

# Tecniche di deposizione dei Materiali

**Prof. Piero Cosseddu, Ph. D.**

Dept. of Electrical and Electronic Engineering  
University of Cagliari (Italy)

**Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici Avanzati**  
**A.A. 2015-2016**

- Classificazione dei materiali elettrici
- Evaporazione termica
- Sputtering
- CVD del parylene
- Spin coating
- Drop casting

# Classificazione dei materiali

Sulla base della conducibilità elettrica  $\sigma$

- materiali isolanti ( $\text{SiO}_2$ , PVA, parylene, PVP, Mylar®...);
- materiali semiconduttori (pentacene, 6T, P3HT,  $\text{C}_{60}$ );
- materiali conduttori (metalli, PEDOT...);

Sulla base del loro stato fisico

- materiali solidi;
- materiali liquidi o solubili (inclusi i **photoresist**);

# Evaporazione Termica

Principio fisico di base: lo stato fisico di un materiale **dipende** dalla temperatura a cui si trova quel particolare materiale

**Incrementando la temperatura ( $T \uparrow$ )**

- Alcuni materiali solidi fondono e poi si trasformano in vapore
- Altri solidi passano direttamente allo stato gassoso (sublimano).

# Evaporazione Termica

Quali materiali vengono depositati con questa tecnica?

Materiali conduttori (metalli) → Au, Al, Ag

Materiali semiconduttori → small molecules

L'evaporazione di questi materiali avviene all'interno di una camera in cui si pratica un **vuoto** particolarmente elevato (*high vacuum thermal evaporation*).

# Evaporazione Termica

Cosa si intende per alto vuoto?

$10E-3 \rightarrow 10E-9$  Torr, (pressione atmosferica 760 Torr)

Perché l'evaporazione avviene in alto vuoto?

- 1) Bassa pressione significa bassa concentrazione di molecole di **ossigeno e acqua** che **possono incorporarsi** o reagire chimicamente con il materiale
- 2) **La pressione di vapore della maggior parte dei materiali solidi è molto bassa**, lavora a basso vuoto permette anche a questi materiali di poter evaporare
- 3) Le molecole di materiale evaporato possono viaggiare in linea retta direttamente verso il substrato, il **libero cammino medio delle molecole che evaporano è maggiore della distanza sorgente-campione**

# Evaporazione Termica

Il libero cammino medio di una molecola è proporzionale alla pressione ed è dato da:

$$\lambda = \frac{kT}{4\pi\sqrt{2}r^2 p}$$

$r$  è il raggio molecolare (distanza di collisione) e  $p$  è la pressione.

Per pressioni intorno a  $10^{-8}$  torr

$$\lambda = 5 \text{ km}$$

## Classificazione del vuoto

Generalmente si individuano 6 categorie di vuoto:

- Low Vacuum (LV) 25 to 760 Torr
- Medium Vacuum (MV)  $10^{-3}$  to 25 Torr
- High Vacuum (HV)  $10^{-6}$  to  $10^{-3}$  Torr
- Very High Vacuum (VHV)  $10^{-9}$  to  $10^{-6}$  Torr
- Ultrahigh Vacuum (UHV)  $10^{-12}$  to  $10^{-9}$  Torr
- Extreme Ultrahigh Vacuum (XHV)  $<10^{-12}$  Torr

*AVS (American Vacuum Society) Reference*

Unita' di misura per la pressione: Pascal [Pa], mbar, Torr, atm, ...

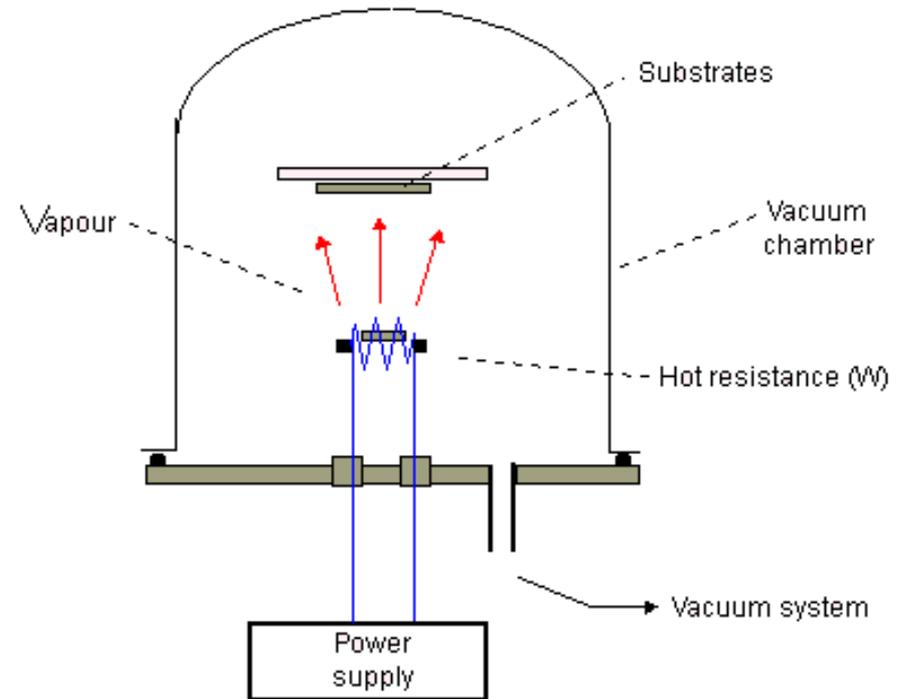
Fattori di conversione:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 \sim 10^{-2} \text{ mbar}$   
 $1 \text{ mbar} = 0.75006 \text{ Torr}$

# Evaporazione Termica

## Schema di un evaporatore termico

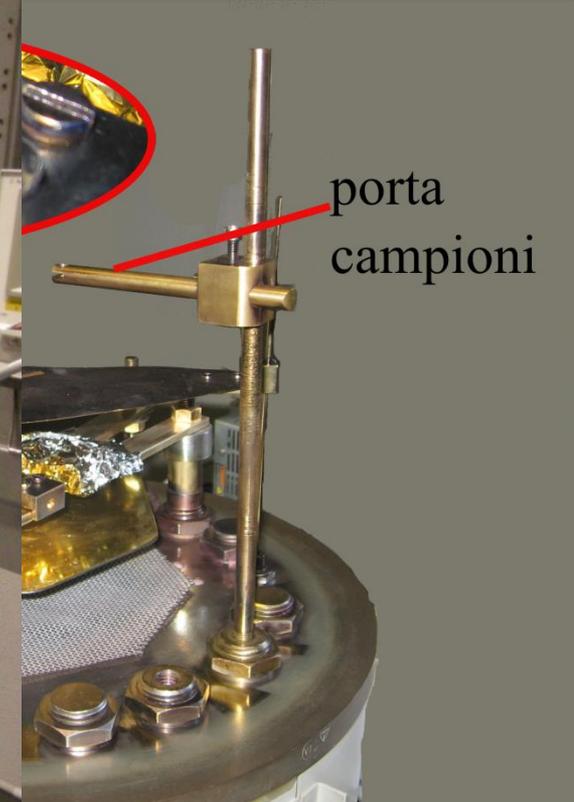
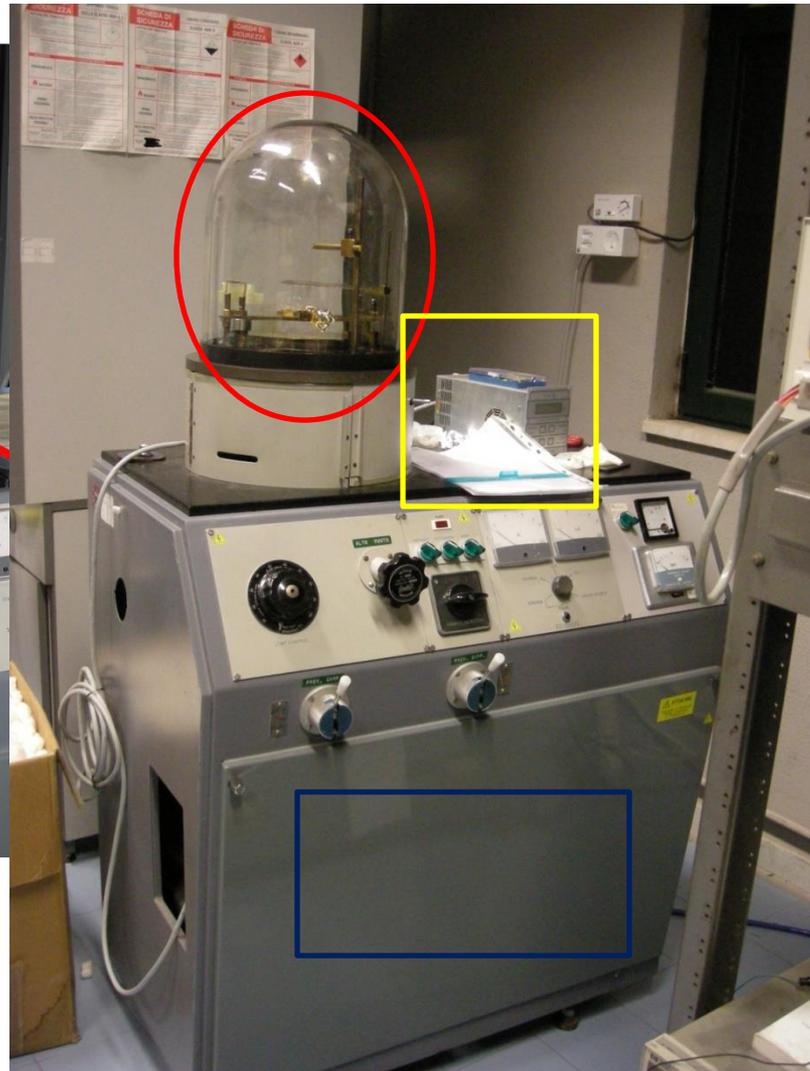
Il materiale che deve essere evaporato viene posto all'interno di un piccolo contenitore chiamato "crogiolo". Il crogiolo viene riscaldato e portato a temperature molto elevate, tali da consentire l'evaporazione del materiale stesso.

Il materiale evapora e condensa sulle superfici più fredde con cui viene a contatto



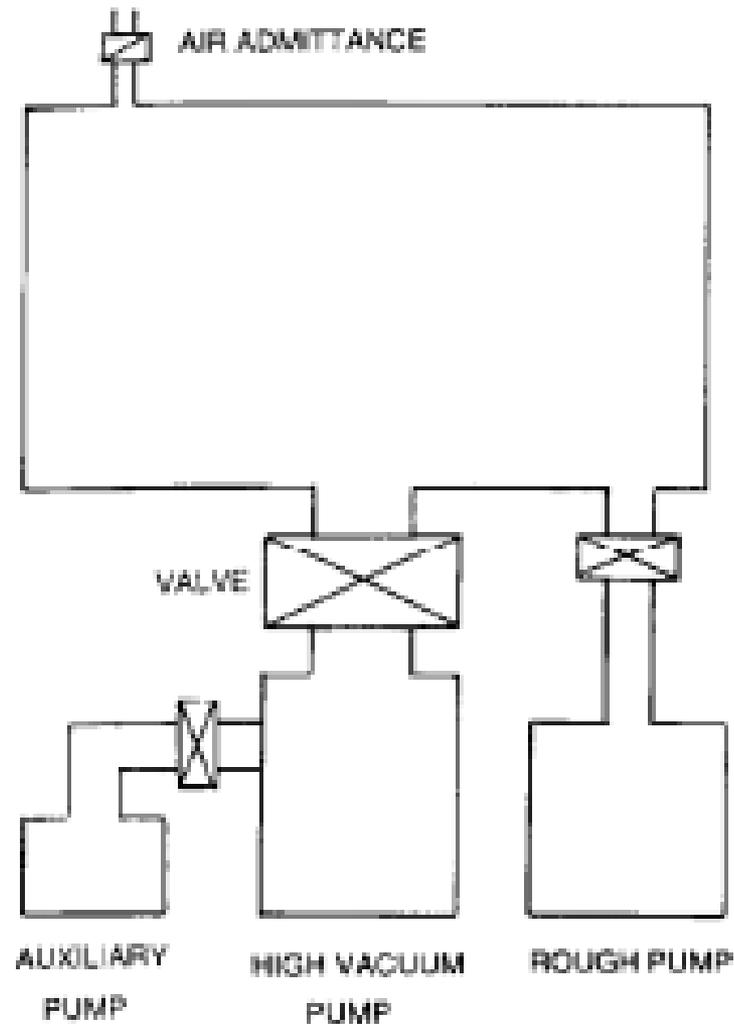
Materiali ad alto peso molecolare non possono essere depositati in questo modo, perché tendono a decomporsi e non evaporano

# Evaporazione Termica

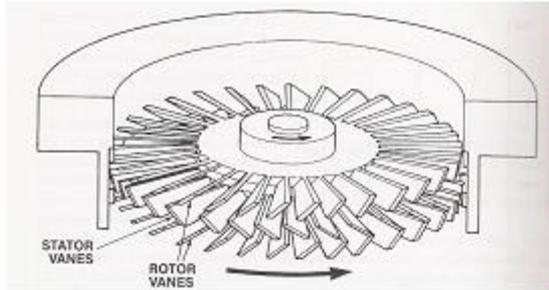


# Evaporazione Termica

## Schema di un evaporatore termico



## UHV: pompa turbomolecolare



- ✓ Turbina a flusso assiale, che massimizza l'efficienza volumetrica per un dato diametro e volume.
- ✓ Consiste in una serie di rotori (13) e statori (12) concentrici.
- ✓ Le forze esterne sono simmetriche sul perimetro → alto bilanciamento che permette elevate velocità'.
- ✓ Il pompaggio avviene essenzialmente per trasferimento di quantità' di moto dalla superficie rotante al gas.
- ✓ Non c'è superficie esposta alternativamente ad alta e bassa pressione. Importante in UHV per ridurre gli effetti di degassaggio.
- ✓ Lubrificazione ad olio o a grasso; raffreddamento ad acqua o ad aria.

### MECCANISMO DI FUNZIONAMENTO.

L'inclinazione delle palette massimizza la probabilità che le molecole vengano "spinte" nella direzione del flusso e minimizza la prob. di "backstreaming".

#### **Inclinazione delle palette:**

- ✓ Poco inclinate per massimizzare la velocità' di pompaggio.
- ✓ Molto inclinate per massimizzare il rapporto di compressione.

In pratica si sceglie una via di mezzo e inclinazioni diverse per le diverse coppie rotore/statore.

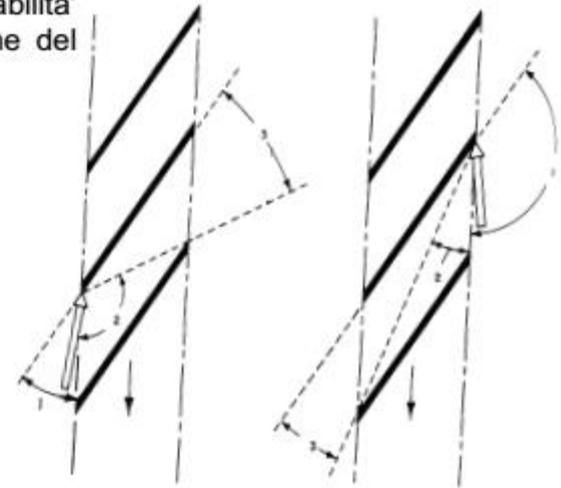
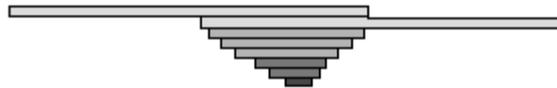


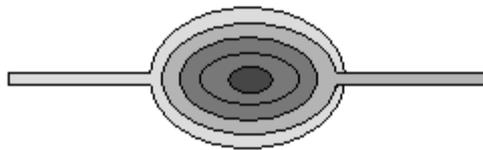
Figure 7.6 Transmission angles for a moving blade row.

# Evaporazione Termica

Crogiolo → materiale ad altissima temperatura di fusione (W ,  $T = 3422\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



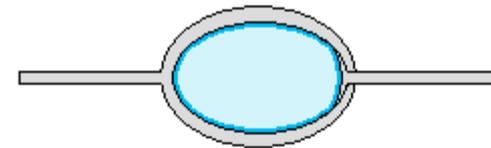
Crogiolo - visione laterale



Crogiolo - visione dall'alto



Crogiolo - visione laterale



Crogiolo - visione dall'alto

# Evaporazione Termica

Da cosa dipende la velocità con cui avviene il processo di evaporazione termica?

Sperimentalmente si rileva che:

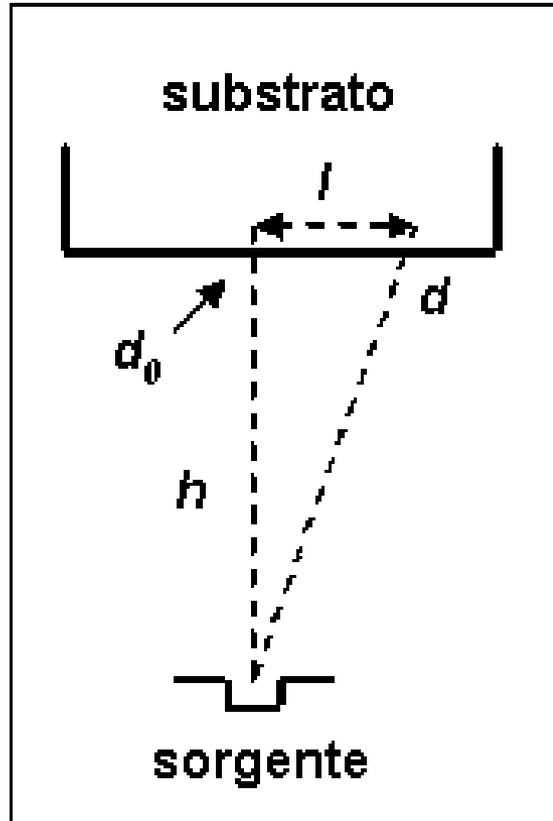
$$\Phi_e = c \cdot \frac{(P_e - P_h)}{\sqrt{T}}$$

La velocità di evaporazione aumenta:

- 1) al diminuire della temperatura  $T$ ;
- 2) al diminuire della pressione  $P_h$  (aumento del livello di vuoto)

# Evaporazione Termica

Geometria dell'evaporazione termica



$$d = d_0 \cdot \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^\alpha}$$

con  $\alpha$  che varia a seconda del tipo di sorgente

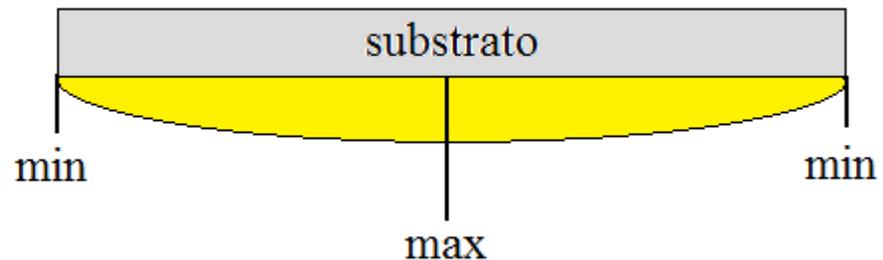
# Evaporazione Termica

Lo spessore del materiale evaporato **non** è uniforme.

$$d = d_0 \cdot \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^\alpha}$$

max per  $l = 0$

min per  $l = l_{\max}$

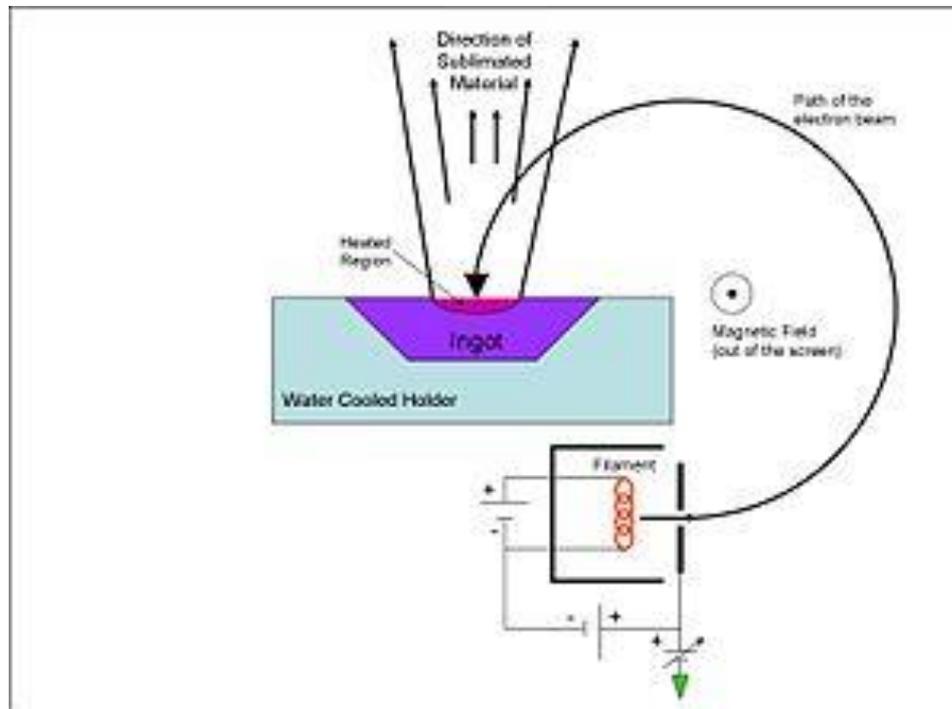


# Electron beam evaporation

È una tecnica utilizzata per evaporare materiali con una elevata  $T$  di evaporazione (metalli, ceramiche etc.)

Non viene utilizzata per l'evaporazione di semiconduttori organici, che generalmente hanno  $T$  di evaporazione relativamente basse

Il materiale da evaporare viene immesso in un crogiolo



# Electron beam evaporation

Un filamento surriscaldato emette per effetto termoionico degli elettroni, i quali vengono convogliati, tramite un campo magnetico applicato, verso il crogiolo

Gli elettroni urtano il materiale, perdono energia cinetica e di conseguenza inducono un riscaldamento locale, che fa sì che il materiale evapori

In questo modo possono essere raggiunte temperature ben al di sopra dei  $3500^{\circ}\text{C}$

Il grado di purezza del materiale depositato è in genere molto elevato

# Sputtering

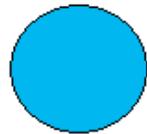
Principio fisico di base:

una particella elettricamente carica, soggetta all'azione di un campo elettrico esterno, viene **accelerata** e acquisisce un'elevata energia cinetica.

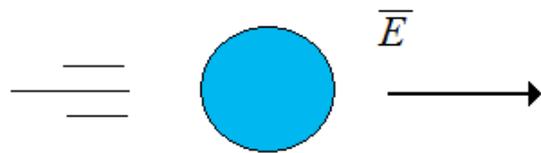
Se questa particella colpisce un bersaglio (*target*) trasferisce ad esso una parte della sua energia cinetica

l'energia cinetica trasferita durante l'urto può essere tale da erodere il bersaglio, “strappando” ad esso gli atomi con cui la particella ha urtato.

# Sputtering



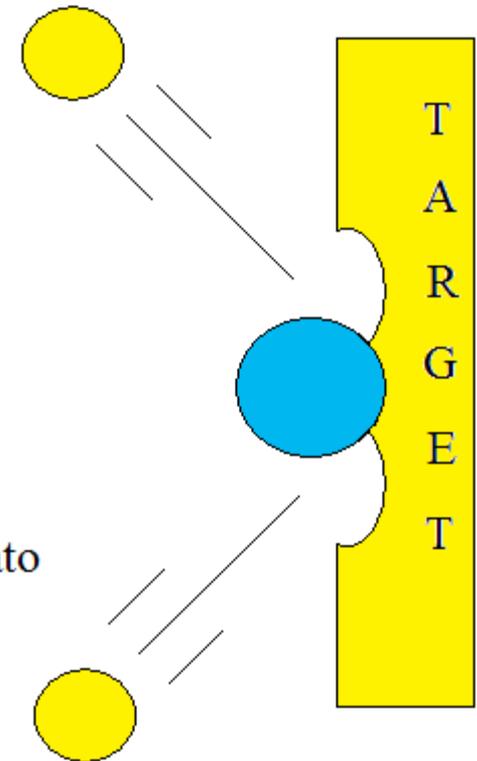
1) particella carica (ione) immobile



2) particella carica accelerata dal campo elettrico

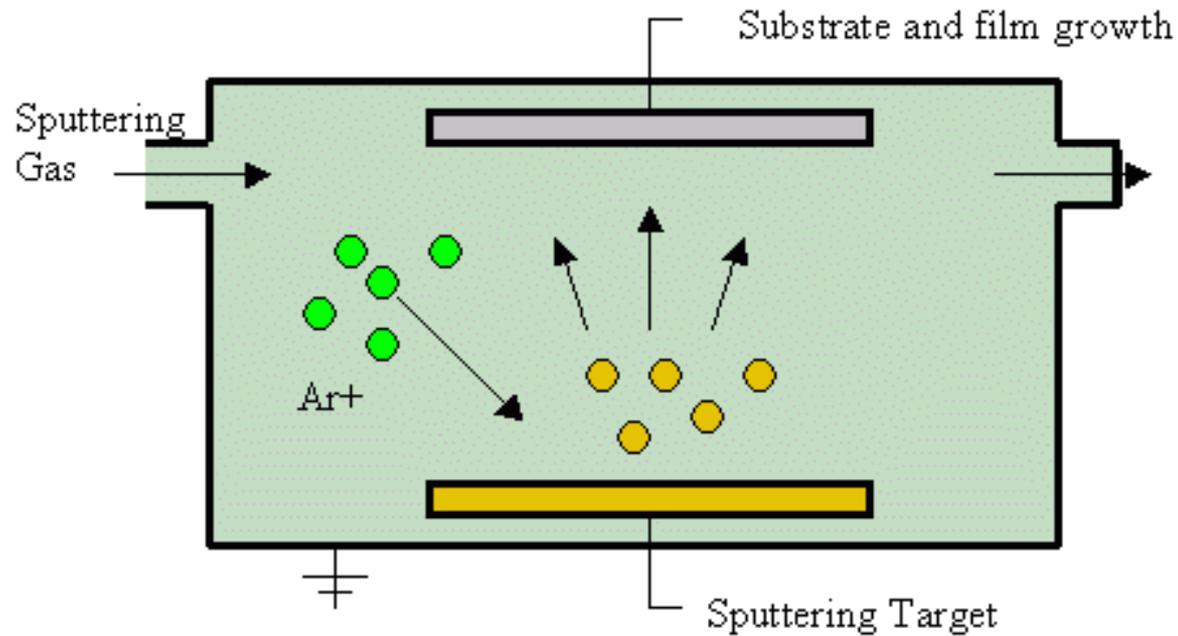
3) erosione del target da parte dello ione accelerato

a loro volta gli ioni erosi dal target vengono accelerati e collidono col target stesso, contribuendo alla sua erosione (*cascata di collisioni*)



# Sputtering

## Struttura generale di uno sputter

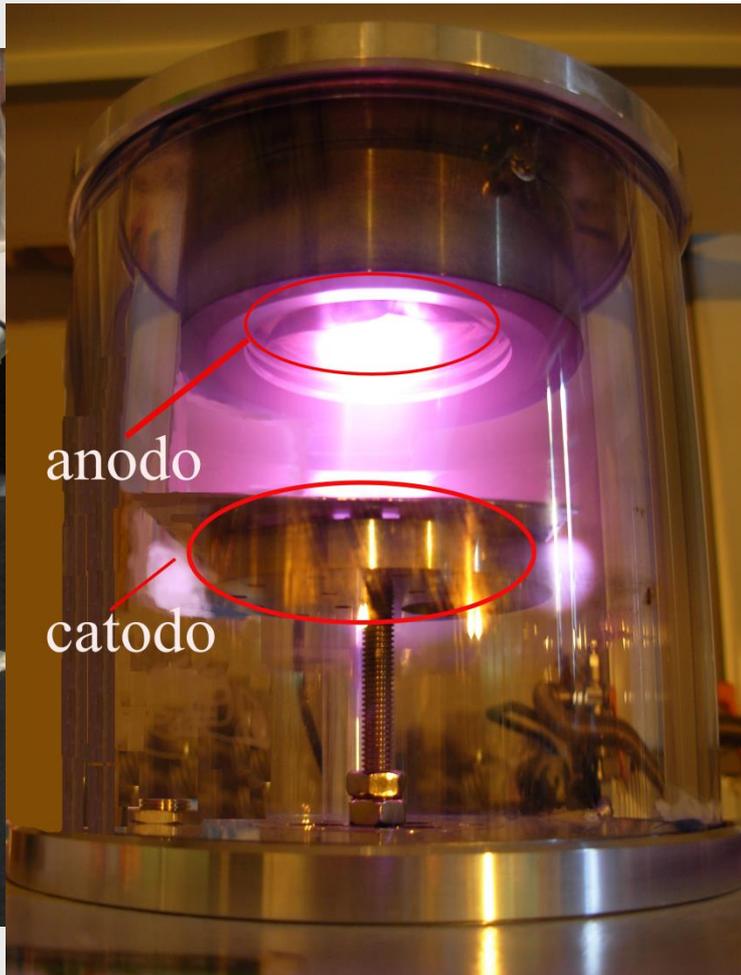


# Sputtering

target in Au

plasma con aria

possibilità di selezionare l'energia degli ioni incidenti



# Sputtering

Lo sputtering consente la deposizione di un layer di materiale caratterizzato da uno spessore tendenzialmente *uniforme*.

La bontà del processo di sputtering viene valutata attraverso un parametro detto **resa di sputtering** (*sputtering yield*) → il numero di atomi erosi dal bersaglio per ogni ione incidente.

È una quantità che dipende dai seguenti parametri:

- massa dello ione incidente
- massa degli atomi del bersaglio
- energia di legame interatomico nel solido
- angolo di incidenza
- energia dello ione incidente

# Chemical vapor deposition

**Definizione:** tecnica che consiste nel depositare su una determinata superficie un certo materiale allo stato gassoso;

raggiunta la superficie, il materiale va incontro ad una serie di trasformazioni chimico – fisiche, in particolare si solidifica ricoprendo il substrato con uno strato sottile (*thin film*).

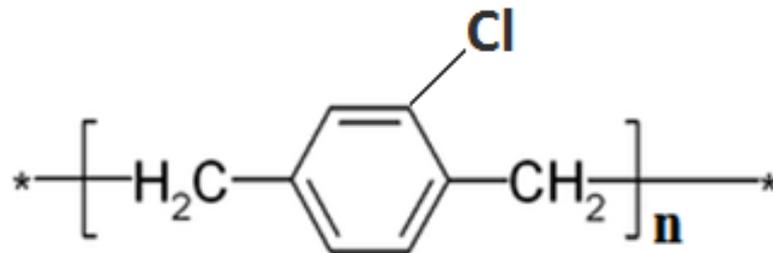
Quali materiali si depositano con questa tecnica?

**PARYLENE**

## Parylene

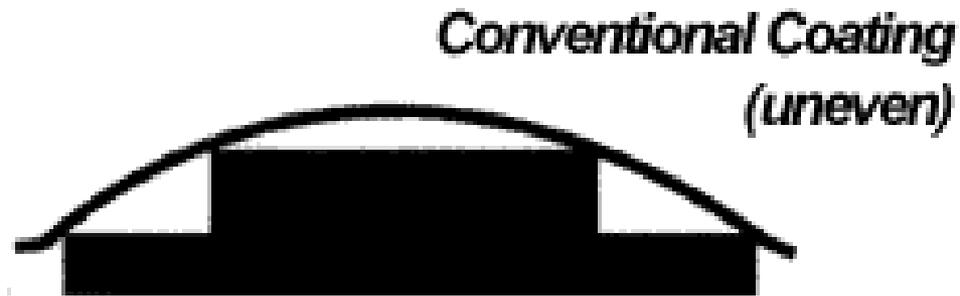
Parylene è il nome col quale comunemente si indica una famiglia di polimeri chiamati, secondo le regole IUPAC, **poly (para - xylylenes)**.

Il particolare composto che usiamo nel nostro laboratorio è noto col nome di **poly (chloro - para - xylylene)**, o più semplicemente, **parylene C**.



# Chemical vapor deposition

- ✓ Eccellente **dielettrico**;
- ✓ Trasparente;
- ✓ Buone proprietà (pressioni);
- ✓ Resistente
- ✓ Insolubile
- ✓ Resistente elettromagn
- ✓ Biocompat



alle



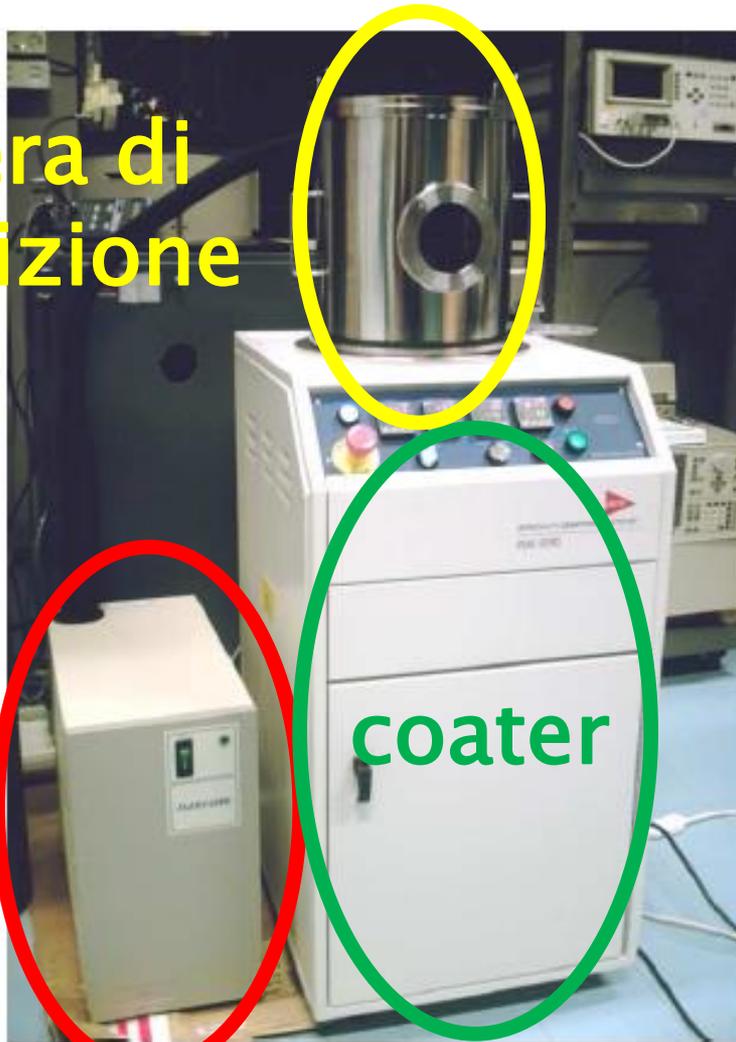
onde

# Chemical vapor deposition

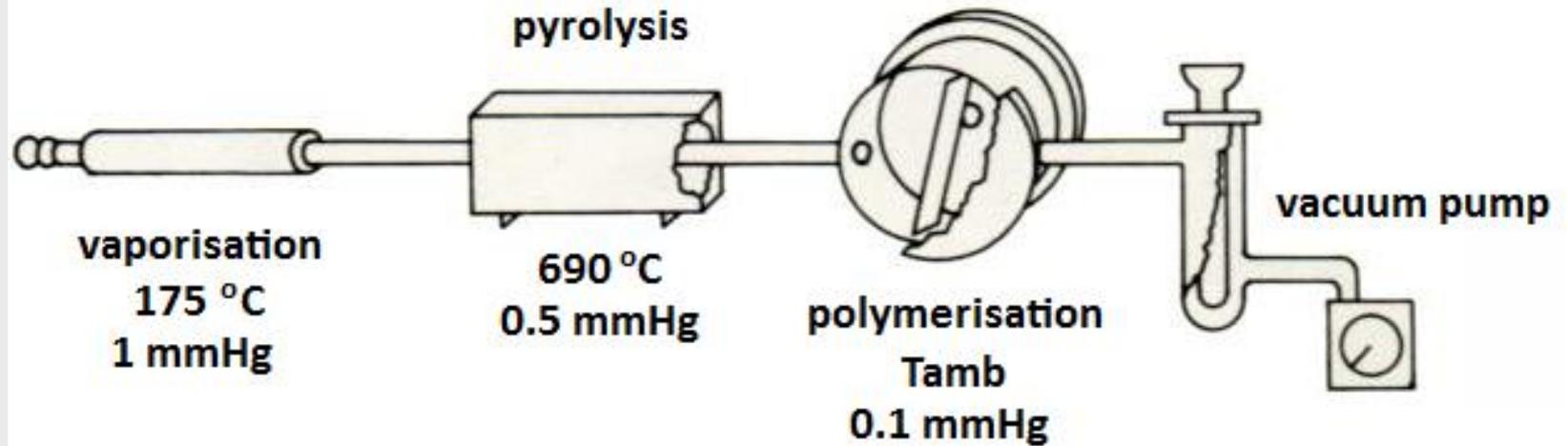
camera di  
deposizione

chiller

coater



# Chemical vapor deposition



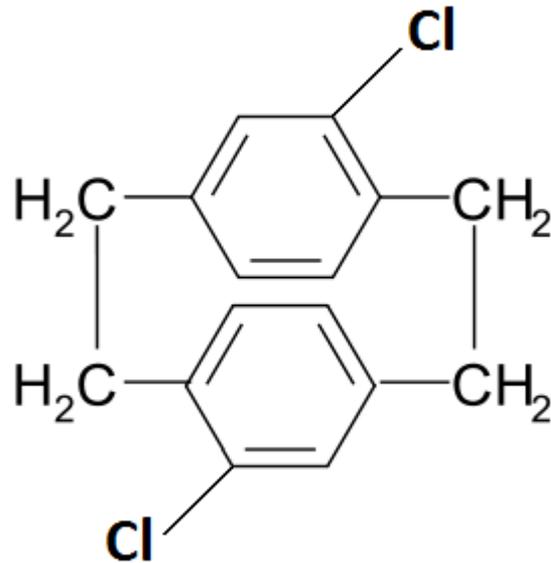
# Chemical vapor deposition

Il processo di deposizione è relativamente complesso e si articola in tre fasi distinte:

## **1) Vaporizzazione del dimero:**

Il materiale di partenza è una molecola costituita da due monomeri di parylene; si presenta in forma solida, l'aspetto è quello di piccoli grani sferici di colore bianco.

# Chemical vapor deposition



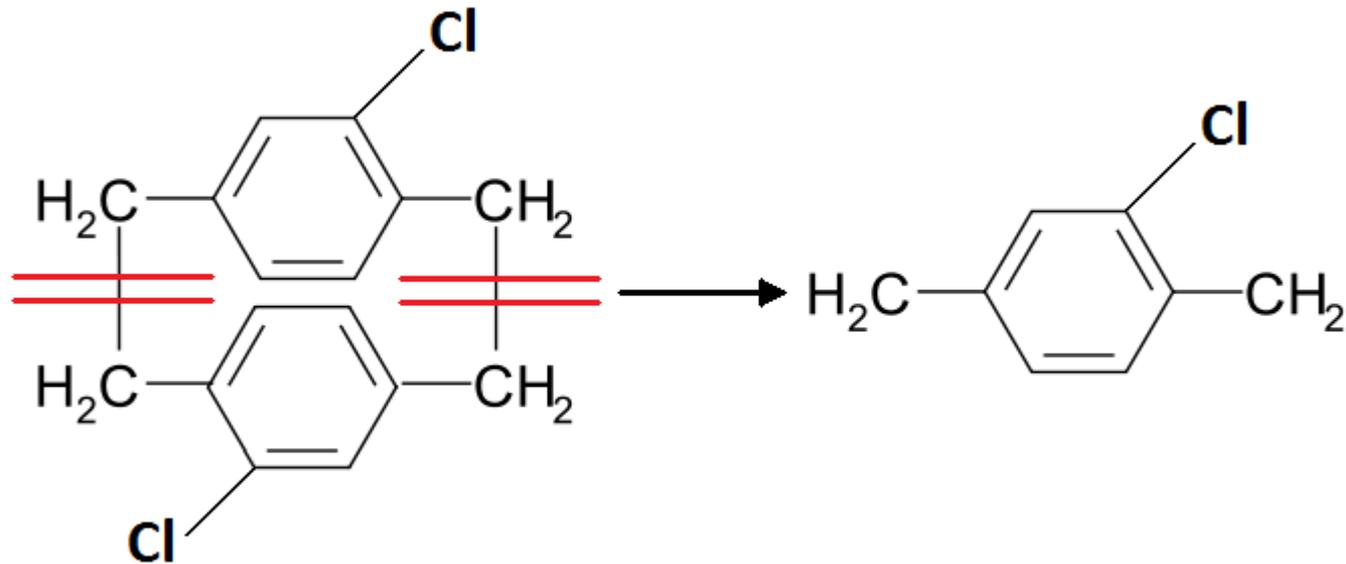
Il dimero è inserito all'interno di una camera, detta "vaporizzatore", nella quale viene portato ad una pressione di circa **1 mmHg** e una temperatura di **175 °C**, in corrispondenza della quale il dimero sublima.

# Chemical vapor deposition

## 2) Pirolisi dei vapori di dimero

I vapori del dimero vengono convogliati in una camera chiamata fornace; in questa camera, alla temperatura di circa **690 ° C** e ad una pressione di **0.5 mmHg**, le molecole di dimero vanno incontro ad un processo di scissione chimica detto “**pirolisi**”: il legame tra i due monomeri si rompe e dalla fornace fuoriescono vapori costituiti da singoli monomeri.

# Chemical vapor deposition

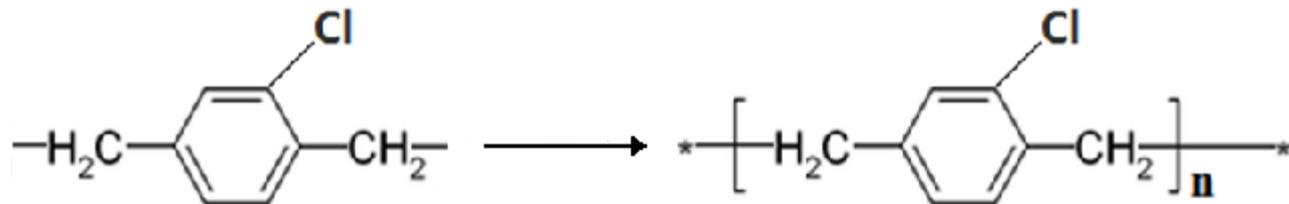


I vapori del monomero vengono convogliati all'interno della camera di deposizione vera e propria.

# Chemical vapor deposition

## 3) Polimerizzazione

I vapori del monomero raggiungono la camera di deposizione nella quale, a temperatura ambiente e con una pressione pari a circa 0.1 mmHg, avviene il fenomeno di polimerizzazione vero e proprio.



# Deposizione da fase liquida

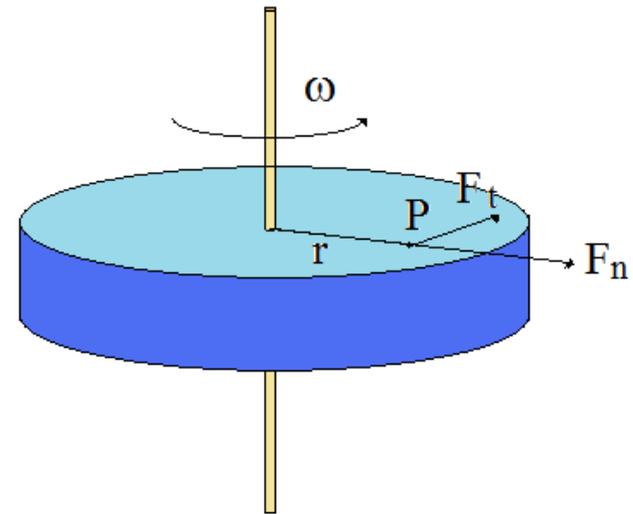
# Spin coating

*to coat* → ricoprire una superficie con uno strato di liquido

*to spin* → girare

Principio fisico di base: si consideri un disco in rotazione intorno ad un certo asse

$$F_n = F_{cf} = -k\omega^2 r$$



# Spin coating

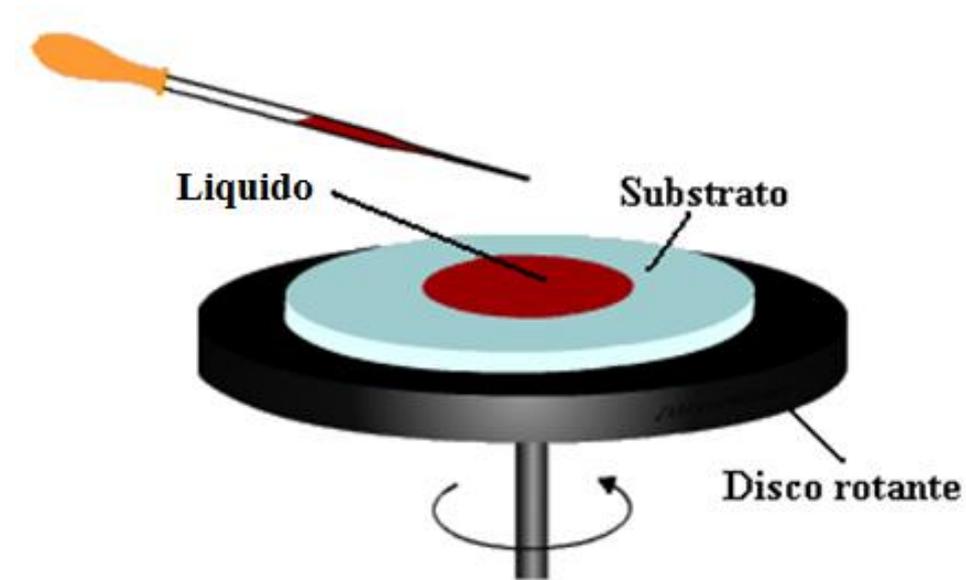
Un certo volume di fluido poggiato in corrispondenza del punto P subisce l'azione della forza centrifuga e tende ad **allontanarsi** dal centro del disco.

→ Se depositiamo sulla superficie del disco una certa quantità di un opportuno liquido e poi facciamo rotare il disco stesso, tale liquido tenderà a distribuirsi *in modo uniforme* sulla superficie rotante.

→ Inoltre, poiché la forza che agisce sulle particelle del fluido dipende da  $\omega$ , variando la velocità di rotazione è possibile variare lo spessore del film depositato

# Spin coating

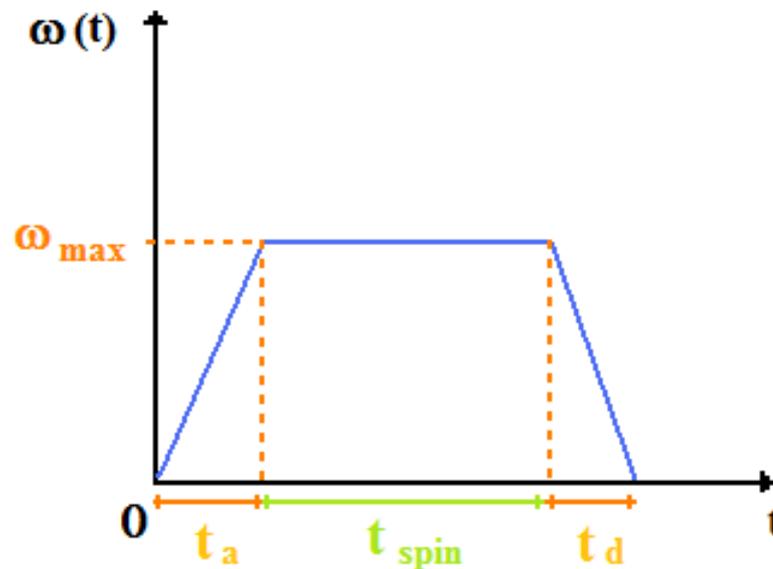
Lo spin coating è una tecnica utilizzata per depositare uno strato di materiale uniforme (allo stato liquido) su un supporto solido piano.



# Spin coating

Parametri di spin coating:

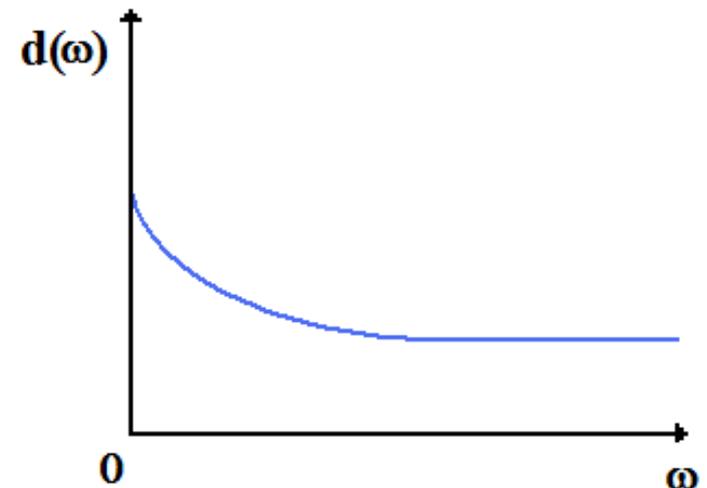
- acceleration time;
- spin time;
- spin speed;
- deceleration time.



# Spin coating

In che modo lo spessore  $d$  del film depositato dipende dalla velocità di rotazione  $\omega$ ?

$$d(\omega) = c_0 \cdot \left( \frac{\sqrt{\omega}}{2 \cdot (1 - c_0) \cdot K \cdot \omega^2} \right)^{1/3}$$



**si noti, per  $\omega \gg 0$ , la saturazione della curva**

# Drop casting

*to cast a drop* → far cadere un goccia

## Principio fisico di base:

una piccola quantità di soluzione depositata su una superficie posta ad una temperatura sufficientemente elevata subisce una trasformazione di fase

il solvente evapora e sulla superficie rimane un layer solido costituito da molecole del soluto.

# Drop casting

Il drop casting è una tecnica utilizzata per la deposizione di liquidi su superfici (preferibilmente piane).

Dopo aver prelevato un'opportuna quantità del liquido da depositare (mediante una pipetta o un microdosatore), il liquido viene lasciato gocciolare sulla superficie.

Tale superficie può trovarsi a temperatura ambiente oppure essere opportunamente riscaldata.

L'evaporazione del solvente può avvenire all'aria o in atmosfera controllata.

# Tecniche di Patterning: Fotolitografia

**Piero Cosseddu, Ph. D.**

Dept. of Electrical and Electronic Engineering  
University of Cagliari (Italy)

**Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici Avanzati**  
**A.A. 2015/2016**

- **Soft Lithography: Introduzione**
- **Tecniche di Soft Lithography**
- **Realizzazione dei microtimbri**
- **Applicazioni: Organic Field Effect Transistors (OFETs)**

# Sommario

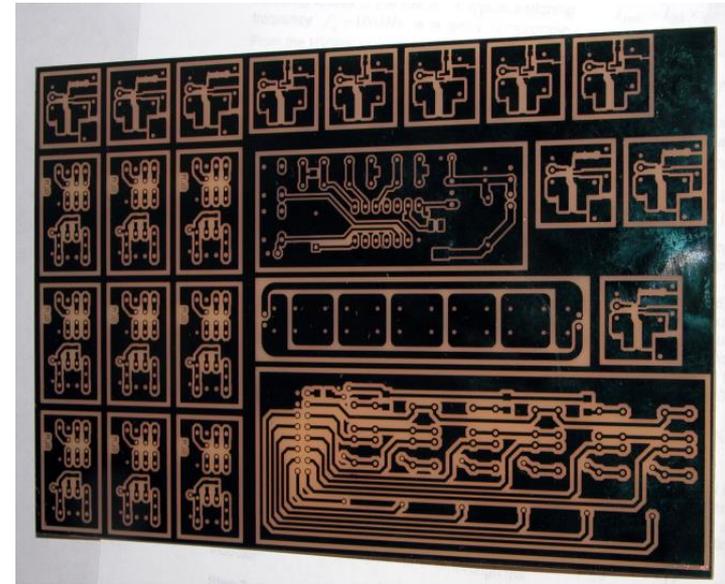
La fabbricazione di un circuito richiede la realizzazione di strutture planari quali piste metalliche aventi una geometria ben definita.

## Processo Fotolitografico

Dal greco “photos”, “lithos” e “graphein”

La fotolitografia è il processo attraverso il quale un tracciato (pattern) viene trasferito su un sottile strato di materiale sensibile (fotoresist) alla radiazione elettromagnetica

Il substrato sul quale tale tracciato deve essere realizzato, viene ricoperto da un film di materiale fotosensibile, il fotoresist



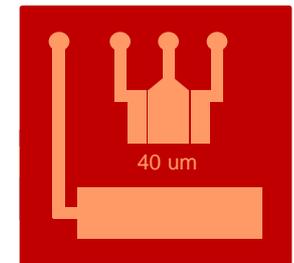
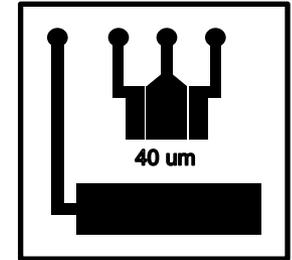
# Sommario

L'immagine del tracciato viene definita su una pellicola fotografica.

Il tracciato può essere riprodotto su una sottile pellicola di materiale fotosensibile depositato nel substrato sul quale si intende trasferire il tracciato.

Dopo aver posizionato la maschera sul fotoresist, con l'esposizione ad una opportuna radiazione elettromagnetica si possono impressionare le zone non schermate.

Il trasferimento delle sagome dal fotoresist impressionato al substrato sottostante avviene attraverso un processo di rimozione selettiva (etching): il resist viene rimosso mediante attacco chimico e non costituisce un elemento permanente.



# Sommario

Il processo consiste quindi in differenti passi:

- Deposizione del fotoresist
- Asciugatura del fotoresist
- Impressionamento (esposizione UV)
- Sviluppo del fotoresist
- Etching del metallo
- Rimozione del fotoresist

# Il fotoresist

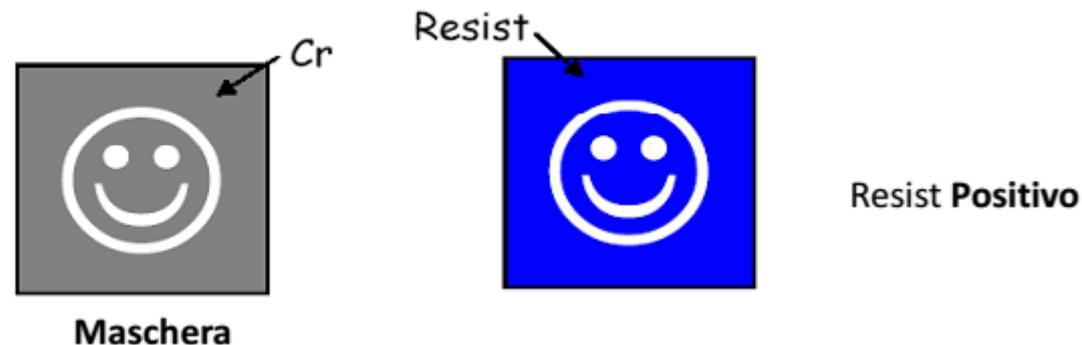
Materiale solubile fotosensibile, può essere di due differenti tipologie:

## Fotoresist positivo

Le parti esposte alla radiazione depolimerizzano divenendo solubili in appositi solventi (soluzione di sviluppo)

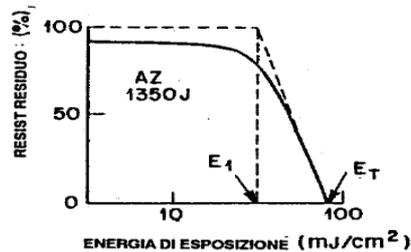
Il fotoresist non esposto è attaccabile dalla soluzione di sviluppo.

Riproduce l'immagine in positivo della maschera.

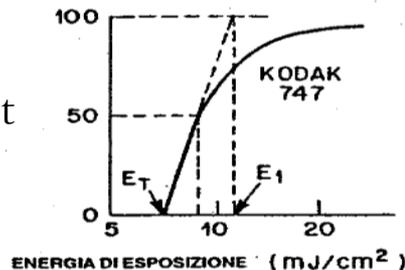


# Il fotoresist

Fotoresist  
positivo



Fotoresist  
negativo



## Sensibilità

L'energia richiesta per produrre solubilità completa nelle regioni esposte

Corrisponde all'energia di soglia  $E_T$  per la totale solubilità

**Rapporto di contrasto**  $\gamma \equiv [\ln(E_T/E_1)]^{-1}$

Indica quanto rapidamente il resist si dissolve nel solvente per un dato incremento dell'energia di esposizione.

## Sensibilità

L'energia richiesta per conservare il 50% dello spessore originale della pellicola di resist nella zona esposta

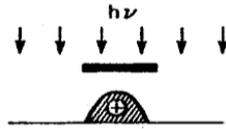
**Rapporto di contrasto**  $\gamma \equiv [\ln(E_1/E_T)]^{-1}$

Indica quanto rapidamente il resist si dissolve nel solvente per un dato incremento dell'energia di esposizione.

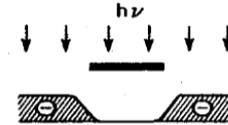
I valori di  $\gamma$  sono paragonabili; l'energia per unità di area richiesta per l'impressionamento del resist negativo è inferiore di un ordine di grandezza rispetto al resist positivo. Un sistema di litografia caratterizzato da una data energia di esposizione richiede inferiori di esposizione se si utilizza un resist negativo.

# Il fotoresist

Sezioni dell'immagine nel resist dopo lo sviluppo



Fotoresist  
positivo



Fotoresist  
negativo

I bordi dell'immagine sul resist corrispondono alla posizione in cui l'energia ottica totale assorbita è pari a all'energia di soglia  $E_T$ .

I bordi non sono allineati verticalmente rispetto ai bordi presenti sulla maschera a causa di effetti di diffrazione.

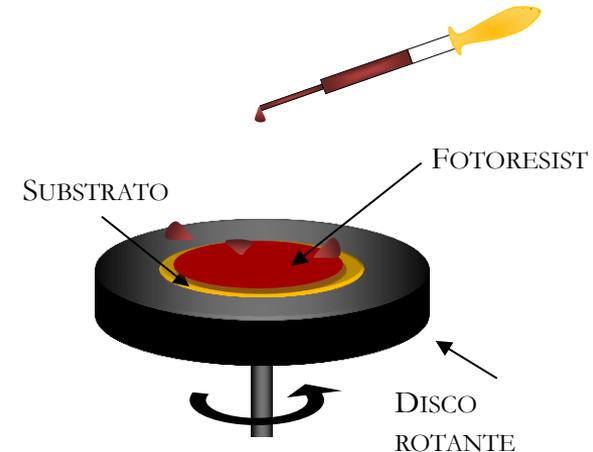
L'assorbimento del solvente in fase di sviluppo comporta un certo rigonfiamento del resist negativo che dunque presenta risoluzioni inferiori rispetto ai resist positivi.

# Deposizione del fotoresist

Il substrato deve essere ricoperto con uno strato uniforme di fotoresist.

Lo spessore del resist in fase liquida può essere controllato effettuando la deposizione per centrifugazione (spin coating).

1. Il resist viene depositato sul substrato collocato su un supporto ruotante.
2. Il disco viene messo in rotazione ad una velocità sufficientemente elevata da consentire la distensione della soluzione per effetto della forza centrifuga.

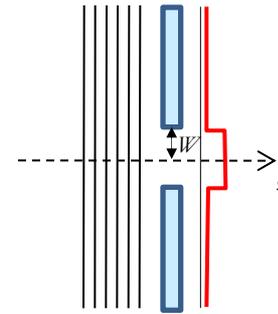
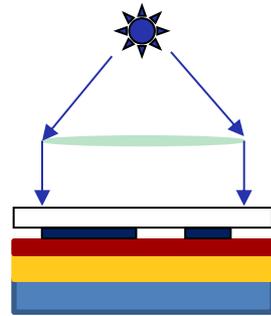


Lo spessore della soluzione dipende dalla velocità con cui viene accelerato il disco e dalla durata della centrifugazione.

Il resist depositato viene fissato mediante cottura a caldo (40 °C).

# Impressionamento del resist

Contatto



Risoluzione  $\cong 1$   
 $\mu\text{m}$

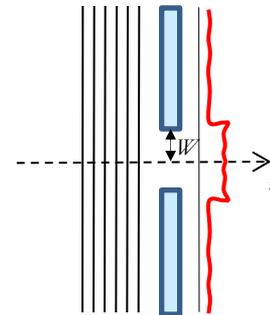
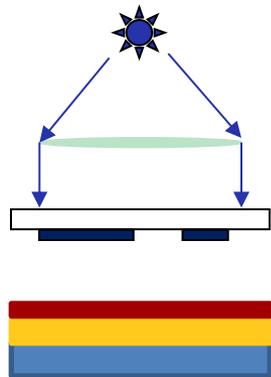
Una particella di polvere può essere inclusa nel maschera causando “difetti” e non solo. Sarebbe necessario operare in “[camera depolverizzata](#)”

Risoluzione

$$l_m \cong \sqrt{\lambda g}$$

$\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione  
 $g$  = spaziatura tra la maschera e il resist

Prossimità

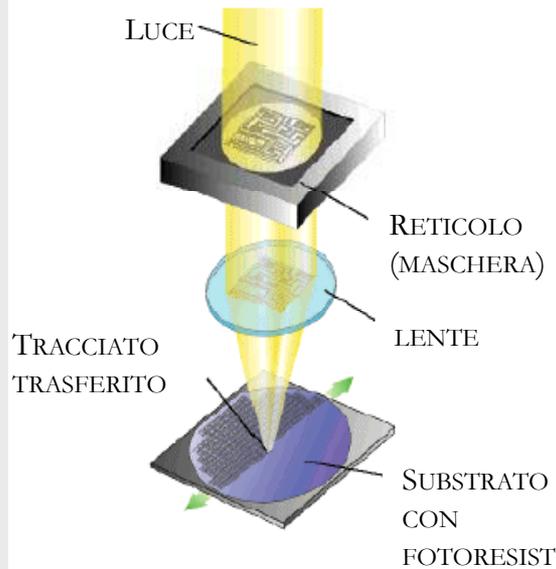


Risoluzione  $\cong 2 \div 5$   
 $\mu\text{m}$

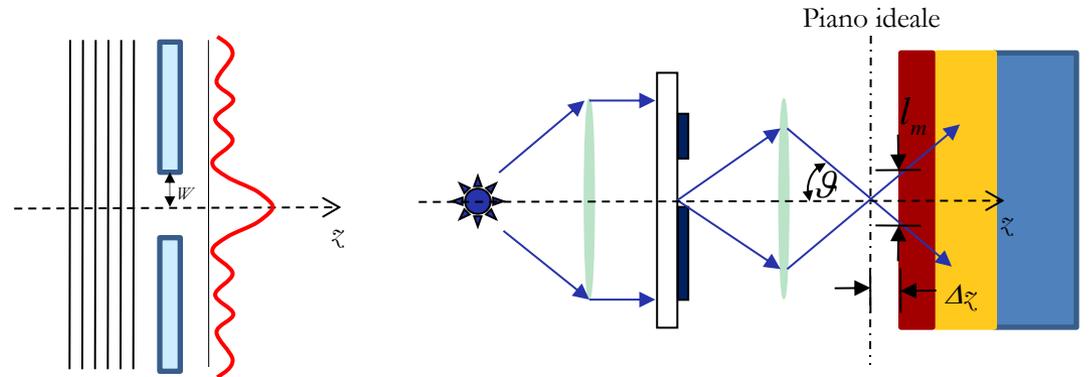
La spaziatura per quanto piccola provoca un fenomeno di diffrazione Fresnel della luce ai bordi delle sagome presenti sulla maschera

# Impressionamento del resist

L'immagine della sagoma presente sulla maschera viene proiettata sul resist.



La risoluzione è limitata dalla diffrazione di Fraunhofer



$$l_m = \frac{\lambda}{NA} \quad NA = n \sin \theta$$

$NA = \text{apertura numerica}$

$$\Delta z = \frac{\pm l_m / 2}{\tan \theta} \approx \frac{n \lambda}{2(NA)^2}$$

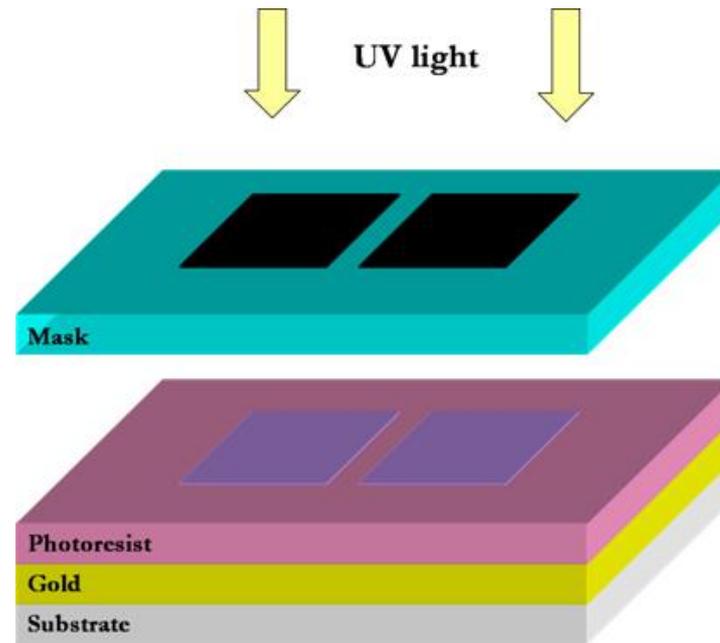
$n$  = indice di rifrazione del immagine

$\theta$  = semiampiezza del cono di luce convergente a un'immagine puntiforme

La risoluzione può migliorare incrementando  $NA$  e riducendo la lunghezza d'onda  $\lambda$ .

I sistemi di proiezione possono raggiungere risoluzioni di  $1,5 \mu\text{m}$

# Impressionamento del resist



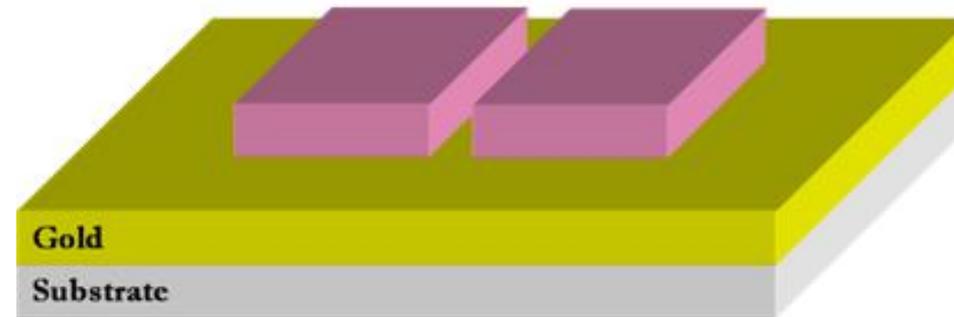
Una maschera viene quindi interposta tra la sorgente di radiazione UV e il campione (un film metallico depositato su un substrato, sul quale abbiamo depositato il materiale fotosensibile)

La radiazione UV viene schermata dalle parti opache della maschera

Solo le parti esterne vengono impressionate, e per questo solo loro potranno essere rimosse durante il successivo processo di sviluppo

# Sviluppo del resist

## Photoresist development



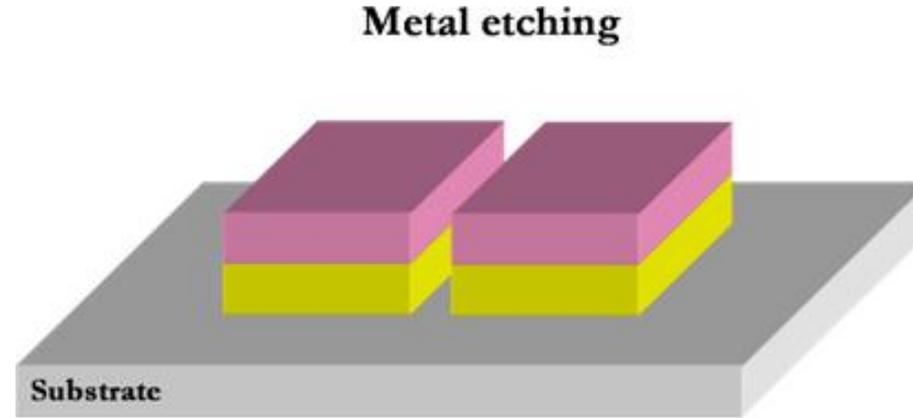
L'interazione della radiazione UV con il film di fotoresist ne modifica le proprietà chimiche, rendendolo solubile in determinate soluzioni.

(al contrario, nei fotoresist positivi, l'interazione del film con la radiazione UV rende il film insolubile nelle parti esposte)

La maggior parte dei fotoresist positivi sono solubili in soluzioni di NaOH (7 g/l di H<sub>2</sub>O) chiamato liquido di sviluppo

Dopo aver immerso il campione impressionato nel liquido di sviluppo (per un certo intervallo di tempo che dipende dalla tipologia e dallo spessore del film di fotoresist), occorre risciacquare il campione con acqua deionizzata

# Etching del metallo



Il campione viene immerso in una soluzione "etchante" (dall'inglese to etch)

A seconda del materiale da rimuovere vengono utilizzati differenti soluzioni

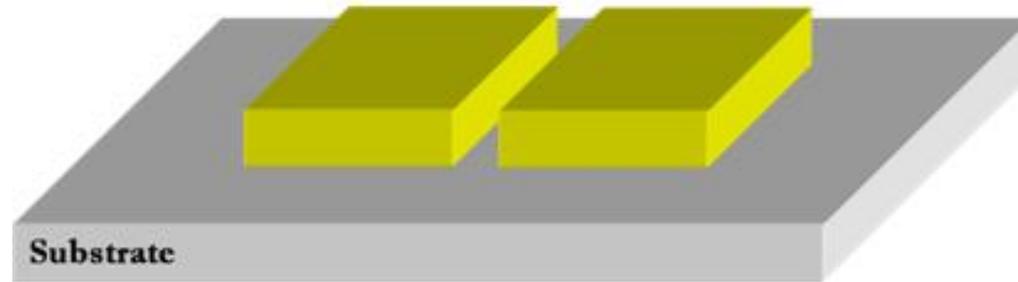
Au → KI (ioduro di potassio)

Al → HF (acido Fluoridrico)

In seguito il campione viene risciacquato con acqua deionizzata e asciugato con un flusso di azoto

# Rimozione del resist in eccesso

## Photoresist Remotion



A questo punto il campione può essere pulito dal resist non necessario

In genere, la maggior parte dei resist, sono solubili in acetone

Risciacquo in acetone e in seguito acqua deionizzata

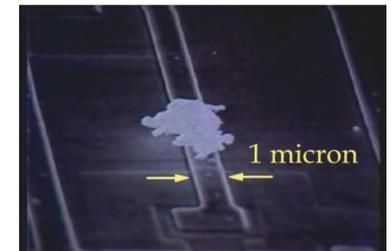
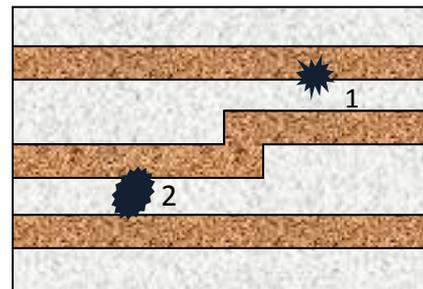
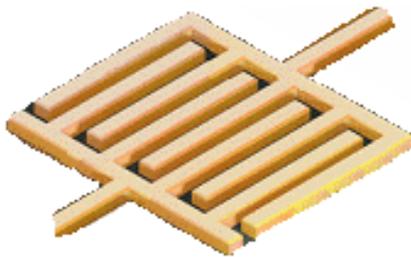
Asciugo il campione con un flusso di azoto

# Problematiche

La deposizione di particelle di polvere sul substrato o sulle maschere introduce la presenza di difetti tali che possono compromettere il funzionamento del dispositivo.

Una particella di polvere aderente alla maschera o depositata sul substrato si comporta come una sagoma opaca sulla maschera stessa e come tale potrà essere trasferita al tracciato sottostante.

La particella 1 potrebbe strozzare il flusso di corrente in una pista metallica, mentre la 2 potrebbe cortocircuitare due regioni due regioni conduttrici rendendo il circuito inutilizzabile.



# Tecniche di Patterning: Soft Lithography

**Piero Cosseddu, Ph. D.**

Dept. of Electrical and Electronic Engineering  
University of Cagliari (Italy)

- **Soft Lithography: Introduzione**
- **Tecniche di Soft Lithography**
- **Realizzazione dei microtimbri**
- **Applicazioni: Organic Field Effect Transistors (OFETs)**

# Introduzione

## Soft Lithography:

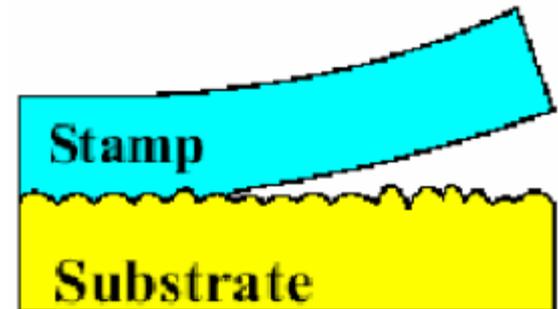
Insieme di tecniche di patterning basate sull'uso di **microtimbri**, realizzati con **materiali elastici (soft)**

Il materiale utilizzato è generalmente il Polydimethylsiloxane (PDMS)  
*Sylgard<sup>TM</sup> 184, Dow Corning*



La natura elastica del materiale permette di realizzare un **“Conformal Contact”** su qualsiasi superficie

**Ideale per un processo di stampa**



# Soft Lithography: perché?

## Limiti FotoLitografia:

- Risoluzione limitata da diffrazione ottica (100 - 250 nm)
- Costosa (al salire della risoluzione)
- Solo strutture in 2D

## Limiti Inkjet Printing:

- Risoluzione limitata (5-10 $\mu$ m)
- Compatibilità solventi degli inchiostri e hardware stampante
- Solo strutture in 2D

# Soft Lithography: perché?

## Vantaggi SoftLitografia:

- Risoluzione elevata (10-30nm)

*Non è limitata dalla diffrazione ottica*

- Poco costosa anche su grandi aree

*unico investimento, master ad elevata*

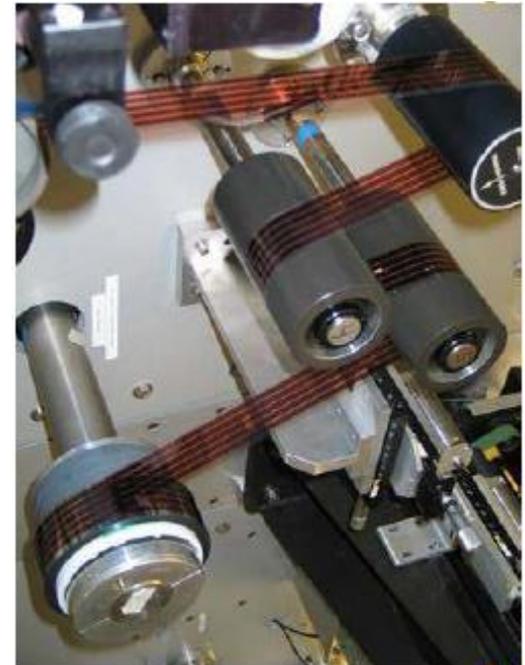
*risoluzione da 1 master >100 timbri*

*1 timbro >1000 timbrate*

- Strutture in 2D e 3D

- Brevi tempi di sviluppo e realizzazione

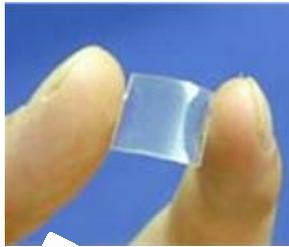
*Roll to Roll*



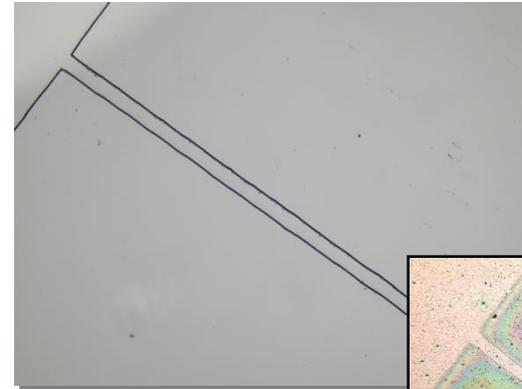
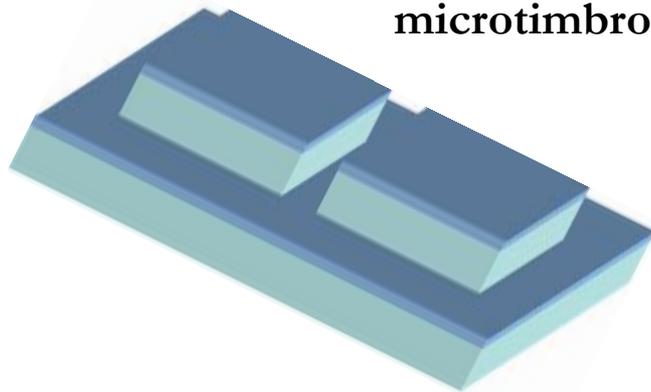
# Introduzione

## Soft Lithography:

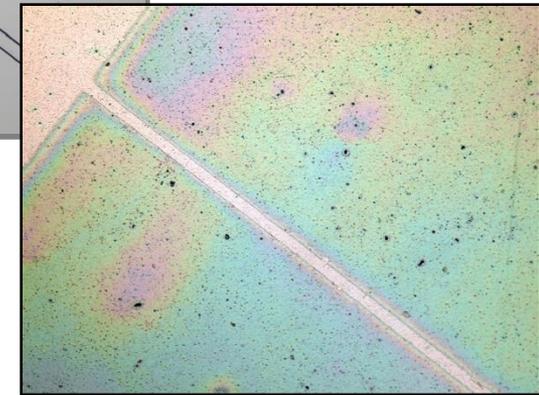
- I microtimbri dovranno riprodurre esattamente il disegno che si intende trasferire su una data superficie
- Inchiostro differente a seconda delle applicazioni



microtimbro



Disegno stampato



# Introduzione

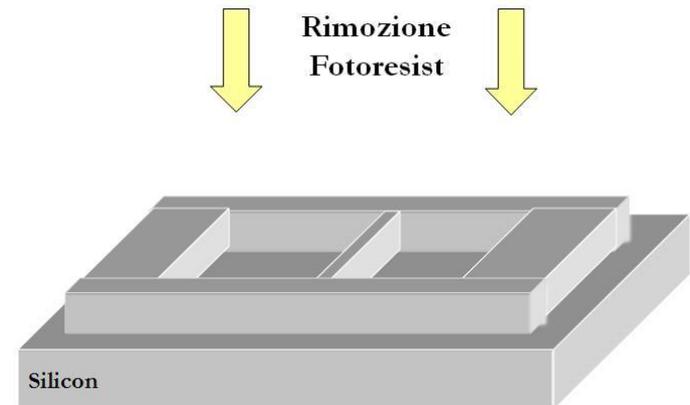
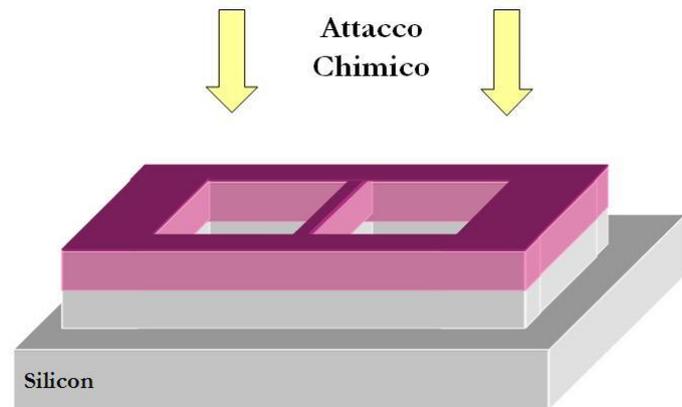
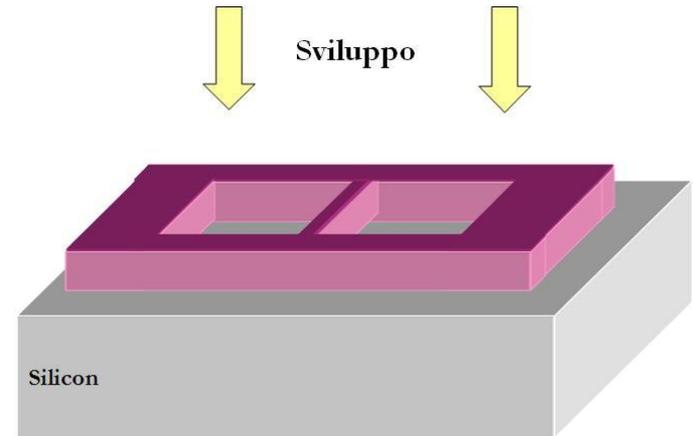
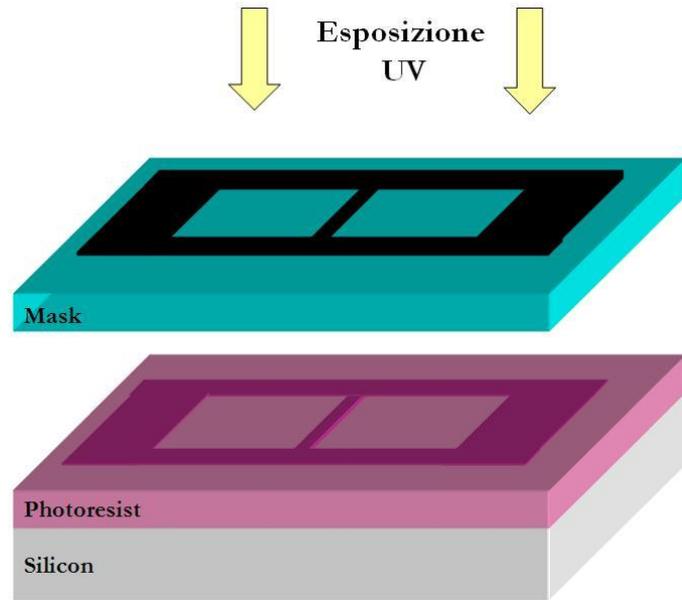
## Soft Lithography:

- Replica Molding (REM)
- Microtransfer Molding ( $\mu$ TM)
- MicroMolding in Capillaries (MIMIC)
- Nano Imprinting
- MicroContact Printing ( $\mu$ CP)

## Come realizzare un timbro?

- Realizzazione del Master (Stampo)
- Trattamento del polimero (PDMS)

# Realizzazione del Master



# Realizzazione del Master

Master ad elevata risoluzione

Fotolitografia (fino a 100 – 250nm)

Tecniche alternative:

- Electron Beam Lithography
- Focussed Ion Beam Lithography

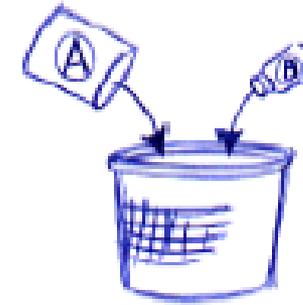
Necessitano di un film di resist sensibile ad elettroni o ioni

- Focussed Ion Beam Lithography
- Proximal Probe Lithography

Tecniche costose e non adatte per realizzare pattern su grandi aree

# Realizzazione del timbro

*Sylgard™ 184, Dow Corning*  
Elastomero PDMS  
Agente di cross linking  
Rapporto 10:1



**Si mescola accuratamente**

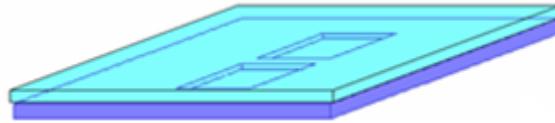


**Problemi: Bolle d'aria**  
**Trattamento sottovuoto**



# Realizzazione del timbro

Si versa il liquido sul master

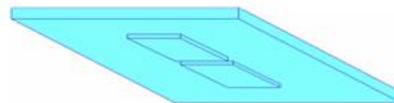


Trattamento termico:  
100°C per 1h

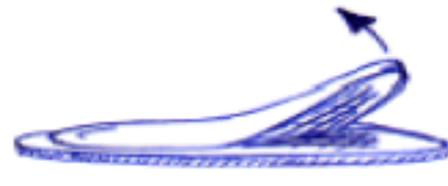
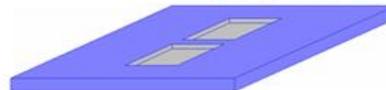


Rimozione del film dal substrato

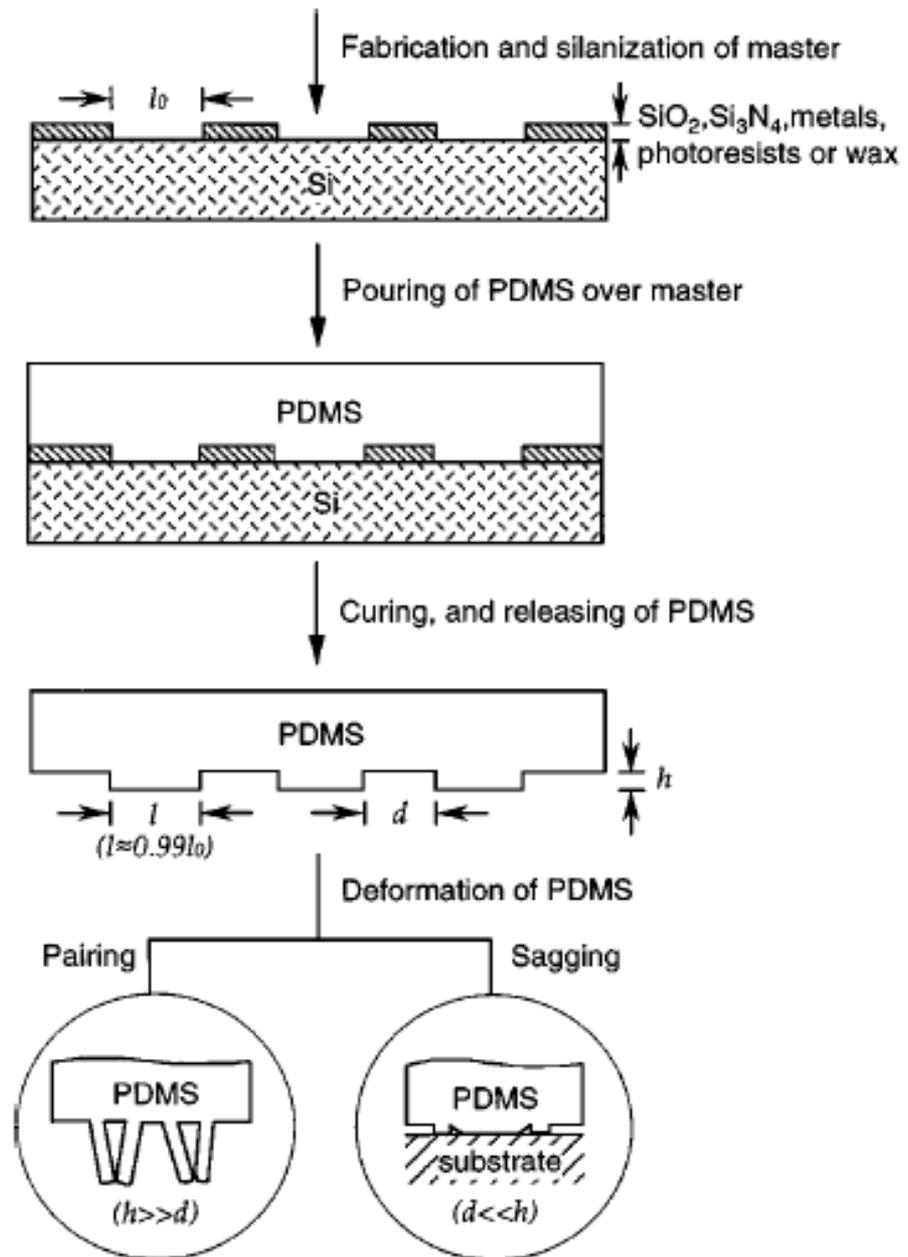
PDMS rubber stamp



Peeling off

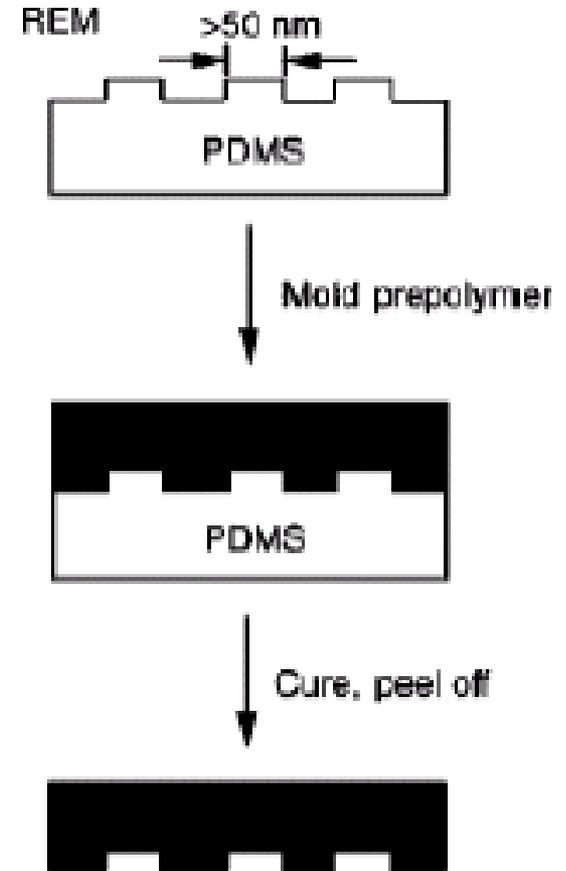


# Realizzazione del timbro



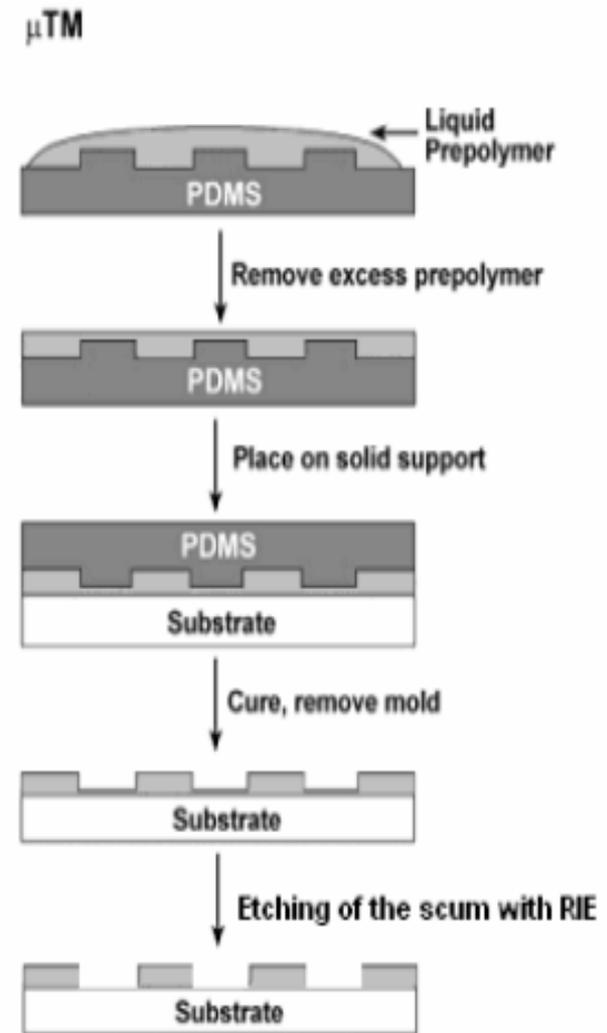
# Replica Molding

- Generare più copie di una determinata struttura partendo da un singolo master
- Le strutture replicate sono il complementare (negativo) della struttura di base
- Le strutture replicate sono simili al master



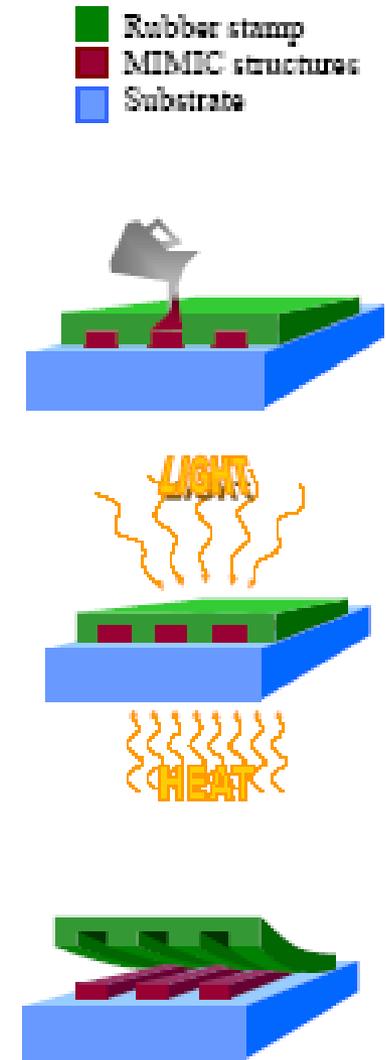
# MicroTransfer Printing ( $\mu$ TP)

- Un prepolimero viene versato su uno stampo in PDMS
- Lo stampo viene messo a contatto con il substrato
- Tramite un opportuno trattamento il prepolimero viene fatto indurire
- Formazione della struttura finale e rimozione dello stampo
- La struttura finale è il negativo di quella iniziale



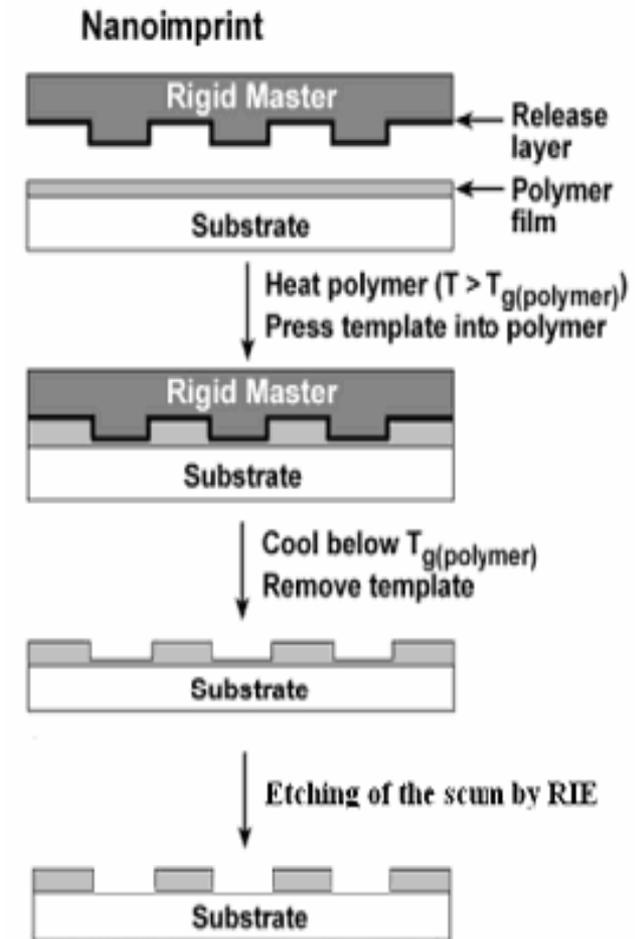
# MicroMolding in Capillaries (MIMIC)

- Il timbro presenta un rete di scanalature
- Un prepolimero (a bassa viscosità) riempie per effetto capillare le scanalature
- Tramite un opportuno trattamento il prepolimero viene fatto indurire
- Formazione della struttura finale e rimozione dello stampo
- La struttura finale è il negativo di quella iniziale



# Nano Imprinting

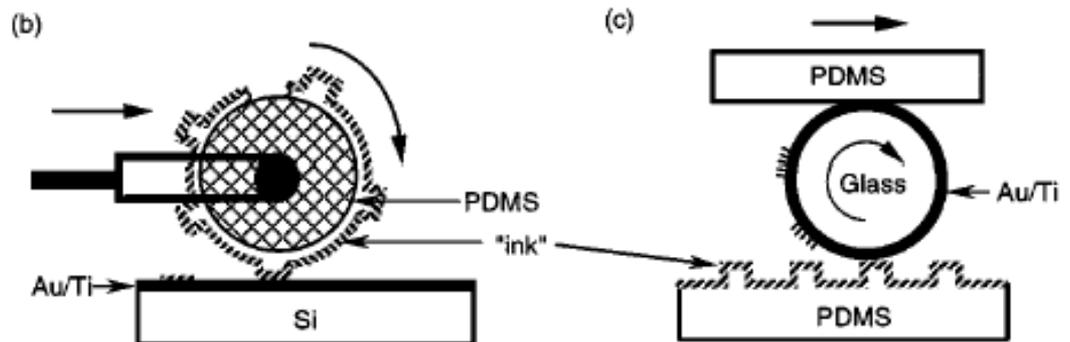
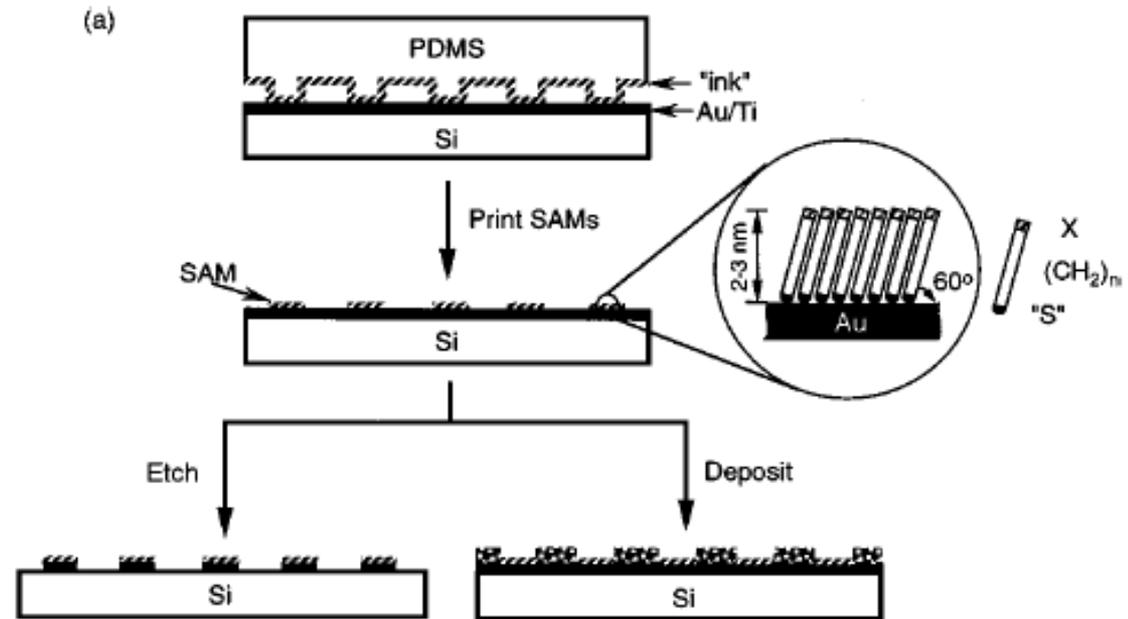
- Facendo pressione creo sul polimero la replica (negativo) del timbro
- Trattamento termico o UV
- Formazione della struttura finale rimozione dello stampo
- La struttura finale è il negativo di quella iniziale



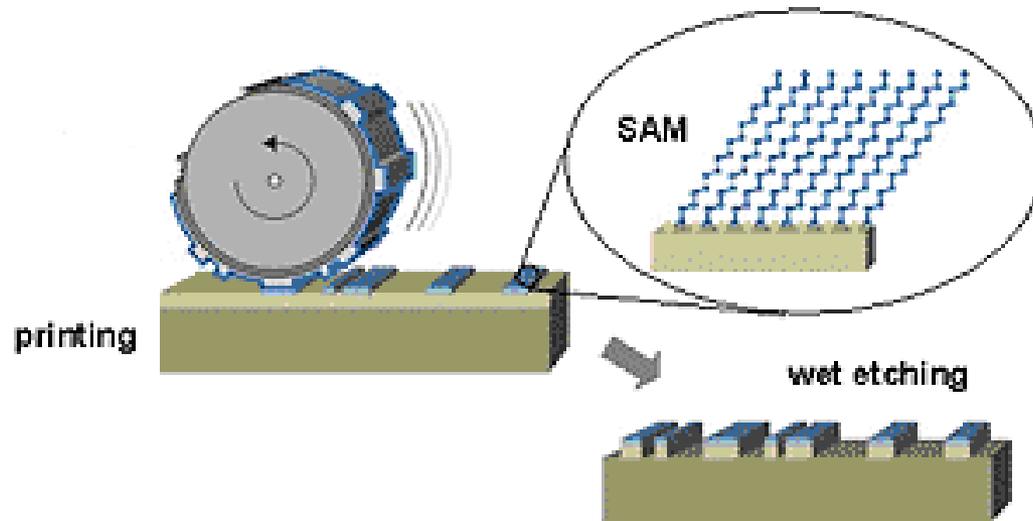
# MicroContact Printing ( $\mu$ CP)

*Possono essere utilizzati differenti inchiostri con differenti funzionalità (isolanti, SAM, fotoresist, polimeri conduttori)*

**Adesione tra inchiostro e substrato maggiore dell'adesione tra inchiostro e timbro**



# $\mu$ CP: Self Assembled Monolayers



Inchiostro: Self Assembled Monolayer (SAM)

Viene depositato solo nelle aree di contatto con il timbro  
Agisce da protezione per il successivo attacco chimico  
(Metodo alternativo al fotoresist)

# $\mu$ CP: polimeri conduttori

**PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))  
:(Polystyrenesulfonic acid)**

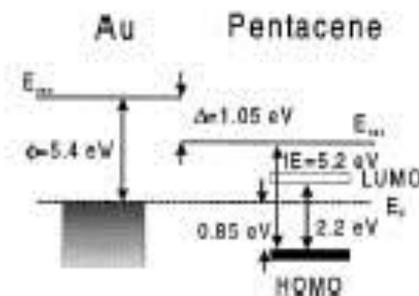
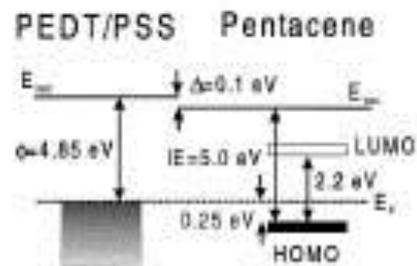
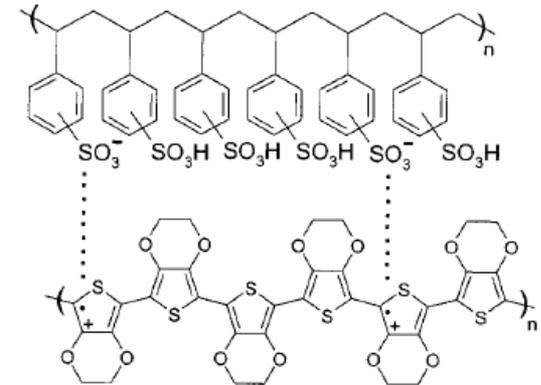
Politiofene

Solubile

Conductivity = 50 S/cm

Transparente (in film sottili)

Stabile in aria



## Work Function

$$\Phi_{PEDOT} = 4.8/5.0 \text{ eV}$$

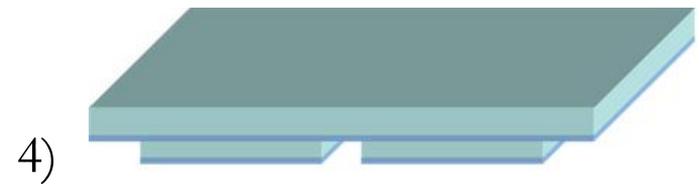
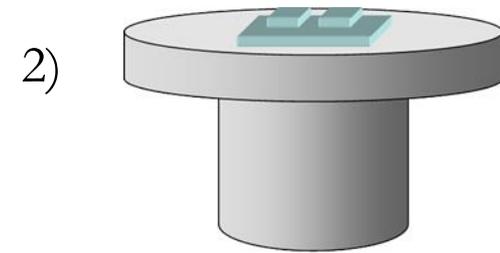
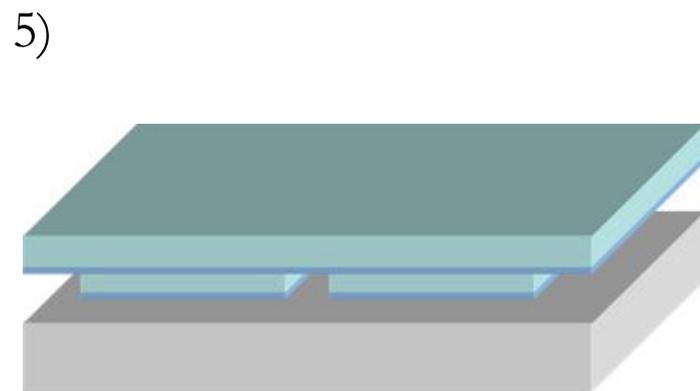
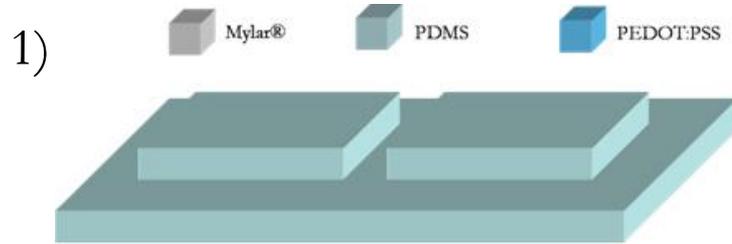
$$\Phi_{Au} = 5.0/5.2 \text{ eV}$$

## Hole Injection Barrier

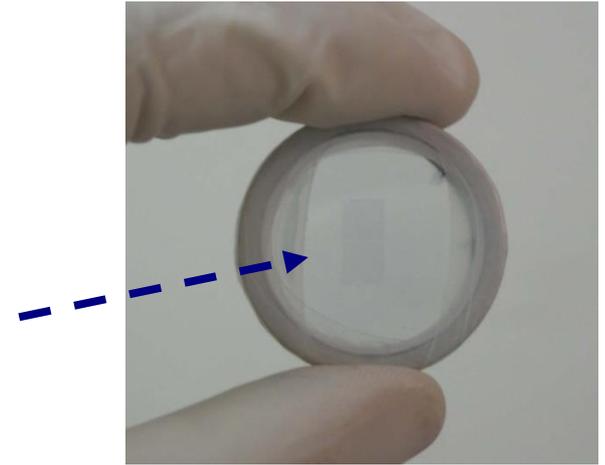
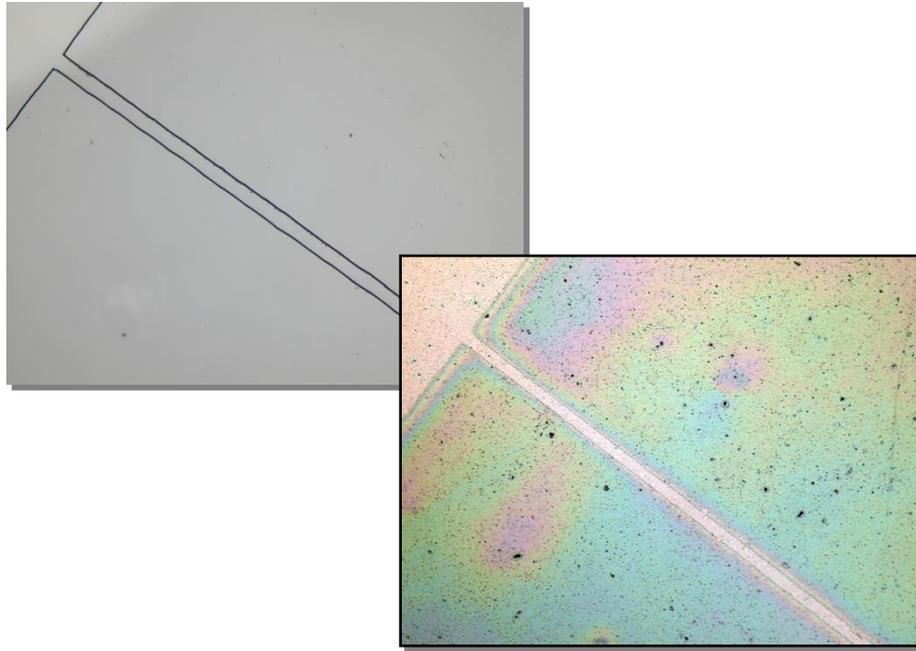
$$\Delta_{PEDOT, Pent} = 0.25 \text{ eV}$$

$$\Delta_{Au, Pent} = 0.85 \text{ eV}$$

# $\mu$ CP con polimeri conduttori



# Organic Field Effect Transistors (OFETs)



## Bottom Contact

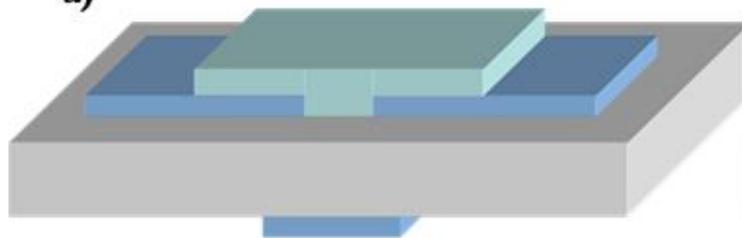


Pentacene



Mylar®

a)

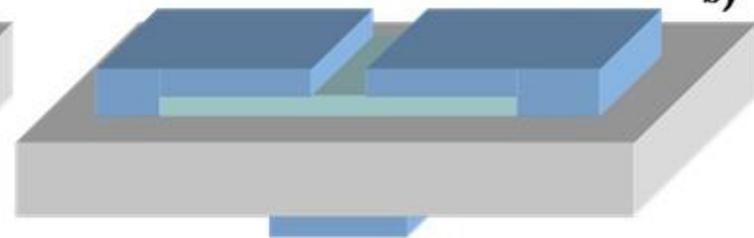


## Top Contact



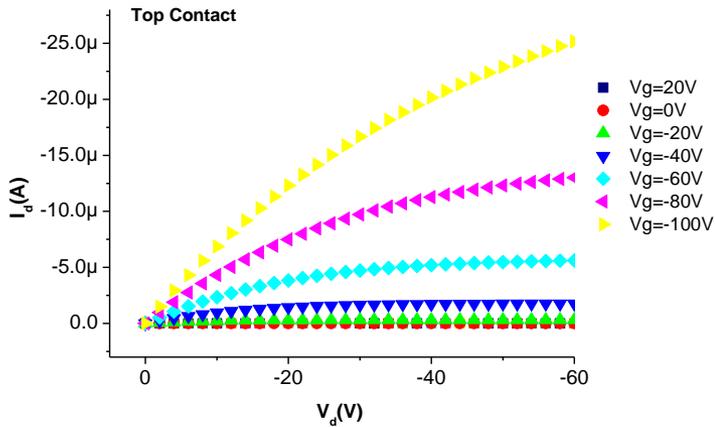
PEDOT:PSS

b)

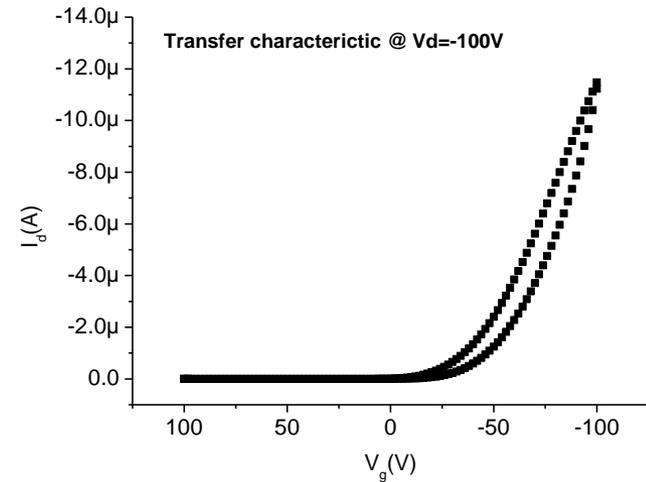
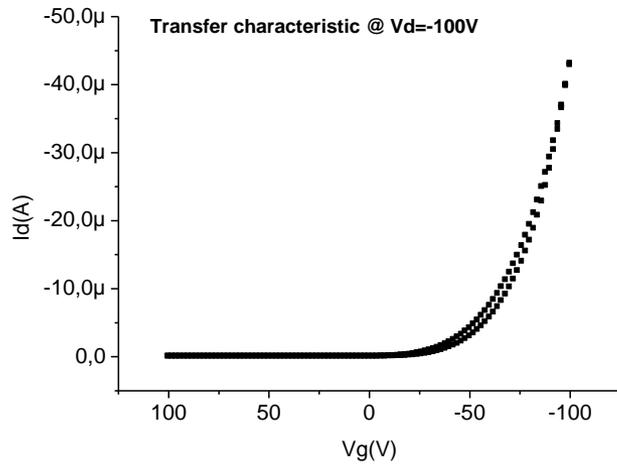
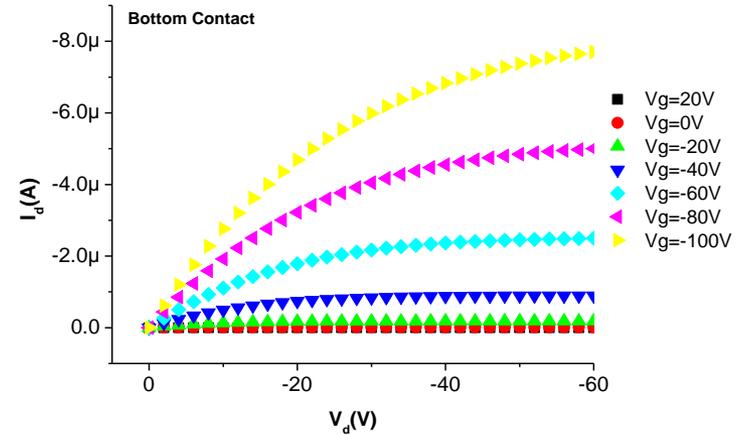


# OFETs: T-C vs B-C

## Top Contact



## Bottom Contact



# Per saperne di più....

- RJ Jackman, L. Wilbur J, GM Whitesides, Science 269, 664–66 (1995)
- Jackman RJ, Rogers JA, Whitesides GM; IEEE Trans. Mag. 33, 2501-3 (1997).
- Rogers JA, Jackman RJ, Whitesides GM; Microelec. Sys. 6, 184–92 (1997).
- Xia Y, Kim E, Zhao X-M, Rogers JA, Prentiss M, Whitesides GM; Science 273, 347–49 (1996).
- Jeon NL, Nuzzo G, Clem PG, Jung DY, Lin WB, Girolami GS, et al. Adv. Mater. 9, 891–95 (1997).
- Delamarche E, Schmid H, Biebuyck HA, Michel B. Adv. Mater. 9, 741–46 (1997).
- M. Krogh, “My Little Guide to Soft Lithography”, IFM, Linköping University (1999).
- J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee, J. Joo; Synthetic Metals, 126, 311–316 (2002).
- P. Cosseddu, A. Bonfiglio, Appl. Phys. Lett. 88, 023506 (2006)