

**Московский Ордена Ленина, Ордена Октябрьской Революции и
Ордена Трудового Красного Знамени
Государственный Университет имени М.В.Ломоносова**

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.В.Лукашин

А.А. Елисеев

Москва 2007

Введение

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физический отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях.

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов, полупроводников, полимерных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, то есть от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки.

1. Классификация методов получения наноматериалов

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде пленок или включений различные матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферритмагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. Наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц, принято считать следующие:

1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.
2. Высокая химическая однородность. Однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.
3. Монодисперсность. Так как свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

Однако выполнение этих условий при синтезе наночастиц не всегда оказывается обязательным. Например, растворы поверхностно активных веществ (мицеллярные структуры, пленки Ленгмюра-Блоджетт, жидкокристаллические фазы), являются термодинамически стабильными и тем не менее служат основой для формирования разнообразных наноструктур.

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур: подход «сверху вниз» (bottom-up) характеризуется ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы, относящиеся к группе «снизу вверх» (top-down), основаны на “дроблении” частиц до наноразмеров (рис. 2.1).

Другая классификация является очень условной и предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. Согласно этой классификации методы синтеза наночастиц подразделяют на химические и физические, а иногда выделяют еще и механические. Однако четкой границы между этими группами методов не существует. К чисто химическим методам можно отнести такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров, не подвергающихся сильным воздействиям, например, испарению.

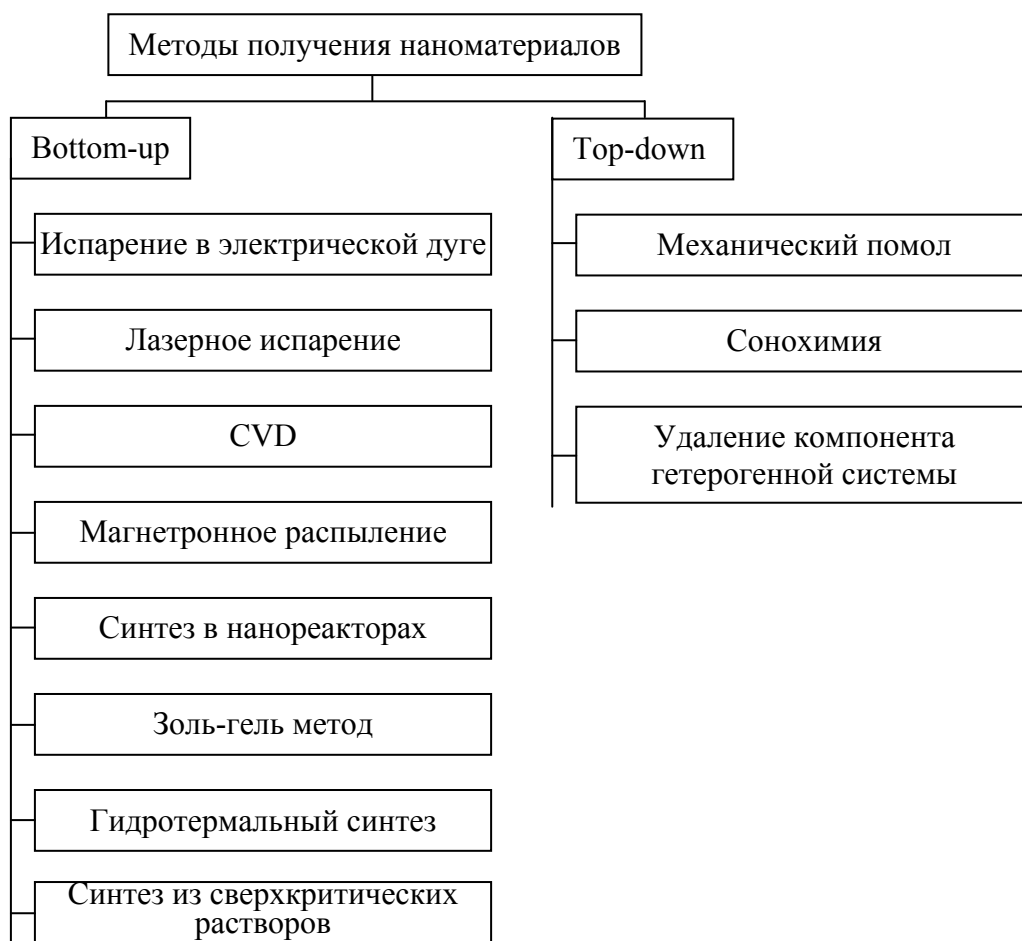


Рис. 2.1. Методы получения наноматериалов.

Примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. Особое место занимают методы, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, например, ультразвука или микроволн. С одной стороны, микроструктура получаемых в ходе воздействия наноматериалов во многом определяется параметрами физического воздействия: частотой, интенсивностью и так далее. Однако это воздействие в первую очередь инициирует прохождение в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь, химических реакций, что и приводит к формированию материала с особенной микроструктурой, фазовым составом, уникальными функциональными свойствами. Следует отметить, что зачастую получить материал, обладающий такими свойствами, не используя соответствующее «физическое» воздействие, невозможно. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе – физико-химической. В эту группу также включают сольвотермальный синтез, синтез в сверхкритических растворителях, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста

наночастиц или пленок из газовой фазы, например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), рост наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл.

Отдельно следует упомянуть методы, которые традиционно относят к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов, чисто физические методы, не предполагают образования новых соединений из прекурсоров в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при росте наноструктур, безусловно, образуются. В качестве примеров можно привести молекулярно-лучевую эпитаксию и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить различные химические реакции, что, например используется для получения оксидных наночастиц, которые синтезируют в присутствии кислорода.

Кроме того, очевидно, к физическим методам получения наноструктур следует отнести различные разновидности литографии. Современные литографические технологии позволяют получать полупроводниковые транзисторы размером около 45 нм, и эта область очень быстро развивается в связи с тенденцией к минитюаризации элементов электронных схем. В отличие от приведенных выше примеров, литография является примером подхода «сверху вниз». Следует отметить, что в настоящий момент подход «сверху вниз» является наиболее надежным для создания элементов памяти компьютеров и электронных схем, так как позволяет прецизионно контролировать размер и расположение всех элементов и создавать из них большие массивы. Использование подхода «снизу-вверх» кажется перспективным, так как с помощью процессов самосборки можно также создавать достаточно большие массивы из одинаковых элементов, причем размер этих элементов может быть гораздо меньше, чем предел литографии в настоящее время. Однако использование самосборки имеет по меньшей мере один недостаток – неизбежное с точки зрения термодинамики наличие дефектов упаковки элементов.

Другими примерами подхода «сверху вниз» являются механический помол и механохимический синтез. Помол широко используется для измельчения частиц, хотя зачастую их конечный размер, строго говоря, находится не в «нано-» (1-100 нм) а в субмикронном (100-1000 нм) диапазоне. Кроме того, с помощью механического воздействия можно получать новые соединения, синтез которых с помощью обычных химических методов сильно затруднен.

Данное пособие посвящено рассмотрению лишь некоторых современных химических методов получения наноструктур из неорганических материалов, позволяющих достичь высокой однородности наночастиц по размеру.

Газофазный синтез.

Газофазный синтез представляет собой метод, основанный на испарении металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или на ней. Изучение испарения Zn, Cd, Se, As, Ge, Si, ZnO, SnO₂ в вакууме, водороде, азоте и углекислом газе показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомной массы газа.

Установки, использующие принцип испарения-конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала, методом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Испарение металла может происходить из тигля или металл может поступать в зону нагрева и испарения в виде проволоки, впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электроннолучевым нагревом. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в струе плазмы.

Газофазный синтез позволяет получать кластеры и наночастицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением около 1000-1500 Па, затем выводят в высоковакуумную камеру (примерно 10^{-5} Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре.

Существуют основные закономерности образования наночастиц при газофазном синтезе:

1. Образование частиц происходит в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа. Внутренняя граница зоны находится вблизи испарителя, а внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении 100-1000 Па, она находится внутри реакционной камеры диаметром $\geq 0,1$ м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.
2. Размер наночастиц быстро увеличивается при увеличении давления газа, а при высоких давлениях 1000-10000 Па происходит формирование наночастиц некоторого равновесного размера, практически не зависящего от давления в камере.

3. При переходе от менее плотного газа-носителя к более плотному при одном и том же давлении происходит увеличение размера частиц в несколько раз.

Газофазный метод активно используется при получении углеродных нанотрубок и фуллеренов. Один из способов состоит в испарении мишени, представляющей собой сплава металла с графитом с помощью лазерного луча в атмосфере аргона при повышенном давлении и температуре около 1200 °С (Рис. 3.1). Испарившиеся частицы углерода переносятся потоком аргона в низкотемпературную область и осаждаются на охлаждаемый водой медный коллектор.

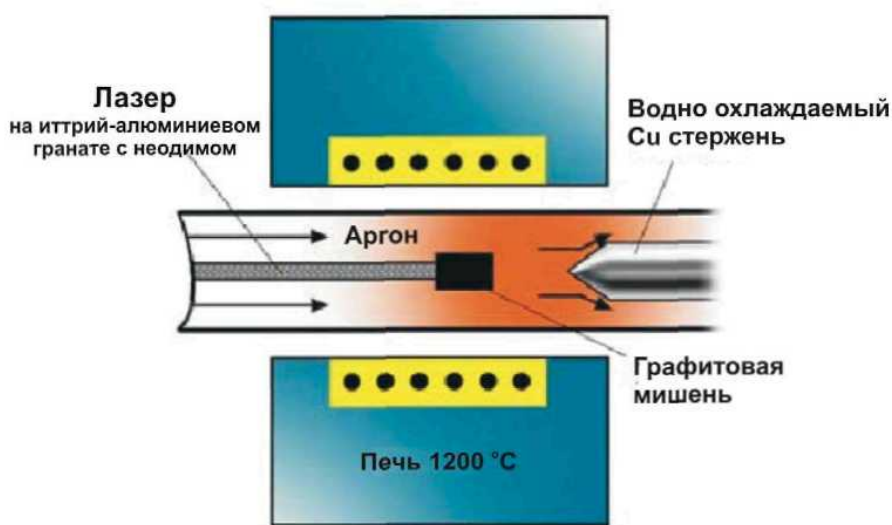


Рис.3.1. Схема установки лазерной абляции для получения углеродных нанотрубок.

Оптимальные условия получения нанотрубок реализуются в дуговом разряде при использовании электролизного графита в качестве электродов. Распыление графита осуществляется при пропускании переменного тока 100 – 200 А с частотой 60 Гц, при напряжении 10-20 В. Испарившийся графит попадает в камеру, заполненную He, давление которого составляет от 100 до 500 торр, и осаждается на поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой. Из обработанного и промытого порошка можно выделить до 10% фуллеренов и нанотрубок.

Модификации газофазного метода включают химическое осаждение из газовой фазы (CVD, разд. 2.5.3), распылительную сушку, аэрозольный метод, парофазное разложение и т.д. В основе всех этих методов лежит обеспечение перевода прекурсора осаждаемого вещества в газовую фазу. Например, метод парофазного разложения используется для получения наночастиц железа (пирофорное железо) испарением пентакарбонила железа, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в токе CO с последующим разложением при температурах 200 – 600°C. Размер и фазовый состав формируемых наночастиц

определяется как температурой синтеза, так и скоростью подачи прекурсора и расхода газа-носителя (Рис.3.2).

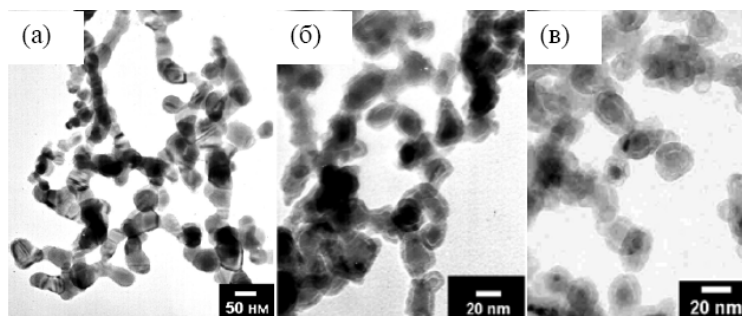


Рис. 3.2. Микрофотографии наночастиц, полученных парофазным разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре 600°C . а) расход газа $Q=400\text{ см}^3/\text{мин}$, Fe_3C ; б) $Q=1600\text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$; в) $Q=4000\text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}$.

2. Механохимический, детонационный синтез и электровзрыв.

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, при которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ. Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходит не в течение всего времени пребывания в реакторе, а только в момент соударения частиц.

Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, которые затем используются для изготовления керамики и различных композитов.

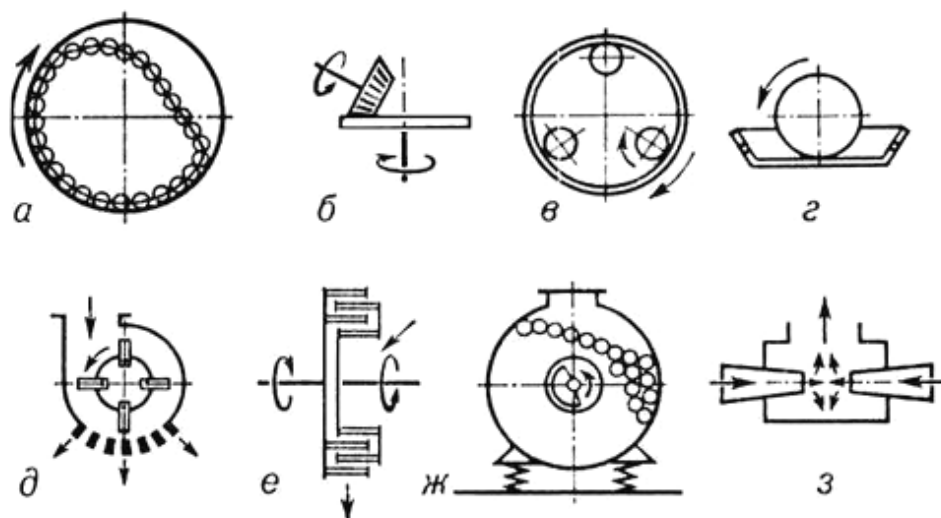


Рис. 4.1. Схемы мельниц: а) барабанной, б) роликовой, в) кольцевой, г) бегуны, д) молотковой, е) пальцевой дезинтегратор, ж) вибрационной, з) струйной

Для размол и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рис. 4.1). При этом средний размер частиц получаемых порошков варьируется от 5 до 200 нм.

Механохимический синтез позволяет получить нанокристаллические карбиды TiC, ZrC, VC и NbC из смесей порошков металлов и углерода. Карбиды образуются в процессе размол порошков в шаровой мельнице в течение 4-12 часов. После 48 часов размол образуются наночастицы размером около 7 нм.

Для получения нанокристаллических алмазных порошков можно использовать ударно-волновую обработку. При этом смесь графита с металлами подвергают воздействию ударной волны, давление которой может достигать нескольких десятков гигапаскалей. Размер наночастиц формирующихся под воздействием ударной волны составляет около 4 нм. Более технологичным подходом, для получения алмазных

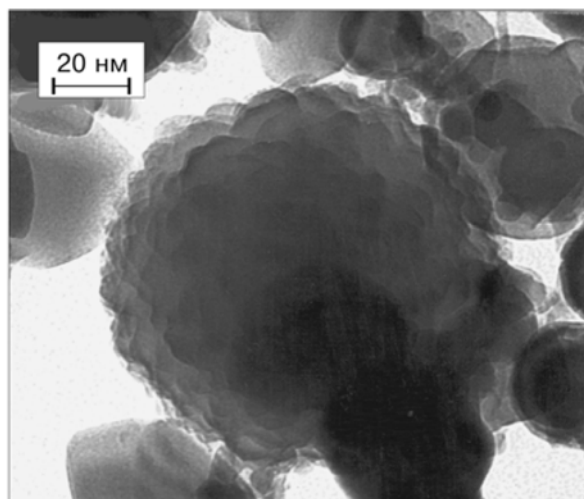
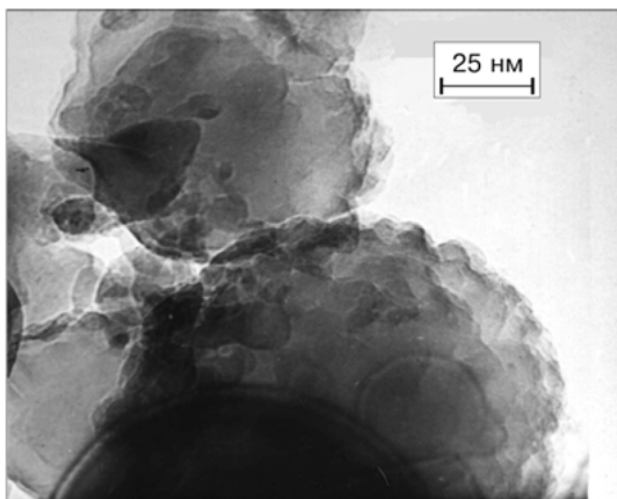


Рис. 4.2. Микрофотографии наночастиц алюминия с блочной структурой, полученных электрическим взрывом в охлажденном газе.

порошков является взрыв органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Наночастицы некоторых металлов могут быть получены электрическим взрывом при воздействии на металлический проводник импульса большой мощности. Этот метод позволяет получать агрегированные нанопорошки со среднеповерхностным диаметром частиц в интервале от 10 до 100 нм, причем понижение температуры газовой среды ограничивает процессы объединения кластеров. Дисперсность порошка зависит от параметров электрического взрыва и обратно пропорционально диаметру проводника. Результаты просвечивающей электронной микроскопии нанопорошков показывают, что формируемые наноструктуры обладают ярко выраженной блочной структурой (рис. 4.2).

3. Нанолитография

Альтернативой матричному синтезу наноструктурированных материалов и композитов являются методы нанолитографии. На данный момент под термином “литография” понимают метод подготовки поверхности путем использования некого шаблона, который определяет структуру конечного объекта.

Метод литографии (от греческих «*lithos*» — камень и «*grapho*» — пишу, рисую) был разработан в 1798 году Алоизием Зенефельдером в Богемии. Это была первая принципиально новая техника печати после изобретения гравюры в XV веке. Метод печати был основан на использовании специального камня или металлической пластины, на поверхность которого жиром наносили рисунок. Литографический камень обрабатывали кислотой, причем протравливались только те места, куда не был нанесен жир. Впоследствии на пластину (вскоре замененную валиком) наносили краску, которая покрывала только непротравленные участки, после чего пластину прижимали к бумаге. Метод сделал возможным тиражировать единожды нанесенный рисунок в большом количестве экземпляров, что в свое время позволило значительно увеличить количество выпускаемой печатной продукции.

Позднее термин «литография» приобрел более широкое значение. В первую очередь это определялось экспоненциальным ростом производительности вычислительной техники и количеством вычислительных машин на базе полупроводниковых транзисторов, а, следовательно, и необходимостью создания универсального метода, позволяющего в больших количествах производить однотипные планарные структуры на поверхности кремния или других полупроводниковых кристаллов. В данном контексте термин «литография» обозначает ключевую технологию массового производства микросхем с использованием масок в качестве шаблона, полностью определяющего последовательность структур на поверхности полупроводника.

Развитие метода литографии сегодня ориентировано на создание топологического рисунка на поверхности монокристаллических кремниевых пластин. Учитывая размеры современных транзисторов (~200 нм, технология 0,09 мкм) можно говорить о технологии “нанолитографии”. Дальнейшее развитие микроэлектроники предполагает использовать литографические схемы для производства вычислительных машин вплоть до 2009 г (выпуск процессора по 32-нанометровой технологии). На настоящий момент уже существуют экспериментальные литографические установки, позволяющие достигать разрешения ~ 30 нм.

Общий принцип литографии фактически независим от размеров наносимых элементов и сохраняется неизменным на протяжении последних 50 лет. Технологическая схема литографических устройств для создания нано- и микроструктур включает источник излучения, оптическую систему, позволяющую сформировать нерасходящийся пучок, маску, оптическую фокусирующую систему и подложку с нанесенным фоторезистом (рис. 5.1). Время экспозиции (выдержка) определяется материалом резиста и типом используемого излучения. Для проявления топографического рисунка подложку обрабатывают «проявителем», который вымывает определенные участки резистивной пленки. Полученные таким образом подложки используют для нанесения различных материалов в полости резиста или вытравливания областей подложки, не покрытых защитным слоем.

Источник излучения: Большинство методов перенесения рисунка с маски на подложку основаны на применении проекционных схем с использованием излучения или потока частиц в качестве фактора, модифицирующего поверхность образца. Поэтому значительная часть установок нанолитографии включает в себя источник когерентного излучения или элементарных частиц с узким распределением по энергиям.

Маска: Для направленного воздействия на подложку также необходима система, позволяющая контролировать интенсивность воздействия (освещенность, плотность потока частиц или прилагаемое давление) в зависимости от координаты поверхности. Обычно в качестве подобных устройств выступают «маски» – шаблоны, определяющие, какая часть подложки будет подвержена экспонированию, а какая нет. Простейшим примером такого шаблона является пластина с прорезями, выполненная из непрозрачного для используемого излучения материала.

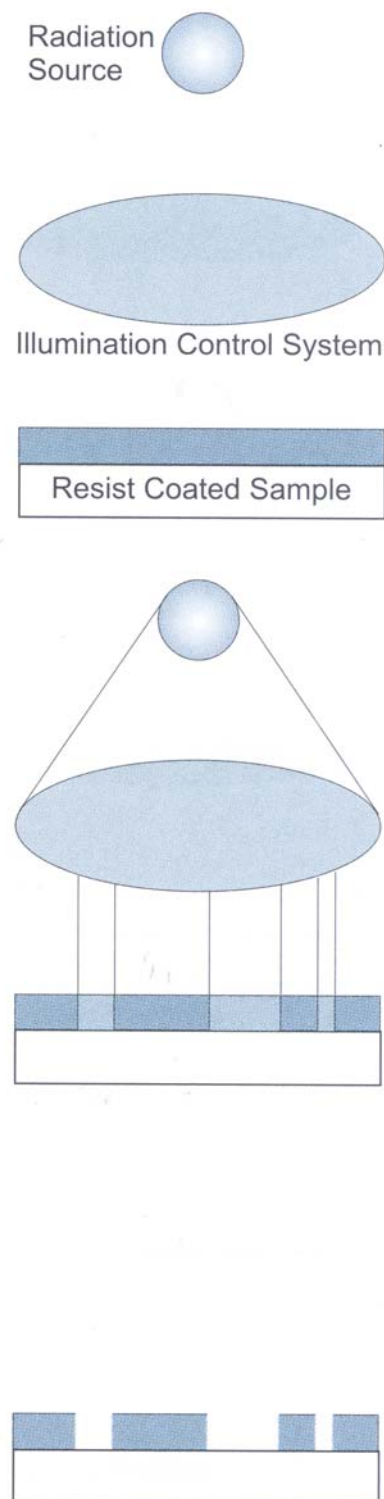


Рис. 5.1. Принципиальная схема литографии (приведена схема с применением источника, маски и “позитивного” резиста)

Необходимость увеличения плотности элементов микроэлектроники на единичную площадь привела к созданию сложных систем масок и оптических устройств, позволяющих увеличить разрешающую способность метода.

Резист: Поскольку большинство материалов, используемых в современной микроэлектронике малочувствительны к излучению или потоку частиц, для лучшей репликации рисунка на поверхность подложки наносят фоточувствительный материал, называемый резистом. Свет взаимодействует с резистом, вызывая изменение его структуры или состава, что позволяет создать рельеф на поверхности подложки растворением экспонированной (или наоборот, неэкспонированной) части резиста. Таким образом, по типу влияния излучения на материал резисты делят на «позитивные» и «негативные». При использовании «позитивного» фоторезиста проявителем вымываются освещенные участки, в случае «негативного» – затененные.

3.1. Классификация методов литографии.

Так как тип используемого воздействия во многом определяет схему всего литографического процесса, включая материалы и схемы оптических систем, требования к маскам, подложкам и проч., классификацию литографических методов обычно проводят именно по этому параметру. Различают следующие методы литографии:

- оптическая литография
- электронно-лучевая литография
- ионно-лучевая литография
- литография без применения излучения (печатная литография)

4. Оптическая литография

Оптическая литография получила наиболее широкое распространение ввиду ее широкого использования для изготовления полупроводниковой вычислительной техники. Этот метод основывается на облучении резиста квантами света с длиной волны от 1 до ~1000 нм. По энергетическому диапазону используемого излучения оптическая литография условно делится на следующие области:

- литография УФ-области (UV: 395-436 нм)
- литография глубокого ультрафиолетового излучения (Deep UV – DUV: 157-250 нм)
- литография жесткого ультрафиолета (Extreme UV – EUV: 11-14 нм)
- рентгеновская литография (<10 нм)

Необходимость уменьшения размеров элементов микроэлектроники накладывает ограничение на длину волны используемого излучения. Так, еще недавно широко используемые в производстве микросхем источники на основе ртутных ламп (длина волны 436 нм), сегодня заменены ArF-лазерами ($\lambda = 193$ нм). Рассматривается возможность промышленного применения синхротронного излучения и снижение длины волны вплоть до нескольких нанометров, что соответствует литографии жесткого ультрафиолета и рентгеновской литографии.

Первыми источниками излучения для оптической литографии служили ртутные лампы, спектр которых содержал 3 основные линии: G-линия (436 нм), H-линия (405 нм) и I-линия (365 нм). Последующее увеличение разрешения (от 300 нм) стало возможно благодаря применению дуговых ламп, содержащих смесь паров ртути и ксенона ($\lambda=248$ нм), однако интенсивность подобных источников оказалась достаточно низкой. Увеличение интенсивности стало возможно благодаря применению т.н. эксимерных лазеров (лазер на основе двухатомной возбужденно молекулы напр. KrF, ArF и другие). Так применение ArF-лазера позволило не только повысить интенсивность, но и перейти в область глубокого ультрафиолетового излучения (DUV – 193 нм), а F₂-лазера – в область вакуумного ультрафиолета (VUV – 157 нм).

Дальнейшее уменьшение длины волны на данный момент не представляется возможным ввиду наличия области спектра (приблизительно от 150 до 13 нм), в которой материалы активно поглощают УФ-излучение; таким образом, создание для этого диапазона эффективной оптической системы оказывается неосуществимо. Применение литографических методов снова становится возможным для длин волн меньших 13 нм

(EUV и рентгеновская литография). В качестве источников излучения в этом диапазоне могут выступать плазменные источники, рентгеновские трубки и источники СИ.

4.1. Схема контроля освещенности, проекционная литография

Методы оптической литографии также классифицируют по применяемой схеме контроля освещенности: различают схемы с различным взаимным расположением маски и резиста, а так же схемы проецирования с использованием дополнительных оптических систем. Таким образом, выделяют схемы контактной, бесконтактной и проекционной литографии.

В первом случае маска непосредственно контактирует с резистом (рис. 6.1 а). При подобном расположении маски и образца разрешающая способность литографической схемы, определяемая как минимальный размер освещенной области, пропорциональна $\sqrt{d \cdot \lambda}$, где d – толщина резиста, а λ – длина волны используемого излучения. Однако вследствие многократного контакта при большом количестве использований одной маски ее качество значительно ухудшается. Решением данной проблемы может служить бесконтактная литография (рис. 6.1 б), при которой между нанесенным резистом и маской оставляется зазор. Это позволяет увеличить срок службы отдельной маски, однако за счет зазора уменьшается разрешающая способность литографической схемы: минимальная толщина одной линии становится пропорциональна $\sqrt{(d + g) \cdot \lambda}$, где g – зазор между резистом и маской. Например, для длины волны 400 нм и толщины резиста 1 мкм разрешающая способность контактной схемы литографии составляет 600 нм, тогда как зазор между маской и образцом в 10 мкм приводит к падению разрешения до 2 мкм.

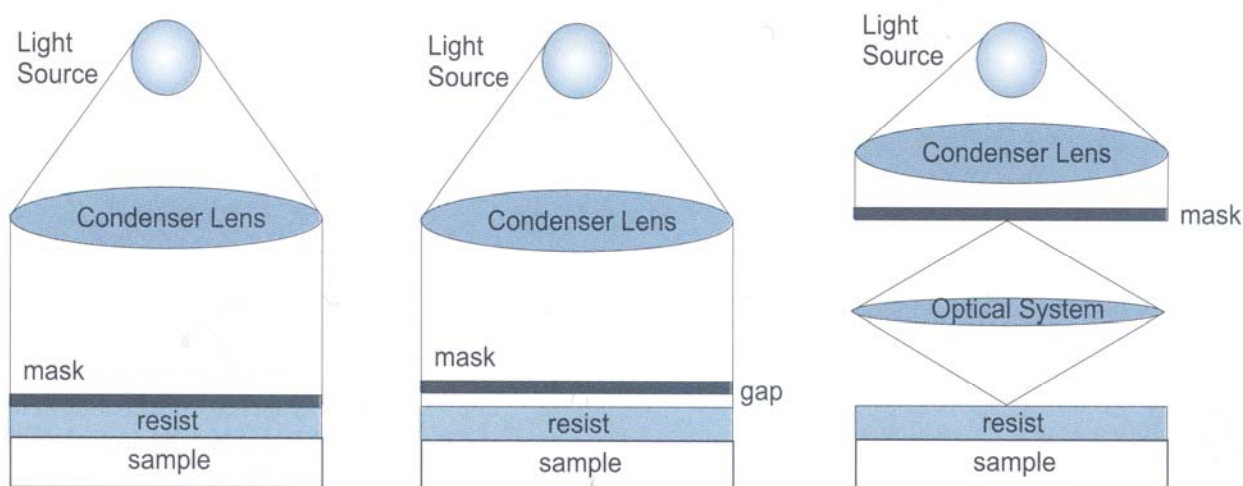


Рис. 6.1. Схемы оптической литографии: а) контактная литография, б) бесконтактная литография, в) проекционная литография

Ввиду недостатков каждого из вышеуказанных методов на настоящий момент наиболее широкое распространение в промышленности получила проекционная литография (рис. 6.1 в). В этой схеме рисунок отображается на резист не путем затенения подложки маской, а непосредственно проектируется на него с помощью фокусирующей оптической системы. Таким образом, с одной стороны удастся увеличить срок службы маски по сравнению с методом контактной литографии путем исключения возможности соприкосновения маски с подложкой, а с другой – добиться увеличения разрешающей способности по сравнению с бесконтактной схемой.

4.2. Маски микро- и нанолитографии

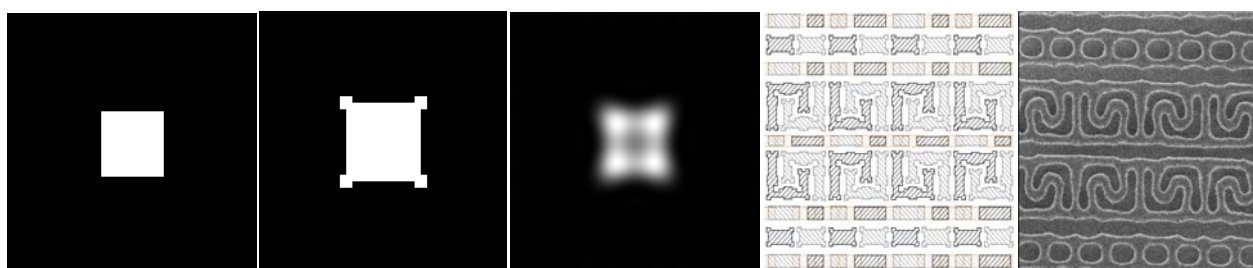


Рис. 6.2. Форма требуемого изображения (а), форма маски (б), получаемое изображение (в), пример соответствия формы маски и изображения (г, д)

Простейшие маски используемые в оптической литографии представляют собой пластину из непрозрачного для используемого диапазона длин волн материала в которой «прорезан» прообраз наносимого рисунка, определяющий области подложки которые будут подвергнуты экспонированию. Однако, при уменьшении линейных размеров рисунка большую роль начинают играть эффекты рассеяния излучения на границах раздела фаз, что приводит к необходимости учета этих явлений на стадии создания шаблона. Например, для нанесения отображения на резисте в форме квадрата (рис. 6.2 а), на маске необходимо сформировать дополнительные прорезы в его вершинах (рис. 6.2 б). Однако и в этом случае отображение оказывается несколько “размытым” (рис. 6.2 в). На рис. 6.2 г и 6.2 д. показано соответствие формы прорезей в маске и отображения на резисте. Видно, что даже применение масок со специальной формой прорези не позволяет достигнуть полного соответствия нанесенного и требуемого рисунка.

4.3. Фазосдвигающие маски

Одним из возможных методов увеличения разрешающей способности схемы оптической литографии является использование фазосдвигающих масок. Для обычных масок (рис. 6.3 а) фронт волны после прохождения двух соседних отверстий маски может быть представлен условным набором амплитуд +1, 0, +1 (рис. 6.3 б). Однако,

ввиду дифракционных эффектов наблюдается рассеяние излучения и “размытие” максимумов (рис. 6.3 в). В

результате интенсивность светового потока в каждой точке подложки, определяется как сумма световых потоков прошедших через каждую из щелей и представляет собой систему частично перекрывающихся максимумов (рис. 6.3 г). Освещенность точки между соседними щелями зависит от расстояния между ними, толщины маски, расстояния между маской и подложкой, когерентности излучения и т.д. Эти параметры и определяют разрешающую способность системы в целом (т.е. минимальное расстояние между соседними наносимыми элементами). Увеличения разрешающей способности можно добиться с использованием фазосдвигающих масок (рис. 6.3 д). Часть щелей таких масок покрывают веществом, сдвигающим фазу волны пропущенного излучения на π . Благодаря этому два потока квантов, прошедших через соседние щели имеют противоположные фазы, а фронт волны выражается условным набором амплитуд +1, 0, -1 (рис. 6.3 е). При этом, несмотря на рассеяние излучения, суммарная амплитуда волн, прошедших через соседние отверстия, и, соответственно, интенсивность облучения подложки между соседними максимумами проходит через ноль (рис. 6.3 ж, з). Таким образом, использование фазосдвигающих масок позволяет более четко разделить элементы микросхемы, что, в конечном счете, сказывается на разрешающей способности метода и, как следствие, минимальных размерах элементов.

Несмотря на то, что использование фазосдвигающих масок было разработано еще в 1982 г., в промышленном производстве микропроцессоров этот метод нашел применение лишь 17 лет спустя (1999 г., Intel). Сегодня фазосдвигающие маски используются для

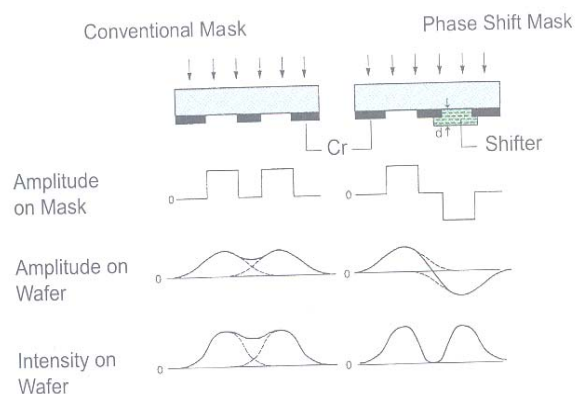


Рис. 6.3 Распределение интенсивности освещения и амплитуды фронта световой волны для масок без фазового сдвига и фазосдвигающей маски

производства транзисторов по технологии MOSFET с 30-нанометровой длиной затвора (длина волны излучения 248 нм).

4.4. Внеосевая литография

Помимо использования фазосдвигающих масок и уменьшения длины волны излучения, увеличения разрешения литографических процессов можно достигнуть с помощью внеосевого освещения. Данный метод широко известен как способ увеличения контраста в оптических микроскопах. В обычных схемах вследствие дифракции при прохождении щели маски формируется расходящийся пучок, причем только не изменившие направления кванты несут информацию о ее реальной структуре. При внеосевом освещении луч

проходит не через центр линзы, а под некоторым углом, в результате чего, на фокусирующую линзу расположенную за маской попадает не весь пучок, а только его часть. Таким образом, “вырезая” часть расходящегося пучка, метод внеосевой литографии позволяет снизить интенсивность рассеяния, и “увидеть” более мелкие элементы.

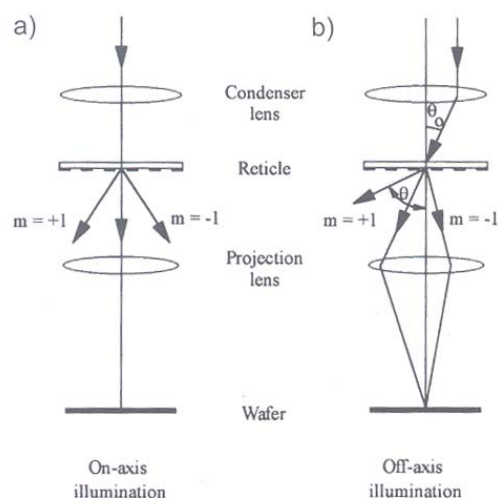


Рис. 6.4. Схема внеосевой литографии.

4.5. Оптические схемы. Материалы оптических систем.

Материалы линз и оптической системы обычно подбираются исходя из величин длин волн используемого излучения и общей геометрии установки. Существуют две принципиально различных схемы проекционной оптической литографии.

Первая схема основана на применении преломляющей оптики – путь луча и его фокусировка определяются системой линз. При такой схеме луч проходит сквозь маску и линзы, что может заметно сказаться на интенсивности излучения, таким образом данный метод требует тщательного подбора материалов линз, прозрачных в диапазоне используемых длин волн. Тем не менее, даже незначительное поглощение приводит к увеличению температуры, что приводит к незначительным изменениям размеров линз вследствие температурного расширения. Так для кварцевого стекла, используемого для оптических систем на длине волны 193 нм и имеющего коэффициент температурного расширения $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (в 20 раз меньшее, чем у большинства силикатных стекол), при изменении температуры на 1° смещение проецируемого изображения может достигать 5 нм, что составляет более 10 % предельно допустимого отклонения технологии 0,25 мкм. В

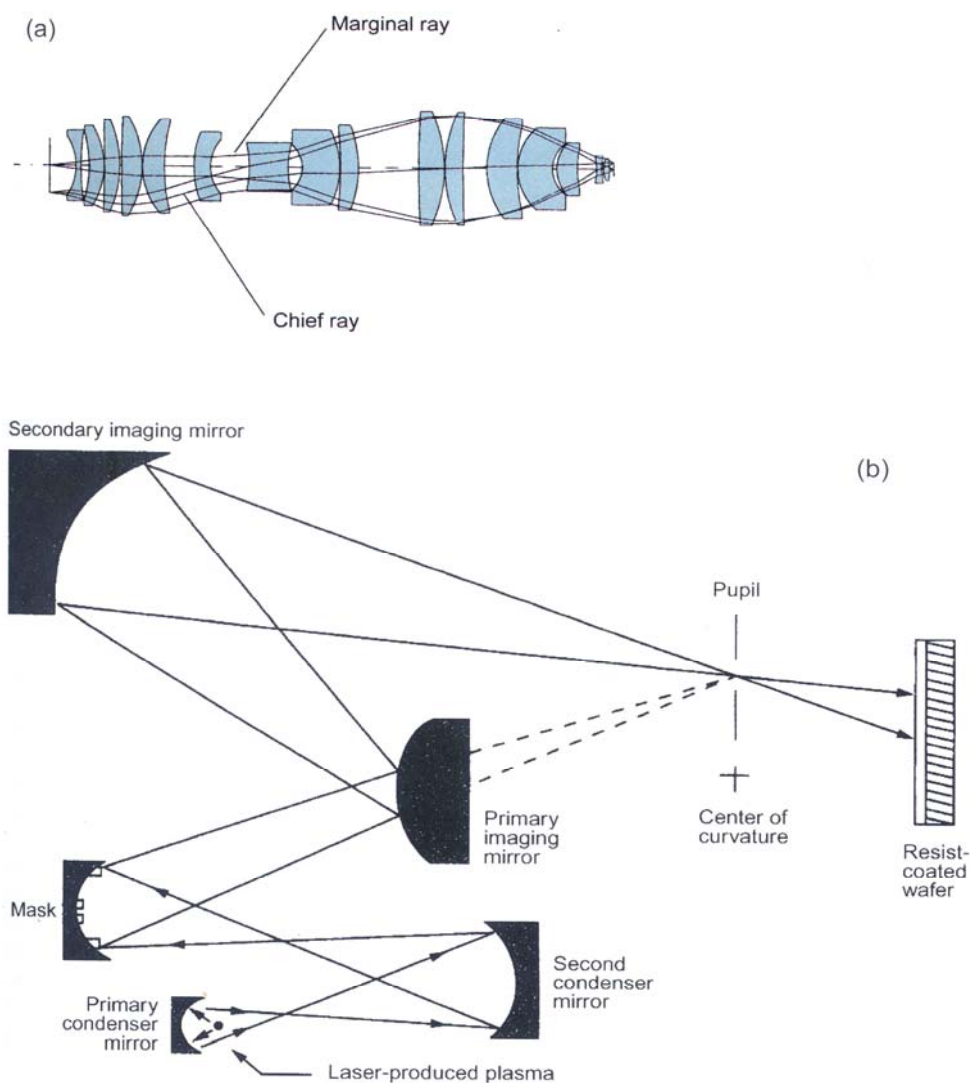


Рис. 6.5. Схемы установок, использующих преломляющую (а) и отражающую (б) оптику.

качестве альтернативы стеклам в качестве материалов оптических систем могут быть использованы кристаллические материалы, например CaF_2 , в этом случае, помимо КТР накладывается ограничение на количество допустимых дефектов. Очевидно, что ошибки проецирования ввиду температурного расширения и дефектов структуры оптических материалов возрастают с увеличением количества линз, что накладывает естественное ограничение на размеры оптической системы. В некоторых случаях эффект температурного расширения линз нивелируют путем подбора материалов с различными КТР.

Другая схема проецирования рисунка на подложку основывается на использовании отражающей оптики – системы выпуклых и вогнутых зеркальных поверхностей. В этом случае, возможно использование отражающих масок, часть поверхности которых эффективно рассеивает (редко – поглощает) излучение. Тогда области с высокой отражающей способностью соответствуют освещенным участкам поверхности, с низкой –

затемненным. Преимуществом зеркальной оптической системы является высокая пропускная способность в широком диапазоне длин волн. Однако, применение зеркал требует наличия двух и более оптических осей, что делает установку более громоздкой, а ее настройку – более сложной. Кроме применения отражающей и преломляющей оптических схем, возможно создание зеркально-линзовой системы, совмещающей в себе обе методики фокусировки луча.

В области жесткого ультрафиолетового излучения с диапазоном длин волн 10 – 15 нм (EUV-литография) в качестве зеркал используются Брегговские отражатели – структуры с чередующимися слоями материалов имеющих различную диэлектрическую проницаемость. Обычно толщина таких слоев составляет $\lambda/4$.

4.6. Материалы резистов

Непременным атрибутом оптической литографии является наличие резиста. В большинстве случаев в качестве резиста выступают полимеры, претерпевающие изменения под действием света. Как упоминалось ранее, резисты делятся в зависимости от реакции на излучение на «позитивные» и «негативные». И «позитивные» и «негативные» резисты состоят из трех компонент: смолы, которая выступает в качестве связующей компоненты и определяют механические свойства резиста; фотоактивной компоненты и растворителя.

Для литографии на G- и I-линиях ртути в качестве «позитивного» резиста используется система новолак/диазонафтокинон (novolac/diazonaphthoquinones(DNQ)). Новолак выступает в качестве «смолы», взаимодействующих с водными растворами оснований. DNQ является фотоактивной компонентой и ингибитором растворения. В процессе взаимодействия с квантами света происходит реакция, приводящая к разрушению DNQ и образованию продукта, который растворяется в щелочах более чем в 100 раз быстрее, чем исходная смесь. Это позволяет быстро растворить освещенные части резиста, таким образом, формируя рисунок на поверхности подложки.

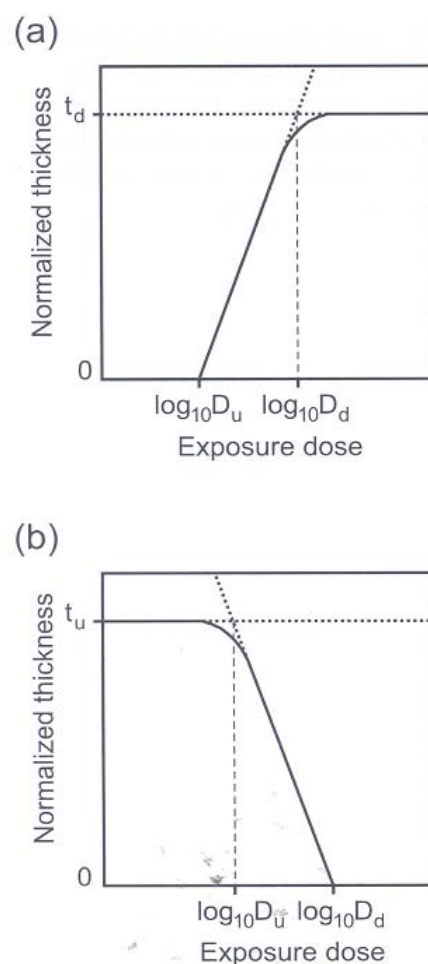


Рис. 6.6. Типичная зависимость толщины пленки от времени/интенсивности облучения (a – «негативный» резист, b – «позитивный» резист)

«Негативный» фоторезист обычно содержит бис-арилазид (bys-arylazide), в качестве фотоактивного компонента и полимер, который не подвержен действию света и хорошо растворяется в неполярных растворителях. При облучении фотоактивный компонент образует радикал, способный вступать в реакцию с полимером, и образующий мостики между полимерными цепями, что значительно уменьшает их растворимость. Таким образом, растворяются в первую очередь неосвещенные участки резиста, содержащие неразветвленные и несшитые молекулы.

Необходимым условием получения высокого контраста с помощью подбора резиста является резкий скачок растворимости в зависимости от времени/интенсивности освещения участка (рис. 6.6), что позволяет получать достаточно четкий рельеф поверхности, тогда как в случае линейной зависимости растворимости от дозы облучения наблюдается размытие рельефа поверхности, что сильно понижает разрешающую способность.

5. Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ)

В качестве фактора модифицирующего поверхность подложки или резиста может быть использован поток заряженных частиц –электронов или ионов. Общая схема установок проекционной электронно-лучевой литографии включает источник электронов, электростатические линзы, формирующие нерасходящийся пучок, маску, и подложку, свободно перемещаемую в плоскости, перпендикулярной направлению пучка.

Основными преимуществами метода электронно-лучевой литографии является высокая разрешающая способность ($\ll 100$ нм) и возможность варьировать энергию элементарных частиц в широких пределах. Так, поток электронов может быть легко сфокусирован в пучок с размером “пятна” в несколько нанометров, а ускоряющее напряжение может достигать сотен кВ. Следует отметить, что на разрешение метода электронно-лучевой литографии практически не накладываются дифракционные ограничения, поскольку длина волны электрона по де Бройлю уже при разности потенциалов 15 кВ составляет 10^{-2} нм. В отличие от оптических методов, использование электронно-лучевой литографии позволяет применять как классическую литографическую схему с использованием масок (проекционная литография), так и непосредственно формировать рисунок направленным электронным пучком (безмасочная литография). Кроме того, ввиду схожести механизмов химической модификации резиста под действием жесткого излучения и пучка электронов, материалы для оптической литографии могут использоваться в методе ЭЛЛ.

Основными недостатками этого метода являются высокая глубина проникновения электронов в облучаемый материал, и процессы генерации вторичных электронов в объеме резиста, что приводит к значительному размытию экспонированных областей (рис. 7.1). Кроме того, поглощение электронов ведет к значительному разогреву маски, что в конечном

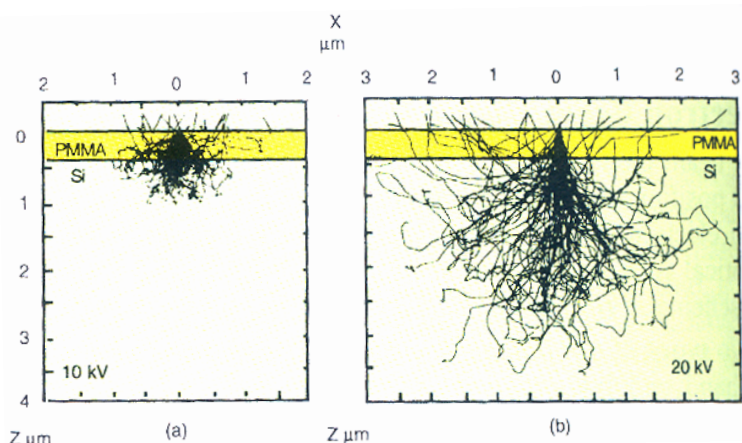


Рис. 7.1. Расчет движения электрона в материале резиста и подложки (кремний) для ускоряющего напряжения 10 кВ и 20 кВ

счете отрицательно сказывается на качестве “рисунка”. Чтобы уменьшить влияние электронного пучка приходится либо уменьшать его интенсивность (увеличение экспозиции), либо уменьшить ускоряющее напряжение (уменьшение разрешения).

5.1. SCALPEL

Возможностью избежать подобных недостатков является применение специальных рассеивающих масок. В этом случае, области маски с высокой рассеивающей способностью соответствуют затененным участкам поверхности, а области не рассеивающие электронный пучок – освещенным участкам. Избыточный фон, образованный рассеянными электронами можно исключить расположив диафрагму в

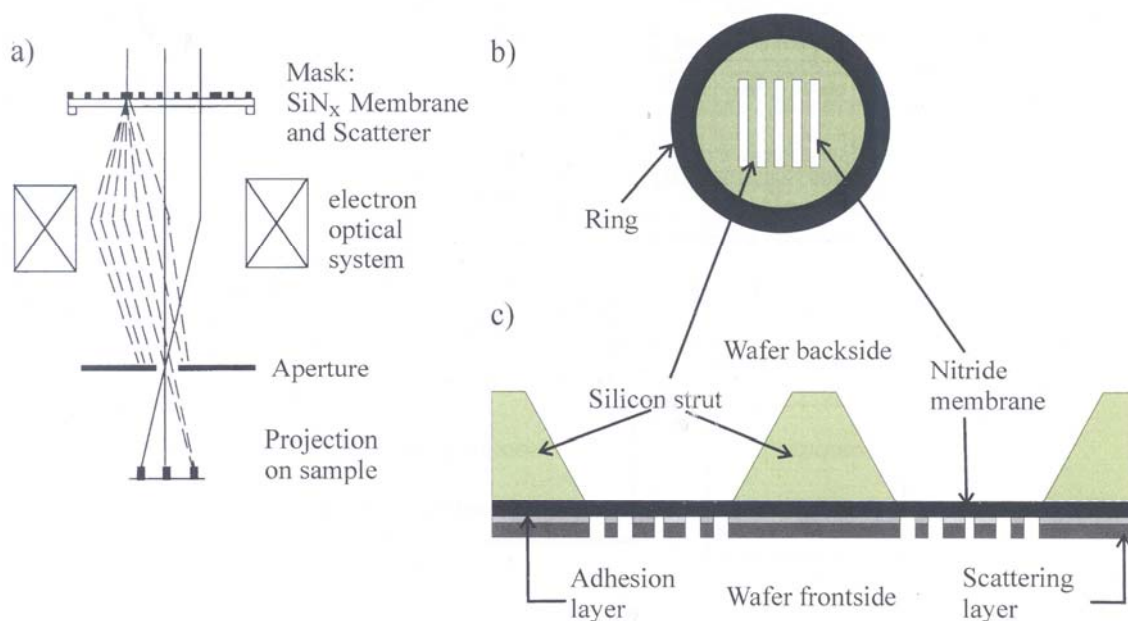


Рис. 7.2. Технология SCALPEL. Схема оптической системы (а) и структура масок (б), (в).

фокальной плоскости собирающей линзы (рис. 7.2 а). Данная методика получила название SCALPEL – сокращение от электронной литографии с ограничением угла проекции (Scattering with Angular Limitation Projection Electron Lithography). Принципиальная структура масок для технологии SCALPEL представлена на рис. 7.2 б и 7.2 с.

6. Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)

Альтернативой методу ЭЛЛ является ионно-лучевая литография. Несмотря на более сложную схему генерации и фокусировки ионного пучка, а также его меньшую интенсивность, этот метод обладает несомненным преимуществом по сравнению с электронно-лучевой литографией ввиду малой глубины проникновения ионов в резист и практически полным отсутствием генерации вторичных ионов. Поскольку ионный пучок фактически является потоком вещества, изменяя энергию ионов можно добиться не только направленной модификации резиста, но и внедрения ионов в приповерхностный слой подложки или создания планарных структур на ее поверхности.

Схема проекционной ионно-лучевой литографии полностью аналогична установкам ЭЛЛ. Поскольку глубина проникновения ионов в материал относительно невелика и даже тонкая мембрана способна значительно снизить интенсивность проходящего пучка, необходимым требованием щели к маскам ИЛЛ является отсутствие вещества в прорезях. Такая структура маски не позволяет получать циклические структуры на поверхности подложки (например, кольцо) поэтому в большинстве случаев проекционная ионно-лучевая литография требует применения системы масок для каждого фрагмента рисунка.

На данный момент проекционная ионно-лучевая литография позволяет достигать разрешения до 75 нм. Поскольку данное разрешение не является теоретическим пределом метода, а дальнейшее его увеличение связано в основном со сложностью технической реализации, предполагается, что в ближайшем будущем минимальные размеры получаемых структур будут планомерно уменьшаться. Помимо применения в микроэлектронике (микросхемы, процессоры, модули оперативной памяти) ионно-лучевая литография является перспективным методом для производства устройств хранения информации со сверхвысокой плотности записи. Уже создан прообраз такого устройства – для получения поверхности с упорядоченным расположением магнитных доменов заданного размера была использована многослойная структура, содержащая кобальт и платину, бомбардировка которой тяжелыми ионами приводила к смещению слоев в экспонированных областях и образованию магнитного сплава CoPt, что позволило контролируемо изменять магнитные свойства подложки.

Другим подходом к формированию заданной структуры на поверхности подложки является непосредственное облучение выбранных областей с использованием сфокусированного пучка ионов.

7. Безмасочная литография (direct writing)

Методы безмасочной литографии представляют особый интерес для создания прототипов микро- и наноустройств и, главное, масок для классических методов литографии. Эти методы не требуют заранее подготовленного “шаблона”, а структура поверхности подложки полностью определяется программой, управляющей процессом модификации поверхности. Спецификой данного метода является последовательное “прорисовывание” каждого элемента, аналогично письму пером по бумаге (отсюда и англ. название метода – “direct writing”). В качестве подобного нанометрового “пера” могут выступать направленные пучки заряженных частиц (электроны или ионы) или типы атомно-силового микроскопа. Заряженный пучок или тип АСМ скользит по поверхности образца, оставляя след на резисте, после чего материал подвергается обработке, позволяющей растворить модифицированный резист и получить заданный рельеф поверхности. Сам принцип метода безмасочной литографии предполагает больших затрат времени и использования сложных установок, как для нанесения рисунка на поверхность, так и для управления “пером”, поэтому данная методика не получает широкого распространения для изготовления планарных схем в промышленных масштабах. Тем не менее, подобная схема находит широкое применение для решения научно-исследовательских задач.

Безмасочные литографические методы можно условно разделить по типу воздействия на резист:

- воздействие потоком заряженных частиц (электронов или ионов)
- механическое воздействие (тип АСМ)
- пространственно ограниченное химическое воздействие (окисление подложек с помощью типа СТМ)

7.1. Воздействие сфокусированным пучком заряженных частиц, FIB-литография

В целом схема литографической установки с применением фокусированных потоков заряженных частиц схожа с устройством просвечивающего электронного микроскопа. Заряженные частицы проходят систему фокусирующих линз и попадают на образец. В целях упрощения установки обычно перемещается не пучок, а подложка под ним. Положение образца и его перемещения задаются с предельно возможной точностью (часто с помощью пьезодвигателей). Во избежание влияния внешнего воздействия

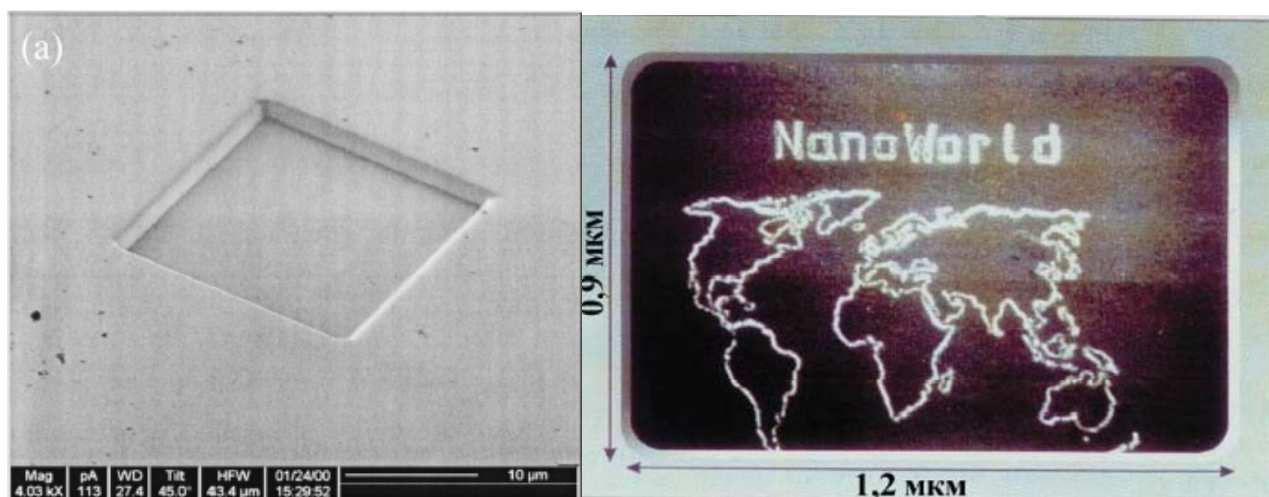


Рис. 9.1. Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного (а – вытравливание подложки ионами) и электронного (б - разложение хлорида алюминия) пучка.

систему оснащают защитой от вибраций. Для независимого контроля поверхности систему часто оснащают сканирующим микроскопом.

На рис. 9.1. показаны примеры структур, получаемые литографией с применением сфокусированного электронного (разложение пленки AlF_3) и ионного пучка (вытравливание ионами Ga^+ подложки из GaN).

Ионно-лучевая литография оказывается более предпочтительным методом по сравнению с ЭЛЛ ввиду меньшего размытия границ освещенной области и возможности непосредственного использования ионного пучка для направленного переноса вещества от источника к подложке. Литографические установки с использованием сфокусированного ионного пучка позволяют достигать разрешения до 10 нм и работать в нескольких режимах (нанесение вещества, “допирование” подложки, воздействие на резист, вытравливание подложки быстрыми ионами), которые переключаются путем изменения ускоряющего напряжения.

Одной из сфер применения литографии с использованием направленного ионного пучка является изготовление и исправление дефектов масок для классических литографических процессов. Так как производство масок сопряжено с технологическими трудностями, а так же большими временными и финансовыми затратами, незначительные дефекты маски, полученные в ходе ее использования, выгодно исправлять с помощью FIB-литографии (Focused Ion Beam), нежели менять маску полностью. В отличие от других типов воздействия на наноуровне, литография с применением сфокусированного ионного пучка позволяет использовать несколько модифицирующих поверхность методов, кроме того, установка подобного рода обычно оснащается уникальной системой контроля поверхности, что позволяет направленно и локально изменять свойства образца.

7.2. Механическое воздействие типом СЗМ

Локальное воздействие на поверхность подложки типом атомно-силового микроскопа можно производить в нескольких режимах: механическая модификация поверхности, перенос материала зонда на образец и перенос материала образца на зонд. Механическое воздействие в свою очередь также подразделяется на 2 группы: статическое (наногравировка) и динамическое (наночеканка). При осуществлении наногравировки с использованием методики обычной контактной силовой микроскопии зонд микроскопа перемещается по поверхности подложки с достаточно большой силой прижима, так что на подложке (резисте) формируется рисунок в виде царапин. Преимуществом метода наногравировки по сравнению с электронно- и ионно-лучевой литографией является простота и дешевизна реализации, а также отсутствие глубокого воздействия на подложку. К недостаткам метода следует отнести возможность случайных торсионных изгибов кантилевера, приводящим к краевым неоднородностям рисунка.

В случае динамической нанолитографии (наночеканки) модификация поверхности происходит за счет формирования углублений на поверхности образца колеблющимся зондом (прерывисто-контактный метод сканирования). Такой метод нанолитографии свободен от сдвиговых и торсионных искажений, и позволяет производить визуализацию сформированного рисунка без серьезного воздействия на поверхность подложки или резиста.

7.3. Нанооксидирование

Альтернативной непосредственному механическому воздействию типом АСМ на подложку или нанесенный резист является модификация поверхности с помощью электрических импульсов. Это становится возможным благодаря приложению разности потенциалов на типе и проводящей подложке. В результате такого воздействия изменяя потенциал можно направленно менять структуру и химический состав поверхности. Примером подобного воздействия на подложку может служить “рисунок” полученный анодным

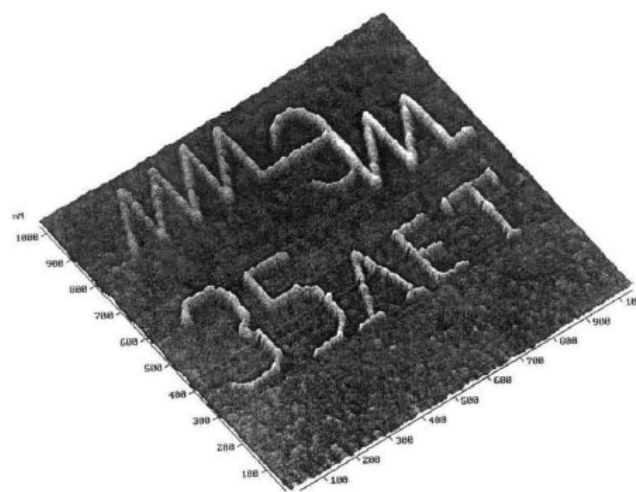


Рис. 9.2. Топография дорожек оксида титана на титановой подложке полученных окислением с помощью типа АСМ (МИЭТ, 2000 г.)

окислением пленки аморфного титана с помощью АСМ (рис. 9.2). На подложке были сформированы полосы оксида титана шириной ~8 нм.

Помимо непосредственного изменения химического состава проводящей подложки возможно электрохимическое воздействие кантилевером на материал резиста. Как и в случае классических литографических методов после модификации резист может быть удален дополнительной химической обработкой (вытравливанием).

Возможность контролируемой химической модификации поверхностных адсорбционных слоев позволяет несколько модифицировать методику эксперимента и получать более сложные и разнообразные наноструктуры. Так если молекулярную пленку углеводорода химически связанного с поверхностью кремниевой подложки, окислить до образования (COOH)-групп, заменить катионы водорода на катионы металла и провести восстановление, то образующийся металлический слой будет в точности повторять траекторию движения кантилевера (рис. 9.3).

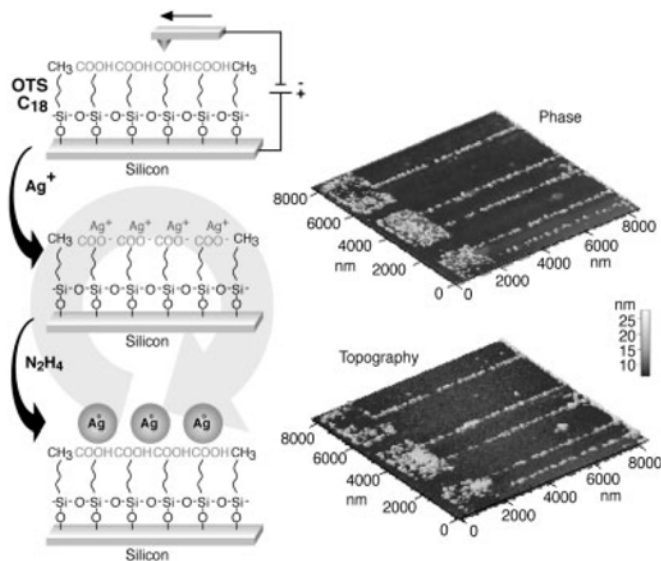


Рис. 9.3. Использование модифицированного резиста для формирования частиц серебра на подложке

8. Печатная нанолитография

Печатная нанолитография несколько обособлена от других литографических методов ввиду принципиально иного подхода получения заданной структуры на поверхности материала. Этот метод наиболее близок к классической литографии ввиду непосредственного контакта маски и модифицируемой поверхности. В отличие от методов проекционной литографии в печатной нанолитографии рисунок переносится на поверхность с помощью твердого штампа, а образующаяся структура задается механическими деформациями. В отдельных случаях к методам нанопечати также относят нанесение рисунка с использованием типа зондовых микроскопов, однако применение СЗМ не позволяет использовать эту методику для массового производства наноструктур.

Основной проблемой реализации этого метода является использование высоких давлений, что приводит к значительным напряжениям в маске, и ее быстрому износу. В целях уменьшения давления, прикладываемого к штампу, возможно использование модифицированных методик нанопечатной литографии.

8.1. Метод горячего тиснения (*hot embossing technique*)

Использование вязкотекучих резистов (стекол) позволяет уменьшить давление, прикладываемое к штампу путем уменьшения вязкости материала с повышением температуры обработки. Для размягчения резиста обычно используют температуру несколько превышающую температуру стеклования. В этом случае резист превращается в вязкую жидкость, растекающуюся под давлением. Для реализации такого подхода в качестве резиста обычно используют материалы с малым коэффициентом термического расширения и низкой сжимаемостью с толщиной слоя 50-250 нм. Значительную роль играет химическая совместимость материала подложки и резиста, а именно, отсутствие их взаимодействия при повышенной температуре. Для лучшего удаления штампа после нанесения рисунка часто необходимо использование разделительных составов, что позволяет уменьшать адгезию между штампом и резистом.

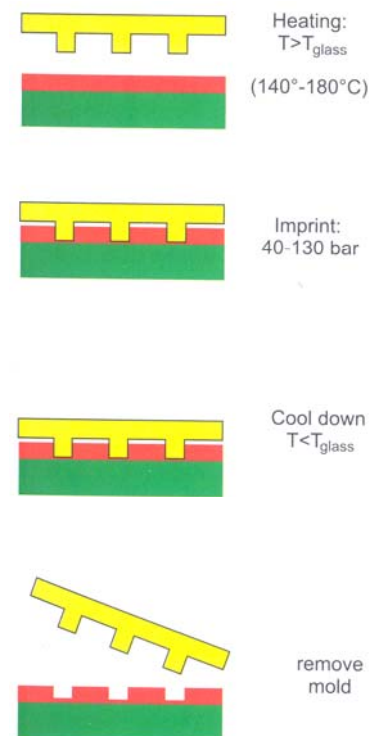


Рис. 10.1. Печатная нанолитография. Метод горячего тиснения

8.2. Использование полимеризации резиста

Несмотря на все преимущества метода горячего тиснения, этот процесс требует длительных времен нагрева и остывания образца. Альтернативным подходом может является использование ультрафиолетового излучения для полимеризации жидкого резиста при наложении штампа. Очевидным требованием к технологии получения наноструктур данным методом является прозрачность штампа в ультрафиолетовой области спектра. В качестве материала штампа оказывается возможным использовать обычный оптический кварц, так как необходимое давление на резист составляет всего 0,04 – 1 бар. В свою очередь, в качестве резиста используют вещества с низкой вязкостью, активно взаимодействующие с ультрафиолетовым излучением, например мономерные или олигомерные органические молекулы способные к полимеризации под действием света. Ввиду простоты реализации метода печатная нанолитография с применением ультрафиолетового излучения находит широкое применение для малосерийного производства микросхем и микроэлектромеханических устройств. Основные характеристики, а также преимущества и недостатки рассмотренных выше методов литографии приведены в таблице 10.1.

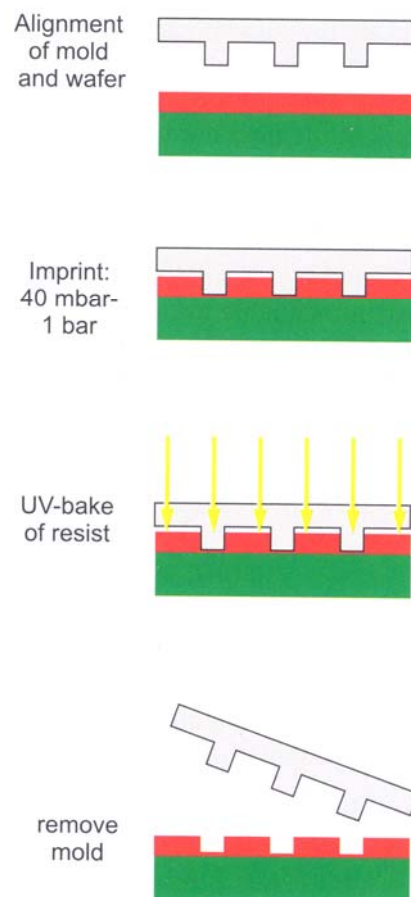


Рис. 10.2. Печатная нанолитография с применением полимеризации резиста.

Характеристики	Литографический метод							
	Оптическая литография			Электронно-лучевая литография		Ионно-лучевая литография		“Печатная” литография
	UV-DUV	EUV	Рентген	Проекционная	Направленный пучок	Проекционная	Направленный пучок (FIB)	
Получаемое разрешение (реальное/теоретическое)	60-50 нм (F ₂)/~50 нм*	-- / 30-10 нм **	-- / < 10 нм	~ 30 нм / атомарное	< 10 нм / атомарное	Травление – до 40 нм, глубина допирования до 60 нм	10 нм / < 10 нм***	10 нм/
Производительность	+	+	+	+	-	+/-	-	+/-
Промышленное использование	+(процессоры)	-	-	+	-	+/-	+(регенерация масок)	+
Перспективы развития	Уменьшение длин волн	Замена UV-DUV	Замена UV-DUV при конструировании и компактного источника	Для исследовательских целей, производство масок	Для исследовательских целей, производство масок	Для исследовательских целей, производство масок	Для исследовательских целей, производство и регенерация масок	Увеличение разрешения масок
Возможная оптимизация	фазосдвигающие маски, внеосевая литография.	Компактный источник с большой инертностью	Компактный источник с большой инертностью	SCALPEL	Усовершенствование систем фокусировки	Компактный источник с большой инертностью	Компактный источник с большой инертностью	Использование нагрева или UV
Отличительные особенности	Наиболее используемый тип литографии	Предполагается замена современным литографическим методам	Предполагается замена современным литографическим методам	Возможность достичь разрешения, близкого к атомарному	Возможность достичь разрешения, близкого к атомарному	Возможность допирования и вытравливания подложки	Возможность допирования и вытравливания подложки, нанесение слоев	Не требует сложного оборудования и точной настройки

* - ограничено длинами волн, на которых материалы оптической схемы поглощают излучение

** - нет источника с параметрами, необходимыми для промышленного применения

*** - дефокусирующее действие объемного заряда

