

POLITECNICO DI MILANO  
Facoltà di Ingegneria  
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Fisica



***REALIZZAZIONE DI NANOSTRUTTURE SU FILM SOTTILI  
DI GERMANIO ATTRAVERSO LITOGRAFIA  
ELETTRONICA***

Relatore: Prof. Roman Sordan

Correlatore: Dott.ssa Monica Bollani

Tesi di laurea di:  
Vittorio Soffientini  
Matr. 721101

Anno Accademico 2009/10

# *Indice*

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>Capitolo 1: Teoria dello strain</b>	<b>6</b>
1.1 Teoria elastica dei solidi .....	7
1.2 Crescita di film eteroepitassiale .....	10
1.3 Crescita eteroepitassiale strained .....	12
1.4 Meccanismi di rilassamento .....	14
1.5 Influenza dello strain sulla struttura a bande .....	19
1.6 Leghe e mismatch controllato .....	24
<b>Capitolo 2: Processi e strumentazione per la realizzazione di strutture</b>	<b>26</b>
2.1 Cleaning del campione .....	27
2.2 Crescita del campione .....	28
2.3 Cleaning e deposizione resist .....	31
2.4 Esposizione e sviluppo .....	34
2.5 Maschere per il trasferimento del patterning .....	41
2.6 Trasferimento del patterning sul campione .....	44
2.7 Cleaning post etching .....	49
2.8 Caratterizzazione delle strutture .....	50
<b>Capitolo 3: Realizzazione di strutture MESA tramite lift off</b>	<b>55</b>
3.1 Design ed esposizione .....	55
3.2 Lift off ed etching .....	58
3.3 Anali AFM .....	60
3.4 Limitazioni per dimensioni inferiori .....	62

<b>Capitolo 4: Realizzazione di strutture MESA tramite l'esposizione del negativo della geometria</b>	<b>64</b>
4.1 Analisi preliminare della tecnica.....	65
4.2 Esposizione delle geometrie per le analisi al microRaman.....	67
4.3 Etching wet .....	68
4.4 Etching dry e analisi AFM.....	70
4.5 Analisi microRaman .....	74
<b>Capitolo 5: Realizzazione di strutture MESA tramite resist negativo</b>	<b>75</b>
5.1 Design ed esposizione.....	75
5.2 Etching e analisi AFM delle strutture .....	78
<b>Capitolo 6: Realizzazione di patterning su substrati di silicio</b>	<b>82</b>
6.1 Realizzazione di strutture mediante ICP.....	82
6.2 Patterning mediante etching tensioattivo .....	84
<b>Conclusioni</b>	<b>88</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>90</b>

# *Introduzione*

Silicio e germanio, insieme alle loro eterostrutture, sono materiali semiconduttori molto interessanti per le loro potenzialità nel campo della microelettronica e optoelettronica. Basti pensare che la quasi totalità dei circuiti integrati realizzati al mondo basano la loro tecnologia sulle proprietà di questi due materiali.

La continua ricerca di prestazioni sempre più elevate ha portato ad un grosso interesse nella ricerca delle interazioni e applicazioni di questi materiali, ed in particolare nella crescita di germanio al di sopra di substrati di silicio per le buone proprietà elettroniche del germanio che consentono, attraverso uno studio dello stress indotto, di realizzare dispositivi molto versatili.[1]

Le applicazioni riguardano la realizzazione di transistor ad alte prestazioni, ma anche dispositivi optoelettronici sotto forma di fotorivelatori [2] [3] o laser al germanio [4].

Proprio la capacità di poter realizzare strutture in germanio in grado di emettere luce laser, ha aperto le prospettive verso la realizzazione di interconnessioni integrate tramite sistemi ottici di silicio e germanio ad alta velocità cercando di aggirare i limiti tecnologici raggiunti [5].

Alla base di queste applicazioni troviamo lo studio della realizzazione di eterostrutture di silicio e germanio e del conseguente effetto di strain indotto. Questo è dovuto essenzialmente al diverso tipo di passo reticolare dei due elementi che si traduce in variazioni delle proprietà fisiche dei materiali coinvolti. Tuttavia una differenza del passo reticolare del 4,2 %, che troviamo con l'accoppiamento di questi due materiali, porta a forme di rilassamento elastico o plastico spesso dannosi per le implementazioni elettroniche. Pertanto risulta interessante analizzare le proprietà di rilassamento di queste strutture al fine di individuarne i parametri realizzativi.

La realizzazione di strutture sotto strain è possibile sia con tecniche Bottom Up, tramite crescita su campioni prepatternati, o Top Down in cui le strutture *strained* sono realizzate mediante processi litografici sul film *strained* già cresciuto.

Partendo da film di germanio o di leghe silicio-germanio parzialmente rilassati, l'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di realizzare strutture sottili e ravvicinate tramite la tecnica litografica electron beam lithography (EBL) attraverso un meccanismo d'approccio definito Top Down. Duplice lo scopo da raggiungere, da un lato mettere a punto i parametri espositivi e di etching per trasformare un film continuo di germanio in nanostrutture, separate a forma di parallelepipedo (strutture MESA); dall'altro invece di valutare come la struttura MESA metastabile, ricca in germanio, possa modificare lo stato di strain dei primi strati del silicio sottostante.

La crescita dei film di germanio o leghe ricche in germanio è ottenuta, in collaborazione con il gruppo di crescita del laboratorio L-NESS, attraverso la tecnica Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition. Le strutture MESA, ottenute post litografia elettronica e attacchi plasma e/o chimici, sono caratterizzate tramite microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia a scansione di elettroni (SEM). Successivamente, grazie alla collaborazione con il gruppo di spettroscopia Raman presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali, si provvederà, tramite analisi  $\mu$ Raman, allo studio dello strain sia delle strutture MESA che dei primi strati di silicio sottostanti.

Nel primo capitolo verranno presentate le basi teoriche inerenti alla realizzazione di strutture strained. Partendo dalla teoria elastica dei solidi si descriveranno le tecniche di crescita utilizzate per la realizzazione di film soggetti a strain. A seguire si descriveranno le componenti energetiche che influenzeranno i livelli elettronici del film e i conseguenti meccanismi di rilassamento che subentrano durante la crescita.

Nel secondo capitolo verrà descritto il processo utilizzato per la realizzazione delle strutture in questione, includendo la strumentazione impiegata, gli aspetti chimici di cleaning ed etching, la fisica riguardante le esposizioni e le tecniche di indagine microscopica e spettroscopica.

A seguire si descriveranno, nei tre capitoli successivi, i dati relativi alla realizzazione di strutture MESA ad alto contenuto di germanio, attraverso tre tipologie di maschere: metallo, PMMA e ARN7520.073.

Nel sesto e ultimo capitolo verrà descritta la realizzazione di strutture di silicio con alti valori di aspect ratio, grazie alle esperienze maturate negli altri capitoli, attraverso etching chimici e ICP.

# *Capitolo 1: Teoria dello strain*

L'analisi degli effetti dello strain è subordinata all'analisi delle forze che agiscono sul nostro materiale.

Si introduce inizialmente la teoria elastica dei solidi, che ci consente di analizzare, da un punto di vista meccanico, i cambiamenti che vengono indotti nel materiale. Tali cambiamenti nel solido costano una certa energia che si andrà a ripercuotere sulla struttura fisica del materiale e, in particolare, sulla struttura cristallina. Infatti la crescita di due materiali differenti, l'uno sopra l'altro, può portare alla realizzazione di diverse strutture a seconda delle diverse proprietà dei materiali coinvolti.

Le deformazioni meccaniche costano una certa energia e il sistema, per essere in equilibrio, deve minimizzarla. Pertanto si studiano i meccanismi di rilassamento che consentono di prevedere l'evoluzione della struttura durante la crescita.

Una volta analizzate le caratteristiche meccaniche del nostro film, dobbiamo legare le deformazioni subite alle variazioni prodotte sulle bande energetiche del materiale. A seconda del tipo di materiale e delle forze in gioco, avremo comportamenti differenti. Per ogni tipo di deformazione si possono distinguere due tipi di effetti: uno legato alla variazione dei singoli livelli energetici in modo assoluto e uno relativo alla separazioni dei livelli energetici degeneri. In tal modo è possibile realizzare materiali con caratteristiche che rispecchiano le nostre esigenze. Sulla base di queste considerazioni teoriche si realizzeranno i nostri campioni con le specifiche richieste e poi confermate da un'analisi spettroscopica.

# 1.1 Teoria elastica dei solidi

Quando applichiamo una forza sulla superficie di un corpo, questa agisce direttamente sugli atomi della superficie. Indirettamente, queste forze si trasmettono negli atomi più interni, tramite una rete di legami che sono distorti dallo sviluppo interno delle deformazioni.

Consideriamo un solido a cui viene applicata una forza come in figura:

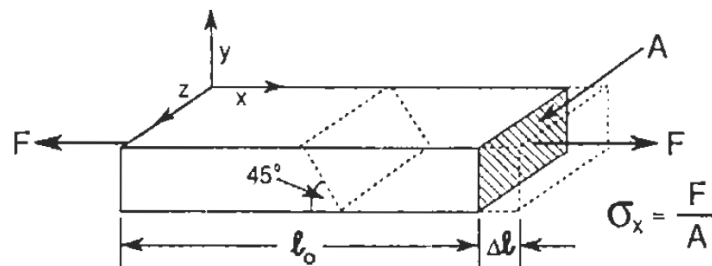


Fig. 1.1 L'immagine rappresenta il modello di un solido soggetto a forze esterne

La forza apporta una decompressione sul materiale portandolo ad uno stato di stress meccanico.

Consideriamo ora il piano evidenziato: se le forze agiscono in modo uguale ed opposto, allora il solido si trova in uno stato di equilibrio di stress meccanico. Trovandosi in uno stato di equilibrio statico, si può effettuare un taglio del solido in maniera tale da analizzare le varie forze interne che operano sulla superficie esposta alle forze. Queste forze, distribuite attraverso tutto il piano, costituiscono lo stato di stress.



Fig. 1.2 la figura illustra il piano di taglio su cui agiscono le forze e la loro scomposizione in sforzo normale e sforzo di taglio

Definiamo a questo punto lo sforzo normale  $\sigma_x = \frac{F}{A}$  in direzione  $x$  come la forza che agisce

perpendicolarmente alla superficie e la superficie normale su cui viene applicata. Allo stesso modo è possibile definire le altre componenti  $y$  e  $z$  dello sforzo.

Se la forza è entrante alla superficie allora si parla di *sforzo compressivo* mentre, se la forza è uscente, si parla di *sforzo tensile*. Per convenzione consideriamo come negativo lo sforzo compressivo e positivo quello tensile.

Per il bilanciamento totale delle forze, oltre allo sforzo normale è necessario definire lo sforzo di taglio  $\tau$ : questo è sempre parallelo alla superficie interessata e di conseguenza perpendicolare allo sforzo normale.

Lo sforzo di taglio è particolarmente importante poiché è il principale responsabile delle deformazioni plastiche dei materiali cristallini. Per analizzare correttamente lo sforzo di taglio è necessario definire correttamente il piano in cui questo agisce e le direzioni delle forze nel piano.

Solitamente, a seconda del piano su cui viene applicata la forza, otteniamo degli andamenti di  $\sigma$  e  $\tau$  differenti. Le due componenti vettoriali dello sforzo, relative alla superficie tagliata, sommate tra di loro consentono di riottenere la forza  $F$  che avevamo inizialmente applicato sul solido.

Gli sforzi applicati sui piani impongono delle deformazioni del materiale. Se consideriamo uno sforzo applicato di tipo tensile nella direzione  $z$ , avremo un allungamento da  $l_x$  a  $l_x + \Delta l_x$ . È possibile legare lo sforzo applicato all'allungamento prodotto attraverso la legge di Hook, ottenendo

$\sigma_x = \frac{\Delta l_x}{l_x} E$  dove  $E$  è il modulo di Young ed è un coefficiente di deformazione elastica

caratteristica del materiale. Solitamente tale coefficiente vale 130 GPa per il Silicio e 105 GPa per il Germanio. L'espressione precedente può essere semplificata se consideriamo  $\varepsilon_x = \frac{\Delta l_x}{l_x}$

l'allungamento relativo subito dal solido. L'allungamento di una dimensione causa tuttavia un effetto di strizione nei confronti delle altre direzioni perpendicolari ad essa, che subiscono quindi una contrazione. Quest'ultima può essere calcolata considerando la costante di Poisson  $\nu$  secondo

cui  $\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}$  e quindi otteniamo le strizioni per gli altri due assi coinvolti  $\varepsilon_y = -\nu\varepsilon_x$  e  $\varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x$ . Di

conseguenza, un cubo di lato unitario soggetto ad uno sforzo, ha un volume pari a  $V_{tot} = (1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)(1 + \varepsilon_z)$ . In tal modo il volume si conserva solo per valori di  $\nu = 0.5$ . Per silicio e germanio il valore della costante di Poisson è  $\nu = 0.3$  e pertanto il volume non si conserva se sottoposto a sforzo.

In generale, per un solido isotropo, è possibile calcolare gli allungamenti relativi di un solido soggetto a forze applicate su tutti e tre gli assi con le seguenti equazioni, che tengono conto dell'effetto di strizione nelle direzioni ortogonali a cui lo sforzo è stato applicato.

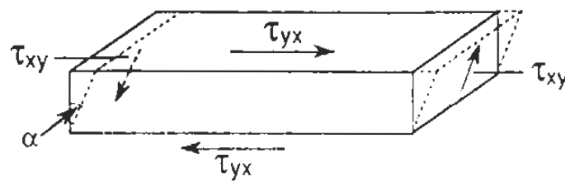


$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_y + \sigma_z)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_z)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y)$$

Per quel che riguarda gli sforzi di taglio, questi apportano delle deformazioni che consistono in inclinazioni del piano perpendicolare a quello applicato. Questi sforzi non modificano il volume totale del solido.



**Fig. 1.3** L'immagine mostra le varie componenti dello sforzo di taglio che agiscono sul materiale provocandone la deformazione, pur mantenendo costante il volume del solido

Definiamo  $\gamma = \tan \alpha$  la deformazione imposta sul solido. Si possono definire le tre componenti relative allo sforzo di taglio per un solido isotropo come:

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{\mu}$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\tau_{yz}}{\mu}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\tau_{zx}}{\mu}$$

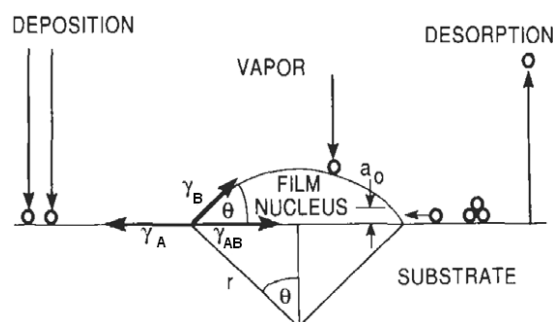
dove  $\mu$  è una costante che prende il nome di modulo di taglio [6].

## 1.2 Crescita di film eteroepitassiale

Quando si cresce un materiale semiconduttore, secondo varie tecniche di deposizione, questo può crescere in maniera amorfa, se la disposizione degli atomi all'interno del solido non è ordinata, o in maniera cristallina se la disposizione degli atomi all'interno del solido avviene in maniera ordinata e con una certa periodicità. Dalla trattazione escludiamo le crescite amorse e focalizziamo l'attenzione sui materiali cristallini. La crescita di un materiale dipende dal tipo di substrato su cui questa avviene. Qualora il substrato è realizzato con lo stesso materiale che vogliamo crescere, si parla di omoepitassia; un esempio è una crescita di silicio su un substrato di silicio. In questo caso il materiale cresciuto presenta le medesime caratteristiche del substrato e ha la medesima struttura cristallina. Quando il materiale che intendiamo crescere è diverso dal substrato si parla di eteroepitassia: la crescita in questo caso, dipende molto dalle differenze di parametro reticolare e dalla natura chimica dei due materiali.

I due principali parametri che influiscono sul tipo di crescita sono la tensione di vapore e la temperatura del substrato durante la deposizione. La tensione superficiale indica l'affinità del materiale deposto col substrato o, in maniera più semplice, in analogia con i fluidi, indica la tendenza del film a bagnare il substrato. Definiamo con  $\gamma$  la tensione superficiale e, per comodità, indichiamo con A il substrato e con B il materiale che intendiamo crescere.

Nel momento in cui si cresce il film i due materiali interagiscono tra di loro come in figura.



**Fig. 1.4** Gli atomi possono depositarsi o essere desorbiti: quelli che si depositano nucleano un film con caratteristiche che dipendono dalle tensioni di vapore  $\gamma$  e dall'angolo  $\theta$

Come condizione di equilibrio per il sistema, è necessario che la tensione superficiale di A eguagli quella di B più quella di interazione di A con B. Si ottiene pertanto come condizione di equilibrio:

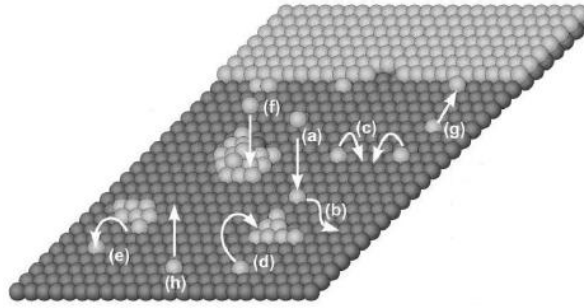
$$\gamma_A = \gamma_{AB} + \gamma_B \cos \theta$$

A seconda dei diversi valori di  $\mathcal{G}$  si possono ottenere diversi tipi di crescita: per  $\mathcal{G} = 0$  il sistema si riconduce al caso di una crescita omoepitassiale in cui B ricopre, strato dopo strato, perfettamente il substrato A. Se invece  $\mathcal{G} > 0$  il materiale B cerca di non bagnare il substrato aggregandosi su se stesso in maniera da evitare il contatto con A. Questo tipo di crescita dà luogo alla realizzazione di isole sul substrato e prende il nome di Wolmer-Weber. Un terzo caso è  $\gamma_A > \gamma_{AB} + \gamma_B$  nel quale dapprima B bagna perfettamente il substrato nei primi strati atomici che chiamiamo wetting-layer. Questo avviene perché l'interazione con il substrato è molto forte e crea un film continuo. Successivamente, all'aumentare del numero di strati cresciuti, l'interazione con il substrato diventa sempre più debole, e per effetto dello strain, come poi ne discuteremo nei capitoli seguenti, aumenta la tendenza alla creazione di isole al di sopra del wetting layer per minimizzare l'energia del sistema rilassandosi. Questo terzo caso è il metodo di crescita Stranski-Krastanov [7].

Oltre alla tensione superficiale, la temperatura gioca un ruolo determinante nel tipo di crescita. La temperatura del substrato determina la qualità in termini di rugosità dello strato: se il substrato non è sufficientemente riscaldato, il singolo atomo del materiale B, una volta che entra in contatto con la superficie, gli cede la propria energia cinetica "incollandosi" in maniera casuale e aumentando la rugosità. Viceversa se la temperatura del substrato è troppo elevata, al contatto con la superficie l'atomo di B tende, dopo un certo periodo di tempo, a distaccarsi nuovamente dal substrato.

La mobilità degli atomi dipende quindi sia dell'energia cinetica dei singoli atomi, direttamente proporzionale alla temperatura del gas con cui si depone, sia dalla temperatura del substrato su cui la deposizione avviene. Oltre all'energia cinetica bisogna considerare l'effetto dei legami chimici che possono avvenire con il substrato e le interazioni di tipo fisico dovute a forze di attrazione di Van der Waals. Questi due ultimi fattori contribuiscono a bloccare gli atomi sulla superficie.

Risulta evidente che, così come gli atomi vengono assorbiti e desorbiti dal substrato, questi possono muoversi sulla superficie aggregandosi o meno in terrazze o isole. La condizione migliore è quella di avere una temperatura intermedia tra i due estremi che consenta una riorganizzazione degli atomi sulla superficie, che abbassi la rugosità, avendo sufficiente energia cinetica per muoversi su di essa, ma non sufficientemente elevata da distaccarsi e tornare allo stato di vapore. Per diminuire la rugosità e avere un migliore ordine strutturale, si può ricorrere all'annealing che consiste nel riscaldare il campione ad una certa temperatura per un determinato periodo di tempo, fornendo agli atomi l'energia per potersi disporre correttamente nella struttura.



**Fig. 1.5** Gli atomi più chiari sono quelli che si depositano sul substrato. Questi possono: a) depositarsi sulla terrazza, b) muoversi sulla terrazza, c) aggregarsi in isole, d) da isolati aggiungersi ad un'isola precedentemente formata o e) distaccarsi da essa, f) depositarsi direttamente sull'isola, g) attaccarsi ad un gradino o nel caso che l'energia sia sufficiente h) desorbire e allontanarsi dal substrato

Tuttavia l'annealing può compromettere la purezza del film cristallino cresciuto. Il riscaldamento del campione può fornire energia cinetica agli atomi del substrato sufficiente da causarne il distacco e la diffusione nel film sopra cresciuto. Allo stesso modo gli atomi del film possono diffondere verso il substrato. Questi effetti di diffusione possono dar luogo ad interfacce non nette tra i due materiali e, nel caso in cui reagiscono tra loro, realizzare un nuovo materiale cristallino, sotto forma di lega, che non appartiene a nessuno dei due materiali [8].

### ***1.3 Crescita eteroepitassiale strained***

Come accennato precedentemente, la crescita eteroepitassiale consiste nel crescere un materiale al di sopra di un substrato con caratteristiche chimico-fisico differenti. In particolare consideriamo ora una crescita in cui abbiamo un differente parametro reticolare tra i due materiali.

Solitamente è possibile crescere due materiali in maniera cristallina quando il parametro reticolare tra i due non differisce di più del 10 %. Consideriamo il caso in cui cresciamo un film di germanio, con parametro reticolare  $a_{\text{Ge}}=5.66 \text{ \AA}$ , al di sopra di un substrato di silicio con  $a_{\text{Si}}=5.43 \text{ \AA}$ . Per

semplicità, consideriamo che la crescita avvenga secondo un reticolo cristallino cubico semplice.

Quando i singoli atomi di germanio entrano in contatto con la superficie, i legami pendenti della superficie del substrato legano a se i gli atomi di germanio e, se il legame è sufficientemente energetico, questo rimane legato al substrato.

La disposizione assunta dagli atomi del film va a ricalcare la struttura cristallina del substrato. In queste condizioni il film è costretto a crescere con un parametro reticolare differente dal proprio.

La variazione del parametro reticolare causa degli sforzi nella struttura cristallina del germanio.

Il film cerca di adattarsi elasticamente al substrato e subisce una compressione biassiale nel piano

$xy$  pari a  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_{//} = \frac{a_{Si} - a_{Ge}}{a_{Ge}}$  calcolabile anche attraverso la teoria elastica come

$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_{//} = \sigma_{//} \frac{(1-\nu)}{E}$  dove  $\sigma_{//}$  è lo sforzo normale applicato,  $\nu$  il coefficiente di Poisson ed  $E$  il

modulo di Young del film che subisce lo sforzo [8].

Alla compressione nel piano si associa un allungamento perpendicolare ad esso pari a  $\varepsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{E} \sigma_{//}$

che attraverso la relazione precedente di  $\varepsilon_{//}$  si può riscrivere come  $\varepsilon_{\perp} = \frac{2\nu}{(\nu-1)} \varepsilon_{//}$ .

Più in generale si definisce con  $f = \frac{a_{substrato} - a_{film}}{a_{substrato}}$  il mismatch tra il passo reticolare del film e del

substrato mentre con  $\varepsilon_{max} = \frac{a_{substrato} - a_{film}}{a_{film}}$  il massimo allungamento che può subire il film

attraverso l'accoppiamento con il substrato. Per i valori di  $a_{substrato}$  e  $a_{film}$  si intendono i valori del parametro reticolare dei due materiali cresciuti singolarmente nella loro configurazione cristallina.

In genere per i primi layer  $\varepsilon_{//} \cong f$  in quanto è possibile trascurare la differenza tra i due passi reticolari.

Il termine  $f$  rappresenta una discriminante sul tipo di strain che avviene: se  $f < 0$  lo strain è di tipo compressivo e il film deve ridurre il proprio passo reticolare, mentre se  $f > 0$  lo strain è di tipo tensile e il passo reticolare del film aumenta.

La compressione o la distensione del film comporta anche una variazione di energia per il sistema, di tipo elastica, dovuta essenzialmente alla variazione del volume rispetto al caso nominale.

Consideriamo un cubo di lato  $a$ , in presenza di uno sforzo  $\sigma_{//}$  e di conseguenza di un allungamento  $\varepsilon_{//}$ , otteniamo una variazione di volume e quindi una variazione di energia  $U$  su di esso pari a

$\frac{dU}{a^3} = \frac{\sigma_{//} a^2}{a^3} dx = \frac{\sigma_{//}}{a} dx = \sigma_{//} d\varepsilon_{//}$ . Considerando la simmetria del problema aggiungiamo un fattore 2

all'espressione e otteniamo  $\frac{dU}{a^3} = 2\sigma_{//}d\varepsilon_{//}$ . Riprendendo l'espressione precedente per lo sforzo parallelo, si può integrare l'espressione e calcolare l'espressione dell'energia elastica per unità di volume  $\frac{U}{a^3} = \int_0^{\varepsilon_{//}} \frac{2E}{(1-\nu)} \varepsilon_{//} d\varepsilon_{//}$ . Da questa espressione si può ricavare che l'energia elastica per unità di superficie, dovuta allo strain, è  $\frac{E_n}{\text{sup}} = \frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon_{//}^2 h$  dove  $h$  è lo spessore del film cresciuto [9].

Di conseguenza si può notare che all'aumentare dello spessore, aumenta l'energia elastica immagazzinata.

## ***1.4 Meccanismi di rilassamento***

Dall'espressione appena ricavata nel capitolo precedente è chiaro come, all'aumentare dello spessore del film che stiamo crescendo, aumenta l'energia elastica che questo accumula.

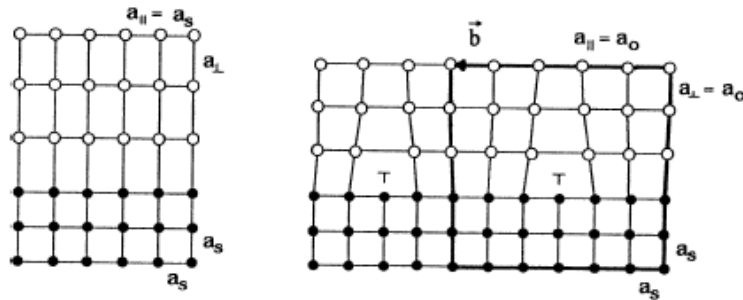
Tuttavia il campione non può aumentare all'infinito la propria energia, ma deve trovare una condizione di equilibrio che sia in grado di minimizzare l'energia complessiva del sistema. A tale scopo intervengono sul campione differenti meccanismi di rilassamento che tendono a minimizzare l'energia della nostra crescita, operando dei cambiamenti di struttura.

I meccanismi di rilassamento sono essenzialmente due: uno di tipo plastico, per mismatch non troppo elevati, e uno di tipo elastico che si ottiene per mismatch superiori.

### ***Rilassamento plastico***

Il rilassamento di tipo plastico prevede una o più dislocazioni all'interno del materiale. Mentre il film cresce sotto lo sforzo causato dal mismatch, accumula sempre di più energia elastica fino a raggiungere uno spessore critico, oltre il quale, non è più favorita una configurazione di tipo strain all'interno del materiale. A questo punto della crescita avvengono delle dislocazioni all'interno del materiale che permettono di non seguire più il passo reticolare del substrato, ma di continuare a

crescere con un passo reticolare proprio.



**Fig. 1.6** A sinistra vediamo che in seguito all'effetto di strain il film cresciuto assume un passo reticolare parallelo alla superficie uguale a quello del substrato  $a_{||}=a_s$ , mentre perpendicolarmente assume un proprio passo  $a$ . A destra vediamo che in seguito ad una dislocazione nel punto T il film è in grado di ritornare la proprio passo reticolare nominale  $a_0$ .

Esistono vari tipi di dislocazioni: la più semplice, che viene mostrato in figura, consiste in una simple edge dislocations. Questo tipo di dislocazione consiste nel rimuovere un piano cristallino perpendicolare al substrato. In questo modo il sistema risente di meno delle forze di strain e ha la possibilità di riarrangiarsi secondo il passo reticolare naturale per gli strati che vengono cresciuti successivamente. Il simbolo T mostra il punto in cui la dislocazione avviene e, di conseguenza, il piano perpendicolare al substrato lungo cui scorre fino alla superficie. Dalla figura è facile calcolare il vettore di Burgers. Definiamo un circuito che consiste essenzialmente in un percorso all'interno di un piano, perpendicolare sia a quello della dislocazione che a quello del substrato, che include o meno, a seconda del caso, la dislocazione. Questo è il circuito di Burgers e la differenza di percorso tra i due casi è il vettore di Burgers  $\vec{b}$  [8].

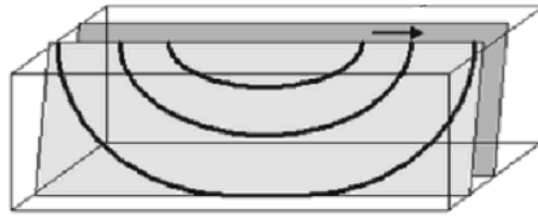
La linea di dislocazione si muove nel cosiddetto piano di scorrimento, diviso dal vettore di Burgers e dalla linea di dislocazione. Nel nostro semplice esempio, il piano di scorrimento è solo il piano di interfaccia. La quantità di strain rilassato da un insieme di dislocazioni parallele distanti  $p$  è pari a

$$\delta = \frac{b}{p} \quad [10].$$

Di conseguenza abbiamo una ripercussione sull'allungamento biassiale come

$\varepsilon_{//} = \varepsilon_{//\max} \pm \delta = f \pm \delta$  dove il segno positivo è applicato ad uno strain tensile, mentre quello negativo ad uno strain compressivo. Nel caso più reale, con una struttura diamantana, la struttura della dislocazione è un pò più complicata. In questo caso i piani di scorrimento sono i piani 111 e le dislocazioni più comuni sono quelle a  $60^\circ$ , ovvero in cui il vettore di Burgers è inclinato di  $\alpha = 60^\circ$  rispetto alla linea di dislocazione. Un sistema molto più semplice, con cui si introduce una dislocazione nel materiale, è quello delle half-loops in cui la dislocazione si forma in superficie e si

espande lungo il piano di separazione in profondità, attraversando la superficie.



**Fig. 1.7** Le dislocazioni si formano all'interno del volume e si propagano fino alla superficie

I due piani adiacenti alla dislocazione sono tra loro elettronicamente isolati per via della dislocazione stessa che non consente legami tra le zone separate. Risulta chiaro che per i dispositivi elettronici queste situazioni sono da evitare in quanto impedirebbe la giusta funzionalità.

Al centro della dislocazione, il materiale è caratterizzato da legami rotti come nel caso dei legami pendenti che si trovano sulla superficie di un semiconduttore. In queste regioni, il semiconduttore è fortemente distorto a causa di un campo di strain associato ad ogni dislocazione in cui gli atomi sono disposti in una posizione leggermente fuori equilibrio rispetto ad una struttura priva di difetti.

Le dislocazioni risultano essere centri di ricombinazione molto efficienti per i portatori minoritari e possono influenzare la crescita epitassiale del resto del film, in quanto il campo di strain altera il potenziale fisico sulla superficie.

Nel sistema è possibile andare a predire a quale spessore è probabile che avvenga la dislocazione.

Per calcolare lo spessore critico  $h_c$  in questione, è necessario minimizzare la somma delle varie componenti energetiche del film cristallino.

Generalmente le due principali componenti sono l'energia elastica di strain  $E_e = \frac{2\mu_{film}(1+\nu)}{1-\nu} h \varepsilon_{||}^2$  e

l'energia associata alla configurazione in presenza di una dislocazione

$$E_d = \frac{\mu_{film}\mu_{substrato}(f - \varepsilon)b}{\pi(\mu_{film} + \mu_{substrato})(1-\nu)} \left(\ln \frac{h}{b} + 1\right) \quad [10].$$

Nelle due espressioni  $h$  indica lo spessore del film,  $\nu$

il coefficiente di Poisson,  $\varepsilon$  l'allungamento dovuto all'accoppiamento tra film e substrato,  $f$  il mismatch tra i due materiali,  $b$  la dimensione del vettore di Burgers e  $\mu$  è il modulo di taglio.

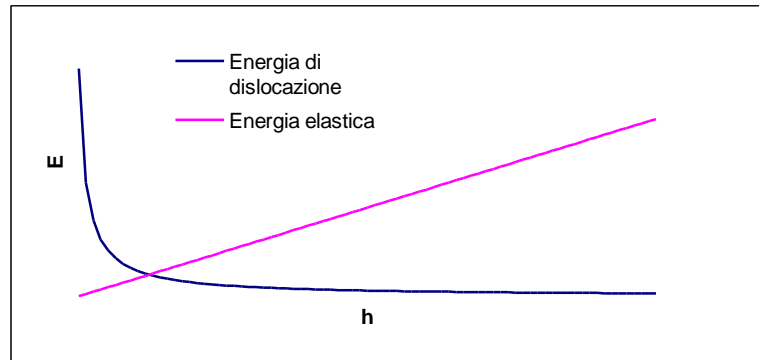
Per ricavare lo spessore in cui avviene la dislocazione si calcola la derivata dell'energia totale del

sistema  $\frac{\partial E}{\partial h} = \frac{\partial(E_e + E_d)}{\partial h}$  e la si eguaglia a zero. Plottando le due espressioni dell'energia, si può

notare che oltre un certo spessore, diventa energeticamente più conveniente introdurre una



dislocazione. Il sistema per essere in equilibrio deve trovarsi al più basso livello di energia. Le due curve in figura mostrano l'andamento dell'energia del film, al variare dello spessore, introducendo dislocazioni o continuando ad accumulare energia elastica.



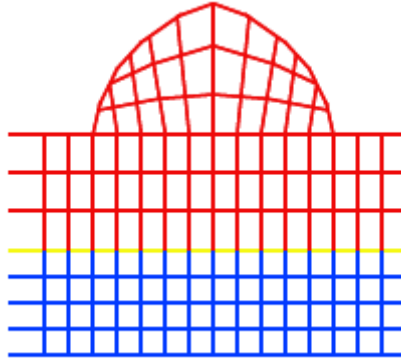
**Fig. 1.8** L'andamento qualitativo delle due curve dimostra che oltre un certo spessore  $h$  il sistema si trova in condizioni energetiche più favorevoli introducendo una dislocazione

L'espressione dello spessore critico risulta così essere 
$$h_c = \frac{\mu_{substrato} b}{4\pi(\mu_{substrato} + \mu_{film})(1 + \nu)f} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right).$$

Generalmente questa espressione si differenzia leggermente per le strutture zinco-blenda o diamantana in cui il vettore di Burgers è inclinato di  $60^\circ$  rispetto alla linea di dislocazione. Con mismatch dell'ordine dell'1% lo spessore critico risulta essere molto basso. Sperimentalmente si osserva che gli spessori critici sono solitamente molto più grandi a causa di alte barriere di energia che devono essere sormontate per realizzare la prima dislocazione. Pertanto, molto spesso, alcuni film si possono trovare in uno stato di strain metastabile in cui sono presenti delle dislocazioni, ma in quantità non sufficiente perché lo strato sia completamente rilassato. Si trovano quindi in una condizione intermedia tra strained e completamente rilassati.

### ***Rilassamento elastico***

Il rilassamento di tipo elastico è un altro metodo con cui il sistema minimizza la propria energia andando a raggiungere l'equilibrio. Nel caso del rilassamento plastico il film cresce strato dopo strato con un mismatch dell'ordine dell'1%. Quando siamo in presenza di valori di mismatch superiori, il sistema di rilassamento predominante è quello di Stranski-Krastanow che prevede la formazione di isole al di sopra di alcuni layers che coprono perfettamente il substrato.



**Fig. 1.9 Il film (in rosso), al di sopra del substrato (in blu), dopo alcuni monolayer in cui accumula energia elastica si rilassa creando l'isola**

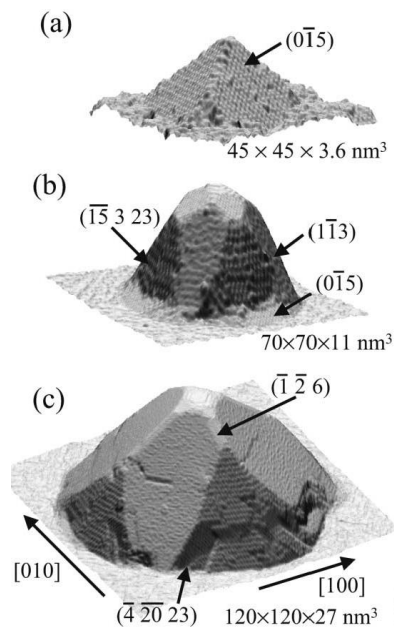
Tuttavia questo tipo di rilassamento costa un incremento di energia superficiale dato che la superficie aumenta rispetto al caso del singolo film piano.

Come nel caso delle dislocazioni plastiche appena visto, anche in questo caso la situazione di equilibrio la otteniamo nel momento in cui abbiamo il sistema al più basso livello di energia.

Pertanto bisogna minimizzare l'energia libera  $F = F_s + F_e = aV^{\frac{2}{3}} - bV$ , basata su teorie di nucleazione, in cui  $a$  e  $b$  sono due costanti positive legate rispettivamente all'energia libera di superficie e all'energia elastica, mentre  $V$  è il volume dell'isola [11].

E' facile notare dall'espressione, che il termine elastico, relativo alla formazione dell'isola, va a ridurre l'energia globale del sistema. Come nel caso dei rilassamenti di tipo plastico, anche in questo caso è possibile calcolare un fattore in grado di definire la probabilità della presenza di isole. Raggiunto un determinato volume, detto volume critico  $V_c$ , il film raggiunge il massimo valore dell'energia libera; da questo punto in poi avremo la formazione di isole. Esiste una correlazione tra il mismatch e il volume critico: i due sono legati esponenzialmente come  $V_c \approx \varepsilon^{-6}$ . A conseguenza di ciò, maggiore sarà il mismatch e maggiori saranno le dimensioni delle isole.

Durante la crescita le isole si differenziano principalmente in piramidi e dome. Le piramidi si formano inizialmente dopo circa 4 layer che bagnano perfettamente il materiale, mentre i domi sono il risultato dell'evoluzione delle piramidi che si allargano continuando la crescita. Da un punto di vista analitico, le due strutture presentano un differente rapporto tra altezza e radice dell'area su cui si forma che viene chiamato Aspect Ratio (AR). Nei domi questo rapporto è inferiore rispetto alla piramidi. Nella foto troviamo delle immagini STM [12] dove viene mostrato come al continuare della crescita la piramide si allarga sempre di più diminuendo il rapporto altezza/base.



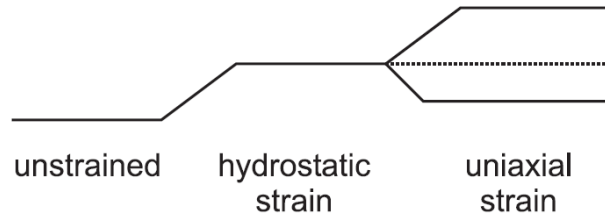
**Fig. 1.10** Evoluzione delle piramidi a) in dome b) e superdome c). Nelle immagini sono riportati gli indici di Miller dei piani reticolari e la scala.

## *1.5 Influenza dello strain sulla struttura a bande*

Dal punto di vista meccanico abbiamo già descritto gli effetti dello strain sul materiale. Le deformazioni a cui è soggetto il film si ripercuotono sulla struttura a bande.

È possibile suddividere tali effetti in due categorie che costituiscono lo strain biassiale:

- *Strain idrostatico* che trasla in energia i livelli energetici equivalenti in modo equivalente
- *Strain uniassiale* che divide i livelli energetici delle bande soggette a degenerazione



**Fig. 1.11** Lo strain idrostatico trasla i livelli energetici, rispetto al caso privo di strain, mentre lo strain uniassiale rimuove le degenerazioni energetiche dividendo i livelli, ma conservando l'energia totale

Per l'analisi consideriamo un tensore per la deformazione biassiale dato dalla somma della componente idrostatica più quella uniassiale. Per semplicità ipotizziamo che lo sforzo sia isotropo nelle 3 direzioni.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & & \\ & \varepsilon_{//} & \\ & & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}}{3} & & \\ & \frac{2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}}{3} & \\ & & \frac{2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}}{3} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_x & & \\ & \varepsilon_y & \\ & & \varepsilon_z \end{pmatrix}$$

La variazione di volume è dovuta essenzialmente alla componente idrostatica, mentre la componente uniassiale, dovuta a sforzi di taglio, non da variazioni di volume. Di conseguenza è possibile calcolare la variazione relativa del volume attraverso la traccia della matrice idrostatica

$$\frac{\Delta V}{V}(\text{biassiale}) = \frac{\Delta V}{V}(\text{idrostatica}) = 2\varepsilon_{//} + \varepsilon_z.$$

Dalle matrici possiamo calcolare i valori relativi agli sforzi di taglio che risultano essere  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = -\frac{1}{3}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})$  e  $\varepsilon_z = \frac{2}{3}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})$ .

Attraverso dei coefficienti è possibile legare la variazione del volume con la variazione dei vari livelli energetici. Per comodità andremo a considerare che il sistema sia degenere lungo  $z$  per la banda di valenza, ovvero heavy hole e light hole.

### **Strain idrostatico**

Lo strain idrostatico provoca uno spostamento dei livelli energetici in modo proporzionale alla variazione del volume dovuto alla deformazione elastica. Ne risente di ciò la banda di valenza e la banda di conduzione che, a seconda che la deformazione sia di tipo tensile o compressiva, innalza o abbassa rispettivamente il livello energetico delle bande. Queste proporzionalità vale per silicio o

germanio, ma per altri materiali, a seconda del coefficiente, potrebbe essere inverso in seguito alle diverse caratteristiche degli orbitali che caratterizzano le bande. Tali coefficienti vengono ricavati sperimentalmente. Le relazioni che legano la variazione di energia sono [13]:

$$\Delta E_v = a_v(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_z) = 2\varepsilon \frac{1-2\nu}{1-\nu} a_v \quad \Delta E_c = a_c(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_z) = 2\varepsilon \frac{1-2\nu}{1-\nu} a_c$$

dove  $a$  è un coefficiente di deformazione,  $\varepsilon$  rappresenta l'allungamento/contrazione indotta e  $\nu$  il coefficiente di Poisson.

### Strain uniassiale

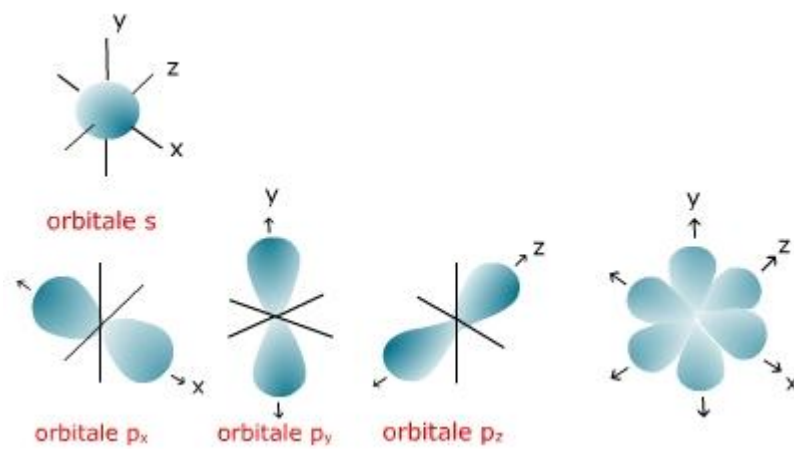


Fig. 1.12 Orientamento spaziale degli orbitali del silicio

Per analizzare gli effetti dello strain uniassiale dobbiamo tenere conto della posizione degli orbitali che compongono i livelli energetici. Nel caso del germanio la banda di valenza risulta essere di carattere p e la banda di conduzione di tipo s; nel silicio invece entrambe le bande hanno carattere di tipo p. Analizziamo ora la banda di valenza del silicio: la banda è tre volte degenera in quanto vi sono lacune pesanti (HH), lacune leggere (LH) ed elettroni di spin orbita (SO). Diversamente nella banda di conduzione esistono 6 minimi per i livelli energetici, 2 per ogni direzione, su cui si dispongono gli elettroni.

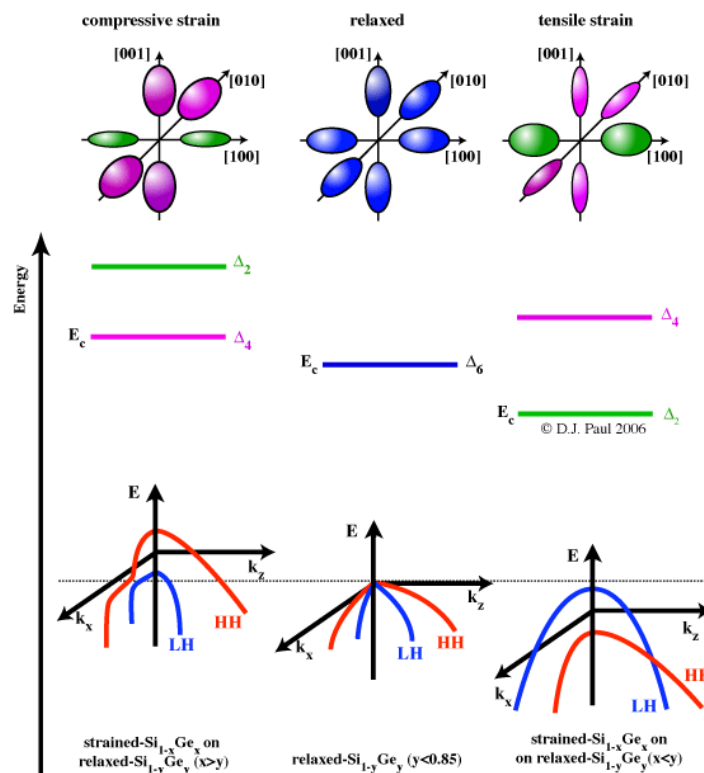
Le HH e le LH devono le proprie caratteristiche agli orbitali che le compongono. Un mix di orbitali  $p_x$  e  $p_y$  caratterizzano le HH mentre le LH sono dovute ad un mix di  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dove però sono gli ultimi ad essere predominanti. E' chiaro che, a seconda dello sforzo applicato, compressivo o tensile, varia la sovrapposizione degli orbitali di un atomo con quello adiacente.

Utilizzando il metodo Tight Binding, attraverso cui semiempiricamente è possibile calcolare le bande energetiche di un semiconduttore, l'energia di un elettrone è  $E(K) = E_s - \beta - 2\gamma - \gamma K^2 a^2$ .

Nell'espressione  $K$  rappresenta il vettore d'onda dell'elettrone,  $E_s$  indica l'energia dell'orbitale  $s$ ,  $a$  il passo reticolare,  $\beta$  è l'integrale in cui viene mediato il potenziale cristallino mentre  $\gamma$  rappresenta la sovrapposizione tra due orbitali adiacenti.

Se si effettua una compressione nel piano  $xy$  è chiaro che diminuendo la distanza tra gli atomi, la sovrapposizione aumenta e di conseguenza aumenta l'energia del livello energetico. Poiché agli orbitali  $p_x$  e  $p_y$  sono associate le HH vedremo l'energia di queste ultime aumentare. Viceversa, dato che alla compressione nel piano è conseguente una distensione nell'asse perpendicolare ad esso, gli orbitali  $p_z$  diminuiranno la loro sovrapposizione e, di conseguenza, diminuirà l'energia delle LH.

Pertanto, a seconda della direzione in cui avviene la deformazione, la curvatura delle bande cambierà. Quest'ultima indica la massa efficace dell'elettrone per la direzione che consideriamo, quindi alla curvatura e alla massa efficace di ogni direzione di propagazione è associata una diversa conducibilità poiché questa dipende dalla massa efficace.



**Fig. 1.13** Lo strain agisce sulle bande modificandone la loro energia. La compressione o la distensione del materiale cambia la sovrapposizione degli orbitali nelle 3 dimensioni, modificando la curvatura delle bande delle lacune in relazione agli orbitali coinvolti

In seguito allo strain uniaassiale i livelli energetici delle LH e HH possono anche scambiarsi. Per il calcolo dei valori di energia bisogna tenere conto anche dell'interazione di spin-orbita che diventa sempre più rilevante all'aumentare del numero atomico del semiconduttore. Se identifichiamo con

$\Delta_0$  l'energia di separazione dei livelli per l'effetto spin-orbita, rispetto al valore medio assunto dalla banda di valenza le HH e le LH si trovano a energia  $+\frac{\Delta_0}{3}$ , mentre le SO a  $-\frac{2\Delta_0}{3}$ .

Per le tre sottobande della banda di valenza possiamo calcolare la variazione di energia come [14]:

$$\begin{aligned}\Delta E_{HH} &= \frac{1}{3}\Delta_0 - b_v(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) \\ \Delta E_{LH} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{b_v}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b_v(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) + 9b_v^2(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})^2} \\ \Delta E_{SO} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{b_v}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b_v(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) + 9b_v^2(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})^2}\end{aligned}$$

dove  $b$  è un coefficiente che lega lo strain all'energia.

Allo stesso modo possiamo avere la rimozione della degenerazione dei livelli per gli elettroni nella banda di conduzione, per cui, se prendiamo come esempio il silicio con 6 minimi nella banda di conduzione, si dividono in [14]:

$$\begin{aligned}\Delta E_c^{\Delta^2} &= \frac{2}{3}b_c(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) \\ \Delta E_c^{\Delta^4} &= -\frac{1}{3}b_c(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//})\end{aligned}$$

Si può notare che lo strain uniassiale rimuove la degenerazione dei livelli energetici, pur mantenendo costante l'energia totale del sistema.

Quanto detto fino ad ora, dimostra la capacità di poter modificare le bande energetiche secondo le nostre esigenze, tramite un corretto accoppiamento di materiali. Poter modificare i livelli energetici permette di poter cambiare le proprietà dei dispositivi finali: si può cambiare la lunghezza d'onda di assorbimento di un fonorivelatore, cambiare la lunghezza d'onda di emissione di un laser o modificare le proprietà di un transistor.

## 1.6 Leghe e mismatch controllato

Le tecniche di crescita di materiali strained vengono utilizzate per realizzare campioni con determinate caratteristiche elettroniche. Infatti, modificando le bande energetiche, è possibile non solo cambiare la conducibilità del materiale, ma anche le energie di transizione ottiche attraverso opportune gap. Le variazioni di conducibilità e di gap vengono realizzate sia attraverso lo strain sia attraverso la crescita di opportune leghe. La realizzazione di una lega consiste nella crescere un materiale composto da due o più elementi che uniti tra di loro sono in grado di realizzare un composto chimico con un proprio passo reticolare. Si definiscono quindi leghe binarie composte da due elementi, come il caso di leghe SiGe, leghe ternarie come AlGaAs o quaternarie come nel caso di AlInGaAs.

Per analizzare la caratteristica finale del nostro film bisogna tenere conto della concentrazione delle singole specie chimiche che lo compongono. I principali parametri con cui si caratterizza la lega sono la concentrazione  $x$ , il passo reticolare  $a_{lega}$  e l'energia della gap  $E_g$ . Sia il parametro reticolare che l'energia della gap sono date dall'interpolazione lineare tra le caratteristiche delle due specie chimiche che lo compongono [15]. Quindi, definendo con A e B le due specie chimiche che lo compongono, avremo:

$$a_{lega} = a_A x + (1 - x)a_B$$

$$E_g(x) = E_{gA}x + (1 - x)E_{gB}$$

Per caratterizzare la qualità della lega che stiamo crescendo, è necessario tenere conto dei potenziali di legame tra gli atomi. Definendo con  $V$  questo potenziale, possiamo definire la quantità

$\Delta = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB}$  che funge da discriminante. Si possono ottenere i seguenti tre casi:

Random	$ \Delta  \cong KT$	
Inclusioni con fasi	$\Delta > 0$	$ \Delta  \gg KT$
Superreticolo	$\Delta < 0$	$ \Delta  \ll KT$



Con  $KT$  indichiamo l'energia dell'agitazione termica che si calcola moltiplicando la costante di Boltzmann per la temperatura ambiente in Kelvin, tale valore risulta essere di 25 meV.

Nel primo caso abbiamo la crescita di un film composto da A e B, ma la cui disposizione è casuale. Nel secondo caso invece il film cresce con al suo interno inclusioni di fasi più ricche in A o B. Il terzo e ultimo caso, di particolare interesse, prevede la realizzazione di un superreticolo al cui interno gli atomi delle due specie chimiche sono disposti ordinatamente. Questi tipi di leghe, non solo vengono utilizzate per le loro proprietà di adattamento delle bande elettroniche alle nostre esigenze, ma anche per il controllo del mismatch. Infatti la lega, avendo un parametro reticolare personalizzabile in base alla concentrazione dei suoi componenti, è in grado di adattarsi abbastanza bene al substrato e di consentire un buon adattamento con il film che si intende crescere, evitando dannose dislocazioni. Questo è possibile introducendo tra due strati A e B una lega composta da entrambi e che abbia un passo reticolare intermedio.

Allo stesso modo, ma con fini opposti, è possibile controllare il mismatch tra due elementi differenti crescendo il film al di sopra di una lega attentamente studiata. In questo modo è possibile controllare lo strain.

## ***Capitolo2: Processi e strumentazione per la realizzazione di strutture***

La realizzazione di strutture MESA, secondo un meccanismo definito top down, prevede una serie di passaggi successivi attraverso cui si arriva alla realizzazione di strutture in rilievo di dimensione e spaziatura variabile. I processi utilizzati in questo lavoro di tesi sono molteplici e prevedono l'utilizzo di più tecniche sperimentali, alternate da procedure chimiche. Di seguito viene riportato in ordine cronologico l'elenco degli step seguiti:

- Cleaning del campione attraverso procedimento chimico
- Crescita del campione tramite LEPECVD
- Cleaning e deposizione resist
- Esposizione tramite EBL e sviluppo per via chimica
- Maschere per il trasferimento del patterning
- Trasferimento del patterning sul campione
- Cleaning post etching
- Caratterizzazione delle strutture attraverso tecniche di microscopia, AFM e SEM, e spettroscopia  $\mu$ Raman.

Tutti i trattamenti chimici sono stati svolti in una camera bianca di classe 1000, al fine di migliorare la qualità della pulizia del campione. Nel seguito verranno descritte nel dettaglio le procedure sperimentali sopraelencate.

## ***2.1 Cleaning del campione***

La parte di pulizia ( o cleaning) è la prima parte del processo ed è molto importante per una buona qualità del campione in fase di crescita. A seconda delle necessità, si effettuano diversi tipi di pulizia. Il cleaning utilizzato è denominato RCA, convenzionalmente impiegato nel campo della microelettronica, a cui segue la rimozione dell'ossido sacrificale sempre per via chimica [16].

Il materiale di partenza per tutti i campioni realizzati in questa tesi è CZ Silicio (001) tipicamente drogato n con resistività di 5-10  $\Omega$ /cm.

### ***RCA***

Un primo passo per la pulizia dei campioni è l'RCA che prevede la rimozione delle impurezze presenti sulla superficie del campione. Queste solitamente si dividono in residui di carattere organico e residui ionici dovuti alla presenza di metalli pesanti, come il ferro. Si può quindi distinguere questo processo in due fasi chiamate RCA1 e RCA2.

La prima fase, detta RCA1 o APM o SC1, serve per la rimozione organica particellare della superficie. Per fare questo, si immerge il wafer di silicio all'interno di una soluzione basica a 75°C a base di ammoniaca  $\text{NH}_3$  + perossido di idrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  + acqua  $\text{H}_2\text{O}$  in proporzione 1:1:5.

L'acqua utilizzata è sempre acqua deionizzata con grado di purezza microelettronico e resistività di circa 18  $\text{M}\Omega$ /m. La soluzione basica APM forma uno strato di ossido di silicio, denominato ossido sacrificale, sulla superficie del campione che intrappola impurità di tipo organico.

La componente essenziale e attiva di questa soluzione è il perossido di idrogeno che ha una forte azione ossidante. I wafer vengono lasciati in questa soluzione per circa 10 minuti, dopodiché devono essere risciacquati con acqua. Il risciacquo avviene ponendo i wafer all'interno di una sorta di cestello in cui l'acqua scorre dal basso verso l'alto, permettendo che non rimangano residui sulle superfici interessate, poiché vengono portati in sospensione attraverso il flusso d'acqua.

La seconda fase denominata RCA2 o SPM o SC2 prevede, subito dopo il risciacquo precedente, di porre i wafer all'interno di una soluzione acida alla temperatura di 75°C composta da: acido cloridrico  $\text{HCl}$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  in proporzione 1:1:5 per circa 10 minuti.

Questa seconda fase della pulizia, a pH acido, è volta alla rimozione di metalli pesanti dalla superficie imprigionandoli, come precedentemente, in uno strato di ossido cresciuto per mezzo del perossido di idrogeno. Successivamente si immergono i wafer per il risciacquo in acqua.

Lo strato di ossido sacrificale, cresciuto attraverso il cleaning RCA, funge anche da maschera protettiva per la superficie.

### ***Rimozione dell'ossido nativo***

Prima di mettere il campione in camera di crescita, l'ossido sacrificale viene rimosso con soluzioni diluite di acido fluoridrico (HF) in acqua denominate DHF.

Il campione viene lasciato per circa 30 secondi in una soluzione diluita 1:50 a cui segue un risciacquo in acqua. L'acido fluoridrico rimuove lo strato di ossido terminando la superficie di silicio con legami a idrogeno.

Conferma dell'avvenuta passivazione ad idrogeno è la natura idrofobica della superficie di silicio.

## ***2.2 Crescita del campione***

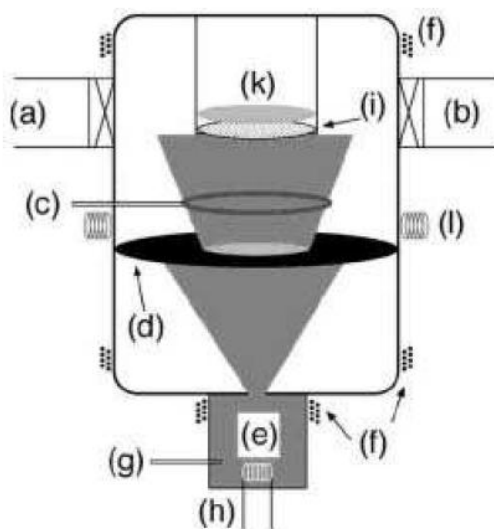
La pulizia del campione attraverso RCA e HF permette di preparare il campione per la crescita. Questa può avvenire in modo corretto sotto particolari condizioni. Le principali riguardano pressione della camera e temperatura del substrato.

La pressione, qualunque sia il metodo di deposizione, gioca un ruolo fondamentale nella qualità del film cresciuto: infatti è necessario evaporare a pressioni molto basse, al di sotto di  $10^{-8}$  mbar, al fine di avere un film privo di impurezze. Questo è dovuto al fatto che, maggiore è la pressione e maggiore è la velocità con cui ricopriamo, con un singolo layer, la superficie del campione. Si evince quindi che, per poter controllare la superficie cresciuta, è necessario operare a basse pressioni. Chiaramente la presenza di altri gas, oltre a quello del materiale che si intende depositare, porta ad una contaminazione del campione e quindi ad una scarsa qualità del film. Per ovviare a questo inconveniente le camere vengono riempite con azoto e riscaldate (baking) al fine di desorbire le impurezze dalle pareti della camera. Successivamente, attraverso opportuni sistemi di pompaggio, che vanno dalla pompa a trasferimento alle pompe a cattura, si porta il sistema ad una pressione intorno ai  $10^{-8}$  mBar. Raggiunte queste condizioni di pressione è possibile crescere il film.

Nel nostro lavoro è importante poter variare la temperatura del substrato e la velocità di crescita dei nostri campioni al fine di ottenere differenti strutture cristalline. Ricorriamo quindi a tecniche di Chemical Vapor Deposition (CVD) che soddisfano le nostre esigenze. Il sistema da noi utilizzato sarà un Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (LEPECVD) [17].

Per le deposizioni si utilizzano due gas: il silano ( $\text{SiH}_4$ ), per le deposizioni di silicio, e il germano ( $\text{GeH}_4$ ) per deporre germanio. Questi due gas consistono essenzialmente in atomi di silicio e germanio con i legami saturati dall'idrogeno. Durante la deposizione le singole molecole di silano e germano si dissociano formando per il silano  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$  e per il germano  $\text{GeH}_4 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2$ . In questo modo i singoli atomi sono in grado di attaccarsi alla superficie e crescere su di essa. E' necessario comunque fornire una determinata energia affinché queste due specie gassose si dissociino e quindi permettano la crescita.

Il sistema LEPECVD prevede l'utilizzo di un plasma di ioni Argon per la dissociazione di queste specie chimiche. Questo metodo, grazie ad una bassa energia di ioni, consente la decomposizione dei gas senza danneggiare la superficie del campione, inconveniente che accade in altre tecniche CVD che richiedono energie troppo elevate.



**Fig. 2.1** Schema di una camera di crescita per LEPECVD. (a) Pompa turbomolecolare, (b) Load Lock, (c) Ingresso dei precursori, (d) Anodo ausiliario, (e) Sorgente del plasma, (f) Magnetici di focalizzazione del plasma, (g) Ingresso Argon, (h) Filamento caldo, (i) Substrato, (k) Portacampioni riscaldabile, (l) Magnetici per la deflessione del Plasma.

Sul fondo della camera si forma un plasma di ioni Argon mediante il riscaldamento di un filamento

di Tantalio, che svolge la funzione di catodo. La scarica generata tra il catodo e le pareti della camera innesca il plasma all'interno della camera. Questo viene stabilizzato attraverso delle bobine di rame esterne alla camera, che generano un campo magnetico stabilizzatore, e da quattro elettromagneti posti ai lati della camera. Il plasma viene focalizzato sul substrato che, posto ad un potenziale inferiore rispetto alle pareti della camera, viene controllato e protetto dal danneggiamento da parte del plasma. Il campione viene posto sopra un supporto di grafite che permette di regolarne la temperatura secondo le esigenze della crescita.

La deposizione viene controllata attraverso il flusso in ingresso e alla temperatura del substrato. Variando i flussi di silano e germanio è possibile crescere leghe di composizione differente. Questa tecnica permette di poter crescere film sottili con velocità molto differenti che vanno dai 0,1 nm/s fino a 10-15 nm/s. Inoltre questo sistema consente un'indipendenza del rate di crescita dalla temperatura in un vasto range che può raggiungere gli 800°C, al contrario delle altre tecniche CVD che sono estremamente dipendenti dalla temperatura.

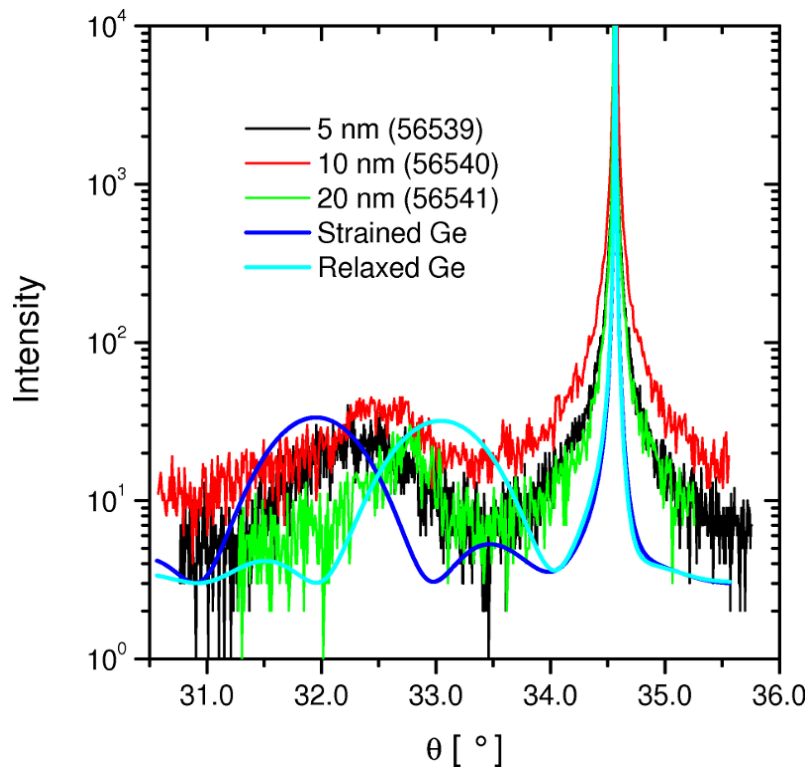
Per questo lavoro di tesi i film di germanio utilizzati sono stati cresciuti a bassa temperatura e con differente spessore, con lo scopo finale di ottenere materiale non completamente rilassato.

Si riportano in tabella 1 i parametri di crescita utilizzati:

**Tabella 1 Parametri di crescita dei campioni di germanio cresciuti**

Campione	Tsubstrato	Tempo	Rate	Spessore Ge
56539	300°C	50 s	0,1 nm/s	5 nm
56540	300°C	100 s	0,1 nm/s	10 nm
56541	300°C	200 s	0,1 nm/s	20 nm

Le analisi preliminari svolte tramite XRD mostrano uno stato di strain metastabile, da parte dei campioni interessati, che verrà successivamente controllato da analisi  $\mu$ Raman.



**Fig. 2. 2** Grafico XRD dei campioni cresciuti tramite LEPECVD. Si può notare la posizione intermedia, tra germanio rilassato e strained, assunta dalle curve dei tre campioni.

## ***2.3 Cleaning e deposizione resist***

Finita la crescita, sopra il substrato di silicio si ha un film omogeneo di germanio parzialmente rilassato: lo scopo del lavoro di tesi è la realizzazione di strutture MESA secondo un approccio top down. Come descritto in seguito, le tecniche per l'ottenimento di queste geometrie sono di tipo EBL.

### ***Protective coating***

Prima di esporre il campione, da una stessa fetta di wafer, è necessario tagliare dei pezzi più piccoli. Per evitare danni al film depositato, si protegge la superficie spincotando del materiale

polimerico (protective coating).

Il protective coating consiste in uno materiale organico polimerico che viene adagiato sul wafer per mezzo di uno spinner, al fine di proteggere la superficie durante la conservazione e nelle fasi di taglio del campione. Lo spinner consiste in un supporto circolare su cui viene adagiato il campione. Per mezzo di un semplice sistema a vuoto il campione viene risucchiato sul supporto e tenuto fermo. Successivamente si versa su di esso del protective coating facendo in modo che non si formino bolle su di esso. Il tutto viene poi fatto girare ad una velocità tale che consenta al resist di adagiarsi in maniera uniforme sul campione, ma al tempo stesso non porti ad una rottura meccanica il campione. Tipicamente ad una velocità di 1000 giri/min si ottiene uno spessore del protective coating di 2  $\mu\text{m}$ . Dopo questa fase di spinning, il campione viene posto in un forno ventilato alla temperatura di 130°C per 30 minuti circa, per far evaporare i solventi (softbaking).

### ***Cleaning pre-resist***

Tutti i campioni, che abbiano o meno uno strato di protective coating, devono essere nuovamente puliti prima di depositare il resist per la litografia.

È necessario quindi utilizzare diverse tipi di solventi al fine di eliminare eventuali impurezze, di origine organica o meno, dalla superficie del campione [16].

Si immerge quindi il campione in 1-methyl 2 pyrrolidone (NMP) in un bagno caldo alla temperatura di 50°C per circa 10 minuti. Per migliorarne la pulizia è preferibile utilizzare degli ultrasuoni alla potenza di 100W durante il trattamento. Questo primo solvente è molto aggressivo nei confronti di materiali organici e consente una prima pulizia più grossolana.

Dopo questa fase, il campione viene messo per altri 10 minuti a 50°C in acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) in modo da avere una pulizia migliore della superficie, sempre utilizzando ultrasuoni a 100W. L'acetone, a differenza dell'NMP, pulisce il campione da residui organici in modo più fine e lento, migliorando lo stato finale di pulizia. Queste due soluzioni consentono di sciogliere solitamente il resist che precedentemente ricopriva la superficie del campione.

Dopo il bagno in acetone, il wafer viene posto in isopropanolo ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ ) a temperatura ambiente agitandolo leggermente per 5 minuti. In questo modo si eliminano eventuali tracce di acetone residue sulla superficie e gli aloni lasciati da quest'ultimo. Al termine il campione viene poi asciugato con un soffio di azoto.

### ***Spin Coating del resist EBL***

Dopo aver asciugato il campione, questo deve essere ricoperto con il resist:materiale sensibile al



fascio di elettroni che investe il campione durante il processo litografico.

I resist utilizzati nelle diverse tipologie realizzative impiegate sono due: uno positivo, denominato PMMA, e uno negativo ARN 7520.073.

Il polymethyl-methacrylate, meglio conosciuto come PMMA consiste in catene polimeriche diluite in chlorobenzene ( $C_6H_5Cl$ ). Esistono solitamente varie concentrazioni di questo tipo di resist che differiscono per diluizione e peso molecolare. Nella maggior parte dei casi è stato utilizzato del PMMA diluito al 2,5% con un peso molecolare di 950K. Questo resist è positivo, ovvero durante lo sviluppo le zone esposte vengono rimosse, in quanto il loro peso molecolare è cambiato e diventando più solubili. Alcune delle caratteristiche principali del PMMA sono di avere una risoluzione molto buona, di non avere problemi di conservazione, in quanto non è sensibile alla luce, e di avere una buona capacità di adesione.

Il resist negativo utilizzato è un prodotto della Allresist denominato ARN 7520.073. È diluito al 7,3% e presenta caratteristiche di utilizzo differenti dal PMMA. Essendo sensibile alla luce, necessita di essere conservato al buio e trattato solo in presenza di luci gialle in clean room. Ha una definizione molto buona, ma è molto delicato il suo utilizzo. Oltre all'accorgimento delle luci gialle, deve essere depositato solo pochi minuti prima dell'esposizione. Lo sviluppo successivo si comporterà in maniera opposta al resist positivo: le zone esposte rimarranno sul campione, mentre il resto andrà in soluzione. L'applicazione del resist avviene ponendo il campione al di sopra del supporto per lo spin coating. A differenza del caso precedente, in cui il campione era ancorato al supporto attraverso il vuoto, in questo caso è fissato attraverso un carbon tape che, come un adesivo, tiene ancorato il campione al supporto. Possiamo ora porre il resist al di sopra della superficie.

Quindi, avviando lo spin coating, il supporto inizia a girare ad una velocità tale che per forza centrifuga si depona il resist sul campione. Lo spessore finale del resist sarà dato da una legge empirica che tiene conto delle proprietà della soluzione e della velocità a cui gira il supporto. Lo spessore è dato da:

$$t = K \frac{C^\alpha \eta^\beta}{\omega^\gamma}$$

dove  $K, \alpha, \beta, \gamma$  sono costanti di calibrazione,  $C$  indica la concentrazione del resist,  $\eta$  la viscosità e  $\omega$  la velocità angolare. Nel nostro caso il campione ruota per 10 secondi a 3000 giri/min e successivamente per 30 secondi a 8000 giri/min. Con questi parametri si è depositato uno strato di resist uniforme dello spessore di circa 130nm.

Dopo aver depositato il resist è necessario un softbake in forno alla temperatura di 160°C per circa un'ora. È importante che il tempo sia corretto così come sia corretta la temperatura del forno. Se, nel momento in cui poniamo il campione all'interno del forno, la temperatura è molto più bassa,

rimangono dei difetti sulla superficie del resist sotto forma di bollicine che possono essere dannose per il processo litografico successivo. Al contrario, se il campione viene tenuto in forno per un tempo troppo elevato, il resist tende ad indurirsi troppo rendendo la sua rimozione dalla superficie, nelle fasi successive, difficile e non perfetta. Per il resist negativo invece non si effettua un soft bake in forno, ma un pre bake su piastra per 1 minuto a 85°C.

## ***2.4 Esposizione e sviluppo***

Il campione, una volta posto il resist, è pronto per l'esposizione. Se dovessimo fare un confronto tra le due principali tecniche di esposizione utilizzate nella ricerca, dovremmo prendere in considerazione un mask aligner per la litografia ottica e un SEM per la litografia elettronica.

Da un punto di vista tecnico, il mask aligner consiste in un sistema di litografia ottica dove, utilizzando resist fotosensibili, si espongono su un campione delle geometrie mediante una maschera di quarzo e cromo illuminata da una luce ultravioletta. Emerge quindi chiaramente la facilità con cui si effettua un'esposizione. Tuttavia questa tecnica presenta dei limiti in risoluzione e flessibilità delle geometrie che si intendono esporre. È lampante che se si vogliono realizzare geometrie diverse sono necessarie maschere diverse, il che risulta piuttosto costoso e quindi molto poco conveniente. I limiti di questa tecnica per la risoluzione riguardano la lunghezza d'onda della luce che si intende utilizzare per l'esposizione. Solitamente, per un mask aligner, la risoluzione è dell'ordine della lunghezza d'onda della luce che si utilizza per l'esposizione. Di conseguenza in questi casi si possono realizzare strutture con dimensione minima di 500 nm, anche se difficilmente si riescono ad ottenere dimensioni inferiori ad 1 µm di buona qualità [18].

Lo Scanning Electron Microscope (SEM), è un sistema di microscopia che sfrutta l'emissione di elettroni secondari, causata da un fascio di elettroni, per costruire l'immagine di una superficie. Un SEM può essere utilizzato per la litografia elettronica dirigendo opportunamente un fascio di elettroni sopra un resist sensibile alla corrente.

Questa tecnica è molto più lenta di un sistema a litografia ottica, ma presenta dei notevoli vantaggi.

Il primo tra questi riguarda la capacità di poter adattare le geometrie da esporre alle nostre esigenze, in quanto il pennello elettronico viene gestito da un computer, dove precedentemente abbiamo disegnato, con sistemi di grafica, le geometrie che intendiamo esporre. Quindi per le geometrie abbiamo la massima flessibilità a patto di non disegnare strutture troppo grandi che richiederebbero una notevole quantità di tempo per l'esposizione. Tuttavia, se da una parte siamo impossibilitati a realizzare strutture di dimensioni troppo elevate, dall'altra abbiamo la capacità di realizzare strutture con dimensioni molto più contenute rispetto a un sistema di litografia ottica, grazie al fatto che la lunghezza d'onda degli elettroni accelerati è inferiore al nm. In questo modo si possono esporre geometrie con dimensioni minime anche di 10 nm.

Dovendo realizzare delle strutture con dimensioni inferiori ai 600 nm, è chiaro che la scelta cade verso un sistema di Electron Beam Lithography (EBL) mediante l'uso di un sistema SEM. Per la precisione useremo il SEM Philips XL 30 S FEG.

Da un punto di vista molto semplificato possiamo vedere uno strumento che utilizza un fascio di cariche, come nel caso del SEM, come una sorgente che emette delle particelle cariche e vari strumenti di deflessione che consentono la gestione del fascio.

### ***Sorgente***

Un buona dimensione del fascio dipende fortemente dal tipo di sorgente di elettroni che si utilizza. Per avere delle dimensioni del fascio molto piccole (spot) è necessario che anche le dimensioni della sorgente siano molto piccole. Un sistema di emissione Field Emission Gun (FEG) garantisce dimensioni del fascio molto contenute. L'emissione avviene attraverso l'applicazione di campi elettrici estremamente intensi, maggiori di  $10^8$  V/m, che estraggono direttamente gli elettroni dalla superficie della sorgente. Questa consiste in una punta piuttosto sottile, con dimensioni inferiori ad 1  $\mu$ m, che, grazie alla sua forma, in seguito all'applicazione di un campo elettrico relativamente basso, se ne ottiene in punta uno estremamente alto. In questo modo l'emissione avviene solamente dalla punta, che è estremamente piccola, e può essere finemente controllata[19].

Per stabilizzare la sorgente, si può ricorrere al suo riscaldamento, a circa 1700 K, evitando così l'assorbimento di gas. In questo caso si parla di sorgenti Schottky FE. La sorgente che utilizzeremo sarà proprio di quest'ultimo tipo ed è composta da tungsteno con uno strato emettitore di zirconio (W/ZrO).



**Fig. 2.3** Immagine del filamento di una Field Emission Gun (FEG). Le dimensioni sono di poco meno di 1  $\mu\text{m}$  con un raggio di curvatura di 15 nm.

### *Gestione del fascio*

La sorgente emette elettroni e questi vengono allontanati mediante l'utilizzo di un primo anodo. Gli elettroni, dopo essere stati focalizzati in un punto detto cross-over, vengono accelerati attraverso un anodo che imprime una differenza di potenziale di alcune decine di kilovolts. La tensione utilizzata per le nostre esposizioni è di 30 kV. Maggiore è la tensione applicata, minore è il diametro del fascio garantendo così una risoluzione migliore. A questo punto il fascio è pronto ad entrare nella camera dove si trova il nostro campione ad una pressione di  $10^{-5}$  mbar. La prima apertura in cui passa è soggetta ad un condensatore Beam Blanker. La funzione di quest'ultimo è quella di interrompere, qualora è necessario, il passaggio degli elettroni attraverso un anodo che attira verso di sé il fascio di elettroni. Se invece il Beam Blanker è spento, il fascio va oltre e viene focalizzato in un ulteriore cross over ed infine da una lente finale sul campione.

Quest'ultima focalizzazione viene fatta manualmente modificando la messa fuoco con la corretta distanza tra il campione e la lente. Oltre a questa bisogna provvedere a sistemare l'astigmatismo al fine di avere esposizioni o immagini senza aberrazioni. Questa messa a punto viene fatta prima su un supporto con particelle di oro su carbone, i due materiali sono abbinati per il grosso contrasto al SEM, del diametro di una decina di nanometri e successivamente sul campione stesso mediante dot di contaminazione.

Il fascio di elettroni si può presentare in caratteristiche differenti sul campione. La prima tra queste è lo spot, che non dipende solamente dalla tensione applicata, ma anche dalla corrente. Il diametro del beam, presenta una diretta proporzionalità con la corrente emessa dalla sorgente: maggiore è la corrente, maggiore è la dimensione del fascio. Esistono quindi una serie di 6 spot differenti a nostra disposizione utilizzabili in vario modo.

Per la visualizzazione di immagini, si sfrutta l'emissione secondaria di elettroni da parte del campione, indotta dal fascio primario. Questi vengono raccolti da un sensore che ne ricostruisce un

immagine.

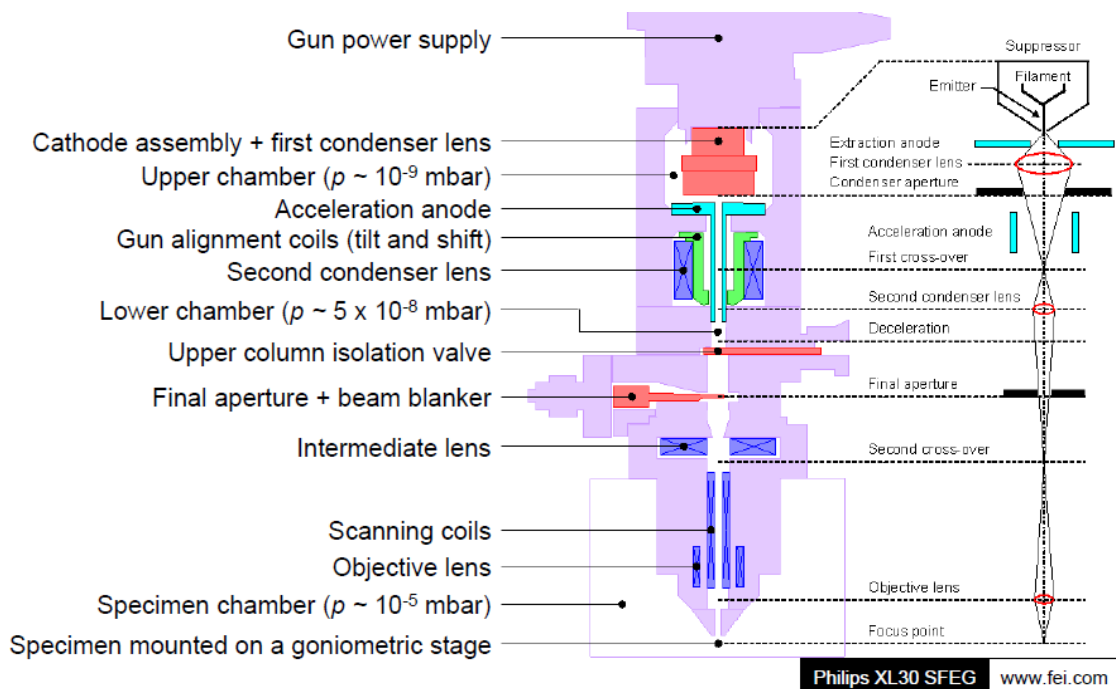


Fig. 2.4 Schema del funzionamento di una colonna SEM

### ***Preparazione all'esposizione***

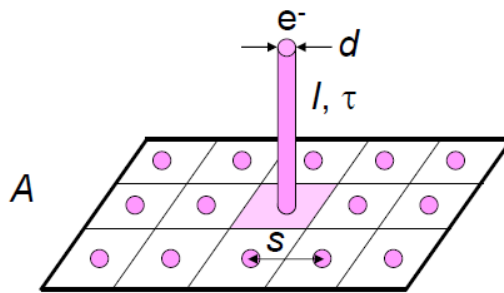
Per l'esposizione il campione viene adagiato su un carbon tape. La superficie del resist viene graffiata volutamente in modo da avere un riferimento millimetrico sulla superficie.

Per l'esposizione delle geometrie si utilizza un sistema della Raith GmbH che gestisce il controllo del SEM durante l'esposizione. Per il disegno delle geometrie si utilizza Elphy Quantum, un programma di grafica simile ad Autocad, che consente di realizzare strutture in modo molto dettagliato. La prima cosa da definire nel nostro disegno è il Write Field (WF). In sostanza si definisce un campo di scrittura all'interno del quale, vengono inserite le nostre geometrie. Questo consente di velocizzare l'esposizione limitando le zone interessate. Durante l'esposizione, il sistema suddivide la superficie delimitata dal WF in tanti punti a seconda del passo da noi impostato. Se il punto cade all'interno di una geometria, il fascio colpisce il campione, altrimenti il beam blanker è attivato. Ad ogni struttura si associa un layer, che identifica le strutture da esporre per il WF interessato.

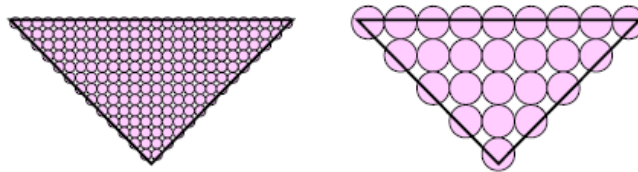
Generalmente per le esposizioni si sono utilizzati 3 WF quadrati concentrici da 25  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ . Questo perché le nostre esposizioni ad alta definizione sono contenute all'interno del WF25, ma per le analisi successive è necessario realizzare dei marker che ne consentano una rapida individuazione. Proprio per questo realizzeremo dei marker da 100  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  intorno al WF25

contenuti nei WF100 e WF1000.

La gestione dell'esposizione è quindi completamente computerizzata dopo la messa a fuoco. Il tutto viene impartito attraverso dei file java in cui si definisce la geometria da esporre, i WF, i layer e le specifiche dell'esposizione. Viene definito il passo e lo spot da utilizzare per ogni geometria. Un passo e uno spot molto grandi permettono una velocità di esposizione maggiore a discapito della risoluzione. Va inoltre considerato che utilizzeremo come metodo di esposizione l'areadose. Questo metodo conferisce, all'area interessata dall'esposizione, una certa carica suddividendo la superficie in tanti sottoriquadri in base al passo scelto. In ognuno di questi, la carica viene fornita esponendo la superficie al fascio per un certo intervallo di tempo, calcolato dal sistema, in maniera tale che tutto il sottoriquadro venga contaminato, ma che nel complesso la zona contaminata non esca dal perimetro della struttura. La definizione dell'esposizione dipende dallo spot e dal passo utilizzato: minore è il valore di entrambi i parametri, maggiore è la risoluzione in fase di esposizione. Come mostrato in figura, suddividendo l'area in numero maggiore di punti molto ravvicinati è possibile distribuire meglio la carica sulla superficie.



**Fig. 2.5** Principio di funzionamento di un sistema di Areadose: l'area A è suddivisa in vari riquadri uguali separati da un passo s. Ad ognuno di questi viene fornita una carica tramite un fascio di elettroni di diametro d con una corrente I



**Fig. 2.6** La figura mostra l'esposizione secondo un metodo "areadose" con differenti dimensioni dello spot. Al variare delle dimensioni dello spot del fascio possiamo ottenere una risoluzione migliore dell'esposizione. Con uno spot ridotto (a sinistra), la distribuzione della carica sulla superficie avviene in modo più dettagliato, mantenendo l'esposizione nei propri contorni, che con uno spot più grande (a destra).

## Dose

Tra i vari parametri che vengono forniti attraverso il file java, forse quello più importante è la dose. La dose indica la quantità di carica per unità di superficie che viene fornita durante l'esposizione.

Nel caso di un sistema di litografia EBL si può definire la dose come:  $D = \frac{Q}{s^2} = \frac{I\tau}{s^2}$  dove  $Q$  è la carica somministrata,  $s$  è il passo o step size,  $I$  la corrente del fascio e  $\tau$  indica il tempo per cui il fascio colpisce il campione e viene chiamato Dwell Time [19]. Sulla base di questo sistema si fornisce una certa carica per unità di superficie alle zone interessate.

Il concetto di dose è comunque strettamente collegato al tipo di resist che si utilizza. Si possono definire una quantità  $D_0$  sotto la quale lo spessore del resist non varia con lo sviluppo, mentre al contrario la quantità  $D_c$  indica la dose sopra la quale dopo lo sviluppo lo spessore rimanente, nelle zone esposte, è zero.

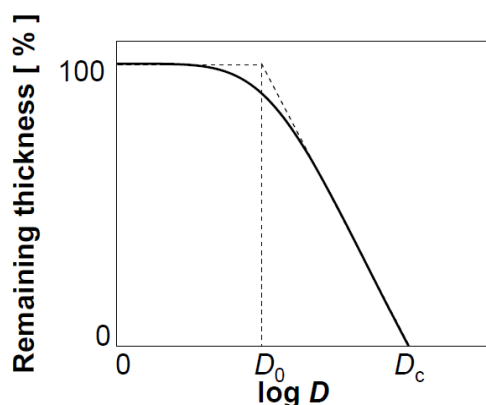


Fig. 2.7 Al variare della Dose somministrata varia lo spessore di resist rimanente sul campione dopo lo sviluppo

Questi valori solitamente dipendono fortemente dal tipo di resist utilizzato in quanto ognuno presenta caratteristiche differenti. Particolare attenzione va posta anche al contrasto della curva

definito come  $\gamma = \frac{1}{\log \frac{D_c}{D_0}}$ . Tale valore ci consente di analizzare le capacità di definizione del resist

nell'esposizione. Va considerato che l'effetto della dose utilizzata dipende anche dal metodo di sviluppo utilizzato e dall'energia del fascio utilizzata. Quest'ultimo è dovuto al fatto che elettroni ad energia maggiore subiscono un minor numero di urti e di conseguenza generano meno elettroni secondari. Particolare attenzione nell'esposizione va rivolta agli effetti di prossimità. Questi sono

dovuti essenzialmente a effetti di back scattering del fascio con il substrato. Si generano elettroni scatterati nel substrato ad alta energia che fuoriescono dal campione attraversando il resist nelle zone adiacenti a quella in cui si sta esponendo provocando una dose maggiore a quella richiesta. Nella scelta della dose bisogna quindi tenere conto anche di questo fattore indesiderato che può compromettere l'esposizione. Solitamente per un sistema EBL con PMMA vale la regola empirica  $D_c[\mu C/cm^2] = 10 \times E[keV]$ . Nei capitoli dedicati alla discussione dei risultati, verranno indicate le dose utilizzate per ogni esposizione.

## ***Sviluppo***

Dopo l'esposizione bisogna procedere allo sviluppo del campione al fine di ottenere la superficie del resist sagomata secondo le strutture richieste. Per il PMMA questa operazione interessa le zone esposte durante il processo litografico, le cui molecole si sono rotte e sono ora più solubili. Il procedimento di sviluppo consiste nell'immersione per 1 minuto e 30 secondi del campione in una soluzione sviluppatrice. Questa è composta da Iso butyl methyl ketone (MIBK) e isopropanolo (IPA) in rapporto 1:3. Lo sviluppo avviene agitando il campione nella soluzione per il tempo prestabilito e, successivamente, in isopropanolo per circa 1 minuto per fermare le reazioni di sviluppo (stopper). Il campione viene in seguito asciugato con azoto e controllato al microscopio ottico per valutare lo sviluppo.

Per il resist negativo il processo è completamente opposto: le zone contaminate risultano essere meno solubili e quindi rimangono sulla superficie, mentre il resto del resist viene sciolto dalla soluzione sviluppatrice. Lo sviluppatore in questo caso è una soluzione di tetra methyl ammonio hydroxide (TMAH) e acqua in proporzione 3:1. Per lo stopper si utilizza acqua deionizzata. Lo sviluppo necessita di un preriscaldamento del campione esposto attraverso, la piastra a 85°C per 2 minuti (post-exposure). Successivamente si può procedere allo sviluppo agitando per 1 minuto il campione nella soluzione sviluppatrice e per un altro minuto in acqua. Al termine, per incrementare la resistenza della maschera di resist, si può procedere al post-bake che prevede il riscaldamento per 1 minuto a 120°C del campione sviluppato.



## 2.5 Maschere per il trasferimento del patterning

A seguito dell'esposizione e dello sviluppo, il campione si presenta con un profilo del resist modulato.

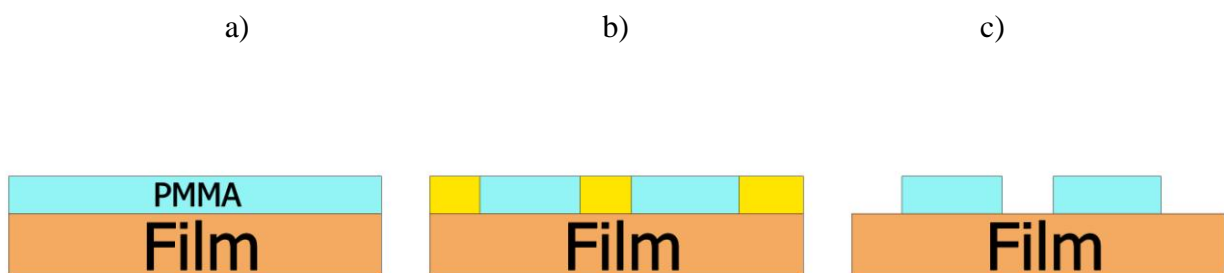
Al variare del tipo di sistema che stiamo utilizzando per la realizzazione dei campioni, il profilo può coincidere o meno con il patterning del substrato richiesto e richiedere, in alcuni casi, un'ulteriore fase di evaporazione e lift off prima del trasferimento del patterning sul campione.

Complessivamente abbiamo utilizzato tre diversi metodi:

- a. Maschera di lift-off
- b. Maschera di PMMA
- c. Maschera di ARN 7520.073

### *Maschera di lift-off*

Nel passaggio precedente abbiamo modulato la superficie del PMMA attraverso esposizione e sviluppo. Nell'esposizione vengono esposte delle aree pari alle strutture MESA che noi intendiamo realizzare. In figura viene schematizzata l'evoluzione del resist durante il processo litografico.



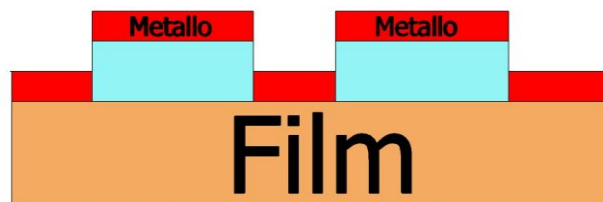
**Fig. 2.8** Nello schema il procedimento di esposizione e sviluppo delle geometrie. Il campione con la superficie ricoperta di PMMA a), viene esposto secondo le geometrie richieste (in giallo) b). A seguito dello sviluppo le zone esposte vengono rimosse c).

Tramite evaporazione viene depositato del metallo che funzionerà da maschera per i successivi attacchi. Il risultato finale è schematizzato in figura 2.8 dove il metallo è colorato di arancione.

Il sistema prevede l'inserimento dei campioni, mediante un supporto, all'interno di una camera in cui si raggiunge un buon valore di vuoto. Questo viene raggiunto mediante una pompa rotativa per pressioni fino a  $6 \times 10^{-3}$  mbar, aiutata dal riscaldamento delle pareti interne mediante acqua calda che aiuta il desorbimento del vapore acqueo. Per pressioni inferiori entra in funzione una pompa criogenica, una pompa a cattura che imprigiona su di se i gas presenti nella camera, sottraendo loro l'energia termica-cinetica raffreddandoli.

L'evaporazione, con una buona qualità del vuoto, può avvenire a pressioni di circa  $6 \times 10^{-6}$  mbar.

Questa avviene mediante il riscaldamento del materiale che intendiamo evaporare, mediante un fascio di elettroni accelerati. Il crogiuolo di grafite, che contiene il materiale, viene costantemente raffreddato da un flusso di acqua fredda che ne impedisce la rottura. La potenza fornita per il riscaldamento del materiale, viene somministrata in modo molto lento, in maniera da non causare shock termici e permettendo una buona propagazione del calore. Raggiunta la potenza necessaria, si procede all'apertura di uno shutter consentendo il passaggio del flusso in evaporazione sul campione.



**Fig. 2.9** Nell'immagine il campione dopo l'evaporazione. Presenta il metallo depositato, in rosso, sia sul resist che nelle sue cavità.

Eseguita l'evaporazione è necessario rimuovere il PMMA dal campione attraverso un processo chimico denominato lift off. In questo step i campioni sono immersi in remover, NMP con un grado di purezza maggiore, ad una temperatura di circa  $60^{\circ}\text{C}$  per 2 ore. Questa operazione consente di rimuovere il resist e il materiale depositato sopra di esso, lasciando però il materiale che, durante la deposizione, ha riempito le cavità presenti nello strato di resist. È importante che durante il lift off non vengano utilizzati gli ultrasuoni. Questi potrebbero rimuovere le strutture deposte e compromettere il processo irrimediabilmente.

Per finire, i campioni vengono sciacquati con acetone, successivamente con isopropanolo ed infine asciugati. In questo modo abbiamo una maschera sul substrato per la realizzazione di strutture

MESA con le specifiche richieste.



Fig. 2.10 Nell'immagine il campione dopo il lift off. In rosso il metallo rimasto sulla superficie del film.

### *Maschera di PMMA*

In realtà non è necessario ricorrere ad un lift off per ottenere una maschera per strutture MESA, ma il patterning del PMMA può essere sufficiente.

Se si sceglie una geometria opportuna da esporre, è possibile ottenere una maschera pari a quella realizzata con l'evaporatore, ma attraverso il PMMA.

Lo stratagemma che adotteremo consiste nell'andare a esporre una geometria pari al negativo delle strutture che intendiamo realizzare, in maniera tale che su di esse rimanga il PMMA a proteggere la superficie dall'etching.

In altri termini, se si volessero realizzare strutture MESA larghe 200 nm, separate di 50 nm, il fascio elettronico esporrà zone larghe 50 nm mentre sarà attivato il Beam Blanker per i successivi 200 nm.

In figura 2.10 viene riportato il risultato, dove in giallo si indicano le aree esposte, che saranno rimosse in fase di sviluppo, in azzurro invece il PMMA non verrà esposto e non sarà rimosso dopo lo sviluppo in MIBK e IPA.

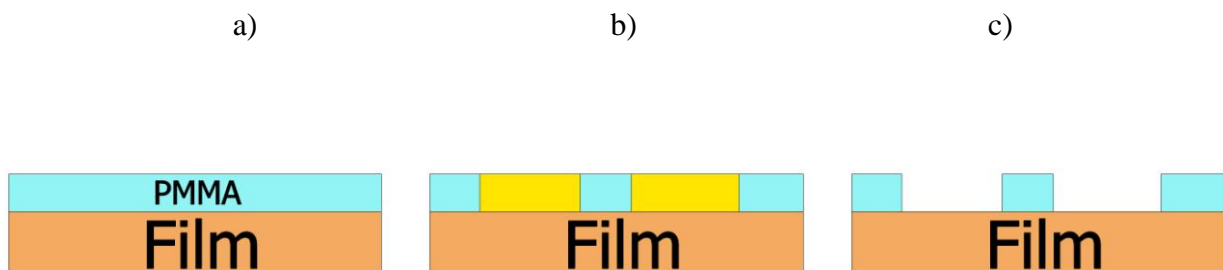


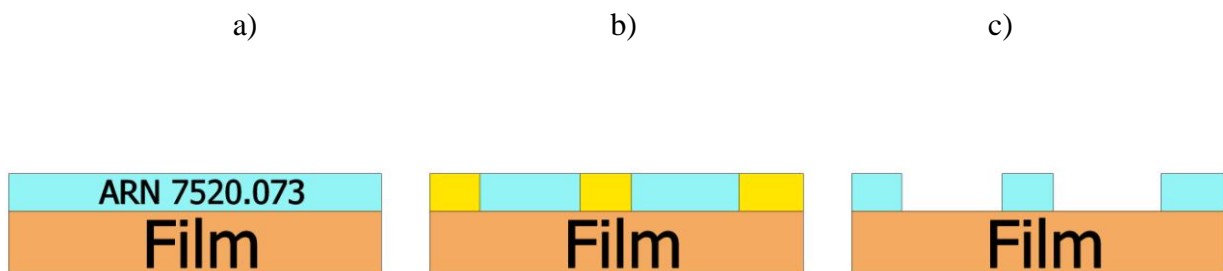
Fig. 2.11 Nello schema il procedimento di esposizione e sviluppo delle geometrie. Il campione con la superficie ricoperta di PMMA a), viene esposto secondo le geometrie richieste (in giallo) b). A seguito dello sviluppo le zone

esposte vengono rimosse c).

### ***Maschera di ARN 7520.073***

Utilizzando un resist negativo, in fase di esposizione le aree colpite dal fascio elettronico si induriscono, diventando meno solubili allo sviluppo successivo durante il quale non verranno rimosse.

In questo caso si espone direttamente le zone del resist che poi serviranno durante i processi di etching. In figura 2.11 si schematizza il processo realizzativo: in giallo le zone esposte dal fascio elettronico che successivamente rimarranno sul campione dopo lo sviluppo in TMAH e acqua.



**Fig. 2.12** Nello schema il procedimento di esposizione e sviluppo delle geometrie. Il campione con la superficie ricoperta di PMMA a), viene esposto secondo le geometrie richieste (in giallo b). A seguito dello sviluppo le zone esposte permangono sulla superficie c).

## ***2.6 Trasferimento del patterning sul campione***

Una volta variato il profilo del resist sul campione, dobbiamo trasferire la geometria imposta su di esso sul substrato sottostante mediante attacco (etching) tramite processi dry (plasma) o wet (immersone in soluzione chimica).

### ***Etching wet***

Questo tipo di etching scava attraverso la superficie del campione mediante una soluzione chimica.

La sua peculiarità è la capacità di essere selettivo sulle specie chimiche da etchare, consentendo alle altre presenti sul campione di rimanere inalterate. A sua volta questo tipo di etching può essere isotropo o anisotropo.

Il caso isotropo prevede che la soluzione, attraverso delle reazioni chimiche, sciolga il substrato in egual modo in tutte le direzioni cristallografiche, e lo porti in sospensione.

Al contrario, il caso anisotropo, prevede l'utilizzo di soluzioni che scavano in direzione di piani cristallografici preferenziali lasciando inalterate le altre superfici del campione. Nel caso di silicio attaccato con TMAH, lungo i piani [111] la velocità di etching è molto più veloce rispetto ai piani [001] e [011].

In seguito all'etching le reazioni vengono fermate sciacquando accuratamente il campione in acqua. Il grosso privilegio di un etching wet è la praticità e la controllabilità delle reazioni attraverso anche a diluizioni. Il principale difetto invece è la saturazione della soluzione in seguito alle reazioni avvenute che fa variare la velocità con cui l'etching avviene, oltre a fermarsi completamente nel caso in cui la soluzione abbia raggiunto la saturazione, rendendo necessaria la sostituzione della soluzione in uso.

### ***Etching dry***

I sistemi di etching di tipo dry invece, sono sostanzialmente isotropi. Eventuali anisotropie sono dovute alla presenza di diverse concentrazioni di radicali nel composto gassoso che si ionizza. Si basano sull'uso di un plasma accelerato che va a collidere sulla superficie. Si differenziano tra loro per il diverso tipo di profilo che riescono a generare, unendo talvolta aspetti fisici a quelli chimici.

### ***Reactive Ion Etching***

Il sistema più utilizzato per la micro e nano fabbricazione è il Reactive Ion Etching (RIE), che attacca la superficie attraverso radicali. Nonostante il fatto che si tratti di etching di tipo dry, è in grado di unire l'effetto chimico a quello fisico. Il processo fisico consiste nella ionizzazione di gas reattivi, le cui molecole vengono fatte collidere sulla superficie del campione.

Il plasma può essere definito come un gas parzialmente ionizzato, confinato in una camera sottovuoto. Le particelle cariche creano un campo elettrico a lungo raggio che ha una grande influenza sul comportamento delle particelle cariche. Questo campo elettrico si genera in seguito al moto degli elettroni, che avendo una massa molto più piccola degli ioni si muovono più velocemente. Gli elettroni colpiscono le pareti della camera prima degli ioni caricandole negativamente. A loro volta queste pareti respingono altri elettroni, generando uno strato di carica

positiva in cui si instaura un campo elettrico che accelera gli ioni verso le pareti [20].

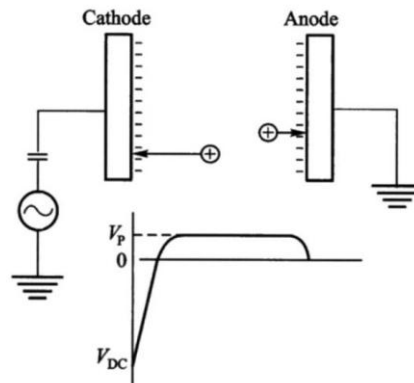


Fig. 2. 13 Schema degli elettrodi in una camera di etching RIE

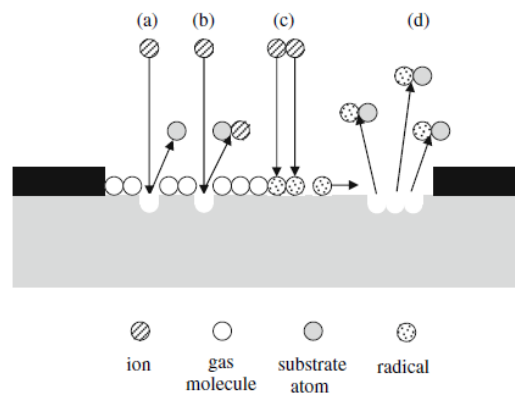
Da un punto di vista pratico, la camera del RIE è composta da due elettrodi: un catodo ed un anodo. Il catodo è connesso, tramite un accoppiamento capacitivo, ad un generatore a radiofrequenze (RF). L'anodo e le pareti della camera invece, sono direttamente connesse a massa. Accendendo il generatore RF si instaura, tra l'anodo e il catodo, un campo elettrico variabile ad alta frequenza che fa accelerare e risuonare un piccolo numero di elettroni liberi nella camera. Questi, man mano, acquistano energia cinetica dal campo RF, collidendo con le molecole del gas e ionizzandole. Di conseguenza si liberano sempre più elettroni e, come in una reazione a catena, sempre più ioni.

Lo spazio riempito dal gas cambia le sue proprietà passando da isolante a conduttore, consentendo il passaggio della corrente tra i due elettrodi. Tra questi si può trovare una zona a potenziale pressoché costante dove le specie chimiche si ricombinano e rilasciano la propria energia attraverso diseccitazioni radiative, i cui fotoni conferiscono luminosità al plasma. Le condizioni ottimali di risonanza del plasma si raggiungono nel momento in cui c'è un perfetto accoppiamento con il generatore RF. Questo si ottiene modificando i carichi capacitivi, azzerando la potenza indiretta.

Va sottolineato che il fenomeno dominante nell'etching RIE non è l'aspetto fisico di urto con la superficie, ma l'aspetto delle reazioni chimiche. Pertanto è importante scegliere, per ogni tipo di materiale la specie chimica più adatta e lo ione liberato più opportuno. Solitamente i gas utilizzati contengono alogeni. Gli ioni sono estremamente reattivi ed estremamente corrosivi per molti materiali inorganici. In particolare, per il silicio e i suoi composti, si tende ad utilizzare lo ione fluoruro come reagente. Di per se i gas alogeni non sono particolarmente erosivi, ma diventano chimicamente reattivi quando i loro atomi si dissociano dai loro composti o perdono i propri elettroni diventando radicali liberi.

Complessivamente il processo del RIE può essere visto come la somma di processi simultanei [20]:

- a) L'urto degli ioni con la superficie del substrato, che aiuta a rimuovere l'ossido nativo e gli idrocarburi che contaminano la superficie. Consentono così di avere una superficie pulita che favorisce l'assorbimento delle molecole gassose. Questo processo è in grado di rimuovere una parte della superficie per puro urto.
- b) Gli ioni delle specie reattive possono reagire direttamente con gli atomi del materiale creando, un composto volatile in grado di fuggire dalla superficie.
- c) Gli ioni possono dissociare le molecole di gas assorbito per produrre radicali sulla superficie.
- d) I radicali possono muoversi sulla superficie in maniera da reagire con gli atomi che la compongono e formare composti volatili in grado di allontanarsi da essa che verranno poi eliminati attraverso il flusso del gas in camera.



**Fig. 2.14 Schema di un processo RIE: a) collisione con ioni, b) etching reattivo, c) formazione di radicali, d) etching dei radicali**

Ci sono più variabili con cui si può modificare il tipo di etching al RIE e le principali sono:

1. *Flusso del gas:* il processo base del RIE è strettamente collegato alla reazione del gas e alla conversione del substrato in una specie volatile. La velocità con cui avviene la reazione è strettamente collegata al flusso del gas in ingresso alla camera. A parità di condizioni, se si incrementa il flusso si ha una diminuzione del numero di ioni generati se non compensati da un aumento della potenza RF. Al contrario un flusso troppo basso può portare ad un ricambio non sufficiente dei gas consumati, riducendo l'etching rate.
2. *Potenza RF:* Un incremento della potenza, porta ad un incremento dell'energia degli elettroni e, di conseguenza, ad un aumento della probabilità di ionizzare il gas. L'etching rate è direttamente proporzionale alla potenza RF applicata al plasma. Un aumento del tasso di ioni porta ad un aumento del tasso di etching anisotropo a causa dell'aumento delle

collisioni degli ioni perpendicolarmente alla superficie del campione.

3. *Pressione della camera*: Solitamente il RIE funziona a basse pressioni dell'ordine di  $10^{-3}$  Torr. Minore è la pressione e minore è la densità di molecole all'interno della camera. Di conseguenza gli elettroni, prima di subire un urto con le molecole del gas, possono percorrere un percorso maggiore ed acquisire una maggiore energia cinetica, incrementando la probabilità di ionizzazione. Si riducono in questo modo gli aspetti chimici del gas, riducendo l'etching laterale e incrementando gli aspetti anisotropi collisionali. L'anisotropia, privilegiando l'etching perpendicolare al substrato, è favorita dalla maggiore probabilità degli ioni di muoversi verso il campione, senza subire urti con il gas e migliorando gli effetti di urto che diventano predominanti. Di conseguenza l'etching rate aumenta al diminuire della pressione. Tuttavia, a pressione troppo basse, il plasma non può essere attivato e sostenuto.

4. *Temperatura del substrato*: Generalmente le alte temperatura favoriscono le reazioni chimiche e la rimozione dal substrato dei loro prodotti. Durante la fase di etching il campione aumenta la propria temperatura a seconda della durata del processo. Un altro effetto direttamente collegato alla temperatura è l'incremento dell'etching laterale a causa dell'aumento della mobilità dei radicali con la temperatura.

5. *Gas additivi*: In alcuni casi si decide di diluire il gas reattivo con altri gas al fine di aumentare o diminuire l'etch rate. Un esempio è l'aggiunta di un 10% di  $O_2$  al  $CF_4$  che ne incrementa di 10 volte la velocità di etching [20].

6. *Superficie del campione*: La presenza di più campioni all'interno della camera può variare l'etching rate. Se consideriamo l'aumento dei wafer presenti come l'aumento della superficie soggetta al plasma, emerge chiaramente che l'aumento di gas consumati riduce la densità di ioni presenti in camera e di conseguenza diminuisce l'etch rate del processo.

### ***RIE Inductively Coupled Plasma (ICP)***

Un sistema ICP si distingue da un RIE per la differente generazione del plasma [20]. Il plasma viene generato in una camera separata da quella in cui avviene l'etching e l'accoppiamento con la potenza del generatore RF avviene attraverso una bobina esterna. In questo caso la probabilità di ionizzare incrementa notevolmente, mantenendo basse le pressioni in camera. Con questi sistemi è possibile ottenere una densità del plasma molto maggiore rispetto ad un normale RIE e di conseguenza è possibile aumentare la velocità con cui avviene l'etching. In questo modo siamo in grado di scavare molto nel campione, mantenendo comunque intatta la maschera di resist, grazie all'alta selettività dell'etching.



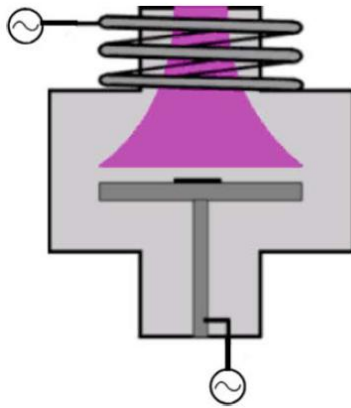


Fig. 2.15 Schema di generazione di un plasma in un ICP

## ***2.7 Cleaning post etching***

Eseguito l'etching sul campione è necessario svolgere alcune operazioni di pulizia.

La prima, molto determinante, consiste nella rimozione della maschera utilizzata che sia di resist o materiale inorganico [16].

### ***Rimozione del resist***

La rimozione del resist si effettua ponendo il campione nel remover (NMP) per un ora, a caldo preferibilmente, per poi essere sciacquato in isopropanolo e asciugato.

È importante che questo processo avvenga immediatamente dopo l'etching, in modo da migliorare la qualità finale della superficie. Tuttavia è indispensabile che, per una rimozione ottimale, la dose utilizzata durante l'esposizione non sia stata troppo elevata altrimenti l'indurimento del resist è tale da non essere più rimosso.

Un altro fattore che si ripercuote sulla rimozione è la cottura in forno del PMMA in quanto, se si protrae troppo a lungo, risulta difficilmente rimovibile.

### ***Plasma Asher***

Eliminato il resist attraverso il remover, è possibile che rimangano su di esso dei residui.

Per una pulizia ancora più fine è bene utilizzare il plasma asher. Consiste essenzialmente in una camera di etching dove però l'azione è puramente chimica. Si produce nella camera, in presenza di un vuoto di pochi mTorr, un plasma a base di ossigeno.

Il resist, avendo natura polimerica e quindi a base di carbonio, è molto sensibile all'ossigeno. Pertanto reagisce chimicamente con i radicali liberi dell'ossigeno e viene rimosso dalla superficie.

In genere questo processo dura dai 5 ai 15 minuti, non altera la superficie ed è in grado di dare buoni risultati specialmente se avviene subito dopo la rimozione del resist con il remover.

### ***Soluzione Piraña***

Se si utilizza un campione di puro silicio, un ulteriore stratagemma, per pulire la superficie da eventuali residui di resist, consiste nell'utilizzare una soluzione chimica denominata piraña.

Si tratta di una soluzione fortemente ossidante ed esotermica composta da acido solforico ( $H_2SO_4$ ) e perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ) in proporzione 8:1.

Il trattamento crea uno strato di ossido sacrificale all'interno del quale viene imprigionato il particolato da eliminare.

Come nel caso del cleaning RCA, lo strato di ossido viene successivamente rimosso attraverso una soluzione di acido fluoridrico diluito all'1% (DHF).

## ***2.8 Caratterizzazione delle strutture***

Per la caratterizzazione delle strutture MESA realizzate e dei substrati patternati, ci si è avvalsi della microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia a scansione elettronica (SEM). Attraverso queste

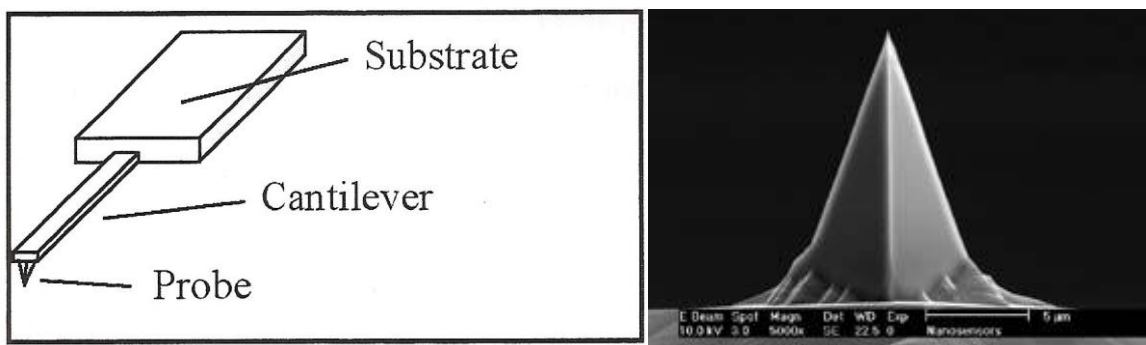
tecniche si sono eseguite analisi morfologiche e topografiche necessarie per avere informazioni sulla dimensione delle strutture.

Al fine di avere informazioni sulle deformazioni elastiche delle strutture MESA, è attualmente in atto una collaborazione, con il gruppo di spettroscopia Raman del dipartimento di Scienza dei Materiali presso l'Università degli Studi Milano Bicocca, per analisi  $\mu$ Raman.

## ***AFM***

La microscopia a forza atomica è un sistema meccanico che consente di ottenere immagini tridimensionali della topografia del campione che si vuole analizzare. Il sistema sfrutta una punta molto sottile che risente delle forze di Wan Der Waals tra punta e campione. Queste portano ad una flessione della punta o ad un cambiamento della frequenza di risonanza, a seconda del metodo utilizzato. Le variazioni vengono rilevate da un sistema ottico e, dopo essere state analizzate in maniera opportuna, consentono la ricostruzione della topografia del campione.

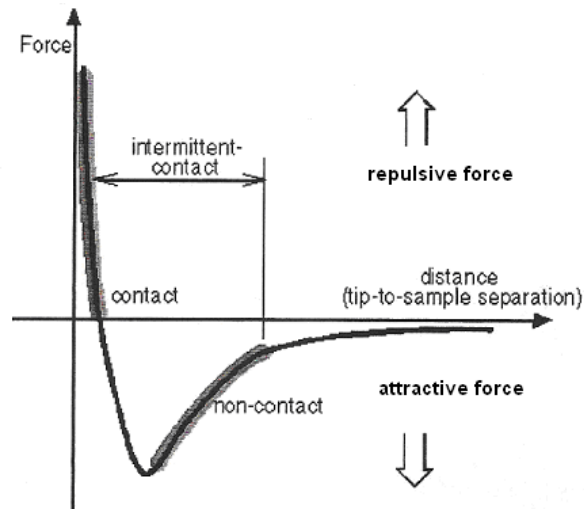
La punta, realizzata in silicio, ha un raggio di curvatura di una decina di nanometri ed è montata al di sopra di un cantilever che viene infine montato sullo stage dell'AFM per effettuare la misura.



**Fig. 2.16** A sinistra lo schema di una punta di silicio con rispettivo cantilever. A destra un immagine SEM di una punta AFM di silicio con un raggio di curvatura di 10 nm.

Esistono principalmente due metodi di misura per un sistema AFM che dipendono dalla distanza tra punta e campione a cui avviene la misura e quindi dal tipo di forze di Wan Der Waals analizzate [21]:

- Contact mode che opera nel regime repulsivo tra forza e campione
- Non contact mode che opera nel regime attrattivo tra punta e campione.



**Fig. 2.17** Il grafico mostra, al variare della distanza dal campione, le forze in azione e le modalità di scansione AFM possibili

Nel caso del contact mode, le misure vengono effettuate mantenendo fissa, grazie ad un sistema di feedback, la flessione della punta dovuta alla forza di repulsione. Questa tecnica viene utilizzata quando si vuole ottenere misure con risoluzione superiore ai 50 nm. Per avere immagini migliori è opportuno ridurre il rapporto segnale/rumore attraverso una modulazione del segnale e analizzandone fase ed ampiezza. In non contact mode si ottiene facendo oscillare la punta ad una propria frequenza di risonanza durante l'analisi. Questa frequenza dipende da una costante di elasticità del cantilever e viene ricavata all'inizio di ogni misura. Durante la misura il sistema di feedback mantiene costante la fase o l'ampiezza delle oscillazioni alla frequenza di risonanza.

Al di sopra del campione esiste uno strato di contaminazione dovuto ad acqua ed idrocarburi. In base a questo strato si possono definire tre regimi in cui può avvenire la misura:

1. facendo oscillare la punta al di sopra dello strato di contaminazione
2. facendo oscillare la punta al di sotto dello strato di contaminazione
3. facendo oscillare la punta fuori e dentro lo strato di contaminazione

Il terzo regime prende il nome di Tapping Mode. Questo è il più facile da implementare, ma è anche il più rischioso in quanto vi è il rischio che la punta entri in contatto col campione rompendosi.

Il non contact mode consente inoltre di eliminare tutte le forze laterali che agiscono sulla punta e sul cantilever. Noi utilizzeremo questo regime che consente di ottenere risoluzioni elevate.

La strumentazione è prodotta dalla Veeco e si tratta di un Innova System che sfrutta punte con raggi di curvatura di 10 nm fabbricate dalla Nanosensors.

## *Spettroscopia Raman*

La spettroscopia Raman è una tecnica di caratterizzazione basata sullo scattering anelastico tra luce e materiale. È una tecnica veloce, non distruttiva e relativamente facile da implementare che consente un'analisi dettagliata del materiale. Dall'interazione luce-materiale si ottengono degli spettri caratteristici dei modi normali vibrazionali, degli atomi del materiale, consentendone un'identificazione analitica e quantitativa delle caratteristiche di un materiale.

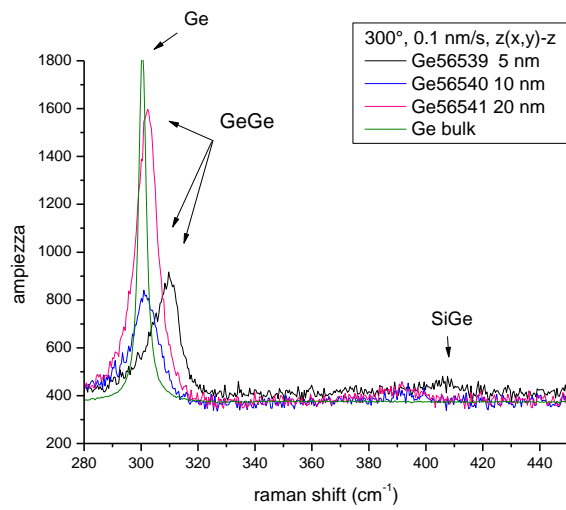
Il materiale assorbe l'energia dei singoli fotoni di cui la luce è composta e la riemette sotto forma di energia vibrazionale. Gli atomi infatti iniziano a vibrare ad una determinata frequenza caratteristica del materiale. Si trovano quindi su un livello energetico virtuale di eccitazione. Dovendo cedere energia per tornare allo stato normale, abbiamo un'emissione di luce radiativa ad una frequenza maggiore, picchi Stokes, o minore, picchi antiStokes, rispetto alla frequenza della luce incidente. Dall'analisi di questi picchi, su uno spettro di emissione, si possono ricavare le caratteristiche chimico-fisiche di un materiale [22].

Per i singoli campioni cresciuti, non litografati, utilizzati in questo lavoro di tesi, le analisi mostrano che solo uno dei tre campioni, il numero 56539, risulta essere strained al 50%.

Serie	Sample	T (°C)	R (nm/s)	T (nm)	GeGe (cm <sup>-1</sup> )	SiGe (cm <sup>-1</sup> )	ε in plane	x	b
t	56539	300	0.100	5	309.7±1.0	406±4	-0.026[2]	0.97[3]	0.35[5]
	56540	300	0.100	10	301.0±1.0	394±4	-0.006[2]	0.98[3]	0.85[5]
	56541	300	0.100	20	302.3±1.0	392±4	-0.006[2]	0.99[3]	0.85[5]

Le analisi mostrano inoltre la presenza, anche se in quantità piuttosto bassa, di silicio nei film cresciuti, dovuto probabilmente alla diffusione dal substrato o dal rilascio della camera di crescita del LEPECVD, che ha creato una lega SiGe ad alto contenuto di germanio.

Di seguito si riporta un grafico  $\mu$ Raman i cui si evidenziano tre picchi che indicano l'ampiezza e la frequenza delle oscillazioni Raman, identificando il passo reticolare del germanio presente e di conseguenza lo stato di stress. Oltre a questi dati si può ricavare la concentrazione di germanio e leghe SiGe presenti nei campioni.



**Fig. 2.18** Grafico dello spettro Raman dei campioni cresciuti con LEPECVD. Le frecce indicano i picchi caratteristici del germanio e delle leghe silicio germanio. I picchi dei tre campioni indicano la concentrazione di germanio presente e il passo reticolare assunto.

## ***Capitolo 3: Realizzazione di strutture MESA tramite lift off***

In questo capitolo vengono descritte le procedure per la realizzazione di strutture MESA di germanio, mediante l'utilizzo di una maschera di titanio. Si riprendono le procedure di cleaning descritte nel capitolo 2 utilizzando il PMMA come resist. Si mostrano quindi le geometrie utilizzate in fase litografica per la realizzazione delle strutture MESA, a cui seguirà l'analisi della dose, utilizzata per l'ottimizzazione in termini di definizione e risoluzione delle esposizioni.

Il trasferimento della maschera sul film di germanio, in questo caso, avviene tramite reactive ion etching previa metallizzazione della superficie. In particolare si metterà in evidenza il miglioramento in termini di adesione, in fase di lift off, evaporando bassi spessori di metalli.

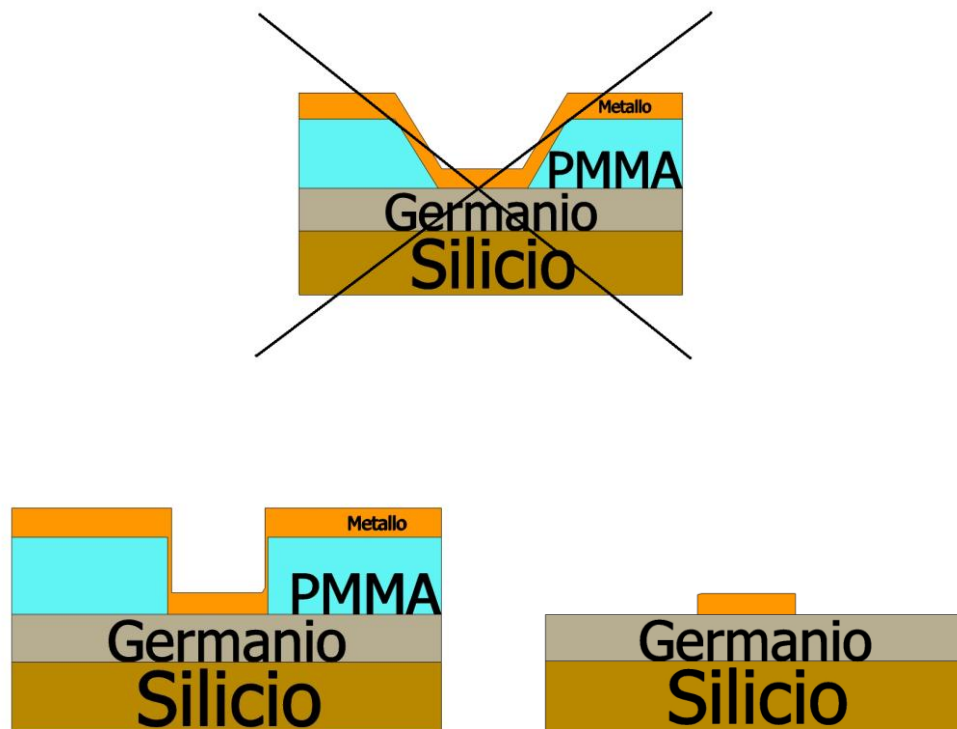
### ***3.1 Design ed esposizione***

Il campione utilizzato è il numero 56541 (Tab.1 Cap2) che consiste in un film di germanio spesso 20 nm cresciuto a bassa temperatura (300°C) su un substrato di silicio (001).

Le dimensioni dei campioni sono circa 1 cm x 1 cm, tagliati e puliti secondo le procedure descritte nel capitolo 2.3.

Primo accorgimento per migliorare il distacco del resist durante lo step del lift off è stato quello di aumentare lo spessore del PMMA deposto ponendone due layer al 2,5%.

In fase di evaporazione il metallo si distribuisce non solo sulle superfici parallele alla superficie, ma anche sulle pareti verticali delle strutture in rilievo come schematizzato in figura 3.1.



**Fig. 3.1 Schema del profilo del resist per un corretto lift off. In alto il profilo del resist non è adatto al lift off per via delle pareti poco verticali che rimuoverebbero il metallo depositato sulla superficie di germanio. Sotto un corretto profilo del resist, con pareti più verticali che consente un lift off corretto, lasciando il materiale evaporato sulla superficie del germanio.**

Durante il lift off il PMMA viene portato in soluzione e con esso il metallo aderitovi sopra. Maggiore è lo spessore del PMMA, minore è lo spessore dello strato metallico depositato verticalmente e quindi più facilmente il resist passerà in soluzione senza danneggiare lo strato di metallo depositato direttamente sul substrato.

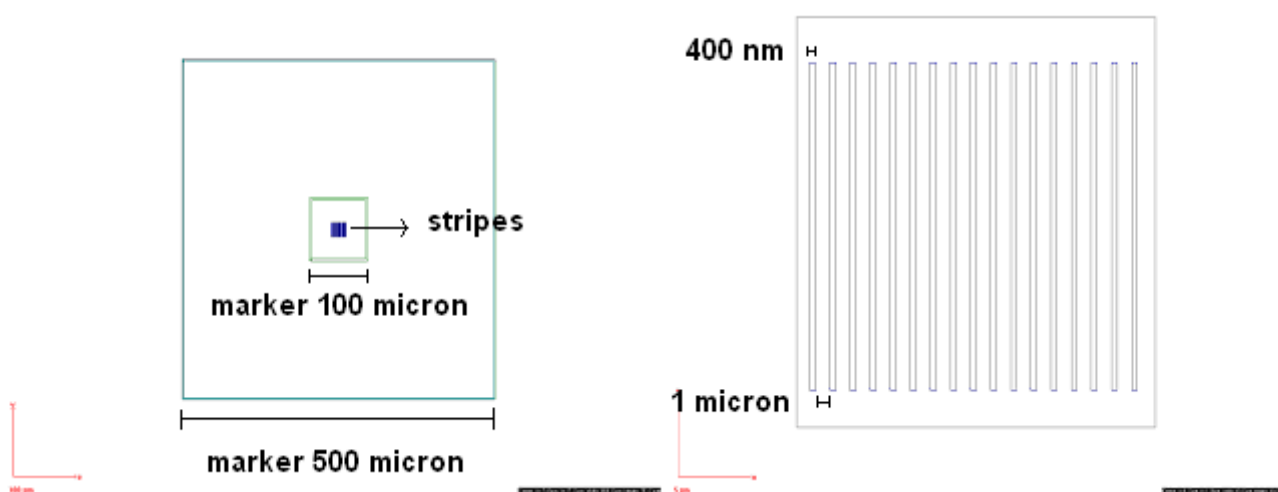
Le geometrie da esporre sono strutture di varie dimensioni. Abbiamo provato a realizzare stripes lunghe 20  $\mu\text{m}$  con dimensioni di 400 nm, 600 nm e 800 nm. Per semplicità riduciamo gli effetti di



bordo disponendole alla distanza di 1  $\mu\text{m}$ . In questo modo si riducono i problemi di sovrapposizioni, dovuti essenzialmente all'uso di dose troppo elevate o tempi di sviluppo eccessivamente lunghi.

Le strutture sono disposte all'interno del WF25 e circondate da due marker quadrati rispettivamente larghi 100  $\mu\text{m}$  e 500 $\mu\text{m}$  dello spessi 2 o 3  $\mu\text{m}$ .

Per aumentare la definizione si è utilizzato lo spot 1 corrispondente ad un diametro del fascio di 1,8 nm, mentre per i marker si sono adoperati spot maggiori pari a 3 nm o 15 nm, in quanto non ci interessa che sia ben definito, ma solo che sia visibile, ottimizzando così i tempi di esposizione.



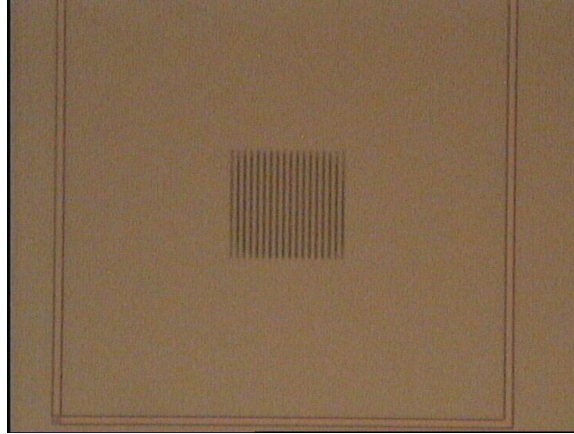
**Fig. 3.2** A sinistra vediamo il WF25 contenuto nei due marker quadrati di 100  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ . A destra vediamo un ingrandimento del WF25 della figura di sinistra contenente stripes di 400 nm separate da 1  $\mu\text{m}$ .

Durante l'esposizione si sono provate due differenti dose: 300  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e 350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  in modo da poter fare un raffronto su quella che potrebbe essere la dose più adatta alle nostre strutture.

La soluzione utilizzata per lo sviluppo è di 5 ml di iso-methyl-buthyl-ketone e 15 ml di isopropanolo. Come stopper delle reazioni si utilizza isopropanolo. Si è provato a sviluppare in due modi differenti: agitando a mano o attraverso gli ultrasuoni.

Attraverso lo sviluppo di 1 minuto con ultrasuoni e 30 secondi agitando, il campione risulta essere sovrasviluppato andando a rovinare i bordi delle geometrie che risultano essere poco definiti.

Al contrario, se durante lo sviluppo si è agitato a mano il campione per 1 minuto e 30 secondi, il risultato è ottimo con bordi ben definiti come si può vedere in figura.



**Fig. 3.3** Immagine ripresa al microscopio ottico di un'esposizione di stripes di 400 nm distanti 1  $\mu$ m. Notiamo come lo sviluppo abbia avuto successo dalla definizione delle geometrie.

Dal punto di vista dello sviluppo non si notano sostanziali differenze al microscopio ottico tra le due dosi utilizzate.

## ***3.2 Lift off ed etching***

Realizzato il patterning del PMMA attraverso esposizione e sviluppo, si deve provvedere ad evaporare un materiale adeguato alle nostre esigenze ed effettuare il lift off.

La scelta del materiale deve essere fatta su due particolari fattori: resistenza al RIE e possibilità di rimozione. Riguardo alla resistenza al RIE è chiaro che maggiore è la resistenza del materiale a questo tipo di etching e maggiore è il tempo che può durare il processo. La scelta del materiale si restringe al cromo e al titanio. Il secondo fattore, la possibilità di rimozione, si basa sulla praticità con cui si può rimuovere e sulla presenza di sostanze chimiche presenti, che potrebbero danneggiare il film di germanio sottostante. La rimozione del cromo avviene attraverso una soluzione di acido percloridrico e nitrato d'ammonio di cerio, che causa l'ossidazione del germanio, sciogliendolo ed eliminandolo dalla superficie. Il titanio invece viene rimosso attraverso una soluzione di HF diluita, che non causa danni al germanio, eliminando, al limite, solamente un sottilissimo strato di ossido

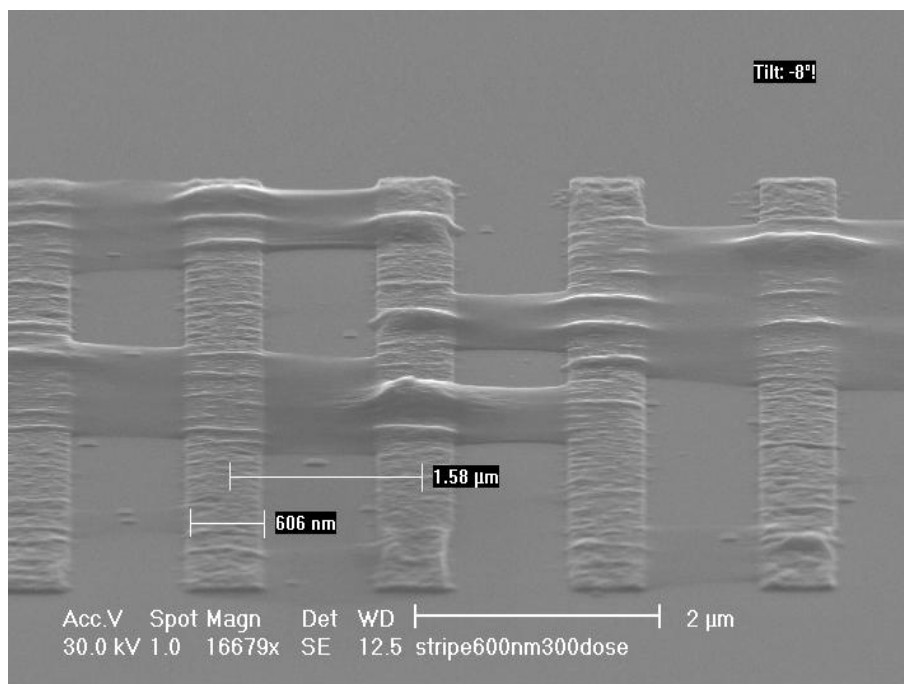
nativo. La scelta cade quindi verso il titanio.

Si evaporano 39 nm di titanio con un rate di deposizione di circa 0,1 nm/s. In questo modo si ottengono delle strutture di titanio molto regolari e ordinate.

Subito dopo l'evaporazione si procede con un lift off in remover precedentemente riscaldato a 60°C. I campioni vengono lasciati a bagno per circa due ore.

Passato questo tempo vengono sciacquati con un po' di acetone per una pulizia più fine e poi in isopropanolo per evitare macchie sul campione.

Da un'analisi approssimativa al microscopio ottico, la deposizione e il lift off sembra che siano avvenute in maniera corretta. Se si analizza più attentamente il campione al SEM si nota che il lift off è riuscito, ma sono rimaste ancora tracce di resist.



**Fig. 3.4 Immagine SEM delle strutture deposte dopo il lift off. Si possono vedere strisce orizzontali di PMMA non perfettamente rimosso dalla superficie**

Il resist residuo viene rimosso tramite l'attacco dry di un plasma di ossigeno per 10 minuti, a 1000 W di potenza e un flusso di ossigeno di 250 ml/min.

Una volta pulita la superficie, il film di germanio, con relativa maschera di metallo, vengono inseriti nella camera del RIE. Il processo utilizzato prevede un plasma di CF<sub>4</sub> con un flusso in camera di 21 sccm, 50 W di potenza ad una pressione di 60 mTorr.

I tempi di etching provati sono:  $t_1=10$  s,  $t_2=15$ s,  $t_3=20$ s,  $t_4=25$ s e  $t_5= 30$ s.

### 3.3 Analisi AFM

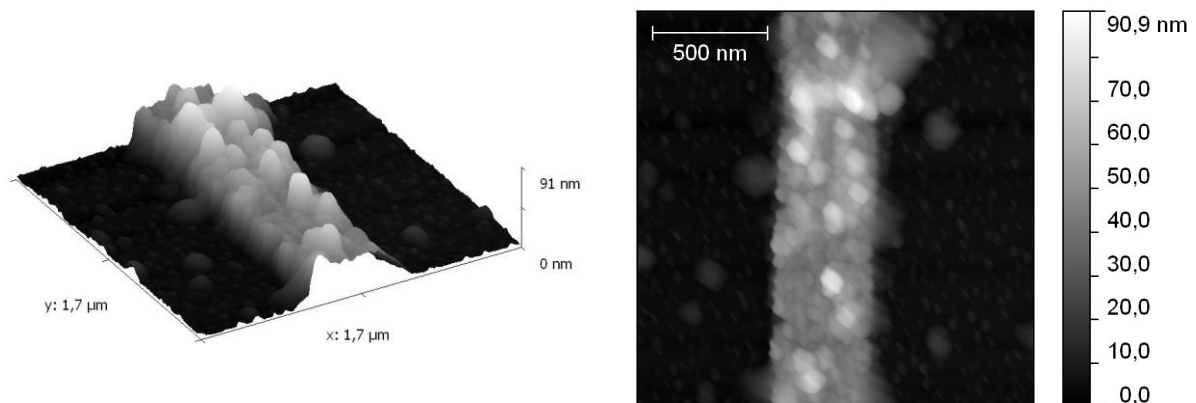
Le misure dello spessore delle strutture MESA ottenute dopo l'attacco al RIE vengono effettuate tramite microscopia a forza atomica. Lo spessore è determinato in un primo tempo con lo strato di titanio ancora deposto, successivamente con la rimozione del metallo per via chimica.

Dalle immagini AFM si nota come le strutture rispettino le dimensioni richieste e, nel peggiore dei casi, differiscano di meno del 25% in più. Questo errore si può in parte associare ad effetti della misura della punta.

Prendiamo in considerazione il campione sottoposto a 15 secondi di etching.

Ad una prima analisi, in presenza di titanio, si nota che l'altezza delle strutture risulta di circa 35 nm. Presenta molte rugosità dovute essenzialmente al titanio ancora presente sulla sommità della struttura. La zona flat invece risulta essere piuttosto liscia, anche se non priva di impurità di vario genere. Emerge lampante da questo primo dato che lo spessore è inferiore allo spessore iniziale di titanio deposto sul campione. Di conseguenza, durante il processo, il titanio si è consumato diminuendo sempre di più il suo spessore.

Questo è dovuto all'effetto chimico del RIE, in quanto gli ioni fluoruro, presenti nel plasma di  $CF_4$ , hanno attaccato e reagito con il materiale evaporato.



**Fig. 3.5** Immagini AFM 3D e 2D di una struttura MESA di larghezza 400 nm e altezza 35 nm con ancora il titanio presente.

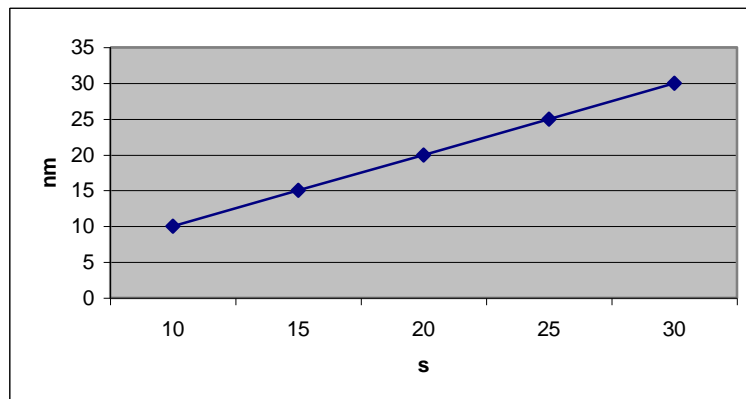
La rimozione del titanio ci consente di andare a misurare l'effettivo spessore di titanio e germanio

che sono stati attaccati dal RIE

Per la rimozione ci affidiamo al Titanium Etchant della Sigma-Aldrich, a base di HF diluito, che scioglie il titanio ad una velocità di circa 2 nm/s. Considerando che lo spessore iniziale del titanio era di 39 nm e che la soluzione in questione non danneggia il germanio, si immergono i campioni per circa 16 secondi e successivamente li risciacquiamo con acqua. Le scansioni all'AFM possono indicarci l'effettivo spessore scavato con il RIE. Una seconda analisi AFM della stessa superficie in assenza di metallo indica uno spessore della struttura MESA di 15 nm.

Ne risulta che sono stati rimossi circa 20 nm di titanio nella fase wet e circa 19 durante l'etching al RIE. Di conseguenza risulta che il titanio eliminato aveva uno spessore di 20 nm. Quindi, durante l'etching, sono stati rimossi 19 nm di titanio. Questo dato deve essere tenuto in particolare considerazione, in quanto se avessimo bisogno di prolungare il processo al RIE, per molto più tempo, avremmo la necessità di depositare un quantitativo maggiore di titanio per non rischiare di intaccare la struttura di germanio. La soluzione a base di HF ha anche migliorato la pulizia del campione rimuovendo molte delle impurità presenti sul piano di silicio. Permane una rugosità piuttosto evidente della superficie della stripe, probabilmente dovuta ad altre impurità presenti sul campione difficilmente eliminabili senza compromettere la struttura stessa di germanio.

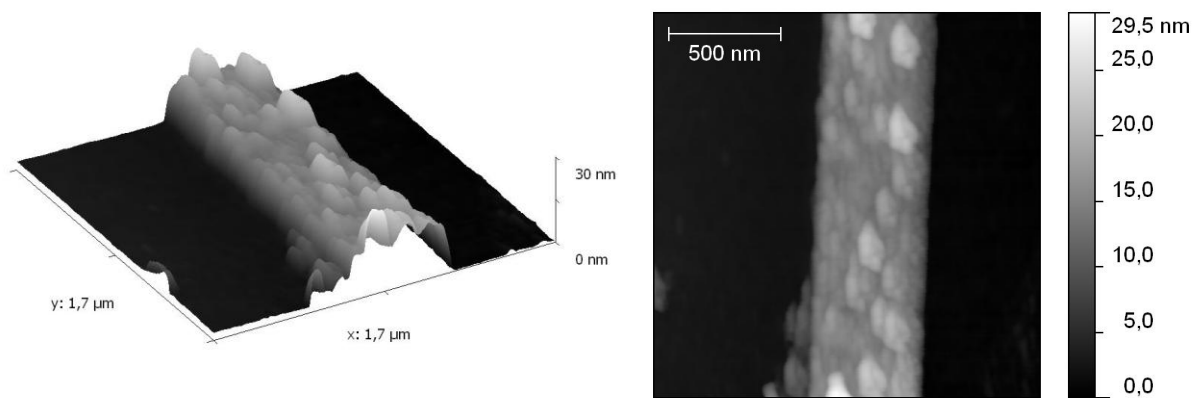
Dalle analisi di tutti i campioni coinvolti si può ricavare l'effettivo etch rate del germanio con la procedura di attacco RIE precedentemente riportata.



**Fig. 3.6** Il grafico mostra lo spessore scavato in relazione alla durata del processo di etching. Dalla pendenza della retta si può ricavare l'etch rate.

Dai dati risulta essere piuttosto lineare, poiché è essenzialmente limitato il riscaldamento del campione, con intervalli di tempo così ridotti, che non permettono di incrementare la reattività chimica del plasma.

Come si può vedere dal grafico, a 20 secondi abbiamo il tempo di etching ideale per i campioni in considerazione. Per questi spessori si può confermare che l'etch rate è di 1 nm/s.



**Fig. 3.7** Immagini AFM 3D e 2D della stripe dopo la rimozione del titanio. La pulizia è migliorata, ma permangono ancora impurità sul campione. La stripe mostra un profilo non perfettamente verticale.

### *3.4 Limitazioni per dimensioni inferiori*

Tramite le tecniche di crescita LEPECVD è stato cresciuto un film di germanio metastabile, ovvero non completamente rilassato. Anche in questo caso, lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di realizzare strutture MESA sottili e ravvicinate, con il fine ultimo di valutare come un approccio top down potesse variare le proprietà fisiche del materiale sottostante.

Le specifiche delle strutture richieste in questo caso hanno dimensioni molto inferiori a quelle appena realizzate. Si vogliono infatti creare strutture larghe 50 nm, 100 nm e 200nm, spaziate dai 50 nm ai 250 nm per valutare, oltre all'effetto compressivo esercitato dalla struttura di germanio sul layer di silicio, anche un effetto geometrico strettamente correlato al patterning litografico.

La realizzazione di strutture sottili e ravvicinate ha messo in luce una serie di problemi sia in fase di evaporazione, che nello step di sviluppo e attacco con il plasma.

Si è visto che mantenendo gli stessi parametri espositivi e di sviluppo per geometrie sottili ( 50 nm di larghezza), durante il lift off i problemi di adesione aumentano fino a staccare completamente la struttura MESA.

Il primo stratagemma adottato è stato quello di incrementare la dose al fine di migliorare l'adesione

per evitare strappi da parte del resist. Una dose superiore permette una migliore rimozione del resist nella fase di sviluppo ottenendo un profilo più liscio che migliora la deposizione sulla superficie. Se da una parte l'incremento della dose migliora l'adesione, dall'altra crea problemi all'esposizione: aumentando la dose gli effetti di prossimità diventano sempre più rilevanti impedendo di realizzare strutture molto ravvicinate. In questi termini si è deciso di utilizzare un resist negativo, l'ARN 7520.073.

## ***Capitolo 4. Realizzazione di strutture MESA tramite esposizione del negativo della geometria***

Mentre sperimentalmente è stato provato che geometrie larghe 200 nm (o oltre) possono essere realizzate esponendo una maschera di PMMA con successiva evaporazione di titanio, diverso, invece, è il caso in cui si vogliono ottenere geometrie più sottili e poco spaziate.

L'idea in questo caso è quella di utilizzare il resist positivo, il PMMA, come se fosse di tipologia negativa: come discusso nel capitolo 2, quando il fascio di elettroni colpisce un resist positivo, l'effetto è quello di rimuovere le zone direttamente investite dal fascio. Opposto è il caso del negativo, in cui le parti contaminate si induriscono e con lo sviluppo si rimuove tutto tranne le zone esposte. In quest'ottica si è deciso di andare a esporre al fascio di elettroni tutte le zone che non costituiranno le strutture MESA.



## 4.1 Analisi preliminare della tecnica

Se quindi prima si disegnavano con il fascio elettronico stripes larghe 400 nm spaziate di 1  $\mu\text{m}$ , in questo caso si espongono stripes larghe 1  $\mu\text{m}$  spaziate di 400 nm.

In figura 4.1 si riporta lo schema seguito e il risultato ottenuto.



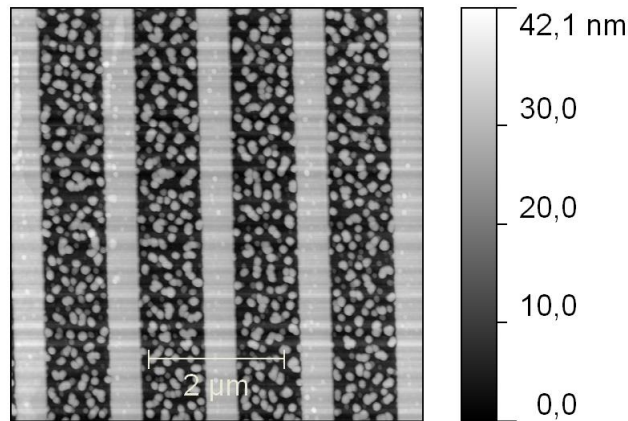
**Fig. 4.1** Schema del processo realizzativo. a) il PMMA viene depositato sul campione, in seguito allo sviluppo il PMMA è modellato secondo la maschera richiesta b) ed infine attraverso l'etching viene trasferito il patterning sul germanio c).

Si effettuano le prime prove su campioni di 56541 sempre delle dimensioni di 1 cm per 1 cm in modo da poter fare un confronto diretto con la tecnica precedente, utilizzando sempre una dose compresa tra i 300  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e i 350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , mantenendo gli stessi tempi di sviluppo.

Si è eseguito l'etching RIE a 50 W, 21 sccm di  $\text{CF}_4$  a 60 mTorr per 20 secondi. Ci aspettiamo quindi con un rate di 1 nm/s di scavare per 20 nm. Il resist residuo in questo caso è stato tolto con acetone a caldo..

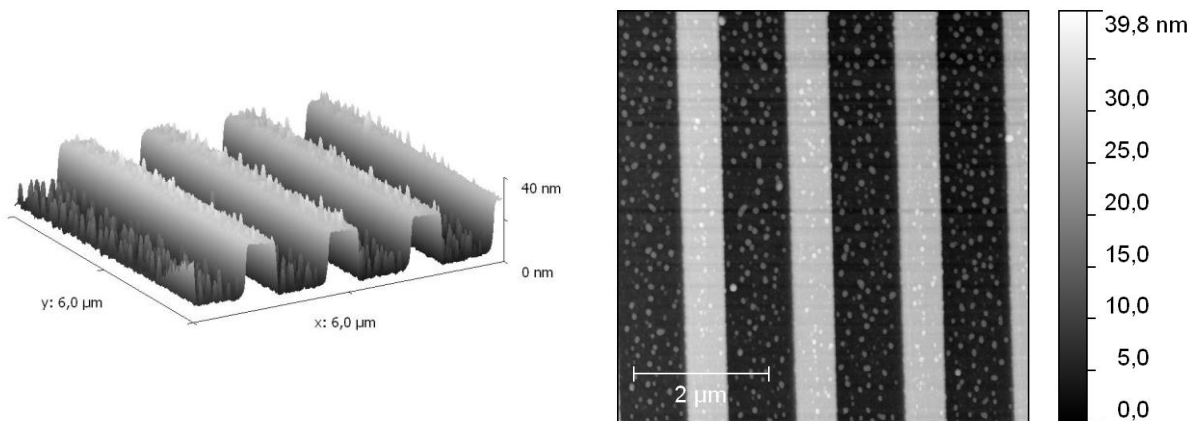
Le analisi AFM confermano quanto predetto misurando uno spessore delle strutture di 20 nm.

Le geometrie appaiono ben definite, anche se il grado di pulizia non è ottimale.



**Fig. 4.2 Immagine AFM di stripes di 400 nm separate da 1 μm. Le impurità sono molto accentuate e il campione necessita di un intervento di cleaning.**

Per migliorare la qualità della superficie, i campioni vengono puliti con plasma asher per 10 minuti, seguiti da 30 secondi in soluzione DHF.



**Fig. 4.3 Immagine AFM delle stripes della fig. 4.1 dopo l'intervento di pulizia. Si può notare come il numero di impurità presenti sia diminuito, mostrando le pareti delle stripes piuttosto verticali.**

È chiaro dalle immagini AFM che sono ancora presenti impurità e che, sebbene ci siano stati dei miglioramenti, il risultato non è quello ottimale.

Si provvederà quindi ad allungare i tempi nel plasma asher e, nel caso, quelli del clearing chimico.

I profili delle figure, risultano invece ben delineate, con pareti verticali, rispondendo perfettamente ai requisiti.

Raggiunto l'obiettivo per strutture larghe 400 nm, l'attività di ricerca si è focalizzata sulla realizzazione di strutture sempre più sottili e ravvicinate, fino a trovare il limite inferiore di struttura e sviluppo.

## 4.2 Esposizione delle geometrie per le analisi al *microRaman*

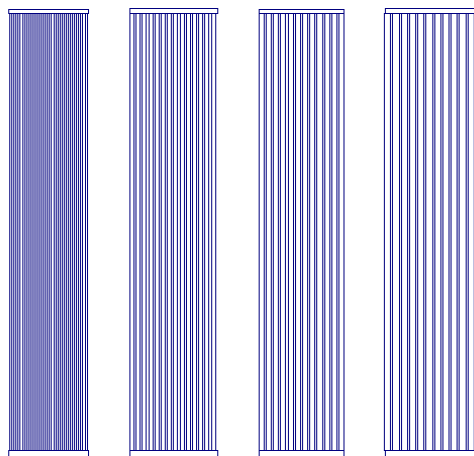
Le dimensioni in gioco in questo caso erano ridotte, per cui al posto delle stripes di 200 nm si sono utilizzate strutture di 50 nm e la spaziatura, che quindi equivale alle zone colpite dal fascio, varia dai 50 nm ai 250 nm.

All'interno di uno stesso campo di scrittura di  $25 \mu\text{m}^2$  (WF25) si sono esposte più zone con le seguenti spaziature e periodi:

file "200nmareadosen": stripe da 200 nm separate di 200 nm, 300 nm, 350 nm e 400 nm.

file "100nmareadosen": stripe da 100 nm separate di 100 nm, 200 nm, 250 nm e 300 nm.

file "50nmareadosen": stripe da 50 nm separate di 50 nm, 100 nm, 150 nm e 200 nm.



**Fig. 4.4** Disegno delle geometrie del file 200nmareadosen. Ai capi delle stripes si notano le stripes introdotte per "tagliare" le strutture.

Questo tipo di esposizioni sono molto più ravvicinate rispetto a quelle fatte fino ad ora.

Pertanto gli effetti di prossimità risultano essere molto più rilevanti e dannosi per la riuscita dell'esposizione. Come precauzione si è provato a ridurre le dosi al fine di minimizzarli, pur riuscendo a rimuovere l'intero spessore di PMMA durante lo sviluppo. Anche i tempi di sviluppo rimangono invariati: 1 minuto e 30 secondi in MIBK:IPA seguiti da 1 minuto in isopropanolo.

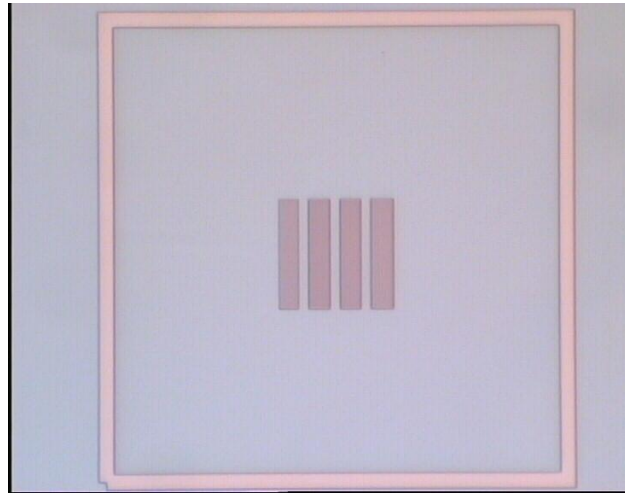
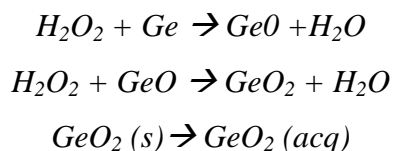


Fig. 4.5 Sviluppo dell'esposizione 200nm adosen. Date le dimensioni e la separazione delle stripes non è possibile vederle correttamente. Tuttavia la colorazione delle strutture ci consente di stabilire la non sovrapposizione delle strutture.

### 4.3 Etching wet

Un'alternativa all'attacco con il plasma (RIE) può essere l'etching chimico in soluzione.

Vengono quindi riportati i risultati ottenuti sulle strutture MESA esposte con i metodi precedentemente descritti, ma attaccato per via chimica. Tra le sostanze che sciolgono il germanio troviamo il perossido di idrogeno, in quanto ossida il germanio e lo porta in soluzione secondo le reazioni sotto riportate:



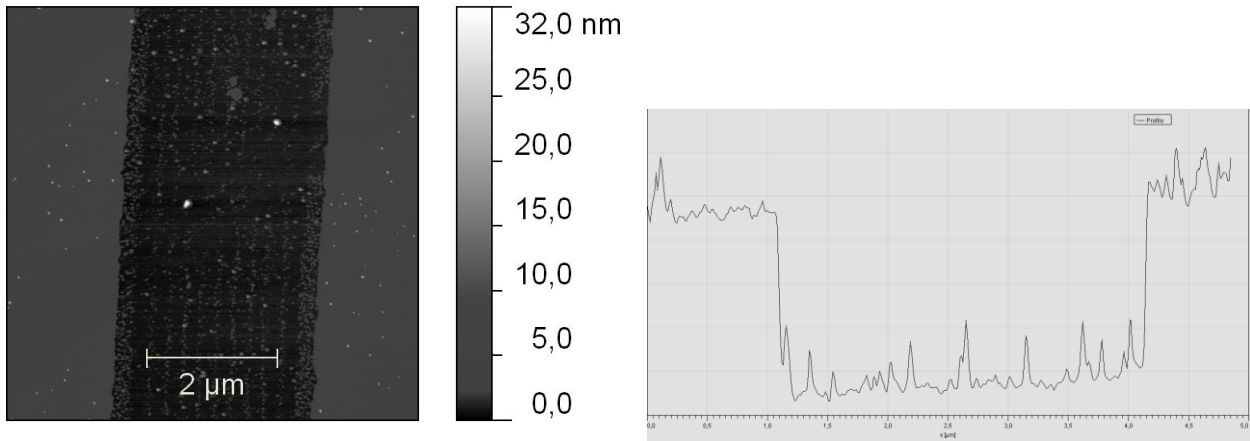
Il valore dell'etch rate del perossido in substrati di germanio riportati in letteratura è pari a 33 nm/min [23].

Si sono effettuate quindi alcune prove su campioni più spessi di germanio (56541) per valutare il tipo di etching. Volendo portare in soluzione uno spessore di 5 nm, un tempo di 6 secondi per

l'etching dovrebbe essere più che adatto. Come stopper della reazione, risciacquiamo il campione in acqua.

Il resist viene quindi rimosso con NMP seguito da un passaggio in plasma asher.

Tuttavia questa tipologia di attacco non ha portato i risultati ipotizzati.



**Fig. 4.6** Sulla sinistra immagine AFM dell'effetto dell'etching chimico di un gruppo di stripes di germanio. Come si nota, non sono più presenti stripes poichè erose completamente dall'underetching del perossido. A destra il profilo.

Nell'immagine possiamo vedere che il gruppo di strutture da 200 nm non è più delineato, anzi risultano essere tutte fuse tra di loro. I margini laterali, delimitati dal PMMA sembrano aver retto, quindi non ci sono stati problemi di adesione della maschera sulla superficie. Lo spessore scavato che analizziamo risulta però essere di 20 nm.

Il motivo di questo insuccesso è da attribuire alla metodologia con cui erano state fatte le misure di etch rate. La fonte si basava su profondità di etching dell'ordine dei micron e quindi teneva conto di una velocità media di etching su spessori molto superiori. Di conseguenza non tiene conto della saturazione della soluzione di perossido durante il processo. Pertanto nei primi istanti di etching la velocità è di molto superiore a quella media. Questo spiega il perché abbiamo scavato uno spessore superiore a quello atteso.

Riguardo alla non presenza delle nostre strutture, dobbiamo analizzare l'underetching del perossido nei confronti del germanio. L'etching del perossido è essenzialmente isotropo, dato che non ha piani cristallini preferenziali, ma ha differenti velocità di etching verticalmente e lateralmente. Dalla letteratura [23] troviamo che ogni 33 nm scavati verticalmente 100 nm vengono scavati lateralmente. Inoltre, se consideriamo l'etch rate effettivo maggiore appena spiegato, è facile intuire che le strutture, dello spessore di 200 nm, sono state completamente erose lateralmente.

## ***4.4 Etching dry e analisi AFM***

Il trasferimento del patterning attraverso il perossido si è rivelato non adatto alle nostre necessità.

Al fine di avere pareti perfettamente verticali è necessario utilizzare il RIE. Bisogna comunque considerare che è sempre presente un effetto chimico in questo tipo di processo ed è quindi opportuno minimizzarlo. Le pressioni che utilizziamo nei nostri processi RIE, sufficientemente basse, e il riscaldamento decisamente contenuto, ci consentono di avere la componente chimica già minimizzata. L'etching deve essere composto essenzialmente da effetti di sputtering [23] [24].

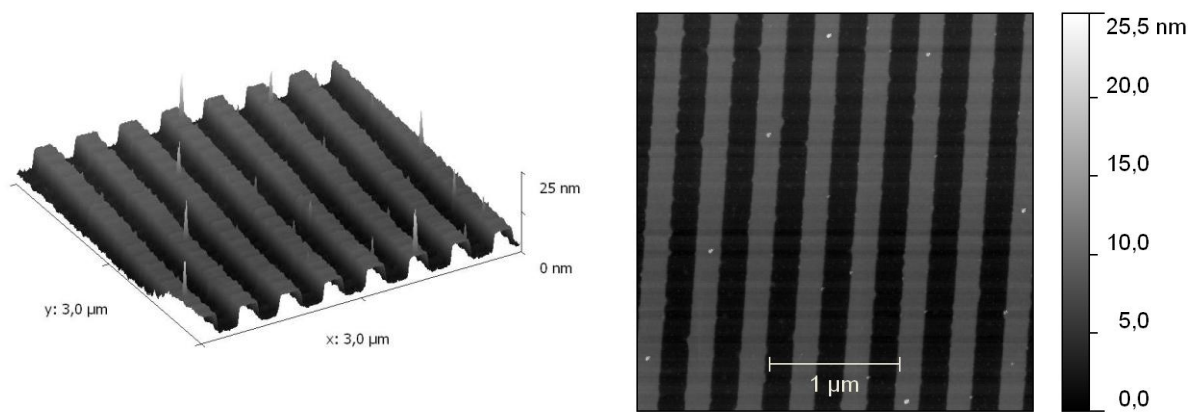
Passando dal campione 56541 al campione 56539, è chiaro che, cambiando il film e soprattutto il reticolo, dato che il secondo è metastabile, cambierà l'etch rate.

Testiamo quindi un primo campione con un etching di 10 secondi con 250 sccm di  $CF_4$ , 50 W e 60 mTorr di pressione per la camera, seguiti dalla classica pulizia in remover più rifinitura con plasma asher. Le prime analisi mostrano che sulle strutture separate da almeno 200 nm lo spessore scavato è di 4 nm mentre per le strutture separate da 50 nm lo spessore è di 2,5 nm. Questa discrepanza di valori è dovuta essenzialmente all'effetto ARDE (Aspect Ratio Depending Etching) [20]. Le geometrie più piccole impediscono la mobilità dei radicali e del gas aumentando, a parità di spessore da scavare, i tempi di etching necessari. Di conseguenza nelle strutture separate da 50 nm abbiamo un etch rate differente.

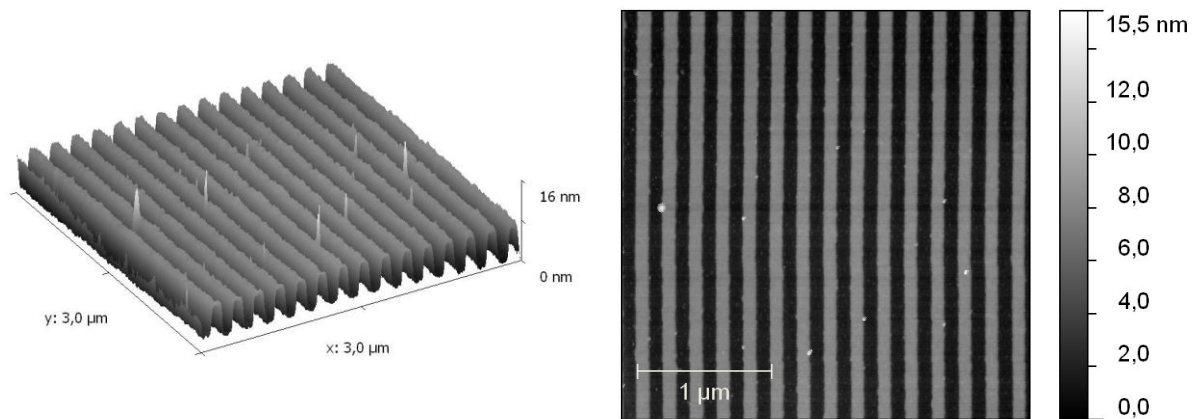
Dai dati risulta evidente che la velocità con cui avviene l'etching, in maniera approssimata, è di 0,4 nm/s e 0.25 nm/s per le strutture separate da 50 nm.

Sulla base di queste considerazioni decidiamo di realizzare due campioni con rispettivamente 15 secondi e 20 secondi di etching al RIE.

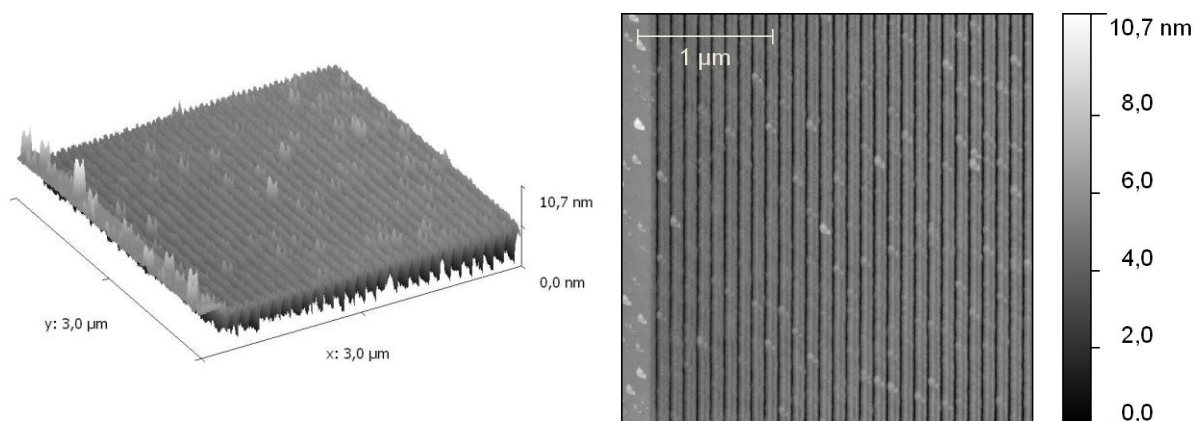
Le immagini AFM risultano essere ben delineate con bordi ben precisi. Le strutture da 200 nm e 100 nm rispettano le dimensioni richieste dal design con un errore inferiore al 20 % mentre quelle separate da 50 nm risultano essere molto più ravvicinate e più larghe. Questo effetto è essenzialmente dovuto alle capacità di risoluzione della punta dell'AFM che non è in grado di risolvere in modo adeguato la superficie di questi campioni [21]. Infatti la punta non riesce a scendere in modo preciso all'interno della cavità che separa le due strutture, generando un conseguente allargamento delle dimensioni misurate.



**Fig. 4.7 Immagini AFM 3D e 2D di stripes MESA da 200 nm separate di 200 nm**



**Fig. 4.8 Immagini AFM 3D e 2D di stripes MESA da 100 nm separate di 100 nm**

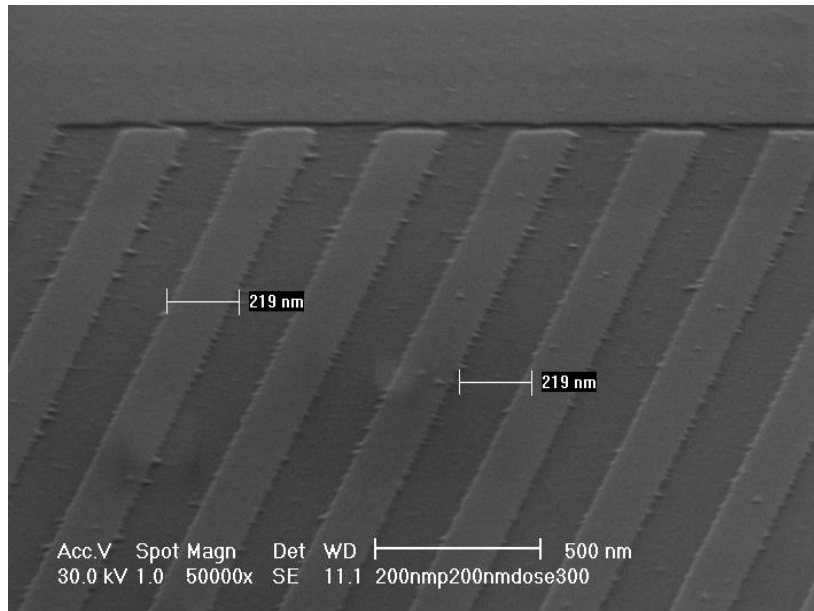


**Fig. 4.9 Immagini AFM 3D e 2D di stripes MESA da 50 nm separate di 50 nm. Si notino le alterazioni della punta sulla larghezza.**

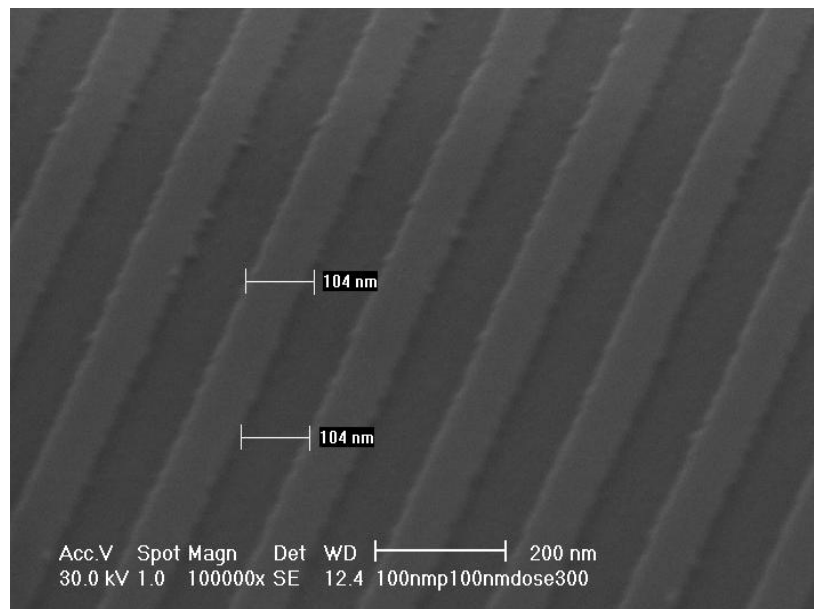
Gli spessori risultano coerenti con l'etch rate calcolato precedentemente, ottenendo le strutture

spesse 6 nm per il campione con 15 secondi di processo, ad eccezione delle strutture separate da 50 nm che presentano uno spessore di 4 nm a causa dell'effetto ARDE. Queste ultime trovano il tempo ottimale in 20 secondi di etching ottenendo poco più di 5 nm di spessore, mentre le altre, con questo tempo, arrivano a 8 nm.

Ulteriori analisi SEM confermano le larghezze e le spaziatore delle strutture MESA realizzate.

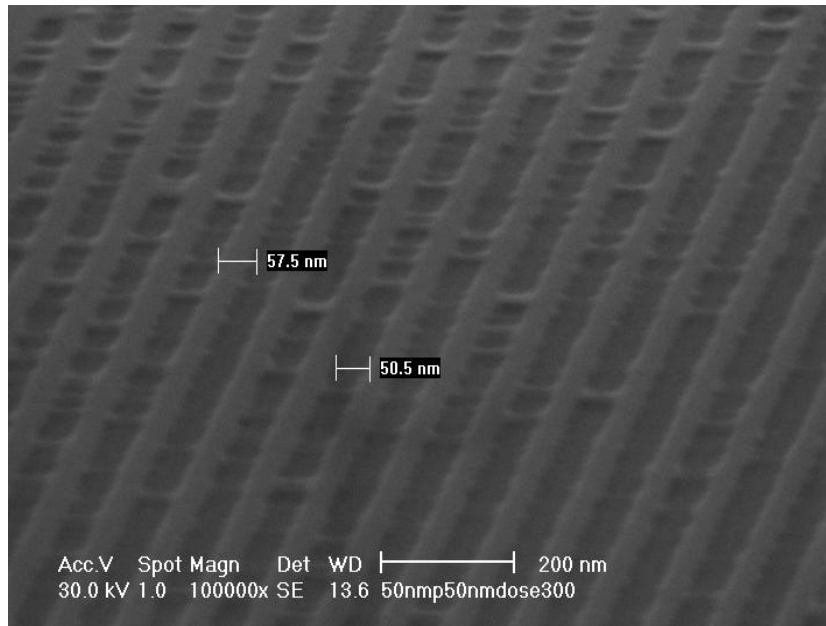


**Fig. 4.10 Immagine SEM di strutture di 200 nm separate di 200 nm**



**Fig. 4.11 Immagine SEM di strutture di 100 nm separate di 100 nm**





**Fig. 4.12** Immagine SEM di strutture di 50 nm separate da 50 nm. Si nota come tra una stripe e la successiva sia presente del resist a causa della difficoltà del remover di penetrare in spazi così ristretti.

Le immagini confermano quanto ipotizzato, ma rivelano anche problemi di pulizia per le strutture separate di 50 nm. È dovuto essenzialmente ad una scarsa capacità del remover di penetrare in interstizi così piccoli e che richiederebbe un tempo maggiore per la rimozione del PMMA. Possiamo risolvere l'inconveniente con 10 minuti di plasma asher e una soluzione DHF.

Si può comunque constatare che la riduzione della permanenza del resist sul campione ne ha migliorato la qualità in termini di pulizia.

Per un'analisi delle dosi utilizzate riscontriamo che  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  risultano essere un valore buono per l'esposizione di strutture di 200 nm e 100 nm, mentre  $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  consentono un maggior controllo degli effetti di prossimità per strutture da 50 nm.

Su queste tipologie di film di germanio parzialmente rilassati sono state condotte caratterizzazioni  $\mu\text{Raman}$ . Lo scopo è quello di valutare sia l'effetto di strain indotto dalle stripes di germanio su substrato di silicio, sia l'effetto geometrico imposto dalla litografia.

I campioni vengono spediti presso l'Università degli Studi Milano Bicocca dove verranno effettuate le analisi al  $\mu\text{Raman}$ .

## ***4.5 Analisa MicroRaman***

# ***Capitolo 5: Realizzazione di strutture MESA tramite resist negativo***

Una terza serie di campioni viene preparata utilizzando resist negativo.

Considereremo le differenze tra i due resist utilizzati dalla metodologia di applicazione sul campione al risultato finale, considerando nel processo tutte le informazioni che potremo apprendere sulle caratteristiche di questo tipo di resist, al fine di ottimizzarne le prestazioni.

Le geometrie disegnate con Elphy saranno le medesime utilizzate nella prima metodologia realizzativa descritta nel capitolo 3, con valori di dose molto diversi.

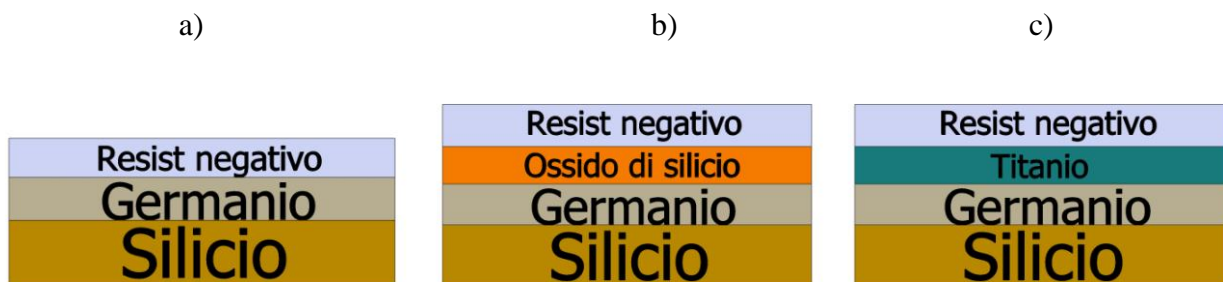
Anche in questo caso si è cercato dapprima di ottimizzare il valore di dose migliore ai fini dell'esposizione EBL; quindi di migliorare l'adesione della maschera polimerica per evitare che la maschera stessa venga portata in soluzione durante la fase di sviluppo.

## ***5.1 Design ed esposizione***

Il resist negativo viene spincotato sul campione con le procedure descritte nel capitolo 2. In

letteratura [25] troviamo che, per migliorare l'adesione, è opportuno, nel caso di campioni di silicio, interporre tra campione e resist uno strato di titanio. I nostri campioni sono di germanio, ma è interessante vedere come può variare il risultato finale al variare della presenza di un adesive layer. Proveremo quindi tre tipologie di campioni:

- a) Senza adesive layer, e quindi con diretto contatto resist germanio.
- b) 20 nm di ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ) come adesive layer
- c) 5 nm di titanio (Ti) come adesive layer



**Fig. 5. 1** Nello schema sono rappresentate le tre tipologie di campioni: a) senza adesive layer, b) con adesive layer di ossido di silicio e c) con adesive layer di titanio

Utilizzeremo per queste prove sia il campione 56540, per il caso 2 e 56541 per i restanti casi al fine di avere spessori simili da etchare al RIE. Gli adesive layer di  $\text{SiO}_2$  e Ti verranno realizzati mediante l'evaporatore con un rate di deposizione di 0,1 nm/s, al fine di avere una superficie più omogenea.

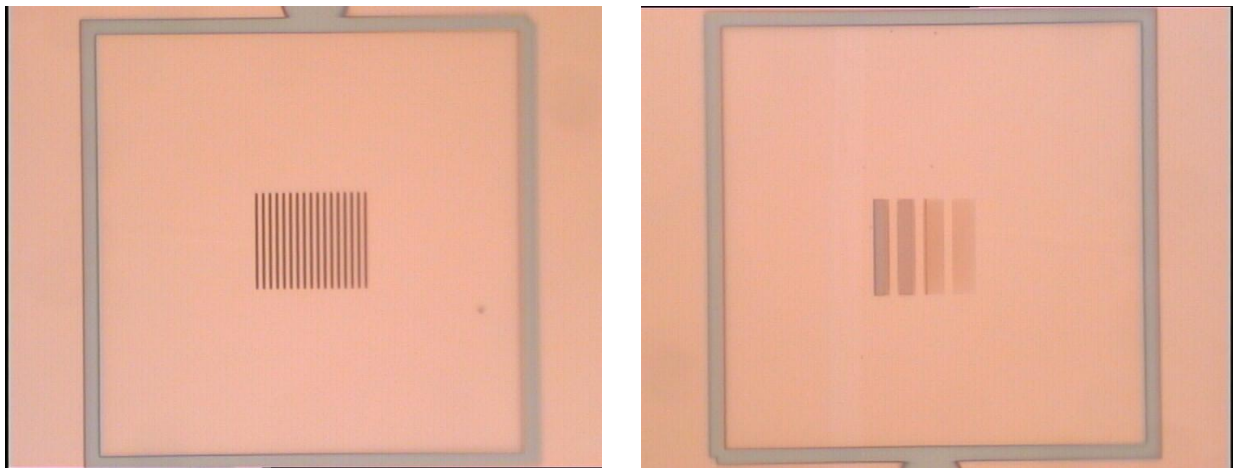
Le dosi da utilizzare per questo tipo di resist risultano essere inferiori, poiché è più sensibile al fascio di elettroni rispetto al PMMA.

Si sono provate una serie di esposizioni da  $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e si è sviluppato con una soluzione di TMAH e acqua in proporzione 3:1 seguendo le indicazioni per post exposure e post bake descritte nel capitolo 2.

L'analisi all'ottico dei campioni risulta essere piuttosto sconcertante. Nel caso del campione senza adesive layer notiamo che il colore risulta cambiato. Questo è dovuto al fatto che il germanio si è sciolto in presenza della soluzione sviluppatrice, a base di TMAH, che ha reagito chimicamente con esso. Gli altri due campioni dotati di un adesive layer, basandoci sul colore, presentano ancora lo strato di adesione che avevamo precedentemente evaporato. Tuttavia il campione risulta essere estremamente sporco, al punto da non riuscire ad intravedere le esposizioni. Di conseguenza elimineremo la strategia senza adesive layer in quanto non applicabile e proveremo ad utilizzare una soluzione di TMAH con un grado di contaminazione ridotto.

Si ripetono nuovamente le esposizioni e lo sviluppo. L'introduzione di una soluzione di TMAH con minori impurità ha portato i suoi benefici, in quanto ora è possibile vedere i marker e le strutture. Tuttavia l'esposizione delle stripes non è corretta, poiché risultano essere sovrapposte tra loro. Questo problema potrebbe essere dovuto al postbake. Il postbake essenzialmente serve ad incrementare la resistenza della maschera durante i processi di etching al RIE. Dato che nel nostro caso i tempi risultano essere piuttosto contenuti, proviamo ad eliminare il postbake successivo allo sviluppo, dato che è anche sconsigliato per strutture relativamente piccole.

Eliminando il postbake si ottengono le strutture senza sovrapposizioni. Si può quindi fare una prima cernita delle dose da utilizzare. Sotto i  $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  non risulta rimanere resist in modo corretto, mentre quelle più ravvicinate sono abbastanza critiche a  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  per via delle sovrapposizioni.



**Fig. 5.2** A sinistra un'esposizione di stripes di 400 nm separate da 1  $\mu\text{m}$ . A destra esposizione di stripes di 100nm con distanze variabili.

Per concludere sulla modalità con cui avvengono le esposizioni dobbiamo escludere la prima tipologia per via dello sviluppatore (tipologia a). Quindi per questa tecnica è necessario evaporare precedentemente sul campione materiali che si interpongano tra germanio e resist, al fine di salvaguardare lo strato di germanio cresciuto sul campione. Questi strati andranno poi rimossi solo successivamente all'etching tramite RIE.

## 5.2 Etching e analisi AFM delle strutture

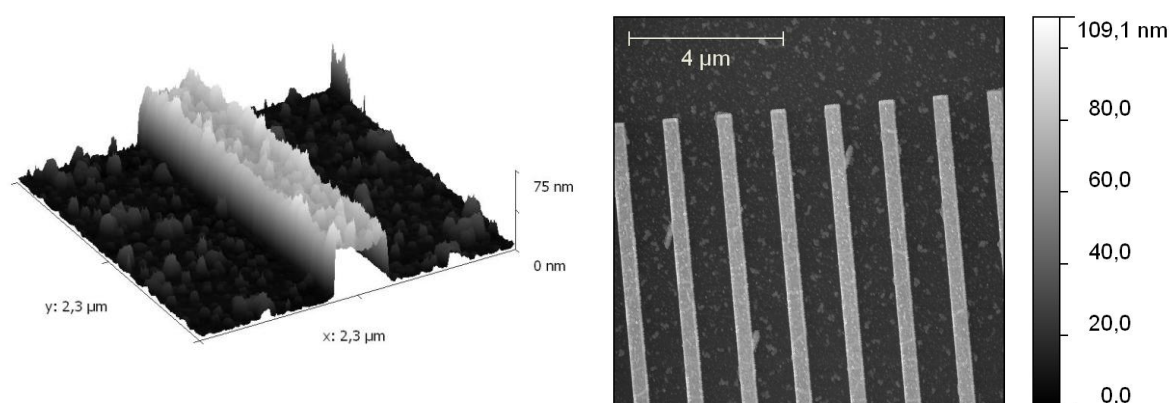
I campioni, esposti e sviluppati, sono pronti per la fase di etching al RIE, per la quale è necessario mettere a punto tempi differenti di attacco. Le misure AFM, verranno effettuate sia in presenza dell'adesive layer sia dopo la sua rimozione.

Si riportano dapprima i risultati ottenuti utilizzando la SiO<sub>2</sub> come adesive layer (figura 5.1 b).

In questo caso attraverso l'attacco con il RIE è necessario rimuovere i primi 20 nm di adesive layer e ulteriori 10 nm di germanio. Considerato che generalmente l'ossido di silicio ha una resistenza al RIE superiore al germanio, si incrementeranno i tempi utilizzati negli altri processi, mantenendo sempre 21 sccm come flusso di CF<sub>4</sub>, 50 W di potenza ad una pressione di 60 mTorr.

Dopo 30 secondi di attacco RIE lo spessore delle strutture analizzate, risulta essere di soli 18 nm, quindi insufficienti per poter fare un'analisi priva dell'adesive layer. Dopo 50 secondi di attacco RIE lo spessore delle strutture MESA risulta essere di 40 nm circa.

Come mostrato in figura 5.3 le strutture presentano dei contorni ben definiti, con pareti perfettamente verticali, mentre sul fondo di silicio sono presenti delle cristallizzazioni probabilmente formatesi in fase di rimozione del resist. La rugosità presente sulla superficie della stripe è legata al tipo di evaporazione eseguita.

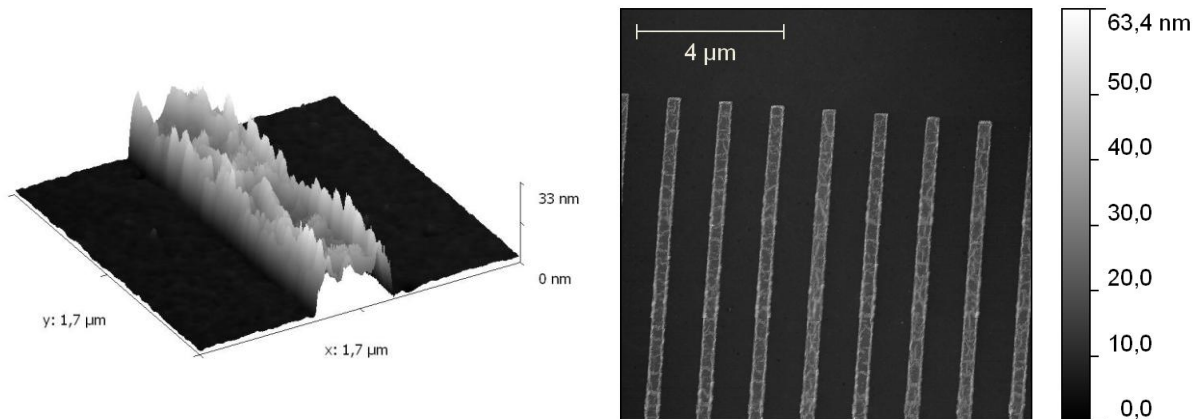


**Fig. 5.3 Immagine AFM 3D e 2D di stripes larghe 400 nm separate da 1 μm mediante adesive layer di SiO<sub>2</sub>. L'ossido di silicio non è ancora stato rimosso.**

Per rimuovere lo strato di ossido che funge da maschera si utilizza un attacco wet a base di acido fluoridrico diluito in acqua all'1% per circa 30 secondi. Segue poi un risciacquo abbondante in acqua.

Sfortunatamente le dimensioni delle stripes sono talmente ridotte che non risultano visibili ne al microscopio ne all'AFM. Non si è in grado quindi di valutare nel dettaglio le operazioni di etching. Analoga procedura viene eseguita per i campioni con adesive layer di titanio. In questo caso lo spessore finale da ottenere è di circa 25 nm: 5 nm di titanio e 20 nm di germanio.

I parametri per il processo RIE sono i medesimi di quelli utilizzati per la SiO<sub>2</sub> ma con tempi differenti.



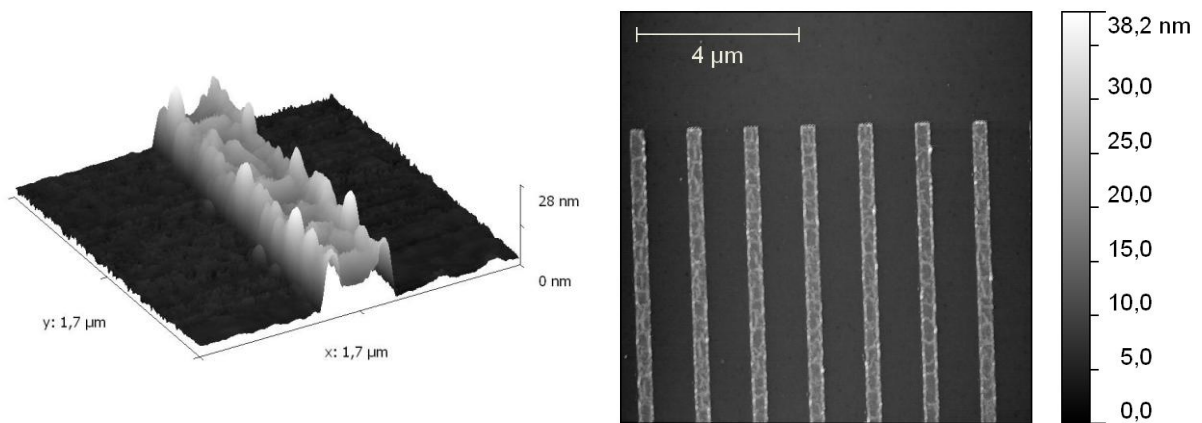
**Fig. 5.4** Immagini AFM 3D e 2D di stripes di 400 nm separate da 1 μm mediante l'utilizzo di un adesive layer di titanio. In questa immagine il titanio non è ancora stato rimosso e da luogo a spike ai lati delle geometrie.

Dopo 25 secondi di attacco lo spessore risulta essere di 8 nm e la pulizia sul fondo del campione risulta essere piuttosto buona (vedi figura). Le pareti delle stripes risultano essere ben definite e verticali anche se, in prossimità degli spigoli superiori, le misure AFM danno luogo a spike piuttosto rilevanti, dovuti probabilmente ad impurità e ad una forte rugosità dello strato di metallo.

Il titanio viene rimosso attraverso la soluzione "Titanium Etchant", a base di HF diluito. Si immerge quindi il campione per una decina di secondi per poi risciacquarlo in acqua.

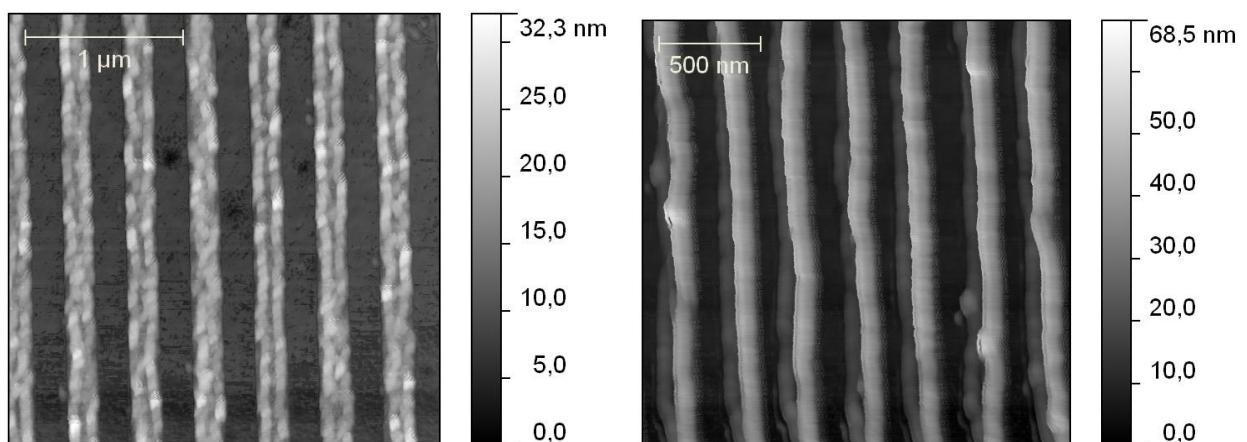
Tramite il microscopio ottico i marker di 500 μm risultano visibili, per lo spessore delle stripes sono necessarie analisi AFM.

La rimozione del titanio ha rilasciato una serie di impurità sulla superficie delle strutture, rendendo difficili le analisi AFM per la forte rugosità delle stripes (vedi fig)



**Fig. 5.5** Immagini AFM 3D e 2D di stripes da 400 nm separate da 1 μm dopo la rimozione del titanio. Sebbene l'adesive layer dia stato rimosso permangono degli spike dovuti alle impurezze.

Lo stesso problema si ripercuote anche su scala inferiore, ma in maniera più accentuata data la riduzione delle dimensioni.



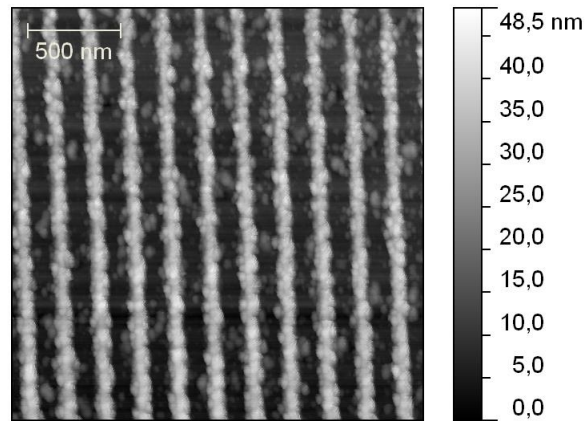
**Fig. 5.6** Immagini AFM di strutture da 200 nm (a sinistra) e 100 nm (a destra). Si nota come la scarsa definizione del resist influisca sul risultato finale delle strutture.

Oltre alle impurità si nota come, a geometrie inferiori, la definizione delle geometrie risulta peggiore. Questo è probabilmente dovuto al resist stesso che ha una risoluzione peggiore del PMMA. Infatti gli stessi problemi di cattiva risoluzione si erano già intravisti nei campioni con ossido di silicio come adesive layer.

Anche dal punto di vista della dose non siamo riusciti ad avere risultati soddisfacenti per le strutture più piccole: le strutture di 50 nm separate da 50 nm risultano sempre sovrapposte e fuse tra loro all'analisi AFM, non riuscendo a controllare gli effetti di prossimità nell'esposizione.

Le strutture di 50 nm separate da 100 nm sono invece piuttosto "sporche" e non accettabili.





**Fig. 5.7 Immagine AFM di stripes di 50 nm separate da 100 nm.**

La realizzazione di strutture MESA mediante la metodologia con il resist negativo non ha dato i risultati sperati.

I due principali problemi sono i grossi effetti di prossimità e il livello di pulizia del campione subito dopo la rimozione del titanio o dell'ossido di silicio.

Il lavoro attualmente è in progress e l'attenzione è focalizzata principalmente a mettere a punto nuove procedure di cleaning dry e wet.

# ***Capitolo 6: Realizzazione di patterning su substrati di silicio***

Come precedentemente descritto il lavoro di questa tesi è volto principalmente alla realizzazione di strutture MESA di germanio poco spaziate tra loro e relativamente strette.

Lo scopo è stato duplice, da un lato trovare i parametri espositivi corretti per tali strutture, dall'altro l'ottimizzazione delle ricette in fase di etching. I risultati ottenuti relativi alla parte di litografia elettronica tornano estremamente utili anche per il patterning di altri materiali.

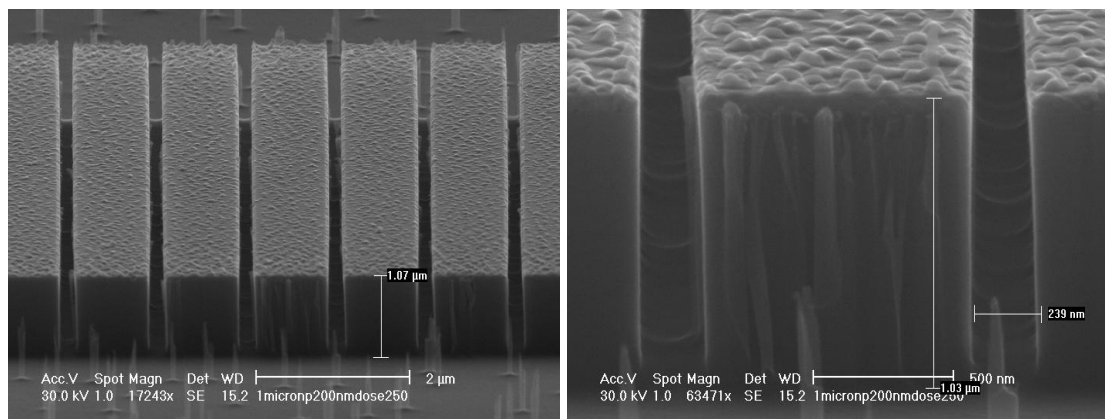
Di seguito si riportano in breve più risultati ottenuti su superfici di silicio. Lo scopo anche in questo caso è stato quello di trasferire sulla superficie di silicio strutture relativamente ravvicinate.

Il trasferimento delle geometrie dalla maschera al substrato è stato realizzato attraverso ICP plasma o attraverso attacco chimico.

## ***6.1 Realizzazione di strutture mediante ICP***

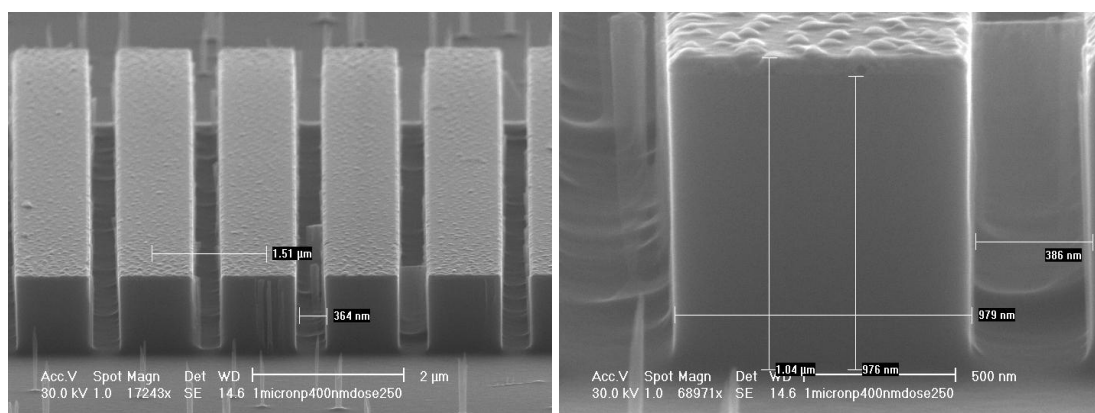
Facendo uso dei parametri utilizzati precedentemente si è realizzata una maschera di PMMA

esponendo strutture larghe  $1\ \mu\text{m}$  distanti tra loro tra i  $100\ \text{nm}$  e i  $400\ \text{nm}$ . Le dosi utilizzate vanno dai  $250\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ai  $300\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Lo sviluppo avviene con una soluzione 1:3 di MIBK e isopropanolo agitando per 1 minuto e 30 secondi seguito da 1 minuto in isopropanolo. Ultimato lo sviluppo i campioni vengono inseriti nell'evaporatore, dove si deposita uno strato di cromo. La scelta del cromo è legata alla sua resistenza all'etching e alla sua facile rimozione in soluzione, senza danneggiare la superficie, attraverso acido percloridrico e nitrato d'ammonio di cerio. Si evaporano  $42\ \text{nm}$  di Cr sul campione a cui segue un lift off di 2 ore in NMP a  $60^\circ\text{C}$ . Le analisi successive all'ottico mostrano che il processo ha avuto buon fine. Tramite una collaborazione con l'Institut de Ciències Fotoniques (ICFO) di Barcellona, i campioni vengono attaccati attraverso un ICP Plasma.



**Fig. 6.1** Immagine SEM di strutture di larghezza  $1\ \mu\text{m}$  separate da  $200\ \text{nm}$  con spessore  $1\ \mu\text{m}$ . Sulla sommità notiamo la maschera di cromo ancora presente.

Le immagini e le misure prese al SEM mostrano che la maschera di cromo ha resistito perfettamente all'etching e la distinguiamo facilmente per la sua rugosità. Le specifiche richieste sono state rispettate riuscendo a scavare per circa  $1\ \mu\text{m}$ , mantenendo perfettamente verticali le pareti delle strutture. Questo è stato possibile grazie alle alte velocità di etching dell'ICP e dal prevalente effetto collisionale degli ioni che hanno minimizzato gli effetti chimici.



**Fig. 6.2** Immagine SEM di strutture di larghezza  $1\ \mu\text{m}$  separate da  $400\ \text{nm}$  con spessore  $1\ \mu\text{m}$ . Sulla sommità notiamo la maschera di cromo ancora presente.

Si è poi tentato di ottenere un analogo risultato attacco chimico in soluzione.

## ***6.2 Patterning mediante etching tensioattivo***

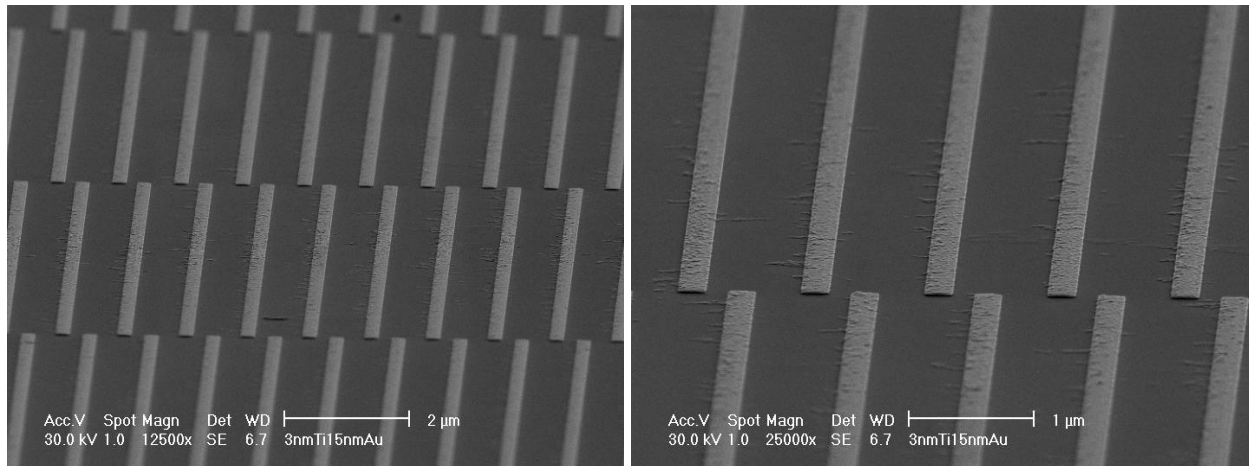
A differenza degli altri tipi di etching fin qui utilizzati e descritti, in questo caso il metallo depositato sulla struttura litografata non funge da maschera protettiva, bensì è il mezzo per poter scavare la superficie di silicio.

Questo procedimento sfrutta le proprietà tensioattive di metalli con un gran numero di elettroni, come oro o platino. Questi metalli, durante il processo di etching, cedono i propri elettroni al silicio sottostante, permettendo al substrato di sciogliersi e di essere portato in soluzione [26] [27]. È importante, per una buona riuscita del processo, che il campione di silicio sia altamente conduttivo per facilitare il passaggio di carica. Utilizzeremo un campione di silicio altamente drogato n con una resistenza di 1-10 mΩ cm. Sul campione, di 1 cm x 1 cm, poniamo due layer di PMMA al 2,5%.

Le stripes disegnate attraverso EBL hanno dimensioni paragonabili a quelle usate in tutto questo lavoro di tesi. Per facilitare però un'analisi in cross del campione post etching, l'area patternata non è di qualche centinaio di micron, bensì di qualche millimetro.

Effettuiamo le esposizioni con 350 μC/cm<sup>2</sup> e sviluppiamo in modo standard. Il metallo evaporato è l'oro che funziona come tensioattivo, per questo tipo di etching. Tuttavia non è in grado di aderire perfettamente alla superficie del silicio. Per questo motivo, prima di deporre l'oro, evaporiamo del titanio con la funzione di adesive layer. Se questa accortezza non è necessaria per strutture larghe oltre 1 μm, risulta di fondamentale importanza per strutture di 50 nm e 100 nm al fine di prevenire i problemi di distacco già riscontrati in fase di lift off. Va considerato che lo spessore del titanio deve essere ridotto poiché, se eccessivo, riduce l'effetto tensioattivo dell'oro, bloccando le reazioni del processo. Pertanto, evaporiamo solo 3 nm di titanio sulla superficie e, sopra di questo, 15 nm di oro. Il rate di evaporazione è preferibile che sia piuttosto basso, nell'ordine dei 0,1 nm/s, in modo che la deposizione avvenga nel modo più regolare possibile. Il lift off sarà come sempre di 2 ore in remover a 60°C con risciacquo in acetone seguito da isopropanolo.

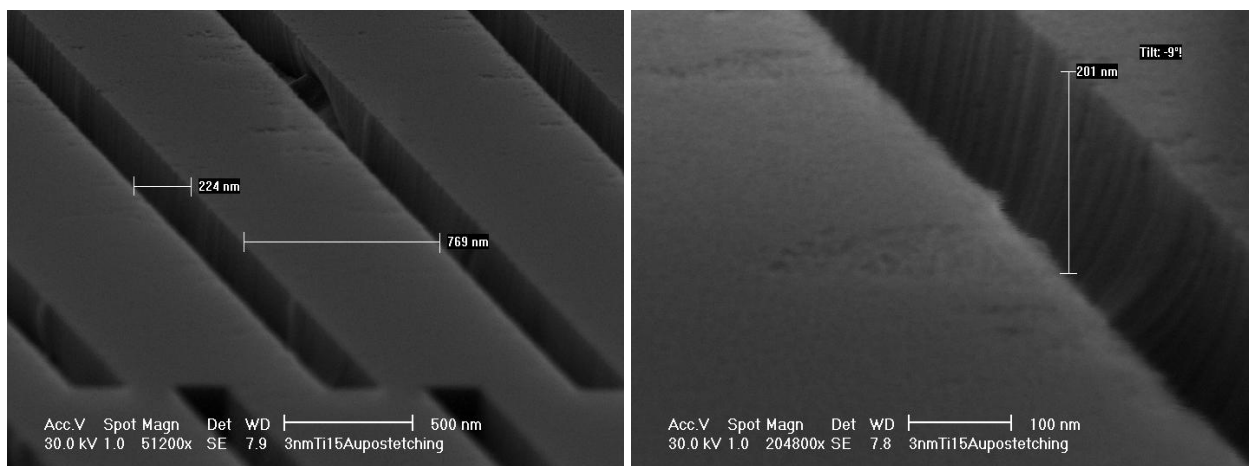
Per un controllo delle strutture ci affidiamo ad immagini SEM.



**Fig. 6.3** Immagini SEM della deposizione di 3 nm di titanio e 15 nm di oro. In questo caso il lift off è avvenuto correttamente.

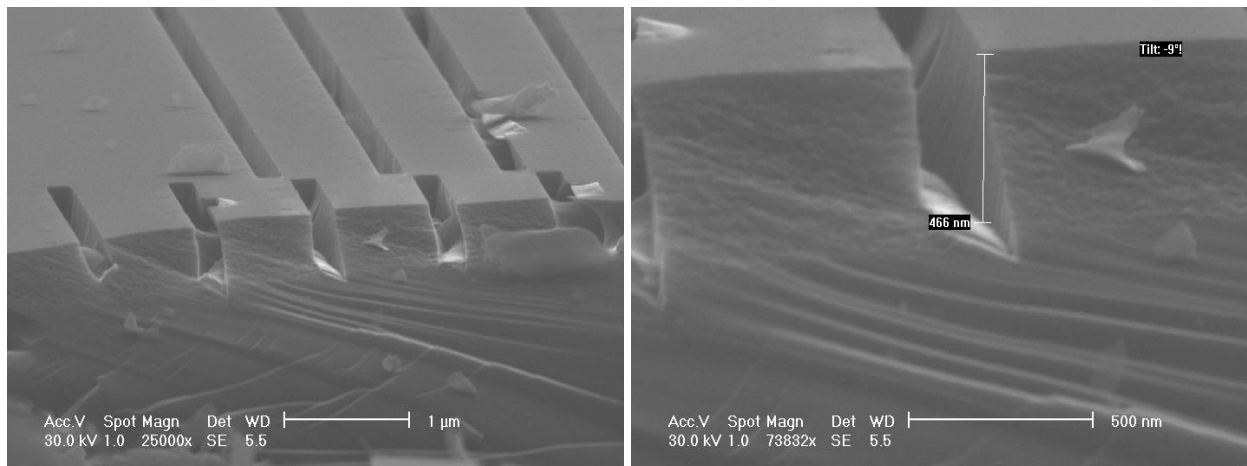
Come si può notare, il lift off ha avuto successo. Sul campione sono ancora presenti rimasugli di PMMA che non dovrebbero influire sulla riuscita del processo.

Dopo questa fase, possiamo procedere all'etching chimico vero e proprio: poniamo il campione in una soluzione di acido fluoridrico, perossido di idrogeno ed etanolo in parti uguali. Dalla letteratura, l'etching rate di questo processo è nell'ordine dei 400 nm/min. Tuttavia la velocità è basata su strutture dell'ordine di 1 μm e dobbiamo quindi tenere conto di un effetto di dimensionalità. Di conseguenza il nostro etch rate sarà più basso per la differente velocità di ricambio della soluzione in prossimità dell'etching. Proviamo quindi a tenere il campione in questa soluzione per 2 minuti, dopodiché risciacqueremo in acqua. Al termine del processo notiamo cambiamenti nel campione che ora ha assunto un colore verde. Effettuiamo ora un'analisi più approfondita al SEM.



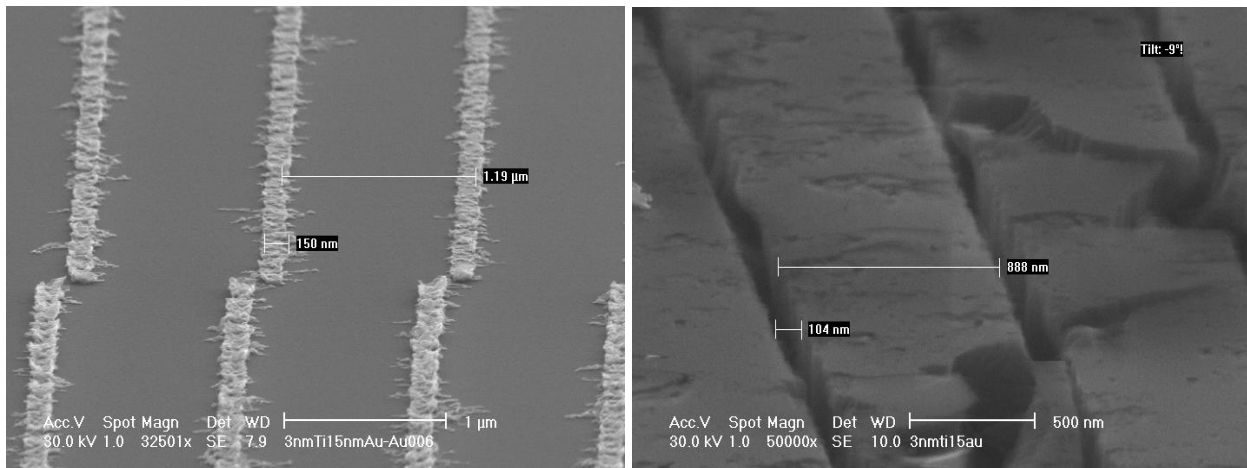
**Fig. 6.4** Immagini SEM del substrato di silicio in seguito all'etching. La maschera utilizzata era quella in fig. 6.3. Dalle immagini notiamo come l'etching sia riuscito perfettamente e come i bordi siano piuttosto verticali ad una prima analisi. Tuttavia, da questo tipo di immagine, non siamo in grado di vedere lo spessore scavato, che sembra essere superiore ai 200 nm. Dobbiamo necessariamente clivare il

campione.



**Fig. 6.5** Immagini SEM del campione olivato. Si nota lo spessore finale raggiunto dall'etching e l'andamento del profilo scavato.

Dalle nuove immagini SEM (figura 6.5) notiamo che lo spessore scavato è di circa 450 nm e quindi l'etch rate si è dimezzato rispetto al caso da 1 µm. Le immagini mostrano due difetti. Durante il processo l'oro tende a consumarsi sempre di più alterando la dimensione della superficie su cui il processo avviene. Il secondo difetto riguarda i profili non perfettamente verticali dello spessore scavato, a causa di un effetto di “galleggiamento” sul silicio sotto l'oro portato in soluzione.



**Fig. 6.6** Immagini SEM di un lift off non corretto e dell'etching del substrato risultante. Le strutture erano le medesime già viste in figura 6.3 e 6.4.

Va sottolineato, in questo tipo di processi, l'importanza di un lift off ottimale, onde evitare un etching imperfetto causato da strutture deposte, rovinate per motivi di adesione insufficiente. A dimostrazione di quanto detto si riportano in figura 6.6 le immagini di un lift off venuto male, sulla sinistra, mentre sulla destra si nota come il rispettivo etching non sia avvenuto correttamente. La ricerca sul miglioramento dell'etching chimico è in progress, con forte interesse da parte della comunità scientifica per la praticità e per il basso costo di questa tipologia di attacco.

I risultati fin qui ottenuti sono comunque estremamente incoraggianti. Pochissimi infatti sono i dati relativi a strutture con così elevate aspect ratio. Tali strutture hanno importanti e molteplici applicazioni tecnologiche che spaziano dalla realizzazione di assorbitori per raggi X, realizzazione di laser fino a dispositivi termoelettrici.

# *Conclusioni*

Nel corso di questo lavoro di tesi si sono messi a punti i parametri di esposizione e sviluppo per strutture MESA ad alto contenuto di Germanio. Si sono in particolare realizzati e confrontati tra di loro tre diversi sistemi per la realizzazione di tali strutture, cercando di ottimizzare sia i problemi di esposizioni intrinseci al fatto di litografare delle nanostrutture molto ravvicinate tra loro, sia i problemi di etching selettivo per il Germanio ma non per il Silicio, che i problemi di cleaning legati essenzialmente al forte comportamento ossidativo del Germanio e quindi la sua capacità di sciogliersi molto velocemente in soluzione. Dei tre approcci considerati e descritti in questa tesi, quello che ha avuto maggiore successo, è la tecnica della maschera negativa da applicare sul PMMA, che ci ha concesso abilmente di raggiungere strutture dalle dimensioni molto ridotte.

Il sistema di litografia inversa, mediante la deposizione di titanio, ha mostrato dei limiti, dovuti essenzialmente alla fase di lift off, che non ci consente di creare strutture con dimensioni inferiori ai 200 nm con una buona ripetibilità, mentre le strutture ravvicinate sono precluse da effetti di prossimità.

La terza tecnica, relativa al resist negativo, non ha sostanzialmente dato risultati finali accettabili. Tuttavia, nelle fasi intermedie, ha mostrato una buona potenzialità rendendone interessante uno sviluppo futuro. Gli aspetti su cui inevitabilmente bisogna ancora lavorare, sono inerenti alla pulizia del campione, nella fase di rimozione dell'adesive layer, che è risultata essere la parte più critica del processo realizzativo. Riguardo alle esposizioni con resist negativo, è necessario ottimizzare le dose al fine di controllare meglio gli effetti di prossimità, che non hanno consentito di realizzare strutture distanti 50 nm. A tal proposito, qualora non fosse possibile arrivare a risultati concludenti, sarebbe opportuno sostituire il resist utilizzato. L'utilizzo di un resist negativo con una risoluzione migliore, non solo potrebbe permettere di raggiungere dimensionalità ridotte, ma anche di migliorare la definizione di quelle fino ad ora realizzate.



Durante la fase realizzativa abbiamo confrontato tra le tecniche di etching utilizzate: per la realizzazione di strutture MESA gli aspetti chimici sono da evitare se il nostro obiettivo è avere delle strutture perfettamente verticali, optando per sistemi di etching RIE o ICP Plasma. Tra i due il secondo ha dimostrato un'ottima potenzialità nel realizzare strutture dallo spessore considerevole, grazie all'ulteriore riduzione degli aspetti chimici.

Discorso a parte per l'etching chimico assistito da metalli: l'oro ha dimostrato una buona capacità di etching, con profili verticali e ben definiti, per i primi 200 nm, mentre successivamente, il processo risulta essere meno raffinato della prima parte. Presenta inoltre le stesse limitazioni della prima tecnica descritta in termini di dimensionalità.

Sono quindi da preferire tecniche di etching prevalentemente basati su urto di ioni con la superficie, che minimizzino gli aspetti chimici e che non richiedano l'utilizzo di un lift off.

# *Bibliografia*

- [1] Chapter 1, SiGe and Si layer strained epitaxy for Si eterostructures devices. J.D Cressler, CRC, 2005
- [2] M. Morse, O. Dosunmu, G. Sarid, Y. Chetrit. IEEE Photon. Technol. Lett. 18, 2442 (2006)
- [3] T. Yin, R. Cohen, M. M. Morse, G. Sarid, Y. Chetrit, D. Rubin, et al. Opt. Express 15, 13965 (2007)
- [4] Jifeng Liu, Xiaochen Sun, Rodolfo Camacho-Aguilera, Lionel C. Kimerling, and Jurgen Michel Optics Letters Vol.35, No. 5, March 1, 2010
- [5] Linyou Cao, Joon-Shik Park, Pengyu Fan, Bruce Clemens, and Mark L. Brongersma Nano Lett. 2010, 10, 1229-1233
- [6] Chapter 9, Mechanical properties of thin films, Vivienne Harwood Mattox, Richard W. Hoffman, American Vacuum Society Education Committee
- [7] Chapter 4, Heteroepitaxy of semiconductors , J.E Ayers, CRC press, 2007
- [8] Chapter 2, Heteroepitaxy of semiconductors , J.E Ayers, CRC press, 2007
- [9] Chapter 4, SiGe and Si layer strained epitaxy for Si eterostructures devices. J.D Cressler, CRC, 2005
- [10] Chapter 5, Heteroepitaxy of semiconductors , J.E Ayers, CRC press, 2007
- [11] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, and R. S. Williams, Science 279, 353 (1998).
- [12] A. Rastelli, H. von Kanel Surface Science 515 (2002) L493–L498
- [13] C. Herring and E. Vogt, Phys. Rev. 101, 944 (1956)
- [14] Ch. G. Van de Walle and R.M. Martin, Phys. Rev. B 34, 5621 (1986)
- [15] Joseph H. Nevine and Leslie I. Halberg , Journal of electronic materials Vol. 11, No. 6, 1037-1047
- [16] Handbook of silicon wafer cleaning technology Karen A. Reinhardt, Werner Kern
- [17] H. von Kanel, M. Kummel, G. Isella, E. Muller, and T. Hackbarth, Appl. Phys. Lett. 80, 2922 (2002)
- [18] Chapter 2, Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits, Zheng Cui, Springer 2008
- [19] Chapter 3, Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits, Zheng Cui, Springer 2008
- [20] Chapter 6, Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits, Zheng Cui, Springer 2008

- [21] Chapter 4, Introduction to Atomic Force Microscope, Paul E. West
- [22] D.A. Long, Raman Spectroscopy (McGraw-Hill International Company, 1997), p. 6-7
- [23] Y. Zhao, X. Zhang. IEEE Transactions on Nanotechnology 7, 40 (2008)
- [24] R. F. Figueroa, S. Spiesshoefer, S. L. Burkett, L. Schaper. J. Vac. Sci. Technol. B 23, 2226 (2005)
- [25] T. Borzenko, P. Fries, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, M. Schirmer, Microelectronic Engineering 86 (2009) 726–729
- [26] X.Li. P. W. Bohn Applied Physics Letters, vol. 77 No. 16 (2000)
- [27] Zhipeng Huang, Nadine Geyer, Peter Werner, Johannes de Boor, Ulrich Gosele, Adv. Mater., 2010, XX, 1-24