

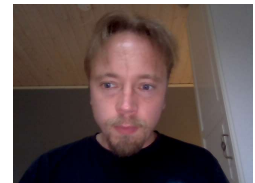


# Tillverkning av Nanostrukturer och Platta Material

## Nanomaterial Föreläsning 3/4

Andreas Dahlin

[adahlin@chalmers.se](mailto:adahlin@chalmers.se)  
<http://www.adahlin.com/>



2021-05-25

Kemi & Material



## Översikt

Många moderna material är mycket tunna. De har liten "höjd" i förhållande till "längd" och "bredd". De är i det närmaste tvådimensionella (platta).

Ofta har platta material någon sorts nanostruktur som ger dem speciella och viktiga egenskaper. Nanostrukturer tillverkas genom kombinationer av tre principiella processer:

- *Litografi* (att bilda mönster).
- Deponering eller tillväxt av tunna skikt (filmer).
- Etsning.

Ni ska senare få försöka lista ut hur vissa strukturer byggdes utifrån bilder.

Till sist kollar vi in några exempel på fräcka tillämpningar av platta material!

2021-05-25

Kemi & Material



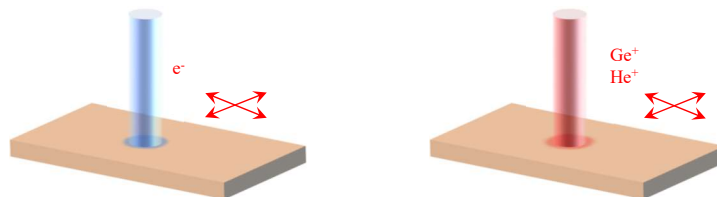


## Seriell Nanolitografi

Fokuserade strålar av elektroner eller joner ”skriver” vilket mönster som helst.

*Seriell* metod, alltför långsamt för att mönstra stora ytor (högst typ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), inte relevant för att tillverka större platta material.

Kan dock användas för att undersöka hur materialegenskaper beror på strukturen på nanoskala.



2021-05-25

Kemi &amp; Material



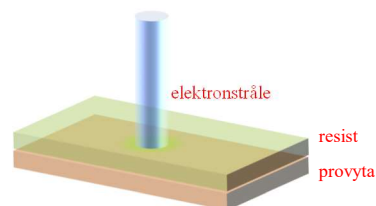
## Elektronstrålelitografi

Elektroner emitteras från ett material i vakuum när termiska energin överstiger utträdesfunktionen och fokuseras av magnetiska ”linser” (som i elektronmikroskopi).

Mönstret skrivs i en s.k. *resist*, en tunn polymerfilm som provytan täcks med. En *framkallning* görs sedan i lämpligt lösningsmedel.

*Positiv* resist blir mer löslig efter exponering för elektroner.

*Negativ* resist blir mindre löslig av elektronerna.



2021-05-25

Kemi &amp; Material





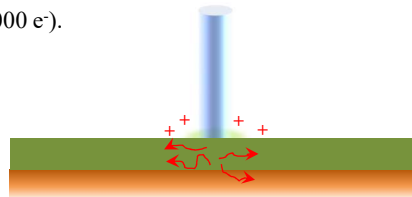
## Upplösning

Elektronstrålelitografi är den bästa tekniken när man vill tillverka de allra minsta strukturer i godtycklig form.

Det är relativt enkelt att generera en fokuserad stråle på  $\sim 1$  nm. Problemen är istället:

- Sekundära elektroner genereras och sprids.
- Uppladdning av provet.
- "Shot noise" vid tillräckligt små doser ( $\sim 1000$  e<sup>-</sup>).

Typisk upplösning  $\sim 10$  nm.



2021-05-25

Kemi &amp; Material



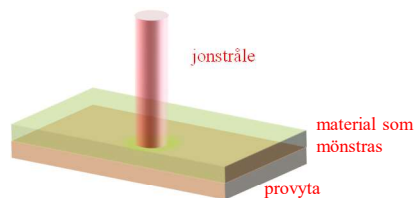
## Jonstrålelitografi

En källa avger joner som accelereras i starka fält mot provet. Fokuserad stråle som dock är större än för elektroner.

Strålen är en "nanoborr", atomer slås ut av jonernas höga energi (ej kemisk reaktion).

Ga<sup>+</sup> kan stanna kvar i materialet. He<sup>+</sup> är bättre men borrar långsamt.

Används ofta till att "skära sönder" prov (kombineras gärna med elektronmikroskopi) snarare än litografi.



2021-05-25

Kemi &amp; Material





## Fotolitografi

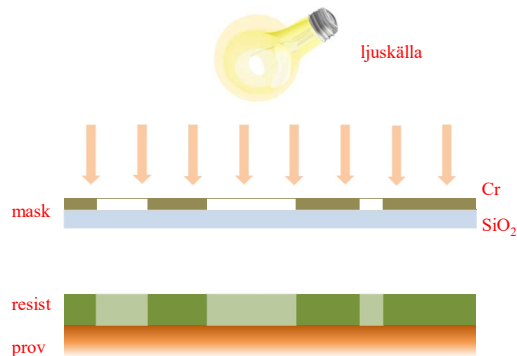
Standardiserad metod för industrin.

Exponera resist för ljus genom en *mask*.  
Lös sedan upp exponerad resist.

Ultraviolett ljus ger högst upplösning.

Väldigt bra för mikroskala (1-100  $\mu\text{m}$ ),  
även möjligt på nanoskala (<100 nm)  
med olika "trick".

*Parallel* process för stora areor!



2021-05-25

Kemi & Material

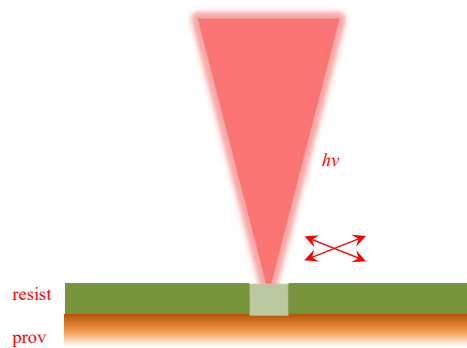


## Laserlitografi

Skriv mönster seriellt direkt i resist utan mask med fokuserad ljusstråle.

Samma princip som elektronstråle och positiv resist.

Smidigt för att snabbt tillverka valfritt mönster men främst på mikroskala.



2021-05-25

Kemi & Material

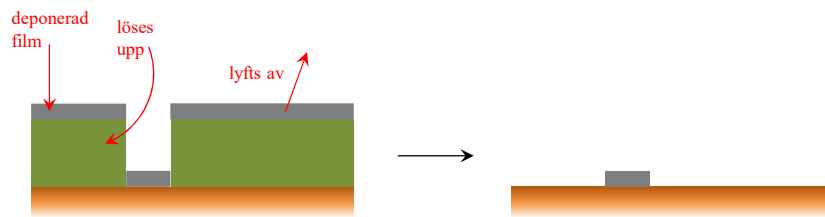




## Lift-Off

Efter framkallningen och diverse andra steg så tar man vanligtvis även bort det som återstår av resisten. Ofta används ett andra lösningsmedel.

Processen kallas oftast "lift-off".



2021-05-25

Kemi &amp; Material

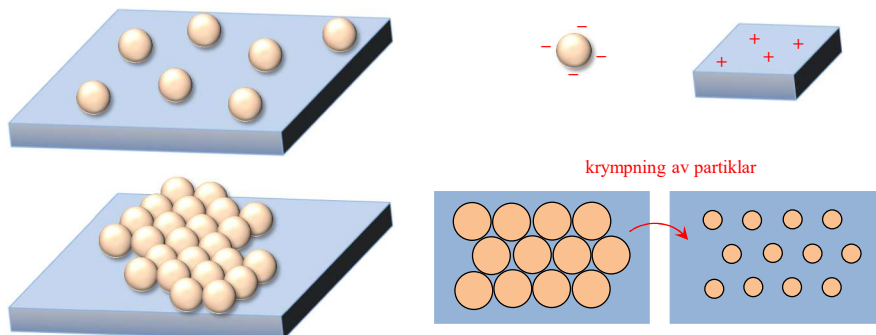


## Kolloidal Litografi

Elektrostatisk adsorption av kolloider, oftast polystyren, över jättestora areor!

Utnyttja kolloiders tvådimensionella kristaller (hexagonal ordning över längre avstånd).

Alternativt låt dem adsorbera från lösning tills ytan är täckt (viss ordning).



2021-05-25

Kemi &amp; Material





## Video: Spontan Formation av Kolloidalt Mönster

2021-05-25

Kemi &amp; Material



11

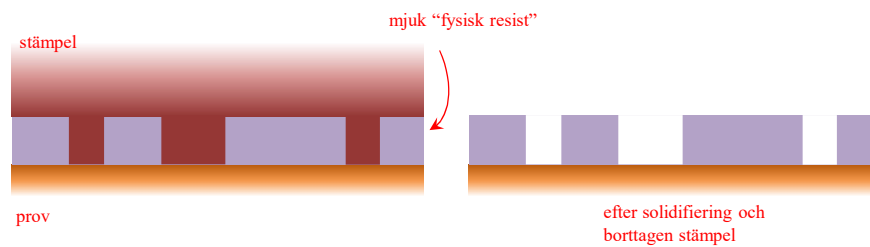
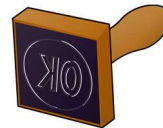


## Nanostämpling

Tryck stämpel mot mjukt material på ytan. Solidifiera med t.ex. värme.

Stämpelns mönster kan göras med t.ex. elektronstråle.

Stämpeln återanvänds vilket möjliggör snabb tillverkning.



2021-05-25

Kemi &amp; Material



12

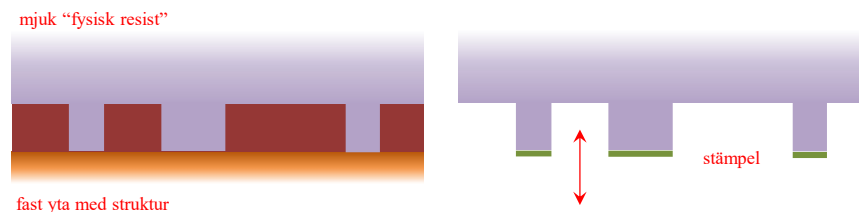


## Mjuka Stämplar

Man kan även gjuta själva stämpeln i ett mjukt material genom omvänd process.

Stämpeln kan sedan överföra vissa sorters molekyler i ett mönster till en yta genom att doppas och tryckas. Mest intressant för mönstrad ytmodifiering.

Även ett sätt att generellt mönstra mjuka material reproducerbart!



2021-05-25

Kemi &amp; Material



13



## Deponering av Tunna Skikt

Viktiga fysikaliska egenskaper hos tunna filmer:

- *Ytråhet.*
- *Uniformitet* över stora areor.
- Mekanisk spänning.
- Kristallin struktur.

Kemisk sammansättning också viktig förstås!

Ytråhet mäts vanligen med atomkraftsmikroskopi (nästa föreläsning) eftersom det krävs en väldigt vass spets.



2021-05-25

Kemi &amp; Material



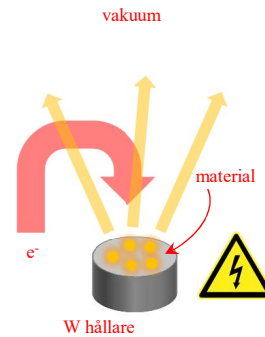
14



## Fysisk Ångdeponering

Enkel förångning i vakuumkammare.  
Materialet sprutar ut från källan som värms upp med ström eller elektronstråle.

- Starkt *direktionell* deposition.
- Tjockleksmätare brevid provet, kräver densiteten hos materialet.
- Fel i tjocklek <10%, ofta behövs ~10 nm för ett kontinuerligt tunt skikt.
- Funkar för metaller (smälter först), och även mineraler (sublimerar).
- Bra uniformitet!



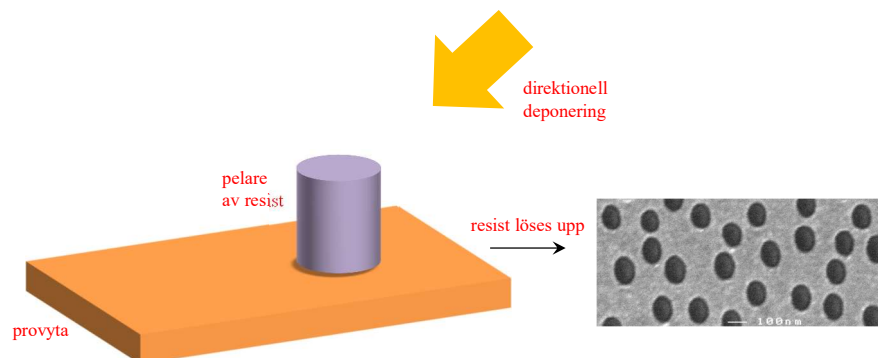
2021-05-25

Kemi &amp; Material



## Listigt Utnyttjande av Direktionalitet

Deponering i vinkel på mönstrade ytor ger fler möjligheter...



2021-05-25

Kemi &amp; Material





## Kemisk Ångdeponering

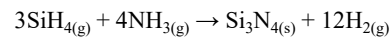
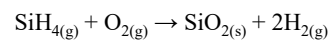
Materialet bildas av reaktiva gaser och deponeras överallt i kammaren.

Ibland används en plasma för att driva reaktionerna.

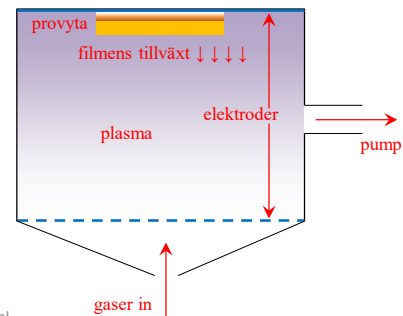
Svagt direktionell metod. Sämre uniformitet än för fysisk ångdeponering.

Kräver uppvärmning, men relativt lite (200-400 °C).

Vanliga exempel, kiseloxid och kiselnitrid:



Dock inte perfekta reaktioner, t.ex. en del H kvar i  $\text{Si}_3\text{N}_4$  filmer.



2021-05-25

Kemi &amp; Material



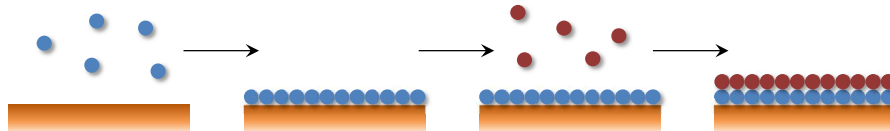
17



## Atomlagerdeposition

Specialfall av kemisk ångdeponering, mycket långsam och kontrollerad.

- Oftast tillsätts olika gaser efter varandra!
- Extrem precision i tjocklek (bästa möjliga).
- Ingen direktionalitet, skiktet följer strukturen helt.
- Diverse gaser och reaktioner, vanligast  $\text{SiO}_2$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$  skikt.



2021-05-25

Kemi &amp; Material

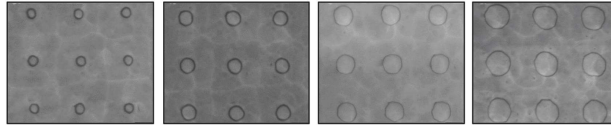


18

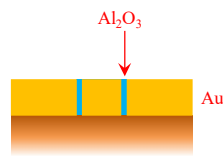


## Utnyttjande av Icke-Direktionell Deposition

Strukturer med vertikala  $\text{Al}_2\text{O}_3$  skikt <10 nm omringade av Au.



Yoo et al. *Nano Letters* 2016



2021-05-25

Kemi & Material



19



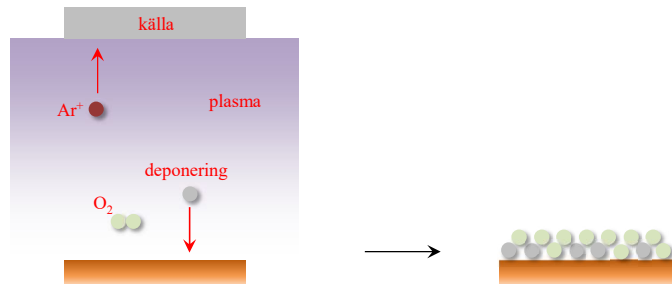
## Sputtring

En plasma med Ar får atomer från en källa att lossna och flyga iväg mot provet.

Om  $\text{O}_2$  inkluderas kan materialet som deponeras bilda oxid samtidigt.

Ganska direktionell, beroende på avståndet mellan prov och källa.

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ...



2021-05-25

Kemi & Material



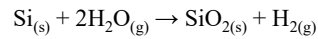
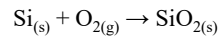
20



## Tillväxt av Tunna Filmer

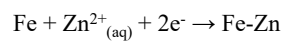
I vissa kemiska metoder växer snarare en tunn film på ytan än ”deponeras”.

Ett exempel är termisk oxidering av kisel genom uppvärmning till ~1000 °C:



O<sub>2</sub> diffunderar nedåt i (det fasta) materialet och tillväxten fortsätter.

*Elektrokemisk* tillväxt kan användas på alla ledande ytor för att lägga på tunna skikt. Vanligt exempel är galvanisering av järn med zink för rotskydd:



<http://www.wisegeek.com/>

2021-05-25

Kemi & Material



21

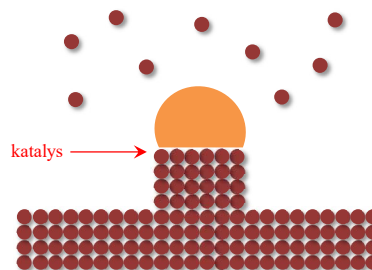


## Epitaxi (Kortfattat)

*Epitaxi* innebär tillväxt av kristallina tunna filmer från gasfas eller vätska.

Kristalliniteten uppkommer helt enkelt ifrån den som redan finns på ytan och samma material växer och blir större.

Man kan få tillväxten att endast ske på delar av ytan...



2021-05-25

Kemi & Material



22

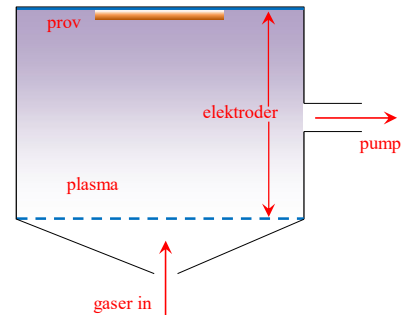


## Plasmaetsning

Elektriska fältet joniserar atomer i gasfas så att positiva joner bildas. Dessa reaktiva joner accelereras mot provet. Kallas ofta *torretsning*.

Vanliga gaser (kan blandas):

- CF<sub>4</sub>
- CHF<sub>3</sub>
- O<sub>2</sub>
- Ar
- Cl<sub>2</sub>
- SF<sub>6</sub>



2021-05-25

Kemi &amp; Material

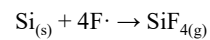


23



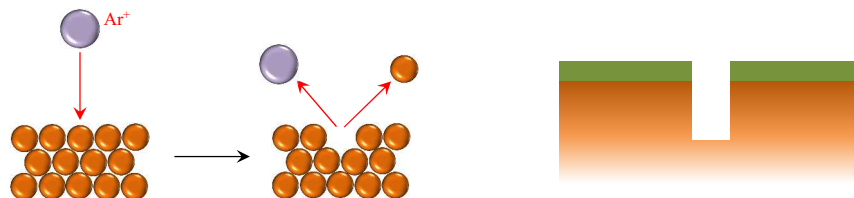
## Reaktiva Joner och Radikaler

Två möjliga processer: Jonerna ”slår ut” materialet (fysisk etsning, joner, oftast Ar<sup>+</sup>) eller reagerar med materialet (kemisk etsning, radikaler):



I båda fall blir etsningen *anisotrop* (riktad) eftersom jonerna accelereras mot ytan.

Vid fysisk etsning måste materialet ta vägen någonstans, man kan få *sekundär deposition*.



2021-05-25

Kemi &amp; Material

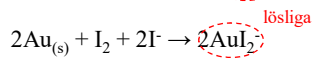
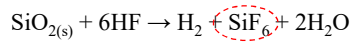


24



## Våtetsning

Någon kemikalie i lösning etsar materialet på ytan. Exempel för kiseldioxid och guld:



Halogenjoner har hög affinitet för metaller!

Etsningen brukar vara i stort sett helt *isotrop* - lika snabb i alla riktningar.

Mycket enklare än att generera en plasma!

Brukar ge bättre *selektivitet* än torretsning.



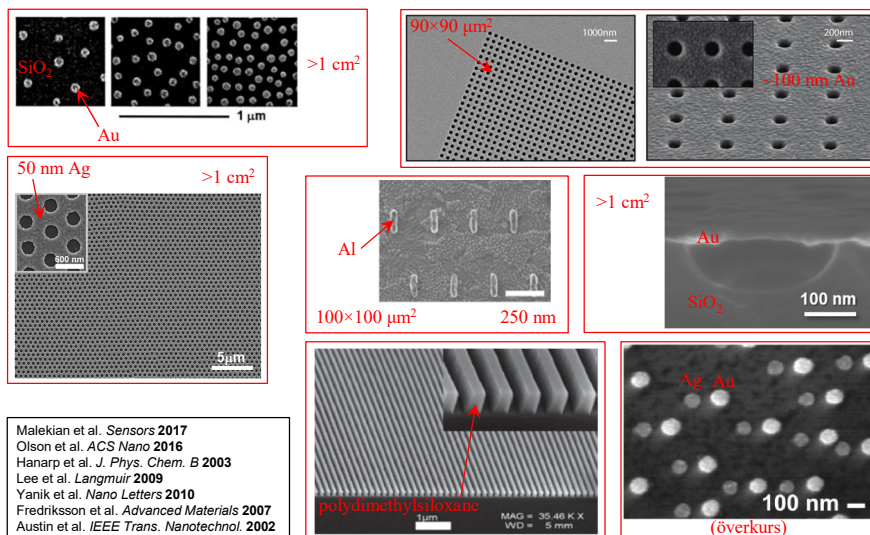
varning för HF

2021-05-25

Kemi & Material



## Övningar: Hur Tillverkades Strukturerna?



2021-05-25

Kemi & Material

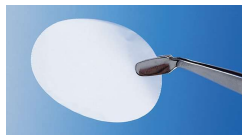




## Spåretsade Membran

Mer eller mindre väldefinierade porer (kanaler) genom membran av polykarbonat eller polyethylene terephthalate.

En källa skickar ut joner med hög energi som går igenom materialet. Man etsar sedan där jonerna lämnat sina spår.

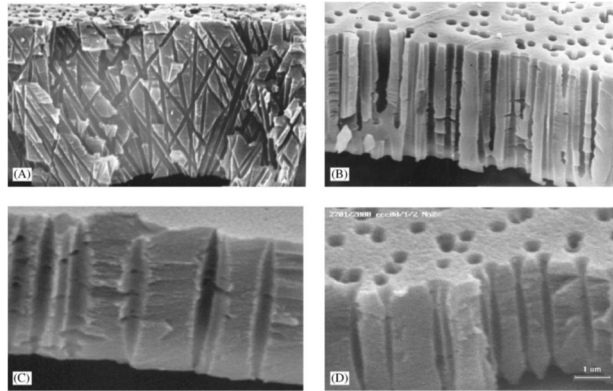


~100  $\mu\text{m}$  tjockt

**SIGMA-ALDRICH**  
A Part of Merck

Apel  
Radiation Measurements 2001

2021-05-25



Kemi & Material

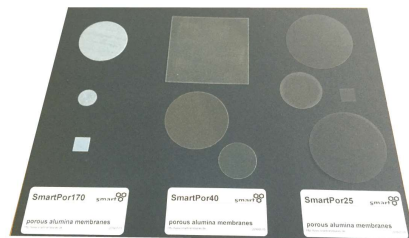


27



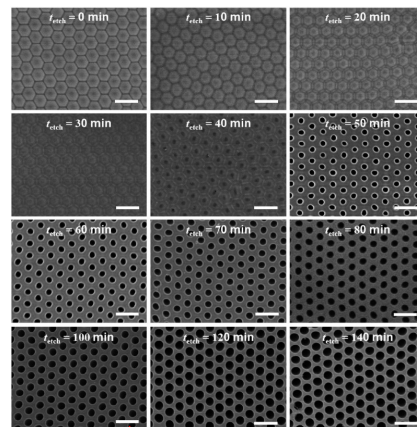
## Porösa $\text{Al}_2\text{O}_3$ Membran

Elektrokemisk anodisering av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Komplicerad process som kan ge hexagonalt ordnade porer i ett (fragilt) membran.



**smart**  
MEMBRANES

Han et al.  
ACS App. Mater. Inter. 2013



2021-05-25

Kemi & Material

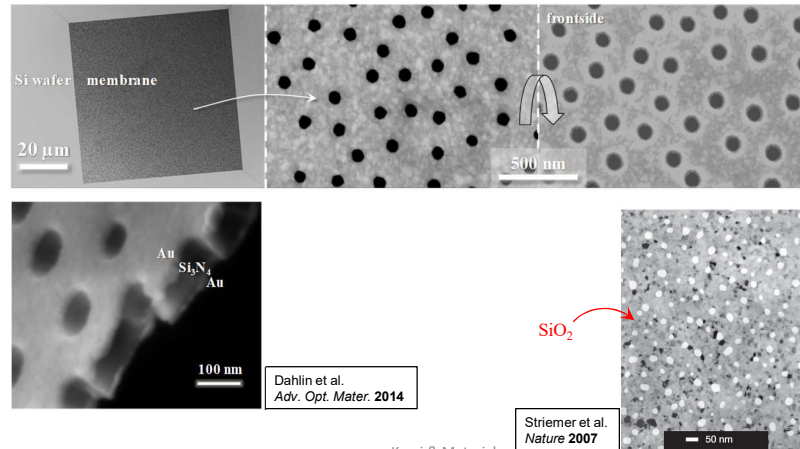


28



## Supertunna Kiselmembran

Tunnare membran ökar diffusiv flux! Totalt nanometer i tjocklek, över  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  area. Upprätthålles av ett Si chip där de bildar ett "fönster".



2021-05-25

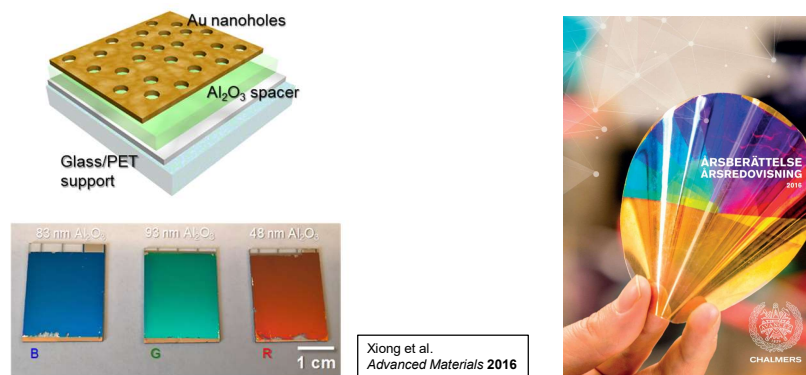
Kemi &amp; Material



## Optiska Metamaterial

Metamaterial byggs upp av någon "strukturell enhet", vanligtvis på nanoskala, istället för bara atomer eller molekyler.

När enheten är mindre än ljusets våglängd uppstår speciella optiska egenskaper.



2021-05-25

Kemi &amp; Material

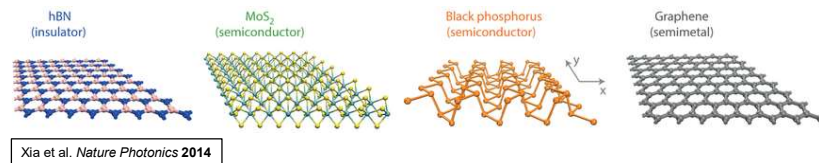




## 2D Material

De “plattaste” materialen är *2D material*, endast en atom i tjocklek och kristallina.

Mycket stort forskningsintresse senaste åren!



2021-05-25

Kemi &amp; Material

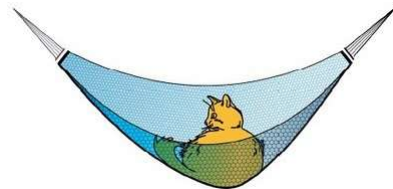
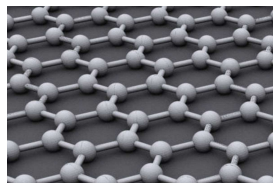


31



## Grafen

- 2D material med hexagonalt ordnade kolatomer.
- Starkaste material som finns. Youngs modul 1 TPa.
- Elektriskt ledande och transparent.
- Hydrofobt och oigenomträngligt för gaser och vätskor.
- Kan dock fortfarande inte produceras i stor skala utan defekter...



2021-05-25

Kemi &amp; Material



32



## Chalmers MC2 Nanotekniklaboratoriet

---

Ett av de största och bästa renrumslabben i Europa!

Alla metoder vi nämnt kan göras och många fler!

Jätteskoj och jättedyrt!

# MC2

