



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00630**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/12/2023** BOPI nr. **12/2023**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RUI ZANG, TAO CHEN, ANDREW
BUNTING, REBECCA CHEUNG, "OPTICAL
LITHOGRAPHY TECHNIQUE FOR
FABRICATION OF DEVICES FROM
MECHANICALLY EXFOLIATED
TWO-DIMENSIONAL MATERIALS",
MICROELECTRONIC ENGINEERING,
VOL. 154, PP. 62-68, 2016; RO 130592;
EKTA RANI AND LU SHIN WONG,
"HIGH-RESOLUTION SCANNING PROBE
NANILITHOGRAPHY OF 2D MATERIALS:
NOVEL NANOSTRUCTURE",
ADV. MATER. TECHNOL, VOL. 4, 2019**

(54) **PROCEDEU DE NANOLITOGRAFIERE OPTICĂ A GRAFENEI**



RO 134920 B1

1 Prezentă invenție se referă la un procedeu de nanolitografiere optică a grafenei care
se utilizează în industria semiconductorilor.

3 În prezent se constată necesitatea unui procedeu de litografiere optică cu rezoluție
mărită și preț de cost scăzut pentru nanolitografierea materialelor bidimensionale cum ar fi,
5 grafena, nitrura de bor, MoS₂, MoSe₂, WS₂ sau WSe₂.

7 Industria semiconductorilor necesită materiale noi pentru a realiza dispozitive nano-
metrice cu performanțe superioare. În acest scop sunt studiate intensiv materialele bidimen-
sionale precum grafena, nitrura de bor, MoS₂, MoSe₂, WS₂, sau WSe₂.

9 Grafena are proprietăți electronice, mecanice, termice și chimice excepționale și
poate fi utilizată pentru aplicații care includ: componente electronice, sisteme de afișaj, dis-
11 pozitve fotonice și senzori.

13 Se cunosc câteva tehnici litografice ce permit scrierea grafenei în domeniul
nanometric. Tehnica Focused Ion Beam (FIB) utilizată cu ioni de Ga [B. S. Archanjo, A. P.
15 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⁺ focused ion beam to modify graphene for device applications*, Nanotechnology,
17 29, (2012), 255305] și He [D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, J. R. Williams, C. M.
19 Marcus, *Precision cutting and patterning of graphene with helium ions*,
Nanotechnology, 20 (2009), 455301, M. C. Lemme, C. David, D. C. Bell, R. James, J.
21 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, A. N. Abbas,
23 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, ML
25 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
27 ion beams*, J. Vac. Sci. Technol., B, 35, (2017), 030802] a permis realizarea unor linii de
5 nm. Întrucât procedeul produce defecte structurale ale grafenei nu este recomandat pentru
29 majoritatea aplicațiilor.

31 Litografia cu fascicul electronic (EBL) [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
33 Technology B, 28, C6H11, (2010), V. R. Manfrinato, L. Zhang, D. Su, H. Duan, R. G.
Hobbs, E. A. Stach and K.K. Berggren, "*Resolution Limits of Electron-Beam
35 Lithography Toward the Atomic Scale*", Nano Lett. 13, 1555-1558, (2013), A. E.
Grigorescu, M. C. van der Krogt and C. W. Hagen, "*Sub-10-nm Structures Written in
37 Ultra-Thin HSQ Resist Layers Using Electron-Beam Lithography*", Proc. SPIE,
Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIV 6519, 65194A- 65194A,
39 (2007)] este metoda principală de realizare a structurilor nanometrice. Rezoluții de 3 nm și
5 nm au fost obținute pe poli(metil metacrilat) (PMMA) [9] și 1-2 nm pe halogenuri metalice
41 [S. Yasin, D. G. Hasko and H. Ahmed, "*Fabrication of < 5 nm width lines in
poly(methylmethacrylate) resist using a waterisopropyl alcohol developer and
43 ultrasonically-assisted development*", Appl. Phys. Lett., 78, 2760-2762, (2001)]. Cele
mai mici structuri cu diametrul de 0,72 nm [M. Tanaka, M. Shimojo, M. Han, K. Mitsuishi
45 and K. Furuya, "*Ultimate sized nano-dots formed by electron beam-induced deposition
using an ultrahigh vacuum transmission electron microscope*", Surf. Interface Anal.
47 37, 261-264, (2005)] au fost produse prin metoda EBID (electron-beam-induced-deposition)

[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), 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), 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)]. Efectele de proximitate în EBL, generate de electronii secundari și de cei retroîmprăștiați, au redus rezoluția scrierii grafenei la 15 nm pe suport de SiO₂. Îmbunătățirea rezoluției la 7 nm a fost posibilă cu utilizarea suspendării grafenei monostrat [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].

Tehnicile litografice bazate pe Scanning Tunneling Microscope (STM) [L. Tapaszto, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biro, *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunneling microscope lithography*, Nature Nanotech, 3, (2008), 397-401, S. Eilers, J. P. Rabe, *Manipulation of graphene within a scanning force microscope*, Phys. Status Solidi. B, 246, (2009), 2527] și Atomic Force Microscope (AFM) [17-19] au permis obținerea de structuri nanometrice. Litografierea AFM cu oxidarea anodică a grafenei a obținut 15 nm [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] și 10 nm [Vi. Arai, S. Masubuchi, K. Mose, 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].

Metoda scrierii directe cu laserul [G. H. Han, S. J. Chae, E. S. Kim, F. Guneş, 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] a întâmpinat dificultăți majore în domeniul rezoluției din cauza difracției luminii. Dimensiunea minimă a zonei scrise este de circa ½ din lungimea de undă a radiației laser utilizată (Currie ș.a., US 9629251).

Litografierea cuantică optică [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), F. 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, 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] este o metodă optică fără limitarea difracției luminii, care a permis obținerea unei rezoluții de 1 nm, prin utilizarea unui fotorezist cu efect de confinare cuantică (E. Pavel, brevet RO 130592).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în nanolitografierea prin mijloace optice a materialelor bidimensionale.

Invenția, descrisă în continuare, se referă la o metodă litografică optică de scriere la nivel nanometric a materialelor bidimensionale prin utilizarea fotorezistului cu efect de confinare cuantică.

RO 134920 B1

1 Conform invenției ilustrată în fig. 1, un fascicul laser este focalizat pe un sandviș for-
mat dintr-un substrat **1** (sticlă, cuarț, placheta Si, safir etc.) care este acoperit cu un film de
3 fotorezist cu efect de confinare cuantică **2**, deasupra căruia se afla un strat de material bidi-
mensional **3**.

5 În zona iradiată (diametrul fasciculului laser este de circa 1 micron) are loc o focali-
zare suplimentară, datorată fotorezistului, iar energia concentrată va determina nanoablația
7 fotorezistului. Prezența materialului bidimensional (de exemplu: grafena) deasupra zonei
iradiate va antrena ablația acestuia împreună cu cea a fotorezistului. Stratul de material bidi-
9 mensional este transparent la iradierea cu radiația laser, astfel încât fasciculul laser ajunge
la fotorezist fără pierderi majore. În domeniul vizibil grafena monostrat reflecta 2,3% din
11 radiația incidentă.

În fig. 1, se prezintă imaginea sandvișului înainte (a) și după procesul de
13 nanoablație (b).

Avem un proces „*bottom up*” unde stratul de jos este scris înaintea stratului de sus.

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

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

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

21 Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

23 - producerea pe scară mare, la un preț scăzut a componentelor de grafenă sau de
alte materiale bidimensionale;

- rezoluție mărită față de alte metode.

25 Prezența invenției este ilustrată în mod particular cu următoarele 2 exemple, care nu
vor limita însă invenția numai la aceste exemple. Descrierea elementelor favorite ale invenției
27 are caracter exemplificativ.

Conform unui exemplu de realizare, procedeul de litografiere se aplică unei grafene
29 obținută prin procedeul de exfoliere mecanică a grafitului de tip HOPG.

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

Exemplul 1

33 Se realizează două soluții de câte 50 ml acetona fiecare. În prima soluție se dizolvă
fotorezist de tip novolac/chinonă iar în soluția a doua naftenat de samariu astfel încât
35 amestecul celor două soluții să conțină (în procente masice): fotorezist (18%), naftenat de
samariu (3%) și acetonă (79%). Compoziția se aplică cu un spinner la 3600 rpm pe un suport
37 de sticlă (10 x 10 x 1 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
39 200 ml cu apă distilată se introduce banda de scotch care se ultrasonează timp de 2 min. Pe
suprafața apei din vas se află fulgii de grafenă care sunt colectați pe suportul de sticlă
41 acoperit cu fotorezist. Cei mai transparentii fulgi, care este grafena cu câteva straturi, sunt
selecționați pentru scriere cu microscopul optic. Un laser, cu lungimea de undă a radiației de
43 532 nm este utilizat pentru scrierea unei probe de grafenă la fluența de 10 mJ/cm².

45 Sistemul optic are NA = 0,6. Deplasarea probei cu 10 μm/s permite scrierea unor linii
cu lățimea de ~ 20 nm.

RO 134920 B1

Exemplul 2

Se pregătește un suport de sticlă acoperit cu fotorezist, similar ca în exemplul 1.	1
Scrierea se va efectua pe o grafenă monostrat depusă pe poli(metil metacrilat) (PMMA). Se colectează cu suportul de sticlă, de pe suprafața apei dintr-un vas cu apă distilată, sandvișul grafena-PMMA, astfel încât grafena să fie în contact cu stratul de fotorezist. Stratul protector de PMMA este înlăturat prin imersarea probei în acetonă timp de 2 min. În cazul utilizării unui laser cu $\lambda = 532$ nm, NA = 0,6, fluenta de 2 mJ/cm^2 și deplasarea probei cu viteza de $4 \mu\text{m/s}$, se obțin linii cu lățimea de ~ 10 nm.	3 5 7
Întrucât invenția a fost descrisă cu exemple detaliate, se consideră că sunt posibile realizarea altor variante, care să nu afecteze spiritul și scopul acestei invenții.	9

RO 134920 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

5

- acoperirea unui substrat **1** cu un film de fotorezist cu efect de confinare cuantică **2** de tip novolac/chinonă;

7

- depunerea pe filmul de fotorezist **2** unui strat de grafena; și
- nanolitografierea optică a grafenei cu un laser cu lungimea de undă de 532 nm, obținându-se linii cu lățimea cuprinsă între 10 nm și 20 nm;

9

2. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, scrierea se efectuează cu o rețea de fascicule laser controlate individual.

11

3. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, scrierea se efectuează cu fascicule laser controlate de către un modulator spațial de lumină.

13

4. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, scrierea se efectuează cu laser pulsant.

15

5. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, scrierea se efectuează cu laser care lucrează în regim continuu.

17

6. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, scrierea directă cu laser a unei figuri geometrice se realizează cu un stage piezo XYZ cu precizie nanometrică.

19

21

7. Procedeu de nanolitografie optică a grafenei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, substratul este format din sticlă, cuarț, plachetă de Si, sau safir.

23

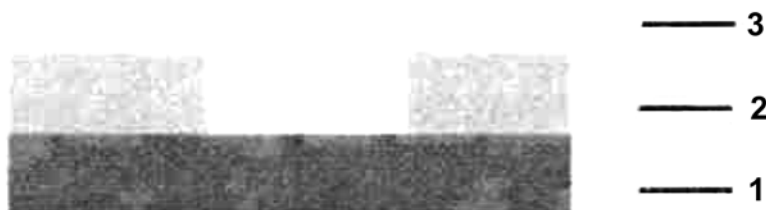
(51) Int.Cl.

G03F 7/031 (2006.01);

C01B 32/19 (2017.01)



a)



b)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 498/2023