

УДК 621.384

## МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ЗОНДОВОЙ НАНОБРАБОТКИ

Куликов Игорь Николаевич, Тетерук Дмитрий Владимирович

*Студенты 4 курса,*

*Кафедра «Электронные технологии в машиностроении»,*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

*Научный руководитель: Цветков Ю.Б.*

*Доктор технических наук, профессор кафедры «Электронные технологии в машиностроении»*

### Введение

В основе работы атомно-силовой микроскопа (АСМ) лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики регистрирующие положение кантилевера (упругой консоли с острым зондом на конце). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Анализируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Дальнейшее развитие АСМ привело к возможности использования его не только в качестве микроскопа, но и как приспособления для нанесения топологического рисунка на поверхность образца.

### Кантилевер

Основные свойства АСМ напрямую зависят от кантилевера – важнейшей составляющей микроскопа.

Кантилевер – это конструкция, состоящая из основания, балки (консоли) и зонда (рис. 9). У разных кантилеверов коэффициент жесткости балки  $k$  варьируется от  $10^{-3}$  до  $10$  Н/м.

Диапазон изменения радиуса закругления  $R$  наконечника зонда (рис. 10) с развитием АСМ изменялся от  $100$  до  $5$  нм. Очевидно, что с уменьшением  $R$  микроскоп позволяет получать изображения с более высоким разрешением. Угол при вершине иглы  $\alpha$  – также немаловажная характеристика зонда, от которой зависит качество изображения. Значение  $\alpha$  в различных кантилеверах меняется от  $20^{\circ}$  до  $70^{\circ}$ ; не трудно заметить, что чем меньше  $\alpha$ , тем выше качество получаемого изображения.

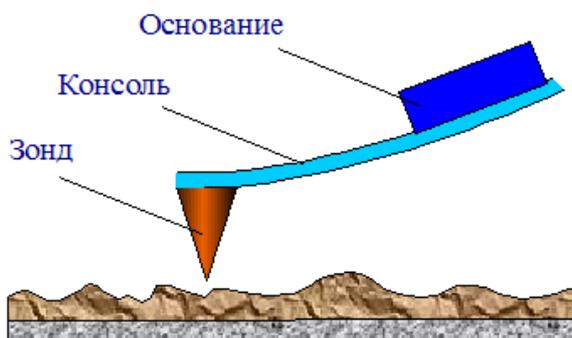


Рис. 9. Конструкция кантилевера

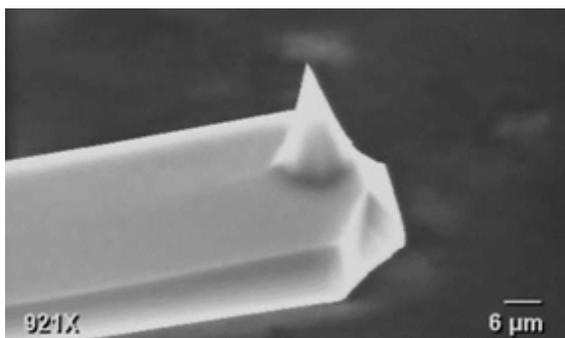


Рис. 10. Зонд АСМ

### Механическое воздействие

С момента своего изобретения АСМ не был приспособлен для воздействия на поверхность. Однако при сканировании органических подложек контактным методом на образцах оставались повреждения, вызванные движением зонда по их поверхности. Данный факт и навел инженеров на мысль об использовании АСМ не только в качестве микроскопа, но и как устройства для модификации рельефа поверхности подложки.

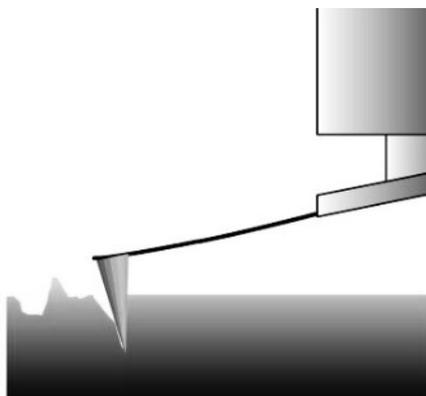


Рис. 3. Механическое воздействие

Механическое воздействие – наиболее простой в реализации метод, при котором зонд микроскопа перемещается по поверхности подложки с

достаточно большой силой прижима (до 100 мкН), так что на подложке или лежащем на ней слое резиста (как неорганическом, так и органическом) формируется рисунок в виде углублений (царапин) (рис. 3).

Разделяют два основных типа контактного метода: статический (рис. 4) и динамический (рис. 5).

При статическом режиме происходит непрерывный контакт зонда с поверхностью. Различают следующие статические методы сканирования поверхности:

- Метод постоянной высоты – кантилевер поддерживается на постоянной высоте. Отклонения зонда отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

- Метод постоянной силы – величина изгиба кантилевера поддерживается в процессе сканирования постоянной при помощи системы обратной связи. Вертикальные смещения сканера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

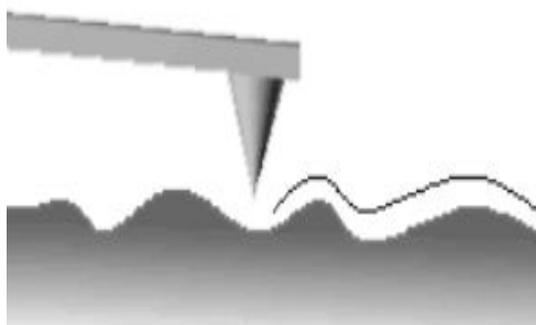


Рис. 4. Статический режим

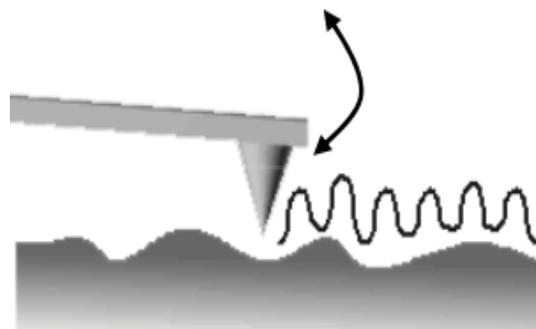


Рис. 5. Динамический режим

- Контактный метод рассогласования – сигнал рассогласования системы обратной связи, возникающий в процессе сканирования с использованием метода постоянной силы содержит дополнительную информацию относительно рельефа поверхности (перемещение кантилевера). Он может быть использован для более полного воспроизведения рельефа.

- Метод латеральных сил – при сканировании гладкой поверхности с участками, имеющими различные коэффициенты трения, угол скручивания меняется на каждом участке. Данный метод позволяет различать области с переменными коэффициентами трения.

- Отображение сопротивления растекания – между зондом и подложкой создается напряжение, и проводятся измерения результирующего тока через образец в зависимости от положения зонда одновременно с получением данных о рельефе по методу постоянной силы.

Один из примеров статического воздействия зонда на поверхность с целью формирования топологического рисунка является наногравировка (рис. 6). Эта технология нанолитографии достаточно проста, однако у нее

есть определенные недостатки. При формировании наноканавки случайные торсионные изгибы кантилевера приводят к краевым неоднородностям рисунка. Кроме того, предварительное и последующее после нанолитографической операции сканирования приводят к сдвиговым искажениям линии.

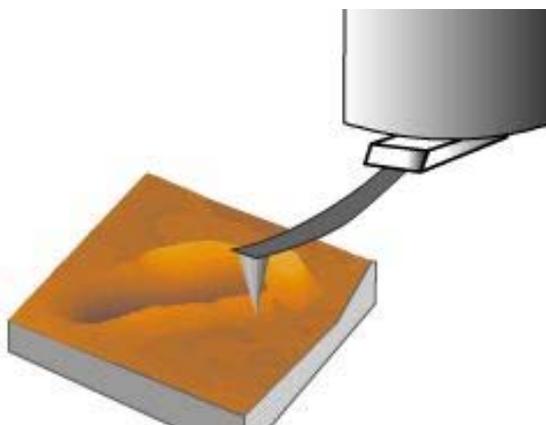


Рис. 6. Наногравировка

Особенность динамических контактных методик заключается в том, что одновременно с зондом в колебательном состоянии находится и прилегающая к нему область поверхности образца. При этом поверхность образца может колебаться не только в нормальном, но и в латеральном (боковом) направлении, а кантилевер может колебаться не только на основной резонансной частоте, но и на высших гармониках.

Данные методики позволили существенно уменьшить нежелательное механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования, а также значительно увеличить срок службы кантилеверов. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов: контактная жесткость, модуль Юнга и другие физические параметры поверхности образца.



Рис. 7. Пример изображения, сформированного методом наночеканки

Примером динамического режима воздействия на поверхность может служить наночеканка (рис. 7). Модификация поверхности происходит за счет формирования углублений на поверхности образца колеблющимся зондом, при этом используется прерывисто-контактный метод сканирования. Такой метод нанолитографии исключает сдвиговые искажающие воздействия, решает проблему торсионных искажений и позволяет производить визуализацию сформированного рисунка без серьезного воздействия на поверхность подложки или резиста.

Главным недостатком метода механического воздействия является высокая степень износа вершины зонда, что приводит к неконтролируемому воздействию на подложку, уменьшению разрешения и ухудшению сканирующих свойств кантилевера. Существуют методики создания защитных покрытий на поверхности вершины (в том числе и алмазных), но они слишком дороги и непригодны для массового производства.

### Dip-Pen («Перьевая ручка»)

В данном методе на наконечник АСМ наносится тонкий слой молекул – «чернил», которые могут быть перенесены на поверхность подложки во время контакта с зондом (рис. 8). Таким образом, можно сформировать рисунок из различных молекул – неорганических, органических, биомолекулярных, полимерных соединений на поверхности различных материалов.

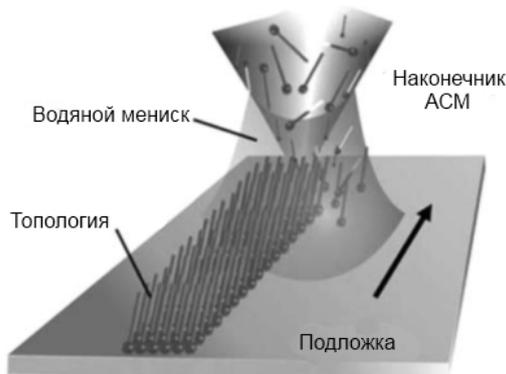


Рис. 8. Технология Dip-Pen

Предел разрешения Dip-Pen зависит от физического размера наконечника. В самом простом случае наконечник может состоять из наносимого материала (например, золото), который переносится на подложку путем приложения напряжения или непосредственного соприкосновения за счет капиллярных эффектов.

Существует 2 режима нанесения.

Во-первых, посредством капиллярных эффектов и взаимодействия воды и наконечника АСМ стало возможно использование водяного мениска, который формируется между наконечником и воздухом и которым можно контролировать перемещение молекул с наконечника на подложку.

Во-вторых, можно использовать «чернила», которые взаимодействуют с подложкой на молекулярном уровне. Стеkanie молекул с наконечника происходит за счет сил молекулярного притяжения между молекулами. Благодаря хемосорбции и самоорганизации молекул (рис. 9) на подложке формируются высокостабильные наноструктуры.



Рис. 9. Самосборка молекул

С помощью самоорганизации молекул можно создавать микрочипы с внедренными наноструктурами, которые могут включать в себя различные компоненты, вплоть до биомолекулярных соединений типа пептиды и ДНК.

Принцип самоорганизации молекул заключается в следующем. Самоорганизованный монослой – это слой, организованный из амфифильных молекул, то есть молекул, одновременно состоящих из гидрофильных (хорошо смачиваемых водой) и гидрофобных (плохо смачиваемых водой) радикалов (рис. 10). При этом на подложке остается основная группа, состоящая из гидрофильных радикалов, а в «хвостовой» части – функциональная группа.

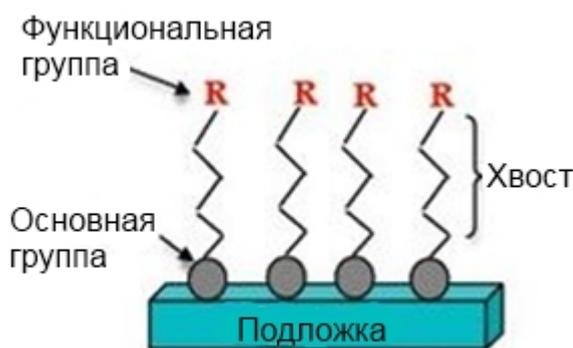


Рис. 10. Самоорганизованный монослой

связи стабильны при различных температурах, растворителях и т.д.

Одним из преимуществ технологии Dip-Pen является то, что нанесение может происходить при атмосферном давлении.

С помощью данной технологии можно получать разрешение вплоть до 5 и даже 1 нм – в зависимости от скорости диффузии и молекулярного состава «чернил», скорости движения зонда и т.п. Однако технология имеет следующие пределы: нанесение начинается касанием и заканчивается поднятием наконечника, что очень сильно тормозит весь процесс. Высота получаемого рельефа достигает всего нескольких молекулярных слоев за одно нанесение. Если необходимо нанести рисунок на большую площадь, то зонд нужно постоянно смачивать в «чернилах», что существенно увеличивает время нанесения рисунка.

При применении различных кантилеверов возможно получить разрешение дорожек до 10 нм, а расстояния между ними – до 5 нм. Очевиден тот факт, что разрешение зависит от остроты наконечника, скорости движения, физических свойств осаждаемых молекул.

Высокое разрешение позволяет не только производить выравнивание шаблонов с нанометровой точностью, но и наносить рисунки разными «чернилами» на уже существующую топологию, например, полученную после фотолитографии, в результате чего образуются многослойные трехмерные изображения (рис. 11).

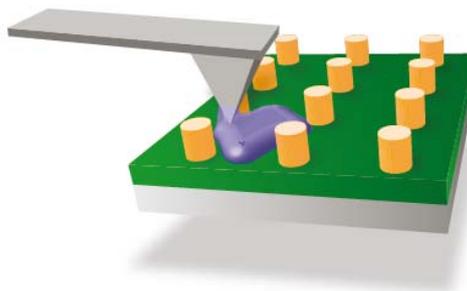


Рис. 11. Многослойное изображение

Еще одно усовершенствование технологии Dip-Pen – создание массива кантилеверов (рис. 12) – позволило конкурировать ей с такими популярными методами, как электронная фотолитография и наностамповка. Сначала для формирования топологии использовался только один зонд, теперь же появилась возможность использовать целые серии из кантилеверов, общее число которых достигает на сегодняшний день до 55000 на квадратном сантиметре.

Существует возможность прикладывать силу как ко всему массиву кантилеверов, так и непосредственно к каждому, реализуя идею наноплоттера – создание многослойных, различных по своему составу и размерам структур.

Высокое разрешение, достаточно низкие требования к внешней окружающей среде, адаптивность к материалу, низкая стоимость по сравнению с другими методами – все это является преимуществами при

формировании прототипов, которые невозможно воспроизвести другими методами.

Таким образом, Dip-Pen – одна из самых перспективных технологий формирования топологического рисунка.

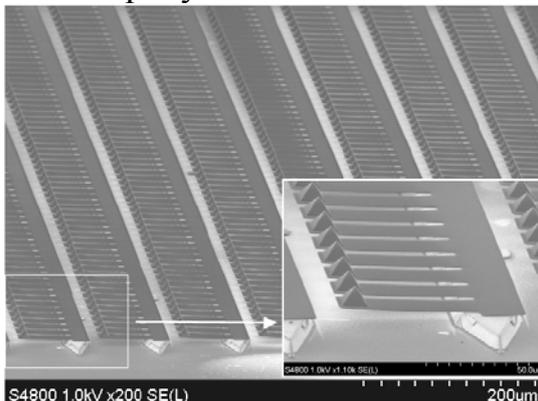


Рис. 12. Массив кантилеверов

### Локальное анодное окисление

Кремний активно реагирует с кислородом, быстро образуя тонкую пленку оксида кремния. Чтобы продолжить оксидирование молекулам кислорода необходимо диффундировать сквозь замедляющий данный процесс слой оксида и вступить в реакцию с атомами кремния.

При локальном оксидировании (рис. 13) рисунок из диоксида кремния формируется на кремниевой подложке с помощью наконечника АСМ. Напряжение между зондом и подложкой (около  $10^9$  В/м) вызывает диффузию ионов гидроксидной группы и их передвижение из водяного мениска на поверхность кремния, где образуется оксид.

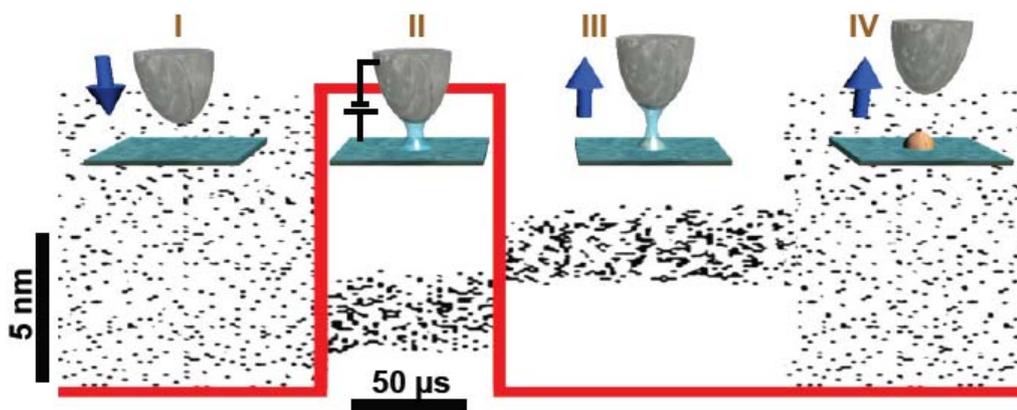


Рис. 13. Локальное анодное окисление

В условиях окружающего воздуха или другой влажной среды поверхности образца и зонда покрыты слоем адсорбированной воды. Когда зонд приближается к поверхности достаточно близко, эти слои приходят в контакт, и под действием капиллярных сил образуется водяной мениск. При приложении разности потенциалов на границе вода-поверхность, в воде и на

зонде инициируется электрохимическая реакция. Если поверхность заряжена положительно, то зонд и поверхность вступают в электрохимическое взаимодействие как катод и анод соответственно. Окисел начинает расти в точке подложки строго под зондом (рис. 14).

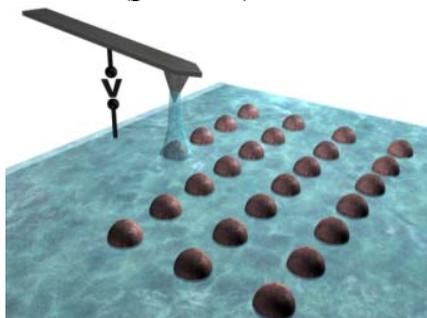


Рис. 14. Формирование топологии

Разрешение получаемого рисунка зависит от скорости движения кантилевера, разности потенциалов и расстояния от зонда до поверхности и т.п. (рис. 15).

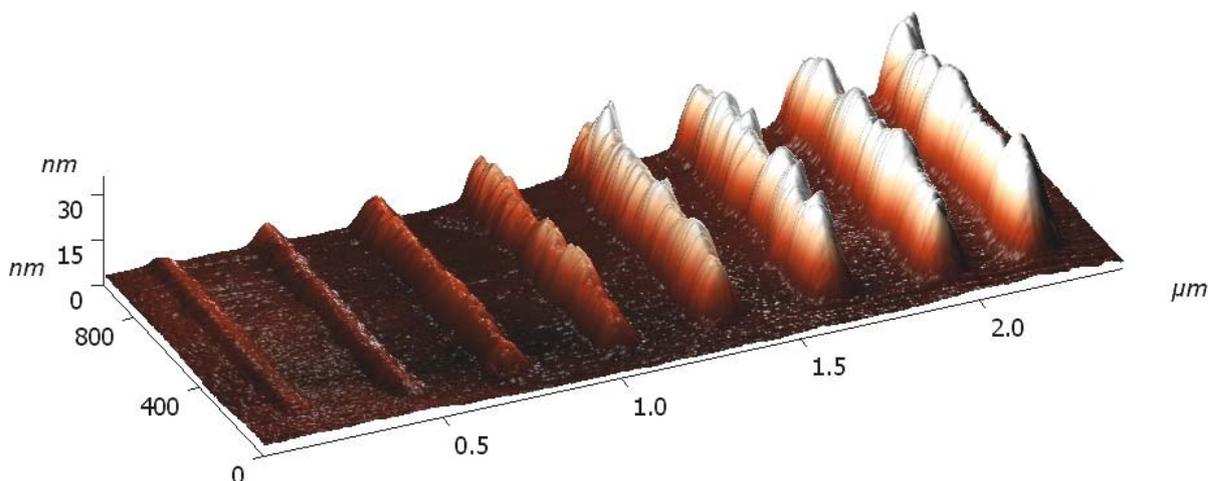


Рис. 15. Зависимость разрешения от скорости движения кантилевера, расстояния от зонда до поверхности и прикладываемого напряжения

### Электрическая нанолитография

Метод электрической нанолитографии (ЭНЛ) (рис. 16) является общим случаем «чернильной» нанолитографии, который включает в себя как плюсы технологий Dip-Pen и локального анодного окисления, так и их минусы.

В данном методе молекулы переносятся с наконечника АСМ также как и в Dip-Pen с той разницей, что между зондом и подложкой подается напряжение, и непосредственно под наконечником происходит электрохимическая реакция. Чтобы прекратить нанесение линии необходимо уменьшить напряжение до 0; при этом водяной мениск сохраняется.

ЭНЛ обеспечивает точную доставку «чернил» за один этап. Поверхность под наконечником сначала подготавливается с помощью электроокисления для адсорбции молекул, «перетекающих» с зонда.

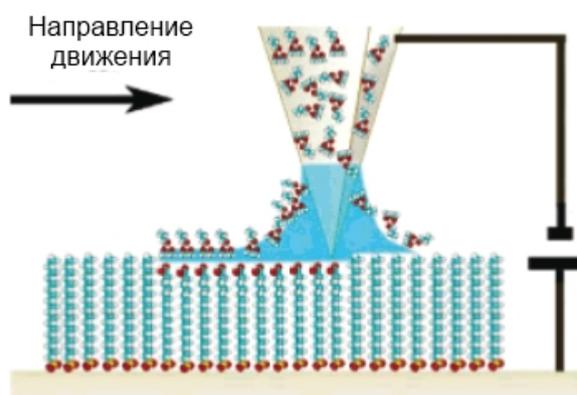


Рис. 16. Электрическая нанолитография

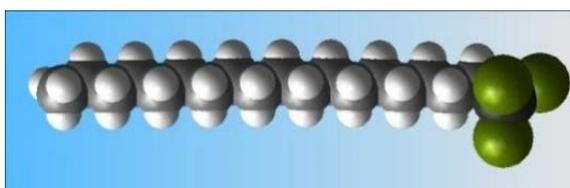


Рис. 17. Молекула

Далее происходит перемещение молекул, химическая реакция и организация молекул на поверхности. Например, при подаче напряжения между кремниевой подложкой с самоорганизованным монослоем из октадецилтрихлорсилана (ОТС –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ , рис. 17) и наконечником АСМ происходит электрохимическое превращение основной метильной группы в гидрофильную карбоксильную  $[-\text{COOH}]$ , (ОТСох).-В то время как при DPN на подложку сначала наносят слои ОТСох в специальном растворителе, содержащем данные молекулы, которые потом самоорганизуются на окисированных областях. В ЭНЛ благодаря электрохимической реакции этот процесс происходит в один этап – это дает преимущество над Dip-Pen и выигрыш во времени.

### Нагреваемый зонд

Наиболее перспективным методом нанесения топологии на поверхность является использование нагреваемого зонда (рис. 18). Главная идея метода заключается в том, что зонд определенной формы разогревается и создает рельеф путем механического воздействия на поверхности подложки. Разогрев может производиться как лазерным излучением, так и классическим резистивным методом. Последние исследования показали, что нагреваемая область зонда может быть ограничена 2 нм, а температура может достигать  $500^\circ\text{C}$ .

Также термический метод широко применяется в технологии Dip Pen. Это связано с тем, что при нагревом кантилевера «чернила» становятся более текучими и легко переносятся на поверхность образца. Благодаря этому удается получить более высокое разрешение по сравнению с холодными кантилеверами.

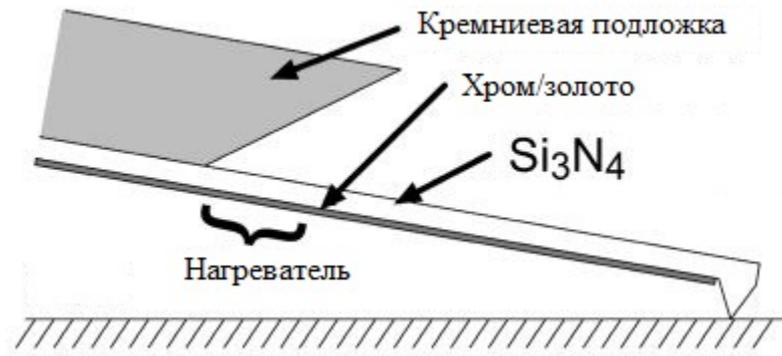


Рис. 18. Нагреваемый зонд

## Литература

1. YuguangCai, Benjamin M. Ocko Electro Pen Nanolithography // *Jacs Articles*. – 2005. – №127. – С.16287-16291.
2. YuemingHua Materials and methods for nanolithography using scanning thermal cantilever probes – 2008.
3. Schubert U.S., Wouters D. Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices // *Angewandte Chemie* – 2004. – №43. – С. 2480-2495.
4. В.Л.Миронов. - Основы сканирующей зондовой микроскопии // Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений.: Нижний-Новгород, 2004.
5. Дедков Г.В., Канаметов А.А., Дедкова Е.Г. – Электростатические и ван-дер-ваальсовы силы в воздушном контакте зонда атомно-силового микроскопа с проводящей поверхностью // *Журнал технической физики* – 2009, т. 79, вып.12, С. 79-85.
6. Amar S. Basu, Shamus Mc Namara, Yogesh B. Gianchandani – Scanning thermal lithography: Maskless, submicron thermo chemical patterning of photoresist by ultracompliant probes // *American Vacuum Society* – 2004 – №22. – С. 3217-3220.
7. Takumi Ogino, Shinya Nishimura, Jun-ichi Shirakashi – Sub-20 nm Scratch Nanolithography for Si Using Scanning Probe Microscopy // *Jpn. J. Appl. Phys.*: 2007. – №46. – С. 6908 – 6910.
8. G. Ortega-Cervantez, G. Rueda-Morales, J. Ortiz-Lopez – CVD growth of carbon nanotubes on catalyst patterns generated with AFM lithography // *Materials in Electronics* – 2007. – №18. – С. 1163 – 1166.
9. Seunghun Hong, Jin Zhu, Chad A. Mirkin – Multiple Ink Nanolithography: Towarda Multiple – Pen Nano – Plotter // *Science* – 2009. – №286. – 523 – 525.
10. ChadA.Mirkin, SeunghunHong, LinetteDemers – Dip-Pen Nanolithography: Controlling Surface Architectureonthe Sub-100 Nanometer Length Scale // *CHEMPHYSICHEM* – 2001. – №2. – С. 37 – 39.
11. Yan Li, Benjamin W. Maynor, and Jie Liu – Electrochemical AFM “Dip-Pen” Nanolithography // *Journal of the American Chemical Society* – 2001. – №123. – С. 2105 – 2106.
12. Булатов А.Н., Неволин В.К., Строганов А.А. – Локальная модификация поверхности пиролитического графита методами туннельной литографии.: 2004.
13. Held R., Heinzl T., Studerus P., Ensslin K. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope // *Physica*. 1998. V. E. No 2. P. 748 – 752.
14. S. C. Minne, J. D. Adams, S. R. S. C. Minne, J. D. Adams, S. R. Manalis – Sub-Micron Lithography with the Sub-Micron Lithography with the Atomic Force Microscope // *Quate Group, Stanford University*.
15. <http://www.ntmdt.ru/>