

## АВТОРСКИЙ КОЛЛЕКТИВ

---

---

- Агравал Амит.** Факультет биомедицинской инженерии, Университет Эмори, Атланта, США.
- Бетагери Гуру В.** Главное отделение фармацевтических наук, Фармацевтический колледж Западного университета наук о здоровье, США.
- Блэкборн Уильям Х.** Технологический институт штата Джорджия, Школа химии и биохимии и Пети институт по биоинженерии и биологическим наукам, Атланта, США.
- Бхаттачария Субхабрата.** Химический факультет университета штата Виргиния, США.
- Вазир Джасприт К.** Отделение фармакологии, Фармацевтический колледж, Университетский медицинский центр Небраски, Омаха, США.
- Валмикинантан Чандра М.** Отделение химии, биомедицины и материаловедения, Технологический институт Стивенса, Хобокен, США.
- Ван Дзюньпин.** Отделение химии, биомедицины и материаловедения, Технологический институт Стивенса, Хобокен, США.
- Ван И-Нин Е.** Лаборатория биоматериалов и методов тканевой инженерии, Отделение биомедицинской инженерии, Колумбийский университет, Нью-Йорк, США.
- Ван Май Дуньмэй.** Факультет биомедицинской инженерии, Технологический институт штата Джорджия, Атланта, США.
- Гасиоровски Джошуа З.** Хирургическое отделение, Школа ветеринарной медицины, Университет штата Висконсин, Мэдисон, США.
- Гонсалвес Кеннет Е.** Лаборатория полимерной нанотехнологии, Химический факультет и центр оптоэлектроники и оптической связи, Университет штата Северная Каролина, США.
- Гуань Цзиньцзяо.** NSF нанонауки и инженерный центр по наноинженерным полимерным биомедицинским устройствам, Университет штата Огайо, Колумбия, США.
- Демирси Уткан.** Гарвардская медицинская школа, Отделение наук о здоровье и технологии, Массачусетский технологический институт, Кембридж, США; Бриган и женская больница, Кембридж, США.

- Добсон Джон.** Институт наук и технологий в медицине, Кильский университет, Хартсхил, Stoke-on-Trent, Великобритания.
- Докмеси Мехмет Р.** Факультет прикладной электроники, Северо-восточный университет, Бостон, США.
- Дубе Никхил.** Факультет биологических наук и биоинженерии, Индийский технологический институт, Канпур, Индия.
- Дутта Джойдип.** Факультет биологических наук и биоинженерии, Индийский технологический институт, Канпур, Индия.
- Ингбер Дональд Е.** Сосудистая биологическая программа, Отделение патологии и хирургии детского госпиталя и Гарвардской медицинской школы, Бостон, США.
- Катти Дхирендра С.** Факультет биологических наук и биоинженерии, Индийский технологический институт, Канпур, Индия.
- Коллингвуд Джоанна Ф.** Институт наук и технологии в медицине, Кильский университет, Хартсхил, Stoke-on-Trent, Великобритания.
- Кофрон Мишель Д.** Факультет биомедицинской инженерии, Университет штата Виргиния, США.
- Кумбар Сангамеш Г.** Факультет ортопедической хирургии, Университет штата Виргиния, США.
- Лабхасетвар Винод.** Отделение биомедицинской инженерии, Институт исследований Лернера, Кливлендский клинический фонд, Кливленд, США.
- Лайон Эндрю.** Технологический институт штата Джорджия, Школа химии и биохимии и Пети Институт по биоинженерии и биологическим наукам, Атланта, США.
- Леле Танмей.** Факультет химической инженерии, Университет штата Флорида, Гейнсвилл, США.
- Ли Л. Джеймс.** NSF нанонауки и инженерный центр по наноинженерным полимерным биомедицинским устройствам, Университет штата Огайо, Колумбия, США.
- Ли Цзяньвэй Джефф.** Исследовательский центр по био/нано взаимодействиям, Химический факультет, Онкологический центр Шенса, Университет штата Флорида, Гейнсвилл, США.
- Ли Юун-Сик.** Лаборатория органического синтеза, Школа химической и биохимической инженерии, Сеульский национальный университет; Корейский институт наноустройств, Национальный исследовательский центр; Сеульский национальный университет, Сеул, Корея.

- Лиленсик Сара Дж.** Хирургический факультет, Школа ветеринарной медицины, Университет штата Висконсин, Мэдисон, США.
- Лоренсин Като Т.** Факультет ортопедической хирургии, Отделение биомедицинской и химической инженерии, Университет штата Виргиния, США.
- Лу Хелен Х.** Биоматериалы и лаборатория методов тканевой инженерии, Факультет биомедицинской инженерии, Колумбийский университет, Нью-Йорк; Колледж стоматологической медицины, Колумбийский университет, Нью-Йорк, США.
- Мвенифумбо Стив.** Отделение материалов, Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания; Институт биомедицинской инженерии, Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
- Мерфи Кристофер Дж.** Хирургический факультет, Школа ветеринарной медицины, Университет штата Висконсин, Мэдисон, США.
- Моррисон Дэвид В.Г.** Гарвардская медицинская школа, Отделение наук о здоровье и технологии, Массачусетский технологический институт, Кембридж, США.
- Наир С. Лакшми.** Факультет ортопедической хирургии, Университет штата Виргиния, США.
- Не Шумин.** Факультет биомедицинской инженерии, Университет Эмори, Атланта, США.
- Нили Пол Ф.** Отделение химии и биологической инженерии, Школа ветеринарной медицины, Университет штата Висконсин, Мэдисон, США.
- Нукаварану Сиам П.** Факультет ортопедической хирургии, Университет штата Виргиния, США.
- Райт Ли Д.** Школа биомедицинской инженерии и наук, Виргинский технологический колледж, Блэксбург, США.
- Рассел Пол.** Отделение хирургии, Школа ветеринарной медицины, Университет штата Висконсин, Мэдисон, США.
- Роджерс Аманда.** Отделение химии, биомедицины и материаловедения, Технологический институт Стивена, Хобокен, США.
- Сингх Ниту.** Технологический институт штата Джорджия, Школа химии и биохимии и Пети Институт по биоинженерии и биологическим наукам, Атланта, США.
- Соппимат Кумераш С.** Колледж фармакологии, Западный университет наук о здоровье, Помона, США.

- Стивенс Молли М.** Отделение материалов, Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания; Институт биомедицинской инженерии, Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
- Тань Вэйхун.** Исследовательский центр био- и нановзаимодействий, Отделение химии, Онкологический центр Шендса, Университет штата Флорида, Гейнсвилл, США.
- Фоли Джон Д.** Хирургическое отделение, Школа ветеринарной медицины, Университет штата Висконсин, Мэдисон, США.
- Фриман Джозеф В.** Школа биомедицинской инженерии и наук, Виргинский технологический колледж, Блэксбург, США.
- Хадемхоссейни Али.** Гарвардская медицинская школа, Отделение наук о здоровье и технологии, Массачусетский технологический институт, Кембридж, США; Центр по биомедицинской инженерии, Бриган и женская больница, Кембридж, США.
- Хальберштадт Крейг.** Tengion, Inc., Winston Salem, США.
- Хе Хуньянь.** NSF нанонауки и инженерный центр по наноинженерным полимерным биомедицинским устройствам, Отделение химической и биомолекулярной инженерии, Университет штата Огайо, Колумбия, США.
- Хэ Вэй,** Факультет биомедицинской инженерии, Технологический институт штата Джорджия, США.
- Цао Цзехуэй Чарльз.** Центр исследований био- и нановзаимодействий, химическое отделение, Онкологический центр Шендса, Университет штата Флорида, Гейнсвилл, США.
- Чнь Янь.** Центр исследований био- и нановзаимодействий, химическое отделение, Онкологический центр Шендса, Университет штата Флорида, Гейнсвилл, США.
- Чо Мьонг-Хаинг.** Лаборатория токсикологии, Колледж ветеринарной медицины, Сеульский национальный университет, Корейский институт наносистем, Национальный центр исследований, Сеульский национальный университет, Сеул, Корея.
- Юй Бо.** NSF нанонауки и инженерный центр по наноинженерным полимерным биомедицинским устройствам, Отделение химической и биомолекулярной инженерии, Университет штата Огайо, Колумбия, США.
- Юй Сяогунь.** Отделение химии, биомедицины и материаловедения, Технологический институт Стивена, Хобокен, США.

Часть I

# **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР**

# МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУР

---

---

Джозеф В. Фриман, Ли Д. Райт, Като Т. Лоренсин и Субхабрата Бхаттачариа

## 1.1. Введение

В настоящее время во всем мире вызывают интерес методы исследования и способы получения наномасштабных структур. Чрезвычайно небольшие размеры подобных устройств и функциональные особенности наноматериалов в недалеком будущем могут изменить практически все аспекты человеческой жизни.

Посредством наномасштабных устройств осуществляют направленную доставку лекарств в организме; наноструктуры задействованы в процессах регенераций костной и хрящевой тканей, изготовлении сердечных клапанов, диагностике и лечении рака, терапии болезней Паркинсона и Альцгеймера и во множестве других медицинских применений.

Покртия, толщиной всего в одну молекулу, повышают износостойкость деталей механизмов, нанесение подобных слоев с особыми оптическими свойствами устраняет световые блики на стеклах.

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) и наноэлектромеханические системы (НЭМС) позволяют решать самые разные задачи, например исследовать человеческий организм (БиоМЭМС и БиоНЭМС) на молекулярном уровне. На практике БиоМЭМС используют уже несколько десятилетий, впервые их начали применять в нейрофизиологии. В семидесятых годах прошлого столетия группой Отто Прохаска был разработан первый планарный микросенсор для измерения активности нейронов. В своей работе [1] эти авторы сообщили о создании зондов для исследования взаимодействий нервных клеток и изучения патологической клеточной активности в коре головного мозга. Созданные компьютеры на основе НЭМС будут обладать огромным вычислительным потенциалом и быстродействием, занимая при этом гораздо меньше места.

Многие из применяемых в настоящее время методов получения наномасштабных устройств основаны на ранее созданных технологиях. Разумеется, в некоторых специальных методах создания наноструктур применяются решения, найденные в ходе новейших разработок, другие основаны на комбинировании различных методов.

В этом разделе приведено несколько технологий, широко используемых при производстве наноразмерных изделий. Описанные методы позволяют создавать большое разнообразие структур — от волокон, стержней до слоев толщиной в одну молекулу.

Уже сейчас нанотехнологии оказывают огромное влияние на жизнь людей, однако постоянно появляются сообщения о новых успехах и разработках в создании и применении наноматериалов.

## 1.2. Фотолитография

Литография — способ печати, изобретенной в 1798 г., при котором печатной формой служила плоская поверхность известняка. В XIX в. получила широкое распространение в журнальной графике. Тогда же был создан процесс высокой печати, когда на форму с выступающими (печатающими) и углубленными (пробельными) элементами наносили краску, а затем изображение с поверхности переносили на бумагу [2].

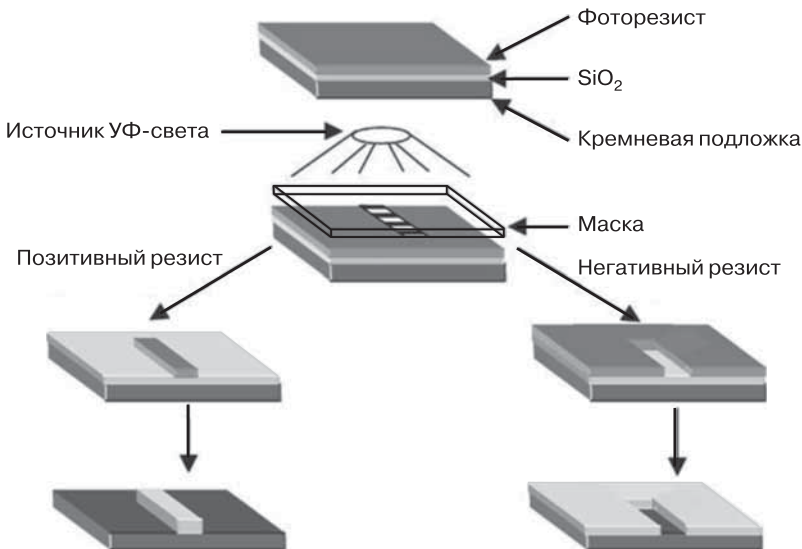
В основе метода литографии заложено свойство масла не смешиваться с водой. Необходимые рисунки наносятся жирными чернилами или карандашом на специально подготовленный известняк. Потом камень смачивается водой, которую он впитывает лишь в местах, не покрытых жирным красителем. Чернила же отталкиваются мокрым камнем. Отпечаток получается путем прижатия бумаги к поверхности.

Метод оптической литографии появился в 70-х годах прошлого века вместе с математическим описанием данного процесса [3]. В 1979 г. разработали первую компьютерную программу «SAMPLE», моделирующую литографический процесс [3].

Фотолитография — метод, применяемый для переноса изображения на поверхность фоторезиста. Со временем этот процесс усовершенствовали и миниатюризировали; сейчас микролитографией получают полупроводниковые компьютерные микрочипы, а также специальные массивы из различных биосенсоров. В настоящее время фотолитография — одна из наиболее успешно применяемых технологий для производства микроизделий и интегральных микросхем [4]. Она включает несколько стадий: очистку подложки, нанесение слоя фоторезиста, сушку фоторезиста, экспонирование, проявление и сушка проявленного рельефа (вторая сушка фоторезиста) [5]. Ниже будут кратко описаны все этапы этого процесса.

### 1.2.1. Очистка подложки

Во время подготовки подложки материал, на котором будет проявляться рисунок, очищается от примесей. После очистки он высушивается в сушильном шкафу до полного удаления воды [3].



**Рис. 1.1.** Этапы проведения процесса фотолитографии с использованием позитивного и негативного типов фоторезистов

## 1.2.2. Нанесение фоторезиста

Есть два типа фоторезистивного материала: позитивный и негативный. У позитивного фоторезиста под воздействием УФ-излучения растворимость повышается (рис. 1.1), поэтому после наложения на него маски его экспонированные области будут легко удаляться растворителем, оставляя лишь очертания маски и подложку (рис. 1.1) [5].

Напротив, негативные фоторезисты полимеризуются под действием УФ-света, что делает их менее растворимыми при экспонировании. После того как маска приподнята и материал промыт растворителем, с подложки смывается ранее прикрытый маской фоторезист (см. рис. 1.1). Следовательно, данный фоторезист создает негатив маски [5].

Обычно в состав фоторезистов, используемых в микроэлектронике, входят следующие компоненты: этиленгликоль, моноэтиловый эфир пропиленгликоля и метиловый эфир уксусной кислоты [6].

## 1.2.3. Первая сушка фоторезиста

Первое высушивание фоторезиста служит для удаления растворителя из фоторезистивного покрытия. Оно же придает подложке фоточувствительность [3].



### 1.2.4. Экспонирование

На этой стадии маску устанавливают на подложку или над подложкой — так, чтобы картинка располагалась на ее поверхности (см. рис. 1.1). Существуют три различных способа установки маски перед экспонированием фоторезиста: контактная печать, печать с микрозазором и проекционная печать [5].

#### 1.2.4.1. Контактная печать

Во время контактной печати поверхность подложки покрывают фоторезистом, и маска физически соприкасается с ним. Во время контакта с маской подложку подвергают УФ-излучению. Такой плотный контакт позволяет достигать микрометрового разрешения при воспроизведении рисунка. К сожалению, если какие-либо частицы застревают между маской и подложкой, они повреждают маску и становятся источником дефектов рисунка, создаваемого на подложке [5].

#### 1.2.4.2. Контактная печать с зазором между маской и подложкой

При контактной печати с зазором перед экспонированием маска и подложка находятся на расстоянии 10–25 мкм. Данный способ предохраняет маску и создаваемую картинку от повреждения частицами, которое может произойти во время контактной печати. Однако зазор между маской и подложкой уменьшает разрешение до 2–4 мкм [5].

#### 1.2.4.3. Проекционная печать

При проекционной печати изображение маски проецируется на подложку после покрытия ее фоторезистом. Этот метод позволяет получать картинки с высоким разрешением (1 мкм) посредством последовательного проецирования небольших участков маски. После нужного расположения маски на фоторезист через рисунок в маске подается УФ-свет высокой интенсивности [5].

### 1.2.5. Проявление

Проявление делает позитивный фоторезист более растворимым, а негативный фоторезист менее растворимым. При применении позитивного фоторезиста увеличение энергии излучения повышает растворимость резиста. В процессе с использованием негативного резиста при возрастании энергии излучения материал становится все менее и менее растворимым. Продолжительность и энергия облучения, необходимые для окончания проявления, зависят от следующих факторов: условий предварительной сушки, количества нанесенного фоторезиста и химических свойств проявителя. После завершения проявления образец промывают растворителем [5].

### 1.2.6. Повторное высушивание фоторезиста

Это последняя стадия фотолитографического процесса. Повторное высушивание фоторезиста требуется для повышения его прочности и улучшения сцепления между слоем фоторезиста и подложкой [5].

### 1.2.7. Ограничения фотолитографии

В современных фотолитографических установках, применяемых для производства микроэлектроники, используют проекционную систему печати. При этом изображение маски оптически уменьшается и проецируется на тонкую пленку фоторезиста через систему линз с большой цифровой апертурой. Разрешение, достигаемое с помощью данной проекционной установки, основано на пределе оптической дифракции, определяемой по уравнению Рэля

$$R = k_1 \lambda / NA, \quad (1.1)$$

где  $k_1$  — константа, зависящая от типа фоторезиста,  $\lambda$  — длина волны излучения светового источника,  $NA$  — числовая апертура системы линз.

Минимальный размер элемента изображения, который достигается с помощью этой методики, приблизительно равен значению  $\lambda$ , хотя теоретически пределом размера служит  $\lambda/2$ . Следовательно, для создания микро- и наномасштабных рисунков и структур необходимо применять коротковолновые источники излучения. Впрочем, выполнение этого условия делает микро- и нанопроизводство более сложным и дорогостоящим [4].

## 1.3. Специальные литографические методики

Для получения картинок и шаблонов в нанометровом масштабе, необходимых для изготовления полупроводниковых интегральных микросхем, нанозлектро-механических систем, микрохимических аналитических лабораторий на одном микрочипе, применяют специальные литографические технологии. Некоторые из них имеют стадии, аналогичные фотолитографии, отличие состоит в использовании источников энергии с меньшими длинами волн и меньших по размерам масок. Данные методики включают литографию с пучками электронов, наносферную литографию и литографию сфокусированного пучка ионов. Некоторые из них похожи на оригинальную литографию перенесением картинки (шаблона) из молекул в виде отпечатка непосредственно на подложку. Это методики «мягкой» литографии: микроконтактная печать, создание реплик, формование с микропереносом и микроформование, усиленное растворителем; литография с нанштамповкой (наноимпринтная литография, или нанопечать) и метод погружного пера (тип сканирующей зондовой литографии) [4, 7].

[ . . . ]