



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **05.12.2012**

(41) Data publicării cererii:  
**30.06.2014** BOPI nr. 6/2014

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE,  
STR. EROU IANCU NICOLAE NR. 126A,  
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**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de siliciu și germaniu. Metoda conform invenției constă în încastrarea într-un strat (4) metalic a unor structuri (3) făcute din fotopolimer, depuse pe un substrat (1) metalizat, și apoi îndepărtarea structurilor (3) prin ardere, golurile rămase în stratul (4) metalic fiind umplute ulterior cu un coloid de nanoparticule de siliciu sau germaniu, după care se face o vidare ușoară, urmată de un tratament termic care duce la topirea și agregarea nanoparticulelor care astfel ajung să formeze structurile (5) dorite, apoi realizându-se corodarea stratului (4) metalic, prin care se eliberează structurile (5) încastrate inițial în stratul (4) metalic.

Revendicări: 15  
Figuri: 3

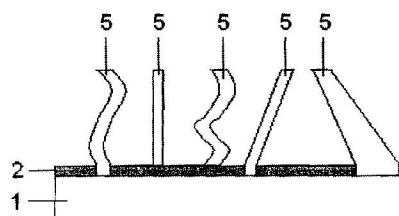


Fig. 3



## METODĂ DE CONSTRUCȚIE 3D A MICRO ȘI NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE SILICIU ȘI DE GERMANIU

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.

Este cunoscută o metodă de depunere a Siliciului și Germaniului policristaline sau amorf prin depunere chimică din fază de vapori, proces care se poate desfășura la temperaturi mari sau poate fi asistat laser. Se pot depune straturi subțiri sau, în cazul variantei asistate laser, se pot realiza structuri în 3D.

Este cunoscută o metoda de realizare a structuri 3D de Siliciu și Germaniu prin corodarea acestora în volum prin procedee în sine cunoscute.

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

Dezavantajele depunerii chimice din fază de vapori sunt:

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

Dezavantajele depunerii chimice din fază de vapori asistată laser sunt:

- are un grad de pericol ridicat prin gazele folosite
- nu se pot realiza structuri la scară nano

Dezavantajele corodării în volum sunt:

- nu se pot realiza structuri complexe
- 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:

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

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în faptul că permite realizarea 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 de asemenea realizarea unor structuri imposibil sau dificil de realizat prin tehnologiile uzuale din domeniul semiconductorilor.

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 cunoscute de rapid prototyping, matrițe care sunt eliminate pe parcursul procesului de construcție, și folosește coloizi de nanoparticule din materialele de interes cum ar fi Si, Ge, SiGe, fapt ce permite obținerea structurilor 3D de interes.

Avantajele conform invenției sunt :

- se pot realiza structuri 3D complexe din Si, Ge, SiGe imposibil sau foarte greu de realizat prin tehnologiile actuale din domeniul semiconductorilor



- 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, pnp, npn, în 3D
- nu prezintă pericol în exploatare

În continuare dăm un exemplu de realizare în legătură cu figurile 1..3 care reprezintă:

- figura 1: schiță a structurilor de fotopolimer realizate pe substratul metalizat și încastrate în stratul metalic depus electrochimic

- figura 2: schiță a structurilor de semiconductor realizate pe substratul metalizat, respectiv în contact direct cu substratul, și încastrate în stratul metalic depus electrochimic

- figura 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

Metoda conform invenției se desfășoară astfel: într-o primă etapă se alege substratul (1) pe care se dorește a se realiza structurile respective și se depune pe acesta un strat (2) metalic. Metalizarea poate fi din Cr, Cr/Au, Ti, Ti/Au, sau orice alt metal / multistrat metalic care aderă la substratul (1) de interes. În etapa a doua, pe substratul (1) metalizat se realizează structura (3) 3D dorită, din fotopolimer, printr-un procedeu în sine cunoscut, și anume fotopolimerizarea cu absorbție de un foton, fotopolimerizarea cu absorbție de doi fotoni, nanolitografie de tip apertură pen asistat optic. 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. De exemplu, o astfel de distrugere se poate face datorită forțelor capilare atunci când structurile (3) 3D sunt foarte fine. După curățare, în funcție de proprietățile hidrofile / hidrofobe ale materialului în raport cu fluidul de lucru din etapele următoare, substratul (1) cu structurile (3) respective se poate introduce într-o plasmă ușoară de oxigen sau de alt gaz, compoziția gazului depinzând de compoziția fotopolimerului utilizat, rolul acestui tratament în plasmă fiind acela de a face hidrofil fotopolimerul din care sunt făcute structurile (3). Această a patra etapă nu este obligatorie, de exemplu nu este necesară atunci când fotopolimerul respectiv este hidrofil de la bun început. În etapa a cincea, substratul (1) conținând structurile (3) este introdus 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 încălțată închisă aflată la temperatura camerei. În etapa a șasea, substratul (1) este scos din încălțată rece și introdus repede în încălțată în care se află recipientul încălzit anterior. Substratul (1) rece, conținând deasupra sa structurile (3), stă pentru 30 secunde în încălțată cu vapori, după care este scos afară și introdus cu grijă în fluidul de lucru. Rolul etapei a șasea este de a asigura umidificarea structurilor (3) astfel încât tensiunea superficială care apare la introducerea structurilor (3) în fluidul de lucru să nu distrugă structurile (3). În etapa a șaptea, substratul (1) conținând structurile (3) este introdus în fluidul de lucru, în vederea metalizării electrochimice. 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 considerate și alte fluide care sunt utilizate în domeniul realizării de metalizări prin metode electrochimice. În această etapă, este exclusă folosirea unei săruri a metalului (2) aflat deja pe substrat (1) în contact imediat cu soluția de lucru. În etapa a opta se realizează metalizarea electrochimică a regiunilor în care nu se află fotopolimer. Această etapă este similară etapei omoloage din tehnica numită LIGA. Metalizarea electrochimică se realizează prin procedee în sine cunoscute care asigură densitatea și rugozitatea dorite pentru partea



maximă este cu 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) depus electrochimic, semiconductorul (5) respectiv reproducând, astfel, modelul (3) inițial din fotopolimer. Este evident că temperatura de topire a metalului (4) depus electrochimic este mai mare decât temperatura maximă de lucru utilizată pentru topirea nanoparticulelor. După tratamentul termic de topire, se asigură răcirea lentă a substratului (1). Nanoparticulele pot avea diferite concentrații și tipuri de dopaj. În funcție de viteza de răcire, structura (5) rezultată este fie amorfă fie policristalină, gradul de cristalinitate, adică dimensiunea grăunților policristalini, depinzând de viteza de răcire. Se verifică nivelul / înălțimea la care a ajuns structura (5) prin metode în sine cunoscute, cu ar fi microscopia optică, profilometria optică, măsurătorile holografice, microscopia electronică, microscopia de forță atomică sau microscopia optică cu scanare în câmp de proximitate. Dacă structura (5) obținută este cea finală, se trece la etapa a cincisprezecea. Dacă nu, se trece la etapa a patrusprezecea și se repicoară coloidul de nanoparticule și se repetă etapele a douăsprezecea și a treisprezecea. În etapa a cincisprezecea se repetă, dacă este cazul, etapele anterioare de construcție în vederea realizării unui nou strat de structuri (5) conectate la structurile (5) de dedesubt. De exemplu, acest lucru poate fi 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). Tot în cadrul acestei etape se pot folosi procese specifice tehnologiei de microsisteme și anume depunere de metal prin evaporare, fotolitografie și corodare. Dopajul nanoparticulelor poate fi diferit față de prima oară, în acest fel putându-se obține structuri (5) de tip pn, pnp sau npn, precum și alte structuri (5). Etapa a cincisprezecea poate fi sărită dacă nu se dorește realizarea unui nou strat de structuri (5). În etapa a șasesprezecea se corodează matricea (4) metalică. 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) depus electrochimic. După ce corodarea acestuia a avut loc, se trece la sub-etapa a doua în care soluția de corodare se amestecă 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 organici care odată complexați cu ionii respectivi se află în stare lichidă și se pot evapora cu tit cu ioni. În sub-etapa a șasea, se trece la evaporarea lentă a apei astfel încât structurile (5) să rămână libere în aer. După aceea, se trece la etapa a șaptesprezecea de post-procesare. Post-procesarea poate presupune cel puțin 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, 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 corespunzător pentru  $\text{GeO}_2$ . De asemenea, dacă structura (5) se afla în contact direct cu substratul (1) de Si, respectiv de Ge, se poate face un tratament termic în urma căruia 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 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 etapa a șaptesprezecea dacă aceste post-procesări nu sunt necesare.

Dăm în continuare un exemplu de realizare a metodei.

- 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 fotopolimer, printr-un procedeu în sine cunoscut, și anume fotopolimerizarea cu absorbție de un foton.
- 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 fotopolimerului sub formă de monomer și un sistem de ultrasonare, urmat de evaporarea solventului în incintă vidată.
- în etapa a patra, substratul (1) cu structurile (3) respective se introduce într-o plasmă ușoară de oxigen.
- în etapa a cincea, substratul (1) conținând structurile (3) este introdus în azot uscat rece, la o temperatură de  $15^{\circ}\text{C}$  pentru un timp de 25 minute. În paralel, un recipient conținând apă este încălzit la  $60^{\circ}\text{C}$  astfel încât să genereze vapori. După ce apa începe să genereze vapori, acesta este introdus într-o incintă închisă aflată la temperatura camerei.
- 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 secunde în incinta cu vapori, după care este scos afară și introdus cu grijă în soluția de depunere electrochimică a Ni.
- în etapa a șaptea, substratul (1) conținând structurile (3) este introdus în soluția de depunere a Ni, în vederea metalizării electrochimice.
- 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 micrometri, care reprezintă înălțimea maximă a celei mai înalte structuri (3) de fotopolimer realizate anterior. După încheierea metalizării electrochimice, substratul (1) conținând structurile (3) încastrate în metalul (4) este scos din soluția de metalizare și clătit cu apă deionizată și uscat.
- în etapa a noua, substratul (1) este introdus într-o etuvă la  $250^{\circ}\text{C}$  care are o atmosferă bogată în oxigen, adică are 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 din etuvă.
- în etapa a zecea, se face un tratament cu plasmă pentru a face hidrofilă suprafața metalului (4) depus electrochimic. De asemenea, se face un tratament termic de densificare a stratului (4) metalic de Ni.
- 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.
- în cadrul etapei a douăsprezecea se picoră coloidul de nanoparticule din materialul de interes, adică apă în care se află nanoparticule de Si cu un diametru de  $2\text{ nm} \pm 10\%$  dopate de tip n cu o concentrație de dopant de  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$ , în orificiile existente în stratul (4) de Ni depus electrochimic. Picurarea se face cu un cantilever de tip apertură pen și un sistem de nanolitografie de tip apertură 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.

- în etapa a treisprezecea substratul (1) este depus cu grijă într-o incintă care este vidată ușor, presiunea maximă fiind de  $10^{-3}$  Torr și, 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  $1150^{\circ}\text{C}$ . 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.

- în etapa a patrusprezecea se repicoară coloidul de nanoparticule, pentru a completa structura (5) la înălțimea dorită, și se repetă etapele a douăsprezecea și a treisprezecea.

- 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 care are un dopaj opus față de cele din stratul anterior. De data aceasta nanoparticulele sunt dopate de tip p cu concentrația dopantului de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ .

- în etapa a șasesprezecea 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 5 aceste operațiuni. La sfârșit, se trece la evaporarea lentă a apei astfel încât structurile să rămână libere în aer.

- în etapa a șaptesprezecea se face un tratament termic la  $1250^{\circ}\text{C}$  astfel încât structura cristalină a Si care intră în compoziția structurilor (5) să fie îmbunătățită.

Într-o altă variantă de realizare, se parcurg etapele de la prima la a patrusprezecea 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 patrusprezecea, după care se trece la etapa a șasesprezecea 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.





## Revendicări

1. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de Siliciu și Germaniu conform invenției, caracterizată prin aceea că este formată din următoarele etape:

- într-o primă etapă se alege substratul 1 pe care se dorește a se realiza structurile 3 respective și se metalizează, metalizarea 2 putând fi din Cr, Cr/Au, Ti, Ti/Au, sau orice alt metal / multistrat metalic care aderă la substratul 1 de interes și care are o temperatură de topire mai mare decât a nanoparticulelor de Si utilizate în procesul de construcție.

- în etapa a doua, pe substratul 1 metalizat se realizează structura 3 3D dorită, din fotopolimer, printr-un procedeu în sine cunoscut, și anume fotopolimerizarea cu absorbție de un foton sau fotopolimerizarea cu absorbție de doi fotoni sau nanolitografie de tip apertură pen asistat optic.

- în etapa a treia se curăță excesul de fotopolimer depus în etapa a doua, având grijă ca această curățare să nu distrugă structurile deja realizate.

- în etapa a patra, în funcție de proprietățile hidrofile / hidrofobe ale materialului din care sunt realizate structurile 3 în raport cu fluidul de lucru din etapele următoare, substratul 1 cu structurile 3 respective se poate introduce într-o plasmă ușoară de oxigen sau de alt gaz, compoziția gazului depinzând de compoziția fotopolimerului utilizat, rolul acestui tratament în plasmă fiind acela de a face hidrofil fotopolimerul din care sunt făcute structurile. Această a patra etapă nu este obligatorie, de exemplu nu este necesară atunci când fotopolimerul respectiv este hidrofil de la bun început.

- în etapa a cincea, substratul 1 conținând structurile 3 este introdus în gaz uscat rece, la o temperatură sub  $15^{\circ}\text{C}$  dar mai mare de  $0^{\circ}\text{C}$ . 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.

- 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 secunde în incinta cu vapori, după care este scos afară și introdus cu grijă în fluidul de lucru în care se face metalizarea electrochimică.

- în etapa a șaptea, substratul 1 conținând structurile 3 este introdus în fluidul de lucru, în vederea metalizării electrochimice. În această etapă, este exclusă folosirea unei săruri a metalului 2 aflat deja pe substratul 1 în contact imediat cu soluția de lucru.

- în etapa a opta se realizează metalizarea electrochimică a regiunilor în care nu se află fotopolimer. Metalizarea electrochimică se realizează prin procedee în sine cunoscute care asigură densitatea și rugozitatea dorite pentru partea 4 metalică. 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. După încheierea metalizării electrochimice, substratul 1 conținând structurile 3 încastrate în metalul 4 este scos din soluția de metalizare, clătit cu apă deionizată sau cu alt solvent util și uscat.

- în etapa a noua, substratul 1 este introdus într-un cuptor sau etuvă care are o atmosferă bogată în oxigen, adică minim 28 %, și care poate asigura temperatura necesară arderii complete a fotopolimerului. După ce fotopolimerul a fost îndepărtat, ansamblul format din substratul 1, stratul 2 metalic și stratul 4 metalic se lasă la răcit lent până ajunge la temperatura ambiantă, după care se scoate din cuptor sau etuvă.



- în etapa a zecea, se face un tratament cu plasmă pentru a face hidrofilă suprafața metalului 4 depus electrochimic. Etapa a zecea poate fi sărită, dacă stratul 4 metalic este deja hidrofil. De asemenea, tot în cadrul acestei etape, se poate face un tratament termic de densificare a stratului 4 metalic. Într-o altă variantă, se poate face o oxidare ușoară a suprafeței stratului 4 metalic, mai ales în interiorul orificiilor în care s-a aflat fotopolimerul, pentru a reduce / a anihila porozitatea suprafeței metalului 4 în interiorul acestor canale, astfel încât nanoparticulele să nu intre în porii metalici.

- în etapa a unsprezecea, se îndepărtează prin corodare metalul 2 depus pe substratul 1 și pe care au fost realizate structurile, folosindu-se eventual ca sub-etapă anterioară etapa a șasea și, respectiv, etapa a șaptea. Dacă se dorește ca aceste structurile 5 care urmează să fie realizate să fie făcute direct pe metalul 2 depus inițial pe substrat în etapa 1, atunci etapa a unsprezecea poate fi sărită.

- în etapa a douăsprezecea se piccoară coloidul de nanoparticule din materialul de interes, adică Si, respectiv Ge, respectiv un amestec de nanoparticule de Si și Ge, în orificiile existente în stratul 4 metalic depus electrochimic, orificii în care s-a aflat fotopolimerul inițial, fotopolimer ce forma structurile inițiale 3. Tot în această etapă, lichidul în care se află nanoparticulele este lăsat să se evapore lent. Procesul de evaporare poate fi liber sau asistat.

- în etapa a treisprezecea substratul 1 este depus cu grijă 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. 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. Dacă există un singur tip de nanoparticule, atunci temperatura maximă este cea cu  $10^0$  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 cu 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. 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. În acest fel se pot obține structuri 5 diverse, atât de tip nanocompozit cât și de tip aliaj. Fluidul obținut în urma topirii va acoperi complet canalele existente în stratul depus electrochimic, semiconductorul respectiv reproducând, astfel, modelul 3 inițial realizat din fotopolimer. După tratamentul termic de topire, se asigură răcirea lentă a substratului 1. În funcție de viteza de răcire, structura 5 rezultată este fie amorfă fie policristalină, gradul de cristalinitate, adică dimensiunea grăunților policristalini, depinând de viteza de răcire. Se verifică nivelul / înălțimea la care a ajuns structura 5 prin metode în sine cunoscute, cu ar fi microscopia optică, profilometria optică, măsurătorile holografice, microscopia electronică, microscopia de forță atomică sau microscopia optică cu scanare în câmp de proximitate. Dacă structura 5 obținută este cea finală, se trece la etapa a cincisprezecea.

- în etapa a patrusprezecea se repicoară coloidul de nanoparticule și se repetă etapele a douăsprezecea și a treisprezecea. Această etapă se desfășoară numai dacă structura 5 obținută în etapa a treisprezecea inițială nu este cea finală.

- în etapa a cincisprezecea se repetă, dacă este cazul, etapele anterioare de construcție în vederea realizării unui nou strat de structuri 5 conectate la structurile 5 de dedesubt. De exemplu, acest





lucru poate fi 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. Tot în cadrul acestei etape se pot folosi procese specifice tehnologiei de microsisteme și anume depunere de metal prin evaporare, fotolitografie și corodare. Dopajul nanoparticulelor poate fi diferit față de prima oară, în acest fel putându-se obține structuri 5 de tip pn, pnp sau npn, precum și alte tipuri de structuri 5. Etapa a cincisprezecea poate fi sărită dacă nu se dorește realizarea unui nou strat de structuri 5.

- în etapa a șasesprezecea se corodează matricea 4 metalică. 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 depus electrochimic. După ce corodarea acestuia a avut loc, se trece la sub-etapa a doua.

- în a doua sub-etapă soluția de corodare se amestecă 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 5 realizate.

- 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 sub-etapa a cincea 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 5 realizate. De asemenea, se pot folosi substanțe organice de complexare a ionilor din soluție, compuși organici care odată complexați cu ionii respectivi se află în stare lichidă și se pot evapora cu ioni cu tot.

- în sub-etapa a șasea, se trece la evaporarea lentă a soluției astfel încât structurile 5 să rămână libere în aer.

- în etapa a șaptesprezecea se post-procesează structurile 5 realizate. Post-procesarea poate presupune cel puțin una dintre procesele următoare. Astfel, dacă matricea metalului 4 depus electrochimic este poroasă, o parte din nanoparticulele de Si, respectiv Ge, pot intra în acești pori. La topire, ei pot forma un fel de vârfuri legate la structura 5 principală. Aceste vârfuri pot fi îndepărtate prin oxidare termică urmată de corodare în vapori de HF în cazul Si sau al unui corodant corespunzător pentru  $\text{GeO}_2$ . De asemenea, dacă structura 5 se afla în contact direct cu substratul 1 de Si, respectiv de Ge, se poate face un tratament termic în urma căruia 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 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 etapa a șaptesprezecea dacă aceste post-procesări nu sunt necesare.

2. 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 microsistemelor pe bază de Si și/sau Ge, ca de exemplu depunere de straturi subțiri, fotolitografie și corodare umedă sau uscată, respectiv prin aceea că se poate lucra în unul sau mai multe straturi.



3. 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 Si sau Ge, acestea putând fi dopate n sau p cu concentrații de dopant cuprinse între  $0 \text{ cm}^{-3}$  și  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

4. 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 din etapa a treisprezecea și, respectiv, de post-procesarea din etapa a șaptesprezecea, structurile 5 obținute pot fi amorfe, policristaline sau monocristaline.

5. 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 permite realizarea unor structuri 5 de tip nanocompozit.

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

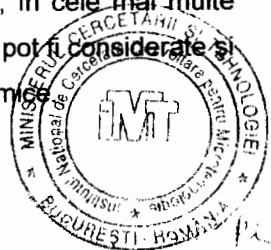
7. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de Siliciu și Germaniu conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că materialul 4 utilizat pentru depunerea electrochimică este Ni, W, Ti, Cr sau orice alt metal tranzițional, acesta trebuind să aibă o temperatură de topire mai ridicată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

8. 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 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 realizate structurile 5, să adere la substratul 1 și, respectiv, să ofere aderență atât pentru fotopolimer cât și pentru metalele 4 care urmează a fi depuse electrochimic.

9. 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 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 încât să nu lase cenușă în urma sa ci numai gaz.

10. 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 iluminare cu laser, prin iluminare cu lampă de infraroșu, toate acestea putând fi făcute în vid sau în atmosferă de gaz inert, respectiv prin introducerea în cuptor în atmosferă de gaz inert.

11. 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 a șaptea este, în cele mai multe situații, 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 metalizări prin metode electrochimice.



12. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de Siliciu și Germaniu conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, în etapa a noua, gazul din incintă în timpul răcirii poate avea o compoziție diferită de cea în care s-a făcut oxidarea fotopolimerului.

13. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de Siliciu și Germaniu conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, în etapa a douăsprezecea, picurarea se poate face cu o micropipetă, cu un cantilever de tip apertură pen și un sistem de nanolitografie de tip apertură pen, prin cufundarea substratului în coloid, de preferat fiind primele două procedee.

14. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de Siliciu și Germaniu conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, în etapa a douăsprezecea, nanoparticulele din diferite canale, corespunzând unor structuri 5 diferite, pot avea aceeași compoziție, respectiv dopaj, sau pot avea compoziții, respectiv dopaj, diferite.

15. Metodă de construcție 3D a micro și nanostructurilor pe bază de Siliciu și Germaniu conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, în etapa a douăsprezecea, procesul de evaporare poate fi asistat de către o sursă de încălzire care poate fi electrică, tip lampă cu infraroșii sau laser în infraroșu.



Desene

Figura 1

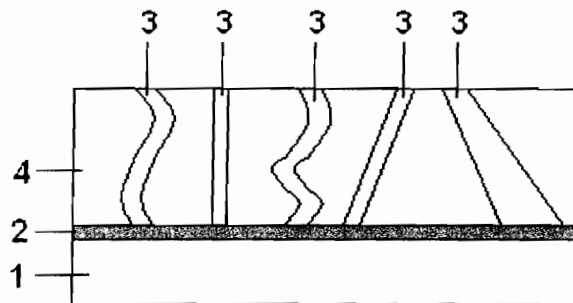


Figura 2

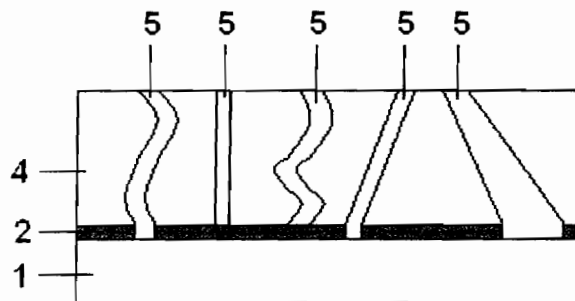


Figura 3

