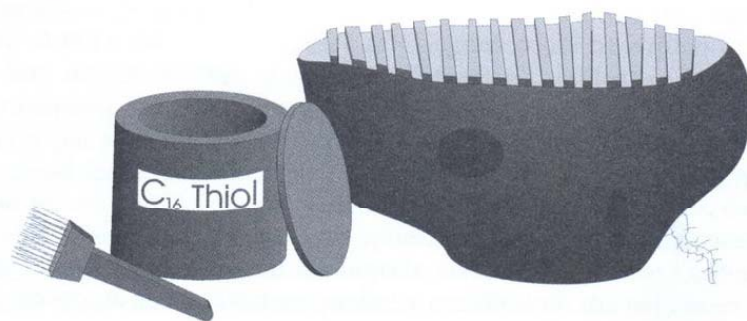


# «Мягкая литография»

## Soft Lithography



- «Сверху вниз»
- Самосборка
- Самособирающиеся монослои
- Различные типы литографии
- Использование «мягкой литографии»

# История одного заключенного



*Arnold Schiller, convicted forger, hand carved a miniature of The Lord's Prayer on the head of a gold pin while in Sing-Sing prison.*  
<http://www.anomalies-unlimited.com/Prayer.html>

Сколько верблюдов...



Левша

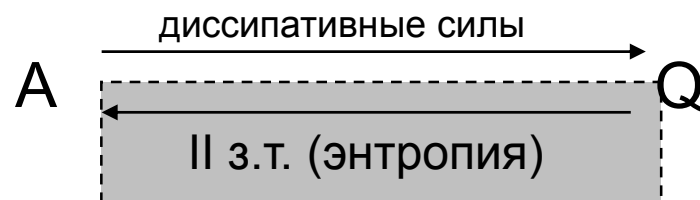
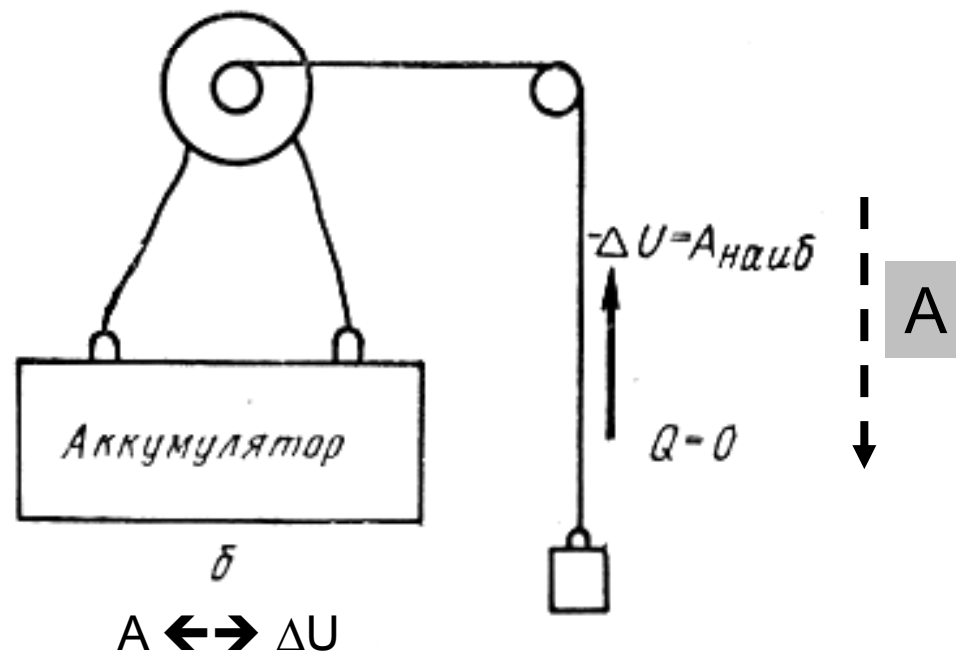
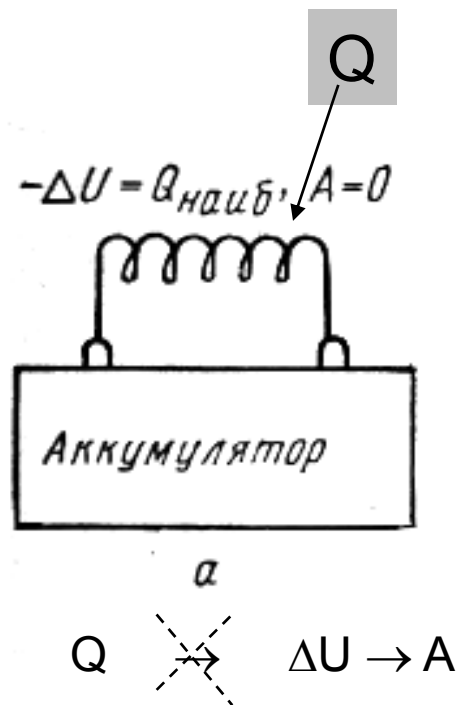
# «Сверху» или «снизу»?..

Процесс формирования наноструктур по принципу «сверху-вниз» предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами...

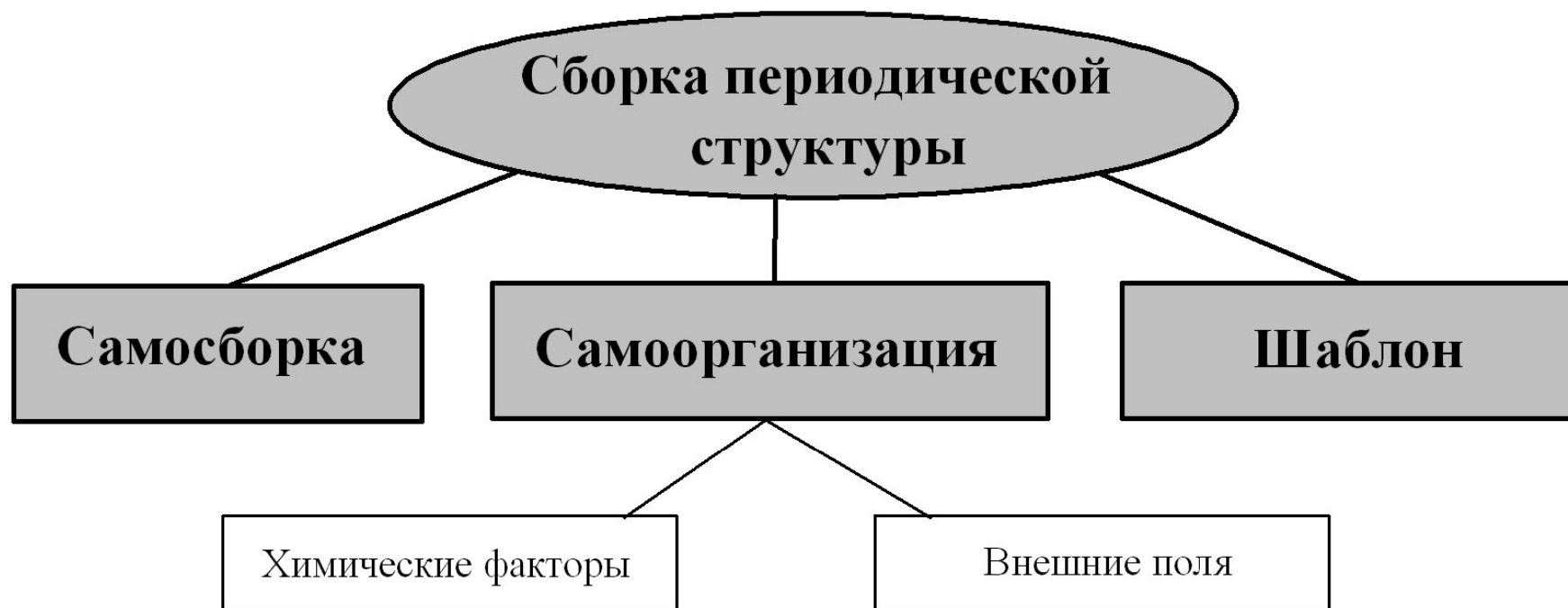
Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...

# «Снизу-вверх».

## Немного о работе и теплоте







*Самосборка* – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

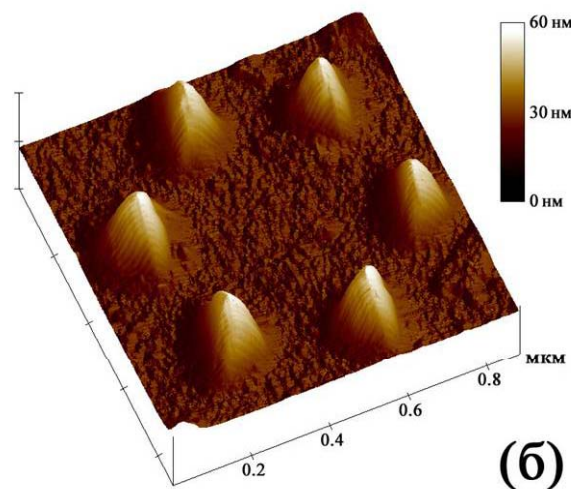
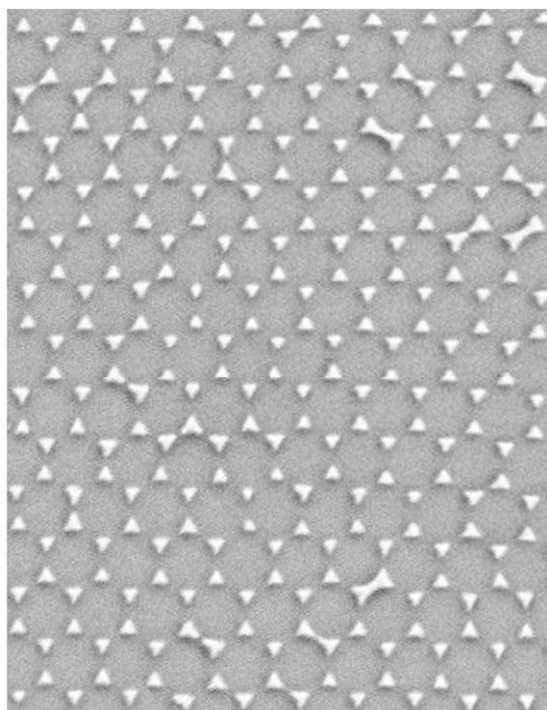
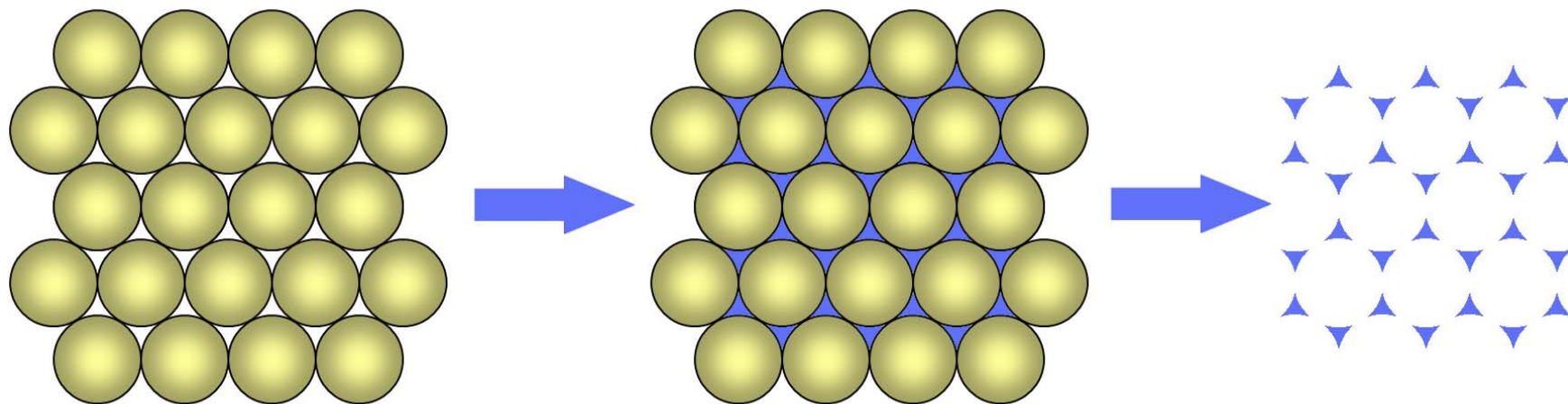
*Самоорганизация* может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов



- Пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование,
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры)
- Получение наночастиц в конденсированных средах
- Литография
- ...

# Микросферная литография

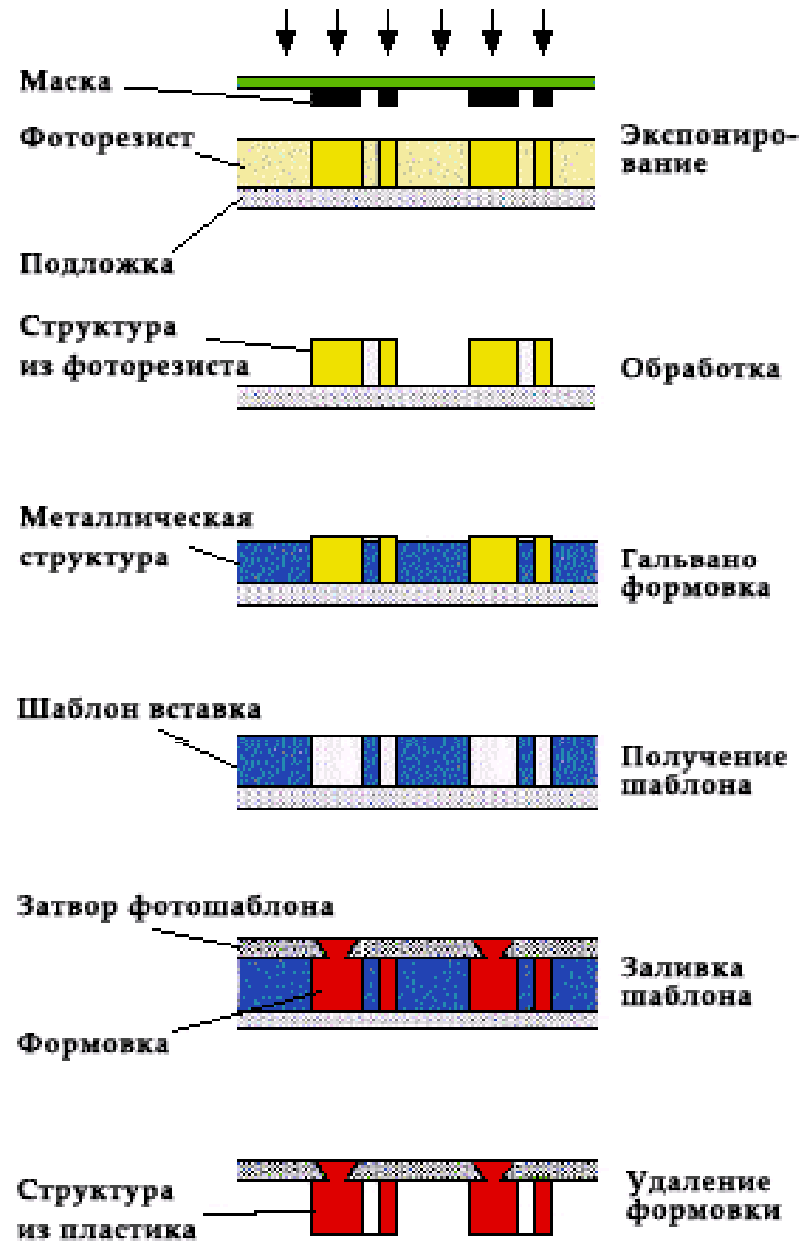


(6)

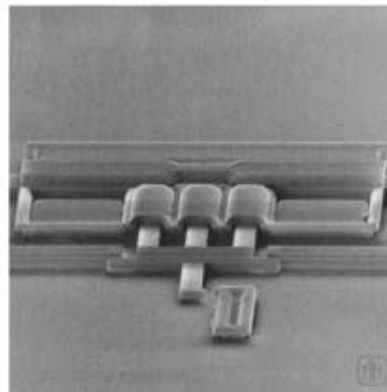
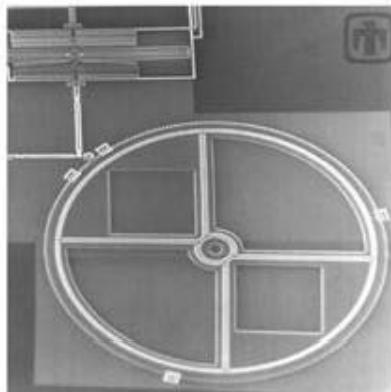
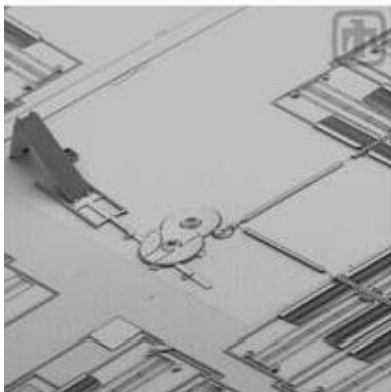
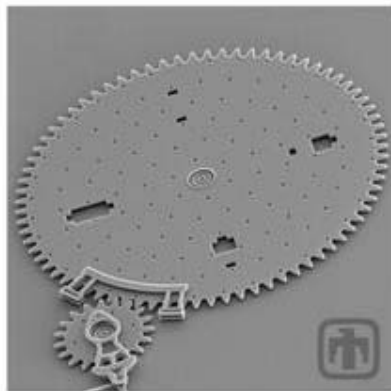
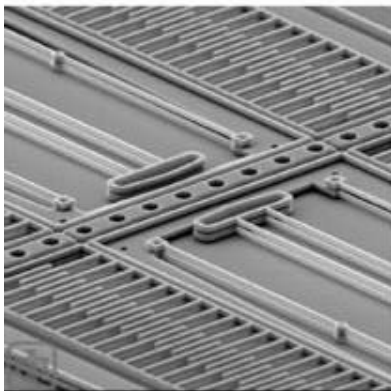
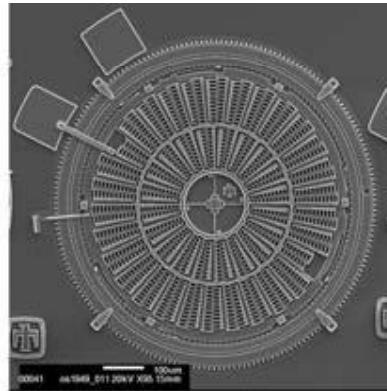
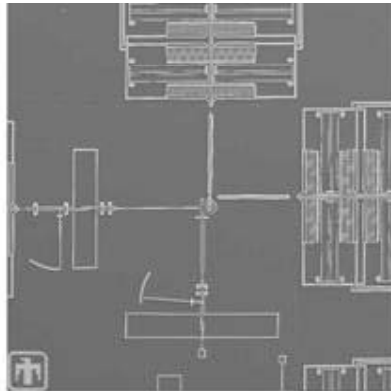
Co



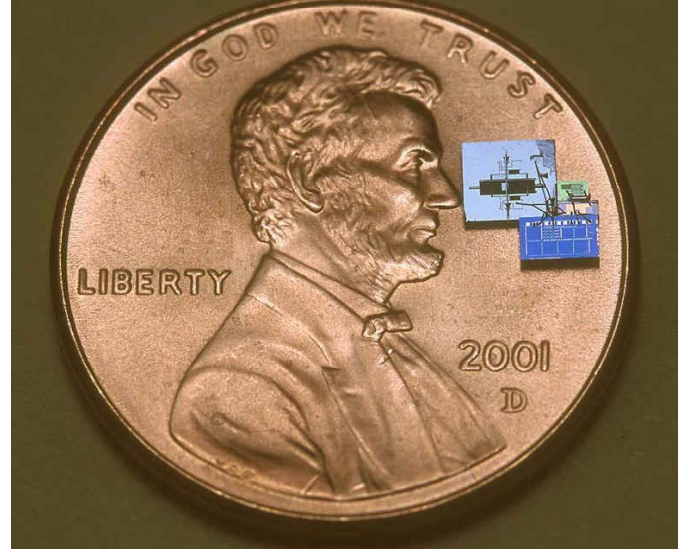
# MicroElectroMechanicSystems



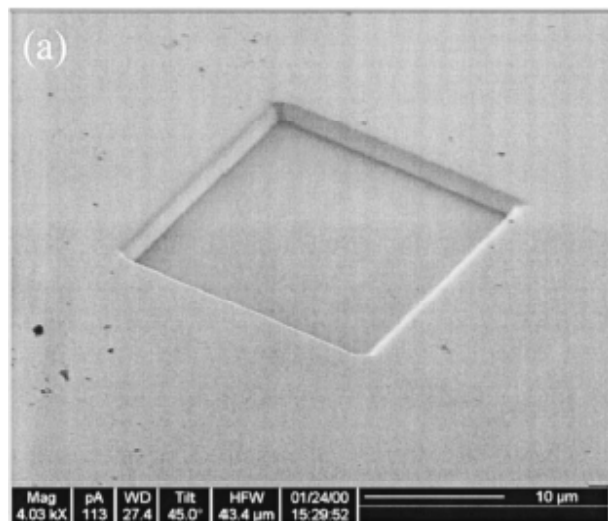




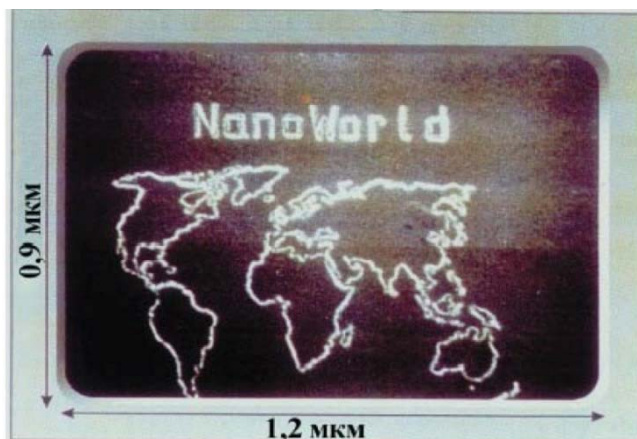
(<http://www.mems.sandia.gov>)



# Литография фокусированным пучком заряженных частиц

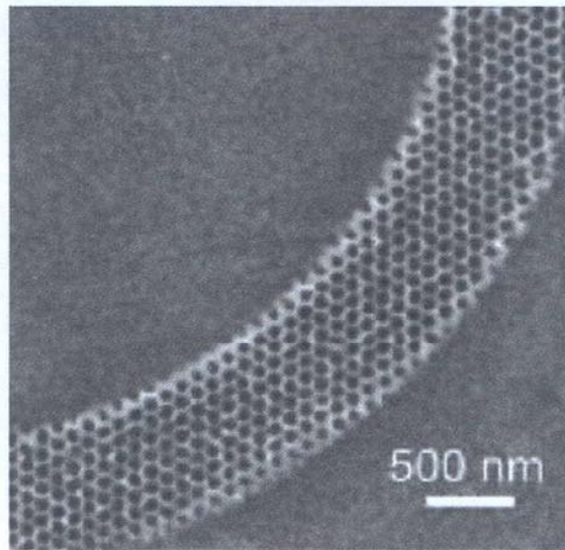
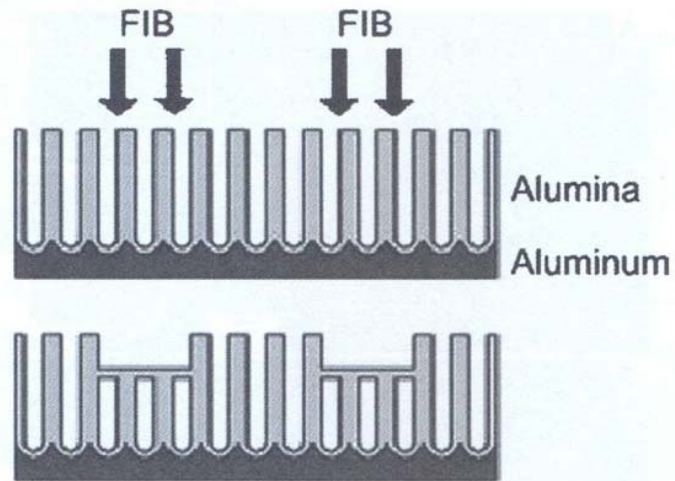


Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного пучка (а – вытравливание подложки ионами) и электронного (б – разложение хлорида алюминия) пучка.

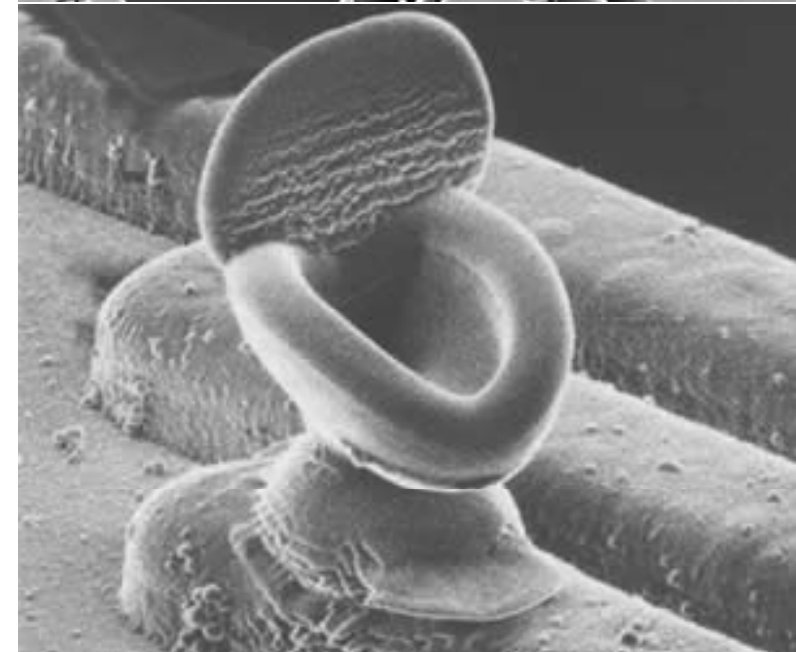
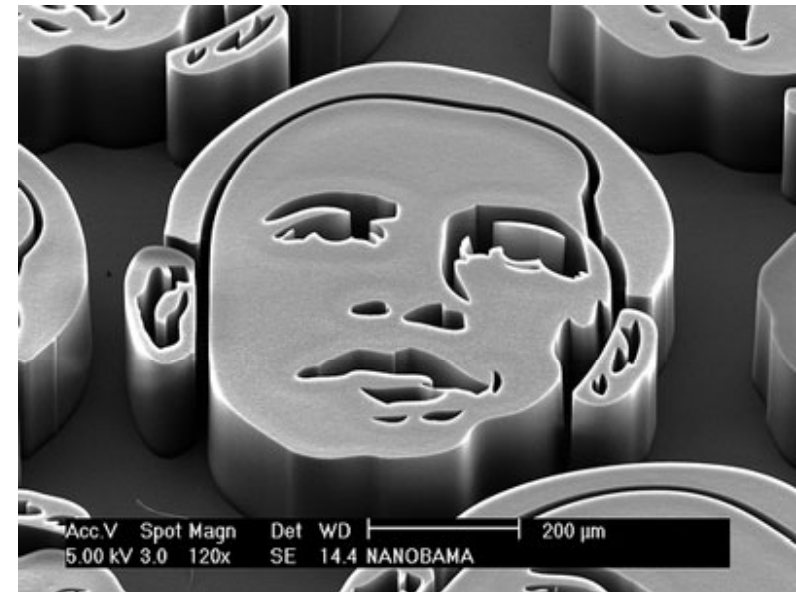


Лучший в России FIB будет доступен в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН

# Сложные FIB-структуры



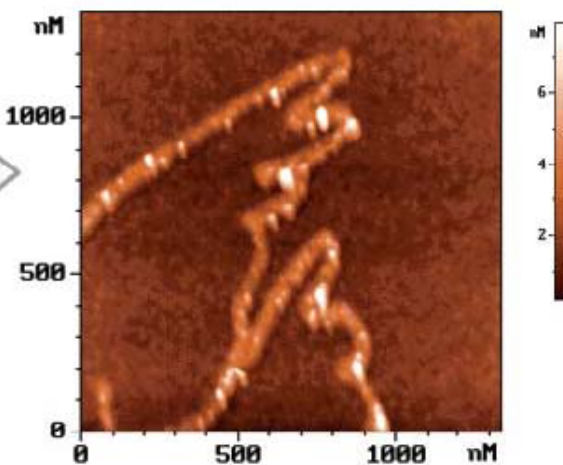
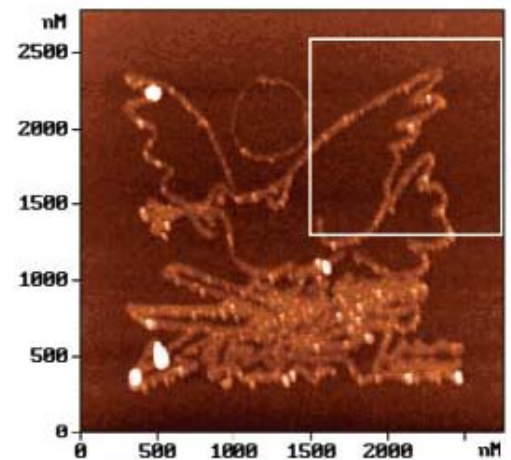
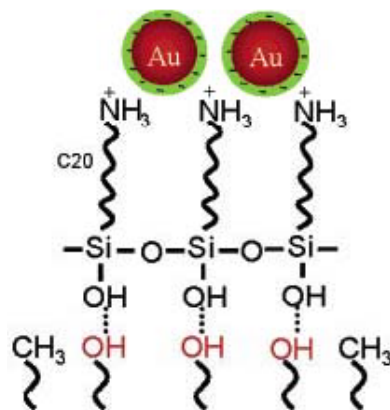
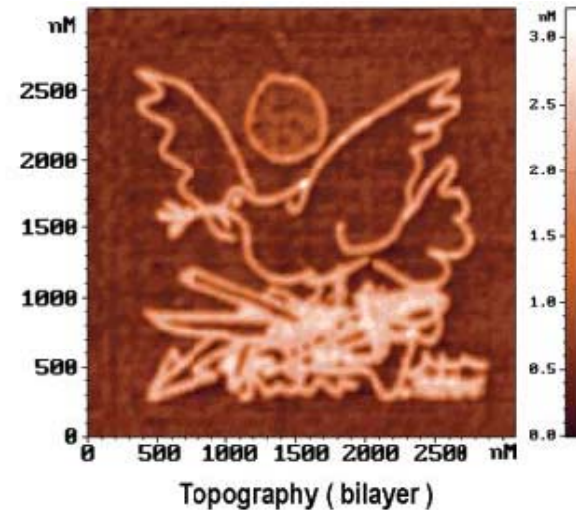
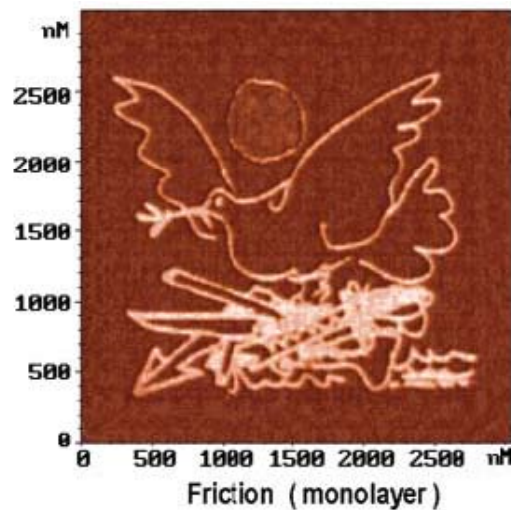
*Process of selectively closing nanochannels using a focused ion beam, top. A section of a nanochannel annulus patterned by FIB, bottom.*





# Нанолитография

World Without Weapons  
P. Picasso, 1962

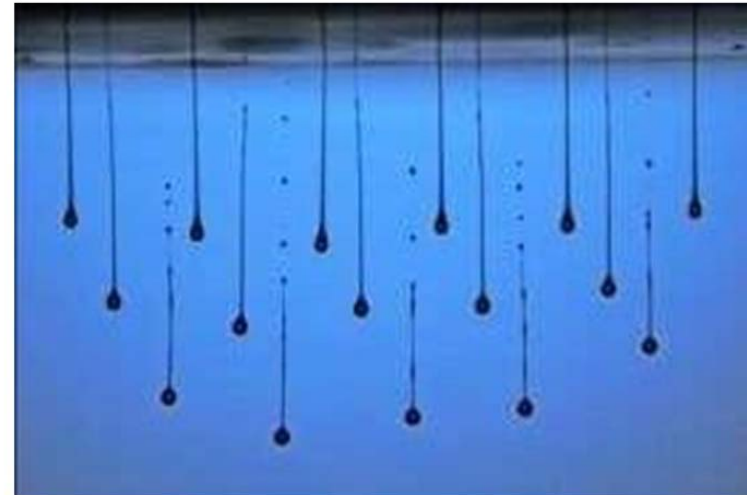
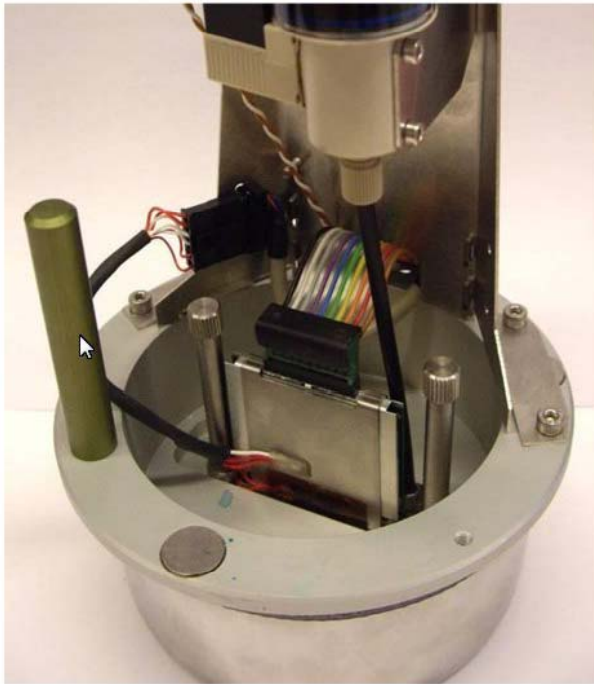


Topography (colloidal gold pattern)

J. Sagiv and R. Maoz, Weizmann Institute, 2004

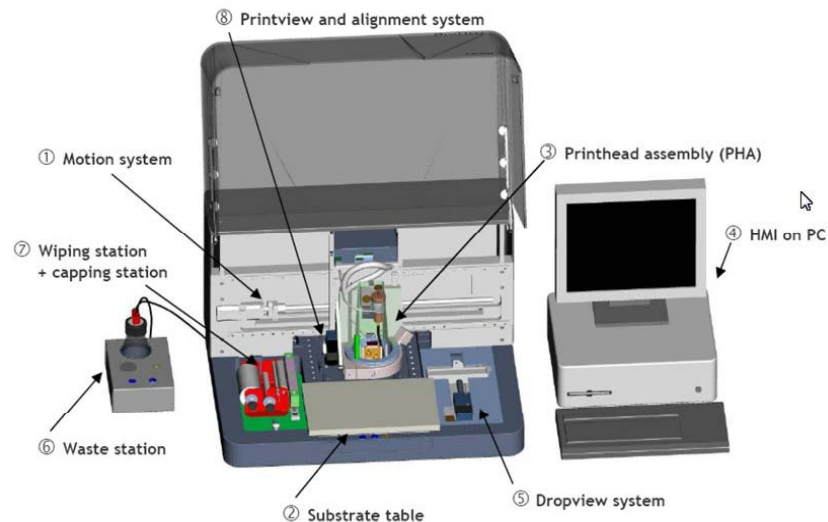


# Микрочечать



## Specifications

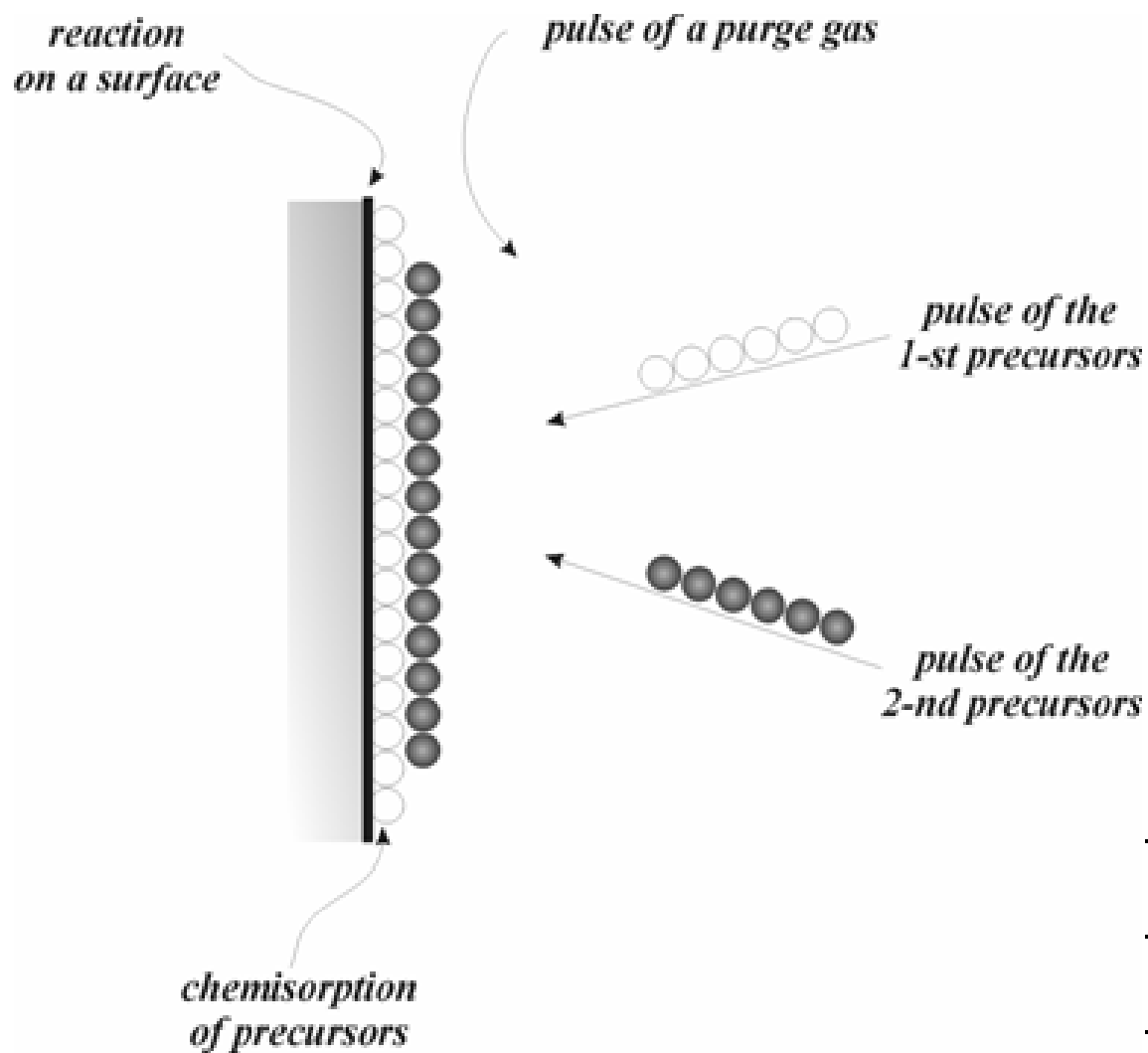
- Technology Piezo MEMS DOD Glass & Silicon
- Droplets rate 0 – 25,000 [droplets/sec]
- Drop volume
  - PL128-L: 15-30 [pL]
  - PL128-S: 12-25 [pL]
- Number of nozzles 128 (2 row of 64 nozzles)
- Nozzle resolution 49.32 [dpi] (Spacing: 0.515 mm)
- Drop velocity (nominal) 5-10 m/s
- Ink Viscosity 1 - 10 cPs
- Chemical resistant Ph 1 to 13
- Mounting direction Vertical, Horizontal
- Independent control for each nozzle row
- Dimensions 50 x 5 x 72 mm<sup>3</sup>



# Микропечать наночастицами



# Послойная сборка (Atomic Layer Deposition)



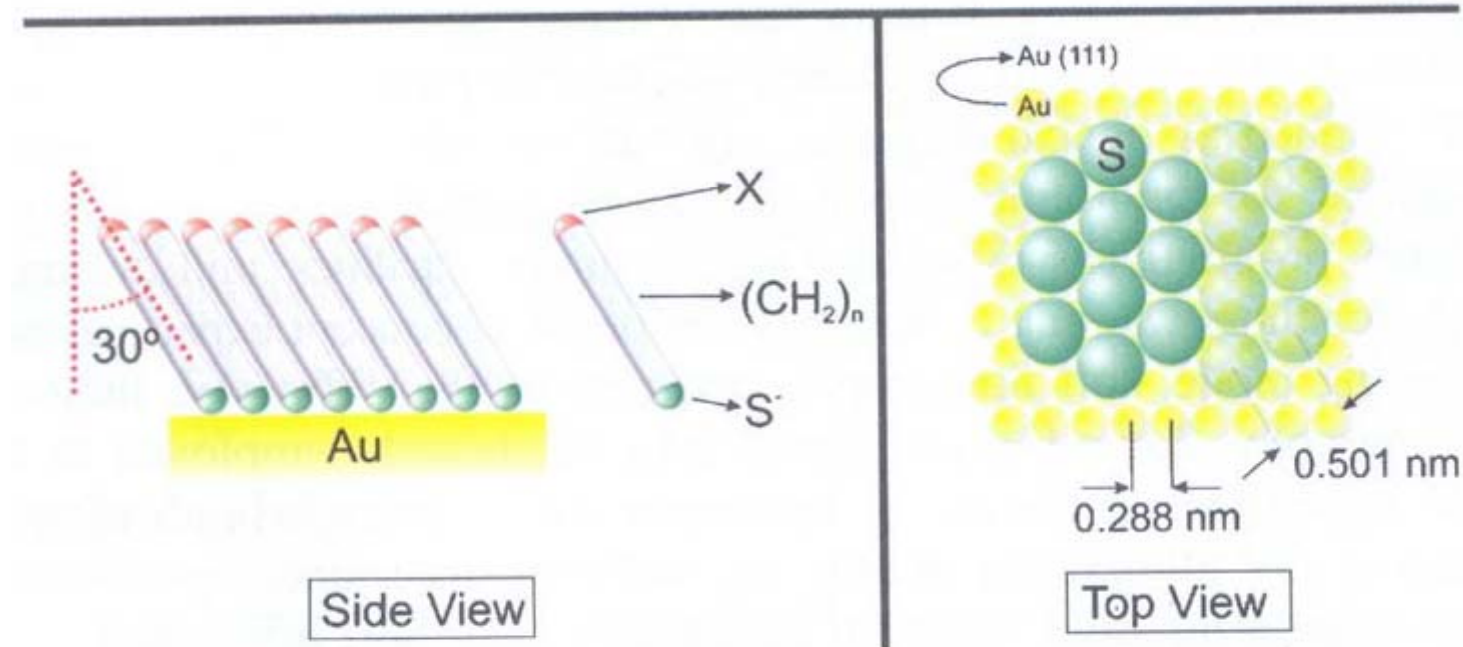
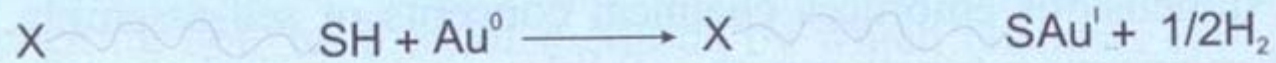
Член-корреспондент  
РАН В.Б.Алесковский

Требования к  
ALD - прекурсорам:

- летучесть;
- термостабильность;
- быстрая хемосорбция;
- способность к гидролизу;



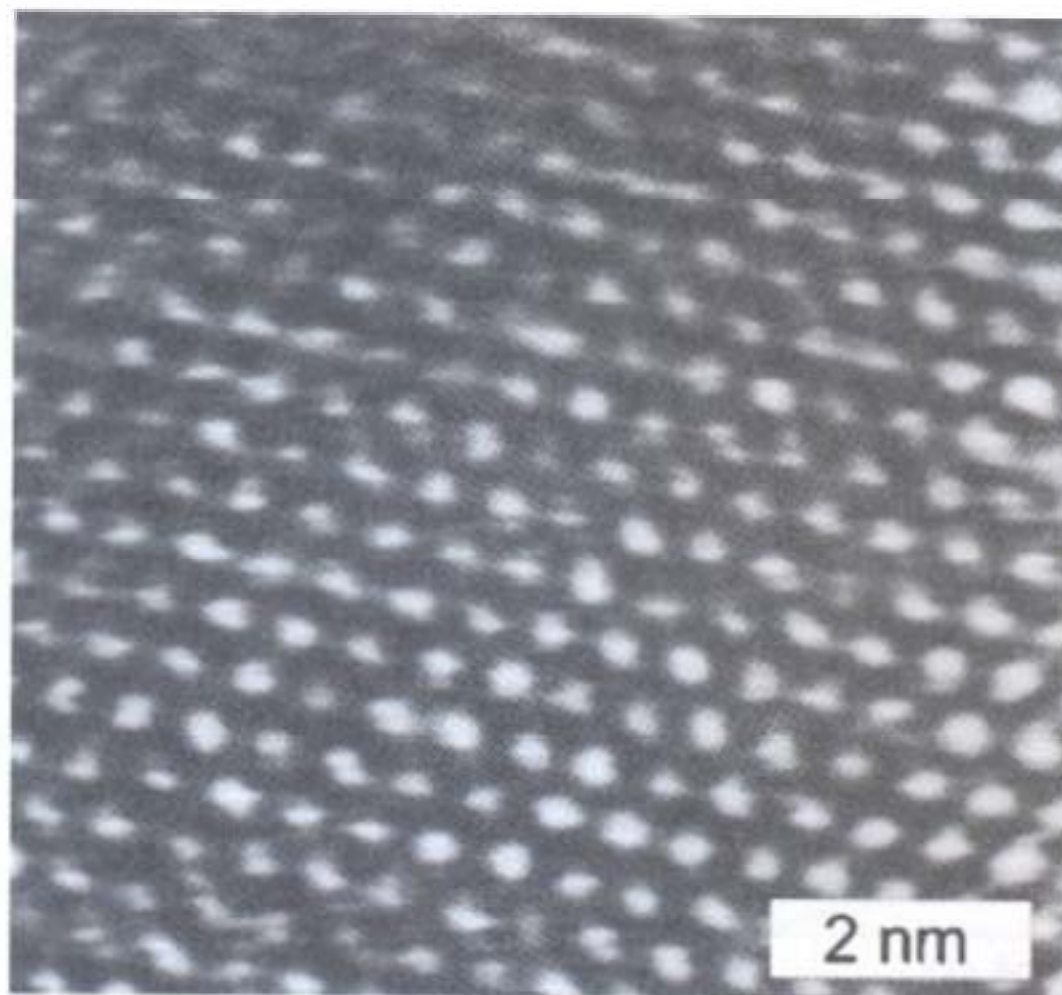
# SAM



*Chemical reaction occurring during the formation of thiol self-assembled monolayers on gold (top). A side view shows SAM molecules are not standing straight up but are tilted about  $30^\circ$ . Sulfur atoms occupy threefold sites on the Au (111) surface, resulting in a highly ordered close-packed monolayer.*

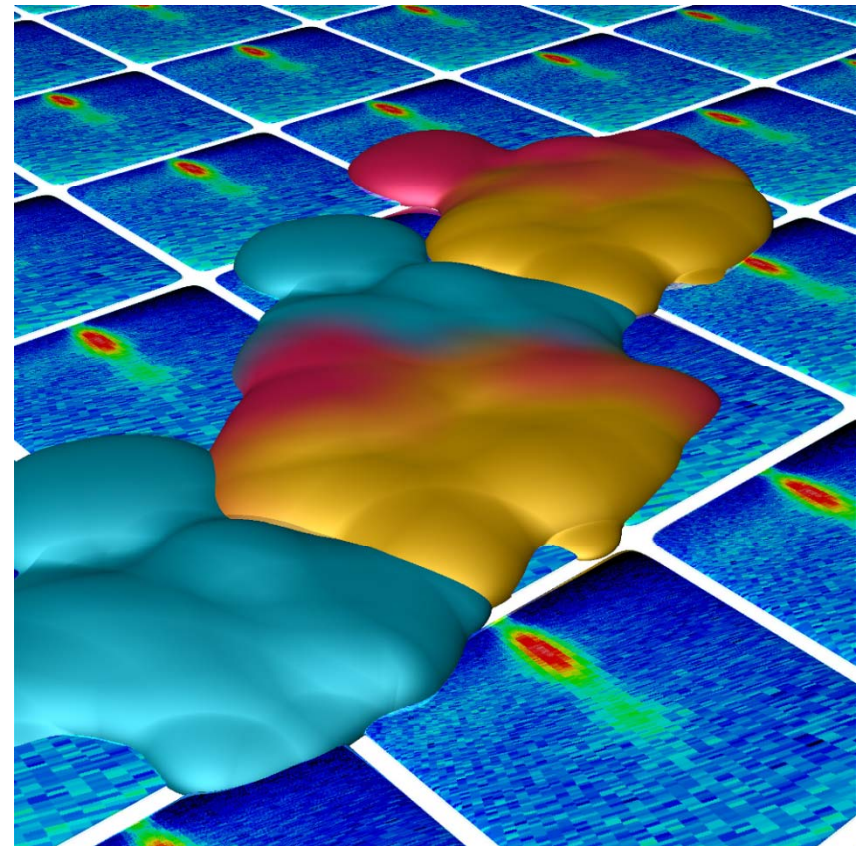
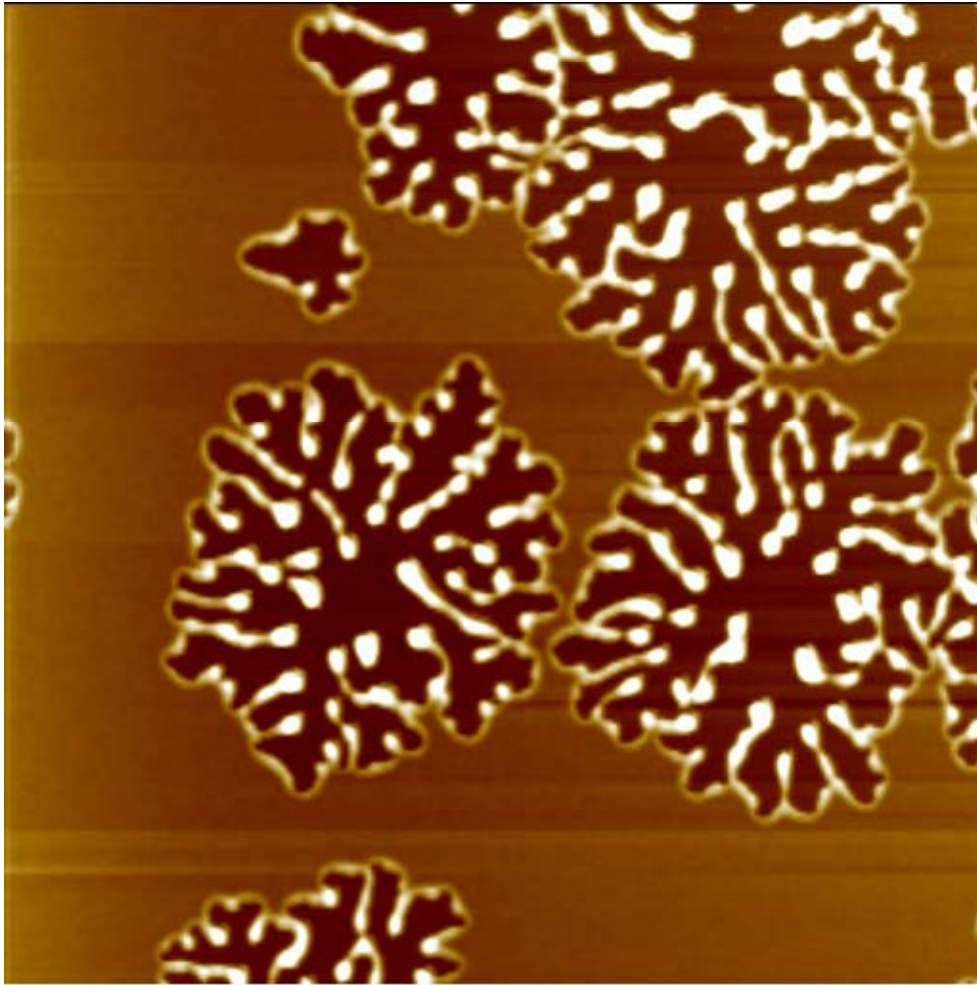


# Упорядоченная структура SAM



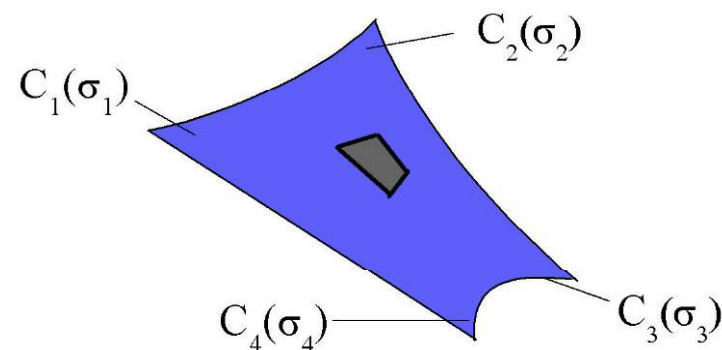
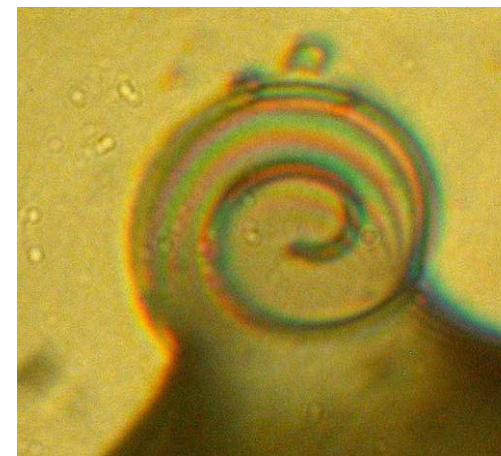
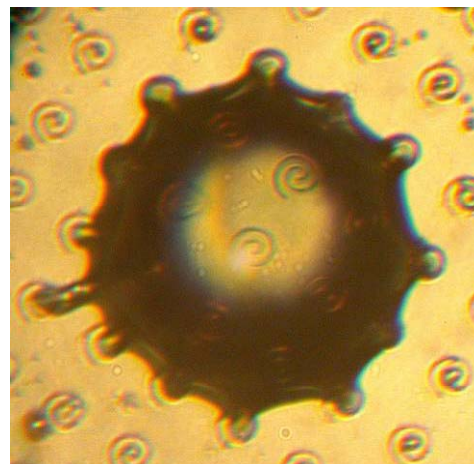
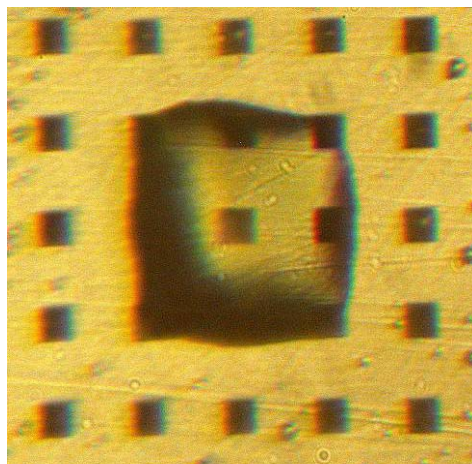
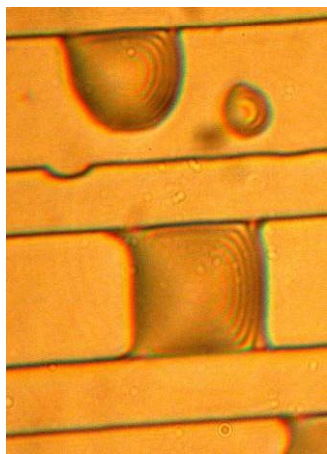
*Molecule resolution AFM image of a hexanethiol SAM on gold.*

# «Антисмачивание»





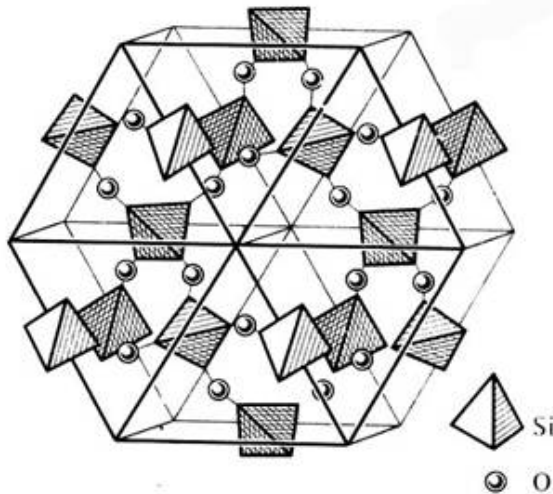
# Анизотропные капли



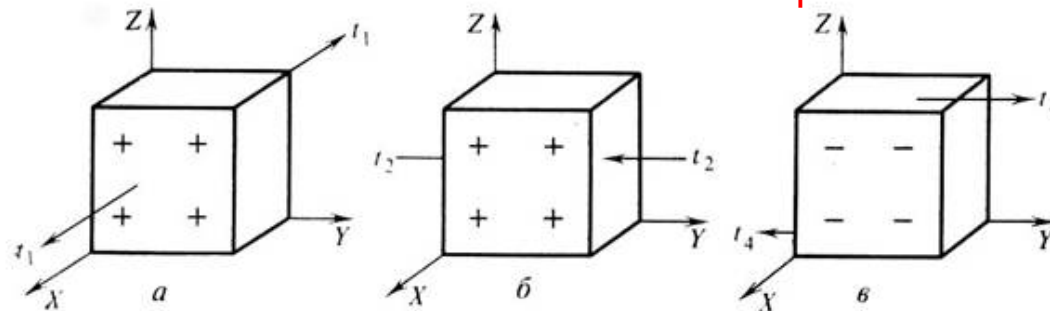
Созданный на поверхности искусственный рельеф изменяет характер смачиваемости. Капли анизотропной формы, сформировавшиеся на поверхности кремния в процессе высыхания раствора. Рельеф нанесен фотолитографическим методом. Размер спиралей и полос - 5 микрон.

Аминокислота L - Валин

# Просто «кварц»



- необработанный (право и лево- вращающий) кварц
- полированный кварц
- кварцевое стекло
- фотолитография на этих подложках
- Один и тот же химический состав
- Различные свойства поверхности
- Оптически прозрачный
- Оптически активный
- Промышленно доступный



**ромбоэдр.**

**$C3_121$ ,**

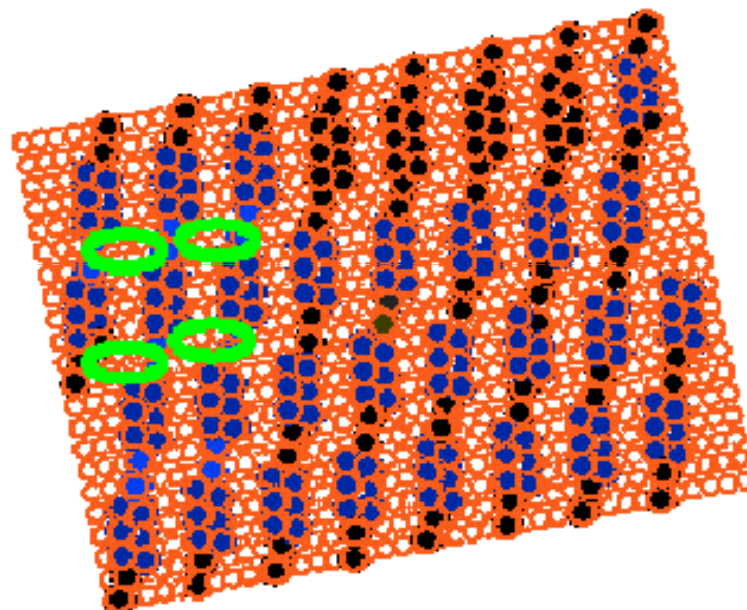
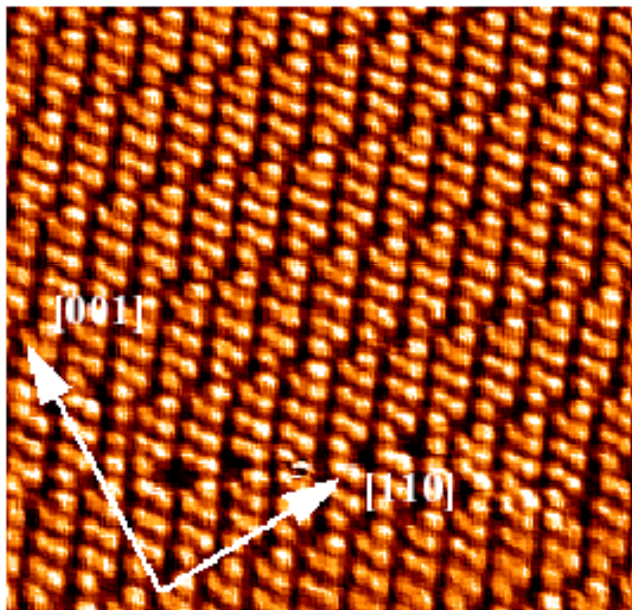
**$a=4.90\text{\AA}$ ,**

**$c=5.39\text{\AA}$**

- водонерастворим,
- устойчив в кислотах (травл. HF!),
- малый КТР
- устойчивость свойств

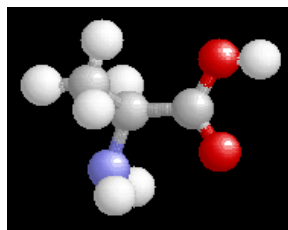


# Хиральные монослои из аминокислот



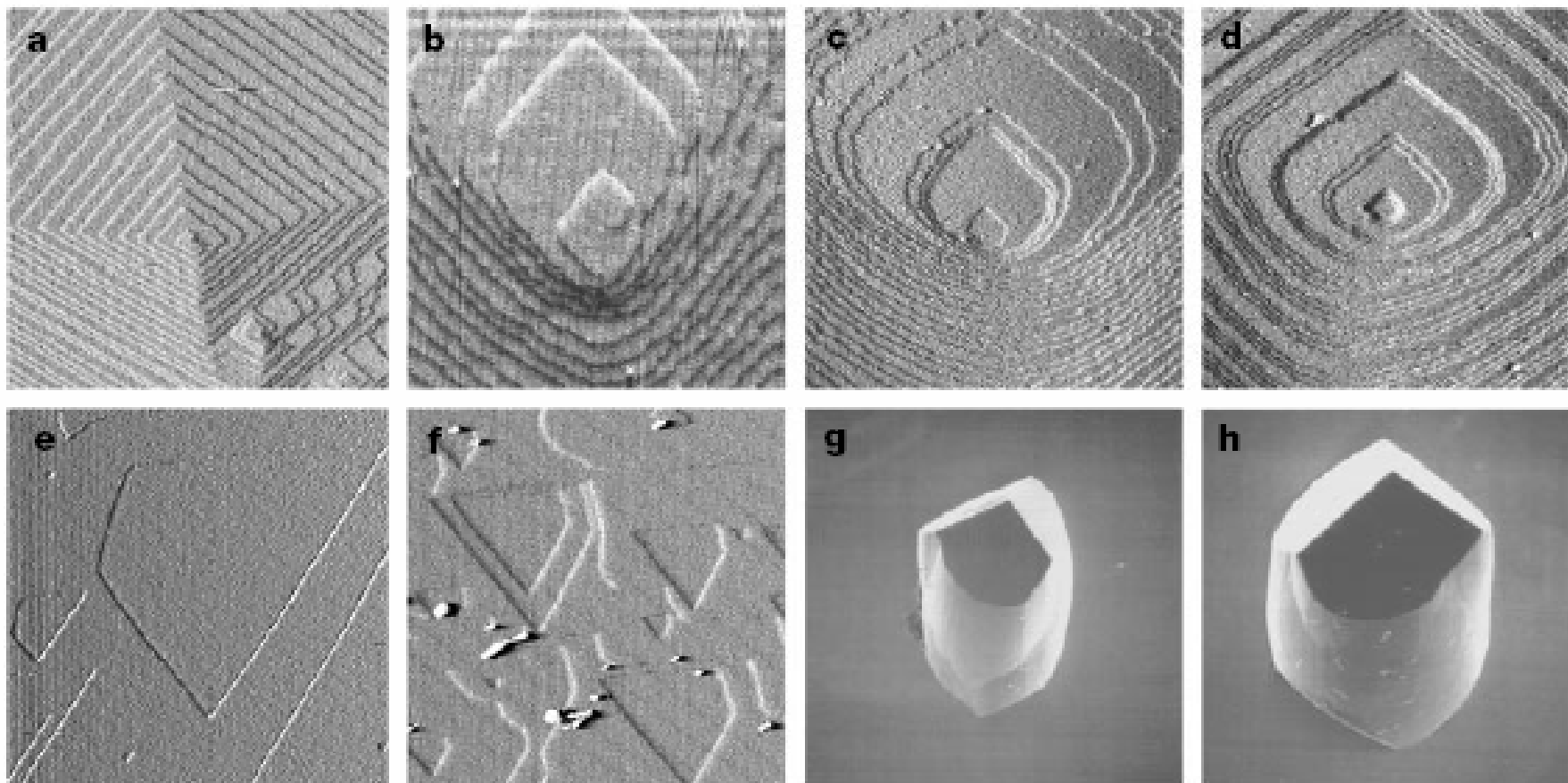
Металлическая подложка: Cu (110)

Аминокислота: аланин



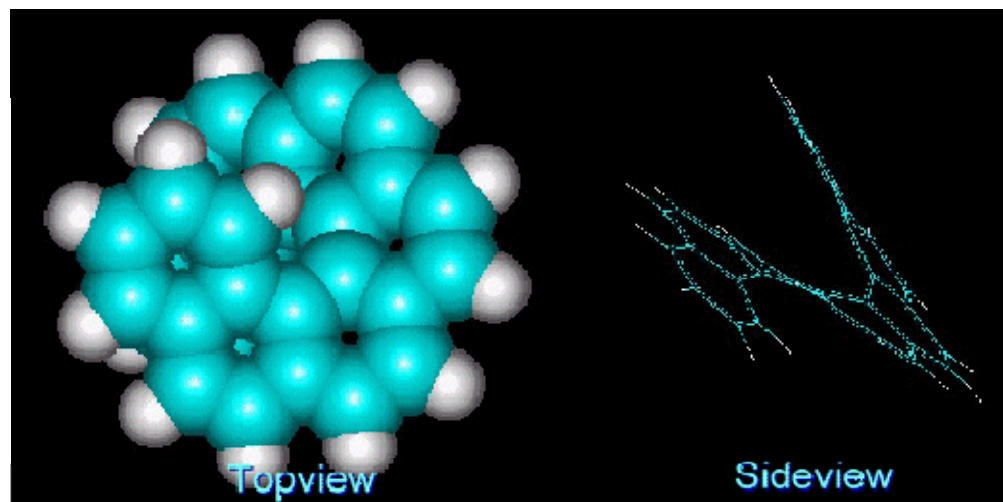
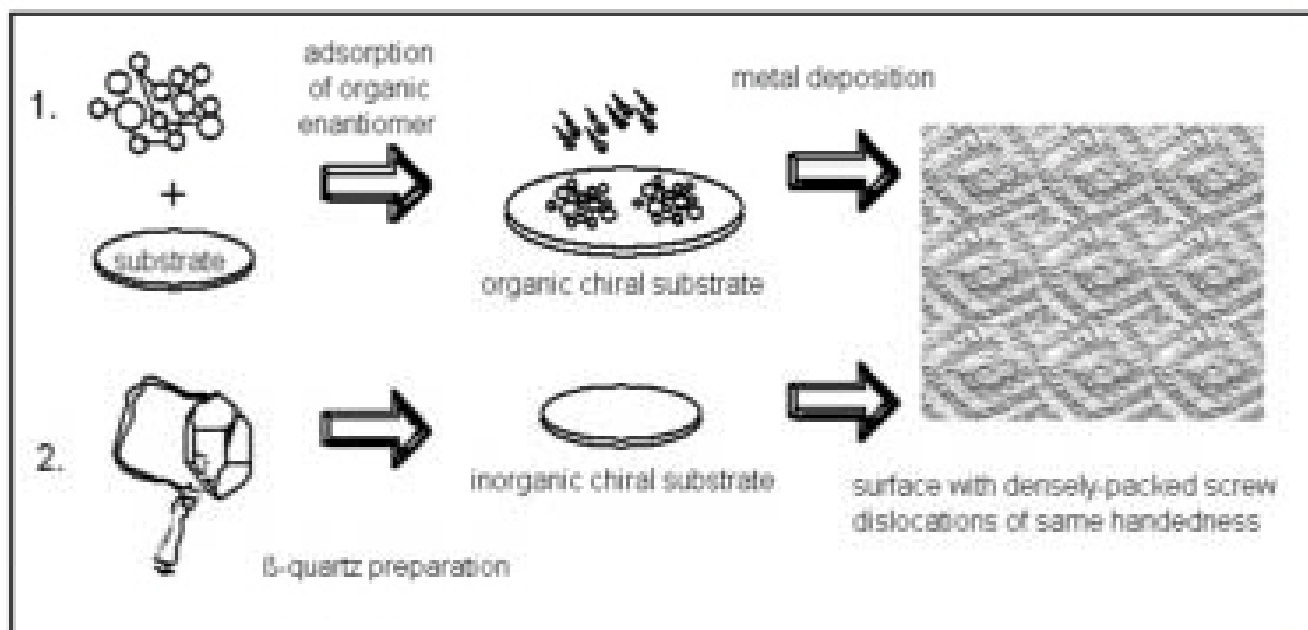
M.Ortega-Lorenzo, et al., Nature, vol.404 (2000), 376

# Формирование хиральной поверхности

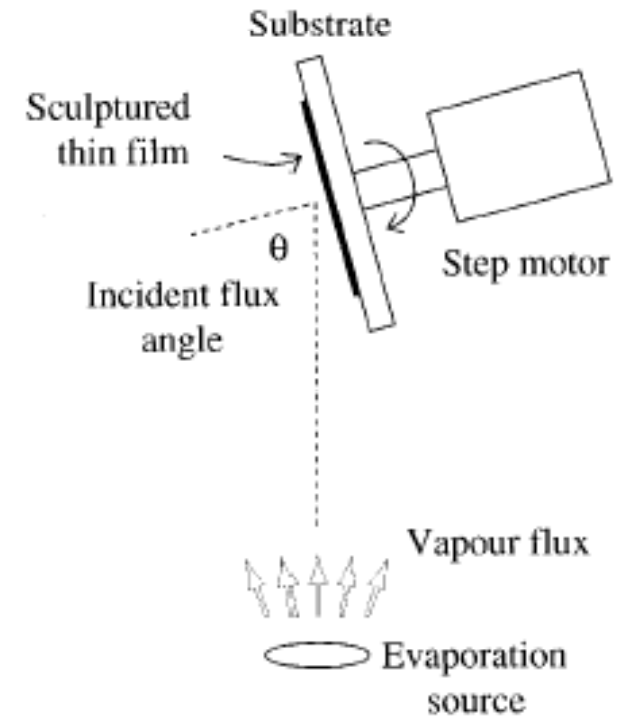
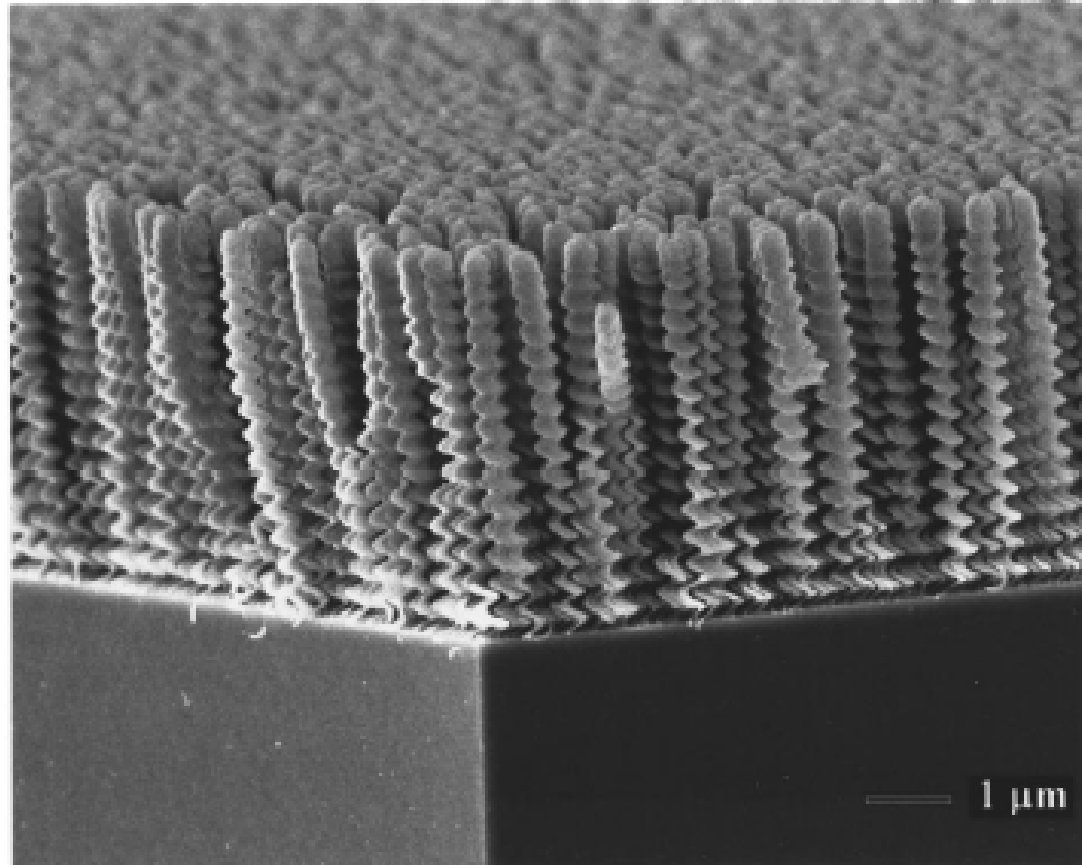


C.A.Orme, A.Noy, A.Wierzbicid, M.T.McBride, M.Grantham, H.H.Teng,  
P.M.Dove, J.J.DeYoreo, Nature, vol.411 (2001), 775 – 779.

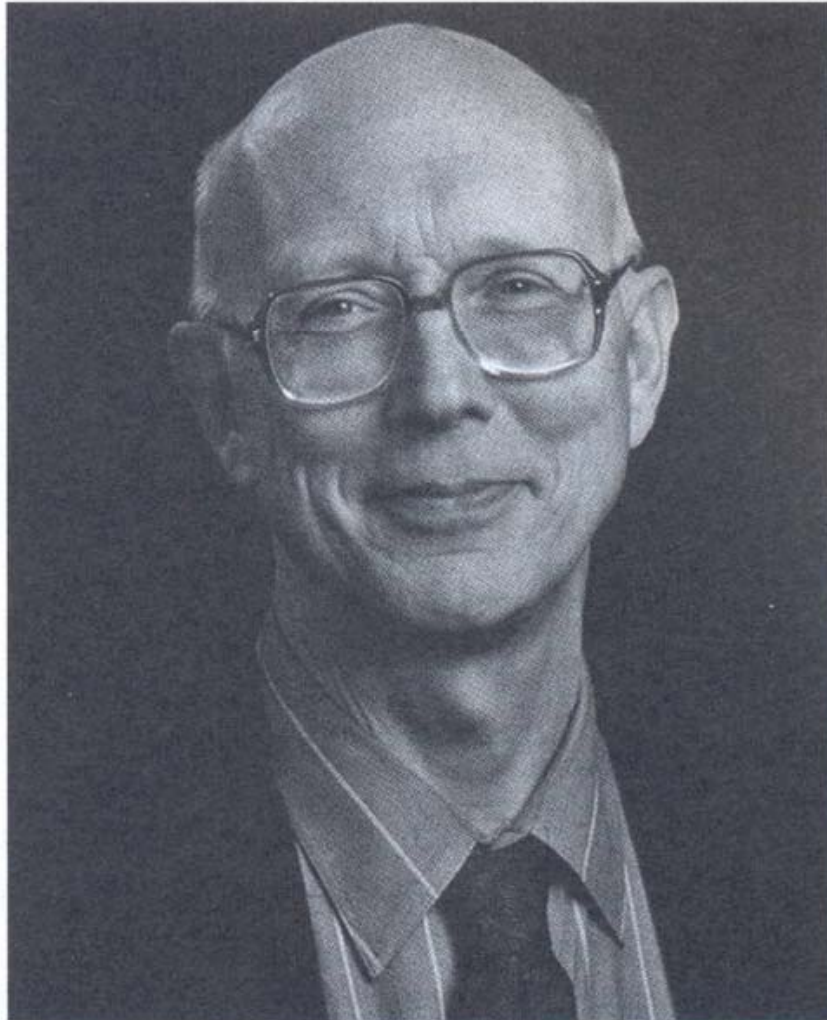
# «Геликоидные» пленки



# GLancing Angle Deposition



# Изобретение «мягкой литографии»



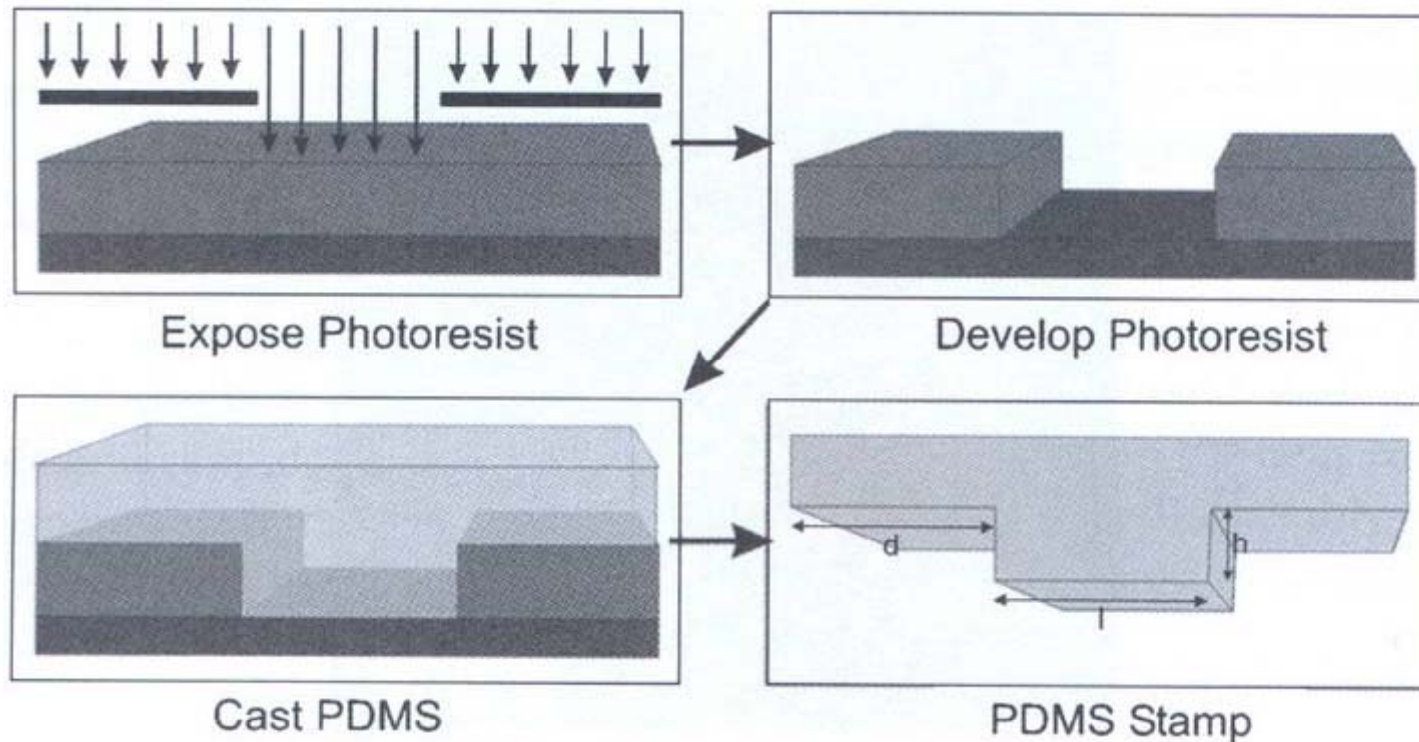
*George Whitesides, father of soft lithography.*  
(Image provided by G.M. Whitesides)

Иерархические структуры:  
Самосборка+  
Темплатирование+  
Зародышеобразование+  
Микроконтактная печать...  
-альтернативная, дешевая  
литография без  
«оптических» ограничений,  
удобная для получения  
даже комплексных 3D  
структур

**PDMS – поли(диметил)силоксан**

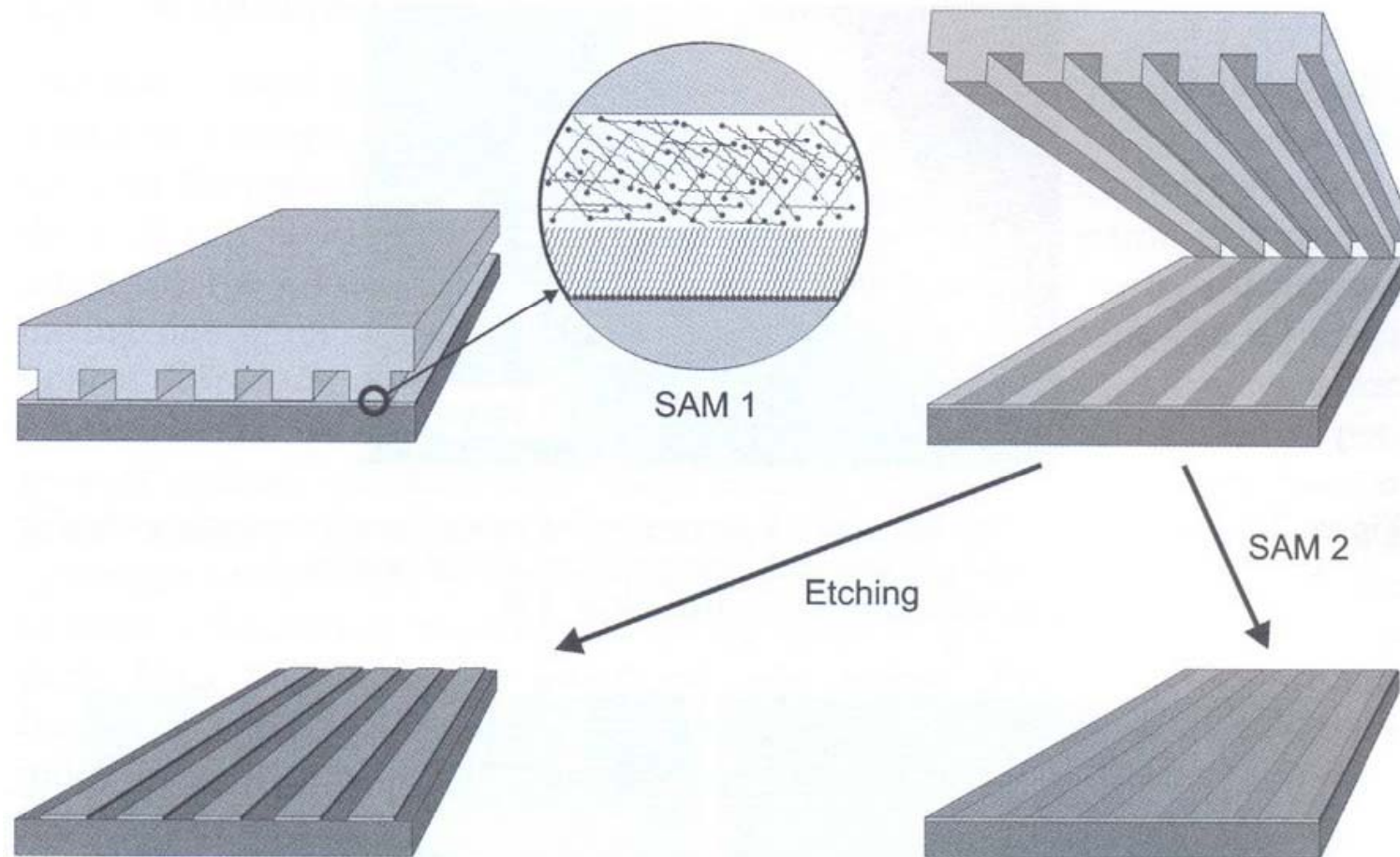


# «Микроштампование»



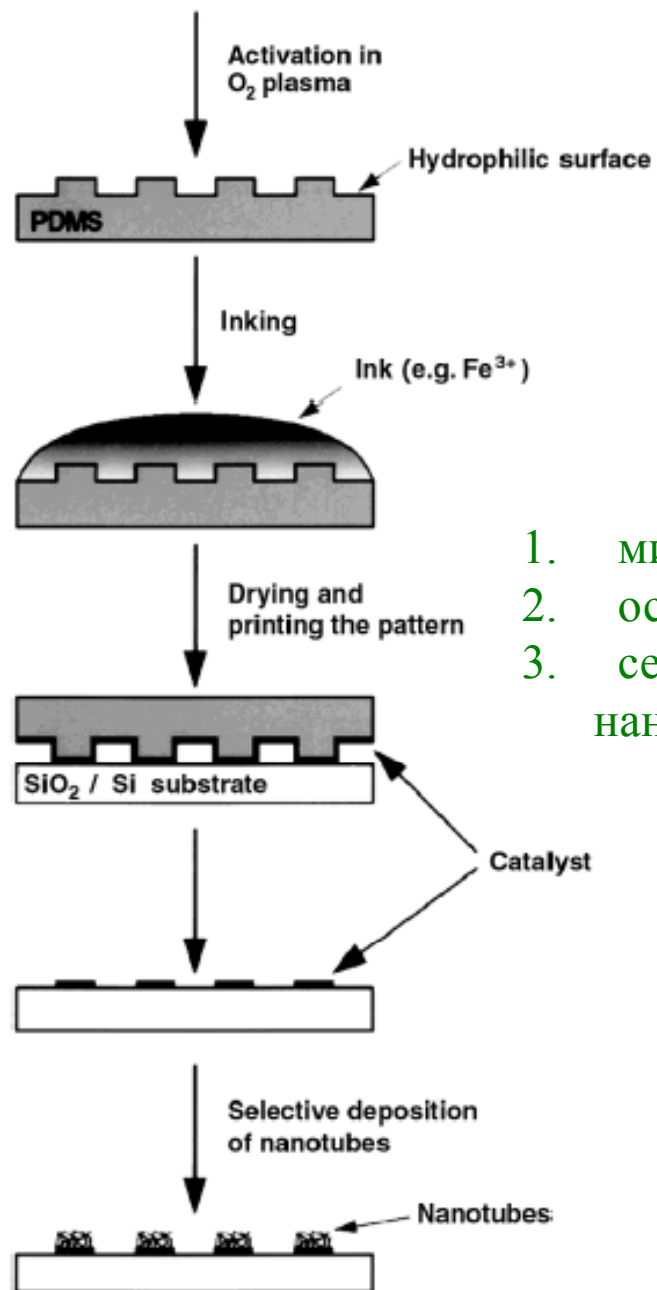
Использование  
до 100 раз

*Procedure for making a PDMS stamp. The first step is coating a thin layer of photoresist onto a silicon wafer, followed by exposure to UV light through a shadow mask. The exposed photoresist is washed away with developer (or alternatively the unexposed photoresist is washed away), and the patterned "master" treated with perfluoroalkyltrichlorosilane to reduce its stickiness. A PDMS prepolymer is then poured onto the master, cured and removed to form the PDMS stamp. Many variations on this procedure are possible, and essentially any topological feature can be replicated in this fashion.*



*Principles of microcontact printing with alkanethiols. A printed long chain thiol, SAM 1, forms an ordered surface layer; the unmodified regions can be either etched or modified with a different thiol, SAM 2.*

# «Мягкая» литография



1. микрочасть
2. островки катализатора
3. селективное осаждение нанотрубок

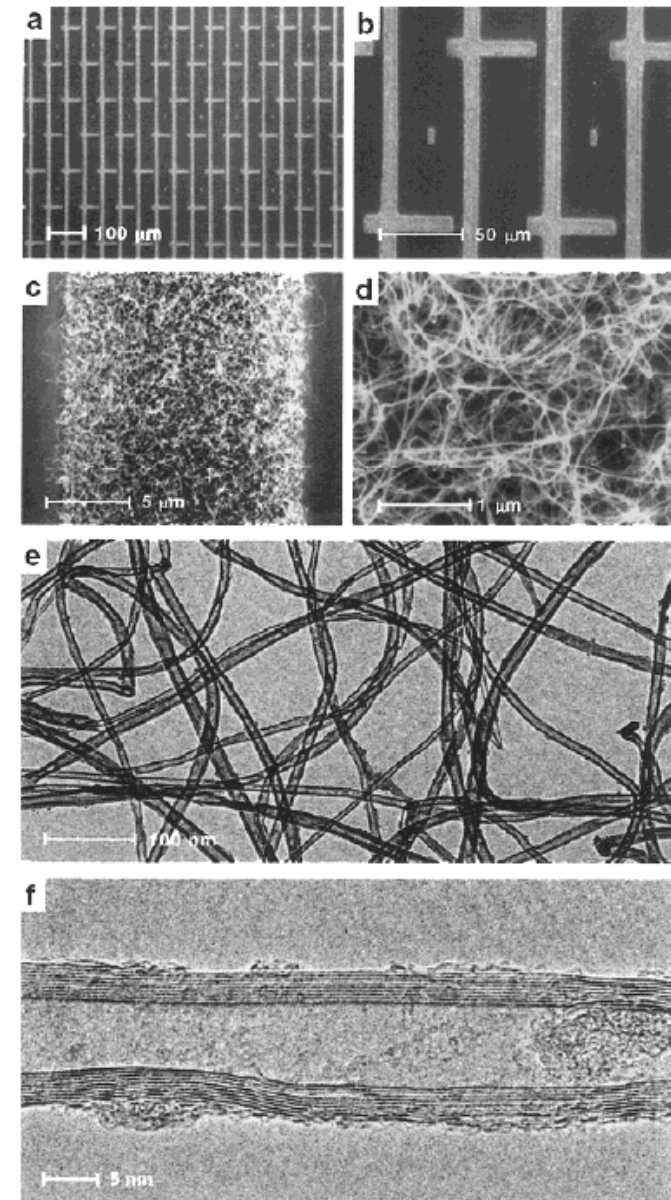
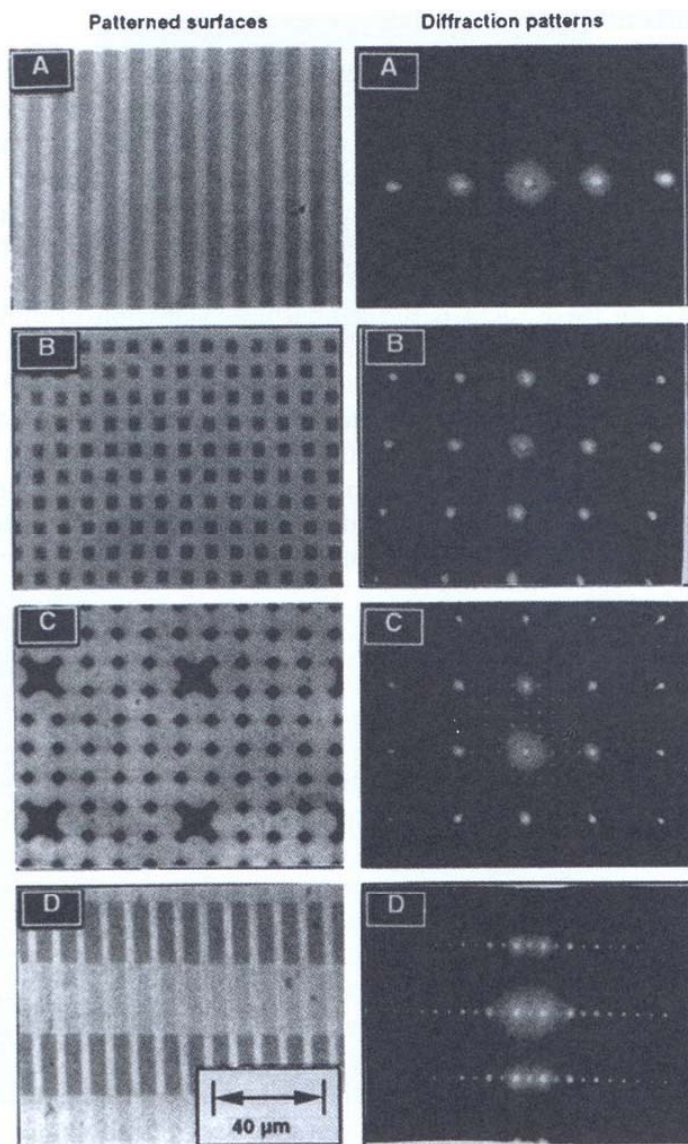


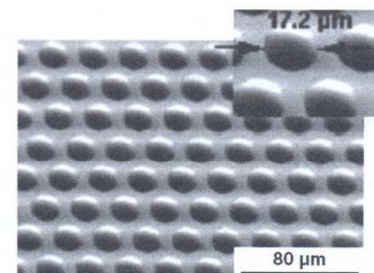
Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a-d) of a surface with patterned carbon nanotubes at different scales and high-resolution transmission electron microscopy images (e,f) of the nanotubes. The substrate was prepared according to the procedures described in the experimental section with an ink concentration of 100 mM  $Fe^{3+}$ .



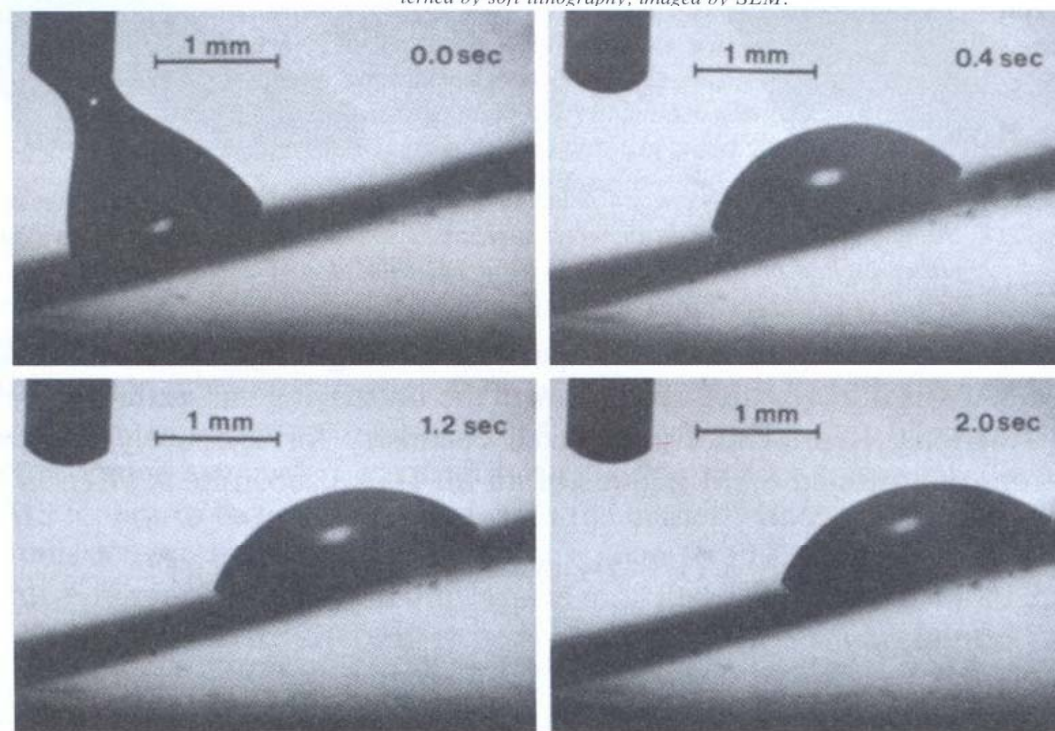
# 2D гидрофильно-гидрофобные структуры



Soft lithographically patterned water condensation figures, and the diffraction patterns they generate.



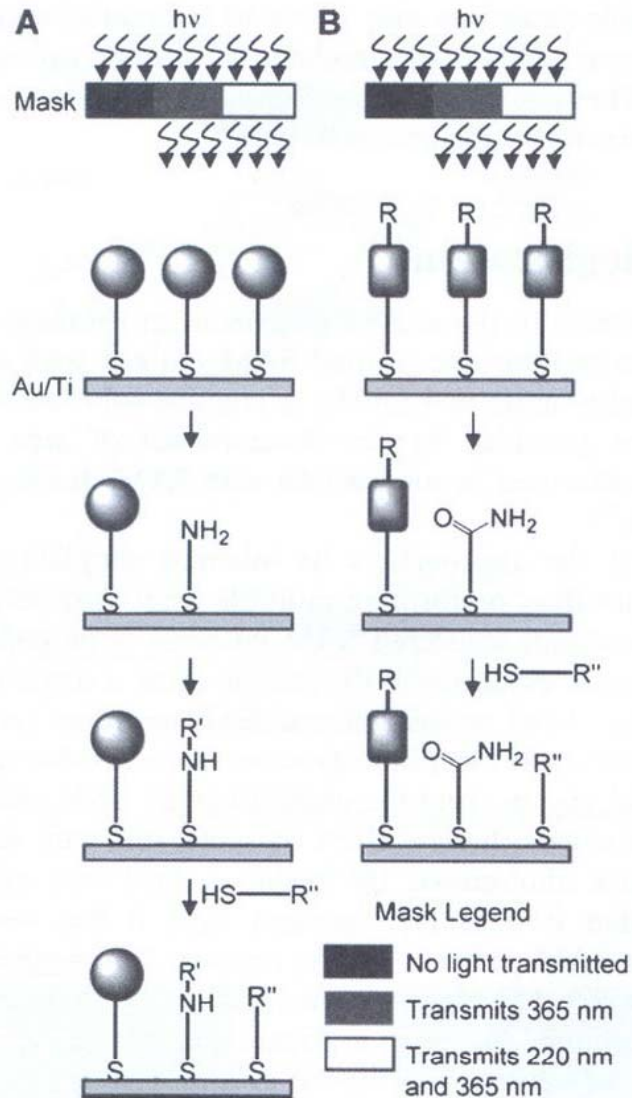
Hexagonal microlens array generated by dip-coating onto a substrate patterned by soft lithography, imaged by SEM.



A gradient in surface free energy can cause a water droplet to crawl uphill towards the more hydrophilic end of the surface.



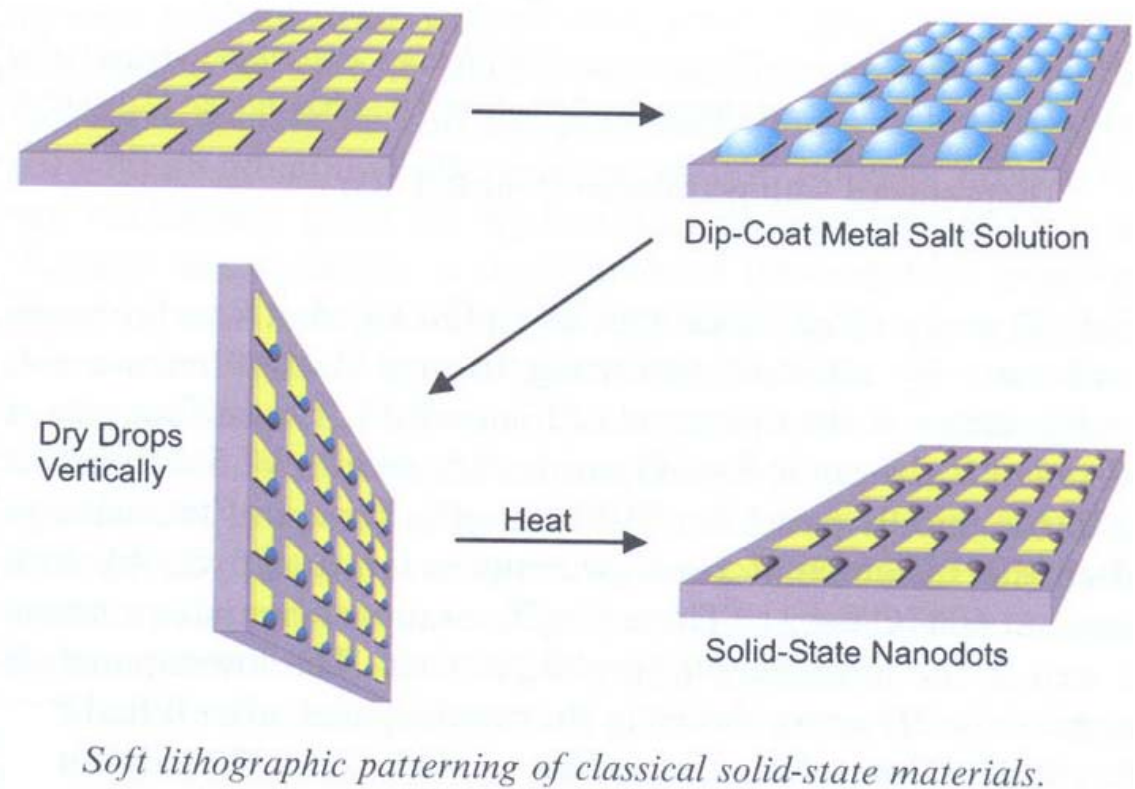
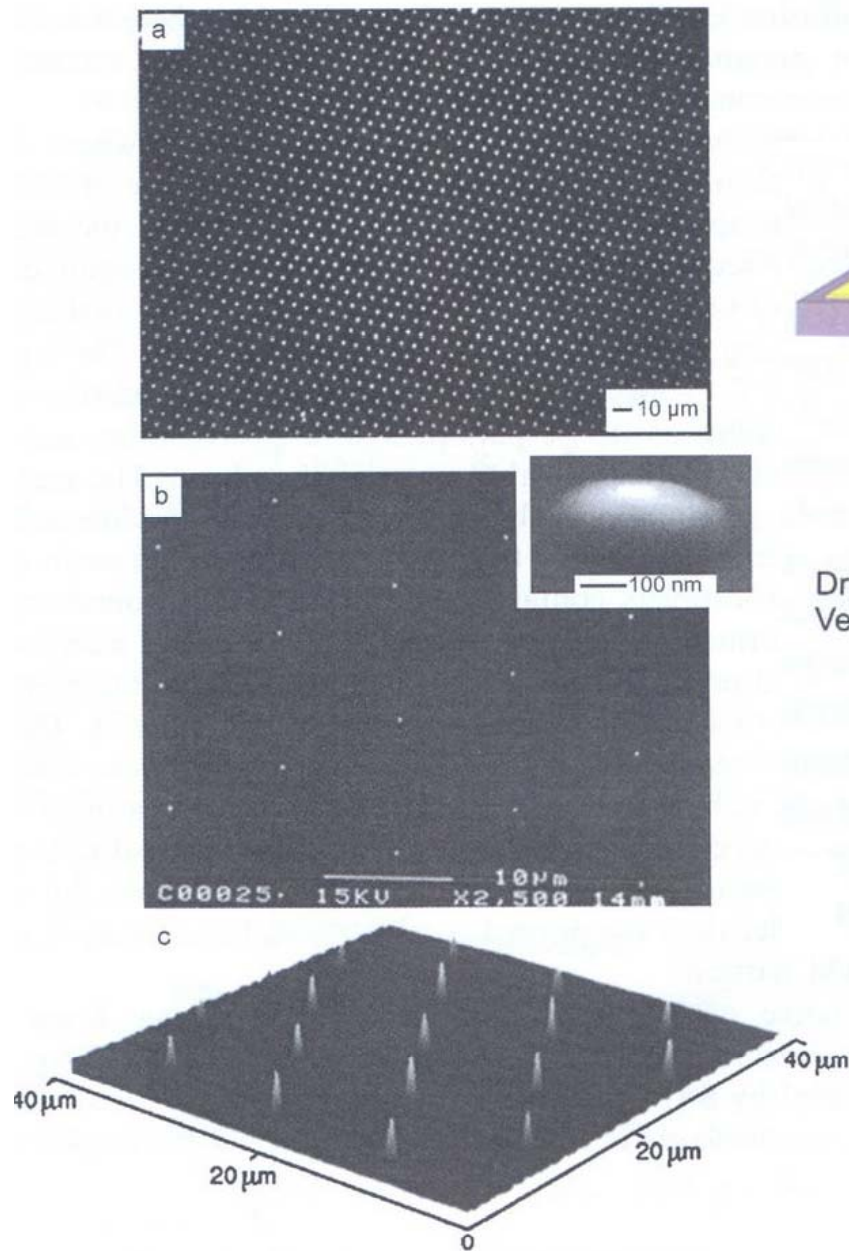
# «Многоцветная» засветка



-использование нескольких длин волн (цветов) за й цикл вместо использование различных SAM и нескольких циклов  
-влияние функциональных групп

*Solving the registry problem in micro contact printing of multiply aligned multi functional SAMs.*

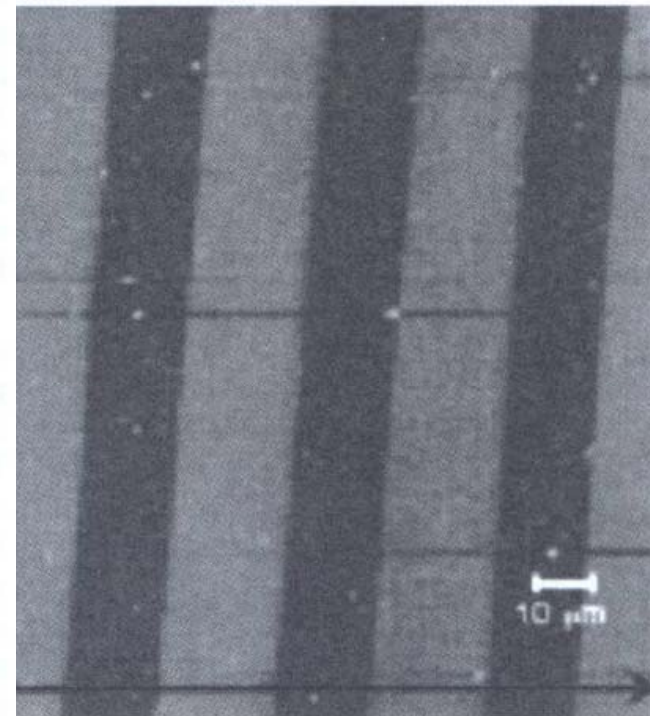
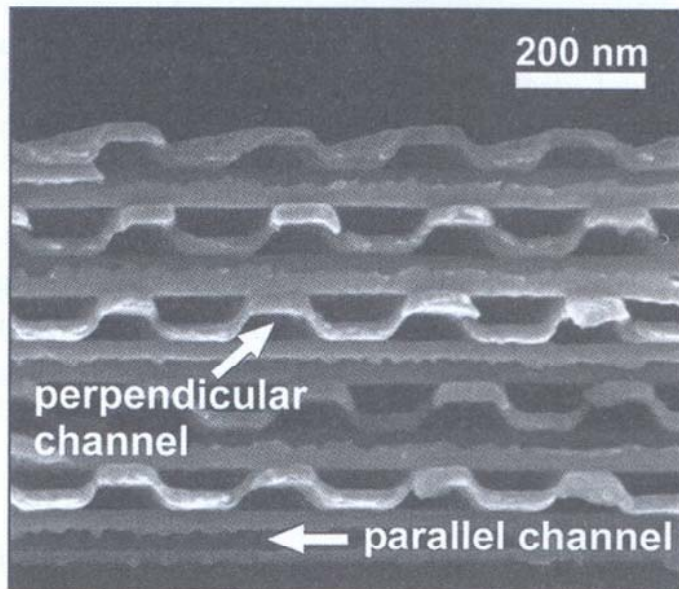
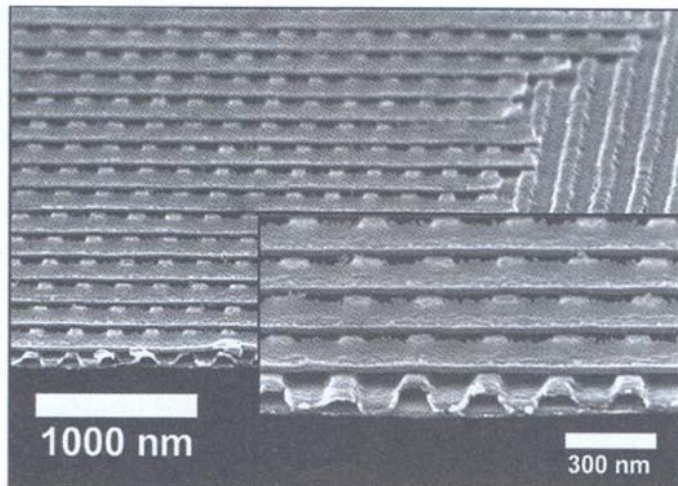
# Т/ф «островки»



**ВТСП, КМС, катализаторы, проводники, магнитные оксиды и пр.**

*Soft lithographically patterned solid-state materials. A and B are SEM images at different magnification. C is an AFM image showing spot topography.*

# «Перенос и инициация»

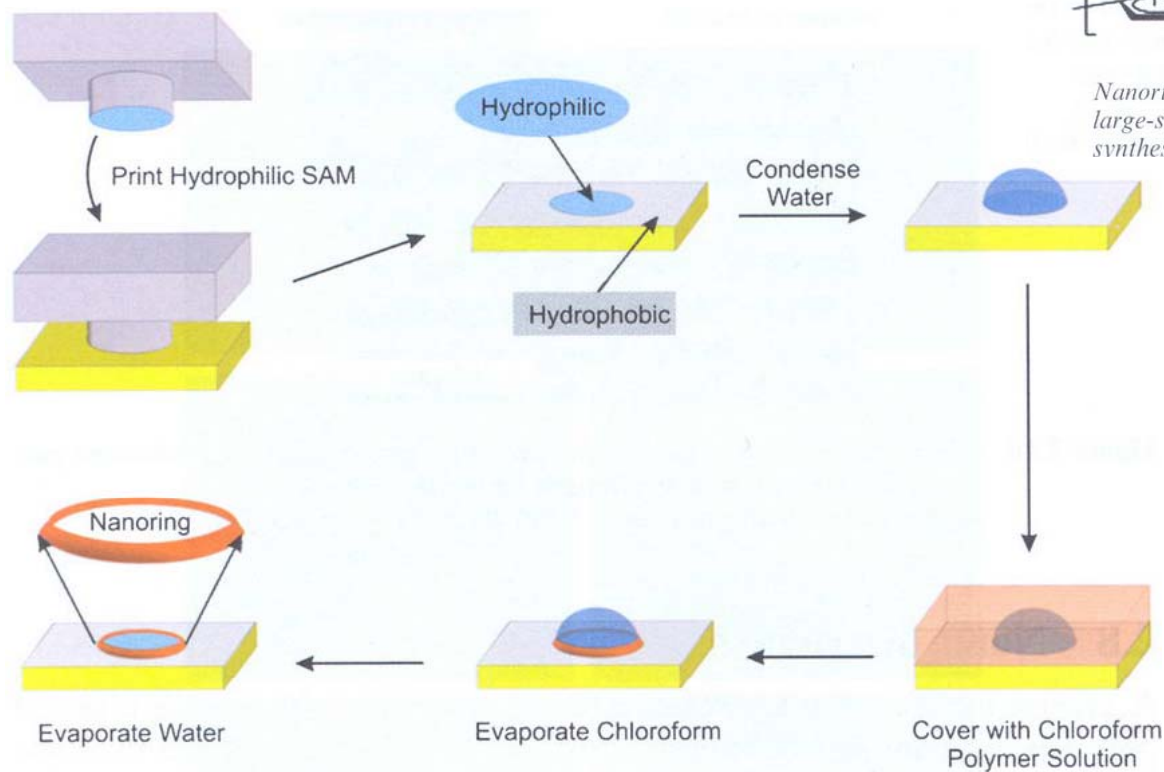


of a pattern of polycaprolactone lines created by the amplified initiator pattern.

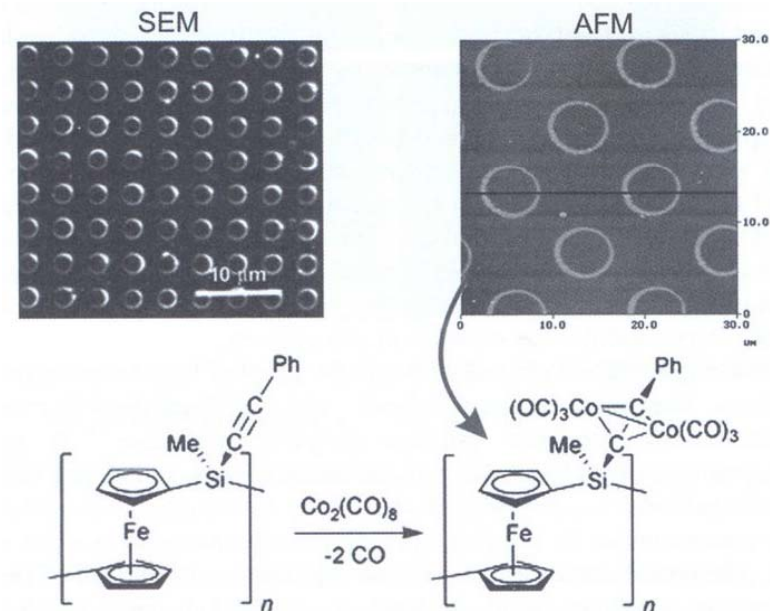
*A three-dimensional structure formed by repetitive nanotransfer printing of a series of line ridges. The top image shows two consecutive printings, while the bottom shows a sample printed nine times.*



# Нанокольца



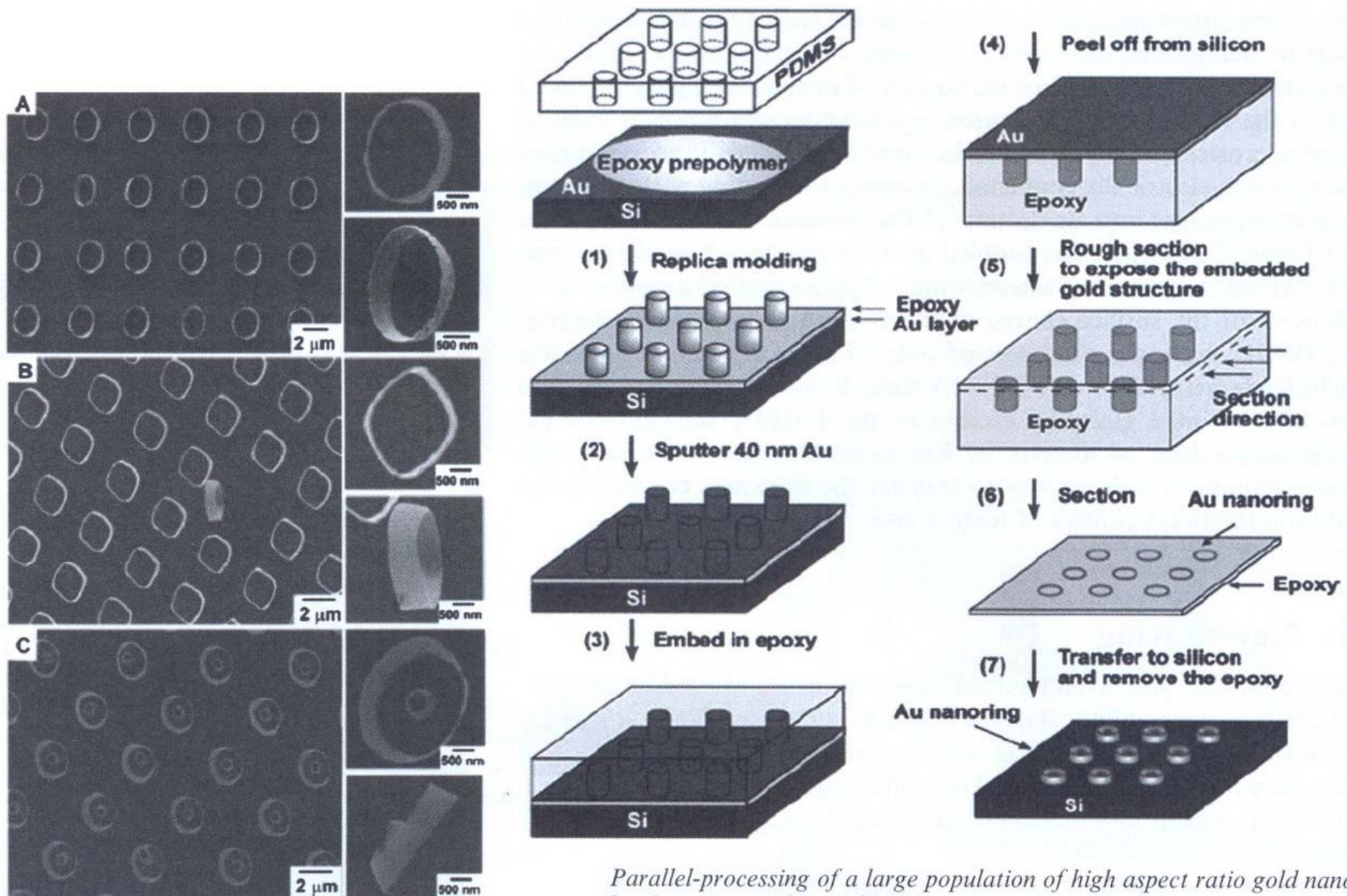
*Steps in the fabrications of soft lithographically patterned nanoring arrays.*



*Nanoring array of cobalt-clusterized PFS metallopolymer. On the left is a large-scale SEM image; on the right is an AFM inset. Below is shown the synthesis and structure of the polymer used for making these rings.*



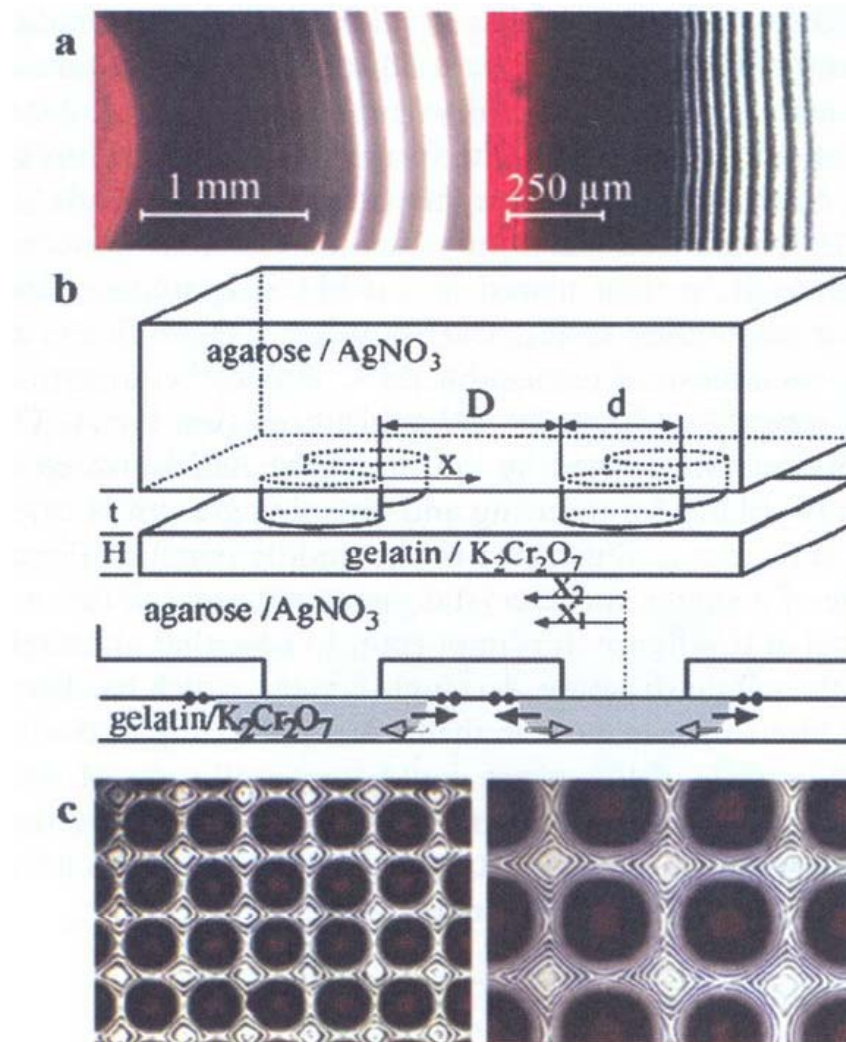
# «Нарезка» наноструктур



*Parallel-processing of a large population of high aspect ratio gold nanorings by the process of nanoskiving.*

*Scanning electron microscopy images of an array of nanoskived gold nanostructures on a silicon wafer after sacrificing the epoxy in oxygen plasma.*

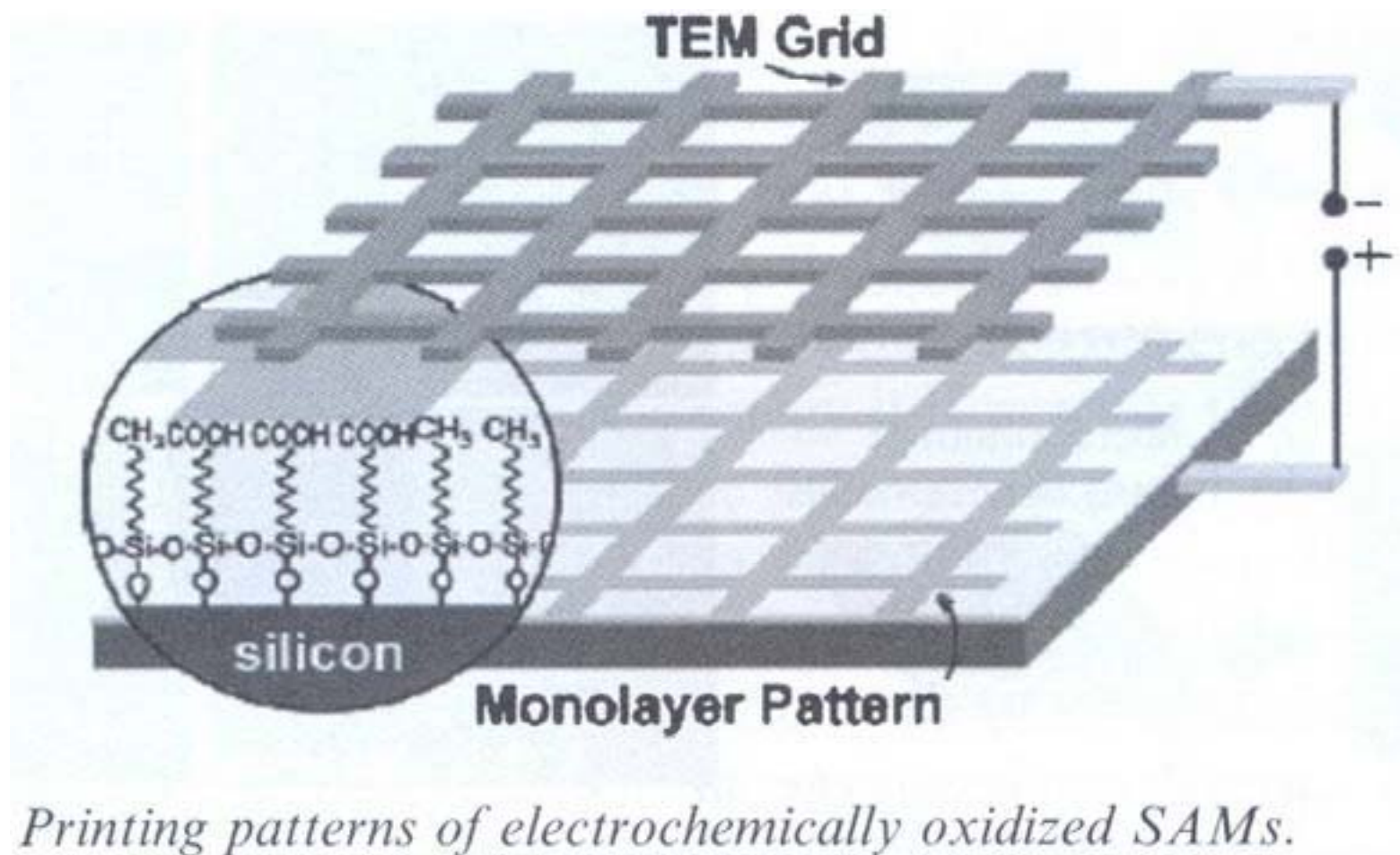
# Микрокольца Лизеганга



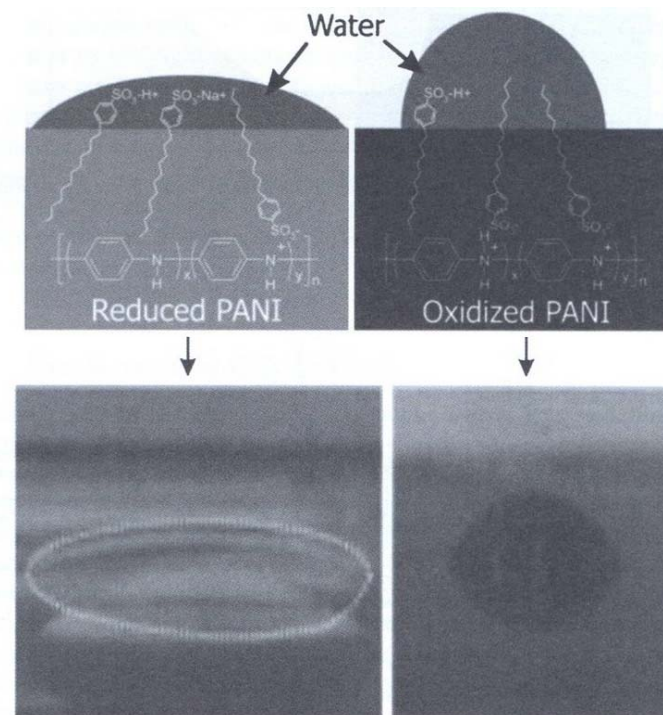
(a) Similar dimension and reagent concentration droplet and agarose stamp produce macroscale and microscale periodic precipitation patterns on wet gelatin (b) stamp and gelatin geometric parameters and transient precipitation areas (c) optical micrograph images of precipitation patterns created by stamping square arrays of circles and squares.



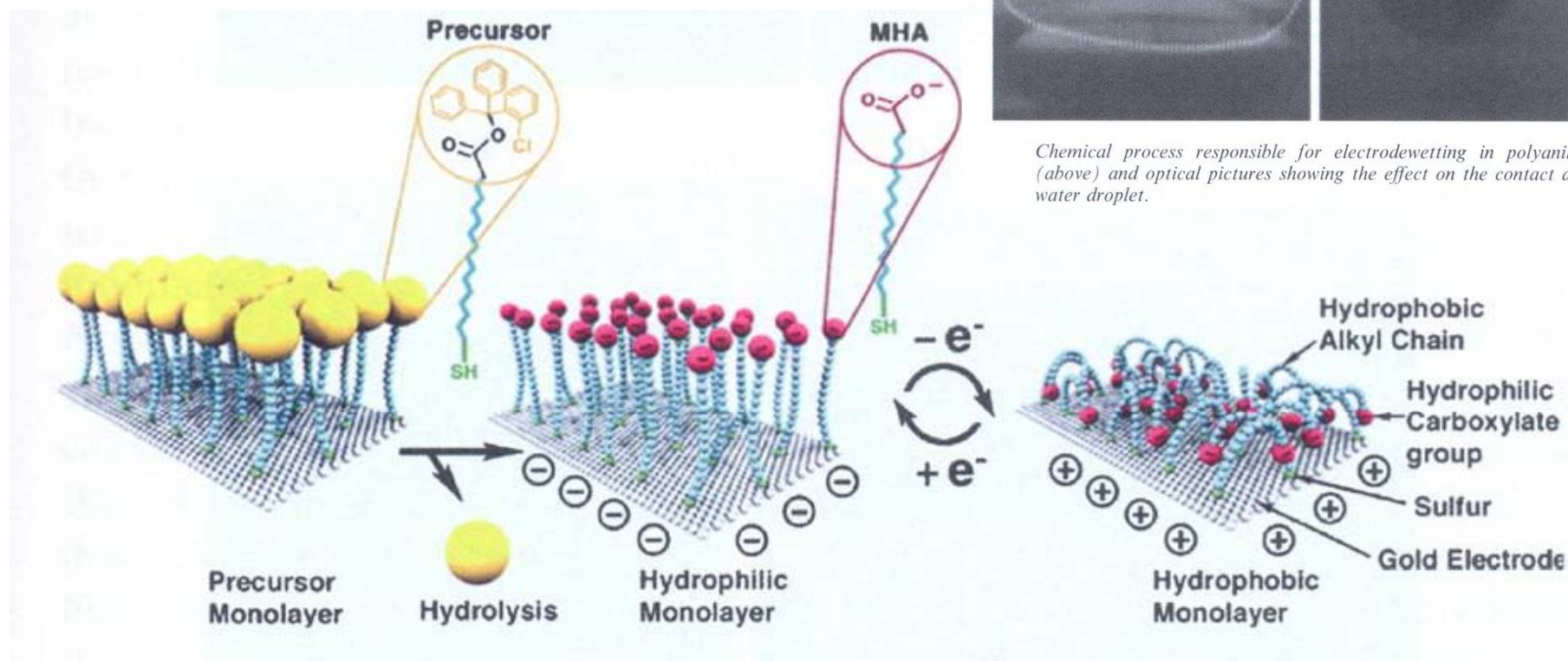
# «Штамповка» при электрохимическом окислении



# Электрoуправляемые SAM



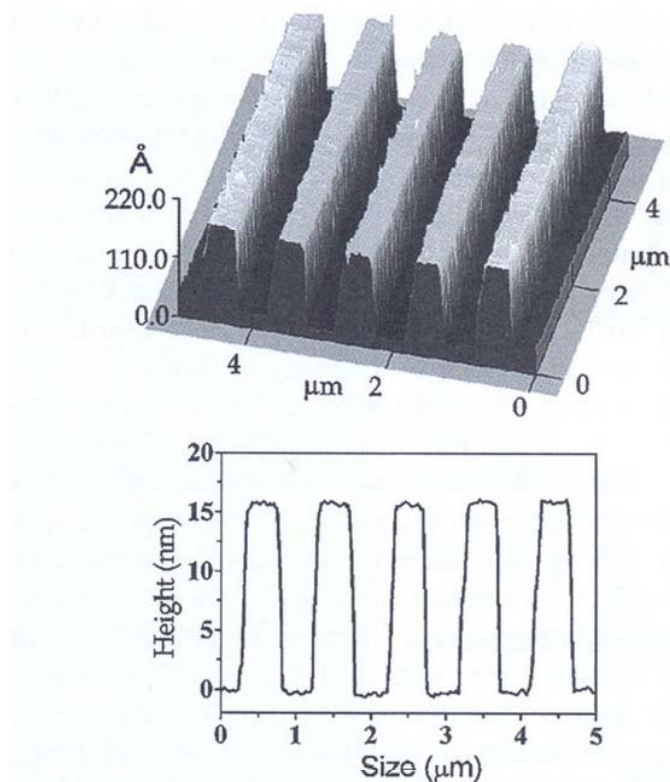
Chemical process responsible for electrowetting in polyaniline films (above) and optical pictures showing the effect on the contact angle of a water droplet.



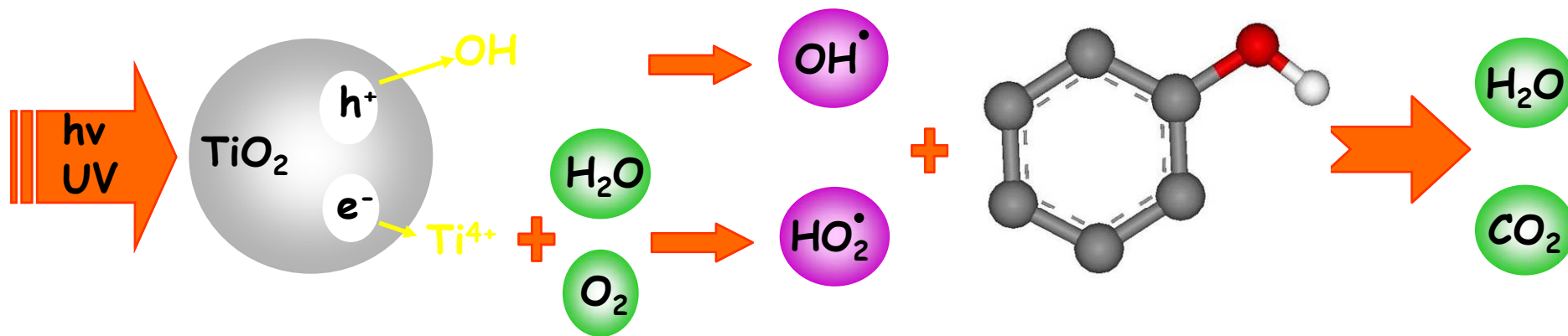
*Design of a dynamic SAM with switchable surface properties.*



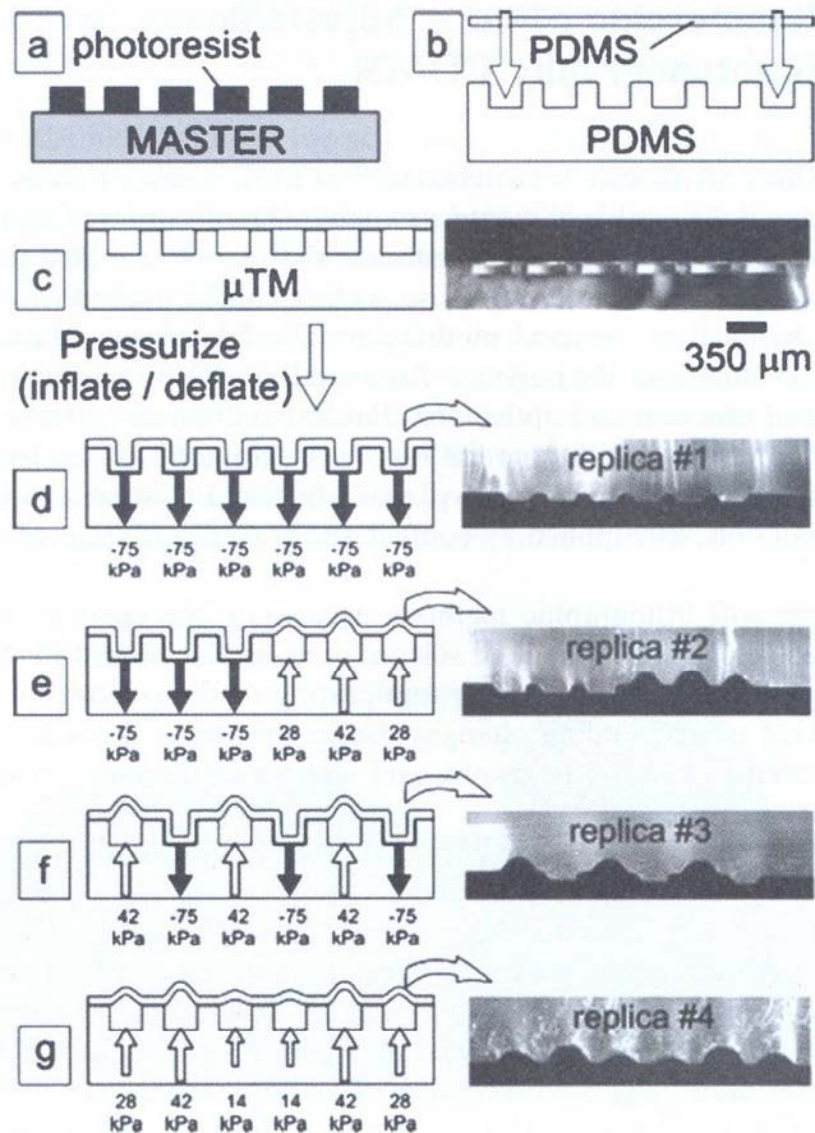
# «Фотокаталитическая» штамповка



*AFM image of zirconia lines deposited onto photocatalytically patterned silicon.*

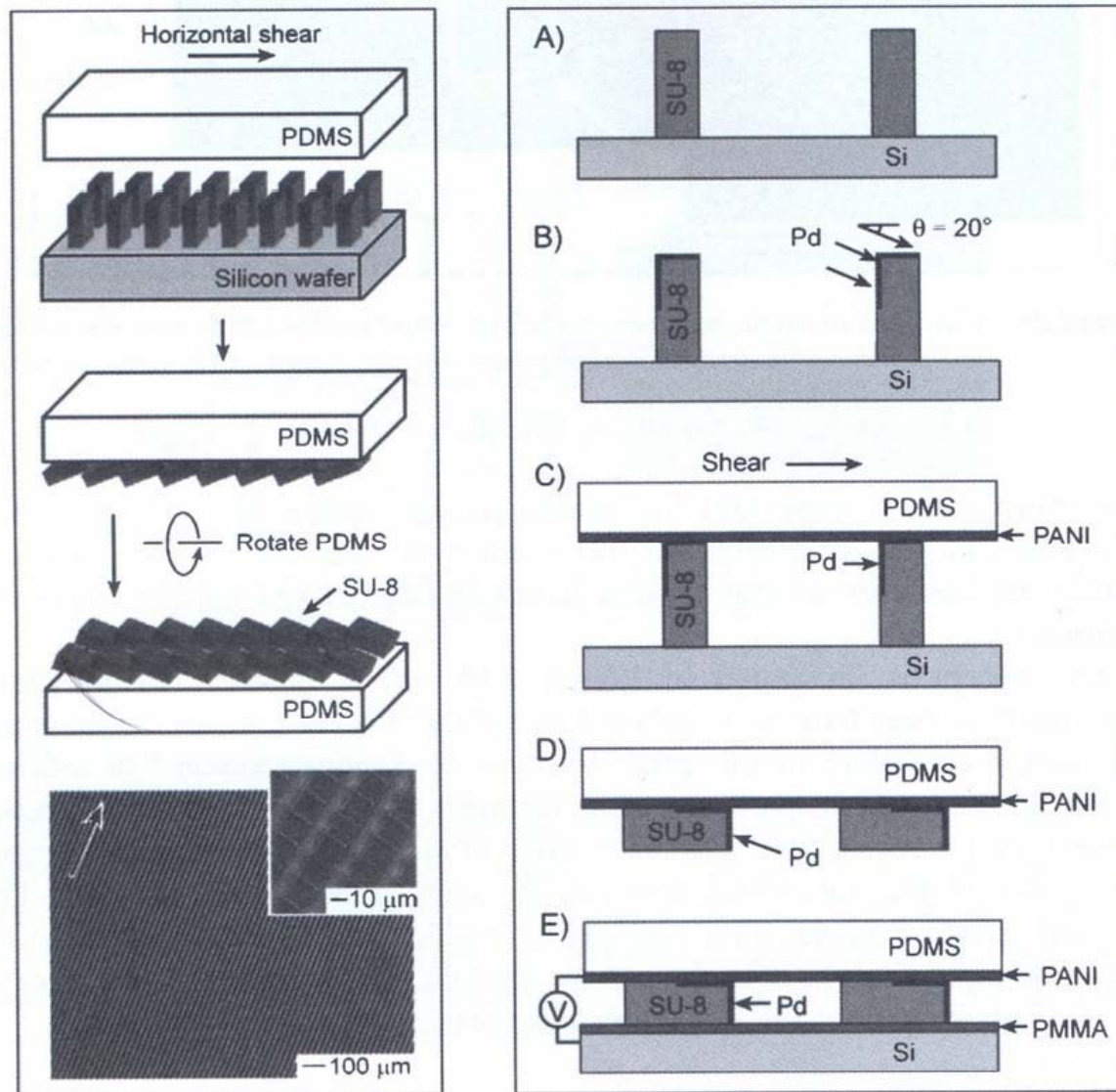


# «Настраиваемая» микроморфология штампа



*Fabrication and operation of a microtunable mold (μTM3) made of PDMS.*

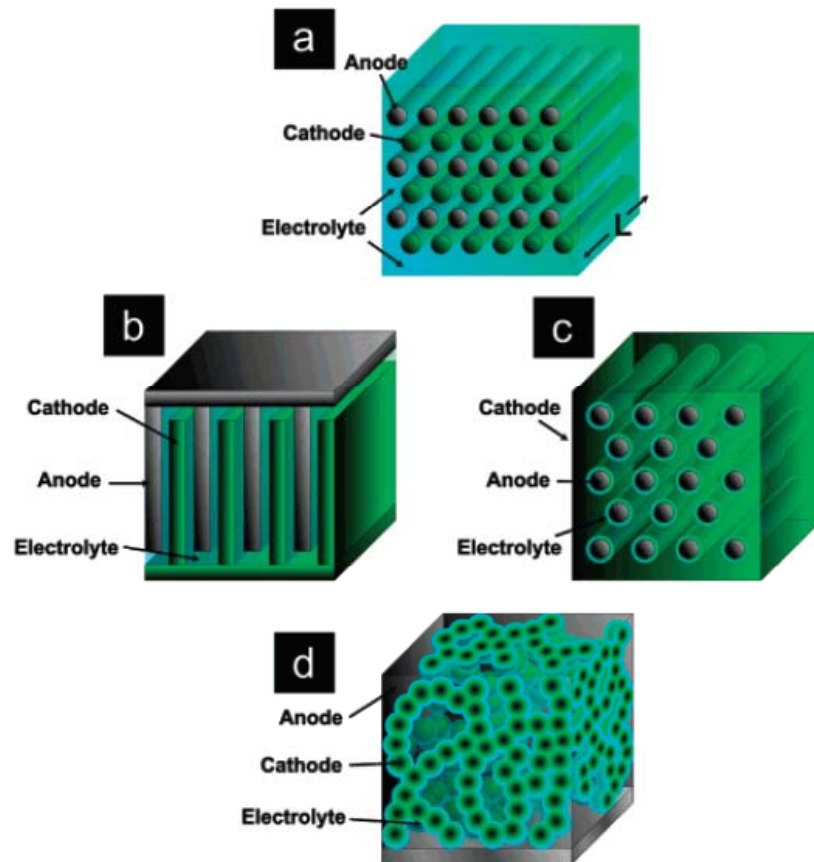
# Деформация наноструктур



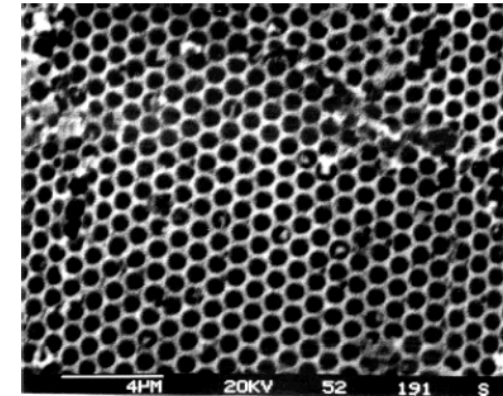
*Application of shear to an array of vertical microstructures causes them to topple like dominos. A metal coating on these structures can be used to transfer a surface charge onto a PMMA film.*



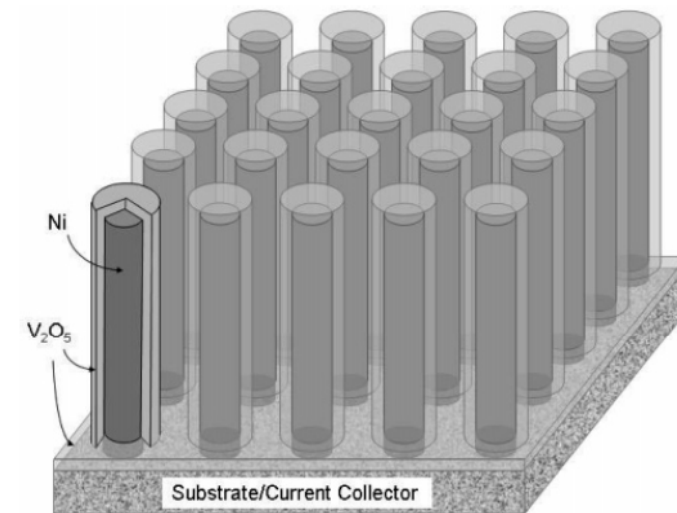
# 3D XNT



**Figure 2.** Examples of prospective 3-D architectures for charge-insertion batteries: (a) array of interdigitated cylindrical cathodes and anodes; (b) interdigitated plate array of cathodes and anodes; (c) rod array of cylindrical anodes coated with a thin layer of ion-conducting dielectric (electrolyte) with the remaining free volume filled with the cathode material; (d) aperiodic “sponge” architectures in which the solid network of the sponge serves as the charge-insertion cathode, which is coated with an ultrathin layer of ion-conducting dielectric (electrolyte), and the remaining free volume is filled with an interpenetrating, continuous anode.



**Figure 12.** Inverse opal of vanadium oxide ambigel. The pores are formed by packing 1- $\mu\text{m}$  styrene beads and infiltrating a vanadium sol. (Reproduced with permission from ref 100. Copyright 2002 The Royal Society of Chemistry.)

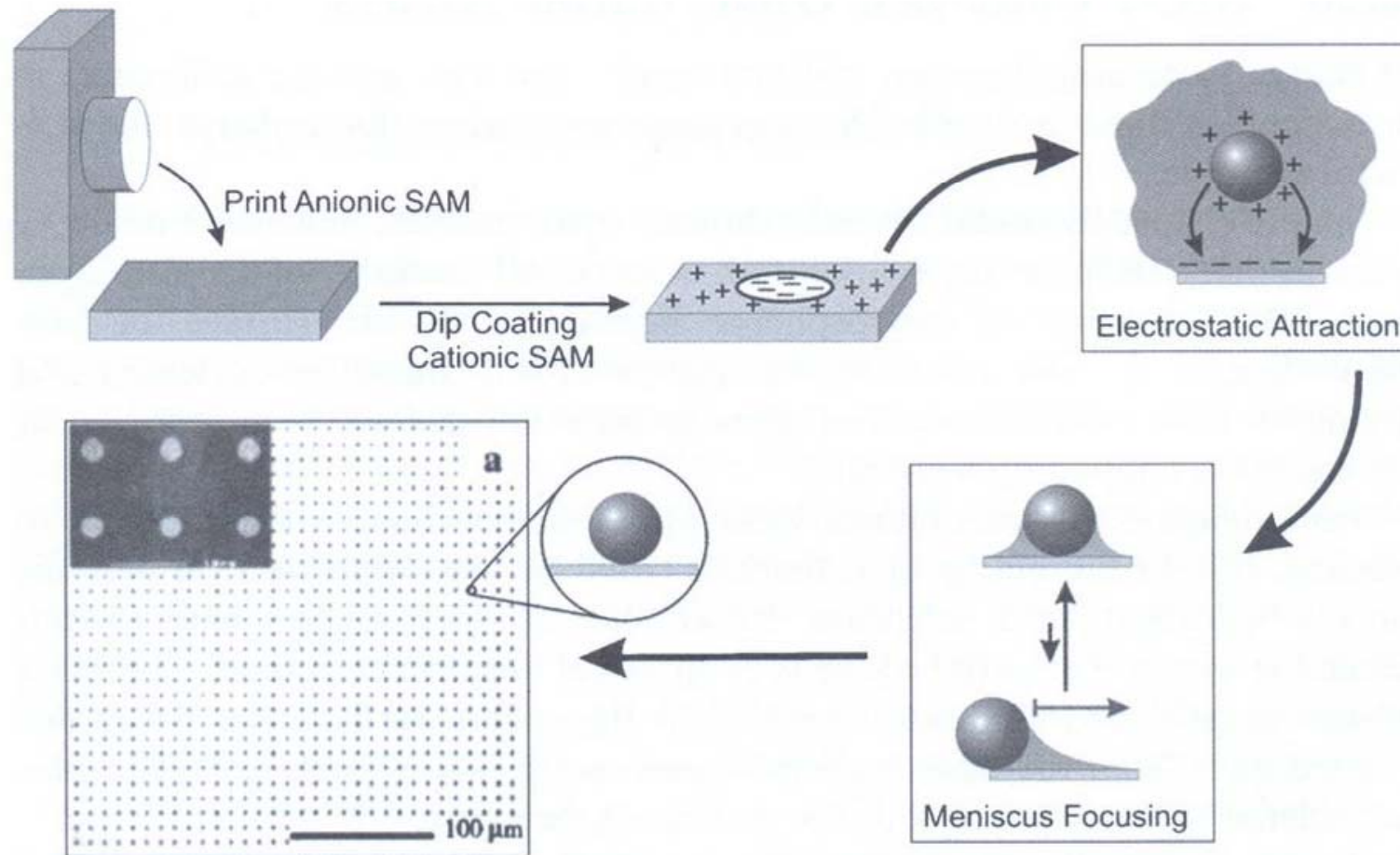


**Figure 1.** Schematic illustration of Ni–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O core shell structure as a capacitor electrode studied in the present investigation for improved performance.

The maximum capacity of Ni–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O core shell nanowire array electrode is calculated as  $x$  in  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  equal to 3.1 based on 40 nm thickness of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O layer. The capacity value with  $x = 3.1$  (465 mAh/g) is higher than that of amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon composite (360 mAh/g).<sup>14</sup> This high capacity might be explained by very short diffusion path in nanocomposite

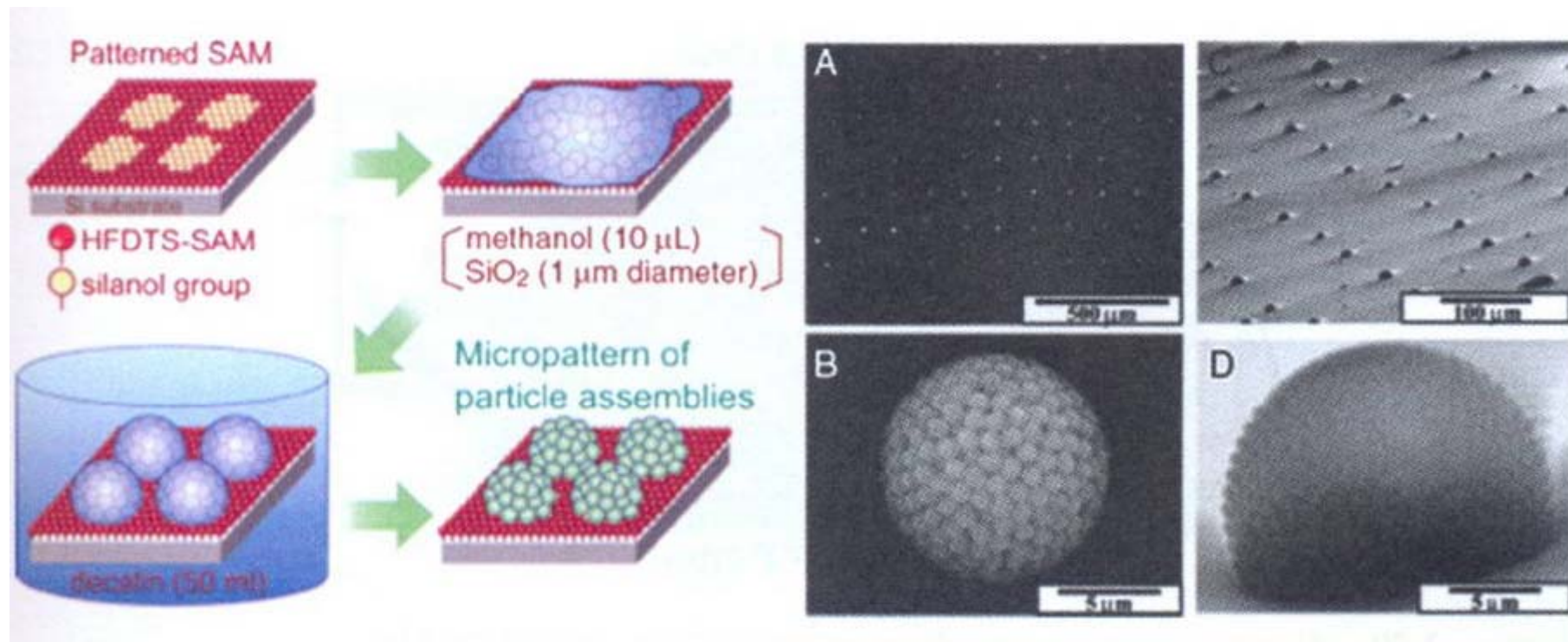


# Фиксация крупных объектов



*Steps in the electrostatic patterning of an array of single microspheres. Anionic patches are printed, followed by modification of the unprinted areas with a cationic SAM. Cationic spheres are attracted to the patches through electrostatic interactions. When the solvent evaporates, the spheres are driven to the center of the patches through minimization of the meniscus area, which minimizes surface energy. The final result is an array of patches bearing single spheres, shown in a light microscopy image and SEM (inset).*

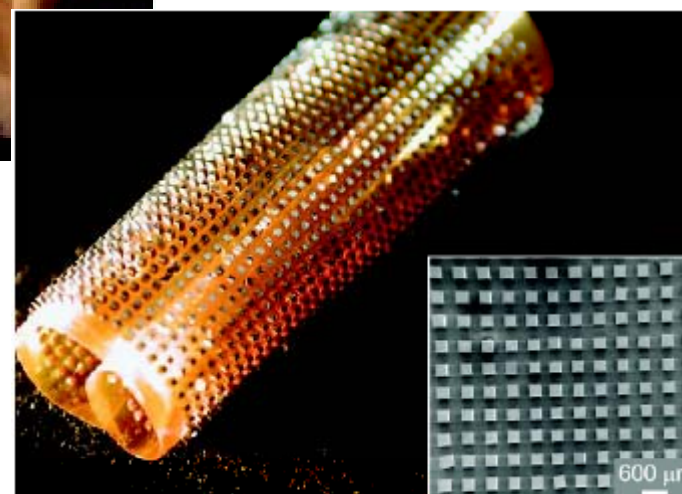
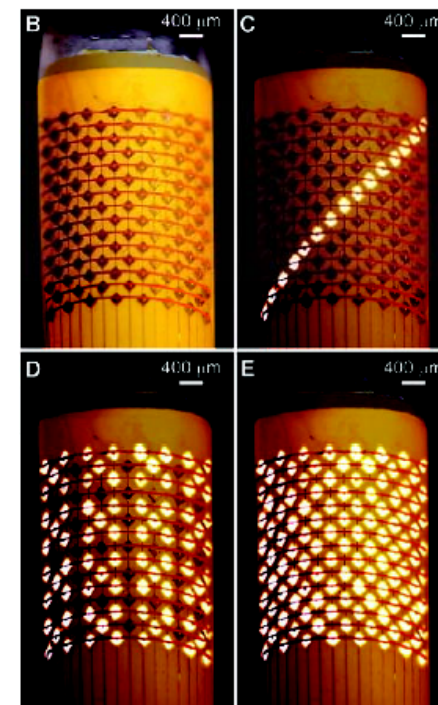
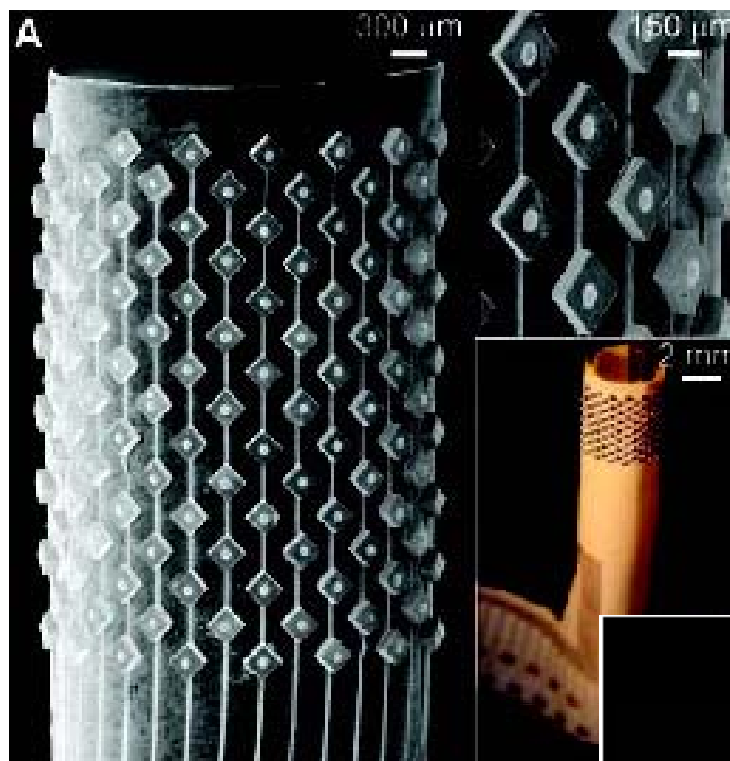
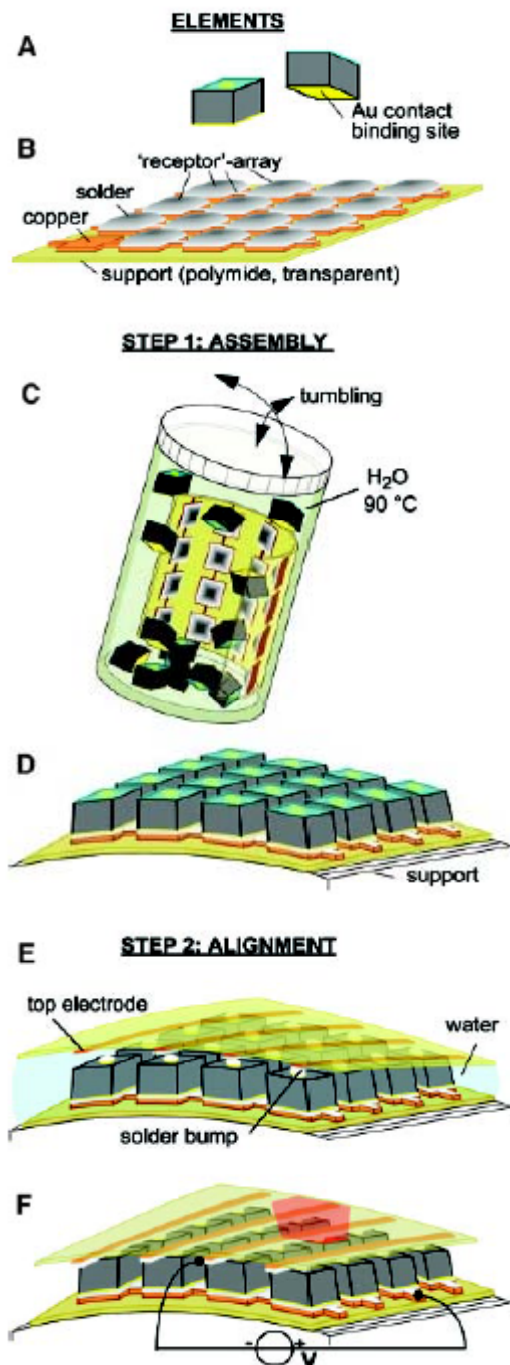
# Фиксация ассоциатов



*Scheme for forming a periodic array of opal marbles on a SAM patterned silicon substrate of hydrophobic and hydrophilic patches and examples obtained experimentally.*



# Дисплей



SCIENCE VOL 296 12 APRIL 2002



# MicroMolding In Capillaries

poly(dimethylsiloxane)

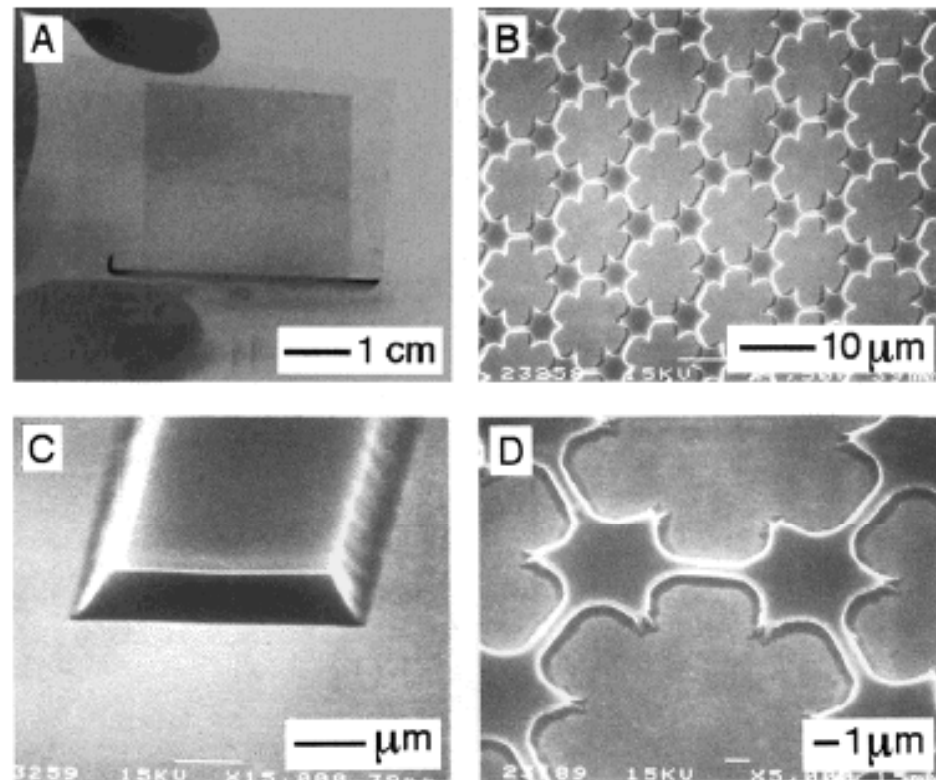
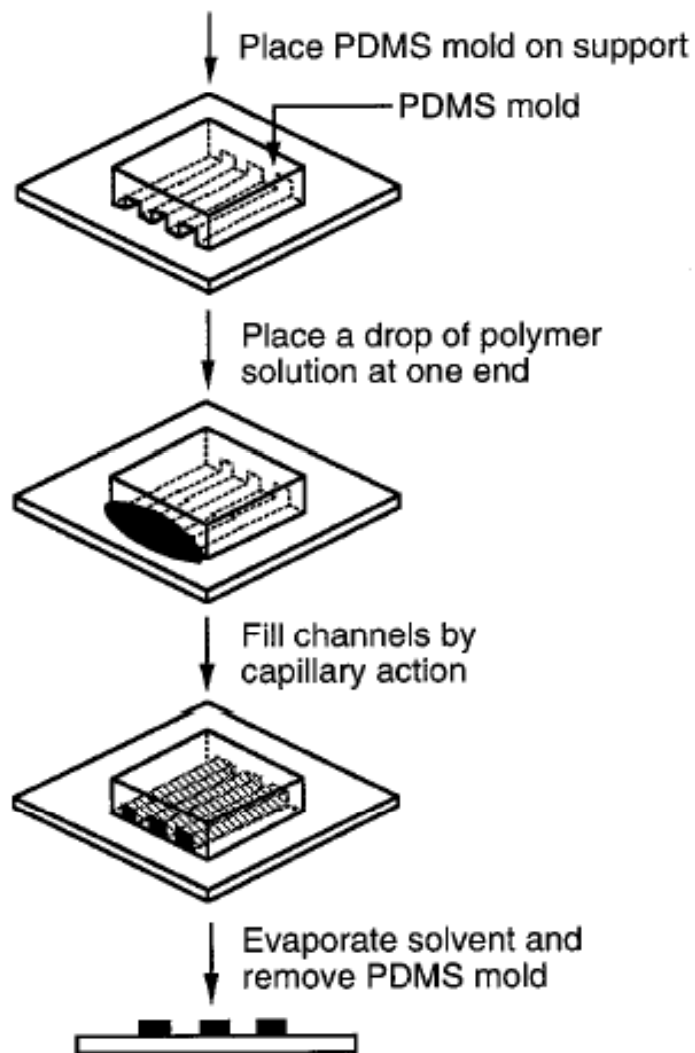
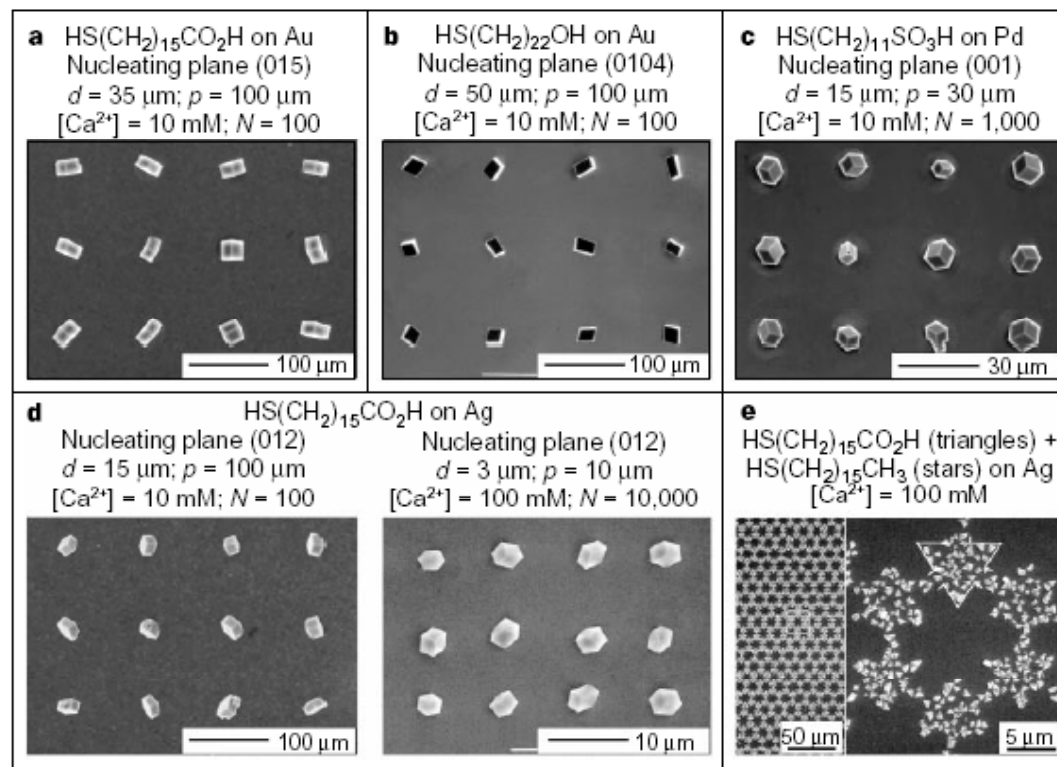
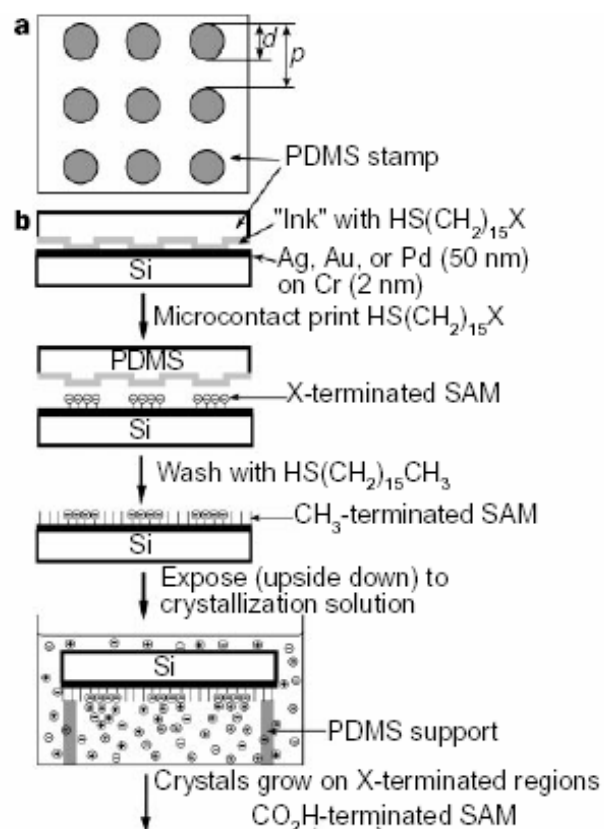


Fig. 2. (A) A photograph of parallel lines (along the vertical direction) of PANI-ES that were fabricated on a polyester film using MIMIC. (B, C, D) SEM images of test structures of PANI-ES that were formed on Si/SiO<sub>2</sub> using MIMIC.

**polyaniline (PANI) – стабильный проводящий полимер**

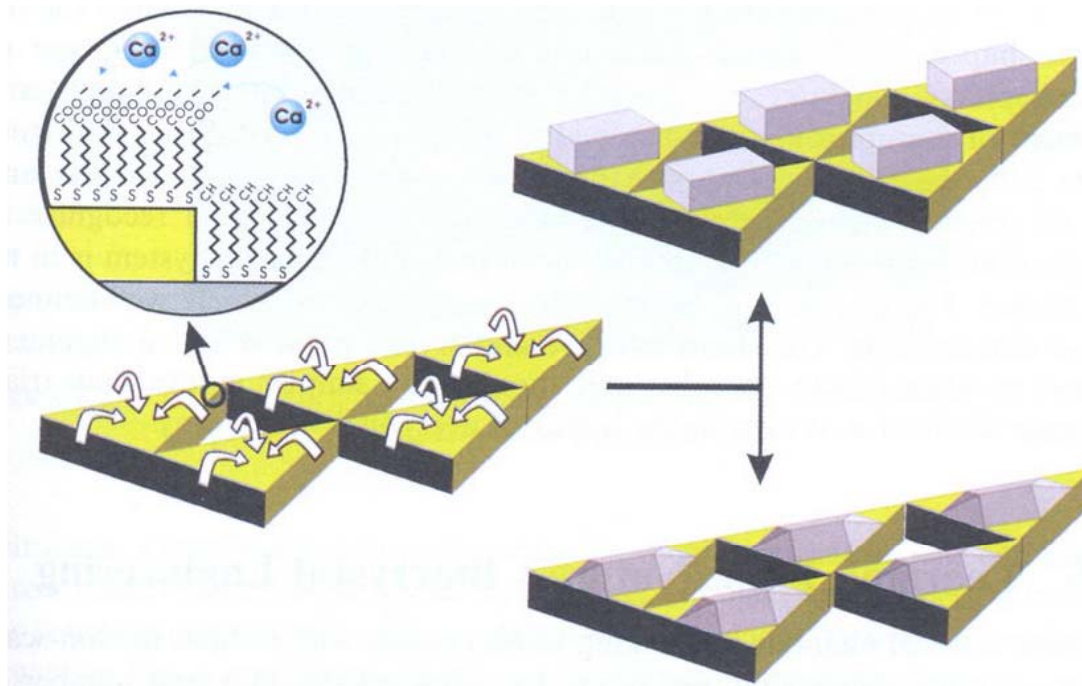
# «Ориентированное» зародышеобразование



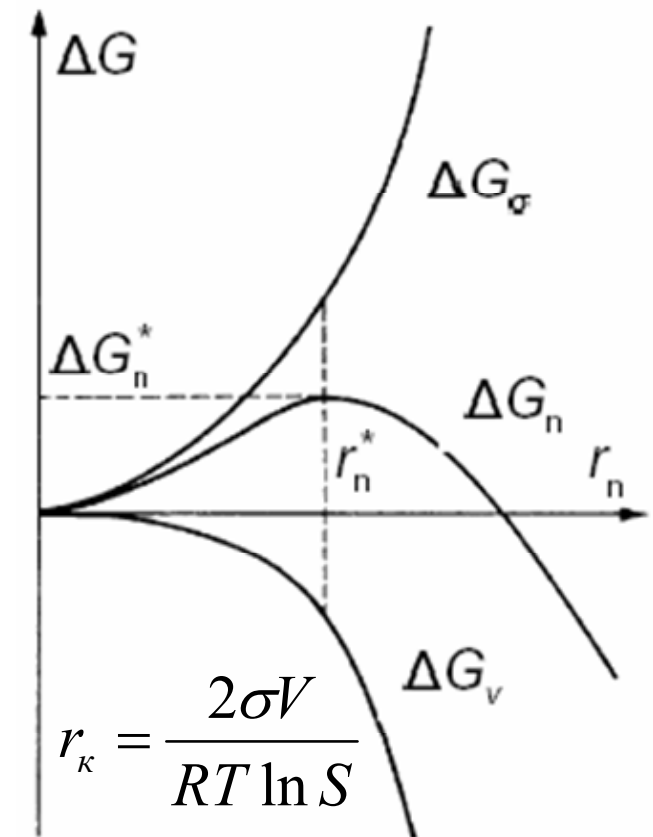
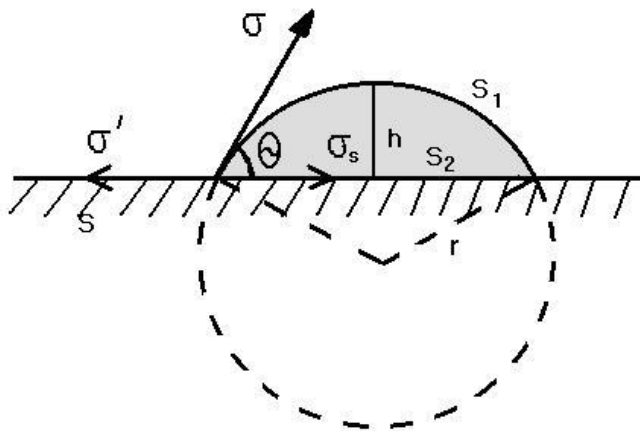
NATURE | VOL 398 | 8 APRIL 1999 | [www.nature.com](http://www.nature.com)

«Двумерный квазикристалл» из упорядоченных органических молекул, иммобилизованных одной из функциональных групп (тиолы, сульфаты, гидроксиды, амины и пр.) на подложке – Изменение свойств поверхности - Контроль ориентации осаждающихся кристаллитов неорганических солей

# Зародышеобразование



*Preferred nucleation of calcium carbonate as well as depletion of neighboring areas leads to crystal growth only on carboxylate-terminated SAM.*



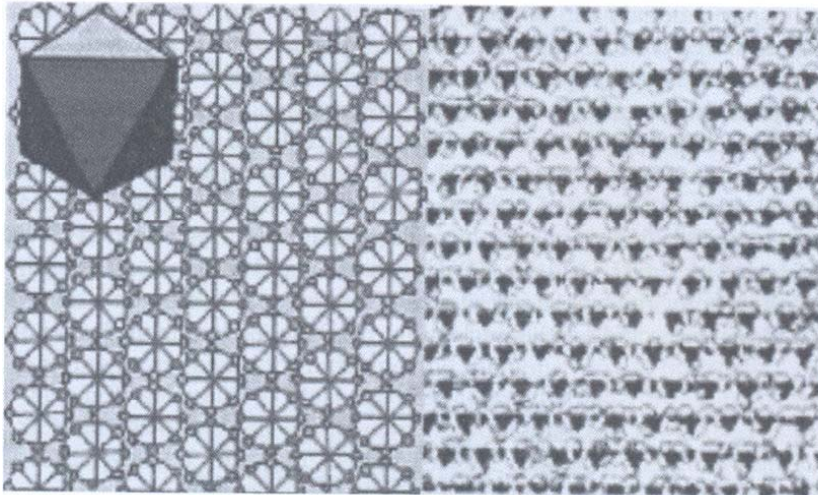
$$r_{\kappa} = \frac{2\sigma V}{RT \ln S}$$

$$\Delta G_n = \Delta G_v + \Delta G_{\sigma} = \frac{4}{3} \pi r_n^3 \Delta g / v + 4 \pi r_n^2 \sigma$$

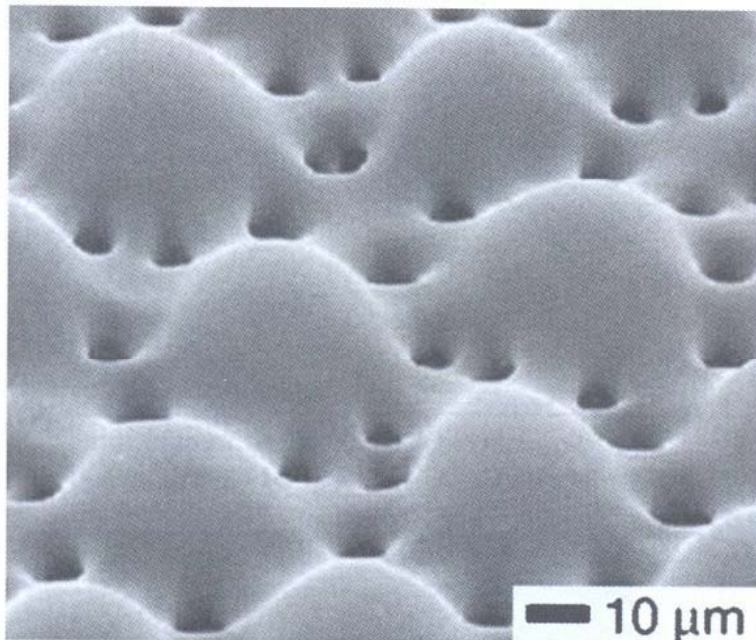
$\Delta g$  – разность молярных свободных энергий фаз,  
 $v$  – молярный объем кристалла,  
 $\sigma$  – удельная поверхностная энергия  
 $\Delta G_n$  – энергия образования зародыша,  
 $r_n^*$  – радиус критического зародыша



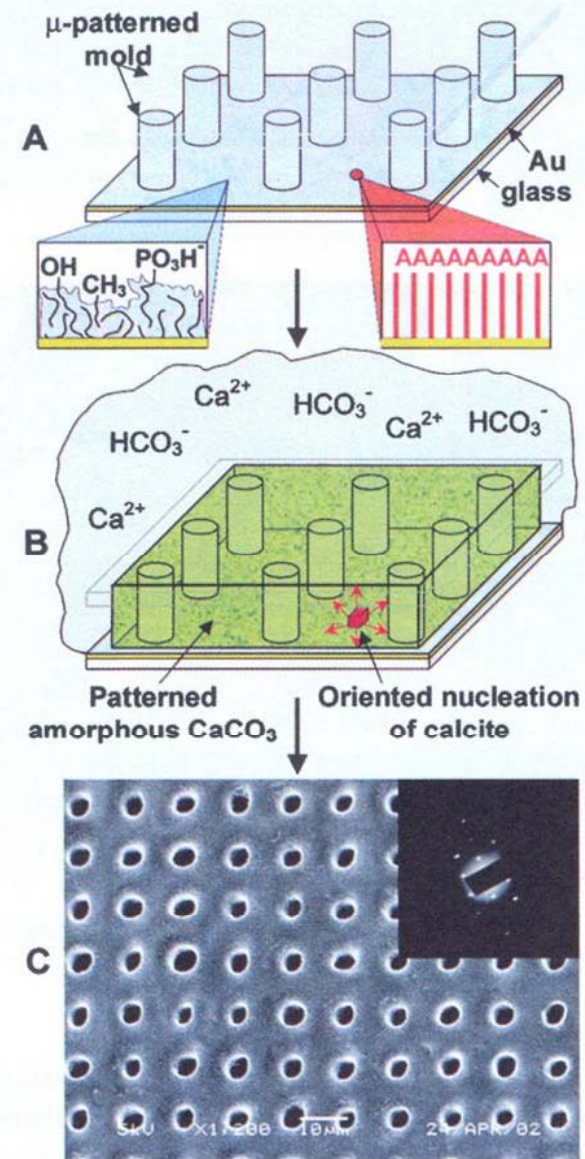
# Биомиметика



*Schematic (left) and SEM image (right) of preformed mesoporous silica octahedral morphology crystals organized on patterned, well-defined patches.*



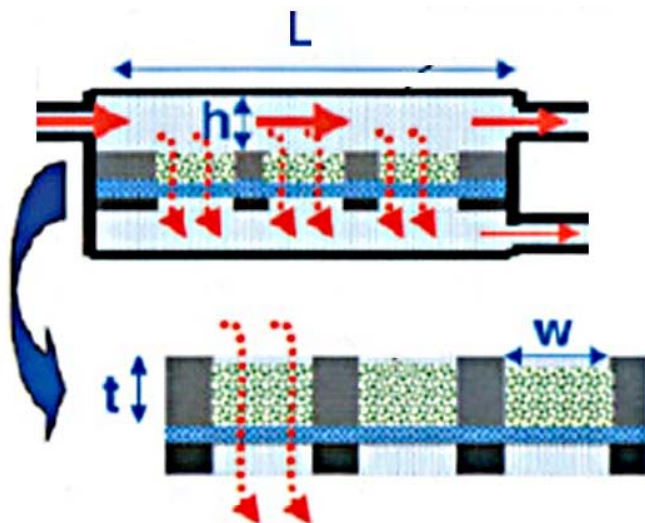
*Ornate optically functional microstructure of a brittlestar.*



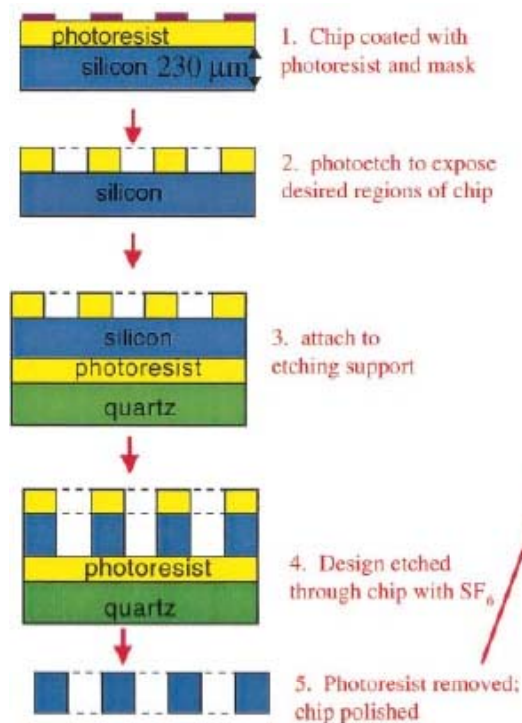
*(a, b) Steps in the formation of a patterned calcite single crystal. (c) SEM image of a calcite single crystal with circular pores.*

# Создание “внешних” ткане-инженерных конструкций

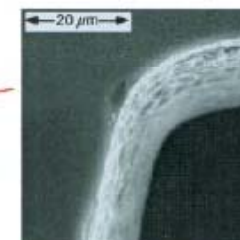
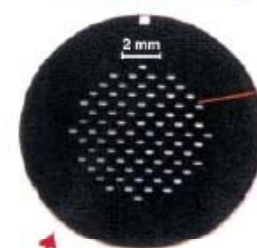
## Действующая перфузионная модель печени



Перфузируемый элемент:  
 $L=4000 \text{ мкм}$ ;  $h=805 \text{ мкм}$   
 $t=235 \text{ мкм}$ ;  $W=300 \text{ мкм}$

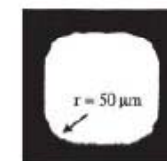


finished chip

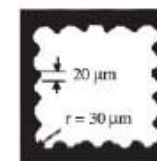


single channel edge

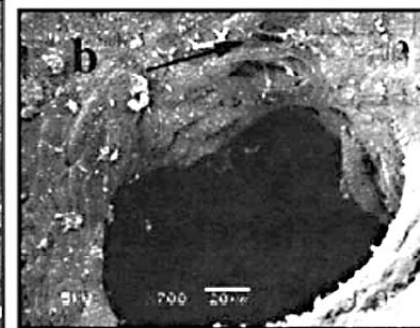
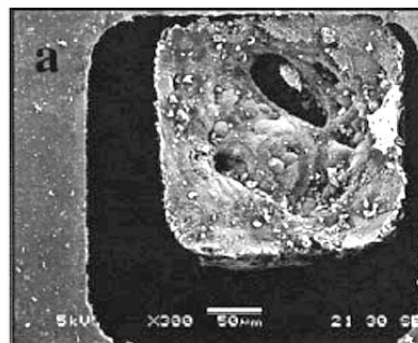
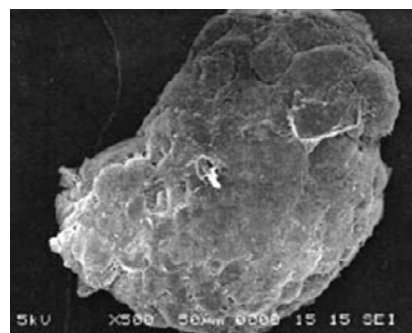
Channel Geometries



simple

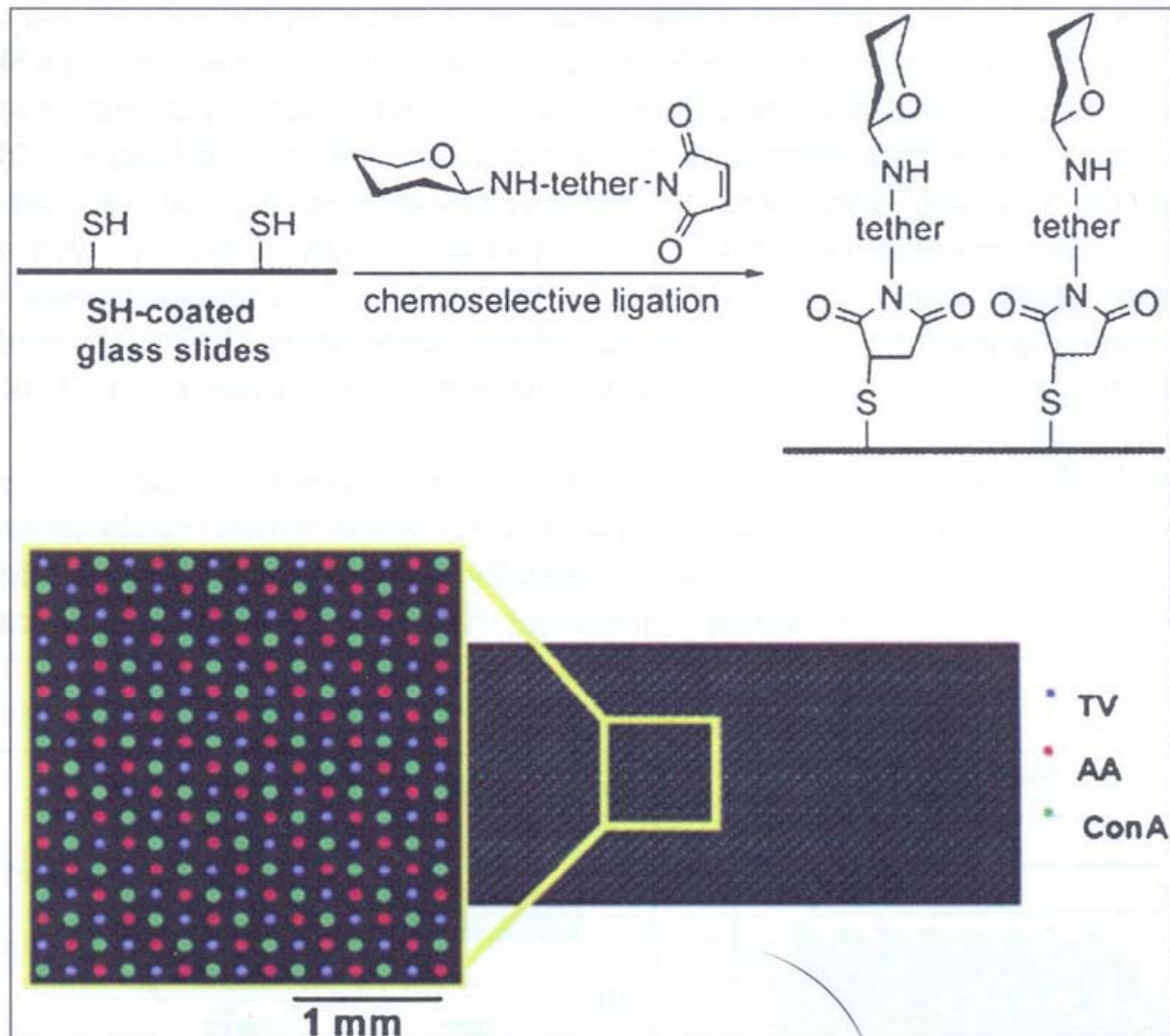


complex





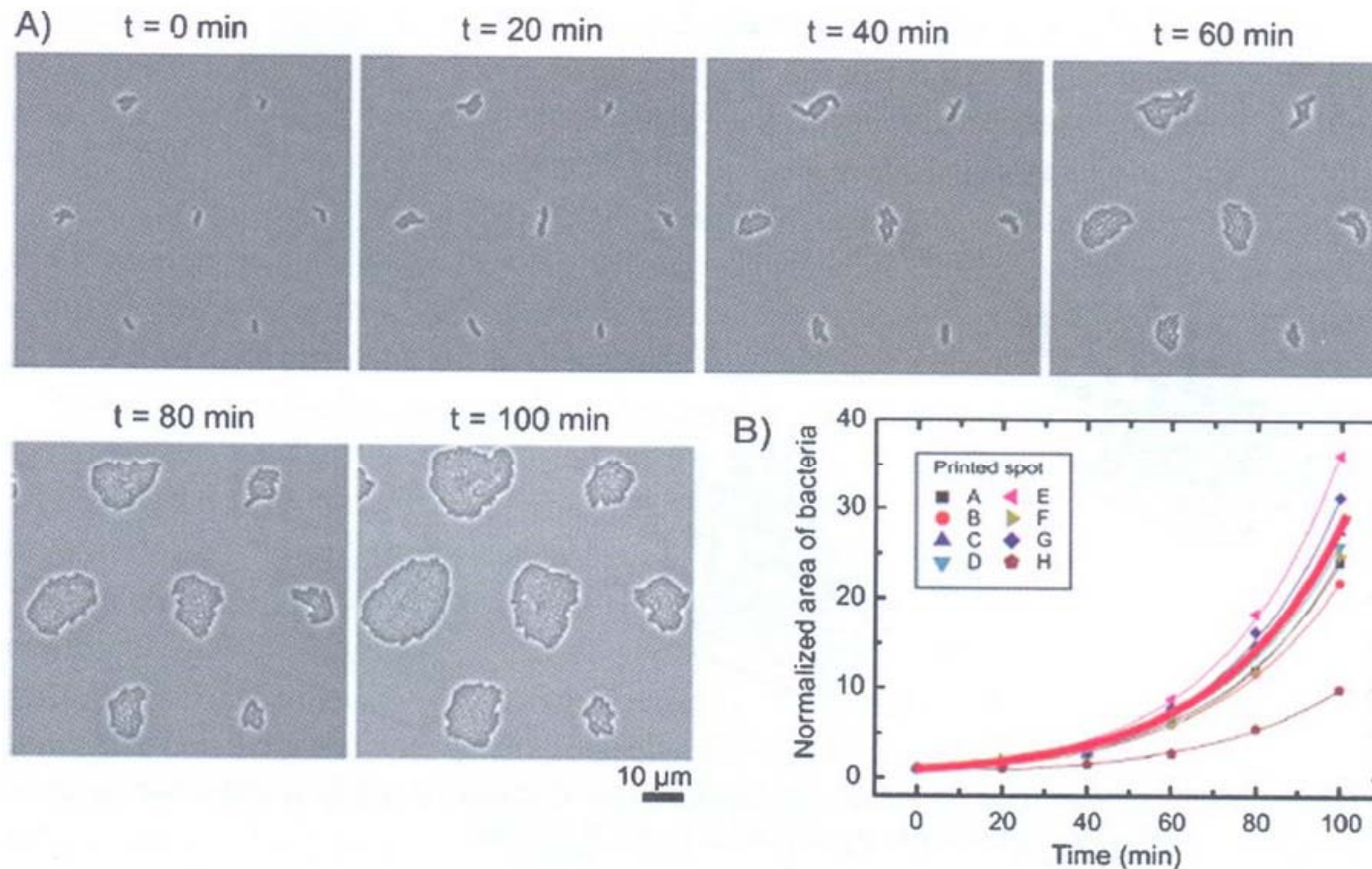
# Биочипы



*Chemical reactions resulting in surface-bound carbohydrate monolayers. The bottom shows an array of carbohydrate patches, which can be used for testing biological functions.*



# Печать бактериями



*Spatio-temporal behaviour of a microcontact printed hexagonal pattern of E. coli and their exponential growth kinetics.*

**Выращивание органов из колоний клеток...**



## Клеточные технологии в современной кардиологии

|   | МЕТОД   | ПРЕИМУЩЕСТВА   | НЕДОСТАТКИ  |
|---|---|--|---|
|    | <b>Инъекция клеток</b><br>Стволовые клетки или их предшественники вводят в пораженную ткань через катетер или инъецируют.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Легкость введения</li> <li>■ Инъецированные клетки могут запустить процесс образования внеклеточного матрикса и кровеносных сосудов.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Низкая выживаемость</li> <li>■ Клетки не образуют новых функциональных кардиомиоцитов.</li> </ul>                              |
|    | <b>Культивируемая ткань</b><br>Выращивают тонкие слои кардиомиоцитов, накладывают друг на друга и имплантируют хирургическим путем.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Относительная простота выращивания в лаборатории</li> <li>■ Большая стабильность, чем в первом случае.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Слои не васкуляризованы, поэтому имплантировать можно только небольшие тонкие лоскуты</li> <li>■ Непрочность слоев.</li> </ul> |
|   | <b>Пористые каркасы</b><br>Клетки размещают в трехмерном каркасе, изготовленном из природного или синтетического полимера, культивируют их в биореакторе и имплантируют хирургическим путем.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Каркас структурирует образующуюся клеточную массу и создает условия для васкуляризации</li> <li>■ В каркас могут быть введены вещества, ускоряющие рост кровеносных сосудов.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Между имплантацией и васкуляризацией проходит много времени, что может привести к гибели клеток.</li> </ul>                    |
|  | <b>Трехмерная «клеточная печать»</b><br>С помощью устройства, напоминающего головку струйного принтера, наносят слои клеток, суспендированных в гидрогеле, в желаемой конфигурации, культивируют и имплантируют химическим методом. | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Возможность правильного расположения клеток разных типов</li> <li>■ Клетки свободны в своем движении и могут самоорганизовываться.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Пройдена только первая стадия испытаний на функциональность <i>in vivo</i>.</li> </ul>   |
|  | <b>Инъецируемые каркасы</b><br>Полимерные гидрогели, содержащие клеточные суспензии или нет, вводят в область инфаркта с помощью катетера или инъецируют.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Простота введения</li> <li>■ Может облегчить регенерацию, временно заменив внеклеточный матрикс.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Недостаточный контроль за процессом формирования ткани.</li> </ul>   |

# Основное

1. «Мягкая литография» - комплексный и универсальный метод получения сложных, в том числе иерархических, структур на субмикро - и микроуровне
2. Метод сочетает в себе подходы самосборки (монослои), контактной микропечати (PDMS-штампы) и лишен недостатков обычной литографии («оптические» ограничения), при этом он является воспроизводимым и масштабируемым
3. Использование самособирающихся слоев (SAM) позволяет в широких пределах изменять свойства поверхности, в том числе с использованием фотохимических, электрохимических, магнетохимических и др. воздействий.