

Аннотация

Целью работы является создание установки масочной литографии на основе оптического микроскопа с микронным разрешением для работы с 2D-материалами и Ван-дер Ваальсовыми гетероструктурами.

Работа содержит обзор распространенных методов литографии и описание созданной установки масочной литографии. Компактные размеры установки позволяют разместить ее в перчаточный бокс для работы с двумерными кристаллами, для которых воздействие воздуха критично. Было продемонстрировано предельное разрешение и точность совмещения порядка микрометра, для чего была изготовлена калибровочная структура, а также контакты к образцам графена. Область равномерной засветки за одну экспозицию составила порядка одного квадратного сантиметра, что было подтверждено на примере изготовления элемента кинетической индуктивности. Предложены способы развития методики, в частности получения субмикронного разрешения.

Содержание

1	Введение	4
2	Обзор основных методов литографии	6
2.1	Электронная литография	6
2.2	Фотолитография	8
2.2.1	Лучевая фотолитография	8
2.2.2	Контактная масочная литография	9
2.2.3	Проекционная масочная фотолитография	9
3	Микромасочная литография	11
3.1	Создание шаблонов	12
3.2	Микромасочная литография как дополнительная возможность установки сборки Ван-дер-Вальсовых гетероструктур	13
3.3	Перспективы	14
4	3 Примеры использования установки масочной литографии	16
4.1	3.1 Тестовая структура	16
4.2	Графен	18
4.2.1	Экспериментальная методика	18
4.2.2	Транспортные измерения	21
4.3	Детектор кинетической индуктивности. Меандр	21
5	Заключение	23
	Список литературы	24

1 Введение

Благодаря развитию технологии физика 2D-материалов и Ван-дер Ваальсовых гетероструктур за последние годы выросла в огромный раздел науки. Интерес сообщества обусловлен тем, что практически все направления, например оптоэлектроника [1], магнетизм [2], сверхпроводимость [3], биомедицина [4] и другие, будучи реализованы в атомно-тонких слоях, оказываются новыми и перспективными для приложений. На основе 2D материалов создаются такие устройства как химические сенсоры [5], детекторы излучения [6], светодиоды [7], кубиты [8] и многое другое.

Большинство прототипов новых устройств на основе двухмерных материалов создается из чешуек микрометрового размера, размещенных на подложках размером $\sim 1 \times 1 \text{ см}^2$. Чаще всего чешуйки получают с использованием метода механического расслаивания [9–11], который применим практически к любому материалу и дает двумерные кристаллы высочайшего качества. Другие методы изготовления, например, расслоение в жидкой фазе [12] или химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [13] позволяют получать чешуйки микрометрового и даже сантиметрового размера, но, как правило, более низкого качества.

Литография – неизбежный этап при изготовлении устройств. Она необходима для создания мезоструктур, контактов, электродов затвора и т.д. Существует много видов литографии. Например, литография со сканирующим зондом [14], наноимпринт [15], интерференционная литография [16], литография по трафаретной маске [17] и т. д. Однако большинство этих методов слишком сложны при решении задач, связанных с 2D-материалами. Поэтому для чешуек стандартного размера большинство литографических процессов выполняется с использованием либо лучевой (электронной или лазерной), либо оптической масочной литографии, которые являются более простыми способами.

Электронно-лучевая литография достаточно дорогостоящая и времязатратная технология. Она требует трудоемкой предварительной подготовки: изготовления системы меток на подложке, создания шаблона и совмещения его с образцом. Оптическая литография с контактной маской менее времязатратная, выполняется с помощью совмещения маски и образца. Она удобна для создания множества идентичных структур. Коммерчески доступные установки масочной литографии предназначены для довольно больших (2-6 дюймовых) масок и пластин, поэтому они включают механическую систему позиционирования с высокой точностью и оптику для равномерного освещения по всей площади пластины. Вышеуказанные факторы определяют большую стоимость и размер установки.

Другая проблема, характерная для 2D-материалов, – это деградация подавляющей части из них на воздухе [18, 19]. Для минимизации воздействия воздуха на образец используется инкапсуляция 2D-образца между слоями hBN (Нитрид бора с гексагональной решёткой) в инертной атмосфере [19–21]. Недавно установки с литографией стали помещать в перчаточный бокс с инертной атмосферой [22, 23]. Такое сочетание, способствует защите образца от деградации, но делает литографию еще дороже и сложнее.

В данной работе предлагается решение вышеупомянутых проблем: установка масочной литографии с микронным разрешением на основе оптического микроскопа, дополненная ручным XYZ Θ -столиком, УФ-диодом и источником тока. Она позволяет сократить время процесса литографии, является компактной и может быть легко интегрирована в перчаточный бокс.

2 Обзор основных методов литографии

Литография – это технология для получения структур произвольной конфигурации на подложках. Как правило, процесс литографии начинается с того, что на предварительно очищенную подложку наносится резист. Обычно для этого используется метод центрифугирования. Далее происходит воздействие (засветка, локальный нагрев и др.) на резист в желаемой области. В зоне воздействия полимерные цепи резиста разрываются (для позитивного резиста), что приводит к большой растворимости в химическом растворе – проявителе. После проявления остается не засвеченная область резиста, которая служит защитным слоем для следующих процессов, таких как напыление или травление. Заключительной процедурой является удаление остатков резиста (рис. 1). Процесс литографии может производиться несколько раз, при этом осуществляется совмещение элементов.

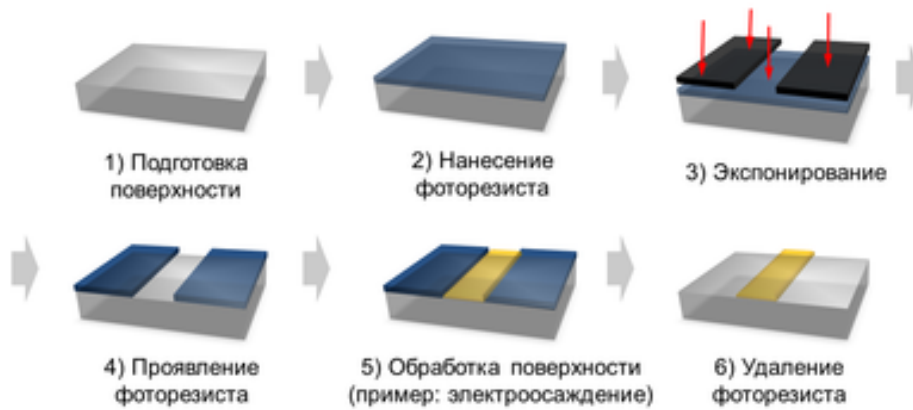


Рис. 1: Этапы литографии

Длина волны излучения определяет предельно допустимое разрешение литографии, то есть размер минимального элемента. При работе с 2D материалами наиболее распространены два вида литографии – фотолитография и электронная литография. В фотолитографии засветка резиста производится на длине волны (180-405 нм), в электронной литографии для засветки используется электронный пучок, где длина волны электронов зависит от ускоряющего напряжения и обычно составляет доли нанометра [24].

2.1 Электронная литография

Электронная литография (ЭЛ) – процесс, в котором экспонирование подложки производится движущимся относительно нее фокусированным пучком электронов. ЭЛ позволяет создавать рисунок с нанометровым разрешением. Схематически электронный литограф показан на рис. 2. Он состоит из источника электронов, системы фокусировки из электро-магнитных линз, бланкера и подвижного столика.

Источником электронов является катод, в роли которого часто выступает тонкая нить W или LaB₆ и тд. [26]. Для источников электронов желательно иметь высокую интенсивность (яр-

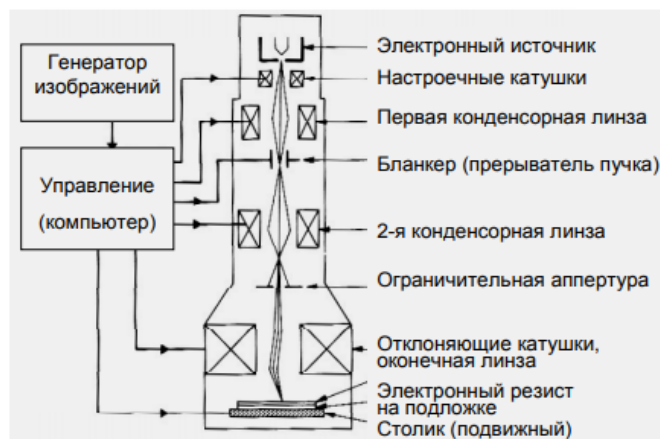


Рис. 2: Формирование электронного пучка [25]

кость), однородность, небольшой размер пятна, хорошую стабильность (энергетическая дисперсия электронов минимальна) и длительный срок службы. Высокая интенсивность необходима для увеличения скорости реакции с резистом и, таким образом, более короткого времени воздействия и более высокой производительности. Небольшой размер пятна электронов позволяет использовать минимальное количество линз в колонне, что делает ее менее сложной и позволяет достичь более высокого разрешения. Также желателен узкий энергетический разброс электронов, так как энергия электронов явно связана с длиной волны.

Нить катода нагревается с помощью переменного тока, что приводит к испусканию электронов. Контролируя температуру нити, можно регулировать ток пучка электронов. Характерная температура для вольфрамовой нити 1800 градусов. Пучок электронов отклоняется и фокусируется с помощью магнитных линз. Для уменьшения размера пучка фокусное расстояние линзы должно быть как можно меньше, соответственно ток и количество витков у катушки (магнитной линзы) – как можно больше. Для избегания сильного нагрева системы и изменения сопротивления материала, из которого изготавливаются магнитные линзы, применяется водяное охлаждение. Для исключения столкновения электронов с молекулами газа, колонну микроскопа откачивают. Достаточно поддерживать давление 10^{-6} мм рт. ст., так как длина пробега молекул воздуха при таком давлении порядка 1 метра.

На практике разрешение ЭЛ ограничивается не длиной волны электрона, а свойствами фокусирующей колонны (точностью фокусировки, размером пучка, абберациями магнитных линз) и (в большинстве случаев) рассеянием в резисте [26].

Из-за высокого разрешения (менее 10 нм) электронная литография используется для создания высококачественных шаблонов и наноструктур на подложке для исследовательских целей [27,28]. Недостатки электронной литографии – это медленная скорость засветки, необходимость предварительного создания меток совмещения и высокая стоимость.

2.2 Фотолитография

Фотолитография (оптическая литография) – широкоиспользуемая технология, позволяющая изготавливать структуры на подложке с разрешением до нескольких десятков нанометров [29,30]. Данная технология успешно применяется в промышленных целях. Для значительной части исследовательских процессов такое высокое разрешение не требуется, используются более простые установки лучевой и масочной фотолитографии с разрешением около микрометра.

2.2.1 Лучевая фотолитография

В лучевой фотолитографии экспонирование осуществляется с помощью сканирующего лазерного луча, который фокусируют на поверхность фоторезиста через микрообъектив. Сканирование зачастую осуществляется подвижным столиком. Наблюдение подложки производится через тот же объектив, что и засветка, только в красной области спектра. Предлагаемые готовые установки лазерной литографии имеют разрешение порядка микрометра, скорость экспонирования до 100 мм^2 в мин, что в разы быстрее электронной литографии и точность совмещения от 200 нм (рис. 3) [<https://heidelberg-instruments.com/>]. Так же как и в электронной литографии для точного совмещения необходима система меток, которая изготавливается заранее. Данная технология широко применяется при работе с 2D-материалами случайной формы для создания контактов, мезаструктур и электродов затвора.

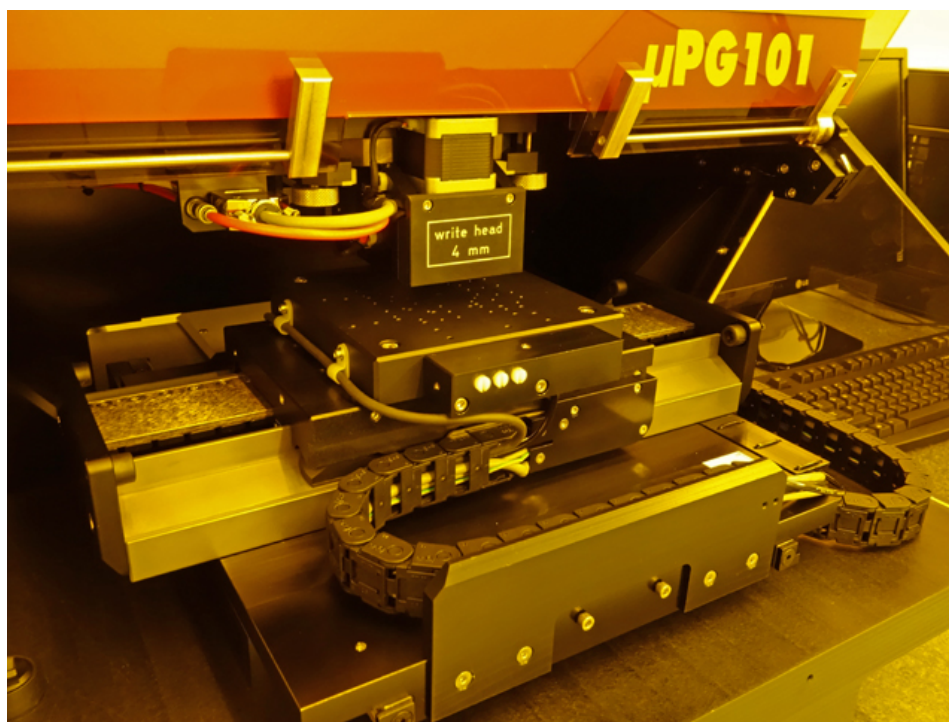


Рис. 3: Установка лазерно-лучевой литографии Heidelberg uPG 101.

2.2.2 Контактная масочная литография

В контактной масочной литографии структура формируется при помощи засветки через маску, которая находится в контакте с подложкой. Подложка с образцом закрепляется на столике с помощью вакуумного держателя. Маску подводят к образцу, производят совмещение и экспонирование (засветку). Основным преимуществом масочной литографии перед лучевой является то, что время засветки составляет несколько десятков секунд, при этом засвечивается сразу вся маска. К недостаткам масочной литографии относится изнашивание маски за счет механического трения с подложкой, это может приводить к появлению различных дефектов. Еще одной особенностью масочной литографии является уменьшения разрешения за счет небольшого зазора между маской и подложкой, так как поверхность резиста и маски не является идеально ровной и контакт происходит локально в выступающих областях, тогда как между подложкой и углубленными зонами остается зазор. Для решения проблемы с зазором используют более эластичные маски, например, изготовленные из полидиметилсилоксана (PDMS) [31].

Контактная масочная литография удобна для создания множества идентичных дизайнов. Коммерческие установки масочной литографии обычно предназначены для работы с достаточно большими шаблонами (2-6 дюйма и больше), это накладывает высокие требования на точность механического совмещения и оптическую систему для равномерной засветки всей площади пластины. При работе с 2D-материалами эти характеристики избыточны, поскольку образцы являются достаточно маленькими (100 мкм) и габариты дизайна структуры не превосходят нескольких миллиметров.

2.2.3 Проекционная масочная фотолитография

Проекционный литограф представляет из себя оптическую систему, которая позволяет получать уменьшенное изображение маски. Обычно фотошаблон помещается вместо диафрагмы микроскопа, за счет этого маска находится в оптической плоскости, сопряженной с подложкой на предметном столике микроскопа. Это позволяет фокусировать изображение маски, когда сама подложка находится в фокусе. Свет, проходя через маску и объектив, засвечивает фоторезист на подложке. Рисунок, перенесенный с маски на фоторезист, уменьшается за счет прохождения через объектив линзы микроскопа.

В статье [32] была собрана установка проекционной литографии из коммерчески доступного микроскопа Leica DMRX. Им удалось достичь разрешение 0.6 мкм с увеличением маски в 25 раз. Основное преимущество проекционной литографии над контактной заключается в том, что маска не контактирует с резистом, что сильно увеличивает срок ее службы и облегчает процедуру совмещения. Существенным недостатком данной установки является то, что область, в которой изображение может быть получено, ограничена кругом с радиусом 100 мкм из-за неравномерной интенсивности света и оптических искажений элементов по краям маски.

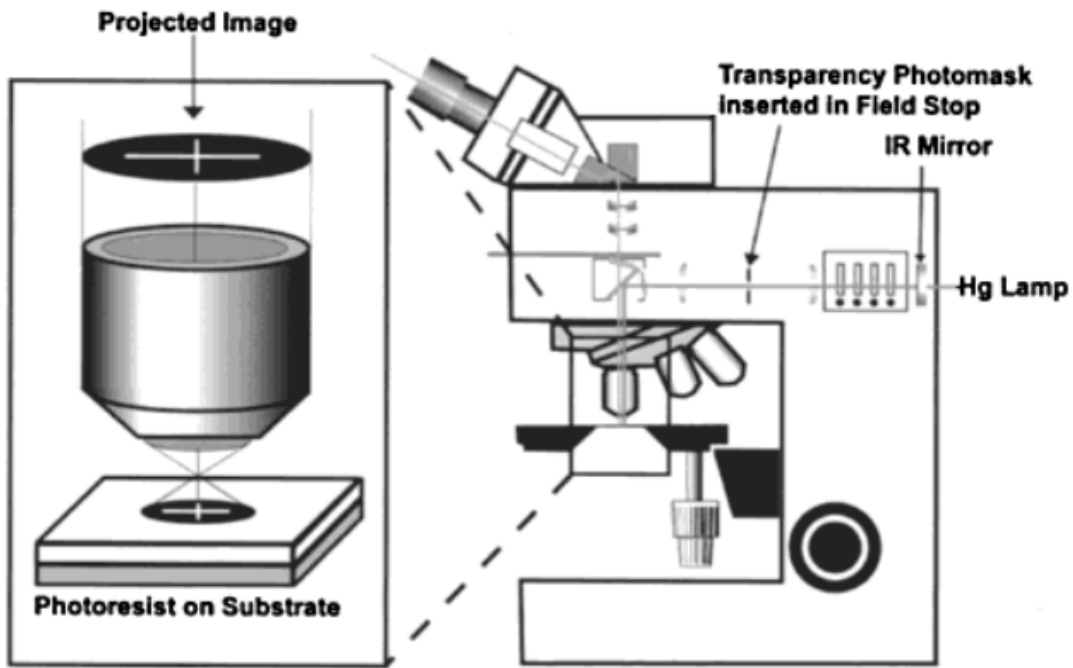


Рис. 4: Схема установки проекционной литографии на основе лабораторного микроскопа [32]. Фотошаблон помещается вместо диафрагмы микроскопа. Свет проходит через маску и объектив и экспонирует фоторезист на подложке. Структура, перенесенная с маски на подложку, уменьшается под действием объектива.

3 Микромасочная литография

Предлагаемая в настоящем дипломе установка микромасочной литографии представляет из себя дополнение к оптическому микроскопу. Данная установка позволяет покрыть большинство литографических задач на чешуйках двумерных материалов с микронной точностью. Процедура совмещения и экспонирования занимает всего несколько минут. Установка имеет компактные размеры, это позволяет ее легко встраивать в перчаточный бокс для избегания контакта образца с воздухом.

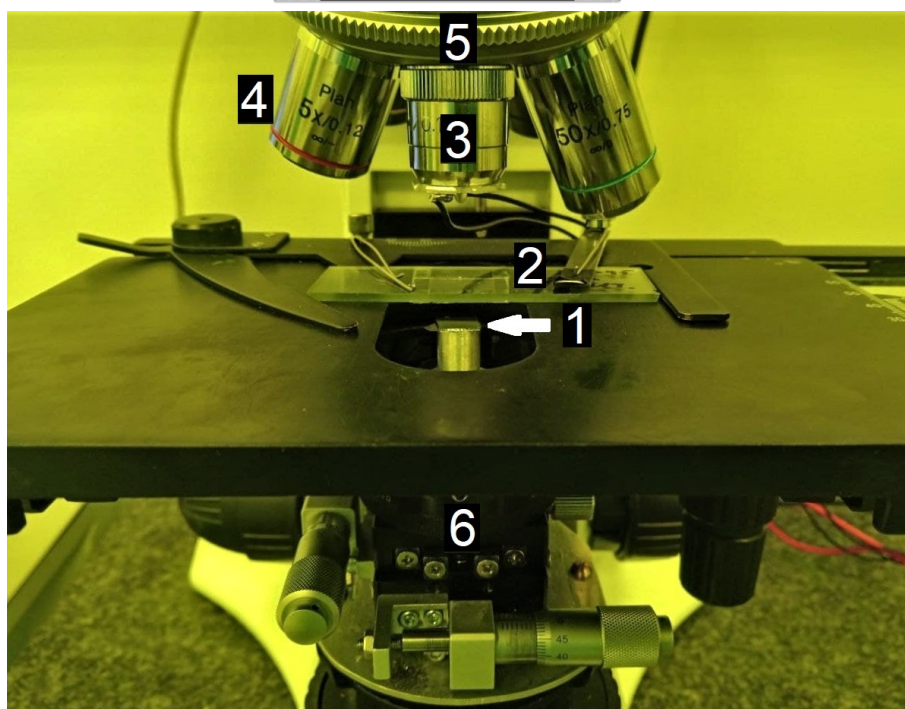
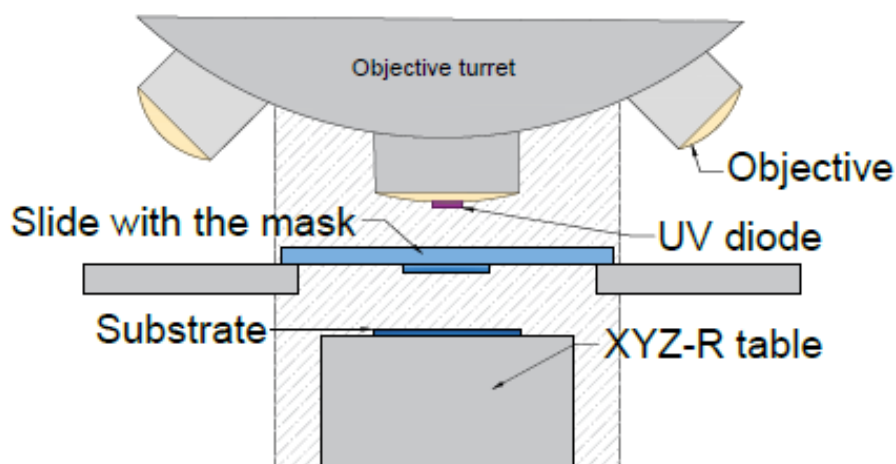


Рис. 5: Схема и фото установки. 1 - Подложка с образцом, прикрепленная с помощью скотча к XYZ θ столику, 2 - стекло с маской, 3 - UV диод, 4 - линза с увеличением х5, 5 - турель микроскопа, 6 - XYZ θ столик.

На рис. 5 представлена принципиальная схема и фотография установки. Установка основана на металлографическом микроскопе, в котором освещение образца производится сверху.

К одному из объективов микроскопа на турели с помощью двустороннего скотча прикреп-

ляется УФ-диод. Подложка с образцом также с помощью двустороннего скотча крепится на подвижный хуэ стол. Маска закрепляется на столике микроскопа стороной с напыленным хромом вниз, чтобы уменьшить зазор между слоем хрома и образцом для избегания дифракционных эффектов при засветке. Образец и маска наблюдаются в микроскоп. Сначала микроскоп фокусируется на уровне слоя хрома маски, далее при помощи хуэ-столика покрытая резистом подложка перемещается в необходимое место. Используется план объектив с большим рабочим отрезком (~ 10 мм).

За счет использования объективов с небольшим увеличением (5x-20x), обладающих большой длиной фокусировки, можно четко наблюдать маску и подложку одновременно до механического касания. После этапа совмещения, каретка с объективом переключается на УФ-диод, и происходит засветка. В данной установке мощность на диоде и расстояние между диодом и подложкой поддерживаются постоянными. Это означает, что оптимизации подвергается только время засветки и параметры резиста: его марка, обороты спинера, время и температура сушки. Время засветки для всех используемых резистов (1512HS, ФП-2506, ФПН-20-ИЗО) составляет 6-10 с и для каждого случая подбиралась экспериментально.

Совмещение маски с образцом требует несколько минут. Если использовать готовую маску, то все литографические процессы: нанесения резиста, задубливание, совмещение, засветка, проявление занимают около 10 минут.

Полученное разрешение установки составило 2 мкм (раздел 3.1). Точность совмещения также составила 2 мкм (раздел 3.2). Также с помощью установки микромасочной литографии был изготовлен элемент кинетической индуктивности, размеры всей структуры составили 4000x6000 мкм (раздел 3.4). Данный образец демонстрирует, что засветка области порядка 1 см² не вызвала искажений и ухудшения разрешения.

3.1 Создание шаблонов

Для создания маски (шаблона) использовалось предметное стекло оптического микроскопа в качестве основы: рис. 6 (а). Для очистки поверхности стекла использовался ацетон, пропанол, деионизованная вода и продувка сухим воздухом. Далее с помощью установки термического напыления в вакууме было нанесено около 100 нм хрома: рис. 6 (б). После аналогичной процедуры очистки предметное стекло со слоем хрома покрывалось резистом 1512HS. Параметры нанесения резиста: спинер - 4000 об/мин, 1 мин; сушка - 100 °С, 1 мин. С помощью установки оптической лазерной литографии засвечивалась необходимая структура и проявлялся резист, для чего использовался проявитель п238мф в течении 15 сек. Затем, протравливается металл (рис. 6 (с)) в растворе:

аммиачная селитра: хлорная кислота: бидистиллированная вода = 10.9% : 4.25% : 84.85.%

Остатки резиста удалялись ацетоном.

Был изготовлен набор масок с некоторым шагом по размеру (рис. 6 (d)), который покрывает потребность в литографии контактов для большинства обнаруживаемых на подложке флейков.

Это дает возможность не изготавливать уникальную маску для образца, а сразу переходить к литографии. Таким образом, процесс литографии занимает меньше времени, и образец меньше деградирует.

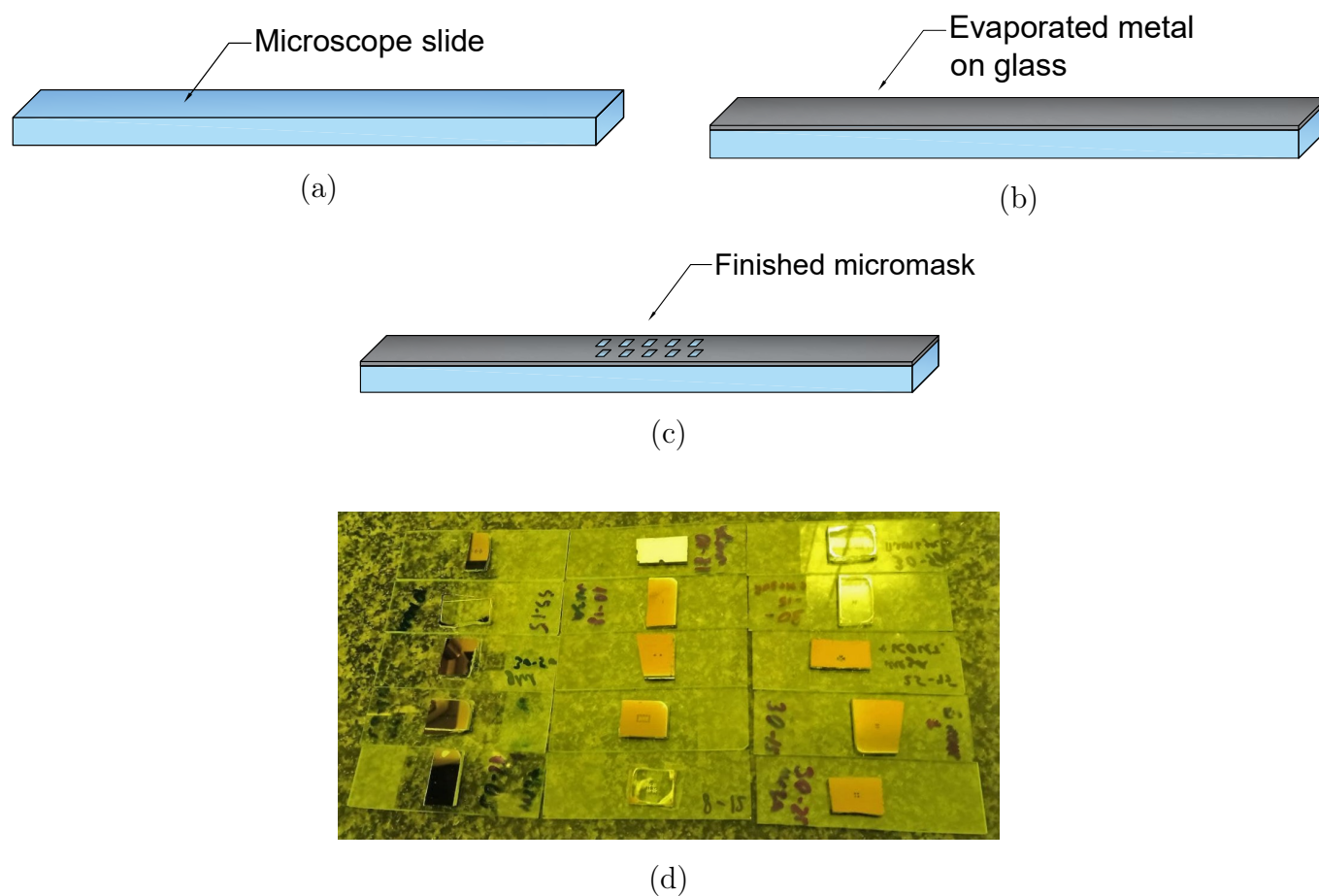


Рис. 6: Изготовление масок на основе предметного стекла микроскопа. (а) предметное микроскопическое стекло; (б) предметное стекло покрытое металлом; (в) готовая маска с протравленным дизайном; г) библиотека изготовленных масок.

3.2 Микромасочная литография как дополнительная возможность установки сборки Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур

Для создания Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур из слоистых кристаллов широко используется метод сухого переноса [33]. Принципиальная схема установки для его реализации изображена на рис. 7.

Подложка с чешуйкой крепится на нагревательный столик, перенос флейка осуществляется с помощью прозрачной вязкоэластичной капли, располагающейся на стекле. Обзор процесса переноса осуществляется через каплю объективом микроскопа с большим рабочим отрезком. Капля изготавливаются из полидиметилсилоксана (PDMS), поверх которого наносится полипропиленкарбонат (PPC). Адгезионные свойства полимера сильно зависят от температуры, что позволяет поднимать исследуемую чешуйку с подложки на каплю при температуре около 40

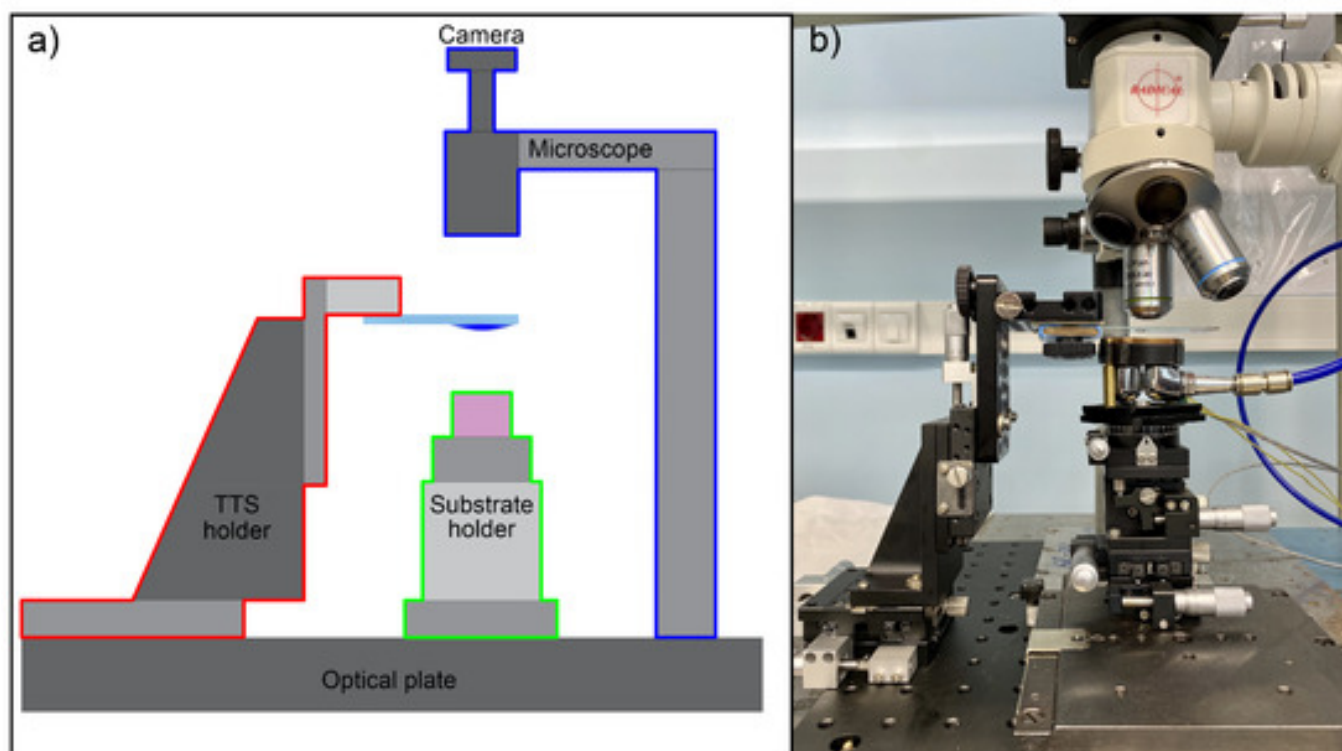


Рис. 7: Схема(a) и фотография(b) установки установки сборки гетероструктур [34].

°C и опускать при 70 °C. Для позиционирования флейков используется $x-y-z-\theta$ подвижка. Такая установка была собрана в нашей лаборатории и описана в работе [34].

Можно заметить, что установка сборки Ван-дер-Вальсовых гетероструктур и установка микромасочной литографии очень похожи. Дополнив установку для сборки диодом на месте одного из объективов в турели можно практически за бесплатно добавить функцию микромасочного литографа.

3.3 Перспективы

Для повышения точности совмещения установки микромасочной литографии можно использовать $x-y-z-\theta$ подвижки с меньшим шагом. В литературе также описана возможность добиться разрешения около 0.6 микрон путем модификации оптического микроскопа, используя только маски, произведённые с помощью оптического литографа [32]. Для этого нужно дополнить микроскоп ртутной лампой и использовать методику проекционной литографии (раздел 1.2), которая имеет более высокое разрешение, но меньшую область засветки (круг радиусом 100 мкм). При объединении установки проекционной литографии с микромасочной необходимо будет засвечивать резист в два этапа:

- 1) засветка крупных элементов при помощи контактной литографии с разрешением несколько мкм и проявление резиста для дальнейшего совмещения;
- 2) применение метода проекционной литографии для создания области, требующей меньшего разрешения (0.6 - 2 мкм). При этом процедура совмещения осуществляется с помощью микро-

скопа, за счет совмещения маски проекционного литографа и уже проявленного резиста. Таким образом, для совмещения изготавливать системы меток необязательно.

Обычный оптический микроскоп является необходимым элементом в перчаточном боксе при работе с материалами, которые деградируют при контакте с воздухом. Простая модернизация микроскопа позволяет сэкономить место и производить процедуры литографии, при этом, не размещая литограф в перчаточном боксе.

В центре «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга ФИАН создается установка на основе перчаточного бокса фирмы Vilitек для работы с 2D-материалами в инертной (азотной) атмосфере. Объединение установок микромасочной литографии и сборки Ван-дер-Вальсовых гетероструктур экономит место в перчаточном боксе для размещения других элементов. Собираемый кластер позволит решать такие задачи, как сборка гетероструктур и изготовление контактов к ним в инертной атмосфере из слоистых материалов, деградирующих на воздухе, прежде всего дихалькогенидов переходных металлов.

4 3 Примеры использования установки масочной литографии

В этой главе будет подробно описан процесс изготовления контактов к образцам и продемонстрировано разрешение и точность установки микромасочной литографии.

4.1 3.1 Тестовая структура

Была изготовленная хромовая маска с прорезями в виде полос с различной шириной (1, 2, 3, 5 и 10 мкм) для определения разрешения установки микромасочной литографии. На подложке Si/SiO₂ (100 нм) была выполнена процедура литографии с помощью данной маски. Рельеф резиста и хромовой маски был исследован с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT Solver P47 в полуконтактном режиме. Для сравнения аналогичная структура была изготовлена с помощью установки лазерной безмасочной литографии Heidelberg mPG 101.

Процедура очистки подложки включает в себя следующие этапы:

- 1) ацетон, ультразвуковая ванна (40 °С, 10 мин);
- 2) мытье подложки под струей ацетона;
- 3) мытье подложки под струей изопропилового спирта;
- 4) мытье подложки под струей бидистиллированной воды;
- 5) продувка сухим воздухом.

Пункты 2-5 необходимо повторить трижды.

Параметры нанесения резиста на подложку после предварительной очистки:

- 1) около 50 мкл резиста 1512HS наносилось на подложку с помощью пипетки;
- 2) спинер - 4000 об/мин, 1 мин (Характерная толщина пленки резиста для данной скорости составляет 1,2мкм; [<https://www.microchemicals.com/products/photoresists/az1512hs.html>])
- 3) сушка - 100°С в течение 50с.

После процедуры очистки и нанесения резиста первая подложка была закреплена на хузΘ столик установки микромасочной литографии с помощью двустороннего скотча, засвечена (150мА, 8 сек) и проявлена (П 238мф 15 сек). Для экспонирования второй подложки использовалась установка Heidelberg с параметрами 3 мВт 1x4. Для получения лучшего разрешения на подложке, засвечиваемой с помощью установки лазерной литографии использовался режим Edit Batch (один и тот же узор засвечивался многократно при различных процентах от максимальной мощности литографа, используемый диапазон 20-90%, шаг 2%). Для АСМ характеристики была выбрана структура с самыми ровными краями.

На рис 8 приведена АСМ характеристика хромовой маски. Высота слоя хрома составила примерно 90нм. Все полосы были успешно протравлены, включая самую тонкую, шириной 1 мкм. Края хромовой маски достаточно резкие, и спадают примерно за 0.1-0.2 мкм.

На рис. 9 и 10 приведена АСМ характеристика рельефа резиста засвеченного с помощью микромасочной литографии и лучевого лазерного литографа соответственно. Высота резиста

для обоих случаев составила 1.5 мкм. С помощью микромасочной литографии полностью протравить полоску шириной 1 мкм не удалось, но добиться данного разрешения, кажется возможным, при использовании резиста с меньшей толщиной. С помощью лучевого лазерного литографа удалось полностью протравить полоску толщиной 1 мкм, но в результате пересветки она уширилась до 1.5 мкм.

Полученный результат представляется достаточно хорошим, так как используемый резист имеет заявленное разрешение 1 - 1.8 мкм.

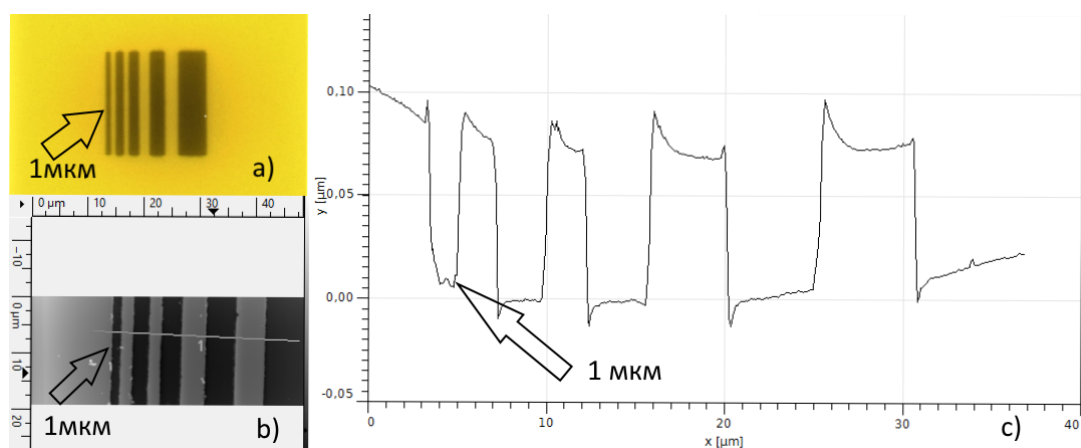


Рис. 8: Хромовая маска. а) фотография структуры в оптический микроскоп б) рельеф структуры, полученный с помощью АСМ в) срез АСМ

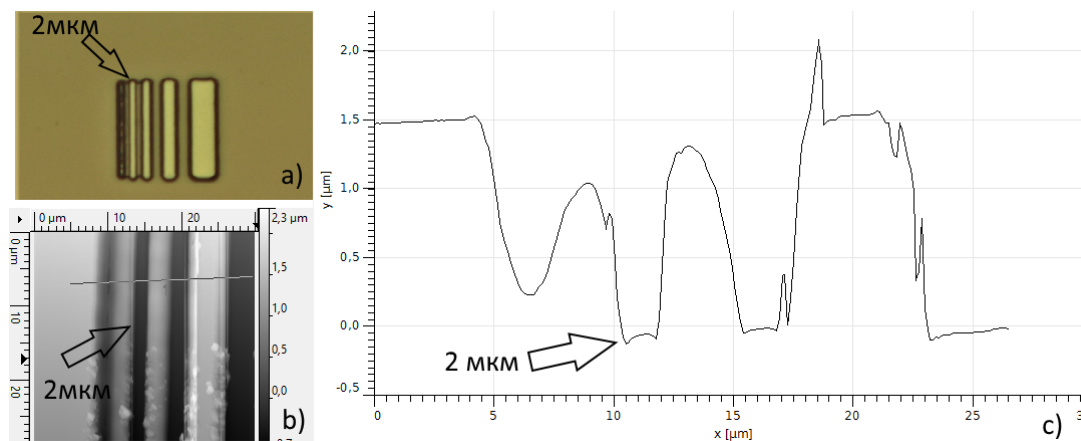


Рис. 9: Структура, изготовленная с помощью микромасочной установки. а) фотография структуры в оптический микроскоп б) рельеф структуры, полученный с помощью АСМ в) срез АСМ

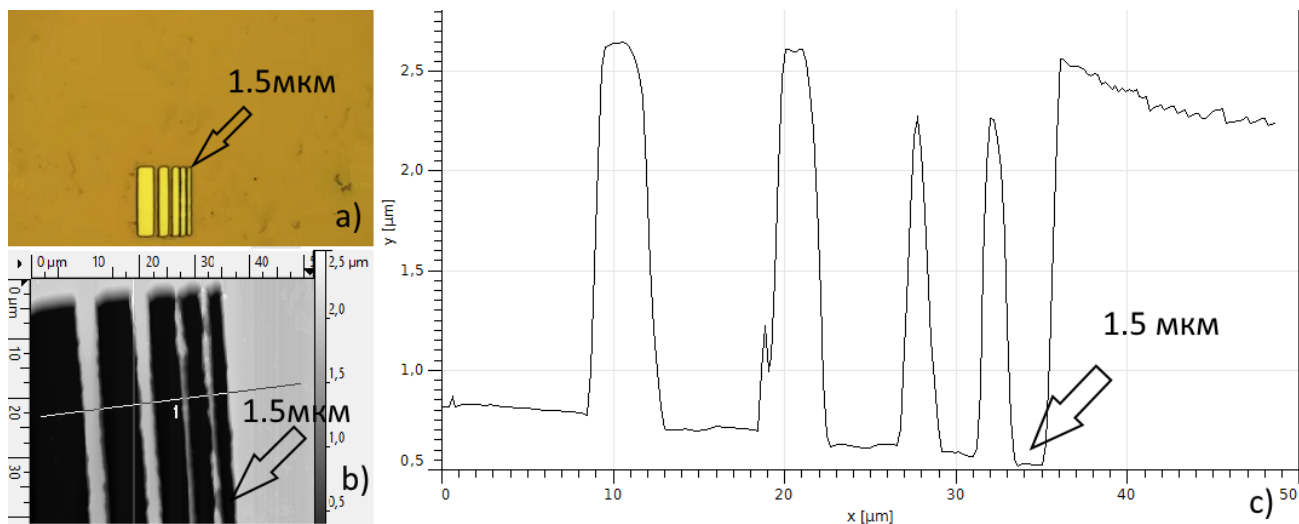


Рис. 10: Структура, изготовленная с помощью лучевого лазерного литографа. а) фотография структуры в оптический микроскоп б) рельеф структуры, полученный с помощью АСМ в) срез АСМ

4.2 Графен

4.2.1 Экспериментальная методика

Было изготовлено порядка 10 различных образцов графена с контактами. По различным причинам, таким как пробой образца и прекращение проводимости контактов после отжига, до транспортных измерений дошло только два из них. В этой части приводится процедура создания контактов к несколько слойному графену, в которой демонстрируется точность совмещения. Также приводятся транспортные измерения для монослоя графена.

Очистка подложки Si/SiO₂ (285 нм) произведена в соответствие с п. 3.1. Далее на чистой подложке был получен несколько слойный графен методом механической эксфолиации. После этого подложка была покрыта резистом (аналогично п. 3.1) и прикреплена с помощью двустороннего скотча на хуэθ столик установки микроасочной литографии (рис. 11 а).

Этапы литографии:

- 1) Совмещение образца и маской с мезой (рис. 11 б);
- 2) Засветка (150мА, 6 сек) и проявление резиста (П 238мф 15 сек) (рис. 11 б);
- 3) Травление в кислородной плазме и удаление оставшегося резиста с помощью ацетона.(рис. 11 с);
- 4) Нанесения резиста аналогично п. 3.1;
- 5) Совмещение образца и маски с контактами (рис. 11 (е));
- 6) Засветка (150мА, 6 сек) и проявление резиста (П 238мф 15 сек) (рис. 11 ф).

Из рисунка 11 (f) можно сделать вывод, что точность совмещения и разрешение не хуже 2 мкм, так как контактные дорожки для потенциальных контактов имеют ширину 2 микрона, а с помощью данной процедуры удалось совместить все контактные дорожки и лапки графеновой мезы точно по центру. При изготовлении данного образца время, затраченное на совмещение на

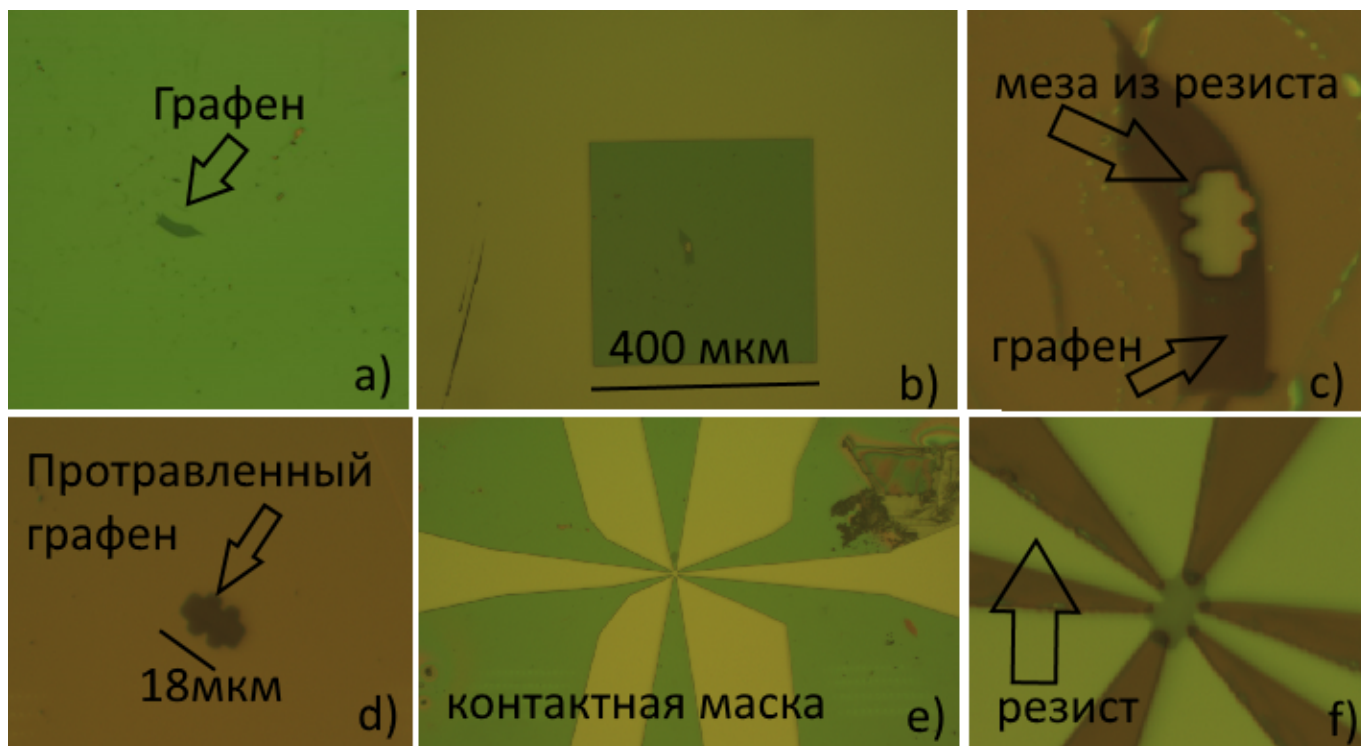


Рис. 11: а) Несколько слойный графен на подложке Si/SiO₂ (285нм), покрытой резистом б) совмещение образца с маской-мезой с) меза из резиста после засветки и проявления д) Протравленный графен в кислородной плазме е) совмещения образца и маски с контактами д) графен с протравленными контактными дорожками из резиста.

этапе 6 (совмещение образца и маски с контактами), составило 10 минут, что достаточно много для данного процесса. Это связано с тем, что тонкий образец недостаточно хорошо под резистом. Возникла необходимость по несколько раз "наезжать" маской на образец для уверенности в успешном совмещении. Данную проблему можно будет избежать, если при изготовлении контактов к Холловскому мостику образца сначала делать контакты, а уже после вытравливать мезу. В таком случае мезой придется наводиться уже на металлические контакты, которые хорошо видны.

При изготовлении контактов к образцам графена возникла проблема при лифт-офф процессе: монослой графена не достаточно крепко цеплялись к подложке и вырывались вместе с резистом во время процесса. Для решения данной проблемы контакты к структуре изготавливались следующим образом: сначала образец покрывался хромом (10нм), золотом (30нм), а потом вытравливался металл (рис. 12). Для травления хрома использовалась та же кислота, что и в п. 2.2. Для травления золота использовалась смесь йодистого калия и йода $KI : I_2 : H_2O = 4г : 1г : 40 \text{ мл}$.

Один из образцов был получен из двумерного кристалла рис. 12 (а), с помощью метода отшелушивания тонкой металлической пленкой (LLE) [35]. Для изготовления контактов образец был покрыт слоем хром-золота (рис. 12 б). После образец покрывался резистом, для создания защитного слоя от кислоты при изготовлении контактов. После вытравливания контактов, изготавливалась Холловская мезаструктура монослоя графена. Параметры засветки, нанесения

резиста и время травления в плазме аналогичны описываемым ранее. Время травления золота и хрома примерно одинаковое и составило около 5 секунд. Финальной стадией был отжиг образца 420°C , 10^{-6} мбар, 8 часов.

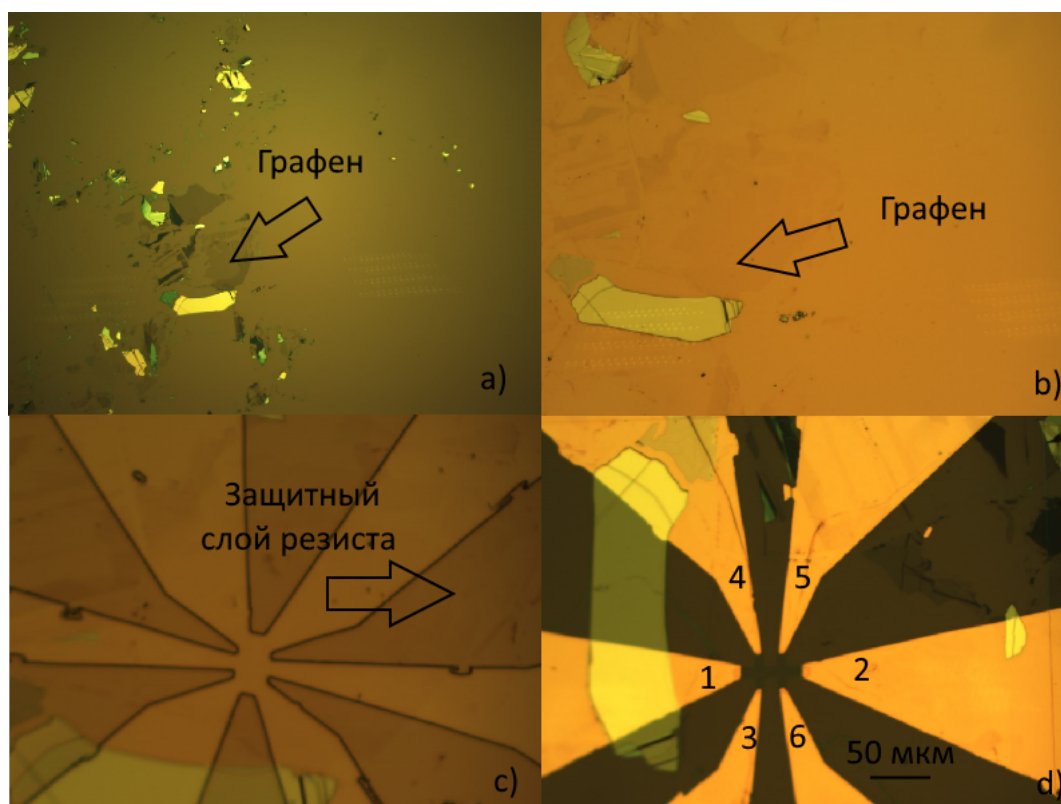


Рис. 12: а) графен на подложке Si/SiO₂ (285нм) полученный методом LLE б) графен покрытый слоем хром-золота с) графен покрытый слоем хром-золота и защитный слой резиста для травления контактов д) графен в форме мезаструктуры Холл-бар с контактами.

После образец был смонтирован на 6-ти пиновый CFMS держатель, контакты были расклеены с помощью серебряной пасты, для управления нижним затвором образца был также сделан контакт к подложке с помощью серебряной пасты в торец. Измерения проводились по 4-х точечной схеме в криостате mini-CFMS с возможностью развертки поля от -5 до 5 Т и диапазоне температур от 1.6 до 300К. Для измерения диагональной и холловской компонент тензора сопротивления использовались два синхронных детектора SR830.

На рисунке 12 (d) изображен сам исследуемый образец. Левый токовый контакт (1) не использовался, так как он лежал на многослойном графите, толщина которого больше толщины напыляемого золота, что привело к разрыву хром-золотого подводящего контакта. При измерениях ток величиной $J = 10^{-7}$ А пропусклся через контакты (2) и (3), к которым последовательно был подключен резистор 10кОМ для задания тока. Между контактами (4,5) и (5,6) с помощью 2-х Lock-In измерялось падение напряжения V_x и V_y соответственно.

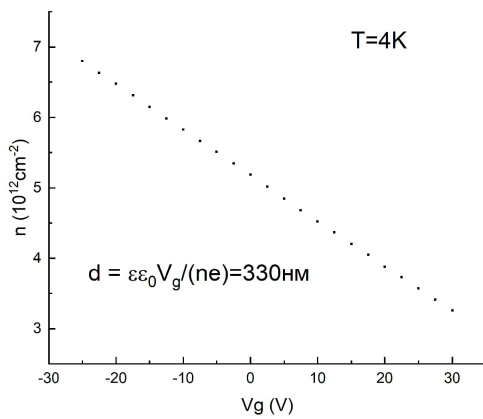
4.2.2 Транспортные измерения

При температуре в 4К для каждого значения V_g с шагом в 2.5V и в диапазоне от -30 до 30 V был получена зависимость V_x и V_y от магнитного поля. Зависимость $V_x(B)$ была аппроксимирована константной, а зависимость $V_y(B)$ - прямой с угловым коэффициентом k .

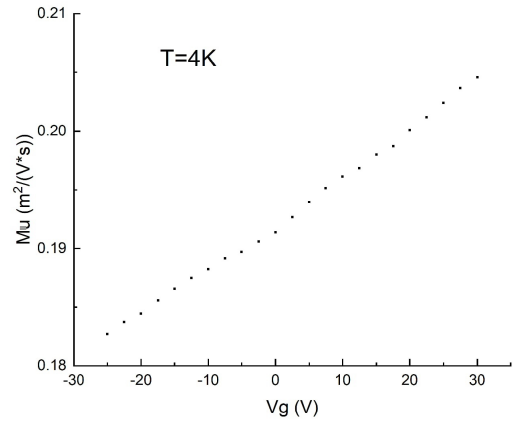
Для нахождения концентрации и подвижности использовались формулами (1) и (2), которые применимы, когда концентрация дырок намного больше концентрации электронов (формулы без учета геометрического фактора).

$$\mu_h = \frac{1}{V_x(0)} \left(\frac{dV_y}{dB} \right) = \frac{k}{V_x} \quad (1)$$

$$n_h = \frac{J}{e} \left(\frac{dV_y}{dB} \right)^{-1} = \frac{J}{ek} \quad (2)$$



(а)



(б)

Рис. 13: (а) концентрация носителей заряда в графене от напряжения на затворе; (б) подвижность в графене от напряжения на затворе

Как видно из графика 13 (а), до точки зарядовой нейтральности не удалось дойти, ожидать пика проводимости можно было при 78V. Подвижность составила примерно 2000 см²/Вс, что достаточно мало. Столь низкая подвижность может быть связана с различными загрязнениями на этапе получения образца и изготовления контактов к нему, а также воздействием кислоты, используемой для травления хромовых контактов. Для графена полученного на кремниевой подложке характерная подвижность составляет 20000 см²/Вс. [36].

4.3 Детектор кинетической индуктивности. Меандр

Принцип работы детектора кинетической индуктивности (KID) состоит в том, что на полосу сверхпроводящего материала падают фотоны, воздействие которых приводит к разрушению

куперовских пар, что увеличивает кинетическую индуктивность сверхпроводящей полосы. Совместно с конденсатором, система образует микроволновый резонатор. При поглощении фотонов его резонансная частота изменяется.

С помощью установки лазерного лучевого литографа была изготовлена шаблон-маска (см. процедуру изготовления шаблона в разделе 2.2). Пример фотографии шаблона в темном поле изображен на рисунке 14 (b). Элемент кин. индуктивности (меандр) представляет из себя полосы и шириной 4мкм и расстоянием до соседней полосы 4мкм. Размеры меандра составляют примерно 850x850мкм. Также на маске предусмотрены контактные площадки и метки совмещения, для последующего изготовления конденсатора. Размер всей структуры 4000x6000мкм.

Очищенная подложка Si/SiO₂ (100нм) покрывалась резистом 1512HS (процедура очистки и параметры нанесения и засветки резиста приведены в разделе 3.1). После засветки и проявления, структура была покрыта 30 нм слоем Al в установке электронно-лучевого напыления PLASSYS. Полученное изображение структуры меандра приведено на рисунке 14 (a).

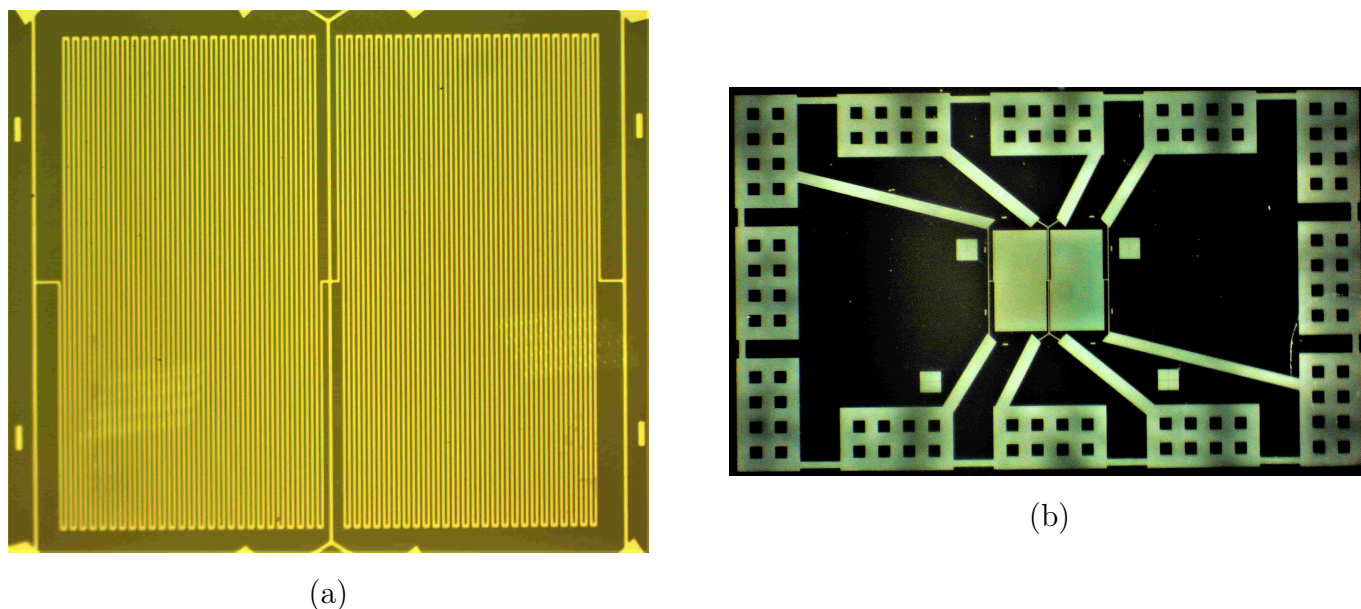


Рис. 14: (a) Структура из Al в форме меандра на кремниевой подложке, изготовленная методом масочной литографии; ширина изображенной структуры – 850 мкм, толщина соседних линий и расстояние между ними – 4 мкм. (b) Изображение маски в темном поле маски, используемой для создания меандра и контактных площадок; ширина всей структуры около 6 мм.

Засветка такой большой структуры с помощью установки лучевого лазерного литографа составляет около часа. Как правило, необходимо несколько попыток, так как любой дефект, вызванный загрязнениями или небольшим расфокусом лазера в области меандра (850x850мкм), приводит к разрыву или склеиванию полосок, что может задержать на пол-дня. Установка микромасочной литографии позволила значительно сэкономить время изготовления элемента кин. индуктивности. Паттернировав один раз маску, можно в дальнейшем экспонировать структуру на кремниевой подложке примерно за 10 минут, включая мытьё подложки, нанесение, сушку и проявление резиста.

5 Заключение

В рамках данной бакалаврской дипломной работы была создана установка микромасочной контактной литографии на основе лабораторного оптического микроскопа. Продемонстрированы микронная точность литографии и микронная точность совмещения. Созданная установка позволяет выполнять большинство литографических задач на чешуйках двумерных материалов, не требующих совмещения на большой площади подложки за время порядка нескольких минут. Установка сборки Ван-дер-Вальсовых гетероструктур и установка микромасочной литографии состоят из практически одних и тех же элементов, это позволяет объединить их в одну. Компактные размеры установки позволяют разместить ее в перчаточный бокс для работы с двумерными кристаллами, для которых воздействие воздуха критично.

Список литературы

- [1] Wang, Q., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A. et al., T. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotech* **2012**, *7*, 699–712.
- [2] Gibertini, M.; Koperski M.; Morpurgo A.F.; Novoselov K.S. Magnetic 2D materials and heterostructures. *Nature Nanotechnology* **2019**, *14*, 408-419.
- [3] Qiu, D.;Gong, C.; Wang, S.;Zhang, M.; Yang, C.; Wang, X.; Xiong J. Recent Advances in 2D Superconductors. *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2006124.
- [4] Chimene, D., Alge, D. L. Gaharwar, A. K. Two-dimensional nanomaterials for biomedical applications: emerging trends and future prospects. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 7261–7284.
- [5] Lee, C.W.; Suh, J.M.; Jang, H.W. Chemical Sensors Based on Two-Dimensional (2D) Materials for Selective Detection of Ions and Molecules in Liquid. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, 708.
- [6] Zhang, K.; Zhang, L.; Han , L.;Wang, L.; Chen, Z.; Xing,H. ;Chen, X..Recent progress and challenges based on two-dimensional material photodetectors. *Nano Ex.* **2021**, *2*, 012001.
- [7] Briggs, N.; et al.A roadmap for electronic grade 2D materials. *2D Materials* **2019**, *6*, 022001.
- [8] Joel I-Jan Wang, J.I-J.; et. al. Coherent control of a hybrid superconducting circuit made with graphene-based van der Waals heterostructures. *Nature Nanotechnology* **2019**, *14*, 120–125.
- [9] Geim, A. K.; Grigorieva, I. V., T. Van der Waals heterostructures. *Nature* **2013**, *499(7459)*, 419-425.
- [10] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., T. Two-dimensional atomic crystals. *National Academy of Sciences* **2005**, *102(30)*, 10451-10453.
- [11] Xu, M. S.; Liang, T.; Shi, M. M.; Chen, H. Z., T. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113(5)*, 3766-3798.
- [12] Nicolosi, V.; Chhowalla, M; Kanatzidis, M. G.;Strano, M.S.; Coleman, J.N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340*, 1226-1229.
- [13] Cai, Z.; Liu, B.; Zou, X.; Cheng, H.-M. . Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chem. Rev.* **2018**, *118(13)*, 6091–6133.
- [14] Garcia, R.; Martinez, R.V.; Martinez, J. Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 29-38.
- [15] Guo L.J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. *Advanced Materials* **2007**, *19(4)*, 495-513.

- [16] Xia, D.; Ku, Z.; Lee, S.C.; Brueck, S.R.J. Nanostructures and Functional Materials Fabricated by Interferometric Lithography. *Advanced Materials*, **17(16)**, 3027-3041.
- [17] Du, K.; Ding, J.; Liu, Y.; Wathuthanthri, I.; Choi, C.-H. Stencil Lithography for Scalable Micro- and Nanomanufacturing. *Micromachines* **2017**, *8*, 131.
- [18] Koenig, S.P.; Doganov, R.A.; Schmidt, H.; Castro Neto, A.H.; Özyilmaz, B. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 103106.
- [19] Cao, Y.; Mishchenko, A.; Yu, G.L.; Khestanova, E.; Rooney, A.P.; Prestat, E.; Kretinin, A.V.; Blake, P.; Shalom, M.B.; Woods, C.; Chapman, J.; Balakrishnan, G.; Grigorieva, I.V.; Novoselov, K.S.; Piot, B.A.; Potemski, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Haigh, S.J.; Geim, A.K.; Gorbachev, R.V. Quality Heterostructures from Two-Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere. *Nano Lett.* **2015**, *15(8)*, 4914-4921.
- [20] Gant, P.; Carrascoso, F.; Zhao, Q.; Ryu, Y.K.; Seitz, M.; Prins, F.; Frisenda, R.; Castellanos-Gomez, A. A system for the deterministic transfer of 2D materials under inert environmental conditions. *2D Mater.* **2020**, *7*, 025034.
- [21] Masubuchi, S.; Morimoto, M.; Morikawa, S.; Onodera, M.; Asakawa, Y.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Machida, T. Autonomous robotic searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices. *Nat. Comm.* **2018**, *9*, 1413.
- [22] Mason J Gray et. al., T. A cleanroom in a glovebox. *Rev Sci Instrum.* **2020**, *91(7)*, 073909.
- [23] Chae, S.H.; Jin, Y.; Kim, T.S.; Chung, D.S.; Na, H.; Nam, H.; Kim, H.; Perello, D.J.; Jeong, H.Y.; Ly, T.H.; Lee, Y.H. Oxidation Effect in Octahedral Hafnium Disulfide Thin Film. *ACS Nano* **2016**, *10(1)*, 1309–1316.
- [24] Altissimo M. E-beam lithography for micro-nanofabrication. *Biomicrofluidics.* **2010**, *4(2)* : 026503.
- [25] Литографии в микроэлектронике Методическое пособие для студентов ФОПФ МФТИ и описания лабораторных работ в ИФТТ РАН А.Н.Россоленко, Т.Е.Голикова, В.Н.Зверев
- [26] Pala N., Karabiyik M. Electron Beam Lithography (EBL). In: Bhushan B. (eds) *Encyclopedia of Nanotechnology* **2016**.
- [27] A. A. Tseng, K. Chen, C. D. Chen, and K. J. Ma, Electron Beam Lithography in Nanoscale Fabrication: Recent Development, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* **2016**, *26*, 141.
- [28] Shafagh, Reza; Vastesson, Alexander; Guo, Weijin; van der Wijngaart, Wouter; Haraldsson, Tommy. E-Beam Nanostructuring and Direct Click Biofunctionalization of Thiol–Ene Resist. *ACS Nano*, **2018**, *12 (10)* : 9940–9946.

- [29] Pan, L., Park, Y., Xiong, Y. et al. Maskless Plasmonic Lithography at 22nm Resolution. *Sci Rep*, **2011** 1, 175
- [30] Turkot B, Carson SL, Lio A et al EUV progress toward HVM readiness. *Proc SPIE* **2016** 9776:977602.
- [31] Bietsch, A.; Michel, B. Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *J. Appl. Phys.* **2016** , 8, 4310-4318
- [32] Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. Microscope Projection Photolithography for Rapid Prototyping of Masters with Micron-Scale Features for Use in Soft Lithography. *Langmuir* **2001**, 17, 60056012.
- [33] Momoko O.; Satoru M.; Rai M.; Tomoki M. Assembly of van der Waals heterostructures: exfoliation, searching, and stacking of 2D materials *The Japan Society of Applied Physics* **2020**
- [34] Martanov, S.G.; Zhurbina, N.K.; Pugachev, M.V.; Duleba A.I.; Akmaev, M.A.; Belykh, V.V.; Kuntsevich, A.Y. Making van derWaals Heterostructures Assembly Accessible to Everyone. *Nanomaterials* **2020**, 10, 2305.
- [35] Ji-Yun M., Minsoo Kim, Seung-Il Kim¹, Layer-engineered large-area exfoliation of graphene. **2020**, *Nanomaterials*, 6 , 44.
- [36] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat. Nanotechnol.* **2020**; 3, 206–209.