



Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(11) **LT 2020 535 A**

(51) Int. Cl. (2022.01): **G03F 7/00**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2020 535**
(22) Paraiškos padavimo data: **2020-07-08**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-01-10**

(71) Pareiškėjas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Natalia ALEXEEVA, LT
Irmantas KAŠALYNAS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Polimetilmetakrilato (PMMA) šalinimo nuo grafeno paviršiaus būdas naudojant foto-apšvitinimą

(57) Referatas:

Išradimas priklauso techninei medžiagotyros sričiai. Valymo būdas susideda iš šių etapų: PMMA sluoksnis, kuris yra kaip palaikomasis arba kaukės sluoksnis ant grafeno, kuris uždėtas ant padėklo, (PMMA/grafenas/padėklas), yra apšvitinamas DUV šviesa, apšvitintas PMMA sluoksnis ryškinamas alkoholio ir vandens mišinyje, iki atsilaisvina grafeno paviršius; grafenas/padėklas išdžiovinamas azoto dujų sraute.

LT 2020 535 A

Polimetilmetakrilato (PMMA) šalinimo nuo grafeno paviršiaus būdas naudojant foto-apšvitinimą

Technikos sritis, kuriai priklauso išradimas:

Būdas priklauso techninei medžiagotyros sričiai, būtent PMMA šalinimo nuo grafeno paviršiaus būdui, naudojant apšvitinimą gilia ultravioletine šviesa ir ryškinimą.

Technikos lygis:

Grafenas yra dvimatė (2D) puslaidininkinė medžiaga, sudaryta iš vieno anglies mono-sluoksnio, kuris pasižymi unikaliomis savybėmis, reikalingomis naujoms elektrinėms grandinėms ir prietaisams sukurti.

Dėl įvairių priežasčių (CVD grafeno perkėlimas arba struktūrizavimas) grafenas dažniausiai padengiamas polimeru polimetilmetakrilato (PMMA) sluoksniu.

Po pernešimo arba atlikus grafeno sluoksnio struktūrizavimą, likęs PMMA dažniausiai yra tirpinamas panardinant į įvairius organinius tirpiklius, tokius kaip acetonas, toluenas, ksilenas, di- ir trichlormetanas, chlorbenzenas, etilo laktatas, etilo acetatas ir kt., kurie įprastai yra toksiški ir kancerogeniški. Vėliau po apdirbimo tirpiklyje grafeną reikia keliais valandas atkaitinti argono (Ar) dujų sraute tam, kad nuvalyti likučius (dervos/polimero ir tirpiklio), kurie keičia grafeno fizikines savybes, pavyzdžiui laidumo pokytis dėl priemaišų grafene.

E-pluošto litografijoje naudojamas kitas būdas, kuris leidžia ištirpinti polimerą (PMMA), kuris čia naudojamas kaip apsauginis sluoksnis ir kuris leidžia gauti labai mažas detales rezisto sluoksnyje, pasiekiant struktūrų dydžius iki 10 nm eilės. E-pluoštelio litografijoje naudojamas sufokusuotas elektronų pluoštelis, kuriuo yra skenuojamas rezisto sluoksnis ir taip sukuriamas jame piešinys. Apšvitinus rezistą e-pluoštelio pakeičiamas rezisto tirpumas, kas leidžia selektyviai tik apšviestose arba neapšviestose vietose pašalinti rezistą, nardinant PMMA į tirpiklį ir atliekant ryškinimą. Yra didelis kiekis tinkamų PMMA tirpiklių ar tirpiklių mišinių.

Ryškinimas izopropanolio/vandens (IPA/H₂O) mišinyje, būtent etanolis arba izopropanolis sumaišytas su vandeniu, atskleidė (L. Ocola, M. Costales ir D. Gosztola, "Development characteristics of PMMA in alcohol/water mixtures: a lithography and Raman spectroscopy study", Nanotechnology 27 (2016) p.035302) tokių mišinių pranašumą, lyginant su komerciškai prieinamais mišiniais (pavyzdžiui MIBK, „LIGA“ mišiniai). Nors izopropanolio/vandens mišinys yra perspektyvus

tirpiklis grafeno valymui, nes nepalieka valymo produktų likučių, tačiau pagrindinis e-pluošto litografijos trūkumas tas, kad šis būdas yra skirtas tik selektyviam PMMA pašalinimui mažame plote, dėl to šis būdas nėra tinkamas grafeno valymui.

Kinijos patento paraiškoje CN106647183A, paskelbtoje 2017-05-10, aprašytas PMMA nuvalymo nuo grafeno paviršiaus būdas, kur naudojant gilaus-ultravioletinio (DUV) spektro šviesos šaltinį, apšvitinamas ant grafeno esantis PMMA sluoksnis per litografinę kaukę. Apšvitintos PMMA sritys yra išryškinamos (tirpinamos) tirpale tokiaime, kaip metilo izobutilo ketono (MIBK) ir izopropanolio (IPA) ryškalai. Po to grafenas plaunamas izopropanolio tirpalu ir dejonizuotu vandeniu, džiovinamas azoto garais.

Be to, šiame patente nurodoma, kad grafeno fotolitografijai atlikti naudojama HgXe lempa, kaip DUV šaltinis, kurio šviesos spektras yra ruože nuo 180 nm iki 400 nm. Vėliau, apšvitintas grafenas yra ryškinamas MIBK ir IPA tirpale, kuriame tūrinis medžiagų santykis yra 1:4 ir ryškinimo trukmė 3 minutės.

Naudojant šiuos ryškalus PMMA valymui nuo grafeno paviršiaus po valymo ant paviršiaus lieka dervų ir kitokių likučių, kurie pakeičia grafeno savybes.

Artimiausiame analoge Kinų patento paraiškoje CN107867683A, paskelbtoje 2018-04-03, aprašytas didelio ploto ir aukštos kokybės grafeno pernešimo būdas, kuriame ant grafeno esantis PMMA sluoksnis yra apšvitinamas gilaus ultravioletinio spektro šviesa 1-3 val. naudojant DUV šaltinį ir nenaudojant foto-kaukės tam, kad PMMA sluoksnį būtų lengviau pašalinti nuo grafeno paviršiaus.

Atlikus foto-apšvitinimą PMMA sluoksnis suskilinėja, po to jis skaidomas ir tirpinamas acetono garais, siekiant pašalinti PMMA sluoksnį nuo grafeno paviršiaus. Po to PMMA likučiams pašalinti grafenas mirkomas panardinant iš eilės į bevandenį etanolį ir dejonizuotą vandenį, o vėliau džiovinamas azoto dujų sraute.

Šis būdas neišnaudoja visų PMMA foto-jautrumo savybių, jo valymas panaudojant tirpiklį yra nepakankamai efektyvus. Be to, būdas turi daugiau operacijų, nes po valymo tirpiklio garais reikalingas dviejų pakopų plovimas bevandeniu etanoliu ir dejonizuotu vandeniu, todėl yra sudėtingesnis ir reikalauja daugiau medžiagų.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama pagerinti PMMA pašalinimo nuo grafeno efektyvumą, supaprastinti, o tuo pačiu ir atpiginti pasiūlyto valymo būdą, padidinti patikimumą,

Išradimo esmės atskleidimas

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad polimetilmetakrilato (PMMA) šalinimo nuo grafeno paviršiaus būde, apimančiame šią operacijų seką: PMMA sluoksnį, esantį ant grafenas/padėklas pagrindo, apšvitina gilia-ultravioletine šviesa (DUV), siekiant palengvinti PMMA sluoksnio pašalinimą nuo grafeno paviršiaus, foto-apšvitintą PMMA sluoksninį ant grafenas/padėklas apdoroja siekiant jį pašalinti, nuvalytą pagrindą grafenas/padėklas džiovinama azoto dujų sraute, kuriame apšvitinimą atlieka UV-C spektro ruožo šviesa, o minėtą apdorojimą atlieka ryškinant apšvitintą PMMA sluoksninį ant grafenas/padėklas pagrindo alkoholio/dejonizuoto vandens mišinyje.

Visas PMMA sluoksnio plotas priklausomai nuo sluoksnio storio yra apšvitinamas 2-6 valandas su žemo slėgio gyvsidabrio garų UV-C lempa, kurios spinduliavimo spektras yra ribose nuo 100 iki 280 nm, geriausiai ties $\lambda=253.7$ nm.

Apšvitintas PMMA sluoksnis ryškinamas izopropanolis/vanduo mišinyje, kuriame santykis izopropanolis/vanduo yra ribose nuo 70:30 iki 75:25 (tūrio).

Apšvitintas PMMA sluoksnis ryškinamas alkoholio/dejonizuoto vandens mišinyje, kuris gali būti pasirinktas iš grupės apimančios šiuo mišiniais: metanolis:vanduo, etanolis:vanduo, izopropanolis:vanduo.

Išradimo naudingumas

Pasiūlytas PMMA valymo nuo grafeno paviršiaus būdas pagerina valymo efektyvumą, nes valant šiuo būdu grafeno savybės nepakinta, ryškinimui naudojamas izopropanolio ir dejonizuoto vandens mišinys, šis mišinys veikia kaip tirpiklis, kuris sparčiai tirpdo apšvitintą PMMA polimerą, nėra toksiškas ar kancerogeniškas, nesukuria jokių papildomų likučių, todėl po ryškinimo

neberekalingas papildomas plovimas. Valymo technologija paprasta, po kurios nereikia grafeno atkaitinti. Apšvitinimui naudojamas žemo slėgio gyvsidabrio garų lempa kaip UV-C spektro šaltinis, kuris yra pigus, paprastas naudoti ir prižiūrėti.

Detaliau išradimas paaiškinamas brėžiniais, kur

Fig. 1 pavaizduotas sluoksninis pagrindas PMMA/grafenas/padėklas pradiniame etape.

Fig. 2 pavaizduotas sluoksninis pagrindas PMMA/grafenas/padėklas po apšvitinimo DUV šviesa.

Fig. 3 pavaizduotas sluoksninis pagrindas PMMA/grafenas/padėklas po apšvitinimo panardintas į ryškalus, sudarytus iš alkoholis/vanduo mišinio.

Fig. 4 pavaizduotas gautas sluoksninis pagrindas grafenas/padėklas po ryškinimo kai PMMA sluoksnis ryškinant buvo ištirpintas ir pašalintas.

Fig. 5 parodo optinio mikroskopo nuotrauką grafenas/SiO₂ padėklas po to, kai nuo grafeno nauju būdu buvo pašalintas PMMA.

Fig. 6 parodo Ramano spektrą grafeno, nuo kurio nauju būdu buvo pašalintas PMMA.

Išradimo realizavimo aprašymas

Pasiūlytam būdui realizuoti padėklas, gali būti pasirinktas iš tokių medžiagų kaip silicis, silicio dioksidas, safyru, arba silicio karbidas su grafeno sluoksniui, kuris buvo padengtas PMMA derva. Aptariami sluoksniai PMMA/grafenas/padėklas gali būti rezultatas, pavyzdžiui, šlapio grafeno pernešimo nuo Cu folijos, ant kurio kaip padėklo auginamas grafenas, arba struktūrinimas grafeno prietaisų gamyboje, kuomet PMMA naudojamas kaip kaukės sluoksnis.

Fig.1 parodytas 60 nm storio PMMA sluoksniu 1, padengtas grafeno sluoksnis 2, kuris perkeltas ant pasirinkto padėklo 3. Šiuo atveju panaudotas komercinis CVD grafenas, padengtas 60 nm storio 495 K molekulinės masės PMMA sluoksniu. Metodas taip pat buvo išbandytas ir su kitokio storio 950 K molekulinės masės PMMA, naudojamu šlapiam grafeno pernešimui nuo varinės folijos, kuri grafeno sintezės metu naudojama kaip padėklas.

Fig.2 parodytas sluoksninis pagrindas PMMA/grafenas/padėklas kuriame PMMA sluoksnis 1 yra veikiamas dvi valandas DUV spinduliuote 4 kol susidaro apšvitintas PMMA sluoksnis 5. PMMA apšvitinimui panaudotas ne kolimizuotas DUV spinduliuotės šaltinis (Crosslinker XL-1000), kuriame panaudotos žemo slėgio gyvsidabrio garų ultravioletinės lempos („Philips T5 Germicidal UV-C“), kurių spinduliavimo spektras yra ribose nuo 100 to 280 nm, spinduliavimo spektro smailė - ties 254 nm bangos ilgiu. Apšvitintuose plotuose apšvitosis dozė sukuria polimere trumpasias grandinėles, kurios žymiai greičiau tirpsta, palyginus su ilgosiomis polimero grandinėėmis.

Fig.3 parodytas sluoksninis pagrindas PMMA/grafenas/padėklas po apšvitinimo panardintas į ryškalus, kur apšvitintas PMMA sluoksnis 5 yra 30 sekundžių išlaikomas IPA:H₂O (7:3) mišinyje.

Fig.4 parodytas sluoksninis grafenas/padėklas po pašalinto PMMA sluoksnio 5 nuo grafeno sluoksnio 2. Po to nuvalytas sluoksninis grafenas/padėklas džiovinamas azoto dujų sraute.

Fig.5 parodyta grafeno sluoksnio 2, pernešto nuo Cu folijos ant SiO₂ padėklo 3, optinio mikroskopo (Hirox 3D Digital Microscope) nuotrauka, po to, kai nauju būdu nuo grafeno buvo pašalintas PMMA sluoksnis. Nuotraukoje matyti labai švarus grafenas 2 be PMMA likučių ant paviršiaus.

Fig. 6 paveiksle parodytas Ramano spektras grafeno, nuo kuriuo nauju būdu pašalintas PMMA. Spektroskopiniai matavimai atlikti naudojant Raman spektrometrą kuriame panaudoti žalias lazeris ($\lambda = 532 \text{ nm}$) ir 1800 rėžių/mm gardelė. Stebėtas spektras buvo išmatuotas panaudojant 5% galia, integravimo laiką $T = 100 \text{ s}$, ties pagrindine $\nu_0 = 2050 \text{ cm}^{-1}$ linija. Paveiksle matomos pagrindinės linijos yra būdingos viena-sluoksnio grafeno spektrui.

Pasiūlytame būde yra panaudotos foto-jautrios PMMA savybės, kurios kyla iš to fakto, kad PMMA yra gerai žinomas rezistas, naudojamas nano-litografijoje su švitinimo sistemomis, kuriose panaudoti trumpi UV bangos ilgiai ($<260 \text{ nm}$), kurie suskaido polimerines grandinėles. Šiuo atveju apšvitintuose plotuose apšvitosis dozė sukuria polimere trumpasias grandinėles, kurios žymiai greičiau tirpsta, palyginus

su ilgosiomis polimero grandinėėmis. Pagal išradimą naudojamas DUV bangų šaltinis yra žemo-slėgio gyvsidabrio garų ultravioletinių spindulių lempos, su kuriomis apšviečiant rezistą nėra apribojimų bandinio matmenims. Tuo pačiu, šie šaltiniai yra pigūs, juos paprasta naudoti ir prižiūrėti. Šios lempos intensyviausiai šviečia 254 nm spektro ruože, jų spinduliuotė nėra kolimuota, todėl gali būti panaudojama apšvitinti tiek didelius, tiek ir mažus PMMA plotus, kuriuos norima pašalinti nuo grafeno.

Apšvitintą PMMA ryškina alkoholio ir vandens mišinyje, dėl dviejų ryškinimo ypatybių, apšvitinus tirpinimo sparta išauga, o po ryškinimo nelieka likučių ant grafeno paviršiaus (grafeno apdirbimo procese IPA yra neatsiejamas ir natūraliai naudojamas). Taip pat, alkoholio –vandens mišiniai nėra toksiški. [žr. pvz.: S. Yasin, D.G. Hasko, H. Ahmed "Comparison of MIBK/ IPA and water / IPA as PMMA developers for electron beam nanolithography", Microelectronic Engineering 61–62 (2002) pp.745–753]. Atskirai naudojant nei IPA/etanolis, nei vanduo nėra PMMA tirpikliai kambario temperatūroje, o tik judviejų mišinys veikia kaip tirpiklis, kuris sparčiai tirpdo apšvitintą polimerą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimetilmetakrilato (PMMA) šalinimo nuo grafeno paviršiaus būdas, kur PMMA sluoksnis dengia grafeno sluoksnį, išdėstytą ant padėklo, apimantis šią operacijų seką:

- PMMA sluoksnį apšvitina gilia-ultravioletine šviesa (DUV), siekiant palengvinti PMMA sluoksnio pašalinimą nuo grafeno paviršiaus,
- foto-apšvitintą PMMA sluoksninį ant grafeno/padėklas apdoroja siekiant jį pašalinti,
- nuvalytą grafeno sluoksnį, išdėstytą ant padėklo, džiovinama azoto dujų sraute besiskiriantis tuo, kad apšvitinimą atlieka UV-C spektro ruožo šviesa, o minėtą apdorojimą atlieka ryškinant apšvitintą PMMA sluoksninį alkoholio/dejonizuoto vandens mišinyje.

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad visas PMMA sluoksnio plotas priklausomai nuo sluoksnio storio yra apšvitinamas 2-6 valandas su žemo slėgio gyvsidabrio garų UV-C lempa, kurios spinduliavimo spektras yra ribose nuo 100 iki 280 nm, geriausiai ties $\lambda=253.7$ nm.

3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad apšvitintas PMMA sluoksnis ryškinamas izopropanolis/vanduo mišinyje, kuriame santykis izopropanolis/vanduo yra ribose nuo 70:30 iki 75:25 (tūrio).

4. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad apšvitintas PMMA sluoksnis ryškinamas alkoholio/dejonizuoto vandens mišinyje, kuris gali būti pasirinktas iš grupės apimančios šiuo mišinius: metanolis:vanduo, etanolis:vanduo, izopropanolis:vanduo.