

Классификация методов синтеза наноматериалов

Важнейшие условия синтеза наночастиц

- Неравновесность систем
- Высокая химическая однородность
- Монодисперсность

Физические методы синтеза

Газофазный синтез

- Газофазный синтез представляет собой метод, основанный на испарении металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или непосредственно на ней.

Газофазный метод активно используется при получении нанотрубок и фуллеренов. Для синтеза углеродных наноструктур применяют самые разнообразные модификации газофазного синтеза, включая испарение в дуговом разряде, лазерное или плазменное испарение, а также метод каталитического разложения углеводородов.

Размер и фазовый состав получаемых наночастиц определяются как температурой синтеза, так и скоростью подачи прекурсора и расходом газа-носителя (рис. 4.2)

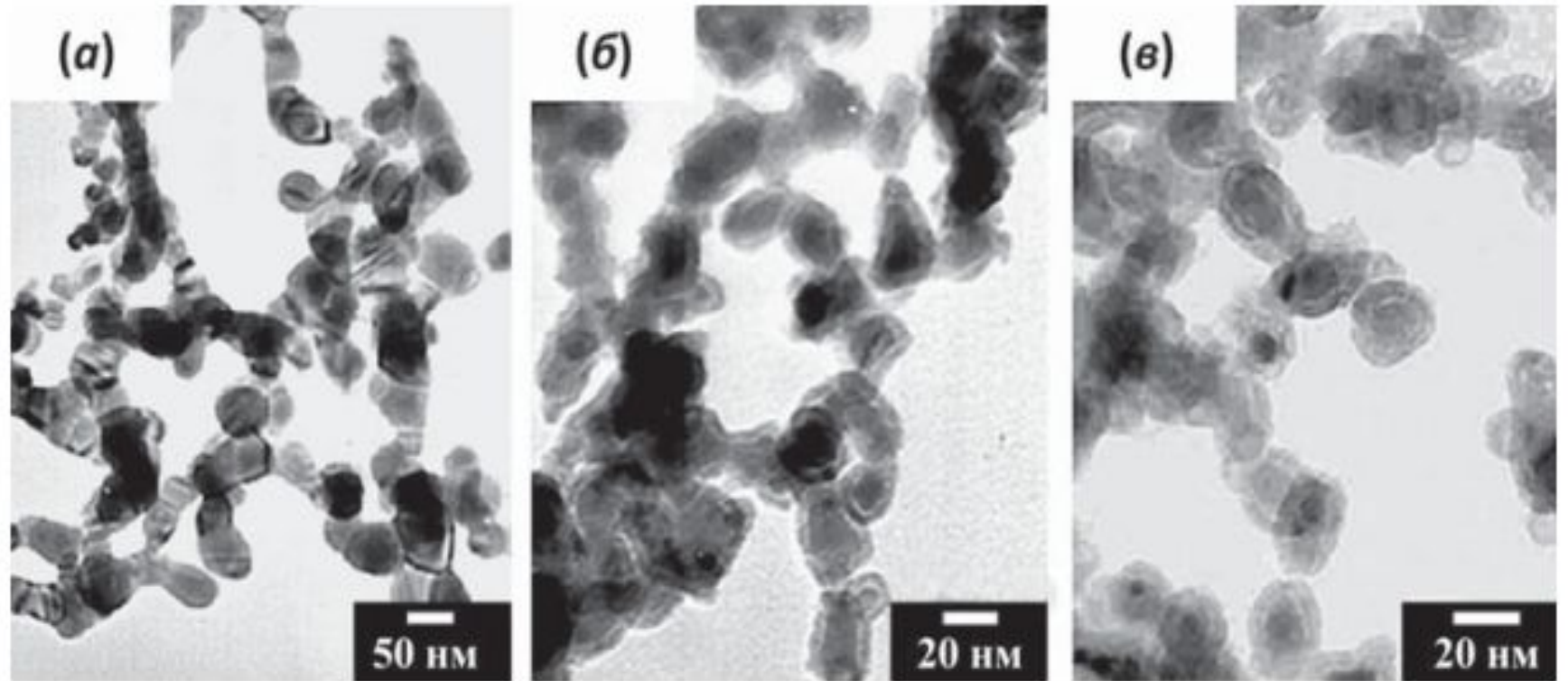


Рис. 4.2. Микрофотографии наночастиц, полученных парофазным разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$. а) расход газа $Q=400\text{ см}^3/\text{мин}$, Fe_3C ; б) $Q=1600\text{ см}^3/\text{мин}$, $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$; в) $Q=4000\text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}$

Механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв

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

Механическое истирание рассматривают как наиболее производительный способ получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов.

Для размола и механохимического синтеза применяют барабанные, роликовые, планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Все схемы мельниц основаны на создании кратковременных ударных воздействий на частицы порошка, причем в качестве активных тел могут служить как керамические барабаны, ролики, шары или комплиментарные керамические изделия сложной формы, так и сами частицы порошка. Средний размер получаемых частиц в порошках после помола обычно варьируется от 5 до 200 нм.

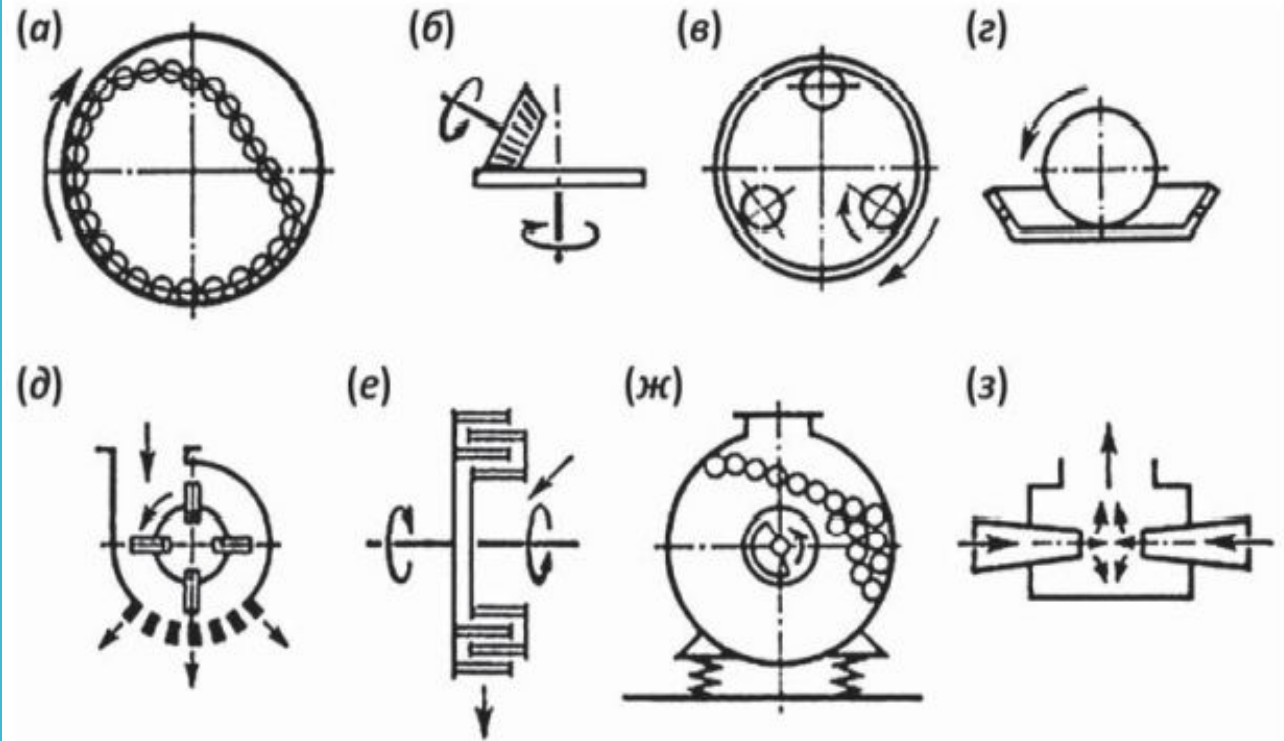


Рис. 4.3. Схемы мельниц: а) барабанная, б) роликовая, в) планетарная, г) бегуны, д) молотковая, е) пальцевой дезинтегратор, ж) вибрационная, з) струйная

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

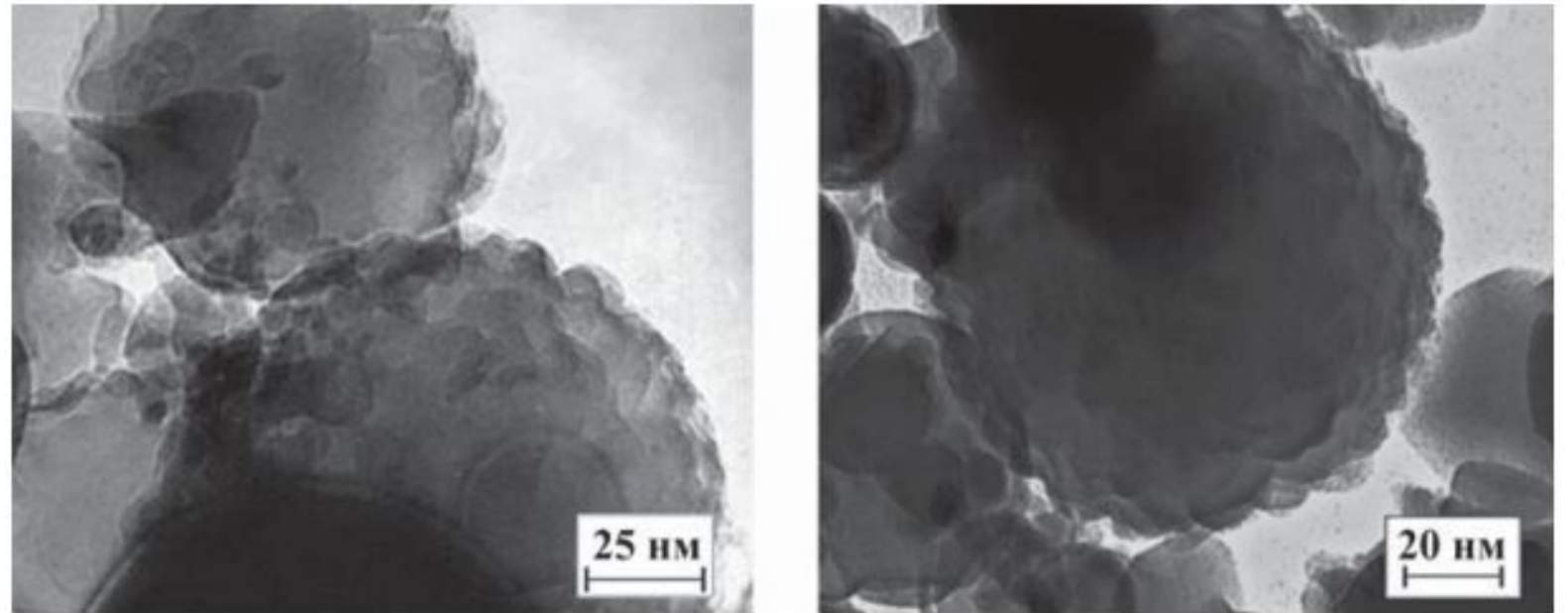


Рис. 4.4. Микрофотографии наночастиц алюминия с блочной структурой, полученных электрическим взрывом в охлажденном газе

Химические методы синтеза

Золь-гель метод

- Традиционно под золь-гель методом понимают совокупность стадий, включающую приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Однако в последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий. При образовании золь-гелей распределение наночастиц по размерам определяется продолжительностью образования зародышей. Как правило, размер нанокристаллов возрастает с увеличением продолжительности реакции (поскольку к поверхности нанокристалла поступает больше вещества) и с повышением температуры (возрастает скорость роста существующих зародышей).

Золь-гель метод

- Популярность классического варианта золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие, как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол, керамик и т.д. Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала.

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

- В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении и возможность последующей кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы. Выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие, как толуол, бензол, спирт и т.д. Практически метод реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Гидротермальный синтез проводится, как правило, при температурах 100-370 °C

Методы сольвотермального синтеза и синтеза в сверхкритических условиях позволяют получать самые разные типы наноструктур (рис. 4.5), начиная от простых веществ (Ge, Si), оксидов и халькогенидов, таких, как SiO_2 , TiO_2 , ZnO , PbS , ZnS , CdS , и заканчивая сложными соединениями ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, LaMnO_3 , и т.д.) и сложными наноструктурами (цеолиты, мезопористый диоксид кремния и диоксид титана, разд. 4.5.1.1 и 4.5.2.1).

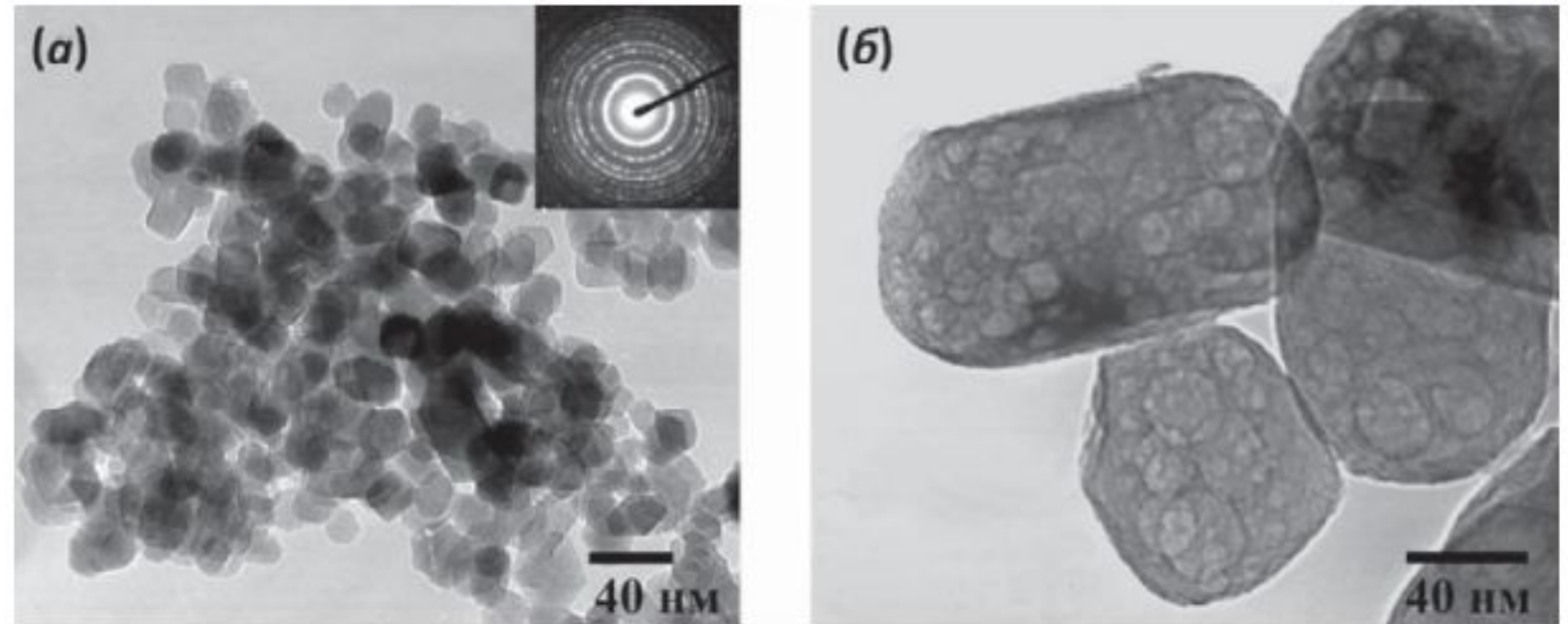


Рис. 4.5. Микрофотографии нанокompозита ZnO/TiO_2 , полученного золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой (а), и мезопористого TiO_2 , полученного гидротермальным синтезом при температуре 250°C (б)

Коллоидные нанореактор ы

- Коллоидные системы можно назвать прямыми предшественниками наносистем. Именно коллоидные растворы наночастиц (например, коллоидные растворы золота – т.н. пурпурное золото) были первыми известными человеку наноструктурами. Они применялись в технологии задолго до открытия поверхностноактивных веществ – основных стабилизаторов коллоидных растворов.

В качестве коллоидных нанореакторов наиболее часто используют обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра–Блоджетт, микроэмульсии и т.д.

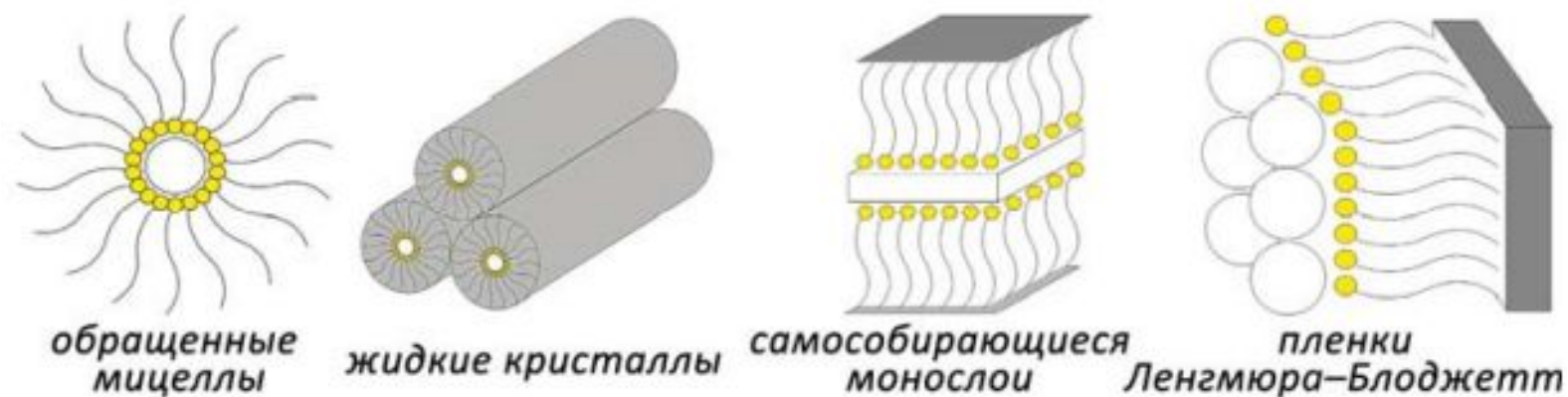


Рис. 4.6. Типы наиболее часто используемых нанореакторов

Мицеллы. Типы мицеллярных систем

- Наиболее часто встречаются коллоидные нанореакторы, формирующиеся благодаря лиофильно/лиофобным (или гидрофильно/гидрофобным) взаимодействиям.
- Самыми яркими амфифильными свойствами обладают молекулы и ионы поверхностно-активных веществ (ПАВ). На одном конце молекулы ПАВ располагаются отрицательно ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, $-\text{COO}^-$) или положительно ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$) заряженные группы, а на другом – длинный неполярный углеводородный радикал.
- Попадая в воду, молекулы ПАВ прежде всего заполняют ее поверхность, образуя мономолекулярную пленку. В пленке полярная часть молекулы оказывается погружена в воду, а неполярный гидрофобный радикал находится в воздухе, что приводит к понижению поверхностного натяжения воды (отсюда происходит термин «поверхностно-активные вещества»).

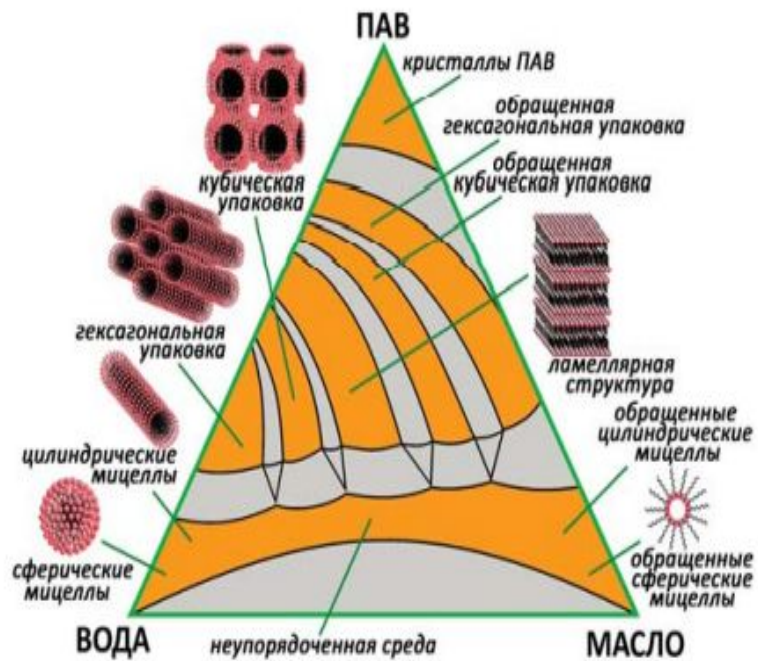


Рис. 4.8. Схематическая фазовая диаграмма системы ПАВ-масло-вода, иллюстрирующая различные варианты упаковки молекул ПАВ в зависимости от концентрации компонентов

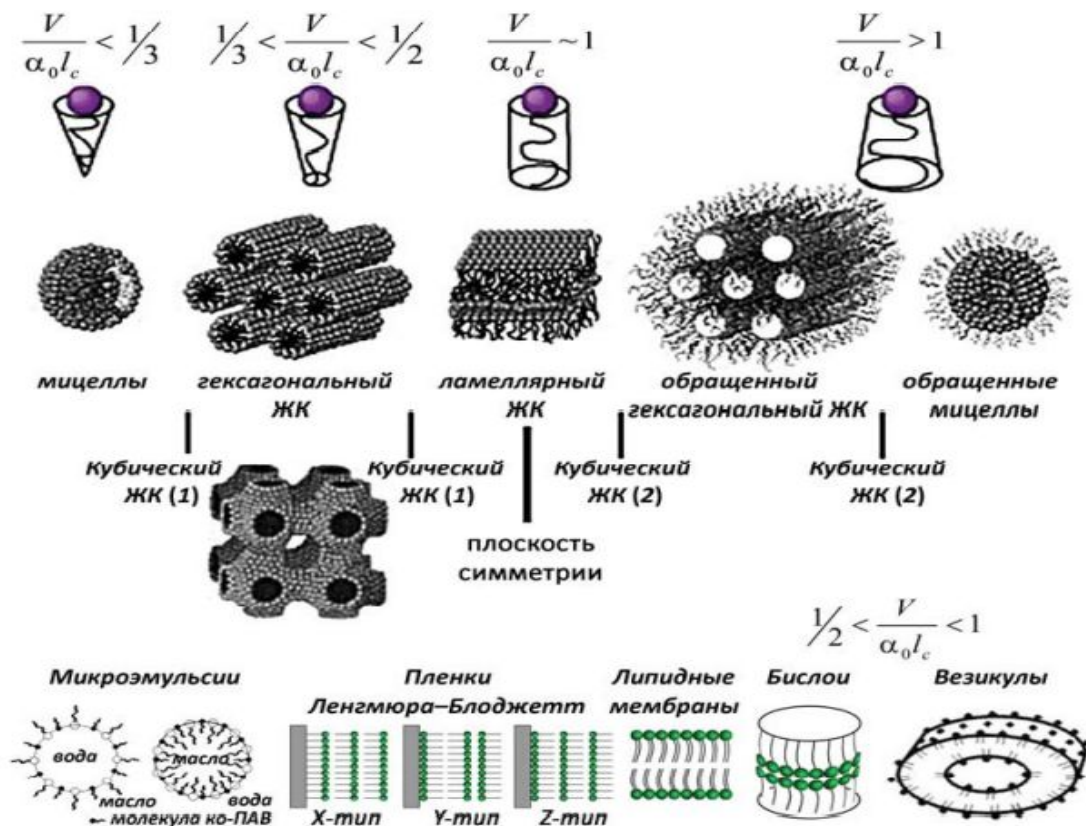


Рис. 4.7. Основные типы мицеллярных систем, образуемых поверхностно-активными веществами в зависимости от структуры и геометрии молекул ПАВ в растворителях

При увеличении концентрации ПАВ мицеллы могут деформироваться и приобретать несферическую форму (рис. 4.7 и 4.8). Структура мицелл может быть определена из геометрических параметров молекул ПАВ, таких, как площадь сечения гидрофильного конца α_0 , объем V и максимальная длина l_c с алкильного окончания.

Синтез в обращенных мицеллах

- Для химического синтеза наночастиц обычно применяют не прямые, а обращенные мицеллы. В первую очередь это связано с природой получаемых наночастиц. Так, подавляющее большинство функциональных материалов представлено металлическими, ионными, полярными или поляризуемыми соединениями, хорошо сольватируемыми водой.
- В целом методы синтеза наночастиц с использованием обращенных мицелл могут быть разделены на две группы. Первая из них основана на смешении двух типов обращенных мицелл, содержащих необходимые реагенты. Из-за коалесценции обращенных мицелл происходит обмен материала в каплях, реакция и образование наночастиц в ядрах мицелл.
- В основе второго метода лежит реакция между веществом, растворенным в лиофильной среде, и веществом, заключенным в обращенной мицелле.

Контроль морфологии наноструктур

- Напомним, что свойства веществ в нанокристаллическом состоянии во многом определяются размерным фактором, то есть пространственным ограничением электронной плотности физической поверхностью кристаллита.
- При формировании наночастиц в обращенных мицеллах каждой концентрации реагентов и, соответственно, степени пересыщения образовавшегося продукта (мономера) соответствует определенный критический размер наночастиц. С термодинамической точки зрения при этом размере частицы в растворе находятся в "седловинной точке" фазовой кривой. Все кристаллы, имеющие меньший размер, будут растворяться. Зародыши крупнее критического размера будут по мере роста уменьшать свободную энергию и формировать устойчивые частицы.

Поскольку скорость роста частиц зависит от их размера и уменьшается по мере приближения к равновесному значению, то возможна фокусировка распределения частиц по размерам при достаточной степени пересыщения раствора.

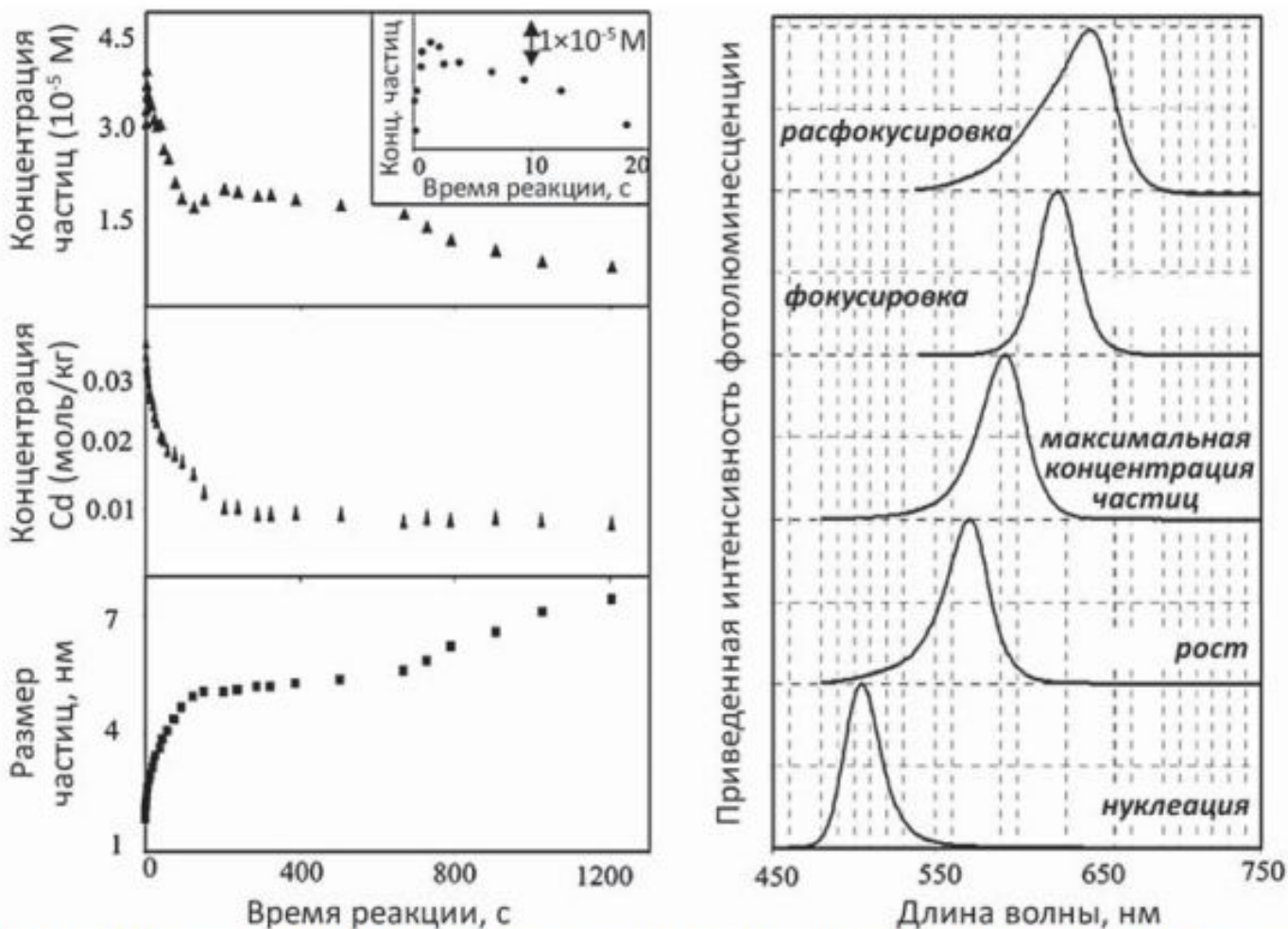


Рис. 4.11. Временная эволюция размера, концентрации нанокристаллов CdSe и мономера Cd в растворе во время реакции. Справа – временная эволюция спектра фотолюминесценции нанокристаллов CdSe, отражающая распределение частиц по размерам

Рассмотрим в качестве примера рост нанокристаллов CdSe. При низких концентрациях мономера или большой продолжительности роста все нанокристаллы растут в форме, обеспечивающей минимальную свободную энергию, т.е. в форме сфер. С другой стороны, средняя концентрация мономера позволяет получать анизотропные сильно вытянутые эллипсоидальные частицы. При высокой концентрации мономера образуются палочки и протяженные структуры. Если концентрация мономера в растворе очень высока, то раствор обеспечен существенным количеством мономера для каждого направления роста в структуре сфалерита, и в результате получают наночастицы, имеющие форму тетрапода

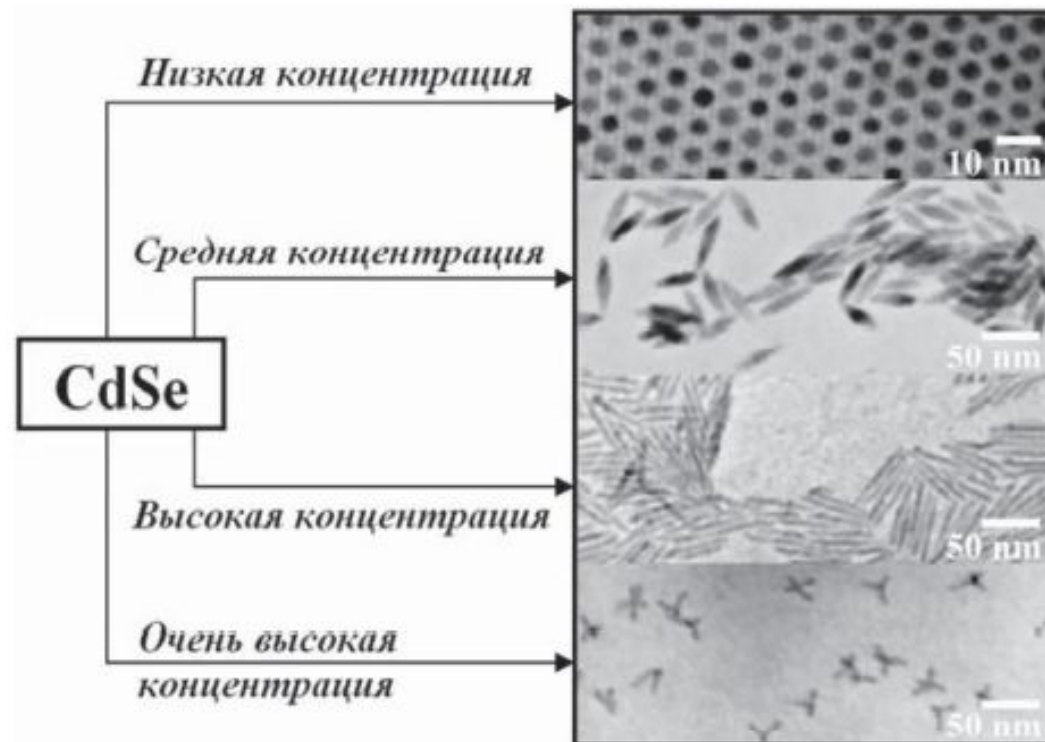


Рис. 4.12. Условия роста нанокристаллов различной формы

Синтез в микроэмульсиях

- Микроэмульсии – термодинамически относительно устойчивые, изотропные жидкие коллоидные системы, образующиеся самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (например, вода и масло) и стабилизированные межфазной пленкой поверхностно-активного вещества. От обращенных мицелл микроэмульсии отличаются большим размером капель (диаметр которых может достигать 100 нм).
- Наиболее простой подход к синтезу наночастиц в микроэмульсиях заключается в диспергировании водной фазы, содержащей невзаимодействующие при обычных условиях реагенты, в неполярной жидкости, содержащей ПАВ, до получения стабильной эмульсии.

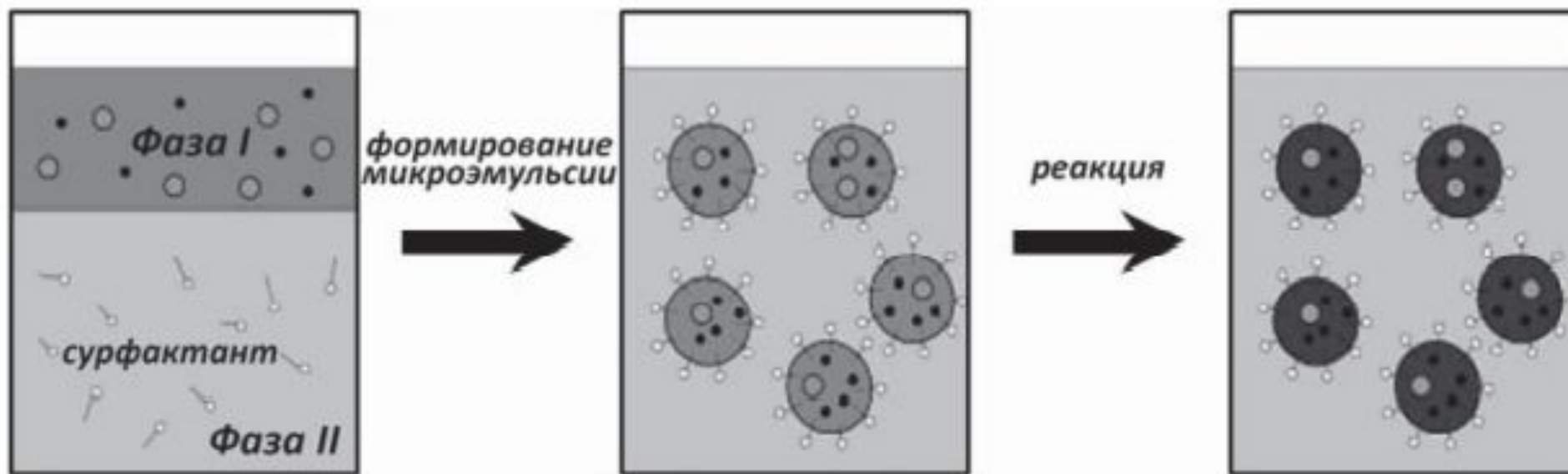


Рис. 4.15. Принцип синтеза наночастиц в микроэмульсиях

Скорость взаимодействия реагентов и размер образующихся частиц определяются частотой столкновения и вероятностью коалесценции микрокапель. Частота столкновения капель, в свою очередь, зависит от скорости диффузии диспергированной фазы в углеводородной среде, тогда как процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности.

Миниэмульсии

- Нередко синтез наночастиц проводят в обращенных миниэмульсиях – квазиустойчивых гетерофазных системах, представляющих собой капли водной фазы, диспергированные в неполярной жидкой (дисперсионной) среде. Для получения стабильных миниэмульсий необходимо избегать деградации системы, которая может произойти в результате диффузии и коалесценции капель с последующим расслоением системы.
- Для получения стабильных миниэмульсий обычно используют ультразвуковое разбиение системы «масло-вода»

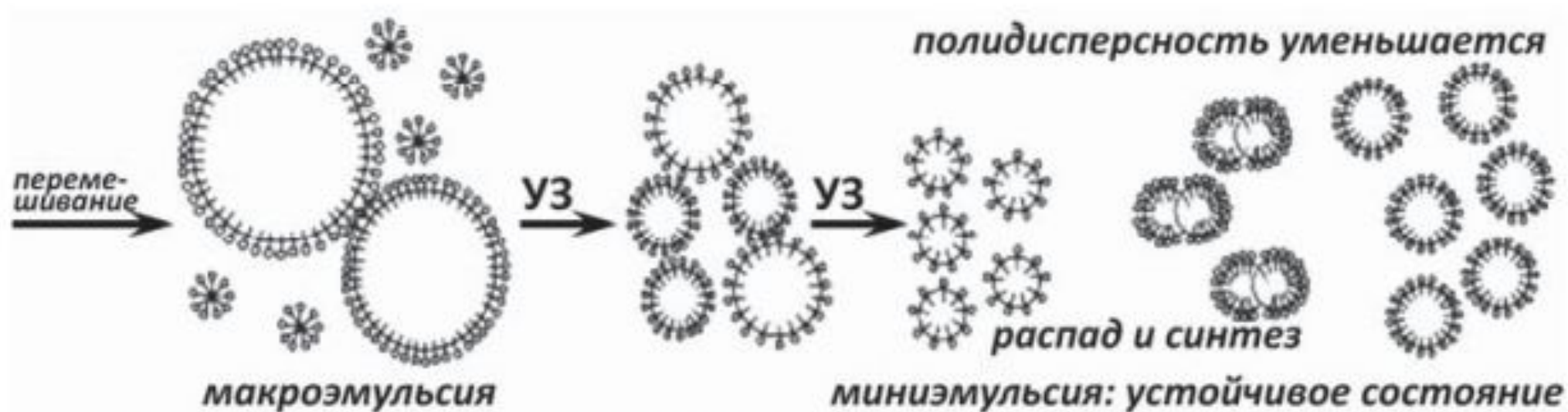


Рис. 4.16. Схема формирования стабильной миниэмульсии под действием ультразвука

Для синтеза неорганических наночастиц обычно применяют миниэмульсии, представляющие собой расплавы солей или концентрированные солевые растворы, диспергированные в углеводородах или маслах. Повышенная по сравнению с органическими системами и водой склонность таких систем к когезии требует более тщательного выбора стабилизаторов. Было показано, что наиболее удобно в качестве стабилизаторов в подобных случаях использовать блок-сополимеры с полиэтиленоксидной функциональной группой. Выбор соли для диспергирования определяется низкой температурой конгруэнтного плавления (250 – 300 °С), что соответствует максимальной температуре нагревания гидрофобной фазы.

Синтез в полимеризов анных мицеллярных структурах. Блоксополи меры

- Стабилизация мицеллярных систем может быть достигнута также путем полимеризации или ковалентного связывания молекул, образующих стенки нанореактора. Для этого используют липиды с функциональными группами, способными к полимеризации. В результате отдельные молекулы липидов оказываются связаны ковалентными связями, что значительно стабилизирует оболочку микрокапсулы.

Методы разделения наночастиц по размеру

- Одним из наиболее распространенных методов разделения частиц по размерам является метод седиментации. Он основан на различной скорости оседания частиц разного размера в поле силы тяжести. Согласно формуле Стокса скорость оседания частиц v пропорциональна квадрату их радиуса:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v$$

Методы разделения наночастиц по размеру

- Размер частиц монодисперсной системы можно определить по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_0)gt_r}}$$

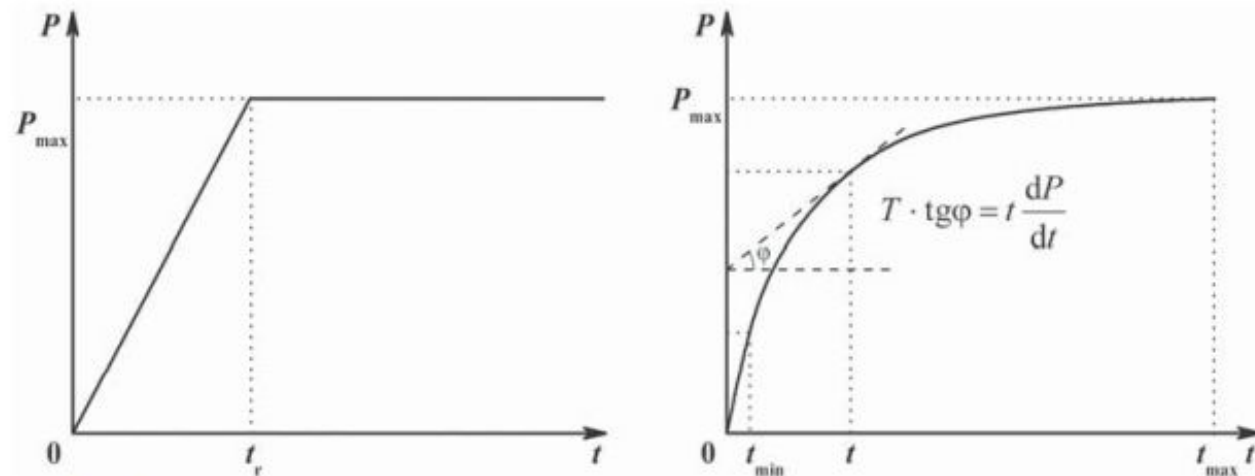


Рис. 4.19. Кривая накопления массы для монодисперсных (а) и полидисперсных (б) систем

- При седиментации полидисперсной системы частицы разных радиусов оседают независимо друг от друга и движутся с определенной для каждого радиуса скоростью $u(r)$, то есть скорость накопления осадка постоянно изменяется

Методы разделения наночастиц по размеру

- Для разделения частиц по размеру можно также использовать метод электрофореза. Он аналогичен методу седиментации, однако из-за более высоких полей, в которых проводится осаждение наночастиц (в роли потенциальной силы выступают электростатические силы), можно определить размер более мелких наночастиц и обеспечить более высокую селективность.
- Третьим методом, используемым для разделения полидисперсных систем с диаметром наночастиц 1–100 нм, является метод размерно-селективного осаждения. Он позволяет отделять частицы с разницей в диаметрах до 1,5 Å и таким образом получать однородные, практически монодисперсные коллоидные растворы. Идея метода заключается в постепенном уменьшении сродства молекул поверхностного слоя частицы к растворителю.

Перспективным подходом к разделению коллоидных растворов наночастиц является использование молекулярных сит. Так, поры мезопористого диоксида кремния (МСМ) имеют крайне низкую дисперсию по размеру, а их диаметр можно легко варьировать в ходе синтеза в интервале от 2 до 50 нм, что делает эти системы крайне привлекательными для реализации размерно-селективной адсорбции наночастиц. Принцип разделения частиц основан на адсорбции наночастиц определенного размера (равного размеру пор матрицы) из коллоидного раствора, тогда как частицы больших размеров остаются в маточном растворе

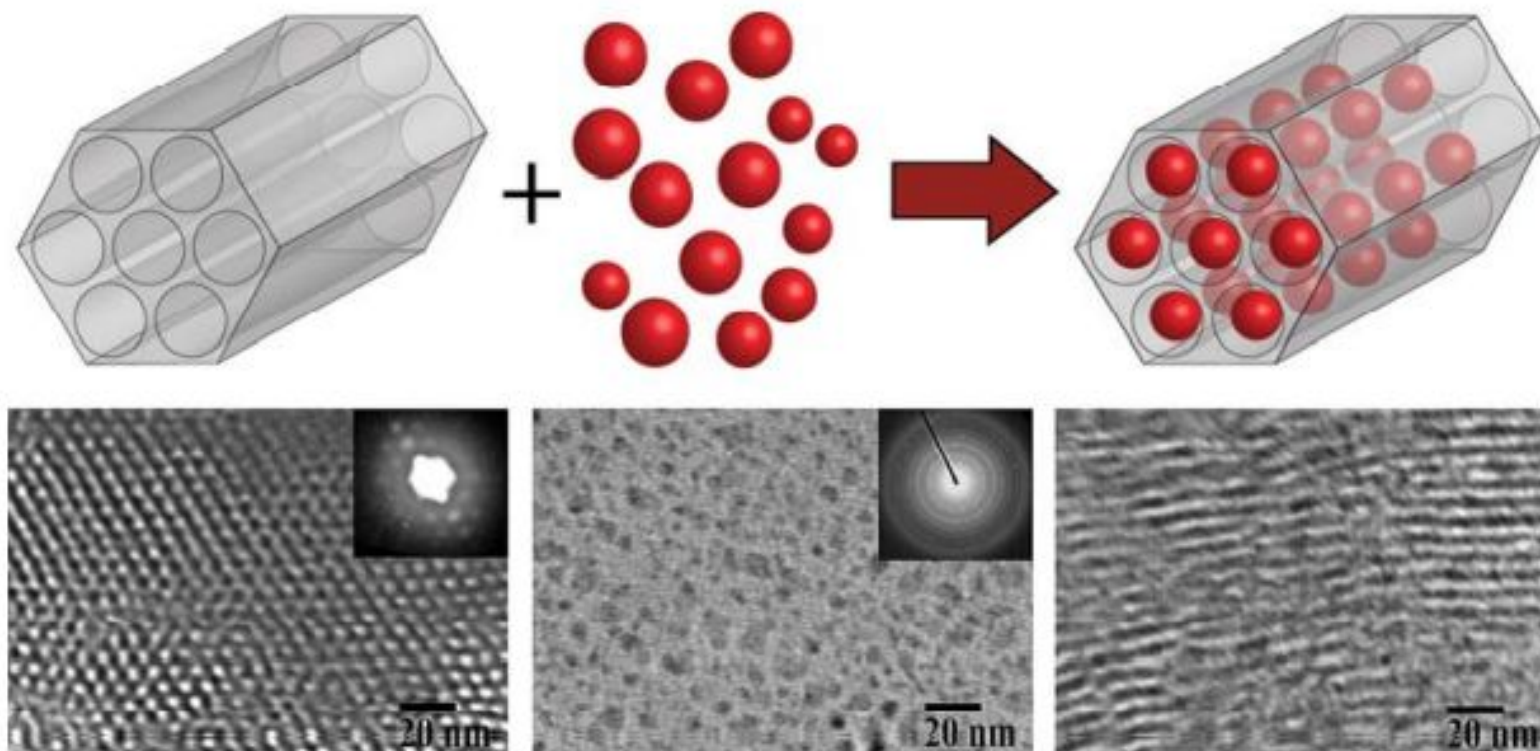


Рис. 4.20. Размерно-селективная адсорбция наночастиц мезопористыми молекулярными ситами

Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах

Наночастицы в нульмерных нанореакторах

Цеолиты

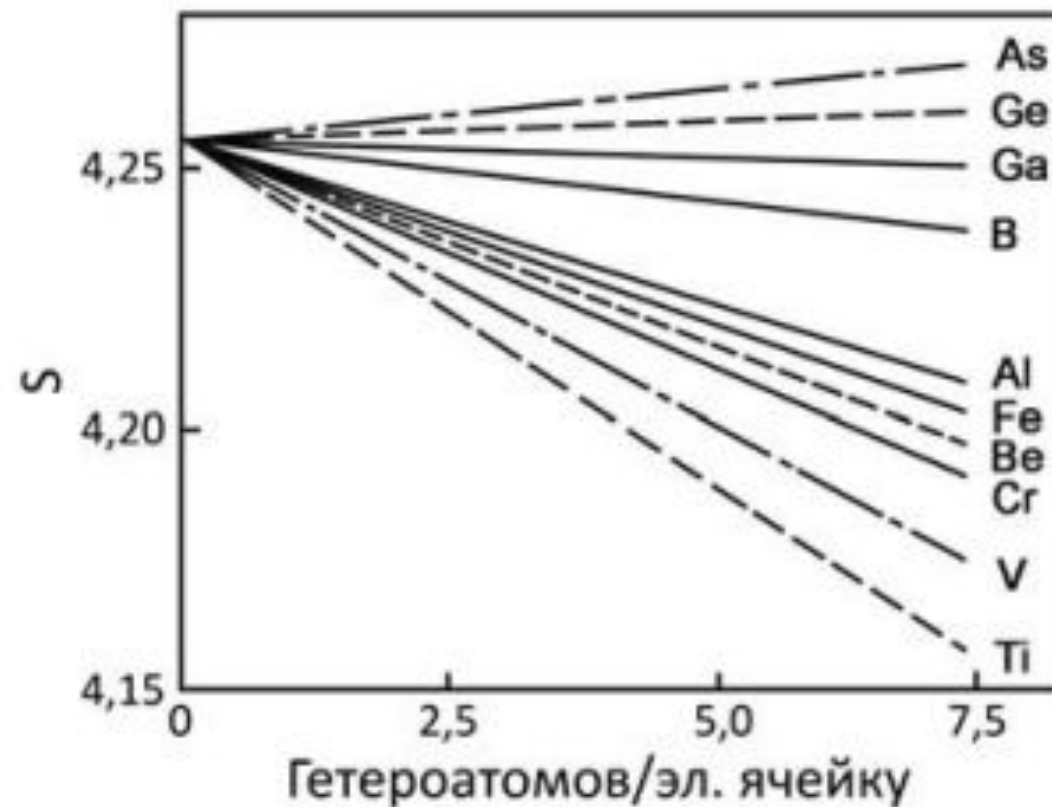
- Цеолиты – каркасные алюмосиликаты состава $M_x i M_y ii(Al_x + 2ySi_z O_{2x+4y+2z}) \cdot nH_2O$, где M_i и M_{ii} – ионы щелочных или щелочноземельных металлов, находящиеся в полостях цеолита. Природные цеолиты включают около 30 минералов, а к настоящему моменту синтезировано и описано более 150 типов цеолитов. Трехмерная структура цеолитов состоит из тетраэдров TO_4 ($T = Si$ или Al), соединенных вершинами.

Ионообменные свойства цеолитов

Внедрение гетероатомов в структуру аморфного SiO_2 приводит к появлению отрицательного заряда, что вызывает усиление свойств группы Si-OH-M как кислоты Бренстеда.

Внедрение гетероатомов в структуру аморфного SiO_2 приводит к появлению отрицательного заряда, что вызывает усиление свойств группы Si-OH-M как кислоты Бренстеда.

Предполагается, что для гомологичных серий цеолитов существует корреляция кислотных свойств и природы внедренных в структуру атомов



Использование цеолитов для синтеза нанокomпозитов

- Цеолиты и подобные им материалы широко используют как ионообменники, селективные адсорбенты, катализаторы и носители катализаторов. Применение цеолитов не ограничивается производством химических реактивов и топливной индустрией (рафинирование, крекинг, изомеризация, алкилирование и очистка нефтепродуктов).
- Перспективной областью применения цеолитов является получение нанокomпозиционных материалов для последующего использования в катализе.

Наночастицы в одномерных нанореакторах

Мезопористые молекулярные ситя

- Наиболее распространенным методом синтеза мезопористого SiO_2 является темплатный метод. Темплат, или шаблон, служит центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас. Удаление темплата приводит к образованию полости, повторяющей форму и размер органического шаблона. Точность «отпечатка» после удаления шаблона зависит от нескольких факторов: природы взаимодействия «шаблон - матрица», способности матрицы принимать очертания шаблона, относительных размеров шаблона и структурных единиц матрицы.

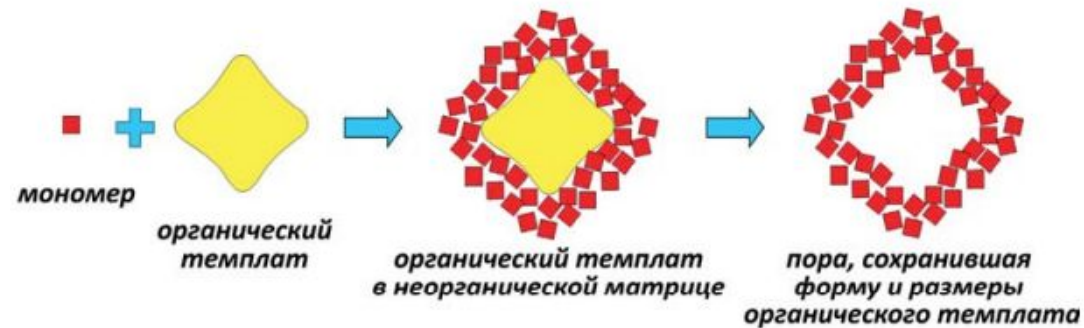


Рис. 4.48. Схема темплатного синтеза

Синтез мезопористых фаз

- Мезопористый диоксид кремния получают поликонденсацией источника кремния в присутствии темплата, в качестве которого могут выступать различные молекулы. К числу параметров, влияющих на процесс гелеобразования, относятся рН раствора, концентрации темплата и источника кремния, температура, тип катализа и т.д.
- В качестве источников кремния, как правило, используют тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан, реже – силикат натрия.
- Альтернативным методом получения мезопористого диоксида кремния является гидротермальный синтез. Реакционную смесь, содержащую водный раствор ПАВ и аморфный диоксид кремния, подвергают гидротермальной обработке при температуре порядка 150°C в течение продолжительного времени. В результате происходит растворение диоксида кремния и перестройка его структуры, сопровождающаяся образованием мезофазы вокруг мицелл ПАВ.

Способы контроля размера пор

- Диаметр пор мезопористых фаз можно контролировать при синтезе путем варьирования типа используемых реагентов и условий синтеза

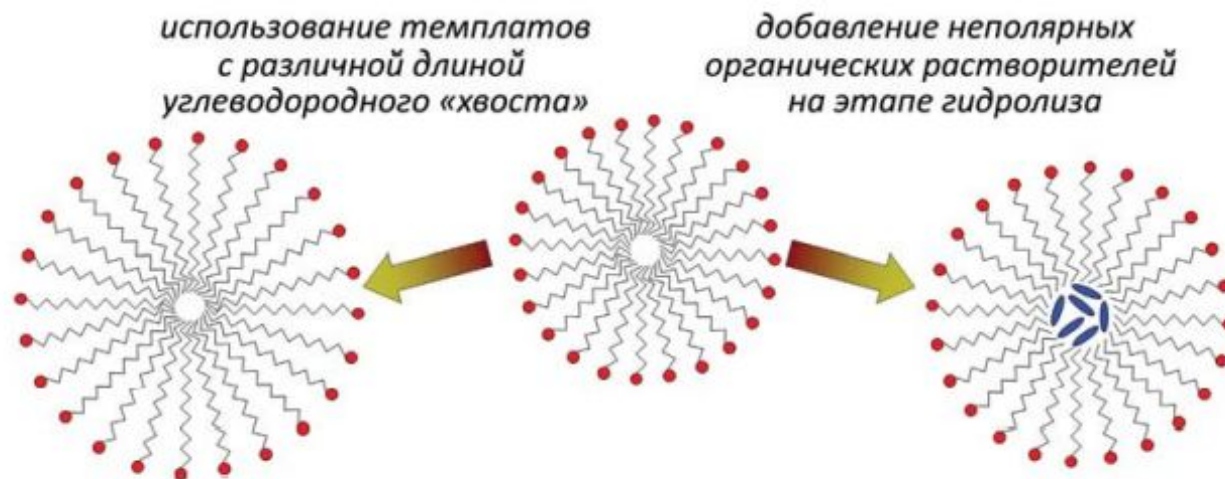


Рис. 4.51. Схема варьирования диаметра мицелл темплата за счет изменения длины углеводородного «хвоста» и введения неполярного органического растворителя в гидрофобную часть мицелл

Пористый оксид алюминия

Пленки пористого оксида алюминия, полученные анодным окислением, интенсивно изучаются в связи с возможностью их использования в качестве шаблонов при формировании нанокompозитов. Структура таких пленок может быть представлена как система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой

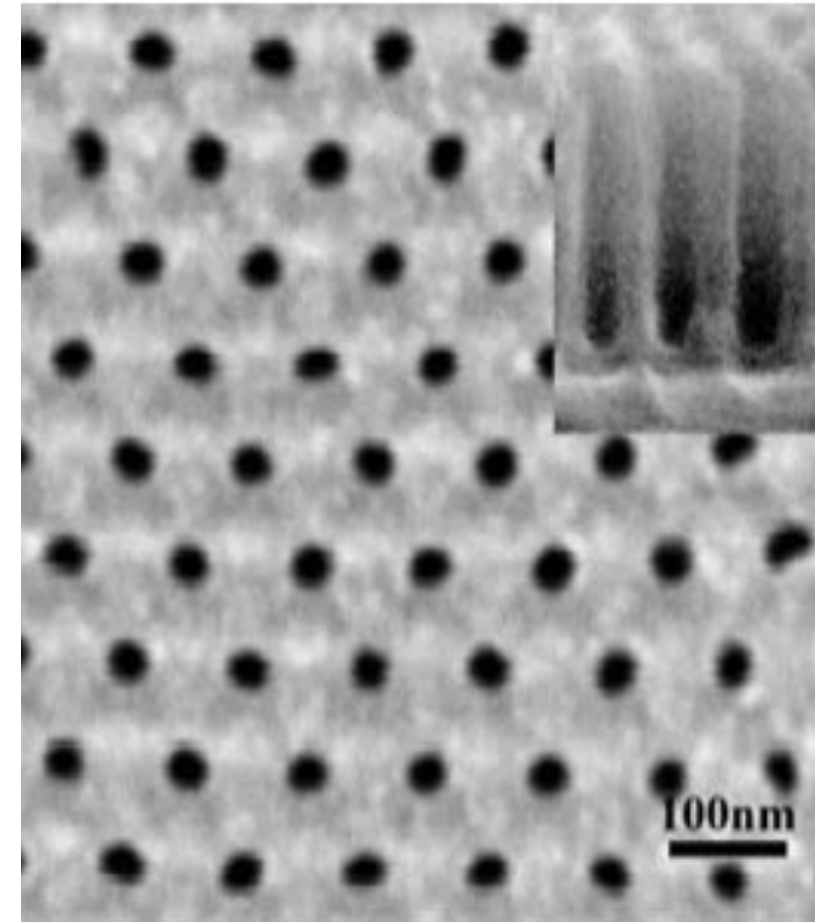


Рис. 4.61. Структура пленок пористого оксида алюминия, полученного методом двухстадийного анодного окисления

Синтез пористого оксида алюминия

- Механизм образования пор включает 4 этапа формирования пористой структуры. В начале окисления поверхность алюминия покрывается пленкой непроводящего оксида алюминия ($\Omega = 10^{10} - 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) барьерного типа. При этом напряженность электрического поля оказывается неравномерной по всей поверхности образца, а локализация силовых линий на точках поверхности, максимально близких к проводящей подложке алюминия, приводит к усиленному растворению формирующегося оксида в этих местах за счет увеличения электрического поля и/или локального разогрева. Однако ввиду конкуренции соседних точек стока заряда не все зародившиеся поры в дальнейшем продолжают свой рост, что в конечном итоге приводит к равновесию, соответствующему равномерному росту пор.

Экспериментальная процедура получения пористого оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой включает очистку поверхности алюминия; рекристаллизационный отжиг (увеличение размера зерна алюминия приводит к увеличению размеров областей упорядочения в пористой пленке); механическую или электрохимическую полировку; первое окисление в течение длительного времени для формирования упорядоченной структуры пор на нижней границе пленки); селективное травление пленки, в результате которого на поверхности металла остается периодический рельеф, реплицирующий структуру пор; повторное анодное окисление (при тех же условиях, что и анодирование на первой стадии).

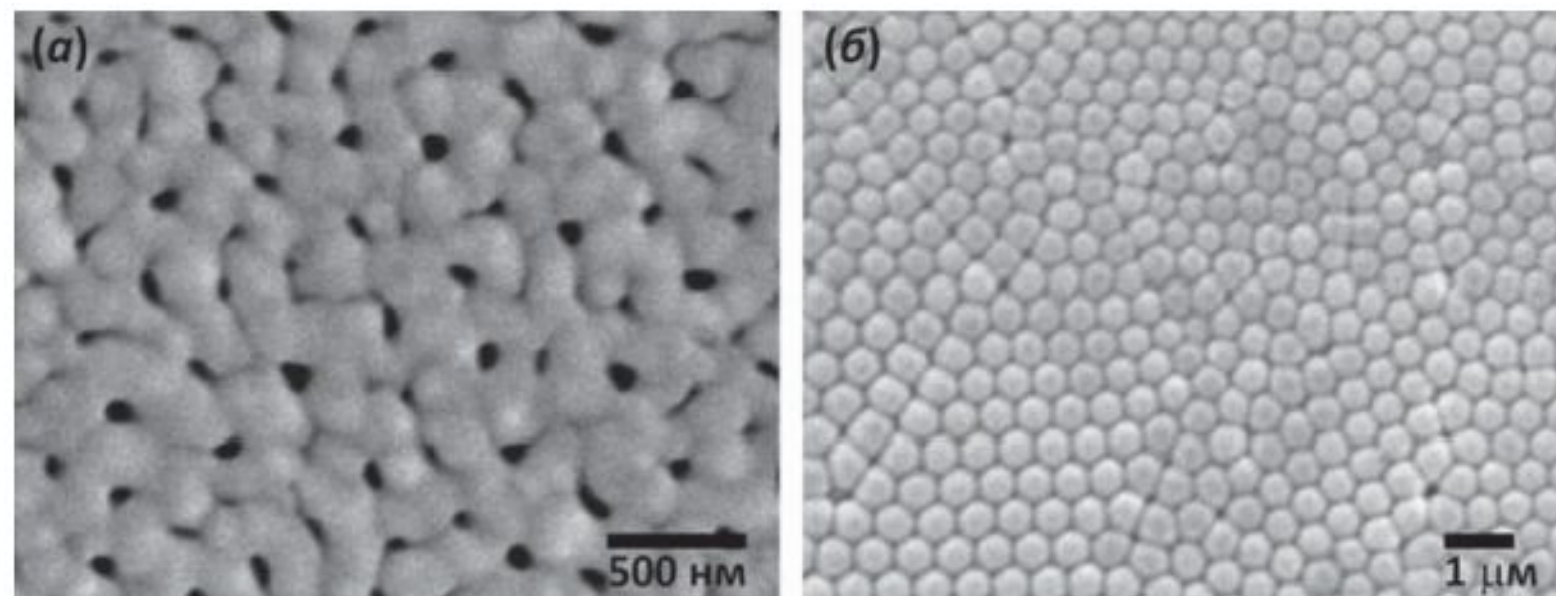


Рис. 4.64. Внешняя поверхность оксидной пленки алюминия после первого анодного окисления при 195 В в 0,1 М H_3PO_4 (а); нижняя сторона той же мембраны, микрофотография получена после селективного растворения алюминия (б)

Магнитные наноматериалы на основе пористого оксида алюминия

- Исследования магнитных материалов на основе пористого оксида алюминия были начаты четверть века назад. Их главной целью было создание магнитных устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи.
- Для быстрого и равномерного роста частиц в матрице пористого оксида алюминия осаждение металлов проводят в импульсном режиме, тогда как при осаждении постоянным током могут возникать пробой двойного электрического слоя, образующегося на нижней границе пор, что приводит к образованию крупных частиц на поверхности матрицы.

Наночастицы в двумерных нанореакторах

Слоистые двойные гидроксиды

- Одним из наиболее распространенных двумерных нанореакторов являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые представляют собой соединения практически любые катионы в степенях окисления +2 и +3. Помимо металлов в степенях окисления +2 и +3 слоистую структуру формируют двойные гидроксиды лития(I) и циркония(IV), титана(IV), олова(IV), кремния(IV). Как правило, для формирования слоистой структуры радиусы катионов M^{2+} и M^{3+} не должны отличаться больше, чем в полтора раза.
- Основным методом синтеза СДГ состоит в соосаждении гидроксидов из растворов солей M^{2+} и M^{3+} щелочью при контролируемом значении pH. Для получения СДГ с определенными анионами в межслоевом пространстве соосаждение можно проводить в присутствии этих анионов в исходном растворе.

Нанолитография

- Нанолитография является альтернативой матричному синтезу наноструктурированных материалов и композитов. В настоящее время под «литографией» понимают метод подготовки поверхности путем использования некоторого шаблона, который определяет структуру конечного объекта, или же непосредственной ее модификации направленным локальным воздействием.
- Технологическая схема литографических устройств для создания нано- и микроструктур включает источник излучения, оптическую систему, позволяющую сформировать нерасходящийся пучок, маску, оптическую фокусирующую систему и подложку с нанесенным фоторезистом

Принципиальная схема литографии

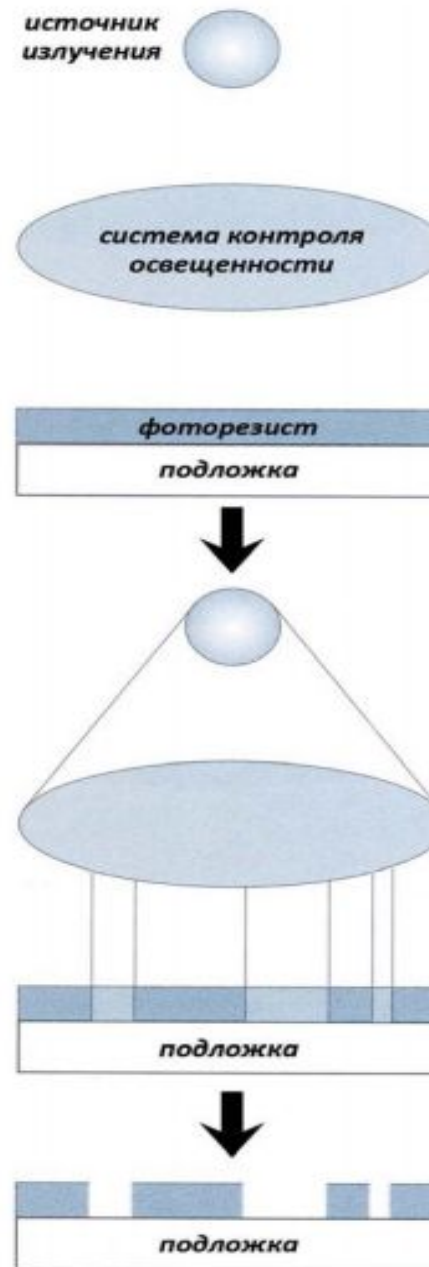


Рис. 4.74. Принципиальная схема литографии (приведена схема с применением источника, маски и "позитивного" резиста)

Классификация методов литографии

- Оптическая литография
- Электронно-лучевая литография
- Ионно-лучевая литография
- Литография без применения излучения (печатная литография).

Оптическая литография

- Оптическая литография получила наиболее широкое распространение ввиду ее широкого использования для изготовления полупроводниковой вычислительной техники. Этот метод основывается на облучении резиста квантами света с длиной волны от 1 до ~1000 нм.

Схема контроля освещенности , проекционная литография

- Методы оптической литографии также классифицируют по применяемой схеме контроля освещенности: различают схемы с различным взаимным расположением маски и резиста, а также схемы проецирования с использованием дополнительных оптических систем. Таким образом, выделяют схемы контактной, бесконтактной и проекционной литографии
- В первом случае маска непосредственно контактирует с резистом
- Во втором случае схеме рисунок отображается на резист не путем затенения подложки маской, а непосредственно проектируется на него с помощью фокусирующей оптической системы.

Маски микро- и нанолитографии

- Простейшие маски, используемые в оптической литографии, представляют собой пластину из непрозрачного для используемого диапазона длин волн материала, в которой «прорезан» прообраз наносимого рисунка, определяющий области подложки, подвергаемые экспонированию. Однако при уменьшении линейных размеров рисунка большую роль начинают играть эффекты рассеяния излучения на границах раздела фаз, что приводит к необходимости учета этих явлений на стадии создания шаблона. Например, для нанесения отображения на резисте в форме квадрата на маске необходимо сформировать дополнительные прорезы в его вершинах.

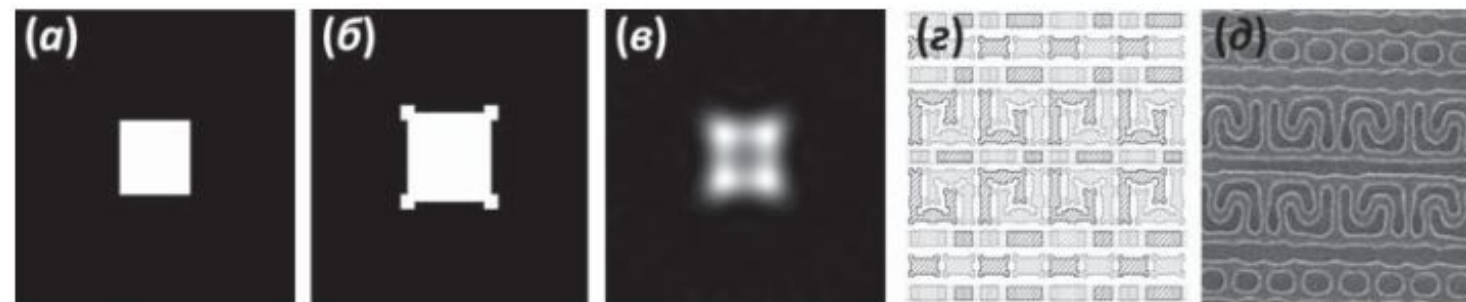


Рис. 4.76. Форма требуемого изображения (а), форма маски (б), получаемое изображение (в), пример соответствия формы маски и изображения (г, д)

Внеосевая литография

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

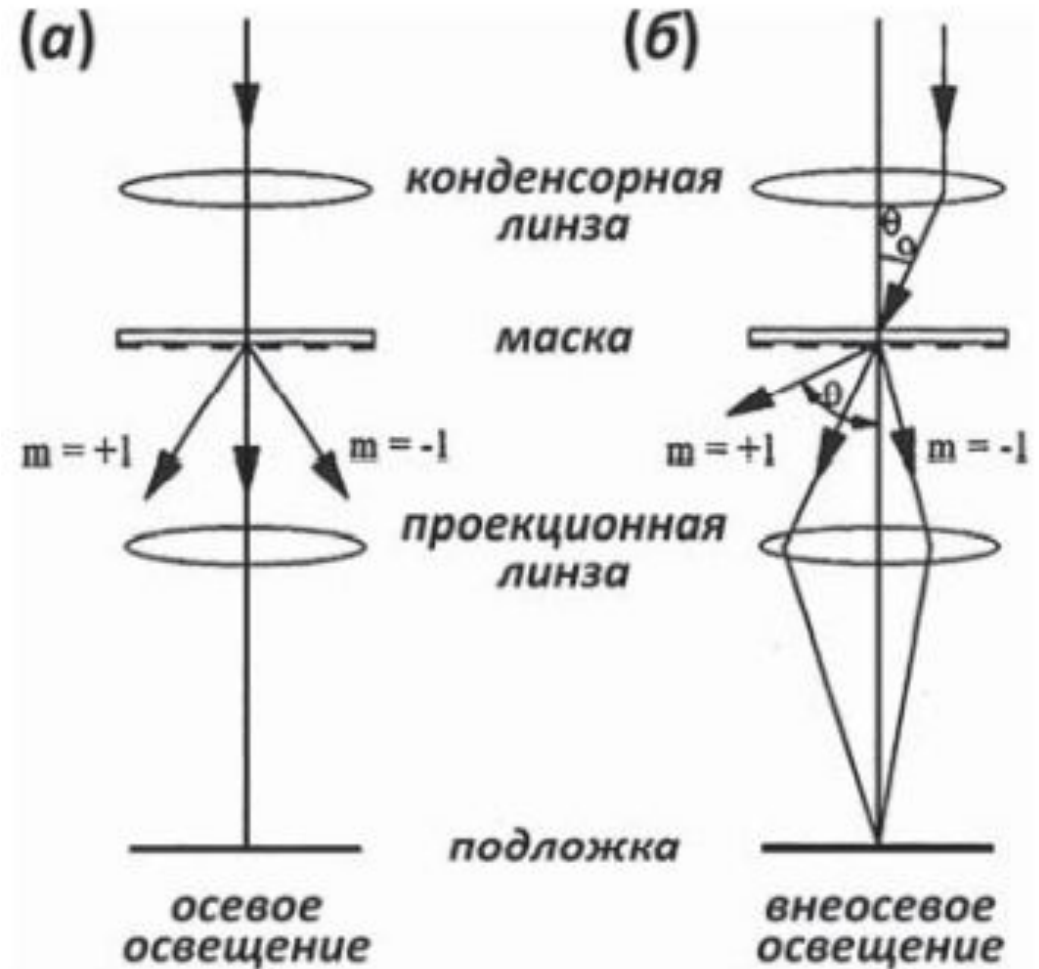
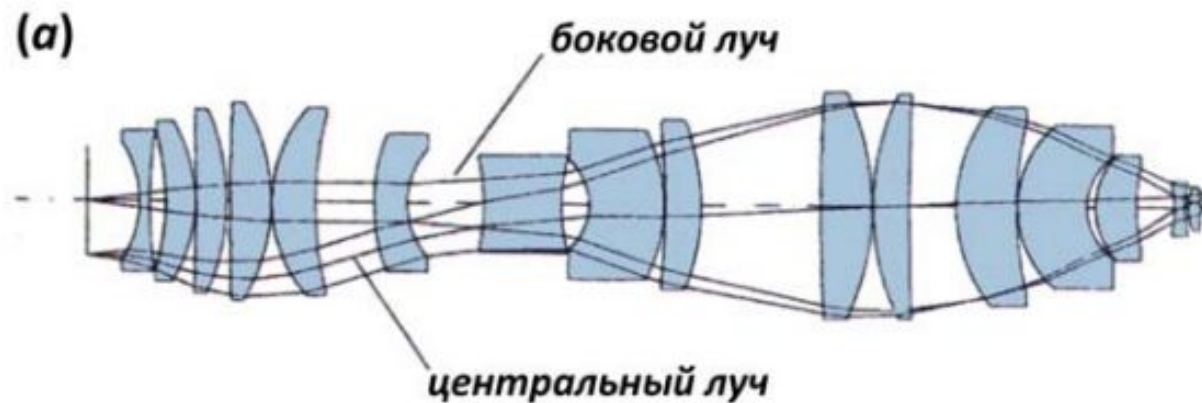


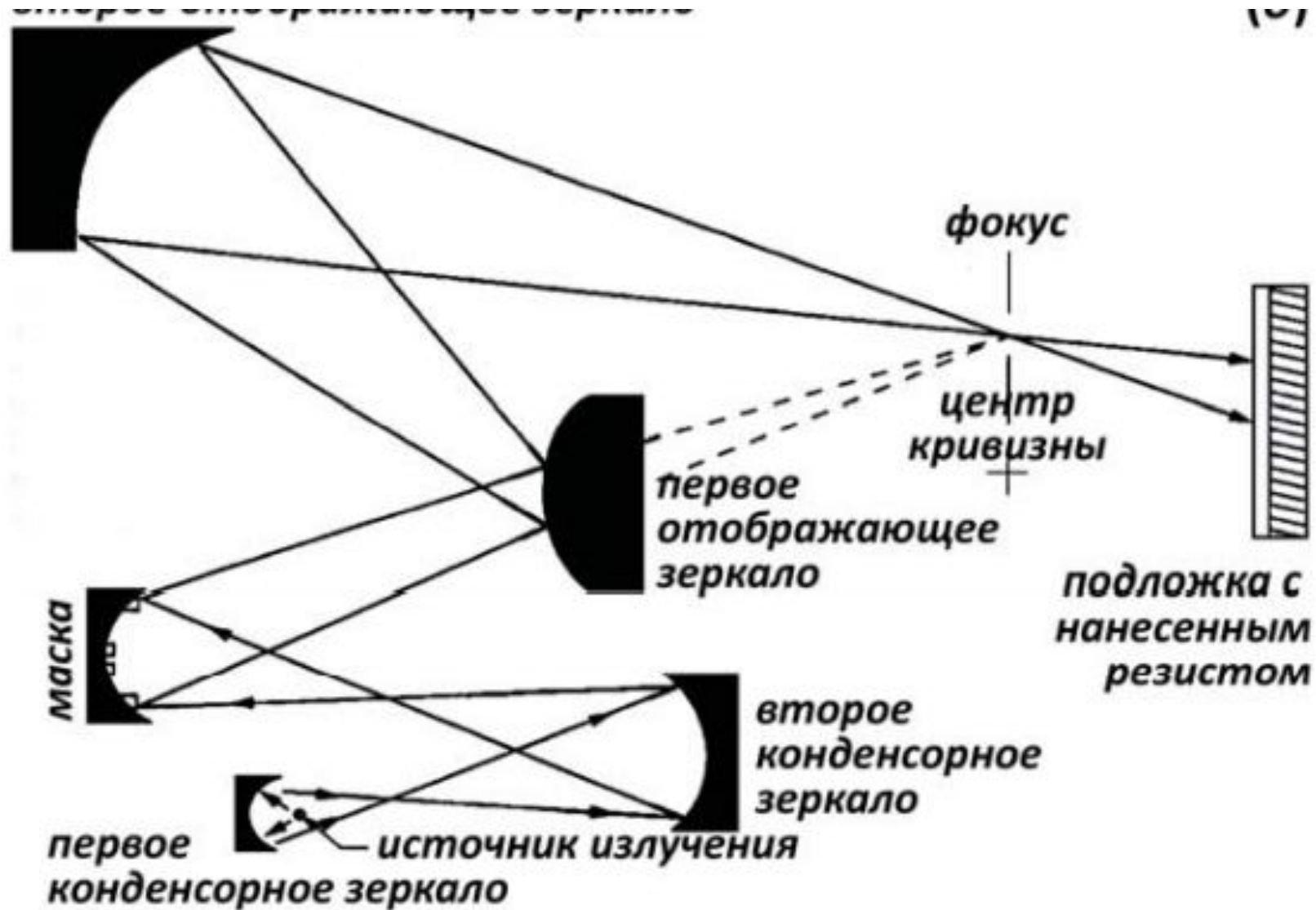
Рис. 4.78. Схема внеосевой литографии

Оптические схемы. Материалы оптических систем

- Материалы линз и оптических систем обычно подбирают, исходя из величин длин волн используемого излучения и общей геометрии установки. Существуют две принципиально различные схемы проекционной оптической литографии. Первая схема основана на применении преломляющей оптики – путь луча и его фокусировка определяются системой линз. При такой схеме луч проходит сквозь маску и линзы, что может заметно сказаться на интенсивности излучения. Этот метод требует тщательного подбора материала линз, прозрачных в диапазоне используемых длин волн.



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



Материалы резистов

- Непременным атрибутом оптической литографии является наличие резиста. В большинстве случаев в качестве резиста выступают полимеры, претерпевающие изменения под действием света.
- Необходимым условием получения высокого контраста с помощью подбора резиста является резкий скачок растворимости в зависимости от времени/ интенсивности освещения участка.

Электронно-лучевая литография

- В качестве фактора, модифицирующего поверхность подложки или резиста, может быть использован поток заряженных частиц – электронов или ионов. Общая схема установок проекционной электронно-лучевой литографии включает источник электронов, электростатические линзы, формирующие нерасходящийся пучок, маску и подложку, свободно перемещаемую в плоскости, перпендикулярной направлению пучка
- Основными преимуществами метода электронно-лучевой литографии является высокая разрешающая способность (~1 нм) и возможность варьировать энергию элементарных частиц в широких пределах. Так, поток электронов может быть легко сфокусирован в пучок с размером “пятна” менее нанометра, а ускоряющее напряжение может достигать сотен кВ.

SCALPEL

Указанные недостатки можно устранить путем применения специальных рассеивающих масок. В этом случае области маски с высокой рассеивающей способностью соответствуют затемненным участкам поверхности, а области, не рассеивающие электронный пучок, – освещенным участкам. Избыточный фон, образованный рассеянными электронами, можно исключить, расположив диафрагму в фокальной плоскости собирающей линзы (рис. 4,82а)

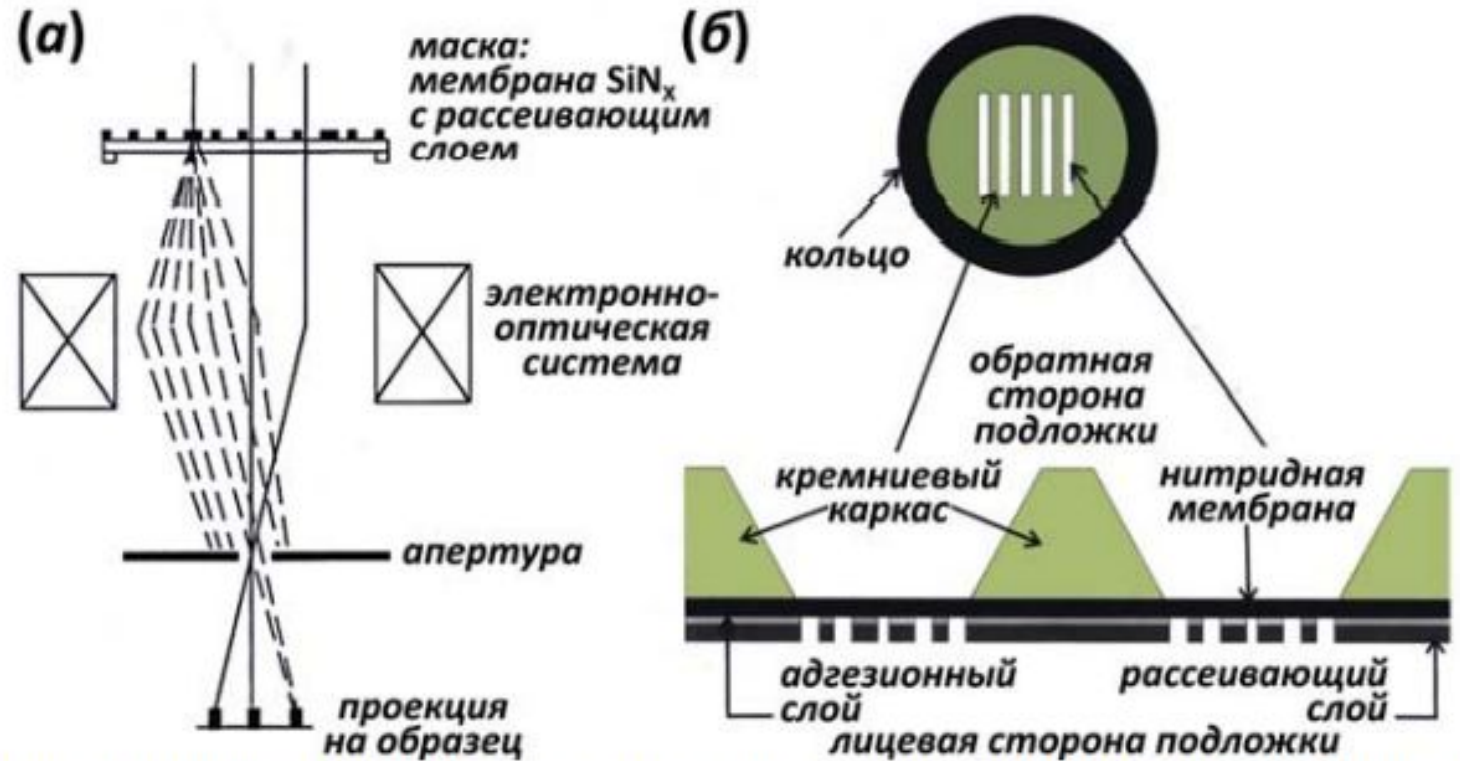


Рис. 4.82. Технология SCALPEL. Схема оптической системы (а) и структура масок (б)

Ионно- лучевая литография

- Альтернативой методу ЭЛЛ является ионно-лучевая литография. Несмотря на более сложную схему генерации и фокусировки ионного пучка, а также его меньшую интенсивность, этот метод обладает несомненным преимуществом по сравнению с электронно-лучевой литографией ввиду малой глубины проникновения ионов в резист и практически полного отсутствия генерации вторичных ионов.
- В настоящее время проекционная ионно-лучевая литография позволяет достигать разрешения до 50 нм. Поскольку такое разрешение не является теоретическим пределом метода, а дальнейшее его увеличение связано в основном со сложностью технической реализации, предполагается, что в ближайшем будущем минимальные размеры получаемых структур будут планомерно уменьшаться

Безмасочная литография

- Методы безмасочной литографии представляют особый интерес для создания прототипов микро- и наноустройств и, главное, масок для классической литографии. Эти методы не требуют заранее подготовленного «шаблона», а структура поверхности подложки полностью определяется программой, управляющей процессом модификации поверхности. Специфика метода состоит в последовательном «прорисовывании» каждого элемента, аналогично письму пером по бумаге.
- Методы безмасочной литографии можно условно разделить по типу воздействия на резист:
- воздействие потоком заряженных частиц (электронов или ионов)
- механическое воздействие (зонд атомно-силового микроскопа)
- пространственно ограниченное химическое воздействие (локальное окисление подложек с помощью зонда сканирующей туннельной микроскопии).

Нанооксидирование

Альтернативой непосредственному механическому воздействию зондом СЗМ на подложку или нанесенный резист является модификация поверхности с помощью электрических импульсов. Это становится возможным благодаря приложению разности потенциалов между зондом и проводящей подложкой. В результате такого воздействия, изменяя потенциал, можно направленно менять структуру и химический состав поверхности. Примером подобного воздействия на подложку может служить «рисунок», полученный анодным окислением пленки аморфного титана с помощью СЗМ



Рис. 4.84. Топография дорожек диоксида титана на титановой подложке, полученных окислением с помощью СЗМ (МИЭТ, 2000 г.)

Технологии нанопечати

- Печатная нанолитография несколько обособлена от других литографических методов из-за принципиально иного подхода получения заданной структуры на поверхности материала. Этот метод наиболее близок к классической литографии ввиду непосредственного контакта маски и модифицируемой поверхности. В отличие от методов проекционной литографии в печатной нанолитографии рисунок переносится на поверхность с помощью твердого штампа, а образующаяся структура задается механическими деформациями.

Метод горячего тиснения

Использование вязкотекучих резистов (стекол) позволяет уменьшить давление, прикладываемое к штампу, путем уменьшения вязкости материала с повышением температуры обработки. Для размягчения резиста обычно используют температуру, несколько превышающую температуру стеклования (обычно на 20-50°). В этом случае резист превращается в вязкую жидкость, растекающуюся под давлением. Сам процесс печати ведут под давлением 40-150 бар. В качестве резиста обычно используют материалы с малым коэффициентом термического расширения и низкой сжимаемостью. Толщина слоя резиста обычно составляет 50-250 нм.

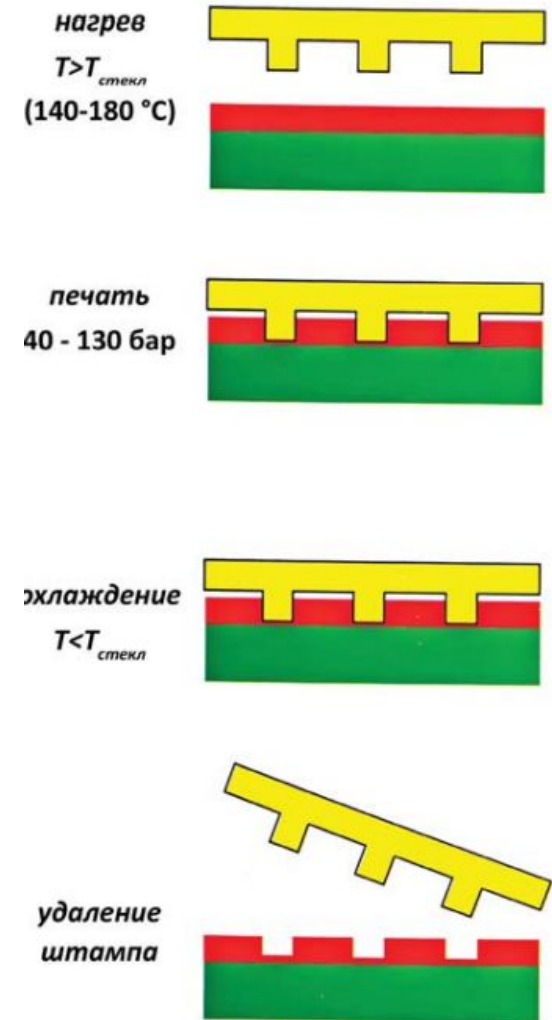


Рис. 4.86. Печатная нанолитография. Метод горячего тиснения

Использование полимеризации и резиста

- Несмотря на все преимущества метода горячего тиснения, этот процесс требует длительных времен нагрева и остывания образца. Альтернативным подходом является непосредственная полимеризация жидкого резиста под действием ультрафиолетового излучения при наложении штампа. Очевидно, что в этом случае штамп должен быть прозрачен в ультрафиолетовой области спектра. В качестве материала штампа чаще всего используют обычный оптический кварц, так как необходимое давление на резист составляет всего 0,04 – 1 бар.
- В свою очередь в качестве материала резиста используют вещества с низкой вязкостью, активно взаимодействующие с ультрафиолетовым излучением: мономерные или олигомерные органические молекулы, способные к полимеризации под действием света.