

Kasper Kari-Petteri Leppänen

Itsekantavien hiilinanoputkivahvisteisten alumiinioksidikalvojen valmistus ja karakterisointi



Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän Yliopisto, fysiikan laitos
Ohjaajat: Timo Sajavaara, Olli Herranen
23. joulukuuta 2015

Pro gradu -tiivistelmä

Tässä pro gradu -tutkielmassa pyrittiin valmistamaan hiilinanoputkilla vahvistettuja itsekantavia Al_2O_3 -ohutkalvoja. Ohutkalvot kasvatettiin märkäetsauksella ja atomikerroskasvatuksella ja niitä vahvistettiin levittämällä hiilinanoputkia Al_2O_3 -kerrosten väliin. Hiilinanoputkia linkitettiin verkostomaiseksi rakenteeksi ionisäteilytyksellä. Kalvoja karakterisoitiin valmistuksen aikana ja sen jälkeen elektronimikroskopiolla, atomivoimamikroskopiolla, profilometrialla ja ramanspektroskopialla. Käytettyjen karakterisointimenetelmien perusteella hiilinanoputkien linkittymistä saattoi olla havaittavissa. Hiilinanoputkilla vahvistettujen itsekantavien Al_2O_3 -kalvojen Youngin moduulin arvoksi saatiin 300 GPa:a ja vahvistamattomille kalvoille saatiin Youngin moduulin arvoksi 790 GPa:a. Tulosten perusteella Al_2O_3 -kalvojen mekaaninen kestävyys heikkeni. Tuloksista ei voida tehdä varmoja johtopäätöksiä lukuisten optimoimattomien vaiheiden takia, mutta niitä voidaan pitää suuntaa antavina.

Abstract

On the market of free-standing thin films there is demand for new innovative products. The goal of this master's thesis was to find out if the mechanical properties of free-standing Al_2O_3 thin films can be enhanced with carbon nanotubes because in earlier studies it has been possible to reinforce Al_2O_3 films by utilising graphene. The motivation was the easy growth process of Al_2O_3 by atomic layer deposition and earlier results that show that carbon nanotubes can be linked with ion irradiation. In this study experimental methods from University of Jyväskylä's Nanoscience center and Accelerator laboratory are combined. The main focus of the study was in the creation of a manufacturing process for the Al_2O_3 thin films, but characterisation was also performed in several steps of the process. The free-standing Al_2O_3 thin films were manufactured by wet etching silicon from SiN-coated substrate and growing Al_2O_3 by atomic layer deposition on top. The Al_2O_3 films were attempted to reinforce by spreading ion irradiated carbon nanotube networks in between of two Al_2O_3 layers. On the characterisation of the thin films atomic force microscopy, electronmicroscopy, profilometry, and ramanspectroscopy were used. Based on the characterisation methods used, carbon nanotube linking might have been observed. The value of Young's modulus for carbon naotube reinforced Al_2O_3 films was found to be 300 GPa, which is in the same order of magnitude as other studies utilising graphene have found. For the non-reinforced films the value of Young's modulus was found to be 790 GPa. According to the results the carbon nanotube layer works to actually weaken the Al_2O_3 thin films. But due to many unknown parameters in the manufacturing process and low amount of repetitions these results can't be considered too trustworthy but directional instead.

Keywords: Carbon nanotube, atomic layer deposition, thin film, ion irradiation, photolithography, profilometry, atomic force microscopy, electronmicroscopy, ramanspectroscopy.

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Teoreettiset lähtökohdat	3
2.1	Itsekantavat ohutkalvot	3
2.1.1	Piinitridi-ohutkalvot	4
2.1.2	Alumiinioksidi-ohutkalvot	5
2.2	Atomikerroskasvatus	5
2.3	Litografia	6
2.3.1	Valotus ja kehitys	7
2.3.2	Märkäetsaus	8
2.3.3	Reaktiivinen ionietsaus	8
2.4	Hiilinanoputket	9
2.4.1	Mekaaniset ominaisuudet	10
2.4.2	Sähköiset ominaisuudet	12
2.5	Ionisäteilytys	12
2.5.1	Kidevirheet hiilinanoputkissa	13
2.5.2	Hiilinanoputkien linkittyminen	14
2.6	Itsekantavien ohutkalvojen paineenkesto ja sen mittaaminen	14
2.7	Karakterisointimenetelmät	16
2.7.1	Ellipsometri	16
2.7.2	Atomivoimamikroskopia	17
2.7.3	Elektronimikroskopia	18
2.7.4	Ramanspektroskopia	20
3	Kokeelliset menetelmät	22
3.1	Itsekantavan hiilinanoputkilla vahvistetun Al ₂ O ₃ -kalvon valmistusprosessi	23
3.2	Hiilinanoputkiliuoksen valmistaminen ja levittäminen	25
3.2.1	Liuoksen valmistus	26
3.2.2	Hiilinanoputkien levittäminen	26
3.2.3	Hiilinanoputkiverkoston puhdistaminen	27
3.3	Ionisäteilytys	28
3.4	Kuvantamis- ja karakterisointimenetelmät	29
3.5	Paineenkestolaitteisto, profilometri	30
4	Tulokset ja laskut	32
4.1	Alumiinioksidin etsausnopeus RIEllä	32
4.2	Hiilinanoputkien levittäminen	32
4.3	Hiilinanoputkien puhdistaminen	35
4.4	Mikroskooppikuvat ikkunarakenteista	38
4.5	Elektronimikroskooppikuvat ikkunarakenteista	39
4.6	Ramanspektroskopia	41
4.7	Profilometritulokset	46
5	Johtopäätökset	49

1 Johdanto

Nanoteknologia alana on kehittynyt huimaa vauhtia 1950-luvulta asti, jolloin kyseisen termin lanseerasi tunnettu fyysikko Richard Feynman. Oleellinen osa materiaalifysiikan kehitystä on ollut nanoteknologian tutkimuksella. Erityisesti elektroniikka on kehittynyt erilaisten materiaalien ja nanovalmistusmenetelmien kehityksen seurauksena räjähdysmäisesti. Nykyään myös erilaiset nanomittakaavan laitteet ovat saaneet suurta mediahuomiota ja monenlaisiin tarkoituksiin kehitetään uusia innovaatioita jatkuvasti.

Ohutkalvoja käytetään runsaasti esimerkiksi elektroniikassa ja pinnoitemateriaaleina. Lisäksi on erilaisia NEMS (Nanoelektromekaaninen systeemi) järjestelmiä, jotka hyödyntävät ohutkalvotekniikkaa. Onkin erityisen tärkeää tuoda markkinoille uusia tuotteita, joilla on erilaisia ominaisuuksia. Hyödyntämällä erilaisia materiaaleja on mahdollista muokata nanorakennelmien ominaisuuksia halutunlaisiksi.

Hiilinanomateriaalien käyttömahdollisuudet vahvistavana tai toiminnallisena materiaalina mikro- ja nanomittakaavan rakenteissa ovat lukuisat. Yhdistämällä hiilinanomateriaaleja muihin käytössä oleviin materiaaleihin on mahdollista löytää uusia käyttömahdollisuuksia jo tunnetuille materiaaleille. Tämän lähtökohdan pohjalta on aiemmissa tutkimuksissa havaittu grafeenin kykenevän vahvistamaan itsekantavia alumiinioksidikalvoja. Tällaisissa rakenteissa on grafeenikerroksia kahden alumiinioksidikerroksen välissä, jolloin rakennelman mekaanisen kestävyuden on havaittu paranevan. [1]

Näiden aiempien tulosten pohjalta heräsi kiinnostus viedä ajatus grafeenin hyödyntämisestä vielä pidemmälle ja käyttää hiilinanoputkia alumiinioksidin vahvistamisessa. Hiilinanoputkien etu grafeeniin verrattuna on niiden helppo levittäminen pipetoimalla. Lisäksi motivaationa toimi myös alumiinioksidin helppo kasvatusprosessi atomikerroskasvatuksella, jolla se saatiin kasvamaan myös hiilinanoputkien päälle. Tutkimuksessa hyödynnettiin kokeellisia menetelmiä sekä NSC:n että Kiihdytinlaboratorion puolelta.

Työn päätarkoitus oli kehittää valmistusprosessi uudentilaisille hiilinanoputkiverkostolla muokatuille alumiinioksidikalvoille. Valmistusprosessi koostui useista mikro- ja nanotekniikassa käytetyistä menetelmistä sekä kiihdytinpohjaisen fysiikan menetelmistä. Työn aikana valmistettiin fotolitografisesti piinitridi-ikkunoita, jotka atomikerroskasvatuksella ja reaktiivisella ionietsauksella muokattiin alumiinioksidi-ikkunoiksi. Näiden ikkunoiden päälle levitettiin hiilinanoputkia, joita ionisäteilytystä hyödyntäen sulautettiin verkostomaiseksi rakenteeksi. Hiilinanoputkien päälle kasvatettiin vielä kerros alumiinioksidia, jonka jälkeen saatiin valmiita ikkunarakenteita. Tällaisia ikkunarakenteita voisi hyödyntää esimerkiksi sovelluksissa, joissa kalvon eri puolilla on paine-ero. Tällaisia sovelluksia voisi olla esimerkiksi joissakin ilmaisimissa.

Karakterisointimenetelmiin kuuluivat muun muassa optinen-, atomivoima-, sekä elekt-

ronimikroskopia, joilla tutkittiin hiilinanoputkien levittämistä, sekä ikkunarakenteiden laatua. Ramansirontamittauksilla puolestaan tutkittiin ionisäteilytyksen vaikutuksia hiilinanoputkiin, jotta voitaisiin havaita niiden linkittymistä. Lopullisten ikkunarakenteiden mekaanista kestävyyttä tutkittiin käyttämällä proflometriä ja pullistumamenetelmää, jossa paineenalaisen kalvon taipumaa mitataan paineen funktiona.

2 Teoreettiset lähtökohdat

Itsekantavien hiilinanoputkivahvisteisten alumiinioksidikalvojen valmistusprosessin luomisessa hyödynnettiin monenlaisia menetelmiä, joihin kuuluivat muun muassa fotolitografia, märkäetsaus, reaktiivinen ionietsaus, atomikerroskasvatus ja ionisäteilytys. Kalvojen karakterisoinnissa hyödynnettiin erilaisia kehittyneitä mikroskopiamenetelmiä, ramanspektroskopiaa ja profilometriaa.

2.1 Itsekantavat ohutkalvot

Ohutkalvoilla tarkoitetaan hyvin ohuita mikro- ja nanometrimitalluokan paksuisia materiaalikerroksia, jotka tyypillisesti kasvatetaan hyödyntäen fysikaalisia ja kemiallisia reaktioita neste- tai kaasufaasissa. Ohuimmat ohutkalvot voivat olla jopa vain yhden atomikerroksen paksuisia, kuten esimerkiksi yksittäinen grafeenikerros. Ohutkalvoja käytetään yleisesti esimerkiksi pinnoitemateriaaleina erilaisissa sovelluksissa. Tällaisia sovelluksia ovat muun muassa pinnoitetut elektroniset komponentit. Myös lääketieteessä hyödynnetään ohutkalvoja esimerkiksi tekonivelissä, jotka päällystetään bioyhteensopivilla materiaaleilla immuunijärjestelmän hylkimisreaktion minimoimiseksi.

Ohutkalvot luokitellaan yleensä kolmeen kategoriaan: epäjatkuvat kalvot, verkostomaiset kalvot, sekä jatkuvat kalvot. Luokittelu tapahtuu sen mukaan, miten ne rakentuvat substraatin, eli kasvatusalustan, pinnan suuntaisesti. Epäjatkuvissa kalvoissa materiaali muodostaa toisistaan irrallisia saarekkeitä, jotka eivät kohtaa. Verkostomaisessa ohutkalvossa nämä saarekkeet voivat olla kytköksissä toisiinsa, mutta niiden välissä on tilaa. Jatkuvassa kalvossa materiaali peittää substraatin kokonaan, eikä erillisiä saarekkeitä ole huomattavissa. Useimmissa sovelluksissa halutaan hyödyntää jatkuvia ohutkalvoja. Näiden lisäksi ohutkalvoja voidaan luokitella myös niiden kiderakenteen mukaan kolmessa eri kategoriassa: yksikiteiset, monikiteiset, sekä amorfiset ohutkalvot. Yksikiteinen kalvo muodostuu jaksollisesta jatkumosta, missä sama kiderakenne täydellisenä täyttää koko materiaalin. Monikiteisessä ohutkalvossa tämä kiderakenne on paikoitellen hajonnut ja materiaali muodostuu useista pienemmistä kiteistä. Amorfinen kalvo puolestaan on menettänyt jaksollisen rakenteensa, jolloin kiderakenne on enemmän "juokseva". Ohutkalvojen luokittelua voidaan yhä jatkaa lajittelemalla ne yksi- ja monikerroksisiin kalvoihin. Yksikerroksinen kalvo koostuu vain yhdestä kidekerroksesta, kun taas monikerroksisissa niitä on pakattu päällekkäin useita.

Lisäksi ohutkalvot voidaan luokitella vielä tavallisiin ja itsekantaviin ohutkalvoihin. Tavallinen ohutkalvo on kalvo, joka on kasvatettu jonkin pinnan päälle. Itsekantava ohutkalvo puolestaan on reunoiltaan kasvatusalustaan kiinnitetty kalvo, joka kannattelee itseään hajoamatta. Itsekantavia ohutkalvoja voidaan käyttää esimerkiksi tyhjiöikkunoina

ja sovelluksissa, joissa ohutkalvon eri puolilla on paine-ero. Tällaisia sovelluksia voi olla esimerkiksi ilmaisintekniikassa. Itsekantavien ohutkalvojen tärkein ominaisuus on yleensä mekaaninen kestävyys.

Erilaisia kalvon valmistusmenetelmiä ja materiaaleja yhdistelemällä voidaan valmistaa monenlaisiin tilanteisiin sopivia ratkaisuja. Erityisesti elektroniikassa usein tarvitaan tietynlaisia ominaisuuksia kalvoilta, jolloin nämä kalvot valmistetaan täsmällisesti juuri haluttuihin sovelluksiin. Ohutkalvoja voidaan valmistaa esimerkiksi lämmön- tai sähkönjohtavuuden mukaan, taikka mekaanista rasiitusta kestäväksi, riippuen käyttökohteesta. Nykyään elektroniikan valmistusprosessit vievät laitteita ja komponentteja jatkuvasti pienemmiksi, jolloin ympäristön aiheuttamat häiriöt muuttuvat yhä merkittävämmiksi. Tällöin on ensisijaisen tärkeää kyetä valmistamaan soveltuvia kalvoja käyttäen oikeanlaisia ohutkalvotekniikkaa. Itsekantavia ohutkalvoja valmistetaan tyypillisesti poistamalla kasvatusalustan osia ohutkalvon alta, jolloin jäljelle jää itsekantava ohutkalvo.

Neste- tai kaasufaasissa tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin perustuvista ohutkalvojen kasvatusmenetelmistä on esimerkkinä kemiallinen kaasufaasikasvatus (chemical vapour deposition, CVD), sekä tämän alatyypin atomikerroskasvatus (atomic layer deposition, ALD). Näistä erityisesti atomikerroskasvatus herättää kiinnostusta, sillä kyseinen Suomessa kehitetty tekniikka on suhteellisen uutta ja laajamittaisessa käytössä teollisuudessa. Teollisuudessa ja tutkimuksessa on käytössä hyvin monenlaisia ohutkalvomateriaaleja. Kaksi tämän työn kannalta oleellista materiaalia ovat piinitridi (Si_3N_4) ja alumiinioksidi (Al_2O_3). Nämä soveltuvat moniin yleisiin käyttötarkoituksiin mekaanisen kestäväytensä ja helppojen valmistusprosessiensä ansiosta. Kumpikin materiaali on myös suhteellisen laajamittaisessa teollisessa käytössä.

Myös itsekantavien ohutkalvojen ominaisuuksien muokkaaminen ja parantaminen on herättänyt kiinnostusta viimeaikoina, sillä hiilinanoputki- ja grafeeniteknologian mahdolliset sovellukset tulevaisuudessa ovat monipuolisia näiden materiaalien erityisten ominaisuuksien ansiosta [2]. Aiemmin on tutkittu alumiinioksidikalvojen vahvistamista hyödyntäen grafeenikerrosta kahden Al_2O_3 -kerroksen välissä. Näissä tutkimuksissa on osoitettu, että hyödyntämällä yhdessä näitä kahta nanomateriaalia, saadaan aikaan puhdasta alumiinioksidia mekaanisesti kestävämpi ohutkalvo. [1]

2.1.1 Piinitridi-ohutkalvot

Piinitridi (Si_3N_4 , lyhennetään SiN) on hyvin yleisesti käytetty itsekantavana ohutkalvona materiaalitekniikassa ja -tutkimuksessa, sillä sen mekaaninen kestävyys on suhteellisen hyvä [3]. Lisäksi SiN-kalvoja on helppoa ja halpaa kasvattaa käyttäen kemiallista kaasufaasikasvatusta.

SiN-kalvoja käytetään muun muassa mikroelektromekaanisissa systeemeissä (MEMS),

sekä puolijohdetekniikassa passivointikerroksina [4]. Näitä kalvoja käytetään yleisesti myös niiden helpon massatuotettavuuden ansiosta. Alhaiset valmistuskustannukset ja yksinkertainen valmistusprosessi yhdistettynä hyödyllisiin ominaisuuksiin tekevät piinitridistä houkuttelevan vaihtoehdon moniin tarkoituksiin tutkimuksesta teollisuuden prosesseihin.

2.1.2 Alumiinioksidi-ohutkalvot

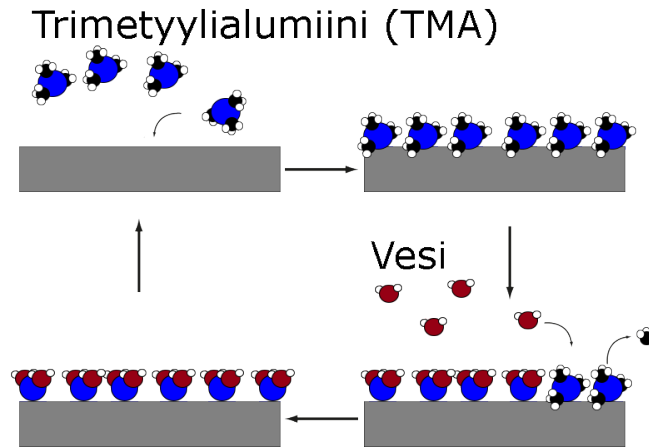
Alumiinioksidi (Al_2O_3) on monilta ominaisuuksiltaan hyvin verrattavissa piinitridiin. Sen mekaaninen kestävyys ja lämmönkestävyys ovat suhteellisen hyviä, joskin atomikerroskasvatuksella valmistettu Al_2O_3 jää mekaaniselta kestävyydeltään piinitridistä jälkeen. Sitä käytetään useissa samoissa sovelluksissa kuin piinitridiäkin, mutta ei yhtä yleisesti. Tavallisesti alumiinioksidi on kova ja valkea aine, joka ei liukene veteen tai happoihin. ALD:llä kasvatettu amorfinen Al_2O_3 kuitenkin liukenee veteen [5, 6].

Alumiinioksidin yksi hyvistä puolista on sen helppo valmistusprosessi käyttäen ALD:tä. Piinitridin valmistus käyttäen samaa tekniikkaa on hyvin vaikeaa, eli atomikerroskasvatusta käytettäessä on tilaus vaihtoehtoiselle materiaalille, jolla kuitenkin olisi tavoitettavissa SiN:n hyvät ominaisuudet. Tämän vuoksi Al_2O_3 :n muokkaaminen esimerkiksi grafeenilla on herättänyt kiinnostusta ja aiemmissa tutkimuksissa on onnistuttu parantamaan itsekantavien Al_2O_3 -kalvojen kestävyyttä [1].

2.2 Atomikerroskasvatus

Atomikerroskasvatus (atomic layer deposition, ALD) on ohutkalvojen kasvatusmenetelmä, joka perustuu sykliseen kaasumaisten lähtöaineiden vapauttamiseen reaktiokammiossa. Nämä kaasumaiset lähtöaineet reagoivat keskenään pinnoilla muodostaen ohutkalvon. ALD on hyvin läheinen menetelmä kemiallisen kaasufaasikasvatuksen (chemical vapour deposition, CVD) kanssa. Merkittävin ero näiden välillä on se, että CVD:ssä lähtöaineet vapautetaan samanaikaisesti reaktiokammioon, kun taas ALD:ssä käytetään syklistä menetelmää, jossa lähtöaineiden pulssitusjaksot ja inertillä kaasulla tehtävät huuhtelujaksot tapahtuvat kukin vuorollaan.

Alumiinioksidin kasvattaminen ALD:llä tapahtuu kuvan 1 mukaisella tavalla neljässä eri vaiheessa: lähtöaine 1 syötetään kammioon, huuhtelu, lähtöaine 2 syötetään kammioon, sekä toinen huuhtelu. Aluksi kammioon johdetaan ensimmäisenä lähtöaineena toimivaa trimetyylialumiinia (TMA). TMA tarttuu piisubstraatin pintaan yhdeksi atomikerrokseksi ja loput poistuvat huuhteluvaiheessa. Tämän jälkeen seuraavassa pulssissa kammioon johdetaan vesihöyryä, jolloin nämä kaksi lähtöainetta reagoivat muodostaen alumiinioksidia. Ylimääräinen vesihöyry ja metyylikaasu poistuvat puhdistuspulssin aikana. Nämä neljä eri vaihetta toistuvat syklisesti niin monta kertaa kuin reaktorin ohjel-



Kuva 1: Alumiinioksidikalvojen atomikerroskasvatus käyttäen lähtöaineina vettä ja trimetyylialumiinia.

maan on asetettu, joten teoriassa voidaan kasvattaa kalvoa jopa yhden atomikerroksen tarkkuudella. Todellisuudessa kalvoja ei kyetä kuitenkaan kasvattamaan näin ideaalisesti, vaan kasvatus on epätarkempaa ja epätasaisempaa.

ALD:llä kasvattaessa päästään suureen kalvon paksuuden tarkkuuteen, sillä käytetyt kemialliset reaktiot ovat itsestään pysähtyviä. Reaktiot jatkuvat kunnes kaikki pintamolekyylit ovat reagoineet ja yksi atomikerros on muodostunut. Tällöin myöskään lähtöaineiden tarkan annoskoon määrittäminen ei ole tarpeellista, mikä helpottaa reaktioiden suorittamista huomattavasti.

ALD on hyvin käyttökelpoinen ohutkalvon kasvatusmenetelmä erityisesti alumiinioksidille, sillä se on yksi helpoimmin kasvatettavista kalvoista ALD:llä. Tämän vuoksi ALD valikoitui kasvatusmenetelmäksi tutkimuksen Al_2O_3 -kalvoille.

2.3 Litografia

Litografialla tarkoitetaan pinnoille suunniteltuja painomenetelmiä. Sanan alkuperä juontaa juurensa muinaisen kreikan sanoista lithos ("kivi") ja graphein ("kirjoittaa") ja suoraan käännettynä tarkoittaa kivipainantaa. Alkuperäisen litografian keksi saksalainen Alois Senefelder vuonna 1796 halvaksi kuvien painotekniikaksi. [8, 9] Tämän jälkeen litografia on kehittynyt ja siitä on erilaistunut omaksi osa-alueekseen optinen litografia, josta tämän työn yhteydessä on kyse. Erilaiset optiset litografiset menetelmät ovat teollisuudessa ja tutkimuksessa hyvin yleisesti käytettyjä valmistusmenetelmiä rakennettaessa mikro- ja nanomittakaavan rakenteita. Nämä kemialliset ja fysikaaliset menetelmät perustuvat

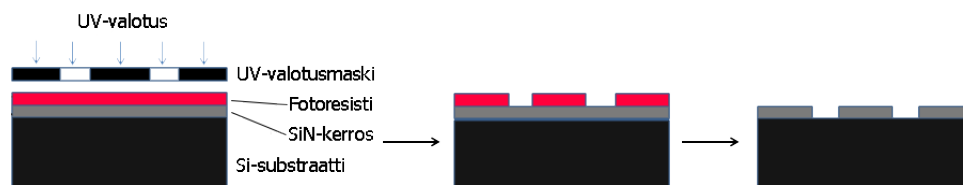
reaktiivisten aineiden käyttöön, joilla saadaan aikaan hallittu aineen poistuminen tai ke-
räntyminen kohdemateriaalin kanssa. Kaksi yleistä nano- ja mikrorakenteiden valmistus-
menetelmää ovat märkäetsaus ja reaktiivinen ionietsaus, joita molempia käytettiin tämän
tutkimuksen aikana.

2.3.1 Valotus ja kehitys

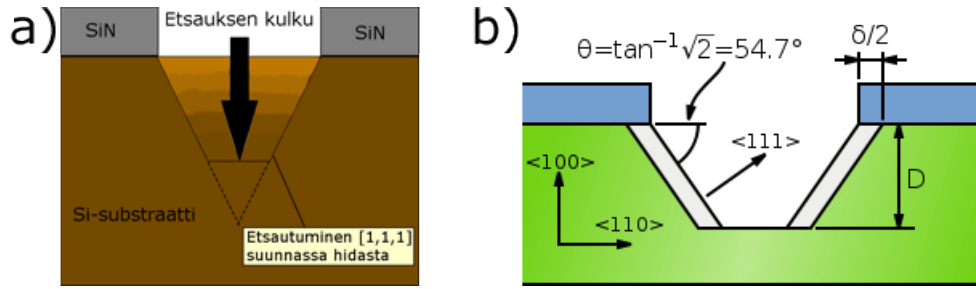
Fotolitografiassa käytetään valoa, maskia ja valoherkkää materiaalia kuvioitujen raken-
teiden valmistamiseksi. Se perustuu valoherkän resistin avulla hallittavaan mikro- ja na-
norakenteiden kasvatukseen tai poistoon.

Kuvan 2 mukaisesti fotolitografiaan kuuluu kolme päävaihetta: valotus, resistin ke-
hitys ja rakenteen valmistusvaihe. Valotuksessa käytetään tyypillisesti kuvioitua maskia,
jonka yläpuolelta näyte valotetaan. Valotuksen aikana resistin sisältämät polymeeriketjut
joko katkeavat tai linkittyvät yhteen. Yleisesti on käytössä myös menetelmä, jolla resisti
valotetaan käyttäen apuna laseria tai elektronisuihkua, jolloin kuvio piirretään resistin
pintaan. Maskin kanssa valotus on yleensä nopeampi kuin laserilla tai elektronisuihkulla
piirrettäessä, mutta näillä kahdella jälkimmäisellä menetelmällä voidaan toisinaan saada
aikaan lopputulos, jossa yksityiskohdat ovat piirtyneet terävämmin. [7]

Resistin kehitysvaiheessa saadaan kemiallisten reaktioiden vaikutuksesta valotetut
osat joko irtoamaan tai pysymään näytteen pinnassa muiden osien irrotessa. Negatiivisen
fotoresistin kehityksessä valotetut polymeeriketjut ovat katkenneet ja nämä osat poistu-
vat, positiivisen resistin kohdalla taas polymeeriketjut ovat linkittyneet ja kaikki muut
kuin valotetut osat poistuvat. Resistillä suojattuun näytteeseen voidaan tämän jälkeen
valmistaa rakenteita joko etsaamalla tai kasvattamalla. Etsatessa ainetta poistuu suojaa-
mattomista kohdista, kun taas kasvattaessa koko näytteen päälle tehdään kalvo, jonka
resistin päälle kasvaneet osat voidaan poistaa. Lopuksi fotoresisti poistetaan lift-off vai-
heessa, jolloin jäljelle jää vain alkuperäisen valotuksen mukainen kuvio. Tässä vaiheessa
myös kaikki resistin päällä oleva materiaali poistuu. [7]



Kuva 2: Fotolitografia vaiheittain. Kuvassa esitelty UV-valotus maskin ja negatiivisen resistin kanssa.



Kuva 3: Piin märkäetsaus. a) Etsauksen kulku. b) Jos materiaalin kiderakenne tunnetaan, voidaan laskea sopiva maskin etsauskuviota ja sen tuottama todellinen kuvio [10].

2.3.2 Märkäetsaus

Märkäetsaus on kemiallinen menetelmä, jolla saadaan aikaan rakenteita poistamalla kasvatusalustan materiaalia näytteen pinnasta. Märkäetsauksessa näyte upotetaan reaktiiviseen nesteeseen, jossa suojaamattomat osat alkavat syöpyä pois. Piinitridi-ikkunoiden valmistuksessa erinomainen etsausneste on esimerkiksi kaliumhydroksidiliuos (KOH), sillä se ei juurikaan etsaa piinitridiä, mutta piin etsaus onnistuu.

Etsausnopeus riippuu piin kidesuunnista, sillä käytetyt etsausliuokset ovat selektiivisiä kidesuuntien mukaan. Kidesuunnassa $[1,1,1]$ etsautuminen on hidasta, mutta suunnassa $[1,0,0]$ nopeaa [12]. Tällöin piin etsautuminen tapahtuu $54,7^\circ$:een kulmassa ja muodostuu kuvan 3a mukainen pyramidin muotoinen aukko. Jos etsattavan materiaalin kiderakenne tunnetaan, voidaan laskea millainen etsauskuviota resistiin tulee valottaa ja millaisen todellisen kuvion se tuottaa kuvan 3b mukaisesti.

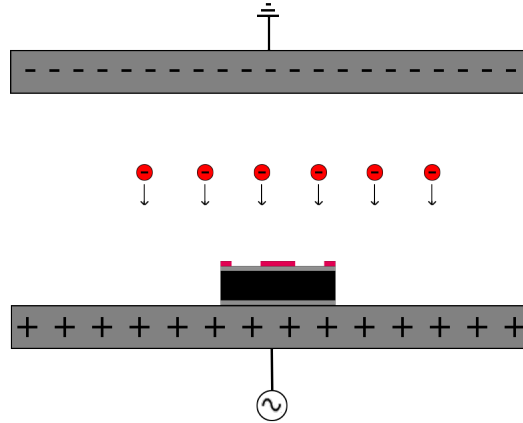
Valotuksen aikana maskin kuviosta on tehtävä hieman suurempi kuin haluttu todellinen kuvio, koska etsauksen aikana todellinen kuvio muodostuu hieman pienemmäksi. Kuvasta 3b voidaan laskea valotettavan kuvion koko käyttäen kaavaa 1:

$$\text{Kuvion leveys} = \text{Ikkunan leveys} + 2 \cdot \frac{D}{\tan(54,7^\circ)} \quad (1)$$

Etsausaika puolestaan riippuu etsausliuoksen lämpötilasta ja vahvuudesta. Lämpimämmässä liuoksessa kemialliset reaktiot ovat nopeampia Arrheniuksen lain mukaisesti, eli tällöin myös etsausnopeus on suurempi [11]. Etsausliuoksen konsentraation vaikutus etsausnopeuteen puolestaan vaihtelee etsattavan kidesuunnan mukaan [12].

2.3.3 Reaktiivinen ionietsaus

Reaktiivinen ionietsaus (RIE) on mikro- ja nanomittakaavan teollisuudessa ja tutkimuksessa usein käytetty menetelmä. Se perustuu reaktiivisen plasman käyttöön materiaalin poistossa. RIE on erityisen käyttökelpoinen, kun se yhdistetään muihin fotolitografisiin



Kuva 4: Reaktiivinen ionietsaus toimii hyödyntämällä sähkökentässä tuotettua reaktiivista plasmaa materiaalin poistamisessa.

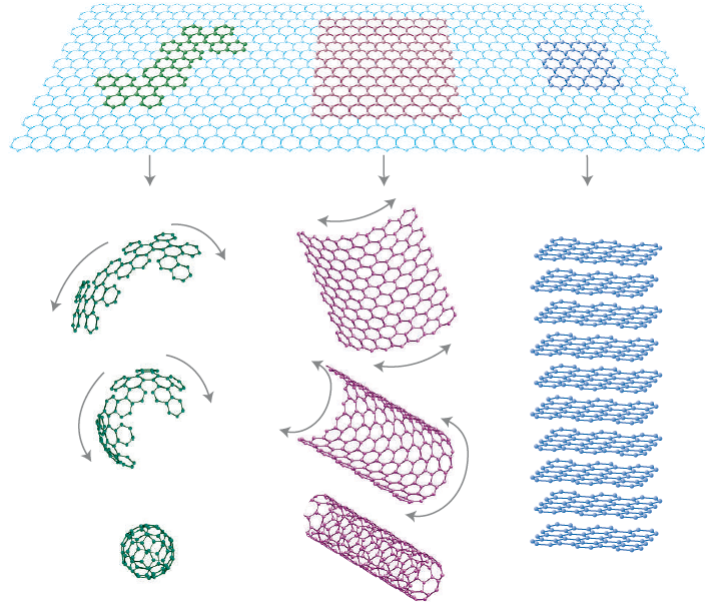
menetelmiin, sillä märkäetsauksesta poiketen RIE etsaa pystysuorassa linjassa. RIE sopiikin erittäin hyvin esimerkiksi maskin valmistamiseen varsinaista märkäetsausta varten. Kuvassa 4 on esitelty RIE:n peruseriaate.

RIE:ssä näyte asetetaan reaktiokammioon kahden elektrodilevyn väliin. Kammion sisälle vapautetaan etsauskaasu tai -kaasuseos, joka ionisoidaan plasmaksi. Ionisointi tapahtuu sähkökentän avulla, kun elektrodilevyyihin johdetaan RF-taajuista vaihtovirtaa. Muuttuva sähkökenttä saa aikaan kaasumolekyylien vastakkaisesti varautuneiden osien irtoamisen toisistaan, jolloin muodostuu varauksellista plasmaa. Positiiviset kationit matkkaavat katodille ja negatiiviset anionit anodille. Näytealustalle saapuessaan ionit reagoivat näytteen kanssa, jolloin näytteestä poistuu ainetta. Osa aineen irtoamisesta tapahtuu myös ionien fysikaalisten törmäyksien seurauksena, eikä pelkästään pinnalla tapahtuvista reaktioista johtuen. [7]

2.4 Hiilinanoputket

Nanomateriaalit ovat parina viime vuosikymmenenä saaneet jalansijaa tieteessä ja tekniikassa. Erilaisia nanomittakaavan rakenteita ja laitteita on nykyään mahdollista valmistaa lukuisia erilaisia ja erityisen merkittäviksi nanomateriaaleiksi ovat muodostuneet grafeeni ja hiilinanoputket. [13]

Hiilinanoputki on sylinterimäisesti punoutunut hiiliatomiverkosto, ikään kuin rullalle kierretty grafeenikerros [14]. Näillä kemiallisesti inerteillä nanorakenteilla on ainutlaatuisia ominaisuuksia, kuten niiden kyky toimia metallisena johteena tai puolijohteena, riippuen hiiliatomien kiderakenteen kiraalisuudesta. Mekaaniselta kestävyydeltään hiilinanoputket ja grafeeni ovat kestävimpiä nykyään tunnetut materiaalit [15].



Kuva 5: Kuvassa tunnetuimmat hiilinanomateriaalit vasemmalta oikealla lukien: fullereeni, hiilinanoputki, sekä grafeeni [14].

Erityisten ominaisuuksiensa ansiosta onkin helppo kuvitella hiilinanoputkille useita käyttökohteita pinnoitemateriaalista elektroniikkaan. Näiden ominaisuuksien muokkaaminen ja yhdistäminen muihin materiaaleihin saattaa tulevaisuudessa avata mahdollisuuksia lukuisille uusille teknologioille.

Hiilinanoputkien ainutlaatuiset ominaisuudet kumpuavat tavasta, jolla hiiliatomit ovat järjestäytyneet ja sitoutuneet toisiinsa. Monien muiden atomien tapaan, hiiliatomien joutuessa toistensa läheisyyteen alkavat positiivisesti varautuneet hiiliatomiytimet vetää elektroneita puoleensa, jolloin ytimien välille muodostuu vaihteluita elektronitiheydessä. Nämä negatiivisen varauksen sisältävät elektronitihentymät puolestaan vetävät hiiliatomiytimiä puoleensa, jolloin syntyy kovalenttiseksi sidokseksi kutsuttu vuorovaikutus. Jokainen atomi hiilinanoputkessa sitoutuu kolmen muun atomin kanssa, jolloin niiden välisiä sidoksia kutsutaan sp^2 -hybridisoituneiksi kovalenttisiksi sidoksiksi. Kaikkien hiiliatomien sitoutuessa näin syntyy hunajakennoa muistuttava rakenne, kuten kuvassa 5 on esitelty.

2.4.1 Mekaaniset ominaisuudet

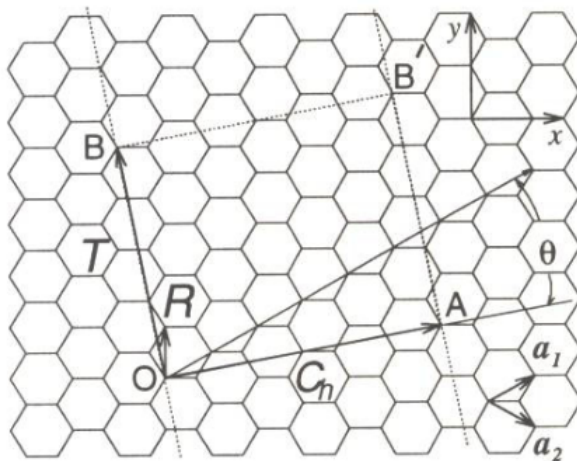
Hiilinanoputkien ja grafeenin merkittävimpiin mekaanisiin ominaisuuksiin kuuluu joustavuus ja kestävyys. Nämä kaksi nanorakennetta ovat mekaanisesti kestävimmit tunnetut materiaalit, mikä voidaan selittää niiden kaksikulotteisella rakenteella. Grafeeni on paksuudeltaan vain yhden atomikerroksen paksuinen, eli sitä voidaan pitää todellisena kaksikulotteisena kappaleena. Tällöin grafeeniin kohdistetun mekaanisen vuorovaikutuksen

aiheuttaman voiman energia jaetaan tilavuusyksikön sijaan pinta-alaa kohden. Nämä samat vaikutukset periytyvät myös grafeenista sylinterimäisesti rullatuille hiilinanoputkille. Muodostettaessa monikerroksista grafeenia tai grafiittia, muuttuvat materiaalin mekaaniset ominaisuudetkin, sillä tuolloin on kyseessä kolmiulotteinen materiaali.

Hiilinanoputket jaetaan tyypillisesti kahteen luokkaan kiderakenteensa symmetrian mukaan: kiraalisiin ja akiraalisiin hiilinanoputkiin. Kiraaliset hiilinanoputket ovat niitä, joilla havaitaan peilikuvaisomeriaa, kun taas akiraaliset ovat peilikuvansa kanssa identtisiä. Geometrialtaan hiilinanoputket rakentuvat kolmella eri tavalla: tuolimuoitoisesti, siksakkimaisesti sekä kiraalisesti. Näiden erona on se, missä kulmassa hiiliatomirenkaat ovat hiilinanoputken keskiakseliin nähden. Näistä tuolimuoito ja siksakkimuoito ovat akiraalisia muotoja.

Hiilinanoputken rakenteen määrittämisessä voidaan käyttää apuna kiraalisuusvektoria C_h . Kuvassa 6 on esitelty hiilinanoputken hunajakennomainen verkosto ja sen kiraalisuuden määrittämiseen tarvittavat vektorit. Hiilinanoputken rakenne määritellään sen kiraalisuusvektorin C_h ja hilan yksikkövektorin a_1 välisen kulman θ avulla. Hiiliatomiverkoston geometrian takia kiraalisuuskulma θ voi saada vain arvoja väliltä $0 - 30^\circ$. Kun kiraalisuuskulma saa arvon $\theta = 0^\circ$, on kyseessä siksakkimuoitoinen hiilinanoputki. Arvolla $\theta = 30^\circ$ nanoputki on tuolimuoitoinen. [16]

Nanoputkilla on nanomateriaaleille tyypillisesti hyvin suuri pinta-ala tilavuuteen verrattuna. Tällöin hiilinanoputkien väliset Van der Waals -vuorovaikutukset ovat suuria, mistä aiheutuu hiilinanoputkien taipumus kimppuuntua yhteen. Tällöin hiilinanoputkien käyttö tietyissä sovelluksissa voi olla hankalaa tai jopa mahdotonta. Kimppuuntumista



Kuva 6: Hiilinanoputken kiraalisuuden määrittäminen. C_h on kiraalisuusvektori, T translaatiovektori, a_1 ja a_2 kiderakenteen yksikkövektorit ja θ vektoreiden a_1 ja C_h välinen kulma [16].

voidaan välttää käyttämällä erilaisia dispersointimenetelmiä, kuten esimerkiksi nesteseen sekoitettujen hiilinanoputkien sonikointi korkeataajuisilla ääniaalloilla. Tällöin hiilinanoputkiin tuodaan energiaa ja niiden värähdykset vahvistuvat, jolloin Van der Waals-vuorovaikutus ei enää riitä pitämään nanoputkia yhdessä. Vaarana tällaisissa menetelmissä tosin on se, että näytteeseen tuodaan liikaa energiaa ja hiilinanoputket katkeavat.

2.4.2 Sähköiset ominaisuudet

Grafeenissa ja hiilinanoputkissa jokainen hiiliatomi on sitoutunut kolmeen vierekkäiseen hiiliatomiin yksinkertaisella kovalenttisella sidoksella, π -sidoksella. Hiiliatomilla on kuitenkin neljä valenssielektronia, eli jokaiselle hiiliatomille jää yksi käyttämätön elektroni, johtavuuselektroni. Nämä vapaat elektronit muodostavat niin kutsutun johtavuusvyön, π -vyön, joka antaa hiilinanomateriaaleille niille tyypilliset sähköiset ominaisuudet.

Metallisessa tuolimuoitoisessa hiilinanoputkessa johtavuusvyön elektronit voivat liikkua hiilinanoputken pinnalla suhteellisen vapaasti, johtuen siitä, että tuolimuoitoisessa hiilinanoputkessa johtavuusvyön energia-aukko on joko todella pieni tai nolla. Tällöin johtavuuselektronien liikkuminen on vapaata ja niillä on mahdollisuus sekoittua valenssielektronien kanssa. Kiraalisessa ja siksakkimuoitoisessa hiilinanoputkessa puolestaan energia-aukko on riittävän suuri, jotta hiilinanoputki menettää metalliset ominaisuutensa ja toimii puolijohteena.

2.5 Ionisäteilytys

Ionisäteilytys on menetelmä, jossa näytteeseen tuotetaan vaurioita hallitusti hyödyntäen varauksellisia hiukkasia. Ionisäteilyä tuotetaan tyypillisesti hiukkaskiihdyttimellä. Usein halutaan tutkia tiettyjä muutoksia näytteessä ja tällöin on tärkeää tuntea tarkkaan, min-kälaisia vaurioita säteilytyksellä voidaan tuottaa. Säättämällä ionisuihkun parametrejä, voidaan vaikuttaa tuotettujen vaurioiden laatuun ja määrään. Erityisen tärkeitä parametreja ovat muun muassa käytetty ammusioni ja -energia, säteilytyskulma, intensiteetti, sekä annos.

Kun ioni ammutaan materiaaliin se menettää energiaansa vuorovaikuttaessaan muiden atomien kanssa. Energia muuttuu näytteessä hiukkasten mekaaniseksi liikkeeksi, molekyylien värähdysliikkeiksi ja lämmöksi. Ionisoivan säteilyn tapauksessa energiaa kuluu myös kohdeatomien ionisoimiseen. Riittävän suurella energialla ja tilanteeseen sopivilla parametreilla ioni voi tunkeutua syvälle materiaaliin, jolloin se ehtii luovuttaa energiaa useille atomeille. Tämä ionin törmäyksessä menetetty energia aiheuttaa muutoksia näytteen kiderakenteessa. Ionin ja pommitettavan materiaalin välistä vuorovaikutusta voidaan kuvata käyttäen suuretta pysäytysvoima. Pysäytysvoima on materiaali-ioni-parille omi-

nainen säteilytysenergiasta riippuva suure. Se kuvaa ionin menettämän energian määrää suhteessa tunkeutumissyvyyteen ja sen yksikkö on esimerkiksi keV/nm. Pysäytysvoima voidaan jakaa kahteen eri vuorovaikutukseen, elastisiin törmäyksiin ionin ja näytteen atomien ytimien välillä (ydinpysäytysvoima), sekä epäelastisiin törmäyksiin atomien elektronipilvien kanssa (elektroninen pysäytysvoima). Yleensä matalaenergisillä ionisuihkuilla ydinpysäytysvoima on hallitseva, mutta nostettaessa energiaa korkeammalle alkaa elektroninen pysäytysvoima vaikuttaa suurenevissa määrin, kun taas ydinpysäytysvoiman merkitys laskee [17].

Erilaisia vaurioita, joita ionisäteilytyksellä voidaan aiheuttaa, ovat muun muassa pistevirheet materiaalin kidehiltaan, pinnan morfologiset muutokset, kuten rypytyminen ja karheuden muuttuminen. Pistemäisiä kidevirheitä syntyy, kun riittävän suurienerginen ioni törmää näytteen atomin kanssa ja saa tämän atomin irtoamaan. Tämän jälkeen ioni, tai jokin muu vapaa atomi, voi ottaa vapautuneen paikan itselleen, mutta myös paikan jääminen avoimeksi on mahdollista. Useiden pistevirheiden sattuessa peräkkäin voi muodostua suuriakin vapaita kidepaikkoja, jolloin koko materiaalin rakenne saattaa hieman muuttua. Pinnan morfologisia muutoksia syntyy kun ionit törmäävät näytteeseen, mutta eivät irrota kohdeatomeita kidehilasta. Tällöin on kuitenkin mahdollista, että pinnan rakenne muuttuu, esimerkiksi rypyjen muodostuessa. Myös pinta-atomien hybridisaatio voi muuttua ionien törmäysten seurauksena, jolloin atomien erilainen sitoutuminen naapuri-atomeihin pakottaa pinnan uudenlaiseen muotoon, esimerkiksi karheammaksi. [18, 19]

2.5.1 Kidevirheet hiilinanoputkissa

Hiilinanoputkien tapauksessa merkittävimmät säteilyn aiheuttamat vauriot ovat pistemäisiä kidevirheitä, joissa hunaajakennomaisesta kiderakenteesta on irronnut hiiliatomi ja tilalle jäänyt tyhjä paikka. Tällöin tyhjä paikka voi täyttyä uudella hiiliatomilla tai naapurihiiliatomien vapaaksi jääneet valenssielektronit voivat muodostaa uusia sidoksia muiden atomien kanssa. Hiilinanomateriaaleilla onkin todettu toisinaan olevan itsekorjaava ominaisuus, jonka ansiosta kidevirheet pyrkivät umpeutumaan. Tällöin on mahdollista saada aikaan hiilinanoputkien linkittymistä, kun vierekkäiset tai päällekkäiset hiilinanoputket korjaavat toisiaan ja liittävät seinämänsä yhteen kidevirhekohdista. Todella matalissa lämpötiloissa tällainen itsekorjaava vaikutus on epätodennäköisempi kuin huoneenlämmössä tai korkeammalla. Tämä johtuu siitä, että matalissa lämpötiloissa hiilinanoputken värähtelyt ovat heikompia ja tilaisuuksia ottaa vastaan hiiliatomi tai muodostaa uusi sidos on vähemmän. [20, 21]

Myös sähköisissä ominaisuuksissa havaitaan muutoksia ionisäteilytyksen jälkeen. Hiiliatomiverkoston varauksettomien aukkojen määrän ja liikkumisnopeuden vaihtelut voivat vaikuttaa suoraan hiilinanoputken sähköjohtavuuteen. Varauksia kuljettavia aukkoja li-

säämällä tai niiden liikkumisnopeutta kasvattamalla saadaan sähkönjohtavuutta parannettua kun varauksien vaihto aukkojen välillä helpottuu. [22, 23]

2.5.2 Hiilinanoputkien linkittyminen

Hiilinanoputkien linkittämistä ionisäteilytyksellä on tutkittu ja viitteitä linkittymisestä havaittu. Kun päällekkäisiä hiilinanoputkia on levitetty tarpeeksi paksu ja tiheä kerros, voidaan ionisäteilytyksen avulla linkittää yksittäisiä nanoputkia toisiinsa, jolloin riittävän suurella annoksella voi muodostua suuri yhtenäinen hiilinanoputkiverkosto. [20, 21, 24]

Hiilinanoputkia linkittäessä tärkeimmät parametrit ovat ammusioni ja -energia sekä annos. Sopivalla ionilla ja energialla voidaan aiheuttaa haluttuja kideaurioita, jotka johtavat hiilinanoputkien linkittymiseen [20, 21]. Energian ollessa liian pieni tai suuri ei välttämättä pystytä aiheuttamaan juuri halutunlaisia kideaurioita. Myös annoksen tulee olla sopiva, jotta kideaurioita saadaan aiheutettua tarpeeksi paljon hyvän verkoston muodostumiseksi. Liian suurella annoksella puolestaan nanoputket alkavat hajota liikaa, jolloin itsekorjaava ominaisuus ei enää pysty linkittämään hiilinanoputkia toisiinsa.

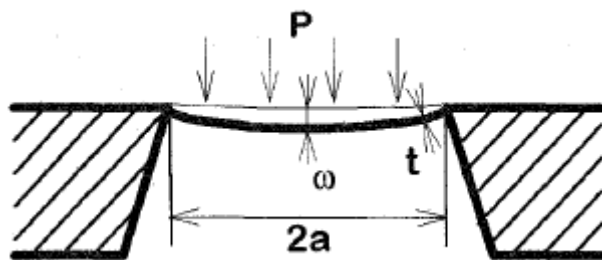
Myös hiilinanoputkien linkittämistä elektronimikroskoopilla on tutkittu. Tällöin elektronisuihku kohdistetaan riittävän intensiivisesti kahden hiilinanoputken päällekkäiseen kohtaan, jolloin saadaan aikaan niiden sulautuminen yhteen. Menetelmä muistuttaa siis hitaamista [25]. Verrattuna ionisäteilytykseen tällainen menetelmä on kuitenkin huomattavasti hitaampi, sillä kerralla voidaan linkittää vain yksittäisiä putkia. Tämän takia menetelmä onkin käyttökelvoton suurta hiilinanoputkiverkostoa valmistettaessa, jolloin linkitettäviä hiilinanoputkia voi olla lukematon määrä. Tarkkuudessa elektronimikroskooppi on kuitenkin parempi, sillä linkittyminen ei ole satunnaista, vaan kohdat valitaan itse.

2.6 Itsekantavien ohutkalvojen paineenkesto ja sen mittaaminen

Ohutkalvojen paineenkesto voidaan mitata niin sanotulla pullistumamenetelmällä. Tässä menetelmässä ohutkalvon toiselle puolelle lisätään suurempi paine kuin toiselle, jolloin kalvo alkaa taipua ja pienemmän paineen puolelle muodostuu pullistuma kuvan 7 mukaisesti.

Tällaisesta pullistumasta voidaan mitata kalvon poikkeama sen lepotilaan nähden. Yksi tapa mitata tällainen suure on käyttää profilometriä, mikä on toimintatavaltaan hieinan atomivoimamikroskoopin kaltainen. Profilometri koostuu näytealustasta ja skannerista. Skannerissa on terävä piikki, jota kuljetetaan näytteen pintaa pitkin. Piikki kulkee pystysuunnassa näytteen pinnan korkeuserojen mukaan, jolloin saadaan kuva näytteen korkeusprofiilista.

Kun tunnetaan pullistuman korkeusprofiili ja käytetty paine, voidaan laskea ohut-



Kuva 7: Pullistumamenetelmässä erot paineessa kalvon eripuolilla saavat aikaan kalvon taipumisen ja pullistumisen pienemmän paine puolelle. Tämä pullistuma voidaan mitata paineen funktiona. [26]

kalvon kestävyyttä kuvaava ja sen elastisuutta ilmoittava suure, Youngin moduuli. Sillä kuvataan materiaaliin kohdistuvan jännityksen ja rasituksen suhdetta.

Neliön muotoisen ohutkalvon taipumista paineen alla voidaan mallintaa elastisen, sivuistaan kiinnitetyn levyn mekaniikalla. Tälle mallille tunnetaan kaksi elastisten kappaleten perusyhtälöä, joiden avulla voidaan päätellä ohutkalvon kuormituksen ja taipuman välinen suhde:

$$\frac{D}{t} \nabla^2 \nabla^2 \omega = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \cdot \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \cdot \frac{\partial^2 \omega}{\partial x \partial y} + \frac{P}{t} \quad (2)$$

ja

$$\nabla^2 \nabla^2 \Phi = E \left[\left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right] \quad (3)$$

missä P on kalvoon kohdistuva paine, E on Youngin moduuli, D on kalvon taipumisjäykkyys, ω on kalvon taipuma, Φ on kalvon jännitystä kuvaava funktio ja t on kalvon paksuus. Paineen alaisen sivuiltaan kiinnitetyn kalvon taipuman voidaan olettaa noudattavan yhtälöä

$$\omega = \omega_0 \left(\sin \frac{\pi}{2a} x \right)^2 \left(\sin \frac{\pi}{2a} y \right)^2 \quad (4)$$

missä ω_0 on kalvon maksimitaipuma ja $2a$ on kuvan 7 mukaisesti ikkunan sivun mitta. Karliokin-menetelmän mukaisesti yhtälö

$$\int_0^{2a} \int_0^{2a} X \omega \, dx dy = 0 \quad (5)$$

toteutuu, kun $X = (\text{vasen puoli} - \text{oikea puoli})$ yhtälöstä 2. Nyt saadaan seuraavanlainen yhtälö:

$$\left(5\frac{29}{100} + \frac{1}{172}\right)\frac{\pi^4}{32}\xi^3 + \frac{3\pi^2}{2}\sigma^*\xi + \frac{2\pi^2}{3(1-\mu^2)}\xi = P^* \quad (6)$$

missä σ^* on dimensioton kalvon reunojen aiheuttama voima, joka aiheutuu kalvon taipumisesta. Sitä voidaan käsitellä seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$\sigma^* = \frac{3\pi^2}{32(1-\mu)}\xi^2 - \sigma_0^* \quad (7)$$

missä $\xi = \frac{\omega_0}{t}$, $P^* = \frac{P}{E}\left(\frac{2a}{t}\right)^4$, $\sigma_0^* = \frac{\sigma_0}{E}\left(\frac{2a}{t}\right)^2$ ja σ_0 on ohutkalvoon jäänyt sisäinen jännitys. Kun otetaan Poissonin suhdeluku 0,30 ja sijoitetaan yhtälö 7 yhtälöön 6, saadaan

$$35,68\xi^3 + (71,36 - 14,80\sigma_0^*)\xi = P^* \quad (8)$$

Tällöin kuormituksen ja taipuman välinen suhde on

$$2,23\frac{Et}{a^4}\omega_0^3 + \left(4,46\frac{Et^3}{a^4} - 3,70\frac{\sigma_0 t}{a^2}\right)\omega_0 = P \quad (9)$$

ja Youngin moduuli voidaan selvittää sovittamalla saatu yhtälö 9 mitattuun kuormitus-taipuma-pistejoukkoon. [26]

2.7 Karakterisointimenetelmät

Monia erilaisia vaiheita ja menetelmiä sisältävää valmistusprosessia käytettäessä on tärkeää saada tietoa eri vaiheiden onnistumisesta, jotta voidaan varmistua prosessin toimivuudesta. Tämän vuoksi alumiinioksidi-ikkunoiden valmistusprosessia valvottiin eri vaiheissa eri tavoilla. Hiilinanoputkien levittymistä tutkittiin atomivoimamikroskoopilla ja elektronimikroskoopilla. Hiilinanoputkien linkittymistä ja verkostoitumista puolestaan tarkkailtiin ramansirontamittauksilla ja alumiinioksidin kasvua tutkittiin käyttäen ellipsometriä. Näytteitä tarkasteltiin eri vaiheissa myös tavallisessa optisella mikroskoopilla.

2.7.1 Ellipsometri

Ellipsometrialla tarkoitetaan optista menetelmää, jolla voidaan tutkia ohutkalvojen ominaisuuksia, kuten paksuutta, karheutta, kiteisyyttä, sekä seostamiskonstentraatiota.

Ellipsometri mittaa laserista lähtevän ja ilmaisimelle tutkittavasta näytteestä heijastuvan valon polarisaation muutoksia. Mittaus riippuu mitattavan materiaalin optisista ominaisuuksista ja paksuudesta. Laserin tunkeutuessa ohutkalvoon se heijastuu ensin kalvon pinnasta ja sitten vielä kalvon alla olevasta pinnasta takaisin ilmaisimelle. Näiden heijastusten interferoidessa tapahtuu valon polarisaatiossa vaihemuunnos, jota vertaamalla lähteneeseen säteeseen voidaan laskea materiaalille eri suureita. Erityisesti jos

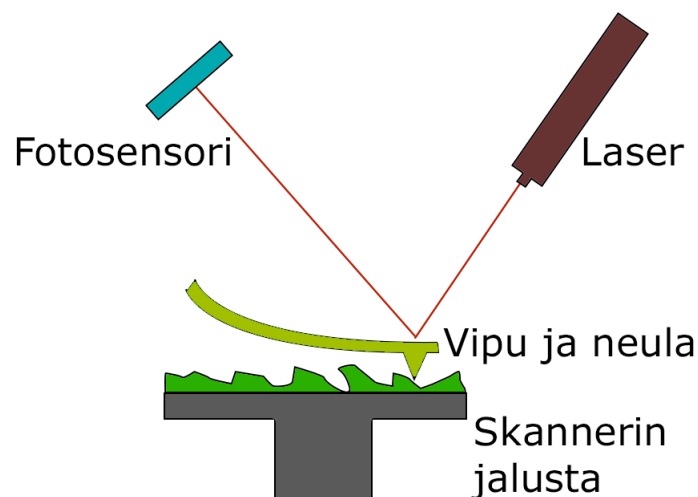
ohutkalvon taitekerroin tunnetaan jo ennalta, voidaan laskea kalvon paksuus. Ellipsometri onkin hyödyllinen työkalu esimerkiksi tutkittaessa kasvatettujen alumiinioksidikalvojen paksuutta.

2.7.2 Atomivoimamikroskopia

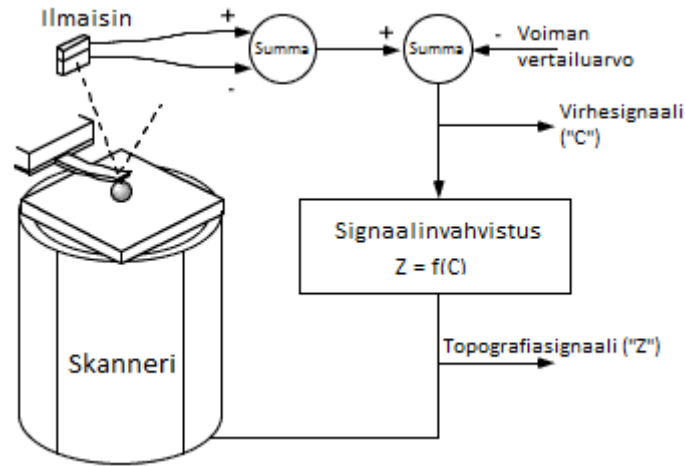
Atomivoimamikroskopia (atomic force microscopy, AFM) on tutkimusmenetelmä, jolla voidaan saada tietoa näytteen pinnan korkeuseroista. AFM-laitteisto koostuu pääasiassa kolmesta eri osasta, jotka ovat neula, laser ja fotosensori, kuten kuvassa 8 on esitelty.

Kolme yleisintä mittaustapaa AFM:llä ovat kontaktimittaus, ei-kontaktimittaus ja hipaisumittaus. Kontaktimittauksessa kärkeä kuljetetaan näytteen pinnalla, jolloin saadun kuvan tarkkuus on korkeimmillaan, mutta vaarana on näytteen vaurioituminen fyysisen kontaktin seurauksena. Ei-kontaktimittauksessa näyte ja kärki eivät kohtaa, vaan niiden välinen van der Waals -vuorovaikutus on ainoa tekijä, joka aiheuttaa vivun taipumista. Tällöin vaaraa näytteen tuhoutumisesta ei ole, mutta saadun kuvan tarkkuus jää heikommaksi. Näiden kahden väliin sijoittuu hipaisumittaus, jossa kärki värähtelee korkealla taajuudella ja hipaisee näytettä sen yli pyyhkiessään. Tällöin tarkkuus on korkeampi kuin ei-kontaktimittauksessa, mutta vaara näytteelle on pienempi kuin kontaktimittauksessa. Kontakti- ja hipaisumittauksissa on myös riskinä neulan kärjen vaurioituminen.

AFM toimii tunnustelemalla näytteen pintaa neulalla, jonka kärki on tyypillisesti nanometri-mittaluokkaa. Vuorovaikutukset kärjen ja näytteen pinnan välillä saavat vivun taipumaan, joka puolestaan saa aikaan laserin paikan muuttumisen fotodetektorilla.



Kuva 8: Atomivoimamikroskoopin peruseriaate. Liikkuessaan näytteen pinnalla vipu liikkuu pystysuunnassa, jolloin laserin paikka fotosensorilla muuttuu. Laserin paikka fotosensorilla pyritään pitämään mahdollisimman vakiona.



Kuva 9: Atomivoimamikroskoopin takaisinkytkentäjärjestelmä [30].

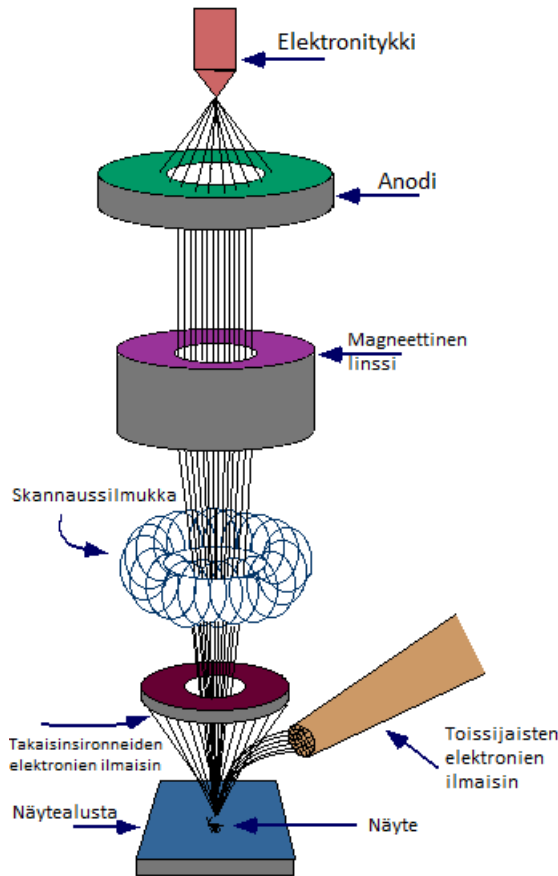
Kärjen ja näytteen pinnan välinen voima ja etäisyys pyritään pitämään vakiona liikuttellessa vipua pystysuunnassa fotosensorilta saadun datan mukaisesti siten, että laserin paikka pysyy mahdollisimman vakiona. Tästä vipun pystysuuntaisesta liikkeestä saadaan tarvittava data näytteen pinnanmuotojen määrittämiseen. [27, 28]

AFM:n vipuvarsi taipuu kyseiselle vivulle ominaisella tavalla näytteen pinnan aiheuttaman voiman vaikuttaessa siihen pystysuuntaisesti. Tällöin vipuvarteen kohdistetun lasersäteen suunta muuttuu ja sen paikka nelilohko-valoilmaisimella siirtyy. Tavallisesti laser on kohdistettu detektorin keskiosaan, mutta paikan muuttuessa se siirtyy jollekin ilmaisimen neljästä eri lohkokosta ja saa kyseisessä lohkokossa aikaan pienen havaittavissa olevan jännitteen, josta saadaan aikaan signaali laserin siirtymisestä. Laserin ollessa kohdistettuna keskelle ei jännitettä synny. Vipuvarren taipuessa heijastunut lasersäde muuttaa paikkaansa ja sen liikkeitä voidaan mitata jännitesignaalin muutoksen perusteella. [30]

Fotodetektorilta saatu signaali syötetään takaisinkytkentään kuvan 9 mukaisesti. Kuvan virhesignaali tarkoittaa sitä arvoa, kuinka paljon kärjen paikkaa pitää muuttaa näytteeseen nähden, jotta niiden välinen voima ja etäisyys pysyvät vakiona. Tämä virhesignaali syötetään vahvistettuna AFM-laitteen vivun pietsosähköiseen elementtiin, joka tällöin säätää kärjen paikkaa pystysuunnassa.

2.7.3 Elektronimikroskopia

Elektronimikroskopia on kuvantamismenetelmä, jolla on mahdollista kuvata pienten kappaleiden pinnanmuotoja käyttäen hyväksi elektronisuihkua. Erona perinteiseen mikroskoopiin on juuri elektronien käyttö valon sijasta kuvanmuodostamisessa, mikä mahdollistaa huomattavasti pienempien kohteiden kuvaamisen elektronien näkyvän valon fotoneja pienemmän de Broglien aallonpituuden ansiosta. [29]

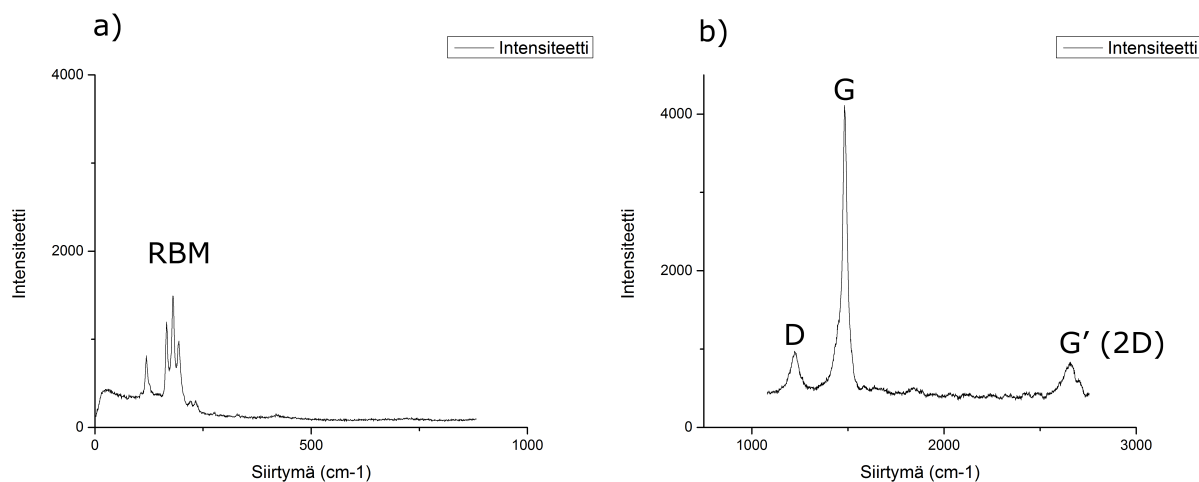


Kuva 10: Elektronimikroskoopin rakenne. Tärkeimmät osat ovat elektronitykki, sähkömagneettinen linssisysteemi, sekä detektorit. [31]

Tavanomaisesti elektronimikroskoopeissa on kolme pääosaa: elektronitykki, sähkömagneettinen linssisysteemi ja ilmaisim, kuten kuvassa 10 on esitelty.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa (SEM) elektronisuihku lähtee tykiltä ja matkustaa tyhjiössä sähkömagneettisten linssien läpi, joilla suihku tarkennetaan näytteen pintaan. Elektronisuihkun osuessa näytteen pintaan elektroneita ja röntgensäteitä sinkoa pois näytteestä. Nämä röntgensäteet ja elektronit havaitaan ilmaisimilla ja saadusta datasta muodostetaan hyvin tarkka kuva näytteen pinnasta. SEM soveltuukin hyvin yksittäisten kappaleiden pinnanmuotojen selvittämiseen ja erilaisten pintojen kuvaamiseen. [29]

Viimeaikoina on myös tutkittu mahdollisuuksia hyödyntää elektronisuihkuja nanoputkien "hitsaamisessa" yhteen suurella tarkkuudella. Tällöin elektronimikroskoopilla tarkennetaan kahden nanoputken päällekkäin meneviin osiin ja riittävän suurella intensiteetillä elektronit onnistuvat rikkomaan hiilinanoputken rakenteen. Tällöin hiilinanoputkien itsekorjaava taipumus sulauttaa putket yhteen. [25]



Kuva 11: Hiilinanoputkien ramanspektri kahdella eri aaltolukualueella.

2.7.4 Ramanspektroskopia

Ramanspektroskopia on tutkimusmenetelmä, kun tarvitaan näytteelle turvallista tapaa saada tietoa sen sisältämistä materiaaleista. Sillä voidaan saada tietoa näytteen sisältämistä tunnetuista alkuaineista ja yhdisteistä ja tietyissä tapauksissa myös allotrooppisista muodoista mittaamalla materiaalille ominaisia matalataajuisia värähtelytiloja. Esimerkiksi yksiseinäisten hiilinanoputkien tunnistaminen ramanilla on helppoa ja samalla menetelmällä voidaan myös tarkastella hiilinanoputkiin synnytettyjä kidevirheitä.

Ramansironnamittauksen aikana näytettä ammutaan laserilla, joka siroaa näytteen molekyyleistä. Siroamisen aikana molekyylien värähdystilat aiheuttavat laserin aallonpituudessa muutoksen. Sironnut laser ohjataan ilmaisimelle, jonka jälkeen ammuttua ja sironnutta laserin aallonpituutta verrataan toisiinsa. Aallonpituuden siirtymästä voidaan päätellä mitä rakenteita näytteessä on jos ennalta tunnetaan niiden värähtelytilojen aiheuttamat siirtymät.

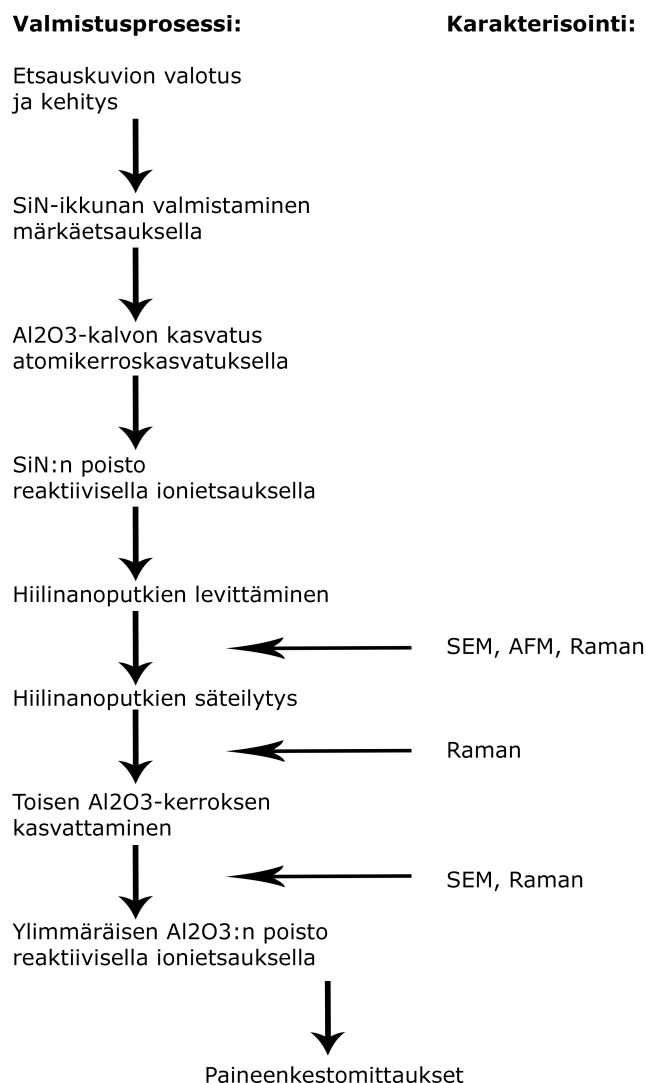
Kuvassa 11 on esitelty hiilinanoputkien ramanspektri kahdella eri aaltolukualueella. Kuvassa 11b piikeistä ensimmäinen vasemmalta lukien on niin kutsuttu D-piikki, joka aiheutuu nanoputkien hiiliatomiverkoston kidevirheistä. Toinen piikki on G-piikki, joka havaitaan kaikilla hiilinanomateriaaleilla, joilla on grafiitinkaltainen atomirakenne. Piikki aiheutuu tällaisen hunajakennomaisen rakenteen planaarisista värähtelyistä. Kolmas piikki on niin sanottu G'-piikki, jota toisinaan kutsutaan myös 2D-piikiksi, sillä myös se aiheutuu hiiliatomiverkoston kidevirheistä.

D-, G- ja G'-piikkien lisäksi yksiseinäisillä hiilinanoputkilla on ramansironnalla havaittavia piikkejä myös matalammilla aaltoluviilla, kuten kuvassa 11a on nähtävissä. Näitä värähdystiloja kutsutaan RBM-piikeiksi (radial breathing mode), sillä ne aiheutu-

vat hiilinanoutkien laajentumisesta ja supistumisesta keskiakselinsa ympärillä, ikään kuin hengittävän liikkeen mukaisesti. Kuvissa havaittavat piikit ovat selvästi edellisiä piikkejä epäsäännöllisempiä, eikä niillä ole tarkkoja aaltolukuja, joilla ne ovat aina havaittavissa. Tämä johtuu siitä, että erikokoisilla hiilinanoputkilla on erilaiset RBM-värähtelytilat, jolloin erilaisten nanoputkien sekoittuessa nähdään useita RBM-piikkejäkin sekaisin

3 Kokeelliset menetelmät

Tutkittujen rakenteiden valmistusprosessi koostui pääasiassa viidestä osasta; piinitridikalvon etsaamisesta, alumiinioksidikalvon kasvattamisesta, hiilinanoputkien levittämisestä ja säteilyttämisestä, toisen laumiinioksidikerroksen kasvattamisesta ja piinitridikalvon poistamisesta. Eri vaiheissa näytteiden valmistusta käytettiin useita tutkimusmenetelmiä, joilla voitiin seurata käytettyjen prosessien vaikutuksia. Näihin menetelmiin kuuluivat muun muassa Ramansirontamittaukset, elektronimikroskopia ja sekä atomivoimamikroskopia. Valmiiden kalvojen kestävyyttä mitattiin profilometrillä ja paine-eron aikaansaavalla laitteistolla. Kuvassa 12 on esitelty Al_2O_3 -ikkunoiden valmistusprosessin ja karakterisoinnin vaiheet.



Kuva 12: Itsekantavien Al_2O_3 -kalvojen valmistusprosessi ja karakterisointi vaiheittain.

3.1 Itsekantavan hiilinanoputkilla vahvistetun Al_2O_3 -kalvon valmistusprosessi

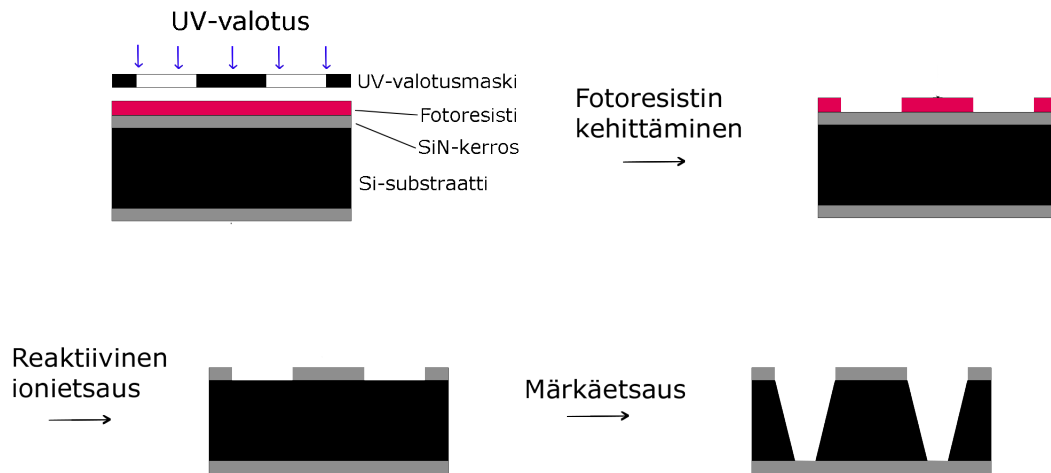
Itsekantavien Al_2O_3 -kalvojen valmistamisessa käytettiin fotolitografiaa ja märkäetsausta 30 m-%:ssa kaliumhydroksidi-liuoksessa. KOH-liuos valikoitui etsausliuokseksi, sillä sen etsausnopeus käytetyssä 95 °C:ssa oli korkea eli 100 nm:ä minuutissa. Al_2O_3 -ikkunoiden kuviot valotettiin fotoresistille UV-valolla 90 sekunnin valotusajalla käyttäen Karl Suss MA45 UV-laitetta. UV-lamppuna oli Osram HBO 350W/S elohopealamppu. Valotusmaskeina käytettiin kopiokoneella tulostettuja mustia kalvoja, joihin oli piirretty ikkunakuvio. Resistinä käytettiin AZ 1514H-fotoresistiä, joka kehitettiin 30 m-%:lla AZ 351B kehitteen vesiliuoksella [32, 33]. Fotoresisti levitettiin spinnaamalla kierrosnopeudella 1500 rpm yhden minuutin ajan käyttäen Bidtec Model SP100 spinneriä.

Alumiinioksidi-ikkunan rakentamisessa yritettiin aluksi etsata suoraan Al_2O_3 -kalvoa, joka oli kasvatettu piikiekon päälle. Alumiinioksidi koitettiin suojata etsauksen ajaksi Apiezon Wax W100 suojavahalla, joka levitettiin Al_2O_3 -päällystetyn puolen päälle [34]. Näin tehtiin, koska ALD:llä kasvatettu alumiinioksidi on vesiliukoista eikä kestä KOH-etsausta [5, 6]. Useita tunteja kestävän etsauksen aikana vahan tarjoama suoja ei kuitenkaan riittänyt, vaan alumiinioksidi etsautui nopeasti, jolloin myös vahakerros sen päältä irtosi.

Vahakokeiden jälkeen päädyttiin käyttämään valmiita 50 nm:n paksuisella piinitridillä päällystettyjä piikiekoja, joihin ennen ALD-kasvatusta tehtäisiin halutut ikkunat. SiN-kalvot etsattiin fotoresistin valotuksen ja kehityksen jälkeen reaktiivisella ionietsauksella käyttäen $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ -seosta, jonka jälkeen ikkunat etsattiin märkäetsauksella kuten aiemminkin. $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ -resepti valittiin, koska se etsaa piitä nopeasti, mutta piinitridiä todella hitaasti [35]. Etsauslaitteena toimi Oxford Plasmalab80Plus RIE. Kuvassa 13 on esitelty käytetty prosessi.

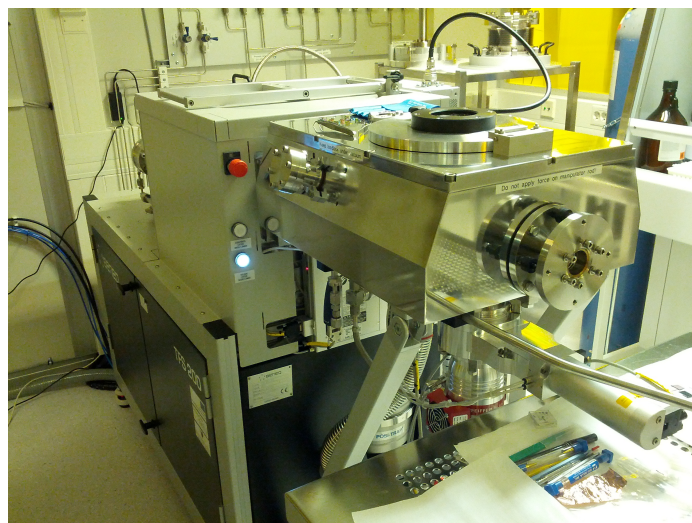
Valmiille piinitridi-ikkunoille kasvatettiin alumiinioksidia käyttäen Nanotiedekeskuksen puhdistiloissa sijaitsevaa Beneq TFS200 ALD-laitetta, joka on esitelty kuvassa 14. Al_2O_3 -kalvo kasvatettiin 250 °C:een lämpötilassa käyttäen 455 sykliä, jolloin kalvon paksuudeksi tuli 100 nm. Reaktioaineina käytettiin trimetyylialumiinia (TMA) ja vettä ja huuhtelukaasuna typpeä. Pulssien järjestys oli TMA- N_2 - H_2O - N_2 ja pulssien pituudet vastavasti 150-750-150-1000 ms:a. Kasvatuksen aikana ikkunat pidettiin nostettuna reaktorin pohjan yläpuolella, jotta alumiinioksidi kasvaisi molemmille puolille ikkunaa kuvan 15a mukaisesti. Näin tehtiin, jotta voitiin olla varmoja kummankin puolen alumiinioksidi-kerroksen paksuudesta tulevaa RIE-etsausta varten.

Tämän jälkeen selvitettiin alumiinioksidin etsausnopeus RIEllä, jotta voitiin laskea aika, joka näytteitä täytyi pitää etsauskammiossa. Reseptinä käytettiin piinitridillekin

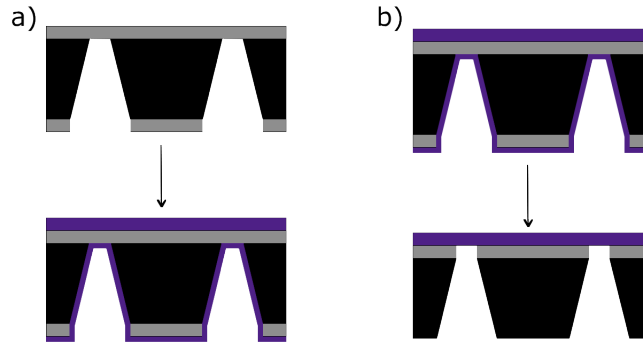


Kuva 13: Käytetty SiN-ikkunoiden valmistusprosessi vaiheittain.

käytettyä $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ -seosta, jottei sitä tarvitsisi vaihtaa kesken prosessin etsautumisen saavuttaessa alumiinioksidin ja piinitridin rajan. Käytetty resepti aloittaa etsauksen 20 sekuntia kestäväällä O_2 -puhdistuksella, joka suoritetaan 50 W:n teholla ja 50 sccm:ssa massavirtauksella. Tämän jälkeen reseptissä tulee varsinainen etsaus, joka suoritetaan CHF_3 :n ja O_2 :n seoksella 150 W:n teholla, siten että CHF_3 :n massavirtaus oli 50 sccm:ssa ja O_2 :n massavirtaus oli 5 sccm:ssa. Etsausnopeus selvitetiin etsaamalla viittä samasta näytepalasta leikattua alumiinioksidikalvoa eripituiset ajat. Aina kahden minuutin välein poistettiin yksi näyte, jolloin saatiin sopiva mittaussarja. Etsattujen näytteiden Al_2O_3 -kalvon paksuus mitattiin Rudolph AUTO EL III ellipsometrillä, jolloin saatiin selvitettyä etsauksen aikana kuluneen alumiinioksidin paksuus.



Kuva 14: Nanotiedekeskuksen ALD-reaktori.



Kuva 15: Alumiinioksidi-ikkunoiden kasvatus ja viimeistely. a) Kasvatus ALD:llä puolittain. b) Ylimääräisen alumiinioksidin ja piinitridin poisto RIEllä.

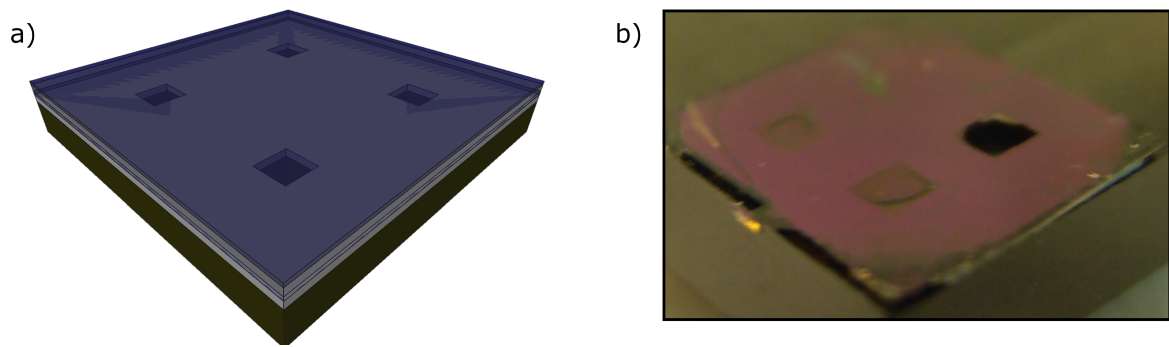
Ylimääräinen Al_2O_3 ja SiN poistettiin käyttämällä jälleen reaktiivista ionietsausta kuvan 15b mukaisesti. Tämän jälkeen levitettiin hiilinanoputkia ikkunoiden päälle pipetoimalla yksi tippa 14 mg / 20 ml vahvuista hiilinanoputkiliuosta ja antamalla sen kuivua hitaasti ilman spinnausta vetokaapissa. Näin valmistettiin yhteensä 16 näytettä, joissa jokaisessa oli neljä ikkunaa.

Levitettyjä hiilinanoputkia säteilytettiin Pelletron-laboratorion hiukkaskiihdyttimellä erisuuruisilla annoksilla 11,9 MeV:n $^{127}\text{I}^{6+}$ -hiukkassuihkulla käyttäen ToF-ERDA -linjaa. Ionisäteilytyksestä tarkemmin luvussa 3.3. Tällä tavoin valmistettiin aiemmin tehdystä 16:sta näytteen erästä yhteensä neljä säteilytettyä näytettä, joissa jokaisessa oli neljä ikkunaa.

Lopuksi kasvatettiin vielä yksi kerros alumiinioksidia puolittain aiemman kasvatuksen tavoin. Ylimääräinen alumiinioksidi poistettiin ikkunan kääntöpuolelta RIEllä edellisen ionietsauksen tavoin. Tällöin saatiin lopullisia ikkunanäytteitä, jollainen on esitelty kuvassa 16. Viimeisen kasvatuksen jälkeen kahdesta näytteestä olivat menneet kaikki ikkunat rikki, joten painemittaukseen saatiin vain kaksi näytettä, sekä hiilinanoputketon näyte.

3.2 Hiilinanoputkiliuoksen valmistaminen ja levittäminen

Hiilinanoputkien parasta levittämistapaa selvitetessä levitettiin niitä useilla eri keinoilla alumiinioksidipinnoitteiden päälle. Näihin kuului muun muassa spinnaus, kuivattaminen, sekä suihkepistoolilevitys. Hiilinanoputket oli dispersoitu 1,2-dikloorietaani-liuokseen ja erilaisia CNT-konsentraatioita ja levitettäviä tippamääriä koitettiin lukuisia. Menetelmäksi valittiin pipetoimalla levittäminen, koska se on nopeaa ja toistoja on helppo tehdä.



Kuva 16: a) 3D-mallinnettuja ikkunoita ja b) oikeita ikkunoita, joista oikeanpuoleisin ikkuna on rikki.

3.2.1 Liuoksen valmistus

Hiilinanoputkiliuos valmistettiin lusikoimalla hiilinanoputkijauhetta pieneen pulloon. Käytetyt hiilinanoputket olivat yksiseinäisiä ja käytetty jauhe 90 %:sen puhdasta ja valmistaja Iolitec Nanomaterials [36]. Nanoputkia lusikoitiin aluksi vain muutama milligramma ja sekoitettiin 20 ml:aan 1-2-dikloorietaania. Tällainen liuos sonikoitiin Nanotiedeokeskuk-
sen Hielcher UP400S Ultrasonic Processor sonikaattorilla käyttäen noin 50 %:n tehoa ja yhden sekunnin sonikointiväliä noin tunnin ajan. Suuremmalla teholla on riskinä nanoputkien pilkkoutuminen, joten korkeampaa tehoa ei käytetty.

Näin saatu hiilinanoputkiliuos ei kuitenkaan ollut tarpeeksi vahvaa. Nanoputket eivät levinneet verkostoksi, vaan jäivät sen sijaan yksittäisiksi kappaleiksi pitkin näytettä. Päätettiin tehdä uusi vahvempi hiilinanoputkiliuos, johon laitettiin noin 28 mg:aa hiilinanoputkijauhetta ja 20 ml:aa dikloorietaania. Näin saatu liuos kuitenkin osoittautui liian väkeväksi, sillä hiilinanoputkien luontainen taipumus on yhtyä kimpuiksi ja suurella konsentraatiolla tästä seuraa nanoputkista ja epäpuhtauksista muodostuneita roskia näytteen pinnalle. Käytetty liuos laimennettiin puolella, konsentraatioon 14 mg / 20 ml. Tämä liuos osoittautui sopivaksi. Se oli riittävän puhdas, jotta hiilinanoputkien kimppuuntumista ei tapahtunut, mutta kuitenkin tarpeeksi väkevä CNT-verkoston aikaansaamiseksi.

3.2.2 Hiilinanoputkien levittäminen

Hiilinanoputkia levitettiin näytteiden päälle useilla eri tavoilla, joihin kuuluivat spinnaus, kuivaaminen ja suihkeruiskulevyys. Myös CNT-liuoksen erisuuruisten määrien vaikutusta tutkittiin.

Hiilinanoputkien spinnauslevityksessä käytettiin NSC:n puhdashuoneen fotoresistilevityksille tarkoitettua spinneriä. Kyseisessä spinnerissä näyte kiinnitetään laitteen keskelle, jossa se pyörii halutulla nopeudella. Spinnaus suoritettiin käynnistämällä spinnaus ja

pudottamalla sen aikana tippoja hiilinanoputkiliuosta näytteen päälle. Spinnausaika oli yksi minuutti ja spinnausnopeutta vaihdeltiin 1000–2000 rpm:n välillä. Tätä hitaammalla nopeudella spinneri ei käynnisty. Aluksi levityksiä tehtiin alkuperäisellä laimeammalla hiilinanoputkiliuoksella, jolloin eri tippamäärät vaihtelivat välillä 1–20 tippaa. Myöhemmin käytettäessä vahvempaa liuosta tippamäärät vaihtelivat välillä 1–10 tippaa.

Kuivaamalla tehdyt hiilinanoputkilevitykset suoritettiin pipetoimalla eri määriä CNT-liuosta vetokaapissa suoraan näytteen päälle siten, että jokainen tippa ehti kuivua ennen uuden tiputtamista. Tippamäärät vaihtelivat välillä 1–20 tippaa käytettäessä laimeampaa hiilinanoputkiliuosta ja vahvemmalla liuoksella puolestaan välillä 1–10 tippaa.

Suihkeruiskulevityksessä käytettiin NSC:n elektroniikkalaboratoriossa olevaa maaliruiskua. Ruiskuun valmistettiin liuos nestettä laittamalla noin 1:20 vahvaa hiilinanoputkiliuosta ja ionivaihdettua vettä. Maaliruiskulla levitettiin hiilinanoputkia vetokaapissa ruiskuttamalla noin sekunnin mittaisia suihkeita yhden kerran, viisi kertaa ja kymmenen kertaa.

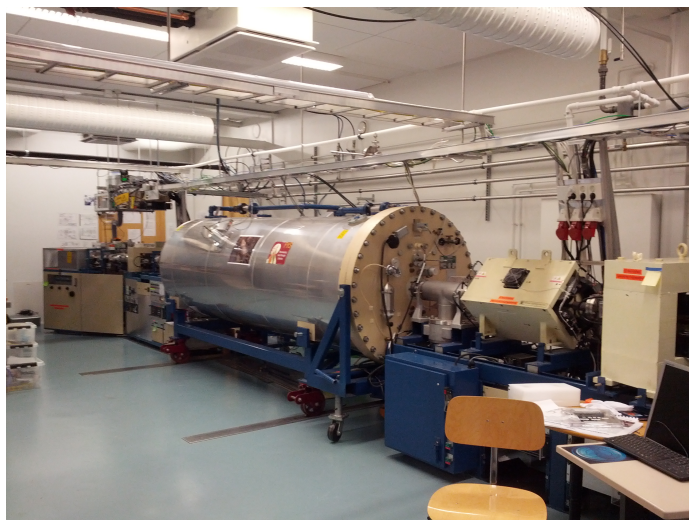
3.2.3 Hiilinanoputkiverkoston puhdistaminen

Useimmissa hiilinanoputkien levitystavoissa ongelma on se, että nanoputkien sekaan jää roskaa. Näitä roskia koitettiin puhdistaa pois hiilinanoputkiverkoston seasta eri menetelmillä, joihin kuuluivat upotus seisovaan veteen, pystysuora kastaminen hiilinanoputkien puhdistukseen tarkoitetulla laitteella ja huuhtelu juoksevalla vedellä.

Aluksi hiilinanoputkiverkostoa puhdistettiin upottamalla näyte vesiastiaan, jossa oli seisovaa ionivaihdettua vettä. Näytteen annettiin olla ionivaihdetussa vedessä vain muutaman sekunnin, kun taas toinen näyte oli vedessä noin puoli tuntia.

NSC:n AFM-laboratoriossa on hiilinanoputkien puhdistukseen tarkoitettu omatekoinen laite, jolla voidaan kastaa näyte pystysuorasti ja hieman vinossa kulmassa ionivaihdettuun veteen. Kastaminen tapahtuu hitaasti mikrometriruuvia vääntämällä, jolloin näytteen pinnasta lähti silmin nähden tumman läpikuultava kerros hiilinanoputkia. Upotus kesti noin kolme minuuttia ja näytteen ollessa täysin veden peitossa, imettiin veden pinnasta pipetillä hiilinanoputket pois, jotta ne eivät asettuisi takaisin näytteen pintaan noston aikana. Näyte nostettiin myös noin kolmen minuutin mittaisen ajanjakson aikana.

CNT-levitystä koitettiin puhdistaa myös pitämällä näyte parin sekunnin ajan juoksevan veden alla. Tämän lisäksi koitettiin vielä kevyesti pumpulipuikolla pyyhkäisemällä puhdistaa näytteen pintaa, mutta tällöin näytteen pinnasta lähti kaikki hiilinanoputket.



Kuva 17: Jyväskylän yliopiston Kiihdytinlaboratorion 1,7 MV:n Pelletron-hiukkaskiihdytin.

3.3 Ionisäteilytys

Alumiinioksidikalvon päälle levitetyjä hiilinanoputkia pyrittiin liittämään toisiinsa verkostomaiseksi rakenteeksi hyödyntämällä ionisäteilytystä. Säteilytys suoritettiin Jyväskylän yliopiston fysiikan laitoksen Pelletron-kiihdyttimellä, joka on esitelty kuvassa 17. Säteilytyksissä käytettiin 11,9 MeV:n $^{127}\text{T}^{6+}$ -ionisuihkua, joka tuotettiin CsI-katodista MC-SNICS -ionilähteellä. Säteilytyskulma oli 40° :tta ja säteilytuspinta-ala $0,4\text{ cm}^2$:ä.

Säteilytettävä pinta-ala laskettiin käyttämällä fluoresoivaa levyä ja paperinpalasta, kuten kuvassa 18 on esitelty. Aluksi hiukkassuihku kohdistettiin fluoresoivaan levyyn, jossa pommitettava kohta alkoi hehkua fluoresenssin seurauksena. Tästä voitiin päätellä, että hiukkassuihku osuu haluttuun kohtaan. Seuraavaksi pommitettiin pientä paperin palaa, johon annettiin palaa tumma kohta. Tästä tummuneesta kohdasta mitattiin hiukkassuihkon pommittama pinta-ala viivoittimella.

Säteilytetyjä näytteitä valmistettiin neljä, joita kaikkia säteilytettiin eri annoksen verran. Näytteiden annokset ja säteilytysajat ovat esitelty taulukossa 1. Näiden lisäksi valmistettiin yksi näyte, joka laitettiin säteilytyskammioon ja pumpattiin tyhjiöön puoleksi tunniksi, mutta jätettiin säteilyttämättä. Tämä näyte tehtiin, jotta voitaisiin tarkistaa aiheutuuko tyhjiöön pumputussa kammiossa itsessään jo muutoksia hiilinanoputkiin.

Näytteistä 2 ja 3 menivät kaikki ikkunat rikki viimeisen alumiinioksidin kasvatuksen aikana, joten paineenmittaukseen saatiin vain suurin ja pienin annos mukaan.

Taulukko 1: Säteilytettyjen näytteiden annokset ja säteilytysajat.

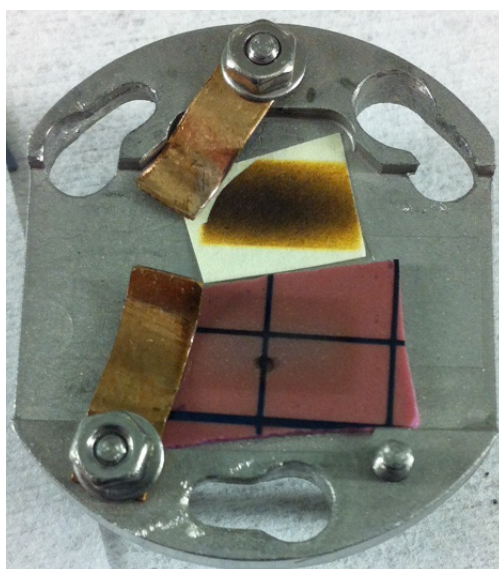
Näyte	Annos	Säteilytysaika
1	$8 \cdot 10^{11}$ ionia/cm ²	9 s
2	$6 \cdot 10^{12}$ ionia/cm ²	2,5 min
3	$6 \cdot 10^{13}$ ionia/cm ²	11 min
4	$7 \cdot 10^{15}$ ionia/cm ²	36 min

3.4 Kuvantamis- ja karakterisointimenetelmät

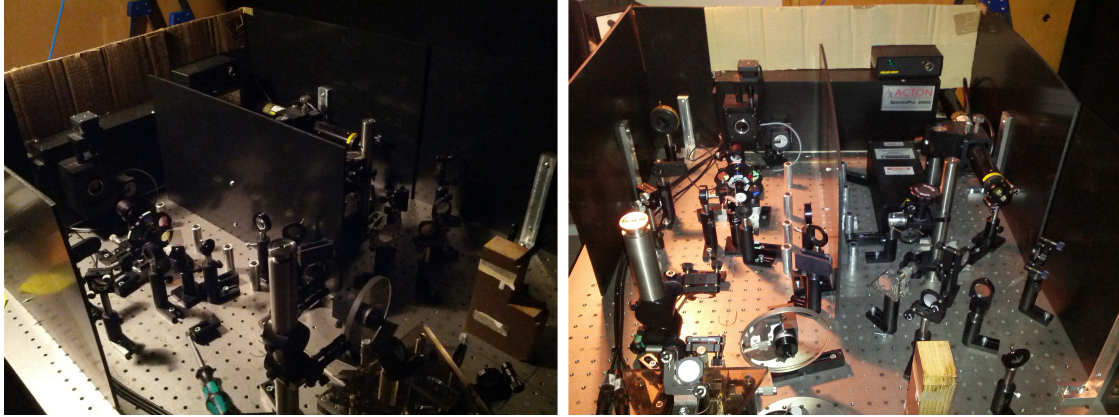
Eri vaiheissa ikkunoiden valmistusprosessia käytettiin monia kuvantamismenetelmiä, joilla tarkkailtiin käytettyjen valmistusmenetelmien toimivuutta. Näihin kuvantamismenetelmiin kuuluivat muun muassa SEM, AFM, Raman ja optinen mikroskopia. Ikkunoiden paineenkestävyyttä mitattiin profilometrillä.

Atomivoimamikroskopiaa käytettiin aluksi hiilinanoputkiliuoksen levittämisen tarkasteluun. Menetelmän etuna on se, että yksittäiset hiilinanoputket oli helppo saada näkyviin, vaikkakin kuvaaminen itsessään oli hidasta. Mikroskooppina käytettiin NSC:n Bruker Dimension 3100 atomivoimamikroskooppia.

Atomivoimamikroskopian jälkeen siirryttiin käyttämään elektronimikroskopiaa hiilinanoputkien levittämisen tarkastelussa, sillä suuremmalla näytemäärällä SEMin nopea kuvantaminen oli eduksi. Lisäksi SEMillä kuvattiin alumiinioksidikalvon pinnanrakentaita. Mikroskooppina toimi NSC:n Raith E-Line.



Kuva 18: Alla fluoresoiva levy, jota käytettiin hiukkassuihkun kohdistamiseen. Levyssä voidaan yhä nähdä hiukkassuihkun pommitama hieman tummunut alue. Yllä paperin pala, josta mitattiin pommitetun alueen pinta-ala.



Kuva 19: NSC:n laserlaboratorion ramanmittauslaitteisto.

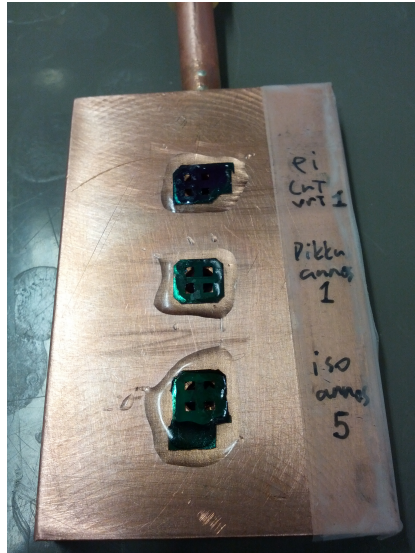
Ramansirontaa hyödynnettiin hiilinanoputkien linkittymisen tarkastelussa. Kaikista näytteistä mitattiin ramanspektri ennen säteilytystä ja sen jälkeen. Myös toisen alumiinioksidikerroksen vaikutusta hiilinanoputkiverkostoon tutkittiin samalla menetelmällä. Mittalaitteistona käytettiin kuvan 19 mukaista NSC:n laserlaboratorion omaa itse rakennettua raman-laitteistoa. Mittausten aikana käytettiin vihreää laseria, jonka aallonpituus oli 633 nm:ä ja teho 1 mW. Laserin teho mitattiin tehomittarilla ennen mittausten aloittamista ja uudelleen mittausten loputtua. Tällöin voitiin varmistua, ettei teho ollut mittausten aikana olennaisesti muuttunut. Mittaukset tehtiin kahdessa eri osassa, aluksi keskiaaltoluvuksi oli asetettu 2000 cm^{-1} ja käytettiin 600 nm suodatinta. Näillä asetuksilla mitattiin aaltolukualue $1000 - 3000\text{ cm}^{-1}$, mistä voidaan nähdä hiilinanoputkille tunnuksenomaiset piikit. Toisessa mittauksessa mitattiin hiilinanoputkien RBM-alueita, joka on noin 410 cm^{-1} kohdalla. Tällöin käytettiin 410 cm^{-1} keskiaaltolukua ja 1200 nm suodatinta.

Optista mikroskopiaa hyödynnettiin valmiiden ikkunoiden kuvaamisessa. Mikroskoopina käytettiin NSC:n puhdahuoneen Olympus BX51M mikroskooppia, jolla voidaan ottaa kuvia siihen liitetyn Q imaging Micropublisher 5.0 kameran avulla. Kuvia otettiin kaikista valmiista ikkunoista, mutta lisäksi yksi näyte kuvattiin ennen viimeistä ALD-kasvatusta ja sen jälkeen.

3.5 Paineenkestolaitteisto, profilometri

Vahvistettujen alumiinioksidi-ikkunoiden kestävyyttä mitattiin itse rakennetulla paineenkestolaitteistolla ja fysiikan laitoksen puhdahuoneen KLA Tencor P-15 profilometrillä. Paineenkestolaitteisto rakennettiin yhdistämällä pumppu näytepitimeen, johon oli liimattu ikkunanäytteitä kiinni kuvan 20 mukaisesti.

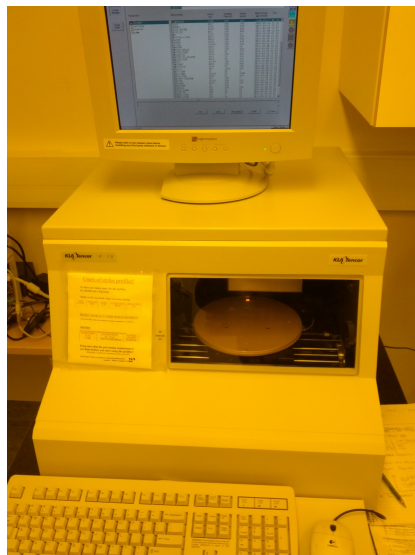
Kuvan 20 näytteet ylhäältä alas lukien: ensimmäinen näyte ei sisällä hiilinanoputkia,



Kuva 20: Profilometrimittauksissa käytetty kuparinen näytteenpidin.

toista näytettä on säteilytetty annoksella $8 \cdot 10^{11}$ ionia/cm², kolmatta puolestaan annoksella $7 \cdot 10^{15}$ ionia/cm².

Näytteenpitimen yläosassa olevan pillin kautta alettiin vähitellen pumpata alipainetta ikkunoiden alapuolelle. Ikkunoiden yläpuoli oli ilmanpaineessa, jolloin ikkunoihin kohdistunut paine oli ilmanpaineen ja pumpatun paineen erotus. Samanaikaisesti profilometrillä, joka on esitelty kuvassa 21, mitattiin kalvon pullistumaa. Aina kun ikkuna puhkesi, laitettiin sen päälle pala teippiä, jotta alipaineen pumppausta voitiin jatkaa. Mittauksia jatkettiin kunnes kaikki ikkunat olivat rikkoutuneet.



Kuva 21: Fysiikan laitoksen puhdashuoneessa sijaitseva KLA Tencor P-15 profilometri.

4 Tulokset ja laskut

Erilaisia tuloksia saatiin työn edetessä runsaasti. Eri vaiheissa otettiin kuvia näytteistä käyttäen AFM:ää, SEMiä, sekä optista mikroskopiaa. Säteilytyksen vaikutuksia tutkittiin käyttäen ramansirontamittauksia. Lopuksi valmiista näytteistä määritettiin paineenkestävyys käyttäen profilometriä.

4.1 Alumiinioksidin etsausnopeus RIEllä

Työn aikana mitattiin alumiinioksidin etsausnopeus reaktiivisella ionietsauksella. Etsausreseptinä käytettiin $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ -seosta ja saadut tulokset ovat esitelty taulukossa 2. Etsausnopeus saadaan sovittamalla etsausajan ja etsautuneen Al_2O_3 :n paksuuden muodostamaan pistejoukkoon suora, kuten kuvassa 22 on esitelty. Alumiinioksidin keskimääräinen etsautumisnopeus saadaan suoran kulmakertoimesta ja sen arvo on 2,3 nm/min.

Taulukko 2: Alumiinioksidin etsausnopeus RIEllä.

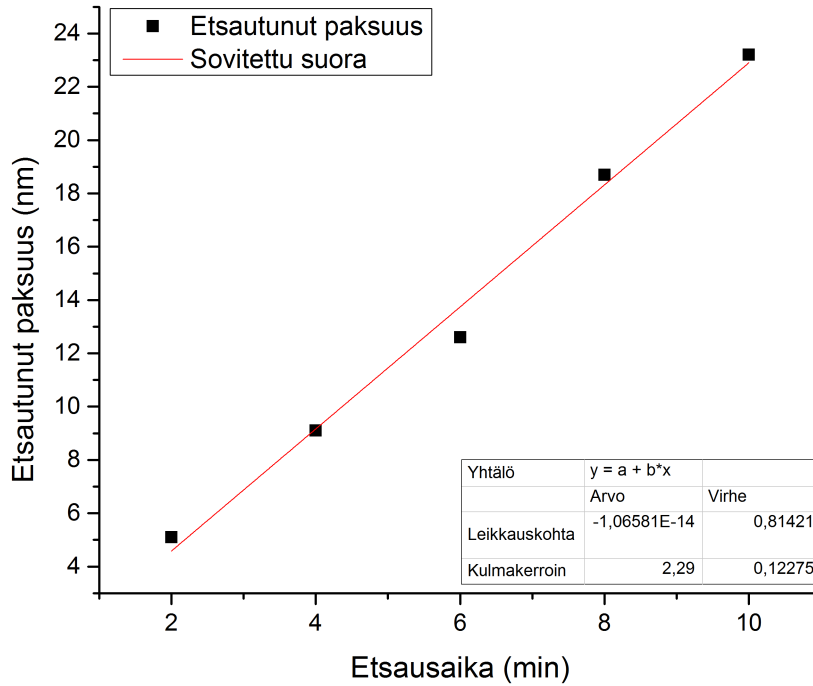
Näyte	Etsausaika	Al_2O_3 :n paksuus	Etsautunut Al_2O_3
1	0 min	83,5	0 nm
2	2 min	78,4	5,1 nm
3	4 min	74,4	9,1 nm
4	6 min	70,9	21,6 nm
5	8 min	64,8	18,7 nm
6	10 min	60,3	23,2 nm

Alumiinioksidin etsausnopeus on käytetyllä $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ reseptillä merkittävästi hitaampi kuin piinitridillä, jonka etsautumisnopeus on 50 nm/min. Tällöin alumiinioksidia voitaisiin käyttää RIEssä esimerkiksi maskina muita kuvioita etsatessa. Alumiinioksidin etuihin kuuluu myös sen helppo kasvatusprosessi ALD:llä, jolloin sitä voitaisiin hyödyntää esimerkiksi hankalanmuotoisten kappaleiden maskina, joihin ei tavallisella spinnausmenetelmällä voitaisi resistiä levittää.

4.2 Hiilinanoputkien levittäminen

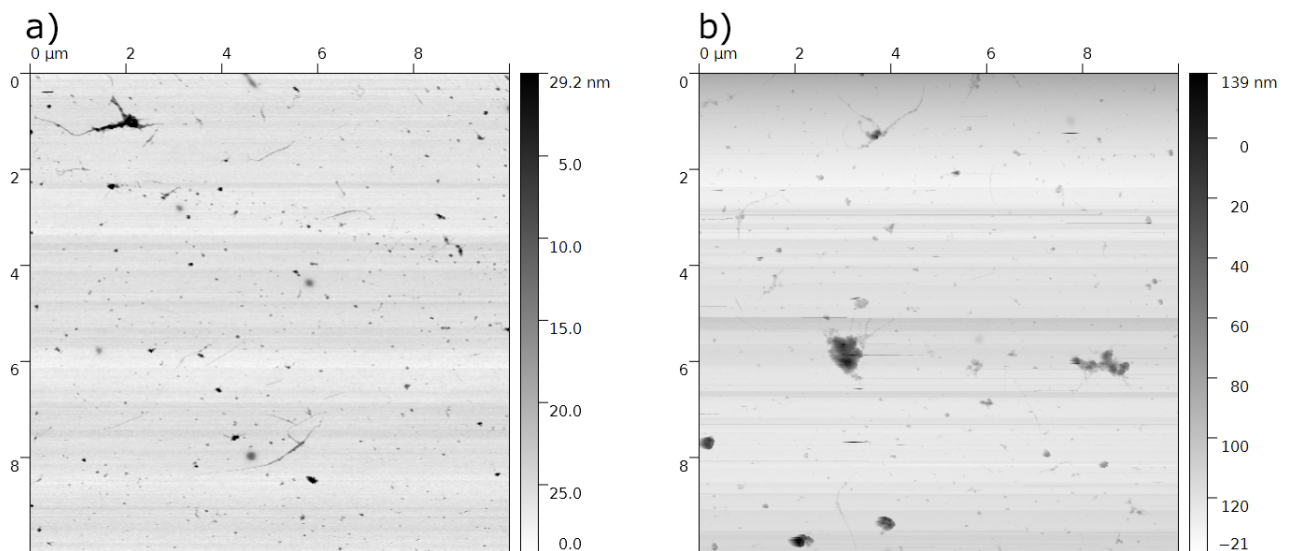
Dikloorietaaniliukseen liuotettuja hiilinanoputkia levitettiin alumiinioksidin päälle spinnaamalla, kuivuttamalla, sekä suihkepistoolilla erivahvaisilla konsentraatioilla. Ensimmäisellä kerralla käytetyllä pienen pitoisuuden CNT-liuoksella tehtyjen spinnauslevitysten tulokset ovat esitelty kuvissa 23a ja 23b. Kuvassa 23a on spinnattu kolme tippaa matalan konsentraation CNT-liuosta ja kuvassa 23b puolestaan 20 tippaa.

Kuvasta 23a voidaan nähdä, että hiilinanoputkien määrä näytteessä on varsin vähäinen, mutta suuria ja myös pieniä roskia on runsaasti. Nämä roskat voivat olla mahdollises-

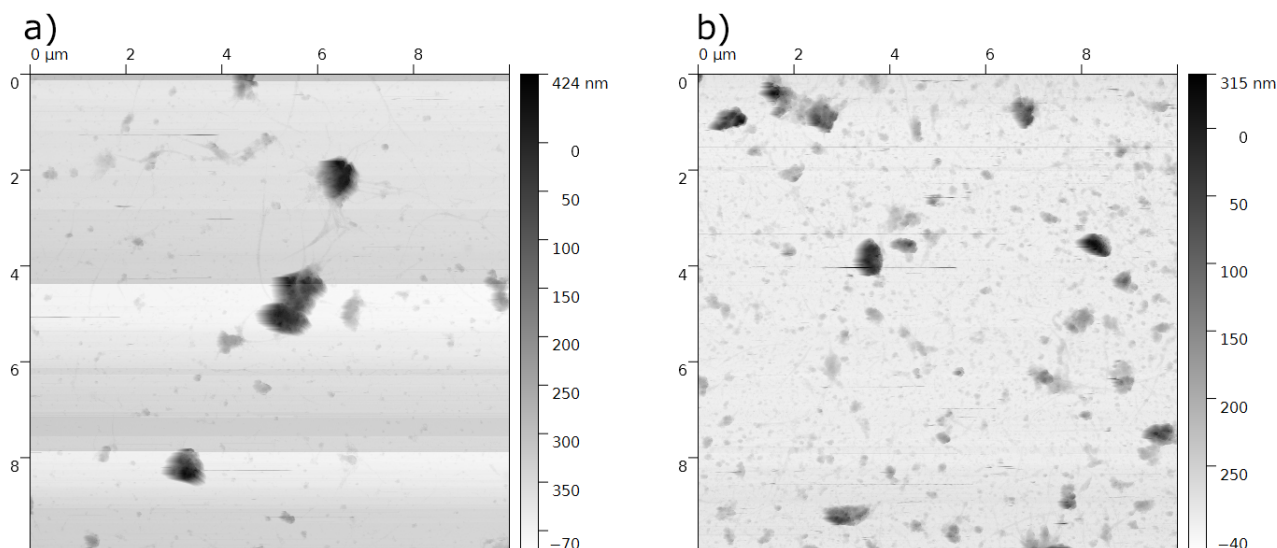


Kuva 22: Alumiinioksidin etsausnopeus RIEllä käyttäen $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ reseptiä.

ti kimpuiksi solmiutuneita hiilinanoputkia ja muuta hiilimateriaalia, taikka hiilinanoputkien valmistuksen yhteydessä mukaan jääneitä epäpuhtauksia, kuten kasvatuskatalyyttiä.



Kuva 23: Atomivoimamikroskooppikuva spinnaamalla levitetyistä hiilinanoputkista matalan konsentraation liuoksella a) kolmen tipan ja b) 20 tipan määrillä.



Kuva 24: Atomivoimamikroskooppikuva spinnaamalla levitetyistä hiilinanoputkista käyttäen a) 1000 rpm:n ja b) 2000 rpm:n kierrosnopeutta.

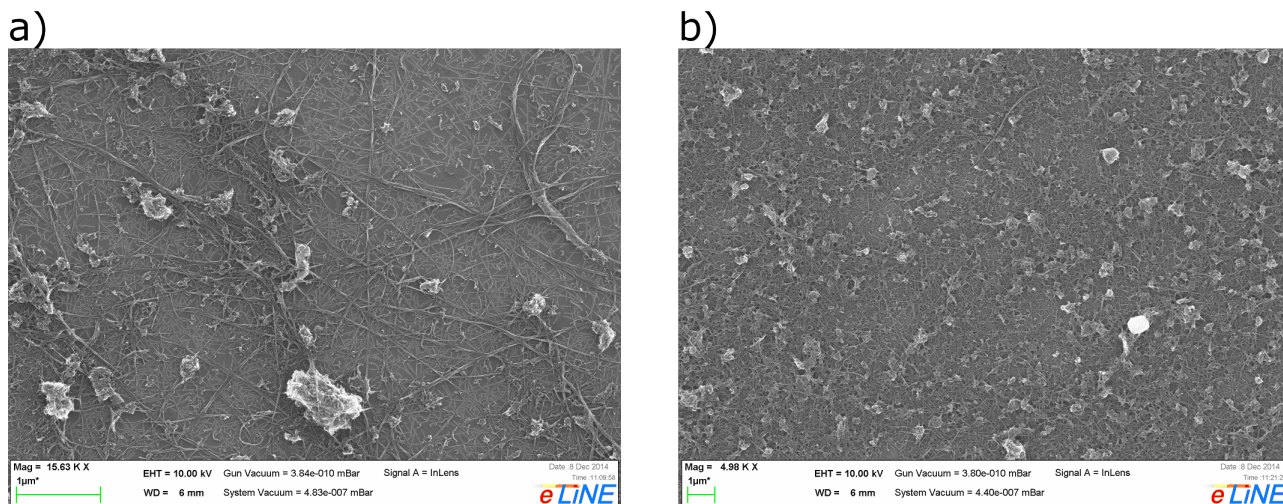
Kuvasta 23b nähdään että suuremmalla määrällä tippoja hiilinanoputkien määrä ei merkittävästi kasva, mutta roskia esiintyy enemmän. Hiilinanoputkien määrän tulee olla huomattavasti suurempi, joten levityksessä joudutaan käyttämään todella suuren konsentraation liuosta.

Eri spinausnopeuksilla tehtyjä levityksiä kuvattiin myös AFM:llä. Kuvissa 24a ja 24b on esitelty 1000 rpm kierrosnopeudella ja 2000 rpm kierrosnopeudella spinnattuja hiilinanoputkia. Molemmista tapauksista on näytteelle pipetoitui 20 tippaa hiilinanoputkiliuosta 60 sekuntia kestäneen spinnauksen aikana.

Molemmista kuvista 24a ja 24b nähdään, että spinnaamalla levitettyjen nanoputkien määrä ei ole tarpeeksi suuri. On mahdollista, että äärimmäisen kevyet hiilinanoputket eivät tartu alumiinioksidin pinnalle riittävän tiukasti ja irtoavat spinnauksen aikana. Raskaammat roskat kuitenkin jäävät pinnalle, kuten kuvissa nähdään.

Näiden tulosten jälkeen koitettiin hiilinanoputkia levittää käyttäen huomattavasti korkeampaa konsentraatiota ja spinnauksen sijasta pelkää pipetointia. Jokaisen tipan annettiin kuivua vetokaapissa ennen seuraavan pipetoimista. Kuvissa 25a ja 25b on esitelty tulokset yhden ja kymmenen pipetoidun CNT-liuostipan levityksille.

Kuvasta 25a nähdään, että jo yksi tippa vahvaa hiilinanoputkiliuosta tuotti paremman tuloksen kuin suuret tippamäärät laimealla liuoksella. Vaikka hiilinanoputkia on runsaasti, niin verkostomaisuuden tuottamiseen tarvitaan kuitenkin enemmän. Kuvassa 25b on esitelty 10 tipan levitys. Siitä nähdään, että hiilinanoputkien määrä on riittävän suuri, jotta voidaan puhua verkostomaisesta rakenteesta. Molemmista kuvista nähdään, että näytteissä on myös hyvin paljon roskia seassa. Tämä oli odotettavissa, sillä vahvassa liuoksessa on välttämättäkin enemmän epäpuhtauksia.



Kuva 25: Elektronimikroskooppikuva kuivaamalla levitetyistä hiilinanoputkista määrällä a) yksi tippa ja b) kymmenen tippaa vahvaa hiilinanoputkiliuosta.

4.3 Hiilinanoputkien puhdistaminen

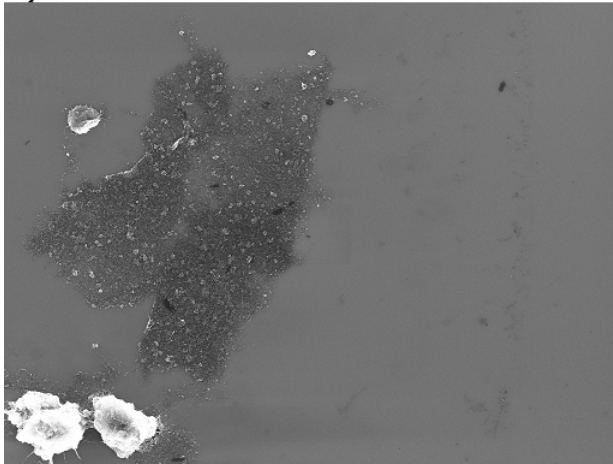
Vahvalla hiilinanoputkiliuoksella tehtyjen levitysten jälkeen koitettiin näytteitä puhdistaa eri menetelmillä. Näihin menetelmiin lukeutuivat näytteen upotus veteen, huuhtelu juoksevalla vedellä ja spray-levitys.

Kuvissa 26a ja 26b on esitelty ionivaihdettuun veteen upottamalla puhdistetun näytteen elektronimikroskooppikuvat. Upotus tapahtui laskemalla näyte hitaasti ionivaihdettuun veteen noin kolme minuuttia kestäneen puhdistuksen aikana. Kuvassa 26a nähdään, että näytteestä on tasaiselta pinnalta puhdistunut kaikki hiilinanoputket pois, mutta suuret roskat ovat jääneet jäljelle. Kuvasta 26b nähdään vielä paremmin, että roskien yhteydessä olevat hiilinanoputket ovat jääneet puhdistuksen jälkeen paikoilleen, mutta kaikki muut hiilinanoputket ovat poissa. Upottamalla saadut tulokset vaikuttavat olevan täysin päinvastaiset haluttuihin verrattuna.

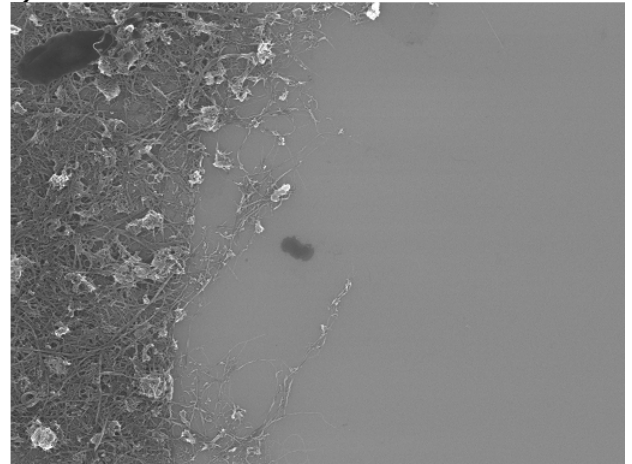
Kuvassa 27 on esitelty hiilinanoputkinäyte, joka puhdistettiin huuhtelemalla sitä juoksevalla vedellä noin kahden sekunnin ajan. Huuhdellulla näytteellä on yhä runsaasti hiilinanoputkia, mutta verkostomaisesta rakenteesta ei voida puhua. Myös roskia on jäänyt näytteen pintaa. Kuten upotuksen tapauksessa, myöskään huuhtelemalla ei saatu riittävän hyviä tuloksia, vaikka tulokset olivatkin parempia kuin upotuksella saadut.

Myös vesihanan alla huuhdeltujen näytteiden SEM-kuvissa havaittiin täysin puhdistuneita alueita, kuten upotettujen näytteidenkin kohdalla. Kuvassa 28 on esitelty elektronimikroskoopilla otettu kuva kyseisestä tilanteesta. Kuvassa näkyy selvästi, miten vasemmalla puolella kuvaa on runsaasti hiilinanoputkia ja roskia niiden seassa, mutta oikealla puolella ei ole kumpikaan. Todennäköisesti raskaat roskat eivät lähde irti upotuksen ja huuhtelun aikana, jolloin niihin tarttuneet hiilinanoputketkin jäävät näytteeseen. Tällöin

a)



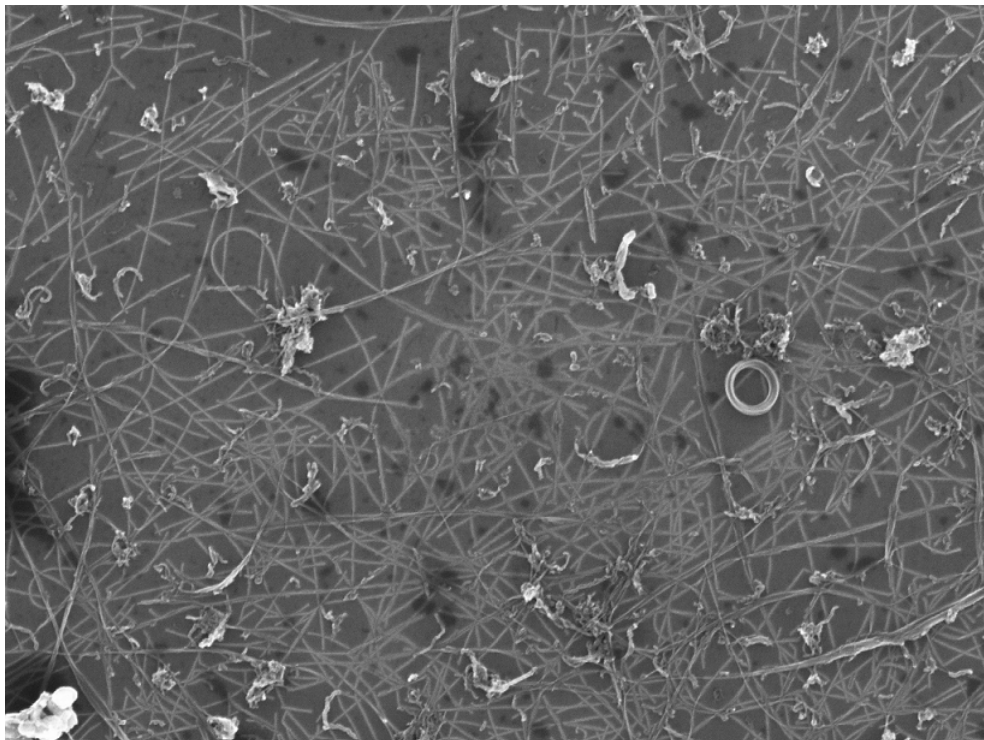
b)



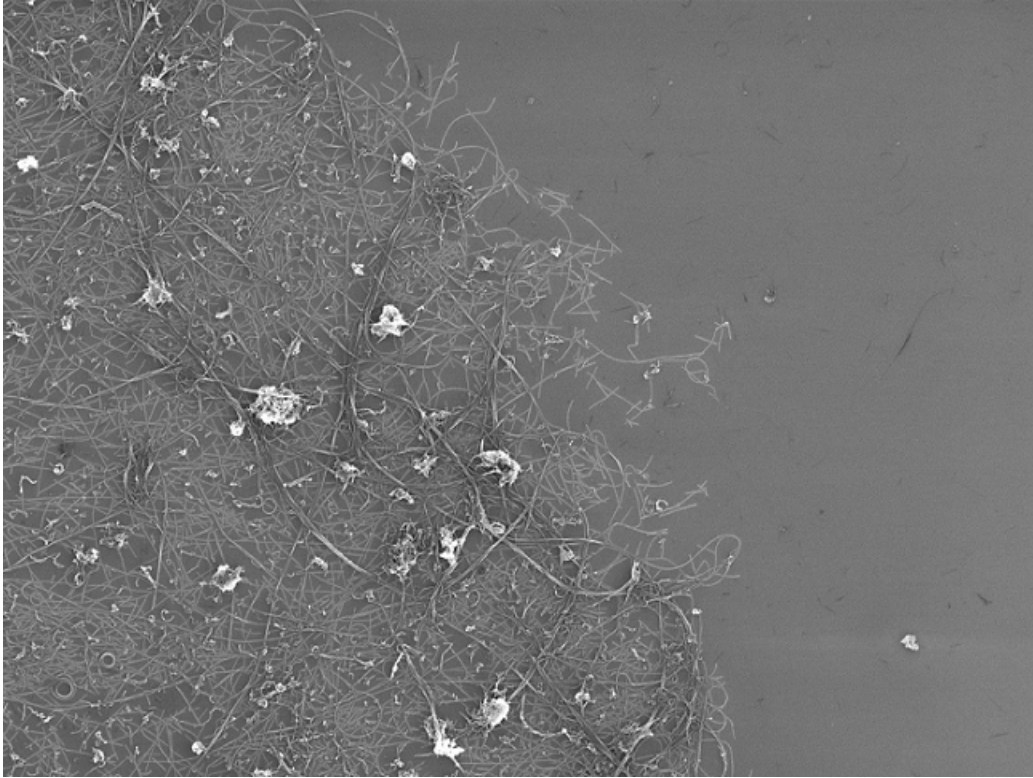
Kuva 26: Elektronimikroskooppikuva upottamalla puhdistetusta näytteestä. Kuvissa noin a) millimetrin ja b) kymmenen mikrometrin kokoiset alueet.

jäljelle jäävät ne hiilinanoputket, jotka ovat solmiutuneet roskiin suoraan tai muiden hiilinanoputkien välityksellä. Kaikki täysin puhtailla alueilla olevat nanoputket puolestaan irtoavat, sillä niillä ei ole riittävän hyvää kiinnittymiskohtaa näytteessä.

Puhtaampaa hiilinanoputkien levitystä yritettiin saada aikaan myös maaliruiskua



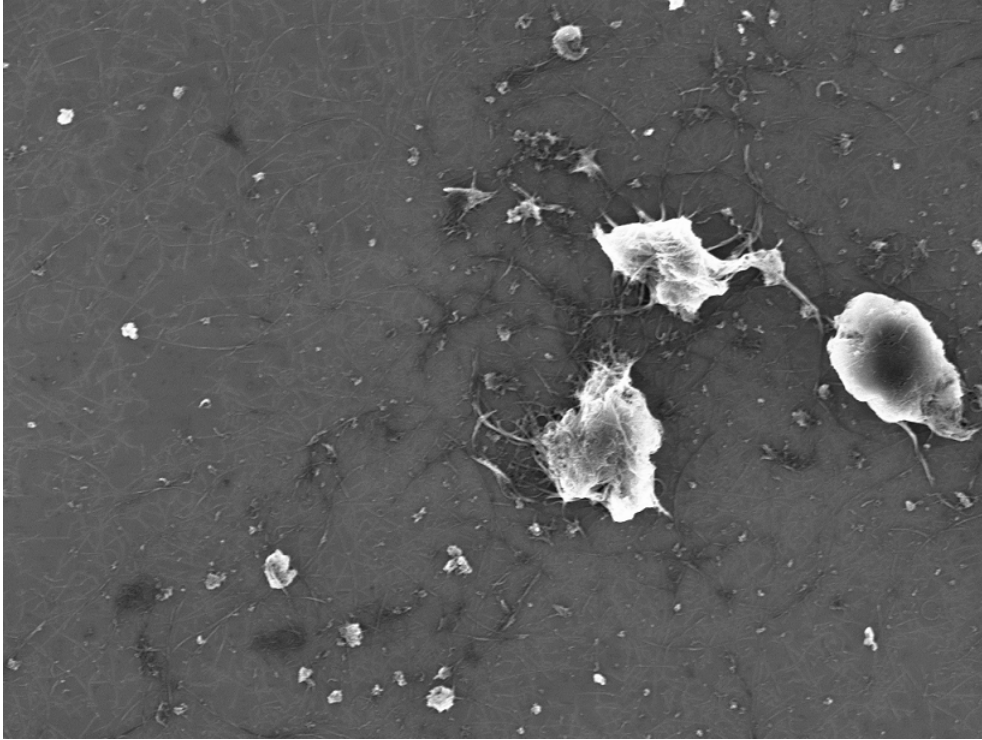
Kuva 27: Elektronimikroskooppikuva juoksevalla vedellä huuhdellusta hiilinanoputkinäytteestä. Kuvassa noin seitsemän mikrometrin kokoinen alue.



Kuva 28: SEM-kuva juoksevilla vedellä huuhdellusta hiilinanoputkinäytteestä, josta hiilinanoputket ovat paikoitellen lähteneet kokonaan. Kuvassa noin 10 mikrometrin kokoinen alue.

käyttäen. Kuvassa 29 on esitelty spray-menetelmällä levitettyjä hiilinanoputkia. Kuvasta nähdään, että hiilinanoputkia on näytteen päällä jonkin verran, mutta mukana on myös erityisen suuria roskia. Maaliruiskusta tullessaan suuret ja painavat roskat todennäköisesti putoavat sumumaista hiilinanoputkiliuosta nopeammin alas näytteelle, jolloin suurien roskien määrä olisi tavallista levitystä korkeampi, sillä pipetoidessa suuret roskat ovat vajonneet purkin pohjalle. On myös mahdollista, että osa hiilinanoputkista saattaa imeytyä vetokaapin ilmanpoiston kautta. Maaliruiskulla saatujen tulosten perusteella spray-menetelmä vaikuttaakin huonommalta kuin tavallinen pipetillä suoritettava levitys.

Puhdistuskokeissa saatujen tulosten perusteella kaikissa kokeilluissa menetelmissä on haittapuolia, jotka käytännössä estävät niiden käytön hiilinanoputkiverkoston aikaansaamiseksi. Paras tulos saadaan silloin, kun hiilinanoputket levitetään yksinkertaisimmalla kokeillulla tavalla, eli pipetoimalla tippoja näytteelle ja antamalla niiden kuivua. Puhdistusta ei kannata suorittaa, sillä niiden vaikutusten havaittiin olevan pääasiassa negatiivisia. Tällöin näytteeseen jää melko paljon roskia, mutta myös verkostomainen rakenne voidaan saavuttaa.



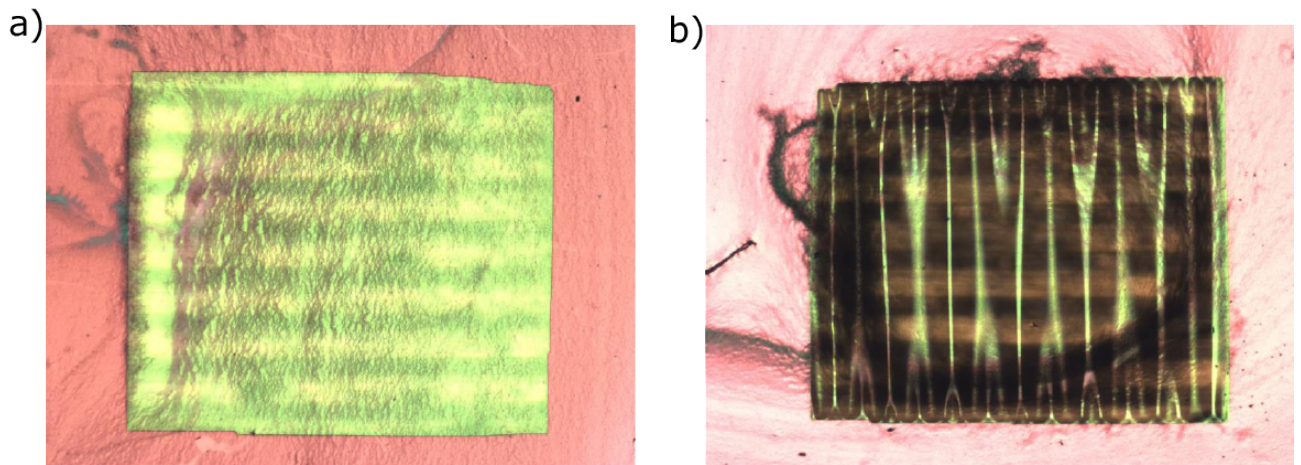
Kuva 29: Elektronimikroskooppikuva maaliruiskulla levitetystä hiilinanoputkista. Kuvassa noin seitsemän mikrometrin kokoinen alue.

4.4 Mikroskooppikuvat ikkunarakenteista

Valmiita näytteitä saatiin lopulta valmistettua kaksi kappaletta. Muiden kahden näytteen ikkunat hajosivat viimeisen RIE etsauksen ja ALD-kasvatuksen yhteydessä. Nämä jäljelle jääneet näytteet olivat kaksi suurinta säteilytysannosta saanutta näytettä, eli $6 \cdot 10^{13}$ ionia/cm² ja $7 \cdot 10^{15}$ ionia/cm² annoksen saaneet kappaleet.

Valmiiden näytteiden välillä oli silmin havaittavia eroja pienen ja suuren säteilytysannoksen välillä. Optisella mikroskoopilla otettiin kuvia ikkunoista kaikkien valmistusprosessin vaiheiden jälkeen. Kuvasta 30a nähdään, että pienemmän annoksen saaneiden ikkunoiden pinta on sileä. Kuvassa näkyvät poikittaiset juovat eivät ole ikkunoiden rakennetta, vaan mikroskoopin alusta, joka näkyy himmeänä ikkunan läpi. Kuvassa 30b nähdään jälleen rypyttynyt pinta hyvin selkeästi.

Syytä pinnan muutokseen suurella säteilytysannoksella on hankala arvioida tehdyn työn pohjalta, mutta yksi mahdollinen vaihtoehto on, että säteilytyksen tuoma lämpö aiheuttaa riittävän suurella annoksella lämpölaajenemista, joka johtaa pinnan rypyttymiseen kun jäähtyessään kalvo ei palaakaan täysin alkuperäiseen kokoonsa. Aiemmissä tutkimuksissa on havaittu säteilytyksen aiheuttavan rypyttymistä materiaalien pinnassa, mutta silminnähtävää eroa tuskin voidaan aiheuttaa työssä käytetyillä annoksilla [18].

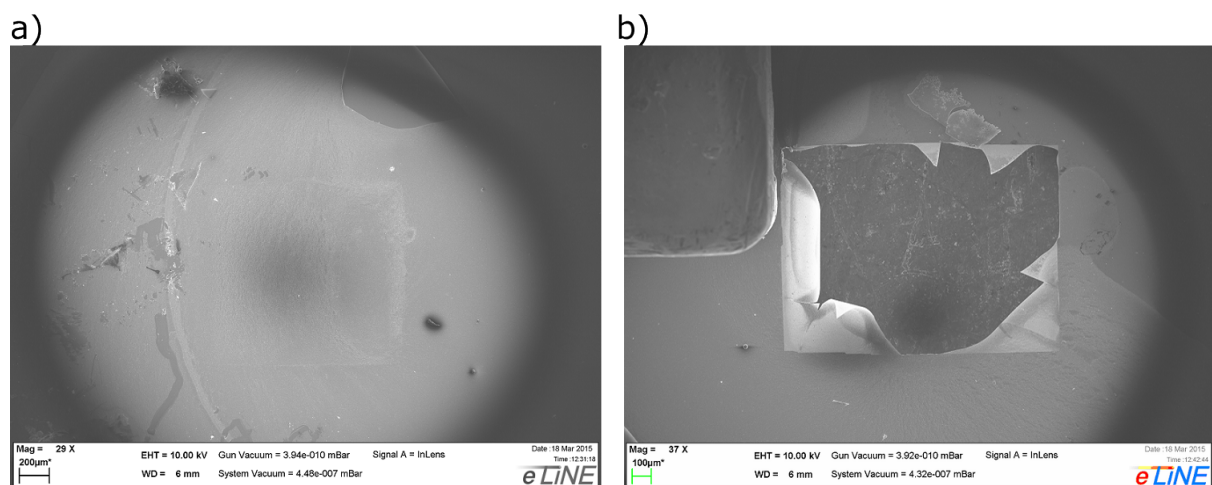


Kuva 30: Mikroskooppikuvia yhden millimetrin kokoisista ikkunoista a) $6 \cdot 10^{13}$ ionia/cm² ja b) $7 \cdot 10^{15}$ ionia/cm² suuruisilla säteilytysannoksilla säteilytettynä.

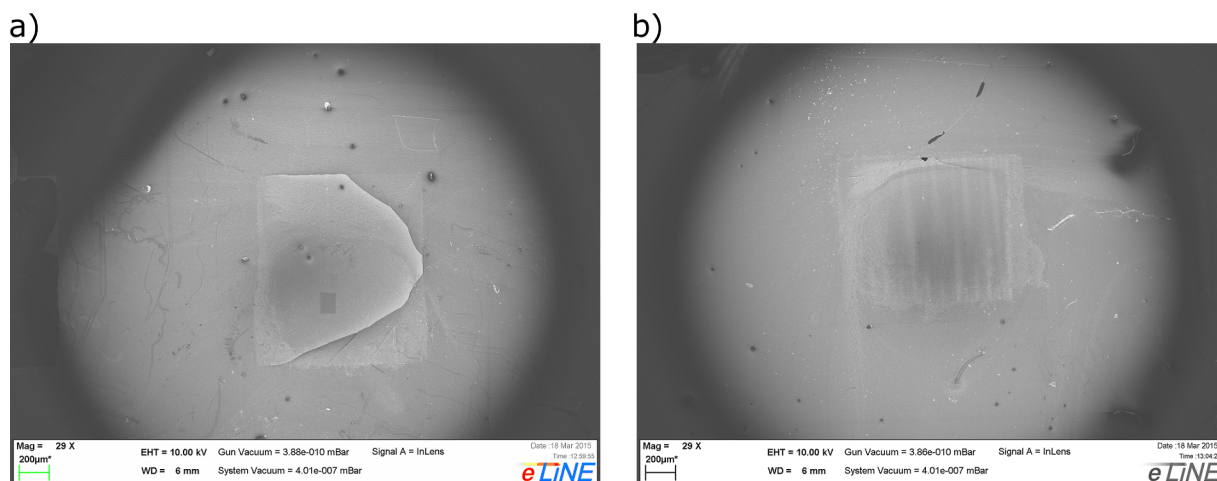
4.5 Elektronimikroskooppikuvat ikkunarakenteista

Valmiista alumiinioksidi-ikkunoista otettiin kuvia elektronimikroskoopilla. Kuvissa 31a ja 31b on esitelty ehjä ja rikkoutunut ikkuna. Kuvasta 31a voi havaita ehjän ikkunan, joka erottuu taustasta kuvan keskellä. Kuvassa 31b puolestaan nähdään selvästi rikkoutunut ikkuna, jossa rakenteen reunoille on jäänyt alumiinioksidikalvon repaleita.

Kahdessa ehjässä ikkunarakenteessa havaittiin elektronimikroskoopilla halkeama. Kuvassa 32a on esitelty toinen näistä ikkunoista. Kuvassa keskellä nähtävässä ikkunassa on koko rakenteen leveydeltä kulkeva halkeama, joka muodostaa hieman irrallisen läppämäisen kerroksen. On vaikea arvioida, että onko kalvo jo kasvaessaan muodostunut tällaiseksi, vai vasta kasvatuksen jälkeen haljennut. Todennäköistä on, että kalvo on haljennut vasta



Kuva 31: SEM-kuva a) ehjästä ja b) rikkinaisestä Al₂O₃-ikkunarakenteesta.



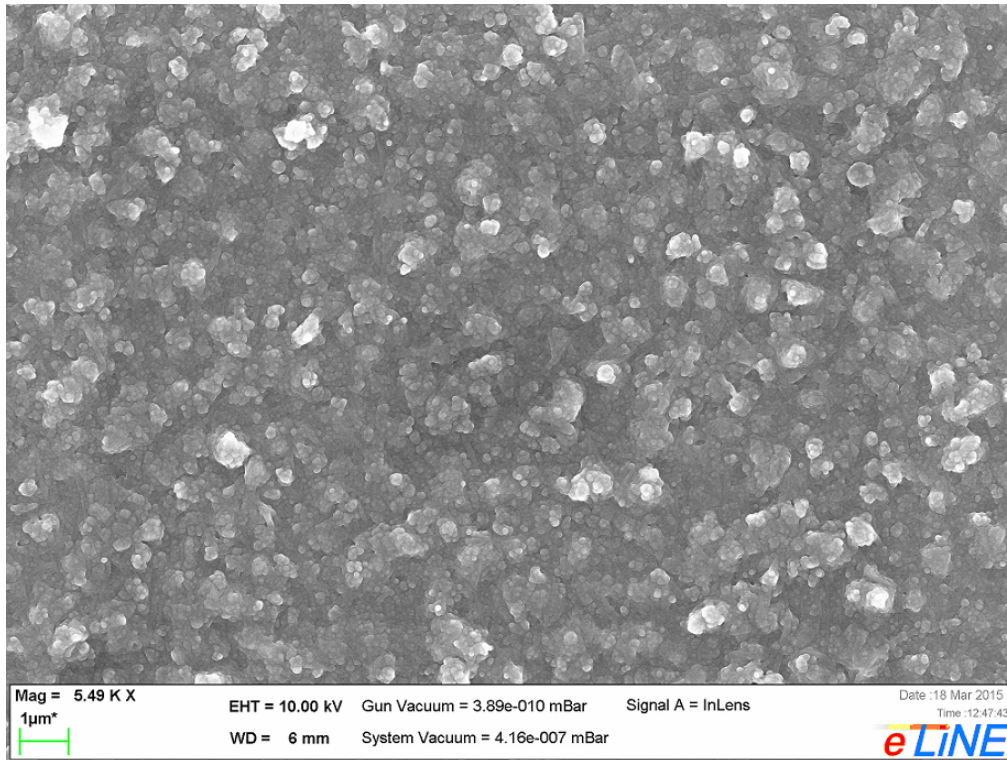
Kuva 32: SEM-kuva a) halkeilleesta ja b) rypytyneestä Al_2O_3 -ikkunarakenteesta.

kasvatuksen jälkeen, kun näytettä on kuljetettu eri paikoissa sijaistevien mittalaitteiden välillä. Kalvojen ikä voi myös vaikuttaa, sillä valmistusprosessin ja karakterisoinnin eri vaiheiden välillä kului pitkiä aikoja.

Kuvassa 32b on esitelty sama rypyttynyt alumiinioksidi-ikkuna, kuin optisella mikroskoopilla otetuissa kuvissakin. Ikkunassa on myös elektronimikroskoopilla selvästi erottavissa kalvon aaltomainen rakenne.

Kuvissa 33 ja 34 on esitelty hiilinanoputkien päälle kasvatetun alumiinioksidin pinta hyvin läheltä kuvattuna. Kuvassa 33 näkyy, että hiilinanoputkien päälle kasvatetun alumiinioksidin pinta on hyvin epätasainen. Kuvasta 34 nähdään, että ero hiilinanoputkien piinitridin päälle kasvatetussa alumiinioksidissa on merkittävä. Hiilinanoputkien päälle kalvo kasvaa epätasaiseksi, mutta tasaisen piinitridin pinnalla kasvussa ei ole ollut vaihteluita.

On mahdollista, että hiilinanoputkien rakenteessa on kohtia, joissa alumiinioksidin kasvulle on otollisemmat olosuhteet kuin puhtaalla pinnalla. Tällöin kalvon kasvu alkaisi näistä kohdista tehokkaammin kuin muualta, jolloin muodostuu kuvissa havaittuja huipukohtia kalvon pintaan. Vastaavanlaisia tuloksia on havaittu myös aiemmissä tutkimuksissa [38, 39]. Tällaisia kohtia voisivat olla esimerkiksi säteilytyksen aiheuttamat kidevirheet, sillä epäpuhauksien on havaittu aiheuttavan nukleoituskohtia Al_2O_3 :n kasvulle grafeenissa [40]. Epätasainen kasvu vaikuttaa alkavan niissä kohdissa, joissa on runsaasti hiilinanoputkia. Piinitridin pinnan rajalla voidaan kuvassa 34 nähdä jopa yksittäisiä nanoputkia alumiinioksidikalvon alla. Näiden yksittäisten hiilinanoputkien kohdalla ei ole muodostunut vastaavia vaihtelevan muotoisia rakenteita kuin suuren hiilinanoputkiverkoston päällä. Kohdat, joissa hiilinanoputkia on runsaasti, tarjoavat alumiinioksidin kasvulle otollisia aloituskohtia. Tämä voi johtua siitä, että runsaasti hiilinanoputkia sisältävissä kohdissa on myös runsaasti nukleoituskohtia alumiinioksidin kasvulle.



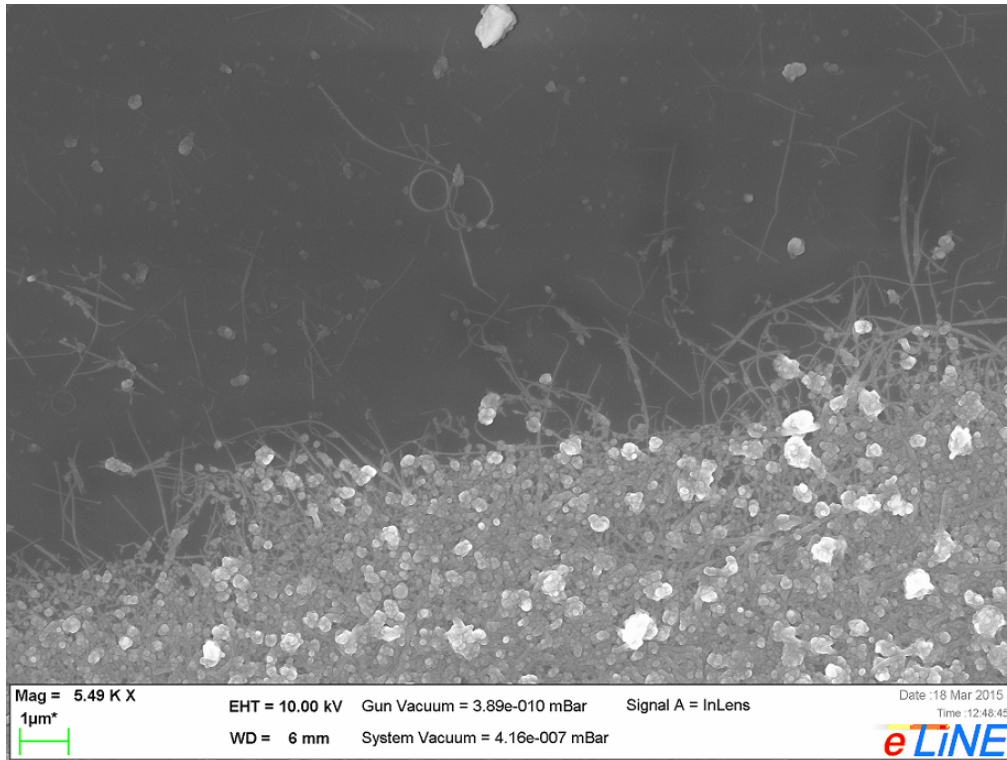
Kuva 33: SEM-kuva, jossa hiilinanoputkiverkoston päälle kasvatettua alumiinioksidia.

4.6 Ramanspektroskopia

Ionisäteilytyksen vaikutuksia hiilinanoputkiin tutkittiin ramanspektroskopiolla. Mittaukset suoritettiin ennen säteilytystä ja sen jälkeen. Lisäksi testattiin myös päällimmäisen alumiinioksidikerroksen vaikutusta hiilinanoputkiin. Mittausten aikana havaittiin suurta vaihtelua spektreissä riippuen mittauskohdasta, sillä hiilinanoputkien levitys ei ollut täysin tasainen. Säteilytyksen aiheuttamat muutokset olivat kuitenkin keskenään vastaavanlaisia lähes kaikissa mittauskohdissa riippumatta alkutilanteesta. Käytetyllä mitalaitteistolla oli vaikeaa mitata näytteitä samasta kohdasta, sillä kaikki laserin paikan säädöt tapahtuivat käsin ja silmävaraisesti. Mittaukset ovat kuitenkin yritetty mitata mahdollisimman tarkasti samoista kohdista, mutta pieniä eroja spektreissä on odotettavissa mittapisteen epätarkkuuden takia.

Kuvassa 35 on esitelty yhdestä Al_2O_3 -ikkunasta hyvin lähekkäisistä paikoista mitattujen pisteiden ramanspektrit. Spektreistä nähdään että lähekkäisistä pisteistä mitatessa spektrit ovat melko samankaltaisia, mutta myös suuria vaihteluita löytyy. Nämä spektrien vaihtelut johtuvat todennäköisesti hiilinanoputkien epätasaisesta levittäytymisestä näytteen pinnalle. Mittauspisteen tarkkuudella voi siis olla merkittäviä vaikutuksia tuloksiin.

Myös mittauspäivällä oli vaikutusta ramanspektreihin, sillä toisinaan mittauksissa



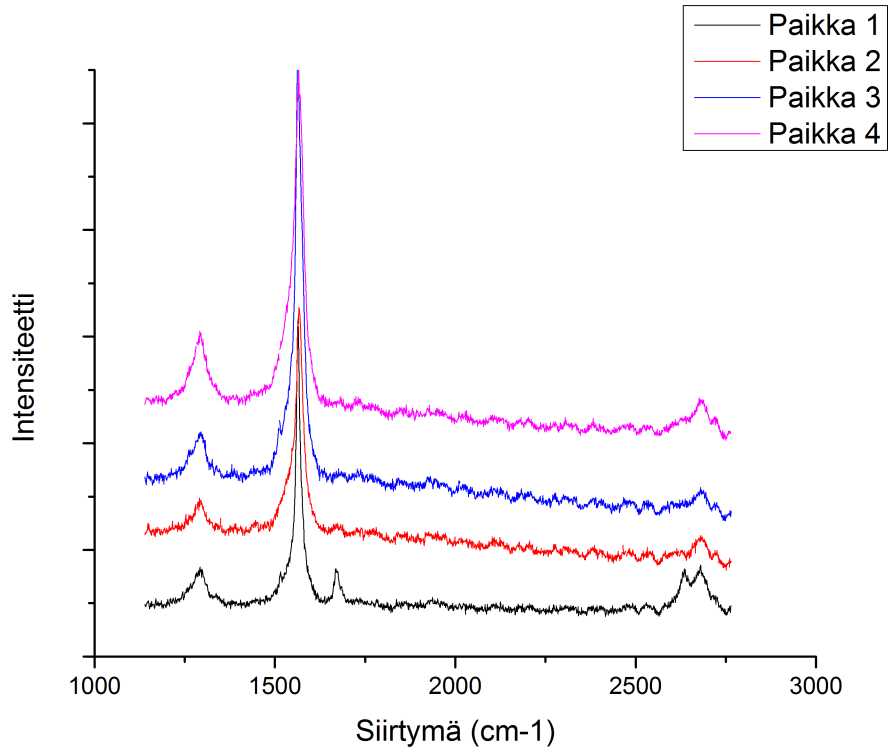
Kuva 34: SEM-kuva, jossa nähdään rajapinta Al_2O_3 :n kasvussa.

saatiin korkeampia intensiteettejä ja toisinaan taas matalampia. Syitä on vaikea arvioida tutustumatta syvällisesti mittalaitteistoon, mutta yksi vaikuttava tekijä voi olla laserlaboratorion valaistuksen määrä. Mittaukset tulisi suorittaa mahdollisimman pimeässä, mutta joinakin päivinä laboratorioissa oli myös muita mittajia ja enemmän valoa. Kaikkien keskenään vertailtujen mittausten tulokset on normitettu siten että niiden spektrien intensiteetit vastaavat toisiaan mahdollisimman tarkasti.

Kuvassa 36b on esitelty ionisäteilytyksen vaikutus hiilinanoputkiin $6 \cdot 10^{12}$ ionia/ cm^2 suuruisella annoksella. Kuvan spektreissä havaitaan kolme selvää piikkiä, jotka vastaavat hiilinanoputkille tyypillisiä D-, G- ja G'-piikkejä. Spektrien välillä ei ole havaittavissa suuria muutoksia, ainoastaan spektrin ulkomuoto vaikuttaa siistimmältä. Nämä muutokset eivät kuitenkaan viittaa merkittäviin eroihin hiilinanoputkien rakenteessa. [37] Todennäköistä on, että erot spektrien kohinassa ovat mittauspäiväkohtaisia.

Kuvassa 36a on esitelty ionisäteilyn vaikutukset RBM-piikkeihin $6 \cdot 10^{12}$ ionia/ cm^2 suuruisen säteilyannoksen jälkeen. Tuloksista ei voi tehdä varmoja johtopäätöksiä hiilinanoputkien muutoksista.

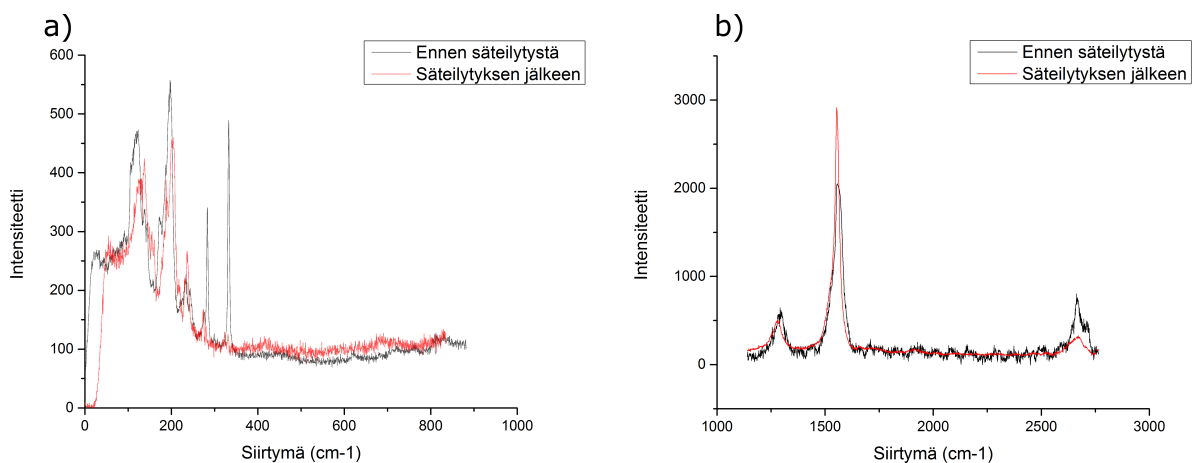
Vaikka $6 \cdot 10^{12}$ ionia/ cm^2 suuruisella säteilyannoksella ei havaittu merkittäviä muutoksia raman-mittauksissa, niin käytettäessä $6 \cdot 10^{13}$ ionia/ cm^2 suuruista annosta saatiin viitteitä hiilinanoputkien linkittymisestä. Kuvassa 37b on esitelty tällä suuremmalla annoksella aiheutetut muutokset hiilinanoputkien D-, G- ja G'-piikeissä. Kuvasta nähdään,



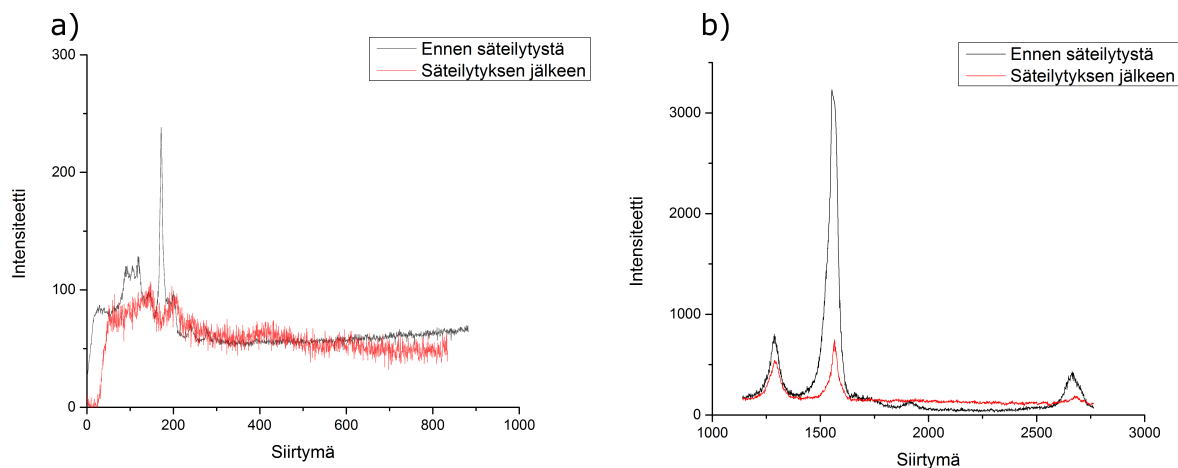
Kuva 35: Säteilöttämättömän näytteen ramanspektri mitattuna useasta kohdasta.

että G- ja D-piikkien intensiteettien suhde (G:D) laskee. Tyypillisesti tämä tarkoittaa sitä, että hiilinanoputkissa on kidevirheitä [37]. Tulos tarkoittaa, että käytetty annos on riittävän suuri aiheuttamaan kidevirheitä.

Kuvassa 37a on esitelty $6 \cdot 10^{13}$ ionia/cm² suuruisen säteilytysannoksen vaikutukset näytteen RBM-piikkien alueella. Pienemmästä annoksesta poiketen lähes kaikki piikit



Kuva 36: $6 \cdot 10^{12}$ ionia/cm² suuruisen säteilyannoksen saaneen näytteen ramanspektri a) RBM-alueelta ja b) laajemmalla aaltolukualueella.



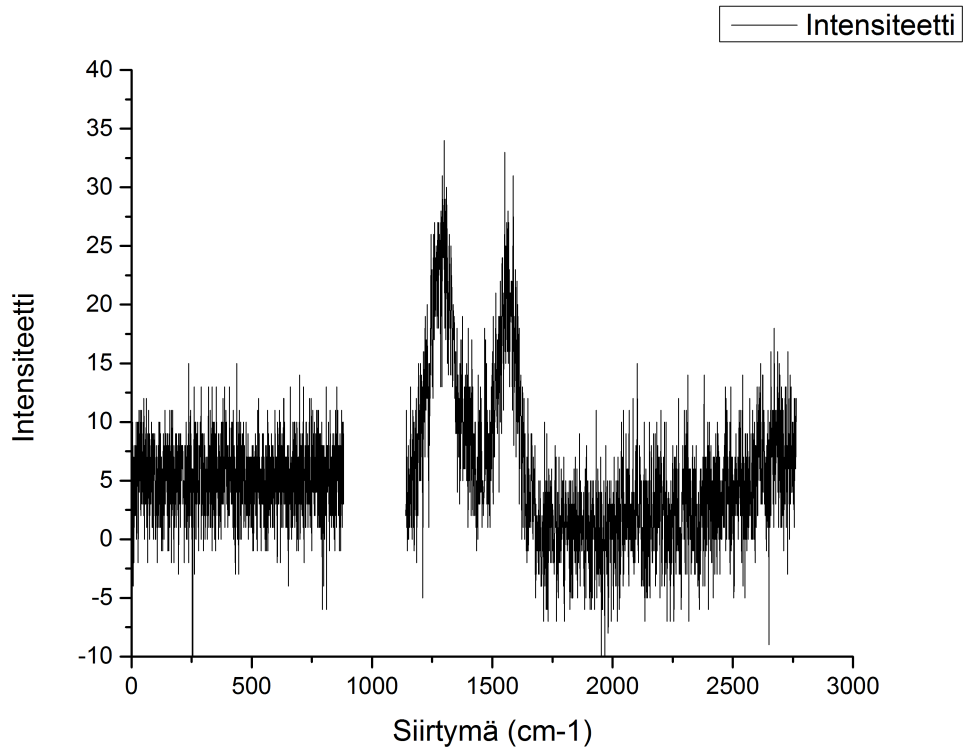
Kuva 37: $6 \cdot 10^{13}$ ionia/cm² suuruisen säteilyannoksen saaneen näytteen ramanspektri a) RBM-alueelta ja b) laajemmalla aaltolukualueelta.

vaikuttavat hävinneen. Tulos voi viitata siihen, että hiilinanoputkien linkittymistä on tapahtunut. Tällöin, kun hiilinanoputket linkittyvät yhteen, niiden hengittävä liike saattaa rajoittua ja olisi odotettavissa RBM-piikkien katoaminen raman-spektristä.

Yhdessä nämä kaksi yllä mainittua havaintoa viittaavat vahvasti siihen, että hiilinanoputkia on onnistuttu linkittämään. G:D-suhteen alenemisesta ja RBM-piikkien häviämisestä voidaan päätellä että kidevirheitä onnistuttiin aiheuttamaan, ja että nämä virheet mahdollisesti aiheuttivat linkittymistä.

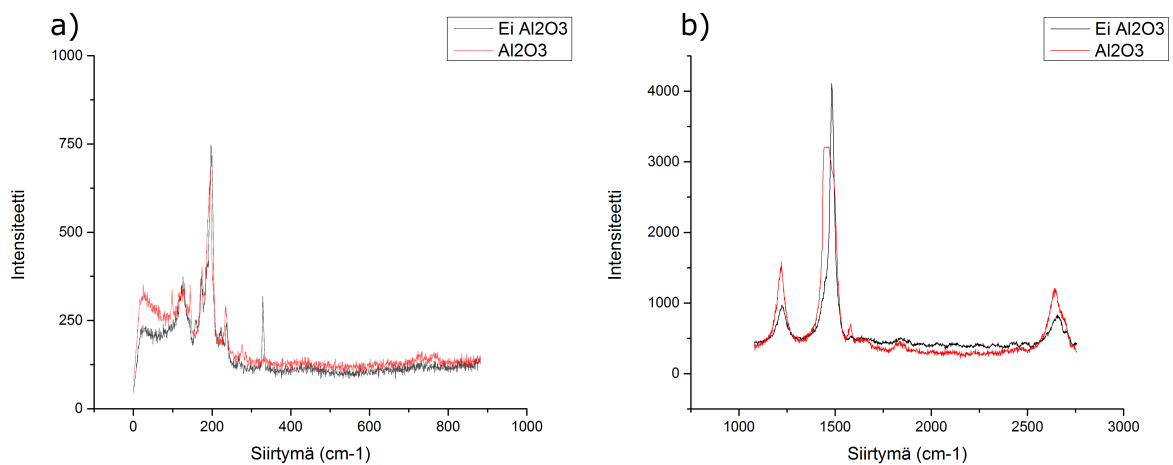
Suurimman säteilyannoksen saanut näyte sai $7 \cdot 10^{15}$ ionia/cm² suuruisen annoksen. Kuvassa 38 on esitelty säteilytyksen tulokset. Spektrin epäjatkuvuus aiheutuu siitä, että mittaus suoritettiin kahdessa osassa. Mitattaessa RBM-alue ja laajempi aaltolukualue erikseen saadaan tarkempi spektri. Kuten kuvasta nähdään, on näytteen raman-spektri muuttunut hyvin epäsäännölliseksi. Havaittavissa on yhä D- ja G-piikit, joiden suhde on noin 1:1. G'-piikkiä voidaan häidin tuskin enää havaita. RBM-piikkejä ei enää ole havaittavissa. Näistä tuloksista voidaan todeta, että kidevirheitä on onnistuttu aiheuttamaan todella paljon. Spektrien epätasaisuudesta johtuen tuloksia tulee kuitenkin tulkita varoen. On mahdollista, että säteilyannos on ollut jopa liian suuri ja nanoputkien vauriot liian suuria. Varmoja johtopäätöksiä on kuitenkin hankala tehdä.

Alumiinioksidin vaikutusta säteilyttämättömien näytteiden raman-spektriin testattiin myös, jotta voitiin varmistua, ettei päällimmäisin Al₂O₃-kerros vaikuta mittaustuloksiin odottamattomilla tavoilla. Kuvassa 39b on esitelty alumiinioksidin vaikutukset hiilinanoputkien D-, G- ja G'-piikkeihin. Kuten kuvasta nähdään, alumiinioksidikerros ei juuri vaikuta havaittuihin piikkeihin. Spektrien erot ovat selitettävissä mittauspisteen sijainnilla. Laserin saaminen täsmälleen samaan kohtaan oli käytännössä mahdotonta käytetyllä mittaustulostelolla.



Kuva 38: $7 \cdot 10^{15}$ ionia/cm² suuruisen säteilyannoksen saaneen näytteen ramanspektri säteilytyksen jälkeen. Spektrin epäjatkuvuus johtuu siitä, että mittaus suoritettiin teknisistä syistä kahdessa osassa.

Kuvassa 39a on esitelty alumiinioksidikerroksen vaikutukset säteilyttämättömän näytteen RBM-piikkeihin. Kuvasta nähdään, että vaikutuksia ei juurikaan ole, kuten aiemmassakin tapauksessa. Pieniä eroja spektreissä on havaittavissa, mutta myös ne johtuvat todennäköisemmin siitä, että mittauspiste on hieman eri kohdassa näissä kahdessa mit-



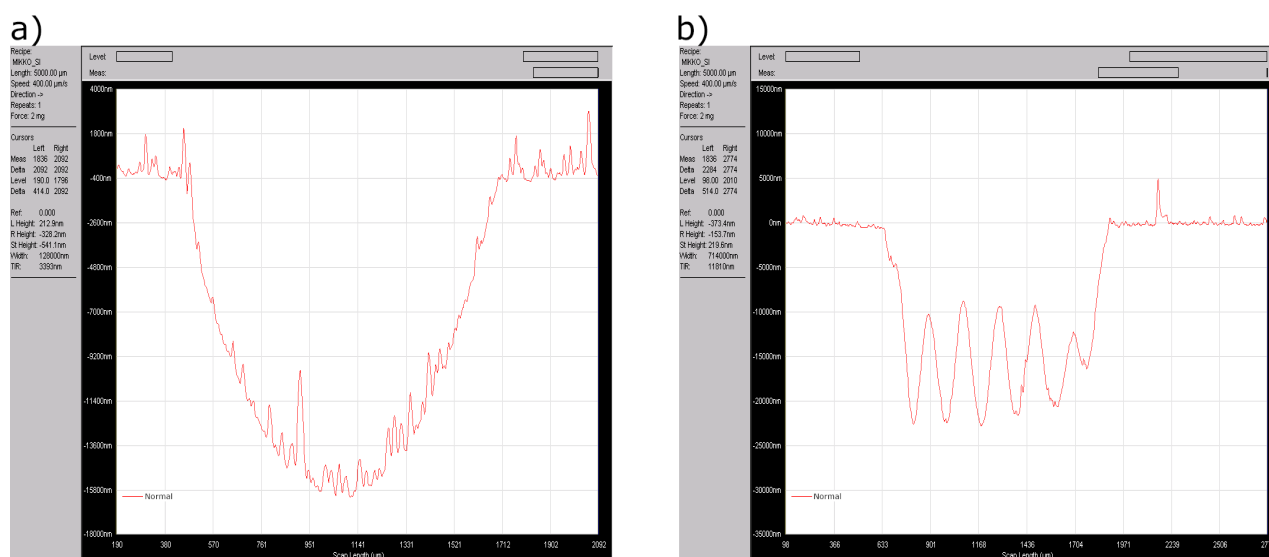
Kuva 39: Al₂O₃:n vaikutus säteilyttämättömän näytteen ramanspektriin.

tauksessa. Odotettavissa oli, että RBM-piikeissä näkyisi hieman säteilytyksen kaltaisia vaikutuksia ja osa piikeistä häviäisi, sillä Al_2O_3 -kerroksen luulisi rajoittavan hiilinanoputkien liikkeitä. Näin ei kuitenkaan tulosten perusteella ole, vaan vaikutukset raman-spektreihin jäivät hyvin vähäisiksi. On mahdollista, että alumiinioksidi ei pääse kasvaamaan hiilinanoputkien väliin, vaan nanoputket jäävät ikään kuin onkaloihin, joissa niiden RBM-värähtelytilat eivät ole rajoittuneita.

4.7 Profilometritulokset

Fysiikan laitoksen puhdastilojen profilometrillä mitattiin kalvojen pullistumaa paineen funktiona. Mitatut näytteet olivat hiilinanoputketon näyte, $6 \cdot 10^{13}$ ionia/ cm^2 suuruisen säteilyannoksen saanut näyte ja sekä $7 \cdot 10^{15}$ ionia/ cm^2 suuruisen annoksen saanut näyte. Näistä hiilinanoputkettomassa näytteessä oli yksi ja muissa näytteissä kaksi ehjää ikkunaa. Mittauksia aloitettaessa keskisuuren annoksen saaneista ikkunoista hajosi yksi välittömästi, sillä käytetty pumppu oli liian epävakaata ja ikkuna hajosi liian suuresti vaihtelevassa paineessa. Jäljelle jääneiden ikkunoiden mittauksissa käytettiin tasalaatuisempaa pumppua.

Kuvissa 40a ja 40b on esitelty profilometrimittausten tuloksia. Kuvassa 40a on keskisuuren säteilyannoksen saanut näyte 835 mbar:n paineessa, jolloin pullistuman koko oli noin $15,8 \mu\text{m}$. Kuvassa 40b on puolestaan suurimman säteilyannoksen saanut näyte, jonka rakenteessa aiemmin havaittiin aaltomaista rypyttymistä. Myös profilometrillä mitatessa rypyt tulevat selvästi esille.



Kuva 40: Profilometrikuvissa a) $6 \cdot 10^{13}$ ionia/ cm^2 suuruisen säteilyannoksen saanut näyte 835 mbar:n paineessa ja b) $7 \cdot 10^{15}$ ionia/ cm^2 suuruisen säteilyannoksen saanut näyte 831 mbar:n paineessa.

Kaikkia näytteitä mitattiin kasvattaen painetta ikkunoiden hajoamisen asti. Kuvassa 41 on esitelty kaikkien ikkunoiden paineenkestävyyskäyrät. Kuvaajista nähdään selvästi, että suurimman säteilyannoksen saaneet ikkunat hajoavat selvästi nopeammin kuin hiilinanoputketon ja keski-suuren annoksen saaneet näytteet. Nämä kaksi pidemmälle selvinnyttä näytettä hajosivat lähes samassa paineessa, noin 870 mbar:n kohdalla, mutta kalvon maksimipullistuma on hiilinanoputkiverkolla vahvistetulla kalvolla suurempi. Myös aiemmin hajonneiden suuren säteilyannoksen saaneiden kalvojen pullistumat ovat selvästi kauemmin kestäneitä suuremmat.

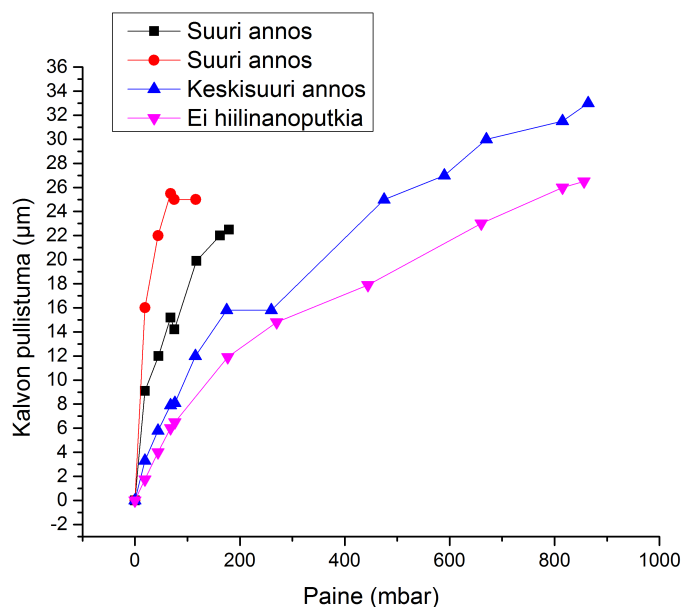
Kuvassa 42a on esitelty $6 \cdot 10^{13}$ ionia/cm² suuruisen säteilyannoksen saaneen näytteen paineenkestotulokset, sekä niihin sovitettu yhtälö 9. Sovituksen vakio A vastaa yhtälön 9 osaa $2,23 \frac{Et}{a^4}$, jolloin pätee

$$A = 2,23 \frac{Et}{a^4} \quad (10)$$

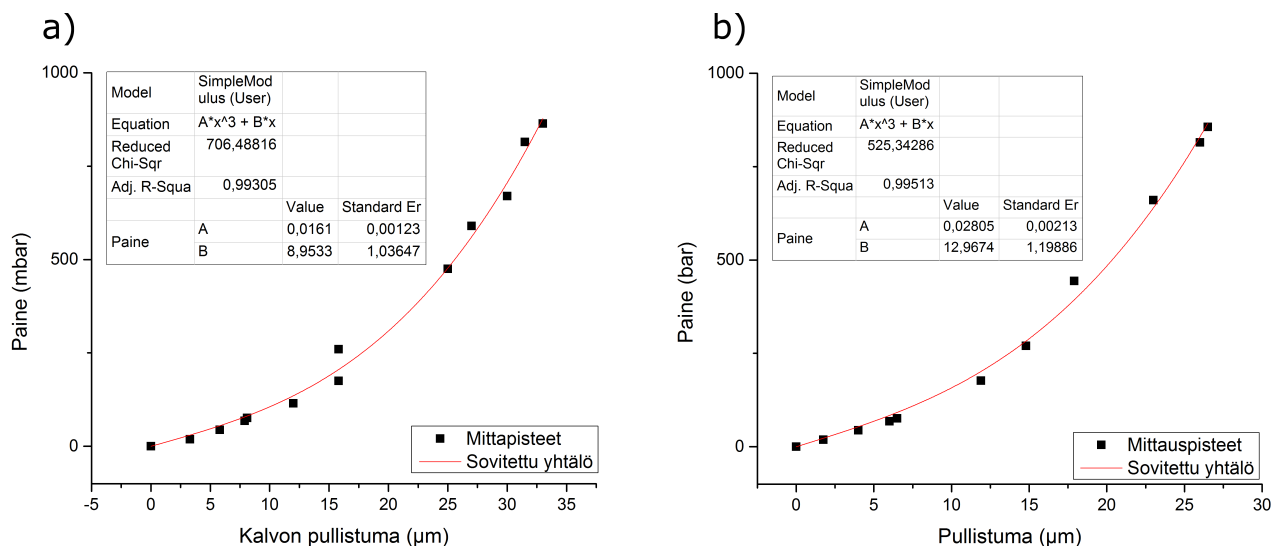
mistä saadaan selvitettyä näytteen Youngin moduuli

$$E = \frac{A \cdot a^4}{2,23t} \quad (11)$$

Kalvojen hiilinanoputkikerroksen paksuutta ei saatu NSC:n ellipsometrillä mitattua, joten laskuissa on arvioitu koko kalvon paksuudeksi 150 nm:ä. Kuvasta 42a saadaan tällöin laskettua yhtälön 11 avulla hiilinanoputkilla vahvistetulle näytteelle Youngin mo-



Kuva 41: Kalvojen pullistumat paineen funktiona.



Kuva 42: a) 6×10^{13} ionia/cm² suuruisen säteilyannoksen saaneen näytteen ja b) hiilinanoputkettoman näytteen paineenkestomittausten tulokset.

duulin arvo $E_{vahvistettu} = 3,008 \cdot 10^9$ mbar $\approx 3,0 \cdot 10^{11}$ Pa = 300 GPa.

Kuvassa 42b on esitelty hiilinanoputkettoman näytteen paineenkestomittausten tulokset. Tuloksista laskettiin vastaavalla tavalla kuin aiemmin hiilinanoputkilla vahvistamattoman näytteen Youngin moduuli $E_{vahvistamaton} = 7,862 \cdot 10^9$ mbar $\approx 7,9 \cdot 10^{11}$ Pa = 790 GPa. Kalvon paksuutena käytettiin 100 nm:ä.

Tulosten perusteella hiilinanoputkiverkostolla vahvistaminen itse asiassa heikentää alumiinioksidikalvoja. Hiilinanoputkettoman näytteen Youngin moduuli on tulosten perusteella 2,6-kertainen. Mahdollinen syy tulokseen voi olla ionisäteilytyksen aiheuttamat vauriot alimpaan alumiinioksidikerrokseen. Säteilytys on saattanut aiheuttaa vaurioita hiilinanoputkien lisäksi myös niiden alla olleeseen Al_2O_3 -kerrokseen ja heikentää sitä. On myös mahdollista, että hiilinanoputket itse heikentävät kalvoa. Ainakaan vahvistavaa vaikutusta ei mittausten perusteella havaittu.

Tulee kuitenkin huomioida, että mittauksissa ei ole suurta määrää toistoja, vaan ne tehtiin vain muutamalla näytteellä. Myös hiilinanoputkikerroksen paksuus on jouduttu arvioimaan, koska sitä ei voitu mitata käytetyillä laitteilla. Tällöin varmojen johtopäätösten tekeminen on mahdotonta ja tuloksia voidaan pitää parhaillaan suuntaa antavina.

Aiemmissä tutkimuksissa oli valmistettu grafeenilla vahvistettuja Al_2O_3 -kalvoja, joille oli selvitetty vastaavanlaisella menetelmällä Youngin moduulin arvo. Näille kalvoille oli saatu arvo 180 GPa:a, eli samassa suuruusluokassa kuin tässä työssä valmistetuilla kalvoilla [1]. Näissä tutkimuksissa puhtaalle alumiinioksidille oli saatu Youngin moduulin arvoksi 161 GPa:a. Eli myös käytettyjen alumiinioksidikalvojen välillä oli suuri ero, mikä voi johtua esimerkiksi kalvon kasvatustavasta ja -olosuhteista.

5 Johtopäätökset

Aiemmin tutkittujen grafeenilla vahvistettujen alumiinioksidikalvojen innoittamana haluttiin testata hiilinanoputkien hyödyntämistä vastaavanlaisesti, sillä hiilinanomateriaalien ainutlaatuisten ominaisuuksien valjastaminen hyötykäyttöön on hyvin suuressa suosiossa nykypäivänä [1, 13]. ALD:llä kasvatettu alumiinioksidi valikoitui käytetyksi kalvomateriaaliksi, koska sen on todettu kasvavan myös hiilinanoputkien päälle [38, 39]. Hiilinanoputkia päätettiin levittää näytteelle pipetoimalla, koska se on nopeaa ja usean näytteen tekeminen on tällöin helppoa. Työn pääpaino oli valmistusprosessin luomisessa näille hiilinanoputkia sisältäville kalvoille, mutta myös karakterisointia tehtiin runsaasti työn aikana. Vahvistettujen ikkunarakenteiden valmistamisessa yhdisteltiin menetelmiä sekä NSC:n että Kiihdytinlaboratorion puolelta.

Työssä onnistuttiin kehittämään valmistusprosessi halutunlaisille hiilinanoputkilla muokatuille alumiinioksidikalvoille. Valmistusprosessissa käytettyjä menetelmiä ovat fotolitografia, atomikerroskasvatus, hiilinanoputkien levittäminen ja ionisäteilytys, sekä reaktiivinen ionietsaus. Lisäksi karakterisointimenetelmiin kuului atomivoimamikroskopia, elektronimikroskopia, optinen mikroskopia, ramanspektroskopia, sekä profilometria.

Alumiinioksidia onnistuttiin kasvattamaan hiilinanoputkien päälle hyödyntäen atomikerroskasvatusta. Alumiinioksidin kasvatuksessa huomattiin, että kasvu hiilinanoputkien päällä poikkeaa merkittävästi puhtaasta pinnasta. Puhtaalla tasaisella pinnalla myös alumiinioksidin kasvu on tasaista ja jatkuvaa, mutta hiilinanoputkien päällä se kasvaa vaihtelevasti ja epäsäännöllisesti, kuten aiemmissakin tutkimuksissa oli huomattu [38, 39].

Ikkunarakenteita etsatessa selvitettiin samalla myös alumiinioksidin etsausnopeus reaktiivisella ionietsauksella. Käytettäessä $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ -seosta saatiin etsausnopeuden tulokseksi 2,3 nm/min. Verrattuna piinitridin etsausnopeuteen 50 nm/min, on alumiinioksidin nopeus merkittävästi pienempi. Tällöin sitä voitaisiinkin hyödyntää etsausmaskina näytteillä, joiden kanssa ei ole mahdollista hyödyntää perinteisiä etsausmaskeja.

Hiilinanoputkien levityksessä kokeiltiin useita eri tapoja, joiden jälkeen testattiin vielä monta erilaista puhdistusmenetelmää. Kaikki kokeillut menetelmät vaikuttivat kuitenkin sisältävän joitakin haittapuolia. Esimerkiksi roskien ja kimppuuntuneiden hiilinanoputkien määrä oli tyypillisesti korkea ja kaikki kokeillut puhdistamismenetelmät vaikuttivat poistavan enemmän hiilinanoputkia kuin roskia. Saadut tulokset olivat siis päinvastaisia haluttuihin nähden. Alumiinioksidin päälle on mahdollista kasvattaa itse nanoputkia, jolloin riittävän hyvällä kasvatusprosessilla voisi olla mahdollista saada aikaan puhtaampia hiilinanoputkikerroksia. Ongelmia voi kuitenkin esiintyä hiilinanoputkikerroksen paksuuden säätelyssä ja nanoputkien verkostomaisen sijoittumisen saavuttamisessa.

Ionisäteilytyksen aiheuttamat vaikutukset hiilinanoputkiin tunnetaan. Aiheuttamal-

la kidevaurioita, voidaan hiilinanoputki saada korjautumaan itsestään ja linkittymään naapurinanoputkiin. Tältä pohjalta syntyi idea hiilinanoputkiverkoston rakentamisesta ja hyödyntämisestä ohutkalvorakenteissa. Kiihdytinlaboratorion Pelletron-hiukkaskiihdyttimellä säteilytettyjen näytteiden ramantuloksista saatiin viitteitä hiilinanoputkien linkittymisestä. Käyttäen ramansirontamittauksia, saatiin selville, että sopivan suuruista annosta käytettäessä kyettiin aiheuttamaan kidevaurioita hiilinanoputkissa. Tämän lisäksi osatuloista viittasi myös linkittymisen suuntaan, mutta täysin varmojen johtopäätösten tekeminen ei ole mahdollista pelkästään saatujen tulosten pohjalta. Lisäksi kyettiin toteamaan, että liian suurella säteilytysannoksella näyte vaurioituu liikaa, jolloin johtopäätöksiä hiilinanoputkien muokkautumisesta ei voida tehdä. Hyvin suurella annoksella havaittiin kylläkin jopa silminnähtäviä muutoksia kalvon rakenteessa, kun sen pinta rypytyi aaltomaiseksi. Myös päällimmäisen alumiinioksidikerroksen vaikutusta hiilinanoputkien ramanspektriin tutkittiin ja huomattiin, ettei vaikutusta ole. Oletus oli, että hiilinanoputkien RBM-värähtely vähenisi, mutta näin ei havaittu tapahtuvan. Tämä voi viitata siihen, että alumiinioksidi ei kykene kasvuvaiheessa kunnolla tunkeutumaan hiilinanoputkien väleihin, jolloin nanoputket jäävät onkaloihin, missä niillä on riittävästi tilaa värähtelylle.

Työn viimeisessä kokeellisessa vaiheessa valmiiden ikkunarakenteiden paineenkestoa tutkittiin pullistumamenetelmää ja profilometriä hyödyntäen. Tulokset puhuvat puolestaan ja vaikuttaa, että käytetyillä menetelmillä ei voida vahvistaa alumiinioksidikalvoja. Hyvin suurella annoksella säteilytetyt ikkunat hajosivat jo varhain mittausten alussa, mutta keskisuurella säteilyannoksella säteilytetty ikkuna kesti yhtä suurta painetta kuin hiilinanoputketonkin ikkuna. Suurempi säteilytysannos vaikutti myös aiheuttavan suuremman pullistuman ikkunassa. Youngin moduuli oli huomattavasti pienempi säteilytetylle näytteelle kuin säteilyttämättömälle. Nämä havainnot voisivat viitata siihen, että ionisäteilytys aiheuttaa myös alumiinioksidissa rakenteellisia muutoksia, joiden takia kalvon ominaisuudet eivät välttämättä vastaa säteilyttämätöntä kalvoa. Tuloksista on kuitenkin mahdoton tehdä varmoja johtopäätöksiä, sillä toistojen määrä oli hyvin pieni tässä vaiheessa työtä.

Tulevaisuudessa työn löydöksiä voitaisiin jatkaa selvittämällä sopivin keino hiilinanoputkien levittämiseksi, tai kasvattamiselle. Lisäksi tulisi käyttää helpompaa ja toistettavampaa tapaa rakentaa ikkunoita. Tähän sopisi esimerkiksi DRIE (deep reactive ion etching), jolla voidaan etsata suoraan piitä alumiinioksidin alta, eikä tarvitsisi hyödyntää piinitridiä ja märkäetsausta. Myös hiilinanoputkien linkittymistä ionisäteilyn avulla täytyy tutkia tarkemmin, sillä työn tulosten pohjalta jäi vielä epävarmuutta.

Teollisuudessa hyödynnettävään mittakaavaan käytetyllä valmistusprosessilla ei vielä päästä, sillä ikkunarakenteiden massatuotanto olisi hyvin hankalaa. Prosessi on skaa-

lattavissa myös suurempaan mittaluokkaan, mutta tällaisten teollisten automatisoitujen laitteistojen rakentaminen voisi toistaiseksi olla liian kallista, johtuen useista vaadituista menetelmistä ja laitteista. Tutkimuskäyttöön prosessi kuitenkin sopii hyvin.

Työn tarkoitus, eli hiilinanoputkilla muokattujen ohutkalvojen valmistusprosessin luominen, onnistui hyvin. Valmiit kalvot vastasivat rakenteellisesti sellaisia, joita työtä aloitettaessa lähdettiin valmistamaan. Valmistusprosessia luodessa törmättiin useisiin ongelmiin, mutta mitään ylittämätöntä estettä ei kohdattu. Tuntemattomia parametreja jäi vielä runsaasti optimoitavaksi ja tilaa jatkotutkimuksille on. Parantamalla valmistusprosessin vaiheita ja käyttämällä hienovaraisempia menetelmiä voi olla yhä mahdollista vahvistaa alumiinioksidikalvoja hiilinanoputkilla, mutta työtä näiden optimointien eteen jää vielä paljon.

Viitteet

- [1] M. Berdova, A. Pyymäki Perros, W. Kim, J. Riikonen, T. Ylitalo, J. Heino, C. Li, I. Kassamakov, E. Hægström, H. Lipsanen, S. Franssila. Exceptionally strong and robust millimeterscale graphene-alumina composite membranes. *Nanotechnology* 25 (2014), 355701.
- [2] M. De Volder, S. Tawfick, R. Baughman, A. Hart. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* 339 (2013), 535.
- [3] Materials Data Book, 2003 Edition, Cambridge University Engineering Department (2003), 13.
- [4] T. Zhang, Y. Su, C. Qian, M. Zhao, L. Chen. Microbridge testing of silicon nitride thin films deposited on silicon wafers. *Acta Materialia* 48, vol 11 (2000), 2843-2857.
- [5] M. Groner, F. Fabreguette, J. Elam, S. George. Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. *Chemistry of Materials* 16 (2004), 639-645.
- [6] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. Puurunen. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics* 113, (2013), 021301.
- [7] Sami Franssila. Introduction to Microfabrication. John Wiley & Sons, Ltd. England (2004), 99-132.
- [8] P. Meggs. A History of Graphic Design. John Wiley & Sons, Inc. (1998), 146.
- [9] R. Carter, P. Meggs. *Typographic Design: Form and Communication*, Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. (2002), 11.
- [10] [https://en.wikipedia.org/wiki/Etching_\(microfabrication\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Etching_(microfabrication)) (16.12.2015).
- [11] P. Atkins, J. De Paula. *Atkins' Physical Chemistry* 8th ed. Oxford University Press, New York (2006), 807-809.
- [12] K. Sato, M. Shikida, Y. Matsushima, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, M. Yamamoto. Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration. *Sensors and Actuators A* 64 (1998), 87-93.
- [13] A. Geim, K. Novoselov. The rise of graphene. *Nature* (2007), 6:183.

- [14] A. Nasibulin, P. Pikhitsa, H. Jiang, D. Brown, A. Krasheninnikov, A. Anisimov, P. Queipo, A. Moisala, D. Gonzales, G. Lientschnig, A. Hassanien, S. Shandakov, G. Lolli, D. Resasco, M. Choi, D. Nek, E. Kauppinen. A novel hybrid carbon material. *Nature* (2007), 2:156.
- [15] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* (2008), 321:385.
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press (1998), 35–39.
- [17] T. Sajavaara. Heavy Ion Recoil Spectroscopy of Surface Layers. University of Helsinki Report Series in Physics, Yliopistopaino, Helsinki (2002), 10–15.
- [18] S. Al-Harhi, M. Elzain, M. Al-Barwani, A. Kora'a, T. Hysen, M. Zar Myint, M. Anantharaman. Unusual surface and edge morphologies, sp² to sp³ hybridized transformation and electronic damage after Ar⁺ ion irradiation of few-layer graphene surfaces. *Nanoscale Research Letters* (2012), 7:466.
- [19] S. Al-Harhi, A. Kara'a, T. Hysen, M. Elzain, A. T. Al-Hinai. Evolution of surface morphology and electronic structure of few layer graphene after low energy Ar⁺ ion irradiation. *Applied Physics Letters* (2012), 101:213107.
- [20] Z. Ni, Q. Li, D. Zhu, J. Gong. Fabrication of carbon nanowire networks by Si ion beam irradiation. *Applied Physics Letters* 89 (2006), 053107.
- [21] N. O'Brien, M. McCarthy, W. Curtin. Improved inter-tube coupling in CNT bundles through carbon ion irradiation. *Carbon* 51 (2013), 173–184.
- [22] Y. Zhou, Z. Liao, Y. Wang, G. Duesberg, J. Xu, Q. Fu, X. Wu, D. Yu. Ion irradiation induced structural and electrical transition in graphene. *The Journal of Chemical Physics* (2010), 133:234703.
- [23] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Nemes-Incze, G. Vertesy, P. Lambin, L. Biró. Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation. *Physical Review Letters* B (2008), 78:233407.
- [24] Z. Ni, Q. Li, L. Yan, D. Zhu, J. Gong. Large-scale fabrication of carbon nanowire networks using kilo-electron-volt ion beam. *Diamond & Related Materials* 17 (2008), 365–371.
- [25] A. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen. Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes. *Physical Review Letters* B 66 (2002), 245403.

- [26] X. Ye, J. Zhang, Z. Zhou, Y. Yang. Measurement of Young's Modulus and Residual Stress of Micromembranes. Seventh International Symposium on Micro Machine and Human Science, IEEE (1996), 125–129.
- [27] E. Meyer, H. Hug, R. Bennewitz. Scanning Probe microscopy: the Lab on a Tip. Springer (2004), 45–95.
- [28] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber. Atomic Force Microscope. Physical Review Letters 56 (1986), 930.
- [29] Invitation to the SEM World. Jeol Ltd., Jeol Datum Ltd, 1–10.
- [30] <http://saf-files.chem.ox.ac.uk/Instruments/AFM/SPMoptprin.html> (9.9.2015)
- [31] <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm> (9.9.2015).
- [32] http://www.microchemicals.com/micro/az_1500_series.pdf (20.12.2015).
- [33] http://www.microchemicals.com/micro/az_351b_developer.pdf (20.12.2015).
- [34] https://www.tedpella.com/technote_html/891-81_891-854_Apiezon-Wax-TN.pdf (20.12.2015).
- [35] K. Williams, R. Muller. Etch Rates for Micromachining Processing. Institute of Electrical and Electronics Engineers (1996), 257, 262.
- [36] www.nanomaterials.iolitec.de/Download-document/592-TDS-CP-0011-SG-CNT.pdf.html (20.12.2015).
- [37] B. Prével, J. Benoit, L. Bardotti, P. Mélinon, A. Mayumi Sato, A. Ouerghi, D. Lucot, E. Bourhis, J. Gierak. Local ion irradiation of thin graphene films grown on SiC substrates. Microelectronic Engineering 98 (2012), 206–209.
- [38] G. Zhan, X. Du, D. King, L. Hakim, X. Liang, J. McCormick, A. Weimer. Atomic Layer Deposition on Bulk Quantities of Surfactant-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008), 831–835.
- [39] A. Cavanagh, C. Wilson, A. Weimer, S. George. Atomic layer deposition on gram quantities of multi-walled carbon nanotubes. Nanotechnology 20 (2009), 255602.
- [40] R. Rammula, L. Aarik, A. Kasikov, J. Kozlova, T. Kahro, L. Matisen, A. Niilisk, H. Alles, J. Aarik. Atomic layer deposition of aluminum oxide films on graphene. Materials Science and Engineering 49 (2013), 012014.

