



(11) **RO 129554 B1**

(51) **Int.Cl.**
H01L 21/18 (2006.01);
B82Y 10/00 (2011.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00947**

(22) Data de depozit: **05/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2018** BOPI nr. 1/2018

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. 6/2014

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR.EROU IANCU NICOLAE NR.126 A,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MOAGĂR-POLADIAN GABRIEL,
ALEEA FUIORULUI NR. 6, BL. Y3A, SC. 1,
ET. 6, AP. 27, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
FR 2931169

(54) **METODĂ DE CONSTRUCȚIE 3D A MICRO
ȘI NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE SILICIU
ȘI DE GERMANIU**

Examinator: ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 129554 B1

RO 129554 B1

1 Invenția se referă la o metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază
de siliciu și germaniu, folosind tehnici de tip rapid prototyping.

3 Brevetul **FR 2931169** se referă la un procedeu de obținere a nanostructurilor prin
depunere chimică în fază de vapori, iar **RO 128117 A2** se referă la un procedeu de
5 nanolitografie 2D și 3D de tip fountain pen asistat optic.

De asemenea, este cunoscută o metodă de depunere a siliciului și germaniului
7 policristalin sau amorf, prin depunere chimică din fază de vapori, proces care se poate
desfășura ca atare, la temperaturi mari, sau poate fi asistat laser. Se pot depune straturi
9 subțiri sau, în cazul variantei asistate laser, se pot realiza structuri 3D.

Mai este cunoscută o metodă de realizare a structurii 3D de siliciu și germaniu prin
11 corodarea acestora în volum, prin procedee în sine cunoscute.

De asemenea, este cunoscută o metodă de realizare de structuri 3D din siliciu și
13 germaniu, prin fotocorodarea cu absorbție de doi fotoni.

Dezavantajele depunerii chimice din fază de vapori sunt:

- 15 - nu se pot realiza structuri complexe;
- este o metodă costisitoare;
- 17 - necesită etape intermediare de fotolitografie și corodare;
- nu se pot realiza structuri la scară nano, adică structuri care, după toate cele trei
19 direcții spațiale, să aibă dimensiuni la scară nano.

Dezavantajele depunerii chimice din fază de vapori asistată laser sunt:

- 21 - are un grad de pericol ridicat, din cauza gazelor folosite;
- nu se pot realiza structuri la scară nano.

Dezavantajele corodării în volum sunt:

- 23 - nu se pot realiza structuri complexe;
- 25 - nu se pot face zone cu dopare conform dorinței;
- nu se pot face structuri la scară nano, exceptând structurile de tip columnar.

Dezavantajele fotocorodării cu absorbție de doi fotoni sunt:

- 27 - durată mare de realizare a structurilor dorite;
- 29 - nu se pot obține structuri cu dopaj controlat după dorință;
- nu se pot face structuri la scară nano, exceptând canale și structuri de tip

31 columnar.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că permite realizarea
33 de structuri 3D complexe din siliciu, germaniu și aliaj SiGe, la scară micro și la scară nano,
într-un mod mai rapid și la un preț de cost mai scăzut decât tehnologiile existente, permițând,
35 de asemenea, realizarea unor structuri imposibil sau dificil de realizat prin tehnologiile uzuale
din domeniul semiconductorilor.

37 Soluția propusă, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că
utilizează matrițe de construcție la scară micro și la scară nano, obținute prin tehnici
39 cunoscute de prototyping rapid, matrițe care sunt eliminate pe parcursul procesului de
construcție, și folosește coloizi de nanoparticule din materialele de interes, cum ar fi Si, Ge,
41 SiGe, fapt ce permite obținerea structurilor 3D de interes.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- 43 - se pot realiza structuri 3D complexe din Si, Ge, SiGe, imposibil sau foarte greu de
realizat prin tehnologiile actuale din domeniul semiconductorilor;
- 45 - structurile sunt realizate într-un timp relativ scurt și la un preț de cost convenabil;
- se pot obține structuri cu dopare neuniformă, abruptă, cum ar fi structuri pn, npn,
47 npn, în 3D;
- nu prezintă pericol în exploatare.

RO 129554 B1

În continuare se dă un exemplu de realizare în legătură cu fig. 1...3, ce reprezintă:	1
- fig. 1, schiță a structurilor de fotopolimer realizate pe substratul metalizat, și încastrate în stratul metalic depus electrochimic;	3
- fig. 2, schiță a structurilor de semiconductor realizate pe substratul metalizat, respectiv, în contact direct cu substratul, și încastrate în stratul metalic depus electrochimic;	5
- fig. 3, schiță a structurilor de semiconductor realizate pe substratul metalizat, respectiv, în contact direct cu substratul, eliberate în urma procesului de corodare a stratului metalic depus electrochimic.	7
Metoda conform invenției cuprinde următoarele etape, astfel:	9
a) alegerea substratului 1 pe care se dorește a se realiza structurile 3 respective, și metalizarea 2 acestuia, metalizare care poate fi dintr-un singur strat sau mai multe straturi metalice, care aderă la substratul 1 de interes, și ce are o temperatură de topire mai mare decât a nanoparticulelor de siliciu utilizate în procesul de construcție; metalizarea poate fi din Cr, Cr/Au, Ti, Ti/Au, sau orice alt metal/multistrat metalic ce aderă la substratul 1 de interes;	11 13 15
b) realizarea structurii 3 3D dorită, din fotopolimer, pe substratul 1 metalizat, printr-un procedeu în sine cunoscut, preferabil fotopolimerizarea cu absorbție de un foton, fotopolimerizarea cu absorbție de doi fotoni, sau nanolitografie de tip apertură pen asistat optic;	17 19
c) curățarea excesului de fotopolimer depus în etapa b), având grijă ca această curățare să nu distrugă structurile deja realizate; de exemplu, o astfel de distrugere se poate face datorită forțelor capilare, atunci când structurile 3 3D sunt foarte fine;	21
d) opțional, introducerea substratului 1 cu structurile 3 respective într-o plasmă ușoară de oxigen, sau de alt gaz, în funcție de proprietățile hidrofile/hidrofobe ale materialului din care sunt realizate structurile 3 , și în raport cu fluidul de lucru din etapele următoare, compoziția gazului depinzând de compoziția fotopolimerului utilizat; rolul acestui tratament în plasmă este acela de a face hidrofil fotopolimerul din care sunt făcute structurile 3 . Această etapă nu este obligatorie, de exemplu, nu este necesară atunci când fotopolimerul respectiv este hidrofil de la bun început;	23 25 27 29
e) introducerea în gaz uscat, rece, la o temperatură sub 15°C, dar mai mare de 0°C; substratul 1 stă la rece un timp suficient cât să se termalizeze, adică să devină rece. În paralel, un recipient conținând fluidul de lucru din etapele următoare este încălzit astfel încât fluidul respectiv să genereze vapori. După ce fluidul cald începe să genereze vapori, acesta este introdus într-o incintă închisă, aflată la temperatura camerei;	31 33
f) scoaterea substratului 1 din incinta rece, și introducerea rapidă a acestuia în incinta în care se află recipientul cu fluidul de lucru încălzit anterior; rolul acestei etape este de a asigura umidificarea structurilor 3 astfel încât tensiunea superficială, ce apare la introducerea structurilor 3 în fluidul de lucru, să nu distrugă structurile 3 . După aceea, este scos și introdus cu grijă în fluidul de lucru în care se face metalizarea electrochimică cu un alt metal decât cel utilizat pentru metalizare în etapa a); acest fluid de lucru este, în cele mai multe situații, o soluție apoasă a sării metalului 4 care se dorește a fi depus electrochimic, dar pot fi luate în considerare și alte fluide care sunt utilizate în domeniul realizării de metalizări prin metode electrochimice;	35 37 39 41 43
g) metalizarea electrochimică a regiunilor în care nu se află fotopolimer prin procedee în sine cunoscute, după care substratul 1 , care conține structurile 3 încastrate în metalul 4 , este scos din soluția de metalizare, clătit cu apă deionizată sau cu alt solvent util și uscat;	45

RO 129554 B1

1 această etapă este similară etapei omoloage din tehnica numită LIGA. Metalizarea
2 electrochimică se realizează prin procedee în sine cunoscute, care asigură densitatea și
3 rugozitatea dorite pentru partea metalică **4**. Înălțimea metalizării **4** se face după necesități,
4 putând acoperi înălțimea maximă a celei mai înalte structuri **3** de fotopolimer. sau doar o
5 fracțiune din această înălțime maximă. Menționăm că acest strat **4** metalic reprezintă
6 negativul structurilor **3** de fotopolimer realizate inițial;

7 h) introducerea substratului **1** într-un cuptor sau o etuvă, ce are o atmosferă bogată
8 în oxigen, adică minimum 28%, care poate asigura temperatura necesară arderii complete
9 a fotopolimerului, după care ansamblul format din substratul **1**, stratul **2** metalic și stratul **4**
10 metalic - dar în care nu se mai află polimerul care forma structura **3** - se lasă la răcit lent
11 până ajunge la temperatura ambiantă; fotopolimerul este realizat dintr-un material care, în
12 condițiile din etuvă, se oxidează fără a lăsa cenușă în urmă. Gazul din incintă în timpul răcirii
13 poate avea o compoziție diferită de cea în care s-a făcut oxidarea fotopolimerului;

14 i) opțional, tratarea cu plasmă pentru a face hidrofilă suprafața metalului **4** după
15 electrochimic;

16 j) opțional, tratare termică pentru densificarea stratului **4** metalic și/sau oxidare ușoară
17 a suprafeței stratului **4** metalic, mai ales în interiorul orificiilor în care s-a aflat fotopolimerul,
18 oxidarea făcându-se pentru a reduce/a anihila porozitatea suprafeței metalului **4** în interiorul
19 acestor canale, astfel încât nanoparticulele să nu intre în porii metalici;

20 k) îndepărtarea prin corodare a metalului **2** după pe substratul **1**, și pe care au fost
21 realizate structurile, folosindu-se eventual ca sub-etapă anterioară etapa f) și, respectiv,
22 etapa g), etapă ce nu are loc dacă se dorește ca aceste structuri **5** care urmează să fie
23 realizate să fie făcute direct pe metalul **2** după inițial pe substrat în etapa a); etapa este
24 necesară pentru cazul în care se dorește ca structurile **5** finale, din Si **3** respectiv, Ge,
25 respectiv, SiGe, să fie făcute direct pe substratul **1** de lucru. Structurile **5** finale sunt identice
26 și plasate în același loc cu structurile **3** inițiale, diferența între ele fiind compoziția/materialul
27 din care sunt făcute. Dacă se dorește ca aceste structuri **5** să fie făcute pe metal, atunci
28 etapa poate fi sărită;

29 l) picurarea coloidul de nanoparticule din materialul de interes, adică siliciu sau
30 germaniu, respectiv, un amestec de nanoparticule de siliciu și germaniu, în orificiile existente
31 în stratul **4** metalic după electrochimic, orificii în care s-a aflat fotopolimerul inițial,
32 fotopolimer ce forma structurile inițiale **3**, după care lichidul în care se află nanoparticulele
33 este lăsat să se evapore lent, fie prin evaporare liberă, fie prin evaporare forțată; picurarea
34 se poate face cu o micropipetă, cu un cantilever de tip aperture pen și un sistem de
35 nanolitografie de tip aperture pen, prin cufundarea substratului în coloid, de preferat fiind
36 primele două procedee. Nanoparticulele din diferite canale, corespunzând unor structuri **5**
37 diferite, pot avea aceeași compoziție, respectiv, dopaj, sau pot avea compoziții, respectiv,
38 dopaj, diferite. Procesul de evaporare poate fi asistat de către o sursă de încălzire ce poate
39 fi electrică, tip lampă cu infraroșii sau laser în infraroșu;

40 m) depunerea substratului **1** într-o incintă care este vidată ușor, presiunea maximă
41 fiind de 10^{-3} Torr și, dacă se consideră necesar, substratul este ultrasonat ușor în vid, pentru
42 a aranja mai bine nanoparticulele în canalele respective, după care se ridică repede tem-
43 peratura până la temperatura de topire a nanoparticulelor considerate, fluidul obținut în urma
44 topirii acoperind complet canalele existente în stratul după electrochimic, semiconductorul
45 respectiv reproducând, astfel, modelul **3** inițial, realizat din fotopolimer; Incinta respectivă
46 poate fi cea specifică unei instalații de Rapid Thermal Annealing. După aceasta, se ridică
47 repede temperatura până la temperatura de topire a nanoparticulelor considerate.

RO 129554 B1

După cum se știe, orice material în stare de nanoparticule are temperatura de topire mai mică decât același material aflat în stare normală, masivă. Temperatura de topire scade cu atât mai mult cu cât dimensiunea nanoparticulei este mai mică. Dacă există un singur tip de nanoparticule, atunci temperatura maximă este cea cu 10°C mai mult decât temperatura de topire a nanoparticulelor. Dacă avem un amestec de nanoparticule, de exemplu, din Si și din Ge, atunci putem avea mai multe situații. Dacă se dorește să se obțină o structură de Ge având încorporate în ea nanoparticule de Si, atunci temperatura maximă este mai mare decât temperatura de topire a nanoparticulelor de Ge, dar mai mică decât cea de topire a nanoparticulelor de Si. Dacă se dorește a se obține un aliaj SiGe, atunci temperatura maximă de lucru va fi mai mare decât cea de topire a Si. Rezultă astfel că se pot obține, prin această metodă, structuri **5** diverse, atât simple, cât și de tip nanocompozit, respectiv, de tip aliaj. Temperatura poate fi crescută puțin peste temperatura de topire a semiconductorului masiv, pentru a asigura o mai bună așezare a materialului în orificiile rezultate prin îndepărtarea fotopolimerului. Fluidul obținut în urma topirii va acoperi complet canalele existente în stratul **4** după electrochimic, semiconductorul **5** respectiv reproducând, astfel, modelul **3** inițial din fotopolimer. Este evident că temperatura de topire a metalului **4** după electrochimic este mai mare decât temperatura maximă de lucru utilizată pentru topirea nanoparticulelor;

n) răcirea lentă a substratului **1**, în funcție de viteza de răcire, structura **5** rezultată fiind fie amorfă, fie policristalină, gradul de cristalinitate, adică dimensiunea grăunților policristalini, depinzând de viteza de răcire; nanoparticulele pot avea diferite concentrații și tipuri de dopaj;

o) verificarea nivelului/înălțimii la care a ajuns structura **5** prin metode în sine cunoscute, după care, dacă structura **5** obținută este cea finală, se trece la etapa următoare, iar dacă structura **5** nu este cea dorită, atunci se repetă etapele l), m) și n);

p) repetarea, dacă este cazul, a etapelor anterioare de construcție, în vederea realizării unui nou strat de structuri **5** conectate la structurile **5** de dedesubt, acest lucru fiind necesar când se dorește schimbarea tipului de material din care sunt realizate cel puțin o parte dintre noile structuri **5**, sau când se dorește utilizarea unui alt dopaj pentru unele dintre structurile **5**, care poate fi diferit față de primul dopaj, în acest fel putându-se obține structuri **5** de tip pn, pnp sau npn, precum și alte tipuri de structuri **5**. Tot în cadrul acestei etape se pot folosi procese specifice tehnologiei de microsiseme, și anume, depunere de metal prin evaporare, fotolitografie și corodare;

q) corodarea matricei **4** metalice fără a distruge structurile **5**; această etapă cuprinde mai multe sub-etape, necesare pentru a reduce cât mai mult posibilitatea distrugerii structurilor **5** ca urmare a forțelor de capilaritate. Astfel, în prima sub-etapă se introduce substratul **1** în soluția de corodare a metalului **4** după electrochimic. După ce corodarea acestuia a avut loc, se trece la sub-etapa a doua, în care soluția de corodare se amestecă apoi cu apă distilată, pentru diluare. În sub-etapa a treia se îndepărtează, cu ajutorul unei pompe, lichidul diluat până la o înălțime de aproximativ cinci ori înălțimea celei mai mari structuri realizate. Pompa trebuie să aibă un flux ușor, care să nu creeze curenți prea puternici în lichid. În sub-etapa a patra se repetă sub-etapele a doua și a treia. După ce soluția s-a diluat suficient de mult, se trece la sub-etapa a cincea. În această sub-etapă se poate face o electrodepunere inversă a ionilor de metal **4** aflați în soluție, dacă substratul **1** pe care sunt structurile este conductiv. De asemenea, se poate folosi orice alt procedeu de îndepărtare a ionilor din soluție, care nu afectează integritatea structurilor realizate. De asemenea, se pot folosi substanțe organice de complexare a ionilor din soluție, compuși

RO 129554 B1

1 organici care, odată complexați cu ionii respectivi, se află în stare lichidă și se pot evapora
cu tot cu ioni. În sub-etapa a șasea, se trece la evaporarea lentă a apei, astfel încât
3 structurile **5** să rămână libere în aer;

r) opțional, post-procesarea structurilor **5**. Post-procesarea poate presupune cel puțin
5 una dintre procesele următoare. Astfel, dacă matricea **4** a metalului depus electrochimic este
poroasă, o parte din nanoparticulele de Si, respectiv, Ge pot intra în acești pori. La topire,
7 ei pot forma un fel de vârfuri legate la structura principală. Aceste vârfuri pot fi îndepărtate
prin oxidare termică, urmată de corodare în vapori de HF în cazul Si, sau al unui corodant
9 corespunzător pentru GeOg. De asemenea, dacă structura **5** se află în contact direct cu
substratul **1** de Si, respectiv, de Ge, se poate face un tratament termic în urma căruia
11 structura **5** realizată este adusă la faza monocristalină a substratului **1**. Într-o altă situație,
se pot oxida structurile **5** realizate. Într-o altă situație, se pot depune diferite materiale pe
13 acestea, prin CVD sau alte tehnici asemănătoare. De asemenea, se poate face un tratament
termic de redistribuire a dopantului în zonele de joncțiune. De asemenea, se poate sări peste
15 etapa a șaptesprezecea, dacă aceste post-procesări nu sunt necesare.

Exemplu:

17 - într-o primă etapă se alege substratul **1** de Si metalizat cu un strat **2** de Cr;
- în etapa a doua, pe substratul **1** metalizat se realizează structura **3** 3D dorită, din
19 fotopolimer, printr-un procedeu în sine cunoscut, și anume, fotopolimerizarea cu absorbție
de un foton;

21 - în etapa a treia se curăță excesul de fotopolimer depus în etapa a doua, având grijă
ca această curățare să nu distrugă structurile **3** deja realizate. Se folosește solventul
23 fotopolimerului sub formă de monomer și un sistem de ultrasonare, urmat de evaporarea
solventului în incintă vidată;

25 - în etapa a patra, substratul **1**, cu structurile **3** respective, se introduce într-o plasmă
ușoară de oxigen;

27 - în etapa a cincea, substratul **1**, conținând structurile **3**, este introdus în azot uscat
rece, la o temperatură de 15°C, pentru un timp de 25 min; în paralel, un recipient conținând
29 apă este încălzit la 60°C, astfel încât să genereze vapori. După ce apa începe să genereze
vapori, acesta este introdus într-o incintă închisă, aflată la temperatura camerei;

31 - în etapa a șasea, substratul **1** este scos din incinta rece și introdus repede în incinta
în care se află recipientul încălzit anterior. Substratul **1** rece stă pentru 30 s în incinta cu
33 vapori, după care este scos afară și introdus cu grijă în soluția de depunere electrochimică
a Ni;

35 - în etapa a șaptea, substratul **1** conținând structurile **3** este introdus în soluția de
depunere a Ni, în vederea metalizării electrochimice;

37 - în etapa a opta se realizează metalizarea electrochimică cu Ni a regiunilor în care
nu se află fotopolimer. Înălțimea metalizării **4** se face de 5 microni, ce reprezintă înălțimea
39 maximă a celei mai înalte structuri **3** de fotopolimer realizate anterior. După încheierea
metalizării electrochimice, substratul **1**, conținând structurile **3** încastate în metalul **4**, este
41 scos din soluția de metalizare și clătit cu apă deionizată, apoi uscat;

- în etapa a noua, substratul **1** este introdus într-o etuvă la 250°C, ce are o atmosferă
43 bogată în oxigen, adică 38% oxigen. Fotopolimerul este ars complet fără a lăsa cenușă.
Structura **3** se lasă la răcit lent până ajunge la temperatura ambiantă, după care se scoate
45 din etuvă;

- în etapa a zecea, se face un tratament cu plasmă, pentru a face hidrofila suprafața
47 metalului **4** depus electrochimic. De asemenea, se face un tratament termic de densificare
a stratului **4** metalic de Ni;

RO 129554 B1

- în etapa a unsprezecea, se îndepărtează prin corodare stratul **2** de Cr depus pe substratul **1** de Si, prin tehnicile cunoscute, strat de Cr care este expus prin orificiile în care s-a aflat fotopolimerul; 1
3
- în cadrul etapei a douăsprezecea se picură coloidul de nanoparticule din materialul de interes, adică apă în care se află nanoparticule de Si cu un diametru de 2 nm $\pm 10\%$, dopate de tip n cu o concentrație de dopant de 10^{16} cm^{-3} , în orificiile existente în stratul **4** de Ni depus electrochimic. Picurarea se face cu un cantilever de tip aperture pen și un sistem de nanolitografie de tip aperture pen. Tot în această etapă, apa în care se află nanoparticulele este lăsată să se evapore lent. Procesul de evaporare este asistat de către o sursă de încălzire tip lampă cu infraroșii de putere mică; 5
7
9
- în etapa a treisprezecea substratul **1** este depus cu grijă într-o incintă care este vidată ușor, presiunea maximă fiind de 10^3 Torr, substratul fiind ultrasonat ușor în vid, pentru a aranja mai bine nanoparticulele în canalele respective. Incinta respectivă poate fi cea specifică unei instalații de Rapid Thermal Annealing. După aceasta, se ridică repede temperatura până la temperatura de topire a nanoparticulelor considerate, adică până la 1150°C . După tratamentul termic de topire, se asigură răcirea lentă a substratului. Viteza de răcire este astfel aleasă încât structura rezultată este policristalină, cu grăunți având o dimensiune medie de 0,1 microni. Se verifică nivelul/înălțimea la care a ajuns structura **5** prin microscopia electronică; 11
13
15
17
19
- în etapa a paisprezecea se repicură coloidul de nanoparticule, pentru a completa structura **5** la înălțimea dorită, și se repetă etapele a douăsprezecea și a treisprezecea; 21
- în etapa a cincisprezecea se repetă etapele anterioare de construcție, în vederea realizării unui nou strat de structuri **5** conectate la structurile de dedesubt, strat ce are un dopaj opus față de cele din stratul anterior. De data aceasta nanoparticulele sunt dopate de tip p cu concentrația dopantului de 10^{17} cm^{-3} ; 23
25
- în etapa a șaisprezecea se corodează matricea **4** metalică de Ni. Astfel, substratul **1** se introduce în soluția de corodare a Ni. După ce corodarea acestuia a avut loc, se amestecă soluția de corodare cu apă distilată în proporție de 1:10. Se îndepărtează apoi, cu ajutorul unei pompe, lichidul diluat în proporție de 90%. Se repetă diluarea, în aceeași proporție, și se extrage iarăși 90% din volumul soluției diluate. Se repetă de încă cinci ori aceste operațiuni. La sfârșit, se trece la evaporarea lentă a apei, astfel încât structurile să rămână libere în aer; 27
29
31
- în etapa a șaptesprezecea se face un tratament termic la 1250°C astfel încât structura cristalină a Si care intră în compoziția structurilor **5** să fie îmbunătățită. 33
- Într-o altă variantă de realizare, se parcurg etapele de la prima la a paisprezecea, ca în exemplul anterior. Apoi se face o metalizare de Pt prin depunere în vid, stratul de Ti având o grosime de 0,5 microni, după care se efectuează un proces de fotolitografie și, respectiv, de corodare selectivă a stratului de Ti. Apoi se repetă etapele de la prima la a paisprezecea, după care se trece la etapa a șaisprezecea, ca în exemplul anterior. În etapa a șaptesprezecea se efectuează o oxidare termică ușoară a oxidului, în care grosimea de oxid este de 0,05 microni, după care oxidul de Si este corodat. După corodarea oxidului de Si se face un tratament termic ca în exemplul anterior. 35
37
39
41

RO 129554 B1

Revendicări

1
3 1. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, **caracterizată prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

5 a) alegerea substratului (1) pe care se dorește a se realiza structurile (3) respective, și metalizarea (2) acestuia, metalizare care poate fi dintr-un singur strat sau mai multe
7 straturi metalice care aderă la substratul (1) de interes, și care are o temperatură de topire mai mare decât a nanoparticulelor de siliciu utilizate în procesul de construcție;

9 b) realizarea structurii (3) 3D dorite, din fotopolimer, pe substratul (1) metalizat, printr-un procedeu în sine cunoscut, preferabil fotopolimerizarea cu absorbție de un foton, fotopolimerizarea cu absorbție de doi fotoni, sau nanolitografie de tip apertură pen asistat
11 optic;

13 c) curățarea excesului de fotopolimer depus în etapa b), având grijă ca această curățare să nu distrugă structurile deja realizate;

15 d) opțional, introducerea substratului (1) cu structurile (3) respective într-o plasmă ușoară de oxigen sau de alt gaz, în funcție de proprietățile hidrofili/hidrofobe ale materialului din care sunt realizate structurile (3), și în raport cu fluidul de lucru din etapele următoare, compoziția gazului depinzând de compoziția fotopolimerului utilizat;

19 e) introducerea în gaz uscat, rece, la o temperatură sub 15°C, dar mai mare de 0°C;

21 f) scoaterea substratului (1) din incinta rece și introducerea acestuia în incinta în care se află recipientul cu fluidul de lucru încălzit anterior, după care este scos și introdus cu grijă în fluidul de lucru în care se face metalizarea electrochimică cu un alt metal decât cel utilizat
23 pentru metalizare în etapa a);

25 g) metalizarea electrochimică a regiunilor în care nu se află fotopolimer, prin procedee în sine cunoscute, după care substratul (1) care conține structurile (3) încastrate în metal (4) este scos din soluția de metalizare, clătit cu apă deionizată sau cu alt solvent util și uscat;

29 h) introducerea substratului (1) într-un cuptor sau o etuvă ce are o atmosferă bogată în oxigen, adică minimum 28%, care poate asigura temperatura necesară arderii complete a fotopolimerului, după care ansamblul format din substrat (1), stratul (2) metalic și stratul (4) metalic - dar în care nu se mai află polimerul care forma structura (3) - se lasă la răcire lentă, până când ajunge la temperatura ambiantă;

33 i) opțional, tratarea cu plasmă, pentru a face hidrofilă suprafața metalului (4) depus electrochimic;

35 j) opțional, tratare termică, pentru densificarea stratului (4) metalic și/sau oxidare ușoară a suprafeței stratului (4) metalic, mai ales în interiorul orificiilor în care s-a aflat
37 fotopolimerul;

39 k) îndepărtarea prin corodare a metalului (2) depus pe substrat (1) și pe care au fost realizate structurile, folosindu-se eventual ca sub-etapă anterioară etapa f) și, respectiv, etapa g), etapă care nu are loc dacă se dorește ca aceste structuri (5) care urmează să fie realizate să fie făcute direct pe metalul (2) depus inițial pe substrat, în etapa a);

43 l) picurarea coloidului de nanoparticule din materialul de interes, adică siliciu sau germaniu, respectiv, un amestec de nanoparticule de siliciu și germaniu, în orificiile existente în stratul (4) metalic depus electrochimic, orificii în care s-a aflat fotopolimerul inițial, fotopolimer ce forma structurile inițiale (3), după care lichidul în care se află nanoparticulele este lăsat să se evapore lent, fie prin evaporare liberă, fie prin evaporare forțată;

RO 129554 B1

- m) depunerea substratului (1) într-o incintă care este vidată ușor, presiunea maximă fiind de 10^{-3} Torr și, dacă se consideră necesar, substratul este ultrasonat ușor în vid, pentru a aranja mai bine nanoparticulele în canalele respective, după care se ridică repede temperatura până la temperatura de topire a nanoparticulelor considerate, fluidul obținut în urma topirii acoperind complet canalele existente în stratul depus electrochimic, semiconductorul respectiv reproducând, astfel, modelul (3) inițial, realizat din fotopolimer; 1
3
5
- n) răcirea lentă a substratului (1), în funcție de viteza de răcire, structura (5) rezultată fiind fie amorfă, fie policristalină, gradul de cristalinitate, adică dimensiunea grăunților policristalini, depinzând de viteza de răcire; 7
9
- o) verificarea nivelului/înălțimii la care a ajuns structura (5) prin metode în sine cunoscute, după care, dacă structura (5) obținută este cea finală, se trece la etapa următoare, iar dacă structura (5) nu este cea dorită, atunci se repetă etapele l), m) și n); 11
- p) repetarea, dacă este cazul, a etapelor anterioare de construcție, în vederea realizării unui nou strat de structuri (5) conectate la structurile (5) de dedesubt, acest lucru fiind necesar când se dorește schimbarea tipului de material din care sunt realizate cel puțin o parte dintre noile structuri (5), sau când se dorește utilizarea unui alt dopaj pentru unele dintre structuri (5), care poate fi diferit față de primul dopaj, în acest fel putându-se obține structuri (5) de tip pn, pnp sau npn, precum și alte tipuri de structuri (5); 13
15
17
- q) corodarea matricei (4) metalice fără a distruge structurile (5); 19
- r) opțional, post-procesarea structurilor (5). 19
2. Metodă de construcție 3 D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** etapa r) de post- procesare a structurilor (5) include următoarele sub-etape: 21
23
- oxidarea termică, urmată de corodare cu un agent corespunzător pentru dioxid de siliciu sau oxid de germaniu, în cazul în care matricea metalului (4) este poroasă; 25
 - tratament termic în cazul în care structura (5) este în contact direct cu substratul (1), pentru aducerea structurii (5) la faza monocristalină a substratului (1); 27
- oxidarea structurilor (5) obținute; 27
- depunerea a diferite materiale pe structuri (5), prin tehnici în sine cunoscute; 29
 - tratament termic de redistribuire a dopantului în zonele de joncțiune. 29
3. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** se poate combina cu procese în sine cunoscute, din domeniul tehnologiei microsystemelor pe bază de siliciu și/sau germaniu, cum ar fi depunere de straturi subțiri, fotolitografie și corodare umedă sau uscată, respectiv, prin aceea că se poate lucra în unul sau mai multe straturi. 31
33
35
4. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** nanoparticulele utilizate sunt, după caz, din siliciu sau germaniu, acestea putând fi dopate n sau p cu concentrații de dopant cuprinse între 0 cm^{-3} și 10^{19} cm^{-3} . 37
39
5. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în funcție de condițiile de răcire și, respectiv, de post-procesare, structurile (5) obținute pot fi amorfe, policristaline sau monocristaline. 41
43
6. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** permite realizarea de structuri (5) care să conțină una sau mai multe joncțiuni de tip pn în alcătuirea lor, respectiv, permite realizarea unor aliaje de tip SiGe, respectiv, realizarea unor structuri (5) de tip nanocompozit. 45
47

RO 129554 B1

1 7. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu,
conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialele folosite pentru substrat (1)
3 pot fi siliciu, germaniu, carbură de siliciu în diferite forme cristaline, sticlă, nitru de siliciu,
diamant, safir, diferite metale monocristaline sau policristaline, orice alt tip de material
5 conductor, semiconductor sau dielectric, cu condiția ca materialele având o conductivitate
electrică redusă să fie metalizate înainte de începerea procesului de construcție 3D a
7 structurilor (3), condiția fiind ca substratul (1) să aibă temperatura de topire mai mare decât
a materialului care intră în compoziția structurilor (5).

9 8. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu,
conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialul (4) utilizat pentru depunerea
11 electrochimică este Ni, W, Ti, Cr sau orice alt metal tranzițional, acesta trebuind să aibă o
temperatură de topire mai ridicată decât a semiconductorului din care sunt realizate
13 structurile (5) și, respectiv, să fie, de preferință, diferit de metalul (2) utilizat pentru
metalizarea substratului (1).

15 9. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu,
conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** metalul (2) utilizat pentru metalizarea
17 inițială a substratului (1) poate fi orice metal tranzițional sau din grupele principale, acesta
trebuind să aibă o temperatură de topire mai mare decât a semiconductorului din care sunt
19 realizate structurile (5), să adere la substrat (1) și, respectiv, să ofere aderență atât pentru
fotopolimer, cât și pentru metalele (4) care urmează a fi depuse electrochimic.

21 10. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și
germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** fotopolimerul are o astfel de
23 compoziție în stare de monomer încât poate fi polimerizat prin absorbție de un foton,
respectiv, într-un alt caz, prin absorbție de doi fotoni, fotopolimerul putând fi oxidat/ars astfel
25 încât să nu lase cenușă în urma sa, ci numai gaz.

27 11. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și
germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** tratamentul termic de
recristalizare a structurilor (5) poate fi făcut prin iradiere cu microunde, în radiofrecvență, prin
29 iluminare cu laser, prin iluminare cu lampă de infraroșu, toate acestea putând fi făcute în vid
sau în atmosferă de gaz inert, respectiv, prin introducere în cuptor în atmosferă de gaz inert.

31 12. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și
germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** fluidul de lucru din etapa f),
33 respectiv, g), este, preferabil, o soluție apoasă a sării metalului care se dorește a fi depus
electrochimic, dar pot fi considerate și alte fluide care sunt utilizate în domeniul realizării de
35 metalizări prin metode electrochimice.

37 13. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și
germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa h), gazul din incintă
în timpul răcirii poate avea o compoziție diferită de cea în care s-a făcut oxidarea
39 fotopolimerului.

41 14. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și
germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** picurarea din etapa l) se
poate face cu o micropipetă, cu un cantilever de tip aperture pen, și un sistem de
43 nanolitografiere de tip aperture pen, prin cufundarea substratului în coloid, preferate fiind
primele două procedee.

45 15. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și
germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** nanoparticulele din diferite
47 canale, care corespund unor structuri (5) diferite, pot avea aceeași compoziție, respectiv,
dopaj, sau pot avea compoziții, respectiv, dopaje diferite.

RO 129554 B1

16. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** procesul de evaporare poate fi asistat de către o sursă de încălzire care poate fi electrică, tip lampă cu infraroșii, sau laser în infraroșu. 1
3
17. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa e) substratul (1) stă la rece suficient timp cât să se termalizeze/să ajungă la temperatura joasă dorită, după care este introdus în fluidul de lucru în care are loc metalizarea electrochimică. 5
7
18. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa f) substratul (1) răcit în etapa e) stă timp de 30 s în incinta cu vapori, după care este scos afară și introdus cu grijă în fluidul de lucru în care se face metalizarea electrochimică. 9
11
19. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa g) înălțimea metalizării (4) se face după necesități, putând acoperi înălțimea maximă a celei mai înalte structuri (3) de fotopolimer, sau doar o fracțiune din această înălțime maximă. 13
15
20. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, dacă există un singur tip de nanoparticule, atunci temperatura maximă în etapa m) este cu 10°C mai mare decât temperatura de topire a nanoparticulelor. 17
19
21. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa m), dacă se dorește obținerea unei structuri de germaniu ce are încorporată în ea nanoparticule de siliciu, atunci temperatura maximă este mai mare decât temperatura de topire a nanoparticulelor de germaniu, dar mai mică decât temperatura de topire a nanoparticulelor de siliciu. 21
23
25
22. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa m), dacă se dorește obținerea unui aliaj Si-Ge, atunci temperatura maximă va fi mai mare decât temperatura de topire a siliciului. 27
29
23. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa m) temperatura poate fi crescută puțin peste temperatura de topire a semiconductorului masiv, pentru a asigura o mai bună așezare a materialului în orificiile rezultate prin îndepărtarea fotopolimerului. 31
33
24. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** în etapa p) se utilizează procese specifice tehnologiei de micro sisteme, și anume, depunerea de metal prin evaporare, fotolitografiere și corodare. 35
37

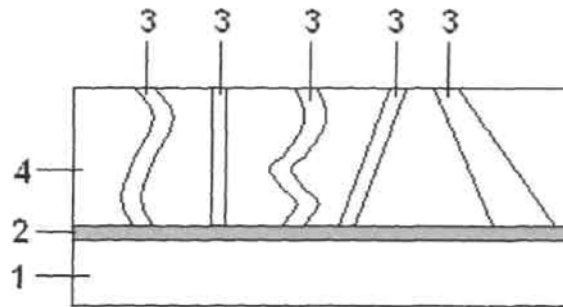


Fig. 1

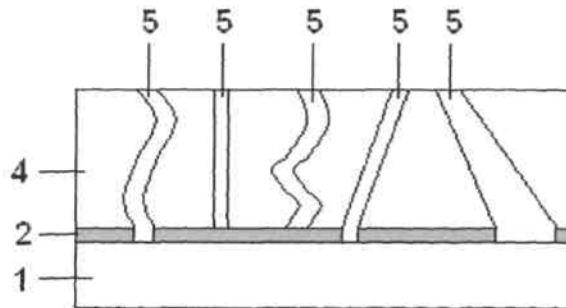


Fig. 2

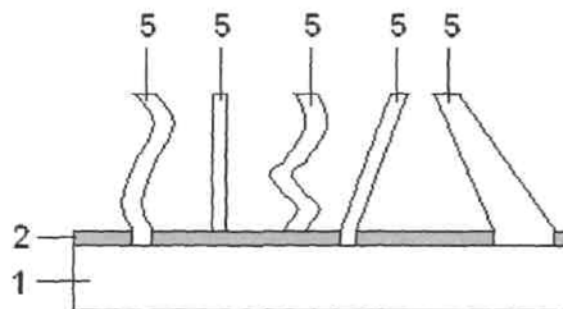


Fig. 3

