

УДК 53.084.2

**МИКРО- И НАНОМОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ
НА ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ
ЛИТОГРАФИИ**

А.Л. Пинаев, А.О. Голубок

Методом динамической силовой литографии (ДСЛ) модифицирована поверхность золотой пленки толщиной 20 нм, нанесенной на подложку из поликарбоната. Получено пространственное разрешение около 100 нм. Показано, что пространственное разрешение метода определяется радиусом используемых зондов. Определен оптимальный режим, при котором вольфрамовый зонд полностью прорезает металлическую пленку. Обсуждаются факторы, влияющие на процесс модификации поверхности методом ДСЛ. Создана двумерная дифракционная решетка с периодом около 500 нм. Структура решетки исследована с помощью сканирующей полуконтактной силовой микроскопии, сканирующей и оптической конфокальной микроскопии. Сделан вывод о возможности создания элементов наноэлектроники, нанофотоники и наносенсорики в металл-полимерных системах методом ДСЛ.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, литография, динамическая силовая литография.

Введение

В современных нанотехнологиях применяются различные способы наномодификации поверхности материала. Наиболее широко распространены так называемые «пучковые» методы литографии, ос-

нованные на взаимодействии с веществом жестких ультрафиолетовых или рентгеновских фотонов, электронов или ионов [1]. Несмотря на широкую распространенность, эти методы обладают рядом недостатков. Например, для фотолитографии необходимо использовать заранее изготовленные фотошаблоны, наносить фоторезист, использовать химическое травление, приводящее к загрязнению поверхности. Модификация поверхности с использованием электронных или ионных пучков, в отличие от фотолитографии, может осуществляться более локально, однако ее использование осложняется трудностью контроля получаемой поверхности по глубине и дороговизной оборудования.

Альтернативой «пучковым» методам являются «зондовые» методы, основанные на использовании процесса сканирующей зондовой литографии (СЗЛ), реализуемого с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), когда наномодификация поверхности осуществляется острым твердотельным зондом СЗМ [2]. При СЗЛ в области наноконтакта происходит концентрация токов большой плотности, высоких электрических полей и механических давлений. В этих условиях активизируется целый ряд явлений, таких как локальный разогрев, пластическая деформация, поляризация, полевое испарение, массоперенос за счет ионных токов в электролите и электрохимические реакции, в том числе реакции окисления. Раздельное или совместное действие этих факторов используется для наномодификации материалов в различных режимах СЗЛ.

Разновидностью СЗЛ является метод динамической силовой литографии (ДСЛ). При ДСЛ осуществляется механический динамический контакт (удар) между зондом и образцом, приводящий к пластической деформации образца. При этом необходимо, чтобы давление в области наноконтакта превосходило предел пластической деформации образца, но было бы меньше, чем предел пластической деформации зонда. Преимуществами метода ДСЛ являются его чистота (отсутствие резиста и химических реактивов), высокая локальность, простота и относительная дешевизна. К недостаткам ДСЛ следует отнести низкую скорость процесса литографии и ограниченную область решаемых задач. Тем не менее, метод ДСЛ представляет интерес для создания элементов нанoeлектроники, нанофотоники, наносенсорики, обеспечивая микро- и наномодификацию тонких проводящих, полупроводниковых и диэлектрических пленок. Целью данной работы является исследование режима ДСЛ применительно к тонким металлическим пленкам.

Постановка задачи

Метод ДСЛ легко реализуется на недорогих, но эффективных СЗМ «NanoEducator», выпускаемых ЗАО «Нанотехнологии-МДТ», использующих пьезорезонансные датчики силового взаимодействия [3]. Ранее нами показано, что ДСЛ с использованием вольфрамовых нанозондов хорошо работает на поверхности полимеров, таких, например, как поликарбонат [4]. В данной работе мы исследовали модификацию методом ДСЛ тонких металлических пленок, нанесенных на поверхность поликарбоната. Обычно металлические пленки напыляют на твердые подложки, такие, например, как кремний или сапфир. При этом в процессе ДСЛ, особенно при определении оптимальных режимов, возможно затупление (увеличение площади контакта) или разрушение зонда. Для исключения этой проблемы была выбрана система «металл – полимер».

Методика ДСЛ

Суть метода ДСЛ состоит в следующем. Создается цифровой рисунок-шаблон, прообраз будущей структуры, в котором определены координаты X, Y и величина модифицирующего силового воздействия. В полуконтактном силовом режиме осуществляется сканирование зондом поверхности образца. На прямом ходе сканирования в заданных шаблоном точках производится локальное силовое воздействие на поверхность объекта путем подачи на пьезосканер импульса управляющего напряжения, приводящего к перемещению образца вдоль координаты Z по направлению к зонду. Значения амплитуды и длительности управляющих импульсов подбираются такими, чтобы система обратной связи не успевала компенсировать вертикальное перемещение образца по направлению к зонду.

Для реализации оптимального динамического контакта, при котором произойдет «прокалывание» металлической пленки вольфрамовым зондом, необходимо выполнить ряд условий. С одной стороны, время быстроедействия следящей системы (СС) $\tau_1 \sim 1/f_1$ (где f_1 – частота среза следящей системы, определяемая суммарным коэффициентом усиления разорванной петли обратной связи), должно быть больше длительности управляющего импульса τ_2 , которая, в свою очередь, определяет время, затрачиваемое на перемещение образца по направлению к зонду:

$$\tau_1 > \tau_2.$$

При этом условии СС не успеет скомпенсировать уменьшение зазора между зондом и образцом, и произойдет динамический контакт образца с зондом, если

$$l(\tau_2) > L,$$

где $l(\tau_2)$ – смещение сканера под действием управляющего импульса напряжения с длительностью τ_2 , амплитудой U и коротким фронтом, L – амплитуда колебаний зонда на резонансной частоте датчика. С другой стороны, длительность управляющего импульса τ_2 не может быть слишком малой. Действительно, сканер, обеспечивающий перемещение образца вдоль координаты Z , имеет, как и любая механическая система, собственную резонансную частоту f_2 . Тогда для оценки величины смещения сканера под действием управляющего импульса можно использовать выражение

$$l(\tau_2) \sim \alpha U [1 - \exp(-\tau_2 \cdot f_2)],$$

где α – чувствительность сканера. При длительности управляющего импульса $\tau_2 < 1/f_2$ перемещение сканера будет малым, $l(\tau_2) \sim \alpha U (\tau_2 \cdot f_2)$ по сравнению с перемещением $l = \alpha U$, возникающим под действием управляющего импульса с большой длительностью $\tau_2 > 1/f_2$. В результате, при малых перемещениях сканера $l(\tau_2) < L$ и малой длительности управляющего импульса по сравнению с периодом колебаний зонда $\tau_2 < \tau_3$ (где $\tau_3 = 1/f_3$ – период колебаний зонда, f_3 – частота колебаний зонда, определяемая резонансной частотой датчика), столкновения образца с зондом может вообще не произойти. Иными словами, при слишком малых длительностях управляющего импульса перемещение сканера может оказаться меньше амплитуды колебаний зонда, а время перемещения – меньше периода его колебаний. При этом вследствие отсутствия синхронизации между смещением образца и колебаниями зонда может вовсе не произойти динамического контакта между зондом и образцом.

Тогда условия осуществления динамического контакта зонда с образцом имеют вид

$$1/f_1 > \tau_2 > 1/f_2$$

и

$$\tau_2 > \tau_3,$$

при этом величина перемещения сканера с образцом по направлению к зонду $l(\tau_2) \approx \alpha U$ может быть меньше амплитуды колебаний зонда:

$$l(\tau_2) < L.$$

Величины f_2 и f_3 жестко заданы и определяются конструкцией сканера (с учетом веса образца) и конструкцией датчика, а величина f_1 может изменяться путем изменения суммарного коэффициента электронного усиления разорванной петли обратной связи.

Отметим, что при малом значении f_1 трудно стабилизировать работу СЗМ вследствие малого быстродействия СС. Поэтому на практике длительность управляющего импульса τ_2 не может быть слишком большой, и условие $\tau_2 > 1/f_2$ может быть не выполнено при заданной резонансной частоте сканера f_2 . В этом случае необходимо подбирать такую амплитуду управляющего импульса U , чтобы величина перемещения сканера $l(\tau_2) \sim \alpha U \exp(-\tau_2 \cdot f_2)$ по направлению к колеблющемуся зонду была бы достаточной для осуществления динамического контакта.

Рассмотрим теперь условие, при котором в момент столкновения зонд проколет металлическую пленку. Очевидно, что для этого необходимо, чтобы механическое давление в области контакта превысило предел пластической деформации металлической пленки. Величину механического давления P в точке касания нанозондом поверхности образца можно оценить из выражения

$$P \sim M \cdot l(\tau_2) / (\tau_2^2 \cdot R^2),$$

где M – масса перемещающейся части сканера с образцом, R – радиус зонда. Тогда условием оптимальной реализации режима ДСЛ будет

$$P_p > P > P_s,$$

где P_p – предел пластической деформации зонда, P_s – предел пластической деформации образца. При $P < P_s$ сила воздействия будет недостаточна для модификации поверхности, в то время как при $P > P_p$ произойдет нежелательная деформация зонда.

Как видно из приведенной оценки, изменять давление в области динамического контакта при заданной массе перемещающейся части сканера с образцом и заданном радиусе зонда можно путем изменения амплитуды и длительности управляющего импульса с учетом рассмотренных выше ограничений.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Структура «металл–полимер» изготавливалась методом магнетронного распыления золотой мишени в плазме аргона. На поверхность поликарбоната наносилась золотая пленка толщиной 20 нм. Давление газа составляло 200 Па, ток разряда имел величину 30 мА. Расстояние от мишени до подложки составляло 4 см. Толщина пленки контролировалась резонансно-частотным методом. Зонды изготавливались из электрохимически заточенной вольфрамовой проволоки с исходным диаметром 150 мкм. Амплитуда колебаний зонда определялась по кривой подвода и составляла величину около 16 нм. На рис. 1 представлены РЭМ изображения зондов, полученные до и после процесса ДСЛ. Видно, что при малых углах при вершине зондов наблюдается необратимая деформация зондов. При углах более 30° в процессе ДСЛ вольфрамовые зонды вели себя устойчиво.

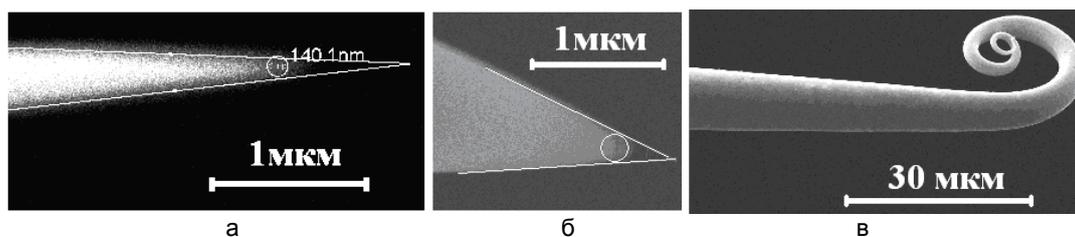


Рис. 1. РЭМ – изображения зондов: а) – до процесса ДСЛ, угол при вершине зонда $\alpha = 8,9^\circ$, диаметр закругления при вершине зонда $d=140$ нм; б) – до процесса ДСЛ, $\alpha = 29,9^\circ$, $d=240$ нм; в) зонд (а) после процесса ДСЛ

Исследовалось влияние амплитуды U и длительности τ_2 импульсов, управляющих перемещением сканера с образцом по направлению к зонду, на структуру полученных золотых пленок. Использовались вольфрамовые зонды с углом у вершины острия около 30° и радиусом закругления вершины 120 нм. Резонансная частота сканера f_2 измерялась экспериментально и составляла величину около 800 Гц ($1/f_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ с). Резонансная частота колебаний пьезодатчика f_3 также измерялась экспериментально и имела величину около 8 кГц ($\tau_3 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ с). Модификация поверхности осуществлялась путем точечного воздействия зонда на образец с шагом 500 нм вдоль осей X и Y . Размер модифицированной поверхности имел величину 7×7 мкм². Проведено две серии экспериментов. Первая серия экспериментов проводилась при постоянном значении $\tau_2 = 100$ мкс и разных значениях перемещения сканера. Таким образом, в первой серии выполнялись условия $\tau_2 < 1/f_2$ и $\tau_2 < \tau_3$. Смещение сканера оценивалось из выражения $l(\tau_2) \sim \alpha U (\tau_2 \cdot f_2)$ по известным значениям αU , изменяющимся от 200 нм до 350 нм. Таким образом, перемещение сканера с образцом происходило в диапазоне от 16 нм до 28 нм, т.е. выполнялось условие $l(\tau_2) \geq L$. Анализ полученных изображений (рис. 2) показал, что в этой серии экспериментов оптимальному режиму ДСЛ соответствуют значения $\tau_2 = 1 \cdot 10^{-4}$ с и $l(\tau_2) = 20$ нм.

Во второй серии экспериментов фиксировалось значение U и изменялась длительность управляющего импульса τ_2 в диапазоне от 50 мкс до 300 мкс. В этой серии также выполнялось условие $\tau_2 < 1/f_2$, однако при $\tau_2 = 150, 200, 250$ и 300 мкс длительность импульса была больше периода колебаний датчика, $\tau_2 > \tau_3$. Анализ полученных результатов показывает, что при малых смещениях образца (16 нм) и малых длительностях импульсов управляющего напряжения (50 мкс) модификация золотой пленки не наблюдается (рис. 3, а). В то же время при больших смещениях (60 нм) и больших длительностях импульсов управляющего напряжения качество получаемых структур ухудшается.

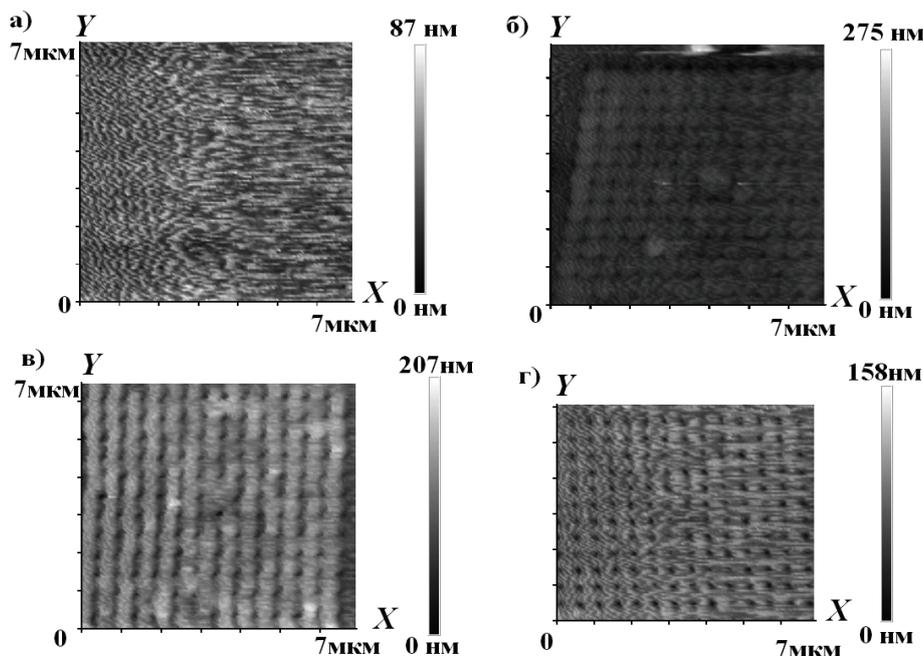


Рис. 2. Изображения поверхности поликарбоната с золотым покрытием толщиной 20 нм, полученные при различных параметрах ДСЛ: а) $l(\tau_2) = 16$ нм, $\tau_2 = 50\text{--}300$ мкс; б) $l(\tau_2) = 28$ нм, $\tau_2 = 100$ мкс; в) $l(\tau_2) = 60$ нм, $\tau_2 = 300$ мкс, г) $l(\tau_2) = 20$ нм, $\tau_2 = 100$ мкс

Наилучшее качество модифицированных структур наблюдается при $\tau_2=100$ мкс, $l(\tau_2)=20$ нм. На рис. 3 представлено поперечное сечение модифицированной области; видно, что глубина полости превышает толщину золотой пленки, т.е. при таких параметрах импульса в процессе ДСЛ металлическое покрытие полностью перерезается зондом. Характерный латеральный размер области модификации имеет величину около 100 нм, что совпадает с диаметром используемого вольфрамового зонда.

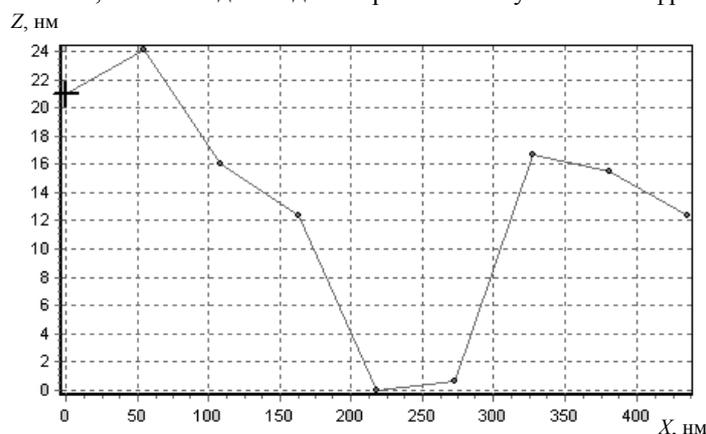


Рис. 3. Поперечное сечение области модификации при $l(\tau_2)=20$ нм и $\tau_2=100$ мкс

С целью получения адекватной информации о структурах, полученных методом ДСЛ, поверхность образцов исследовалась также в конфокальном оптическом микроскопе в отражательном режиме (рис. 4). Анализ изображений позволяет сделать вывод о том, что в процессе ДСЛ происходит удаление металлического слоя из области модификации. Отметим, что представленная на рис. 4 структура фактически является двумерной дифракционной решеткой с периодом около 500 нм.

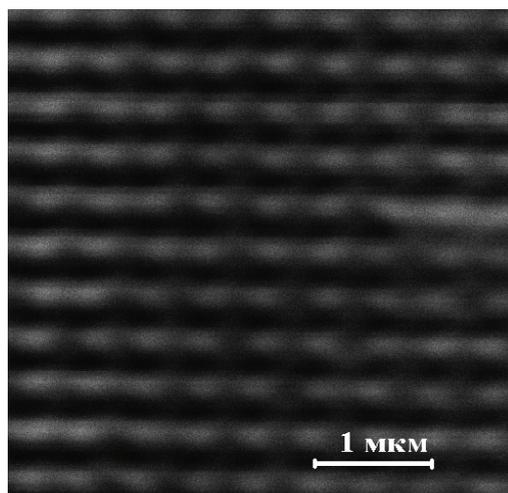


Рис. 4. Изображение золотой пленки толщиной 20 нм, нанесенной на поликарбонатную подложку после модификации методом ДСЛ, полученное в конфокальном микроскопе на отражение

Таким образом, показано, что, применяя метод ДСЛ к системе «металл – полимер», можно создавать дифракционные решетки на отражение с малым периодом.

Выводы

В результате проведенных исследований показано, что процесс модификации золотой пленки, нанесенной на поверхность поликарбонатной подложки, необходимо оптимизировать по амплитуде и длительности импульса управляющего напряжения. Метод ДСЛ позволяет модифицировать поверхность образца с одновременной визуализацией результатов модификации. При радиусе вольфрамового зонда около 100 нм золотая пленка толщиной 20 нм прорезается на всю глубину и удаляется с поверхности поликарбоната. Существует критический угол при вершине зонда, при котором наблюдается потеря формы зонда в процессе ДСЛ. Пространственное разрешение определяется радиусом используемых зон-

дов. С помощью ДСЛ в системе «металлическая пленка – полимер» можно создавать элементы наноэлектроники, нанопластики и наносенсоры. Для ответа на вопрос о предельном пространственном разрешении метода ДСЛ в системе «металлическая пленка – полимер» требуются дополнительные исследования, связанные с использованием специальных зондов и оптимальных металлических покрытий.

Авторы благодарят А.В. Вениаминова за измерения, выполненные на конфокальном микроскопе (рис. 4).

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки № 2.1.2/4187 «Многофункциональные нанозонды для сканирующей зондовой микроскопии, спектроскопии и литографии (СЗМ-С-Л): концепция, технология, характеристика, применение».

Исследования выполнены на оборудовании НОЦ-ИТ СПбГУ ИТМО.

Литература

1. Щука А.А. Нанoeлектроника. – М.: Физматкнига, 2007. – 464 с.
2. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2006. – 160 с.
3. Голубок А.О., Васильев А.А., Керпелева С.Ю., Котов В.В., Сапожников И.Д. Датчик локального силового и туннельного взаимодействия в сканирующем зондовом микроскопе // Научное приборостроение. – 2005. – Т. 15. – № 1. – С. 62–69.
4. Стовпяга А.В., Пинаев А.Л., Голубок А.О. Исследование нанозонда для модификации поверхности полимера методом динамической силовой литографии // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2008. – № 58. – С. 86–91.

- Голубок Александр Олегович** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, зав. кафедрой, golubok@ntspb.ru
- Пинаев Александр Леонидович** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, pinaich@mail.ru