

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ

ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ

ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και τεχνολογικές εφαρμογές»

**Ανάπτυξη καινοτόμων νανολιθογραφημένων επιφανειών για
βιομημητικές εφαρμογές**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Της

Νεφέλης Δημογεροντάκη

Επιβλέπων:

Δρ. Νίκος Κεχαγιάς.

Ερευνητής, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας,

ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Αθήνα 2021

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΝΑΝΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ	4
1.1 ΜΙΑ ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	4
1.2 Η ΝΑΝΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ	5
1.3 Η ΒΙΟΜΙΜΙΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ	8
1.4 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	13
2. ΟΙ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ	14
2.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ (THERMAL NIL)	15
2.1.1 Περιγραφή των διαδικασιών της θερμικής νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας	15
2.1.2 Η σφραγίδα	17
2.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	18
2.2.1 Θερμικές ιδιότητες των πολυμερών.....	18
2.2.2 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών.....	19
2.2.3 Επίδραση του μοριακού βάρους.....	22
2.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ – ΡΟΗΣ (SQUEEZE FLOW MODEL).....	22
2.4 ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΥΠΟΛΟΙΠΟΜΕΝΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ.....	27
2.5 Άλλες μέθοδοι Νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας.....	30
2.5.1 Νανοεκτυπωτική λιθογραφία υπεριώδους (UV-NIL)	30
2.5.2 Roll to Roll NIL.....	31
3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΗΤΡΑΣ	32
3.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ της ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ από ΜΕΤΑΛΛΟ.....	33
3.1.1 Χημικές αντιδράσεις.....	34
3.1.2 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η εγχάραξη του πυριτίου κατά το MACE	35
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	39
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	39
4.1 ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	40
4.1.1 Υλικά και προετοιμασία.....	40
4.1.2 Θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία	42
4.2 ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΟΙΠΟΜΕΝΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΜΕΣΩ ΞΗΡΗΣ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (ICP – RIE).....	52
4.3 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΜΟΤΙΒΟΥ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ (METAL LIFT OFF).....	56
4.4 ΧΗΜΙΚΗ ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟ	60
4.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ	67

Ευχαριστίες

Καθώς η διπλωματική αυτή εργασία έφτασε στο τέλος της δεν μπορώ παρά να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη σε όλους όσους συνέβαλαν με κάθε τρόπο να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία και στήριξαν την προσπάθεια μου.

Θα ήθελα αρχικά, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής, Δρ. Νίκο Κεχαγιά για την πολύτιμη ευκαιρία που μου έδωσε να δουλέψω πάνω σε ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο και να γνωρίσω τον κόσμο της νανοτεχνολογίας και της νανοκατασκευαστικής με τον καλύτερο τρόπο. Τον ευχαριστώ θερμά για όλη την καθοδήγηση και την συνεχή υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Πιστεύω ακράδαντα πως σε όλους τους τομείς έτσι και στην επιστήμη τίποτα σπουδαίο δεν μπορεί να προκύψει αν δεν υπάρχουν οι βάσεις του ομαδικού πνεύματος της συνεργασίας και της αλληλοβοήθειας. Έτσι, νιώθω ευγνώμων που βρέθηκα σε μια ομάδα όπου τα παραπάνω θεωρούνται αυτονόητα.

Στα πλαίσια αυτά, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Τουρλούκη, όχι μόνο για όλη τη βοήθεια, τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις της που υπήρξαν καθοριστικές για την διεκπεραίωση των πειραμάτων αυτής της διπλωματικής αλλά και γιατί η θετική της στάση και η επιμονή της σε καθημερινή βάση υπήρξε για μένα πηγή έμπνευσης σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου. Ευχαριστώ επίσης θερμά, τον Στρατή Σβιντερίκο για όλη τη βοήθεια σε ότι είχε να κάνει με τα πειράματα μου αλλά και τις γνώσεις που μου μετέδωσε.

Ευχαριστώ ακόμη, τον Δρ. Κώστα Γιαννακόπουλο και τον Gerardo López Muñoz για την εναπόθεση του χρυσού.

Τέλος, η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την πολύτιμη βοήθεια της Χριστίνας Σκουληκίδου, που περάσαμε ώρες αναλύοντας εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας καθώς και των εργαζομένων του καθαρού χώρου που με μεγάλη προθυμία και με την καλύτερη διάθεση βοήθησαν στα πειράματα μου και μου δίδαξαν χρήσιμα πράγματα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατασκευή δομών στην νανοκλίμακα είναι σημαντική σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας. Για τον λόγο αυτό, τις τελευταίες δεκαετίες, η ανάπτυξη μικρο/νάνο δομών έχει προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Τέτοιου τύπου δομές βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως των ηλεκτρονικών, της φωτονικής, της μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας, της ανάπτυξης βιοαισθητήρων και βιομιμητικών επιφανειών και άλλους ενώ το πεδίο αυτό διευρύνεται και εξελίσσεται συνεχώς. Σε αυτό το πλαίσιο η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση αποδοτικών και χαμηλού κόστους μεθόδων κατασκευής νανοδομημένων επιφανειών είναι σημαντική. Μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους κατασκευής νανοδομών κατάλληλη και για παραγωγή μεγάλης κλίμακας είναι η νανοεκτυπωτική λιθογραφία (Nanoimprint lithography - NIL). Στην παρούσα διπλωματική μελετάται η ανάπτυξη μιας μεθόδου για την κατασκευή νανοδομών πυριτίου με σκοπό τη δημιουργία μήτρας για νανοεκτυπωτική λιθογραφία. Συνήθως οι μήτρες πυριτίου που χρησιμοποιούνται στην νανοεκτυπωτική λιθογραφία κατασκευάζονται μέσω άλλων μεθόδων όπως η φωτολιθογραφία ή η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και η ξηρή εγχάραξη οι οποίες αυξάνουν το κόστος και περιπλέκουν τη διαδικασία. Η μέθοδος για την κατασκευή μήτρας που μελετάται εδώ περιλαμβάνει τον συνδυασμό της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας για τη δημιουργία του μοτίβου και μια μέθοδο χημικής εγχάραξης του πυριτίου (Χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο) για την μεταφορά του μοτίβου στο πυρίτιο. Και οι δύο αυτές μέθοδοι είναι απλές, χαμηλού κόστους και κατάλληλες για μεγάλες επιφάνειες. Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας μελετήθηκε η δημιουργία νανοδομών με την θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία και η δυνατότητα αποτύπωσης δομών χωρίς υπολειπόμενο στρώμα (Zero residual layer). Η δημιουργία δομών χωρίς υπολειπόμενο στρώμα είναι επιθυμητή στην νανοεκτυπωτική λιθογραφία καθώς μπορεί να απλοποιήσει σημαντικά την λιθογραφική διαδικασία για μεταφορά δομών στο πυρίτιο. Επιπρόσθετα, διερευνήθηκαν τα όρια και οι δυνατότητες της χημικής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο (Metal assisted chemical etching – MACE) στη μεταφορά μικρο ή/και νάνο δομών στο πυρίτιο με την επιθυμητή ακρίβεια και ομοιομορφία που απαιτείται σε μια μήτρα νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας. Η διπλωματική εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει μια εισαγωγή στην νανοτεχνολογία και την νανοκατασκευαστική καθώς και μια βιβλιογραφική επισκόπηση των βασικών αρχών μεθόδων της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας (NIL) και της χημικής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο (MACE). Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται οι μέθοδοι και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξάχθηκαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής. Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα της μελέτης, οι προοπτικές και οι δυνατότητες για περαιτέρω έρευνα.

ABSTRACT

The fabrication of nanoscale structures is important in many fields of technology. For this reason, the development of micro/nano structures has attracted significant interest in recent years. Nanostructures are widely used in fields such as electronics, energy conversion and energy storage, development of biosensors and biomimetic surfaces and many others as this field is constantly expanding and evolving. The development and optimization of efficient and low-cost methods for the fabrication of nanostructured surfaces is thus very important. One of the most efficient methods of nanofabrication suitable for large scale production is nanoimprint lithography (NIL). The present work investigates the development of a method for the fabrication of nanostructures in silicon in order to create a master stamp for nano-imprint lithography. Silicon masters used in nano-imprint lithography are usually made by photolithography or E-beam lithography, which are both high-cost methods compared to nanoimprint lithography and complicate the overall process. The method studied here involves combining nano-imprint lithography to create the pattern and Metal-assisted chemical etching for pattern transfer. Both of these methods are low cost and suitable for large surfaces. In addition, the construction of nanostructures with thermal NIL and the possibility of imprinting structures without a residual layer (Zero residual layer structure) were also studied. The fabrication of nanostructures without a residual layer is highly desirable in nanoimprint lithography and can greatly simplify the process for transferring structures to the silicon substrate. Moreover, the limits and prospects of metal assisted chemical etching (MACE) in the transfer of nanostructures to silicon with the desired accuracy and uniformity required for nanoimprint lithography masters were investigated. The dissertation is divided into two parts, the theoretical and the experimental. The theoretical part includes an introduction to nanotechnology and nanoscience as well as a bibliographic overview of the basic principles of nano-printing methods (NIL) and metal-assisted chemical etching (MACE). The experimental part presents the methods and results of the experiments carried out during the diploma. Finally, the conclusions of the study, the prospects and the possibilities for further research are presented.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

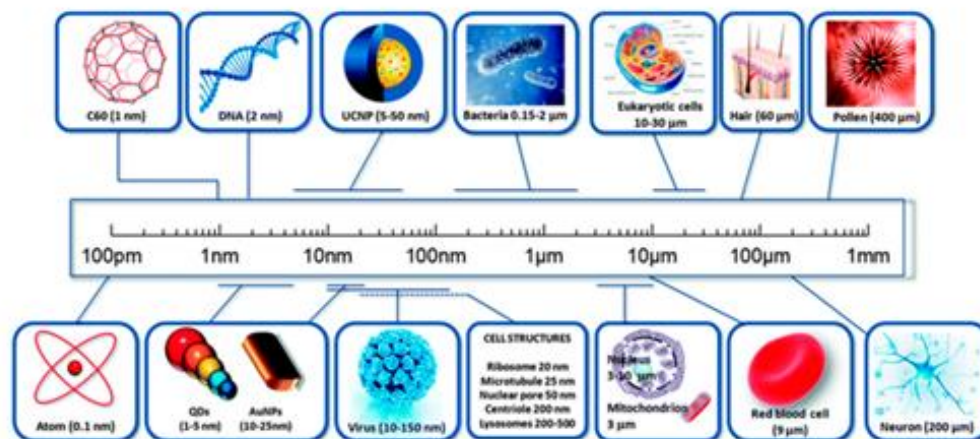
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΝΑΝΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ

A biological system can be exceedingly small. Many of the cells are very tiny, but they are very active; they manufacture various substances; they walk around; they wiggle; and they do all kinds of marvelous things – all on a very small scale. Also, they store information. Consider the possibility that we too can make a thing very small which does what we want – that we can manufacture an object that maneuvers at that level.

From the talk *There's Plenty of Room at the Bottom*, delivered by Richard P. Feynman (December 29, 1959)

1.1 ΜΙΑ ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Όλη η τεχνολογία που έχει αναπτύξει ο άνθρωπος είναι ουσιαστικά βασισμένη της ιδιότητες των υλικών από τα οποία αποτελείται. Ο παραδοσιακός διαχωρισμός χρονικών περιόδων της ιστορίας του ανθρώπου με βάση δομικά υλικά της π.χ. η εποχή του λίθου, του χαλκού ή του σιδήρου, δείχνουν τον κομβικό ρόλο που διαδραματίζουν τα υλικά και η τεχνολογία στην ανάπτυξη και την εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού. Η απαρχή της νανοεπιστήμης μπορεί να εντοπιστεί στην εποχή των αρχαίων Ελλήνων και του Δημόκριτου όταν οι επιστήμονες αναρωτήθηκαν αν η φύση της ύλης είναι συνεχής και άρα άπειρα διαιρετή σε μικρότερα κομμάτια ή αν αποτελείται από μικρά αδιαίρετα άφθαρτα σωματίδια τα οποία σήμερα καλούμε άτομα. Πλέον γνωρίζουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων και η διάταξη της στον χώρο οδηγεί στην μεγάλη ποικιλία υλικών που υπάρχουν στη φύση, από μεμονωμένα άτομα και μόρια μέχρι πολύπλοκους οργανισμούς. Στην κλίμακα των νανομέτρων, δηλαδή σε ατομικό/μοριακό επίπεδο αποκαλύπτεται η κβαντική φύση της ύλης που της προσδίδει διαφορετικές και συχνά καταπληκτικές ιδιότητες και έτσι ανοίγεται μπροστά μας μια ολόκληρη επιστημονική περιοχή που σχετίζεται με την μελέτη και την κατανόηση των φυσικών φαινομένων στην νανοκλίμακα την οποία καλούμε Νανοεπιστήμη. Η τεχνολογία που αναπτύσσεται με βάση την Νανοεπιστήμη καλείται Νανοτεχνολογία. Συνεπώς, ως Νανοτεχνολογία ορίζεται ο χειρισμός της ύλης σε διαστάσεις νανομέτρων που στοχεύει στον σχεδιασμό και την δημιουργία νέων τύπων δομών και συσκευών. Το πρόθεμα «νάνο» προέρχεται από την ελληνική λέξη νάνος και αναφέρεται σε κάτι πάρα πολύ μικρό (10^{-9} m). Στην εικόνα 1.1 δίνεται μια σύγκριση μεγεθών διαφόρων αντικειμένων στην νανοκλίμακα.



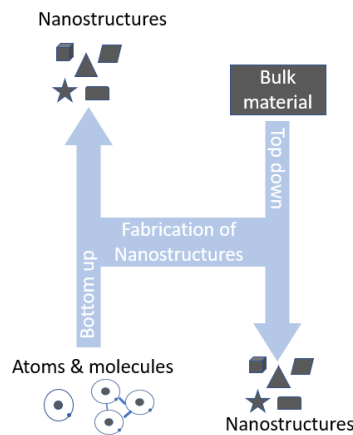
Εικόνα 1. 1 Παραδείγματα δομών στη νανοκλίμακα

Ιστορικά, το ταξίδι στην σύγχρονη νανοτεχνολογία χρονολογείται το 1959 όταν ο νομπελίστας φυσικός Richard Feynmann σε μια ομιλία του με τίτλο «There's plenty of room at the bottom» διατύπωσε την άποψη ότι οι νόμοι της φυσικής δεν απαγορεύουν την κατά βούληση διάταξη των ατόμων. Αυτή η καινοτόμος ιδέα γέννησε νέους τρόπους σκέψης και εκ τότε οι υποθέσεις του Feynmann έχουν επιβεβαιωθεί. Για τους λόγους αυτούς ο Feynmann θεωρείται «πατέρας» της σύγχρονης νανοτεχνολογίας. Σχεδόν 15 χρόνια μετά τη διάλεξη του Feynmann, ένας Ιάπωνας επιστήμονας, ο Norio Taniguchi, ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον όρο «νανοτεχνολογία» για να περιγράψει διαδικασίες ημιαγωγών που συμβαίνουν στην τάξη του νανομέτρου. Ο ίδιος υποστήριξε ότι η νανοτεχνολογία αποτελεί την επεξεργασία, τον διαχωρισμό, την ενοποίηση και παραμόρφωση ενός υλικού κατά ένα άτομο ή ένα μόριο.¹ Πρέπει να τονίσουμε ότι η νανοτεχνολογία αφορά ένα σύνολο επιστημών και τεχνολογιών με κοινό παρονομαστή την κλίμακα των νανομέτρων. Έτσι, πολλοί επιστημονικοί κλάδοι όπως η κβαντική φυσική, η χημεία, η βιολογία, η μικροηλεκτρονική, η πληροφορική αποτελούν αντικείμενο της νανοτεχνολογίας δίνοντας της έναν άκρως διεπιστημονικό χαρακτήρα. Τα παραπάνω καθιστούν την νανοτεχνολογία αντικείμενο τόσο θεμελιώδους όσο και πρακτικού ενδιαφέροντος.

1.2 Η ΝΑΝΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ

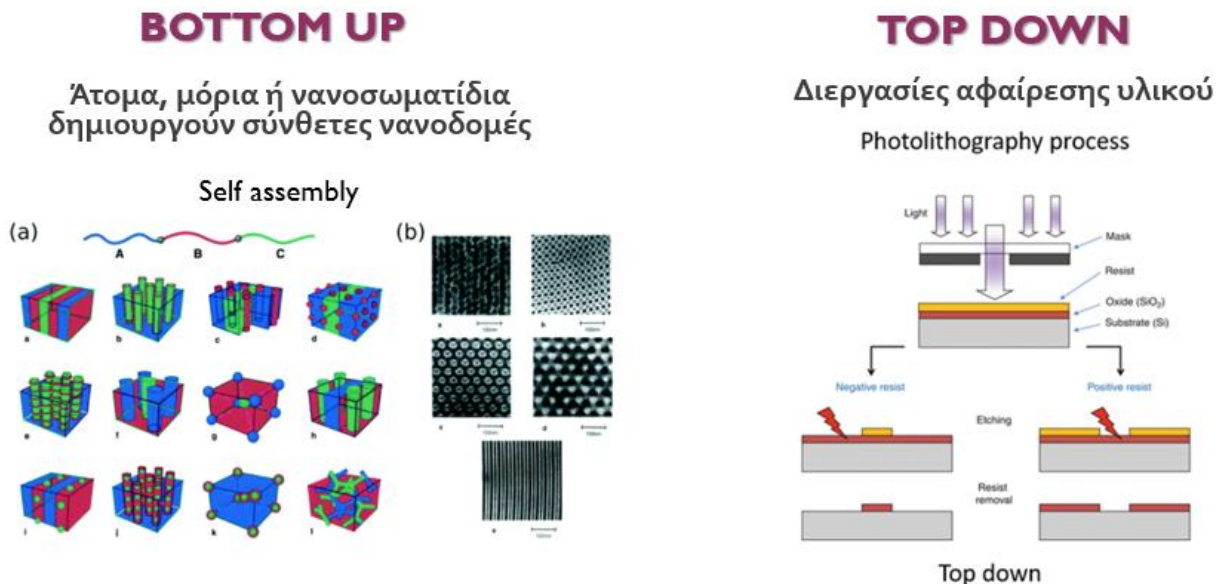
Ελέγχοντας το σχήμα και το μέγεθος μιας δομής στην νανοκλίμακα, οι μηχανικές, χημικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του μπορούν να προσαρμοστούν αναλόγως για την ανάπτυξη συγκεκριμένων εφαρμογών. Έτσι, πυρήνας της νανοτεχνολογίας αποτελεί η κατασκευή δομών με μία τουλάχιστον διάσταση στην νανοκλίμακα. Νανοδομές μπορούν να παραχθούν με πολλές διαφορετικές τεχνικές. Μια ευρεία κατηγοριοποίηση αυτών αποτελεί ο διαχωρισμός τους σε “bottom up” και “top down” τεχνικές. Στις “bottom up” τεχνικές, άτομα, μόρια ή νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως δομικές μονάδες για την δημιουργία σύνθετων νανοδομών. Αλλάζοντας το μέγεθος των δομικών μονάδων, την επιφάνεια, την χημική σύσταση και την οργάνωση τους είναι εφικτό να σχεδιαστούν οι ιδιότητες και οι λειτουργίες του συνολικού συστήματος. Οι διαδικασίες αυτές είναι συνήθως εξαιρετικά ελεγχόμενες και πολύπλοκες χημικές συνθέσεις. Αντιθέτως, η προσέγγιση “top down” είναι εγγενώς απλούστερη και βασίζεται σε διεργασίες αφαίρεσης υλικού για την παραγωγή του επιθυμητού μεγέθους και των ανάλογων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων.² Στη παρακάτω εικόνα φαίνονται σχηματικά οι δύο προσεγγίσεις και κάποιες χαρακτηριστικές τεχνικές της κάθε

προσέγγισης. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην πράξη οι περισσότερες τεχνικές νανοκατασκευαστικής σπάνια εμπίπτουν πλήρως στη μία ή στην άλλη κατηγορία - οι περισσότερες είναι συνδυασμοί των δύο.³



Εικόνα 1. 2 Σχεδιάγραμμα των δύο προσεγγίσεων στην νανοκατασκευαστική

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της προσέγγισης “top down” είναι η φωτολιθογραφία κατά την οποία μια δέσμη υπεριώδους φωτός διαπερνά μια μάσκα και προσπίπτει πάνω στο δείγμα το οποίο είναι επιστρωμένο με κάποιο φωτοευαίσθητο υλικό. Στη συνέχεια το μέρος που εκτέθηκε (θετική φωτολιθογραφία) ή το μέρος που δεν εκτέθηκε (αρνητική φωτολιθογραφία) στην ακτινοβολία μπορεί να αφαιρεθεί καθώς διαλύεται σε κατάλληλο χημικό αφήνοντας τελικά στο δείγμα τις επιθυμητές δομές. Στην προσέγγιση “bottom up”, το πιο τυπικό παράδειγμα είναι η τεχνική της αυτό-οργάνωσης ή αυτοδιάταξης (self-assembly). Κατά την διαδικασία αυτή, άτομα, μόρια ή άλλα δομικά στοιχεία στη νανοκλίμακα οργανώνονται αυθόρμητα σε διατεταγμένες δομές ή μοτίβα με χαρακτηριστικά νανομέτρων χωρίς καμία ανθρώπινη παρέμβαση σχηματίζοντας έτσι σύνθετες νανοδομές.



Εικόνα 1. 3 Τυπικά παραδείγματα «top down» και «bottom up»⁴ τεχνικών στην νανοκατασκευαστική.

Η νανολιθογραφία είναι ένα ισχυρό και ευέλικτο εργαλείο για την κατασκευή δομών στη νανοκλίμακα. Η συνεχής βελτίωση της ανάλυσης και η ταχεία επίτευξη όλο και μικρότερων χαρακτηριστικών των δομών έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων διαμόρφωσης, καθώς η συμβατική φωτολιθογραφία συνοδεύεται από όριο ανάλυσης (~1μm) λόγω οπτικών περιορισμών. Από αυτή την άποψη, έχουν προταθεί ορισμένες πολλά υποσχόμενες τεχνικές ως λιθογραφία επόμενης γενιάς (Next generation lithography - NGL) που έχουν τις δυνατότητες να επιτύχουν παραγωγή μεγάλης κλίμακας και με πολύ υψηλή ανάλυση. Η ακραία υπεριώδης λιθογραφία (Extreme UV lithography - EUVL) θεωρείται ως η κύρια υποψήφια για κατασκευή χαρακτηριστικών κάτω των 10 nm και θα μπορούσε ενδεχομένως να καλύψει τις τρέχουσες απαιτήσεις της βιομηχανίας. Οι τεχνικές λιθογραφίας χωρίς μάσκα (maskless), π.χ. λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (E-beam lithography) ή δέσμης κατευθυνόμενων ιόντων (Focused Ion beam FIBL) χρησιμοποιούνται για τη διαμόρφωση μοτίβων, την κατασκευή μάσκα/καλουπιού και τη σχεδίαση τσιπ. Η κατευθυνόμενη αυτοδιάταξη (Directed self-assembly) πραγματοποιείται σε επίπεδο εργαστηρίου όμως θα χρειαστεί περαιτέρω έρευνα για να γίνει πιθανή NGL. Η Νανοεκτυπωτική λιθογραφία (Nanoimprint lithography) έχει αναδειχθεί επίσης αρκετά λόγω της απλότητας, της υψηλής απόδοσης και υψηλής ανάλυσης και του χαμηλού κόστους της. Ακόμη, είναι μια από τις μεθόδους νανοκατασκευαστικής που υπάρχει και εμπορικά σε επίπεδο βιομηχανίας. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη μια σειρά από ζητήματα και προκλήσεις που δείχνουν ότι απαιτείται περαιτέρω τεχνολογική πρόοδος για να καταστούν οι τεχνικές σημαντικές και αξιόπιστες για την κάλυψη της τρέχουσας ζήτησης. Στον πίνακα 1.1 φαίνονται μερικές από τις τεχνικές που είναι υποψήφιες ως NGL, και δίνεται μια σύντομη περιγραφή τους. Η τεχνική που διερευνάται στη παρούσα εργασία είναι αυτή της Νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας και ειδικότερα της θερμικής νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας (Thermal NIL).⁵

Τεχνική	Σύντομη Περιγραφή	Σχηματική αναπαράσταση
EUV-Lithography	Τεχνολογία οπτικής λιθογραφίας που χρησιμοποιεί μια σειρά από ακραία μήκη κύματος υπεριώδους (EUV), για την παραγωγή ενός μοτίβου με την έκθεση μιας ανακλαστικής μάσκας (από πολυστρωματικούς καθρέπτες) σε υπεριώδες φως που ανακλάται σε ένα υπόστρωμα που καλύπτεται από φωτοπολυμερές.	
Maskless Lithography e-Beam L FIBL	Χρησιμοποιούν δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων που για το σχεδιασμό μοτίβων στη νανοκλίμακα πάνω σε ένα φωτοπολυμερές (θετικό ή αρνητικό) ή κάποιο υπόστρωμα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων ή ιόντων τροποποιεί τη διαλυτότητα του φωτοπολυμερούς και έτσι στο επόμενο στάδιο (development) το	

	πολυμερές που ήρθε σε επαφή με τη δέσμη αφαιρείται.	
Direct self-assembly (DSA) epitaxial self-assembly graph-epitaxy	Υπάρχουν δύο τύποι διεργασιών DSA: «επιταξιακή αυτοδιάταξη» (epitaxial self-assembly) και «γραφοεπιταξία» (graph-epitaxy). Στην πρώτη χρησιμοποιούνται χημικά μοτίβα για την καθοδήγηση της αυτοδιάταξης ενώ στη δεύτερη καθοδήγηση γίνεται μέσω τοπογραφικής γεωμετρίας.	
Νανοεκτυπωτική Λιθογραφία (NIL) Thermal NIL UV-NIL	Στην θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία (NIL) μια λεπτή μεμβράνη από θερμοπλαστικό πολυμερές συμπιέζεται μεταξύ ενός υποστρώματος και μιας σφραγίδας. Μέσω θερμοκρασιακών αλλαγών στο θερμοπλαστικό και πίεσης αντιγράφεται το μοτίβο της σφραγίδας. Στην UV-NIL, ένα φωτοπολυμερές συμπιέζεται κάτω από τις εσοχές της σφραγίδας και στη συνέχεια πολυμερίζεται με εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας UV.	

Πίνακας 1. 1

1.3 Η ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

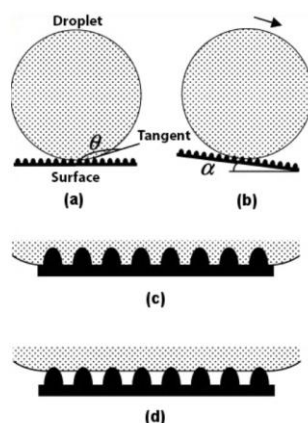
Η βιομιμητική ορίζεται ως η έννοια της λήψης ιδεών από τη φύση (μίμηση, αντιγραφή και μάθηση) και η εφαρμογή τους σε μια άλλη τεχνολογία. Η κατανόηση των αρχών και των φαινομένων που διέπουν τους μηχανισμούς της φύσης έχει αποδειχθεί κομβική στην εξέλιξη της τεχνολογίας προκειμένου να αναπτυχθούν νέες καινοτόμες συσκευές και τεχνολογίες καθώς και να βελτιωθούν οι ήδη υπάρχουσες δυνατότητες. Η φύση εξελίσσεται ανταποκρινόμενη στις ανάγκες της και βρίσκοντας λύσεις που λειτουργούν, και κυρίως που διαρκούν για να φτάσουν στην επόμενη γενιά. Μετά από δισεκατομύρια χρόνια πειραμάτων δοκιμών και σφαλμάτων, η φύση έχει δημιουργήσει μια τεράστια δεξαμενή αποτελεσματικών λύσεων. Το ανθρώπινο είδος οφείλει να μαθαίνει από αυτήν αλλά και να την προστατεύει στην προσπάθειά του για την δημιουργία ενός βιώσιμου μέλλοντος.⁶

Από τα παλιά αρχεία του Λεονάρντο Ντα Βίντσι που μελετούσε την πτήση πουλιών, μέχρι την πρόοδο που σημείωσε ο Otto Lilienthal αντλώντας έμπνευση από την πτήση του λευκού πελαργού για να πετάξουν αντικείμενα που είναι βαρύτερα από τον αέρα, μέχρι τον ο trigger Schmitt που σχεδίασε ηλεκτρονικά κυκλώματα μελετώντας τη διάδοση των νεύρων στα καλαμάρια, η βιομιμητική έχει διανύσει πολύ δρόμο από τότε πρωτοξεκίνησε. Σήμερα, οφείλουμε στην βιομιμητική την κατασκευή νέων υλικών με ιδιότητες όπως αυτοίαση, αυτοκαθαρισμό, υπερυδροφοβία, τη δημιουργία

αντιανακλαστικών επιφανειών και πολλά ακόμη. Μερικά παραδείγματα βιομημικτικής παρουσιάζονται παρακάτω.⁷

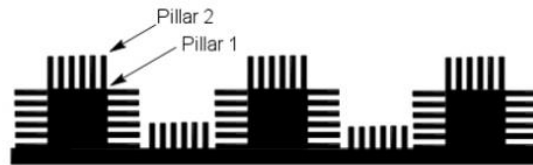
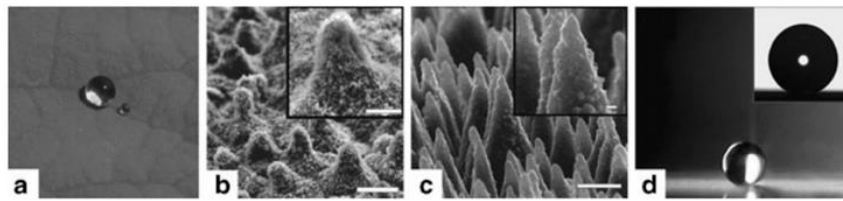
1. Το φύλλο του λωτού – υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Μια επιφάνεια για να χαρακτηριστεί υπερυδρόφοβη πρέπει να παρουσιάζει ταυτόχρονα δύο χαρακτηριστικά. Πρώτον, όσο το δυνατό μικρότερη γωνία επαφής και δεύτερον όσο το δυνατό μεγαλύτερη γωνία υστέρησης. Οποιαδήποτε τραχιά επιφάνεια μπορεί να υποστεί διαβροχή με δύο τρόπους. Πρώτον, εάν η σταγόνα υγρού διεισδύσει εντελώς στην τραχιά επιφάνεια και να φτάσει στις εσοχές τις, η διαβροχή αυτή είναι γνωστή ως ομοιογενής διαβροχή. (βλέπε Εικόνα 1.4) Δεύτερον, εάν οι εσοχές της τραχιάς επιφάνειας έχουν οποιοδήποτε άλλο υγρό ή αέρα παγιδευμένο μέσα τους, τότε υπάρχει ετερογενής διαβροχή (βλέπε εικόνα 1.4). Ο τύπος διαβροχής είναι σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στην υπερυδροφοβία του υλικού.

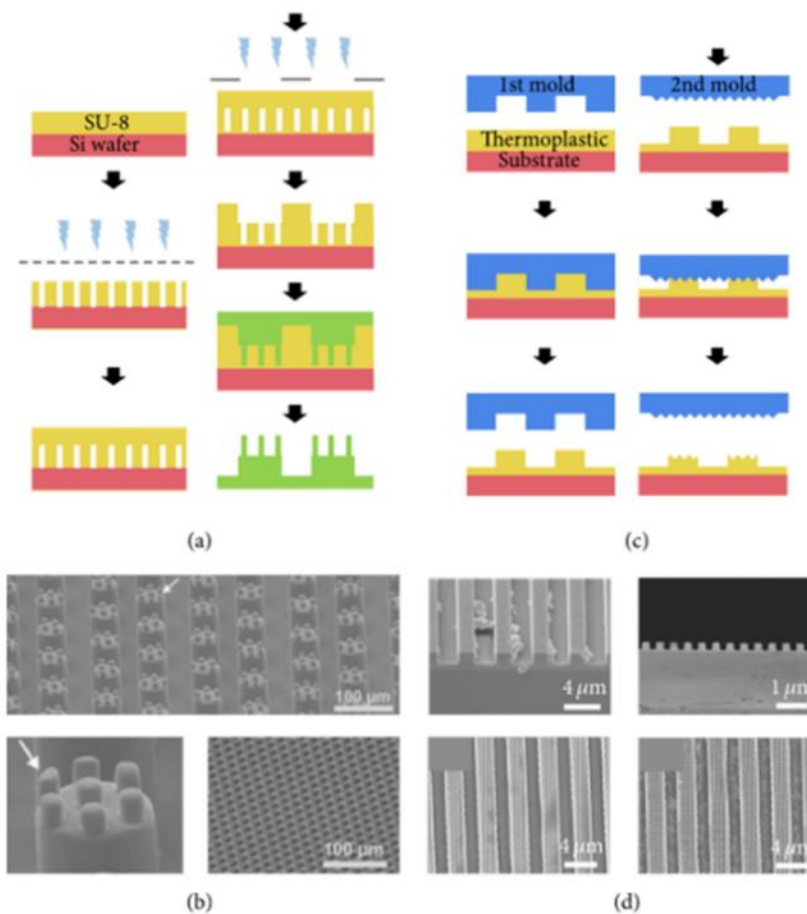


Εικόνα 1. 4(α) Γωνία επαφής και (β) Roll-off γωνία, (γ) ομογενής διαβροχή (δ) ετερογενής διαβροχή

Έχει βρεθεί ότι το φύλλο του λωτού ακολουθεί έναν ετερογενή τύπο διαβροχής. Οι Barthlott και Neinhuis συνέλεξαν για πρώτη φορά δεδομένα σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο ο λωτός λειτουργεί σαν αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.5, το φύλλο του λωτού παρουσιάζει εξαιρετική υδροφοβική ιδιότητα, δηλαδή ικανότητα να απωθεί το νερό. Από τις εικόνες SEM αποκαλύπτεται ότι η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην ιδιόρρυθμη δόμηση που παρουσιάζει στη μικρο/νανο κλίμακα. Συγκεκριμένα η επιφάνεια του λωτού διαθέτει μικρο-κολόνες οι οποίες εμφανίζουν μικρότερες νανο-κολόνες που του προσδίδουν μια νανοϋφή. Παρατηρείται δηλαδή η ύπαρξη δύο δομών – η μια πάνω στην άλλη – σε διαφορετική κλίμακα. Η δόμηση αυτή ονομάζεται ιεραρχική. Στην εικόνα 1.6, φαίνονται οι νανολιθογραφικές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να δημιουργηθούν επιφάνειες που μιμούνται τις ιδιότητες του φύλλου του λωτού ώστε να είναι υδροφοβικές. Αριστερά, παρουσιάζεται η ανάπτυξη ιεραρχικών δομών με την χρήση της φωτολιθογραφίας και δεξιά με την μέθοδο της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας.



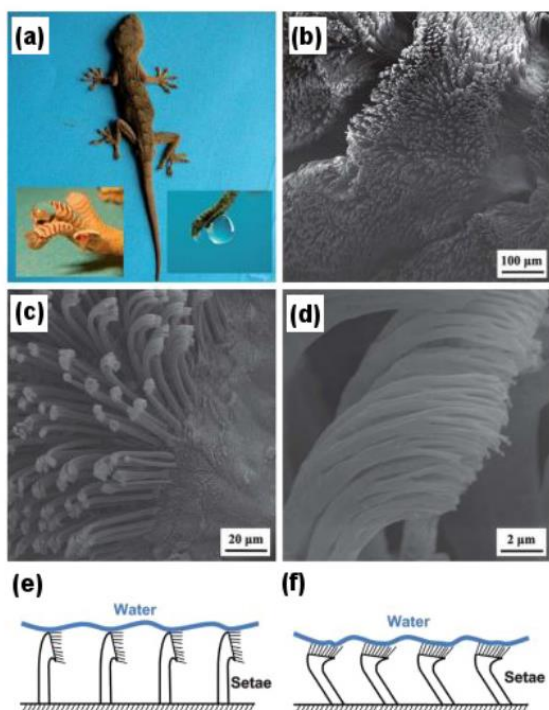
Εικόνα 1. 5 Πάνω⁸ : Εικόνες SEM και μετρήσεις γωνίας επαφής α) και δ) η ιδιότητα της υδροφοβικότητας στο φύλλο του λωτού. β) και γ) Εικόνες από την ιεραρχική δόμηση που παρουσιάζει το φύλλο του λωτού. Κάτω: Βιομημητικό σχέδιο που αναπαράγει



Εικόνα 1. 6 Νανολιθογραφικές τεχνικές για την μίμηση της ιεραρχικής δόμησης της επιφάνειας του λωτού. Αριστερά η τεχνική της φωτολιθογραφίας και δεξιά η τεχνική της λιθογραφίας νανοσφράγισης⁹

2. Η σαύρα Gecko

Οι σαύρες Gecko είναι ιδιαίτερα ξεχωριστές λόγω των ποδιών τους, που τους επιτρέπουν να σκαρφαλώνουν σε οποιαδήποτε επιφάνεια είτε λεία είτε τραχιά, ανεστραμμένη ή κάθετη, χωρίς κανένα πρόβλημα. Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ποδιών gecko προκύπτει από τις μικροδομημένες στήλες που διαθέτουν (με διάμετρο 3–7 μm και μήκος 20–70 μm), οι οποίες είναι κερατινώδεις τρίχες που υπάρχουν σε εκατομμύρια στην επιφάνεια των ποδιών τους και κάθε μια υποδιαιρείται περαιτέρω σε εκατοντάδες νανοδομημένες στήλες (με διάμετρο 100–200 nm). Τα πόδια gecko εμφανίζουν μια πολύ μοναδική διττή χαρακτηριστική συμπεριφορά. Έχει βρεθεί ότι αυτές οι δομές εκτός από υπερυδρόφοβες, δείχνουν και ιδιότητα πρόσφυσης στο νερό. Η ιδιότητα πρόσφυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως παρατηρείται από τους Niewiarowski et al.¹⁰, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η πρόσφυση των ποδιών gecko προς μια σταγόνα νερού μειώθηκε κατά το ήμισυ στους 32 °C παρά στους 12 °C.

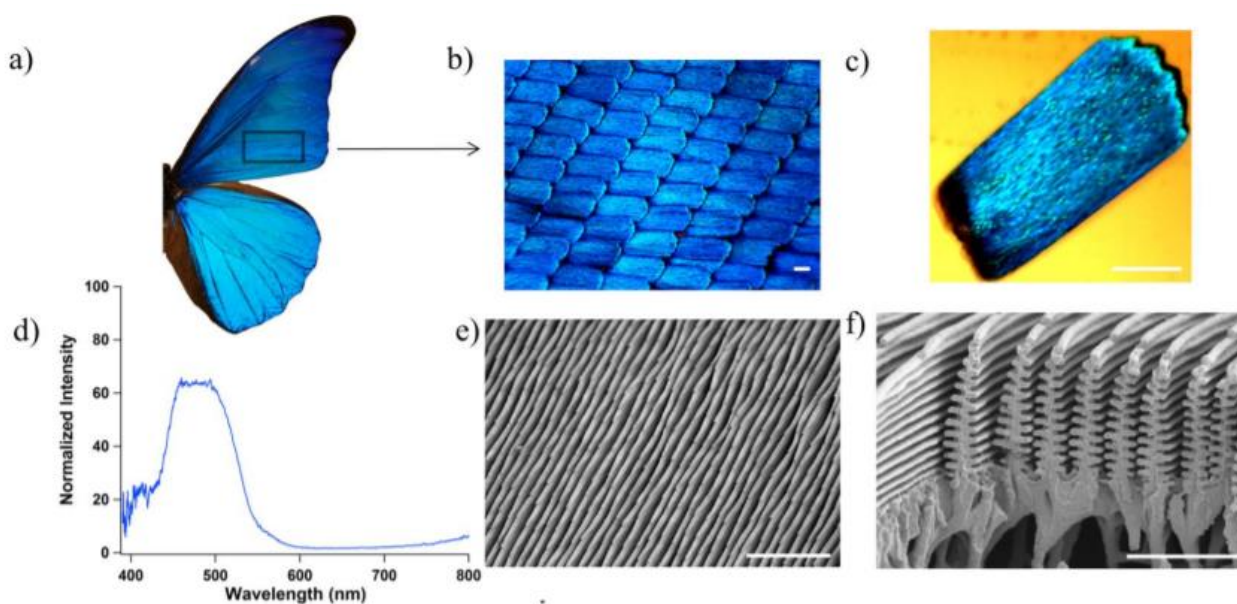


Εικόνα 1. 7 a) Παρουσιάζονται στα ένθετα δεξιά η υδροφοβικότητα και αριστερά η ικανότητα προσκόλλησης των ποδιών Γκέκο. b-d) εικόνες SEM που δείχνουν τις μικρο/νανοδομές στις επιφάνειες των ποδιών Γκέκο e-f) Σχηματικές αναπαραστάσεις δεξιά της υδροφοβικότητας και αριστερά της ικανότητας πρόσφυσης.

Η εικόνα 1.7 δείχνει τις μικροδομές και τις νανοδομές που υπάρχουν στην επιφάνεια των ποδιών gecko και τα χαρακτηριστικά τους αναλυτικά. Το ένθετο στα αριστερά του Σχήματος 7a δείχνει μια σταγόνα νερού σχεδόν τέλεια σφαιρικού σχήματος στο πόδι ενός Γκέκο που αποκαλύπτει τον υπερυδρόφοβο χαρακτήρα του, ενώ το ένθετο στα δεξιά δείχνει πώς μια σταγόνα νερού που κολλάει στην επιφάνεια του ποδιού του Γκέκο ακόμη και όταν στρίβει 90°, δείχνοντας την πολύ ισχυρή τάση που έχει να προσκολλάται. Η ικανότητα προσκόλλησης των ποδιών gecko λέγεται ότι είναι το αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων van der Waals. Έχουν γίνει όμως και άλλες υποθέσεις όπως ότι η πρόσφυση επάγεται από τα τριχοειδή στα πόδια Γκέκο καθώς και ότι η πραγματική περιοχή επαφής μεταξύ της σταγόνας νερού και της σπάτουλας είναι πολύ μεγαλύτερη, γεγονός που παρέχει στα πόδια του Γκέκο αυτού του είδους τη συμπεριφορά υψηλής πρόσφυσης.

3. Τα φτερά της πεταλούδας

Τα φτερά μιας πεταλούδας παρουσιάζουν υψηλή ή χαμηλή ανακλαστικότητα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος φωτός ενώ ταυτόχρονα διαχέουν το ανακλώμενο φως σε ένα ευρύ γωνιακό φάσμα. Αυτές οι ιδιότητες είναι εξαιρετικά σημαντικές για την επιβίωσή τους μέσω του καμουφλάζ, για το ζευγάρι και για τη σήμανση της περιοχής τους. Όσον αφορά τη βιομιμητική, ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπάρχει για την ιδιότητα του ιριδισμού των φτερών της πεταλούδας, εξαιτίας της οποίας οι πεταλούδες αλλάζουν χρώμα όταν τις βλέπουμε από διαφορετικές οπτικές γωνίες. Αυτή η ιδιότητα είναι άμεσο αποτέλεσμα της μικρο- και νανο-δομικής σύνθεσης των φτερών της πεταλούδας.



Εικόνα 1. 8 α) Μια φωτογραφία του της πεταλούδας. β) Οπτική μικρογραφία της δόμησης που προσομοιάζει κεραμίδια στέγης γ) ορατές δομές που μοιάζουν με σχάρα. δ) Φάσμα ανάκλασης με κορυφή έντασης μεταξύ 460 και 500 nm. ε) και στ) εικόνες (SEM) των δομών στο φτερό.

Οι πεταλούδες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μελέτη νανοδομών επειδή τα φτερά τους επικαλύπτονται από νανοδομές σε διάφορα μοτίβα που δημιουργούν όμορφα χρώματα και σχέδια (Εικόνα 1.8). Τα φτερά της πεταλούδας καλύπτονται από νανοδομές σε ένα τετραγωνικό μοτίβο που προσομοιάζει κεραμίδια σκεπής. Εκτός από το τετραγωνικό μοτίβο που φαίνεται στην εικόνα, διαθέτουν επιπλέον κενά, περίπλοκα σχήματα αυλακώσεων και διαστρωματώσεις, που τους επιτρέπουν να εμφανίζουν πολύπλοκα οπτικά εφέ, όπως σκέδαση φωτός, περίθλαση και συμβολή. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το χρώμα συνήθως συνδέεται με χρωμοφόρους χρωστικές ουσίες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη χημική εμφάνιση του χρώματος, αλλά στην περίπτωση των φτερών της πεταλούδας, διάφορα οπτικά φαινόμενα φωτός που συμβαίνουν λόγω των μοτίβων είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία του χρώματος.

Είναι συναρπαστικό να σκεφτόμαστε το μέλλον με νέα υλικά εμπνευσμένα από τη φύση να βγαίνουν από την εργαστηριακή κλίμακα στη μαζική παραγωγή για πρακτικές εφαρμογές. Τα υπερυδρόφοβα υλικά που κατασκευάζονται με βάση τη μελέτη του φύλλου του λωτού θα βρουν πιθανές εφαρμογές σε τζάμια αυτοκινήτων, παράθυρα κτιρίων, υφάσματα, χρώματα και άλλα. Υλικά εμπνευσμένα από τη διττή φύση των ποδιών gecko μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό μιας σταγόνας νερού από μια λιγότερο κολλητική υπερυδρόφοβη επιφάνεια. Ακόμη, όντας κολλητικές σε υγρές επιφάνειες οι δομές στα πόδια των Γκέκο, αυτές έχουν επίσης εμπνεύσει τον σχεδιασμό

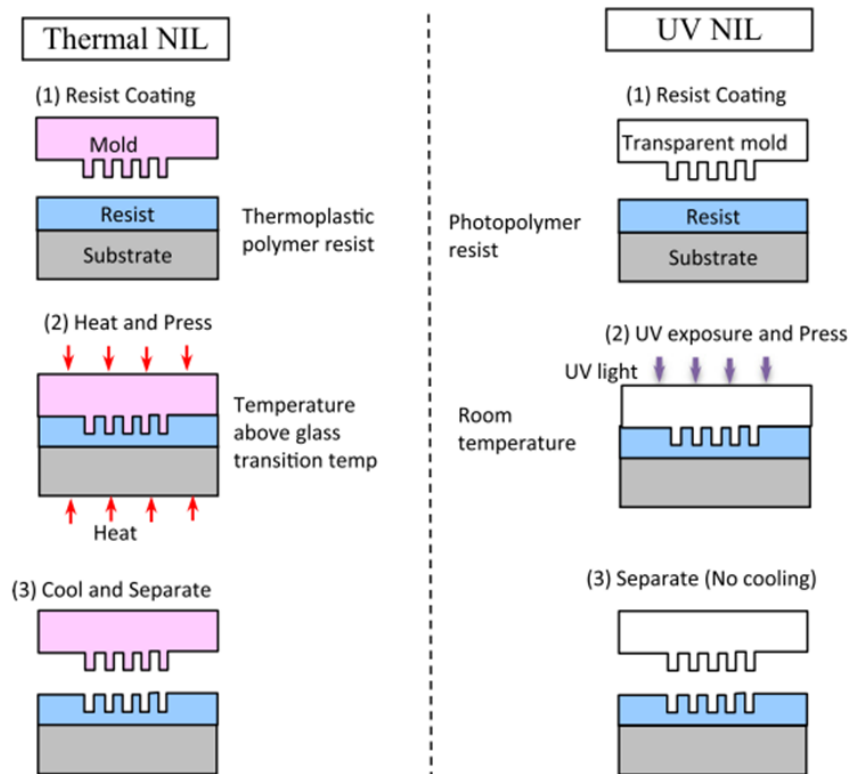
βιοδιασπώμενων επιδέσμων, οι οποίοι τείνουν να λύνουν το πρόβλημα της στερέωσης του επιδέσμου σε υγρούς και κινούμενους ιστούς. Τα φτερά πεταλούδας μπορούν να εμπνεύσουν την κατασκευή δομών που θα χρησιμοποιηθούν ως φωτονικοί κρύσταλλοι, δηλαδή οπτικά υλικά με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα¹¹. Αυτά θα βρουν πιθανές εφαρμογές σε μελάνια που αλλάζουν χρώμα, μπογιές, γυαλιά, επιφάνειες υψηλής ή χαμηλής ανακλαστικότητας και υλικά που διαθέτουν ιδιότητες περιορισμού του φωτός. Λόγω τέτοιων νέων χαρακτηριστικών, αυτοί οι κρύσταλλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικό υλικό για συσκευές νανο-και μικροκλίμακας, όπως οι δίοδοι εκπομπής φωτός UV.

1.4 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση μιας μεθόδου για την μεταφορά δομών στο πυρίτιο μέσω της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας και της χημικής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο. Η μεταφορά δομών στο πυρίτιο είναι χρήσιμη για την δημιουργία μητρών πυριτίου που χρησιμοποιούνται στην νανοεκτυπωτική λιθογραφία. Ο συμβατικός τρόπος παραγωγής τέτοιων μητρών πυριτίου είναι η φωτολιθογραφία ή λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Αν και η φωτολιθογραφία είναι μια μέθοδος υψηλής απόδοσης για δομές στη μικρο - κλίμακα παρουσιάζει όρια όσο πηγαίνουμε προς τη νανο-κλίμακα. Επίσης, είναι μια μέθοδος με υπολογίσιμο κόστος παραγωγής. Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων είναι κατάλληλη για δομές στη νανο -κλίμακα αλλά ανεβάζει αρκετά το κόστος. Η Νανοεκτυπωτική λιθογραφία αντιθέτως, έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική για δομές στη νανο-κλίμακα και είναι μια μέθοδος χαμηλού κόστους κατάλληλη και για μεγάλες επιφάνειες. Παρόλα αυτά, η νανοεκτυπωτική λιθογραφία αντιμετωπίζει ακόμη τεχνικά ζητήματα που η φωτολιθογραφία δεν έχει. Το σημαντικότερο από αυτά είναι το υπολειπόμενο στρώμα (Residual layer) πολυμερούς που απομένει ανάμεσα στις δομές μετά την αποτύπωση. Μέρος της διπλωματικής αφιερώνεται στην διερεύνηση αποτύπωσης δομών χωρίς υπολειπόμενο στρώμα. Ακόμη, η δυνατότητα δημιουργίας μήτρας πυριτίου με μια χημική διεργασία όπως είναι η μέθοδος χημικής εγχάραξης είναι πολλά υποσχόμενη καθώς μειώνει τόσο το κόστος και απλοποιεί σημαντικά τη διαδικασία παραγωγής. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η δημιουργία νανοδομών με χρήση θερμικής νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας (NIL) και στη συνέχεια επιχειρήθηκε η μεταφορά των δομών σε υπόστρωμα πυριτίου μέσω της μεθόδου χημικής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο (Metal assisted chemical etching – MACE). Τα κεφάλαια δύο (2) και τρία (3) που ακολουθούν περιλαμβάνουν μια βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας και της χημικής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο και στην συνέχεια παρουσιάζονται οι πειραματικές μέθοδοι και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που εκπονήθηκαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

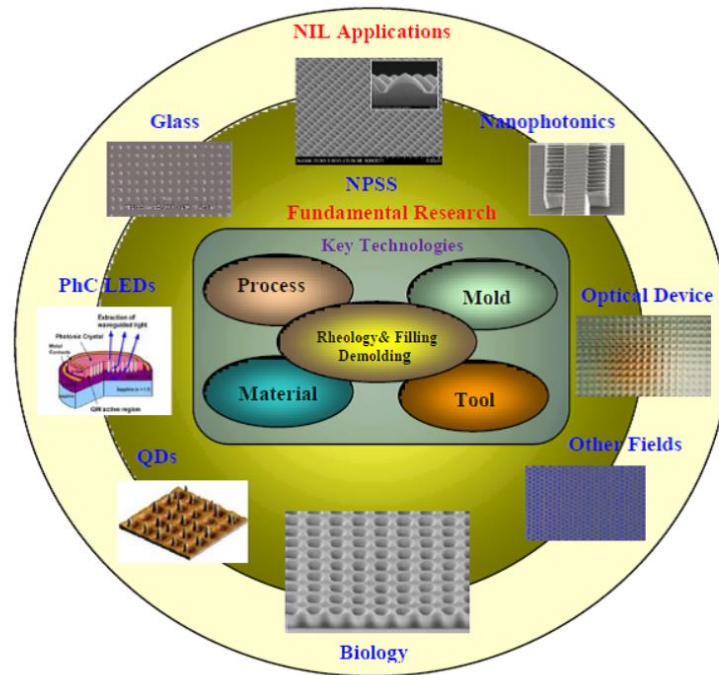
2. ΟΙ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας και δίνονται οι βασικές αρχές που διέπουν αυτή τη μέθοδο νανοκατασκευαστικής. Όπως έχει ήδη αναφερθεί πρόκειται για μια μη συμβατική μέθοδο, χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή δομών ανάλυσης μέχρι και 2nm με μεγάλη ομοιομορφία σε διάφορα υποστρώματα, μεταξύ αυτών και δισκία πυριτίου. Η νανοεκτυπωτική λιθογραφία ή λιθογραφία νανοσφραγίδος αναπτύχθηκε το 1995 και είναι μια «top – down» προσέγγιση, κατά την οποία ένα μοτίβο στην επιφάνεια μιας σφραγίδας αντιγράφεται σε ένα υλικό -συνήθως πολυμερές- με μηχανική επαφή που προκαλεί μετατόπιση υλικού. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται από μια διαδικασία «curing» για σκλήρυνση αν το υλικό είναι φωτοπολυμερές (UV – NIL process) ή με μεταβολή των θερμομηχανικών ιδιοτήτων με θέρμανση και ψύξη αν το υλικό είναι θερμοπλαστικό (Thermal NIL process). Το αποτέλεσμα είναι μια επιφάνεια πολυμερούς όπου έχει «τυπωθεί» το αρνητικό μοτίβο της σφραγίδας.



Εικόνα 1. 9 Θερμική και UV Νανοεκτυπωτική λιθογραφία

Η επιφάνεια που έχει τυπωθεί με το αρνητικό μοτίβο της σφραγίδας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο για την μεταφορά του μοτίβου αυτού σε ένα υπόστρωμα πυριτίου με διάφορες μεθόδους μεταφοράς (pattern transfer) ή και να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε εφαρμογές όπου απαιτείται μια τέτοια διαμορφωμένη επιφάνεια.¹² Ένα σχεδιάγραμμα μερικών μόνο εφαρμογών της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 2. 1 Σχεδιάγραμμα που παρουσιάζει τις κύριες τεχνολογίες που απαιτούνται για την νανοεκτυπωτική λιθογραφία καθώς και μερικές εφαρμογές τις. ¹³

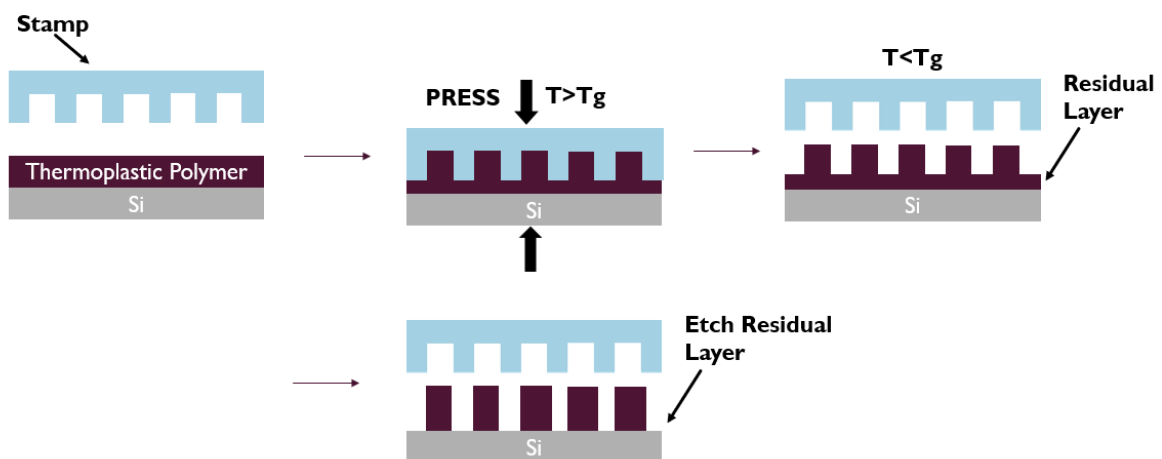
2.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ (THERMAL NIL)

2.1.1 Περιγραφή των διαδικασιών της θερμικής νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας

Οι συμβατικές μέθοδοι λιθογραφίας χρησιμοποιούν κάποιο είδος δέσμη για τη δημιουργία των δομών π.χ. δέσμη ηλεκτρονίων (e beam), δέσμη UV ακτινοβολίας (UV beam) κλπ. Αντιθέτως, η νανοεκτυπωτική λιθογραφία δεν χρησιμοποιεί κάποιο είδος δέσμη και επομένως η διακριτική της ικανότητα δεν περιορίζονται από οπτικά φαινόμενα περίθλασης, σκέδασης φωτός από το πολυμερές ή από οπισθοσκέδαση από το υπόστρωμα. Επίσης η διαδικασία αυτή δεν περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις αλλά εξαρτάται κυρίως από μεταβολές στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα, ένα θερμοπλαστικό υλικό συμπιέζεται κάτω από μια σφραγίδα (σκληρή ή μαλακή) και στη συνέχεια θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του. Αφού το υλικό βρίσκεται πλέον στην κατάλληλη θερμοκρασία και το ιξώδες του έχει αυξηθεί, μπορεί να μορφοποιηθεί. Υπό την πίεση της σφραγίδας συμβαίνει πλευρική μετατόπιση του υλικού προς τις εσοχές της σφραγίδας. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, η διαδικασία της μετατόπισης υλικού σταματά και έχει αποτυπωθεί στο υπόστρωμα το μοτίβο της σφραγίδας μαζί με ένα λεπτό στρώμα πολυμερούς που δημιουργείται ανάμεσα στις δομές και ονομάζουμε υπολειπόμενο στρώμα (residual layer). Τα βασικά στάδια της θερμικής λιθογραφίας με χρήση σφραγίδας όπως φαίνονται στην εικόνα περιγράφονται παρακάτω:

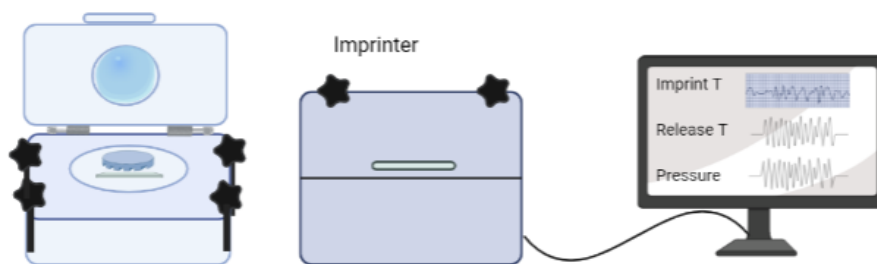
1. Ένα υπόστρωμα έχει επιστρωθεί με το θερμοπλαστικό υλικό με τη μέθοδο spin coating, δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα πολυμερούς.

2. Μια σφραγίδα συμπιέζεται πάνω στο υλικό ενώ ταυτόχρονα θερμαίνουμε το υλικό σε μια θερμοκρασία μεγαλύτερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T > T_g$) του για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα.
3. Στη συνέχεια το υλικό ψύχεται σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους ($T < T_g$) μετάβασης προκειμένου να μεταβεί στην στερεή φάση και η μορφοποίηση του υλικού να σταθεροποιηθεί. Είναι σημαντικό η πίεση να διατηρείται κατά την διαδικασία ψύξης του υλικού. Ακολουθεί η διαδικασία απελευθέρωσης του μορφοποιημένου υλικού από τη σφραγίδα.
4. Για την μεταφορά του μοτίβου στο υπόστρωμα απαιτείται η απομάκρυνση του υπολειπόμενου στρώματος. Συνήθως η απομάκρυνση αυτή γίνεται με τη μέθοδο ξηρής εγχάραξης ενεργών ιόντων με πλάσμα οξυγόνου (reactive ion etching - RIE O_2).

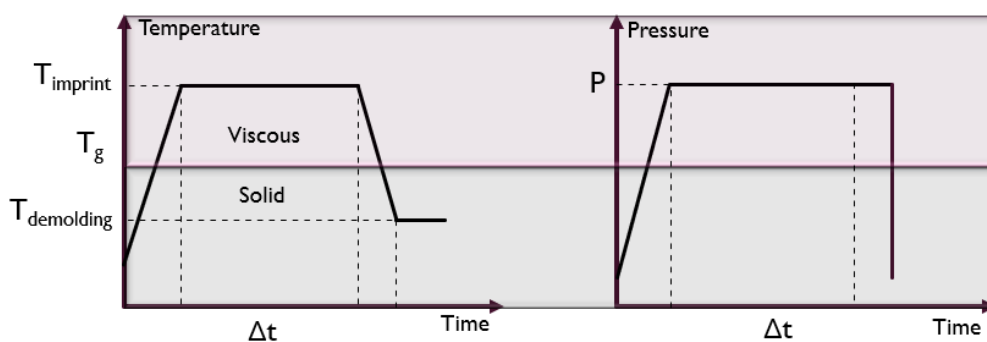


Εικόνα 2. 2 Βασικά στάδια της Νανολιθογραφίας με χρήση σφραγίδας. Μια σφραγίδα συμπιέζεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε ένα λεπτό στρώμα πολυμερούς σε που έχει θερμανθεί πάνω από τη θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου. Μετά από διαχωρισμό σφραγίδας και υποστρώματος το μοτίβο της σφραγίδας έχει μεταφερθεί στο πολυμερές μαζί με ένα υπολειπόμενο στρώμα πολυμερούς στις περιοχές κάτω από τις προεξοχές της σφραγίδας.

Στην εικόνα 2.3 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού Imprinter (Αποτυπωτή) εργαστηρίου που χρησιμοποιείται για την αποτύπωση των δομών. Στο πάνω μέρος του Imprinter υπάρχει μια μεμβράνη η οποία γεμίζει με κάποιο αέριο (άζωτο ή πεπιεσμένο αέρα) και συμπιέζει ομοιόμορφα την σφραγίδα πάνω στο δείγμα. Στην εικόνα 2.4 φαίνονται τα διαγράμματα θερμοκρασίας και πίεσης που περιγράφουν τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια του Imprint. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αποτύπωση είναι συνήθως $70-90^{\circ}C$ πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού. Τυπικές τιμές για την πίεση είναι $1-10$ bar. Ο χρόνος αποτύπωσης επίσης διαφέρει ανάλογα με το είδος αλλά και το μέγεθος των δομών.



Εικόνα 2. 3 Σχηματική αναπαράσταση ενός Imprinter εργαστηρίου



Εικόνα 2. 4 Συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κατά τη διαδικασία της αποτύπωσης των δομών

2.1.2 Η σφραγίδα

Η φύση της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας απαιτεί άμεση επαφή της σφραγίδας με το υπόστρωμα και επομένως η ποιότητα της σφραγίδας που φέρει τα μοτίβα που θα αποτυπωθούν είναι ίσως και η σημαντικότερη παράμετρος της διαδικασίας. Η ποιότητα και η ανάλυση της σφραγίδας, με τη σειρά της, εξαρτάται από την τεχνολογία με την οποία έχει παραχθεί. Η σφραγίδα πρώτης γενιάς, που κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας την υπάρχουσα τεχνολογία, ονομάζεται συνήθως μήτρα (master stamp). Υπάρχει ποικιλία μεθόδων και υλικών για την κατασκευή μητρών νανο-αποτύπωσης. Η λιθογραφία με υπεριώδη ακτινοβολία και η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων είναι οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι. Είναι κοινές μέθοδοι διαμόρφωσης στη βιομηχανία ημιαγωγών και στα ερευνητικά εργαστήρια. Σήμερα, η ανάλυση της συμβατικής λιθογραφίας UV επιτρέπει τη διαμόρφωση μοτίβων σε κλίμακα του 1 μ m. Όπου είναι διαθέσιμη, χρησιμοποιείται λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων για την επίτευξη αναλογιών κάτω του 1 μ m.

Το υλικό του καλουπιού επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες ιδιότητες:

- σκληρότητα
- συμβατότητα με τις συμβατικές διαδικασίες μικρο/νανο κατασκευής
- συντελεστής θερμικής διαστολής. Σημαντική διαφορά στη θερμική διαστολή μεταξύ της σφραγίδας και του υποστρώματος μπορεί να οδηγήσει σε καταπόνηση ή παραμόρφωση

σχεδίου κατά τη διάρκεια της ψύξης, επειδή η θερμική αποτύπωση πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασίες 100–200 °C.

Το πυρίτιο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την κατασκευή μητρών, επειδή πληροί τις παραπάνω απαιτήσεις και επίσης υπάρχει η γνώση και ο εξοπλισμός για την επεξεργασία του στα ερευνητικά εργαστήρια. Το νικέλιο είναι άλλο ένα ενδιαφέρον υλικό σφραγίδας, γιατί προσφέρει υψηλή μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα. Εποξειδική ρητίνη και σιλικόνη PDMS (Polydimethylsiloxane) έχουν χρησιμοποιηθεί για δημιουργία μήτρας με μια διαδικασία χύτευσης που βασίζεται σε ένα καλούπι που φέρει το μοτίβο που θα αντιγραφεί.¹⁴ Κυρίως όμως το PDMS, χρησιμοποιείται για αντιγραφή της αρχικής μήτρας πυριτίου, στη συνέχεια μπορεί αυτό να χρησιμοποιηθεί ως σφραγίδα. Το αντίγραφο σφραγίδας σε PDMS έχει το πλεονέκτημα ότι η αρχική μήτρα προστατεύεται από πιθανές επιμολύνσεις και καταστροφές και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές μέχρι να φθαρεί. Ακόμη, είναι διάφανο που σημαίνει ότι είναι κατάλληλο και για νανοεκτυπωτική λιθογραφία υπεριώδους (UV) εκτός από θερμική.¹⁵ Παρόλα αυτά, το PDMS έχει το μειονέκτημα ότι υπό μεγάλη πίεση κατά την αποτύπωση μπορεί να υποστεί παραμορφώσεις οι οποίες θα επηρεάσουν τη μορφολογία των τελικών δομών.

2.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ένα πολυμερές είναι ένα μεγάλο μόριο που αποτελείται από πολλές μικρές, απλές χημικές μονάδες (μονομερή), ενωμένες μεταξύ τους με χημική αντίδραση. Τα περισσότερα τεχνικά παραγόμενα πολυμερή είναι μια επαναλαμβανόμενη αλληλουχία συγκεκριμένων ατομικών ομάδων και παίρνουν τη μορφή $[-A-A-A-]$. Η βασική μονάδα A αυτής της αλληλουχίας είναι το μονομερές και ο αριθμός των μονάδων n στην ακολουθία ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού. Το μοριακό βάρος M_w ενός πολυμερούς ορίζεται από το βάρος ενός μορίου εκφρασμένο σε μονάδες ατομικής μάζας (amu).

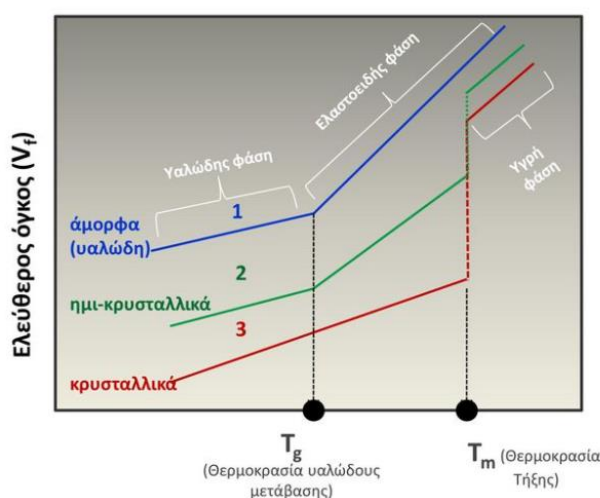
$$M_w = \sum_i w_i M_i$$

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην νανοεκτυπωτική λιθογραφία είναι πολυμερή μόρια μακράς αλυσίδας με μοριακό βάρος M_w , τα οποία καθορίζονται από τη χημική τους σύνθεση και τις φυσικές τους ιδιότητες. Σε αντίθεση με μεθόδους όπως η φωτολιθογραφία (Photolithography - PL) και η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (E-beam lithography - EBL), όπου οι δομές παράγονται με τοπική κοπή της πολυμερικής αλυσίδας που προκαλείται από ακτινοβολία, οι πολυμερικές αλυσίδες κατά τη νανοεκτυπωτική λιθογραφία μόνο μετακινούνται και παραμορφώνονται, διατηρώντας έτσι τις χημικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, στη θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία χρησιμοποιούνται θερμοπλαστικά πολυμερή. Αυτά, αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό και η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή.

2.2.1 Θερμικές ιδιότητες των πολυμερών

Μερικά υγρά αν υποψυχθούν μπορούν να μετατραπούν σε ύαλο χωρίς να λάβει χώρα κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Αυτή η μετάπτωση ονομάζεται υαλώδης μετάπτωση και μπορούν να

την εμφανίσουν όλα τα πολυμερή. Αυτό συμβαίνει γιατί ο ρυθμός ψύξης είναι τόσο μεγάλος ώστε τα μόρια δεν προλαβαίνουν να πάρουν τις θέσεις χαμηλότερης ενέργειας που απαιτούνται για την κρυστάλλωση και παραμένουν σε μια ενδιάμεση κατάσταση όπου οι μοριακές κινήσεις χαρακτηρίζονται από χρόνους της τάξης των $\tau \sim 100s$, δηλαδή πάρα πολύ αργές. Η κατάσταση αυτή, κατά την οποία έχουμε «πάγωμα» των μοριακών κινήσεων, ονομάζεται κατάσταση υάλου και η θερμοκρασία στην οποία το σύστημα μεταπίπτει σε αυτήν είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g). Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζονται τρεις καμπύλες εκ των οποίων η καμπύλη 3 αντιστοιχεί στην ιδανική κατάσταση του κρυστάλλου ενώ η καμπύλη 1 σε ένα πλήρως άμορφο σύστημα. Η καμπύλη 2 αντιστοιχεί σε ένα τυπικό πολυμερές δηλαδή ένα ημικρυσταλλικό υλικό. Ένα τέτοιο πολυμερές εμφανίζει και θερμοκρασία τήξης και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Μεταξύ των δύο αυτών θερμοκρασιών συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές και το υλικό βρίσκεται στην ελαστοειδή φάση. Κάτω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συνυπάρχουν κρυσταλλικές και υαλώδεις άμορφες περιοχές και το υλικό βρίσκεται στην υαλώδη φάση.



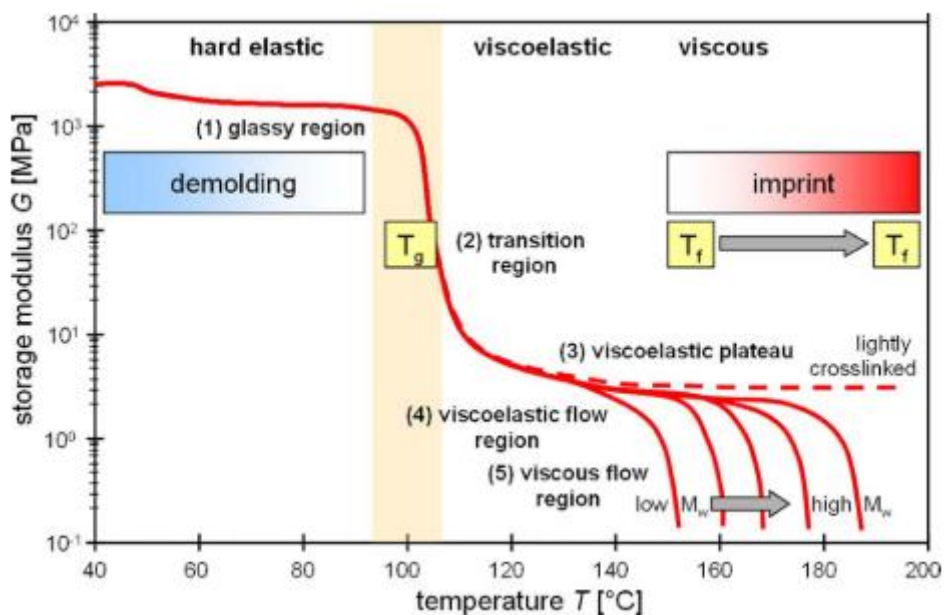
Εικόνα 2. 5 Σύγκριση θερμοκρασίας τήξης και θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ενός πολυμερούς (ημικρυσταλλικού υλικού)¹⁶

2.2.2 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών.

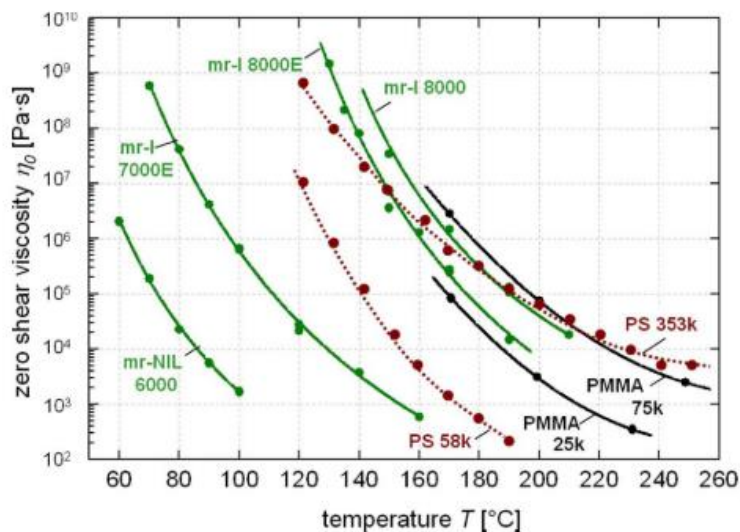
Η συμπεριφορά των πολυμερών είναι κάτι ενδιάμεσο μεταξύ της συμπεριφοράς των τέλειων ελαστικών τα οποία υπακούν στον νόμο του Hook ($\sigma = G\gamma$, όπου σ η εφαρμοζόμενη τάση και γ η παρατηρούμενη παραμόρφωση) και της συμπεριφοράς των νευτωνικών ιξωδών υγρών που υπακούν στο νόμο Newton ($\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$, όπου η το ιξώδες του υγρού). Στα τέλεια ελαστικά, όλη η ενέργεια παραμόρφωσης τους «αποθηκεύεται» και αποδίδεται πλήρως κατά την επαναφορά του υλικού στην προ της παραμόρφωσης κατάσταση. Στα ιξώδη υγρά όλη η ενέργεια «χάνεται» ή μεταπίπτει σε θερμική ενέργεια κατά την αναντιστρεπτή παραμόρφωση τους. Τα πολυμερή, είναι ιξωδοελαστικά υλικά, δηλαδή, μόνο μέρος της ενέργειας παραμόρφωσης αποθηκεύεται ως μηχανική ενέργεια ενώ το υπόλοιπο χάνεται υπό μορφή θερμότητας λόγω ιξώδους ροής. Πιο απλά, ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως ιξωδοελαστικό όταν η απόκριση του σε μια ασκούμενη μηχανική δύναμη είναι ταυτόχρονα ελαστική και ιξώδης παραμόρφωση. Έτσι, τα πολυμερή έχουν ιδιότητες τόσο ελαστικών στερεών, τα οποία παραμορφώνονται ακαριαία και αντιστρεπτά όσο και ιξωδών υγρών τα οποία παραμορφώνονται

αναντιστρεπτά. Ανάλογα με την θερμοκρασία τα πολυμερή μπορούν να επιδείξουν όλη την ενδιάμεση περιοχή ιδιοτήτων από το ελαστικό στερεό μέχρι το ιξώδες υγρό.¹⁷

Ένα διάγραμμα που δείχνει τη σημασία των παραπάνω είναι το διάγραμμα του μέτρου διάτμησης G ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στην εικόνα 2.6¹². Η μείωση του ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι αποτέλεσμα της αυξανόμενης κινητικότητας των αλυσίδων καθώς απομπλέκονται και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των αλυσίδων μειώνονται. Ένα διάγραμμα που παρουσιάζει την σχέση ιξώδους – θερμοκρασίας για διάφορα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην ναοεκτυπωτική λιθογραφία δίνεται στην εικόνα 2.7. Όταν το υλικό θερμαίνεται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπάρχει αρκετή θερμική ενέργεια και οι πολυμερικές αλυσίδες είναι πλέον σε θέση να κινούνται μεμονωμένα. Τότε, το μέτρο διάτμησης πέφτει κατά τρεις έως τέσσερις τάξεις μεγέθους και ακόμη και μια μικρή τάση μπορεί να δώσει μεγάλη επιμήκυνση. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την θερμοκρασία ροής (flow temperature - T_f) θα επιτρέψει στο πολυμερές να ρέει. Έτσι κατά τη διαδικασία της ναοεκτυπωτικής λιθογραφίας, η αποτύπωση των δομών πρέπει να γίνει πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, κοντά στην θερμοκρασία ροής ώστε να υπάρχει η αναγκαία κινητικότητα των αλυσίδων και το πολυμερές να ρέει στις εσοχές της σφραγίδας. Αντίστοιχα, ο διαχωρισμός της σφραγίδας από το υπόστρωμα θα πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία κάτω από αυτή της υαλώδους μετάβασης ώστε το πολυμερές να διατηρήσει το αποτύπωμα της σφραγίδας.



Εικόνα 2. 6 Μεταβολή του μέτρου διάτμησης με την θερμοκρασία για ένα άμορφο πολυμερές¹²

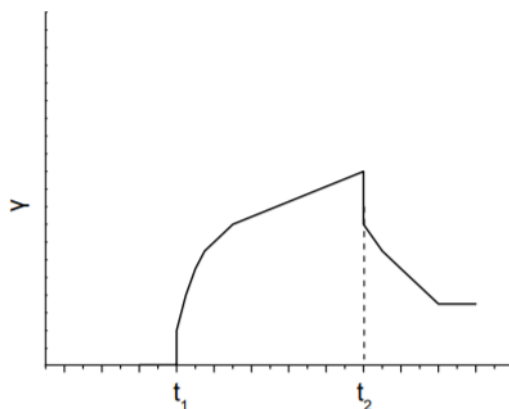


Εικόνα 2. 7 Εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία για διάφορα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία¹⁸

Τα πολυμερικά υλικά όταν υπόκεινται στην επίδραση εξωτερικών τάσεων δεν παραμορφώνονται ακαριαία, δηλαδή η παραμόρφωση τους μεταβάλλεται με τον χρόνο. Γενικά, η τάση και αντίστοιχα η παραμόρφωση ενός πολυμερούς είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως του χρόνου, της παραμόρφωσης, του ρυθμού μεταβολής παραμόρφωσης κλπ

$$\sigma = \sigma(t, \gamma, d\gamma/dt, \dots)$$

Η μεταβολή της τάσης με τον χρόνο για σταθερή παραμόρφωση $\sigma(t)$ ονομάζεται χαλάρωση τάσης και η μεταβολή της παραμόρφωσης με τον χρόνο $\gamma(t)$, υπό την επίδραση σταθερού φορτίου ονομάζεται ερπυσμός. Αν υποθέσουμε ότι επιβάλλεται στο πολυμερές μια σταθερή τάση τη χρονική στιγμή t_1 , η οποία παύει να εφαρμόζεται τη χρονική στιγμή t_2 , τότε το διάγραμμα ερπυσμού φαίνεται παρακάτω στην εικόνα 2.8. Παρατηρούμε ότι η παραμόρφωση δεν σταματά ακαριαία μετά την απομάκρυνση της τάσης αλλά συνεχίζεται για ένα χρονικό διάστημα στο οποίο έχουμε μερική ανάκτηση. Αυτή η χαλάρωση σημαίνει ότι ίσως οι δομές μπορούν ακόμα να παραμορφωθούν μετά τη διαδικασία NIL κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό.



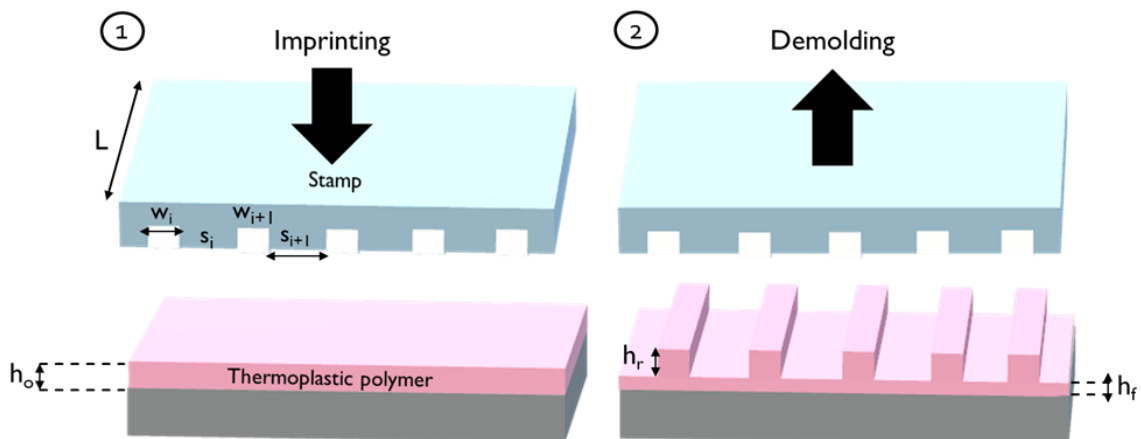
Εικόνα 2. 8 Διάγραμμα $\gamma(t)$ για ένα πολυμερές στο οποίο εφαρμόζεται τάση τη χρονική στιγμή t_1 και σταματά την χρονική στιγμή t_2 .¹⁹

2.2.3 Επίδραση του μοριακού βάρους

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς (M_w) είναι σημαντικό γιατί καθορίζει πολλές φυσικές ιδιότητες όπως τις θερμοκρασίες μετάβασης και μηχανικές ιδιότητες όπως η ακαμψία, η αντοχή, ιξωδοελαστικότητα, η σκληρότητα και το ιξώδες. Γενικά, στη νανοεκτυπωτική λιθογραφία απαιτείται σχετικά μικρό μοριακό βάρος καθώς προσδίδει στις πολυμερικές αλυσίδες μεγαλύτερη ευκινησία και όχι πολύ ψηλές θερμοκρασίες μετάβασης που διευκολύνουν την διαχείριση του. Επίσης αναμένεται ότι οι μικρότερες αλυσίδες, οι οποίες στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών υπάρχουν συνήθως ως μπλεγμένα καλώδια, μπορούν να μετακινηθούν πιο εύκολα σε μικρές κοιλότητες της σφραγίδας που χρησιμοποιείται σαν καλούπι. Η διαμόρφωση τοπογραφικών λεπτομερειών σε επίπεδο μερικών νανομέτρων σημαίνει ότι οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να ρέουν ξεχωριστά η μια πάνω στην άλλη. Ωστόσο, εάν το μοριακό βάρος M_w είναι πολύ μικρό, οι θερμοκρασίες μετάβασης θα είναι πολύ χαμηλές και οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς υλικού θα είναι ανεπαρκείς καθώς δεν θα είναι αρκετά σκληρό το υλικό για να διατηρήσει το μοτίβο το οποίο θα αποτυπωθεί και να χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά του σε κάποιο υπόστρωμα.

2.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ – ΡΟΗΣ (SQUEEZE FLOW MODEL)

Κατά την νανοεκτυπωτική λιθογραφία, η κίνηση της σφραγίδας προς το υπόστρωμα προκαλεί πλευρική μετατόπιση του παχύρευστου πολυμερούς που βρίσκεται ανάμεσα τους. Οι δυο επιφάνειες, υποστρώματος και σφραγίδας πρέπει να διατηρήσουν την επαφή μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υπολειπόμενου στρώματος (residual layer). Αρχικά, το υπόστρωμα έχει επιστρωθεί με ένα λεπτό φιλμ πολυμερούς με αρχικό πάχος h_0 . Υποθέτουμε ότι η σφραγίδα αποτελείται από N προεξοχές ύψους h_r μήκους L , πλάτους $s_1 \dots s_n$, που απέχουν αποστάσεις $w_1 \dots w_n$. Για μια σφραγίδα που έχει εισχωρήσει πλήρως στο στρώμα πολυμερούς, το πάχος του πολυμερικού φιλμ που απομένει κάτω από τις προεξοχές σφραγίδας με πλάτος s_i είναι h_f . Μπορούμε να υπολογίσουμε το ύψος του υπολειπόμενου στρώματος h_f εφαρμόζοντας την εξίσωση συνέχειας με την υπόθεση ότι το πολυμερές είναι ασυμπίεστο (διατήρηση όγκου πολυμερούς).



Εικόνα 2. 9 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της σφραγίδας και υποστρώματος 1. Πριν την νανοεκτυπωτική λιθογραφία και 2. Μετά τον διαχωρισμό σφραγίδας και υποστρώματος

Αφού ο όγκος του πολυμερούς διατηρείται έχουμε:

$$h_o \sum_i^N (s_i + w_i) = h_f \sum_i^N (s_i + w_i) + h_r \sum_i^N w_i$$

Από την παραπάνω εξίσωση αν λύσουμε ως προς h_f παίρνουμε:

$$h_o = h_f + h_r \sum_i^N \frac{w_i}{(s_i + w_i)} \quad (2.1)$$

Μπορούμε επίσης να λύσουμε ως προς h_f , για να υπολογίσουμε το ύψος του υπολειπόμενου στρώματος πολυμερούς μετά την αποτύπωση των δομών. Ορίζεται v ο παράγοντας πλήρωσης (fill factor) των δομών που δηλώνει το λόγο της επιφάνειας που καλύπτεται από κοιλότητες(εσοχές) προς τη συνολική επιφάνεια της σφραγίδας.¹²

$$h_f = h_o - v h_r, \quad v = \sum_i^N \frac{w_i}{(s_i + w_i)} \quad (2.2)$$

Αν υποθέσουμε τώρα ότι δεν υπάρχουν τοπικές παραμορφώσεις της σφραγίδας σε όλη την επιφάνεια που γίνεται η αποτύπωση και επειδή το μοτίβο της σφραγίδας είναι περιοδικό, δηλαδή επαναλαμβάνεται ($s_i = s_{i+1} \dots$) για κάθε εσοχή της σφραγίδας θα ισχύει η ίδια σχέση και το άθροισμα μπορεί να παραληφθεί.

Έτσι έχουμε:

$$h_o = h_f + h_r \left(\frac{w}{s + w} \right)$$

$$\frac{w}{s + w} = \frac{h_o - h_f}{h_r} \Rightarrow$$

$$s = w \left(\frac{h_r}{h_o - h_f} - 1 \right) \quad (2.3)$$

Στην τελευταία σχέση, αν βάλουμε το επιθυμητό ύψος h_f του υπολειπόμενου στρώματος μπορούμε να υπολογίσουμε το απαραίτητο ύψος του αρχικού στρώματος πολυμερούς που πρέπει να επιστρωθεί στο υπόστρωμα.

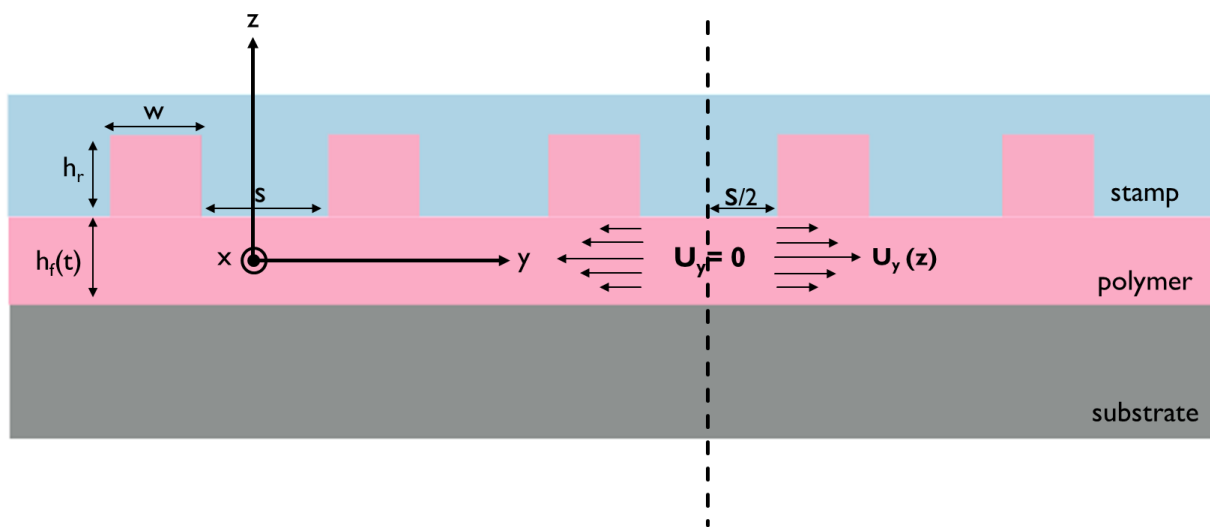
Συγκεκριμένα, αν υποθέσουμε ότι θέλουμε ιδανικά να πάρουμε μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα, $h_f = 0$, βρίσκουμε το αρχικό πάχος του στρώματος πολυμερούς:

$$h_o = \frac{w \cdot h_r}{s + w} \quad (2.4)$$

Ένα απλό μοντέλο για την περιγραφή της ροής του πολυμερούς που συμπιέζεται κάτω από τις προεξοχές και μέσα στις εσοχές τις σφραγίδας είναι το μοντέλο συμπίεσης ροής. Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στην επίλυση του προβλήματος της ροής του πολυμερούς με την χρήση των εξισώσεων Navier Stokes και με βάση αυτό μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος αποτύπωσης (t) συναρτήσει του πάχους του τελικού υπολειπόμενου στρώματος (h_f).

Για την επίλυση του προβλήματος πρέπει να γίνουν δεκτές οι εξής παραδοχές:

- Το πολυμερές θεωρείται ως ασυμπίεστο ιδανικό ρευστό
- Δεν υπάρχει παγιδευμένος αέρας στις εσοχές της σφραγίδας
- Δεν υπάρχουν φαινόμενα ολίσθησης στις διεπιφάνειες
- $S \gg h(t)$



Εικόνα 2. 10 Μοντέλο ροής που παρουσιάζει την κατανομή της ταχύτητας σε μια νευτώνεια ροή

Θα περιγράψουμε το πρόβλημα σε δύο διαστάσεις επομένως παίρνουμε ($\frac{\partial}{\partial x} = 0$). Θεωρώντας οιονεί στατική ροή η εξίσωση Navier – stokes γίνεται :

$$\nabla p = \eta_o \nabla^2 u$$

Η παραπάνω εξίσωση σε καρτεσιανές συντεταγμένες γίνεται:

$$\frac{\partial p(y)}{\partial y} = \eta_o \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right)$$

Επειδή το ρευστό είναι ασυμπίεστο, $\nabla \cdot u = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \right)$

Έχουμε υποθέσει ότι το διάνυσμα της ταχύτητας είναι $u = (0, u_y, 0)$, άρα, $\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$ και τελικά:

$$\nabla \cdot u = 0 \Rightarrow \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} = 0$$

Οπότε η εξίσωση Navier – stokes τώρα γράφεται:

$$\frac{\partial p(y)}{\partial y} = \eta_o \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial^2 z} \right)$$

Από αυτή τη διαφορική εξίσωση μπορούμε να υπολογίσουμε το διάνυσμα της ταχύτητας:

$$\frac{\partial^2 u_y}{\partial^2 z} = \frac{1}{\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial u_y}{\partial z} = \frac{1}{\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} (z + c_1) \Rightarrow$$

$$u_y = \frac{1}{\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \left(\frac{1}{2} z^2 + c_1 z + c_2 \right), \quad c_1, c_2 \in \mathbb{R}$$

Εφαρμόζουμε συνοριακές συνθήκες :

- $u_y \left(z = \pm \frac{h_o}{2} \right) = 0$

Όπου h_o , θεωρούμε το πάχος του πολυμερούς μετά την εισχώρηση της σφραγίδας την χρονική στιγμή $t=0$, και θεωρώντας το προφίλ των ταχυτήτων συμμετρικό :

- $\left. \frac{\partial u_y}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$

Παίρνουμε:

$$u_y = \frac{1}{2\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \left(z^2 - \left(\frac{h_o}{2} \right)^2 \right)$$

Αν τώρα εισάγουμε τον χρόνο ως παράμετρο ως παράμετρο του πάχους του πολυμερούς $h(t)$ θα έχουμε:

$$u_y(t, z) = \frac{1}{2\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \left(z^2 - \left(\frac{h(t)}{2} \right)^2 \right) \quad (2.5)$$

Επειδή η μεταβολή του πάχους με τον χρόνο είναι σχετικά αργή, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το σύστημα βρίσκεται συνεχώς σε ισορροπία.

Ο ρυθμός ροής του πολυμερούς διαμέσου της επιφάνειας για σταθερό y , $-\frac{s}{2} < y < \frac{s}{2}$, $q(y, t)$ δίνεται από την σχέση:

$$q(y, t) = L \int_{-\frac{h(t)}{2}}^{\frac{h(t)}{2}} u_y(y, z, t) dz \Rightarrow$$

$$q(y, t) = 2L \int_0^{\frac{h(t)}{2}} \frac{1}{2\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \left(z^2 - \left(\frac{h(t)}{2} \right)^2 \right) dz \Rightarrow$$

$$q(y, t) = \frac{2L}{2\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \left[\int_0^{\frac{h(t)}{2}} z^2 dz - \int_0^{\frac{h(t)}{2}} \left(\frac{h(t)}{2}\right)^2 dz \right] \Rightarrow$$

$$q(y, t) = \frac{L}{\eta_o} \frac{\partial p(y)}{\partial y} \left[\frac{h(t)^3}{3} - \frac{h(t)^3}{4} \right] \Rightarrow$$

$$q(y, t) = \frac{-L}{12\eta_o} h(t)^3 \frac{\partial p(y)}{\partial y} \quad (2.6)$$

Ο ρυθμός ροής όγκου, q , του πολυμερούς που συμπιέζεται πλευρικά κάτω από τις προεξοχές της σφραγίδας είναι:

$$q = -yL \frac{dh(t)}{dt}, \text{ για } 0 < y < s/2$$

Εξισώνοντας τις δύο τελευταίες σχέσεις μπορούμε να βρούμε την πίεση:

$$\frac{-L}{12\eta_o} h(t)^3 \frac{\partial p(y)}{\partial y} = -yL \frac{dh(t)}{dt} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial p(y, t)}{\partial y} = \frac{12\eta_o}{h(t)^3} \frac{dh(t)}{dt} y \Rightarrow p(y, t) = \frac{6\eta_o}{h(t)^3} \frac{dh(t)}{dt} (y^2 + c), \quad c \in \mathbb{R}$$

Όταν το πολυμερές ρέει στην εσοχή της σφραγίδας, η πίεση ελαττώνεται μέχρι να μηδενιστεί. Έτσι θα ισχύει η συνθήκη:

$$p\left(y = \frac{s}{2}, t\right) = 0$$

Η οποία αν αντικατασταθεί στη παραπάνω σχέση, βρίσκουμε την σταθερά c και η σχέση γράφεται:

$$p(y, t) = \frac{6\eta_o}{h(t)^3} \frac{dh(t)}{dt} \left(y^2 + \left(\frac{s}{2}\right)^2 \right)$$

Ολοκληρώνοντας την περιοχή πάνω από την προεξοχή της σφραγίδας μπορούμε να βρούμε την δύναμη που πρέπει να ασκηθεί:

$$F = \int_{-L/2}^{L/2} p(y, t) dy = \frac{6\eta_o}{h(t)^3} \frac{dh(t)}{dt} \int_{-L/2}^{L/2} \left(y^2 + \left(\frac{s}{2}\right)^2 \right) dy \Rightarrow$$

$$F = -L\eta_o \left(\frac{s}{h(t)} \right)^3 \frac{dh(t)}{dt}$$

Με δεδομένο ότι η δύναμη είναι σταθερή, δηλαδή δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο, μπορούμε από την παραπάνω σχέση να βρούμε το πάχος $h(t)$ του πολυμερούς συναρτήσει του χρόνου t .

$$\frac{1}{h(t)^3} \frac{dh(t)}{dt} = -\frac{F}{\eta_o L s^3} \Rightarrow \int \frac{1}{h(t)^3} dh(t) = \int -\frac{F}{\eta_o L s^3} dt$$

$$\frac{1}{h(t)^2} = -\frac{2F}{\eta_o L s^3} (t + c)$$

Και εφαρμόζοντας την συνοριακή συνθήκη : $h(t = 0) = h_o$ καταλήγουμε στη σχέση:

$$\frac{1}{h(t)^2} = \frac{1}{h_o^2} + \frac{2F}{\eta_o L s^3}$$

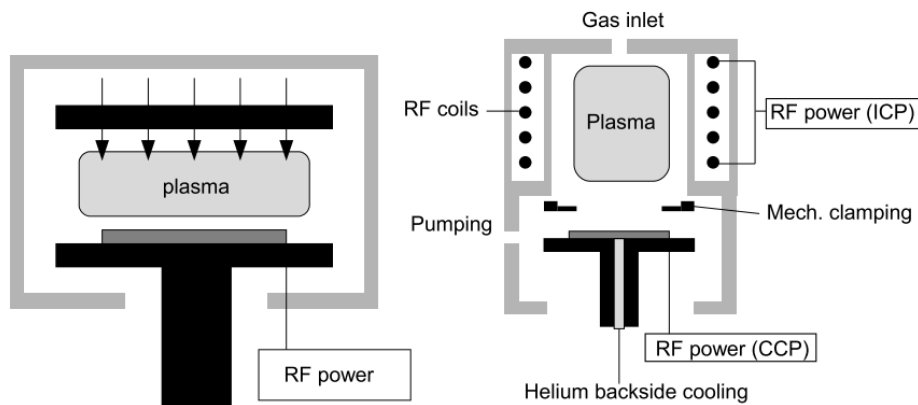
Τέλος εισάγουμε την πίεση κάτω από κάθε προεξοχή της σφραγίδας ως : $P = \frac{F}{Ls}$ και το τελικό υπολειπόμενο πάχος πολυμερούς ως $h_f = h_f(t_f)$ και παίρνουμε την σχέση που εκτιμά τον χρόνο αποτύπωσης κατά τη νανοεκτυπωτική λιθογραφία:

$$t_f = \frac{\eta_o s^2}{2P} \left(\frac{1}{h_f^2} - \frac{1}{h_o^2} \right) \quad (2.8)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η σύμφωνα με την περιγραφή αυτή, προκειμένου να επιτευχθεί μηδενικό υπολειμματικό στρώμα απαιτείται άπειρος χρόνος αποτύπωσης. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε δύο πιθανά ενδεχόμενα. Είτε είναι αδύνατον να έχουμε μηδενικό υπολειμματικό στρώμα στην νανοεκτυπωτική λιθογραφία είτε το μοντέλο συμπίεσης – ροής δεν είναι το κατάλληλο για να περιγράψει μια διαδικασία νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας χωρίς υπολειπόμενο στρώμα.²⁰ Στο ζήτημα αυτό θα αναφερθούμε στην επόμενη παράγραφο.

2.4 ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΠΟΜΕΝΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Όπως έχει ειπωθεί η νανοεκτυπωτική λιθογραφία είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος νανοκατασκευαστικής κατάλληλη και για παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα που θα μπορούσε ακόμη και να αντικαταστήσει σε ορισμένα πεδία την ακριβότερη μέθοδο της φωτολιθογραφίας. Αν και η νανοεκτυπωτική λιθογραφία έχει αναπτυχθεί σε εμπορικό επίπεδο, αντιμετωπίζει ακόμη εγγενή ζητήματα που δεν έχει η φωτολιθογραφία. Συγκεκριμένα, το υπολειπόμενο στρώμα πολυμερούς που απομένει μετά την αποτύπωση των δομών είναι ένα από αυτά. Η αφαίρεση του στρώματος αυτού είναι απαραίτητη για να γίνει η μεταφορά του μοτίβου των δομών στο υπόστρωμα. Μέχρι και σήμερα η αφαίρεση του στρώματος αυτού γίνεται με μια διαδικασία ξηρής εγχάραξης ενεργών ιόντων (Reactive Ion Etching – RIE) ή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) – RIE. Τυπικές διατάξεις RIE και ICP – RIE φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2. 11 Διάταξη RIE (αριστερά) και ICP – RIE (δεξιά)

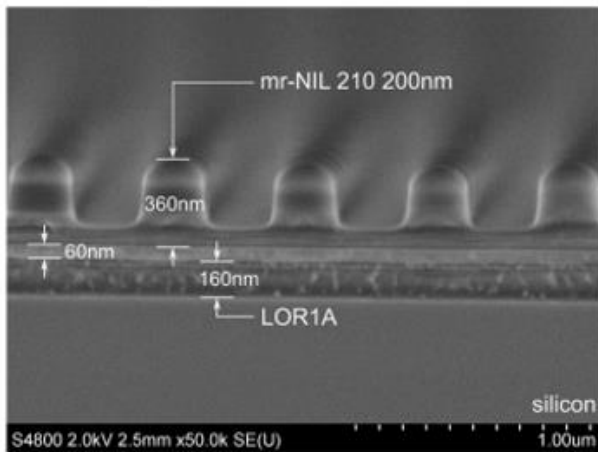
Η ξηρή εγχάραξη ενεργών ιόντων (RIE) είναι μια διαδικασία πλάσματος κατά την οποία ελεύθερες ρίζες και ιόντα που διεγείρονται μέσω ραδιοσυχνότητας (RF) επιτίθενται στην επιφάνεια του υλικού και αντιδρούν μαζί του. Οι μηχανισμοί αφαίρεσης υλικού είναι δύο:

1. **Χημικός.** Ο χημικός μηχανισμός βασίζεται στην αντίδραση των ελεύθερων ριζών με την επιφάνεια του υλικού για την παραγωγή πτητικών προϊόντων που αντλούνται έξω από τον αντιδραστήρα
2. **Φυσικός.** Ο φυσικός μηχανισμός βασίζεται στον βομβαρδισμό της επιφάνειας με ιόντα υψηλής ενέργειας.

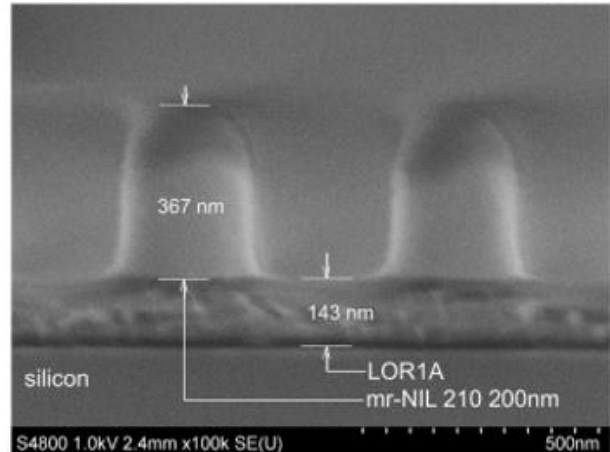
Επειδή ο βομβαρδισμός ιόντων έχει κατευθυντικότητα,²¹ η μέθοδος RIE έχει ανισοτροπικό χαρακτήρα, δηλαδή ο ρυθμός εγχάραξης είναι μειωμένος στις πλευρικές διευθύνσεις δημιουργώντας κάθετα ή σχεδόν κάθετα τοιχώματα.²² Η χημεία του πλάσματος, δηλαδή τα αέρια που θα χρησιμοποιηθούν για την εγχάραξη, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα συστατικά του υλικού που θέλουμε να αφαιρεθεί. Για καθαρά οργανικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην νανοεκτυπωτική λιθογραφία αρκεί το πλάσμα οξυγόνου (O₂) για την εγχάραξη.²³ Γενικά, οι παράμετροι που πρέπει να βελτιστοποιηθούν σε μια διαδικασία RIE για την αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος είναι:

- Τα αέρια εγχάραξης
- Ισχύς RF (ή ισχύς του πηνίου στο ICP)
- Τάση πόλωσης (bias voltage)
- Πίεση
- Ρυθμός ροής αερίου (flow rate)
- Θερμοκρασία
- Χρόνος εγχάραξης

Παράδειγμα της αφαίρεσης του υπολειπόμενου στρώματος μετά από νανοεκτυπωτική λιθογραφία σε υπόστρωμα πυριτίου παρουσιάζεται στην εικόνα 2.12²⁴.



(α)

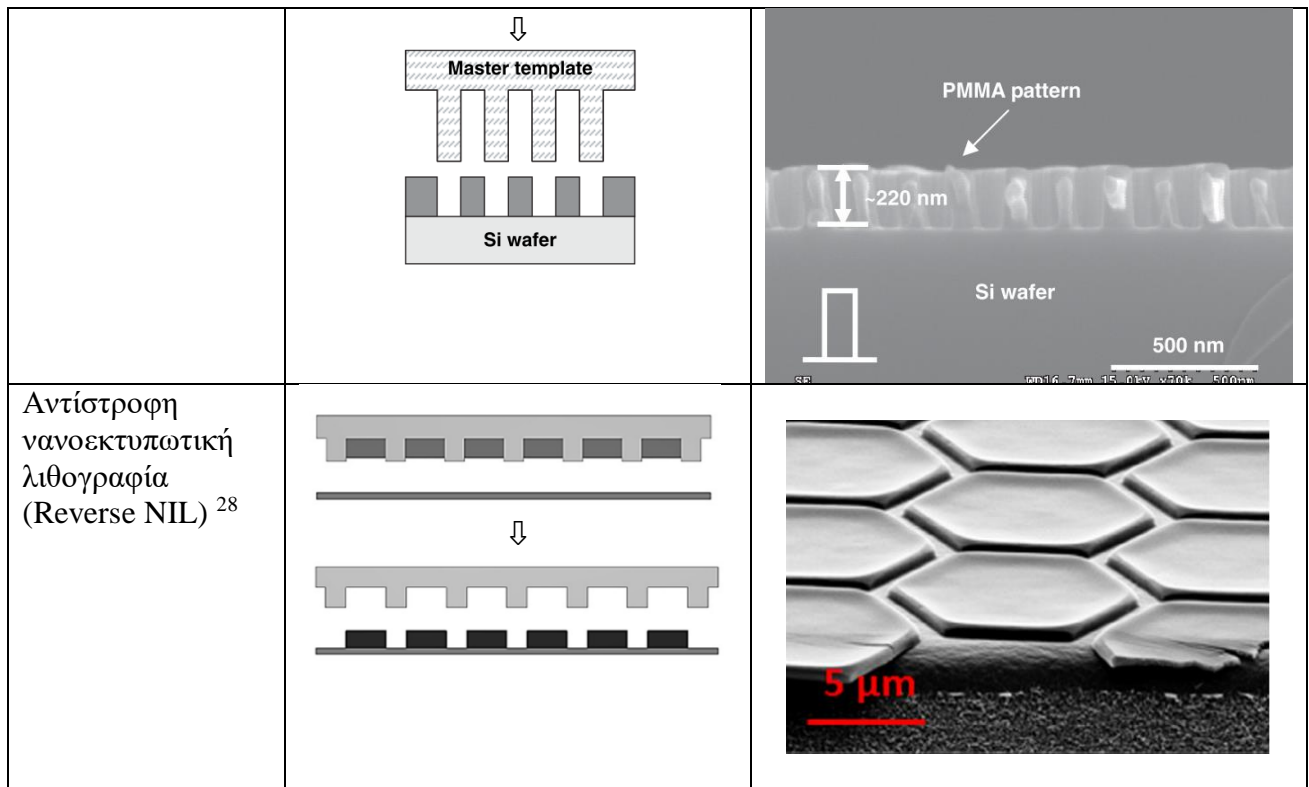


(β)

Εικόνα 2. 12 (α) Εικόνα SEM νανοδομών μετά από νανοεκτυπωτική λιθογραφία. Το υπολειπόμενο στρώμα παρουσιάζεται να είναι 60nm. (β) Οι ίδιες δομές μετά από αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος μέσω RIE με πλάσμα οξυγόνου.

Δυστυχώς, η μέθοδος της ξηρής εγχάραξης απαιτεί σύστημα κενού για την παραγωγή πλάσματος και συνεπώς δεν είναι συμβατή με την παραγωγή μεγάλης κλίμακας²⁰. Επίσης, απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και συνολικά αυξάνει το χρόνο και περιπλέκει την διαδικασία. Για τους λόγους αυτούς, η ελαχιστοποίηση ή ακόμη και η εξάλειψη του υπολειμματικού στρώματος είναι πολύ επιθυμητή. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες και έρευνα για την επίτευξη μηδενικού ή σχεδόν μηδενικού υπολειπόμενου στρώματος.²⁵ Έχει δειχθεί ότι κατά τη νανοεκτυπωτική λιθογραφία με χρήση σφραγίδας το πάχος του υπολειπόμενου στρώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το αρχικό πάχος και από την πίεση κατά την αποτύπωση. Συγκεκριμένα με κατάλληλη αύξηση της πίεσης μπορούμε να πετύχουμε ελάχιστο, σχεδόν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα.²⁶ Ακόμη, υπάρχουν δημοσιεύσεις που δείχνουν ότι είναι δυνατή η αποτύπωση δομών με σχεδόν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα όταν το αρχικό πάχος του πολυμερούς είναι μικρότερο από το απαιτούμενο για να καλυφθούν οι εσοχές της σφραγίδας. Η μέθοδος αυτή λέγεται και μέθοδος μερικής πλήρωσης (Incomplete filling method)²⁷. Τέλος, μια ακόμη μέθοδος είναι η αντίστροφη νανοεκτυπωτική λιθογραφία η οποία βασίζεται στο επιλεκτικό γέμισμα της σφραγίδας με πολυμερές το οποίο έπειτα τοποθετείται στο υπόστρωμα.²⁸ Συνολικά, οι δύο κύριες προσεγγίσεις για την επίτευξη μηδενικού υπολειπόμενου στρώματος είναι η μέθοδος μερικής πλήρωσης των εσοχών της σφραγίδας και ο η διαδικασία αντίστροφης νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας. Παραδείγματα των δύο αυτών προσεγγίσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Μέθοδοι για την επίτευξη μηδενικού υπολειπόμενου στρώματος	
Μέθοδος μερικής πλήρωσης (Incomplete filling) ²⁷	

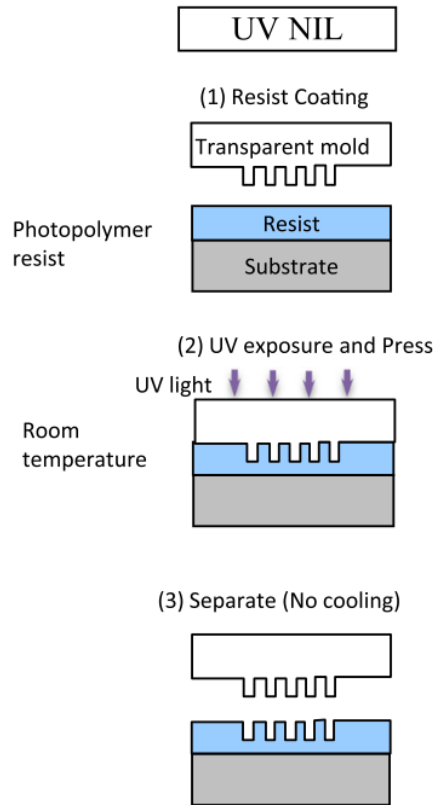


Πίνακας 2. 1

2.5 ΆΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ

2.5.1 Νανοεκτυπωτική λιθογραφία υπεριώδους (UV-NIL)

Μια εναλλακτική μέθοδος νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας που αναπτύχθηκε μετά την θερμική είναι η νανοεκτυπωτική λιθογραφία υπεριώδους (UV – NIL). Σε αντίθεση με την θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία όπου πραγματοποιείται αλλαγή φάσης μέσω της θερμοκρασίας του πολυμερούς, κατά την διαδικασία UV – NIL, η αποτύπωση των δομών γίνεται με χρήση μιας διαφανούς σφραγίδας σε ένα στρώμα υγρού φωτοπολυμερούς που εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία και πολυμερίζεται. Με την έκθεση του φωτοπολυμερούς στην υπεριώδη ακτινοβολία πραγματοποιούνται σταυροσυνδέσεις (cross linking) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Οι διασυνδέσεις είναι ο σχηματισμός ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς. Δεδομένου ότι οι σταυροσυνδέσεις μεταξύ αλυσίδων πολυμερούς είναι ισχυρότερες από τις κανονικές διαμοριακές έλξεις, τα πολυμερή που σχηματίζονται από τη διασταυρούμενη σύνδεση είναι σταθερά και ισχυρότερα. Μια τυπική διαδικασία UV – NIL παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.²⁹

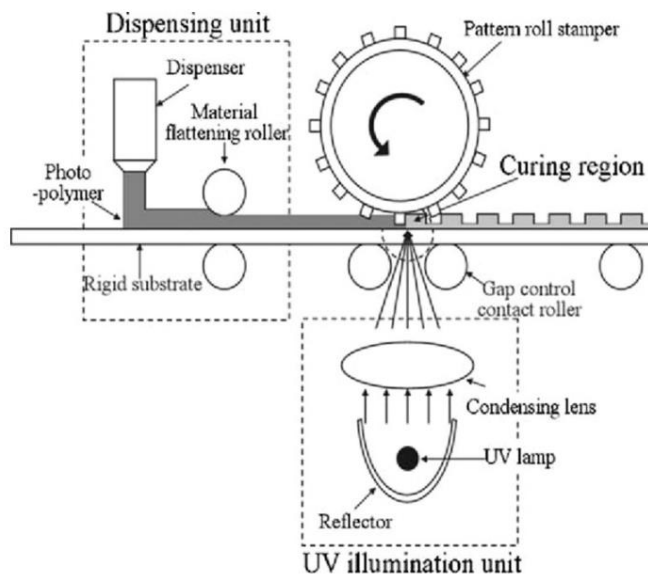


Εικόνα 2. 13 Τυπική διαδικασία UV – NIL

Η νανοεκτυπωτική λιθογραφία υπεριώδους παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την θερμική. Ένα από αυτά είναι η ικανότητα της UV-NIL να διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς την ανάγκη ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών κατά την αποτύπωση. Αυτό βοηθά στην εξάλειψη των προβλημάτων που προκύπτουν από τις διακυμάνσεις λόγω της θερμικής διαστολής μεταξύ της σφραγίδας, του υποστρώματος και του πολυμερούς. Επιπλέον, το φωτοπολυμερές που χρησιμοποιείται είναι χαμηλότερου ιξώδους και έτσι επιτρέπει τη διεξαγωγή της διαδικασίας σε χαμηλότερη πίεση σε σύγκριση με τις θερμικές διεργασίες NIL. Το χαμηλό ιξώδες διευκολύνει επίσης την ροή του πολυμερούς στις κοιλότητες του υλικού και σε συνδυασμό με την εξάλειψη του κύκλου θερμοκρασίας βελτιώνεται συνολικά η απόδοση της διαδικασίας.

2.5.2 Roll to Roll NIL

Ένας άλλος τύπος NIL είναι το roll-to-roll (R2R) NIL. Σε αυτή τη διαδικασία, ένας κύλινδρος χαραγμένος με κάποιο μοτίβο στην επιφάνεια του (ή τυλιγμένος με ένα εύκαμπτο καλούπι – πχ από PDMS) χρησιμοποιείται σαν σφραγίδα για την αποτύπωση δομών σε ένα υπόστρωμα επιστρωμένο με πολυμερές που υποστηρίζεται από έναν άλλο κύλινδρο. Η όλη διαδικασία βασίζεται στην ιδέα νανοκατασκευής roll-to-roll, η οποία έχει τα πλεονεκτήματα της συνεχούς διαδικασίας και της υψηλής απόδοσης. Με την τεχνική αυτή, είναι δυνατή η παραγωγή μικρο/νανοδομημένων επιφανειών με το μέτρο.



Εικόνα 2. 14 Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος με βάση τη μέθοδο R2R NIL.²⁹

3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΗΤΡΑΣ

Όπως έχει συζητηθεί, η νανοεκτυπωτική λιθογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την αποτύπωση δομών σε επιφάνειες που θα χρησιμοποιηθούν απευθείας σε κάποια εφαρμογή, είτε με σκοπό την μεταφορά των δομών αυτών στο υπόστρωμα (pattern transfer). Συγκεκριμένα, η δημιουργία νανοδομών σε υπόστρωμα πυριτίου είναι χρήσιμη για μια σειρά από εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική, στην μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας, στην δημιουργία βιοαισθητήρων και πολλά άλλα. Στην παρούσα διπλωματική επικεντρωθήκαμε στην μεταφορά των νανοδομών στο πυρίτιο ώστε να χρησιμοποιηθεί εκ νέου ως μήτρα για την νανοεκτυπωτική λιθογραφία.

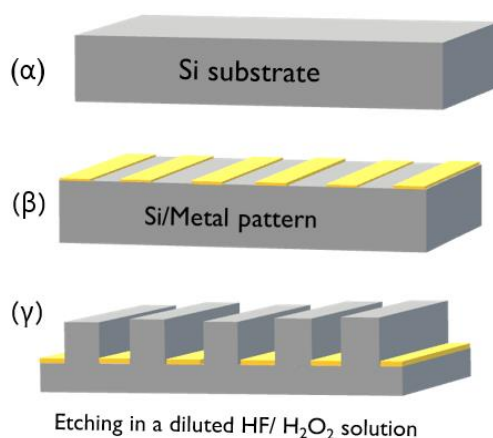
Γενικά, η μεταφορά των δομών στο πυρίτιο γίνεται με μεθόδους εγχάραξης. Οι τεχνικές εγχάραξης ταξινομούνται συνήθως σε δύο κατηγορίες: υγρή και ξηρή εγχάραξη. Στην υγρή εγχάραξη (wet etching) η ουσία που πραγματοποιεί την εγχάραξη είναι σε υγρή φάση και η όλη διαδικασία μπορεί να γίνει πολύ απλά σε ένα δοχείο υγρού όπως ένα ποτήρι ζέσεως. Όσο αφορά την ξηρή εγχάραξη (dry etching), το χαρακτηριστικό (ουσία που πραγματοποιεί την εγχάραξη) βρίσκεται στην αέρια φάση. Οι κοινές τεχνικές ξηρής χάραξης περιλαμβάνουν τη εγχάραξη ενεργών ιόντων (RIE), το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)-RIE, τη χάραξη με χημική υποβοήθηση δέσμης ιόντων (CAIBE), οι οποίες απαιτούν την ύπαρξη κενού, παραγωγή πλάσματος, οπτική ιόντων κ.λπ. και συνεπώς είναι πιο πολύπλοκες και κοστοβόρες τεχνικές. Όταν χρησιμοποιείται κατάλληλη μάσκα η εγχάραξη μπορεί να επιτευχθεί τοπικά και επιλεκτικά, και έτσι, τόσο οι υγρές όσο και οι ξηρές τεχνικές είναι ικανές να παράγουν τρισδιάστατες δομές με τοπογραφία που ορίζεται από τη μάσκα και τις συνθήκες εγχάραξης.³⁰

Με την χρήση της νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας μπορεί να δημιουργηθεί ένα μοτίβο στο υπόστρωμα το οποίο έπειτα από την αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος μπορεί να λειτουργήσει ως μάσκα για την επιλεκτική εγχάραξη του πυριτίου και ως εκ τούτου την μεταφορά του μοτίβου στο υπόστρωμα. Εδώ μελετάται η δυνατότητα κατασκευής μήτρας πυριτίου με τον συνδυασμό της

νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας και μιας τεχνικής υγρής εγχάραξης πυριτίου που ονομάζεται χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο (Metal assisted chemical etching - MACE). Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη, λόγω της απλότητας, της καλής σχέσης κόστους/αποτελεσματικότητας και της ευελιξίας της. Βασίζεται στην καταλυτική λειτουργία ενός ευγενούς μετάλλου προκειμένου να πραγματοποιηθεί εγχάραξη του πυριτίου. Στην περίπτωση αυτή, ως μάσκα για την εγχάραξη θα λειτουργήσει το ευγενές μέταλλο, το μοτίβο-πλέγμα του οποίου θα δημιουργηθεί με μεθόδους νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει επισκόπηση των βασικών αρχών που διέπουν την χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο (MACE).

3.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

Η πρώτη χημική εγχάραξη του πυριτίου με τη βοήθεια μετάλλων αναφέρθηκε το 1997 όπου κατασκευάστηκε πορώδες Si μέσω εγχάραξης ενός υποστρώματος πυριτίου καλυμμένου με αλουμίνιο (Al) σε ένα διάλυμα υδροφθορίου (HF), νιτρικού (HNO_3) και νερού (H_2O). Η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος χημικής εγχάραξης με τη βοήθεια μετάλλων ερευνήθηκε με λεπτομέρεια λίγο αργότερα από τους Li και Bohn, οι οποίοι βρήκαν ότι ένα λεπτό στρώμα ευγενούς μετάλλου (π.χ. κράμα Au, Pt ή Au/Pd) που είναι επιστρωμένο με ασυνέχειες στην επιφάνεια ενός υποστρώματος πυριτίου (Si) καταλύει τη χάραξη του πυριτίου σε ένα μικτό διάλυμα που περιέχει HF, H_2O_2 και EtOH με αποτέλεσμα να προκύπτουν πόροι ή στήλες στο πυρίτιο.³¹ Σε μια τυπική διαδικασία MACE, ένα υπόστρωμα πυριτίου μερικώς καλυμμένο από ένα ευγενές μέταλλο τοποθετείται σε ένα διάλυμα που αποτελείται από HF και έναν οξειδωτικό παράγοντα. Το πυρίτιο κάτω από το ευγενές μέταλλο εγχάρασσεται πολύ πιο γρήγορα από το πυρίτιο χωρίς την παρουσία μετάλλου. Ως αποτέλεσμα, το ευγενές μέταλλο βυθίζεται στο υπόστρωμα πυριτίου. Η ακριβής γεωμετρία των δομών που προκύπτουν από την εγχάραξη εξαρτάται κυρίως από την αρχική μορφολογία του ευγενούς μετάλλου πάνω στην επιφάνεια του πυριτίου. Στην εικόνα 3.1 δίνεται μια απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας του MACE.

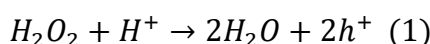


Εικόνα 3. 1 Σχηματική αναπαράσταση της υγρής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο (Metal Assisted Chemical Etching - MACE)

3.1.1 Χημικές αντιδράσεις

Για να περιγράψουμε τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά το MACE, θα θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα υπόστρωμα πυριτίου με ένα μεταλλικό μοτίβο από χρυσό (Au) το οποίο βυθίζεται σε διάλυμα υδροφθορίου (HF) και υπεροξειδίου (H_2O_2). Στη διαδικασία αυτή η επιφάνεια του χρυσού που έρχεται σε επαφή με το διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ως κάθοδος. Έτσι, το υπεροξείδιο ανάγεται στην επιφάνεια του μετάλλου καταναλώνοντας υδρογόνο και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.

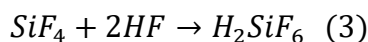
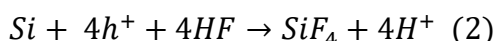
Αντίδραση καθόδου:



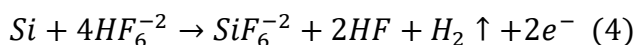
Η επιφάνεια του χρυσού που είναι σε επαφή με το πυρίτιο λειτουργεί ως άνοδος, στην οποία το πυρίτιο οξειδώνεται και διαλύεται. Για την χημική αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο, υπάρχουν πολλά μοντέλα τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες:

Αντίδραση ανόδου:

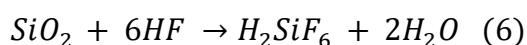
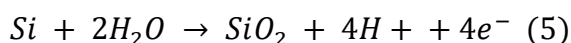
- I. Απευθείας διάλυση του πυριτίου σε τετρασθενή κατάσταση:



- II. Απευθείας διάλυση του πυριτίου σε δισθενή κατάσταση;

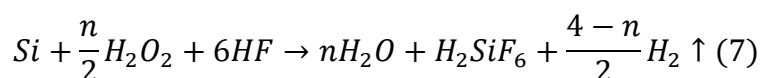


- III. Σχηματισμός οξειδίου του πυριτίου ο οποίος ακολουθείται από διάλυση του οξειδίου αυτού.



Τα μοντέλα II και III διαφέρουν ως προς το αν σχηματίζεται οξείδιο του πυριτίου στην επιφάνεια του υποστρώματος πριν από τη διάλυση του και εάν παράγεται αέριο H_2 που συνοδεύει τη διάλυση του πυριτίου. Φαίνεται ότι το μοντέλο II συμβαίνει, επειδή αέριο υδρογόνο παράγεται σε μια τυπική εγχάραξη. Ωστόσο, το εάν το μοντέλο III εμφανίζεται ταυτόχρονα παραμένει ανοιχτό ερώτημα λόγω της δυσκολίας in situ εξερεύνησης της κατάστασης της επιφάνειας³².

Συνολικά, όλη η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί από την αντίδραση:

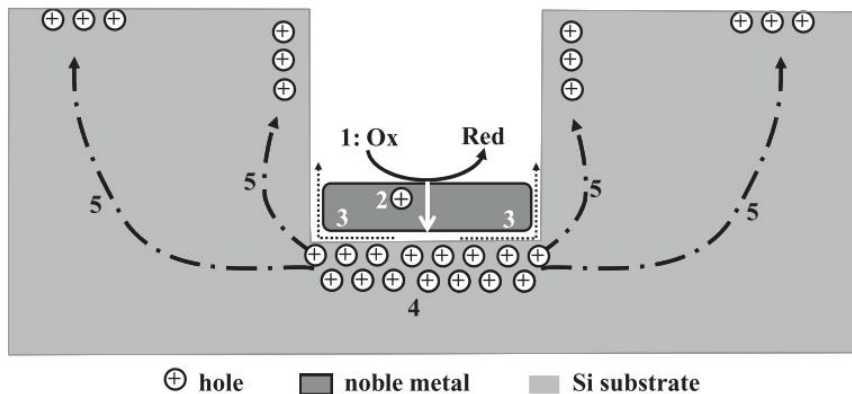


Έχει δειχθεί³², ότι ο ρυθμός εγχάραξης παρουσιάζει μέγιστο όταν $\rho \approx 80\%$, όπου το ρ ορίζεται ως :

$$\rho = \frac{[HF]}{([HF] + [H_2O_2])}$$

Με βάση την υπόθεση ότι ο μέγιστος ρυθμός εγχάραξης σχετίζεται με τη στοιχειομετρία της εξίσωσης ο αριθμός n πρέπει να ισούται με 3 προκειμένου να ικανοποιείται η συνθήκη $\rho \approx 80\%$.

Ο χημικός μηχανισμός του MACE περιγράφεται συνοπτικά από τα παρακάτω βήματα τα οποία αντιστοιχούν και στην εικόνα 3.3



Εικόνα 3.3 Περιγραφή των διαδικασιών της χημικής εγχάραξης υποβοηθούμενης από μέταλλο.³²

1. Ο οξειδωτικός παράγοντας (H_2O_2) ανάγεται στη διεπιφάνεια μετάλλου/πυριτίου λόγω της καταλυτικής δράσης του ευγενούς μετάλλου.
2. Οι οπές που δημιουργούνται λόγω της αναγωγής διαχέονται στο πυρίτιο κατά κύριο λόγο στα σημεία όπου βρίσκεται σε επαφή με το ευγενές μέταλλο.
3. Το Si οξειδώνεται από τις εγγεόμενες οπές και διαλύεται στη διεπιφάνεια Si/μέταλλο με HF
4. Το αντιδρόν (HF) και τα παραπροϊόντα διαχέονται κατά μήκος της διεπαφής μεταξύ του Si και του ευγενούς μετάλλου
5. Η συγκέντρωση των οπών έχει το μέγιστο στη διεπιφάνεια Si/μέταλλο. Επομένως, το Si που έρχεται σε επαφή με το μέταλλο εγχάρασσεται πολύ πιο γρήγορα από HF από ό,τι αν ήταν μια επιφάνεια Si χωρίς μεταλλική κάλυψη. Οπές που διαφεύγουν σε άλλα σημεία του πυριτίου μπορεί να δημιουργούν πόρους, με αποτέλεσμα πολλές φορές να έχουμε πορώδεις δομές.

3.1.2 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η εγχάραξη του πυριτίου κατά το MACE

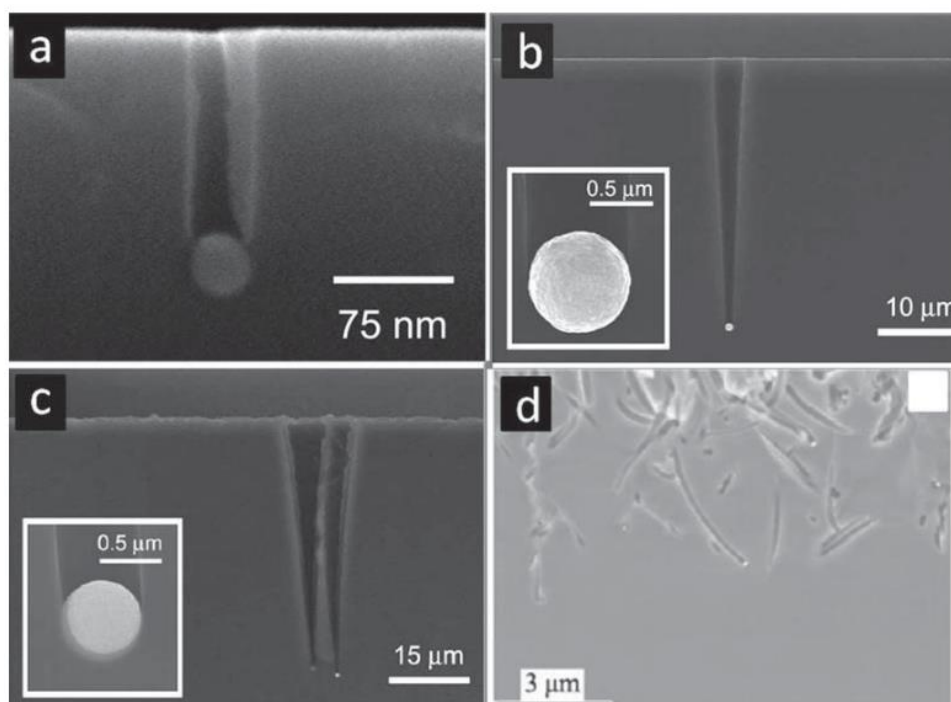
Υπάρχει πληθώρα δημοσιεύσεων σχετικά με την εγχάραξη πυριτίου με αυτή τη μέθοδο για τη δημιουργία πορώδους πυριτίου, νανοσωλήνων πυριτίου αλλά και τρισδιάστατων δομών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η εγχάραξη του πυριτίου είναι:

- Το είδος του ευγενούς μετάλλου (Pt, Ag, Au..) καθώς και η μορφολογία του
- Η συγκέντρωση του διαλύματος και ο χρόνος εγχάραξης
- Ο προσανατολισμός (<100>, <111>, <110>, <113>) και τα χαρακτηριστικά (νόθευση/αντίσταση) του πυριτίου

3.1.2.1 Εξάρτηση από το είδος και τη μορφολογία του μετάλλου

Τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται συχνότερα κατά το MACE είναι ο άργυρος Ag, ο χρυσός Au, η πλατίνα Pt. Η εναπόθεση του μετάλλου στο υπόστρωμα πυριτίου μπορεί να γίνει μέσω διάφορων μεθόδων, οι οποίες περιλαμβάνουν θερμική εξάχνωση, την εναπόθεση με ιοντοβολή (sputtering), την εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) και άλλες. Επίσης, το μέταλλο μπορεί να εναποτεθεί και μέσω διαλυμάτων επιμετάλλωσης όμως εκεί δεν μπορεί να ελεγχθεί το τελικό μοτίβο και οι δομές που θα προκύψουν θα είναι τυχαίες. Για την κατασκευή δομών με μοτίβο στο πυρίτιο οι πιο ευνοϊκές μέθοδοι είναι η θερμική εξάχνωση και η εξάχνωση ηλεκτρονικής δέσμης επειδή σε αυτές μπορεί να ελεγχθεί πιο εύκολα η μορφολογία του φιλμ που θα προκύψει. Έτσι, το συμπαγές μεταλλικό φιλμ μπορεί να διαμορφωθεί σε διαφορετικά σχήματα διαφόρων κλιμάκων, συνεχούς δικτύου ή διακριτών μοτίβων.

Η μορφολογία των δομών που εγχάρασσονται εξαρτάται από το είδος του ευγενούς μετάλλου που θα χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα έχειδειχθεί ότι απομονωμένα σωματίδια χρυσού ή αργύρου εγχάρασσουν κάθετα το πυρίτιο δημιουργώντας πόρους ενώ σωματίδια πλατίνας έχουν πιο απρόβλεπτη συμπεριφορά και σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται να αποκλίνουν από την κάθετη διεύθυνση σχηματίζοντας πόρους σε τυχαίες κατευθύνσεις (Εικόνα 3.4).^{32,33,34} Επίσης, το είδος του μετάλλου επηρεάζει και το ρυθμό εγχάραξης. Έχειδειχθεί ότι ρυθμός χάραξης από πλατίνα ήταν πολύ πιο γρήγορος από αυτόν που υποβοηθήθηκε από τον χρυσό.³¹ Επιπλέον, οι πόροι ή τα σύρματα σε υποστρώματα χαραγμένα παρουσία πλατίνας συνήθως περιβάλλονταν από ένα πορώδες στρώμα, ενώ κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στην εγχάραξη από χρυσό ή άργυρο.³⁵ Τέλος, έχειδειχθεί ότι τα μεταλλικά φιλμ αργύρου οξειδώνονται και διαλύονται κατά την εγχάραξη λόγω του χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού του αργύρου και οδηγούν στη δημιουργία ανεπιθύμητων δομών ενώ μεταλλικά φιλμ χρυσού παραμένουν αρκετά σταθερά.



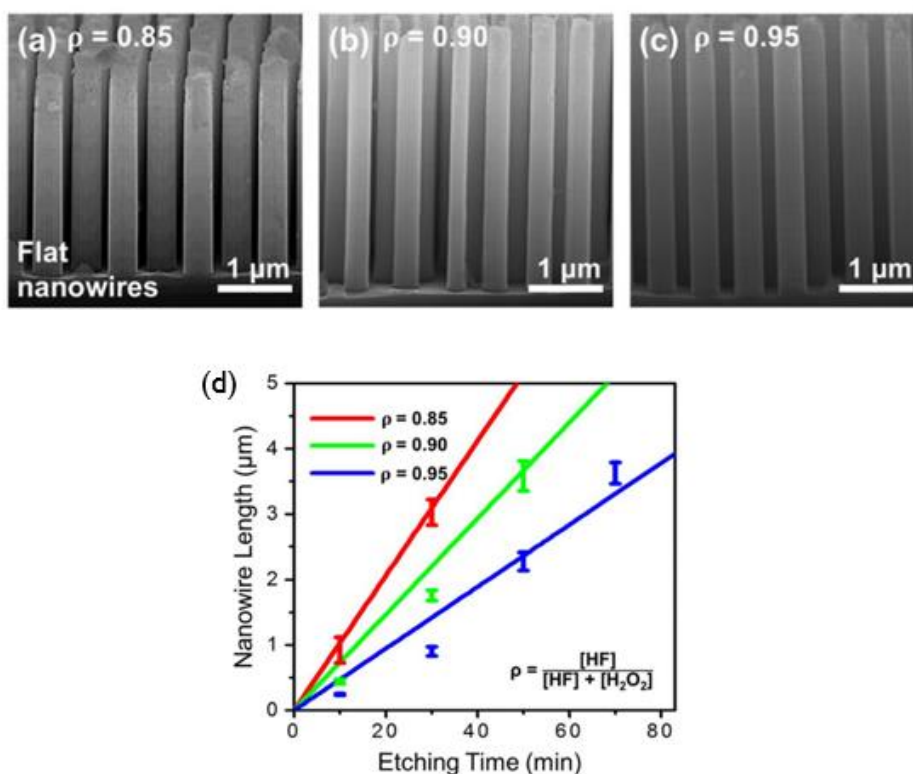
Εικόνα 3.4 (α) Σωματίδιο χρυσού (Au). (β) Σωματίδιο αργύρου (Ag). (c,d) Σωματίδιο πλατίνας (Pt).³²

3.1.2.2 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος και τον χρόνο εγχάραξης

Το διάλυμα εγχάραξης αποτελείται από υδροφθόριο και έναν οξειδωτικό παράγοντα που στην περίπτωση που μελετάμε είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Οι συγκεντρώσεις HF και H_2O_2 επηρεάζουν τον ρυθμό εγχάραξης αλλά και την μορφολογία των δομών. Από εδώ και στο εξής θα συζητάμε για τις συγκεντρώσεις με βάση το ρ , το οποίο ορίζεται ως:

$$\rho = \frac{[HF]}{([HF] + [H_2O_2])}$$

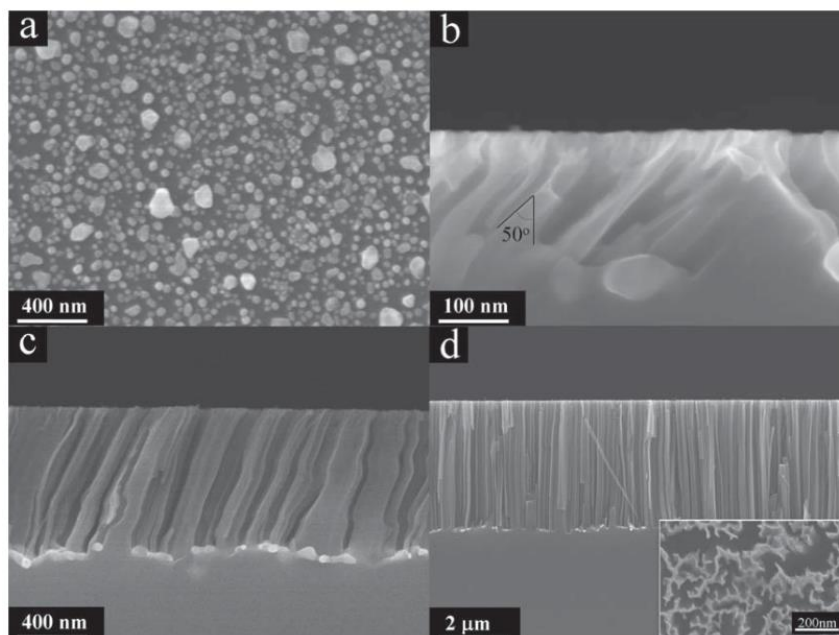
Σε πρόσφατη μελέτη³⁶ αναλύεται η μορφολογία και ο χρόνος εγχάραξης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος για τη δημιουργία νανοσωληνών πυριτίου ύψους $\sim 3\mu m$. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι πορώδης υφή αυξάνεται όταν το H_2O_2 βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ρυθμό έγχυσης οπών στο μέταλλο. Συγκεκριμένα, αν ο ρυθμός έγχυσης οπών είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό κατανάλωσης τους για την διάλυση του Si στη διεπιφάνεια μετάλλου/πυριτίου, τότε οι οπές μπορούν να διαφύγουν και να δημιουργήσουν πόρους στα τοιχώματα των δομών και στην επιφάνεια του πυριτίου κατά την εγχάραξη.³⁷ Ακόμη το βάθος εγχάραξης αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο εγχάραξης και παρουσιάζει επίσης αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του HF στο διάλυμα.



Εικόνα 3.5 (a) Νανοσωληνές με πορώδη όψη, (b,c) Νανοσωληνές χωρίς πορώδη όψη. (d) Εξάρτηση του ύψους των δομών από τη συγκέντρωση και τον χρόνο εγχάραξης.³⁶

3.1.2.3 Εξάρτηση από τον προσανατολισμό και τα χαρακτηριστικά του πυριτίου.

Το MACE έγινε αρχικά γνωστό ως μια μέθοδος εγχάραξης του πυριτίου που μπορεί να παράγει δομές στην κάθετη διεύθυνση ως προς το υπόστρωμα. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί πειραματικά η εγχάραξη του πυριτίου και σε άλλες διευθύνσεις. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται με βάση την θεωρία του πίσω δεσμού (Back-bond Theory).³⁵ Για την οξείδωση ή τη διάλυση ενός ατόμου Si στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, είναι απαραίτητο να σπάσουν οι πίσω δεσμοί του επιφανειακού ατόμου που συνδέεται με τα από κάτω άτομα.³⁵ Όσο ισχυρότερη είναι η αντοχή του πίσω δεσμού, τόσο πιο δύσκολη είναι η αφαίρεση του ατόμου της επιφάνειας. Ο αριθμός των πίσω δεσμών ενός ατόμου Si στην επιφάνεια καθορίζεται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του υποστρώματος. Κάθε άτομο στην επιφάνεια ενός (100) υποστρώματος έχει δύο οπίσθιους δεσμούς, ενώ ένα άτομο στην επιφάνεια (110) ή (111) έχει τρεις πίσω δεσμούς. Λόγω της διαφορετικής αντοχής του οπίσθιου δεσμού, το άτομο Si στο (100) επίπεδο αφαιρείται πιο εύκολα και η εγχάραξη λαμβάνει χώρα κατά προτίμηση κατά μήκος των κατευθύνσεων $\langle 100 \rangle$. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι η ανισοτροπία μπορεί να μειωθεί ή να εξαλειφθεί μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του οξειδωτικού παράγοντα στο διάλυμα, ακόμη και αν και η υποβοηθούμενη από μέταλλο χημική εγχάραξη του Si είναι εγγενώς ανισότροπη κατά μήκος των κρυσταλλογραφικά προτιμώμενων κατευθύνσεων $\langle 100 \rangle$.³⁸ Με βάση την θεωρία του πίσω δεσμού η εξάρτηση αυτή της διεύθυνσης της εγχάραξης από την συγκέντρωση του διαλύματος υποδηλώνει πως η μείωση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αντοχής του πίσω δεσμού.³⁸ Με βάση την θεωρία του πίσω δεσμού η εξάρτηση αυτή της διεύθυνσης της εγχάραξης από την συγκέντρωση του διαλύματος υποδηλώνει πως η μείωση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αντοχής του πίσω δεσμού. Η προσέγγιση αυτή έχει εφαρμοστεί για τη δημιουργία νανοσωληνών υπό κλίση σε υποστρώματα Si κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης (111) με νανοσωματίδια αργύρου (Εικόνα 3.6).



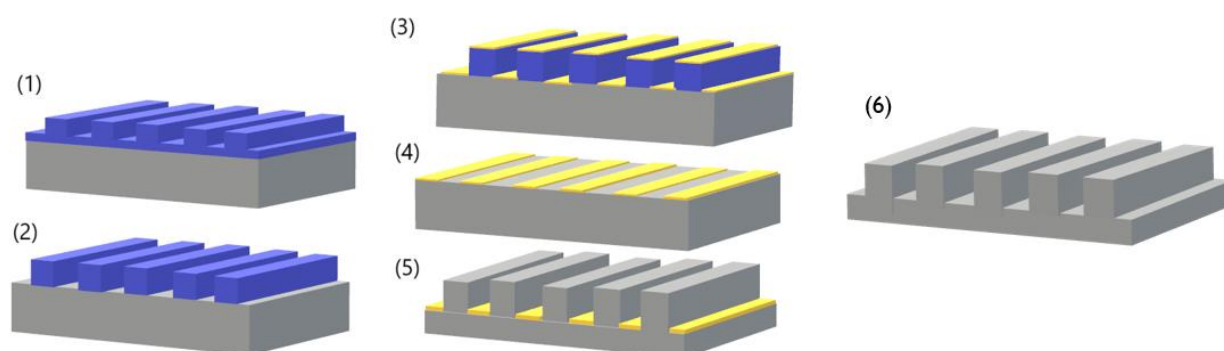
Εικόνα 3.6 a) η επιφάνεια του πυριτίου με νανοσωματίδια αργύρου. b) MACE σε διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης H_2O_2 όπου η εγχάραξη έγινε στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (100) c) MACE σε διάλυμα μεσαίας συγκέντρωσης H_2O_2 όπου η εγχάραξη έγινε υπό κλίση σε μια ενδιάμεση διεύθυνση μεταξύ (111) και (100). d) MACE σε διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης όπου η κλίση εξαφανίζεται τελείως και η εγχάραξη γίνεται στην (111) διεύθυνση.³²

Η δυνατότητα παραγωγής δομών υπό κλίση στο πυρίτιο μέσω της μεθόδου MACE είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα καθώς μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μήτρας νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας με δομές υπό κλίση. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι η νόθευση του πυριτίου (p ή n) επηρεάζει επίσης τον ρυθμό εγχάραξης και πιο συγκεκριμένα ότι ένα υπόστρωμα p τύπου εγχάρασσεται πιο αργά από ένα υπόστρωμα n τύπου. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η τραχύτητα στα τοιχώματα των δομών αυξάνεται με το επίπεδο νόθευσης³⁹ ενώ μειώνεται με την αντίσταση⁴⁰.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξάχθηκαν για τη διερεύνηση της δημιουργίας μήτρας πυριτίου. Αρχικά, θα γίνει περιγραφή των βημάτων που απαιτούνται για την κατασκευή της μήτρας. Έπειτα, θα περιγράψουν οι διαδικασίες κάθε βήματος και τα αποτελέσματα τους. Μια σχηματική αναπαράσταση των βημάτων που απαιτούνται για την κατασκευή της μήτρας φαίνεται στην εικόνα 4.1. Αρχικά, σε ένα υπόστρωμα πυριτίου με την μέθοδο της θερμικής νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας αποτυπώνεται το επιθυμητό μοτίβο και έπειτα μέσω κάποιας μεθόδου ξηρής εγχάραξης αφαιρείται, αν χρειάζεται, το υπολειπόμενο στρώμα (βήματα 1 και 2). Στη συνέχεια εναποτίθεται ένα λεπτό στρώμα ευγενούς μετάλλου το οποίο καλύπτει τόσο τις περιοχές πυριτίου όσο και τις περιοχές με τις δομές (βήμα 3). Στο επόμενο βήμα το δείγμα βυθίζεται σε διάλυμα ακετόνης και το πολυμερές διαλύεται αφήνοντας πίσω του το μοτίβο από το ευγενές μέταλλο πάνω στην επιφάνεια του πυριτίου (βήμα 4). Η διαδικασία αυτή στη βιβλιογραφία είναι γνωστή ως Lift off process. Σε αυτό το στάδιο μπορεί να πραγματοποιηθεί η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο κατά την οποία τα τμήματα του πυριτίου που είναι καλυμμένα με το ευγενές μέταλλο βυθίζονται και δίνουν το τελικό μοτίβο (βήμα 5). Τέλος, αφαιρείται το ευγενές μέταλλο με κατάλληλο χημικό τρόπο και η κατασκευή μήτρας έχει ολοκληρωθεί (βήμα 6).

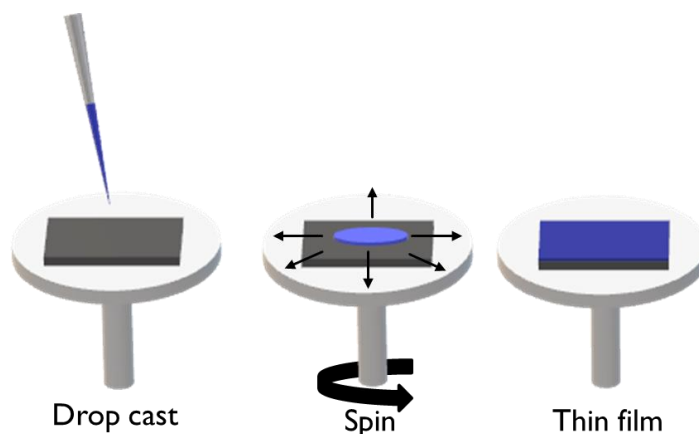


Εικόνα 4. 1 Νανοεκτυπωτική λιθογραφία για την αποτύπωση του μοτίβου (2) Αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος (3) Εναπόθεση μετάλλου (4) Αφαίρεση του πολυμερούς για την δημιουργία του μοτίβου μετάλλου (Metal lift off) (5) Χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο (Metal assisted chemical etching – MACE) (6) Μετά την αφαίρεση του μετάλλου η κατασκευή της μήτρας έχει ολοκληρωθεί.

4.1 ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΝΑΝΟΕΚΤΥΠΩΤΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ.

4.1.1 Υλικά και προετοιμασία

Το πρώτο στάδιο στην κατασκευή της μήτρας είναι η αποτύπωση των νανοδομών στο υπόστρωμα πυριτίου μέσω νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας. Ως θερμοπλαστικό πολυμερές για την νανοεκτυπωτική λιθογραφία χρησιμοποιήθηκε η εμπορική ρητίνη της Microresist GmbH, mr-I 7030R. Τα φυσικά χαρακτηριστικά της δίνονται στον πίνακα 4.1. Η ρητίνη επιστρώνεται σε υπόστρωμα πυριτίου με την μέθοδο spin coating (Εικόνα 4.2). Κατά το spin coating μια ποσότητα ρητίνης εναποτίθεται με drop casting πάνω στο υπόστρωμα πυριτίου το οποίο περιστρέφεται με την κατάλληλη ταχύτητα (rpm) και για κατάλληλο χρονικό διάστημα ώστε να πετύχουμε το επιθυμητό πάχος.



Εικόνα 4. 2 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής spin coating

Ρητίνη mr -I 7030R	
Εμφάνιση/χρώμα	Άχρωμη, διαφανής
Πάχος (3000rpm,30s)	300±20 [nm]
Πυκνότητα (25°C)	0.984 ± 0.003 [g cm-3]
Ιξώδες	4.7 ± 0.5 [mPas]
Δείκτης διάθλασης	1.415 ± 0.002

Πίνακας 4. 1⁴¹

Το υπόστρωμα πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε είχε τα χαρακτηριστικά που φαίνονται στον πίνακα 4.2.

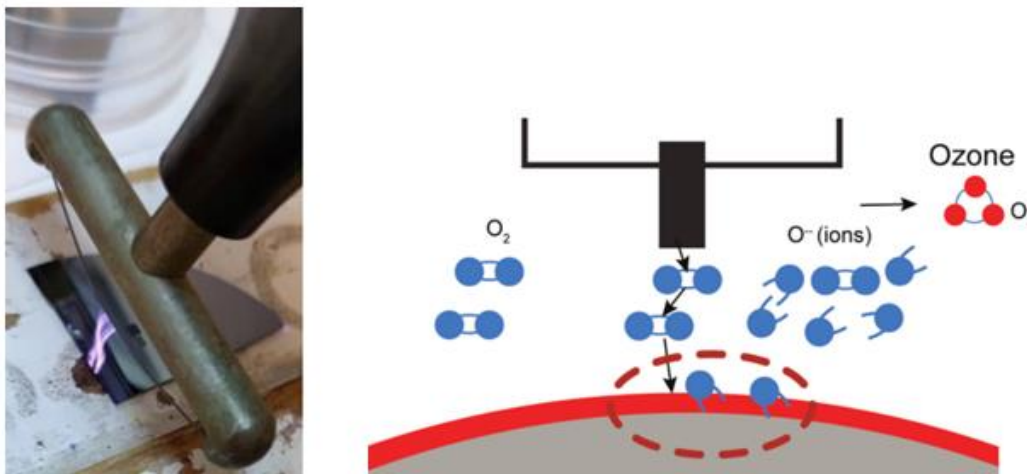
Χαρακτηριστικά υποστρώματος πυριτίου (Si)			
Τύπος (νόθευση)	Πάχος	Προσανατολισμός	Ειδική αντίσταση
p-τύπου	525±25 μm	<100>	10-20 Ω cm

Πίνακας 4. 2

Προετοιμασία του υποστρώματος

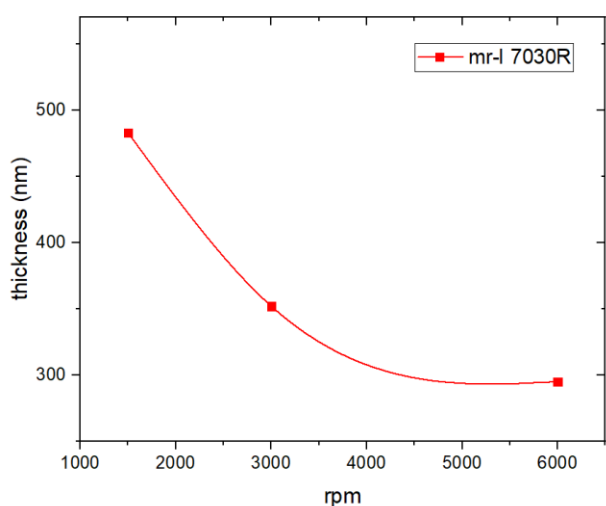
Για την καλύτερη δυνατή επίστρωση της ρητίνης στο υπόστρωμα είναι σημαντικό το υπόστρωμα να έχει καθαριστεί. Ο καθαρισμός των υποστρωμάτων έγινε με ακετόνη και ισοπροπανόλη. Έπειτα το

υπόστρωμα υποβλήθηκε «corona treatment». Πρόκειται για μια τεχνική που βοηθά την επιφάνεια να «ενεργοποιηθεί» χημικά και ως αποτέλεσμα έχουμε καλύτερη πρόσφυση του πολυμερούς πάνω σε αυτή. Η μέθοδος αυτή λειτουργεί με την εφαρμογή τάσης σε δύο ηλεκτρόδια μεταξύ των οποίων πραγματοποιείται ηλεκτρική εκκένωση. Η υψηλή τάση που εφαρμόζεται ιονίζει τα μόρια του αέρα παράγοντας οξυγόνο σε ατομική μορφή το οποίο εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια κάνοντας την πιο δραστική.



Εικόνα 4. 3 Corona treatment. Δεξιά φωτογραφία κατά την κατεργασία της επιφάνειας στο εργαστήριο. Αριστερά σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας

Στην εικόνα 4.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα πάχους του λεπτού υμενίου συναρτήσει των στροφών κατά το spin coating. Τρία υποστρώματα πυριτίου επιστρώθηκαν με spin coating για 60s στις 1500, 3000 και 6000 στροφές. Έπειτα το πάχος του λεπτού υμενίου μετρήθηκε με ελλεισομετρία.



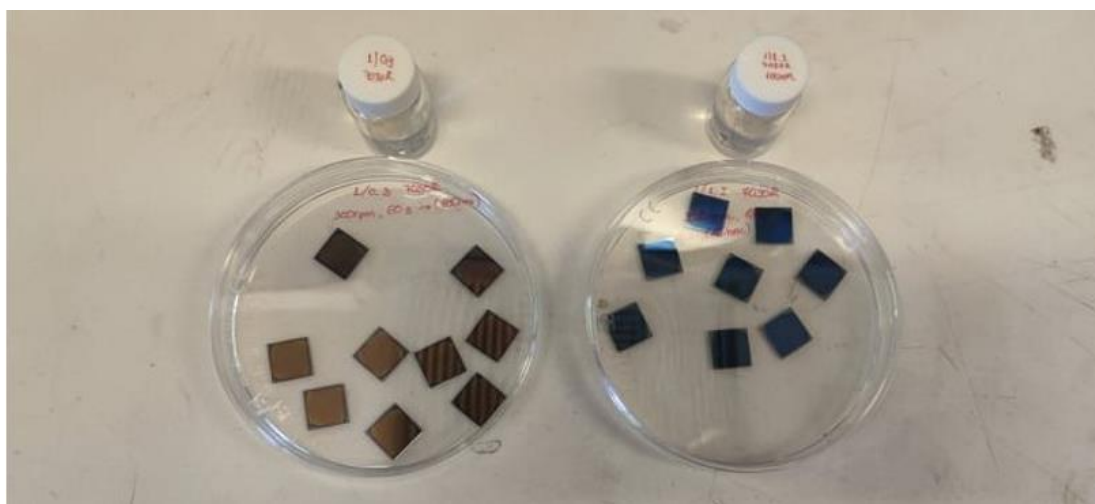
mr-I 7030R			
rpm	1500	3000	6000
Thickness (nm)	483	352	295

Εικόνα 4. 4 Καμπύλη του πάχους του υμενίου της ρητίνης συναρτήσει των στροφών (Spin curve)

Για την επίτευξη ακόμη λεπτότερων στρωμάτων πολυμερούς, η ρητίνη αραιώθηκε με κατάλληλο διαλύτη (ma – T 1050) στις αναλογίες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα και τα πάχη μετρήθηκαν αντίστοιχα. Όπως διακρίνεται από την εικόνα 4.5 οι επιστρώσεις ήταν αρκετά ομοιόμορφες.

Mr - I 7030R/ma - T 1050	πάχος	Συνθήκες spin coating
1/0.3	200nm	3000rpm/60s
1/1.2	100nm	3000rpm/60s

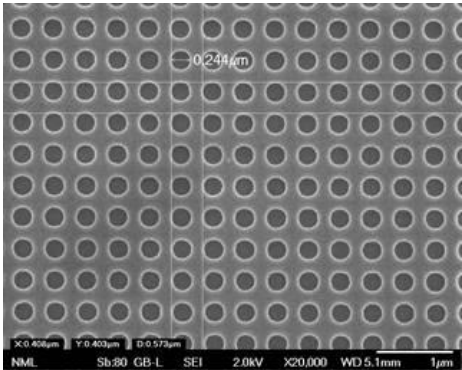
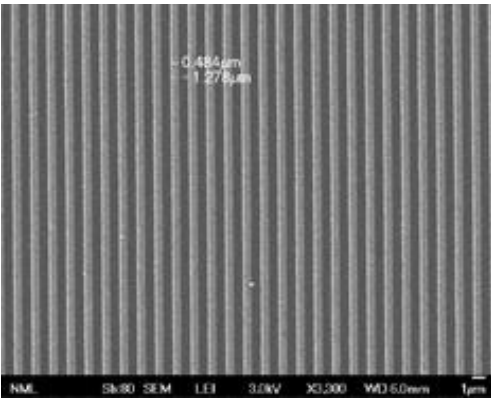
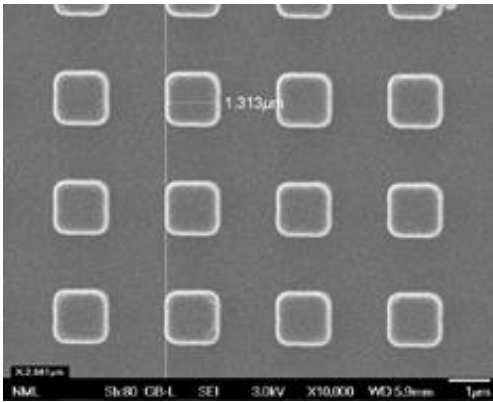
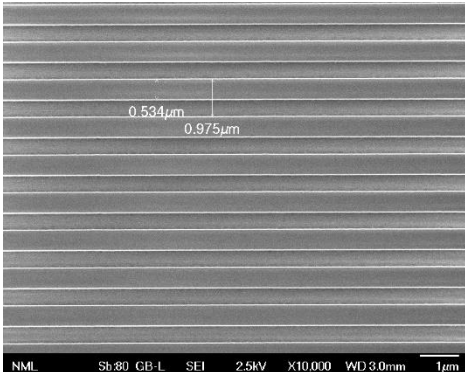
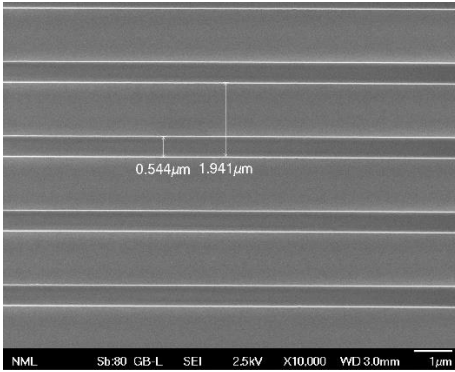
Πίνακας 4. 3

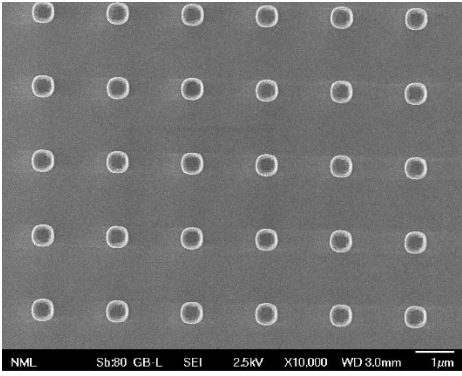


Εικόνα 4. 5 Υποστρώματα πυριτίου επιστρωμένα με την ρητίνη mr-I 7030R αραιωμένη στις αναλογίες 1/0.3 (αριστερά) και 1/1.2 (δεξιά).



4.1.2 Θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία

Αρχικά γίνεται η επιλογή της σφραγίδας που θα χρησιμοποιηθεί. Οι μήτρες πυριτίου που χρησιμοποιήθηκαν καταγράφονται στον πίνακα 4.4. Στα πειράματα αυτής της διπλωματικής οι σφραγίδες ήταν αντίγραφα σε σιλικόνη PDMS της αρχικής μήτρας πυριτίου. Η διαδικασία για την δημιουργία του αντιγράφου της μήτρας σε PDMS περιγράφεται παρακάτω. Πρώτο βήμα είναι η κατεργασία της επιφάνειας της μήτρας πυριτίου με Ortoool treatment, προκειμένου να μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από το PDMS και να μην καταστραφεί. Τονίζουμε ότι αν η μήτρα πυριτίου επιμολυνθεί με PDMS καταστρέφεται. Η κατεργασία με ortoool κάνει την επιφάνεια του πυριτίου πιο υδρόφοβη και έτσι εμποδίζει το PDMS να κολλήσει στο πυρίτιο. Αφού γίνει το ortoool treatment, παρασκευάζεται το PDMS σε αναλογία προ - πολυμερούς προς παράγοντα πολυμερισμού (curing agent) 1:10. Έπειτα τοποθετείται σε έναν ξηραντήρα (desiccator) προκειμένου να εξαερωθεί ώστε να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες αέρα. Σε ένα αυτοσχέδιο καλούπι στο οποίο έχουμε τοποθετήσει την μήτρα με τη φορά των δομών προς τα πάνω, ρίχνουμε το PDMS και το ξαναβάζουμε στον ξηραντήρα για 10min. Τέλος, αφήνουμε για όσο χρόνο χρειάζεται ώστε να πολυμεριστεί πλήρως. Αν χρειαστεί το βάζουμε στον φούρνο στους 50 °C για 30min. Έπειτα διαχωρίζεται το PDMS από την μήτρα πυριτίου και η σφραγίδα είναι έτοιμη. Σημειώνουμε ότι στην μαλακή σφραγίδα από PDMS παίρνουμε το αρνητικό της αρχικής μήτρας. Για παράδειγμα, αν η αρχική μήτρα είχε τρύπες, παίρνουμε κολώνες κοκ.

Όνομασία	Δομή	Εικόνα SEM	
Photonic Crystal	Τρύπες	 <p data-bbox="528 779 762 815">Διάμετρος : 244nm</p>	
XPS	Γραμμές και Τρύπες	 <p data-bbox="564 1330 724 1366">Ύψος: 500nm</p>	 <p data-bbox="1075 1330 1235 1366">Ύψος: 500nm</p>
CNR	Γραμμές	 <p data-bbox="560 1800 724 1836">Ύψος 600nm</p>	 <p data-bbox="1075 1800 1235 1836">Ύψος 600 nm</p>

CNR	Κολώνες	 <p>Ύψος: 600 nm Διάμετρος: 550 nm</p>
-----	---------	---

Πίνακας 4. 4

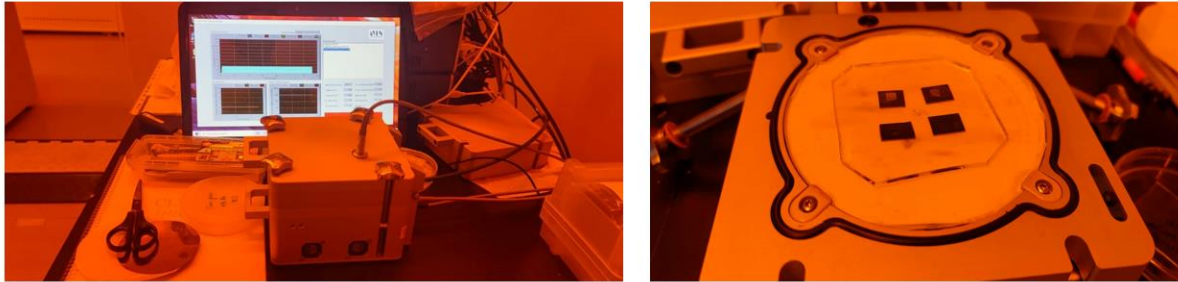
<p>Αφού τοποθετηθεί η μήτρα πυριτίου σε ένα δοχείο γίνεται ανάδευση με το optool για 1 λεπτό.</p>	
<p>Έπειτα, τοποθετούμε το δοχείο με την μήτρα πυριτίου σε ένα δοχείο με νερό και αφού σκεπάσουμε το τοποθετούμε σε ένα hot plate στους 70°C για μια ώρα. Έπειτα ξεπλένουμε την μήτρα πυριτίου με perfluorethane και η μήτρα είναι έτοιμη για αντιγραφή</p>	

Πίνακας 4. 5 Optool treatment

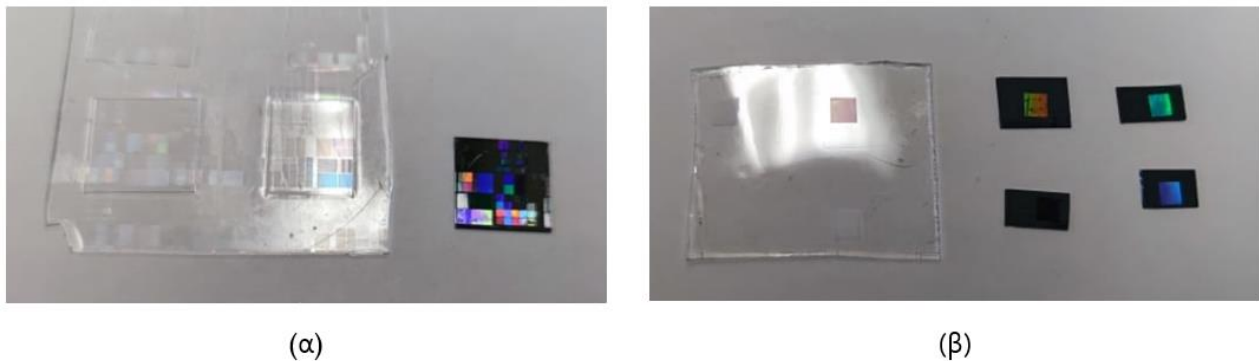
Η αποτύπωση των δομών γίνεται σε έναν Imprinter και η διαδικασία είναι η εξής. Στον Imprinter τοποθετούμε το δείγμα μας, δηλαδή το υπόστρωμα πυριτίου επιστρωμένο με τη ρητίνη και πάνω σε αυτό την σφραγίδα από PDMS με το μοτίβο που θέλουμε να αποτυπώσουμε. Στη συνέχεια επιλέγουμε τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνου αποτύπωσης. Το δείγμα μας θερμαίνεται στην επιλεγμένη θερμοκρασία ($T > T_g$), συνήθως 60-90°C πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του θερμοπλαστικού πολυμερούς και στη συνέχεια ψύχεται κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$). Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα σε αυτή τη διπλωματική δίνονται στον πίνακα 4.6. Στην εικόνα 4.6 παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και στην εικόνα 4.7 οι σφραγίδες PDMS και τα δείγματα μετά την αποτύπωση.

Θερμοκρασία Imprint	$T=130^{\circ}\text{C}$
Θερμοκρασία διαχωρισμού	$T_R = 30^{\circ}\text{C}$
Πίεση	$P=5\text{bar}$
Χρόνος Imprint	$t = 5 \text{ ή } 10\text{min}$

Πίνακας 4. 6



Εικόνα 4. 6 Αριστερά: Εικόνα του Imprinter που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ο οποίος βρίσκεται εντός του καθαρού χώρου του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας. Δεξιά: Εικόνα της βάσης του Imprinter όπου έχουν τοποθετηθεί τα δείγματα πυριτίου επιστρωμένα με το πολυμερές και από πάνω η σφραγίδα PDMS.

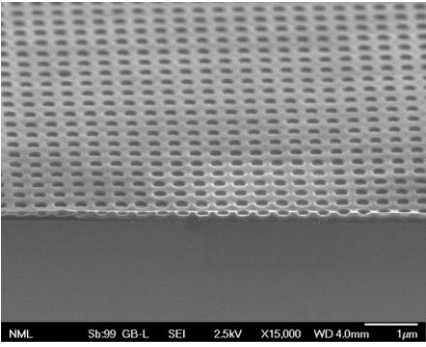
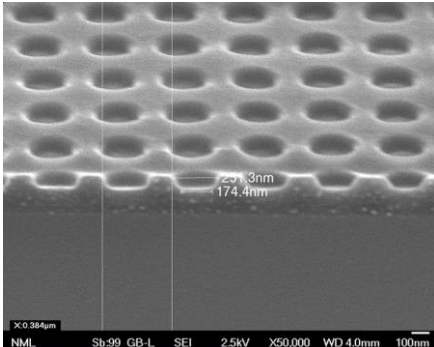
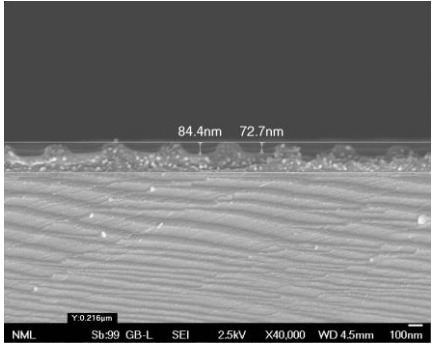


Εικόνα 4. 7 Οι σφραγίδες PDMS δίπλα στα δείγματα μετά την αποτύπωση των δομών. (α) σφραγίδα XPS (β) σφραγίδα CNR

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται αποκλειστικά μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) καθώς έχουμε να δομές στη νανοκλίμακα που το οπτικό μικροσκόπιο δεν μπορεί να δει με την επιθυμητή λεπτομέρεια.

Αποτύπωση δομών από την σφραγίδα Photonic crystal

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Διάμετρος	Περίοδος
PH crystal	Holes	200nm	136nm	~85nm	238-170nm	384nm

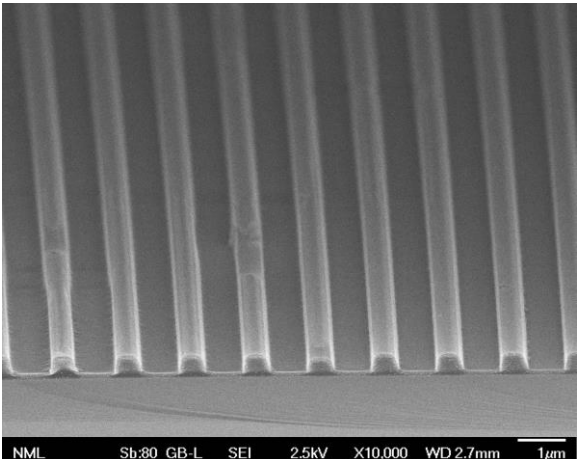
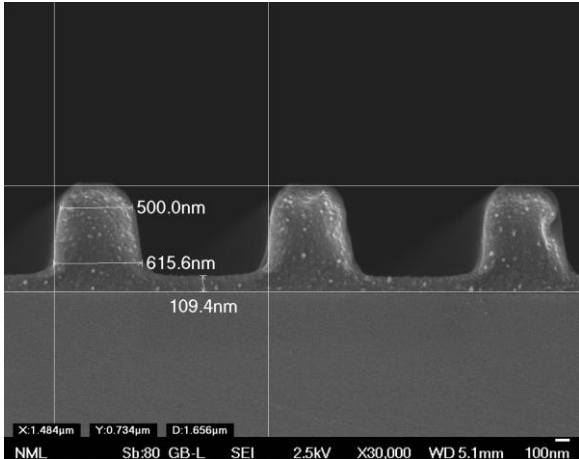




Πίνακας 4. 7

Αποτύπωση δομών από την σφραγίδα XPS.

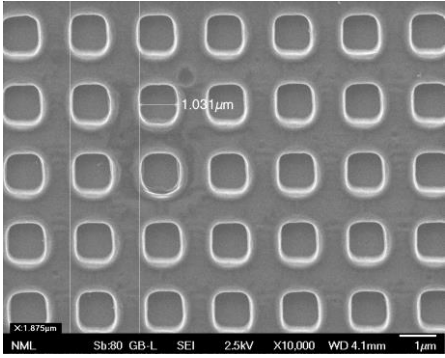
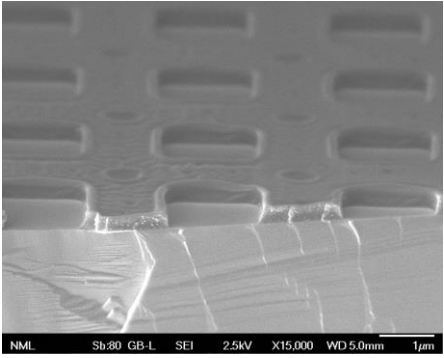
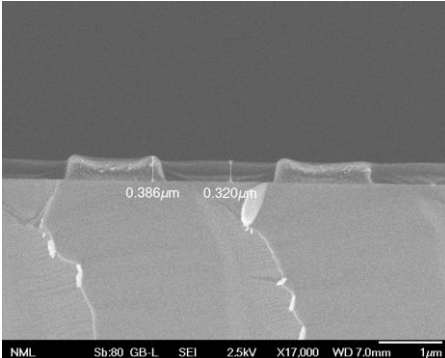
1. Γραμμές (Lines)

Σφραγίδα	Είδος	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Περίοδος
XPS	Lines	300nm	109nm	734nm	656nm

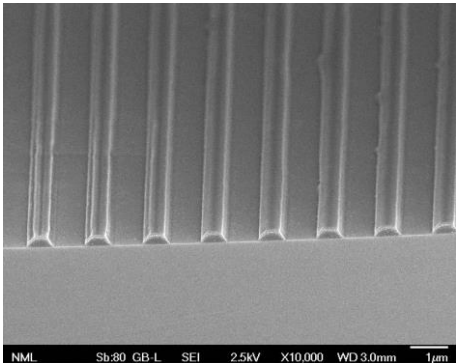
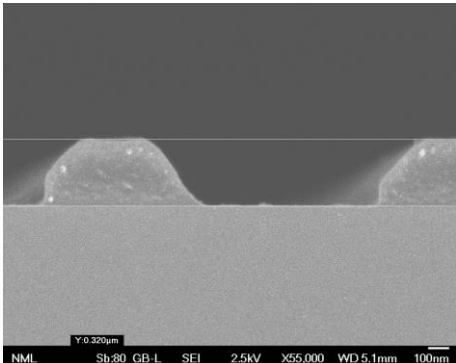
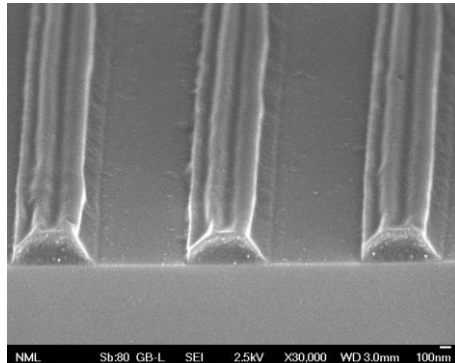
Πίνακας 4. 8

2. Τρύπες. (Zero residual)

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Περίοδος	Πλευρά
XPS	Square Holes	300nm	Μηδενικό	386nm	1,87	1,03μm
						

Πίνακας 4. 9

3. Γραμμές (Zero residual)

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Πλάτος
XPS	LINES	300nm	Μηδενικό	320nm	550nm
					

Πίνακας 4. 10

Παρατηρούμε ότι οι οπές του πίνακα 4.9 παρουσιάζουν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα και η γεωμετρία τους είναι άρτια. Αντίθετα, οι γραμμές του πίνακα 4.10 φαίνονται παραμορφωμένες. Αυτό συμβαίνει γιατί το υλικό δεν ήταν αρκετό για να γεμίσει εντελώς τις εσοχές της σφραγίδας επομένως οι δομές δεν έχουν αποτυπωθεί ολόκληρες. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι και εδώ έχουμε σχεδόν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα. Συγκεκριμένα, υπάρχουν κάποια υπολείμματα πολυμερούς ανάμεσα στις δομές σαν νησίδες που έχουν απομείνει.

Προκειμένου να αποτυπώσουμε δομές με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα αλλά ταυτόχρονα άρτιας γεωμετρίας χωρίς παραμορφώσεις πρέπει να βρούμε τις βέλτιστες συνθήκες και το κατάλληλο αρχικό πάχος του πολυμερούς που απαιτείται ώστε να γεμίσουν οι εσοχές της σφραγίδας χωρίς να αφήνουν υπολείμματα στην επιφάνεια ανάμεσα στις δομές.

Όπως αναφέραμε στο κεφάλαιο 2, η σχέση που εκφράζει την διατήρηση του όγκου κατά την αποτύπωση από μια σφραγίδα που αποτελείται από N όμοιες προεξοχές ύψους h_f μήκους L, πλάτους s_i , που απέχουν αποστάσεις w_i και h_f το υπολειπόμενο στρώμα πολυμερούς.

$$S_i = W_i \left(\frac{h_p r}{h_o - h_f} - 1 \right)$$

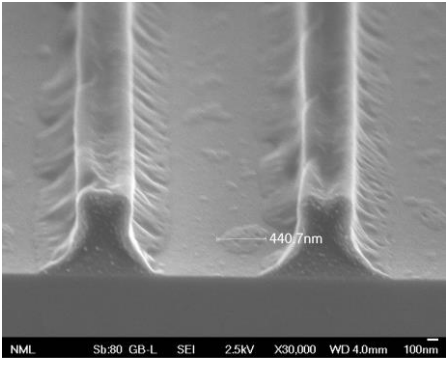
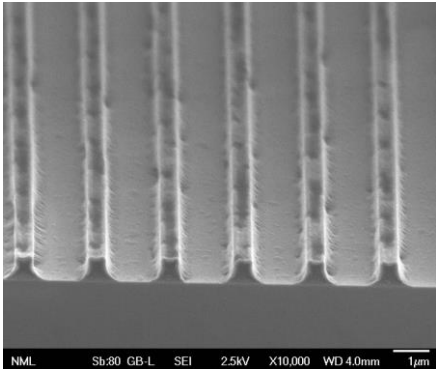
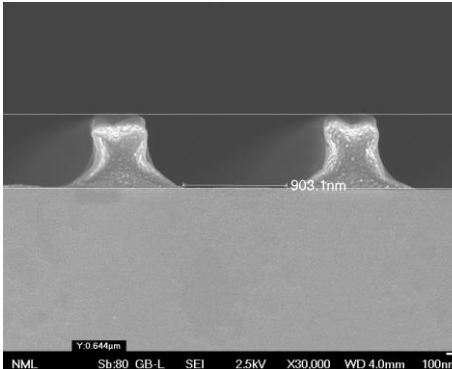
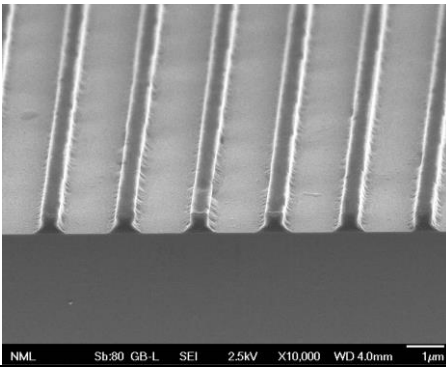
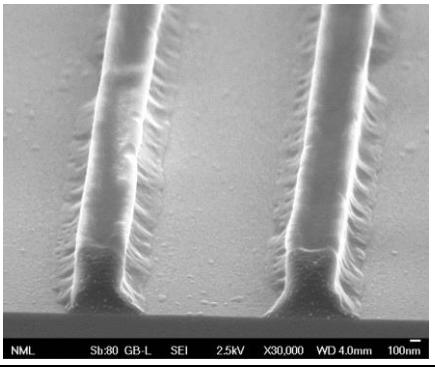
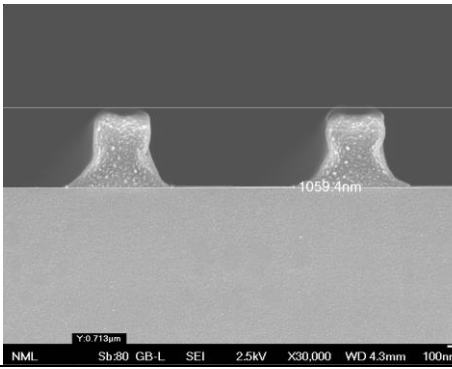
Εμείς θέλουμε το τελικό πάχος του residual να είναι μηδενικό $h_f = 0$. Εισάγοντας τα χαρακτηριστικά της σφραγίδας CNR : $h_r=590\text{nm}$, $W_i=500\text{nm}$ ή $W_i + S_i=2\mu\text{m}$ θα έχουμε:

$$h_o = \frac{W_i * h_r}{S_i + W_i}$$

Οπότε αν $S_i = 1000\text{nm}$: $h_o = 295\text{nm}$ είναι το αρχικό πάχος για το οποίο οι εσοχές τους σφραγίδας γεμίζουν πλήρως. Θεωρητικά, αν επιστρωθεί αρχικό πάχος μικρότερο του h_o που υπολογίσαμε θα πάρουμε μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα.

Αποτύπωση δομών από τη σφραγίδα CNR.

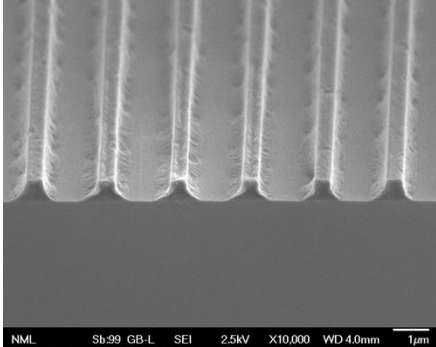
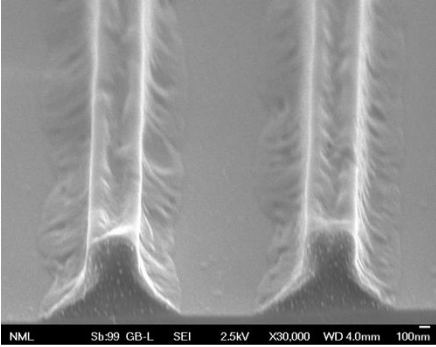
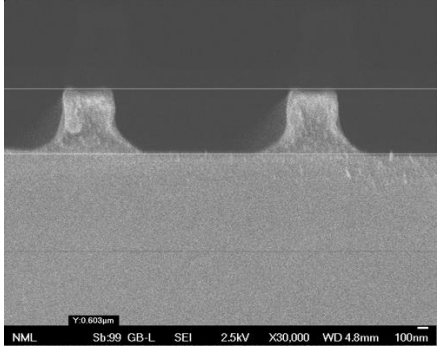
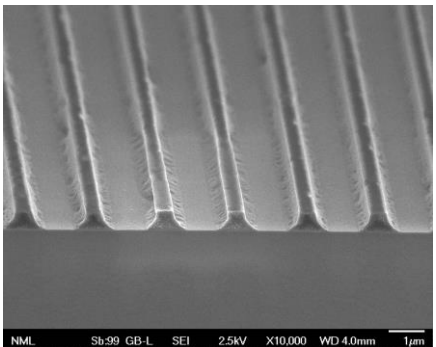
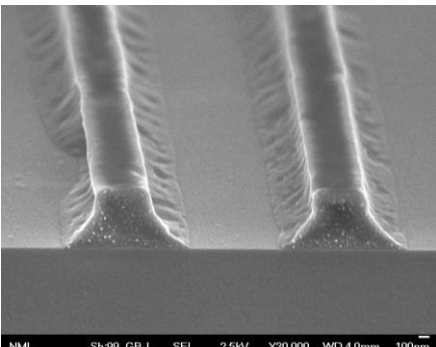
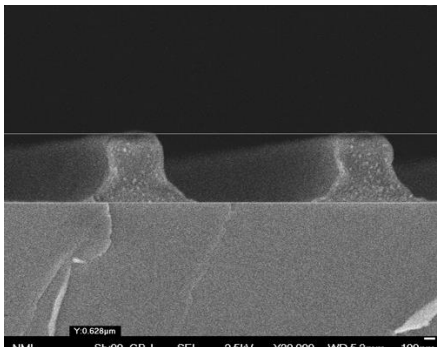
1. Γραμμές (ύψος 590nm)

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Περίοδος
CNR (590)	LINES	200-220nm	Μηδενικό – υπολείμματα	644nm	2 μm
					
CNR (590)	LINES	180-200nm	ZERO islands ~	713nm	2 μm
					

Πίνακας 4. 11

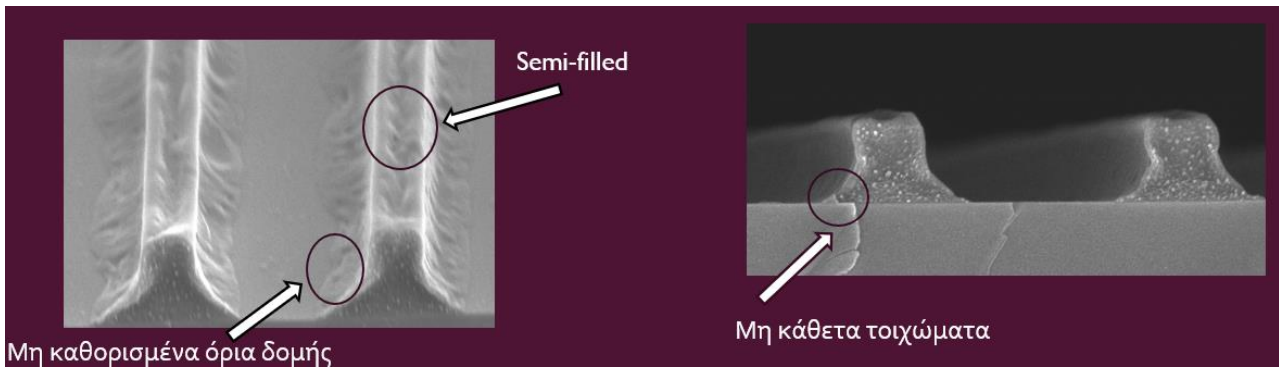
Και σε αυτές τους δομές (Πίνακας 4.11), παρατηρείται σχεδόν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα εκτός από ορισμένες νησίδες πολυμερούς (Residual islands) που απομένουν ανάμεσα τους δομές. Φαίνεται ότι στη δεύτερη περίπτωση όπου το αρχικό πάχος ήταν μικρότερο (η επίστρωση έγινε τους 6000rpm αντί για 3000rpm) οι νησίδες πολυμερούς εμφανίζονται μειωμένες. Ωστόσο, οι δομές και εδώ δεν είναι άρτιες. Τα τοιχώματα τους δεν είναι κάθετα και δεν έχουν σαφώς καθορισμένα όρια. Για την εξάλειψη των νησίδων πολυμερούς δοκιμάσαμε να αυξήσουμε τον χρόνο αποτύπωσης από 5min σε 10min.

Αύξηση του χρόνου Imprint $t = 5\text{min} \rightarrow t = 10\text{min}$

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Περίοδος
CNR (590)	LINES	200-220nm	ZERO islands ~	603nm	2 μm
					
CNR (590)	LINES	180-200nm	Μηδενικό	628nm	2 μm
					

Πίνακας 4. 12

Παρατηρείται εμφανής μείωση των νησίδων πολυμερούς με την αύξηση του χρόνου (Πίνακας 4.12). Η περιοχή ανάμεσα στις δομές είναι πολύ πιο καθαρή ειδικά στην περίπτωση με αρχικό πάχος μικρότερο των 200nm. Τα ελαττώματα στη γεωμετρία των δομών ωστόσο, παραμένουν. Τα τοιχώματα δεν είναι κάθετα και τα όρια δεν είναι σαφώς καθορισμένα. Φαίνεται ότι δεν υπάρχει αρκετό υλικό για να γεμίσει τις εσοχές και αυτό προκαλεί παραμορφώσεις. Επίσης, είναι πιθανό η πίεση να προκαλεί παραμορφώσεις στην σφραγίδα από PDMS κατά την αποτύπωση οι οποίες να μεταφέρονται τελικά στις δομές. Ο στόχος όσο αναφορά την αποτύπωση δομών με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα (zero residual layer) είναι να πετύχουμε ταυτόχρονα και την βέλτιστη μορφή των δομών.

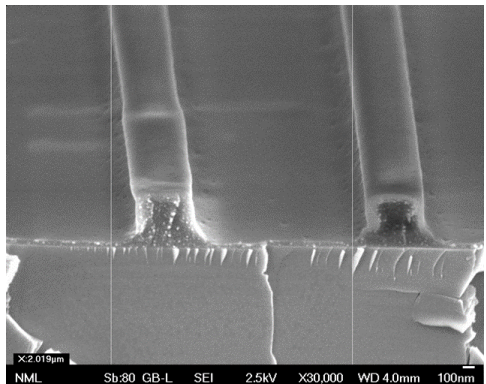
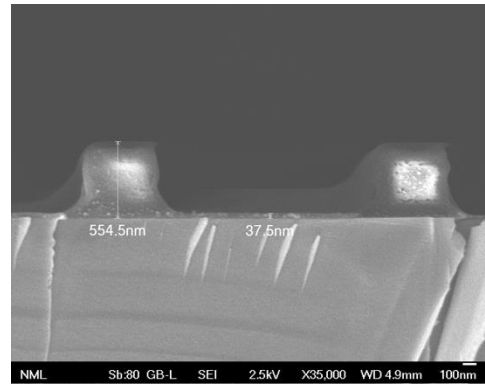
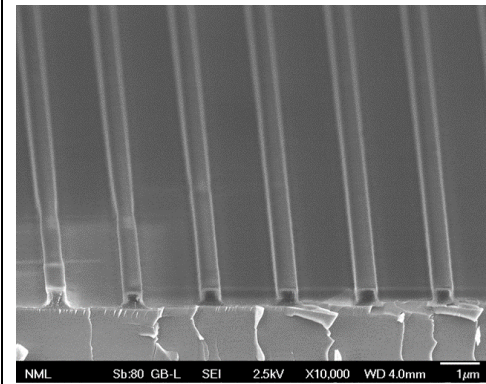


Εικόνα 4. 8 Ελαττώματα στη γεωμετρία των δομών με zero residual layer.

Για την βελτίωση της μορφολογίας των δομών επαναλάβουμε τα παραπάνω πειράματα με σφραγίδα τύπου CNR δομών ύψους 540nm αντί για 590nm. Τώρα το αρχικό πάχος ho που απαιτείται για την πλήρωση των εσοχών της σφραγίδας είναι $h_o=270\text{nm}$.

2. Γραμμές (ύψους 540nm)

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Περίοδος
CNR (540)	LINES	200-220nm	37.5nm	554.5nm	2 μm

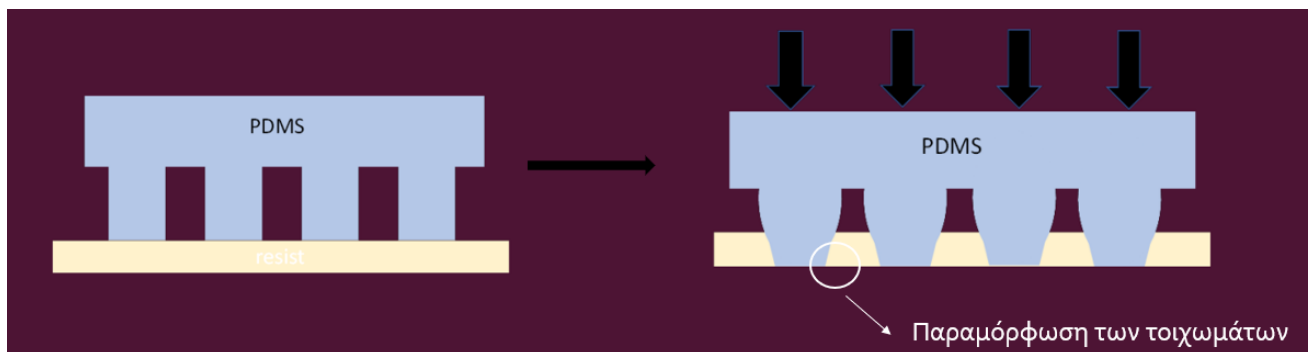
Πίνακας 4. 13

Όπως φαίνεται στις εικόνες του πίνακα 4.2 έχουμε σημαντική βελτίωση ως προς τη μορφολογία των δομών. Αν και ακόμη παρατηρούνται μη κάθετα τοιχώματα είναι σαφώς καλύτερα από πριν και επίσης οι δομές δεν είναι μερικής πλήρωσης “semi filled”. Όμως για αρχικό πάχος 200nm έχουμε residual layer 37.5nm. Για μικρότερο pitch (όπου pitch είναι η απόσταση της μιας δομής από την επόμενη) έχουμε zero residual layer και παρατηρούμε βελτίωση στη μορφολογία των δομών. (βλ. πίνακα 4.13) Η καθετότητα των τοιχωμάτων όμως ακόμη δεν είναι τέλεια και συνεχίζει να εμφανίζει άνοιγμα κοντά στο υπόστρωμα.

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Υπολειπόμενο στρώμα	Ύψος	Περίοδος
CNR (540nm)	LINES	180-200nm	μηδενικό	377.5nm	1μm

Πίνακας 4. 14

Μια ακόμη υπόθεση για την ερμηνεία των μη κάθετων τοιχωμάτων στις δομές είναι ότι η πίεση παραμορφώνει τη σφραγίδα από PDMS με αποτέλεσμα οι δομές να παίρνουν αυτή τη μορφή όπως φαίνεται στην εικόνα 4.9. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να εστιάσει στην δοκιμή μείωσης της πίεσης κατά την αποτύπωση ή τη δημιουργία πιο σκληρής σφραγίδας PDMS.



Εικόνα 4. 9 Παραμόρφωση της σφραγίδας PDMS λόγω της πίεσης κατά την αποτύπωση.

Τέλος, η σφραγίδα CNR έχει και περιοχές με κολώνες ύψους 540nm, έτσι, στο PDMS αντιγράφηκαν τρύπες και στο υπόστρωμα θα παίρναμε κολώνες. Με διπλή αντιγραφή, δηλαδή με δημιουργία σφραγίδας PDMS από το πρώτο PDMS που αντιγράφηκε μπορούμε να πάρουμε κολώνες οι οποίες θα δημιουργήσουν τρύπες στο πολυμερές πάνω στο υπόστρωμα. Με τον τρόπο αυτό καταφέραμε να αποτυπώσουμε τρύπες με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα, όπως φαίνεται παρακάτω. Ωστόσο, οι τρύπες παρουσιάζουν μια σχετική ανομοιομορφία που μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό αρχικό πάχος πολυμερούς ή και σε μεγάλη πίεση κατά την αποτύπωση.

3. Τρύπες.

Σφραγίδα	Είδος δομών	Αρχικό πάχος	Residual Layer	Ύψος	Pitch	Διάμετρος
CNR (540)	HOLES	180-200nm	Zero	215nm	2μm	570nm

Πίνακας 4. 15

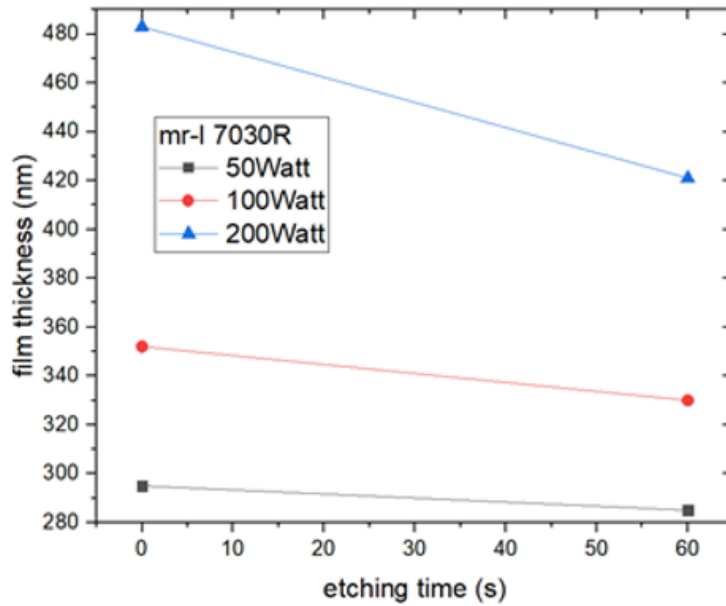
Στον πίνακα 4.15 βλέπουμε οπές που δημιουργήθηκαν από κολώνες της σφραγίδας CNR και παρουσιάζουν επίσης μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα.

Συνολικά, δημιουργήθηκαν αρκετές δομές εκ των οποίων κάποιες παρουσίασαν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί απλοποιεί σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία μεταφοράς του μοτίβου στο υπόστρωμα πυριτίου. Στις δομές που δεν παρουσιάζουν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα απαιτείται να γίνει αφαίρεση με τη μέθοδο ξηρής εγχάραξης (ICP-RIE). Τα αποτελέσματα της μεθόδου ICP-RIE για την αφαίρεση υπολειπόμενου στρώματος περιγράφονται στην επόμενη παράγραφο.

4.2 ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΟΙΠΟΜΕΝΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΜΕΣΩ ΞΗΡΗΣ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (ICP – RIE).

Όπως έχει αναφερθεί η ξηρή εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου πραγματοποιείται για την αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος πολυμερούς που παραμένει μετά την διαδικασία νανοσφράγισης. Για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας αυτής απαιτείται η εύρεση κατάλληλων συνθηκών (ισχύς, πίεση, ροή αερίου) ώστε το υπολειπόμενο στρώμα πολυμερούς να αφαιρείται χωρίς να αλλοιώνονται σε σημαντικό βαθμό οι δομές. Επίσης, χρήσιμο είναι να έχουμε όσο το δυνατόν μικρότερο πάχος στο υπολειπόμενο στρώμα ώστε να μπορεί να αφαιρεθεί με πλάσμα οξυγόνου σε μικρή χρονική διάρκεια. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε διάφορες συνθήκες. Τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται παρακάτω.

Προκειμένου να υπολογίσουμε τον ρυθμό αφαίρεσης του πολυμερούς κατασκευάστηκαν δείγματα πυριτίου επιστρωμένα με την ρητίνη mrI-7030R και μετρήθηκε το ακριβές πάχος της επίστρωσης με ελλειψομετρία. Στη συνέχεια, έγινε εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για τρεις διαφορετικές τιμές ισχύος και έπειτα μετρήθηκε ξανά το πάχος με ελλειψομετρία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω πίνακα:

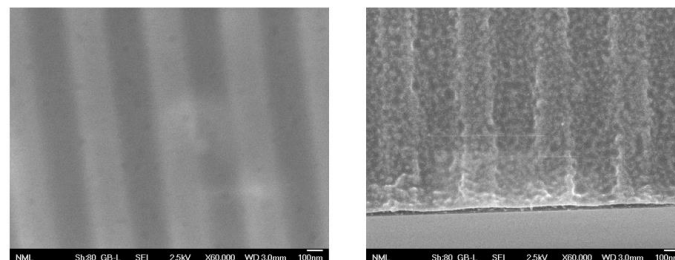


Εικόνα 4. 10 Δεξιά διάγραμμα του πάχους του πολυμερούς πριν και μετά την εγχάραξη

ICP Power	50 watt	100watt	200watt
Pressure	5,6 mTorr	5,6 mTorr	5,6 mTorr
Flow rate	100sccm	100scm	100scm
Etching time	1min	1min	1min
Etch rate 7030R	10nm/min	22nm/min	60nm/min

Εικόνα 4. 11 Συνθήκες εγχάραξης και ρυθμός εγχάραξης

Με τις παραπάνω συνθήκες για ισχύ 200W δοκιμάσαμε να εγχαραζουμε δομές (Lines) και τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω. Παρατηρούμε αρχικά ότι δημιουργήθηκε πολύ μεγάλη τραχύτητα η οποία αλλοιώνει τις δομές. Το υπολειπόμενο στρώμα δεν αφαιρέθηκε. Αυτό οφείλεται στο ότι οι συγκεκριμένες δομές είναι πολύ ρηχές με μεγάλο υπολειπόμενο στρώμα μεγαλύτερο από 60nm.



Εικόνα 4. 12 Αριστερά πριν την εγχάραξη δεξιά μετά την εγχάραξη

Για να μειωθεί η τραχύτητα δοκιμάσαμε να μειώσουμε τον ρυθμό της ροής οξυγόνου (Flow rate) Επίσης, προσθέσαμε κατευθυντικότητα (bias) ώστε το πολυμερές να εγχαρασσεται περισσότερο στην

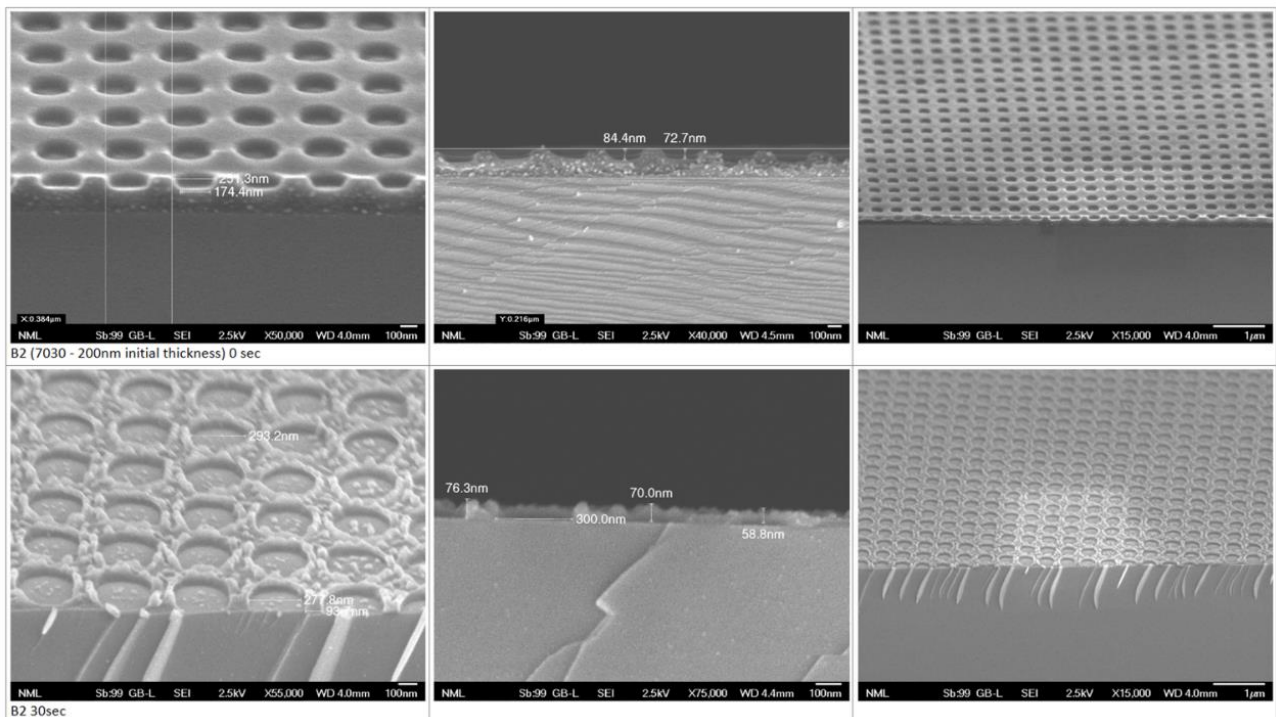
κάθετη διεύθυνση και να μην αλλοιώνονται τόσο οι δομές. Οι νέες συνθήκες αναγράφονται στον πίνακα.

ICP power	200W
Gas flow rate	30sccm
Bias power	232V
pressure	6mTorr

Αφαίρεση υπολειπόμενου στρώματος από δομές Photonic crystal

Αρχικό πάχος: 300nm Τελικό πάχος: 75nm

Χρόνος εγχάραξης: 30sec



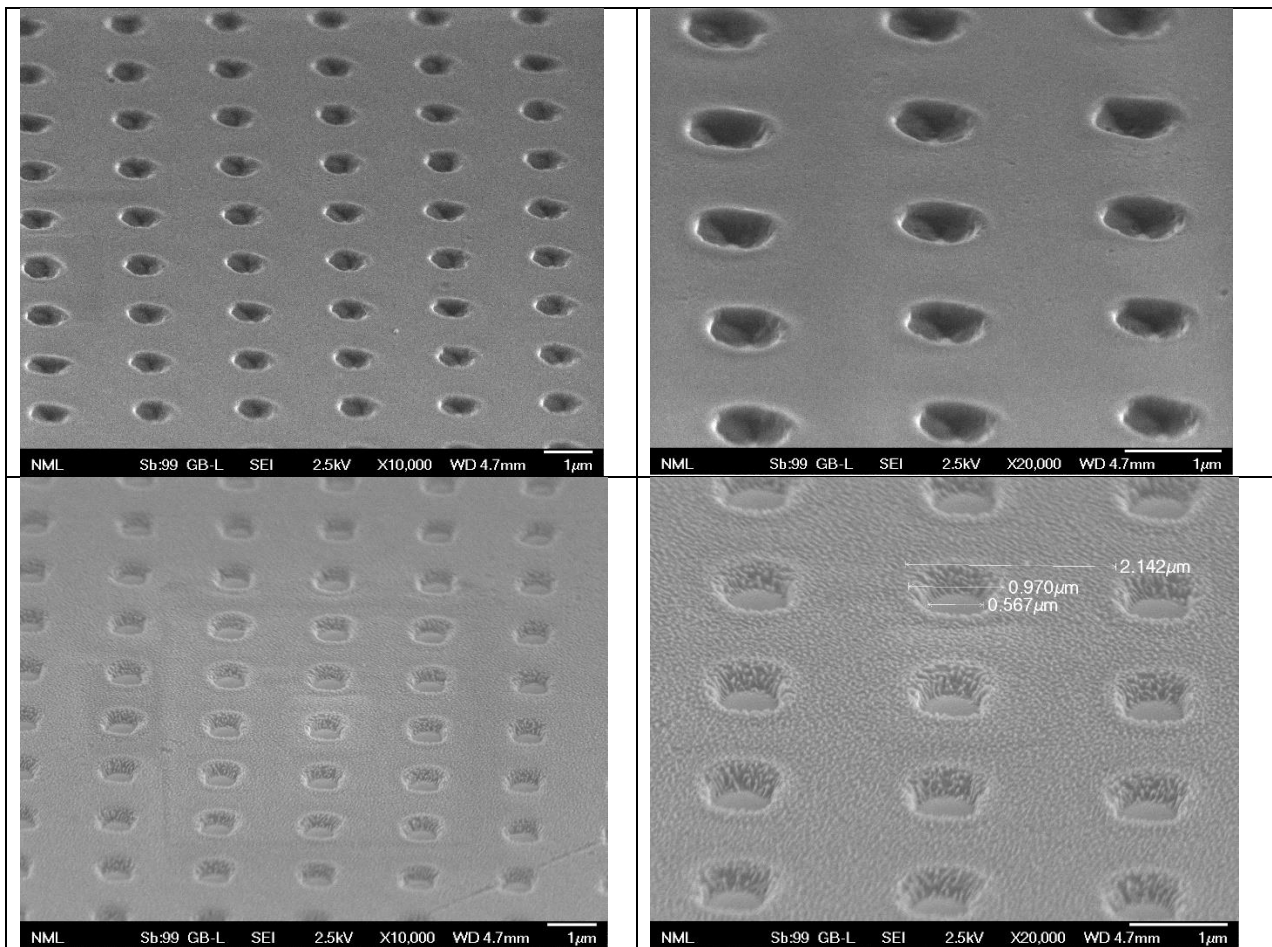
Εικόνα 4. 13 Εικόνες SEM των δομών πριν την εγχάραξη (πάνω) και μετά την εγχάραξη (κάτω).

Η τραχύτητα παραμένει και σε αυτές τις συνθήκες. Οι τρύπες αλλοιώθηκαν σημαντικά, έχουν χάσει την αρχική τους γεωμετρία και ακόμη υπολείμματα του πολυμερούς παραμένουν στο κέντρο τους. Στις δομές αυτές το υπολειπόμενο στρώμα ήταν 136nm δηλαδή αρκετά μεγάλο.

Αφαίρεση υπολειπόμενου στρώματος από δομές (οπές) CNR

Αρχικό πάχος : 300nm

Χρόνος εγχάραξης : 35sec



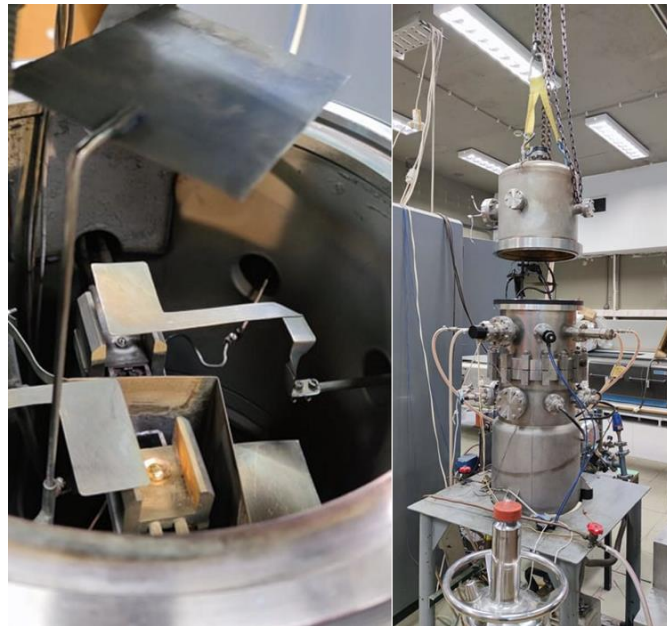
Πίνακας 4. 16 Εικόνες SEM των δομών πριν την εγχάραξη (πάνω) και μετά την εγχάραξη (κάτω)

Εδώ το υπολειπόμενο στρώμα έχει αφαιρεθεί πλήρως. Ωστόσο, η τραχύτητα που παραμένει είναι πιθανό να επηρεάσει τη διαδικασία του lift off μετά την επίστρωση του μετάλλου.

Συμπερασματικά, η αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος με τη μέθοδο ICP – RIE απαιτεί την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών ανάλογα με το μοτίβο του υποστρώματος και το πάχος του υπολειπόμενου στρώματος. Στόχος είναι να περιοριστεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο χρόνος εγχάραξης σε συνδυασμό με ήπιες συνθήκες (ισχύς, ροή αερίου) ώστε να αφαιρεθεί το υπολειπόμενο στρώμα και να διατηρηθεί η γεωμετρία των δομών. Για την επίτευξη των παραπάνω είναι επιθυμητό να έχουμε το ελάχιστο δυνατό υπολειπόμενο στρώμα. Φυσικά, η δυνατότητα αποτύπωσης δομών με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα χωρίς να χρειάζεται αφαίρεση με μεθόδους ξηρής εγχάραξης είναι πολύ πιο επιθυμητή.

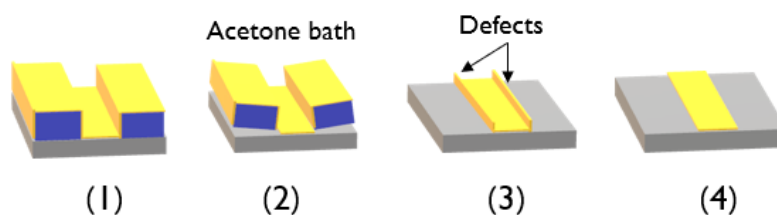
4.3 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΜΟΤΙΒΟΥ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ (METAL LIFT OFF)

Το επόμενο στάδιο της διαδικασίας είναι η εναπόθεση του μετάλλου και η αφαίρεση του πολυμερούς ώστε να δημιουργηθεί το μεταλλικό μοτίβο στο πυρίτιο που στην συνέχεια θα εγχαραχθεί. Στα πειράματα αυτής της διπλωματικής ως ευγενές μέταλλο χρησιμοποιήθηκε χρυσός που εναποτέθηκε μέσω θερμικής εξάχνωσης. Το πάχος του χρυσού ήταν περίπου 20-30nm.



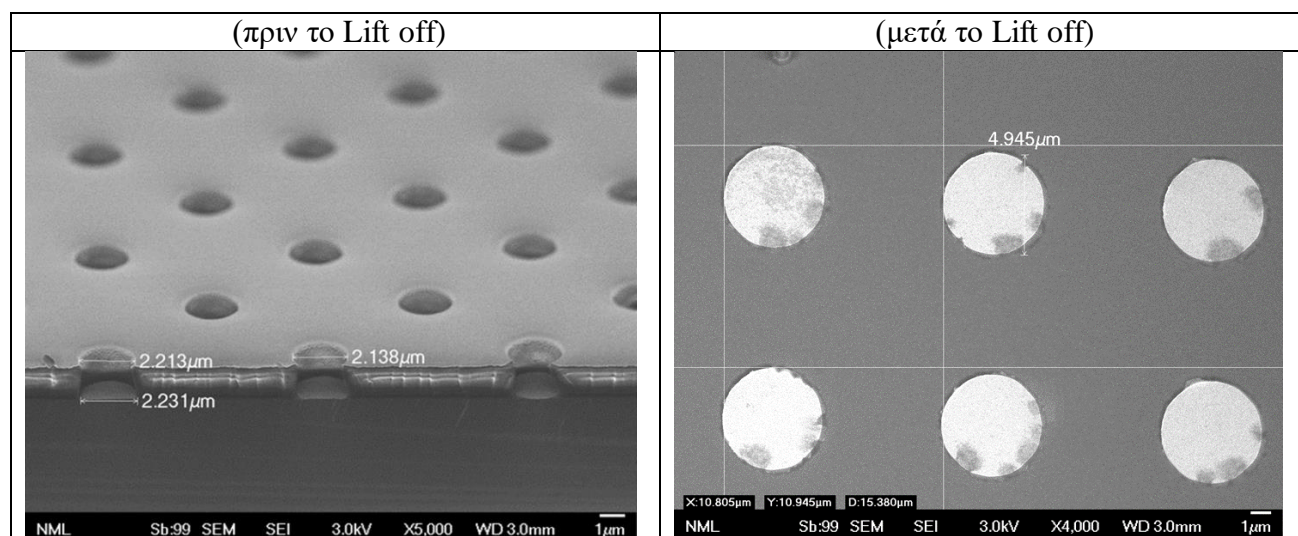
Εικόνα 4. 14 Διάταξη Θερμικής εξάχνωσης.

Μετά την εναπόθεση χρυσού γίνεται η διαδικασία Lift off. Τα δείγματα βυθίζονται σε ακετόνη ή στον διαλύτη της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε για χρονικό διάστημα δύο ωρών. Στη συνέχεια τοποθετούνται στους υπερήχους για λίγα δευτερόλεπτα και το πολυμερές απομακρύνεται αφήνοντας πίσω το μεταλλικό μοτίβο πάνω στο πυρίτιο. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα. Το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι αυτό του σχήματος (4) ωστόσο, επειδή το φιλμ του χρυσού που σχηματίζεται είναι συνεχές πολύ συχνά παρατηρούνται υπολείμματα χρυσού στις άκρες. Τα υπολείμματα αυτά κατά την εγχάραξη θα μεταφερθούν στο υπόστρωμα επηρεάζοντας την ομοιομορφία των δομών.

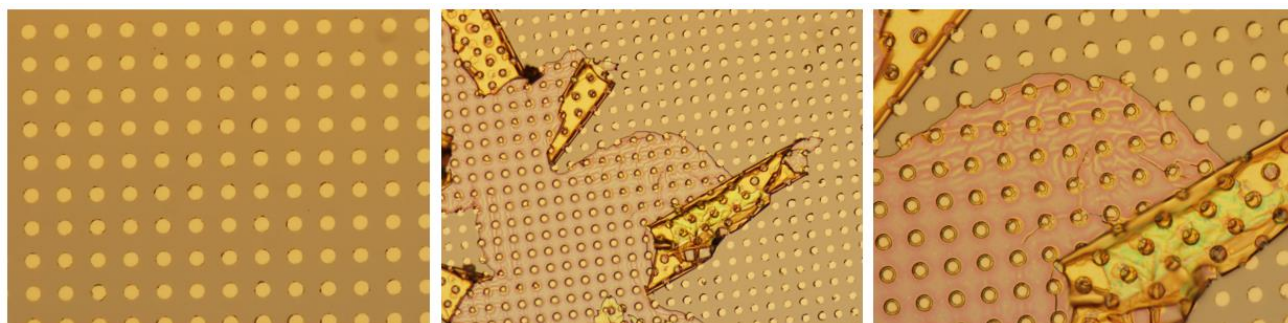


Εικόνα 4. 15 Lift off process

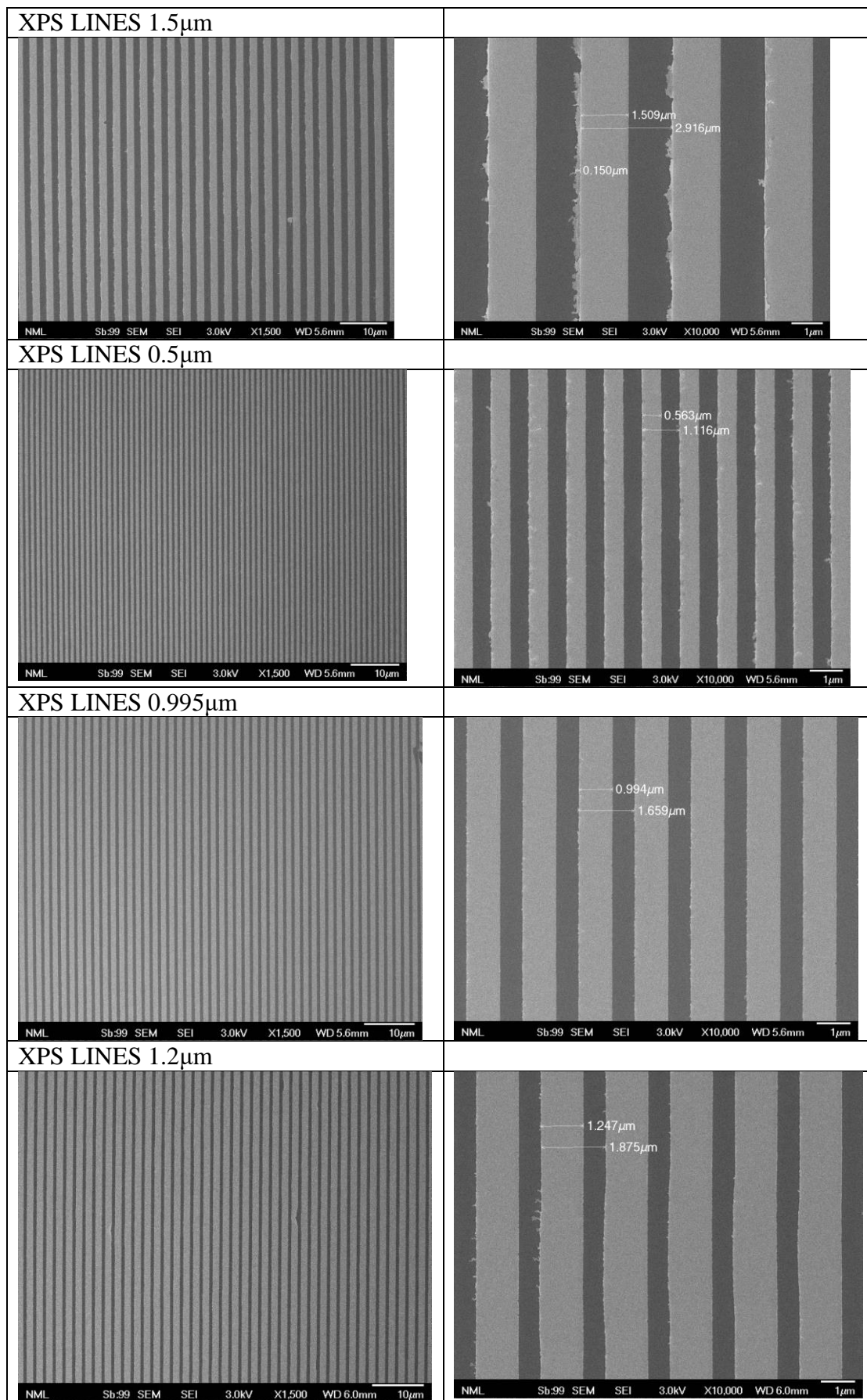
Πραγματοποιήθηκε Lift off σε δείγματα που δημιουργήθηκαν με φωτολιθογραφία (κύκλοι διαμέτρου 5μm) και σε δείγματα που δημιουργήθηκαν με θερμική νανοεκτυπωτική λιθογραφία και παρουσίασαν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα. Εικόνες SEM για το Lift off παρουσιάζονται παρακάτω. Όπως μπορούμε να δούμε στην εικόνα SEM που παρουσιάζει τα φωτολιθογραφημένα δείγματα πριν το Lift off το ύψος του πολυμερικού στρώματος ήταν αρκετά μεγάλο ώστε ο χρυσός κατά την εναπόθεση να μην σχηματίζει συνεχές φιλμ. Αυτό διευκολύνει πολύ τη διαδικασία του Lift off. Ωστόσο, όπως μπορούμε να διακρίνουμε και από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου υπάρχουν περιοχές όπου εμφανίζονται ατέλειες και υπολείμματα χρυσού στην περίμετρο των κύκλων που ίσως επηρεάσουν την εγχάραξη. Ακόμη, φαίνονται δύο περιοχές όπου το Lift off δεν έγινε επιτυχημένα και ο χρυσός έχει τσαλακωθεί και διπλωθεί πάνω στο υπόστρωμα (εικόνα 4.16).



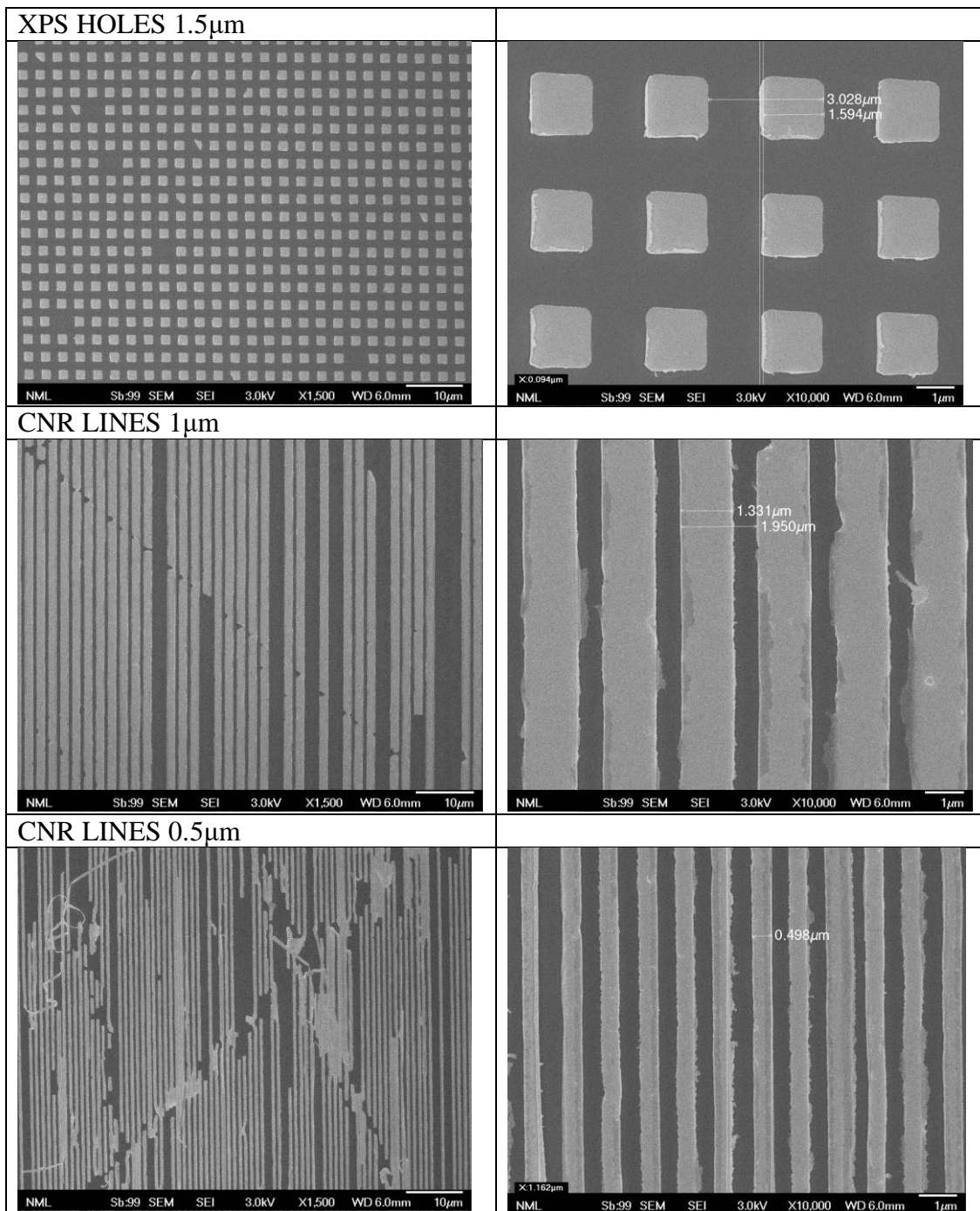
Πίνακας 4. 17 Φωτολιθογραφημένα δείγματα με μοτίβο κύκλων διαμέτρου 5μm πριν και μετά το Lift off Χρυσού.



Εικόνα 4. 16 Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου. Αριστερά μια περιοχή που το Lift off έχει γίνει επιτυχημένα, ενώ στη μέση και δεξιά και βλέπουμε εικόνες από περιοχές όπου ο χρυσός δεν έχει φύγει και έχει τσαλακωθεί ή διπλώσει επάνω στο δείγμα.



Πίνακας 4. 18 Εικόνες SEM μετά το Lift off των δειγμάτων που έγιναν με τη μέθοδο NIL με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα.



Πίνακας 4. 19 Εικόνες SEM μετά το Lift off των δειγμάτων που έγιναν με τη μέθοδο NIL με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα.

Στους πίνακες 4.17 και 4.18 παρουσιάζονται τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με νανοεκτυπωτική λιθογραφία και παρουσίασαν μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα (zero residual layer) μετά την εναπόθεση χρυσού και το Lift off. Το Lift off έγινε επιτυχώς αποδεικνύοντας ότι όντως δεν είχε απομείνει πολυμερές ανάμεσα στις δομές. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, παρουσιάζονται ατέλειες στα άκρα των δομών (π.χ. στα κατά μήκος των γραμμών) που οφείλονται στο συνεχές φιλμ χρυσού που κόπηκε κατά το Lift off αφήνοντας υπολείμματα. Επίσης, τα δείγματα από τη σφραγίδα CNR,

παρουσιάζουν και περιοχές όπου οι γραμμές χρυσού έχουν κοπεί. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται και στην αρχική μήτρα που είχε κάποιες ατέλειες αλλά και σε προβλήματα και την αποτύπωση των δομών. Πιθανά το υπολειπόμενο στρώμα να μην ήταν μηδενικό σε όλες τις περιοχές του δείγματος.

4.4 ΧΗΜΙΚΗ ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

Στην συνέχεια της διαδικασίας τα δείγματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.3, υποβλήθηκαν σε χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο (metal assisted chemical etching – MACE) προκειμένου το μοτίβο χρυσού να μεταφερθεί στο πυρίτιο. Η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με φωτολιθογραφία αλλά και για αυτά που κατασκευάστηκαν με νανοεκτυπωτική λιθογραφία.

1. Φωτολιθογραφημένα δείγματα

Για την χημική εγχάραξη παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα με τις συγκεντρώσεις που αναγράφονται στον πίνακα.

Συγκέντρωση	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O	Samples
4:1:8	40ml	10ml	80ml	1,2
3:1:6	30ml	10ml	60ml	3,4

Πίνακας 4. 20 Συγκέντρωση διαλύματος

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁴², η αύξηση της συγκέντρωσης HF στο διάλυμα εγχάραξης θα αυξήσει επίσης τον ρυθμό χάραξης του Si αφού το HF χαράζει το οξειδωμένο Si γρηγορότερα. Επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του HF, έχει παρατηρηθεί και αύξηση της τραχύτητας στα τοιχώματα των δομών. Έτσι με την παρασκευή των δύο αυτών διαλυμάτων θέλουμε να συγκρίνουμε αν παρατηρείται διαφορά στην τραχύτητα και στο ρυθμό εγχάραξης. Η αραίωση του διαλύματος χάραξης, δηλαδή η προσθήκη απιονισμένου νερού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού χάραξης Si, ωστόσο η χαραγμένη επιφάνεια εμφανίζει μειωμένη τραχύτητα με την αύξηση της ποσότητας νερού στο διάλυμα εγχάραξης. Τα αποτελέσματα δίνονται στους πίνακες 4.18 και 4.19.

Η χημική εγχάραξη πραγματοποιήθηκε στον καθαρό χώρο σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιήθηκαν ένα δοχείο PFA (ανθεκτικό στο HF) και μια βάση δειγμάτων από τεφλόν τα οποία απεικονίζονται στην εικόνα 4.17.



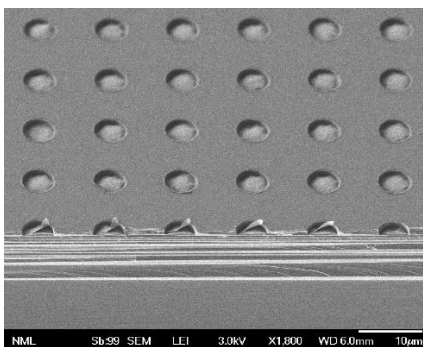
(α)



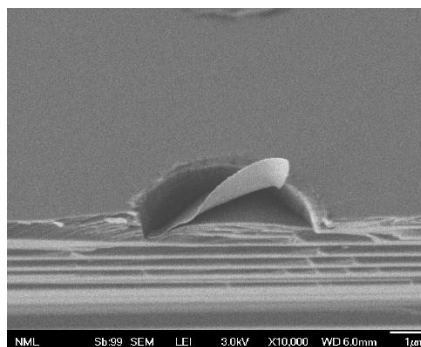
(β)

Εικόνα 4. 17 Το δοχείο και η βάση δειγμάτων στα οποία πραγματοποιήθηκε η χημική εγχάραξη

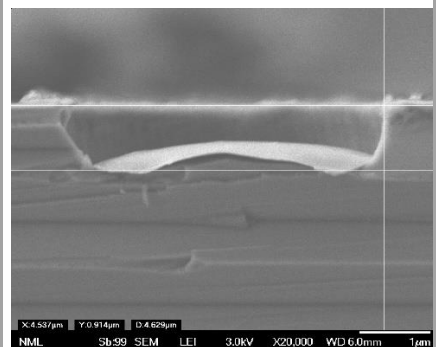
Διάλυμα HF:H₂O₂:H₂O
αναλογίας 4:1:8



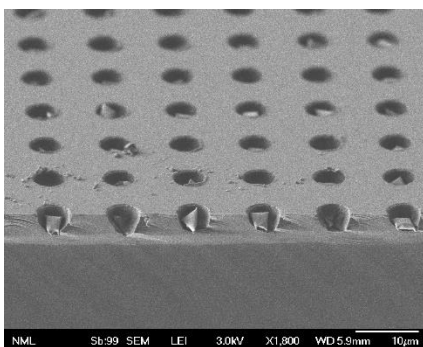
Δείγμα 1.
Χρόνος εγχάραξης: 5min



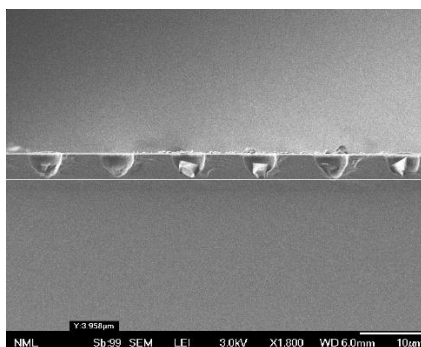
Αποκόλληση του χρυσού από
το πυρίτιο



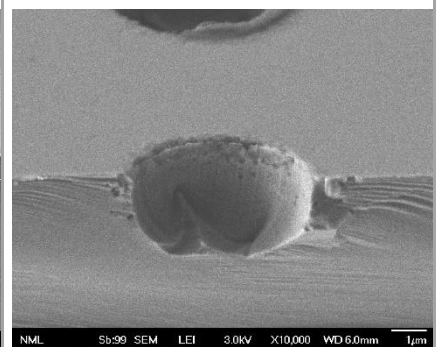
Βάθος εγχάραξης ~1μm



Δείγμα 2.
Χρόνος εγχάραξης: 20min

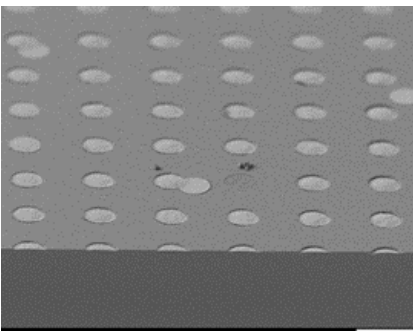
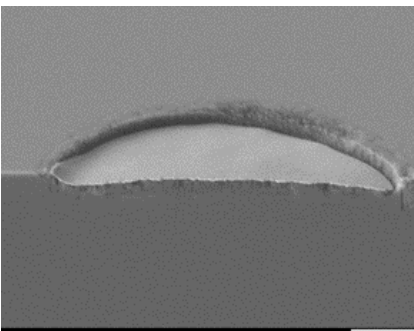
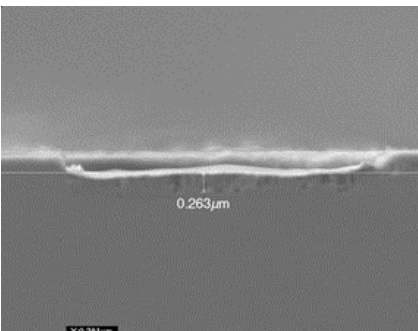
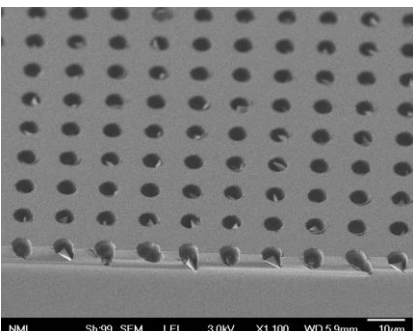
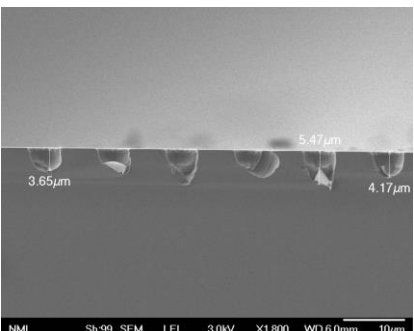
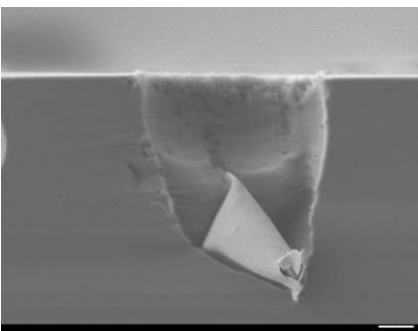


Βάθος εγχάραξης ~ 3,9μm



Η ανομοιομορφία στον πάτο
οφείλεται σε "τσαλάκωμα" του
χρυσού.

Πίνακας 4. 21

<p>Διάλυμα HF:H₂O₂:H₂O αναλογίας 3:1:6</p>		
		
<p>Δείγμα 3 Χρόνος εγχάραξης 5 min</p>	<p>Η εγχάραξη έχει μόλις ξεκινήσει.</p>	<p>Βάθος εγχάραξης ~ 261 nm</p>
		
<p>Δείγμα 4 Χρόνος εγχάραξης 20 min</p>	<p>Βάθος εγχάραξης ~ 4,4 μm</p>	<p>Η εγχάραξη προχωρά τυχαία εξ αιτίας του παραμορφωμένου Au.</p>

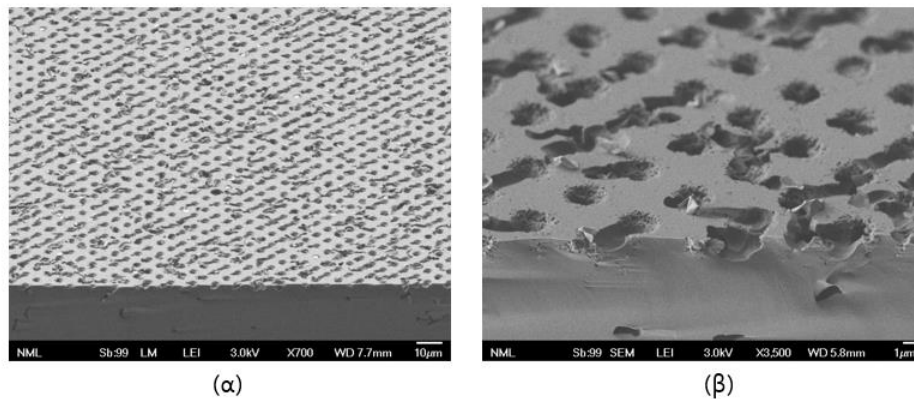
Πίνακας 4. 22

Διάλυμα	Ρυθμός εγχάραξης
4:1:8	~200nm/min
3:1:6	~52nm/min

Πίνακας 4. 23

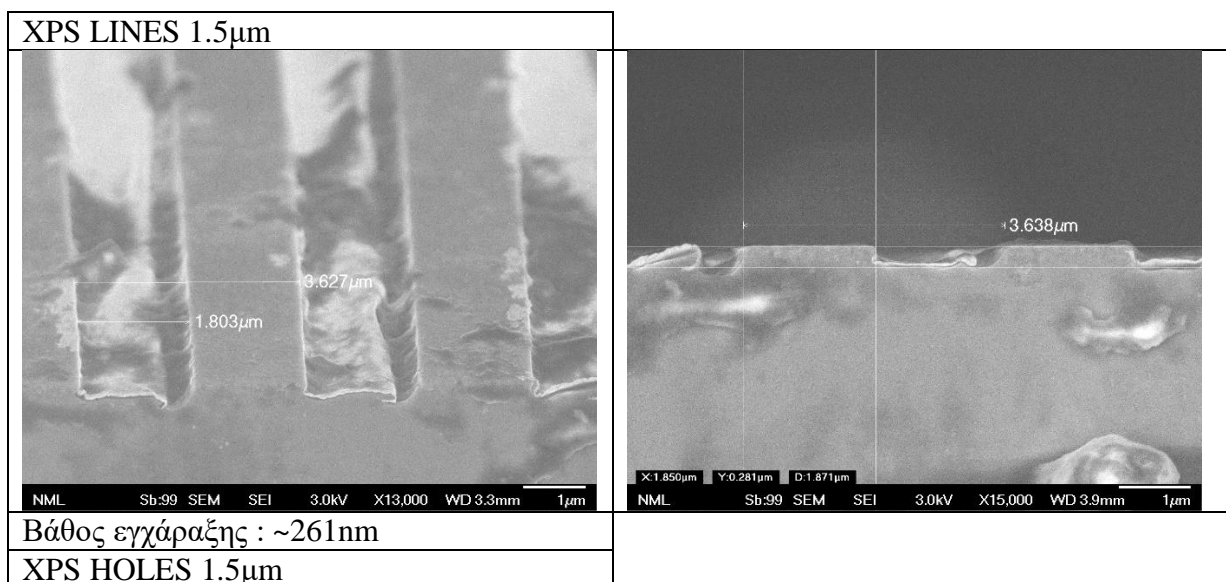
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων που εγχαραχθηκαν στα δύο διαλύματα παρατηρούμε διαφορά στον ρυθμό εγχάραξης όπως ήταν αναμενόμενο που φαίνεται στον πίνακα 4.20. Η τραχύτητα εντοπίζεται κυρίως περιμετρικά του κύκλου, όμως δεν φαίνεται αισθητή διαφορά μεταξύ των δειγμάτων που εγχαραχθηκαν στα διαφορετικά διαλύματα. Το βασικότερο πρόβλημα στην διαδικασία ήταν η αποκόλληση του χρυσού από το πυρίτιο που είχε ως αποτέλεσμα το φιλμ του χρυσού να «διπλώνει» και να τσαλακώνεται διαταράσσοντας την μορφολογία των δομών που εγχαρασσονται. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχει προταθεί η εισαγωγή ενός λεπτού στρώματος τιτανίου (Ti) για την καλύτερη πρόσφυση του χρυσού πάνω στο πυρίτιο. Βέβαια, το τιτάνιο έχει χαμηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από το πυρίτιο ενώ για να πραγματοποιηθεί η εγχάραξη χρειάζεται

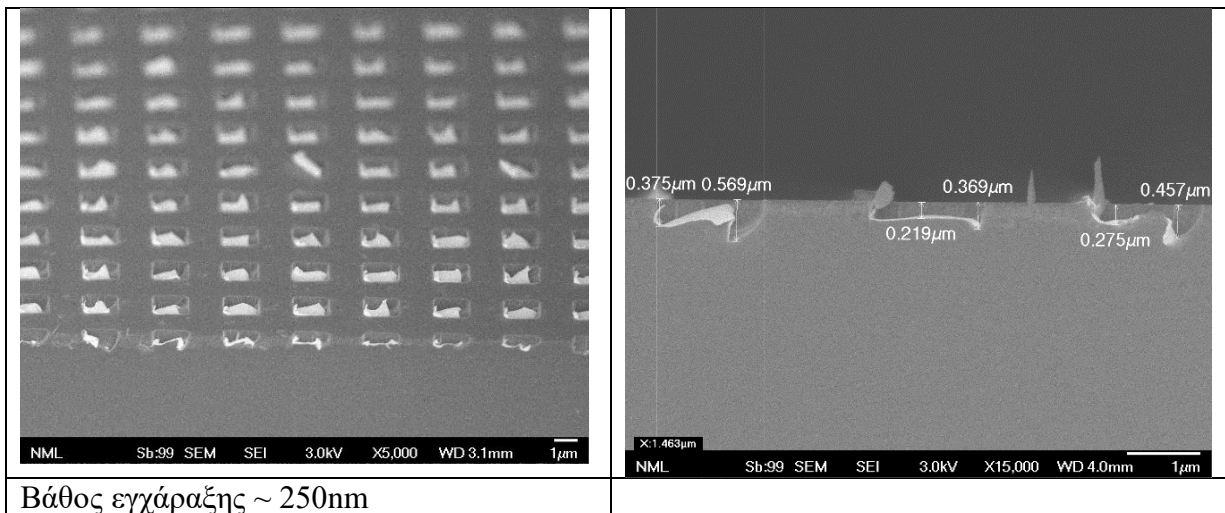
το μέταλλο να έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από αυτή του πυριτίου (Για αυτό και χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα). Παρόλα αυτά έχει αναφερθεί ότι όταν το στρώμα του τιτανίου 5nm η μικρότερο, η εγχάραξη πραγματοποιείται.⁴³ Σε αυτή την κατεύθυνση επιχειρήθηκε να επιστρωθεί τιτάνιο πάχους 5nm και έπειτα 20nm χρυσού για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία MACE σε φωτολιθογραφημένα δείγματα με κύκλους διαμέτρου 2μm. Τα αποτελέσματα, έδειξαν ότι η εγχάραξη δεν μπορούσε να γίνει και ο χρυσός μαζί με το στρώμα τιτανίου εγχάρασαν περισσότερο τυχαία την επιφάνεια του πυριτίου σε διάφορες διευθύνσεις (Εικόνα 4.18).



Εικόνα 4. 18 (α) Εγχάραξη δείγματος με επίστρωση Ti/Au μετά από 1.5h σε διάλυμα HF:H₂O₂:H₂O.

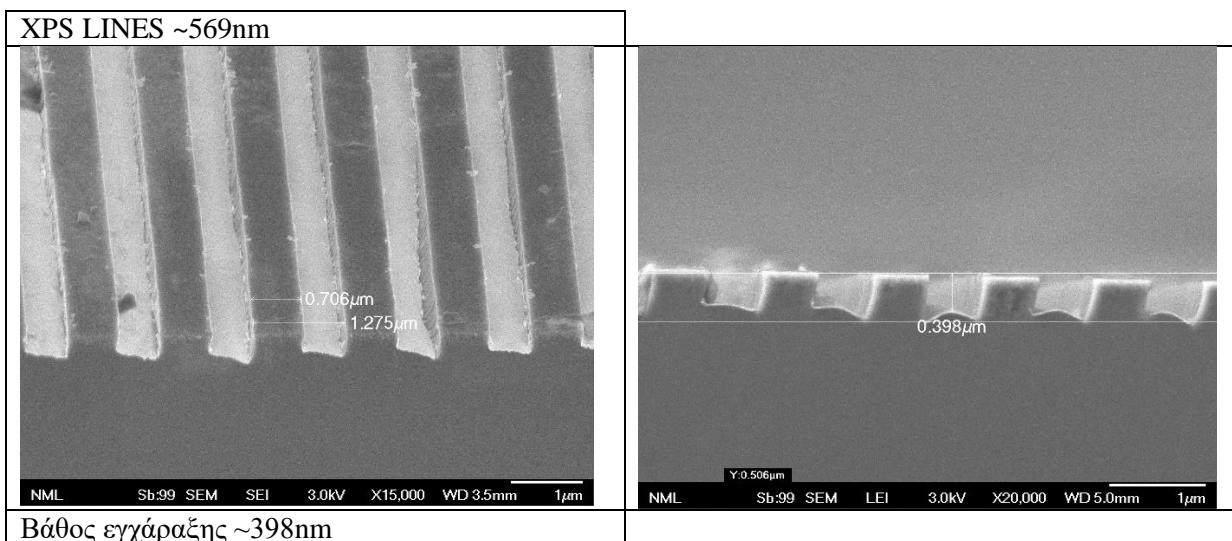
2. Δείγματα που κατασκευάστηκαν μέσω NIL Τα δείγματα XPS (Πίνακες 4.15 και 4.16) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα HF:H₂O₂:H₂O συγκέντρωσης 4:1:8, για 5 λεπτά.





Βάθος εγχάραξης ~ 250nm

Πίνακας 4. 24

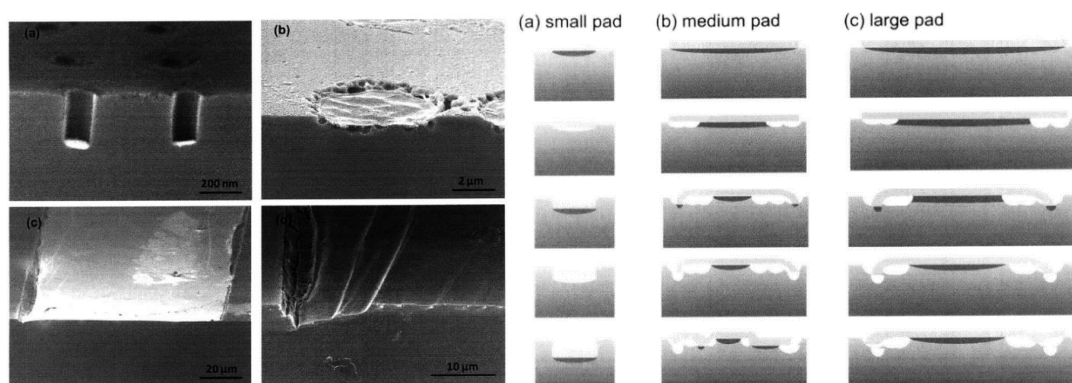


Βάθος εγχάραξης ~398nm

Πίνακας 4. 25

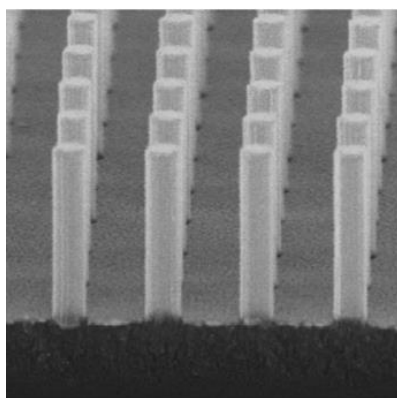
Όπως και με τα φωτολιθογραφημένα δείγματα, έτσι και στα δείγματα NIL στις δύο πρώτες περιπτώσεις (πίνακας 4.23), παρατηρείται αποκόλληση του χρυσού και παραμόρφωση των δομών κατά την εγχάραξη. Αυτή η συμπεριφορά εγχάραξης μπορεί να εξηγηθεί με βάση τα παρακάτω. Η εγχάραξη γίνεται κάτω από την επιφάνεια του μεταλλικού φιλμ, εκεί σχηματίζονται περιοχές όπου το πυρίτιο οξειδώνεται και στη συνέχεια απομακρύνεται με τη βοήθεια του HF. Όταν η εγχάραξη δεν προχωρά αρκετά γρήγορα ώστε το πυρίτιο που έχει οξειδωθεί να αφαιρεθεί ενιαία τότε εγχαράσσεται κατά τμήματα. Η εγχάραξη κατά τμήματα δημιουργεί κενά στη διεπιφάνεια χρυσού/πυριτίου δηλαδή περιοχές όπου το μέταλλο δεν βρίσκεται σε επαφή με το πυρίτιο. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί το φιλμ του χρυσού να αποκολληθεί και να τσαλακωθεί οδηγώντας σε τυχαία εγχάραξη σύμφωνα με το νέο σχήμα που έχει πάρει. Έχει αναφερθεί⁴⁴, ότι για αρκετά μικρές επιφάνειες μεταλλικού φιλμ (<500nm), είναι δυνατό να εγχαράσσεται ενιαία ολόκληρη η περιοχή που έχει οξειδωθεί κάτω από τον καταλύτη προκαλώντας τελικά και ενιαία βύθιση του χρυσού στο πυρίτιο χωρίς παραμορφώσεις. (Εικόνες 4.19 και 4.20). Στον πίνακα 4.24 φαίνονται οι δομές με τις μικρότερες διαστάσεις (~560nm Lines) για τις οποίες πραγματοποιήθηκε εγχάραξη. Σε αυτές, δεν παρατηρήθηκε αποκόλληση του χρυσού, όμως παρατηρούνται ανομοιομορφίες στην εγχάραξη των δομών. Σε μερικές δομές παρατηρείται κλίση προς τα δεξιά και σε όλες παρατηρείται μια ανομοιομορφία του κέντρου σε σχέση με τις άκρες. Ειδικότερα, φαίνεται ότι το πυρίτιο απομακρύνεται πρώτα από τις άκρες και έπειτα από το κέντρο της δομής με αποτέλεσμα να σχηματίζεται αυτή η καμπύλη και να έχουμε μεγαλύτερο βάθος

εγχάραξης στις άκρες από ότι στη μέση της δομής.⁴⁰ Αυτό συμβαίνει γιατί τα αντιδρώντα φτάνουν πρώτα στις άκρες των δομών και χρειάζεται να διανύσουν μεγαλύτερη απόσταση για το κέντρο των δομών και έτσι οδηγούμαστε σε διαφορά στον ρυθμό εγχάραξης. Το ίδιο συμβαίνει και με τα παραπροϊόντα της αντίδρασης που πρέπει να διαφύγουν κατά μήκος της διεπιφάνειας πυριτίου/μετάλλου. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να κάνουμε την παραδοχή ότι η μέθοδος αυτή είναι καταλληλότερη για εγχάραξη σε δομές στη νανοκλίμακα κάτω από τα 500nm καθώς εκεί θα επιτευχθεί μεγαλύτερη ομοιομορφία. Μια υπόθεση για μελλοντική μελέτη είναι να επιστρωθεί ένα πορώδες μεταλλικό φιλμ έτσι ώστε τα αντιδρώντα και τα παραπροϊόντα της αντίδρασης να έχουν την δυνατότητα να διαφύγουν μέσω των πόρων του μετάλλου και έτσι να μειωθεί η απόσταση που χρειάζεται να διανύσουν άρα και η ανομοιομορφία στον ρυθμό εγχάραξης.



Εικόνα 4. 19⁴⁴ Δεξιά (a) Φιλμ χρυσού διαμέτρου 130nm (b) Φιλμ χρυσού διαμέτρου 6μm, (c,d) Φιλμ χρυσού πλάτους 95μm. Αριστερά, Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς εγχάραξης του πυριτίου ανάλογα με το μέγεθος του μεταλλικού φιλμ που λειτουργεί ως καταλύτης.

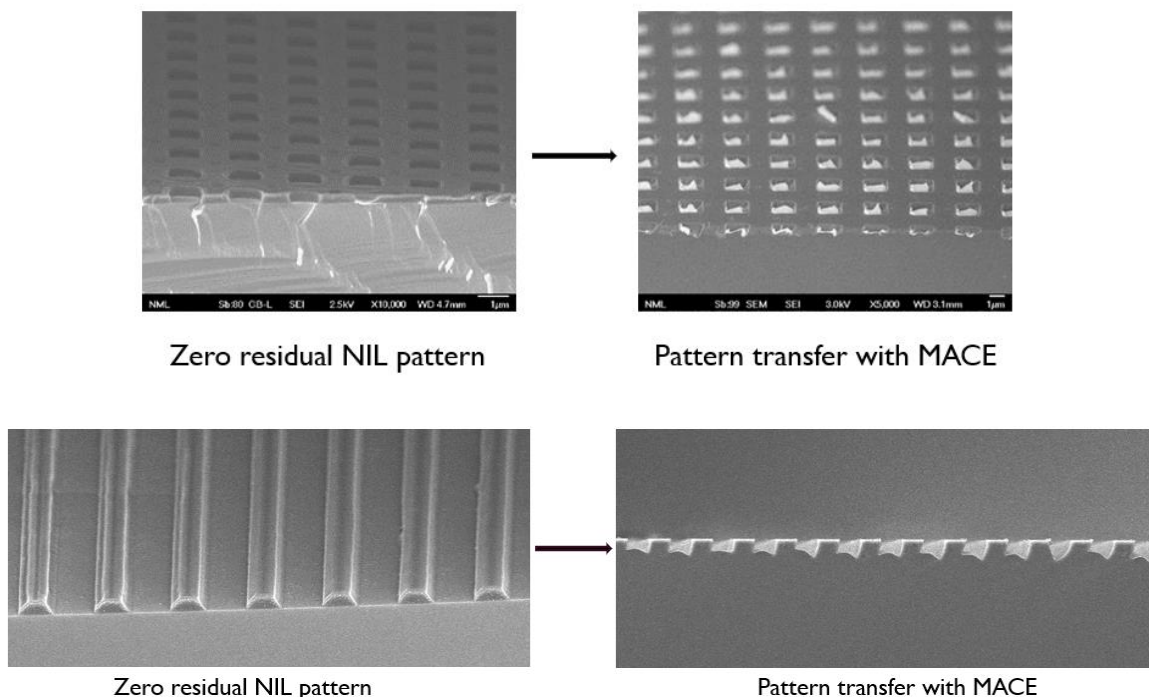
Ακόμη, υπάρχουν δημοσιεύσεις που δείχνουν την δημιουργία νανο-κολώνων μέσω MACE με την χρήση ενός πλέγματος χρυσού το οποίο φαίνεται να βυθίζεται ενιαία στο πυρίτιο χωρίς να παρουσιάζει τα παραπάνω φαινόμενα ⁴⁵. Σημειώνουμε ωστόσο ότι οι νανο-κολώνες της εικόνας 4.20 είναι διαμέτρου 100nm. Οι δημοσιεύσεις αυτές μπορούν να αποτελέσουν έναυσμα για μελλοντική μελέτη κατασκευής νανο-κολώνων με νανοεκτυπωτική λιθογραφία μηδενικού υπολειπόμενου στρώματος και στη συνέχεια εναπόθεση χρυσού για τη δημιουργία τέτοιου μεταλλικού πλέγματος.



Εικόνα 4. 20⁴⁵ Νανο-κολώνες που δημιουργήθηκαν από MACE

4.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Εν κατακλείδι, στη διπλωματική αυτή εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα αποτύπωσης μοτίβων χωρίς υπολειπόμενο στρώμα μέσω νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας και η μεταφορά τους μέσω MACE (χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από μέταλλο) στο πυρίτιο (Εικόνα 4.22). Η τεχνική αυτή στοχεύει στη δημιουργία νανοδομημένων επιφανειών από τη σκοπιά της βιομηχανικής, δηλαδή μοτίβα που εμπνέονται από αυτά που παρατηρούνται στη φύση και επιτελούν διάφορες λειτουργίες. Τα βασικά συμπεράσματα που μπορούμε να βγάλουμε από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε είναι τα εξής. Αρχικά, είναι δυνατή η αποτύπωση δομών με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα αν το αρχικό πάχος του πολυμερούς που επιστρώνεται είναι λίγο μικρότερο από αυτό που απαιτείται για να γεμίσουν πλήρως οι εσοχές της σφραγίδας. Προκειμένου οι δομές που αποτυπώνονται με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα να είναι ταυτόχρονα άρτιας γεωμετρίας απαιτείται ρύθμιση των συνθηκών αποτύπωσης και ειδικά της πίεσης και του χρόνου αποτύπωσης. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του χρόνου αποτύπωσης μειώνονται τα υπολείμματα πολυμερούς ανάμεσα στις δομές. Η δυνατότητα αυτή καθιστά δυνατή την μεταφορά των δομών στο πυρίτιο απευθείας μετά την αποτύπωση χωρίς ενδιάμεσα βήματα για την αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος που είναι υψηλού κόστους αλλά και μη συμβατά για μεγάλες επιφάνειες. Επίσης, μέθοδοι όπως η ξηρή εγχάραξη (ICP – RIE) για την αφαίρεση του υπολειπόμενου στρώματος πολλές φορές δημιουργούν τραχύτητα και παραμόρφωση των δομών και χρειάζεται μελέτη για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών ανάλογα με το είδος της δομής και το πάχος του υπολειπόμενου στρώματος. Μια ακόμη προοπτική προς διερεύνηση, είναι η δυνατότητα επίτευξης zero residual δομών και με την νανοεκτυπωτική λιθογραφία υπεριώδους (UV - NIL). Όπως έχει ειπωθεί, η μέθοδος UV-NIL, έχει προτερήματα έναντι της θερμικής καθώς είναι γρηγορότερη και δεν απαιτεί την ύπαρξη μεγάλων πιέσεων και θερμοκρασιών.



Εικόνα 4. 21 Δημιουργία μοτίβου μέσω νανοεκτυπωτικής λιθογραφίας με μηδενικό υπολειπόμενο στρώμα και μεταφορά του μοτίβου στο υπόστρωμα μέσω MACE.

Όσο αναφορά την χημική εγχάραξη του πυριτίου για τη μεταφορά των δομών στο πυρίτιο παρουσιάζει πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα. Η διαδικασία της είναι απλή και μπορεί να

πραγματοποιηθεί σε ένα χημικό εργαστήριο χωρίς ιδιαίτερο εξοπλισμό. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αρκετά εμπόδια που πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μητρών πυριτίου. Η κακή πρόσφυση του μετάλλου πάνω στο πυρίτιο σε συνδυασμό με τη φύση της χημικής εγχάραξης οδηγεί σε παραμορφώσεις του μετάλλου προκαλώντας ανομοιογένεια στις τελικές δομές όταν αυτές είναι μεγαλύτερες από 500nm. Σε δομές περίπου 500nm δεν παρατηρείται αποκόλληση και η εγχάραξη είναι επιτυχής. Ωστόσο, παρατηρείται διαφορά στον ρυθμό εγχάραξης στα άκρα και το κέντρο των δομών. Η εναπόθεση πορώδους μεταλλικού φιλμ για την διευκόλυνση της πορείας των αντιδρώντων και των παραπροϊόντων της αντίδρασης θα μπορούσε να είναι μια πιθανή λύση του προβλήματος αυτού. Βελτιώσεις μπορούν να γίνουν ακόμη και στη διαδικασία του Lift off για τη δημιουργία του μεταλλικού μοτίβου. Τα υπολείμματα μετάλλου που δημιουργούνται στα άκρα των δομών εξαιτίας της αποκοπής του χρυσού μπορούν να αποφευχθούν με τη χρήση ενός βοηθητικού στρώματος κάτω από το πολυμερές (LOR – Lift off resist) το οποίο θα εμποδίσει τη δημιουργία ενιαίου φιλμ χρυσού ώστε το πολυμερές με το χρυσό να απομακρύνεται χωρίς να υπάρχει αποκοπή. Συνολικά, η μέθοδος που διερευνήθηκε είναι αρκετά ελκυστική και έχει πολλές προοπτικές λόγω του χαμηλού της κόστους αλλά και επειδή πληροί τις προϋποθέσεις που απαιτούνται για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Όμως, βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο και απαιτείται περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση προκειμένου να μπορέσει να αναδειχθεί σε μια ανταγωνιστική μέθοδο για την κατασκευή μητρών πυριτίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M. & Rizzolio, F. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. *Molecules* **25**, 1–15 (2020).
2. Ninla Elmawati Falabiba. *Nanoscale science and technology*. (2019).
3. Papadopoulos, R. K. *Nanofabrication Principles and Applications. The Handbook of Jungian Psychology: Theory, Practice and Applications* (2012).
4. Doerk, G. S. & Yager, K. G. Beyond native block copolymer morphologies. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2**, 518–538 (2017).
5. Hasan, R. M. M. & Luo, X. Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices. *Nanomanufacturing Metrol.* **1**, 67–81 (2018).
6. Technologies, B. I. *Biomimetics: biologically inspired technologies. Materials Today* vol. 9 (2006).
7. Garg, P., Ghatmale, P., Tarwadi, K. & Chavan, S. Influence of nanotechnology and the role of nanostructures in biomimetic studies and their potential applications. *Biomimetics* **2**, (2017).
8. Zorba, V. *et al.* Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **93**, 819–825 (2008).
9. Kim, J. U., Lee, S. & Kim, T. II. Recent Advances in Unconventional Lithography for Challenging 3D Hierarchical Structures and Their Applications. *J. Nanomater.* **2016**, (2016).
10. Niewiarowski, P. H., Lopez, S., Ge, L., Hagan, E. & Dhinojwala, A. Sticky gecko feet: The role

- of temperature and humidity. *PLoS One* **3**, 1–7 (2008).
11. Clausen, J. S. *et al.* Plasmonic metasurfaces for coloration of plastic consumer products. *Nano Lett.* **14**, 4499–4504 (2014).
 12. *Springer Handbook of Nanotechnology. Springer Handbook of Nanotechnology* (2004). doi:10.1007/3-540-29838-x.
 13. Lan, H. Soft UV Nanoimprint Lithography and Its Applications. *Updat. Adv. Lithogr.* (2013) doi:10.5772/56186.
 14. Haatainen, T. *Stamp fabrication by step and stamp nanoimprinting. VTT Publications* (2011).
 15. Uğuz, H. *et al.* ce pte d M us pt. *J. Phys. Energy* **2**, 0–31 (2020).
 16. Callister, W. D. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών. Εκδ. Τζιόλα Θεσσαλονίκ, (2003).
 17. Παναγιώτου, Κ. *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών.* (2006).
 18. Schiff, H. Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **26**, 458 (2008).
 19. Δημήτρης, Α. Ιξωδοελαστικότητα [Κεφάλαιο] Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις. *Αθήνα Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. κερ 10* (2015).
 20. Yoon, H., Lee, H. & Lee, W. B. Toward residual-layer-free nanoimprint lithography in large-area fabrication. *Korea Aust. Rheol. J.* **26**, 39–48 (2014).
 21. Waves, A., Delivery, T., Godin, B., Touitou, E. & Methodist, T. *Encyclopedia of Nanotechnology. Encyclopedia of Nanotechnology* (2012). doi:10.1007/978-90-481-9751-4.
 22. References, C. *et al.* Reynolds Number. *Encycl. Microfluid. Nanofluidics* 1790–1790 (2008) doi:10.1007/978-0-387-48998-8_1358.
 23. Si, S. *et al.* A study of imprint and etching behavior on fused silica of a new tailored resist mr-NIL213FC for soft UV-NIL. *Micro Nano Eng.* **6**, 100047 (2020).
 24. Handte, T. *et al.* Manufacturing of nanostructures with high aspect ratios using soft UV-nanoimprint lithography with bi- and trilayer resist systems. *Micro Nano Eng.* **14**, 100106 (2022).
 25. Cui, Y. *et al.* Near-zero-residual layer nanoimprint based on hybrid nanoimprint soft lithography. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **121**, 371–375 (2015).
 26. Lee, H. Effect of imprinting pressure on residual layer thickness in ultraviolet nanoimprint lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **23**, 1102 (2005).
 27. Yang, K. Y., Kim, J. W., Byeon, K. J., Lee, H. C. & Lee, H. Fabrication of 70 nm-sized zero residual polymer patterns by thermal nanoimprint lithography. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 4194–4196 (2009).
 28. Fernández, A. *et al.* Residual layer-free Reverse Nanoimprint Lithography on silicon and metal-coated substrates. *Microelectron. Eng.* **141**, 56–61 (2015).
 29. Mohamed, K. Nanoimprint lithography for nanomanufacturing. *Compr. Nanosci. Nanotechnol.* **1–5**, 357–386 (2019).
 30. Li, X. Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: A review of

characteristics and applications in photovoltaics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16**, 71–81 (2012).

31. Li, X. & Bohn, W. Metal-assisted chemical etching in $\text{H}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2572 (2000).
32. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J. & Gösele, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Adv. Mater.* **23**, 285–308 (2011).
33. Peng, K. *et al.* Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 387–394 (2006).
34. Lee, C. L., Tsujino, K., Kanda, Y., Ikeda, S. & Matsumura, M. Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts. *J. Mater. Chem.* **18**, 1015–1020 (2008).
35. Peng, K., Lu, A., Zhang, R. & Lee, S. T. Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3026–3035 (2008).
36. Jeong, Y. *et al.* Enhanced Surface Properties of Light-Trapping Si Nanowires Using Synergetic Effects of Metal-Assisted and Anisotropic Chemical Etchings. *Sci. Rep.* **9**, 1–9 (2019).
37. Chartier, C., Bastide, S. & Lévy-Clément, C. Metal-assisted chemical etching of silicon in $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$. *Electrochim. Acta* **53**, 5509–5516 (2008).
38. Huang, Z. *et al.* Oxidation rate effect on the direction of metal-assisted chemical and electrochemical etching of silicon. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10683–10690 (2010).
39. Zhang, M. L. *et al.* Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4444–4450 (2008).
40. Han, H., Huang, Z. & Lee, W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today* **9**, 271–304 (2014).
41. Micro Resist Technology. mr-I 8000R Thermoplastic Polymer for Nanoimprint Lithography with Improved Release Properties. 1–4 (2012).
42. Anokhina, K. Technical report , IDE 1056 , October 2010 Investigation of Metal-assisted Si Etching for Fabrication of Nanoimprint Lithography Stamps Thesis submitted to the. (2010).
43. Mohan, D. G. *et al.* Accepted Manuscript. *Mater. Today Proc.* **27**, 0–31 (2019).
44. Bien, D. C. S., Lee, H. W. & Saman, R. M. Fabrication of high aspect ratio silicon nanochannel arrays. *ECS Solid State Lett.* **1**, (2012).
45. Chang, S. W., Oh, J., Boles, S. T. & Thompson, C. V. Fabrication of silicon nanopillar-based nanocapacitor arrays. *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010).