

# CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

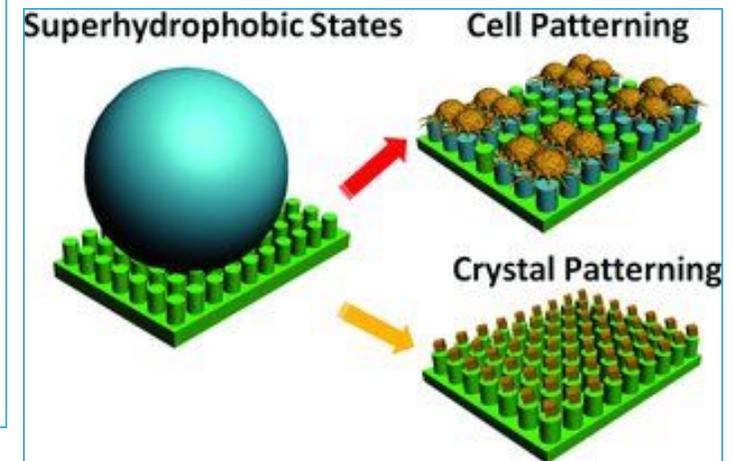
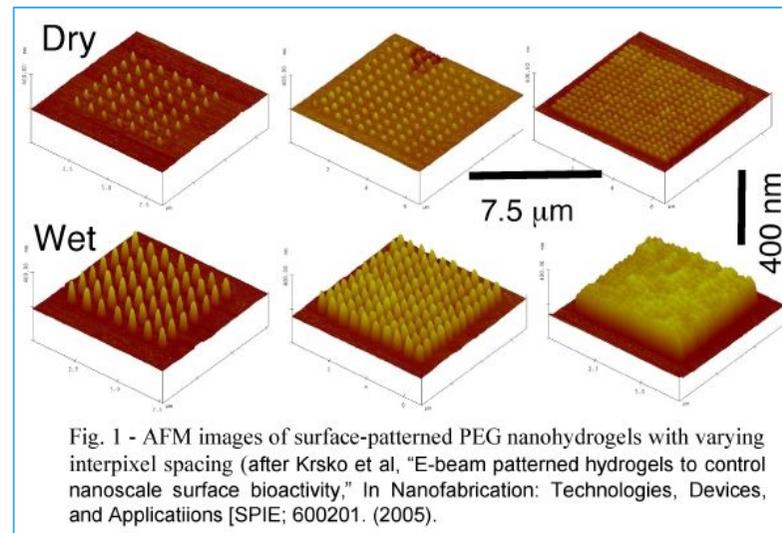
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA  
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA  
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

# TECNICHE DI PATTERNING SUPERFICIALE

# MATERIALI PROCESSABILI IN SOLUZIONE: TECNICHE DI PATTERNING

PATTERNING SUPERFICIALE: FORMAZIONE DI UNA SUPERFICIE MICRO O NANO STRUTTURATA, CON GEOMETRIE BEN PRECISE.

- SCREEN PRINTING
- INK-JET PRINTING
- **SOFT LITHOGRAPHY**
- NIL/EMBOSSING
- PHYSICAL DELAMINATION
- PHOTO PATTERNING



**Ma anche tramite AFM!!!**

# SCREEN PRINTING

LO **SCREEN PRINTING** È UNA TECNICA DI STAMPA CHE PREVEDE L'UTILIZZO DI UNA **MASCHERA**.

LA SOLUZIONE DEL MATERIALE DA DEPOSITARE VIENE SPRUZZATO (O SPALMATO) ATTRAVERSO LA MASCHERA SULLA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO.

LO **SPESSORE DEL FILM** OTTENUTO È LEGATO ALLO SPESSORE DELLA MASCHERA IMPIEGATA ED È TIPICAMENTE DELL'ORDINE DI **1 μm**.

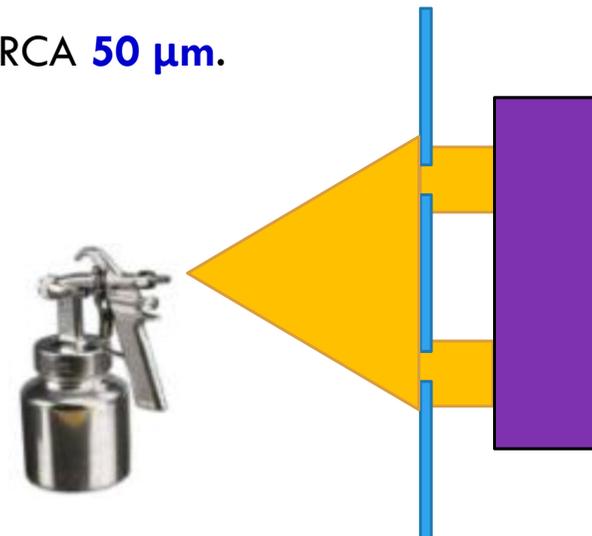
LA **RISOLUZIONE** DIPENDE DALLA TRAMA DELLA MAGLIA ED È DI CIRCA **50 μm**.

## **VANTAGGI:**

- TECNICA MOLTO SEMPLICE

## **SVANTAGGI:**

- RISOLUZIONE LIMITATA (50-100 μm)
- PERDITA DI MATERIALE
- PREPARAZIONE DELLA MASCHERA



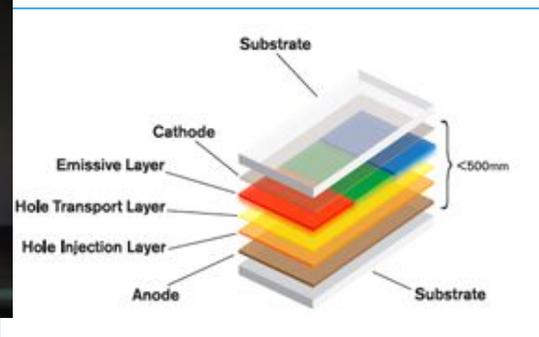
# INK-JET PRINTING

LA **STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO** È UNA TECNOLOGIA DI STAMPA CHE CONSISTE NEL PROIETTARE MINUSCOLE GOCCIOLINE DI INCHIOSTRO SUL SUPPORTO DA STAMPARE.

UNA CARATTERISTICA FONDAMENTALE PER LA DEPOSIZIONE È LA TENSIONE SUPERFICIALE DEL SUBSTRATO, IN RAPPORTO A QUELLA DELL'INCHIOSTRO UTILIZZATO. UNA **TENSIONE SUPERFICIALE ELEVATA DEL SUBSTRATO** CONSENTE ALLE GOCCE DI ADAGIARSI SUL PIANO, MANTENENDO UN'ESPANSIONE LATERALE LIMITATA. QUESTO RAPPRESENTA UN REQUISITO MOLTO IMPORTANTE PER CONSENTIRE LA RIPRODUZIONE DI DETTAGLI PIÙ PICCOLI.



Inkjet Printing for **Polymer Organic Light Emitting Diodes**

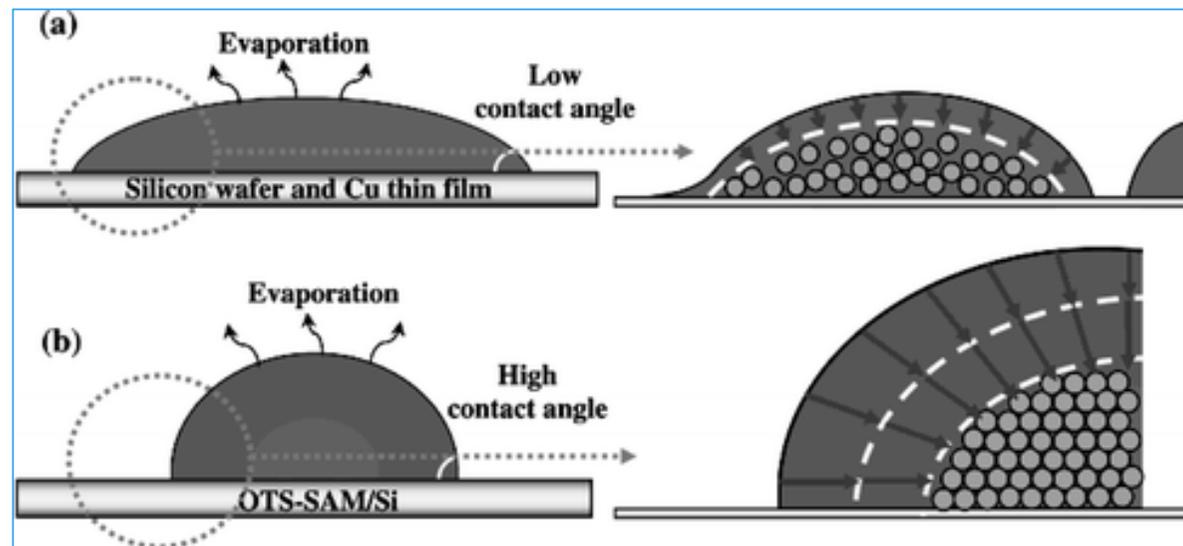


Tekin et al., Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles  
*Soft Matter*, 2008, 4, 703-713

# INK-JET PRINTING

L'ANGOLO DI CONTATTO FORMATO DA UN INCHIOSTRO SU UN SUBSTRATO INFLUISCE SULLA LARGHEZZA DELLA LINEA FINALE.

SOSTANZE CON **ELEVATO ANGOLO DI CONTATTO** PORTANO A **LINEE PIÙ SOTTILI** (MIGLIORE RISOLUZIONE).



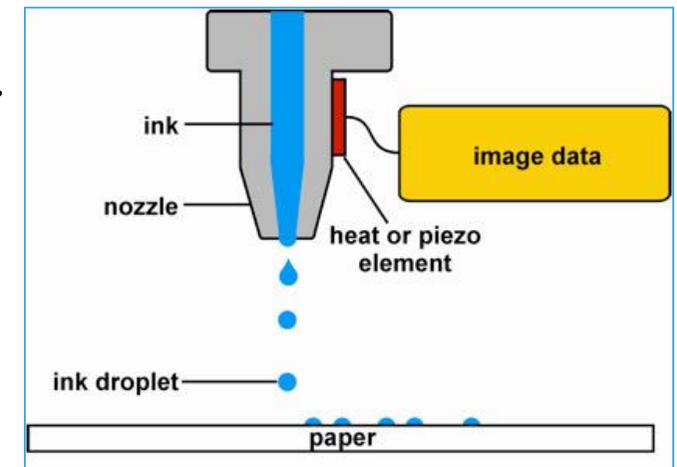
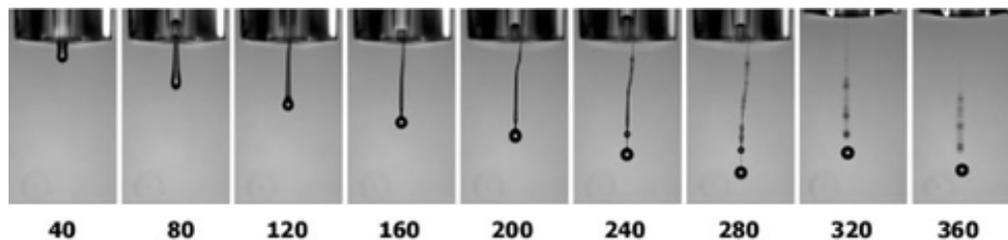
Ko et al., Chem. Mater., 2004, 16, 4212

# MODALITÀ INKJET

- **CONTINUA:** LA FORMAZIONE DELLA STAMPA AVVIENE IN MANIERA CONTINUA UNA GOCCIA SULL'ALTRA
- **TERMICA:** STAMPA DROP-ON-DEMAND (SENZA SPRECO DI INCHIOSTRO), PERÒ A **BASSA VELOCITÀ** E CON UN'ESPOSIZIONE DELL'INCHIOSTRO STESSO AD ALTA TEMPERATURA (300°C) DURANTE LA FORMAZIONE DELLA GOCCIA.
- **PIEZOELETTRICA:** STAMPA DROP-ON-DEMAND, IL CRISTALLO PIEZOELETTRICO GENERA UNA PRESSIONE CHE FORZA LA GOCCIA DELL'INCHIOSTRO A USCIRE FUORI PER LA STAMPA.

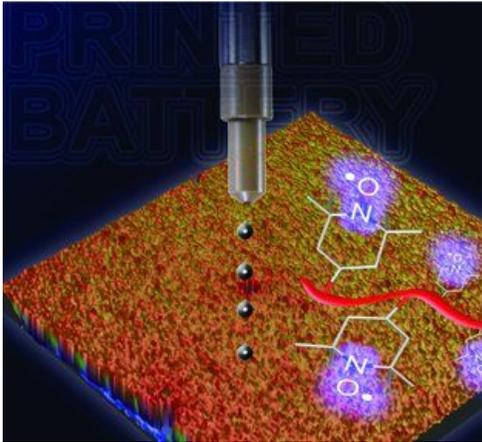
Droplet generation of a solution of polystyrene in acetophenone as a function of time.

De Gans et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 292



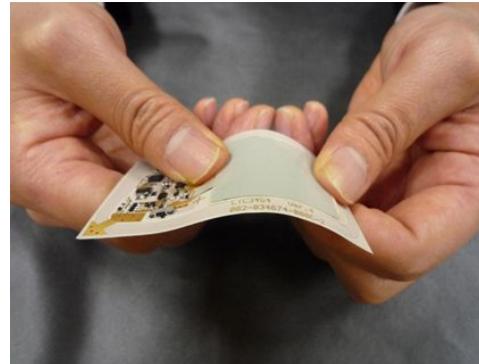
# INK-JET PRINTING

LA STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO PUÒ ESSERE USATA PER FABBRICARE **ELETTRODI FLESSIBILI** DI UNA BATTERIA A RADICALI ORGANICI (ORB). QUESTA È UN TIPO RELATIVAMENTE NUOVO DI BATTERIA CHE UTILIZZA UN POLIMERO RADICALE ORGANICO, CHE È UN MATERIALE PLASTICO FLESSIBILE, AL POSTO DEL METALLO, PER ACCUMULARE E PRODURRE ENERGIA. IL POLIMERO CONTIENE RADICALI STABILI, CHE FORNISCONO PROPRIETÀ UNICHE, E SI COMPORTA COME UN **GEL SATURO DI ELETTROLITI**.



Janoschka et al., *Advanced Energy Materials* 2013, 3 (8), 1025–1028.

Inkjet printing can be used to manufacture flexible organic radical battery (ORB) electrodes



**NEC**

Organic Radical Battery (ORB)  
Technology Advances

# TECNICHE LITOGRAFICHE

MODIFICA DI SUPERFICI

# FOTOLITOGRAFIA

LA **LITOGRAFIA** È QUEL PROCESSO CHE VEDE IL **TRASFERIMENTO DI UN PATTERN DA UNA MASCHERA AD UN SOTTILE STRATO DI MATERIALE SENSIBILE ALLA RADIAZIONE** (CHIAMATO **RESIST**) CHE COPRE LA SUPERFICIE DI UN SUBSTRATO.

IMPIEGA UNA **RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA** (IN GENERE LUCE UV), CHE IRRADIA LA SUPERFICIE DA MODIFICARE SU CUI È DEPOSITATO IL **FOTORESIST** (MISCELA DI UN POLIMERO ORGANICO ED UN COMPOSTO FOTOSENSIBILE).

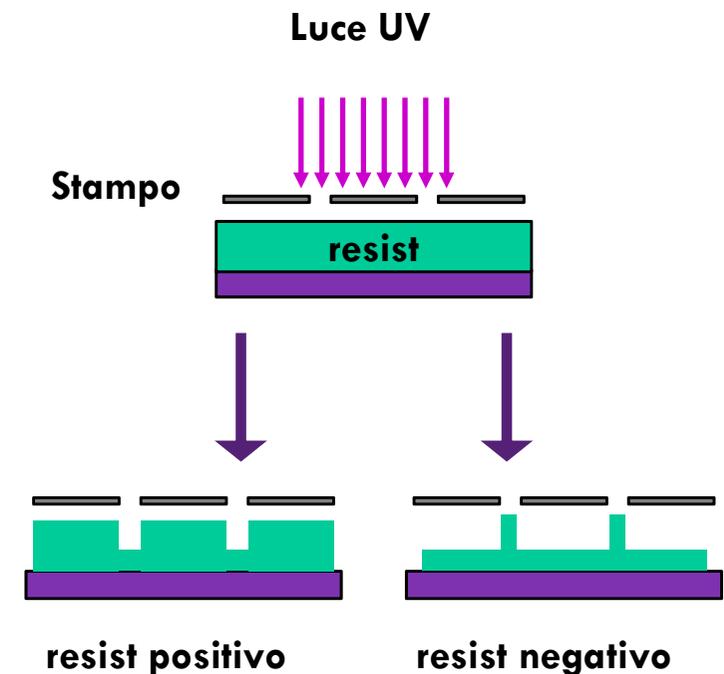
LA LUCE VIENE FATTA PASSARE ATTRAVERSO UNO STAMPO (**MASK**), E INDUCE UN CAMBIAMENTO CHIMICO/FISICO NELLA ZONA IRRADIATA.

QUINDI SI UTILIZZA UNO **SVILUPPATORE** PER RIMUOVERE IL MATERIALE (REAGITO O NON REAGITO).

# FOTORESIST

I RESIST SONO CLASSIFICATI IN DUE TIPI:

- UN **RESIST POSITIVO** È UN TIPO DI RESIST PER IL QUALE LA PARTE DEL RESIST CHE VIENE ESPOSTA ALLA LUCE **DIVENTA SOLUBILE** NELLO SVILUPPO, MENTRE LA PORZIONE NON ESPOSTA RIMANE INSOLUBILE ALLO SVILUPPO. LA MASCHERA CONTIENE UNA **COPIA ESATTA DEL PATTERN** CHE DEVE RIMANERE SUL WAFER.
- UN **RESIST NEGATIVO** (IN GENERE MENO USATI) INVECE È UN TIPO DI RESIST IN CUI LA PORZIONE DI RESIST CHE VIENE ESPOSTA ALLA LUCE **POLIMERIZZA E DIVENTA INSOLUBILE** ALLO SVILUPPO. MENTRE LA PARTE NON ESPOSTA RIMANE SOLUBILE ALLO SVILUPPO. LA MASCHERA CONTIENE L'**INVERSO DEL PATTERN** CHE DEVE ESSERE TRASFERITO.

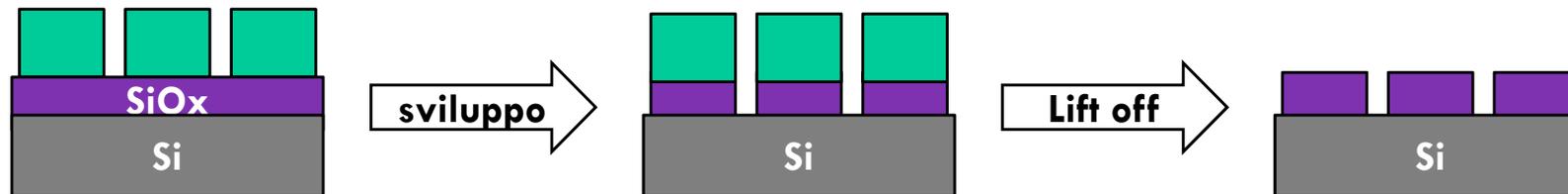


# FOTOLITOGRAFIA

PER GENERARE GLI ELEMENTI VERI E PROPRI, LE SAGOME DEI RESIST DEVONO A LORO VOLTA ESSERE TRASFERITE AGLI STRATI SOTTOSTANTI.

QUESTO TRASFERIMENTO AVVIENE PER MEZZO DI UN **PROCESSO DI INCISIONE O ATTACCO CHIMICO** CHE RIMUOVE IN MODO SELETTIVO PARTI NON MASCHERATE DI UNO STRATO (ETCHING CHIMICO).

- **VIA UMIDA** (TRAMITE REAGENTI CHIMICI COME  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  ...)
- **VIA SECCA** (TRAMITE TRATTAMENTO AL PLASMA DI  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  O  $\text{CF}_4$ ...)



Nota: Lo stampo può anche essere poggiato sul resist (contact mode) per migliorare la risoluzione. La risoluzione che si ottiene è dell'ordine dei micron, e dipende dalla lunghezza d'onda usata e dal sistema ottico (lenti).

# PROCESSO DI FOTOLITOGRAFIA

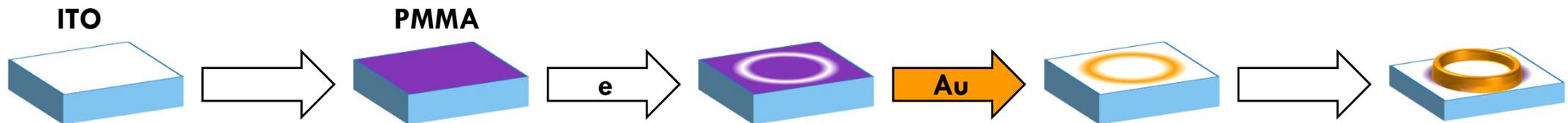
1. LA **SUPERFICIE DEL WAFER VIENE RISCALDATA** IN MANIERA CHE IL **VAPOR ACQUEO** CHE È PRESENTE SULLA SUPERFICIE POSSA EVAPORARE. SI RICOPRE POI LA SUPERFICIE CON UN **MATERIALE IDROFOBICO** (CHIAMATO PRIMER) CHE AUMENTA L'ADESIONE TRA STRATO INFERIORE E RESIST.
2. **DEPOSITO DEL FOTORESIST**: UNA PICCOLA QUANTITÀ DI RESIST (UN POLIMERO O UN SUO PRECURSORE) VIENE DEPOSITATO SUL WAFER (SPIN COATING).
3. **PREBAKING**: EVAPORAZIONE DEI SOLVENTI SU UN PIATTO RISCALDATO (HOTPLATE) A TEMPERATURA CONTROLLATA.
4. VIENE ALLINEATO IL WAFER AL RETICOLO DISEGNATO PRECEDENTEMENTE (UNA MASCHERA) ED ESPOSTO ALLA **SORGENTE ULTRAVIOLETTA (UV)**.
5. **POSTBAKING**: PER MIGLIORARE L'ADESIONE DEL RESIST
6. **SVILUPPO DEL RESIST**: IL RESIST VIENE SVILUPPATO O MEDIANTE IMMERSIONE IN UNA SOLUZIONE OPPORTUNA O MEDIANTE SPRAY.

# PREPARAZIONE DELLA MASCHERA - EBL

LO STAMPO VIENE DI SOLITO INCISO MEDIANTE **ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY** (EBL), IN UN SISTEMA SOTTO VUOTO.

SI USA UN FASCIO DI ELETTRONI DI 50 KeV, CON UNA LUNGHEZZA D'ONDA DEI pm ( $10^{-12}$  m) CON UNA RISOLUZIONE DI 20 nm.

IL RESIST CHE SI USA È IL **PMMA (POLIMETIL META ACRILATO), RESIST POSITIVO**.



UNA VOLTA RIMOSSO IL POLIMERO RIMANE UN PATTERN IN ORO MOLTO PRECISO.

# FOTOLITOGRAFIA

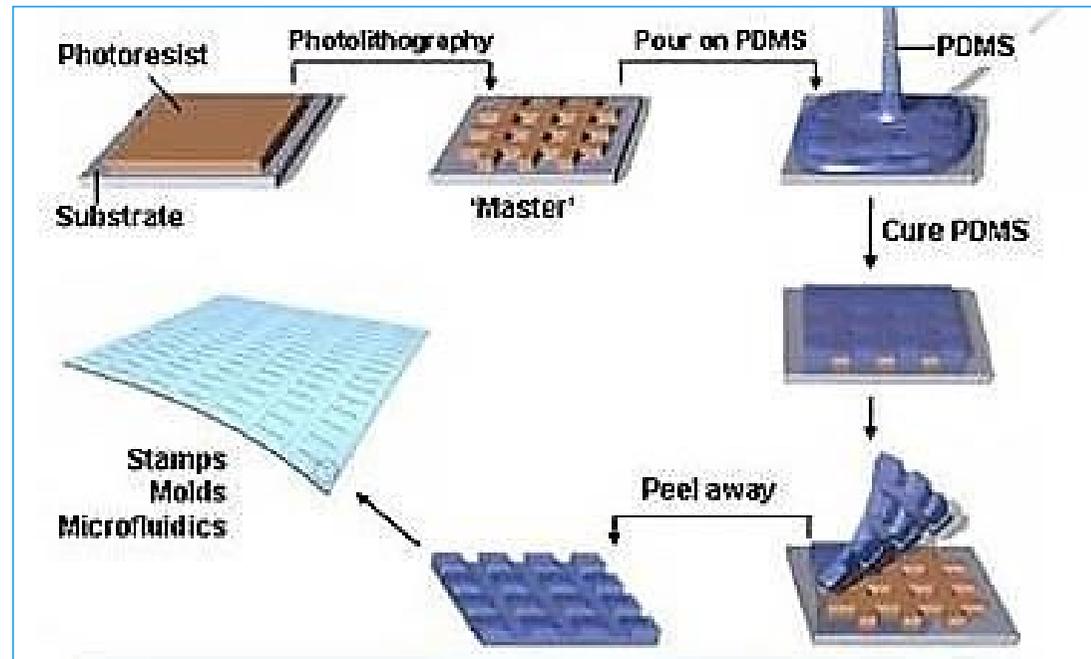
PROGRESSIVA RIDUZIONE DELLA LUNGHEZZA D'ONDA DELLA LUCE INCIDENTE, NONCHÉ SUL MIGLIORAMENTO DEI RELATIVI MATERIALI E DELL'INTERO PROCESSO TECNOLOGICO.

- **EXTREME-ULTRAVIOLET LITHOGRAPHY**, SISTEMA LASER AD ALTA POTENZA (ALCUNI kW), 13 nm DI LUNGHEZZA D'ONDA, IL QUALE PRESENTA PERÒ COME INCONVENIENTE I DETRITI DI PLASMA LASCIATI SUL SUBSTRATO.
- **X-RAY LITHOGRAPHY** HA LUNGHEZZA D'ONDA PARI A 1 nm, NON RISENTE COME IL PRECEDENTE DI CONTAMINAZIONE DA POLVERE O PARTICELLE, HA LA RISOLUZIONE LIMITATA AI 100 nm.
- **ELECTRON-BEAM LITHOGRAPHY**, LA RISOLUZIONE DI QUESTA TECNOLOGIA È LIMITATA DALLE PROPRIETÀ DEL RESIST, NON DALLA LUNGHEZZA D'ONDA, IL PROCESSO DI FABBRICAZIONE È PERÒ LENTO CON SCRITTURA SEQUENZIALE.
- **ION-BEAM PROJECTION LITHOGRAPHY**, PRESENTA UN'ALTISSIMA RISOLUZIONE, CONTROLLATA DAL COMPUTER QUINDI RIDUCE SENSIBILMENTE LA LENTEZZA DI FABBRICAZIONE, È D'ALTRA PARTE MOLTO COSTOSA E NECESSITA DI UNA FONTE DI IONI AFFIDABILE.

# SOFT LITHOGRAPHY

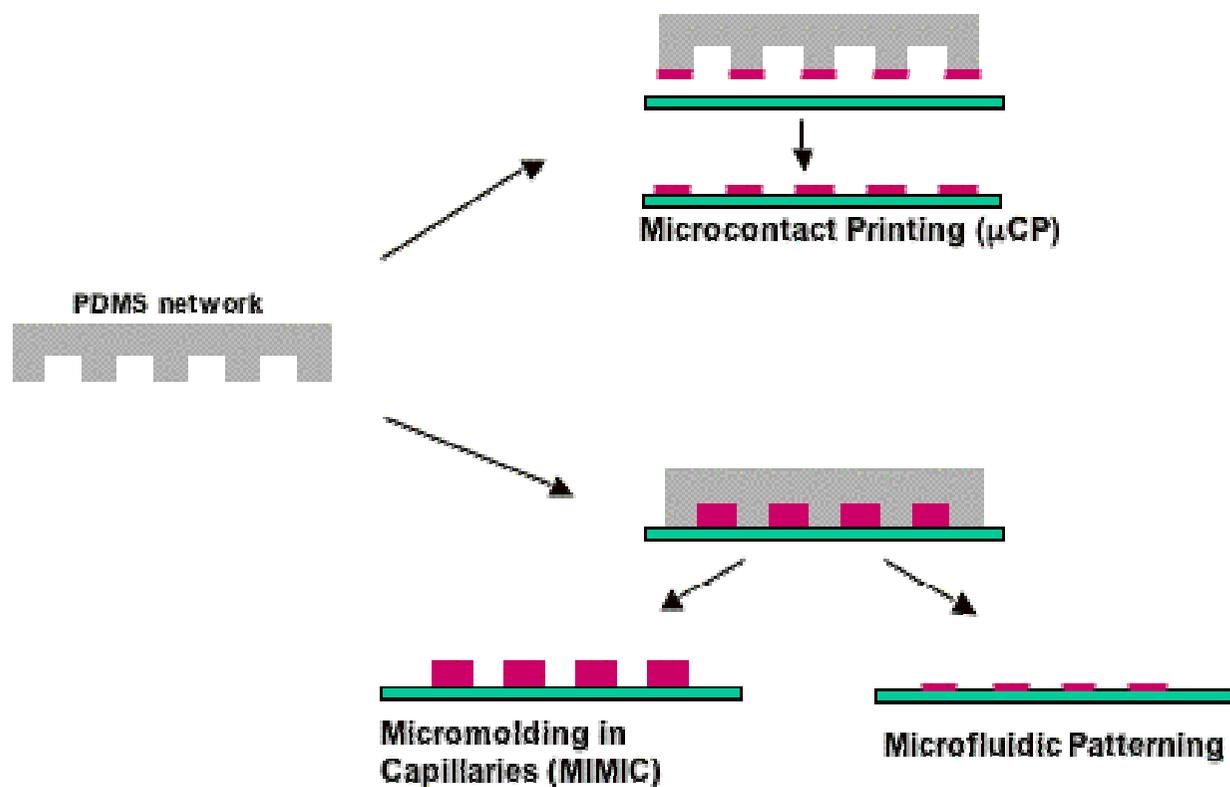
# SOFT LITHOGRAPHY

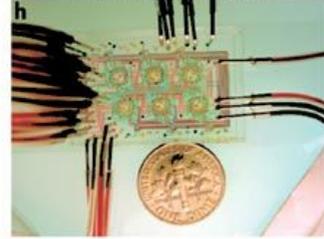
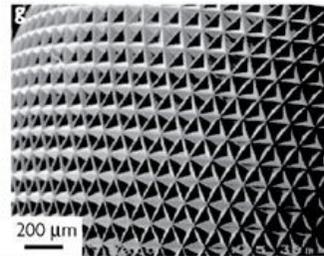
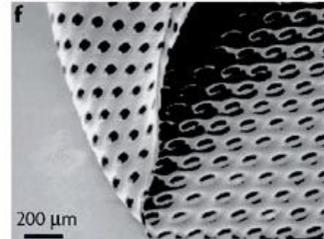
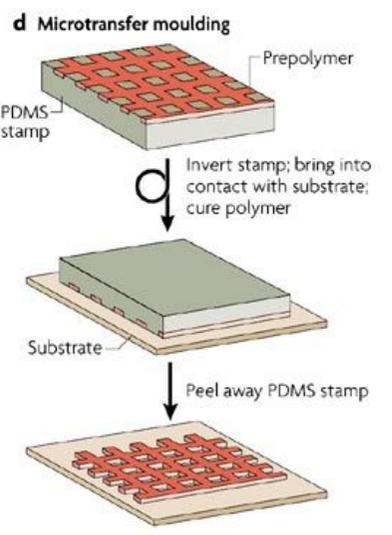
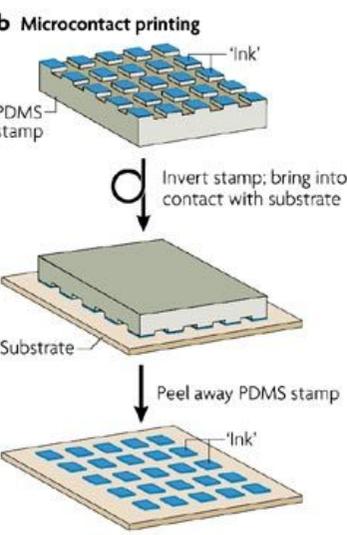
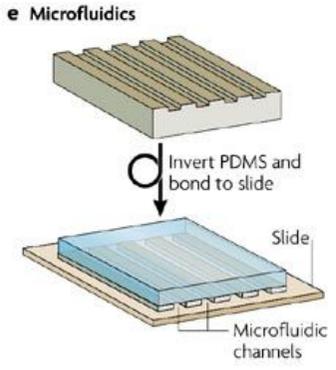
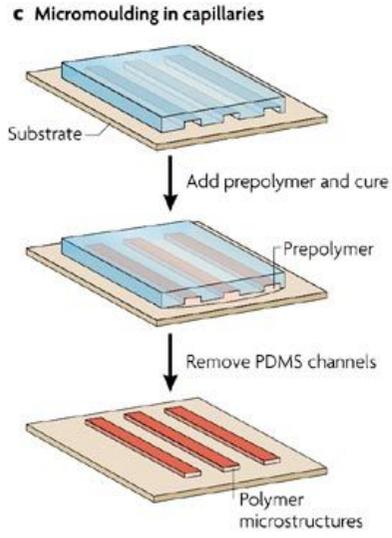
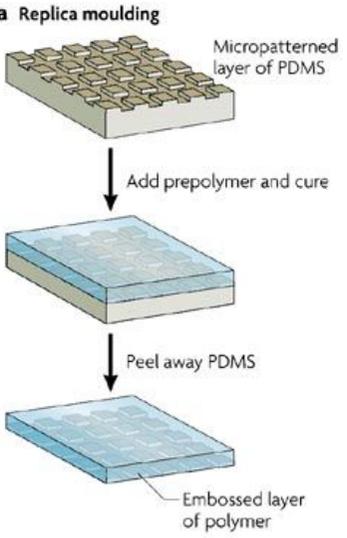
LA «**SOFT LITHOGRAPHY**» SI RIFERISCE AD UNA FAMIGLIA DI TECNICHE PER LA REALIZZAZIONE O LA REPLICA DI STRUTTURE CON «STAMPI SOFFICI». IL TERMINE "SOFT" SI RIFERISCE ALL'UTILIZZO DI UNO **STAMPO ELASTOMERICO**, TIPICAMENTE FABBRICATO IN SILICONE (POLIDIMETILSILOSSANO O **PDMS**) RECANTE SULLA SUA SUPERFICIE UN RILIEVO MICRO O NANOSTRUTTURATO.



# SOFT LITHOGRAPHY

LA FAMIGLIA DELLE **TECNICHE SOFT LITOGRAFICHE** È MOLTO AMPIA E COMPRENDE DIVERSE TECNICHE.





## TECNICHE DI SOFT LITHOGRAPHY

- **REPLICA MOULDING**
- **MICROMOULDING IN CAPILLARIES (MIMIC)**
- **MICROTRANSFER MOULDING ( $\mu$ TM)**
- **MICROCONTACT PRINTING ( $\mu$ CP)**
- **MICROFLUIDICS**

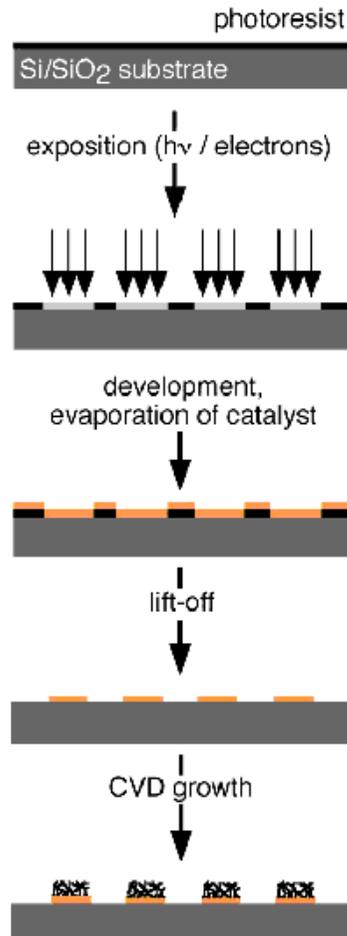
Weibel et al., Nature Reviews Microbiology, 2007, 5, 209-218

# SOFT LITHOGRAPHY

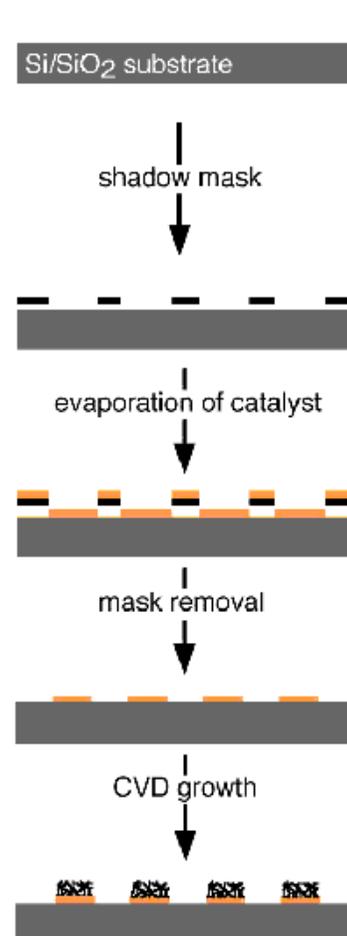
LA NATURA MORBIDA DELLO STAMPO PORTA CON SÉ ALCUNI VANTAGGI:

- UN **PERFETTO CONTATTO DELLO STAMPO CON LA SUPERFICIE** È FACILMENTE OTTENIBILE SENZA NECESSITÀ DI APPLICARE PRESSIONI PARTICOLARMENTE ALTE, ANCHE SU SUPERFICI PIUTTOSTO RUGOSE O CURVE.
- LA NATURA NANOPOROSA DELLO STAMPO DI PDMS RENDE POSSIBILE LO **STAMPAGGIO DI SOLUZIONI POLIMERICHE O DI GEL** GRAZIE ALLA POSSIBILITÀ DEI SOLVENTI DI EVAPORARE ATTRAVERSO LO STAMPO (MICRO-MOLDING), OPPURE L'ASSORBIMENTO DI **INCHIOSTRI MOLECOLARI** CHE POSSONO ESSERE TRASFERITI AD UN SUBSTRATO IN ZONE LOCALIZZATE QUANDO I RILIEVI DELLO STAMPO ENTRANO IN CONTATTO CON IL SUBSTRATO (MICRO-CONTACT-PRINTING)

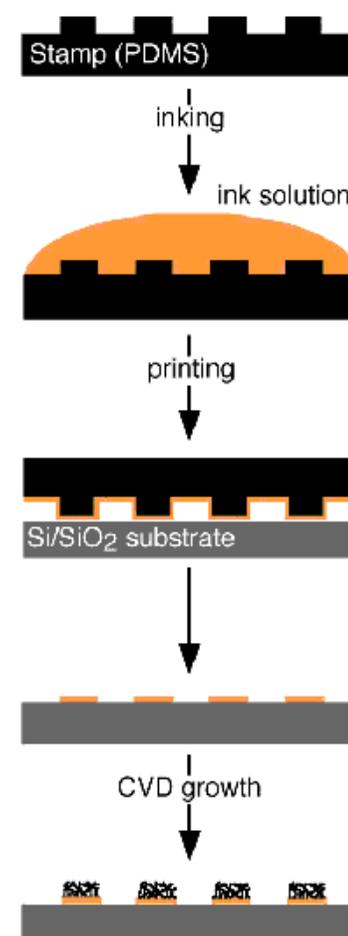
### Standard lithography



### Shadowmasking

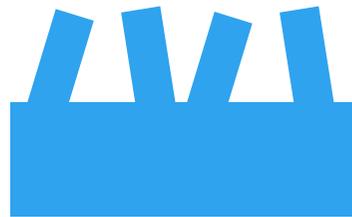
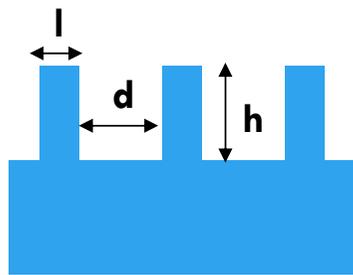


### Soft lithography

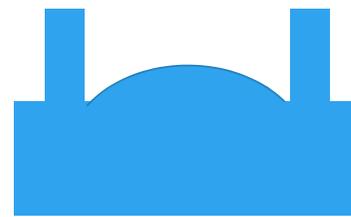


# PROBLEMI DELLO STAMPO ELASTOMERICO

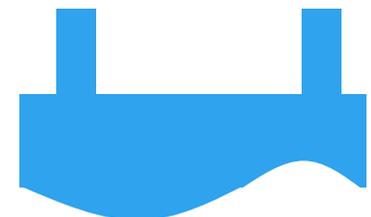
LA RISOLUZIONE PUÒ RISULTARE DIMINUITA DA **DEFORMAZIONI DELLO STAMPO**.



**PAIRING**



**SAGGING**



**SHRINKING**

$l/h = 0.2-2$  ELIMINO IL PAIRING

$d/h > 7$  ELIMINO IL SAGGING

USANDO POLIMERI MENO ELASTICI ELIMINO LO SHRINKING.

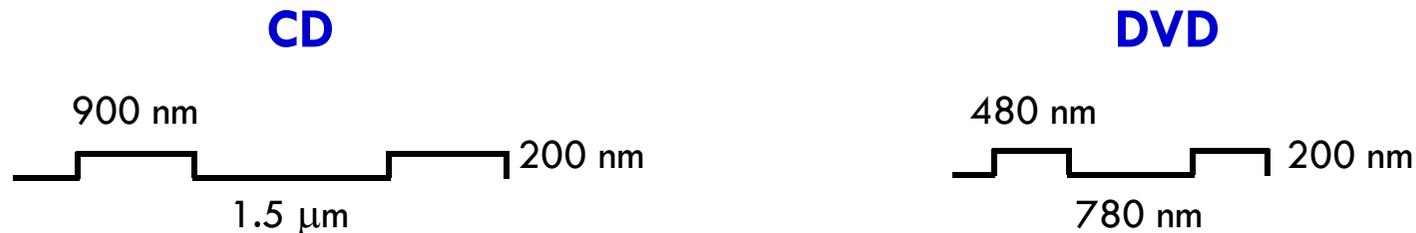
Whitesides et al. Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 550 -575

# REPLICA MOLDING

PROCESSO DI REPLICA DI UNA MATRICE (MASTER). SI OTTENGONO NEGATIVI IN MATERIALE ELASTOMERICO A PARTIRE DA MASTER IN MATERIALE ELASTOMERICO.

LO STAMPO VIENE RIEMPITO CON UN **PREPOLIMERO**, CHE SUCCESSIVAMENTE SUBISCE UNA REAZIONE DI RETICOLAZIONE E VIENE STACCATO DALLO STAMPO. UTILIZZANDO UNO STAMPO, PIUTTOSTO CHE L'OGGETTO STESSO, CONSENTE DI OTTENERE PIÙ COPIE DA UTILIZZARE SENZA DANNEGGIARE L'ORIGINALE.

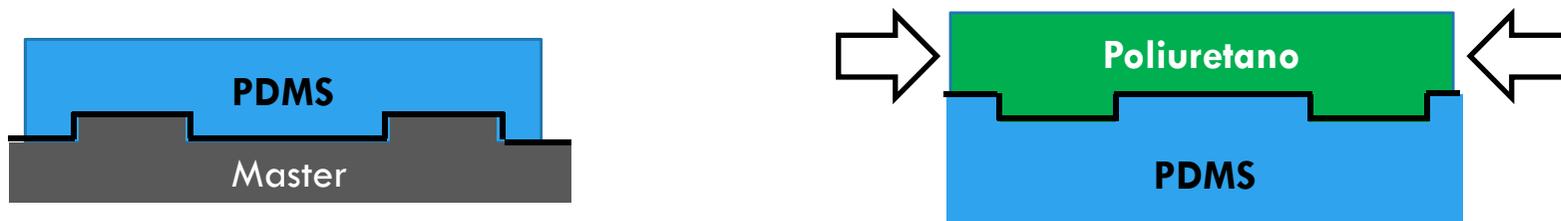
SI POSSONO USARE COME MASTER PER LA FORMAZIONE DELLO STAMPO IN PDMS SIA **CD** CHE **DVD**, CHE HANNO **CARATTERISTICHE SCANALATURE REGOLARI IN POLICARBONATO**.



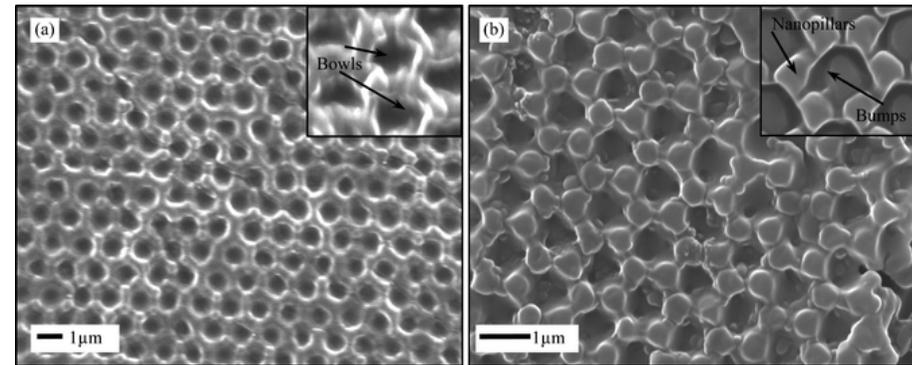
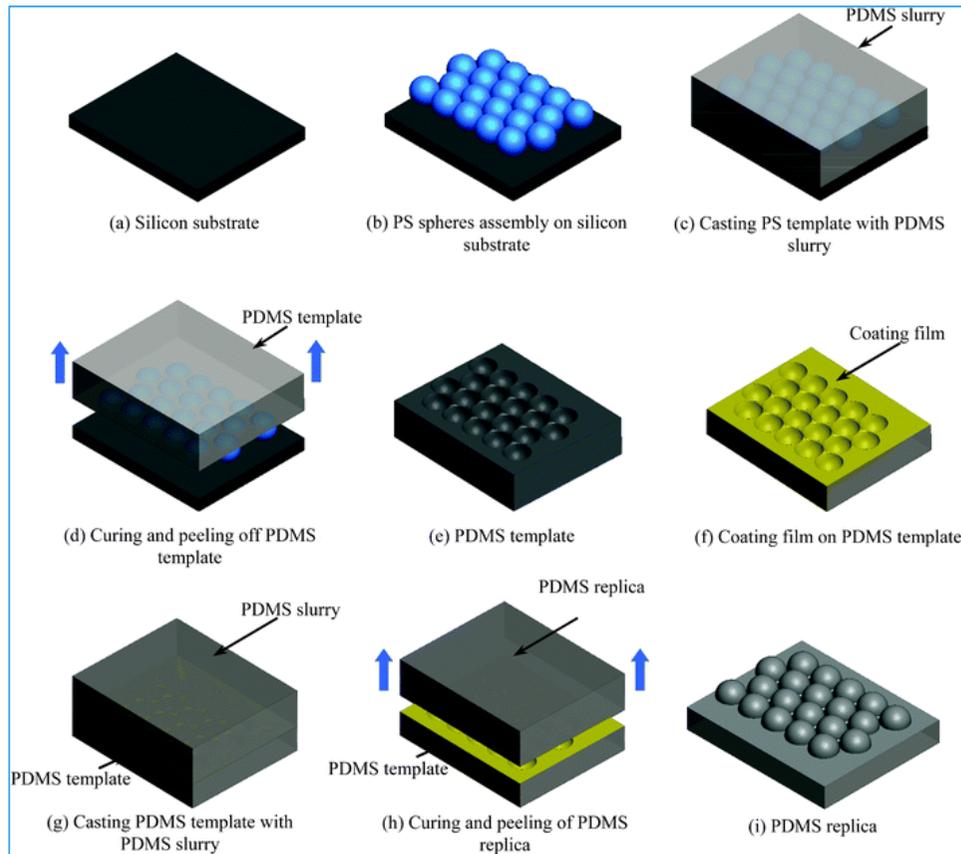
# REPLICA MOLDING

PER EVITARE L'ADESIONE DEL POLIMERO AL MASTER È NECESSARIO **PRETRATTARE LA SUPERFICIE DEL MASTER** (AD ESEMPIO CON PLASMA O CON MOLECOLE FLUORURATE) PER **RIDURNE L'ADESIVITÀ**.

LO STAMPO OTTENUTO IN PDMS PUÒ SERVIRE DA **MASTER PER ALTRI POLIMERI**, COME IL POLIURETANO, CHE PUÒ POI VENIR DEFORMATO PER STRESS MECCANICO.



# REPLICA MOLDING

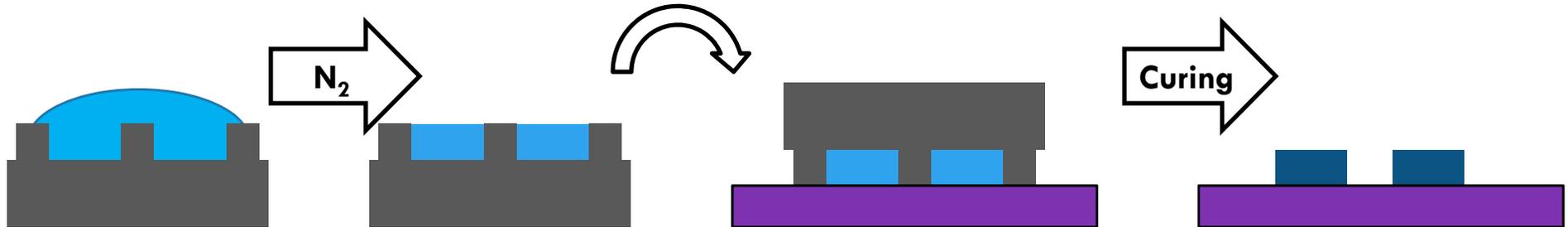


SEM images of PDMS nanopatterned after peeling off for set E coated with a 20 nm platinum layer (a) PDMS template, (b) PDMS replica.

Hassanin et al., Lab Chip , 2012, 12, 4160-4167.

# MICRO TRANSFER MOLDING - $\mu$ TM

UN **POLIMERO VIENE DEPOSITATO SULLO STAMPO DI PDMS**, ELIMINANDO L'ECCESSO CON UN FLUSSO DI AZOTO, E QUINDI SI POGGIA LO STAMPO SULLA SUPERFICIE DOVE SI DEPOSITA LO STRATO CHE VIENE POI FATTO POLIMERIZZARE (**CURING**).



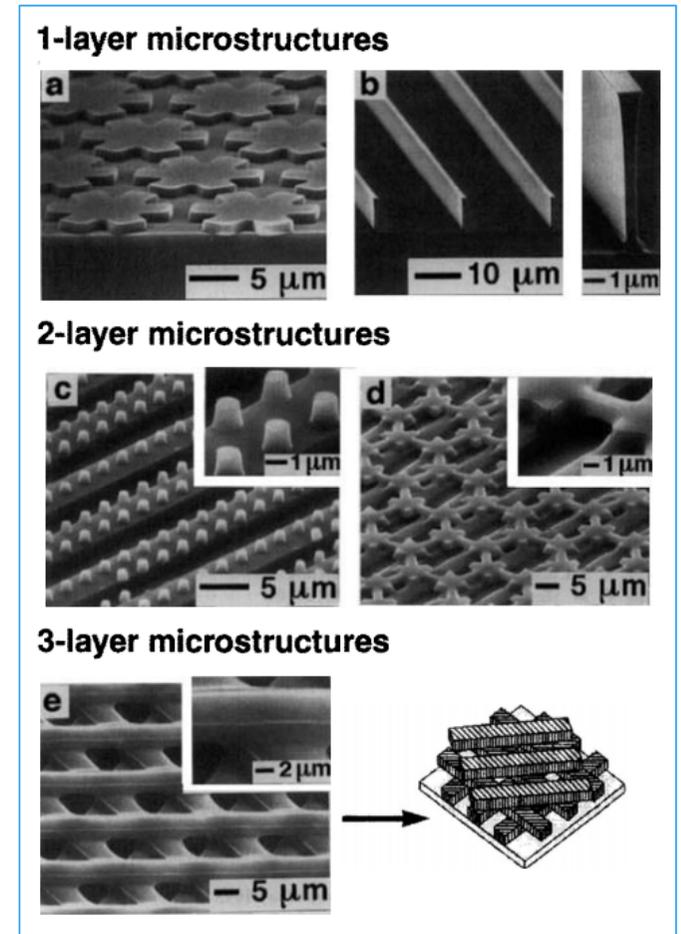
USATO CON **RESINE EPOSSIDICHE, POLIURETANI, POLIACRILATI**.

# ESEMPI - MICRO TRANSFER MOLDING

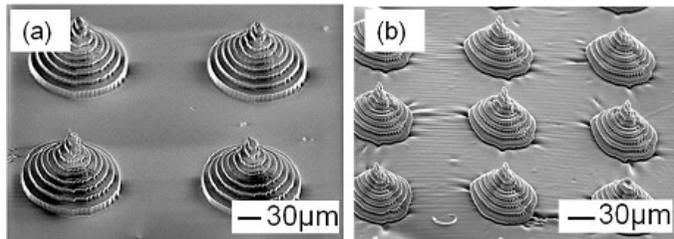
## MICROSTRUTTURE FABBRICATI USANDO IL MICRO TRANSFER MOLDING

a) An SEM image of a fractured sample showing a pattern of isolated stars of UV-cured **polyurethane on Ag**. b) An array of parallel lines of spin-on glass on Si with an aspect ratio (height-width) of 8. c) A two-layer structure: isolated micro cylindrics (1.5  $\mu\text{m}$  in diameter) on 5  $\mu\text{m}$ -wide lines, supported on a glass cover slide. d) A two-layer structure: a continuous web over a layer of 5  $\mu\text{m}$ -wide lines, supported on a glass cover slide. e) A three-layer structure on a glass cover slide. The layers of 4  $\mu\text{m}$ -wide lines are oriented at  $60^\circ$  from each other. Structures in c-e were made of heat-cured epoxy. All the samples were coated with 20 nm of Au before the SEM images were taken.

Whitesides et al., Adv. Mater. 1996, 8 (10), 837-840

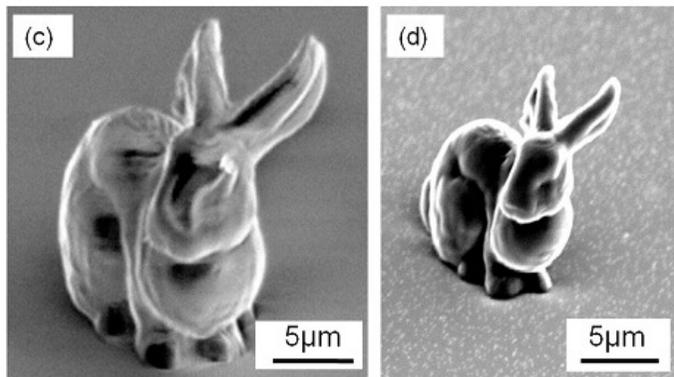


# ESEMPI - MICRO TRANSFER MOLDING

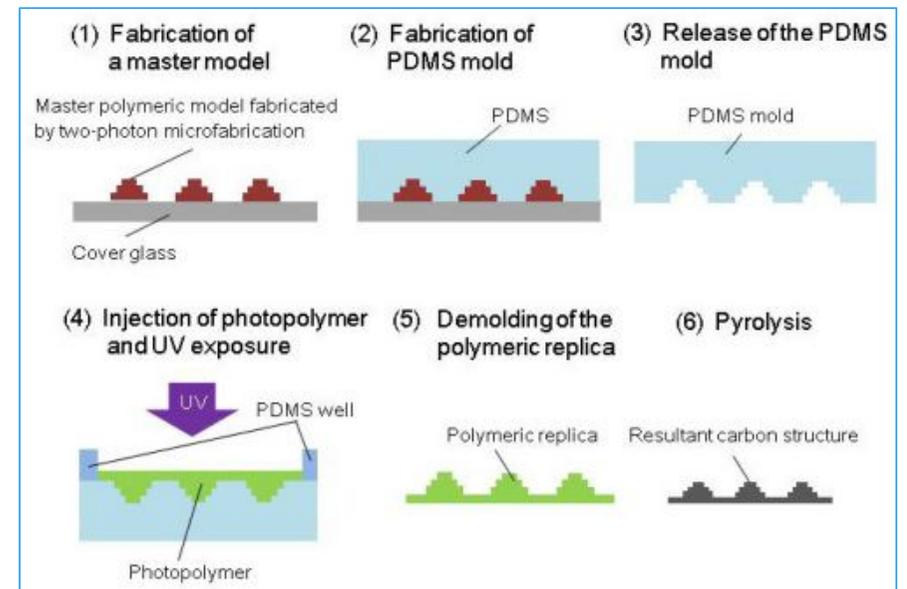


Formation of three-dimensional carbon microstructures via two-photon microfabrication and microtransfer molding

Daicho et al., Optical Materials Express, 2013, 3 (6), 875-883.

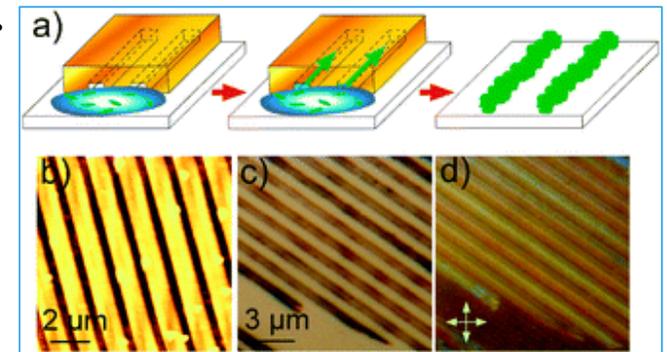
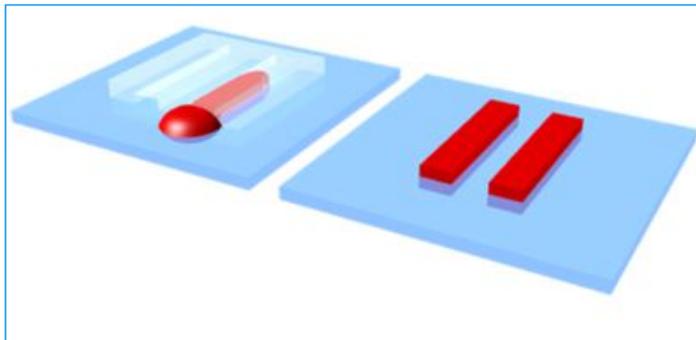


Scanning Electron Microscope (SEM) images of microstructures formed using 3D micro-transfer moulding: (a) polymeric pyramid model; (b) carbonised pyramid model; (c) polymeric bunny model; (d) carbonised bunny model.



# MICROMOLDING IN CAPILLARIES (MIMIC)

PER DEPOSITARE IL MATERIALE NELLO STAMPO SI SFRUTTA LA CAPACITÀ DI QUEST'ULTIMO DI **RIEMPIRE I CANALI PER CAPILLARITÀ**. A CONDIZIONE CHE IL SOLVENTE UTILIZZATO NON DANNEGGI LO STAMPO, QUESTA TECNICA CONSENTE LA **FABBRICAZIONE DI STRUTTURE LINEARI**.



(a) Scheme of micro molding in capillaries. (b) AFM topography (z scale is 50 nm) of  $\mu$ -stripes of  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  fabricated by MIMIC on silicon surface. (c) Optical micrographs taken in bright field and (d) with crossed polars oriented along the axes of the image.

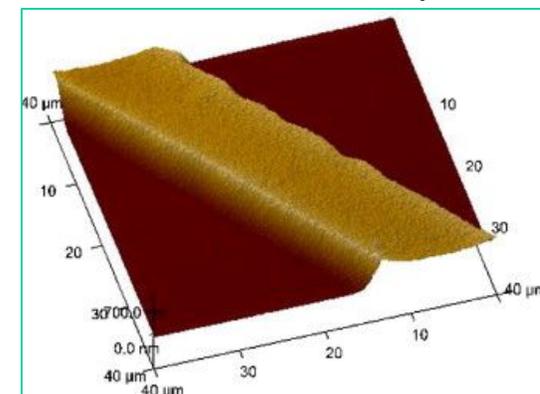
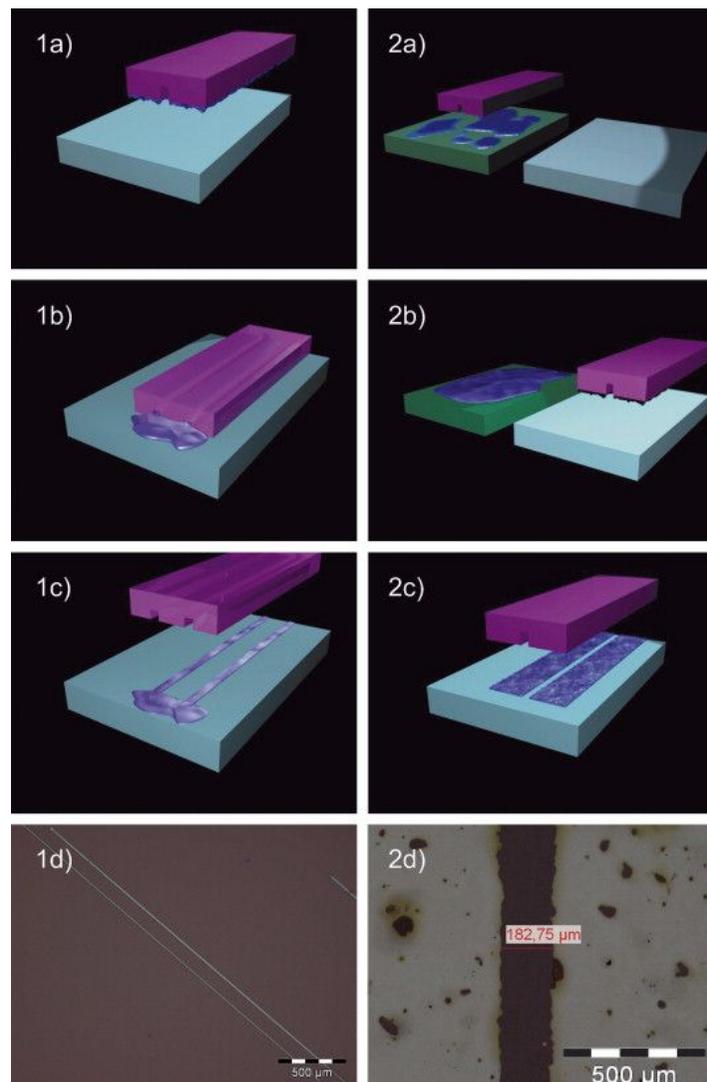
Cavallini et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, 8596–8600

# ESEMPI - MIMIC

Process flow and realized structures of **source/drain electrodes** fabricated by means of micromolding in capillaries (1a–1d) and microtransfer printing (2a–2d);

1a: stamp and substrate, 1b: silver nano-dispersion entering the microchannels due to capillary action, 1c: cured silver pattern on the substrate forming source/drain electrodes, 1d: optical micrograph of typical MIMIC electrodes after curing;

2a: inking pad, substrate and stamp, 2b: inking pad, substrate and inked stamp, 2c: transferred silver pattern forming source/drain electrodes, 2d: optical micrograph of typical  $\mu$ TP electrodes after curing.



**Ag nano-dispersion** (AFM image)

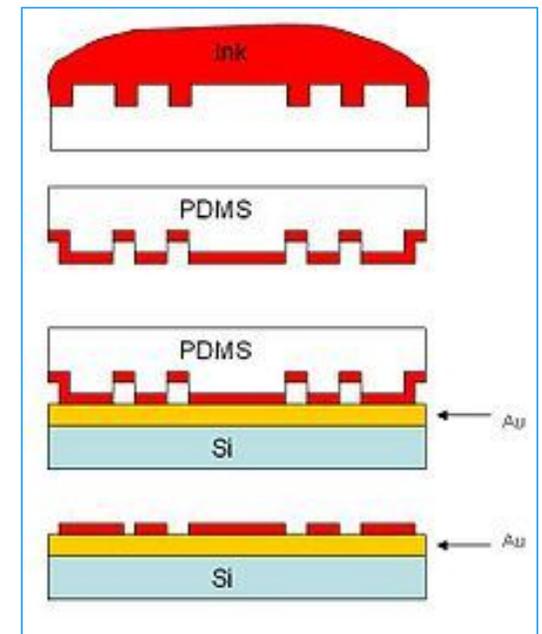
A. Blumel *et al.*, *Organic Electronics* 8, 389–395, (2007)

# MICROCONTACT PRINTING - $\mu$ CP

NEL PROCESSO DI **STAMPA A MICROCONTATTO (MICROCONTACT PRINTING)** UNO STAMPO PRECEDENTEMENTE MODELLATO, È MESSO IN CONTATTO CON UN SUBSTRATO IN MODO DA **TRASFERIRE UN INCHIOSTRO** E PER GENERARE COSÌ UN'IMMAGINE DEL MODELLO DELLO STAMPO SULLA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO.

NELLA FASE DI LAVORAZIONE SUCCESSIVA QUESTA IMMAGINE PUÒ ESSERE TRASFERITA SUL SUBSTRATO VICINO, PER ESEMPIO, CON UN PROCESSO DI ATTACCO CHIMICO O CON UN PROCESSO DI DEPOSIZIONE.

NEL CASO DELL'ATTACCO CHIMICO, IL MODELLO COSTITUITO DALL'INCHIOSTRO SULLA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO PUÒ ESSERE UTILIZZATO COME INCISORE, MENTRE IL PROCESSO POSTERIORE DI DEPOSITO PUÒ SERVIRE DA MASCHERINA PER UN ULTERIORE SVILUPPO.



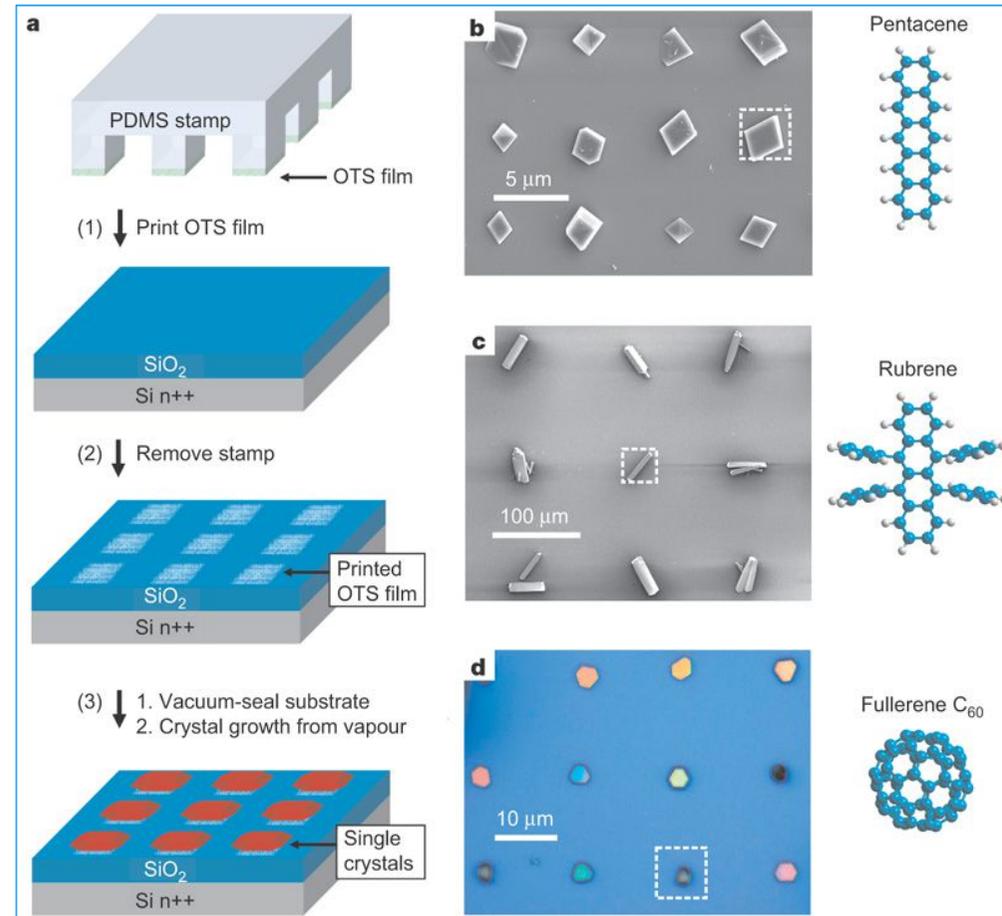
# MICROCONTACT PRINTING - $\mu$ CP

TRAMITE QUESTA TECNICA SI POSSONO **DEPOSITARE MOLECOLE CHE SI AUTOASSEMBLANO SULLA SUPERFICIE** (SELF ASSEMBLING MONOLAYER), CHE POSSONO POI ESSERE ULTERIORMENTE FUNZIONALIZZATE.

OTS = OCTADECYL TRICHLORO SILANE = SAM SILANI SU  $\text{SiO}_x$

## PATTERNING OF ORGANIC SINGLE CRYSTALS

Briseno et al., Nature 2006, 444, 913-917.



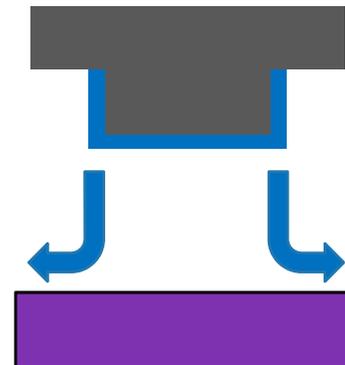
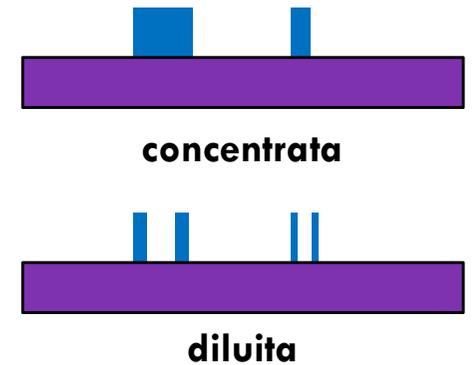
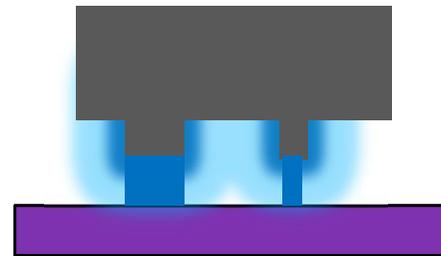
# MICROCONTACT PRINTING - $\mu$ CP

## VANTAGGI:

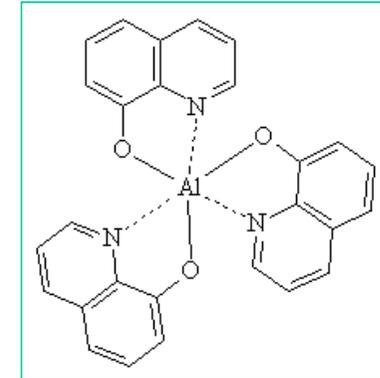
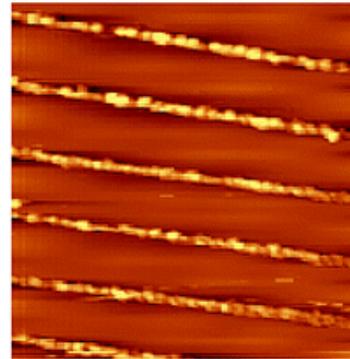
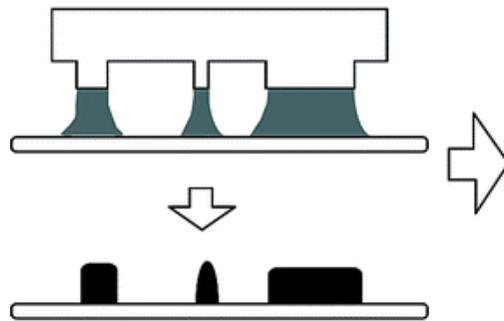
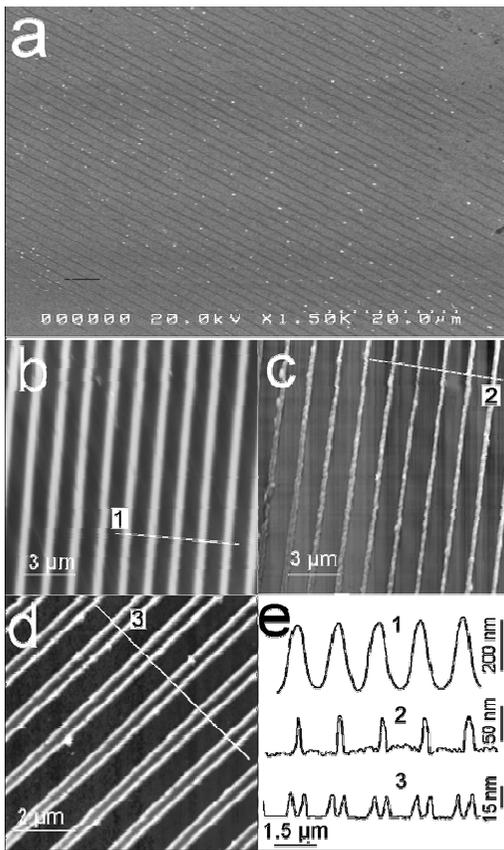
- TECNICA MOLTO RAPIDA
- ESTREMA VERSATILITÀ DI MATERIALI
- POSSIBILITÀ DI RICOPRIRE AMPIE AREE SUPERFICIALI, ANCHE NON PLANARI
- SI OTTIMIZZANO I PARAMETRI (CONCENTRAZIONE SOLUZIONE DA STAMPARE E TEMPO DI CONTATTO) PER OTTENERE MIGLIORI RISOLUZIONI ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

## PROBLEMI:

- DIFFUSIONE



# ESEMPI - LITHOGRAPHICALLY CONTROLLED WETTING



$\text{Alq}_3$  è un componente comune di diodi organici emettitori di luce (OLED).

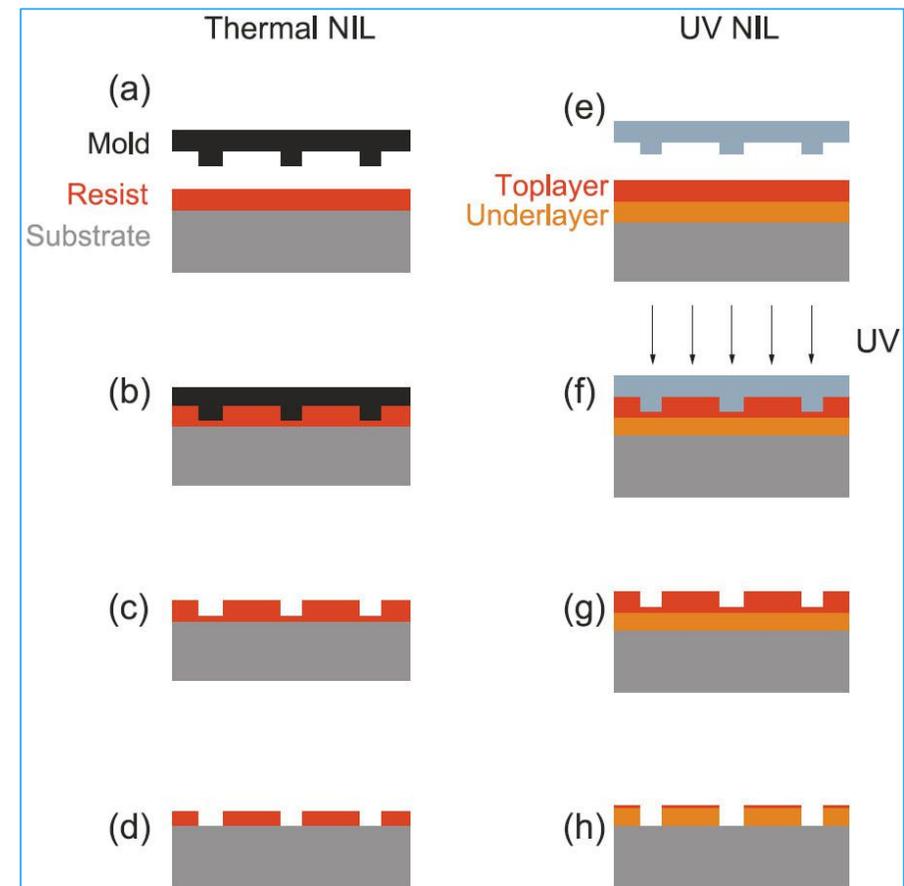
- (a) Scanning electron micrograph of printed  $\text{Alq}_3$  thin film using dilute solution
- (b) AFM image of stamp. The width of protrusions is 550 nm.
- (c) AFM image of printed  $\text{Alq}_3$  thin film using dilute solution. The width of printed features is  $205 \pm 15$  nm.
- (d) AFM image of printed  $\text{Alq}_3$  thin film using very dilute solution. The width of printed features is  $75 \pm 5$  nm.
- (e) Line profile of stamp and printed features.

# NANO IMPRINT LITHOGRAPHY/EMBOSSING

**NANO IMPRINT LITHOGRAPHY (NIL)** È UN METODO DI **PATTERNING SU SCALA NANOMETRICA**, CHE LAVORA CON UNO STAMPO RIGIDO, PREMUTO SU UN WAFER RIVESTITO DI UN RESIST.

SI TRASFERISCE LO STAMPO NELLO STRATO DI RESIST ATTRAVERSO **PRESSATURA**, QUINDI SEGUE UN TRATTAMENTO DELLA SOTTILE PELLICOLA TRA LO STAMPO ED IL SUBSTRATO. IL TRATTAMENTO PUÒ ESSERE DI TIPO TERMICO (RISCALDAMENTO) O ALLA LUCE (UV).

SI HANNO RISOLUZIONI DELL'ORDINE DEI 10 nm.



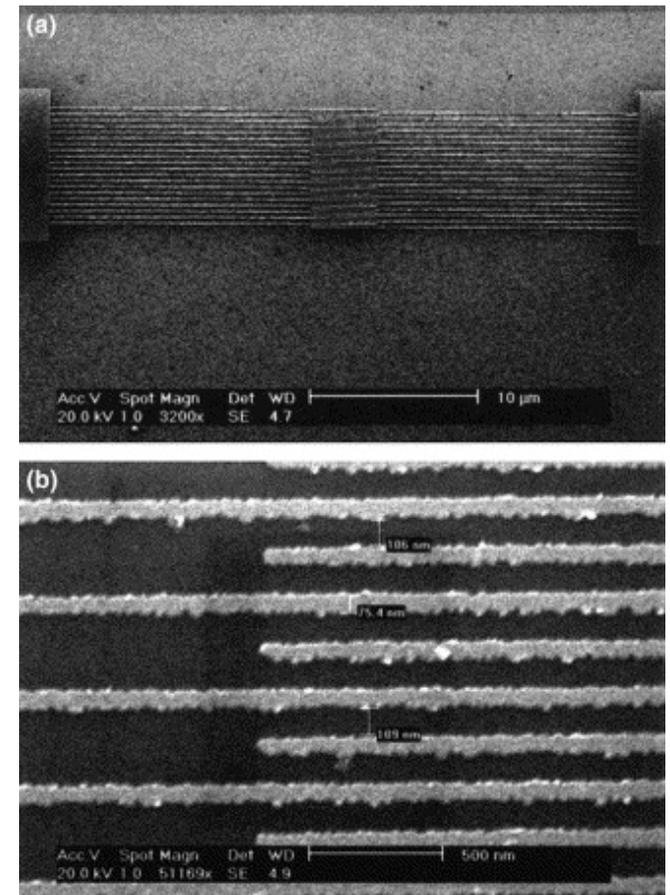
# ESEMPI - NANO IMPRINT LITHOGRAPHY

- NANOIMPRINT OF PHOTORESIST
- DRY ETCHING IN O<sub>2</sub> PLASMA
- METALLIZATION Au/Ti
- LIFT-OFF IN ACETONE

(a) SEM image of a FET device with the channel length  $L \sim 100$  nm, obtained from NIL, subsequent dry etching, metallization and metal lift-off.

(b) Close-up SEM image of the interdigitated region.

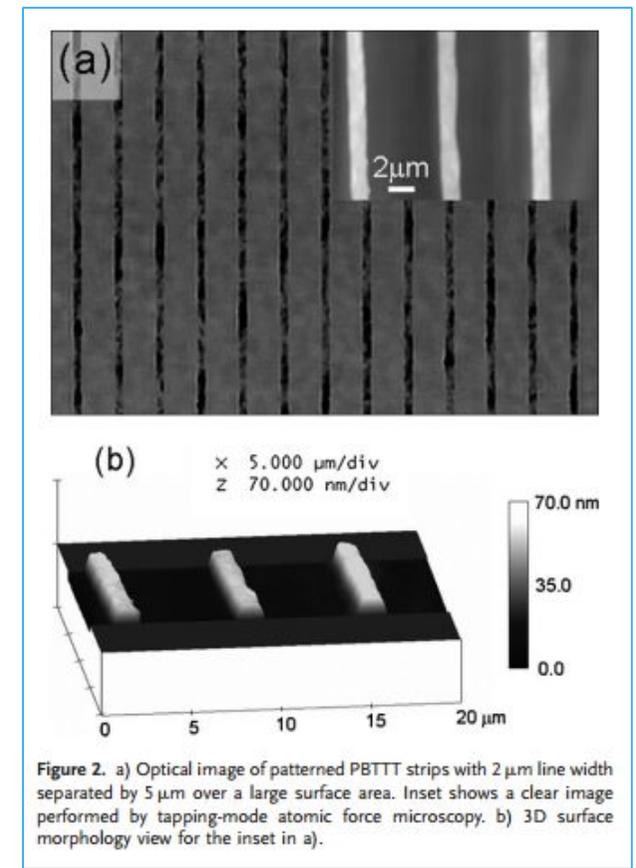
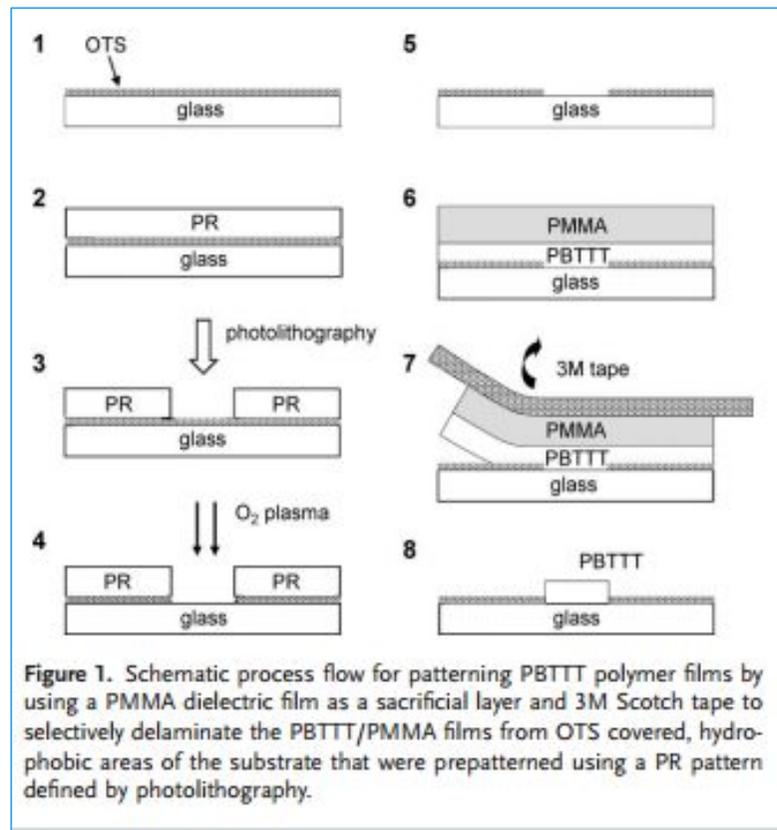
Kam et al., 2004, Microelectronic Engineering 73-74, 809-813.



# PHYSICAL DELAMINATION

SI BASA SU UN PROCESSO FOTOLITOGRAFICO, CHE SFRUTTA UNA **DELAMINAZIONE FISICA** (INVECE DI UN TRATTAMENTO CHIMICO).

USATO PER LA DEPOSIZIONE DI POLIMERI SEMICONDUTTORI SEMICRISTALLINI.



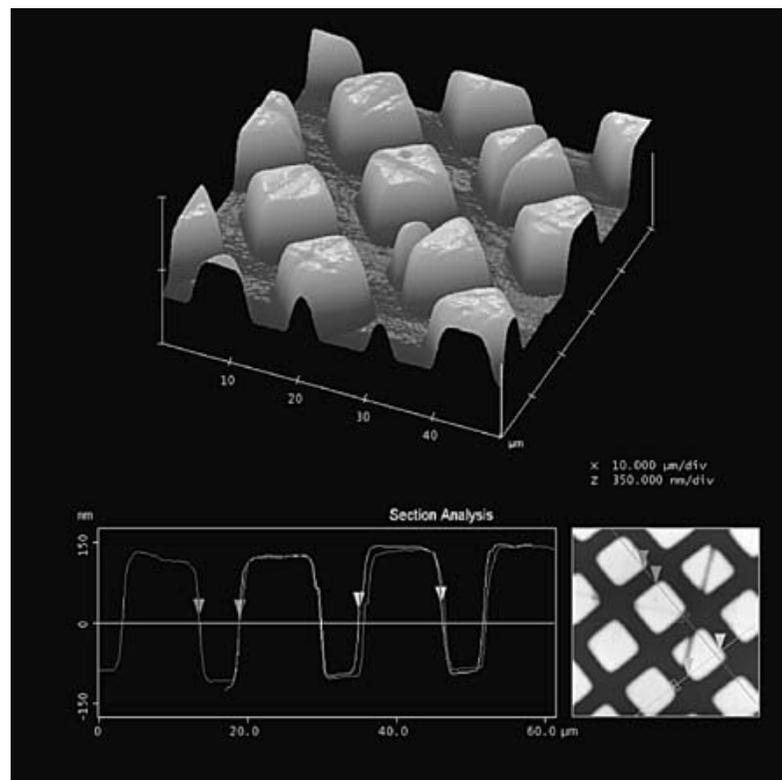
# PHOTO PATTERNING

STESSO PRINCIPIO DELLA FOTO-LITOGRAFIA, MA **IL RESIST È IL MATERIALE ATTIVO!**

## PATTERNING OF PIXEL IN OLED DISPLAY

AFM image: three-dimensional illustration and cross-section of the obtained microstructure. The linear defects in the pattern are caused by small dust particles, which are present during the spin-coating process.

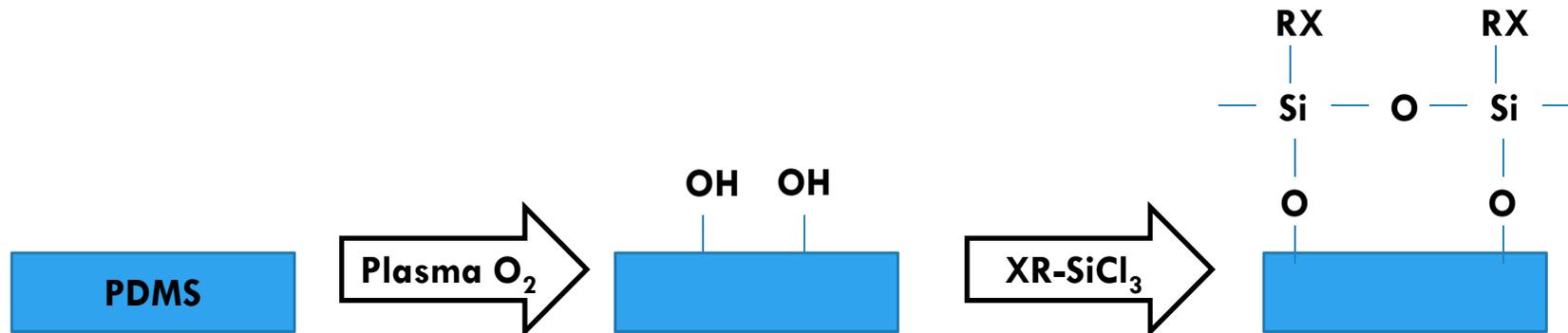
Backer et Al., *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1191–1196, 2004.



# MODIFICA DELLA SUPERFICIE DEL PDMS

IL **PDMS** POSSIEDE UNA **SUPERFICIE IDROFOBA** (ANGOLO DI CONTATTO DI  $110^\circ$ ) E NON RIESCO AD USARE SOLUZIONI ACQUOSE O SOLVENTI POLARI, CHE BAGNEREBBERO POCO LO STAMPO.

POSSO PERÒ MODIFICARE LA SUPERFICIE USANDO **AMBIENTI OSSIDANTI** (PLASMA  $O_2$  O SOLUZIONE PIRANHA) IN MODO DA RENDERE LA SUPERFICIE IDROFILICA (ANGOLO DI CONTATTO DI  $30^\circ$ ).



# SCANNING PROBE LITHOGRAPHY (SPL)

# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

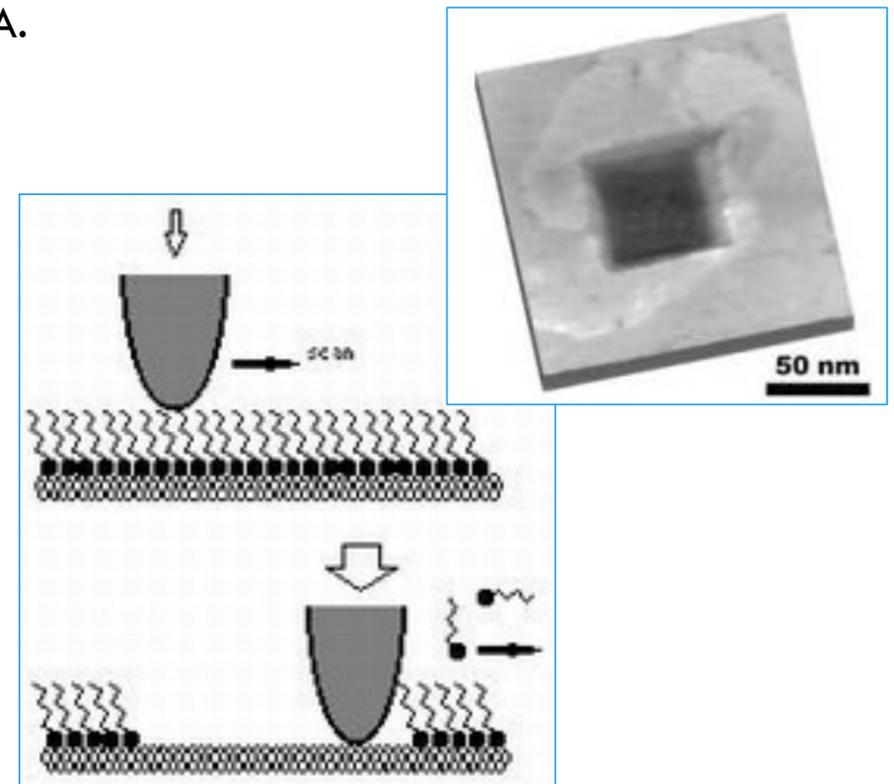
POSSO USARE LA SONDA AFM (SPL, SCANNING PROBE LITHOGRAPHY) PER MODIFICARE LA STRUTTURA FISICA DELLA SUPERFICIE O LA SUA COMPOSIZIONE CHIMICA.

## NANO SHAVING

LA PUNTA AFM ESERCITA UNA ELEVATA PRESSIONE LOCALE AL CONTATTO.

QUESTA PRESSIONE DETERMINA UNA ELEVATA FORZA DI TAGLIO DURANTE LA SCANSIONE, CHE PROVOCA LO SPOSTAMENTO DI SAM ADSORBATI.

OTTENGO DEI **BUCHI SU SUPERFICIE**.



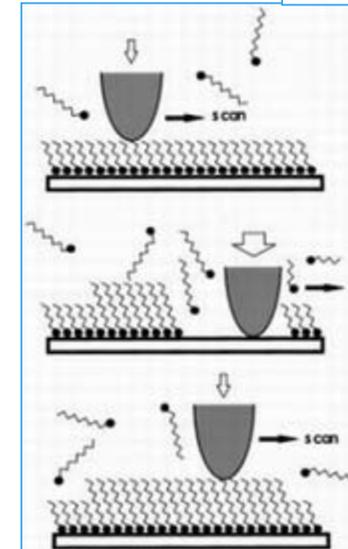
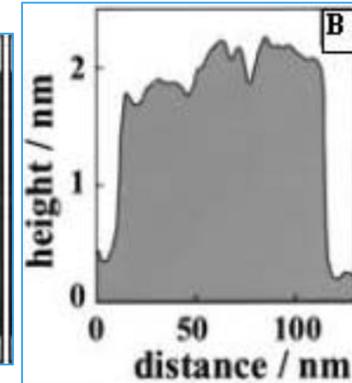
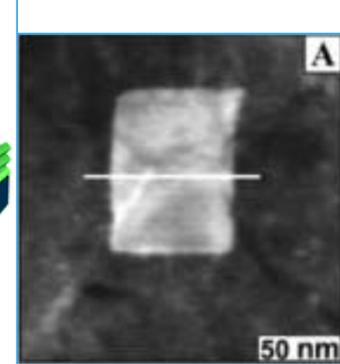
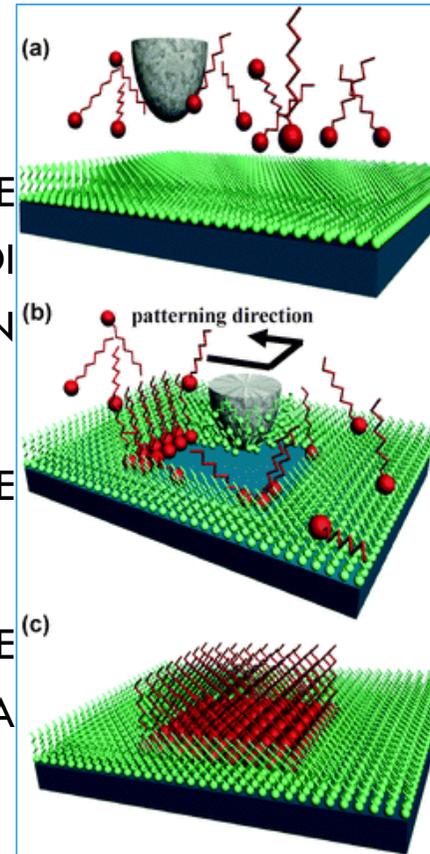
# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

## NANO GRAFTING

PUNTE AFM SONO UTILIZZATE ANCHE PER TOGLIERE MOLECOLE DI TIOLO DAI LORO SITI DI ADSORBIMENTO. LA PUNTA VIENE PRIMA IMMERSA IN UNA SOLUZIONE CONTENENTE UN TIOLO DIVERSO.

LE MOLECOLE DI TIOLO NELLA SOLUZIONE ADSORBONO SULLA SUPERFICIE DI ORO.

LE NANOSTRUTTURE OTTENUTE POSSONO ESSERE CARATTERIZZATE NEL TERZO PASSAGGIO DELLA PUNTA.

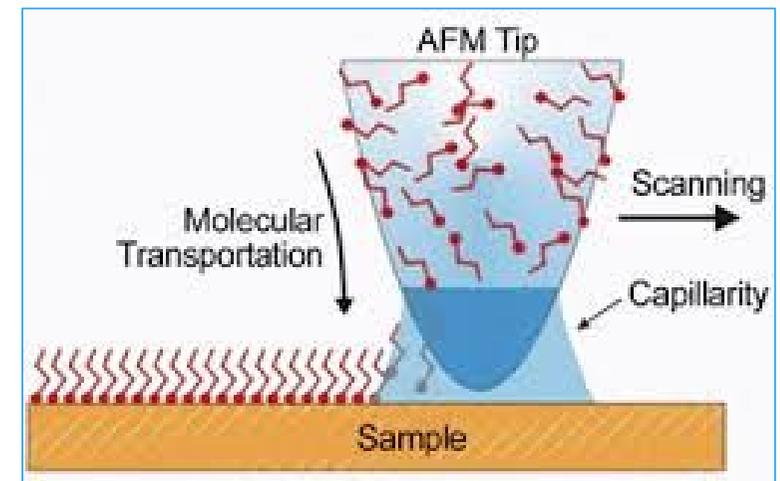


# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

## NANOPEN READER AND WRITER (NPRW)

UN SAM DI TIOLI SU ORO VIENE UTILIZZATO COME RESIST, MENTRE UNA PUNTA AFM VIENE USATA COME RASOIO PER SPOSTARE I TIOLI DA POSIZIONI DESIDERATE SOTTO UNA ELEVATA FORZA (AD ESEMPIO, 5-10 nN).

LA PUNTA È STATA IMMERSA IN UNA SOLUZIONE DI TIOLI DIVERSI, CHE ADSORBONO SULLA SUPERFICIE LIBERATA DALLA PUNTA.



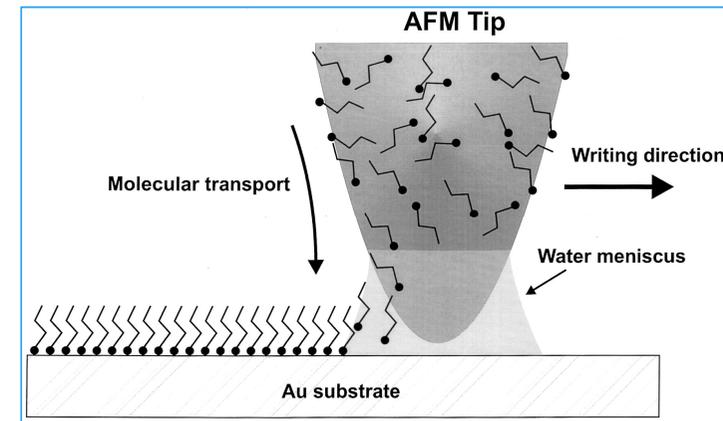
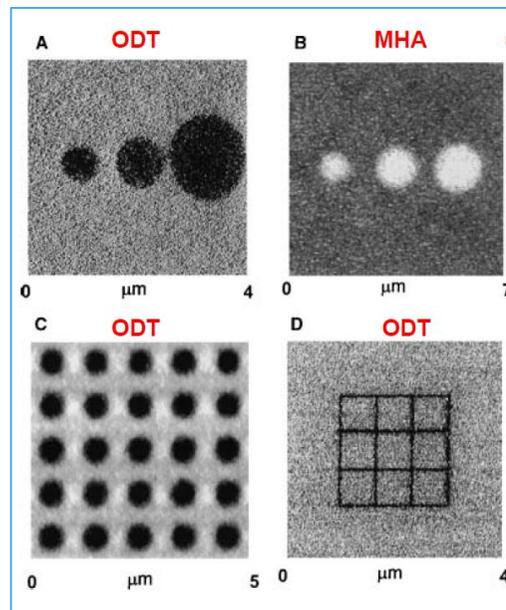
# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

SI FORMA UN **MENISCO D'ACQUA** TRA LA PUNTA AFM RIVESTITO CON ODT E IL SUBSTRATO DI ORO.

LE DIMENSIONI DEL MENISCO, CHE SONO CONTROLLATE DALL'UMIDITÀ RELATIVA, INFLUISCONO SULLA VELOCITÀ DI TRASPORTO DELLO STRATO DI ODT, SULL'AREA DI CONTATTO EFFICACE TRA PUNTA-SUBSTRATO, E SULLA RISOLUZIONE.

Octadecanethiol (ODT) and Mercaptohexadecanoic acid (MHA) deposited onto a Au substrate.

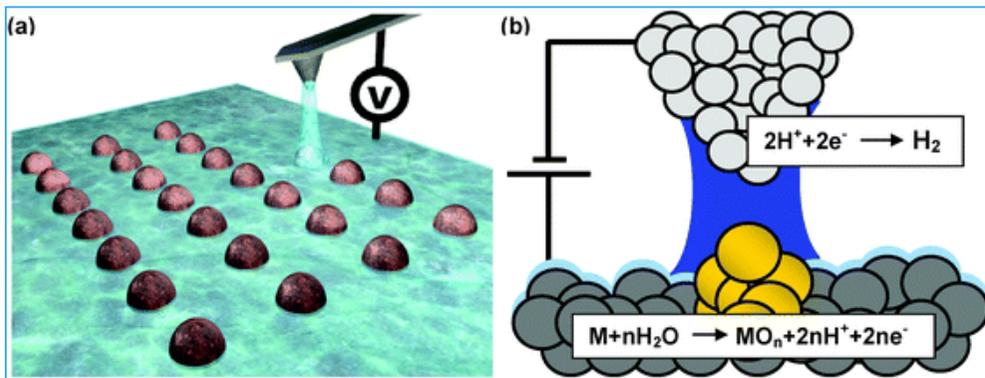
Science, 1999, 283, 661-663



# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

SE USO UNA **PUNTA CONDUTTIVA** E APPLICO UN POTENZIALE TRA LA PUNTA ED IL SUBSTRATO, INDUCO UNA **REAZIONE CHIMICA ALLA SUPERFICIE (OSSIDAZIONE ANODICA)**.

**LOCAL OXIDATION NANOLITHOGRAPHY** (LON): SI BASA SUL CONFINAMENTO SPAZIALE SU UNA REAZIONE DI OSSIDAZIONE SOTTO LA PUNTA AFFILATA DI UN MICROSCOPIO A FORZA ATOMICA.



(a) Schematics of a local oxidation nanolithography experiment. The meniscus provides the oxyanions and confines the spatial extent of the reaction. (b) Accepted chemical reactions in the local oxidation of a metallic surface.

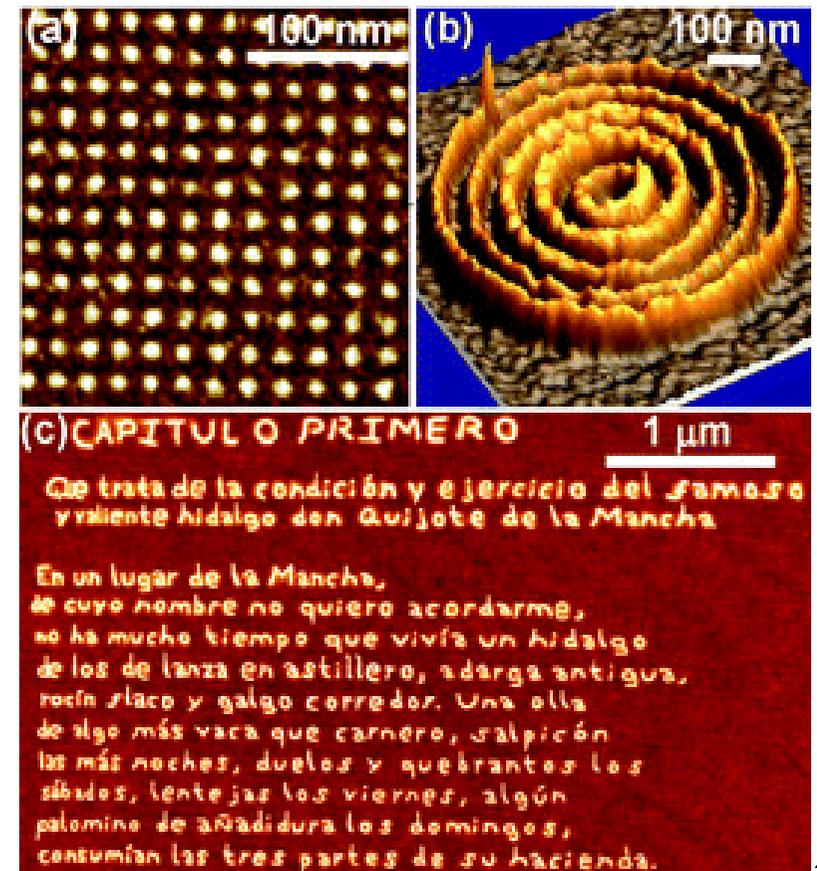
# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

NEL 2005, I RICERCATORI DEL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE SPAGNOLO A MADRID HA SCRITTO LE PRIME DIECI RIGHE DEL «DON CHISCIOTTE» DI CERVANTES SU POCHI MICROMETRI QUADRATI DI SILICIO.

Examples of local oxidation nanopatterns.

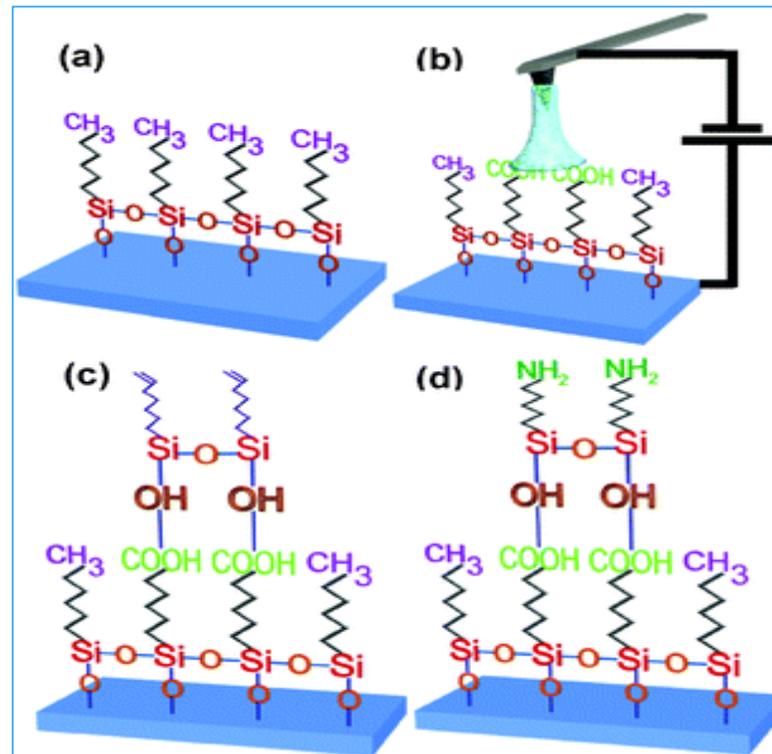
(a) Periodic array of 10 nm silicon oxide dots. The lattice spacing is 40 nm. (b) Alternating insulating (bright) and semiconducting rings. (c) First paragraph of 'Don Quixote'.

Garcia (2005). "Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies".  
Chem. Soc. Rev. 35 (1): 29–38



# AFM = TECNICA DI PATTERNING SUPERFICIALE

PATTERNED SAM BY LOCAL OXIDATION OF **METHYL TERMINATED GROUPS**.



Maoz, et al., Adv. Mater., 2000, 12, 725

# OSSIDAZIONE LOCALE (AFM)

OSSIDAZIONE DEL METILE TERMINALE.

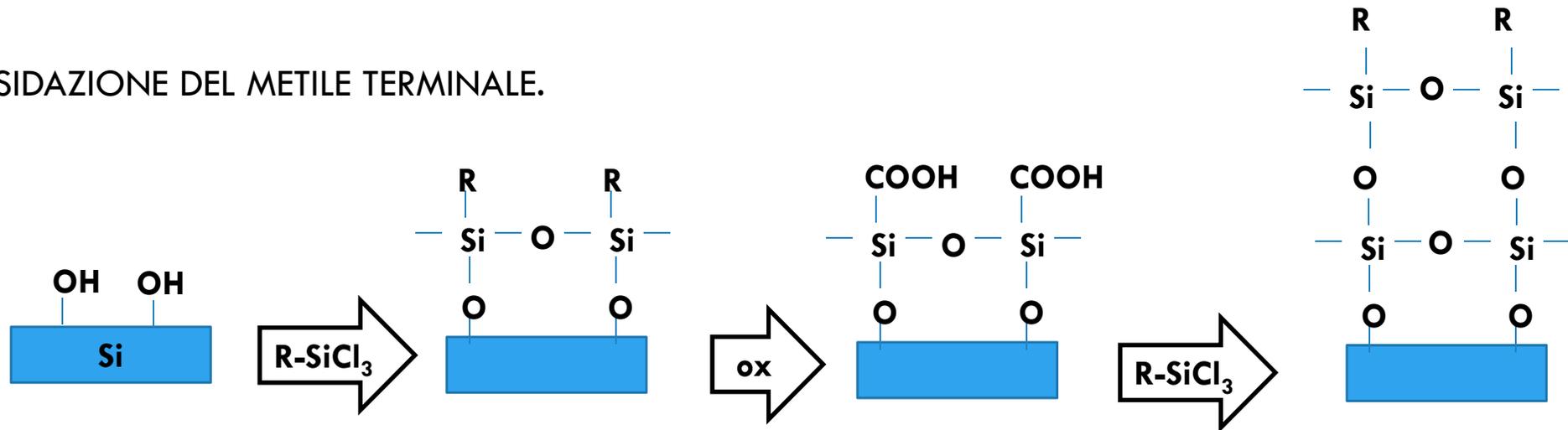


IMMAGINE AFM TOPOGRAFICA:



Nota: vedo una "chimica" differente in *friction mode*, ma non in topografia.