

Plaatsopgeloste depositie van Pt nanostructuren door het combineren van elektronenbundel geïnduceerde depositie en atoomlaagdepositie

Citation for published version (APA):

Dielissen, S. A. F., Mackus, A. J. M., Mulders, J. J. L., & Kessels, W. M. M. (2012). Plaatsopgeloste depositie van Pt nanostructuren door het combineren van elektronenbundel geïnduceerde depositie en atoomlaagdepositie. *Novac Blad*, 50(2), 7-9.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2012

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

NEVACprijs 2012 en 2013

De twee foto's tonen Fred Schenkel van de instrumentmakerij van de Universiteit Leiden en Bas Dielissen van de TU Eindhoven als winnaars van de NEVACprijs 2012 tijdens de NEVACdag die 13 april jl. in het Boerhaave Museum gehouden is.

Ook voor 2013 staat de NEVAC prijsvraag weer open en kunnen dus artikelen ingestuurd worden; zie voor meer details de aparte advertentie.



Plaatsopgeloste depositie van Pt nanostructuren door het combineren van elektronenbundel geïnduceerde depositie en atoomlaagdepositie.

Bas Dielissen^{1*}, Adrie Mackus¹, Hans Mulders², Erwin Kessels¹

¹ Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven, postbus 513, 5600 MB Eindhoven, Nederland

² FEI Electron Optics, Achtseweg Noord 5, 5651 GG Eindhoven, Nederland

* bas.dielissen@solyatec.com

Recente ontwikkelingen in de nanotechnologie vereisen het maken van patronen op de nanoschaal om bijvoorbeeld contacten aan te brengen op gevoelige nanomaterialen (bijv. koolstof nanobuisjes, grafen en nanodraden) [1]. Een veel gebruikte techniek hiervoor is elektronenbundel lithografie (electron beam lithography, EBL). Het heeft echter niet de voorkeur om lithografische processen te gebruiken om patronen aan te brengen op gevoelige nanomaterialen. De benodigde ets stappen kunnen deze gevoelige nanomaterialen beschadigen en de benodigde fotolaklaag (resist) is vrijwel niet in zijn geheel te verwijderen van deze structuren [2,3]. Deze problemen zijn een motivatie om nieuwe nanofabricage (nanomanufacturing) technieken te ontwikkelen waarmee het materiaal direct en lokaal aangebracht kan worden. Naast deze eis zijn er nog twee eisen waaraan de technieken voor nanofabricage moeten voldoen voordat deze gebruikt kunnen worden. De eerste is dat het gedeponeerde materiaal van voldoende hoge kwaliteit moet zijn. Bij een te lage kwaliteit worden de eigenschappen van bijvoorbeeld een sensor voornamelijk bepaald door de eigenschappen van het contact in plaats van door het nanomateriaal zelf [4]. De tweede eis is de resolutie die kan worden bereikt met de techniek; de afmeting van het contact moet van dezelfde orde zijn als het nanomateriaal zelf. Grote contacten zorgen niet alleen voor een groter benodigd oppervlak waardoor er minder effectief gebruik van het oppervlakte gemaakt kan worden, maar voor zulke contacten is dan ook meer energie nodig om ze te schakelen.

In dit artikel wordt een nieuwe techniek besproken die twee bestaande technieken, elektronenbundel geïnduceerde depositie (electron beam induced deposition, EBID) en atoomlaagdepositie (atomic layer deposition, ALD), met elkaar combineert. Allereerst worden beide technieken afzonderlijk uitgelegd en zal worden toegelicht waarom ze op zichzelf niet geschikt zijn voor het aanbrengen van patronen op de nanoschaal. Daarna zal de gecombineerde techniek worden besproken en worden getoetst aan de hiervoor gestelde eisen.

Elektronenbundel geïnduceerde depositie
Het principe van EBID is vrij simpel. Een schematische weergave van het EBID proces

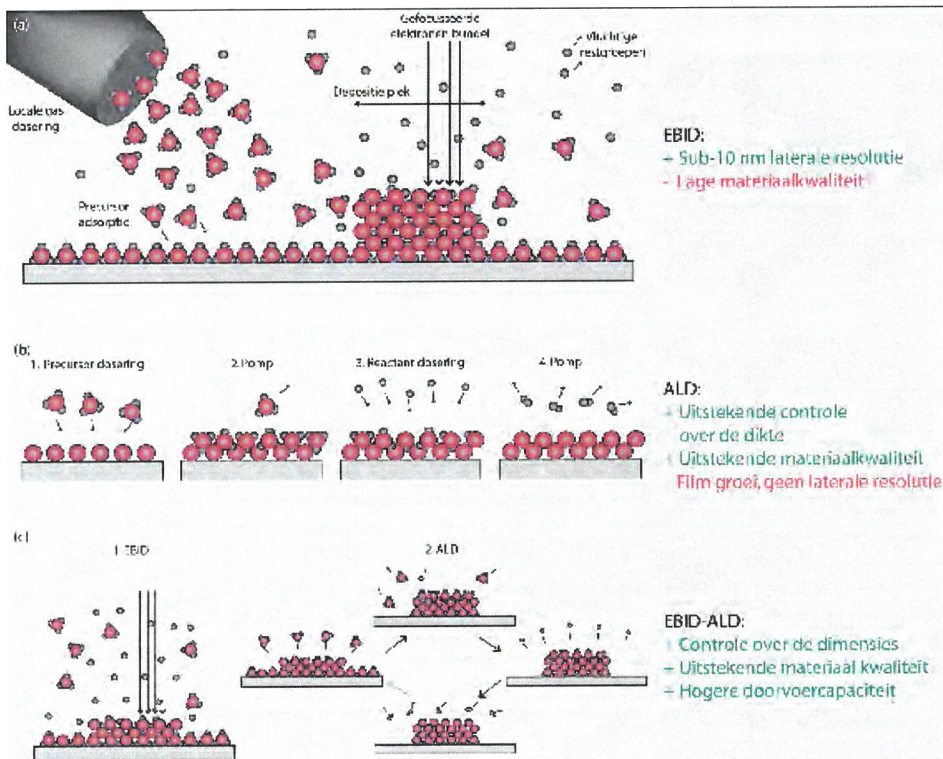
is getoond in Figuur 1a. In een vacuüm-kamer (basisdruk: $<10^{-5}$ mbar) wordt een precursor gas gedoseerd welke adsorbeert aan het oppervlak. Als op dit oppervlak een elektronenbundel wordt gefocuseerd zullen, door de interactie met de elektronen, de precursor moleculen op deze plek uit elkaar vallen in vluchtige en niet vluchtige producten. De vluchtige producten worden uit de kamer weggepompt terwijl de niet vluchtige delen op het oppervlak blijven plakken. EBID is dus een techniek om lokaal en direct materiaal te deponeren. Een van de voordelen van EBID is dat er gedeponeerd kan worden op een hoge laterale resolutie omdat de elektronenbundel tot een spot van enkele nanometers kan worden gefocuseerd. Hier-

mee wordt dus voldaan aan twee van de drie eisen.

Aan de derde eis, materiaalkwaliteit, wordt echter niet voldaan en dit is meteen het grote nadeel van EBID. Voor het deponeren van metallische structuren met EBID worden meestal de (metaal-organische) precursoren gebruikt die zijn ontwikkeld voor chemische gasfaseafzetting (chemical vapour deposition). In het ideale geval zou, door de interactie met de elektronen, het precursor-molecuul volledig splitsen in metaal-atomen en vluchtige organische reactieproducten, waardoor een pure metaalstructuur wordt gedeponeerd. Dit is echter niet het geval en het gedeponeerde materiaal bevat daarom ook andere atomen afkomstig van het precursor-molecuul. Voor Pt EBID gebruik makend van methyl cyclopentadienyl platinum trimethyl (MeCpPtMe_3) als precursor bestaat het gedeponeerde materiaal uit maximaal 16 atomaire procent (at.%) Pt met de overige 84 at.-% koolstof verontreinigingen [5]. De structuur kan beschreven worden als Pt korrels geïntegreerd in amorfe koolstof [6]. Door de lage metaalconcentratie is de soortelijke weerstand van het Pt EBID materiaal vele malen hoger dan dat van bulk Pt (typisch $3 \cdot 10^7 \mu\Omega\text{cm}$ tegen $10.8 \mu\Omega\text{cm}$) [7].

Het Pt EBID materiaal kan echter wel verbeterd worden door een temperatuurprocedure (anneal), waarbij het substraat wordt verhit tot 300°C in een atmosfeer van zuurstof. Hierbij neemt de puurheid van het Pt EBID materiaal toe tot 70 at.-% en de soortelijke weerstand af tot $1.4 \cdot 10^4 \mu\Omega\text{cm}$. Hoewel dit een significante verbetering is, is de soortelijke weerstand van het getemperde Pt EBID materiaal nog steeds orders hoger dan de soortelijke weerstand van bulk Pt. Tevens zorgt het uitbranden van koolstof voor vormverlies van de gedeponeerde structuur [7].

In tabel 1 zijn de puurheid en soortelijke



Figuur 1: (a) Een schematische weergave van het (a) het EBID, (b) het ALD en (c) het EBID-ALD proces met de voor- en nadelen van elke proces.

weerstand van het Pt EBID materiaal zonder en met temperatuur en dat van bulk Pt ter vergelijking opgesomd.

Atoomlaagdepositie

De ALD methode is gebaseerd op zelflimiterende oppervlaktereacties. Deze oppervlaktereacties vinden plaats door het afwisselend blootstellen van het substraattoepvlak aan verschillende precursorgassen die worden gescheiden door pomp of spoel stappen (Figuur 1b). Omdat de oppervlaktereacties zelflimiterend zijn is het ALD proces onafhankelijk van de precursordosis en is het mogelijk om een goede conformaliteit te halen op driedimensionale structuren met hoge aspect verhoudingen. Tijdens de oppervlaktereacties reageren de precursor-moleculen met oppervlaktegroepen waarbij vluchtige reactieproducten vrijkomen en nieuwe oppervlaktegroepen worden geïntroduceerd (deze oppervlaktegroepen reageren

niet met de precursor of de reactieproducten). Vervolgens worden de reactieproducten afgepompt en wordt het oppervlak blootgesteld aan een tweede reactant, bijvoorbeeld een oxiderend gas. Dit gas reageert met de nieuwe oppervlaktegroepen waarbij vluchtige reactieproducten vrijkomen en het oppervlak weer hersteld wordt naar de oorspronkelijke oppervlaktegroepen. Deze combinatie van reacties vormt een ALD cyclus waarbij per cyclus een submonolaag aan materiaal wordt gedeponeerd. De gewenste dikte van de film kan bereikt worden door een aantal cycli achter elkaar uit te voeren. De ultieme controle van de dikte van de film samen met de goede materiaalkwaliteit, maakt ALD de perfecte techniek voor het groeien van dunne lagen.

Een nadeel van ALD is echter dat er geen controle is over de groei in laterale richting waardoor het niet mogelijk is om patronen

te maken zonder een andere techniek aan te wenden.

Voor het speciale geval van ALD van Pt worden de MeCpPtMe_3 precursor en het O_2 oxiderend gas alternerend gedoseerd in een vacuümkamer (basisdruk: $<10^{-5}$ mbar). De Pt precursor adsorbeert op het substraattoepvlak waar het reageert met het aanwezige atomaire zuurstof. Bij deze reactie komen H_2O , CO_2 en CH_4 als reactieproducten vrij en blijven er liganden op het oppervlakte zitten. In de tweede stap verbrandt het O_2 , dat op het Pt reageert, de overige liganden van de precursor waarbij ook weer H_2O en CO_2 als reactieproducten vrijkomen. Tijdens deze stap wordt ook het atomaire O op het oppervlak geadsorbeerd [8]. Met Pt ALD kan een nagenoeg pure Pt laag met een soortelijke weerstand van $(13 \pm 1) \mu\Omega\text{cm}$ worden gedeponeerd [9]. Deze waarde ligt net hoger dan de soortelijke weerstand van bulk Pt (10.8

$\mu\Omega\text{cm}$) en dit geeft aan dat het materiaal van hoge kwaliteit is. Door de katalytische eigenschappen van Pt, is er minder energie nodig om zuurstof te dissociëren op een Pt oppervlak dan op een oxide oppervlak (zoals Al_2O_3 of SiO_2). Omdat het atomaire zuurstof essentieel is voor Pt ALD groei is het mogelijk om, bij bepaalde condities, selectief Pt te groeien. Dit betekent dat er wel Pt groei plaatsvindt op een Pt laag terwijl dat niet gebeurt op het oxide substraat.

De combinatie EBID en ALD

De gecombineerde methode bestaat uit twee stappen zoals geïllustreerd in Figuur 1c. In de figuur worden tevens de belangrijkste eigenschappen opgesomd. In de eerste stap wordt een Pt EBID kiemlaag gedeponeerd waarop verder wordt aangegroeid door ALD. De laterale dimensie wordt bepaald door de laterale dimensie van de Pt EBID kiemlaag terwijl de dikte wordt bepaald door het aantal ALD cycli. Hierdoor is een ultieme controle over de dimensies van de gedeponeerde structuur mogelijk. Om selectieve groei op de Pt EBID kiemlaag mogelijk te maken moet het Pt ALD proces zodanig geoptimaliseerd worden dat de ALD groei selectief is op de Pt EBID kiemlagen en het substraat ongemoeid laat. Als er een relatief dunne Pt EBID kiemlaag wordt gebruikt om het Pt ALD proces te activeren, wordt het meeste materiaal gedeponeerd met ALD. Hierdoor is het EBID-ALD materiaal vergelijkbaar met het materiaal gedeponeerd met ALD. Simpel gezien combineert EBID-ALD het direct en lokaal schrijven van structuren door EBID met de goede materiaalkwaliteit van ALD [10].

EBID-ALD Resultaten

In Figuur 2a en b zijn raster elektronenmicroscopie (scanning electron microscopy, SEM) afbeeldingen weergegeven van een

experiment na respectievelijk EBID en EBID + ALD. Hierbij zijn 1000 Pt ALD cycli uitgevoerd op EBID kiemlagen met verschillende elektronendoses. In Figuur 2a is de Pt EBID dosis aangegeven waarmee de kiemlagen zijn gedeponeerd terwijl in Figuur 2b de diktes van de patronen, zoals gemeten met energiedispersieve röntgenspectroscopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX), zijn aangegeven. Uit het contrastverschil tussen beide figuren kan worden geconcludeerd dat Pt ALD selectief groeit op de EBID kiemlagen. Tussen de kiemlagen in is geen Pt gemeten met SEM en EDX wat een indicatie is dat de Pt ALD groei selectief is en dus alleen op de Pt EBID kiemlagen heeft plaatsgevonden.

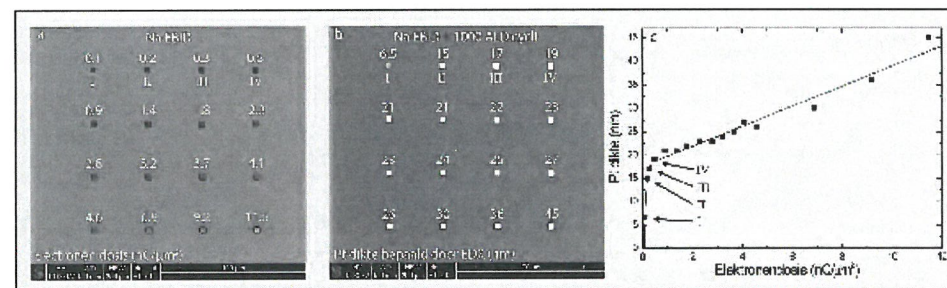
In Figuur 2c is de dikte van de Pt structuren na ALD als functie van de EBID elektronen dosis uitgezet. Het is duidelijk zichtbaar dat voor elektronendoses boven $1 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ (vanaf structuur IV) de dikte van de Pt structuren na ALD lineair toeneemt, terwijl dat niet het geval is voor lagere doses (structuren I tot III). De lineaire diktetoename bij elektronendoses boven $1 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ wordt verklaard doordat bij hogere elektronendoses meer EBID materiaal wordt gedeponeerd. De materiaaltoename zorgt voor meer Pt in de kiemlagen waardoor de dikte van de Pt structuren na ALD lineair toenemen met de elektronendoses. Voor elektronendoses onder $1 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ is er echter iets anders aan de hand waardoor de Pt dikte na ALD sneller toeneemt met hogere elektronendoses. Dit kan verklaard worden door de structuur van het EBID materiaal, een amorf koolstof laag met daarin Pt korrels, in acht te nemen. Bij te dunne kiemlagen zitten er niet genoeg Pt korrels in de kiemlaag om meteen laag-voor-laag ALD groei te initiëren. Tijdens de eerste Pt ALD cycli zullen daarom de korrels eerst in diameter moeten toenemen totdat ze uiteindelijk samensmelten tot één structuur.

De mate dat de Pt structuren dunner zijn is een maat voor hoeveel ALD cycli er nodig zijn voordat normale laag-voor-laag ALD groei plaats vindt. Dit wordt aangeduid met 'groei vertraging'.

Als de structuren I, II, III en IV met elkaar vergeleken worden in Figuur 2 kan worden geconcludeerd dat een elektronendosis van $0.5 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ (structuur IV) nodig is om een goed gedefinieerd patroon aan te te groeien met een minimale groei vertraging.

Om de kwaliteit van het materiaal te onderzoeken is een structuur gedeponeerd die gebruikt kan worden voor elektrische weerstandsmetingen. In Figuur 3a en 3b zijn plaatjes getoond respectievelijk na de EBID stap en na EBID + 1000 Pt ALD cycli (met in de inzet een vergroting van de binnenste structuur). Op elk van de vier hoekpunten is een naald geplaatst waardoor de stroom gestuurd of de spanning gemeten kan worden. Door de naalden die naar de buitenste elektrodes (I en II) leiden is een stroom gestuurd, terwijl het spanningsverschil over de binnenste elektrodes (III en IV) gemeten is. Uit de I-V curve die met deze vierpuntsmeting verkregen is, volgt een soortelijke weerstand van $(11 \pm 2) \mu\Omega\text{cm}$. Deze waarde is net iets hoger dan de soortelijke weerstand van bulk Pt ($10.8 \mu\Omega\text{cm}$), wat aangeeft dat het EBID-ALD materiaal van zeer goede kwaliteit is.

Om de kwaliteit van het EBID-ALD materiaal verder te karakteriseren is een groot vlak gedeponeerd en onderzocht met röntgen foto-emissie spectroscopie (X-ray photoemission spectroscopy, XPS). In Figuur 4a is een volledig spectrum getoond van het EBID-ALD materiaal terwijl in Figuur 4b een diepteprofiel is gegeven waarbij de Pt, C en O concentraties zijn aangegeven. Meerdere Pt pieken zijn zichtbaar evenals twee O pieken.



Figuur 2: SEM afbeeldingen (a) na EBID en (b) na EBID + 1000 Pt ALD cycli. In (a) is de elektronendosis aangegeven terwijl de dikte van de Pt structuur na ALD is aangegeven in (b). In (c) is de Pt dikte na ALD uitgezet als functie van de elektronendosis. Twee gebieden worden gescheiden door de gestreepte, verticale lijn.