2. Функциональные и конструкционные наноматериалы неорганической и органической природы

В полупроводниковой наноэлектронике и в нанотехнологии широко используются хорошо известные нам из интегральной электроники такие материалы как кремний, германий, их твердые растворы, соединения A^{III}B^V (GaAs, AlAs, GaP, InP и др.) и твердые растворы на их основе, соединения $A^{II}B^{VI}$ и многие другие, а также широко известные диэлектрические материалы и металлы. В последние годы появились и новые чрезвычайно интересные и перспективные для наноэлектроники углеродные нанообразования, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки. Очень интересные свойства и широкую перспективу применения в наноэлектронике имеют тонкие слои гибридных нанокомпозитов, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт. В этой главе мы рассмотрим углеродные нанообразования и слои Ленгмюра-Блоджетт. Классические полупроводники и использование их в формировании наноструктур будут рассмотрены в последующих главах.

2.1. Углеродные наноструктуры

Фуллерены и углеродные нанотрубки являются уникальными углеродными нанообразованиями и перспективными материалами для разнообразных применений в наноэлектронике.

2.1.1. Фуллерены — новые перспективные материалы широкого применения в наноэлектронике

Фуллерены — это изолированные молекулы новой аллотропной модификации углерода (названы так в честь знаме-

нитого американского инженера и архитектора ячеистых куполов Р. Бакминстера Фуллера). Фуллерены в твердом состоянии называют фуллеритами.

Фуллерены представляют собой устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Число атомов углерода в таком кластере не произвольно, а подчиняется определенной закономерности (число атомов в кластере N=32,44,50,58,60,70,72,78,80,82, 84 и т. д). Форма фуллеренов — полый сфероид, грани которого образуют пяти- и шестиугольники. Наибольший интерес для экспериментальных исследований представляет фуллерен С60 ввиду его наибольшей стабильности и высокой симметрии. Схема молекулы C_{60} показана на рис. 2.1. Все атомы в этой молекуле эквивалентны, каждый атом принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику и связан с ближайшими соседями одной двойной и двумя одиночными связями. Молекула С₆₀ представляет собой полый многогранник, имеющий 12 пятиугольных и 20 шестиугольных симметрично расположенных граней, образующих форму, аналогичную форме футбольного мяча, также состоящего из двенадцати пятиугольных и двадцати шестиугольных фасеток (поэтому ее также называют «футболино»). Свободных связей у молекулы С₆₀ нет, и этим объясняется ее большая химическая и физическая устойчивость. Благодаря этому среди аллотропов углерода фуллерены и фуллериты самые чистые. Диаметр молекулы C_{60} равен 0,7024 нм. Валентные электроны распределены более или менее равномерно по сферической оболочке толщиной примерно 0,4232 нм. В центре молекулы остается практически свободная от электронов полость радиусом около 0,1058 нм. Так что такая молекула является как бы маленькой пустой клеткой, в полости которой могут размещаться атомы других элементов и даже другие молекулы, не разрушая целостность самой молекулы фуллерена. Оказалось, что и свойства «плененной» и такой же свободной молекулы почти не различаются.

Шарообразные молекулы C_{60} могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решетки. В кристалле

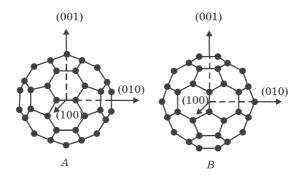


Рис. 2.1. Молекула фуллерена C_{60} в стандартных ориентациях A и B относительно кристаллографических осей

фулерита молекулы C_{60} играют такую же роль, как и атомы в обычном кристалле. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке, удерживаемых слабыми силами Ван-дер-Ваальса, составляет около $1\,$ нм.

По своим электронным свойствам кристаллы чистого C_{60} и многих комплексов на их основе представляют собой новый класс органических полупроводников, чрезвычайно интересных как с чисто фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения возможных применений.

С фундаментальной точки зрения интерес к фуллеритам обусловлен, в частности, тем обстоятельством, что в отличие от «классических» полупроводников (таких как кремний), ширина разрешенных энергетических зон в кристаллах фуллеренов довольно мала, она не превышает 0,5 эВ. Поэтому в этих кристаллах возможны сильные эффекты, связанные с кулоновскими корреляциями, релаксацией решетки, и другие эффекты, что крайне интересно и может привести к открытию и наблюдению новых явлений. О практических применениях фуллеренов будет сказано ниже.

Ширина первой запрещенной зоны, то есть энергия между краем заполненной («валентной») зоны и краем ближайшей незаполненной зоны (зоны «проводимости»), порядка 2,2 ... 2,3 эВ.

К многообразным фуллереновым производным относятся также интеркалированные соединения и эндоэдральные фуллерены (или эндоэдральные комплексы).

При интеркаляции примеси вводятся в пустоты кристаллической решетки фуллерита, а эндоэдральные фуллерены образуются при внедрении атомов различного сорта внутры кластера \mathbf{C}_n .

Если бы удалось найти химическую реакцию, открывающую окошко в каркасе фуллерена, позволяющее впустить туда некий атом или небольшую молекулу, и вновь восстанавливающую строение кластера, то получился бы красивый метод получения эндоэдральных фуллеренов. Однако большинство эндоэдральных металлофуллеренов в настоящее время производится либо в процессе формирования фуллеренов в присутствии чужеродного вещества, либо путем имплантации.

2.1.1.1. Методы получения и разделения фуллеренов

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого материала на отдельные атомы. При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, из которых и происходит построение молекулы C_{60} и других фуллеренов. Для разложения графита при получении фуллеренов используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита. Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий.

Чаще всего для получения фуллеренов применяется дуговой разряд с графитовыми электродами в гелиевой атмосфере. Основная роль гелия связана, по-видимому, с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Оптимальное давление гелия находится в диапазоне ($\sim 1,4\dots 2,8$) $\cdot 10^5$ Па.

Основа метода проста: между двумя графитовыми электродами зажигается электрическая дуга, в которой испаряется анод. На стенках реактора и на катоде осаждается сажа, содержащая от 1 до 40% (в зависимости от геометрических и технологических параметров) фуллеренов. Для экстракции фуллеренов из фуллереносодержащей сажи, сепарации и очистки используются жидкостная экстракция и колоночная хроматография.

2.1.1.2. Применение фуллеренов

Предполагаемых применений фуллеренов очень много.

С химической устойчивостью и пустотелостью фуллеренов связаны возможности их применения в химии, микробиологии и медицине. Например, их можно использовать, как уже отмечалось, для упаковки и доставки в требуемое место не только атомов, но и целых молекул, в том числе органических, что неоценимо для фармацевтов и микробиологов.

Фуллерены как новые полупроводниковые и наноконструкционные материалы. Фуллериты как полупроводники с запрещенной зоной порядка 2,2 эВ можно использовать для создания полевого транзистора, фотовольтаических приборов, солнечных батарей. Однако они вряд ли могут соперничать по параметрам с обычными приборами с развитой технологией на основе Si или GaAs. Гораздо более перспективным является использование фуллереновой молекулы как готового наноразмерного объекта для создания приборов и устройств наноэлектроники на новых физических принципах.

Молекулу фуллерена, например, можно размещать на поверхности подложки заданным образом, используя сканирующий туннельный микроскоп или атомный силовой микроскоп, и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации используется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации — это наличие или отсутствие молекулы диаметром 0,7024 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации.

Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий (Tb), гадолиний (Gd), диспрозий (Dy), обладающих большими магнитными моментами. Фуллерен, внутри кото-

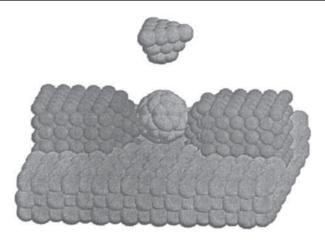


Рис. 2.2. Принципиальная схема одномолекулярного транзистора на молекуле \mathbf{C}_{60}

рого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. Эти комплексы (в виде монослойной пленки) могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до $10^{12}~{\rm бит/cm}^2$ (для сравнения оптические диски позволяют достичь поверхностной плотности записи $10^8~{\rm бит/cm}^2$).

Разработаны физические принципы создания аналога транзистора на одной молекуле фуллерена, который может служить усилителем тока наноамперного диапазона (рис. 2.2). Два точечных контакта, между которыми расположена молекула C_{60} , являются соответственно истоком и стоком. Третий электрод, представляющий собой маленький пьезоэлектрический кристалл, подводится на ван-дер-ваальсово расстояние против молекулы C_{60} (как затвор против канала в МОП-транзисторе). Входной сигнал подается на пьезоэлемент (острие), деформирующий молекулу, расположенную между электродами — истоком и стоком, и модулирует проводимость интрамолекулярного (intra — внутри) перехода. Прозрачность молекулярного канала токопротекания зависит от степени размытия волновых функций металла в области фуллереновой молекулы. Простая модель этого транзи-

сторного эффекта — это туннельный барьер, высота которого модулируется независимо от его ширины, т. е. молекула C_{60} используется как природный туннельный барьер. Предполагаемые преимущества такого элемента — малые размеры и очень короткое время пролета электронов в туннельном режиме по сравнению с баллистическим случаем, следовательно, более высокое быстродействие активного элемента. Рассматривается возможность интеграции, т. е. создания более чем одного активного элемента на молекулу C_{60} .

В области наноэлектроники наибольший интерес с точки зрения возможных приложений вызывают квантовые точки (quantum dots). Такие точки обладают рядом уникальных оптических свойств, которые позволяют использовать их, например, для управления волоконной оптической связью, либо в качестве элементов процессора в проектируемом в настоящее время оптическом суперкомпьютере. Фуллерены являются во многих отношениях идеальными квантовыми точками, они имеют шанс стать самой маленькой микросхемой в компьютерном нанопроцессоре.

Фуллерены как новые материалы для нелинейной оптики. Фуллереносодержащие материалы (растворы, полимеры, жидкие кристаллы, фуллереносодержащие стеклянные матрицы) обладают сильно нелинейными оптическими свойствами и перспективны для применения в качестве: оптических ограничителей (ослабителей) интенсивного лазерного излучения; фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм; частотных преобразователей; устройств фазового сопряжения.

Наиболее изученной областью является создание оптических ограничителей мощности на основе жидких и твердых растворов C_{60} . В основе механизма оптического ограничения энергии излучения лежит явление насыщенного поглощения света с возбужденного электронно-колебательного уровня молекулы фуллерена. При больших плотностях вводимой энергии (более $20~\rm{Дж/cm}^2$) дополнительно к эффекту нелинейного насыщенного поглощения с возбужденного уровня наблюдается дефокусировка пучка в образце, связанная с нелинейным поглощением, повышением температуры образца

и изменением показателя преломления среды в области прохождения пучка.

Эффект нелинейного ограничения пропускания начинается примерно с $0,2\dots0,5~\mathrm{Дж/cm}^2$, уровень насыщенного оптического пропускания соответствует $0,1\dots0,12~\mathrm{Дж/cm}^2$. При увеличении концентрации в растворе уровень ограничения плотности энергии снижается.

Для создания твердотельного оптического ограничителя существенной является возможность введения фуллеренов в твердотельную матрицу при сохранении молекулы как целого и образования гомогенного твердого раствора. Необходим также подбор матрицы, обладающей высокой лучевой стойкостью, хорошей прозрачностью и высоким оптическим качеством. В качестве твердотельных матриц применяются полимеры и стеклообразные материалы. На основе золь-гель технологии получен твердый раствор C_{60} в SiO_2 . Образцы на его основе имели оптическое ограничение на уровне $2\dots 3$ мДж/см 2 и порог разрушения более 1 Дж/см 2 . Описан также оптический ограничитель на полистирольной матрице и показано, что эффект оптического ограничения в этом случае в 5 раз лучше, чем для C_{60} в растворе.

Легированный щелочным металлом фуллерит C_{60} является проводником, а при низкой температуре и сверхпроводником. Введение атомов примеси в фуллеритовую матрицу связано с явлением интеркаляции. Интеркаляционные соединения представляют собой материал, в котором атомы или молекулы примеси захвачены между слоями кристаллической решетки. Формально химическая связь между интеркалянтом и матрицей отсутствует. Процессы интеркаляции широко изучаются, например, в графите, где атомы примеси внедряются в пространство между плоскостями решетки графита, не деформируя саму структуру кристалла.

Фуллериты представляют собой трехмерный тип интеркаляционных соединений. Диаметр молекулы C_{60} велик по сравнению с размерами молекул большинства элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Следствием является очень большая для кристаллов, состоящих из атомов одного сорта, постоянная решетки (a=1,42 нм; для сравнения в кремнии a=0,54 нм, а в германии a=0,57 нм); для высших

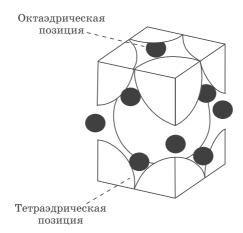


Рис. 2.3. Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерена C_{60} (большие шары), легированного щелочными атомами (темные кружки)

фуллеренов a еще больше. Из-за этого в межмолекулярные пустоты кристалла C_{60} (они в ГЦК-структуре составляют 26% объема элементарной ячейки) могут внедряться, не деформируя решетку, атомы примеси. Тем не менее не все элементы могут формировать объемные интеркаляционные соединения. В основном это щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы.

 C_{60} имеет большое сродство к электрону, щелочные металлы легко отдают электроны. Химический анализ показывает, что для достижения наивысшей проводимости фуллерита со структурой ГЦК необходима стехиометрия A_3C_{60} , где A — атом щелочного металла. Кристалл C_{60} — широкозонный полупроводник и его проводимость низка, а при легировании щелочными атомами он становится проводником. На рис. 2.3 показано положение щелочных атомов в решетке, где они занимают два свободных тетраэдрических положения и большую октаэдрическую пустоту (в расчете на одну молекулу C_{60}). В тетраэдрической позиции щелочной атом имеет четыре ближайших соседа из молекул C_{60} , а в октаэдрической — шесть. При легировании C_{60} , например, калием до образования K_3C_{60} атомы калия ионизируются до K^+ , а их

электроны связываются с молекулой C_{60} , которая становится отрицательным ионом C_{60}^{-3} . Таким образом, каждая молекула C_{60} получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает C_{60} электропроводным.

Легированный калием фуллерит K_3C_{60} при температуре 18 К является сверхпроводником. После замены калия на рубидий температура сверхпроводящего перехода возрастает до 28 ... 29 К. Конечно, эта температура не идет ни в какое сравнение с температурой сверхпроводящего перехода оксидных сверхпроводников, однако благодаря прочности молекулы C_{60} сверхпроводники на их основе обладают большой стабильностью. И этим выгодно отличаются от высокотемпературных оксидных сверхпроводников.

Фуллерены перспективны как прекурсоры для роста алмазных пленок и пленок карбида кремния. Пленки широкозонных полупроводников, таких как алмаз и карбид кремния, перспективны для использования в высокотемпературной, высокоскоростной электронике и оптоэлектронике, включающей ультрафиолетовый диапазон. Стоимость таких приборов зависит от развития химических методов осаждения (CVD) пленок широкозонных материалов и совместимости этих методов со стандартной кремниевой технологией. Основная проблема в выращивании алмазных пленок — это направить реакцию предпочтительно по пути образования фазы с sp^3 -гибридизацией, а не с sp^2 . Представляется эффективным использование фуллеренов, имеющих частичную sp^3 -гибридизацию, в двух направлениях: повышение скорости формирования алмазных центров зародышеобразования на подложке и использование в качестве подходящих «строительных блоков» для выращивания алмазов в газовой фазе. Показано, что в микроволновом разряде происходит фрагментация молекулы C_{60} на C_2 , которые являются подходящим исходным материалом для роста алмазных кристаллов. Используя фуллерены как прекурсоры роста и зародышеобразования, были получены алмазные пленки высокого качества со скоростью роста 0,6 мкм/ч.

Такая высокая скорость роста значительно снизит стоимость алмазов, полученных по CVD-технологии.

Существующие ныне процессы получения карбида кремния требуют использования высоких температур (до $1500\,^{\circ}$ С), что плохо совместимо со стандартной кремниевой технологией. Используя фуллерены, карбид кремния удается получить путем осаждения пленки C_{60} на кремниевую подложку с дальнейшим отжигом при температуре не выше $80 \dots 900\,^{\circ}$ С со скоростью роста $0,01\,$ нм/с на Si-подложке.

 $\Phi y \pi n e p e h \omega$ — материал для литографии. Благодаря способности полимеризоваться под действием лазерного или электронного луча (степень полимеризации в отдельных случаях превышает 10^6) и образовывать при этом нерастворимую в органических растворителях фазу, перспективно применение фуллеренов в качестве резиста для субмикронной литографии. Фуллереновые пленки при этом выдерживают значительный нагрев, не загрязняют подложку, допускают сухое проявление.

Первые эксперименты в этом направлении уже дали весьма обнадеживающие результаты. Показано, что облучение пленки C_{60} электронным пучком с энергией 20 кэB и дозой 0,024 Кл/см² приводит к тому, что облученные участки не растворяются в хлорбензоле. Используя напыленную на кремний пленку С₆₀ толщиной 70 нм в качестве электронного резиста, уже удалось при помощи «проявления» в хлорбензоле и последующего плазменного травления создавать кремниевые структуры с характерным размером кремниевых столбиков 20 ... 30 нм. Поскольку полимеризованные кластеры С60 сами по себе являются полупроводниками, эта технология может оказаться очень перспективной для создания одноэлектронных транзисторов, работающих при комнатной температуре. Для этого в туннельных зазорах, сформированных, например, на поверхности кремния, можно попытаться создать очень маленькие кластеры С60 за счет электронно-лучевой полимеризации.

Фуллерены могут служить основой для производства уникальных смазочных материалов. В силу своей химической и механической прочности фуллерены являются самыми маленькими и самыми прочными шарикоподшипниками.

2.1.2. Углеродные нанотрубки

2.1.2.1. Общие сведения

Возможно, более интересными наноструктурами (по сравнению с фуллеренами) с широким потенциалом применения являются углеродные нанотрубки (УНТ). Это один из перспективных материалов для разнообразных применений, поскольку они обладают уникальными электрическими и механическими свойствами, включая прочность, жесткость, ударную вязкость, химическую стойкость, теплопроводность и (что, возможно, важнее всего) электропроводность. В зависимости от диаметра и хиральности (направления закрутки) проводимость УНТ может иметь металлический или полупроводниковый характер. Эти свойства в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными материалами для изготовления квантовых проводов и соединений. Соединяя нанотрубки разного размера и типа, можно создавать гетеропереходы, а затем функциональные устройства, вентили и цепи, которые можно назвать изделиями наноэлектроники.

Бездефектную углеродную нанотрубку можно представить себе как лист графита, свернутый в бесшовный цилиндр диаметром от ~1 до 120 ... 150 нм и длиной до сотен микрометров. Углеродные нанотрубки могут иметь различную атомную структуру, причем трубки разной структуры имеют разные свойства. Хотя УНТ в действительности и не образуются путем сворачивания графитовых плоскостей, разные структуры трубок можно разъяснить, рассматривая мысленные способы сворачивания графитового листа в цилиндр.

На рис. 2.4 показано несколько возможных структур, образованных сворачиванием графитового листа вокруг осей. Существуют три формы НТ: ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси НТ), ахиральные типа «зигзага» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси НТ) и хиральные, или спиралевидные (каждая пара сторон шестиугольника расположена к оси НТ под углом, отличным от 0 и 90°).

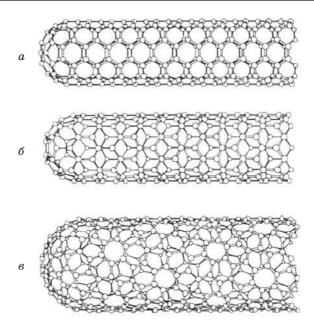


Рис. 2.4. Примеры некоторых из возможных структур углеродных нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа: a — кресельная структура, δ — зигзагообразная структура, δ — хиральная структура

Хиральность нанотрубок обозначается числами (m, n), указывающими координаты шестиугольника, который при сворачивании плоскости графита должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (рис. 2.5). Другой способ обозначения хиральности связан с обозначением угла сворачивания θ . Индексы хиральности однослойной нанотрубки однозначным образом определяют ее диаметр d:

$$d = [(m^2 + n^2 + mn)]^{0.5} \cdot (3d_0)^{0.5} / \pi,$$

где $d_0 = 0.142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом сворачивания дается в виде

$$\sin \theta = 3m/2 [(m^2 + n^2 + mn)]^{0.5}$$
.

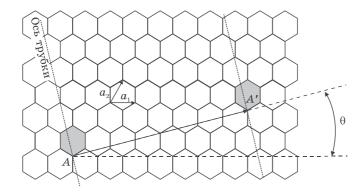


Рис. 2.5. Углеродные нанотрубки образуются при скручивании графитовых плоскостей в цилиндр, соединяя точку A с A'. Угол хиральности определяется как θ

Среди возможных конфигураций и направлений сворачивания нанотрубок необходимо отметить те, для которых смещение шестиугольника с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, например, углы $\theta=0^\circ$ (конфигурация кресло) и $\theta=30^\circ$ (конфигурация зигзаг). Этим конфигурациям соответствуют индексы хиральности (m,n) и (2n,n) соответственно.

Нанотрубки могут быть одно- или многослойными, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно не превышает десятка или нескольких десятков. Расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите (0,34 нм), так что наименьший диаметр углеродных НТ составляет ~0,7 нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев «задается» диаметром первого внутреннего слоя. Если внутренняя оболочка представляет собой C_{60} , то второй слой — C_{240} , третий — C_{540} и т. д. Сохранение межслоевых расстояний, близких к 0,34 нм, возможно лишь при условии, что хиральный угол изменяется при переходе от слоя к слою.

При синтезе выделяются различные по строению HT. В качестве основы для создания функциональных материалов преимущество имеют более однородные однослойные HT, которые к тому же обычно содержат меньше дефектов.

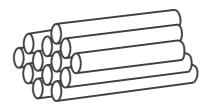


Рис. 2.6. Схема строения сростков однослойных нанотрубок

В большинстве случаев концы НТ закрыты полусферическими или коническими «шапочками», в которых конфигурация атомов углерода менее устойчива. Эти «шапочки» проявляют несколько более высокую химическую активность, чем боковые поверхности. Полусферические «шапочки» представляют собой как бы «половинки» молекул фуллеренов. Так, у сравнительно часто выделяемой НТ (10, 10) имеются «шапочки» из половины сферической молекулы C_{240} .

Для НТ характерно образование сравнительно прочных агрегатов (их называют также пучками, сростками, связками, «канатами»), в которых оси отдельных НТ располагаются параллельно друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет ~0,34 нм (рис. 2.6). Эти агрегаты возникают за счет ван-дер-ваальсовых сил.

В большинстве случаев синтез углеродных НТ сопровождается образованием других модификаций углерода: фуллеренов, наночастиц и аморфного углерода. Соотношение выходов НТ и примесей определяется условиями синтеза, поэтому очистка от примесей является важной составной частью синтеза НТ.

Большие перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов открывает модифицирование углеродных HT, которое может быть осуществлено несколькими способами:

- 1) заполнением внутренних полостей HT веществами, изменяющими их электронные, магнитные или механические свойства;
- 2) «прививкой» к концам HT тех или иных функциональных групп;

- 3) замещением части углеродных атомов в НТ на атомы других элементов;
- 4) частичным или полным «раскрытием» двойных связей на боковых поверхностях НТ путем присоединения тех или иных реагентов;
- 5) интеркаляцией (внедрением) атомов или молекул в «межтрубное пространство» сростков HT.

2.1.2.2. Методы получения нанотрубок

УНТ можно получить электродуговым синтезом, лазерным испарением и химическим способом — пиролизом углеводородов.

Дуговой синтез. Известно, что в электрической дуге развивается температура до 4000 °C и при ее «горении» происходит перенос вещества между электродами. И именно в продуктах электродугового синтеза в атмосфере инертного газа с применением графитовых электродов в 1991 г. были обнаружены углеродные НТ. Первый синтез НТ в относительно больших (граммовых) количествах был проведен также с использованием электродугового метода. Синтез проводили в атмосфере гелия с использованием графитовых электродов: анода диаметром 8 мм и катода диаметром 12 мм, находящихся на расстоянии менее 1 мм. Сила тока в дуге достигала 100 A (плотность тока — $\sim 150 \text{ A/cm}^2$), напряжение — 10 ... 35 В. Скорость роста осадка на катоде составляла ~1 мм/мин. Часть испаряющегося с анода графита превращалась в сажу и копоть, оседающие на стенках реакционной камеры, а другая часть осаждалась на катоде. Твердая серая оболочка катодного осадка содержала спекшиеся НТ и наночастицы. Чистота и выход НТ сильно зависели от давления гелия. Оптимальным оказалось давление 67 кПа, при котором ~75% израсходованного материала электрода осаждалось на катоде в виде осадка, при этом выход НТ составлял ~25%.

Образующийся материал имеет иерархическую структуру, в которой десятки или сотни индивидуальных многослойных НТ диаметром $2\dots 20$ нм и почти одинаковой длины (микрометры или десятки микрометров) объединяются

в правильно организованные сростки, напоминающие канаты. Эти канаты соединяются в волокна диаметром ~50 мкм, а волокна — в еще большие по диаметру (порядка миллиметра) нити, которые уже видны невооруженным глазом.

На выход годных и форму HT, образующихся в плазме дугового разряда, помимо основных характеристик разряда влияют скорость роста и скорость закаливания HT, которые зависят от многих переменных, далеко не в полной мере учитываемых в экспериментальных работах.

Механизм образования НТ в дуговом разряде до сих пор однозначно не установлен. Большинство исследователей считает, что рост НТ происходит за счет присоединения углеродных атомов или фрагментов из паровой фазы к висячим связям на концах открытых НТ.

Влияние каталитических добавок. Для получения однослойных УНТ в графитовый анод вводят небольшое количество (1 ... 2%) добавок переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni или их смесей, которые сильно влияют на форму НТ и их выход. Позднее в качестве добавок были испытаны Li, Cu, Ag, Cd, B, Al, In, Y, La и многие лантаноиды, Si, Ge, Sn, Ti, Hf, Pb, Sb, Bi, S, Se, Cr, W, Mn, Ru, Pd, Pt, смеси двух металлов или металла и неметалла, ряд карбидов и оксидов. При испарении графитовых анодов с добавками Ni-Y и Co-Y содержание однослойных НТ в осадках достигало 70 ... 90%. Выход НТ значительно повышался и при использовании Co-Pt.

Механизм каталитического действия металлов при образовании однослойных НТ предполагает адсорбцию атомов углерода на поверхности частиц металлов и их свободное перемещение по поверхности к основанию растущей НТ.

Получение заполненных нанотрубок. Заполнение внутренней полости НТ (инкапсулирование) — это путь к созданию множества новых наноматериалов различных классов и назначения (материалов с особыми электронными, магнитными, оптическими или механическими свойствами, катализаторов, сорбентов). Особое внимание уделяют получению «квантовых проволок» — электропроводящих материалов диаметром в несколько нанометров, проводимость которых близка к истинно одномерной.

Первая работа по заполнению НТ была выполнена в 1993 г. Ее авторы отжигали смеси НТ с Pb на воздухе при температуре $\sim 400~^{\circ}$ C. Расплавленный металл в присутствии O_2 раскрывал концы НТ, удалял полусферические «шапочки» и за счет капиллярных сил «засасывался» во внутренние полости НТ. Однако анализ результатов показал, что в описанных опытах происходило заполнение НТ не свинцом, а его соединениями. Раскрытые НТ удавалось заполнить также расплавленными V_2O_5 , PbO, Bi_2O_3 , MoO_3 и $AgNO_3$.

Металлы с различной летучестью ведут себя при инкапсулировании по-разному. Некоторые вещества заполняют длинные НТ, образуя непрерывные кристаллы, длина которых достигает 1 мкм (Cr, Ni, Sm, Gd, Dy, Yb, S, Se, Sb), другие заполняют лишь короткие НТ (Al, Bi, Te), третьи создают внутри НТ отдельные не связанные между собой включения (Co, Fe, Pd). Особая роль при образовании заполненых НТ принадлежит сере. Она может присутствовать в графите анода в виде незначительной примеси. Сера способствует заполнению НТ другими металлами, но сама, как правило, не входит в состав заполнителя.

Метод заполнения НТ в условиях дугового синтеза имеет большой недостаток: процессом почти невозможно управлять. Выход заполненных НТ, состав, структура и морфология инкапсулированных веществ в большинстве случаев не поддаются регулированию.

Для синтеза УНТ используются также различные виды дугового метода. Главный недостаток дугового метода — малая производительность.

Лазерный синтез. Первая установка для получения УНТ представляла собой кварцевую трубу диаметром 2,5 см и длиной 50 см, по оси которой помещался графитовый стержень диаметром 1,25 см. В трубе создавали вакуум, одновременно нагревая ее до $1200\,^{\circ}$ С, затем в нее подавали аргон (давление $66.5\,$ кПа, линейная скорость газа $0.2\,\dots\,2.0\,$ см/с). Мишень облучали лазерным лучом с длиной волны $532\,$ нм (Nd-лазер), частотой импульсов $10\,$ Гц, мощностью импульса $250\,$ мДж и длительностью $10\,$ нс. Лазерным пятном диаметром $3\,$ или $6\,$ мм сканировали поверхность мишени. Продукты испарения (многослойные НТ и наночастицы) собирали на

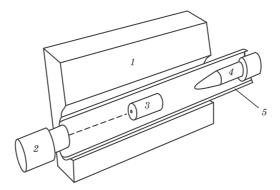


Рис. 2.7. Схема лазерной установки для получения углеродных нанотрубок: 1 — печь, нагретая до $1200\,^{\circ}$ С, 2 — неодимовый лазер, 3 — графитовая мишень, 4 — водоохлаждаемый сборник, 5 — кварцевая труба

охлаждаемом медном пальце, на стенках трубы и на обратной стороне графитовой мишени (рис. 2.7). Суточная производительность первой установки составляла до 80 мг наноматериала, содержащего НТ. Процесс приходилось останавливать из-за зарастания трубы возле мишени паутинообразным осадком, также содержащим НТ. Применив трубу диаметром сначала 3,8 см, а затем 5 см и сохранив почти неизменными остальные условия, удалось увеличить производительность в первом случае до 200 мг за опыт $(3 \dots 5 \, 4)$, а во втором случае до ~1 г в сутки материала, содержащего 60 ... 90% НТ. Было замечено, что распределение НТ по диаметру зависит от длины волны излучения (532 или 1064 нм). Поэтому вместо одного лазера применили два (длины волн 532 и 1064 нм), излучающих попеременно с интервалом в 42 нс между импульсами, и увеличили мощность импульсов соответственно до 490 и 550 мДж. Это позволило «сбивать» образовавшиеся неплотные наросты. Увеличив диаметр трубы еще вдвое и применив периодическое переключение облучаемой стороны мишени со сканированием лучей, добились выхода продуктов, содержащих 40 ... 50% НТ, до 20 г за 48 ч непрерывной работы.

На выход и форму HT, получаемых лазерным методом, влияет меньшее число параметров, чем в дуговом синтезе. Можно предположить, что это и позволило достичь при лазерном синтезе заметно более высокого выхода НТ. Определяющими в процессе можно считать температуру участка, с которого происходит испарение графита, и градиент температур в газовой фазе вблизи этого участка.

Введение в графит небольших добавок катализаторов приводило к образованию однослойных НТ. Лучшими катализаторами оказались смеси Со и Ni (по 0,6 ат. %), а также Со и Pt (0,6 и 0,2 ат. %). При использовании этих смесей выход однослойных НТ превышал 70%, что в десятки и сотни раз больше, чем при применении в качестве катализаторов индивидуальных металлов. Высокий выход достигался и при использовании смеси Ni и Pt. Применение смеси двух благородных металлов Rh и Pd, смешанных с графитом, позволило получить методом лазерного испарения однослойные НТ диаметром 1,0 ... 1,5 нм.

Механизм каталитического образования однослойных НТ при лазерном испарении был назван «скутерным» (русский эквивалент — механизм «обегания»). Согласно этому механизму отдельные атомы Ni, Co или других каталитически активных металлов адсорбируются на открытых концах изогнутых графеновых фрагментов C_n (n=50) и «обегают» эти концы, способствуя удалению всех углеродных структур, кроме энергетически предпочтительных.

Пиролиз углеводородов. Синтез НТ этим методом впервые был проведен в 1993 г. На процесс влияют температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (в первую очередь размер частиц, который может определять диаметр НТ), а также природа носителя катализатора.

Чаще всего для пиролиза используют ацетилен. Пиролиз ацетилена проводили при атмосферном давлении и температуре $500~^{\circ}\mathrm{C}$ над графитовым катализатором, содержащим 2,5% Fe. Концентрация ацетилена в газе-разбавителе (N_2) составляла 9%. Сначала вокруг частиц Fe образуются графитовые частицы и лишь затем вырастают HT диаметром $5\dots20$ нм и длиной до 50 мкм.

Испытание ряда катализаторов показало, что лучшим является Fe-катализатор, нанесенный на SiO_2 . Наибольший выход HT был достигнут при пиролизе C_2H_2 при $700\,^{\circ}\mathrm{C}$. Внешний и внутренний диаметры HT в среднем составляли соответственно $10\dots 20$ нм и $5\dots 8$ нм.

Механизм процесса состоит в росте HT со стороны свободного конца, закрытого частицей катализатора. Об этом свидетельствуют микрофотографии HT, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, на которых видна частица железа на конце HT.

Кроме железа высокую активность в процессе пиролитического разложения C_2H_2 проявляет кобальт. В качестве носителя для него применяют SiO_2 , цеолит NaY или Al_2O_3 .

При замене ацетилена на метан, этилен, пропилен, бензол и другие углеводороды при определенных условиях тоже получают HT.

Очистка и раскрытие нанотрубок. Для проведения исследований свойств НТ и для их практических применений необходимо иметь индивидуальные, однородные, не содержащие примесей НТ с открытыми концами. Однако обычно их выделяют в виде сростков, состоящих из НТ разной длины, закрытых с одного конца «шапочками» и загрязненных примесями. Поэтому приемы очистки и раскрытия НТ столь же важны, как и способы их синтеза.

В отличие от фуллеренов, ни индивидуальные НТ, ни тем более их сростки не растворяются ни в одном растворителе, что осложняет проблему их очистки. Тем не менее предложено несколько приемов, позволяющих осуществить такую очистку. Основой этой очистки служат следующие особенности НТ.

Типичные примеси к НТ (фуллерены, полиэдрические графитизированные частицы, аморфный углерод) обладают большей, чем НТ, реакционной способностью, а некоторые из них (например, фуллерены) растворяются в органических растворителях. Участки НТ с повышенной плотностью дефектов также проявляют более высокую реакционную способность, по сравнению с бездефектными НТ. Это относится прежде всего к «шапочкам» на концах НТ. Атомы углерода здесь более активны. Наконец, повышенной реакционной

способностью обладают атомы краевых дислокаций НТ, где сосредоточены висячие связи, а также дефекты, возникающие при замещении атомов углерода атомами других элементов.

Способы очистки нанотрубок можно разделить на три группы: химические, физико-химические и механические.

Xимические способы. Самый простой способ раскрытия HT — селективное окисление «шапочек», которое может быть осуществлено с помощью газов, расплавов и водных растворов.

В качестве газообразных окислителей применяют O_2 , воздух, CO_2 и кислородную плазму. Наиболее эффективно O_2 и воздух действуют при $650\ldots 750$ °C. После раскрытия НТ их окисление замедляется, тогда как окисление наночастиц продолжается до их полного удаления. Для очистки многослойных НТ на воздухе можно использовать нагревание ИК-излучением. Очистка может быть проведена в водородной плазме. На практике, однако, для очистки многослойных НТ от аморфного углерода применяют обработку в смеси H_2 – N_2 при 900 °C.

Для однослойных HT наибольшее значение, по-видимому, имеет окисление в водных растворах. Чаще всего используют кипячение в концентрированной ($60\dots70\%$) HNO $_3$. Продукты каталитического синтеза одновременно очищаются от неизбежных примесей металлов.

Окисление в растворах может сочетаться с заполнением HT (для этого в раствор вводят растворимую соль металла), а также с хемосорбцией металлов на их поверхности.

Удаление примесных частиц может быть осуществлено с помощью органических растворителей — толуола, сероуглерода и других, а удаление частиц металлов — с помощью кислот.

Физико-химические и механические способы. В последнее время для очистки НТ предложено использовать ряд физико-химических и механических приемов. К физико-химическим методам относится хроматография. С помощью этого метода была осуществлена очистка как многослойных, так и однослойных НТ. Исходные НТ диспергируют в водных сре-

дах, стабилизируют дисперсии с помощью ПАВ и после разделения на фракции в колонке со стеклянной насадкой, имеющей поры со средним диаметром 300 нм, центрифугированием осаждают НТ из отдельных фракций. При этом удается не только освободиться от примесей, но и разделить НТ разной длины.

Известны различные варианты механических методов очистки HT — обработка ультразвуком (УЗ), микрофильтрация и центрифугирование. Многие из них являются трудоемкими, включают большое число стадий или применяются только в сочетании с химическими методами.

Многие авторы сходятся во мнении, что наиболее распространенные дуговой и лазерный методы применимы лишь в лабораторных условиях, а в промышленном масштабе основным должен стать пиролитический метод. Он позволяет использовать сравнительно простое оборудование. Именно этим методом были получены самые длинные на сегодняшний день нитевидные сростки НТ и макроскопические ленты («маты») из перепутанных НТ.

Преимущества пиролитического способа особенно ярко проявляются при получении упорядоченных структур из НТ путем их осаждения на гладкой подложке с нанесенным катализатором или на пористой матрице. Ни дуговым, ни лазерным способом такие структуры получить нельзя. Разработаны механические приемы, позволяющие укладывать НТ любого происхождения параллельно друг другу.

Перспективны также варианты пиролиза углеводородов в пламени и в плазме, поскольку оба эти способа просты и могут быть реализованы в непрерывном режиме.

Одной из сложных синтетических задач будет массовое получение HT с воспроизводимыми гетеропереходами (перемена диаметра, хиральности или химического состава), что, как полагают, станет основой для зарождающейся наноэлектроники. Огромных усилий потребует также создание наномеханических устройств, в которых HT, можно ожидать, станут важными и многочисленными деталями.

2.1.2.3. Электрические свойства

Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что они могут быть металлическими или полупроводниковыми в зависимости от их диаметра и хиральности. Так, однослойные нанотрубки типа «кресло» и типа «зигзаг» обладают различными физическими свойствами. В нанотрубке типа кресло с хиральностью (10, 10) две из С-С связей ориентированы параллельно продольной оси нанотрубки и они обладают металлической проводимостью. Нанотрубки со структурой типа зигзаг обладают полупроводниковыми свойствами. При синтезе обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства, и одна треть — металлические. Нанотрубки с кресельной структурой (рис. 2.4, а) имеют обычно металлическую проводимость. На рис. 2.8 приведена зависимость ширины энергетической щели полупроводящих нанотрубок от их обратного диаметра, показывающая, что при увеличении диаметра трубки щель уменьшается. Для исследования электронной структуры углеродных нанотрубок использовалась туннельная микроскопия (СТМ) в режиме локальной электронной спектроскопии. В этих измерениях положение зонда фиксировалось над нанотрубкой, и регистрировалась зависимость

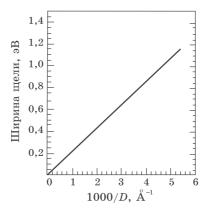


Рис. 2.8. Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводящей хиральной нанотрубки от обратного диаметра трубки (10 Å = 1 hm)

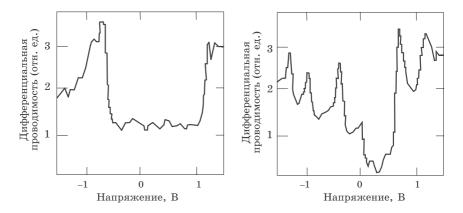


Рис. 2.9. Зависимость нормализованной дифференциальной проводимости (dI/dU)/(I/U) от приложенного напряжения, полученная в ходе сканирования по туннельному току на СТМ металлической (слева) и полупроводниковой (справа) нанотрубок

туннельного тока I от напряжения U, приложенного между зондом и нанотрубкой. Найденная таким образом проводимость G=I/U напрямую связана с локальной плотностью электронных состояний. На рис. 2.9 показаны результаты СТМ-спектроскопии в виде зависимости нормализованной дифференциальной проводимости (dI/dU)/(I/U) от приложенного между трубкой и зондом напряжения U. Для спектра, приведенного на левом графике рис. 2.9, (dI/dU)/(I/U)=1 в широкой области U, что означает выполнение закона Ома. Из правого графика на рис. 2.9 ясно следует наличие энергетической щели в материале. Она расположена в области энергий, которая соответствует малым приращениям тока. Ширина этой области по напряжению является мерой величины щели. Для спектра, показанного на правом графике рис. 2.9, она составляет 0.7 эВ.

Известно, что электроны в квантовой теории можно рассматривать как волны. Если длина волны электрона не укладывается целое число раз на длине окружности трубки, она интерферирует сама с собой с погашением, так что разрешены только такие длины волн электронов, которые укладываются целое число раз на периметре трубки. Это сильно ограничивает количество состояний, пригодных для проводимости вокруг цилиндра. Доминирующим направлением проводимости остается направление вдоль трубки, что функционально делает углеродную нанотрубку одномерной квантовой проволокой. Электронные состояния трубки не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны, а разбиваются на одномерные подзоны, наблюдаемые на рис. 2.9.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при миллионе ампер на квадратный сантиметр из-за того, что джоулев нагрев приводит к плавлению провода. Одной из причин высокой проводимости углеродных трубок является очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а следовательно, и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, что означает — трубки являются очень хорошими проводниками тепла. Благодаря высокой проводимости УНТ применяют как проводящие элементы в электронных нанотехнологиях. Соединяя углеродные нанотрубки, можно получать множество структур с отличающимися свойствами. Синтез таких структур важен для электронной техники. Т-образно соединенные нанотрубки могут работать как контактное устройство. Углеродные нанотрубки были выращены в форме двузубой вилки (рис. 2.10), конструкция которой получила название Y-соединенная углеродная нанотрубка.

Синтез осуществляли методом химического осаждения из газовой фазы (*CVD*): при температуре 920 К проводили пиролиз ацетилена с последующим ростом Y-нанотрубок в ветвящихся каналах алюминиевой матрицы. На стенки и дно наноканалов наносили кобальт, являющийся катализатором роста. Ствол полученных Y-нанотрубок имел диаметр около 60 нм, диаметр ветвей составлял ~40 нм. Благодаря дефектной структуре в месте соединения зубцов Y-нанотрубка пропускает электрический ток только в одном направлении,

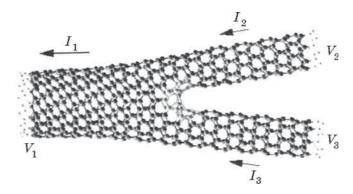


Рис. 2.10. Модель углеродной Ү-нанотрубки

т. е. работает как диод. Если дополнительно к одному зубцу Y-нанотрубки приложить управляющее напряжение, то она работает как стабилизатор тока. Возможность управления током открывает перспективы для применения Y-нанотрубок в электронике.

Углеродные нанотрубки при низких температурах демонстрируют магниторезистивный эффект. Это — отрицательный магниторезистивный эффект, так как сопротивление уменьшается при увеличении магнитного поля. Такой эффект является следствием того, что приложенное к трубке магнитное поле приводит к появлению новых энергетических уровней электронов, связанных с их спиральным движением в магнитном поле. Другими словами, появляется большее количество возможных состояний для увеличения энергии электронов, что повышает проводимость материала.

2.1.2.4. Механические свойства

Углеродные нанотрубки очень прочны. Если к концу вертикальной тонкой проволоки, другой конец которой закреплен, присоединить груз, то проволока растянется. Механическое напряжение в проволоке σ будет пропорционально относительной деформации ε :

Коэффициент пропорциональности Е называется модулем Юнга и является свойством конкретного материала, характеризующим его упругость. Чем больше значение модуля Юнга, тем материал менее податлив. Модуль Юнга стали примерно в 3000 раз больше, чем резины. Модуль Юнга углеродных нанотрубок колеблется от 1,28 до 1,8 ТПа. Модуль Юнга стали составляет 0,21 ТПа, что означает — модуль Юнга углеродной нанотрубки почти в десять раз больше, чем у стали. Это подразумевает, что углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонкая. Углеродная нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия в них дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют высокую степень структурного совершенства (очень малое количество или отсутствие структурных дефектов), этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Это является уникальным следствием того факта, что углерод-углеродные связи sp^2 гибридизированы и могут перегибридизироваться при изгибе. Степень изменения и коэффициенты s-p-смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи.

Разумеется, прочность и жесткость — не одно и то же. Модуль Юнга является мерой жесткости или упругости материала. Предел прочности характеризует необходимое для разрыва напряжение. Предел прочности однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки тоже имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 0,007 ТПа (7 ГПа) и модуль Юнга 0,6 ТПа.

2.1.2.5. Применение углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки с их уникальными свойствами в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными материалами для многих применений, в частности, в качестве элементов с высокой полевой эмиссией в дисплеях, вакуумных лампах; для разработки новых способов генерации микроволнового излучения, для изготовления квантовых проводов, соединений или целых устройств; в полевых транзисторах в качестве проводящего канала, в качестве зонда в АСМ, переключающих элементов в компьютере, в качестве топливных элементов и многих других.

Недавно группа американских исследователей-материаловедов (Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, USA) предложила метод контролируемого роста углеродных нанотрубок на подложке, покрытой слоем SiO_2 . Образцы Si/SiO_2 были изготовлены методом фотолитографии и затем подвергнуты комбинированному влажному и сухому травлению так, чтобы создать островки SiO₂, расположенные определенным образом. Затем в газовой смеси ксилен/ферроцен $(C_8H_{10}/Fe(C_5H_5)_2)$ на островках SiO₂ методом CVD выращиваются пучки нанотрубок, образующих своеобразную наноструктуру (рис. 2.11) В этом процессе железо, входящее в состав $Fe(C_5H_5)_2$, выполняет роль катализатора. Каждый пучок включает несколько десятков многослойных нанотрубок, имеющих диаметр 20-30 нм. Такие наноструктуры могут применяться в интегральных микросхемах следующего поколения и в микроэлектромеханических устройствах.

В 1995—1996 годах появились первые публикации по получению нанотрубок нитрида бора. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по синтезу нанотрубок карбида кремния SiC, возможности применения которых еще более широки, благодаря большой твердости и высокой температуре плавления карбида кремния.

Углеродная нанотрубка — зонд ACM. Атомно-силовая микроскопия (ACM) использует острую иглу, установленную на кончике кантилевера, которым сканируют поверхность материала на небольшой высоте, измеряя прогиб кантилевера. Высокой чувствительности и разрешения можно добить-

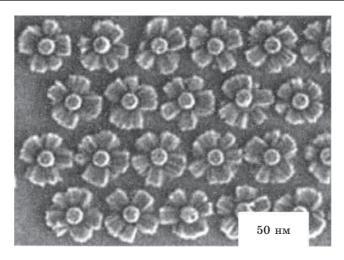


Рис. 2.11. Контролируемый рост нанотрубок на кремниевой подложке, покрытой слоем ${
m SiO}_2$

ся, работая в режиме квазиконтакта иглы с поверхностью. При этом измеряют изменение амплитуды смещений кончика кантилевера, осциллирующего вблизи частоты резонанса, при легком касании поверхности зондом. Единственная сложность состоит в том, что если поверхность слишком твердая, касание может сломать иглу. Использование в качестве материала иглы углеродных нанотрубок может стать решением данной проблемы. Нанотрубка прикреплялась к игле обычного кремниевого кантилевера сбоку с помощью мягкого акрилового клея, как показано на рис. 2.12. Если при ударе нанотрубки о поверхность возникает сила большая, чем критическая сила продольного изгиба, возникает неустойчивость Эйлера; нанотрубка изгибается, а не ломается, и затем возвращается в исходное состояние. Склонность нанотрубок к складыванию вместо разрушения делает повреждения кончика маловероятными. Нанотрубка, используемая в качестве зонда для АСМ, обладает еще одним полезным свойством: она служит в качестве демпфера, который смягчает удар при каждом касании поверхности. Такой зонд может быть применен и в контактных режимах измерения нормальной и латеральной компонент сил взаимодействия



Рис. 2.12. Схема размещения однослойной углеродной нанотрубки на кантилевере атомного силового микроскопа

с поверхностью. Благодаря малому поперечному сечению и большому отношению длины к диаметру такого зонда, он может проникать в глубокие канавки на поверхности, которые недоступны для обычных зондов. Электропроводные нанотрубки могут использоваться и как зонды для сканирующей туннельной микроскопии.

Углеродные нанотрубки — идеальные соединительные нанопроводники. Основной целью разработчиков электронной техники является увеличение количества элементов на чипе. Подход к этой проблеме заключается в использовании элементов меньшего размера, более тонких соединяющих их проводников и в более плотной упаковке элементов на чипе. Однако при уменьшении поперечного сечения металлического, например, медного проводника увеличивается его сопротивление, а следовательно, и выделяющееся при протекании тока тепло. Нагрев может достигать таких значений, при которых возникает опасность плавления или испарения проводников. Углеродные же нанотрубки диаметром 2 нм имеют чрезвычайно низкое сопротивление, что позволяет пропускать по ним большие токи без существенного нагрева. Это делает их пригодными в качестве идеальных соединительных проводов. Очень высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их можно использовать и в качестве теплоотводов, позволяющих быстро отводить с чипа избыточное тепло.

Полевая эмиссия и экранирование. Если вдоль оси углеродной нанотрубки приложить небольшое по величине электрическое поле, то с ее концов будет происходить очень интен-

сивная эмиссия электронов. Подобные явления называют полевой эмиссией. Этот эффект легко наблюдать, прикладывая небольшое напряжение между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок. Достаточное количество трубок окажутся перпендикулярными электроду, что позволяет наблюдать полевую эмиссию. Одно из применений этого эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Мониторы телевизоров и компьютеров используют управляемую электронную пушку для облучения люминесцентного экрана, испускающего свет требуемых цветов. Корейская корпорация Samsung разрабатывает плоский дисплей, использующий электронную эмиссию углеродных нанотрубок. Тонкая пленка нанотрубок помещается на слой с управляющей электроникой и покрывается сверху стеклянной пластиной, покрытой слоем люминофора. Одна японская компания использует эффект электронной эмиссии в осветительных вакуумных лампах, таких же ярких, как и обычные лампы накаливания, но более эффективных и долговечных. Другие исследователи используют данный эффект при разработке новых способов генерации микроволнового излучения.

Высокая электрическая проводимость углеродных нанотрубок означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может оказаться легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Это очень важный вопрос для военных, развивающих идеи цифрового представления поля боя в системах управления, контроля и связи. Компьютеры и электронные устройства, являющиеся частями такой системы, должны быть защищены от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

Переключающее устройство из УНТ для компьютера. Идея переключающего устройства состоит в следующем. На подложке располагается массив параллельных нанотрубок. Над ним с небольшим промежутком располагается другой массив нанотрубок, перпендикулярных нижним. Каждая трубка соединена с металлическим электродом. Эта идея схематически проиллюстрирована на рис. 2.13. Точки пересечения являются переключателями. Когда трубки не касаются

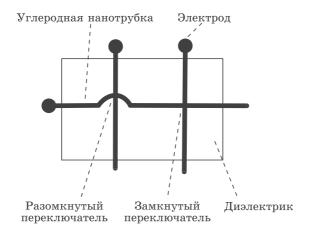


Рис. 2.13. Иллюстрация концепции вычислительного переключающего устройства на основе углеродных нанотрубок

в точке пересечения, переключатель выключен, так как сопротивление между ними велико. Во включенном состоянии трубки касаются друг друга, и сопротивление соединения мало. Управление состоянием включено/выключено может осуществляться токами, текущими по трубкам. По оценкам исследователей на квадратном сантиметре чипа можно разместить 10^{12} таких элементов. На современных процессорах Пентиум расположено около 10^8 переключателей. Скорость переключения таких устройств оценочно должна быть в 100 раз выше, чем на нынешнем поколении интеловских чипов. В идеале хотелось бы иметь полупроводящие трубки внизу и металлические наверху, тогда при контакте образуется переход металл—полупроводник, пропускающий ток только в одном направлении. Такой переход был бы выпрямителем.

Химические сенсоры на основе УНТ. Установлено, что полевой транзистор, аналогичный показанному на рис. 2.15 и сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором различных газов. Полевой транзистор помещался в сосуд емкостью 500 мл с выводами электропитания и двумя клапанами для ввода и вывода газа, омывающего транзистор. Протекание газа, содержаще-

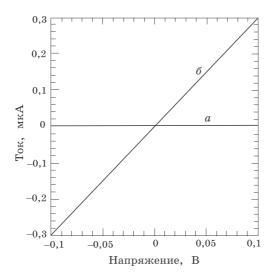


Рис. 2.14. Зависимость тока от напряжения для полевого транзистора на отдельной нанотрубке до (a) и после (δ) воздействия газообразного NO $_2$. Напряжение на затворе 4 В

го от 2 до 200 ppm NO_2 , со скоростью 700 мл/мин на протяжении 10 минут привело к трехкратному повышению проводимости нанотрубки. На рис. 2.14 показана вольтамперная характеристика транзистора до и после контакта с NO_2 , демонстрирующая еще больший эффект. Эти данные получены при напряжении затвора, равном 4 В. Такой эффект обусловлен тем, что при связывании NO_2 с нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу NO_2 , увеличивая концентрацию дырок в нанотрубке и ее проводимость.

Частота одной из нормальных мод колебаний, имеющих очень сильную линию в рамановском спектре, также очень чувствительна к присутствию посторонних молекул на поверхности нанотрубки. Направление и величина смещения зависят от типа молекулы на поверхности. Этот эффект также может лечь в основу новых химических газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок.

Полевой транзистор на основе однослойной углеродной нанотрубки. На основе однослойных полупроводниковых углеродных нанотрубок были изготовлены электрические

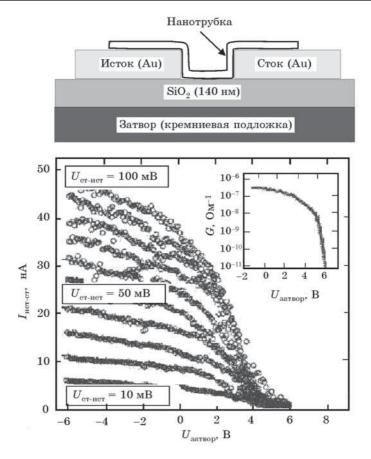


Рис. 2.15. Полевой транзистор на основе углеродной нанотрубки диаметром 1,6 нм

переключатели с характеристиками, подобными характеристикам полевых транзисторов. На рис. 2.15 показано такое устройство, полученное манипулированием однослойной углеродной трубки диаметром 1,6 нм в АСМ. Такая полупроводниковая нанотрубка, соединяющая два металлических (золотых) электрода, ведет себя, как канал в полевом транзисторе, проводя или запирая ток, в зависимости от напряжения затвора. При приложении небольшого напряжения к за-

твору, которым является кремниевая подложка, по трубке между истоком и стоком течет ток. Если ток течет, элемент находится в состоянии «включено», и в состоянии «выключено» — в противном случае. Обнаружено, что небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень малым, а возможная тактовая частота оценочно может составить терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Золотые исток и сток можно сформировать методами нанолитографии, а диаметр соединяющей их нанотрубки составляет порядка одного нанометра. Такие малые размеры позволят в перспективе поместить на чип большее количество переключателей. Следует особо отметить, что пока такие устройства делаются в лабораторных условиях поштучно, а для широкого использования, например, в компьютерных чипах, еще предстоит разработать недорогие способы массового создания подобных элементов на чипе.

Многообразие наноструктур делает углеродные нанотрубки весьма перспективным материалом для изготовления элементов интегральных схем.

Углеродная «наноткань». Совсем недавно ученым из университета г. Манчестер и Института микроэлектронных технологий (Черноголовка, Россия) удалось создать новый класс материалов толщиной всего в один атом. Это открытие может сделать возможным создание в будущем одномолекулярных вычислительных устройств. Исследовательский коллектив разработал методику выделения одиночных слоев атомов углерода из кристалла графита. Такая углеродная «наноткань», получившая название графен, является первым двумерным представителем семейства известных уже около 20 лет фуллереновых молекул. Графен очень прочен и гибок, а по электропроводности он сопоставим с углеродными нанотрубками. Используя стандартные технологии производства полупроводниковых чипов, ученые изготовили на его основе амбиполярный полевой транзистор, функционирующий при комнатной температуре. В настоящее время размер образцов графена не превосходит 10 мкм, участники проекта не видят принципиальных ограничений, которые бы препятствовали созданию фрагментов наноткани шириной в несколько сантиметров, пригодных для использования в компьютерных чипах.

Механическое упрочнение. Из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина/диаметр углеродные нанотрубки должны оказаться очень хорошим материалом для упрочнения композитов. В этой области уже проведена некоторая предварительная работа. Так, показано, что добавка 11,5 весовых процентов многослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,2 мкм к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв. Добавление 5 объемных процентов нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с так же обработанным алюминием, но без армирования. Композиты получали горячим прессованием и горячей экструзией. Алюминиевая пудра и углеродные нанотрубки смешивались и нагревались до температур выше 800 К в вакууме и затем сжимались стальными штампами. После этого из расплава экструзией получали стержни.

Данный эксперимент важен тем, что в нем показано — углеродные нанотрубки можно ввести в алюминий, и при последующей обработке они остаются химически устойчивыми. Исследователи полагают, что получая более однородное распределение и лучшее упорядочивание по направлениям углеродных нанотрубок в материале можно достичь существенного увеличения прочности на разрыв. Теоретические оценки показывают, что при оптимальной доле трубок в материале около 10 объемных процентов его прочность на разрыв должна увеличиться в шесть раз. На рис. 2.16 показаны результаты вычисления прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли однослойных углеродных нанотрубок диаметром 10 нм и длиной 100 мкм по формуле, называемой уравнением Келли-Тайсона. Эти вычисления дают увеличение прочности стали в семь раз при 30-процентном содержании ориентированных углеродных нанотрубок. Несмотря на то, что все эти результаты выглядят очень многообещающими, предстоит сделать еще очень многое, особенно в области разработки методов введения нанотрубок в метал-

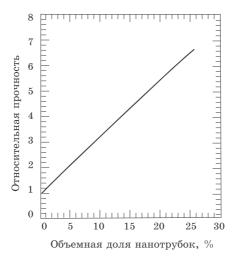


Рис. 2.16. Расчетный предел прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли углеродных нанотрубок

лы и пластики. Это конкретное применение, как и некоторые другие, очевидно требует масштабного недорогого способа производства нанотрубок.

2.2. Ленгмюровские молекулярные пленки

2.2.1. Общие сведения

Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде амфифильные вещества (АМФВ), которые представляют собой несимметричные органические молекулы, содержащие гидрофобный «хвост» и гидрофильную «голову» (рис. 2.17), способны спонтанно растекаться по водной поверхности и снижать ее поверхностное натяжение за счет образования монослоя. Дело в том, что нелетучее вещество, нерастворимое в жидкости, растекается по ее поверхности, если силы адгезии между молекулами вещества и жидкости больше сил сцепления между молекулами этого вещества. Количественное условие растекания жидкости B по жидкости A можно выразить через коэффициент растекания

$$S_{B/A} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}),$$

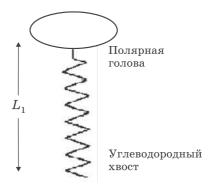


Рис. 2.17. Молекула амфифильного поверхностно-активного вещества с полярной головой и неполярным гидрофобным углеводородным хвостом

где $S_{B/A}$ — коэффициент растекания жидкости B по жидкости A; γ_A и γ_B — коэффициенты поверхностного натяжения жидкостей; γ_{AB} — коэффициент поверхностного натяжения на границе их раздела. Если $S_{B/A}>0$, происходит самопроизвольное растекание, если $S_{B/A} < 0$, жидкость B остается на поверхности жидкости A в виде линз. Например, в случае растекания стеариновой кислоты по поверхности воды адгезия ее молекул, содержащих полярную карбоксильную группу, к полярным молекулам воды больше сцепления между молекулами самой кислоты. Поэтому молекулы стеариновой кислоты при растекании будут притягиваться гидрофильными карбоксильными группами («головами») к молекулам воды. Поскольку неполярные углеводородные цепи очень слабо притягиваются к молекулам воды, молекулы стеариновой кислоты ориентируются почти вертикально, причем гидрофобные (не обладающие сродством к воде) метильные группы («хвосты») оказываются наверху. Однако на практике описанный критерий следует применять с осторожностью.

В зависимости от внешних условий характерно существование различных состояний локализованного на границе раздела «субфаза-газ» монослоя АМФВ, отличающихся величиной молекулярных ассоциатов, плотностью упаковки

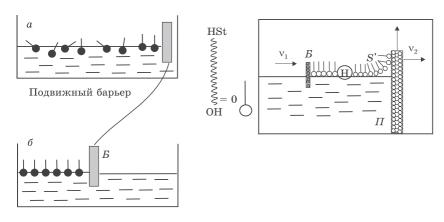


Рис. 2.18. Схема нанесения моно- и мультислоев нерастворимых АМФВ по классической методике Ленгмюра-Влоджетт

амфифильных молекул и степенью их упорядочения. Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости могут находиться в различных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния характеризуются разной энергией взаимодействия между молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ). В «расширенных» монослоях молекулы АМФВ отдалены друг от друга на расстояния, значительно превышающие их размеры, и потому относительно слабо взаимодействуют между собой; углеводородные радикалы не имеют преимущественной ориентации, и их расположение варьируется от строго вертикального до почти горизонтального. С помощью подвижного барьера B (рис. 2.18) монослой поджимается до получения сплошной твердой пленки, в которой углеводородные радикалы ориентированы почти вертикально («частокол Ленгмюра»).

При постоянной температуре T состояние монослоя нерастворимого AMФB задается величиной поверхностного давления π в соответствии с изотермами сжатия π -S, отражающими соотношение между величиной поверхностного давления барьера (π) и удельной молекулярной площадью (S).

2.2.2. Перенос монослоев на твердые тела. Наращивание мультислоев

В 1920 г. Ленгмюр описал метод переноса нерастворимого монослоя на твердую подложку посредством подъема подложки сквозь покрытую монослоем жидкость. Позднее Ленгмюр и Блоджетт разработали уникальную методику «надстраивания» многослойных пленок на твердых поверхностях последовательным нанесением одного слоя поверх другого. Этот метод послойного наращивания на подложках однородных и стабильных кристаллических молекулярных пленок с желаемым числом слоев является, по-видимому, единственным, с помощью которого на гладкие подложки (например, стеклянные или металлические) можно наносить сплошные ориентированные пленки многих органических веществ (стеарата бария, стеариновой кислоты, некоторых стеринов и многих других) известной и контролируемой толщины от единиц нанометров до нескольких микрометров с точностью $\sim 2.5 \text{ HM}.$

Ленгмюровские пленки принимают форму той поверхности, на которую их наносят, и могут быть полезными для травления металлических пленок, которые пересекают ступеньки.

Методики, основанные на технологии Ленгмюра-Блоджетт, позволяют без значительных материальных затрат воспроизводимо получать двумерные молекулярные моно- и мультислои на основе органических амфифильных веществ.

Особенностью данных методик является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой, представляющий собой своего рода двумерный кристалл, предварительно формируется на поверхности субфазы и впоследствии целостно переносится на поверхность подложки (см. рис. 2.19).

Поскольку на поверхности воды располагается монослой молекул, при извлечении подложки углеводородные группы прикрепляются к ее поверхности. При последующих операциях слои располагаются друг за другом (рис. 2.19). При шаге a погруженная подложка извлекается через мономолекулярный слой, находящийся на границе вода-воздух, и таким образом на твердую подложку наносится ленгмюров-

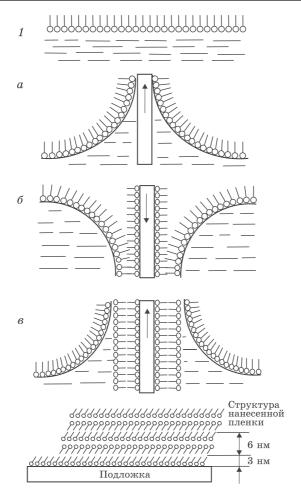


Рис. 2.19. Схема нанесения многослойной ленгмюровской пленки: 1 — распределение пленки силами поверхностного натяжения; a, δ , ε — нанесение первого, второго и третьего слоев соответственно

ский монослой. Шаг б: твердая подложка с уже нанесенным одним монослоем снова проводится через мономолекулярный монослой, находящийся на границе раздела воды и воздуха и покрывается по пути еще одним ленгмюровским монослоем.

Шаг в: твердая подложка с уже нанесенными двумя мономолекулярными слоями еще раз проводится через монослой молекул на границе раздела воды и воздуха; так образуется третий монослой, и так далее. Этот способ позволяет изучать 2- и 3-мерную полимеризацию в атомном масштабе.

В зависимости от свойств подложки и направления движения ее сквозь монослой с определенной скоростью, а также от состояния монослоя на поверхности субфазы получают пленки определенного типа. Различают три типа пленок Ленгмюра—Блоджетт (ПЛБ): полярные X- и Z-типа и симметричные неполярные слои Y-типа (рис. 2.20) (о слоях X-, Y- и Z-типа см. ниже).

Блоджетт и Ленгмюр установили, что на простой процесс нанесения пленок может существенно влиять присутствие примесей. Поскольку весь процесс происходит на молекулярном уровне, даже незначительные концентрации примесей или загрязнений в используемых химических реактивах могут приводить к значительному изменению свойств получаемых ленгмюровских пленок. Например, они наблюдали, что в случае пленок стеарата бария присутствие в растворе ионов меди или алюминия с концентрацией $10^{-5}\ M$ исключает возможность нанесения пленки, а концентрация ионов меди в количестве $2 \cdot 10^{-6} \ M$ способствует наращиванию толстых пленок (более 200 слоев!). Поэтому все применяемые химические вещества должны быть наивысшей чистоты, а вода должна иметь высокое электрическое сопротивление. Указанные значения удельных концентраций и рН должны строго выдерживаться.

Найдено также, что характер нанесения монослоев на твердую поверхность зависит от контактного угла между твердым телом и поверхностью воды, покрытой пленкой. Для облегчения процесса переноса монослой должен находиться при постоянном поверхностном давлении. Когда, к примеру, твердая пластина погружается в воду через находящийся на ее поверхности монослой, то искривленная поверхность жидкости в области ее контакта с твердой поверхностью набегает на поверхность подложки. Образуется «набегающий» контактный угол. Очевидно, что когда

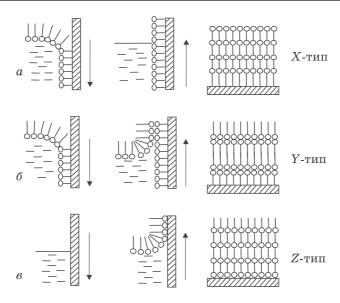


Рис. 2.20. Возможные типы пленок Ленгмюра-Блоджетт

пластина входит в воду и набегающий угол тупой, то поверхность воды, естественно, загибается вниз к твердой поверхности таким образом, что при нанесении на нее молекул обращенные вверх метильные группы поворачиваются к твердой поверхности. В нанесенном монослое с поверхностью подложки контактируют метильные группы, а внешняя поверхность монослоя состоит из карбоксильных групп (рис. 2.20, а). Отсюда ясно, что если набегающий угол острый, то метильные группы в монослое останутся повернутыми от твердой поверхности, поэтому при погружении подложки в воду монослой наноситься не будет. Таким образом, монослой на пластину при первом погружении в воду можно нанести только тогда, когда поверхности приданы достаточно высокие гидрофобные свойства, обеспечивающие большой контактный угол. Поэтому и не происходит нанесения монослоя при первом погружении обычной стеклянной пластинки, которая смачивается водой (малый контактный угол).

Когда пластина извлекается из воды, а отступающий угол острый, поверхность воды загибается вверх к подложке; при этом расположенные внизу монослоя группы, т. е. полярные карбоксильные группы, поворачиваются к твердой поверхности и молекулы переносятся на твердое тело. Таким образом, в этом случае молекулы переносятся на твердую поверхность, будучи повернутыми к ней своими карбоксильными группами, а поверхность полученного монослоя будет состоять из метильных групп (рис. 2.20, б). Когда отступающий угол тупой, карбоксильные группы молекул повернуты от поверхности подложки, и поэтому при подъеме пластины из воды монослой на ее поверхность не переносится. Таким образом, монослой можно нанести на гидрофильную твердую поверхность, характеризующуюся малым контактным углом, при ее извлечении через поверхность воды.

Из вышесказанного следует, что если и набегающий, и отступающий углы тупые (рис. 2.20, a), то нанесение происходит только при погружении подложки. Соответствующий процесс нанесения и получаемую пленку относят к X-типу. Она состоит из последовательности слоев, ориентированных так, что метильные группы направлены к твердой поверхности, а карбоксильные группы — от нее. Поверхность самой X-пленки будет образована карбоксильными группами. Поскольку молекулы в слоях ориентированы в одном направлении, расстояние между любыми двумя последовательными плоскостями, содержащими карбоксильные (или метильные) группы, очевидно, должно быть равно длине углеводородной цепи молекулы, если считать, что молекулы ориентированы перпендикулярно твердой поверхности.

Когда набегающий угол тупой, а отступающий — острый, нанесение, очевидно, будет происходить как при погружении, так и при извлечении подложки через поверхность воды. Этот процесс нанесения и получаемую с его помощью пленку относят к Y-типу. При этом поверхность пленки состоит из метильных групп. Так как молекулы в соседних слоях ориентированы в противоположных направлениях, то расстояние между двумя последовательными плоскостями, содержащими карбоксильные (или метильные) группы, оче-

видно, равно удвоенной длине молекулярной цепи, если молекулы ориентированы перпендикулярно твердой поверхности (рис. 2.20, δ).

Когда и набегающий, и отступающий углы острые (рис. 2.20, в), процесс нанесения, очевидно, происходит лишь при извлечении подложки из воды через монослой на ее поверхности. Соответствующий процесс и получаемую при этом пленку относят к Z-типу. Такой процесс довольно необычен, и, насколько известно, сообщения о подобных пленках отсутствуют. Очевидно, что пленки Z-типа состояли бы из последовательности одинаково ориентированных эндотропных слоев. Поверхность самой пленки также состояла бы из метильных групп. Ясно также, что расстояние между двумя последовательными плоскостями, содержащими карбоксильные (или метильные) группы, должно равняться длине молекулярной цепи, если молекулы ориентированы перпендикулярно твердой поверхности.

Единственной оставшейся возможной комбинацией контактных углов является случай, когда набегающий угол острый, а отступающий тупой. Нетрудно обнаружить, что при этом нанесение вообще не происходит ни при погружении, ни при извлечении подложки из воды через монослой на ее поверхности.

Поскольку контактный угол между поверхностью воды, покрытой пленкой, и погруженным в воду телом, как хорошо известно, зависит от природы образующего пленку вещества, скорости погружения и извлечения подложки, поверхностного давления пленки, рН раствора и т. п., для нанесения требуемой пленки X-, Y- или Z-типа необходимы определенные условия.

Важно также отметить, что контактный угол между жидкостью и твердым телом сильно зависит от любых загрязнений твердой поверхности (жировых или иных) и от ее собственной шероховатости. Поэтому в процессе нанесения конкретного типа пленки большое внимание должно быть уделено также и этим факторам.

2.2.3. Вещества, используемые для нанесения мультислоев

Конденсированный монослой относительно несжимаем и не обнаруживает тенденции к неограниченному растеканию при уменьшении поверхностного давления до нуля, т. е. он ведет себя как двумерное твердое тело или жидкость, а не как газ. Оказывается, только такие конденсированные монослои обнаруживают способность к нанесению на твердые поверхности. Природа или ориентация нанесенного монослоя должна, конечно, определяться контактным углом между покрытой пленкой жидкой фазой и твердой поверхностью. Поэтому в принципе любое вещество, образующее нерастворимый, устойчивый и конденсированный монослой, можно использовать для приготовления ленгмюровских пленок, а природа или тип пленки будут определяться рассмотренными выше критериями для контактных углов. Действительно, установлено, что многие классы веществ дают хорошие многослойные пленки. Согласно опубликованным данным качественные слои образуют мыла жирных кислот с неразветвленной цепью, а также мыла ненасыщенных кислот и кислот с разветвленной молекулярной цепью, сами жирные кислоты, стерины, красители, например хлорофилл, многие протеины и эфиры.

К сожалению, неорганические вещества обычно обладают слишком сильными связями, они не растекаются и не могут образовывать монослоев; поэтому и не возникает вопроса о возможности формирования из них многослойных пленок указанным методом.

При исследовании ленгиюровских пленок методом рентгеновской дифракции наблюдали дифракционные эффекты, говорящие о том, что эти пленки имеют кристаллическую природу. Отсюда следует, что процесс наращивания пленки, по существу, представляет собой механическое послойное выращивание кристалла. Действительно, такую методику наращивания можно иногда применять для кристаллизации некоторых веществ, например ненасыщенных кислот, не поддающихся иным методам кристаллизации. Другой пример — стеарат меди, который трудно вырастить в виде мас-

сивного кристалла, но легко кристаллизовать методом Ленгмюра-Блоджетт.

2.2.4. Некоторые свойства ленгмюровских пленок

Ленгмюровские пленки, в частности пленки мыл жирных кислот, вообще говоря, очень мягкие и легко разрушаются. Поскольку пленки приготавливаются на основе органических материалов, обычно они плавятся при относительно низких температурах. Это свойство может сделать довольно проблематичным применение подобных пленок в некоторых приборах. Тем не менее, многослойные пленки стеаратов и стеариновой кислоты вполне термостойки в температурном интервале от температуры жидкого азота до 50 °С. И всетаки можно сказать, что ленгмюровские пленки обладают удивительной термической стабильностью. Например, их можно было в течение длительного времени нагревать во влажном воздухе без разрушения, быстро и многократно охлаждать до температуры жидкого азота и нагревать до 50 °C в атмосфере без изменения их электрических свойств. Кроме того, каждый наносимый монослой является двумерным кристаллом и стремится затянуть разрывы и пустоты, оставленные предыдущим слоем. Поэтому такие пленки обладают интересным свойством — при утолщении они становятся более гладкими.

Электрическая прочность ленгмюровских пленок достаточно высока. Например, для стеарата бария для различных толщин она составляет 10^6 B/cm. К конденсаторам с пленками стеарата бария и кальция толщиной $10\dots 100$ нм $(4\dots 40$ слоев) можно прикладывать поля до $5\cdot 10^6$ B/cm. При исследовании разрушающего пробоя пленок стеарата бария в микроскопе на просвет «отдельные» дырки или «каналы» пробоя не наблюдались, как если бы пробой приводил к самозалечиванию без шунтирования.

По-видимому, наиболее фундаментальным и практически важным физическим параметром нанесенного монослоя является его толщина. Именно малая (порядка единиц нанометров), строго определенная и одинаковая по всему монослою толщина, которую к тому же можно контролировать (скажем, в пределах 2,5 нм) в системах на основе ленгмюровских пленок, делает эти пленки наиболее полезными для интересных приложений и фундаментальных исследований явлений, для которых толщина объекта является критическим параметром, например оптическая интерференция, электрический пробой, туннельные явления и т. д. Поэтому большинство применений молекулярных ленгмюровских пленок основано на том, что они однородны по толщине, что их толщину можно тонко регулировать и она известна, например, можно использовать их в качестве прокладок контролируемой толщины, или «фиксаторов расстояния». Ленгмюровские пленки окажутся весьма полезными в любом исследовании, где требуется сверхтонкая диэлектрическая пленка с постоянной, контролируемой и известной толщиной. Так, например, ленгмюровские пленки перспективны для использования в качестве изолирующего барьера при исследовании электронного туннелирования. Для получения воспроизводимого и высокого уровня инжекции диэлектрическая пленка должна быть, конечно, тонкой, однородной, обладать прекрасными диэлектрическими свойствами и быть одинаковой по толщине. Очевидно, поэтому ленгмюровские пленки привлекают внимание при разработке различных приборов и экспериментальных исследованиях фундаментальных процессов проводимости, в частности туннелирования в тонких диэлектрических пленках.

Поскольку тонкая многослойная пленка является хорошей моделью двумерного твердого тела, ее исследование может пролить свет прежде всего на свойства такого твердого тела и тем самым, возможно, позволит критически проверить некоторые фундаментальные представления теории твердого тела.

7. Пучковые и другие методы нанолитографии

7.1. Общие сведения

Литографией называют совокупность фото- и физико-химических процессов, используемых для послойного формирования топологического рисунка ИС и наноструктур. Конечная цель литографического процесса — получение контактной маски для формирования одного из топологических слоев изготавливаемой структуры.

Литография основана на использовании высокомолекулярных соединений — резистов, обладающих способностью изменять свои свойства под действием определенного вида излучения. В зависимости от вида используемого излучения и типа резиста различают оптическую (фото), рентгеновскую, электронную и ионную литографии. Использование той или иной литографии обусловлено тем, какой величины минимальные размеры элементов необходимо получить. Например, в фотолитографии рисунок схемы задается ультрафиолетовым излучением, прошедшим через соответствующую маску и сфокусированным с помощью специальной системы линз на кремниевой пластине с резистом. Кремниевая пластина закрепляется на позиционном столе под системой линз и перемещается так, чтобы были последовательно обработаны все формируемые на ней интегральные схемы (чипы). Под действием ультрафиолетового излучения, прошедшего через прозрачные места на маске, светочувствительный слой (резист) в соответствующих местах пластины приобретает способность к растворению (в случае позитивного резиста) и затем удаляется органическими растворителями.

Литографию можно характеризовать, в частности, минимальной шириной линий раздельно воспроизводимых параллельно светлых и темных полос на маске (проектная норма) в сравнении с длиной волны излучения, используемого для экспонирования. Современная технология позволяет промышленно производить БИС с минимальными размерами элементов схемы (шириной соединительных проводов) около 0,18 мкм. Эти успехи достигнуты благодаря переходу от больших проектных норм к меньшим нормам. Такой переход способствует увеличению стабильности работы чипа на более высоких частотах. Сам по себе этот путь очень дорогой, и не только потому, что заключается в модернизации парка производственного оборудования, но и ввиду сложных научных исследований, предшествующих ему, связанных с изучением полупроводниковых материалов, поиском новых резистов, более эффективных источников излучений, новых схемотехнических решений, пригодных для изготовления ультраплотных интегральных схем.

Первоначально в качестве источников излучения наиболее широко применялись ртутные лампы. Ширина линий, формируемых при помощи такого процесса, была больше, чем длина волны излучения. В последние годы стандартными стали так называемые линия g и линия i в спектре ртути с длинами волн 435 и 365 нм соответственно. При помощи источника излучения с длиной волны 365 нм вычерчиваются линии шириной до 0,35 мкм, что почти соответствует длине волны.

С середины 80-х годов в фотолитографии используется ультрафиолетовое излучение с длиной волны 248 нм. Это — литография «глубокого ультрафиолета — ГУФ» (deep ultra violet — DUV). Благодаря переходу на источники, действующие в спектре глубокого УФ излучения (ртутные лампы или эксимерные лазеры, которые в последнее время применяются чаще) с длиной волны 248 нм, стало возможным вычерчивать 0,25-микронные линии, т. е. опять же соответствующие длине волны. Сейчас полупроводниковая промышленность переходит на 0,18-микронную литографию: на данном этапе впервые удалось реализовать возможность вычерчивания линий с шириной, меньшей длины волны излучения, при по-

мощи которого происходит засветка. В дальнейшем необходимо развивать это достижение и/или далее уменьшать длину волны, возможно за счет применения принципиально новых источников.

Вычерчивание линий с шириной, меньшей длины волны источника излучения, серьезно затрудняется дифракцией света. Следовательно, для совершенствования литографического процесса критически важно разработать методики коррекции эффектов, возникающих при приближении источника к пластине. Переход на размеры, меньшие длины волны, стал возможным благодаря различным специальным методикам, таким как внеосевое освещение (off-axis illumination) и маскирование с фазовым сдвигом (phase-shift masking). Однако их применение требует более сложных и дорогих в изготовлении масок, а также может налагать определенные конструктивные ограничения. В теории возможно формирование линий с шириной, вдвое меньшей по сравнению с длиной волны. Для достижения высокой разрешающей способности литографии также очень важны свойства светочувствительного полимера, подвергаемого облучению.

Достижение топологических размеров в 100 нм и меньше потребует дальнейшего уменьшения длины волны излучения. Промышленность готовится к переходу от длины волны 248 нм (эксимерные KrF-лазеры) к длине волны 193 нм (эксимерные ArF-лазеры). Возможно, следующим шагом станет длина волны 157 нм (эксимерные F-лазеры). Однако лишь немногие материалы обладают достаточной прозрачностью для использования в рефракционных линзах или масках. Основные кандидаты обладают коэффициентом теплового расширения в десятки раз большим, чем у кварца, поэтому искажений избежать будет очень трудно. Для масок можно было бы применять особые виды кварца, но приемлемые фоторезистивные материалы для излучения с подобной длиной волны пока еще не найдены.

Для техпроцессов следующего поколения с нормой 45 нм и 32 нм возникает необходимость использования более совершенного литографического оборудования. Дело в том, что применяемые в настоящее время литографические аппараты при переходе к меньшим технологическим нормам вряд ли

смогут обеспечить необходимую «жесткость» излучения и должный уровень разрешающей способности при формировании проекции маски-шаблона. Длины волн 248 нм и 193 нм, которые применяются в сканерах и степперах для производства микросхем с уровнем детализации 90 нм, слишком велики для перехода к меньшим нормам. Поэтому изготовители литографического оборудования и их заказчики находятся в поиске рационального решения. Им приходится выбирать между весьма дорогостоящим оборудованием нового поколения с длиной волны 157 нм и альтернативными методами.

Само по себе внедрение 157-нм литографии сопряжено с рядом трудностей, в частности, с отсутствием методики синтеза качественного фторида кальция, из которого изготавливается литографическая оптика нового поколения, а также с проблемой фоторезистов, теряющих чувствительность в указанном спектре длин волн. Кроме того, как утверждают представители компании Intel, внедрение 157-нм литографии сопряжено с трудностью в нахождении разумного ценового компромисса, поэтому сейчас рассматриваются альтернативные методики.

Одной из таких методик является иммерсионная литография. В иммерсионной литографии используется прозрачная жидкость — пространство между проекционными линзами системы литографии и полупроводниковой пластиной заполняется жидкостью с высоким коэффициентом преломления (рис. 7.1). Это позволяет повысить глубину фокуса и, следовательно, разрешающую способность проекционной системы, что, в свою очередь, позволяет обеспечить более высокие характеристики полупроводниковых микросхем, а также снизить потери при производстве. Компания Intel создала технологию иммерсионной оптической литографии, получив на практике структуры с минимальным размером элементов 29,9 нм.

Дальнейшее уменьшение минимальных размеров элементов связывают с разработкой новой технологии, названной литографией жесткого или экстремального ультрафиолета — $\Im \Psi \Phi$ (extreme ultra violet — EUV), позволяющей работать в нанометровом диапазоне длин волн. Применение

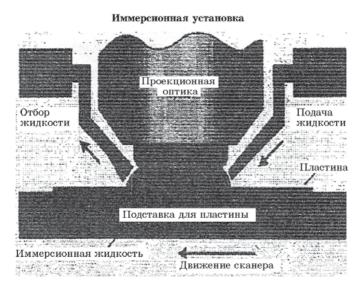


Рис. 7.1. Подача и отбор жидкости в иммерсионных литографах

ЭУФ-литографии дает возможность получать линии шириной до 30 нм и формировать структуры размером менее 45 нм.

В компании Intel изучают возможность использования литографии с применением жесткого ультрафиолета. Источником света для установок данного типа служат компактные газоразрядные лампы, представляющие собой цилиндр диаметром 0,5 мм и длиной несколько миллиметров. В этих лампах используется плотная плазма с температурой 20000 ... 30000 К, полученная с помощью полого катода, питаемого током около 10000 А. Лампы такого типа способны излучать электромагнитные волны в сверхдальнем ультрафиолетовом диапазоне с длиной волны порядка 13,5 нм и с импульсами длительностью 30 нс. Срок службы таких ламп составляет до 100 миллионов пульсаций при неизменной длине волны, что вполне приемлемо с экономической точки зрения.

Компания Intel является одним из сторонников литографии с применением жесткого ультрафиолета вместо 157-нм

сканеров. В ее производственных планах использование данной технологии намечено на 2008 год, а к 2011 году компания намерена добиться производства БИС со стандартной шириной 50 нм. В то же время немецкая компания Infineon проводит исследования в области фоторезистов и других материалов, необходимых для EUV-литографии.

Практическое внедрение такой методики является крайне сложной задачей, поскольку излучение в указанной области легко поглощается различными материалами, вследствие чего ее можно применять только с использованием «многослойных зеркал», т. е. оптических элементов, в которых коэффициент преломления регулируется чередованием тонких слоев двух материалов с различными коэффициентами преломления.

Для перехода к еще более меньшим проектным нормам используют экспонирование резистов с помощью рентгеновского излучения, электронных или ионных пучков, т.е. с помощью еще более коротковолнового излучения.

7.2. Рентгеновская литография

Общее описание рентгеновской литографии. Рентгеновская литография является разновидностью оптической бесконтактной печати, в которой длина волны экспонирующего излучения лежит в диапазоне 0,4 ... 5 нм. Несмотря на то, что при рентгеновской литографии используется бесконтактная экспонирующая система, проявление дифракционных эффектов значительно меньше за счет малой длины волны рентгеновского излучения.

Основная причина разработки метода рентгеновской литографии заключалась в возможности получения высокого разрешения и в то же время высокой производительности оборудования. Кроме того, за счет малой величины энергии мягкого рентгеновского излучения уменьшается проявление эффектов рассеяния в резистах и подложке, следовательно, нет необходимости в коррекции эффектов близости, как в электронной литографии (см. разд. 7.3).

В рентгеновской литографии для экспонирования используется мягкое (низкоэнергетическое) рентгеновское излуче-

ние (с энергией фотонов ~0,5 ... 10 кэВ), при поглощении которого в слое резиста образуются фотоэлектроны низкой энергии, вызывающие в свою очередь в зависимости от типа используемого резиста образование или разрыв межмолекулярных связей. Для целей литографии существуют (а также разрабатываются) различные источники мягкого рентгеновского излучения, в том числе с неподвижным или вращающимся анодом-мишенью, источники с горячей плазмой, обычные или компактные накопительные кольца — источники синхротронного излучения.

Общая схема рентгеновского литографического процесса такая же, как и при фотолитографии. В принципе рентгенолитография — это та же фотолитография с зазором, но расширенная на область очень коротких длин волн порядка 1 нм, где рентгеновские лучи переносят рисунок с шаблона на рентгенорезист теневой проекцией. Рентгенолитография, как и оптическая литография, осуществляется путем одновременного экспонирования большого числа деталей рисунка, но более коротковолновое рентгеновское излучение позволяет создавать рисунок с более тонкими деталями, с более высоким разрешением.

Поскольку рентгеновские лучи практически не поглощаются загрязнениями, состоящими из элементов с малым атомным номером, то наличие загрязнений на шаблоне не приводит к возникновению дефектов рисунка на резисте. Кроме того, вследствие низкого поглощения рентгеновского излучения рентгеновский резист большой толщины может быть однородно экспонирован на всю толщину, в результате чего в его объеме у окон формируются вертикальные стенки, точно повторяющие рисунок шаблона.

Рентгеновская литография обеспечивает наилучшие условия для достижения субмикронного разрешения при высокой производительности обработки пластин. При использовании существующих резистов и рентгеновских источников пластины полностью могут быть экспонированы за 1 минуту с разрешением <0.5 мкм.

В будущем возможно осуществление экспонирования резистов методом мультиплицирования с помощью коллимированного рентгеновского излучения синхротрона. Однако

прежде чем рентгеновская литография найдет широкое промышленное применение, должны быть усовершенствованы методы автоматического совмещения и изготовления надежных рентгеновских шаблонов.

Шаблоны для рентгеновской литографии. Рентгеновские шаблоны состоят из поглощающей рентгеновское излучение металлической пленки с необходимым рисунком и тонкой мембраны, пропускающей рентгеновские лучи. Рисунок на металлической пленке обычно формируется с использованием электронно-лучевой литографии в сочетании с методами сухого травления.

Шаблоны для рентгеновской литографии (рентгеношаблоны — РШ) в отличие от фотошаблонов имеют сложную структуру. Основная проблема состоит в изготовлении тонких, но достаточно прочных подложек, с высокой прозрачностью для рентгеновского излучения. Прочность необходима для многократного использования в технологическом процессе, а высокая прозрачность — для сведения к минимуму времени экспонирования. Кроме того, подложка должна еще иметь стабильные размеры и быть прозрачной для видимого света, если применяется методика оптического совмещения. Для этих целей используются органические и неорганические мембраны. Органические мембраны изготавливаются на основе мулара, каптона, пиолена и полиамида, неорганические — из кремния, диоксида кремния, карбида и нитрида кремния, а также многослойных структур $Si_3N_4/SiO_2/Si_3N_4$. Материал пленочного рисунка на шаблоне, наоборот, должен быть непрозрачен для рентгеновских лучей. В качестве такого материала используют золото.

На рис. 7.2 показана одна из конструкций рентгеношаблона на основе кремниевой мембраны с поглощающим рисунком из золота. При изготовлении такого рентгеношаблона в качестве исходной пластины берут пластину сильнолегированного кремния (n^+ -Si), который сильно поглощает рентгеновские лучи. На ней выращивается высокоомный эпитаксиальный слой n-Si толщиной $\sim 3 \dots 5$ мкм. Затем структуру оксидируют, в результате чего с обеих ее сторон образуется слой SiO₂. На слой SiO₂ со стороны эпитаксиального кремния

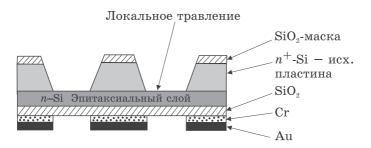


Рис. 7.2. Структура рентгеношаблона

наносят сначала тонкий слой хрома (~5 ... 10 нм), а затем слой золота (0,3 ... 0,5 мкм). Хром наносят для улучшения адгезии золота к слою SiO_2 , так как без хрома золото имеет плохое сцепление с SiO_2 . После этого с помощью электронолитографии (см. раздел 7.3) из слоя золота формируют необходимый рисунок рентгеношаблона. Затем проводят локальное травление n^+ -Si в соответствии с этим рисунком. Главные трудности при эксплуатации такого шаблона связаны с его термостабильностью, так как нагрев шаблона экспонирующим излучением приводит к изменению параметров элементов в плане и ошибкам совмещения.

Принципиальная схема установки для рентгеновской литографии. На рис. 7.3 показан общий вид рентгеновской установки экспонирования. Источник электронов и мишень находятся в вакуумной камере. Электронная пушка генерирует электронный пучок, фокусируемый на охлаждаемой водой мишени-аноде. Напряжение на аноде составляет 25 кВ, потребляемая мощность 4 ... 6 кВт. В результате анод испускает мягкое рентгеновское излучение с энергией фотонов ~0,5 ... 10 кэВ, которое, проходя сначала через окно с бериллиевой фольгой, а затем через рентгеношаблон, облучает рентгенорезист, нанесенный на кремниевую подложку. Бериллиевая фольга защищает резист от теплового излучения.

Так как рентгеношаблон очень хрупок, то между ним и пластиной необходим зазор $S=3\dots 10$ мкм. Величину зазора находят из компромисса между желанием увеличить разрешающую способность и снизить уровень дефектов. На

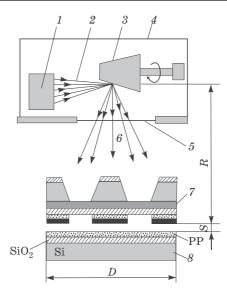


Рис. 7.3. Схема рентгеновского экспонирования: 1 — электронная пушка, 2 — поток электронов, 3 — мишень, 4 — вакуумная камера, 5 — экран из бериллиевой бронзы (10 ... 30 мкм), 6 — рентгеновские лучи, 7 — рентгеношаблон, 8 — пластина с рентгенорезистом

практике работают с зазором ~ 3 мкм, поскольку размеры пылинок и других загрязнений составляют $1\dots 2$ мкм.

Далее процесс рентгеновской литографии проводят аналогично процессу фотолитографии.

Заметим, что длина волны рентгеновского излучения λ зависит от материала мишени и ускоряющего напряжения U и имеет разное значение для разных электронных переходов в атомах мишени.

Из-за малого поглощения время рентгеновского экспонирования достаточно велико.

Качественная печать обеспечивается при наличии четырех составляющих:

- 1) высокоинтенсивного коллимированного источника,
- 2) совмещения шаблона с подложкой с заданной точностью,
- 3) прецизионного контроля зазора,
- 4) недорогого мембранного либо трафаретного шаблона.

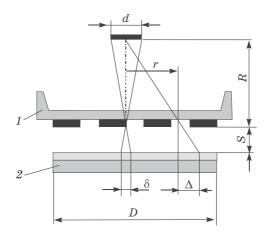


Рис. 7.4. Искажения геометрии топологического рисунка при рентгеновском экспонировании: 1 — рентгеношаблон, 2 — подложка с рентгенорезистом

Первыми шагами к совершенствованию рентгеновской печати с зазором является создание 1) высокочувствительных резистов, 2) интенсивного источника излучения, 3) точной и надежной системы совмещения, 4) стабильных шаблонов.

Так как изготовление рентгеновских оптических элементов связано с определенными трудностями (для рентгеновских лучей не существует прозрачных материалов), в рентгеновской литографии экспонирование выполняется в расходящихся пучках, а печать — теневым методом. При конечном размере источника излучения и наличии зазора между шаблоном и подложкой это приводит к искажению размеров и смещению элементов рисунка, передаваемого в слой резиста (рис. 7.4). Разрешение, получаемое при использовании этого метода, ограничено геометрическими эффектами.

Рассмотрим ситуацию, когда источник рентгеновских лучей диаметром d расположен на расстоянии R от рентгеновского шаблона, который в свою очередь отстоит на расстоянии S от покрытой резистом пластины. Смещение элементов рисунка Δ неодинаково по всей подложке, оно зависит от положения изображения относительно центральной оси пучка $\Delta = S(r/R)$, где r — расстояние на подложке от центральной

оси пучка до изображения. При одновременном экспонировании всей подложки величина этого смещения максимальна на периферии подложки (r=D/2) и равна $\Delta=S\cdot D/2R$. Здесь D — диаметр подложки. Кроме смещения элементов рисунка из-за конечности размеров пятна d на поверхности мишени, которое подвергается бомбардировке электронами и является источником рентгеновского излучения, наблюдается размытость края изображения на резисте в виде полутени по контуру элемента. Ширина зоны полутени равна $\delta=S\cdot d/R$. Полутеневое изображение снижает четкость линий на рентгенорезисте и определяет минимально допустимую величину литографического разрешения. В системах с высоким разрешением величина δ не должна превышать 0,1 мкм. Удовлетворительные результаты получают, если $d\leq 1$ мм, $S\leq 10$ мкм и $R\geq 50$ см.

Ошибки, связанные с зазором, можно отчасти устранить, если перейти к пошаговому экспонированию или повысить чувствительность резиста до $1~\mathrm{MДж/cm}^2$, что позволит удалить источник излучения от пластины, чтобы лучи падали на пластину с меньшей расходимостью. Зазор S должен быть таким, чтобы исключить возможность касания резиста и рентгеношаблона, так как это может быть причиной возникновения дефектов. В системах с пошаговым экспонированием величина r, естественно, будет небольшой. В этом случае при многократном экспонировании возникает более сложная проблема (чем искажения), связанная с разбросом величины зазора ΔS и приводящая к флуктуациям геометрических искажений

$$\Delta Z = \Delta S \cdot r / R. \tag{7.1}$$

Эти флуктуации влияют на минимально достижимую величину разрешения, поэтому значение ΔZ не должно превышать 0,1 мкм. Установки пошагового экспонирования имеют высокое разрешение и точность совмещения, но по сравнению с установками, позволяющими экспонировать всю подложку целиком, их производительность втрое меньше.

При одновременном экспонировании всей пластины диаметром 150 мм, для которой r=75 мм, величина зазора S=10 мкм и точность, с которой устанавливается зазор,

 $\Delta S \approx 1$ мкм, величина литографического разрешения системы в 0,1 мкм достигается при r=750 мм и d=3,8 мм. Для пластин большего диаметра при той же величине литографического разрешения расстояние от источника до рентгеношаблона должно быть еще больше, что при сохранении скорости обработки пластин требует более интенсивного источника рентгеновского излучения.

Долгое время считалось, что для рентгеновских лучей не существует соответствующих зеркал из-за малой (0,4 ... 5,0 нм) длины волны. Это было одним из препятствий широкому применению рентгеновской литографии как нанотехнологии. Однако эту проблему оказалось возможным решить. В последние годы в рентгеновской и ультрафиолетовой оптике стали применять специальные отражающие зеркала (рефлекторы) на основе наногетероструктур, представляющих собой многослойные покрытия. В таких структурах коэффициент преломления (рефракция) можно регулировать чередованием тонких слоев двух материалов с разными коэффициентами преломления. Пара слоев имеет толщину около 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомном уровне. Такое чередование позволяет получить очень большой коэффициент преломления в целом и резко снизить уровень поглощения излучения материалами.

В настоящее время методами молекулярной эпитаксии можно получать многослойные наноструктуры с толщиной слоев 1 нм. Изучены структуры со слоями Ni-C, Cr-C, Co-C, Mo-C, W-C. Слои наносят методами электронно-лучевого и лазерного испарения, магнетронного распыления. По принципу действия многослойные рентгеновские зеркала обеспечивают брегговское отражение при условии

$$d = \lambda/2 \cdot \sin \theta, \tag{7.2}$$

где d — период структуры и θ — угол скольжения (дополнительный до 90° к углу падения). При нормальном падении угол скольжения $\theta = 90^\circ$ и период $d = \lambda/2$, поэтому толщина каждого слоя в рентгеновском зеркале равна примерно $\lambda/4$. Возможность изготовления многослойных рентгеновских зеркал является одним из факторов, определяющих их при-

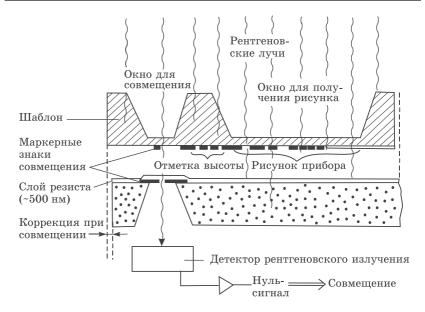


Рис. 7.5. Система встроенного совмещения в рентгеновской литографии

менение в такой области нанотехнологии, как рентгеновская литография. Использование такой зеркальной оптики в рентгенолитографии позволит сформировать рентгеновские лучи коллимированными и таким образом избежать искажений размеров формируемого рисунка, связанных с наличием зазора между шаблоном и подложкой и конечным размером источника излучения.

Совмещение шаблона с подложкой. Совмещение рисунков шаблона и подложки можно осуществить обычным оптическим способом сквозь окна, вытравленные в шаблоне. Однако точность совмещения при этом невелика (около 1 мкм). Точность совмещения с помощью рентгеновского детектора может достигать 0,1 мкм. В этом случае для совмещения используется исходное рентгеновское излучение, а на пластине изготавливается дополнительный элемент совмещения, который поглощает рентгеновские лучи, а также флуоресцирует или эмитирует электроны. На рис. 7.5 показана одна из систем встроенного совмещения, в которой маркерные знаки

размещаются непосредственно на шаблоне и пластине, а в качестве детектора рентгеновского излучения используется пропорциональный счетчик. При перекрытии рентгеновского луча маркерными знаками детектор фиксирует нуль-сигнал, который свидетельствует о совмещении рисунков шаблона и пластины. Другие системы совмещения основаны на флуоресценции рентгеновских лучей и обратном рассеянии электронов.

Резисты для рентгеновской литографии. Такие резисты чувствительны к рентгеновскому излучению и называются рентгенорезистами (РР). Они, как и фоторезисты, могут быть позитивными и негативными. Оба типа резиста имеют высокую разрешающую способность. В принципе в качестве рентгенорезистов можно использовать резисты, применяемые в электронно-лучевой литографии и чувствительные к фотоэлектронам, возникающим при поглощении рентгеновских лучей. Однако для экспонирования существующих резистов такого типа требуется значительное время (часы) вследствие их малой поглощающей способности и малой интенсивности рентгеновского излучения. Большинство известных резистов поглощает менее 10% падающего потока. Тем не менее существующие резисты вполне пригодны для технологических целей. В общем случае требования, которым должны удовлетворять рентгенорезисты, — следующие: высокая чувствительность к рентгеновскому излучению, высокое разрешение, стойкость к химическому, ионному и плазменному травлению. В настоящее время не существует резистов, удовлетворяющих всем этим требованиям. Чувствительность существующих рентгенорезистов лежит в диапазоне от 1 мДж/см 2 для экспериментальных резистов до 2 Дж/см 2 для резиста на основе полиметилметакрилата (ПММА) на длине волны 0,834 нм. Чувствительность резиста на основе полибутенсульфона (ПБС) составляет 94 мДж/см 2 на длине волны 0,437 нм. Здесь следует заметить, что с помощью источников рентгеновских лучей, в которых мишень бомбардируется электронами, можно получить интенсивность рентгеновского излучения на поверхности подложки всего лишь от 1 до 10 мДж/(см 2 · мин). Резисты ПММА и ПБС являются позитивными резистами,

в которых рентгеновское излучение разрушает большие полимерные молекулы. Образующиеся в облученных областях меньшие молекулы быстро растворяются во время проявления. Разрешающая способность резистов ПММА и ПБС составляет соответственно 5000 лин/мм и 1000 лин/мм. Резист ПММА является базовым резистом для рентгеновской и электронной литографий.

Что касается негативных резистов, то несмотря на высокую чувствительность и возможность обеспечения большой производительности установок экспонирования, эти резисты имеют ограниченную разрешающую способность из-за их набухания и уплотнения во время процесса жидкостного проявления. Сухое проявление путем плазменной обработки позволяет избежать разбухания. В последнее время было разработано несколько типов негативных резистов, проявляемых в плазме. Эти резисты состоят из поглощающего основного полимерного материала и полимеризуемой под воздействием рентгеновского излучения мономерной добавки, вводимой в структуру основного материала. Негативные рентгеновские резисты получают введением кремнийсодержащих металлоорганических мономеров в хлорированное полимерное поглощающее вещество. Они могут быть полностью экспонированы в течение 1 минуты и проявлены в кислородной плазме.

Излучение, падающее на резист, полимеризует мономер и основной полимер, включая в состав основного вещества металлоорганическую компоненту. После экспозиции пленка резиста высушивается в вакууме для удаления неполимеризованного мономера. Изображение на резисте проявляется с использованием кислородной плазмы. Основным предполагаемым механизмом проявления является механизм, основанный на превращении металлоорганического мономера в окисел металла, который предохраняет остающийся резист от воздействия кислородной плазмы. Этот защитный слой далее увеличивает разницу в скорости удаления в плазме экспонированного и неэкспонированного резиста, и, таким образом, происходит проявление изображения. Разрешающая способность этих резистов составляет величину < 0,5 мкм.

Источники рентгеновского излучения. Для получения рентгеновских лучей чаще всего используют электронную

бомбардировку анода-мишени. Однако это — малоэффективный процесс, так как большая часть мощности электронов идет на нагрев анода, из-за чего анод необходимо охлаждать. Такие источники имеют крайне низкий КПД ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$). Так, для пучка электронов диаметром 1 мм, падающего на алюминиевую мишень с водяным охлаждением, типовая величина максимальной мощности равна 400 ... 500 Вт, мощность получаемого при этом рентгеновского излучения составляет порядка 10 мВт, причем излучение распределено по полусфере. Для получения рентгеновского излучения с большей интенсивностью используют вращающиеся аноды с водяным охлаждением. Это позволяет направить на анод более плотный электронный пучок, что повышает интенсивность рентгеновского излучения и сокращает время экспонирования. Так, алюминиевый анод диаметром 20 см, вращающийся со скоростью 8000 об/мин, может рассеять около 20 кВт при диаметре пятна бомбардируемого электронами анода 6 мм (это громоздкая стационарная установка). Материал анода выбирается, исходя из усталостных характеристик, теплоемкости и теплопроводности, а также в соответствии с характеристиками тормозного излучения. Наибольшую мощность можно подвести к вращающейся мишени из Мо и Rh (вследствие их высокой плотности и высокой температуры плавления), а также из Си (высокие плотность и теплопроводность). Часто используется также палладиевая мишень.

В последнее время очень большое внимание уделяется источникам импульсного рентгеновского излучения. Таким источником является горячая плазма, генерируемая мощным лазерным излучением или электрическим разрядом. Плазменные источники имеют высокую эффективность преобразования ($10\dots 25\%$) электрической энергии в мягкое рентгеновское излучение. Плотность энергии излучения этих источников составляет 10 MBT/cm^2 по сравнению с $0,1\dots 1,0 \text{ MBT/cm}^2$ у обычных рентгеновских трубок, что выше более, чем на порядок. Энергия лазера, поглощаемая плазмой, практически полностью идет на ионизацию атомов рабочего вещества и нагрев образующихся электронов, тогда как тепловая энергия ионов пренебрежимо мала

для плазмы с тяжелыми ионами (большим Z). Плазменные источники могут сыграть важную роль в технологии микрои наноэлектроники.

Радикальными альтернативными источниками мягкого рентгеновского (синхротронного) излучения являются накопительные кольца. Полезный выход мягких рентгеновских лучей таких источников составляет несколько сотен мВт/см². На сегодняшний день они являются самыми яркими источниками мягкого рентгеновского излучения. Потоки рентгеновского излучения от большого синхротрона в 10^4 раз больше, чем от рентгеновского источника с вращающимся анодом. Электронные накопительные кольца и синхротроны излучают узконаправленный поток, что позволяет существенно уменьшить время экспонирования (до секунд), повысить производительность, снизить требования к параметрам резиста и упростить системы для совмещения. Вследствие малой угловой расходимости синхротронного излучения пространственное разрешение не ограничено эффектом полутени, поэтому зазор между шаблоном и пластиной может быть сделан довольно большим (около 1 мм для ширины линий 1 мкм). Синхротронное излучение генерируется в накопительных кольцах, представляющих собой ускоритель электронов (позитронов). Электроны, ускоренные магнитным полем в направлении, нормальном к направлению движения, перемещаются по замкнутой траектории со скоростью, близкой к скорости света, испуская при этом интенсивные потоки фотонов с различными энергиями. Принцип экспонирования с помощью синхротронного излучения иллюстрируется на рис. 7.6. Генерация излучения происходит в вакууме, а сам источник имеет небольшие размеры. Основными достоинствами синхротронного излучения являются высокая интенсивность в широкой области спектра, идеальная коллимация, высокая поляризация и др.

 κ достоинствам рентгенолитографии относятся:

• высокая разрешающая способность независимо от типа резиста, минимальный размер может составлять 50 нм при использовании излучения медной мишени, для алюминиевой мишени — около 100 нм;

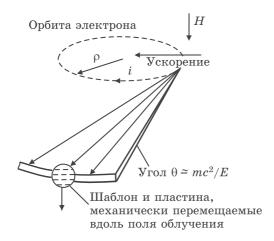


Рис. 7.6. Использование синхротронного излучения для рентгеновской литографии

- отсутствие контакта шаблона с резистом, это снижает уровень дефектов и повышает срок службы шаблонов;
- нечувствительность к загрязнениям, так как они не поглощают рентгеновское излучение и не передаются на рисунок резиста.

Двумя наиболее критичными проблемами рентгеновской литографии являются изготовление шаблонов и их качество (шаблоны хрупкие и могут искажать изображение из-за наличия в них механических напряжений), а также потребность в дешевых и интенсивных источниках мягкого рентгеновского излучения.

Наибольшая привлекательность рентгеновской литографии — возможность сочетания высокого разрешения и высокой производительности. Однако для полной реализации возможностей рентгеновской литографии требуются дальнейшие поиски недорогих и надежных шаблонов, интенсивных источников рентгеновского излучения и создание более совершенных методов совмещения.

7.3. Электронная литография

Общие сведения. Метод основан на использовании электронных пучков для экспонирования резистивных пленок. При взаимодействии такого пучка с резистом разрываются межатомные связи, что приводит к перестройке молекулярной структуры резиста и изменению его свойств, в частности, изменению растворимости.

Электронолитография обладает более высоким разрешением, чем фото- и рентгенолитография. Это обусловлено меньшей длиной волны излучения. Известно, что длина электронной волны определяется соотношением де-Бройля $\lambda=h/m\cdot V$, где h — постоянная Планка, m — масса электрона, V — скорость электрона, которая задается ускоряющим напряжением U ($V=[2q\cdot U/m]^{1/2}$, здесь q — заряд электрона), и может составлять очень малую величину. Например, эквивалентная длина волны электронов с э+нергией 20 ... 50 кэВ меньше 0,01 нм. При таком значении λ разрешение может достичь величины, близкой к 0,1 нм. Однако на практике разрешение составляет около 50 нм. На установке, применяемой в научных исследованиях, при использовании луча диаметром 0,5 нм были вытравлены линии шириной 1,3 нм.

Существуют две основные возможности использования электронных пучков для облучения поверхности пластины с целью формирования рисунка: это 1) одновременное экспонирование всего изображения целиком с использованием шаблонов (проекционная литография) и 2) последовательное экспонирование отдельных участков рисунка сфокусированным электронным лучом (сканирование).

В обоих случаях процессы проводят в вакуумной камере. Источником электронов, как правило, служат термоэлектронные эмиттеры из вольфрама и ${\rm LaB_6}$, а также катоды с полевой или фотоэмиссией.

Проекционные системы, как правило, имеют высокую производительность и более просты, чем сканирующие системы. Носителем информации об изображении является маска (шаблон). Изображение с шаблона передается на пластину лучом электронов.

Сканирующие системы управляются вычислительной машиной, которая задает программу перемещения сфокусированного пучка электронов для нанесения рисунка, исправляет эффекты, связанные с дисторсией (искривление изображения из-за различия линейного увеличения для разных его частей) и расширением пучка, и определяет положение пластины. Информация об изображении хранится в памяти ЭВМ.

Непосредственное нанесение рисунка с помощью ЭВМ позволяет обойтись без шаблона. Поэтому электронно-лучевые сканирующие системы могут быть использованы как для изготовления шаблонов, так и для непосредственной прорисовки на пластине. Эти установки имеют высокое пространственное разрешение и точность совмещения, приближающиеся к 0,1 мкм.

Возможности применения электронно-лучевой техники в производстве микросхем весьма широки. Ограничения на ширину линий и плотность упаковки определяются не столько работой электронного пучка, сколько разрешающей способностью резиста и возможной точностью совмещения шаблона с пластиной.

Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ) для изготовления шаблонов имеет явные преимущества даже в тех случаях, когда для совмещения шаблона с подложкой и экспонирования резиста применяется способ фотолитографии. ЭЛЛ обеспечивает превосходное разрешение линий оригинала, давая возможность улучшить качество шаблона. Время, которое уходит на кодирование чертежа шаблона в цифровой вид и последующее его изготовление под управлением ЭВМ, значительно меньше времени, которое требуется для процесса фотоуменьшения. Дополнительным преимуществом является то, что при изменении чертежа достаточно просто модифицировать программу для ЭВМ.

Проекционная литография. При проекционной электронолитографии на электронорезист передается одновременно весь рисунок шаблона. В зависимости от значения коэффициента увеличения изображения эти системы подразделяются на проекционные с точной передачей размеров изображения (с сохранением масштаба) и проекционные системы с уменьшением изображения.

Система с точной передачей изображения. В этой системе используется фотокатод, на который нанесен необходимый рисунок в виде тонкого слоя металла, обладающего внешним фотоэлектрическим эффектом при воздействии УФ излучения. Он одновременно выполняет роль источника электронов и роль шаблона. Фотоэлектроны, вылетающие с фотокатода, ускоряются по направлению к пластине напряжением, приложенным между катодом и пластиной. Однородное магнитное поле фокусирует эти фотоэлектроны на поверхности пластины, покрытой слоем резиста, формируя на нем рисунок шаблона с однократным увеличением изображения (1:1). На рис. 7.7 приведена структура проекционной системы с сохранением масштаба изображения. Основа фотокатода — полированная кварцевая пластина, на ее поверхности выполнен рисунок в масштабе 1:1 из слоя диоксида титана (TiO₂), поверх которого нанесен слой палладия (Pd) толщиной ~ 4 нм. Слой TiO_2 непрозрачен для $\Psi\Phi$ излучения, а слой Pd обладает высокими фотоэмиссионными свойствами при воздействии УФ излучения. Поверхность шаблона, расположенного параллельно кремниевой пластине с резистом, со стороны кварца равномерно облучают ультрафиолетом. С обратной стороны кварцевой пластины с участков, покрытых только слоем палладия, эмитируются фотоэлектроны, которые ускоряются по направлению к пластине напряжением 20 кВ, приложенным между катодом и пластиной. С помощью однородного магнитного поля, ориентированного параллельно электрическому полю, электронные лучи фокусируются на поверхности пластины, передавая изображение с шаблона на слой электронорезиста практически без искажения с однократным увеличением изображения (1:1). Магнитную индукцию, необходимую для фокусировки фотоэлектронов на пластине, можно определить из следующего соотношения:

$$B = \pi \cdot \sqrt{2m/e} \cdot \sqrt{U} \cdot d^{-1} \cdot (1 - \sqrt{E_0 / U} \cdot \cos \theta)^{-1}, \tag{7.3}$$

где U — ускоряющее напряжение, d — зазор между шаблоном и пластиной, E_0 — энергия излучаемых фотоэлектронов, θ — угол, под которым они излучаются.

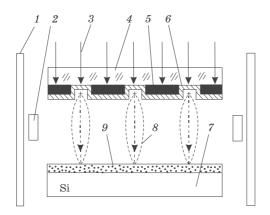


Рис. 7.7. Схема проекционного электронного экспонирования: 1 — отклоняющая система, 2 — фокусирующая система, 3 — УФ излучение, 4 — кварцевая основа шаблона-фотокатода, 5 — диоксид титана, 6 — пленка палладия, 7 — подложка, 8 — поток электронов, 9 — слой электронорезиста

Для данной системы разработаны два варианта устройств совмещения подложки и фотокатода. В первом варианте в качестве меток совмещения используются небольшие отверстия. Сигналы вырабатываются детекторами при прохождении электронов через эти отверстия, точность совмещения в этом случае невелика. Во втором варианте на пластине формируются метки из тяжелых металлов (W, Mo, Au и др.) и для совмещения используются сигналы от этих меток в виде рентгеновского излучения, возникающего под действием ускоренного потока электронов. Точность совмещения составляет $\pm 0,1\ldots 0,2$ мкм.

Разрешающая способность системы зависит, главным образом, от хроматической аберрации, вызванной разбросом энергий эмитированных фотоэлектронов, а размытие изображения определяется как $\Delta \sim (1/2) \cdot d \cdot E_h / U$. Здесь E_h — полуширина распределения энергий фотоэлектронов, значение которой определяется длиной волны УФ излучения, освещающего шаблон. Подбором значений E_h , U и d можно получить $\Delta \leq 0.1$ мкм.

Глубину резкости можно определить с помощью соотношения

$$\Delta f \approx (RL)^2 / \lambda,$$
 (7.4)

где RL — предельное разрешение. Значение глубины резкости может быть весьма большим — порядка нескольких десятков микрометров, что существенно для практического применения, поскольку позволяет формировать структуры типа ступеньки.

Время экспонирования определяется плотностью тока фотоэмиссии J и чувствительностью S применяемого резиста (t=S/J). При значении J, равном нескольким микроамперам на квадратный сантиметр, и при типичных значениях чувствительности обычных электронорезистов (от 10 до $100 \, \mathrm{mkKn/cm}^2$) время экспонирования может составлять приблизительно $10 \, \mathrm{c}$. Если в качестве фотокатода используется CsI, а в качестве источника излучения — ртутная лампа низкого давления (с длиной волны излучения $185 \, \mathrm{mm}$), разброс энергий фотоэлектронов становится малым — $0.3 \, \mathrm{sB}$, а плотность фототока достигает значения $5 \, \mathrm{mkA/cm}^2$.

Следует заметить, что нарушение однородности электрического и магнитного полей в системе формирования изображения приводит к возникновению искажений рисунка. Чтобы искажения рисунка не превышали 0,1 мкм, уровень неоднородности магнитного поля не должен быть выше 10^{-3} %. Искажения, обусловленные неоднородностью электрического поля, связаны в основном с изгибами полупроводниковых пластин, которые определяются режимами термообработки и обычно являются невоспроизводимыми. Чтобы обеспечить точность совмещения положений, равную 0,1 мкм, необходимо тщательно контролировать изгибы пластины. Для выравнивания пластины при проведении операций совмещения и экспонирования используются электростатические фиксаторы и другие приспособления.

Шаблон, используемый в рассматриваемой системе, технологичен в изготовлении и характеризуется стабильностью размеров. Материал фотокатода и источник излучения должны быть подобраны таким образом, чтобы разброс эмитированных электронов по энергиям был мал для сведения к ми-

нимуму хроматической аберрации, а плотность фототока была большой.

В экспериментальных установках такого типа ускоряющее напряжение составляет $\sim\!20$ кВ, зазор между шаблоном и пластиной — $5\dots10$ мм, магнитная индукция — 10^{-6} Тл, время экспонирования — $1\dots15$ с в зависимости от чувствительности используемого резиста. Глубина резкости при переносе рисунка с субмикронными размерами элементов равна ± 25 мкм.

Одним из недостатков установок с фотокатодами является снижение разрешающей способности вследствие рассеяния электронов в обратном направлении. Другой недостаток — нагрев резиста падающими на него электронами, вызывающий искажение изображения, газовыделение из резиста, загрязняющее катод, и появление пузырьков в резисте над метками совмещения, искажающих сигнал совмещения. Степень нагрева резиста и подложки зависит от мгновенной мощности пучка, теплопроводности резиста и подложки. Для снижения дозы и уменьшения нагрева нужны чувствительные резисты (~1 мкКл/см²). Тем не менее установки с фотокатодами являются высокопроизводительными, прецизионными и надежными установками для получения рисунков с субмикронными размерами.

Система с уменьшением изображения. В качестве маски в такой системе используется свободно подвешенная металлическая фольга с изображением рисунка одного из топологических слоев формируемой структуры. Поток электронов, сфокусированный специальной электрооптической системой, проходит через маску и формирует на пластине с резистом четкое изображение меньших размеров. Для десятикратного уменьшения размера могут быть сформированы поля диаметром 3 мм и получена ширина линий до 0,25 мкм. Схема установки приведена на рис. 7.8.

Для совмещения используется режим сканирования. В этом режиме электронный луч фокусируется на шаблоне (а не на образце, как при проецировании изображения) и сканируется по нему так, что на образец попадает изображение от этого сфокусированного луча. Рассеянные от образца

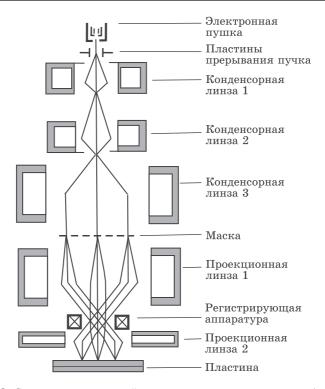


Рис. 7.8. Схема проекционной системы с уменьшением изображения

электроны собираются детектором положения, в результате чего вырабатывается сигнал корректировки на отклоняющие катушки, расположенные между двумя проекционными линзами. Эти системы обеспечивают очень малые искажения и высокое разрешение по сравнению с системой 1:1, где достижение соответствующих высоких параметров является проблемой.

Лучевые сканирующие системы. В этом методе электронолитографии экспонирование электронорезиста осуществляется сканирующим сфокусированным электронным лучом — прямое экспонирование (рис. 7.9). Подложку, на которой необходимо сформировать топологию, помещают под электронный луч на столике с интерферометрическим контролем положения в плоскости XY. Фокусирование и скани-

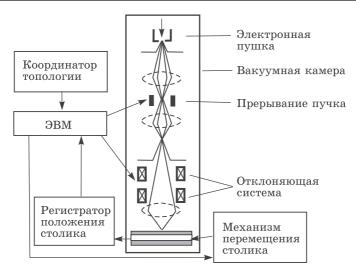


Рис. 7.9. Общая схема сканирующей системы для электронно-лучевой литографии

рование электронного луча по обрабатываемой области достигается с помощью комбинации электростатических и электромагнитных линз и дефлекторов, управляемых с помощью ЭВМ. Собственно экспонирование можно проводить двумя способами: растровым или векторным сканированием луча (рис. 7.10). При растровом сканировании луч перемещается построчно (как в телевизионном кинескопе) по всей области сканирования, называемой полем, включаясь только в тех местах, которые соответствуют элементам рисунка. В случае векторного сканирования, являющегося более производительным, электронный луч адресуется только в те места, которые соответствуют элементам рисунка, выключаясь на участках перехода от одного элемента к другому. Поле, в пределах которого можно с высокой точностью сформировать рисунок, имеет форму квадрата со стороной, не превышающей несколько миллиметров (это может быть один кристалл-чип, несколько кристаллов, а может быть и меньше одного кристалла в зависимости от используемого оборудования, в противном случае при большом отклонении луча

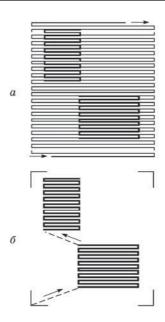


Рис. 7.10. Схема растрового (a) и векторного (δ) сканирования луча

возникают искажения). Для получения рисунка на всей поверхности подложки подложку необходимо перемещать. Существуют два способа перемещения. При первом способе перемещение осуществляется в режиме мультиплицирования (пошаговое перемещение), когда после завершения формирования рисунка в пределах одного поля подложка перемещается в положение, соответствующее следующему полю (рис. 7.11, а). При втором способе подложка перемещается в непрерывном режиме, при этом электронный луч, отклоняясь в направлении, перпендикулярном к направлению движения пластины, выписывает на резисте полоску определенной ширины, прорисовывая встречающиеся на ней элементы. Когда луч достигает края подложки, подложка смещается в перпендикулярном направлении с шагом, соответствующим ширине следующей полоски, после чего непрерывное движение подложки продолжается, но в направлении,

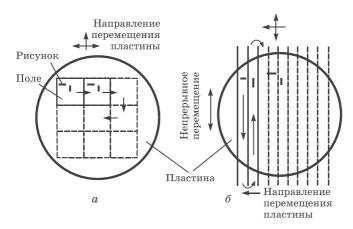


Рис. 7.11. Пошаговое (а) и непрерывное (б) перемещение образца

противоположном первоначальному, и т. д. (рис. 7.11, δ). Столик, на котором укреплена подложка, может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях с высокой точностью. Система крепления столика на воздушных подшипниках обеспечивает высокую жесткость по отношению к двум взаимно перпендикулярным направлениям перемещения. Столик снабжен быстродействующей прецизионной управляющей системой для контроля положения, в котором он находится. Положение столика измеряется с помощью лазерного интерферометра и полученные сигналы ошибки вводятся в устройство сканирования, благодаря чему достигается точность соединения рисунков соседних полей не хуже 0,1 ... 0,2 мкм. Положение луча также определяется с помощью интерферометра и корректируется по сигналам от имеющихся на столике меток. Поскольку электронно-лучевая литография — безмасочный процесс формирования рисунка, для послойного совмещения используются маркерные знаки совмещения (рис. 7.12). Структура знаков, которые формируются с применением травления или химического осаждения из газовой фазы, должна быть такой, чтобы от них можно было получить сигналы, достаточно эффективные для определения положения этих знаков. Знаки могут быть выполнены в виде ступеньки на подложке, в виде

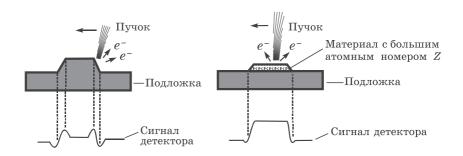


Рис. 7.12. Маркеры для электронно-лучевого совмещения и сигналы детектора

канавки V-образной формы в случае пластин кремния, а для повышения уровня сигнала — в виде выступа из тяжелых металлов. Оптимальные формы и размеры знаков определяются экспериментально или методом моделирования. Канавки V-образной формы в кремнии и выступы из металла обеспечивают высокую точность совмещения, однако металл легко деформируется в процессе изготовления. Ступеньки в слое кремния и V-образные канавки сравнительно устойчивы к деформации.

При сканировании электронным лучом маркерных знаков возникают сигналы, обусловленные 1) отражением электронов, 2) вторичной электронной эмиссией, 3) поглощением электронов. Для определения положения знаков наиболее часто используются сигналы, обусловленные отражением электронов или вторичной электронной эмиссией. В момент прохождения электронного луча над знаком регистрируется, например, изменение количества обратно рассеянных электронов. Момент совмещения луча со знаком сопровождается скачком интенсивности отраженных электронов, что фиксируется детектором. Сигнал совмещения сильно зависит от характера подложки, энергии электронного луча, композиции резиста и рельефа резистного покрытия над знаком.

Обычно осуществляется покристальное совмещение (т. е. каждый чип совмещается индивидуально). Такой способ дает

высокую точность совмещения $(0,1\dots0,2)$ мкм), однако увеличивает общее время экспонирования всей пластины.

Глубина проникновения электронов δ (мкм) вглубь материала зависит от энергии электронов E (кэВ) и плотности материала ρ (г/см³):

$$\delta = E^{3/2}/10 \cdot \rho. \tag{7.5}$$

По этой формуле можно предварительно оценивать максимальную толщину электронорезиста, которая будет проэкспонирована при заданной энергии электронов, или минимально необходимую энергию электронов для обработки слоя электронорезиста заданной толщины.

На предельное разрешение электронно-лучевых систем помимо факторов, отмеченных выше, влияют также форма сечения электронного луча, его энергия, взаимодействие электронов с материалом резиста и подложки и величина области простирания обратного рассеяния электронов, чувствительность резиста, электрон-электронное взаимодействие в самом луче и др.

Форма сечения электронного луча. В электронно-лучевой литографии используются лучи двух типов: гауссов луч круглого сечения и луч с квадратным или прямоугольным сечением. Разрешение зависит, в частности, от распределения интенсивности на краю луча еще до того, как он поглотится в резисте. Для гауссова луча пространственное разрешение d принимается равным ширине распределения интенсивности на полувысоте. Удовлетворительная точность передачи изображения получается, если величина d не превосходит по крайней мере 1/4 ... 1/5 минимальной ширины линии. Для луча квадратного сечения минимальная ширина линии рисунка равна размеру квадратного пятна. Для достижения одинакового разрешения ширина линии краевого спада распределения интенсивности (от 90% -го до 10% -го уровня) должна быть равна полуширине гауссова луча. Ширина краевого спада, например, квадратного 1,5 мкм луча составляет примерно 0,2 мкм. Круглый гауссов луч, диаметр которого составляет примерно четверть или пятую часть минимального размера элемента изображения, сканируют с

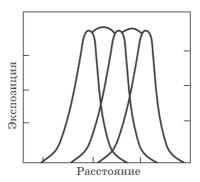


Рис. 7.13. Формирование отдельной линии при перекрытии гауссовых лучей

перекрытием (рис. 7.13). При недостаточном перекрытии наблюдается некоторая волнистость контура элементов и размытость рисунка.

Взаимодействие электронов с материалом резиста и подложки, эффекты близости. Электронное облучение резиста вызывает образование или разрыв межмолекулярных связей. Однако поскольку энергия падающих электронов значительно больше типичной энергии связи молекул резиста, резонансного поглощения энергии не происходит. Падающие на подложку электроны рассеиваются по мере их проникновения в резист и расположенную под ним подложку до тех пор, пока не потеряют свою энергию или не покинут пластину в результате столкновений, приводящих к обратному рассеянию. Обратно рассеянные из подложки электроны могут продолжать экспонировать резист на некотором расстоянии от точки падения луча. При энергии луча 25 кэВ и диаметре 1 мкм полуширина области обратного рассеяния электронов составляет 5 мкм, а при энергии 50 кэВ достигает 15 мкм. Длина пробега в обратном рассеянии пропорциональна $E^{1,7}$, где E — энергия электронов падающего луча.

Кроме того, падающие электроны, взаимодействуя с резистом, приводят к образованию вторичных электронов, также способных дополнительно экспонировать резист. Поскольку резист суммирует вклады энергии от всех окружающих об-

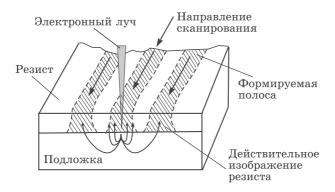


Рис. 7.14. Эффект рассеяния электронов в покрытой резистом подложке

ластей, доза экспонирования, полученная одним фрагментом элемента, воздействует на процесс экспонирования соседних фрагментов и соседних элементов. Другими словами, суммарная поглощенная резистом энергия зависит от близости соседних экспонируемых областей. Это явление называют эффектом близости. На рис. 7.14 показано действие этого эффекта. В зависимости от отсутствия или наличия ближайших «соседей» наблюдается соответственно внутренний или внешний (взаимный) эффект близости. Внутренние эффекты обусловлены рассеянием электронов, формирующих изображение непосредственно в данной области, а внешние — рассеянием электронов, формирующих изображение в соседних областях. Эффекты близости проявляются как искажение получаемого на подложке изображения вследствие упругого и неупругого рассеяния электронов на подложке. Электроны, рассеянные на атомах подложки, проникают в прилежащие к лучу области резиста, производя его дополнительное экспонирование, вызывая тем самым размытие изображения. Эффекты близости являются основной проблемой электронно-лучевой литографии. Они приводят к нежелательному экспонированию областей, в которые луч непосредственно не направлялся. Их влияние на размеры и форму топологических элементов проиллюстрировано на рис. 7.15. Внутренний эффект близости, обусловленный обратным рас-

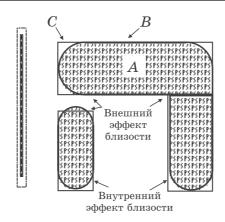


Рис. 7.15. Внешние и внутренние эффекты близости при экспонировании электронным лучом, вызванные рассеянием электронов

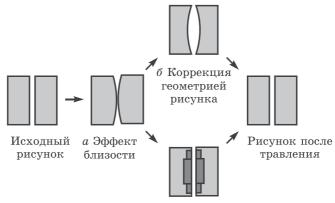
сеянием электронов за пределы непосредственно экспонируемой области, приводит к тому, что уединенные мелкие элементы топологии приходится экспонировать с дозой Q_1 заметно большей Q_0 , необходимой для больших фигур. Вклад в экспонирование центральной области элемента большого размера (точка A на рис. 7.15) вносят все электроны, экспонирующие соседние области. Резист в точке В получает, однако, только половину от энергии экспонирования точки A, а резист в точке C (в углу элемента) — только одну четверть от энергии экспонирования точки А. Изображение на резисте обычно проявляется до тех пор, пока ширина элемента рисунка не станет равной ширине, заложенной в конструкции элемента, т. е. до точки В. Заштрихованная область на рисунке представляет собой проявленное изображение элемента схемы. Из-за эффекта близости углы элемента не проявляются до положений, определенных конструкцией элемента. Внутренний эффект близости проявляется в пределах одного элемента топологии и обусловлен снижением вклада в экспозицию обратно рассеянных из глубины подложки электронов. Воздействие этого эффекта приводит к тому, что элементы различного размера воспроизводятся по-разному. Узкие (< 1 мкм) линии плохо экспонируются обратно рассеянными

электронами по сравнению с широкими, поэтому для их качественного экспонирования требуется (2 ... 3)-кратное увеличение дозы или большее время проявления. Элементы, обладающие большой длиной и малой шириной, после проявления имеют размеры меньшие, чем это определено конструкцией элемента, так как доза экспонирования и условия проявления оптимизированы для получения требуемого положения края элемента в точке В. Если экспонировать линии шириной 0,5 мкм и 2 мкм в одинаковых условиях, то первая из них проявится лишь частично, что невозможно исправить даже ценой перепроявления второй линии. Линия шириной 0,5 мкм требует примерно вдвое большей дозы, чем линия 2 мкм, если необходимо соблюсти одинаковую величину ухода размеров элементов и степень утоньшения неэкспонированных областей резиста.

Другой вид эффекта близости — внешний (взаимный), он заключается в экспонировании ближайшими соседями друг друга и пространства между ними. Обратно рассеянные электроны проходят большие расстояния, так что соседние элементы топологии, расположенные относительно близко друг к другу, подвергаются воздействию экспонирующего облучения соседних областей и могут получить дополнительную нежелательную дозу экспонирования. Например, для нормального экспонирования чередующихся линий и промежутков шириной 0,5 мкм требуется доза на 25% меньше, чем доза для изолированных линий шириной 0,5 мкм. При формировании элементов субмикронных размеров при производстве ИС высокой степени интеграции необходимо учитывать влияние этих эффектов.

Для уменьшения влияний эффектов близости разработаны различные методы: коррекция дозой, коррекция формой рисунка, использование многослойного резиста с барьерным слоем из металла и толщиной чувствительного слоя $0,1\ldots0,2$ мкм, использование в качестве подложки более тонких кремниевых пластин (лучше мембран), использование высококонтрастных резистов и др.

На рис. 7.16 приведены примеры коррекции этих эффектов формой рисунка и дозой. При коррекции дозой рисунок может быть разбит на меньшие элементы. Доза экспонирова-



в Коррекция дозой экспонирования

Рис. 7.16. Эффект близости (a) и его коррекция изменением геометрии (b) и дозой экспонирования (интенсивностью) (b)

ния малых элементов подбирается такой, чтобы средняя доза экспонирования каждого топологического рисунка соответствовала его величине, определенной при конструировании схемы. Недостатком этого метода является то, что эта операция может уменьшить производительность электронно-лучевого оборудования вследствие увеличения машинного времени, необходимого для разбиения топологического рисунка на субэлементы и формирования их на резисте. Коррекция геометрией рисунка проводится на этапе проектирования топологии изделия и не приводит к увеличению времени экспонирования.

Чувствительность резиста и предельное разрешение. Электронно-оптические аберрации и эффекты объемного заряда не позволяют сфокусировать в пятно нанометрового размера весь ток источника ($10^6~{\rm A/cm}^2$). Из-за этого при экспонировании пятен малых размеров ток луча приходится понижать, что ведет к относительному увеличению времени экспонирования изображений с субмикронными элементами. Время экспонирования единичного пятна от нескольких микросекунд до 0,1 с типично для систем с катодами как из вольфрама, так и гексаборида лантана (плотность

тока $0,1\dots 50~{\rm A/cm}^2$). В автоэмиссионных катодах можно достичь плотности тока $10^6~{\rm A/cm}^2$, но такие катоды недостаточно стабильны. В пятне размером как 1 мкм, так и 1 нм поддерживается примерно одинаковая плотность тока $(1\dots 100~{\rm A/cm}^2)$ и соответственно требуется приблизительно равное время экспонирования пятна.

Изображение, которое должно быть сформировано на подложке электронным лучом, состоит из штрихов (pixel). Штрих представляет собой элемент, имеющий минимальные размеры, ограниченные разрешающей способностью устройства экспонирования. Минимально различимым топологическим рисунком является один экспонированный и один неэкспонированный штрих. Для формирования необходимого изображения некоторое минимальное суммарное число электронов $N_{\rm мин}$ должно бомбардировать каждый экспонируемый штрих. При данной чувствительности резиста S минимальная величина $N_{\rm мин}$ равна

$$N_{\text{MUH}} = S \cdot L_{\text{p}}^2 / q, \tag{7.6}$$

где $L_{\rm p}$ (см) — минимальный размер штриха, S (Кл/см 2) — чувствительность резиста, q (Кл) — заряд электрона. Лимитирующая доза экспонирования в этом случае определяется выражением

$$D = N_{\text{Muh}} \cdot q / L_{\text{p}}^2. \tag{7.7}$$

Эмиссия электронов с катода электронной пушки является случайным процессом, т. е. носит статистический характер, и число электронов, бомбардирующих данный элемент штриха в течение времени t, статистически переменно. Можно показать, что вследствие статистической природы явления электронной эмиссии минимальное число электронов $N_{\rm мин}$, необходимое для экспонирования штриха, ограничено снизу пределом допустимого дробового шума и составляет примерно 200 электронов. Для $N_{\rm мин}=200$ уравнение (7.6) примет вид

$$L_{\rm p} = (200 \, q/S)^{1/2}$$
. (7.8)

Это уравнение определяет основное соотношение между чувствительностью резиста и разрешением при предельно

допустимом дробовом шуме: чем выше чувствительность резиста, тем лучшее разрешение можно получить.

Так как при уменьшении размеров экспонируемых областей ток луча из-за электрон-электронных взаимодействий приходится уменьшать, то может оказаться, что число электронов, попавших на элемент нанометрового изображения (штрих) при заданной чувствительности резиста, будет недостаточным для формирования этого изображения. Если на $1~{\rm cm}^2$ падает $6\cdot 10^{11}$ электронов, то в пятно размером $(0,1\times 0,1)$ мкм 2 попадет только 60 электронов с неопределенностью дробового шума. Разрешение, согласно статистике Пуассона, и как следует из соотношения (7.7), есть простая функция дозы:

$$L_{\rm p} \sim D^{-1/2}$$
. (7.9)

Чтобы достичь нанометрового разрешения, для малых элементов изображения требуется большая доза, чем соответствующая паспортной чувствительности резиста. При малых дозах (меньше 1 мкКл/см²) размер экспонированных пятен настолько мал, что резист не проявляется. Для изолированных линий недостает обратно рассеянных электронов, и для компенсации этого дефицита (внутреннего эффекта близости) требуется избыточная доза. Повышенные дозы, требуемые в нанолитографии, приводят к непомерно высокому времени экспонирования, если не использовать резисты, способные к усилению изображения, чувствительностью около 0,01 мкКл/см². Однако следует помнить, что в электронной оптике, рентгеновской технике и других областях существуют фундаментальные физические ограничения, в частности, на размер экспонируемой области, дозу, время облучения, рабочее поле и др., которые устанавливают предел на минимизацию этих параметров.

Фактически разрешение при электронно-лучевом экспонировании оценивается минимальной шириной линии $a_{\text{мин}}$, полученной после проявления электронорезиста. Практически установлено, что экспонированная линия шириной b после проявления уширяется примерно на толщину слоя резиста h, т. е. $a_{\text{мин}} \approx b + h$. Уменьшению толщины резиста препятствует снижение стойкости защитной маски при последующем травлении. В связи с этим в электронолитогра-

фии возрастают требования к качеству выполнения процессов нанесения резиста и плазменного травления.

Оборудование для электронно-лучевого экспонирования. К любой литографической системе предъявляются следующие принципиальные требования: 1) контроль критического размера, 2) точность совмещения, 3) эффективность затрат, 4) технологическая гибкость, 5) совместимость с другими экспонирующими системами.

Существует несколько вариантов построения сканирующих установок электронно-лучевого экспонирования. В них могут использоваться круглый гауссов луч, либо луч с сечением фиксированной или переменной прямоугольной формы в режиме растрового или векторного сканирования или в комбинированном растрово-векторном режиме, пошаговое либо непрерывное перемещение столика. Источником электронов служат вольфрамовая нить, эмиттер из гексаборида лантана, полевой эмиссионный катод (острие), простой либо составной источник. Коррекция эффектов близости, как правило, осуществляется варьированием дозы, размеров экспонируемых областей либо сочетанием того и другого. Ускоряющее напряжение составляет от 5 до 10 кэВ.

Главными элементами экспонирующей электронно-лучевой системы являются источник электронов, системы фокусировки и бланкирования луча, устройство контроля совмещения и отклонения, электромеханический стол и компьютерный интерфейс. Блок бланкирования электростатического или электронно-магнитного типа служит для «выключения» электронного луча путем отклонения его за пределы отверстия коллимирующей диафрагмы. Блок отклонения может быть электронно-статическим или электронно-магнитным, предпочтение обычно отдается последнему по причинам меньших аберраций и лучшей защищенности от влияния поверхностного заряда. Блок динамической фокусировки корректирует аберрации, вносимые отклонением луча от оптической оси. Система детектирования электронов сигнализирует об обнаружении меток совмещения и других деталей рельефа мишени. Прецизионный рабочий стол с механическим приводом обеспечивает перемещение подложки для обработки всей ее поверхности. Все операции осуществляются в вакуумной системе.

Электронно-лучевая литография имеет ряд достоинств: высокое разрешение в субмикронном диапазоне топологических размеров, очень точное совмещение по сравнению с основными литографическими методами, высокая степень автоматизации при управлении от ЭВМ и безмасочный характер процесса. Этому виду литографии присущи и недостатки: относительно низкая производительность из-за последовательного характера обработки, а также значительная сложность и высокая стоимость оборудования. Действие эффектов близости может быть скорректировано, но часто за счет снижения производительности вследствие увеличения машинного времени. Кроме того, электронный луч, впрочем как и рентгеновское излучение и ионы высокой энергии, проникая в активные области кремниевых приборов, создает в них радиационные повреждения. Поскольку степень радиационных повреждений пропорциональна поглощенной дозе, то снизить уровень этих повреждений можно путем использования резистов большей чувствительности и электронных пучков низкой энергии (<10 кэВ).

Основной задачей, стоящей перед электронно-лучевой литографией, является обеспечение субмикронного разрешения при экономически приемлемой производительности.

В настоящее время для наиболее быстродействующих электронно-лучевых установок производительность находится на уровне всего 1 ... 10 подложек диаметром 150 мм в час. Стоимость электронно-лучевого экспонирования одной подложки по сравнению с оптическим экспонированием оказывается примерно на порядок выше, что, однако, оправдывается возможностью перенастройки (поскольку не требуются шаблоны) в тех случаях, когда для изготовления изделия необходимо многократное экспонирование.

Применение электронно-лучевой литографии. При изготовлении малых партий электронных изделий большой номенклатуры прямое рисование электронным лучом экономичнее, чем печать через шаблоны. С помощью электроннолучевой литографии создаются шаблоны для всех остальных видов литографии (с УФ, рентгеновским и ионным экспони-

рованием). В будущем она, видимо, станет доминирующей литографией в субмикронной и нанометровой технологии.

7.4. Ионная литография

По сравнению с электронами ионы такой же энергии более эффективно экспонируют резист и при этом значительно уменьшается эффект близости. Хотя ионы гораздо эффективнее создают вторичные электроны, средняя энергия вторичных электронов и соответственно их диффузионная длина значительно меньше, чем в случае облучения электронами той же энергии. Поэтому эффект близости в ионно-лучевой литографии не является серьезной проблемой. Поскольку ионы очень быстро теряют энергию, глубина их проникновения намного меньше, чем у электронов.

В ионно-лучевой литографии применяются легкие ионы, такие как ион водорода (H^+) и ион гелия (He^+) . Более тяжелые ионы обычно не применяются, так как их проникновение в резист ограничено намного сильнее, чем легких ионов. Ионно-лучевые системы литографии обеспечивают разрешение до 10 нм. Различия между электронной и ионной литографией обусловлены большей массой иона по сравнению с массой электрона и тем, что ион является многоэлектронной системой. Тонкий пучок ионов имеет более слабое угловое рассеяние в мишени, чем пучок электронов, поэтому ионнолучевая литография обладает более высоким разрешением, чем электронно-лучевая. Потери энергии ионного пучка в полимерных резистах примерно в 100 раз выше, чем потери энергии электронного пучка, поэтому чувствительность резистов к ионному пучку тоже выше. Это означает, что экспонирование резиста тонким ионным пучком происходит быстрее, чем электронным лучом.

Для создания рисунка в резисте можно использовать острофокусную ионно-лучевую (ОФИЛ) систему. Очень большие потенциальные возможности имеют комбинированные системы с фокусированным ионным и электронным пучками. Например, с учетом взаимодополняющих свойств ионов и электронов комбинированная система могла бы использоваться в литографическом процессе, в котором небольшие элементы экспониро-

вались бы ионным лучом, обеспечивающим минимальный эффект близости, а большие области — более широким электронным пучком. Исходя из большой глубины проникновения электронов, острофокусный электронный пучок в такой системе можно было бы применять для целей совмещения.

В двух других методах ионно-лучевой литографии для создания рисунка вводятся специальные маски. К таким методам относятся ионная проекционная литография и ионнолучевая литография. В ионно-лучевой литографии с маскированием коллимированный пучок ионов направляется на покрытую резистом подложку через маску. Практически слабый эффект близости, высокая чувствительность резиста к ионам и параллельный характер обработки позволяет создавать рисунки с высоким разрешением без потери производительности. Однако с технологией изготовления масок и техникой совмещения связаны серьезные трудности.

Система ионной проекционной литографии с очень короткой эффективной длиной волны частиц практически не ограничивает разрешающую способность системы. Получено разрешение лучше 0,1 мкм в пределах поля размером 3 мм. Источником ионов в проекционных системах обычно служит дуоплазмотрон на легких ионах (H^+ или He^+). В таких системах достигается плотность ионного тока порядка 1 мA/cm^2 по сравнению с плотностью 1 A/cm^2 в системах острофокусной ионно-лучевой литографии. Однако благодаря параллельному характеру процесса ионной проекционной литографии в отличие от ОФИЛ-систем время экспонирования одного чипа может составлять несколько секунд.

7.5. Возможности пучковых методов литографии

Важной характеристикой любого литографического оборудования является его производительность, которая лимитирована интенсивностью источника излучения и чувствительностью резиста. Кроме того, ключом к высокопроизводительной литографии являются высококачественные стойкие шаблоны, которые способны выдерживать термические и механические напряжения.

Современная литография имеет возможность непрерывно уменьшать приборы в поперечных размерах, что непосредственно ведет в нанометровый диапазон размеров.

Оптическая литография превзошла ранее предсказанные пределы по разрешающей способности за счет усовершенствования линз с более высокой числовой апертурой и использования более короткой длины волны для экспонирования фоторезиста.

В 2000 году передовые компании перешли рубеж 100 нм для минимального размера (MP) элементов транзистора и тем самым преодолели рубеж между микроэлектроникой и наноэлектроникой. Кремниевая микроэлектроника уже стала наиболее важной нанотехнологией. Основную долю выпускаемых интегральных схем (90%) составляют ИС на МДП-транзисторах в конфигурации КМДП. Критическими размерами в таких схемах являются минимальный размер, воспроизводящийся в фоторезисте, и длина канала МДП-транзистора $L_{\rm K}$. В настоящее время уже освоено производство ИС с МР 65 нм, при этом $L_{\rm K}$ равна 35 нм. Столь малые МР достигаются методом оптической литографии. К 2013 году в производстве будет достигнут МР 22 нм, при этом $L_{\rm K}$ составит 12 нм. Если $L_{\rm K}$ составляет 10 нм, то на кристалле можно разместить 10^{12} транзисторов.

В современных производствах доминируют высокопроизводительные (100 пластин/час) степперы-сканеры (пошаговое экспонирование изображения на чип со сканированием светового пятна в пределах одного чипа) с эксимерными лазерами в области ГУФ («глубокого ультрафиолета») в качестве источников света. Это, во-первых, эксимерные лазеры на KrF (248 нм) и на ArF (193 нм). Разрешение процесса литографии (достижимый МР) определяется из известной формулы Релея $R = k \cdot \lambda / NA$, в которой k — коэффициент Релея, λ — длина волны и NA — числовая апертура объектива. Коэффициент Релея ограничивается несовершенством систем изображения, в том числе дифракционными эффектами, и несовершенством регистрирующей среды. Постоянное совершенствование объективов, фоторезистов, процесса экспонирования и проявления позволило в современных степпе-

рах достичь $k=0.35\dots0.25$ и $NA=0.85\dots0.95$. Для предельного случая (k=0.25; NA=0.95) и $\lambda=193$ нм получим R=50 нм. Улучшение разрешения достигается оптимальной коррекцией шаблонов, оптимальным выбором резистов (многослойных, с высокими коэффициентами преломления n, химическим усилением и т. д.), использованием маскирования с фазовым сдвигом и внеосевых источников освещения, применением линз из материалов с высоким коэффициентом преломления n, использованием поляризованного света.

Радикальное увеличение NA дает применение иммерсионной литографии. При использовании воды (n=1,436 на 193 нм) $NA=1,2\ldots 1,35$. Возможно применение жидкостей с n=1,6;1,8 (жидкие полимеры, добавки наночастиц, солей, кислот к воде). В этих случаях возможно достижение очень больших значений NA, равных $1,4\ldots 1,75$, и разрешения 32 нм. Таким образом, на производствах ИС с MP 32 нм вероятнее всего будут использоваться иммерсионные литографы с длиной волны излучения 193 нм.

Дальнейшее уменьшение МР возможно с применением экстремального ультрафиолета (ЭУФ-литография) на длине волны 13,5 нм. Это примерно в 18 раз короче, чем длина волны 248 нм глубокого ультрафиолета, используемая в ГУФ-литографии. Переход с ГУФ- на ЭУФ-литографию обеспечивает более чем 10-кратное уменьшение длины волны и переход в диапазон, где она сопоставима с размерами нескольких десятков атомов. Применение ЭУФ-литографии дает возможность получать линии шириной до 30 нм и формировать элементы структуры размером менее 45 нм. Поскольку ЭУФ-излучение хорошо поглощается стеклом, то новая технология предполагает использование отражательной оптики на длине волны 13,5 нм с 4^х-кратным уменьшением изображения. Система из четырех специальных выпуклых зеркал уменьшает и фокусирует изображение, полученное после применения маски. Каждое такое зеркало содержит около 80 отдельных металлических слоев толщиной примерно в 12 атомов и представляет собой наногетероструктуру, коэффициент преломления (рефракция) которой регулируется чередованием тонких слоев двух материалов

с разными коэффициентами преломления. Такое чередование позволяет получить очень большой коэффициент преломления в целом и резко сократить уровень поглощения излучения материалами, благодаря чему такое многослойное зеркало не поглощает, а отражает жесткое ультрафиолетовое излучение. Ожидается, что применение ЭУФ-литографии позволит создать микропроцессоры, работающие в 30 раз быстрее, чем самые распространенные процессоры Pentium Pro, выпускаемые компанией Intel.

Главные аргументы развития ЭУФ-литографии: 1) ЭУФЛ является проекционной оптической и в отличие от ионной, электронной или импринт литографий не требуется создания новой инфраструктуры, 2) ЭУФЛ может быть использована для нескольких поколений ИС (для k=0,4 и NA=0,25, R=22 нм, а для предельного расчета с NA=0,45 досягаемо $R=10\dots 12$ нм), 3) работоспособность ЭУФЛ уже продемонстрирована на прототипах литографов.

Внедрению ЭУФЛ будут предшествовать работы по достижению нужной оптической мощности источника (115 Вт, пока достигнуто 10–20 Вт), разработка ультраплоских подложек для масок с очень низкой плотностью дефектов, разработка транспортной системы масок, разработка резистов, отвечающих требованиям по разрешению, чувствительности и ширине шероховатости края. Промышленный ЭУФ-литограф, как ожидается, появится в 2007–2009 гг. (ASML). Следует отметить, что в России имеются крупные научно-технические заделы по ЭУФЛ (ИФМ РАН, ТРИНИТИ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе), что позволяет надеяться на создание отечественного оборудования столь высокого уровня.

Скажем несколько слов о других фотолитографических методах. Техника увеличения разрешения, такая как «фазовый сдвиг», способна давать разрешение изображения 100 ... 120 нм при длине волны излучения 248 нм. Этот метод изменяет фазу экспонирующего излучения на оптической маске. Результирующая интерференция эффективно фокусирует («заостряет») изображение на плоскости подложки. Так как этот эффект зависит от геометрии рисунка, метод фазового сдвига нельзя признать пригодным для про-

извольных приборных геометрий, с которыми могут столкнуться специалисты при конструировании чипа.

Для изготовления ультрамалых приборов может быть реализована смешанная схема (mix-and-match) использования литографического оборудования, при которой критические участки топологии «прорисовываются» электронно-лучевой или рентгеновской литографиями, а некритические — оптической литографией.

В голографической литографии экспонируемая подложка помещается в область, где интерферируют два лазерных луча, создающих стоячую волну. Этот способ литографии применим в основном для экспонирования рисунков, имеющих периодическую или квазипериодическую структуру. Период экспонируемой решетки может составлять половину длины волны лазерного излучения. Решетки, полученные голографической литографией, применяются как дифракционные или фокусирующие элементы для формирования изображения с помощью рентгеновских лучей. Они могут использоваться также как элементы наноэлектронных приборов с характерными размерами 1 ... 10 нм.

Рентгеновская литография является первым кандидатом на литографию с высоким разрешением критических областей (с разрешением менее 100 нм). Она позволяет формировать картину с разрешением ~ 80 нм с использованием синхротронного излучения с зазором маска-пластина 25 мкм. А при зазоре 5 мкм продемонстрировано разрешение 50 нм. В ближне-контактном режиме было получено разрешение 30 нм.

Проблема в осуществлении техники рентгеновской литографии лежит главным образом в изготовлении маски. Маска для рентгеновской литографии состоит из тонкой ($\sim 2\dots 5$ мкм) мембраны кремния или соединений кремния, таких как $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ или SiC с рисунком из материала, поглощающего рентгеновские лучи, в качестве которого используется слой золота. При этом необходимо осуществлять точный контроль механического напряжения в мембране с поглощающим покрытием, так как существует прямое влияние его на точность изображения в рентгеновской литографии. Кроме того, из-за близости шаблона и пластины изображение

получается в масштабе 1:1, а при изготовлении шаблонов с реальными размерами элементов микросхемы, т. е. передающих изображение в масштабе 1:1, возникают серьезные проблемы, связанные с дефектностью, что требует более точного контроля дефектов по сравнению с системами, использующими оптику с уменьшением изображения. С внедрением многослойной зеркальной оптики в рентгеновскую литографию можно будет реализовать идею с уменьшением изображения. Для рентгеновского экспонирования требуются также хорошие однослойные резисты, чтобы реализовать возможности получения высокого разрешения.

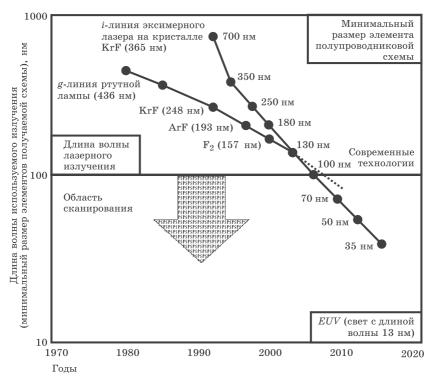
Электронно-лучевая литография является литографической «рабочей лошадкой» в формировании наноструктурного изображения. Искажение рисунка, обусловленное рассеянием электронов (эффект близости), может быть эффективно компенсировано введением корректирующих схем. Высокоточное изображение может быть также достигнуто с помощью хорошего фазового интерферометра и контроля шума в отклоняющей системе электронного луча.

Ключевая проблема электронно-лучевой литографии производительность. Даже по смешанной литографической схеме системы с гауссовым лучом неспособны прорисовывать 10^{11} или более пикселов, необходимых для изготовления чипов приемлемого уровня сложности за разумное время. Системы с определенной формой луча и соответствующими характеристиками проекционных систем дают улучшение в скорости обработки на несколько порядков величины путем прорисовки многих пикселов в параллельном режиме. Однако увеличение тока луча, необходимое для достижения высокой производительности, будет ограничивать достижимое разрешение из-за кулоновского взаимодействия электронов и внеосевых аберраций. Альтернативный метод, который вызвал недавно интерес — это электронно-лучевая проекционная литография. Предложенные проекционные системы используют 4^x-кратное оптическое уменьшение с маской из материала, поглощающего электроны, на подложке, прозрачной для электронов, или на подложке, отражающей электроны. Такие электронно-оптические системы могут давать изображение до $\sim \! 10^{10}$ пикселов на экспонируемом поле с разрешением около 50 нм, ограниченным кулоновским взаимодействием и геометрической аберрацией.

Электронно-лучевая и рентгеновская литографии могут быть использованы для получения наноструктур, но с помощью этих процессов пока не удается достичь высокой производительности, необходимой для крупномасштабного производства. Электронно-лучевая литография использует хорошо сфокусированный электронный пучок, которым наносят заданный рисунок на поверхность материала. С ее помощью можно создавать на поверхности различные структуры с 10-нанометровым разрешением. Так как лучу при этом приходится воздействовать на поверхность последовательно от точки к точке, он не может создавать структуры с высокой скоростью, требуемой при конвейерном производстве. Рентгеновская литография дает возможность получать рисунки на поверхности с разрешением 20 нм, но ее технологии, использующие высокоточные маски-трафареты и облучающие системы, пока сложны и дороги для практического применения.

Что касается ионной проекционной литографии и ионно-пучевой с маскированием, то практически слабый эффект близости, высокая чувствительность резиста к ионам и параллельный характер обработки позволяют создавать рисунки с высоким разрешением без потери производительности. Однако с технологией изготовления масок и техникой совмещения связаны серьезные трудности. Поэтому в нанолитографии нужны также и другие подходы. На рис. 7.17 представлены результаты развития литографической техники на сегодняшний день и прогноз на будущее.

В современных нанотехнологиях все более широкое распространение получают методы, основанные на взаимодействии острия с поверхностью. Однако на сегодняшний день скорости сканирования таких систем очень низкие (~1 мм/с), так что сначала необходимо значительно улучшить производительность этих систем, прежде чем сканирующие зонды смогут стать основой нанолитографии. Одним из путей повышения производительности является использование многозондовых (до сотен и тысяч зондов) систем. Существенным достоинством зондовой технологии является ее способность манипулировать отдельными наночастицами и даже молеку-



До 2000 года — технологии, использующие лазерное излучение К 2010 году — прорыв к новым технологиям и использованию новых явлений

Новые технологии (*EUV*-литография, электронная и рентгеновская литографии)

Рис. 7.17. Развитие литографической техники

лами. Поиск новых возможностей для создания микро- и наноструктур продолжается. Наиболее перспективной, дешевой и интересной на сегодняшний день выглядит техника «нановпечатывания» (nanoimprinting) в кристаллическую пластинку, литография наносферами и другие. Однако рассмотрим сначала возможности сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) в нанолитографии.

7.6. Зондовые методы нанолитографии (СЗМ-литография)

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур можно выделить зондовые методы нанолитографии. С момента создания сканирующего туннельного, а затем и атомно-силового (АСМ) микроскопов сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) из аналитических приборов превратились в инструменты локального модифицирования и структурирования материалов на нанометровом уровне. Сканирующие зондовые микроскопы — это системы, способные контролировать перемещение атомарно-острого зонда в непосредственной близости от поверхности подложки с субнанометровой точностью. Методы сканирующей зондовой микроскопии широко применяются в нанотехнологии и, в частности, могут быть использованы при проведении литографических операций с нанометровым разрешением. С помощью зонда СЗМ можно производить как локальную модификацию рельефа поверхности, так и локально изменять ее физико-химические свойства.

Методы локального зондового воздействия можно классифицировать в зависимости от вида физического и химического воздействия, определяемого средой, которая разделяет зонд и подложку. Зондовые микроскопы обычно используют в атмосферных условиях или в вакууме. В атмосферных условиях вода, адсорбированная на поверхности, формирует мениск между зондом и поверхностью, который играет важную роль в зондовых методах нанолитографии. В большинстве методов локального зондового модифицирования поверхности требуется создание напряженности поля между зондом и подложкой, достаточной для активации физико-химических процессов.

СЗМ-нанолитография является комплексной методикой контролируемого изготовления функциональных наноразмерных элементов на твердотельных подложках с возможностью не только контроля, но и визуализациии процесса.

Есть два основных метода воздействия на поверхность твердотельных подложек с помощью СЗМ: механический — путем непосредственного силового воздействия зонда СЗМ на

поверхность подложки и электрический — путем приложения разности потенциалов между проводящим зондом СЗМ и подложкой.

7.6.1. Силовая СЗМ-литография

При использовании стандартных кремниевых или нитридных кантилеверов проведение силовой литографии возможно на относительно мягких подложках, при этом происходит только локальная модификация рельефа поверхности подложки, но не качественное преобразование. При использовании этого метода электрофизические свойства не меняются.

На рис. 7.18 показана поверхность пленки поликарбоната на кремниевой подложке после силовой литографии. Регулярный массив пит (ямок) был сформирован с помощью жесткого ($F_c=40~{\rm H/m}$) кремниевого кантилевера с применением прерывисто-контактного метода. Расстояние между питами составляет примерно $25~{\rm hm}$. Этот пример демонстрирует возможности использования ACM для управляемой модификации поверхности на нанометровом уровне.

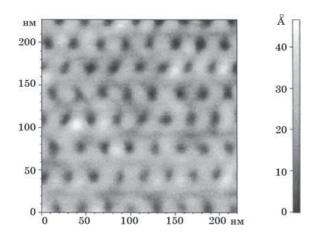


Рис. 7.18. Регулярный массив ямок, сформированный силовой литографией

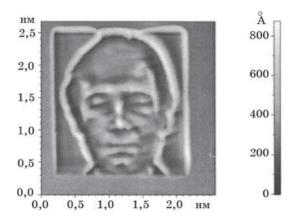


Рис. 7.19. Растровое изображение, полученное с помощью силовой СЗМ-литографии

Возможно также получение более сложных фигур. На рис. 7.19 представлено растровое изображение лица, полученное с использованием pcx-файла. Для таких сложных объектов более качественные изображения могут быть получены с помощью электрической литографии.

Для проведения силовой литографии на пленке поликарбоната рекомендуется использовать однозондовые кантилеверы с жесткостью в пределах 10 ... 100 Н/м. Для проведения силовой литографии на поверхности твердого материала необходимо использование специальных кантилеверов (например, кантилеверов с алмазными иглами).

7.6.2. Токовая СЗМ-литография

С помощью электрической литографии могут быть изменены не только геометрические характеристики подложки, но и ее электрофизические свойства. Например, приложение разности потенциалов между образцом и проводящим зондом может привести к протеканию электрохимических процессов под зондом, в результате чего материал подложки может локально превратиться из проводящего в диэлектрический.

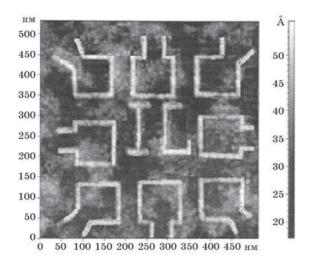


Рис. 7.20. Пример локального окисления пленки титана с помощью проводящего зонда ACM (векторная литография)

Наномодификация поверхности не ограничивается только формированием точек. Используя соответствующее программное обеспечение, можно организовать перемещение зонда вдоль заданных векторов и формировать линии и более сложные объекты. На рис. 7.20 представлен пример векторной литографии на пленке титана, осуществленной путем локального окисления с помощью проводящего зонда.

Ширина окисной полоски 8 ... 10 нм позволяет формировать туннельно-прозрачные барьеры для электронов, а также одноэлектронные устройства, функционирующие по законам квантовой механики при комнатной температуре.

Для сложных рисунков можно проводить растровую литографию с использованием *pcx*-файлов в качестве шаблонов. Разница между минимальным и максимальным прикладываемым напряжением в процессе сканирования пропорциональна яркости, соответственно, анодный окисел будет наращиваться с разной толщиной, образуя различный контраст сканированного рельефа изображения.

7.6.3. Прямое нанесение рисунка с помощью СТМ (автоэмиссионный метод)

Впервые литография в нанометровой области с использованием СТМ была осуществлена в 1985 г., с его помощью была получена регулярная система линий с разрешением 16 нм. Для их изготовления был использован автоэмиссионный метод.

Метод автоэмиссионного (полевого) распыления проводящих материалов известен давно, он первоначально использовался в технике ионной микроскопии. При этом радиус игольчатого электрода играет решающую роль при формировании нанометровых структур. Исследование этого явления позволило сделать вывод, что для формирования электрических полей, достаточных для холодной эмиссии ионов, необходимо иметь малый радиус кривизны иглы, а также небольшое расстояние от нее до поверхности. Дело в том, что при сверхсильных электрических полях уменьшаются потенциальные барьеры, определяющие переход атомов из одного равновесного положения в другое, что приводит к возникновению поверхностного диффузионного потока атомов в направлении острия иглы. При величине электрических полей, больших 10^8 В/см, наблюдалась эмиссия положительно заряженных ионов или кластеров, содержащих до $5 \cdot 10^9$ частип.

При всех способах реализации автоэмиссионного метода получения пленок скорость их осаждения может регулироваться изменением величины положительного потенциала на испарителе. Этот метод был использован для формирования проводников субмикронных размеров в микросхемах, причем простота фокусирования ионизированных частиц позволяла проводить безмасочное осаждение пленок. С помощью СТМ принципиально возможно получение дорожек, канавок и площадок нанометровых размеров. При этом в зависимости от знака потенциала, приложенного к подложке, возможно осаждение на поверхность или снятие с поверхности материала. Процесс нанесения элементов и их контроля может быть автоматизирован.

7.6.4. Формирование рисунка в слое металла, полученного разложением металлоорганического соединения

С помощью СТМ можно осуществлять *прямое осаждение металла* на поверхность подложки за счет активации потоком электронов с зонда процесса разложения в вакууме паров металлоорганических соединений; например, на кремниевую подложку из паров $W(CO)_6$ осаждались элементы из вольфрама с характерным размером около 10 нм. Напряжение на игле варьировалось от -40 до +40 В, а ток — от 1 нА до 1 мкА. Ширина осажденной пленки вольфрама достигала 50 нм. Аналогичный процесс был реализован для Cd и Al. На медной и кремниевой подложках получены элементы размером 20 нм.

Основным препятствием при реализации такого процесса является загрязнение осаждаемой пленки металла остатками органики. Например, в ряде случаев содержание вольфрама в пленке составляло около 50%, остальное — углерод и кислород. Это обусловлено тем, что в едином процессе осуществляются две функции, каждая из которых требует своих оптимальных условий выполнения: 1) разложение металлоорганики и осаждение материала, с одной стороны, и 2) обеспечение локальности обработки, с другой.

Этого недостатка частично лишен другой процесс — инициируемое потоком электронов *травление* в среде активного, как правило, галогеносодержащего газа, *материала* предварительно *осажденной* тонкой *пленки*. Локальная обработка здесь уже идет по материалу, полученному отдельно в заданных условиях, а значит, и с желаемыми свойствами. Первые результаты для СТМ были получены при травлении кремния в парах WF₄ при давлениях $1,33\cdot10^2\ldots3,99\cdot10^3$ Па. Игла СТМ при этом находилась под напряжением $-15\ldots-20$ В, размер протравленных элементов составил около 20 нм.

Принципиальным ограничением травления, активируемого потоком электронов, является образование летучих продуктов при реакции активного газа с материалом образца. Это сильно сужает возможности метода. Такого недостатка лишен процесс литографии через пленку резиста с помощью СТМ.

7.6.5. Литография с использованием резиста

Сканирующий зондовый микроскоп можно использовать как источник электронов для экспонирования электронорезистов. При этом применяют различные режимы эмиссии электронов: режим постоянного туннельного тока, бесконтактный режим атомного силового микроскопа с использованием электропроводящего зонда и т. д.

Литография с помощью СТМ предъявляет особые требования к качеству пленки резиста с точки зрения ее однородности и постоянства толщины. Традиционные полимеры из-за большой степени полимеризации (до 10⁴) при создании особо тонких пленок требуют специальных методов их нанесения, чтобы полимерные молекулы располагались вдоль поверхности. Высокая степень полимеризации является препятствием соблюдения постоянства толщины пленки. В этом отношении для литографии с помощью СТМ хорошо бы подошли ленгмюровские пленки, если среди них обнаружатся негативные и позитивные резисты. Ленгмюровские пленки представляют собой упорядоченную структуру из сильно асимметричных линейных молекул, которые выстраиваются параллельно друг другу и вертикально по отношению к поверхности. Нанесение нескольких мономолекулярных слоев позволяет добиться очень высокого качества получаемой пленки.

При использовании в качестве резиста ПММА удается формировать изображения с разрешением менее 100 нм. Толщина пленки резиста, требуемая для проведения экспонирования, обычно составляет 35 ... 100 нм. Экспонирование проводят в режиме сканирования зондом, на который подают отрицательное смещение в несколько десятков вольт. Проявление экспонированной области осуществляют в стандартных растворах, при этом достигается разрешение порядка 50 нм.

Следует отметить, что возможность использования СТМ для литографии по диэлектрической пленке резиста не является очевидной. Энергии туннелирующих электронов может оказаться недостаточно для разрушения (или сшивания) молекул резиста.

7.6.6. Совместное использование лазера и CTM в нанолитографии

При всех своих преимуществах СТМ как литографический прибор имеет некоторые недостатки. Чтобы сообщить туннелирующим электронам энергию, достаточную для модификации молекул резиста, необходимо прикладывать высокое ускоряющее напряжение и поддерживать ток выше некоторого критического значения. Типичное значение энергии деструкции молекул резиста типа РММА составляет примерно 25 эВ. Чтобы достичь таких энергий, приходится, увеличивая напряжение, смещаться из области туннелирования в область автоэмиссии, что затрудняет работу в воздушной среде. В то же время большое значение тока может привести к нежелательным эффектам, например разогреву резиста и острия иглы, накоплению заряда в резисте. Избавиться от этого недостатка можно путем совместного использования лазера и СТМ. При совместном использовании прецизионного, но маломощного СТМ, и мощного лазера с широким пучком на лазер возлагается функция возбуждения молекул резиста, которые затем могут быть легко разрушены под действием туннельного тока.

При облучении резиста светом видимой части спектра или мягким ультрафиолетом энергии фотонов, которая в этом случае составляет 2 ... 20 эВ, недостаточно для фотодеструкции или фотоионизации полимерных молекул. Постоянно приложенное напряжение к игле СТМ сообщает электронам недостающую энергию, что вызывает деструкцию молекул резиста. Выбирая соответствующим образом рабочую частоту лазера, получаем возможность селективного возбуждения и разрыва связей в молекулах резиста. Существует несколько факторов, способствующих реализации описанного метода. Во-первых, поглощение острием иглы СТМ электромагнитного поля (фотонов) приводит к фотоэмиссии электронов. Поскольку значение туннельного тока поддерживается постоянным, то данный эффект вызывает увеличение средней энергии туннелирующих электронов, которые теперь способны вызвать ударную ионизацию молекул резиста. Во-вторых, вблизи острия иглы СТМ имеет место эффект усиления электромагнитного поля на несколько порядков, что дает возможность не только использовать лазер меньшей мощности, но и локализовать его влияние в активной области вблизи острия иглы СТМ.

Рассмотренный выше метод литографии предъявляет повышенные требования к стабильности лазерного излучения ввиду сильного влияния последнего на характер туннелирования электронов.

Если обобщить все сказанное о применении СТМ в нанолитографии, то в итоге можно сформулировать следующее: формирование и сборка наноструктур с помощью сканирующего зонда по существу очень элегантны, но есть два ограничения — эта процедура сравнительно дорогая и относительно медленная. Хотя достигнуты значительные успехи в построении машин, в том числе и СТМ, использующих сотни или даже тысячи зондов одновременно, создание наноструктур с применением методов зондового сканирования все еще очень похоже на ручную сборку. Описанные методы могут дать удивительные отдельные результаты, но похоже, что для массового производства наноструктур они пока еще не подходят.

7.6.7. Ленгмюровские пленки — перспективный резистивный материал для нанолитографии

Идеальными резистивными слоями для литографии являются тонкие, плотные, без проколов, чувствительные к излучению слои. С толщиной резистивного слоя связана его разрешающая способность: чем тоньше слой, тем она выше. В этом отношении моно- и полимолекулярные слои полярных молекул, нанесенные на неорганические подложки методом Ленгмюра—Блоджетт, являются перспективными для сверхразрешающей нанолитографии. Возможность получения высокого разрешения на этих пленках вызывает интерес к ним как к резистам.

В обычной электронной литографии обратное рассеяние электронов ограничивает разрешение электронных резистов (эффект близости), пленки же нанометровой толщины минимизируют этот эффект. Благодаря поверхностной адсорбции,

полярные молекулы располагаются по слоям. Реакционноспособные группы находятся настолько близко друг от друга, что спонтанная полимеризация виниловых и ацетиленовых мономеров может давать высокочувствительные резисты. Одна инициация может быть усилена в 10^4 раз. В настоящее время все эти резисты являются негативными, их действие основано на поперечном сшивании и цепной полимеризации. Так, например, полидиацетилены могут упорядочиваться и комбинироваться в полимеры (с металлическим типом проводимости):

$$R-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-X$$
.

где R — алкил, X — кислота. В перспективе создание мономолекулярных пленок без проколов откроет возможность получения «неограниченного» разрешения. В настоящее время наибольшая достигнутая чувствительность — 1 мкКл/см² для электронного резиста. Она обусловлена высоким поглощением вторичных фотоэлектронов и обратно рассеянных из подложки электронов. Предполагается, что количество проколов в ленгмюровских пленках толщиной 45 нм должно быть на порядок величины меньше, по сравнению с пленками, полученными центрифугированием. Ленгмюровские пленки принимают форму той поверхности, на которую их наносят, и они могут быть полезными для травления металлических пленок, которые пересекают ступеньки. В производстве нанометровых полупроводниковых приборов этот способ открывает большие возможности для передачи рельефных изображений.

7.6.8. Термомеханическая нанолитография

Существуют и другие методы формирования нанометровых рисунков с помощью зонда АСМ. Например, возможно механическое модифицирование поверхности с локальным воздействием с использованием фоторезиста, которое проводят в режиме постоянного и импульсного (ударного) давления на поверхность подложки. Второй способ является предпочтительным, так как он меньше подвержен влиянию шероховатости подложки. Принципиальная схема механической

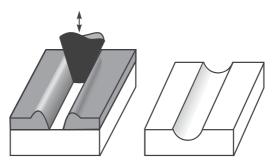


Рис. 7.21. Схема проведения механической зондовой литографии

зондовой литографии представлена на рис. 7.21. Для осуществления локального воздействия в маскирующем покрытии, например, в пленке фоторезиста толщиной 5 ... 6 нм, формируют окно. Для получения таких тонких маскирующих пленок стандартный раствор фоторезиста разбавляют в $10 \dots 50$ раз и проводят центрифугирование со скоростью $4000 \dots 6000$ мин $^{-1}$ в течение нескольких десятков секунд. Применяя такой подход, можно, например, сформировать канавки шириной 90 нм в эпитаксиальном слое GaAs, лежащем на стоп-слое из $\mathrm{Al}_x\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}$. Для этого используют селективный травитель на основе лимонной кислоты ($\mathrm{C}_6\mathrm{H}_8\mathrm{O}_7$: $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2:\mathrm{H}_2\mathrm{O}=5:10:50$). Механически модифицированные структуры могут быть использованы в качестве маски для взрывной литографии или для последующего локального электрохимического осаждения.

Значительные успехи достигнуты в настоящее время при использовании совместного механического и термического воздействий (термомеханическая литография). Данный метод обеспечивает формирование углублений менее 100 нм в пленке поликарбоната за счет термомеханического стимулирования фазового перехода полимер—стекло. Термомеханическая литография является базовой идеей для создания терабитных запоминающих устройств, пропагандируемой компанией IBM. Их концептуальный подход строится на создании многозондового картриджа. Большое количество микроэлектромеханических элементов позволяет значительно повысить скорость записи и считывания информации.

7.6.9. Перьевая нанолитография

К новым методам зондовой нанолитографии можно отнести так называемый метод «погружения пера» или, как его еще называют, «перьевая нанолитография» (Dip Pen Nanolithography — DPN). Это — один из способов построения произвольных структур на поверхности, записи их точно так же, как записываются чернилами линии с помощью перьевой ручки. Отсюда и название метода «перьевая нанолитография». Этот метод основан на переносе молекул с зонда на подложку посредством диффузии частиц через мениск воды, соединяющий зонд и подложку. На рис. 7.22 представлена упрощенная схема проведения процесса.

В перьевой нанолитографии «чернила» (атомы или молекулы) хранятся на кончике сканирующего зонда, который передвигается по поверхности, оставляя за собой линии и узоры. Молекулы с требуемыми химическими свойствами наносятся на острие зонда посредством окунания в соответствующий разбавленный раствор реагента с последующим испарением растворителя (испарение часто осуществляют в потоке дифторэтана). Данный метод позволяет формировать линии шириной до 12 нм на расстоянии 5 нм одна от другой. Среди материалов, которые наносили по описанной методике, следует выделить проводящие полимеры, дендримеры, ДНК, органические красители, антитела, алканотиолы. Алканотиолы были использованы в виде монослоя в качестве

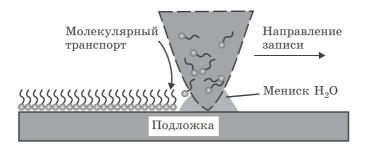


Рис. 7.22. Схема проведения зондовой нанолитографии с помощью «погруженного пера» (волнистые линии — молекулярные «чернила»)

маски для травления золота и последующего наноструктурирования поверхности кремния.

Перьевая нанолитография, разработанная сотрудниками Нортвестернского университета, имеет несколько преимуществ, важнейшими из которых являются такие два: в качестве наночернил можно использовать многие вещества, а писать можно практически на любой поверхности. Кроме того, перьевую нанолитографию можно использовать для получения практически любой структуры с произвольной детализацией или сложностью, поскольку щупами АСМ можно относительно легко манипулировать. Это делает перьевую нанолитографию предпочтительной техникой при создании новых и сложных структур в небольших объемах. Недостаток процесса — он очень медленный в отличие от импринтлитографии. Чтобы улучшить положение дел, проводятся различные исследования, которыми, в основном, занимается развивающаяся компания NanoInk.

7.6.10. Локальное анодное окисление зондом ACM как метод нанолитографии

Одним из методов получения топографического рисунка на поверхности образца в нанометровой области, как уже вкратце было рассмотрено в разд. 7.6.2, является локальное анодное окисление поверхности с помощью зонда СЗМ. Данный метод интенсивно используется в настоящее время как для локальной модификации различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов наноэлектроники. Рассмотрим этот метод более подробно.

Суть метода связана с протеканием электрохимической реакции под проводящим зондом на поверхности, способной окисляться при приложении к ней положительного смещения относительно зонда (рис. 7.23). Процесс локального анодного окисления можно проводить на базе атомно-силовых микроскопов с вертикальным разрешением до 0,02 нм и латеральным разрешением до 10 нм. Держатель образцов должен иметь контактную площадку для соединения образца с электрической схемой микроскопа.

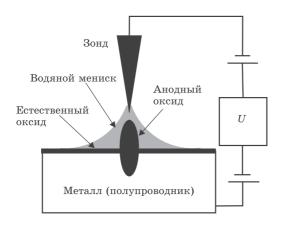


Рис. 7.23. Схематическое представление локального анодного окисления поверхности зондом ACM (U — система подачи напряжения)

Первоначально для этих целей использовали СТМ. Однако известно, что СТМ позволяет визуализировать поверхность только проводящих покрытий, это ограничивает его
возможности в технологии, когда необходимо контролировать поверхность как проводящего, так и изолирующего покрытия. Для этих целей лучше подходит АСМ, если применить в нем проводящий зонд, позволяющий подавать на него
электрический потенциал и пропускать заданные токи между зондом и проводящими подложками. Преимущество применения АСМ перед СТМ заключается в том, что проводящие подложки путем окисления можно переводить в диэлектрические структуры (или, по крайней мере, в структуры с
низкой проводимостью) и одновременно проводить визуализацию и контроль сформированных объектов, в том числе на
диэлектрических подложках.

В настоящее время зондовое окисление является хорошо изученным процессом. Обычно его проводят в атмосферных условиях без погружения в жидкость. В качестве окислителя наиболее часто выступает атмосферная влага, адсорбированная на поверхности. В этом процессе зонд АСМ, находящийся под отрицательным электрическим потенциалом (~ 10 В), при приближении к заземленной поверхности полу-

проводника или металла вызывает его локальное окисление во влажной атмосфере. Такого рода двухэлектродную систему принято называть электрохимической наноячейкой. Доставка воды в зазор между зондом и подложкой осуществляется под действием электрического поля напряженностью E, которая достигает величин порядка ГВ/м и оказывает ориентирующее действие на полярные молекулы воды вдоль вектора напряженности электрического поля. Это поле и обеспечивает доставку воды, потребляемой в ходе окисления. Размеры образующихся оксидных областей зависят как от электрических режимов модификации, так и от внешних атмосферных условий. При постоянной разности потенциалов ΔU , прикладываемой между зондом и подложкой, основное падение напряжения происходит в растущем оксиде. Локальное распределение скорости образования оксида определяется разностью потенциалов в каждой точке, что приводит к зависимости толщины оксида от расстояния между зондом и данной точкой на поверхности.

Локальное анодное окисление исследовалось для широкого спектра материалов: танталовой, алюминиевой и титановой пленок, поверхности углерода, кремния и арсенида галлия, поверхности полупроводниковых гетероструктур, а также изучался рост линии нитрида кремния на поверхности кремния в атмосфере аммония.

В настоящее время не существует универсальной модели, которая бы удовлетворительно описывала обнаруженные зависимости высоты анодного оксида от времени его роста.

Высокое электрическое поле (~ до 10^8 B/см) вокруг кончика иглы зонда ACM производит во влажной атмосфере кислородосодержащие анионы, которые образуют соединение с поверхностными атомами металла или полупроводника. Общая одномерная модель анодного окисления схематично представлена на рис. 7.24.

Процесс анодного окисления элементарного металла можно описать рядом уравнений. На металлическом аноде возможно протекание следующих реакций:

$$Me + xH_2O = MeO_x + 2xH^+ + 2xe^-,$$
 (7.10)

$$2H_2O = O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-. \tag{7.11}$$

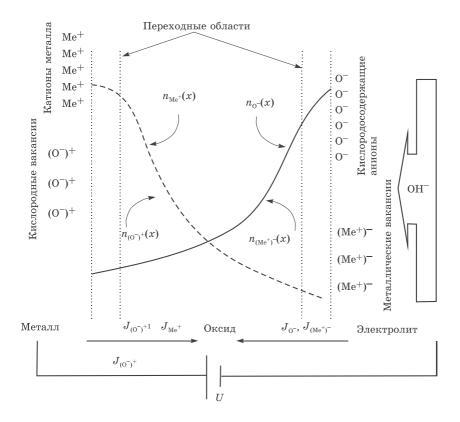


Рис. 7.24. Общая одномерная модель анодного окисления

Одновременно на катоде возможно выделение водорода:

$$2H_2O + 4e^- = 2H_2\uparrow + 2OH^-,$$
 (7.12)

а в зазоре между зондом и подложкой устанавливается равновесие

$$H_2O = H^+ + OH^-.$$
 (7.13)

Окислительная реакция на поверхности кремния записывается следующим образом:

$$Si + 2H^{+} + 2OH^{-} = SiO_{2} + 4H^{+} + 4e^{-}$$
. (7.14)

В условиях обычной электролитической ячейки, т. е. при полубесконечном объеме электролита, протекание реакций (7.10) и (7.11) приводит к локальному изменению рН вблизи анода. Однако в условиях зондового окисления катод и анод расположены настолько близко, что ионы H^+ и OH^- , образующиеся в результате реакций (7.10) ... (7.12), рекомбинируют мгновенно в соответствии с уравнением (7.13). Поэтому в зондовом окислении можно пренебречь изменением рН в приэлектродном пространстве.

АСМ-изображения были получены в резонансной полуконтактной моде с кремниевыми кантилеверами ($\nu=150~{\rm к}\Gamma{\rm ц}$), покрытыми проводящими слоями. На поверхностях пленок титана были созданы окисленные участки посредством локального анодного окисления зондом АСМ при приложении потенциала в 10 В длительностью от 10 до 1000 мс. Окисленные участки могли быть визуализированы методом АСМ за счет разбухания окисленных линий, что приводило к появлению рельефа высотой в несколько нанометров по сравнению с исходной поверхностью пленки. Разбухание пленки связано с окислительным процессом перехода кристаллической структуры титановой пленки в аморфное состояние.

Особенности прокисления ультратонких титановых пленок толщиной в 4 нм были проанализированы в широком интервале длительности действия окисляющего напряжения. Зависимость высоты оксидных линий от времени окисления при напряжении на зонде в $10~\rm B$ представлены на рис. 7.25, a. Видно, что для времен окисления вплоть до $5~\rm mc$ наблюдается логарифмический характер роста высоты оксида. Наблюдаемое насыщение высоты оксида титановой пленки с увеличением времени приложения потенциала в интервале времен от $5~\rm do~10^3~mc$ интерпретируется как полное прокисление титановой пленки толщиной $4~\rm hm$ под зондом ACM.

Увеличение времени окисления до более 10^3 мс приводило к дальнейшему увеличению высоты оксидной линии. Это может быть интерпретировано как начальная стадия процесса окисления кремниевой поверхности сквозь пленку титанового оксида толщиной ~ 6 нм и естественный оксид кремния под ней.

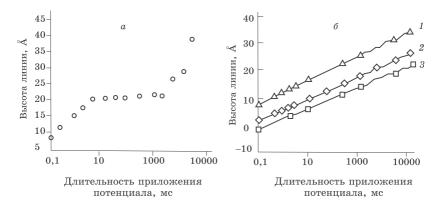


Рис. 7.25. Зависимость высоты линий локального анодного окисления от времени приложения напряжения на зонд АСМ: a — для тонкой пленки титана толщиной 40 Å, δ — для пленок титана (1), арсенида галлия (2) и кремния (3); напряжение на зонде 10 В

Аналогичные эксперименты по анодному окислению проводились на поверхности кремния (111) и арсенида галлия (001). Стабильное локальное анодное окисление поверхности кремния под зондом АСМ наблюдалось в широких интервалах величин прилагаемого на зонд напряжения и времени приложения этого напряжения. Зависимости высоты оксидных линий для титана, кремния и арсенида галлия от времени окисления показаны на рис. 7.25, б. Из графиков видно, что процесс окисления на титановой пленке проходит более интенсивно, чем на поверхностях полупроводников. Результаты всех измерений находятся в хорошем соответствии с первой моделью окисления Мотта для $t >> t_{\rm trans}$:

$$h \sim h_c \cdot \ln(t/t_c)$$
,

где $t_{\rm trans}$ — некоторое время для разделения моделей, h — высота оксидной линии, h_c — длина, которая характеризуется энергией электрона, t — время окисления, t_c — некоторое пороговое время для окисления.

Логарифмический закон для зависимостей высоты линий окисления от длительности приложения на зонд ACM анодного потенциала позволяет сделать вывод, что процесс окисления регулируется обменом электронами. Минимальные времена

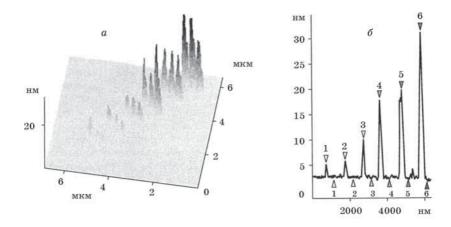


Рис. 7.26. Топографическое АСМ-изображение поверхности (a) и профиль рельефа поверхности (б) GaAs с системой оксидных точек, полученных при приложении повышенных потенциалов. Высоты точек, нм: 1-1-2.60; 2-2-3.02; 3-3-7.39; 4-4-14.95; 5-5-17.39; 6-6-29.06

(пороговое время) приложения на зонд потенциала в 10 В, при которых регистрировалось локальное анодное окисление, для титана, арсенида галлия и кремния составили $1,4\cdot 10^{-4}$, $6,5\cdot 10^{-4}$ и $14,5\cdot 10^{-4}$ с соответственно. Высота металл-оксидного барьера для просачивания электрона может быть получена из определения Моттом пороговой высоты оксида. Для титана, арсенида галлия и кремния она составляет 66 ± 9 мэВ.

Для увеличения глубины модификации можно увеличить напряжение, прикладываемое к системе зонд—поверхность. На рис. 7.26, a показано трехмерное ACM-изображение массива точек локального анодного окисла на поверхности GaAs при приложении повышенных окисляющих потенциалов. Высота точек составила величину до 30 нм (рис. 7.26, δ). Следует заметить, что интенсивность окисления поверхности металлов и полупроводников в атмосферных условиях критически уменьшается при уменьшении относительной влажности воздуха до $25 \dots 30\%$. Это свидетельствует в пользу того, что определяющую роль в процессе окисления играет ток

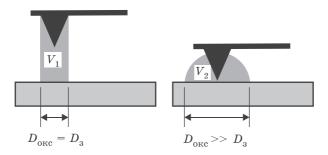


Рис. 7.27. Схематическое изображение положений иглы зонда относительно поверхности: $D_{
m okc}$ — диаметр окисляемой поверхности, $D_{
m a}$ — диаметр зонда

ОН-ионов к поверхности из области непосредственно вокруг кончика иглы АСМ, где электрическое поле является максимальным (см. рис. 7.24). Относительная влажность оказывает влияние не только на величину пороговой напряженности поля, но и на латеральные размеры формируемых оксидных областей. Это объясняется зависимостью формы мениска воды, соединяющего зонд и подложку, как от толщины слоя адсорбированной воды, так и от расстояния между зондом и подложкой. Природа этой зависимости наглядно иллюстрируется геометрической моделью, представленной на рис. 7.27. Видно, что одним из путей уменьшения ширины линий, формируемых при окислении, является увеличение расстояния между зондом и подложкой. Максимально допустимый подъем зонда над поверхностью следует определять по величине силового гистерезиса, устанавливаемого экспериментально для выбранных материалов и внешних условий.

К сожалению, метод модификации поверхности с помощью индуцированного иглой стандартного АСМ локального анодного окисления не позволяет получить глубину литографического воздействия больше чем в несколько нанометров. Это накладывает серьезные ограничения на более широкое использование метода.

Анализ полученных результатов по локальному анодному окислению позволил сделать выводы, что лимитирующими факторами для окисления могут являться естественный оксид и повышенная механическая напряженность внутри по-

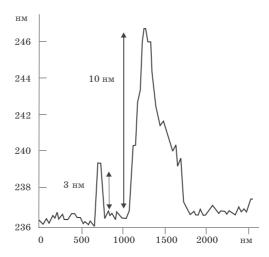


Рис. 7.28. Профиль рельефа поверхности GaAs, проведенный через линии локального окисления: слева — линия окисления, полученная без приложения дополнительного механического давления, справа — с приложением дополнительной силы

лупроводника в области роста оксида. Можно предположить, что «прямое процарапывание» поверхности иглой АСМ при одновременном приложении на иглу как механического, так и электрического напряжения, с одной стороны, снимает естественный оксид с поверхности полупроводника, а с другой стороны, позволяет снять механические напряжения в объеме.

На рис. 7.28 показан профиль поверхности GaAs, на котором рядом друг с другом были сформированы две окисные линии — одна с приложением только окисляющего потенциала, вторая — с дополнительным приложением механического давления на зонд во время окисления. Линия, которая была получена одновременным окислением и механическим воздействием, действительно является более высокой (10 нм), однако ее ширина (>500 нм) является неудовлетворительной для широкого применения метода. То есть важным фактором для широкого внедрения метода локальной модификации поверхности зондом АСМ является увеличение глубины окисления с одновременным сохранением пропорции размеров (глубины и ширины) получаемого оксида.

Следует отметить существование критического значения относительной влажности воздуха (25%), ниже которого не происходит анодное окисление даже для больших времен приложения окисляющего потенциала в $10~\mathrm{B}$.

Приведенные результаты показывают возможности сверхглубокого локального анодного окисления поверхностей титана, арсенида галлия и кремния проводящим зондом атомно-силового микроскопа как при приложении электрического потенциала, так и при одновременном механическом воздействии зонда ACM на поверхность.

Описанная методика нанолитографии успешно применена для создания наноструктурных объектов на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs с характерной глубиной окисления 60 нм.

Также проводилось локальное анодное окисление углеродных дорожек, нанесенных на диэлектрик ${
m SiO}_2$, с использованием атомно-силового микроскопа с проводящим зондом. Анодное окисление углеродных пленок выгодно отличается от окисления металлических пленок тем, что в результате образуются летучие соединения, например:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$
.

Анализировалась зависимость ширины и толщины дорожек, полученных окислением, от напряжения и относительной влажности. Анодное окисление проводилось зондовым датчиком с кремниевым треугольным кантилевером и Pt-покрытием, в контактном методе сканирования на ACM, размещенном в среде с контролируемой относительной влажностью. На зонд подавался двуполярный ступенчатый сигнал, амплитуда напряжения которого изменялась от 3 В до 10 В. Относительная влажность устанавливалась от 25% и до 65%.

Полученные результаты показывают, что при относительной влажности 65% анодирование углеродных дорожек начинается при разности потенциалов 3,5 В. Последующее повышение напряжения приводит к уширению получаемых дорожек. При относительной влажности 25% окисление начинается при напряжении 5,5 В. Последующее повышение напряжения также приводит к уширению дорожек. Вне зависимости от влажности разность потенциалов между зондом и образцом, равная 10 В, приводит к «бурной» реакции окисления углерода и десорбции части углеродной дорожки.

7.7. Литография наносферами

Другой простой метод формирования наноструктур —литография наносферами. Если на плите разместить шарики настолько близко, насколько это возможно, они сформируют плотную группу, и каждый шарик будет окружен шестью другими.

Если данный массив окрасить распылением сверху, а затем убрать шарики с плиты, изображение будет выглядеть, как набор нарисованных треугольных точек с вогнутыми краями. Другими словами, однослойная структура шариков здесь использовалась в качестве технологической маски.

Представим теперь, что шарики имеют наноскопические размеры, такими же будут изображенные точки. На рис. 7.29, подготовленном группой Рика ван Дайна из Нортвестернского университета, показаны точки серебра, полученные таким способом. На поверхность можно поместить множество наносфер и подготовить правильные массивы из

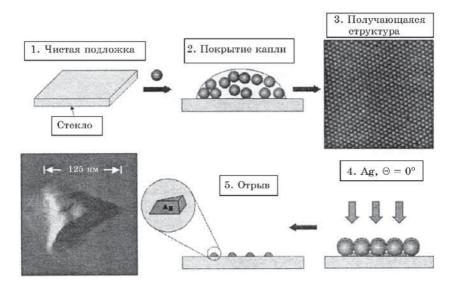


Рис. 7.29. Схема процесса литографии наносферами

большого числа точек. Данный метод был назван литографией наносферами, и он имеет несколько прекрасных особенностей: можно использовать множество сортов поверхностей и распыляемых материалов (металлы, молекулы разных веществ, в частности, сферические частицы SiO_2 , молекулы фуллерена C_n и др.), кроме того, на треугольники можно последовательно накладывать несколько слоев. Важно отметить, что данный тип литографии в отличие от перьевой нанолитографии или сканирующих зондов, но подобно импринт-литографии, является параллельным.

Однослойные массивы наносфер можно широко применять для формирования квантовых точек различных материалов. Эти структуры являются основой для создания запоминающих сред терабитных устройств хранения информации.

7.8. Нанопечатная литография (НПЛ)

Наноимпринт-литография (нанопечатная литография — НПЛ) является методом, основанным на древнем искусстве выдавливания какого-либо изображения, адаптированным к современным потребностям полупроводникового производства. Этот метод может лечь в основу дешевой, высокопроизводительной промышленной технологии.

Различают несколько видов наноимпринта:

- наноимпринт с использованием в качестве резиста термопластика;
- наноимпринт с использованием мономера с низкой вязкостью, способного к полимеризации (отвердению) под действием УФ излучения;
- наноимпринт с использованием термического отвердения;
- прямая механическая печать (прессование) и
- наноимпринт с использованием молекулярных «чернил». Рассмотрим некоторые из этих видов наноимпринта.

Наноимпринт с использованием термопластика. Этот метод впервые был предложен в 1995 году и заключается в прессовании штампом (пресс-формой) тонкой пленки полимера и таким образом перенесении на нее топологии штампа. В методе НПЛ изображение образуется в основном за счет фи-

зической деформации полимерного резиста штампом, несущим изображение наноструктуры. Такой резист — это покрытие, достаточно мягкое для того, чтобы можно было нанести на него отпечаток более твердым штампом. Резистом служит термопластичный полимер, размягчающийся при нагревании. Для размягчения его обычно нагревают выше температуры стеклования в процессе формирования изображения, облегчая точное воспроизведение рисунка штампа. Оборудование для наноимпринта должно обеспечивать очень высокую точность контроля температуры и давления, а также параллельность штампа относительно подложки в течение всего процесса литографии, что необходимо для получения однородного по толщине остаточного слоя резиста-полимера.

Этот метод является экономически более эффективным, так как один штамп может использоваться многократно.

Основные этапы процесса этого вида наноимпринта приведены на рис. 7.30. Сначала на поверхность подложки наносится слой полимера, имеющего подходящие температуру стеклования и молекулярный вес. Затем полимер нагревается и продавливается штампом с изображением наноструктуры (рис. 7.30, а), создавая контрастное изображение на слое полимера. Во время наноимпринта, продолжающегося, как правило, несколько секунд, полимер перераспределяется, заполняя объем, определяемый рельефом штампа. При этом топология штампа переносится на полимерный слой. После охлаждения штамп отделяется от подложки. На подложке остается твердый полимерный слой с точной копией рисунка штампа (позитивное изображение рисунка штампа).

После того как трафарет убран (рис. 7.30, δ), для удаления остаточного слоя полимера в сжатых областях (участки тонкого слоя полимера) используется анизотропное реактивное ионное травление (рис. 7.30, δ), таким образом осуществляется перенос изображения со штампа на резист.

Штамп может быть изготовлен из металла, диэлектрика или полупроводника методом высокоточной литографии, например, методом электронолитографии.

НПЛ свободна от многих проблем, присущих стандартным методам литографии и связанных с диффузионным пределом, рассеянием излучения и химическими процессами.

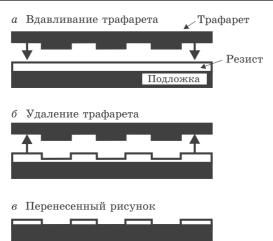


Рис. 7.30. Схематическое изображение этапов процесса литографической нанопечати: a — трафарет из твердого материала, изготовленный методом электронно-лучевой литографии, вдавливается в более мягкий резист для получения отпечатка; δ — после этого трафарет убирается; ϵ — оставшийся на дне канавок сильно деформированный мягкий материал удаляется химическим травлением

В результате с помощью НПЛ можно недорого и с высоким выходом получать структуры размером менее 10 нм на больших площадях, что недоступно для всех существующих методов литографии. Этим методом была получена периодическая структура в полиметилметакрилате в виде сетки отверстий диаметром 10 нм, периодом 40 нм и глубиной 60 нм.

В первом приближении предельное разрешение НПЛ зависит от минимального размера элементов в штампе.

Воспроизводимость процесса печати и долговечность штампа — два ключевых момента, определяющих перспективность ${\rm H\Pi J}$ с точки зрения применения в промышленной технологии.

В 1997 году нанопечатную литографическую технологию, позволяющую создавать рельефы с шириной каналов 10 нм, уже демонстрировали исследователи из Принстонского университета. При использовании данной технологии долгое время не удавалось совместить последовательно формируемые слои и об этой технологии на некоторое время забыли. Сейчас,

когда специалисты компании Nanonex (США) добились неплохих результатов в этом направлении при использовании обратного сканирующего туннельного микроскопа, перед этой технологией открылись хорошие перспективы. Основное преимущество НПЛ перед аналогами — низкая себестоимость производства микропроцессоров. Кроме того, НПЛ откроет новые горизонты для молекулярной электроники, позволив печатать ИС с точностью до нескольких молекул мономера.

Показано, что НПЛ является весьма перспективным и сравнительно дешевым методом для промышленного изготовления полупроводниковых приборов и ИС с высоким (до 10 нм) разрешением. Ожидается, что она может стать основным методом непосредственного изготовления активно разрабатываемых в настоящее время микро- и наноэлектронных приборов, в том числе и оптоэлектронных на основе органических соединений.

Нанопечатная литография представляет собой новый высокоэффективный подход к производству дешевой нанолитографической продукции с высокой скоростью, поскольку она не требует использования сложного облучающего оборудования. С методом НПЛ, возможно, будет связано развитие не только технологии создания наноструктур и интегральных схем, но и целых научных направлений (биология, химия, медицина, материаловедение и др.).

Наноимпринт с УФ полимеризацией мономера. Этот вид нанопечатания отличается от предыдущего тем, что в качестве резиста используется мономер с низкой вязкостью, покрывающий поверхность кристалла, который под действием УФ излучения полимеризуется и застывает, оставляя необходимый рисунок на поверхности подложки. Остаточный слой полимера удаляется травлением. Установка для такого вида печати показана на рис. 7.31. Рассмотрим эту технологию на примере S-FIL-процесса (Step and Flash Imprint Lithography — S-FIL).

S-FIL-npouecc — это новейшая литографическая технология, способная формировать структуры нанометровых размеров и приспособленная для печатания трехмерных структур. Метод называется нанопечатная литография «печать и вспышка». Он был разработан компанией Molecular Imprints

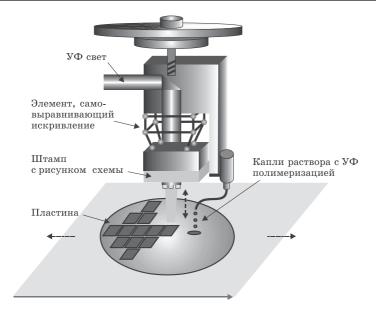


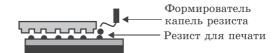
Рис. 7.31. Степпер, работающий в режиме «капля по запросу», для проведения S-FIL-процесса

(США), которая была основана в 2001 году для конструирования, разработки, производства и поддержки систем НПЛ для использования в производстве полупроводниковых приборов и других отраслях промышленности. S-FIL является технологией, которая обеспечивает более низкую стоимость, и представляет собой более простую альтернативу дорогим оптическим литографическим процессам. S-FIL-технология, работающая при комнатной температуре, является процессом низкого давления (<1 Н/кв. дюйм) и демонстрирует разрешение менее 20 нм.

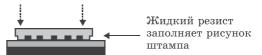
Рассматриваемый метод использует штамп из плавленого кварца с протравленным в нем рисунком схемы (рис. 7.32). Поверхность плавленого кварца, покрытая разъединяющим слоем (облегчающим в дальнейшем разъединение штампа и подложки с репликой), мягко прессует тонкий слой мономера с низкой вязкостью, содержащего кремний. При воздействии УФ излучения (через прозрачный кварцевый штамп) мо-



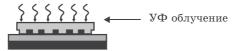
Шаг 1. Ориентация штампа и подложки



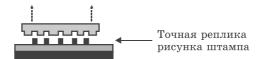
Шаг 2. Формирование капель из жидкого резиста



Шаг 3. Опускание штампа и заполнение его резистом



 III аг 4. Полимеризация жидкого отпечатка У Φ облучением



Шаг 5. Отделение штампа от подложки

Рис. 7.32. Последовательность операций НПЛ «печать и повтор» с получением позитивного изображения рисунка шаблона (S-FIL-процесс)

номер полимеризуется в твердый слой. После отделения штампа на поверхности пластины остается рисунок схемы, представляющий собой отпечаток с позитивным изображением рисунка штампа. Остаточный слой полимера между элементами схемы удаляется в процессе травления. На подложке остается идеальная реплика штампа, готовая для дальнейшего использования. Этим методом было получено разрешение менее 20 нм. Только процесс изготовления штампа

ограничивает разрешение. S-FIL-штампы обычно изготавливаются с использованием оптического маскирования с фазовым сдвигом (phase-shift masking) или электронно-лучевого метода, который имеет высокое разрешение.

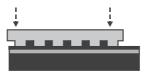
S-FIL-метод имеет несколько важных преимуществ по сравнению с обычной оптической литографией и 9УФ-литографией. Параметры формулы для разрешения в классической фотолитографии (k_1 , NA, λ) не применимы к S-FIL-методу, так как эта технология не использует уменьшающие линзы. Исследования ряда ученых в области длин волн ниже 100 нм указывают, что разрешение ограничено только разрешением рисунка на штампе, т. е. разрешение S-FIL-процесса является прямой функцией разрешения процесса изготовления штампа. Поэтому S-FIL-оборудование может использоваться для нескольких поколений ИС и должно иметь больший срок службы, чем оборудование оптической литографии, которое необходимо заменять при уменьшении экспонирующей длины волны.

S-FIL/R (reverse)-технология представляет собой импринт-процесс более высокого качества по сравнению со стандартной S-FIL-технологией и дающий негативное изображение рисунка штампа. S-FIL/R-процесс использует органическую импринт-жидкость, нанесенную поверх предварительно планаризованной поверхности пластины. Дополнительное покрытие, содержащее кремний, наносится на отпечатанный слой (реплику).

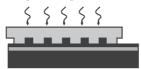
Основные этапы — те же, что и при S-FIL-процессе, за исключением того, что для формирования рисунка используется органика, а не импринт-жидкость, содержащая кремний (рис. 7.33, этапы 1 ... 4). После печатания с целью планаризации поверхности наносится материал, содержащий кремний, используя стандартное оборудование для нанесения слоя (этап 5). Затем полученная структура изотропно травится галогеном до тех пор, пока не появятся верхние части отпечатка из органики (этап 6). Последующее травление в кислороде усиливает отношение глубины к ширине изображения в напечатанном слое (этап 7). Полученный отпечаток является негативным изображением рисунка штампа. S-FIL- и S-FIL/R-процессы дополняют друг друга, обеспечивая определенные преимущества в зависимости от их применения.



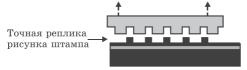
Шаг 1. Формирование капель из органики, содержащей резист



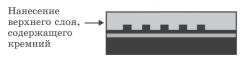
Шаг 2. Опускание штампа и заполнение матрицы органикой, содержащей резист



Шаг 3. Полимеризация резиста УФ излучением



Шаг 4. Отделение штампа от подложки



Шаг 5. Нанесение верхнего слоя с содержанием кремния для планаризации поверхности



Шаг 6. Травление галогеном до появления верхних частей напечатанного рисунка



Шаг 7. Травление кислородом части отпечатанного рисунка из органики и планаризационного слоя

Рис. 7.33. Последовательность операций НПЛ «печать и повтор» с получением негативного изображения рисунка штампа (S-FIL/R-процесс)

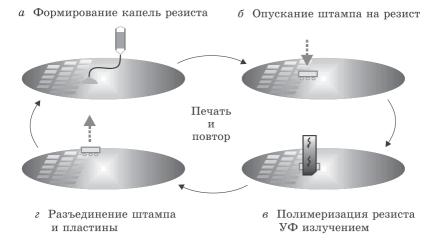
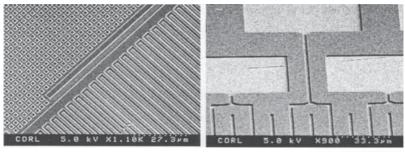


Рис. 7.34. Последовательность процессов «печать и повтор»

Последовательность процессов «печать и повтор» (step and repeat). S-FIL-технология является бислойной с использованием импринт-раствора (низкой вязкости с УФ полимеризацией), нанесенного на нижележащий органический планаризационный слой. Штамп является твердым и прозрачным, пропускающим УФ излучение для полимеризации импринт-раствора. Сначала на подложку наносится органический планаризационный слой (рис. 7.34). Затем на нее наносится каплями импринт-раствор с низкой вязкостью, способный к фотополимеризации (этап а). После этого штамп плавно опускается на жидкий раствор, который, перемещаясь, принимает рельеф штампа (этап б). Облучение УФ светом через заднюю сторону кварцевого штампа полимеризует раствор и он становится твердым (этап в). Штамп отделяется от подложки, оставляя изображение кремнийорганического рельефа, которое является точной репликой рисунка штампа (этап г). Непродолжительное травление галогеном используется для того, чтобы удалить неперемещенный (остаточный) полимеризованный импринт-раствор. Последующее реактивное ионное травление в планаризационном слое усиливает отношение глубины к ширине отпечатанного изображения.

Импринт-материал. При стандартном литографическом формировании рисунка методом молекулярной печати (Molecular Imprint) в качестве импринт-резиста используют семейство материалов с малой вязкостью, способных к фотополимеризации, называемых MonoMat. Эти материалы охватывают органические мономеры, которые полимеризуются в течение нескольких секунд под действием УФ излучения недорогих широкополосных источников света. Тогда как другие импринт-методы используют нанесенный на всю пластину центрифугированием импринт-резист, в S-FIL-системах мономерный материал с низкой вязкостью наносят в виде очень малых капель — одно поле за один раз непосредственно перед печатью. Следовательно, как распределение мономера, так и функции печати происходят по схеме «шаг и вспышка» («step and flash»). Этот подход «капля по запросу» является ключевым отличием S-FIL, дающим возможность одновременно печатать как компактные (плотно заполненные), так и редко разбросанные фигуры по подложке во время одного импринт-процесса (рис. 7.35). Поэтому капельки MonoMat готовятся в нанолитровых объемах; так, одного 10-миллилитрового флакончика импринт-материала хватает для проведения литографии на более чем 4000 пластинах диаметром 200 мм.



Плотное расположение фигур размером 1 мкм

Фигуры размером 20 мкм с редким расположением

Рис. 7.35. Рисунки с разной плотностью размещения элементов, полученные по S-FIL-технологии

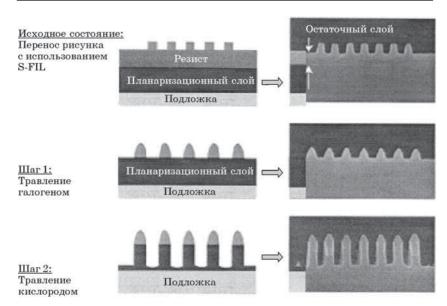


Рис. 7.36. Этапы травления остаточного и планаризационного слоев

При молекулярном печатании достигается тонкое совмещение пластины и штампа, так как они находятся на расстоянии менее чем 250 нм и контактируют с импринт-раствором малой вязкости, который ведет себя как смазка, что позволяет тонко регулировать положение пластины и штампа. Как уже отмечалось, совмещение последовательно формируемых слоев осуществляется при использовании обратного сканирующего туннельного микроскопа.

Процесс травления. Импринт-литография «печать и вспышка» является техникой переноса бислойного рисунка с использованием содержащего кремний импринт-материала с низкой вязкостью и УФ полимеризацией, который осаждается на нижележащий органический планаризационный слой.

Как видно из рис. 7.36, галогенное травление используется для того, чтобы удалить остаточный слой, кислородное травление — для травления планаризационного слоя.

 ${\it Штампы}.$ S-FIL-метод для изготовления штампа использует пластины прозрачного для ${\it У\Phi}$ излучения плавленого

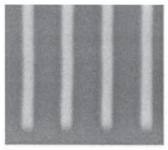
кварца с вытравленным в нем рисунком схемы. Размер штампа составляет ~65 мм × 65 мм.

Во время процесса «печать и вспышка» поверхность штампа из плавленого кварца покрывается разъединяющим (with a release) слоем, штамп опускается и мягко формирует рисунок в тонком слое мономера с содержанием кремния, который при воздействии УФ излучения полимеризуется в твердый материал. Штамп поднимается, оставляя рисунок схемы на поверхности пластины. Остаточный слой полимера между элементами рисунка удаляется в процессе травления, и совершенная реплика рисунка штампа готова к использованию. Только процесс изготовления штампа, обычно выполняемый с помощью электронного луча, ограничивает разрешение, которое в настоящее время составляет менее 20 нм. Исследования показывают, что стоимость штампа будет меньше, чем генерация фотомаски в фотолитографии по нескольким причинам:

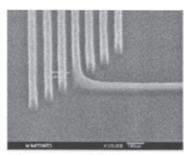
- не требуются затраты времени на формирование данных для коррекции эффекта близости и других эффектов,
- время на формирование рисунка меньше по той же причине,
- формирование рисунка по времени в 4 раза короче из-за меньших размеров поля,
- выход продукции выше по предыдущей причине и др.

Возможности и достижения. S-FIL-процесс может копировать рисунки с размерами линий меньше 20 нм. Он не требует дорогостоящих лазерных источников ГУФ и проекционной оптики. S-FIL-процесс точно копирует рисунок штампа и в состоянии копировать очень мелкие структуры, которые невозможно получить обычными методами копирования. Некоторые примеры возможности высокого разрешения показаны ниже. S-FIL-технология нечувствительна к плотности рисунка. Так как импринт-материал точно распределяется по каплям для каждого поля, импринт-литография «печать и вспышка» (step and flash) может одновременно копировать как плотно расположенные, так и редко расположенные элементы рисунка на подложке за время одного и того же этапа печатания (рис. 7.37).

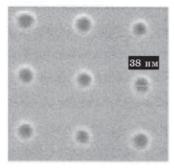
Новые многоярусные (3-х мерные) рельефы можно создавать за один этап изготовления копии при использовании



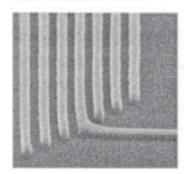
Изолированные линии шириной 20 нм



Линии шириной 30 нм с плотным расположением



Контакты диаметром менее 40 нм



Линии шириной 50 нм с плотным расположением

Рис. 7.37. Рисунки с разными размерами элементов и плотностью их размещения

уникальных штампов (рис. 7.38). Такие штампы могут скопировать структуры повышенной сложности, например, такие как элементы оптической решетки и Т-образные затворы.

Таким образом, импринт-литография, в частноси S-FIL, прошла длинный путь развития за очень короткий период времени. Разрешение ограничено способностью формировать изображение рельефа на штампе и уже продемонстрирован отпечаток, имеющий размеры менее 10 нм. Технология является эффективной по стоимости и применение ее будет возрастать в области наноэлектроники.

Наноимпринт с использованием молекулярных «чернил». Одним из наиболее прямолинейных и элегантных методов формирования наноструктур является разновидность им-

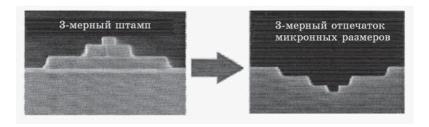


Рис. 7.38. Объемный штамп и его 3-мерный отпечаток

принт-литографии, разработанная исследовательской группой в Гарварде. Этот метод работает так же, как резиновая печать. Вместо резины используется резиноподобный кремниево-кислородный полимер. На его поверхности «вырезается» узор, а затем эта поверхность покрывается молекулярными «чернилами». После этого рисунок можно отпечатать на металле, полимере, керамике или любой другой поверхности. Мелкомасштабная печать сложнее, но намного дешевле, и ее можно использовать для получения множества копий. Изначально этот метод работал в микронном масштабе, но недавние достижения перенесли эту технологию и в наномир.

Достоинства импринт-литографии

Стоимость:

- отсутствие дорогостоящей оптики и источников излучения,
- меньшие расходы на первичные рисунки (на изготовление штампов).
- меньшая стоимость всего производства.

Технические вопросы:

- максимальная гибкость правил конструирования,
- нечувствительность к плотности рисунка,
- не нужна коррекция эффектов близости,
- отсутствует фактор увеличения ошибки за счет маски,
- минимальная неровность края линии,
- доступность передачи позитивного и негативного изображения рисунка шаблона,
- возможность передачи 3-х мерного изображения (в других видах литографии это принципиально невозможно).

7.9. Литографически индуцированная самосборка наноструктур (ЛИС)

Литографически индуцированная самосборка (ЛИС) — одно из последних достижений в области сборки, которое окажет большое воздействие на развитие нанонауки и нанотехнологии. В этом методе маска используется для запуска и регулирования процессов самосборки периодической надмолекулярной матрицы столбиков, формирующихся из полимерного расплава (полиметилметакрилат), который первоначально образует тонкий плоский слой на подложке (рис. 7.39, а). Маска располагается над слоем полимера с небольшим зазором (рис. 7.39, б), а столбики полимера в процессе роста поднимаются в зазор, преодолевая действие сил тяжести и поверхностного натяжения (рис. 7.39, в). Границы области роста точно соответствуют контуру рельефа поверхности маски.

Физический принцип действия метода до сих пор не выяснен, но он принципиально отличается от процессов самосборки путем разделения фаз или химической модификации по-

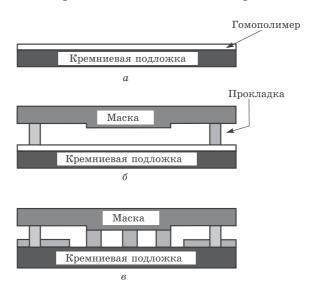


Рис. 7.39. Схема литографически-индуцированной самосборки (ЛИС)

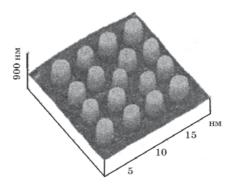


Рис. 7.40. ACM-изображение квадратной матрицы полимерных столбиков полиметилметакрилата, полученных методом ЛИС

верхности. Предполагается, что процесс ЛИС вызывается электростатическими силами и электрогидродинамической нестабильностью.

Метод ЛИС открывает новые, перспективные направления в фундаментальных и прикладных исследованиях наноструктур. Научное объяснение принципа его работы требует междисциплинарных усилий. В технологическом аспекте метод позволяет решить две проблемы:

- управление ориентацией и положением получаемых самосборкой полимерных структур;
- получение при самосборке более мелких деталей, чем детали рельефа поверхности маски (рис. 7.40).

Более того, процесс ЛИС может быть применен, в принципе, и к другим полимерам, а также к другим классам твердых веществ (в частности, к полупроводникам, металлам и биологическим материалам). Периодические матрицы, получаемые этим методом, уже нашли много применений, в том числе в запоминающих устройствах, при создании фотонных и биологических материалов.

И наконец, этот метод дает уникальную возможность изготавливать из полимеров непосредственно по образцу электронные и оптоэлектронные устройства без применения дорогостоящих фотолитографических процессов.