



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00630

(22) Data de depozit: 07/10/2019

(41) Data publicării cererii:  
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(71) Solicitant:  
• PAVEL EUGEN, CALEA MOȘILOR  
NR. 274, BL. 18, SC. A, ET.9, AP. 34,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• PAVEL EUGEN, CALEA MOȘILOR  
NR. 274, BL. 18, SC. A, ET.9, AP. 34,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) NANOLITOGRAFIEREA OPTICĂ A MATERIALELOR  
BIDIMENSIONALE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de nanolitografie optică a materialelor bidimensionale precum grafena, nitrura de bor,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  și  $\text{WSe}_2$ , metoda având aplicabilitate în industria semiconductorilor. Metoda conform invenției constă în acoperirea unui substrat realizat din sticlă, cuarț, plachetă de Si sau safir cu fotorezist cu efect de confinare cuantică, transferul pe fotorezistul cu efect de confinare cuantică a unui strat de material bidimensional de grafenă, nitrură de bor,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  sau  $\text{WSe}_2$ , urmată de scrierea directă în regim continuu cu laser lucrând în regim continuu sau în regim pulsant, a unei figuri geometrice, cu ajutorul unei diode laser, utilizând o rețea de fascicule laser controlate individual de un modulator spațial de lumină.

Revendicări: 9  
Figuri: 1



(a)



(b)



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 00630
Data depozit 07-10-2019

## NANOLITOGRAFIERE OPTICA A MATERIALELOR BIDIMENSIONALE

Cererea de brevet de invenție “Nanolitografiere optica a materialelor bidimensionale” este o continuare a brevetului RO130592 cu titlul “Fotorezist cu sensibilizatori conținând pământuri rare”.

### DOMENIUL TEHNIC AL INVENTIEI

Se constata necesitatea unei metode cu rezoluție mărita si preț de cost scăzut pentru nanolitografierea materialelor bidimensionale ( grafena, nitrura de bor, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>).

Problema tehnica pe care o rezolva invenția consta in nanolitografierea prin mijloace optice a materialelor bidimensionale.

### STADIUL TEHNICII

Industria semiconductorilor necesita materiale noi pentru a realiza dispozitive nanometrice cu performante superioare. Materialele bidimensionale precum grafena, nitrura de bor, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> sunt studiate intensiv.

Grafena are proprietăți electronice, mecanice, termice si chimice excepționale si poate fi utilizata pentru aplicații care includ: componente electronice, sisteme de afișaj, dispozitive fotonice si senzori.

Se cunosc câteva tehnici litografice ce permit scrierea grafenei in domeniul nanometric. Tehnica Focused Ion Beam (FIB) utilizata cu ioni de Ga [1] si He [2-5] a permis realizarea unor linii de 5 nm. Întrucât procedeul produce defecte structurale ale grafenei nu este recomandat pentru majoritatea aplicațiilor.

Litografia cu fascicul electronic (EBL) [6-8] este metoda principala de realizare a structurilor nanometrice. Rezoluții de 3 nm si 5 nm au fost obținute pe Poly(methyl methacrylate) (PMMA) [9] si 1 nm - 2 nm pe halogenuri metalice [10]. Cele mai mici structuri cu diametrul de 0.72

nm[11] au fost produse prin metoda EBID (electron-beam-induced-deposition) [11-13]. Efectele de proximitate in EBL, generate de electronii secundari si de cei retroimprastiati, au redus rezoluția scrierii grafenei la 15 nm pe suport de SiO<sub>2</sub>. Îmbunătățirea rezoluției la 7 nm a fost posibilă cu utilizarea suspendării grafenei monostrat [14].

Tehnicile litografice bazate pe Scanning Tunneling Microscope (STM) [15,16] si Atomic Force Microscope (AFM) [17-19] au permis obținerea de structuri nanometrice. Litografierea AFM cu oxidarea anodica a grafenei a obținut 15 nm [20] si 10 nm [21].

Metoda scrierii directe cu laserul [22] a întâmpinat dificultăți majore in domeniul rezoluției din cauza difracției luminii. Dimensiunea minima a zonei scrise este de circa ½ din lungimea de unda a radiației laser utilizata (Currie et al. US 9,629,251).

Litografierea cuantica optica [23-25] este o metoda optica fără limitarea difracției luminii, care a permis obținerea unei rezoluții de 1 nm, prin utilizarea unui fotorezist cu efect de confinare cuantica ( E. Pavel, Brevet RO130592).

## DESCRIEREA DETALIATA A INVENTIEI

Invenția, descrisa in continuare, se refera la o metoda litografica optica de scriere la nivel nanometric a materialelor bidimensionale prin utilizarea fotorezistului cu efect de confinare cuantica.

In conformitate cu invenția, cu detalii in Fig. 1, un fascicul laser este focalizat pe un sandviș format dintr-un substrat 1 (sticla, cuarț, placheta Si, safir, etc.) care este acoperit cu un film de fotorezist cu efect de confinare cuantica 2, deasupra căruia se afla un strat de material bidimensional 3.

In zona iradiata ( diametrul fasciculului laser este de circa 1 micron) are loc o focalizare suplimentara, datorata fotorezistului, iar energia concentrata va determina nanoablatia fotorezistului. Prezenta materialului bidimensional (exemplu: grafena) deasupra zonei iradiate va antrena ablația acestuia împreuna cu cea a fotorezistului. Stratul de material bidimensional este transparent la iradierea cu radiația laser, astfel incit fasciculul laser ajunge la fotorezist fără pierderi majore. In domeniul vizibil grafena monostrat reflecta 2,3% din radiația incidenta.

In Fig. 1 se prezinta imaginea sandvișului înainte (a) si după procesul de nanoablatie (b).

Avem un proces „bottom up” unde stratul de jos este scris înainte de stratul de sus.

Întrucât rezoluția de scriere pe fotorezist este în domeniul nanometric, structura scrisă pe materialul bidimensional va avea aceleași dimensiuni.

Controlând parametrii experimentali (putere laser, lungimea de undă, viteza de mișcare a probei, etc.) se realizează scrierea în domeniul dorit.

Domeniile de aplicare a prezentei invenții cuprind realizarea de dispozitive electronice, componente optice și senzori.

Avantajele invenției sunt:

- producerea pe scară mare, la un preț scăzut a componentelor de grafena sau de alte materiale bidimensionale.
- rezoluție mărită față de alte metode.

Invenția prezentă este ilustrată în mod particular cu următoarele 2 exemple, care nu vor limita însă invenția numai la aceste exemple. Descrierea elementelor favorite ale invenției are caracter exemplificator.

Conform unei variante de realizare, metoda de litografiere se aplică unei grafene obținută prin procedeul de exfoliere mecanică a grafitului de tip HOPG.

În alta variantă de realizare a litografierii grafenei, se utilizează grafena monostrat realizată prin metoda Chemical Vapor Deposition (CVD).

### **Exemplul 1**

Se realizează două soluții de câte 50 ml acetona fiecare. În prima soluție se dizolvă fotorezist de tip novolac/chinon iar în soluția a doua naftenat de samariu astfel încât amestecul celor două soluții să conțină (procente masice): fotorezist (18%), naftenat de samariu (3%) și acetona (79%). Compoziția se aplică cu un spinner la 3600 rpm pe un suport de sticlă (10x10x1 mm), care ulterior este încălzit la 110°C timp de 90 s. Grafena este obținută prin metoda exfolierii cu o bandă de scotch a grafitului de tip HOPG. Într-un vas de 200ml cu apă distilată se introduce banda de scotch care se ultrasonează timp de 2 minute. Pe suprafața apei din vas se află fulgii de grafena care sunt colectați pe suportul de sticlă acoperit cu fotorezist. Cei mai transparenți fulgi, care este grafena cu câteva straturi, sunt selectați pentru scriere cu microscopul optic. Un laser, cu lungimea de undă a radiației de 532 nm este utilizat pentru scrierea unei probe de grafena la fluența de 10 mJ/cm<sup>2</sup>.

Sistemul optic are  $NA=0.6$ . Deplasarea probei cu  $10 \mu\text{m/s}$  permite scrierea unor linii cu lăţimea de  $\sim 20 \text{ nm}$ .

## Exemplul 2

Se pregăteşte un suport de sticla acoperit cu fotorezist, similar ca in exemplul 1. Scrierea se va efectua pe o grafena monostrat depusa pe Poly(methyl methacrylate) (PMMA). Se colectează cu suportul de sticla, de pe suprafaţa apei dintr-un vas cu apa distilata, sandvişul grafena-PMMA, astfel incit grafena sa fie in contact cu stratul de fotorezist. Stratul protector de PMMA este înlăturat prin imersarea probei in acetona timp de 2 minute. In cazul utilizării unui laser cu  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $NA=0.6$ , fluenta de  $2 \text{ mJ/cm}^2$  si deplasarea probei cu viteza de  $4 \mu\text{m/s}$ , se obţin linii cu lăţimea de  $\sim 10 \text{ nm}$ .

Întrucât invenţia a fost descrisa cu exemple detaliate, se considera ca sunt posibile realizarea altor variante, care sa nu afecteze spiritul si scopul acestei invenţii.

## Referințe

- [1] B. S. Archanjo, A. P. Barboza, B. R. Neves, L. M. Malard, E.H. Ferreira, J. C. Brant, E. S. Alves, F. Plentz, V. Carozo, B. Fragneaud, I. O. Maciel, C. M. Almeida, A. Jorio, C. A. Achete, The use of a Ga<sup>+</sup> focused ion beam to modify graphene for device applications, *Nanotechnology* 29 (2012) 255305.
- [2] D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, J. R. Williams, C. M. Marcus, Precision cutting and patterning of graphene with helium ions, *Nanotechnology* 20 (2009) 455301.
- [3] M. C. Lemme, C. David, D. C. Bell, R. James, J. R. Williams, L. A. Stern, B. W. H. Baughere, P. Jarillo-Herrero, C. M. Marcus, Etching of Graphene devices with a helium ion beam, *ACS Nano* 9 (2009) 2674.
- [4] A. N. Abbas, G. Liu, B. Liu, L. Zhang, H. Liu, D. Ohlberg, W. Wu, C. Zhou, Patterning, Characterization, and Chemical Sensing Applications of Graphene Nanoribbon Arrays Down to 5 nm Using Helium Ion Beam Lithography, *ACS Nano* 8 (2014) 1538–1546.
- [5] M. G. Stanford, B. B. Lewis, K. Mahady, J. D. Fowlkes, P. D. Rack, Review Article: Advanced nanoscale patterning and material synthesis with gas field helium and neon ion beams, *J. Vac. Sci. Technol. B* 35 (2017) 030802.
- [6] Duan H., Manfrinato V.R., Yang J.K.W., Winston D., Cord B.M. and Berggren K.K., “Metrology for electron- beam lithography and resist contrast at the sub-10 nm scale”, *Journal Of Vacuum Science and Technology B* 28 C6H11 (2010).
- [7] V. R. Manfrinato, L. Zhang, D. Su, H. Duan, R. G. Hobbs, E. A. Stach and K.K. Berggren, “Resolution Limits of Electron-Beam Lithography Toward the Atomic Scale”, *Nano Lett.* 13, 1555–1558 (2013).
- [8] A. E. Grigorescu, M. C. van der Krogt and C. W. Hagen, “Sub-10-nm Structures Written in Ultra-Thin HSQ Resist Layers Using Electron-Beam Lithography”, *Proc. SPIE, Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIV* 6519, 65194A– 65194A (2007).
- [9] S. Yasin, D. G. Hasko and H. Ahmed, “Fabrication of <5 nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water:isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development”, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2760- 2762 (2001).
- [10] A. Muray, M. Scheinfein, M. Isaacson and I. Adesida, “Radiolysis and resolution limits of inorganic halide resists”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3,367-372 (1985).
- [11] M. Tanaka, M. Shimojo, M. Han, K. Mitsuishi and K. Furuya, “Ultimate sized nano-dots formed by electron beam-induced deposition using an ultrahigh vacuum transmission electron microscope”, *Surf. Interface Anal.* 37, 261-264 (2005).
- [12] W. F. van Dorp, C. W. Hagen, P. A. Crozier and P. Kruit, “Growth behavior near the ultimate resolution of nanometer-scale focused electron beam-induced deposition”, *Nanotechnology* 19, 225305 (2008).
- [13] J. C. Van Oven, F. Berwald, K. K. Berggren, P. Kruit and C. W. Hagen, “Electron-Beam-Induced Deposition of 3-nm-Half-Pitch Patterns on Bulk Si”, *J. Vac. Sci. Technol., B: Nanotechnol Microelectron: Mater, Process, Meas, Phenom* 29, 06F305 (2011).
- [14] B. Sommer, J. Sonntag, A. Ganczarczyk, D. Braam, G. Prinz, A. Lorke, M. Geller, Electron-beam induced nano-etching of suspended graphene, *Sci Rep.* 5 (2014) 7781.
- [15] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biró, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunneling microscope lithography, *Nature Nanotech* 3 (2008) 397-401.
- [16] S. Eilers, J. P. Rabe, Manipulation of graphene within a scanning force microscope, *Phys. Status Solidi. B* 246 (2009) 2527.
- [17] S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa, T. Machida, Fabrication of graphene nanoribbon By local anodic oxidation lithography using atomic force microscope, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 082107.
- [18] I.-S. Byun, D. Yoon, J. S. Choi, I. Hwang, D. H. Lee, M. J. Lee, T. Kawai, Y.-W. Son, Q. Jia, H. Cheong, B. H. Park, Nanoscale lithography on monolayer graphene using hydrogenation and oxidation, *ACS Nano* 5 (2011) 6417–6424.
- [19] A. J. M. Giesbers, U. Zeitler, S. Neubeck, F. Freitag, K. S. Novoselov, J. C. Maan, Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope, *Solid State Commun* 147 (2008) 366–369.
- [20] R. K. Puddy, P. H. Scard, D. Tyndall, M. R. Connolly, C. G. Smith, G. A. C. Jones, A. Lombardo, A. C. Ferrari, M. R. Buitelaar, Atomic force microscope nanolithography of graphene: Cuts, pseudocuts, and tip current measurements, *Appl Phys Lett* 98 (2011) 133120.

- [21] M. Arai, S. Masubuchi, K. Nose, Y. Mitsuda, T. Machida, Fabrication of 10-nm-scale nanoconstrictions in graphene using atomic force microscopy-based local anodic oxidation lithography, *Jpn J Appl Phys* 54 (2015) 04DJ06.
- [22] G. H. Han, S. J. Chae, E. S. Kim, F. Güneş, I. H. Lee, S. W. Lee, S. Y. Lee, S. C. Lim, H. K. Jeong, M. S. Jeong, Y.H. Lee, Laser thinning for monolayer graphene formation: heat sink and interference effect, *Laser thinning for monolayer graphene formation: heat sink and interference effect. CS Nano* 5 (1) (2011) 263-268.
- [23] E. Pavel, G. Prodan, V. Marinescu and R. Trusca, "Recent advances in 3- to 10-nm quantum optical lithography", *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* 18(2), 020501(2019).
- [24] E. Pavel, S. Jinga, B. S. Vasile, A. Dinescu, V. Marinescu, R.Trusca, N. Tosa, Quantum Optical Lithography from 1 nm resolution to pattern transfer on silicon wafer, *Opt Laser Technol* 60 (2014) 80-84.
- [25] E. Pavel, S. Jinga, E. Andronescu, B. S. Vasile, G. Kada, A. Sasahara, N. Tosa, A. Matei, M. Dinescu, A. Dinescu, O. R. Vasile, 2nm Quantum Optical Lithography, *Opt Commun* 291 (2013) 259.

## REVENDICARI

1. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, **caracterizata prin aceea ca** are următoarele etape:

- acoperirea unui substrat cu un fotorezist cu efect de confinare cuantica;
- transferul pe fotorezistul cu efect de confinare cuantica a unui strat de material bidimensional;
- scrierea directa cu laser a unui figuri geometrice;
- controlul dimensiunii minime a liniilor figurii scrise, prin controlul parametrilor laserului.

2. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** materialele bidimensionale sunt grafena, nitrura de bor, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>.

3. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** laserul este o dioda laser.

4. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** scrierea se efectuează cu o rețea de fascicule laser controlate individual.

5. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** scrierea se efectuează cu fascicule laser controlate de către un modulator spațial de lumina (Space Light Modulator).

6. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** scrierea se efectuează cu laser pulsant.

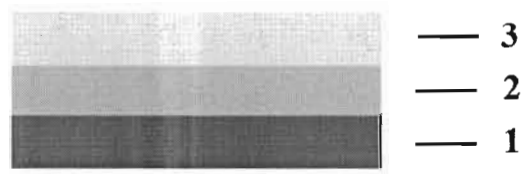
7. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** scrierea se efectuează cu laser lucrând in regim continuu.

8. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** scrierea directa cu laser a unei figuri geometrice se realizează cu un stage piezo XYZ cu precizie nanometrica.

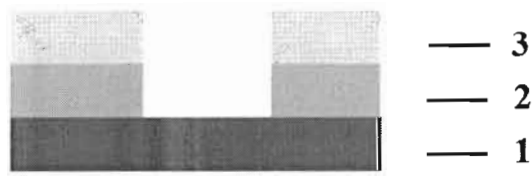
9. Metoda de nanolitografie optica a materialelor bidimensionale, conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** substratul este format din sticla, cuarț, placheta Si sau safir.







(a)



(b)

Fig. 1