiriflesso in nickel, visto la loro debolezza agli acidi forti o valutando la massima pressione esercitabile sui master in fase di imprinting, senza determinare la rottura di questi in presenza delle tipiche imperfezioni o sporcizie, che caratterizzano i processi fabbricativi al di fuori di una cleanroom.

8 Abstract e poster presentati in occasione della conferenza 37th
International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE 2011),
Berlin, Germany, 19-23/09/2011.

2D plasmonic crystals from thermal imprinting of ITO-based films

Laura Brigo^a, Giovanni Mattei^b, Nicola Del Debbio^a, Giovanna Brusatin^a

^a Mechanical Engineering Department - Materials Sector, University of Padova, 35131 Padova, Italy

^b Physics Department Galileo Galilei, University of Padova, 35131 Padova, Italy

e-mail: laura.brigo@unipd.it

Keywords: plasmonic crystal, nanoimprinting, hot embossing, organic-inorganic hybrid material, ITO

The optical properties of dielectric periodic nanostructures covered with thin metal layers presently attract the interest of much research, for they can exhibit strong optical responses at certain wavelengths associated with surface plasmon excitations [1]. The near-field coupling of 2D photonic crystals with an emitter has demonstrated to generate an elevated localization of the electric field, as light can be coupled more efficiently, leading to a higher field enhancement, with respect to 1D sinusoidal architectures. Multiple surface plasmon polaritons can be excited using one excitation wavelength λ along different directions on the plane of the crystal, and varying the azimuthal angle ϕ [2]. Typically, 2D square lattice geometries for plasmonic crystals are fabricated through double exposure interference lithography or soft nanoimprint lithography (s-NIL) on commercial polymeric resists [3, 4].

We have developed an organic/inorganic hybrid (HOI) material based on indium tin oxide (ITO) nanoparticles, embedded in a titania/oligomer network, as high refractive index and patternable coating for the realization of 2D plasmonic crystals. ITO is a widespread used transparent conducting oxide material for optoelectronic devices. We have fabricated 2D hexagonal lattice photonic crystals on ITO-based films through nanoimprint lithography (NIL), which is a low cost, high throughput and high resolution patterning technique, suitable for imprinting or embossing functional structures, that can directly be employed for photonic devices.

The solution has been prepared according to the following procedure. Titanium isopropoxide diluted in methoxy ethanol has been introduced in a ITO nanoparticle solution in toluene, in a ITO:TiO₂=9:1 weight ratio. An epoxyde monomer (M) has been added in TiO₂:M=1:3 weight ratio, in order to increase viscosity of the solution and to promote plasticity. TiO₂ works as a photocatalytic component under UV exposure, to improve organic group elimination, and film densification in combination a hard bake.

Films can be deposited by spin coating on a range of substrates, and thickness can be varied within the 500 nm to 1.4 μ m range modifying spinning rate. The refractive index and extinction coefficient of films deposited on fused silica have been measured using spectroscopic ellipsometry (Fig.1), considering samples of different thickness to evaluate the dispersion. Experimental data have been fitted in effective medium approximation considering an ITO layer, where IR absorption due to free carriers and UV absorption of interband transitions are modelled with Lorentz oscillators, and a Cauchy layer.

For the photonic crystal fabrication, films have been deposited on ITO-coated sodalime substrates at 5000 rpm for 60 s, resulting in a thickness of about 600 nm. A decrease in conductivity of about 45% has been measured with respect to the initial substrate conductivity.

The HOI ITO-based material is characterized by a thermoset behavior. The imprinting process has been optimized in terms of post application bake, imprinting time, temperature and pressure. The pattern of Fig. 2 has been obtained pressing the film under a hard mould (NIL Technology, Denmark) containing surface relief features (Fig.3) at a constant force of 3 kN at room temperature for 20 min. Then, temperature has been raised at 12 °C/min up to 125 °C at constant pressure, and kept at 125 °C for 2 min, registering a pressure peak of 3.5 kN.

After processing a film with a flat stamp, we have measured a post-imprinting refractive index compatible with the values of the initial film, within the experimental error, and a film thickness decrease of about 14%. The transmittance curve and reflectivity curves, for incidence angles in the 58-70° range and a fixed arbitrary ϕ , of a patterned ITO-based film measured with p-polarized incident light as a function of the

wavelength are reported in Fig.4. More experimental measurements and theoretical simulations of the far-field properties of the 2D dielectric grating, reflectivity and transmittance, as a function of the angle of incidence and of the ϕ angle for a given λ , and as a function of λ for a fixed angle, are presently being carried out. The idea is to eventually measure the same physical properties after the near-field coupling of the dielectric crystal with an emitter [5].

- [1] E. Ozbay, Science 13 (2006) 189-193.
- [2] H.K. Kang, K.H. Lee, Y. Wu, C.C. Wong, Plasmonics DOI 10.1007/s11468-011-9213-8.
- [3] A. Boltasseva, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 11 (2009) 114001.
- [4] H.K. Kang, K.H. Lee, C.C.Wong, F. Romanato, Appl. Phys. B. 97 (2009) 671-677.
- [5] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, ACS Nano 3 (2009) 2715-2721.

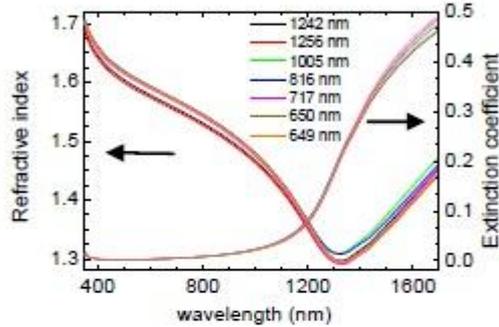


Fig 1. Optical constant estimate measured by spectroscopic ellipsometry for films of variable thickness.

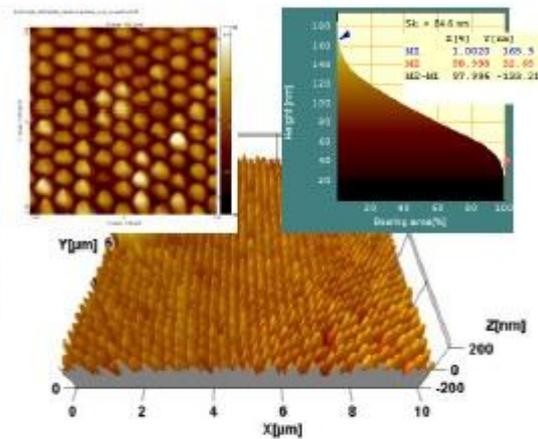


Fig 2. 3D AFM image of the patterned ITO-based film. Images on top show a 2D image of a zoomed $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ area (left) and the Abbott curve to estimate the pattern depth (right).

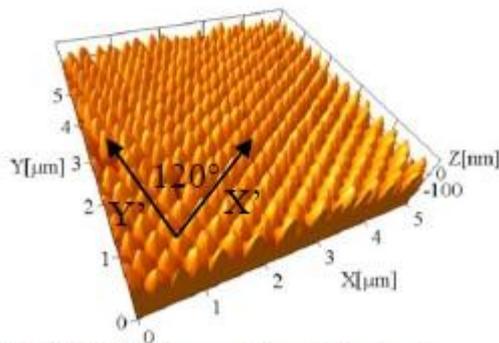


Fig 3. 3D AFM image of the nickel stamp for thermal imprinting of hexagonal array nanostructures. Depth of 140 nm and period of 300 nm along the X' and Y' directions.

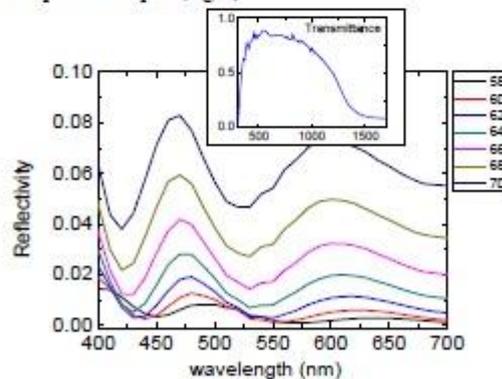


Fig.4. Reflectivity curves, for a range of incidence angles, and transmittance curve (on top) of a patterned ITO-based film deposited on ITO-coated glass measured with p-polarized incident light.

2D PLASMONIC GRATINGS from THERMAL IMPRINTING of ITO-BASED FILMS

L. Brigo ^{a,*}, G. Mattei ^b, N. Michieli ^b, N. Del Debbio ^a, G. Brusatin ^a

^a Mechanical Engineering Department - Materials Sector, University of Padova, Italy;

^b Physics Department Galileo Galilei, University of Padova, Italy

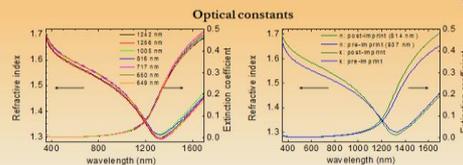
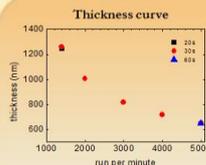
*Contact: laura.brigo@unipd.it (e-mail); +39 049 8275023 (phone); +39 049 8275505 (fax)

ABSTRACT

The optical properties of dielectric periodic nanostructures covered with thin metal layers presently attract the interest of much research, for they can exhibit strong optical responses at certain wavelengths associated with **surface plasmon excitations** [1, 2]. The near-field coupling of 2D photonic crystals with an emitter has demonstrated to generate an elevated localization of the electric field, as light can be coupled more efficiently, leading to a higher field enhancement, with respect to 1D sinusoidal architectures. Typically, 2D square lattice geometries for plasmonic crystals are fabricated through double exposure interference lithography or soft nanoimprint lithography (s-NIL) on commercial polymeric resists [3, 4]. We have developed an **organic-inorganic hybrid material based on indium tin oxide (ITO) nanoparticles**, embedded in a titania/oligomer network, as **high refractive index index** and patternable coating for the realization of 2D plasmonic crystals. ITO is a widespread used transparent conducting oxide material for optoelectronic devices. We have fabricated 2D hexagonal lattice photonic crystals on ITO-based films through **nanoimprint lithography (NIL)**, which is a low cost, high throughput and high resolution patterning technique, suitable for imprinting or embossing **functional structures**, that can **directly** be employed for photonic devices. Experimental measurements and theoretical simulations [5] of the **far-field properties** of the 2D dielectric grating, reflectivity and transmittance, and in **near-field coupling** with an emitter are presently being carried out.

HYBRID ITO-BASED FILMS

Synthesis Titanium isopropoxide diluted in methoxyethanol has been introduced in a ITO nanoparticle solution in toluene, in a $\text{ITO}:\text{TiO}_2=9:1$ weight ratio. An **epoxy monomer (M)** has been added in $\text{TiO}_2:\text{M}=1:3$ weight ratio, in order to increase viscosity of the solution and to promote plasticity. **TiO₂** works as a photocatalytic component under UV exposure, to improve organic group elimination and film densification in combination with a hard bake.

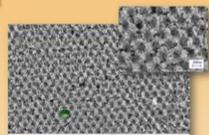


Films can be deposited by spin coating on a range of substrates, without requiring adhesion promoters, and thickness can be varied within the **500 nm to 1.4 μm range** modifying spinning rate.

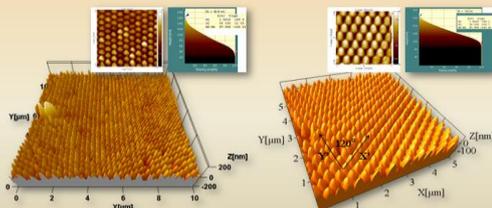
Left The refractive index and extinction coefficient of films deposited on fused silica have been measured using spectroscopic ellipsometry, considering samples of different thickness to evaluate the dispersion. Experimental data have been fitted in effective medium approximation (EMA) considering a Cauchy layer and an ITO layer, where **IR absorption** due to free carriers and **UV absorption** of interband transitions are modelled with Lorentz oscillators. **Right** After NIL: small refractive index variation, and 14% decrease of the film thickness.

THERMAL IMPRINTING

The ITO-based material is characterized by a **thermoset behavior**. The imprinting process has been optimized in terms of post application bake, imprinting time, temperature and pressure. The 2D photonic crystal has been obtained pressing the film under a hard mould (NIL Technology, Denmark) containing surface relief features at a constant force of **3kN** at room temperature for 20 min. Then, temperature has been raised at **12°C/min** up to **125°C** at constant pressure, and kept at **125°C** for 2min, registering a pressure peak of 3.5kN.



SEM recordings of the patterned ITO-based film. Film morphology is characterized by aggregates and an elevated porosity degree.



3D AFM image of the patterned ITO-based film. Images on top show a 2D recording of a zoomed $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ area (left) and the Abbott curve to estimate the pattern depth (right).

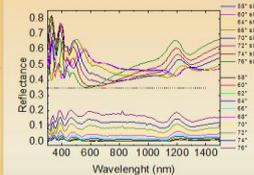
3D AFM image of the nickel stamp for thermal imprinting of hexagonal array nanostructures. Depth of 140 nm and period of 300 nm along the X' and Y' directions.

2D PHOTONIC CRYSTALS

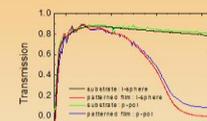
Simulations of the transmittance and reflectance of the investigated system have been done by a **finite element method (FEM) analysis software (COMSOL)** by building a model of the investigated structures as sketched in the configurations shown below:



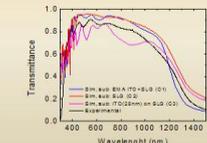
Scheme of the configurations for simulations.



Specular **reflectance** obtained by simulating p-pol incidence and by averaging over 3 angles of rotation of the wave-vector **k** projection with respect to the grating, in order to mimic experimental random orientation. The configuration used is C3. A comparison between experimental results and FEM simulations is reported. FEM simulations have been vertically shifted by 0.35 for clarity.



Transmittance curve of a of the sample and of the substrate (for comparison) measured with p-pol incidence, and in the integrating sphere.



Transmittance for normal incidence, and integrated over the semi-space of 2π solid-angle to simulate the integrating sphere set-up. Comparison between C1, C2 and C3.

[1] E. Ozbay, Science 13 (2006) 189-193. [2] H.K. Kang, K.H. Lee, Y. Wu, C.C. Wong, Plasmonics DOI 10.1007/s11468-011-9213-8. [3] A. Boltasseva, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 11 (2009) 114001. [4] H.K. Kang, K.H. Lee, C.C. Wong, F. Romanato, Appl Phys B. 97 (2009) 671-67. [5] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi, ACS Nano 3 (2009) 2715-2721.

9 BIBLIOGRAFIA

CHIA-JEN TING, CHI-FENGCHEN, C.P.CHOU, (2009) . *Antireflection subwavelength structures analyzed by using the finite difference time domain method*, Optik 120 814–817.

G. SAN VICENTE_, A. MORALES, M.T. GUTIERREZ, (2001). *Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon*, Thin Solid Films 391.133-137.

J. TOMMILA N, V.POLOJ´ ARVI, A.AHO,A.TUKIAINEN, J.VIHERI´ AL´ A, J.SALMI, A.SCHRAMM, J.M.KONTIO, A. TURTIAINEN, T.NIEMI, M.GUINA, (2010). *Nanostructured broadband antireflection coatings on AlInP fabricated by nanoimprint lithography*, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 1845–1848.

CHING-CHUNG CHEN, DAR-JONG LIN, TRONG-MIN DON, FENG-HSI HUANG, LIAO-PING CHENG, (2008) . *Preparation of organic–inorganic nanocomposites for antireflection coatings*, Journal of Non-Crystalline Solids 354 3828–3835.

DUNBAR P. BIMIE, (2001). *Rational solvent selection strategies to combat striation formation during spin coating of thin films*. Department of Materials Science and Engineering. University of Arizona, Tucson, Arizona 85721-0012, (2001).

L. JAY GUO, (2007). *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*, Advanced materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

DARIO BUSO, *Au Nanoparticles Layers Inside sol-gel Matrices*, capitolo 6, 221-243.

NIL TECHNOLOGY, (2009). *High Quality Nano Imprint*, February 23,.

JOHN COATES, (2000). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.)pp. 10815–10837, Ó John Wiley & Sons Ltd, Chichester,.

G. STRACCI, F. DE MATTEIS, *Libello di Ellissometria e Spettrofotometria*.