blad JAARGANG 46 / UITGAVE 1

Hete draad depositie van dunne films



Verder in de uitgave:

- Int. conferentie over atoomlaagdepositie in de Lage Landen
- Fluorescentie van silicium
- Agenda







MAG HET IETS NAUWKEURIGER ZIJN?

De AHC 2010 is ADIXENs nieuwe topproduct in de vacuümmeetapparatuur serie 2000. Met het grote meetbereik, de hoge nauwkeurigheid en de uitstekende reproduceerbaarheid is het de nieuwe standaard in zijn klasse.

- Verbeterde nauwkeurigheid bij hoge drukken
- Meetbereik van 4 · 10⁻¹⁰ mbar tot 1000 mbar
- Kleurendisplay met afpompcurve met de ACM 2000

Graag sturen wij u informatie over onze producten toe. Maak hiervoor gebruik van de info-voucher. U kunt ons ook bereiken per telefoon, tel.nr. + 31 (0) 345 478 400, of via onze website: www.adixen.nl



An Alcatel-Lucent Company

Alcatel Vacuum Technology · Landzichtweg 60 · 4105 DP Culemborg Tel: + 31 (0) 345 478 400 · Fax: +31 (0) 345 531 076 · e-mail: info@adixen.nl · web www.adixen.nl

<

INFO-VOUCHER

Heliumlekzoekers

Waterstoflekzoekers

Stuur mi	j de	volgende	brochures	toe
----------	------	----------	-----------	-----

Vacuüm Meetinstrumenten Serie 2000 □ AHC 2010 □ ACM 2000

Draaischuifpompen

Turbomoleculaire Pompen

Olievrije Vacuümpompen

Complete Catalogue

Bedrijf	
Naam	
Straat	
PC+plaats	
Tel	Fax

Colofon

Redactie

A. Latenstein van Voorst Dr. ir. B.I. Kooi

Web-adres www.nevac.nl

Redactiesecretariaat

Dr. ir. B.I. Kooi Rijks Universiteit Groningen Applied Physics Zernike Institute for Advanced Materials Nijenborgh 4 9747 AG Groningen telefoon: 050-3634896 e-mail: b.j.kooi@rug.nl

Adres abonnementenadministratie

Mevr. Dr. L. van Pieterson Philips Research, High Tech Campus 4 (Box WAG 12), 56 7elefoon: 040 - 274 46 59 e-mail: penningmeester@nevac.nl

Abonnementen

Binnenland € 25,- per jaar Buitenland € 35,- per jaar

Advertentie-exploitatie en druk

AriëS Grafische vormgeving / Ben Mobach Torenberglaan 42 5628 FP Findhoven Telefoon 040 - 242 23 66 / 06 248 60 322 e-mail: ben.mobach@chello.nl

Grafische vormgeving, pre-press en productie

AriëS Grafische vormgeving / Ben Mobach Findhoven

Verschijningstijdstippen 2007

Tweede helft februari Eerste helft mei Eerste helft september Eerste helft december

Diversen

Kopij inzenden naar het redactiesecretariaat. Lidmaatschap opgeven bij de ledenadministratie. Abonnementen opgeven bij abonnementenadministratie.

Vergoeding kopij

Artikelen in het Nederlands van welke aard dan ook over vacuümtechniek en haar toepassingen worden door de redactie zeer op prijs gesteld. In bepaalde gevallen kan voor artikelen zonder commerciële achtergronden een vergoeding van € 20,- per pagina tekst worden gegeven.

ISSN 0169-9431

Het groote figuur toont UHV systeem van het Utrechts zonnecellaboratorium, waarmee dunne films via hete draad en plasma geassisteerde chemische damp depositie (Hot Wire and Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) gedeponeerd kunnen worden. Verenigingsgegevens

Ereleden

G. Ikking, Artemisstraat 34, 2624 ZN Delft Prof.dr. |. Kistemaker, Jan Steenlaan 27, flat C2, 3723 BT Bilthoven Ir. J.H. Makkink, Wilhelminasingel 36, 2641 [D Pijnacker Prof.dr. J. v.d. Veen, Schubertlaan 8, 1411 HZ Naarden Dr.ir. E.P.Th.M. Suurmeijer, Elzenlaan 11,9321 GL Peize Ir. J. Verhoeven, Kon. Julianaweg 23, 3628 BN Kockengen L.G.I.M. Hassink, Stibbe 23, 2421 MR Nieuwkoop Th. Mulder, Ambachtsheerelaan 60, 3481 GM Harmelen

Bestuur

Prof.dr. P.M. Koenraad, voorzitter I.W.M. van Kessel, secretaris

Adres secretariaat Jan W.M. van Kessel

Toernooiveld | 6525 ED Nijmegen telefoon: 024-3653068, e-mail: |.vanKessel@science.ru.nl

Adres ledenadministratie p/a Mevr. Dr. L. van Pieterson

Inlichtingen over opleidingen en examens Dr.ir. E.P.Th.M. Suurmeijer Elzenlaan 11,9321 GL Peize telefoon: 050-5032556, e-mail: eptm.suurmeijer@kpnplanet.nl

Penningmeester NEVAC Postgiro 1851529, onder vermelding van:

Contributies

Contributie € 18,- per jaar Studenten/promovendi € 4,50 per jaar Bedrijfsleden € 136,- per jaar

Inhoud

FEBRUARI 2008

Op de voorpagina

De fluorescentiekleur van silicium guantum dots kan worden gevarieerd via de grootte. In het kleine linkerfiguur is fluorescentie van silicium quantum dots met azidegroepen te zien. Getoonde werk aan quantum dots vindt plaats in het laboratorium voor Organische Chemie van de Universiteit Wageningen.

Dr. P.A. Zeijlmans van Emmichoven, vice-voorzitter Mevr. dr. L. van Pieterson, penningmeester

Dept. of Solid State Chemistry (Kamer HG 03.616), Faculty of Sciences, Radboud Universiteit Nijmegen,

Philips Research, High Tech Campus 4 (Box WAG 12), 5656 AE Eindhoven telefoon: 040-2744659, e-mail: penningmeester@nevac.nl

Penningmeester NEVAC, t.a.v. mevr. Dr. L. van Pieterson, Somerenseweg 6, 5591 JW Heeze





Redactioneel

Dit eerste nummer van 2008 bevat twee in hoofdzaak wetenschappelijk vervoor technische achtergronden.

Het eerste verhaal, geschreven door Silvester Houweling en co-auteurs van de onderzoekgroep 'physics of devices', Faculteit Natuur- en Sterrenkunde van de Universiteit Utrecht, gaat over een dunne film depositie methode genaamd "hete draad chemische damp depositie" (in het Engels: Hot Wire Chemical Vapor Deposition, HW-

Met name de depositie, eigenschappen en enkele toepassingen in de microgie van silicium nitride worden besproken in dit uitgebreide verhaal.

Het tweede verhaal is van de hand van Evan Spruijt, student in de groep van Prof. Han Zuilhof (Laboratorium voor Organische Chemie, Wageningen Universiteit), en handelt over synthese, structuur en fluorescente eigenschappen van silicium quantum dots met name gericht op toepassingen als fluo-rescente biologische labels. Evan Spruijt is één van de twee prijswinnaars van de NEVAC studentendag 2007, waarbij hij de prijs voor de beste voordracht kreeg.

De sluitingsdatum van kopij voor het tweede nummer van het NEVAC-blad 2008 is 3 maart 2008.

Stainless Steel High Vacuum Valve



- casting and unified composition

Official SMC distributor: DeMaCo Holland BV

MC Pneumatics N.V./S.A el. +32 (0)3 455 14 64

C Pneumatics Ltd. +44 (0)1908 56 38 88

; Pneumatik GmbH 1e: +49 (0)61 03 40 20

Inited States GMC Corporation of Americ fel. +1 (0)317 899 44 40

JAARGANG 46/UITGAVE 1

NEVAC blad



• No accumulation of gas due to precision • Service life: more than 2 million cycles Body material: SCS13 (conforms to SUS304)
Series are also available in aluminium

> Innovation in movement control

neumatics Co., Lto 86 (0)3 322 34 43

MC China Technical Cent el: +86 (0)10 678 855 66

WWW.SMCEU.COM

Hete draad depositie van dunne films

door Z.S. Houweling, V. Verlaan, C.H.M. van der Werf, R. Bakker en R.E.I. Schropp

De auteurs zijn werkzaam aan de Universiteit Utrecht, Faculteit Bètawetenschappen, Departement Natuur- en Sterrenkunde, Institute for Nanomaterials Science, SID, Physics of Devices, Postbus 80.000, 3508 TA Utrecht.

Voor de depositie van dunne films van bijvoorbeeld silicium worden meestal depositietechnieken gebruikt waarbij de brongassen ontleed worden doordat versnelde deeltjes in een plasma met de brongassen botsen. Zo worden de atoombindingen in de gasmoleculen verbroken en kunnen de reactieproducten zich binden aan een substraat en vormen een dunne film. Een alternatieve methode is chemische damp depositie door gasontleding aan hete draden (in het Engels: Hot Wire Chemical Vapor Deposition, HWCVD). Deze depositietechniek komt tegenwoordig steeds meer in de belangstelling. Dit komt doordat de ontleding van de brongassen aan de draden katalytisch is en dus zeer snel en efficiënt verloopt. De snelle ontleding zorgt voor een grote flux van reactieproducten naar het substraat en resulteert in een zeer hoge depositiesnelheid van de dunne films. Dit is voor micro-elektronica en fotovoltaïsche technologie van groot belang om proceskosten zo laag mogelijk te houden. Doordat de techniek geen gebruik maakt van een plasma zijn er ook geen plasma gerelateerde nadelen, terwijl ze gelijkwaardige dunne films oplevert. In het Utrechts zonnecellaboratorium (In het Engels: Utrecht Solar Energy Laboratorium, USEL) wordt onder andere onderzoek gedaan naar dunne film silicium nitride met de HW-CVD methode. Wij geven hier een overzicht van de belangrijkste materiaaleigenschappen van dunne film silicium nitride gemaakt met HWCVD, en enkele toepassingen in de micro-elektronica en fotovoltaïsche technologie.

Hete draad chemische damp depositie

In 1979 werd reeds het eerste patent op depositie van silicium dunne films met de HWCVD techniek toegekend aan Weismann et al. [1]. Doordat zij een achtergrond druk niet lager dan 10⁻⁶ - 10⁻⁴ mbar gebruikten en bovendien een lage procesdruk van 10⁻⁴ mbar gebruikten, kregen zij dunne amorf silicium (a-Si:H) lagen met minder goede fotogeleiding dan toentertijd verkregen werd met plasmatechnieken. De HWCVD techniek kreeg hierdoor maar weinig aandacht en kende daardoor een langzame start. Hierdoor is vandaag de dag de door een plasma geassisteerde chemische damp depositie (in het Engels: Plasma Enhanced Chemical Vapor

Deposition, PECVD) techniek nog steeds de meest algemeen gebruikte techniek om op grote schaal siliciumhoudende dunne films te maken. De techniek gebruikt een radio frequent (rf) plasma (meestal 13.56 MHz) om de brongassen te ontleden. Toch heeft de PECVD techniek een aantal nadelen, die de HWCVD techniek niet heeft. Zo bestaat de kans dat de versnelde ionen in het plasma de dunne film die op het substraat gevormd wordt beschadigen. Ook zorgt de positieve potentiaal dat negatief geladen deeltjes in het plasma gevangen worden en blijven reageren met reactieproducten van de brongassen zoals silaan (SiH4), zodat er uiteindelijk veel ongewenste stofvorming optreedt. De PECVD techniek is tevens een relatief langzame depositietechniek doordat de ontleding in de gasfase gebeurt door botsingen met hoogenergetische elektronen. De ontleding gebeurt dus door eendimensionale botsingen die met een relatief lage waarschijnlijkheid optreden. Hierdoor wordt het depositieproces langzaam en inefficiënt. Met de HWCVD techniek daarentegen, worden de gassen ontleed aan de draden, die worden verhit door er een constante gelijkstroom door te voeren. De draden hebben een tweedimensionaal oppervlak en daarom treden de reacties met een grotere waarschijnlijkheid op. Het verbruik van de gassen is hierdoor in het algemeen efficiënter en de depositiesnelheid hoger in vergelijking met PECVD. Dit wordt bijvoorbeeld een zeer belangrijk punt wanneer men zich realiseert dat met HWCVD 360° rondom de draden uniform gedeponeerd kan worden. Osono et al. beschrijft in ref. [2] bijvoorbeeld een HW-CVD systeem voor zeer grote oppervlakken, waarbij hij a-Si:H op twee oppervlakken van elk 1.38 m² tegelijk deponeert. De gastoevoer van SiH4 die hij daarbij gebruikt is 100 sccm (sccm = standard cubic centimeter per minute). Wanneer men dit met PECVD probeert, waarbij de systeemconfiguratie bovendien veel ingewikkelder is, heeft men al snel 1000 tot 2000 sccm nodig, aldus Osono. Doordat bij de HWCVD techniek het substraat geen actieve elektrode voor plasma-excitatie be-

hoeft te zijn is het tevens makkelijker om op

complexe, niet vlakke structuren uniforme

NEVAC blad

dunne films aan te brengen dan met de

PECVD techniek.

Als nadeel van de HWCVD techniek wordt wel eens aangevoerd dat de draden na veelvuldig gebruik aan het oppervlak kunnen veranderen van samenstelling en een eindige levensduur hebben, waardoor deze dus regelmatig vervangen moeten worden. Momenteel wordt in Utrecht onderzoek gedaan hoe metaalsilicides, -nitrides en -carbides, die tijdens depositie van verschillende dunne films ontstaan, weer eenvoudig van de draden verwijderd kunnen worden. De eerste resultaten laten zien dat dit goed mogelijk is en de draden na behandeling hergebruikt kunnen worden. Deze resultaten zullen binnenkort worden gepubliceerd.

Het PASTA systeem voor dunne film deposities

In figuur 1(a) is een foto te zien van het meerkamer-hoogvacuüm depositiesysteem genaamd PASTA (PASTA: Process Equipment for Amorphous Silicon Thin Film Applications) dat in het USEL staat [3], figuur 1(b) is een foto van bovenaf.

Figuur I (a,b)

Het PASTA depositiesysteem voor dunne films in het Utrechts zonnecellaboratorium (USEL). Het systeem heeft twee proceskamers voor HWCVD (links- en rechtsonder in b) en drie proceskamers voor PECVD. De kamer in het midden is voor transport van substraten van kamer naar kamer.



De opstelling heeft vijf reactiekamers en een insluiskamer, die allen zijn aangesloten op een centrale kamer voor transport. Drie van de proceskamers worden gebruikt voor PECVD en twee kamers voor HWCVD. De PASTA kan gebruikt worden voor de depositie van amorf silicium germanium (a-SiGex:H), microkristallijn silicium (µc-Si:H), polykristallijn silicium (poly-Si:H), amorf silicium carbide (a-SiC:H), amorf silicium nitride (a-SiNx:H) en p- en ngedoteerde lagen.

In figuur 2(a) is een schematische weergave van een HWCVD reactor te zien zoals die gebruikt wordt voor de silicium nitride deposities. De HWCVD reactor heeft een gasinlaat die de brongassen uniform verdeelt over de kamer. Er zijn vier tantaal (Ta) draden waaraan silaan en ammoniak (NH3), beide onverdund, katalytisch ontleed worden. Het systeem is uitgerust met een sluiter waarmee de depositietijd geregeld kan worden. Vóór depositie worden de substraten in de insluiskamer gebracht, die op een druk van typisch 10⁻³ mbar gebracht wordt. De substraten worden vervolgens via de transportkamer, die op een druk van typisch 10⁻⁷ mbar gebracht wordt, in de proceskamer gebracht en de draden worden dan een uur lang in vacuüm uitgestookt met de sluiter dicht. De temperatuur van de draden bedraagt

reactor. Reactoren kunnen voor commerciële doeleinden eenvoudig opgeschaald worden, zoals onder andere is aangetoond door Osono et al. [2].

Silicium nitride

Dunne film silicium nitride is een van de meestbelovende isolerende materialen voor bescherming en passivatie van gevoelige oppervlakken in elektronische en mechanische apparaten zoals OLEDs (Organic Light Emitting Diode), TFTs (Thin Film Transistor) en MEMS (Micro Electro Mechanical Systems). Maar ook mechanische onderdelen kunnen van een silicium nitride beschermlaag worden voorzien. Voor zonnecellen wordt silicium nitride gebruikt met een tweeledig doel: het passiveert elektronische defecten en minimaliseert de optische reflectie aan de zonnecel. Wanneer het silicium nitride met de HWCVD techniek wordt gemaakt, heeft het een aantal karakteristieke eigenschappen, zoals een erg hoog soortelijk gewicht (lage waterstof concentratie), lage absorptie voor zichtbaar licht, een nauwkeurig in te stellen brekingsindex, lage natte-etssnelheid, lage water- of zuurstoftransmissiesnelheid en lage mechanische stress. Voor toepassingen in OLEDs en op plastic folie moeten lage temperaturen (<100 °C) gebruikt worden en conventioneel silicium nitride ver-



Figuur 2 (a)

HWCVD reactor. Een sluiter regelt de depositietijd. Als procesgassen voor depositie van silicium nitride worden NH3 en SiH4 gebruikt. (b) Een selectie van silicium nitride films op 10 cm x 10 cm glazen substraten, waarvan vaak een gedeelte is afgeschermd met c-Si substraten zodat ook andere dan optische karakterisaties verricht kunnen worden.

ongeveer 2100 °C. Deze warmte wordt gedeeltelijk afgestraald naar het substraat, dat hierdoor een temperatuur van ongeveer 450 °C bereikt. Een volledig "in-line" productiesysteem kan ontwikkeld worden voor ononderbroken silicium nitride deposities [4].

In deze kleine HWCVD reactor worden silicium nitride films homogeen over een oppervlakte van 5 cm x 5 cm gedeponeerd. Als voorbeeld is in figuur 2(b) een selectie silicium nitride films getoond. De oppervlakte waarover de depositie homogeen is wordt slechts bepaald door de grootte van de experimentele

Figuur 3 (a) Het effect van silaantoevoer op de atomaire samenstelling van de dunne SiN_x films bij verschillende procesdrukken. (b) Het effect van procesdruk op de atomaire samenstelling van de dunne SiN_x films bij verschillende silaantoevoer (ammoniaktoevoer is constant). Alle weergegeven trendlijnen zijn indicatief.

JAARGANG 46 / UITGAVE 1



toont dan vaak wat mindere prestaties als barrièrelaag. Wordt de film echter met HWCVD gemaakt, dan blijken veel van de gunstige eigenschappen behouden.

Het silicium nitride dat in Utrecht gemaakt wordt, is amorf (glasachtig), wat wil zeggen dat het geen grootschalige periodieke structuur heeft. Alleen lokaal is te spreken van ordening. De hoeveelheid stikstof die is ingebouwd in het materiaal is bepalend voor de materiaaleigenschappen van het silicium nitride. Kristallijn silicium nitride heeft als molecuulformule c-Si₃N₄. Stoichiometrisch amorf silicium nitride heeft dezelfde molecuulformule (alleen dus zonder de ordening). Door verschillende depositiecondities te gebruiken bij het maken van de dunne film, kan de verhouding van het aantal stikstof en silicium atomen (N/Si) gevarieerd worden en afwijken van de stoichiometrische verhouding. Het silicium nitride wordt dan weergegeven door SiNx. Voor stoichiometrisch SiN_x geldt dan x = N/Si = 1.33, voor stikstofrijk SiNx geldt N/Si > 1.33 en voor siliciumrijk SiNx geldt N/Si < 1.33. De verhouding van de atoomconcentraties kan worden gemeten met een deeltjesversnellertechniek genaamd Elastic Recoil Detection (ERD). De dunne film wordt beschoten met zware ionen (bijv. koperionen) en er wordt gekeken naar de energie van de uit de dunne film tredende ionen. Zo kunnen diepteprofielen gemeten worden van specifieke lichte elementen in de gedeponeerde film. Zoals gesteld zijn de materiaaleigenschappen van SiN_x sterk afhankelijk van de atomaire N/Si-verhouding van het materiaal. De eigenschappen van siliciumrijk en stikstofrijk SiN_x kunnen sterk verschillen. De condities (procesdruk, gastoevoer en draadtemperatuur) tijdens de depositie bepalen de samenstelling van de dunne film. In figuur 3(a) is te zien wat het effect is van een verandering in de gasverhouding van silaan en ammoniak op de samenstelling van de films. De toevoer van ammoniak wordt hierbij constant gehouden.



Bij constante procesdruk (en draadtemperatuur) levert een verhoging van de silaantoevoer siliciumrijkere films op, terwijl de deposities veel sneller verlopen. In figuur 3(b) is te zien dat een verhoging van de procesdruk bij gelijkblijvende gasverhouding (en draadtemperatuur), de films stikstofrijker worden. Ammoniak is moeilijker te ontleden dan silaan. Door meer silaan toe te voegen wordt verhoudingsgewijs ook meer silaan ontleedt waarmee de toename van Si in het SiNx te verklaren is. Een drukverhoging daarentegen leidt tot stikstofrijkere films. De druktoename zorgt waarschijnlijk voor een efficiëntere ontleding van ammoniak aan de draden en dit resulteert in een verhoging van de hoeveelheid ingebouwd stikstof in de films. Dit verschijnsel kan verklaard worden door een toename van de partiële procesdruk van atomair waterstof dat

machine gemaakt wordt door de ontleding van SiH₄, zit in amorf SiN_x ook waterstof. Wanneer we naar absolute atoomconcentraties van alle elementen in de SiNx films kijken valt er iets heel opmerkelijks op. De atomaire samenstelling van de films blijkt alleen afhankelijk te zijn van de hoeveelheid ingebouwd atomair stikstof. Dit houdt in dat wanneer de materiaaleigenschappen van SiNx anders zijn bij een andere samenstelling, dit toe te schrijven is aan een verschillende hoeveelheid ingebouwd stikstof.

Figuur 4(a) laat zien dat de hoeveelheid silicium- en waterstofatomen gelijk blijven bij veranderende samenstelling van de dunne film en dat de hoeveelheid ingebouwd stikstof lineair toeneemt met de atomaire N/Si-verhouding tot aan stoichiometrie toe.



Figuur 4 (a)

De absolute atoomconcentraties als functie van de atomaire N/Si-verhouding. (b) De massadichtheid en volumeconcentratie van atomair waterstof als functie van de atomaire N/Si-verhouding. Alle weergegeven trendlijnen zijn indicatief en alle grootheden zijn verkregen met behulp van ERD.

de gevormde silicides aan de draden wegetst

waardoor het ammoniak gemakkelijker de draden bereikt en te ontleden is. De silaantoevoer blijkt dus vooral de depositiesnelheid van de dunne films te bepalen, terwijl de procesdruk vooral de inbedding van stikstof in de dunne films bepaalt. Door zowel een hogere procesdruk als een grotere silaantoevoer te gebruiken, zijn we in staat gebleken kwalitatief hoogwaardige SiNx films te maken met een stoichiometrische samenstelling, maar met een zeer hoge depositiesnelheid van 7.3 nm/s. Dit is tientallen keren (2 – 70) hoger dan de snelheid die bereikt wordt met commerciële plasmadepositietechnieken.

Structurele materiaaleigenschappen

Atomaire dichtheden en soortelijk gewicht Net als in amorf silicium, dat in de PASTA

De eerste structurele eigenschap die zal worden belicht is de massadichtheid van de dunne SiNx films. Een hoge massadichtheid is van cruciaal belang wanneer het SiNx gebruikt wordt als passiverende antireflectielaag in zonnecellen en wanneer het gebruikt wordt als barrièrelaag. In figuur 4(b) zien we de relatieve waterstofconcentratie als functie van de samenstelling van de film. Bij N/Si = 1.3zien we dat er een minimum van 9 at.%1 aan waterstof in de lagen zit. Het minimum in waterstofconcentratie is direct gecorreleerd aan een maximum in massadichtheid bij die samenstelling, die voor het SiN_x dat in het USEL gemaakt wordt een zeer hoge waarde van 3.08 g/cm³ bereikt. De massadichtheid wordt met ERD en een andere deeltjesversnellertechniek genaamd Rutherford Back

NEVAC blad

Scattering (RBS) bepaald. Het maximum in massadichtheid is geverifieerd door etsexperimenten in fluorwaterstofzuur oplossingen $(NH_4F:HF = 5:1)$. De etssnelheid heeft een minimum van 7 nm/min bij dezelfde samenstelling waar een maximum in massadichtheid optreedt. Deze etssnelheid is ongeveer 5 keer lager dan etssnelheden van PECVD materiaal, wat inhoudt dat HWCVD SiNx er vijf keer langer over doet om op te lossen in dezelfde oplossing en dus inderdaad een compactere structuur heeft.

De massadichtheid neemt zoals verwacht, net als de atomaire stikstofdichtheid, lineair toe met de N/Si-verhouding tot aan stoichiometrie, zie figuur 4(b). De massadichtheid bereikt daar zijn maximum, voor stikstofrijkere films zien we een sterke daling van de massadichtheid. De afname van massadichtheid voor stikstofrijke films is te verklaren door open ruimtes in de films, dit is met behulp van transmissie elektronenmicroscopie (TEM) technieken waargenomen. Deze trend is (indirect) ook waargenomen voor PECVD SiNx, echter het maximum in massadichtheid bij PECVD SiNx films wordt al bereikt voordat stoichiometrie is bereikt, namelijk bij N/ Si = 1.0 [5]. Met HWCVD kunnen dus SiN_x films gemaakt worden met hoge dichtheid die tevens dichter bij stoichiometrie zitten dan PECVD SiNx. Een hoge dichtheid is van belang voor de passiverende eigenschappen, terwijl een samenstelling die dicht bij stoichiometrie ligt van belang is voor goede optische eigenschappen (lage absorptie) van de dunne film. Wanneer de dunne films gebruikt worden als passiverende antireflectielagen in zonnecellen of als barrièrelagen op OLEDs is dit dus zeer gunstig.

Mechanische stress

Een andere belangrijke structurele eigenschap voor dunne films is de mechanische stress. Een passiverende film voor een OLED bijvoorbeeld vereist zeer lage stresswaarden in ordegrootte van 10 MPa. Lage stress in dunne films is ook belangrijk voor MEMS toepassingen en plastic elektronica. Mechanische stress bestaat uit twee componenten, thermische en intrinsieke stress. Thermische stress ontstaat doordat de dunne film en het substraat verschillende thermische expansiecoëfficiënten hebben en na depositie (T ~ 450°C) in verschillende mate krimpen door afkoeling naar kamertemperatuur. De thermische expansiecoëfficiënt wordt constant verondersteld, dus onafhankelijk van de N/Si-verhouding. Intrinsieke stress ontstaat gedurende de depositie en hangt sterk af van de gebruikte depositietechniek en de gebruikte condities van de depositie, dus ook de samenstelling

JAARGANG 46/UITGAVE 1

van de film. Door het ionenbombardement en de inbedding van ionen tijdens de depositie van PECVD SiN_x is in het algemeen de intrinsieke stress in deze films groot, ook hangt bij PECVD de stress af van de samenstelling van de film. Voor de HWCVD films is in figuur 5 te zien hoe de intrinsieke stress afhangt van de samenstelling van de films. De totale stress is voor de onderzochte SiN_x films zeer laag en bereikt een waarde van 16 - 50 MPa voor SiN1 2. In vergelijking met PECVDtechnieken is dit zeer laag, alhoewel stress in PECVD SiNx films (~ 400 MPa) sterk afhangt van de excitatiefrequentie van het plasma en de gebruikte druk (deze beïnvloeden namelijk de energie van het ionenbombardement) en bij vergelijkingen als deze is dus voorzichtigheid geboden.



Figuur 5

Totale (intrinsieke + thermische) stress in HWCVD SiN_x films als functie van atomaire N/Si-verhouding.

Optische materiaaleigenschappen

De twee belangrijkste optische eigenschappen van dunne SiN_x films zijn de lichtabsorptie en de brekingsindex. SiN_x films die gedeponeerd zijn op Corning glas 1737 zijn gekarakteriseerd met behulp van reflectie- en transmissiemetingen, waarmee de extinctiecoëfficiënt (k) en brekingsindex (n) zijn bepaald. In figuur 6(a) is te zien hoe de absorptie bij 632 nm als functie

De microkristallijne n-type gedoteerde laag is met PECVD gemaakt en dient om het contact tussen de a-Si laag en de source en drain elektroden te verbeteren. Een TFT is een kleine elektronische schakelaar met een "uit" en een "aan" stand. Door de spanning op de drie controle-elektroden te variëren kan men de TFT aan en uit schakelen, een elektrisch stroompje loopt dan respectievelijk wel en niet door het a-Si. Het a-Si dient als stroomkanaal voor de elektronen. De functie van het SiN_x in een dergelijke transistor is om de onderste gate-elektrode



Figuur 6

(a) Extinctie coëfficiënt als functie van de atomaire N/Si-verhouding. (b) Brekingsindex als functie van de atomaire N/Si-verhouding. Alle waarden zijn bij een golflengte van 632 nm genomen, alle trendlijnen zijn indicatief.

6(b) is de brekingsindex bij 632 nm weergegeven als functie van de N/Si-verhouding. Er blijkt een lineaire relatie te gelden. Stoichionm een brekingsindex van 1.9 – 2.0 en een verwaarloosbare extinctiecoëfficiënt. film transistors

Figuur 7

Toepassingsvoorbeeld 1: SiN_x in dunne

Stoichiometrisch SiNx gemaakt met HWCVD met een maximum in massadichtheid is getest als diëlektrische gate isolatielaag in a-Si TFTs. In samenwerking met Japan Institute of Advanced Science and Technology (JAIST) heeft USEL een matrix met 86 TFTs gemaakt, in figuur 7 is de structuur van een dergelijke TFT te zien.

8

van de N/Si-verhouding verloopt. In figuur metrische HWCVD SiNx films hebben bij 632

elektrisch af te schermen van het a-Si, zodat er geen stroom loopt van het a-Si naar de gate elektrode. Wanneer een spanning aangelegd wordt tussen de bovenste elektroden (source en drain) zal er, indien de gatespanning nul is, slechts een minieme (lek)stroom lopen tussen source en drain omdat het a-Si geen goede geleider is. Wanneer de gatespanning naar positieve waarden opgevoerd wordt, zullen elektronen in het a-Si naar de grenslaag van het a-Si en SiN_x getrokken worden. Bij een voldoende grote gatespanning zullen zich voldoende elektronen in deze grenslaag verzameld hebben zodat er een min of meer geleidend pad gevormd is, waardoor een stroom kan lopen van drain naar source of vice versa, afhankelijk van de polariteit op de elektroden. Wanneer de spanning tussen de source en



Drielagenstructuur van een a-Si TFT. De breedte/lengte verhoudingen zijn W/L=2 en W/ L=50. De SiN_x isolatielaag en de a-Si stroomkanaal laag zijn gemaakt met HWCVD.



drain opgevoerd wordt, zal bij een bepaalde spanning, de drempelspanning genaamd, het apparaat in de aan-stand schakelen en er zal daadwerkelijk een stroom lopen door het a-Si kanaal. Voor grote drainspanning (bij een geaarde source, V_S=0) vertoont de drainstroom verzadiging doordat het spanningsverschil tussen gate en drain (als deze laatste positief gekozen is) kleiner wordt.

Met een tweetal metingen worden een aantal grootheden bepaald van de TFTs om de werking te kunnen toetsen. In de eerste meting wordt de spanning op de drainelektrode gevarieerd (V_S=0) bij verschillende gatespanning (V_G) en wordt de stroom door de TFT gemeten. In figuur 8(a) is te zien dat steeds voor elke gatespanning bij $V_D = 8 V$ reeds verzadiging van de stroom heeft plaatsgevonden. Bij stroomverzadiging geldt een eenvoudige tweede-orde vergelijking tussen de verzadigingsstroom en de gatespanning met de elektronenmobiliteit als constante.

In figuur 8(b) is het resultaat van de tweede



Figuur 8 Meetkarakteristieken van drie opeenvolgende metingen van een TFT met W/L=2 vóór een naverhittingsbehandeling. (a) De stroom als functie van de drainspanning (V_s=0) bij verschillende gatespanning. (b) De stroom als functie van de gatespanning bij V_S=0 en V_D=8 V. (c) De vierkantswortel van de stroom als functie van de gatespanning bij $V_S=0 \text{ en } V_D=8 \text{ V.}$

wereldwijde markt op zonnecelgebied wordt voorzien door dit type zonnecel, deze markt groeit nog steeds hard met een gemiddelde jaarlijkse groeisnelheid van 45% tussen 1999 en 2005 [6]. In figuur 9(a) is een schematische weergave te zien van een mc-Si zonnecel. Een mc-Si zonnecel bestaat uit een Si substraat dat vaak licht p-type gedoteerd is, hier wordt het licht opgevangen en omgezet in ladingsdragers. Bovenop de p-type laag zit een hele dunne n-type gedoteerde bovenste laag. Hierdoor is er een p-n overgang, waar een elektrisch veld ervoor zorgt dat de elektronen en gaten van elkaar gescheiden worden nadat ze vanuit de ptype laag naar de overgang gediffundeerd zijn. Samen met de elektrische contacten vormt dit al een werkende zonnecel.

Een mc-Si substraat heeft een metallische kleur en geeft daardoor een spiegelend effect.



Figuur 9 (a) Schematische weergave van een mc-Si zonnecel. (b) Een zonnepaneel dat bestaat uit mc-Si zonnecellen.

stroom-spanningsmetingen (I-V) aan de MIS structuren uitgevoerd om zo de dieëlektrische doorslagveldsterkte te berekenen. Uit de I-V metingen blijkt dat stikstofrijke HWCVD SiNx films hoge doorslagveldsterkten hebben. Een goed diëlektricum dient als doorslagveldsterkte een waarde te hebben van ≥ 2 MV/cm. SiN_x films met N/Si = 1.45 hadden een doorslagveldsterkte van 4.5 MV/cm. Bij 5.9 MV/cm bereikte de meetopstelling zijn maximale spanning en vertoonden de stikstofrijke HWCVD SiN_x films met N/Si = 1.56 nog steeds geen doorslag. Het SiN1.31 dat is gebruikt voor de TFTs is niet op deze manier gemeten, maar van de 86 TFTs vertoonde geen enkele doorslag. Ook in dit opzicht voldoet het HWCVD SiNx dus ruim aan de eisen.

Toepassingsvoorbeeld 2: SiNx op multikristallijne Si zonnecellen

Een andere belangrijke toepassing van SiN_x is in zonnecellen. Met behulp van zonnecellen wordt zonlicht geabsorbeerd en de energie gebruikt om ladingsdragers (elektronen en gaten) vrij te maken, die vervolgens afgevoerd worden als een elektrische stroom. Terwijl er tegenwoordig al een nieuwe generatie experimentele zonnecellen bestaat, domineert de multikristallijne silicium (mc-Si) zonnecel van de eerste generatie nog volop de wereldwijde commerciële markt. Meer dan 90% van de

Om deze reflectieverliezen aan het oppervlak van de zonnecel zo klein mogelijk te maken wordt er een antireflectielaag aangebracht (van ongeveer 80 nm) op het zonneceloppervlak. Deze laag dient een brekingsindex te hebben tussen die van lucht en die van het Si substraat in. Tevens moet de film dan zelf zo min mogelijk licht absorberen. SiNx is naast zijn lage licht absorptie om een tweede reden uitermate geschikt als antireflectielaag. mc-Si substraten hebben intrinsiek veel defecten, vooral op de grenzen van de kristallijne gebieden. De grenzen van deze gebieden worden korrelgrenzen genoemd en zijn ook te zien in figuur 9(b). Bij het aanbrengen van de elektrische contacten op de SiN_x film, wat bij hoge temperaturen van 800 °C gebeurt, migreert atomair waterstof dat in de SiNx film zit naar de bulk en het grensvlak van de mc-Si zonnecel en passiveert daar elektronische defecten. De elektronische defecten treden dan niet meer op als recombinatiecentra voor foto-gegenereerde minderheidladingsdragers en zorgen daardoor voor een belangrijke verbetering in de werking van

Voor deze toepassing worden de SiN_x films vooral met PECVD gemaakt. Om de passiverende eigenschap van SiN_x gemaakt met HWCVD en PECVD te vergelijken, is HWCVD SiNx in het USEL gedeponeerd op standaard zonnecellen van het Nederlandse

deze zonnecellen.

onderzoekscentrum ECN en het Belgische instituut IMEC. Het HWCVD SiNx is op mc-Si wafers gedeponeerd die door etstechnieken getextureerd zijn door deze twee instituten. Na depositie van het HWCVD SiNx zijn de substraten teruggestuurd naar deze instituten voor het aanbrengen van de elektrische contacten aan de voor- en achterzijde van de zonnecel. Van naburig (uit het zelfde blok gezaagde) mc-Si substraten, die elektronisch en qua structuur zeer vergelijkbaar zijn, zijn zonnecellen gemaakt met geoptimaliseerd PECVD SiNx. Het gevolg is dat het enige verschil tussen de HWCVD en de referentie PECVD cellen het SiNx is, behalve in het geval van de IMEC cellen, waar extra lasersnijden alleen toegepast is op de cellen met HWCVD SiNx. In het vergelijkingsonderzoek met ECN zijn alle cellen gesneden met een laser.

De interne quantumefficiëntie (IQE) is een belangrijke kwaliteitsfactor voor een zonnecel. Het geeft de fractie geabsorbeerde fotonen aan





Figuur 10 De interne quantumefficiëntie van de zonnecellen met stoichiometrisch HWCVD SiN_x (a) relatief ten opzichte van die met gepulseerde lage frequentie PECVD SiN_x op de IMEC referentiecel en (b) ten opzichte van de van microgolf-PECVD SiN_x voorziene ECN referentiecel. In beide gevallen is de gevoeligheid voor kortgolvig (blauw) licht hoger voor de cellen met HWCVD SiN_x.

die leidt tot een elektrische stroom. In figuur 10(a) en (b) zijn de resultaten te zien van de vergelijking tussen HWCVD en PECVD SiNx op mc-Si zonnecellen. Metingen van de interne quantumefficiëntie aan cellen met HWCVD en PECVD SiN_x, geven aan dat het HWCVD SiNx betere oppervlaktepassivatie vertoont en/of minder kortgolvig licht absorbeert dan het PECVD SiN_x. Reflectie- en transmissiemetingen hebben dan ook aangetoond dat de absorptie voor kortgolvig licht (400 nm) net als voor 632 nm verwaarloosbaar is in de HWCVD SiN_x films rond de stoichiometrische samenstelling. Computermodellering heeft daarnaast aangetoond dat de oppervlakte recombinatiesnelheid voor de cellen met PECVD SiNx van ECN en het HWCVD SiNx beide hetzelfde is $(2 \cdot 10^5 \text{ cm/s})$. We concludeDe kortsluitstroomdichtheid (in het Engels: short circuit current density, Jsc) laat een vergelijkbare trend zien. Het optimum wordt wederom bereikt bij N/Si = 1.31. Het HWCVD SiNx heeft naast een maximum in massadichtheid bij deze compositie dus ook de beste passivatie bij die compositie. Dit maakt HWCVD SiN_x met een N/Si-verhouding van 1.31 het



FEBRUARI 2008

meting te zien; de drainstroom als functie van de gatespanning bij een drainspanning waar stroomverzadiging optreedt. Uit figuur 8(c) is de drempelspanning af te leiden, dit is de waarde van de gatespanning waar de grafiek door de horizontale as gaat. De verkregen aan/ uit stroomverhouding van de TFTs bedraagt 10⁶, de elektronenmobiliteit bedraagt 0.2 cm²/ Vs, dat na een warmtebehandeling verdubbelt tot 0.4 cm²/Vs. De verkregen drempelspanning is 1.7 V, bij het herhalen van de meting schuift deze naar een waarde van 2.4 V. Deze resultaten laten zien dat het HWCVD SiNx goed geschikt is als diëlektrische afschermlaag in a-Si TFTs.

Om te controleren of het zeer compacte stoichiometrisch HWCVD SiN_x dat gebruikt is voor de TFTs, inderdaad ook elektronisch het meest geschikt is, zijn HWCVD SiNx films met verschillende N/Si-verhoudingen geïntegreerd in metaal-isolator-silicium (MIS) structuren. MIS structuren vertonen capacitair gedrag wanneer een gelijkspanning over de structuur gevarieerd wordt terwijl er tevens een wisselspanning over staat. Door capaciteitspanningsmetingen (C-V) metingen uit te voeren, dwz. de capaciteit te meten als functie van de gelijkspanning die er over staat, zijn een aantal elektrische eigenschappen van het HW-CVD SiN_x af te leiden waaronder de lading en de vangstplaatsen (in het Engels: traps) die zich in de SiN_x film bevinden. Het bleek dat bij stoichiometrische films de totale lading alsmede de "trap"dichtheid maximaal zijn. Deze traps in het SiN_x kunnen elektronen invangen die deel uitmaken van de stroom in de TFT: de stroom neemt hierdoor dus af. Ook is dit op zijn minst ten dele de oorzaak van het verschuiven van de drempelspanning bij opeenvolgende metingen. Er is dus nog optimalisatie mogelijk. Naast de C-V metingen zijn er ook

meest geschikt als antireflectielaag op mc-Si zonnecellen. De beste zonnecel met HWCVD SiNx (met een vijfmaal hogere depositiesnelheid als microgolf-PECVD SiN_x) heeft een efficiëntie van 15.7% met Voc = 604 mV en Jsc $= 34.6 \text{ mA/cm}^2$. Deze waarden liggen erg dicht bij de beste waarden van de ECN referentie cellen (16.1%, 606 mV, en 34.3 mA/cm²).

Conclusies

De SiNx films, ontwikkeld bij USEL met HW-CVD, hebben geen absorptie voor kortgolvig licht, hebben een zeer compacte structuur, weinig atomair waterstof en hebben lage mechanische stress. De diëlektrische eigenschappen van het HWCVD SiNx zijn getest in a-Si TFTs en MIS structuren en de optische en passiverende eigenschappen in mc-Si zonnecellen. De resultaten gaven aan dat het stoichiometrisch SiN_x zeer geschikt is voor deze toepassingen en niet onder doet voor SiN_x gemaakt met PECVD technieken. Belangriike voordelen van het gebruik van de HWCVD techniek zijn: het ontbreken van plasma gerelateerde nadelen, de zeer hoge depositiesnelheden, het efficiënte gasverbruik en de mogelijkheid om substraten aan weerskanten van de hete draden te plaatsen, terwijl de methode eenvoudig opschaalbaar is en uit te breiden tot een in-line productiesysteem.

Dankwoord

De onderzoeksresultaten die hier zijn vermeld zijn mede tot stand gekomen door financiële steun van SenterNovem. Wij danken Dr. Wim Arnold Bik voor ondersteuning bij de RBS en ERD metingen. Wij danken JAIST (Kanazawa, Japan), ECN (Petten, Nederland) en IMEC (Leuven, België) voor de goede samenwerking.

Referenties

- [1] H. Weismann, A.K. Ghosh, T. McMahon, M.J. Strongin, U.S. Patent 4, 237, 150 (1980).
- [2] S. Osono, M. Kitazoe, H. Tsuboi, S. Asari, K. Saito, Thin Solid Films 501 (2006) 61-64.
- [3] R.E.I. Schropp, K.F. Feenstra, E.C. Molenbroek, H. Meiling, and J.K. Rath, Philos. Mag. B 76, (1997), 309.
- [4] C.H.M. van der Werf, B. Stannowski, R.E.I. Schropp, patent application WO2005095669, EP1574597.
- [5] S. Hasegawa, L.He, Y. Amano, and T. Inokuma, Phys. Rev. B. 48 (1993) 5315.
- [6] W.G.J.H.M. van Sark, Energy Policy 35 6 (2007) 3121-3125.

Figuur 11 De relatieve Voc en Jsc waarden voor mc-Si zonnecellen met HWCVD SiN_x met verschillende N/Si-verhoudingen (ten opzichte van de cellen met geoptimaliseerd PECVD SiN_x). De waarden voor V_{oc} en Jsc zijn gemiddelden van vijf cellen.

Internationale conferentie over atoomlaagdepositie

in de Lage Landen

Erwin Kessels, Technische Universiteit Eindhoven & Annelies Delabie, IMEC Leuven Organisatoren van ALD 2008

> Sinds 2001 wordt er vanuit de Amerikaanse vacuüm vereniging (AVS Science & Technology) jaarlijks een conferentie georganiseerd over atoomlaagdepositie (atomic layer deposition ofwel ALD). Tot dusver vond deze conferentie plaats in de Verenigde Staten (Silicon Valley) of Zuid-Korea, de mondiale zwaartepunten van de halfgeleiderindustrie. Slechts in 2004 viel de eer te beurt aan Europa, meerbepaald aan Finland, het land dat 30 jaar eerder aan de oorsprong van atoomlaagdepositie stond. Om recht te doen aan de vele activiteiten op het gebied van ALD in de hightech-regio Eindhoven-Leuven-Aken zal de conferentie dit jaar plaatsvinden in de Lage Landen, en wel in Brugge, een van Europa's mooiste steden. De 8e internationale conferentie over atoomlaagdepositie (ALD 2008) zal plaatshebben van 29 juni tot en met 2 juli, in de stijlvol gerenoveerde gebouwen van "Oud Sint Jan", ooit een hospitaal dat terug gaat naar de 12e eeuw. De organisatie van de conferentie is in handen van onderzoekers van de Technische Universiteit Eindhoven en IMEC (Belgisch onderzoekscentrum voor nano-elektronica en nanotechnologie) Leuven.

Tijdens de conferentie zal er aandacht uitgaan naar de zogenaamde "transistorpoorten" in veldeffecttransistoren, zeker nadat Intel en IBM begin vorig jaar aankondigden dat ze nu daadwerkelijk breken met de traditie van siliciumoxide als poort dielectricum. Vanaf de 45 nm technologie worden ultradunne lagen van hafnium-gebaseerde poort dielectrica aangebracht met behulp van ALD. Deze ontwikkeling in de halfgeleiderindustrie, die al geruime tijd als onvermijdelijk werd gezien, heeft sterk bijgedragen aan de stormachtige opkomst van atoomlaagdepositie sinds het begin van dit decennium. Ook andere toepassingen van ALD in de halfgeleiderindustrie zullen ruim aan bod komen, zoals geavanceerde elektrische verbindingen (interconnects) en geheugenchips. In deze toepassingen speelt de 3de dimensie door middel van het gebruik van diepe structuren een steeds grotere rol en atoomlaagdepositie lijkt als enige methode in staat om een goede stapbedekking te leveren op deze drie-dimensionele structuren. Vanzelfsprekend zal ook de ontwikkeling van apparatuur en processen de revue passeren, inclusief ALD depositieapparatuur, precursorinjectiesystemen en de precursorgassen zelf. Bedrijven in Noordwest Europa zijn uiterst goed vertegenwoordigd in deze sectoren.

De conferentie zal ook speciale aandacht besteden aan studies die de fundamentele aspecten van atoomlaagdepositie blootleggen. Diep-

(a) Schematische weergave van atoomlaagdepositie waarbij het depositieproces op de atomaire schaal gecontroleerd wordt door middel van zelf-limiterende oppervlaktereacties. Deze oppervlaktereacties vinden plaats door het afwisselend blootstellen van het substraatoppervlak aan precursorgassen. De belangrijkste voordelen van atoomlaagdepositie zijn de controle van de laagdikte op submonolaagniveau [zie (b), metaaloxidelagen in veldeffecttransistoren, IMEC] en de excellente stapbedekking op diepe 3-dimensionale structuren [zie (c), hafniumoxidelaag in hogedichtheids-condensatoren, NXP-TU/e].

gaande kennis van de reactiemechanismen is onontbeerlijk om de voordelen van deze techniek in de toekomst volop te benutten voor een breed scala aan toepassingen. Ook mogelijke nieuwe toepassingen van ALD zullen sterk in de belangstelling staan. Zeker als het ultradunne lagen betreft realiseert de industrie zich dat ALD veel te bieden heeft, ondanks de relatief lage groeisnelheid. Atoomlaagdepositie wint daarom steeds meer terrein, zij het vooralsnog in de onderzoek- en ontwikkelingsfase. Op de ALD conferentie zullen deze nieuwe toepassingen, zoals microsystemen, fotonica, flexibele elektronica, zonnecellen, energieopslag, anticorrosielagen en nanotechnologie aan bod komen.

Het technische programma van de conferentie met presentaties en posters van deelnemers zal

NEVAC blad

plaatsvinden van maandag tot en met woensdag (30 juni - 2 juli). Ook enkele gerenommeerde wetenschappers uit Europa, Verenigde Staten, Korea en Japan zijn uitgenodigd om hun onderzoek te presenteren. Tevens vindt er een tentoonstelling plaats waarbij toonaangevende bedrijven op het gebied van atoomlaagdepositie hun producten voorstellen. Op zondag 29 juni is er gelegenheid meer te leren over atoomlaagdepositie en de toekomstige ontwikkelingen binnen het veld tijdens een workshop gegeven door enkele experts op het gebied van ALD. Met typische deelnemersaantallen van 200-300 personen (in de afgelopen jaren) zal deze conferentie atoomlaagdepositie in België en Nederland verder op de kaart zetten.

Meer informatie over ALD 2008 is beschikbaar op www.ald-avs.org



Fluorescentie van silicium

Evan Spruijt, Milena Rosso-Vasic, Han Zuilhof Laboratorium voor Organische Chemie, Wageningen Universiteit, Dreijenplein 8, 6703 HB Wageningen

Bij het maken van steeds kleinere elektronische apparaten, probeert men de chips ook steeds en steeds kleiner te maken. Hierin worden steeds kleinere silicium componenten gebruikt. Worden de silicium structuren echter nog kleiner gemaakt, met typische afmetingen kleiner dan 5 nanometer, dan wordt silicium als materiaal ook interessant voor optische toepassingen. Bij zulke afmetingen zorgt het kwantum begrenzingseffect (Eng: quantum confinement effect) ervoor dat halfgeleiders, zoals silicium, licht uit kunnen zenden. Dit maakt toepassing van silicium als fluorescent label of als lichtinvangende component in zonnecellen interessant.



Quantum dots

zichtbaar licht

Figuur I

Alle halfgeleidende materialen met afmetingen beneden een bepaalde grens, die voor ieder materiaal verschillend is, kunnen dankzij het kwantum begrenzingseffect fluoresceren. Zulke nanometer-grote kristallen van een halfgeleidend materiaal worden 'quantum dots' genoemd. Een quantum dot kan worden gezien als een overgangsvorm van een molecuul naar een mesoscopisch groot kristal (figuur 1). In een molecuul bestaan

discrete moleculaire orbitalen waartussen een energieverschil bestaat. Bij het aanslaan van moleculen komt een elektron in een hoger energieniveau terecht. Terugval leidt soms tot uitzending van een foton en dit verschijnsel staat bekend als fluorescentie. In de meeste mesoscopische kristallen van een halfgeleidend materiaal zitten de energieniveaus zo dicht op elkaar dat de niveaus niet discreet meer zijn, maar continue banden vormen. We



FEBRUARI 2008

Figuur 2

De fluorescentiekleur van quantum dots kan worden gevarieerd via de grootte.

In de linkerfiguur is fluorescentie van silicium quantum dots met azidegroepen te zien (kleur op voorkant).

kunnen een valentieband en een geleidende band onderscheiden. Het energieverschil tussen deze beide komt voor halfgeleiders overeen met infrarode straling. Fluorescentie van grote kristallen kan daarom niet worden gezien. Bovendien is de overgang tussen beide banden verboden op grond van de selectieregel dat het kristalmoment gelijk moet blijven tijdens de overgang. Wanneer de kristallen klein genoeg worden (quantum dots), wordt de overgang echter zowel zichtbaar als toegestaan. Hoe kan dat?

In een quantum dot zitten veel minder atomen dan in een mesoscopisch groot kristal. Na overlap van de atomaire orbitalen blijven de resulterende energieniveaus nog steeds van elkaar gescheiden door meer dan een grenswaarde. Het energieverschil tussen het hoogst door elektronen bezette energieniveau (HOMO) en het laagste onbezette niveau (LUMO) blijft daardoor in het gebied van zichtbaar licht. Dit verschil is sterk afhankelijk van de grootte van de quantum dots. Hoe kleiner de quantum dots, hoe groter het energieverschil en dus hoe meer blauwgekleurd de fluorescentie is. Bovendien is de positie van een aangeslagen elektron in een quantum dot met veel meer zekerheid vast te stellen dan in een mesoscopisch halfgeleider kristal, waar een aangeslagen elektron vrij door het gehele kristal kan bewegen. Als gevolg van Heisenbergs onzekerheidsprincipe is het kristalmoment van de quantum dot nu met minder zekerheid te bepalen. Zo kun je niet meer weten of het kristalmoment bij aanslaan gelijk blijft of niet, en is de energieovergang ineens wel toegestaan. Het resultaat hiervan is verbluffend (figuur 2, voorkant). Quantum dots kunnen fluoresceren in alle kleuren van het spectrum met een efficiëntie die vergelijkbaar is met die van veelgebruikte kleurstoffen. Bijkomend voordeel is dat de fluorescentie van quantum dots niet uitdooft (Eng: bleaching) na langere blootstelling aan UV-licht, iets wat wel gebeurt bij organische kleurstofmoleculen en eiwitten.

Deze set van eigenschappen heeft ervoor gezorgd dat quantum dots bijzonder populair zijn geworden. De mogelijke toepassingen zijn zeer divers. Doordat quantum dots geen last hebben van bleaching is het mogelijk de fluorescente quantum dots gedurende lange tijd te volgen. Samen met de mogelijkheid specifieke receptormoleculen op het oppervlak van quantum dots te bevestigen, levert het een zeer geschikt fluorescent label op. Daarmee kan in theorie alles worden opgespoord waarvoor een receptormolecuul beschikbaar is. Een tweede zeer actuele toepassing is te vinden in zonnecellen. Quantum dots kunnen zeer efficiënt licht absorberen en hebben zoals gezegd geen last van bleaching. Door de quantum dots te koppelen aan een tweetal elektrodes en ervoor te zorgen dat de aangeslagen elektronen via de elektrodes hun weg vinden naar een andere quantum dot voor ze terugvallen naar hun oude energieniveau, kun je een zonnecel maken waar weinig materiaal voor nodig is en die lang blootgesteld kan worden aan zonlicht, in tegenstelling tot biologische zonnecellen.

Tot slot komen we bij het gebruik van silicium voor quantum dots. Wat zijn hier de voordelen van? Op dit moment zijn veel voorkomende quantum dots juist gemaakt van o.a. cadmium, gallium, lood of goud. Het nadeel van deze materialen is dat ze in meer of mindere mate schadelijk zijn voor mens en dier. Voordat ze dus gebruikt kunnen worden als fluorescent label in levende systemen, moet er een beschermende schil om de schadelijk kern heen gemaakt worden, waarna de schil weer geschikt gemaakt moet worden voor het bevestigen van ligand- of receptormoleculen. Silicium heeft deze nadelen niet en zou daarom bij uitstek geschikt zijn als fluorescent label in levende systemen. Silicium is niet

schadelijk voor cellen: cellen die fluorescent gelabeld werden met silicium quantum dots vertoonden geen sterfte tijdens het experiment, maar bleven zich zelfs delen (figuur 3).[1] Daarnaast is het heel makkelijk om silicium quantum dots te functionaliseren, zoals verderop in dit artikel duidelijk zal worden.

Onderzoeksvragen

De unieke eigenschappen van silicium quantum dots maken duidelijk dat onderzoek naar deze nanostructuren zowel vanuit een wetenschappelijk oogpunt als vanuit de toepassingen gezien zeer interessant is. Er zijn drie belangrijke onderzoeksvragen die een centrale rol spelen in het onderzoek naar silicium quantum dots in het algemeen en in dit onderzoek in het bijzonder. Als eerste is het van belang op zoek te gaan naar de beste synthetische route voor silicium quantum dots. Bij het bepalen van deze optimale route moeten alle aspecten van synthese worden meegewogen: opbrengst, zuiverheid, grootteverdeling, en de duur en complexiteit van de synthese. Als tweede is een zeer belangrijke vraag wat de structuur is van de gesynthetiseerde quantum dots. Hierbij hebben we de grootte, de vorm en de functionalisatie bepaald. Tot slot hebben we een belangrijk deel van het onderzoek gewijd aan het bestuderen van de optische eigenschappen van de gesynthetiseerde quantum dots. Alle bovengenoemde structuureigenschappen hebben een belangrijke invloed op het bovengenoemde kwantum begrenzingseffect en bepalen daarom in sterke mate de fluorescente eigenschappen. Daarnaast kunnen ook concentratie, oplosmiddel en wellicht de temperatuur invloed hebben op de fluorescente eigenschappen. Met het oog op de toepassingen van silicium quantum dots als biologische fluorescente labels willen we graag zo goed mogelijk begrijpen wat de opti-



Figuur 3

BV2 cellen die gelabeld zijn met silicium quantum dots onder een fluorescentiemicroscoop. Hoe hoger de intensiteit, hoe hoger de concentratie quantum dots. In de uitvergroting zijn cellen te zien die beginnen aan de mitose. De silicium quantum dots lijken zich op een specifieke plaats in de cel op te hopen.

sche eigenschappen kan beïnvloeden.

Synthese van quantum dots [figuur 4]

Er zijn twee aanpakken mogelijk om quantum dots te maken. Je kunt ervoor kiezen om een groot kristal van een halfgeleider in kleine stukjes te breken (top-down), of je kunt ervoor kiezen om de quantum dots atoom voor atoom op te bouwen (bottom-up). Natuurlijk ziin er binnen beide aanpakken verschillende manieren om tot het resultaat te komen. Hieronder wordt kort beschreven welke methoden voor silicium gebruikelijk zijn en welke vooren nadelen deze methoden hebben. Daarna zullen we uitleggen welke methode wij gebruikt hebben.



Figuur 4

Schematische weergave van de mogelijke syntheseroutes voor silicium quantum dots. Twee hoofdgroepen zijn de top-down aanpak (bovenste helft) en de bottom-up aanpak (onderste helft).

Bij de top-down aanpak worden silicium wafers afgebroken tot kleine kristallen. Dit kan worden bereikt door uitvoerige ultrasonicatie of met behulp van lasers. De eerste van deze twee methoden was in feite de eerste gerapporteerde methode om fluorescent silicium te produceren. Pas later begreep men dat het kwantum begrenzingseffect hiervoor verantwoordelijk was. Voordeel van deze methode is dat er grote hoeveelheden quantum dots geproduceerd kunnen worden. Het grote nadeel is de zeer brede verdeling van groottes, meestal variërend van 1 nm tot meerdere µm, waarin alle mogelijke fluorescente kleuren vertegenwoordigd zijn. Om een label met één duidelijke kleur over te houden is daarom altijd een scheidingsstap nodig, waarbij de quantum dots op grootte van elkaar worden gescheiden.

Bij de bottom-up aanpak wordt altijd gebruik gemaakt van een silicium verbinding, die reageert tot een silicium quantum dot. Voorbeelden van synthese in oplossing zijn de reductie van SiCl4 en andere halogenides, de oxidatie van Mg2Si en andere Zintl-zouten met broom en de decompositie van organosilanen (difenylsilaan) in superkritische octanol. Daarnaast is het mogelijk silicium quantum dots te maken door pyrolyse van silaan (SiH4). Bij deze methode wordt silaan gedissocieerd door hoge temperaturen in een H2/He gasstroom die met een CO2 laser wordt verhit. Bij een kleine verlaging van de temperatuur vindt nucleatie plaats van kleine siliciumdeeltjes. Deze nuclei kunnen vervolgens bij de juiste temperatuur uitgroeien tot silicium quantum dots van de gewenste grootte. Alle genoemde methodes leveren quantum dots op met een grootteverdeling die ruwweg tussen de 2 en 8 nanometer ligt. Dat komt overeen met fluorescentie die varieert van blauw tot infrarood en is daarom veel te verspreid om in aanmerking te komen als fluorescent label. Het voordeel van de pyrolyse methode ten opzichte van de methodes waarbij de reactie in een oplossing plaatsvindt is wederom dat er grote hoeveelheden quantum dots gemaakt kunnen worden. De ontdekkers hebben gerapporteerd dat ze 200 mg per uur kunnen produceren. Een nadeel van deze methode is dat de geproduceerde quantum dots een geoxideerd oppervlak hebben. Het is bekend dat geoxideerde silicium quantum dots een fluorescentie hebben die sterk verschoven is naar het rode gebied. Zelfs kleine quantum dots van 2-4 nm zenden licht uit met een golflengte van 600 nm of meer. Hierdoor is het aanpassen van de fluorescente eigenschappen door grootteverandering bijna niet meer mogelijk Degenen die pyrolyse gebruiken om silicium quantum dots te maken etsen daarom altijd hun quantum dots in een extra stap met HF/HNO3 om quantum dots te

Deze functionalisatie is voor silicium quan-

krijgen die wel verder te functionaliseren zijn.

tum dots relatief eenvoudig. Er zijn twee mogelijkheden, afhankelijk van het soort atomen op het oppervlak van de quantum dots, direct na synthese. Quantum dots met halogeenatomen op het oppervlak kunnen via reactie met alkyl-carbanionen (bijvoorbeeld van alkyllithium) omgezet worden in silicium quantum dots met alkylgroepen. Silicium quantum dots met waterstofatomen op het oppervlak kunnen via reactie met een alkeen worden omgezet in quantum dots met alkylgroepen. De overige silicium quantum dots worden altijd eerst geëtst met HF/HNO3 om waterstof atomen op het oppervlak van deze quantum dots te krijgen.

Als het gaat om de stabiliteit van de silicium quantum dots zijn koolstofatomen die op het oppervlak aan silicium gebonden zijn (eventueel met zijgroepen) de eerste keus als functionele groep. Uit onze experimenten is gebleken dat quantum dots met koolstofatomen op het oppervlak na meer dan een jaar nog steeds dezelfde fluorescentie vertonen. Andere functionele groepen zijn veel minder stabiel: minder dan een uur voor een waterstof-oppervlak tot ongeveer een dag voor een halogeen-oppervlak.[2]

Uit een vergelijking van de beschreven syntheseroutes blijkt dat alle routes zo hun nadelen hebben. De ideale methode zou natuurlijk snel zijn en veel quantum dots opleveren (in de orde van de pyrolyse-methode), maar deze quantum dots zouden ook allemaal even groot zijn: iets waar geen enkele methode in de buurt komt. Daarom hebben wij een methode gebruikt die voor goud quantum dots al hele goede resultaten heeft opgeleverd: synthese in micellen. Deze micellen zou je kunnen zien als kleine reactoren waarbinnen een silicium quantum dot kan groeien. Hij kan niet groter worden dan de reactor waarin hij groeit. Zo kun je er dus voor zorgen dat alle quantum dots ongeveer dezelfde grootte hebben. Deze methode is vlak voor ons onderzoek ook gepubliceerd voor silicium quantum dots.[3,4] In dit geval hebben we tetraoctylammonium bromide (TOAB) als micel-vormer gebruikt. Het volledige reactieschema is te zien in figuur 4. Het belangrijkste van deze methode is dat het reactiemengsel volledig zuurstofvrij is. Dat hebben we bereikt door het mengsel driemaal te bevriezen, onder fijn vacuüm te brengen (10⁻³ mbar), met zuivere argon te vullen en te ontdooien. Het resultaat van een half jaar sleutelen aan deze methode is veelbelovend: we kunnen hiermee in 3 uur tijd 500 mg silicium quantum dots zonder geoxideerd oppervlak maken met een diameter van 1.57 ± 0.22 nm, een afwijking

van het gemiddelde die ruim 10 keer zo klein is als gerapporteerd voor de andere beschreven methodes. De uitvoerige structuurbepaling is in de volgende paragraaf te lezen.

Structuurbepaling

Een schematische weergave van de gesynthetiseerde quantum dots staat in figuur 5. De gemiddelde diameter van de siliciumhoudende kern is 1.57 nm, en de quantum dots zijn bolvormig. Ze bestaan uit 80-100 siliciumatomen, waarvan er 50-60 op het oppervlak zitten. Het oppervlak is niet geoxideerd, maar bestaat uit alkylgroepen en overgebleven waterstofatomen. Naar schatting 50% van de oppervlaktegroepen is een alkylgroep. Toch blijven deze quantum dots ruim een jaar stabiel, zonder oxidatie. Waarschijnlijk zorgt een 50% oppervlaktedekking voor een voldoende hoge dichtheid vlakbij het oppervlak om de Si-H groepen tegen reactie met zuurstof te beschermen. Dit beeld van onze quantum dots is natuurlijk pas tot stand gekomen na veel experimenten, zoals hieronder beschreven.



Figuur 5

Een model van de silicium guantum dots die we gesynthetiseerd hebben. In dit model bevat het oppervlak nog alleen waterstofatomen.



Figuur 6 TEM microscopie van silicium quantum dots op een koolstof-gecoat koperen raamwerk.



Vacuum Valves



VAT Vakuumventile AG CH-9469 Haag +41 81 771 61 61 Tel +41 81 771 48 30 Fax CH@vatvalve.com Email

Zuiderstraat 30 NL-3434 BH Nieuwegein 030 601 8251 Tel Fax 030 601 8252 Email NL@vatvalve.com



De grootte is bepaald door een TEM-onderzoek (transmissie elektronen microscopie). Doordat silicium een net iets hogere elektronendichtheid heeft dan het koolstof dat gebruikt wordt als rooster, kunnen de kernen van de quantum dots, die uit silicium bestaan, zichtbaar gemaakt worden. Een voorbeeld van silicium quantum dots, zichtbaar gemaakt met TEM is te zien in figuur 6. Door een heleboel quantum dots op te meten hebben we een gemiddelde diameter en een standaardafwijking bepaald.

Met behulp van TEM kan ook de vorm geschat worden. Meer informatie daarover hebben we gekregen uit analyse van de anisotropie in de fluorescentie. Hiervoor hebben we de quantum dots aangeslagen met licht van een laserpuls dat in één richting gepolariseerd was. Vervolgens hebben we alleen gekeken naar fluorescentie-licht met precies dezelfde polarisatie. In het begin was al dat fluorescentie-licht nog op dezelfde manier gepolariseerd, maar na verloop van tijd (een paar honderd ps) waren de quantum dots een beetje gedraaid in de oplossing door rotatiediffusie beweging en was er het fluorescentielicht voor een deel anders gepolariseerd. Deze afname kun je omrekenen naar een afname in anisotropie, wat het verschil tussen beide polarisatierichtingen is. De karakteristieke afnametijd zegt iets over de rotatiesnelheid van de quantum dots. In dit geval was er maar één afnametijd, omdat de quantum dots bolsymmetrisch zijn. Voor iedere andere vorm is er namelijk een verschil tussen twee of zelfs drie van de drie rotatieassen.

Informatie over de functionalisatie hebben we verkregen van verschillende technieken. Met FTIR (Fourier-transformatie infrarood spectroscopie) konden we laten zien dat er geen oxidatie van het oppervlak had plaatsgevonden. Met verschillende NMR-metingen konden we laten zien dat de alkylgroepen covalent gebonden zijn aan het siliciumoppervlak. Met welke koolstofatoom deze groepen zijn gebonden moet nog worden uitgezocht. Tot slot hebben we ook bepaald welk deel van het oppervlak gefunctionaliseerd is. Hiervoor hebben we een computermodel van onze silicium quantum dots gemaakt. Aan de hand van de grootte hebben we het aantal siliciumatomen per quantum dot uitgerekend. We weten dat deze atomen in een diamantrooster zijn ingebouwd. Daarmee konden we een model guantum dot maken van Si81H70, met een bolvorm. Via moleculaire modelering hebben we één voor één de waterstofatomen vervangen door alkylgroepen en steeds

berekend hoe de vrije energie van het deeltje veranderde. Iedere keer dat een alkylgroep aan het deeltje wordt vastgemaakt levert dat een bepaalde bindingsenergie op, omdat de Si-C binding een lagere energie heeft dan de Si-H binding. Op een gegeven moment gaan de alkylgroep elkaar echter in de weg zitten, waardoor de entropie sterk toeneemt. De balans, gelijk aan het moment waarop de vrije energie niet langer afneemt bij een extra alkylgroep, vonden we bij een bedekking van het oppervlak van ongeveer 50%. Blijkbaar is dat voldoende om de quantum dots volledig te stabiliseren.

Fluorescente eigenschappen

Na de structuurbepaling volgt het onderzoek naar misschien wel de belangrijkste eigenschap van de silicium quantum dots: de fluorescentie. Voor dit onderzoek hebben we quantum dots gemaakt met drie verschillende functionele zijgroepen aan de alkylgroepen op het oppervlak. Deze drie soorten quantum dots zijn te zien in figuur 7. Quantum dots met alleen alkylgroepen op het oppervlak vormen de vierde groep, tevens referentiegroep, in dit onderzoek.

De fluorescentie van de quantum dots uit deze referentiegroep is niet beïnvloed door de bijzondere groepen op het oppervlak en is daarom afkomstig van de siliciumkern alleen. Zoals verwacht had deze fluorescentie een zeer smal golflengte- en kleurbereik (270-320 nm, UV-B), aangezien de quantum dots allemaal dezelfde grootte hadden. Deze fluorescentie konden we laten verschuiven naar paars-blauw door de concentratie quantum dots tienmaal te verhogen.

De invloed van de functionele groepen op

Figuur 8

Fluorescentie emissiespectrum van de vier groepen silicium quantum dots. De intensiteit van alle spectra is genormaliseerd om vergelijking mogelijk te maken. De verschillende lijnen zijn in de grafiek benoemd.



FEBRUARI 2008



Figuur 7

Overzicht van de gesynthetiseerde silicium quantum dots om de fluorescentie-eigenschappen te bestuderen. Van boven naar beneden: alkyl-groep (n = 10, 12, 14, 16), azide-groep (n = 3, 6, 11),amino-groep (n = 3, 6, 11) en viologeen-groep (n =5, 8, 11).

de quantum dots is weergegeven in figuur 8. Het is duidelijk dat alle groepen zorgen voor een verschuiving van de fluorescentie naar hogere golflengtes. Voor amino- en viologeengroepen ontstaat er een extra piek in de fluorescentie. We verwachten dat dit komt omdat deze groepen beide in staat zijn een lading (negatief elektron, of positief gat) die vrij beweegt in de siliciumkern op te nemen. Na deze ladingsoverdracht zendt de quantum dot licht uit van een andere kleur: blauwgroen in het geval van aminogroepen en geel in het geval van viologeengroepen. Op een vergelijkbare manier hebben we in een ander onderzoek rode fluorescentie verkregen met

Agenda

De agenda van NEVAC activiteiten wordt ook gepubliceerd op www.nevac.nl. Hier zijn de meest recente aankondigingen en programma's, alsmede mogelijkheden om aan te melden te vinden. Verder kunt u hier ook zelf "flensjes" plaatsen met mededelingen, nieuwtjes, aankondigingen voor congressen etc.

24-28 Maart 2008

Materials Research Society Spring Meeting (San Francisco, CA, USA) Voor meer informatie zie: http://www.mrs.org/s_mrs/sec.asp?CID=6689&DID=174642

18 April 2008 NEVAC-dag '08, TNO Industrie en Techniek, Eindhoven

19-24 April 2008

The Society of Vacuum Coaters, 51st SVC Annual Technical Conference (Chicago, IL, USA) Voor meer informatie zie: http://www.svc.org/

<u>28 april – 2 mei 2008</u>

International Conference On Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF'08, San Diego, CA, USA) Voor meer informatie zie: http://www2.avs.org/conferences/icmctf

11-15 mei 2008

17th Topical Conference on High-Temperature Plasma Diagnostics (Albuquerque, NM, USA) Voor meer informatie zie: http://www.esc.sandia.gov/htpd08/htpd08.html

8 - 13 juni 2008

17th International Conference on Ion Implantation Technology (Monterey, CA, USA) Voor meer informatie zie: http://www.iit2008.com/

29 Juni - 2 Juli 2008

8th International Conference on Atomic Layer Deposition (Brugge, België) Voor meer informatie zie: http://www.ald-avs.org

29 juni - 4 juli 2008

14th International Conference on Solid Films and Surfaces (Trinity College, Dublin, Ireland) Voor meer informatie zie: http://www.icsfs.ie/

22 - 26 September 2008

10th European Vacuum Conference (Lake Ballaton, Hungary) Voor meer informatie zie: http://www.kfki.hu/elftvakuum/evc-jvc/index.html behulp van energie-overdracht van deze quantum dots naar rutheniumcomplexen.

Op naar toepassingen

Het lijkt erop dat we met verandering van functionele groepen de fluorescentie kunnen verschuiven naar bijna iedere gewenste kleur. Daarnaast blijkt daaruit dat het mogelijk is om eenvoudig een heleboel verschillende groepen te bevestigen aan silicium quantum dots. Naast de hier beschreven voorbeelden zijn er in Wageningen zuur-, alcohol-, suikergroepen, aromatische groepen, DNA-fragmenten en eiwitten aan silicium quantum dots bevestigd. Daarmee kunnen silicium quantum dots goed toegepast worden als fluorescente labels. Het zal zeker mogelijk zijn om specifieke receptormoleculen of geneesmiddelen te bevestigen aan quantum dots.

Als alternatief voor functionele groepen om de kleur van fluorescentie te veranderen, kunnen we natuurlijk ook grotere quantum dots maken (zie inleiding). Hiervoor zouden we op zoek moeten naar micellen van andere grootte. Een extra nadeel van grotere quantum dots is dat ze naar verwachting moeilijker kunnen binnendringen in cellen, waar ze als fluorescente labels uiteindelijk terecht moeten komen. Tot slot moeten we ook opmerken dat het gebruik van hogere concentraties om fluorescentie van een andere kleur te krijgen voor toepassingen in vivo niet handig is, omdat de concentratie quantum dots op een specifieke plek binnenin een organisme moeilijk te controleren is.

Conclusie

We hebben een effectieve synthese methode ontwikkeld voor silicium quantum dots die relatief veel niet-geoxideerde quantum dots oplevert, met allemaal dezelfde grootte. Tijdens het beschreven afstudeeronderzoek is deze methode gebruikt om vier verschillende soorten functionele groepen aan silicium quantum dots te bevestigen. Nu de structuur van deze quantum dots bijna volledig bekend is en hun fluorescente eigenschappen onder controle beginnen te komen, is de toepassing van deze quantum dots als fluorescente labels voor o.a. bioimaging een flinke stap dichterbij gekomen.

Dankwoord

Dit artikel is tot stand gekomen naar aanleiding van de NEVAC studentendag in september 2007. Daar zijn onderzoeksresultaten door Evan Spruijt voor een enthousiast publiek gepresenteerd. We willen de NEVAC bedanken voor deze dag en hopen dat veel studenten dit voorbeeld zullen volgen op de volgende studentendag.

Referenties

- [1] Physikalisches Institut Photonics, Universität Münster.
- [2] Li, X.; He, Y., Swihart, M.T., Surface Functionalization of Silicon Nanoparticles

Produced by Laser-Driven Pyrolysis of Silane followed by HF-HNO3 Etching, Langmuir 2004, 20, 4720.

- [3] Wilcoxon, J.P., Samara, G.A., Provencio, P.N., Optical and electronic properties of Si nanoclusters synthesized in inverse micelles, Physical Reviews B 1999, 60, 4, 2704.
- [4] Tilley, R.D., Warner, J.H., Yamamoto, K. Matsui, I., Fujimori, H., Micro-emulsion synthesis of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals, Chemical Communications 2005, 1833.

Built-in process expertise.

Introducing i-Baratron. When your challenges evolve, so do ours. Because we know your business never stands still, we're continually improving our products to meet your ever increasing process needs. That's why chipmakers across the globe rely on us to achieve their advanced manufacturing goals.

Now we've turned our expertise up a notch, with the industry's first true-digital manometer, the new i-Baratron^{*}. Its fully integrated digital engine puts DeviceNet[™] communication, One-Touch Zero[™] push-button control, and exclusive Pin-Point Calibration[™] right at your fingertips. And there's even an application-specific Baratron manometer customized for etch, PVD, or CVD.

It's that kind of deep expertise and dedication to innovation that keeps MKS on top — and makes at least one of life's decisions a little easier for you.

You know it's reliable. It's from MKS. Call us, MKS Instruments, Kalfjeslaan 40, 2623 AJ Delft, at (+31) 15 2569316, or visit us online at www.mksinst.com. www.mksinst.com/baratron



JAARGANG 46/UITGAVE 1



lonenpompen voor UHV-toepassingen tot 10⁻¹² mbar.

Veeleisende hoogvacuümtoepassingen in R&D vragen om efficiënte vacuümproducten en -systemen.

Als specialist in hoog- en ultrahoogvacuüm beschikt Oerlikon Leybold Vacuum over jarenlange en omvangrijke ervaring bij de totstandkoming van vacuümop-stellingen voor ambitieuze onderzoeksopdrachten.

Ionenpompen van Oerlikon Leybold Vacuum werken volgens het diode-principe, waarbij voor edelgassen het pompvermogen is geoptimaliseerd tot 10⁻¹² mbar.

Daarnaast zijn ze uitermate geschikt voor toepassingen waarbij schoon ultrahoogvacuüm is vereist.

Neem vrijblijvend contact met ons op! Uw succes is belangrijk voor ons.



Oerlikon Leybold Vacuum Nederland B.V. Proostwetering 24 N 3543 AE Utrecht

T +31 30 24 26 330 F +31 30 24 26 331 sales.vacuum.ut@oerlikon.com www.oerlikon.com

