

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ РЕЄСТРАЦІЇ ІНФОРМАЦІЇ

В.В. ПЕТРОВ, А.А. КРЮЧИН,
Ю.А. КУНИЦЬКИЙ, В.М. РУБІШ,
А.С. ЛАПЧУК, С.О. КОСТЮКЕВИЧ

МЕТОДИ НАНОЛІТОГРАФІЇ

ПРОЕКТ
«НАУКОВА КНИГА»

КИЇВ НАУКОВА ДУМКА 2015

Викладено результати перспективних технологій виготовлення нанорозмірних структур, а також досліджень авторів зі створення оптичних систем з високою роздільною здатністю та методів формування рельєфних наноструктур. Визначено технології, які можна використовувати при виготовленні носіїв інформації майбутніх поколінь. Визначено вимоги до систем формування нанорозмірних структур на підкладках оптичних і магнітних носіїв інформації. Наведено результати досліджень зі створення фоточутливих матеріалів з високою роздільною здатністю і методів запису інформації на них.

Для наукових та інженерно-технічних співробітників, які займаються проблемами наноелектроніки і технологіями реєстрації інформації.

Р е ц е н з е н т и :

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор *В.С. Лисенко*
доктор технічних наук, професор *В.В. Данилов*

Відповідальний редактор
доктор технічних наук, професор *О.Г. Додонов*

*Затверджено до друку вченою радою
Інституту проблем реєстрації інформації НАН України
(протокол № 11 від 24.06.2014 р.)*

***Видання здійснено частково за державним замовленням
на випуск видавничої продукції***

Науково-видавничий відділ фізико-математичної
та технічної літератури
Редактор *О.А. Микитенко*

© В.В. Петров, А.А. Крючин, Ю.А. Куницький,
В.М. Рубіш, А.С. Лапчук, С.О. Костюкевич, 2015

© НВП «Видавництво “Наукова думка” НАН
України», дизайн, 2015

ISBN 978-966-00-1467-1

П Е Р Е Д М О В А

Одне з пріоритетних завдань розвитку інформаційних технологій — створення технологічної бази для постійного підвищення швидкодії технічних засобів комп'ютерної техніки. Вони базуються на технологіях наноелектроніки, при їх створенні широко використовують методи формування елементів і структур з розмірами десятки нанометрів, а найближчим часом буде здійснюватися перехід до критичних розмірів в одиниці нанометрів. Технології створення нанорозмірних структур — основа сучасних систем запису інформації, які повинні мати високу щільність запису і високу надійність зберігання даних. Вирішити ці завдання можна, лише використовуючи методи наноелектроніки.

Розвиток наноелектроніки і наномеханіки є базою якісно нового етапу в створенні новітніх інформаційних технологій і засобів телекомунікації. Успіх у цьому напрямі пов'язаний зі створенням надійних способів формування наноматеріалів і нанооб'єктів з визначеними властивостями, включаючи використання методів поатомного збирання і ефектів самоорганізації [1]. Сучасна наноелектроніка опанувала різноманітні способи організації наноречовин, які класифікують як подрібнення — нанесення однорідних суцільних шарів з наступним видаленням зайвого, тобто спосіб організації «згори вниз». Ключовим інструментом цих технологій є літографія. Альтернативний спосіб створення наноматеріалів — організація речовини «знизу вгору»: від молекул і комплексів до надмолекулярних структур — супрамолекулярних комплексів, організованих нанокластерів і макроскопічних фаз на їх основі [2—4].

Для створення нанорозмірних структур широко використовують лазерну літографію, ближньопольові і зондові технології, променеві методи експонування. Дослідження з розробки і виготовлення наноструктур різного призначення значною мірою зумовлені рівнем розвитку технологій, які дають змогу з атомарною точністю отримувати наноструктури необхідної конфігурації та розмірності, а також комплексної діагностики властивостей наноструктур, включаючи контроль у процесі виготовлення (*in situ*) і керування на його базі технологічними процесами. Нанотехнології в галузі інформатики повинні вирішити такі масштабні завдання: істотне підвищення продуктивності комп'ютерних систем та пропускну здатності каналів зв'язку, різке збільшення ємності і якості систем відображення інформації [1].

Для визначення пріоритетних і перспективних напрямів розробки технологій формування нанорозмірних структур у даній праці систематично викладено результати досліджень, поданих у міжнародних наукових виданнях, комп'ютерних базах даних, а також результатів досліджень, отриманих авторами.

У вступі визначено проблеми, які необхідно вирішувати при створенні нанорозмірних структур, у тому числі і на підкладках оптичних і магнітних носіїв інформації, та шляхи їх вирішення.

У розділі 1 розглянуто методи створення рельєфних нанорозмірних структур. Визначено можливості технології оптичної фотолітографії з їх формування. Особлива увага приділена використанню темплатів для виготовлення наноелементів.

Характеристики деяких типів фоточутливих матеріалів, які використовуються в системах нанолітографії, наведено у розділі 2. Особливу увагу приділено аналізу можливостей фоточутливих матеріалів з нелінійною експозиційною характеристикою з підвищення роздільної здатності дифракційно обмежених оптичних систем. Наведено результати досліджень фоточутливих матеріалів і неорганічних резистів на базі халькогенідних склоподібних напівпровідників. Розглянуто технологію виготовлення нанорозмірних структур методом лазерної літографії променем з неоднорідним розподілом інтенсивності. Окрему увагу приділено аналізу вимог до точності фокусування лазерного випромінювання і методів реалізації адіабатичного режиму запису інформації з використанням нанорозмірних структур. Наведено результати аналізу характеристик фоточутливих матеріалів для термолітографічного запису.

У розділі 3 визначено умови формування нанорозмірних структур з розмірами, меншими за роздільну здатність дифракційно обмежених оптичних систем. Особливу увагу приділено аналізу можливостей імерсійних оптичних систем лазерного запису, наведено результати досліджень авторів щодо імерсійного запису.

Розділ 4 присвячено можливості використання сканувальних мікроскопів для формування нанорозмірних об'єктів. Окрему увагу приділено аналізу можливостей Dip-реп літографії.

У розділі 5 проаналізовано можливості методу ближньопольової оптичної нанолітографії зі створення і контролю нанорозмірних структур та наведено характеристики основних типів ближньопольових зондів. Особлива увага приділена аналізу можливостей підвищення ефективності ближньопольових зондів. Наведено результати досліджень мікросмужкових ближньопольових зондів.

У розділі 6 розглянуто методи наноімпринтної літографії. Важливими є результати аналізу методів виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків. Проаналізовано можливості наносферної та двофотонної літографії.

У розділі 7 розглянуто перспективи розвитку нанолітографії в екстремальному УФ-діапазоні та в електропроменовій літографії. Наведено дані про перспективні оптоелектронні прилади, створені з використанням наноматеріалів і наноструктур.

Автори вступу і розділу 1 — В.В. Петров, Ю.А. Куницький, А.А. Крючин, розділу 2 — А.А. Крючин, В.В. Петров, С.О. Костюкевич, А.С. Лапчук, В.М. Рубіш, розділу 3 — В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубіш, розділу 4 — С.О. Костюкевич, А.А. Крючин, розділу 5 — А.С. Лапчук, А.А. Крючин, а розділів 6 і 7 — Ю.А. Куницький, А.А. Крючин, В.М. Рубіш.

Автори висловлюють щиру подяку науковцям та спеціалістам Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, які брали участь у розробці та виготовленні системи лазерного запису.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ALT	фазозсувна маска з елементами, які повторюються	WORM	носій з одноразовим записом та багаторазовим відтворенням
BCP	блочний сополімер	μCP	мікроконтактний друк
BD	оптичний диск, на який дані записуються і відтворюються блакитним лазером	АТТ	фазозсувний елемент (напівтоновий)
CD	критичний розмір	АСМ	атомно-силовий мікроскоп
CA	хімічне підсилення	АШЕ	атомно-шарова епітаксія
DST	твердофазна епітаксія	ВІС	велика інтегральна схема
EUV	екстремальне ультрафіолетове випромінювання	ВОЛЗ	волоконно-оптична лінія зв'язку
LIPSS	індуковані лазером періодичні поверхневі структури	ВУФ	вакуумне ультрафіолетове (випромінювання)
NFSPL	ближньопольова літографія на базі поверхневих плазмонів	ГМО	ефект гігантського магнітоопору
OTR	фазозсувна маска з елементами консольного типу	ГП	гетероперехід
PHE	фазозсувний елемент типу фазової межі	ГУФ	глибоке ультрафіолетове (випромінювання)
RIM	фазозсувна маска з обвідними елементами	ГФЕ	газофазна епітаксія з використанням металоорганічних сполук
PPV	поліфеніленвінілен	ДНК	дезоксирибонуклеїнова кислота
PSM	фазозсувний шаблон	ДСЛ	динамічна силова літографія
PXT	<i>n</i> -ксилол хлорид	ЕОМ	електронна обчислювальна машина
ROM	пам'ять тільки для зчитування	ІС	інтегральна схема
SADP	самозбирання блочного сополімеру з подвійним структуруванням	ЗП	запам'ятовувальний пристрій
SAM	моношари, що самозбираються	ІЛ	інтерференційна літографія
SEM	сканувальний електронний мікроскоп	ІЧ	інфрачервоне (випромінювання)
SPEL	електронна літографія з автономним живленням	КД	компакт-диск
TCNL	термохімічна нанолітографія	КМОН	комплементарний металоксидний напівпровідник (технологія побудови логічних електронних схем)
VCEL	вертикально-поверхнево-випромінювальний лазер	ЛАО	локальне анодне окислення

Перелік умовних позначень

MEMS	мікроелектромеханічна система	ПММА	поліметилметакрилат
MH	молекулярне нашарування	ПРГ	поверхнева рельєфна ґратка
MPE	молекулярно-пучкова епітаксія	ПС	полістирол
МОН	метал-оксидний-напівпровідниковий (транзистор)	СБОМ	сканувальний ближньопольовий оптичний мікроскоп
МОС	металоорганічна сполука	СЗМ	сканувальний зондовий мікроскоп
НВЧ	надвисока частота	ТФЕ	твердофазна епітаксія
НІЛ	наноімпринт літографія	СТМ	сканувальний тунельний мікроскоп
НЛ	наносферна літографія	ТМО	тунельний магнітоопір
ОНС	оксидні нанорозмірні структури	УФ	ультрафіолетове (випромінювання)
ОРС	оптимальне керування потужністю	УФНІЛ	ультрафіолетова наноімпринт-літографія
ПДМС	полідиметилсилоксан	ФГ	функціональна група
ПЕТФ	поліетилентерефталат	ХЗ	хімічне збирання
ПК	полікарбонат	ХСН	халькогенідний склоподібний напівпровідник
ПМЗ	пірамідальний мікросмушковий зонд		

ВСТУП

У сучасних нанотехнологіях використовуються три основні методи літографії: пучковий, зондовий та імпринт. У першому випадку відбувається взаємодія з речовиною жорстких ультрафіолетових або рентгенівських фотонів, електронів або іонів; у другому — наномодифікація поверхні здійснюється гострим твердотільним зондом сканувального зондового мікроскопа; у третьому — за допомогою наноматриць створюються відбитки на поверхні [5].

Літографія є одним з ключових технологічних процесів у виробництві напівпровідникових інтегральних схем, запам'ятовувальних пристроїв, а також прецизійних пристроїв оптики і мікромеханіки [6—11]. Протягом останніх 50-ти років розвиток мікроелектроніки відбувався безпрецедентно швидкими темпами. При цьому характер еволюції більшості показників мікроелектроніки є експоненційно швидким. Першопричина змін різноманітних показників — можливість послідовно і неперервно зменшувати мінімальні характеристичні розміри елементів інтегральних схем. Протягом усього часу існування і розвитку мікроелектроніки прогрес у цьому напрямі досягався винятково застосуванням фотолітографії.

На перших етапах розвитку у фотолітографії використовувався контактний, або «тіньовий», метод перенесення зображення, який пізніше поступився проєкційному методу. Він виявився ефективнішим при досягненні менших розмірів елементів інтегральних схем. При проєкційному оптичному перенесенні зображення спостерігається пряма пропорційність мінімальних розмірів елементів інтегральних схем (CD) до довжини хвилі актичного випромінювання [12]. У 2004—2005 рр. за допомогою сучасної оптичної фотолітографії було здолано «нанобар'єр» і досягнуто елемента розділення менше ніж 100 нм. Основними технічними рішеннями, які сприяли цьому, є наступні:

- використання ексимерних лазерних джерел світла з довжиною хвилі 193 нм;

- розробка проєкційних об'єктивів з високою числовою апертурою і низькими технологічними втратами;
- використання імерсійного експонування фоторезистів;
- використання методів «подолання» дифракційної межі за допомогою подвійного експонування та корекції оптичної близькості;
- використання нелінійних фоторезистів [7].

Подальші дослідження, пов'язані з комплексним використанням розроблених методів, дали змогу суттєво підвищити роздільну здатність. Застосовуючи випромінювання довжиною хвилі 193 нм і водоімерсійну фокусувальну систему, можна отримувати елементи шириною 45 нм [8]. Сучасні дослідження в галузі нанолітографії спрямовані на досягнення в промисловому виробництві критичного розміру елементів інтегральних схем (10—20 нм) [10, 11]. Досягнення роздільної здатності 10—20 нм дало змогу виготовляти регулярні наноструктури з квантовими точками і дротами, а також створювати мезоскопічні прилади.

Для вирішення цієї проблеми необхідно застосувати комплексну технологію: експонування здійснювати випромінюванням глибокого ультрафіолетового діапазону (ГУФ) і екстремального ультрафіолету (ЕУФ), використовувати імерсійні системи запису (прогнозується перехід до «суперімерсії», яку забезпечать імерсійні рідини з показником заломлення $n = 1,75$) [10], нелінійні фоторезисти та ближньопольові системи експонування.

Перспективним напрямом досліджень є формування наноструктур з наночастинок [7]. Створення нанорозмірних структур передбачає розробку спеціальних матеріалів, оптичних систем і джерел випромінювання тощо. Наразі в літографії відбувається важлива подія — перехід на довжину хвилі 13 нм, яка у 10 разів менша від довжини хвилі випромінювання (157 нм), яке широко використовується для створення елементів мінімальних розмірів. До цього часу зміна довжини хвилі випромінювання від покоління до покоління літографічного устаткування не перевищувала 25 %. Фактично це означає перехід всіх технологій обробки на атомарну точність [1].

Створення нано- і мікромеханічних систем базується на використанні таких технологій:

- наноімпринтінг (друк за допомогою штампа). Ці групові технології дають змогу отримувати елементи структур з розмірами менше ніж 5—10 нм і реалізувати отримання масок для подальших технологічних операцій та функціональних структур;

- інтелектуальні нанотехнологічні комплекси на базі сканувальної зондової техніки. Ці комплекси забезпечують локальну модифікацію поверхні в областях < 10 нм. Вона відбувається за рахунок польового механічного і теплового впливів, а також введення реактивних середовищ безпосередньо в зону взаємодії під зондом. Для збільшення продуктивності необхідні багатозондові системи і пристрої багаторазового прецизійного позиціонування з точністю ≤ 2 нм;

- методи самоорганізації і самозбирання. При зменшенні розмірів елементів ≤ 10 нм створення упорядкованих структур і окремих елементів традиційними методами є важкореалізованим. У цьому разі важливі різні формоутворювальні структури (порожини), в яких можна створювати нанoeлементи. Важливими є технології отримання упорядкованих нанотрубок (особливо вуглецевих) і поруватих мембран на базі оксиду алюмінію;

- методи отримання структур на базі сканувальної зондової мікроскопії з роздільною здатністю $0,5\text{--}1,0$ нм (унаслідок застосування зондів з вуглецевих нанотрубок і прецизійних позиціонерів) [1].

Використання випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 193$ нм потребує переходу від надійної кварцової оптики (непрозорої у цьому діапазоні довжин хвиль) до CaF_2 (досить рідкого і м'якого матеріалу). Але для довжини хвилі менше ніж 157 нм всі матеріали є непрозорими, тому фокусування зображення повинно виконуватися вже не лінзами. Замість прозорих лінз необхідно застосовувати обертальні дзеркала. Поглинання ГУФ випромінювання у повітрі зумовлює необхідність використання вакуумного каналу перенесення зображення. Наноструктуровані підкладки можна виготовляти за такими методами: безпосереднє електронно-променеве експонування, літографія у далекому УФ-діапазоні, наносферна, наноімпринтна, ближньопольова і плазмонна літографія.

Оптична літографія з типовою швидкістю експонування $10\text{--}100$ $\text{см}^2/\text{с}$ повністю задовольняє вимоги масового виробництва. Однак за здатністю вона суттєво обмежує мінімальний розмір елементів, що обумовлено переважно кінцевою довжиною хвилі випромінювання, яке використовується для експонування резистів. У цій групі методів збільшення роздільної здатності і відповідне зменшення мінімальних розмірів формованих елементів відбувається за рахунок зменшення довжини хвилі випромінювання, наприклад, G -лінії (436 нм) та I -лінії (365 нм) ртуті, а та-

кож ексимерних лазерів: KrF (248 нм), ArF (197 нм), F₂ (157 нм) та ін. При цьому мінімальний розмір елементів становить 100 нм. Його подальше зменшення до 50 нм є в принципі можливим, однак потребує істотного прогресу в технології виготовлення резистивних масок і підвищення чутливості фоторезистів з високою роздільною здатністю [13–17].

Фотолітографія в ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль є природним шляхом розвитку оптичної літографії із застосуванням короткохвильового випромінювання. Для таких цілей використовується синхротронне випромінювання і випромінювання плазмових лазерних джерел. Це забезпечує формування елементів з розмірами менше ніж 100 нм. Відповідні методики можуть бути удосконалені, що дасть змогу створювати елементи з розмірами 30 нм. Незважаючи на низку переваг, синхротронне випромінювання поки що мало застосовується у напівпровідниковій електроніці через складність, енергоємність та громіздкість устаткування. Плазмові лазерні джерела позбавлені цих недоліків, унаслідок чого є перспективнішими для практичної нанолітографії.

Для структурування речовин у наномасштабі широко використовуються темплати. Темплат — функціонально організований у просторі мікроінструмент для спрямування у просторі та часі фізико-хімічних процесів самоорганізації нанооб'єктів на його поверхні за рахунок ближньопольової взаємодії. Як інструмент для виготовлення темплату пропонують використовувати електрофотографічний процес, який широко застосовується для ксерокопіювання в лазерних принтерах. Для динамічної реєстрації фазових голограм відомий його ефективний різновид — електрофотографічний фототермопластичний процес з вільною поверхнею органічного фотопровідника. Просторова роздільна здатність такого темплату визначається дифузійною довжиною складових (молекул, нанокластерів, нанокристалів тощо), яка суттєво залежить від їх маси, взаємодії із поверхнею, топології, а також періодом оптичного інтерференційного поля [2,3].

Серед методів отримання нанорозмірних структур необхідно виокремити лазерну літографію, яка дає змогу здійснювати безмаскове формування зображення у шарі фоторезисту на поверхні підкладки лазерним променем. Контурно-променеви́й метод має значні можливості у створенні нанорозмірних структур. Його використовують для формування топологічних структур на металізованих пластинах під час виробництва фотошаблонів, інтеграль-

них схем, гібридних інтегральних схем, а також для формування мікроструктур на пластинах силіцію, скла, плівках та інших матеріалах з фоторезистивним покриттям. Цей метод дає змогу отримувати роздільну здатність близько десятків нанометрів, і часто використовується в дослідницьких лабораторіях.

Основний недолік методу — вкрай низька продуктивність. Формування зображення на пластині діаметром 100 мм може тривати понад добу (залежно від топології). Однак устаткування для лазерної літографії значно дешевше, ніж обладнання електронно-променевої літографії, а тому його часто застосовують там, де не мають жодного значення ні висока продуктивність, ні повторюваність результату. Широкого застосування він набув у технології надщільного оптичного запису. В монографії значну увагу приділено аналізу і висвітленню результатів, отриманих авторами саме у цьому науковому напрямі.

МОЖЛИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ І НАНОСТРУКТУР

1.1. ПЕРСПЕКТИВИ ВДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОЇ БАЗИ ІНФОРМАТИКИ ТА ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ НА БАЗІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Основною тенденцією в розвитку сучасної техніки є використання функціональних об'єктів малих розмірів. Зокрема, в електронній техніці мікромініатюризація приладів уже нині потребує застосування елементів з розміром кілька нанометрів. Унікальність властивостей таких об'єктів (наноструктур) визначається переважно атомними і електронними процесами, що відбуваються як в наночастинках, так і на їх межах, і мають вже квантовий характер. На базі наноматеріалів можуть створюватися абсолютно нові квантові пристрої та системи з широкими функціональними можливостями для опто- і наноелектроніки, вимірювальної техніки, інформаційних технологій нового покоління, засобів зв'язку. Елементна база, заснована на використанні різноманітних низькорозмірних структур, є найперспективнішою для електронної техніки нового покоління. Вона дає змогу конструювати квантоворозмірні структури (надгратки, квантові ями, точки і дроти, квантові контакти, атомні кластери тощо) із заданим електронним спектром і необхідними оптичними, електричними та іншими властивостями. Завдяки нано- і мікроелектроніці можна на новому рівні вирішити потреби інформатики, а саме забезпечити:

- істотне підвищення продуктивності обчислювальних систем;
- різке збільшення пропускної здатності каналів зв'язку;
- значне збільшення інформаційної ємності та якості систем відображення інформації з одночасним зниженням енерговитрат;
- істотне підвищення чутливості сенсорних пристроїв та розширення спектра вимірюваних характеристик, що важливо, зокрема, для завдань екології [1].

Умовно можна виділити п'ять основних функцій інформаційних систем [2, 3, 18].

1. Обробка інформації. Одним із центральних завдань будь-якого комп'ютера або інформаційної системи є швидка обробка інформації, що надходить, і видача рішень та керувальних команд. Часто це необхідно (або вкрай бажано) проводити в режимі *on-line* (керування літальними та космічними апаратами, атомними електростанціями, складним енергетичним і технологічним обладнанням тощо). Для цього у будь-якому комп'ютері є мікропроцесор (або група пов'язаних мікропроцесорів) і засоби оперативної пам'яті, з якими процесор під час роботи періодично обмінюється інформацією. На сьогодні це найбільш складні і дорогі вузли інформаційних систем (комп'ютерів), які значною мірою визначають їх можливості. Освоєння нових фізичних принципів дає змогу на базі квантових низькорозмірних структур створювати принципово нові класи обчислювальних систем. Прогрес у інформаційних технологіях пов'язують не тільки з переходом до наноелектронної елементної бази, а й переважно з використанням квантових обчислень і, відповідно, принципово нової квантової елементної бази. Вже розроблено алгоритми квантових обчислень.

У квантовому комп'ютері інформація зберігається, обробляється і передається за квантово-механічними законами у вигляді хвильових функцій системи, яка складається з великої кількості *кубітів*. Колосальне збільшення обсягу і швидкості оперування інформацією у такому пристрої буде зумовлене не лише зменшенням часу однієї операції, а й максимально можливим розпаралелюванням обчислень. Одночасно на новому рівні можна вирішити питання кодування і криптографії. Тривають пошуки зручної наноструктури для реалізації квантових процесорів [3, 19].

2. Зберігання інформації. Мається на увазі довгострокове енергонезалежне збереження великих обсягів інформації, до якої може звертатися інформаційна система. Відповідні пристрої можуть і не бути такими швидкодіючими, як блоки оперативної пам'яті (звичайний час доступу — мілісекунди), однак вони повинні мати велику ємність і надійність для збереження інформації принаймні протягом кількох років без енергоспоживання і відновлювального перезапису. Водночас вони повинні давати змогу записувати нову інформацію і видаляти непотрібну.

Розвиток методів напилення надтонких плівок і нанолітографії в останнє десятиліття призвів до активного вивчення магнітних наноструктур. Стимулом цієї активності є ідея про створення нових магнітних наноматеріалів для надщільного запису і збе-

рігання інформації. Досягненням у дослідженні магнетизму наноматеріалів слід визнати відкриття ефекту гігантського магнітоопору. Його суть полягає у зміні опору (близько кількох десятків відсотків) багат шарової структури з надтонких феромагнітних і діамагнітних шарів (наприклад, Co/Cu) при зміні в структурі феромагнітного упорядкування на антиферомагнітне. Такі багат шарові структури є новим типом доенної структури феромагнетика, де доенами є феромагнітні плівки, а доенними стінками — плівки діамагнетика. Цей ефект застосовується при створенні нових датчиків магнітного поля та при розробці середовищ для надщільного запису інформації [1]. При цьому передбачається, що кожна частинка несе один біт інформації.

Серед альтернативних підходів до мініатюризації у наноелектроніці є ті, які наближають роботу пристрою до квантових меж, покладених самою природою: один електрон, один спін, квант магнітного потоку енергії тощо. Це дає змогу сподіватися досягнення шільності запису інформації $\sim 10^3$ Тбайт/см² [18, 19].

3. Передача інформації. Вже зараз велика частина комп'ютерів, телефонів, телевізорів, технологічної електроніки працює в мережах, тобто вони мають бути з'єднані лініями зв'язку. Існують також внутрішні зв'язки у комп'ютері, локальному інформаційному чи технологічному модулі, у кожній окремій мікросхемі. Очевидно, що у майбутньому ступінь інтегрованості на всіх рівнях ієрархії електронних систем (в мікросхемі, комп'ютері, локальних і глобальних мережах) буде тільки зростати і визначати функціональність, надійність, собівартість процесу та інші параметри. У принципі можливий як гальванічний зв'язок за допомогою провідників, так і безконтактний за допомогою електромагнітних хвиль надвисоко частотного (НВЧ) або оптичного діапазону (світловоди та волоконні елементи).

Різке збільшення пропускної здатності каналів зв'язку передбачає створення високоефективних випромінювальних і фотоприймальних пристроїв для ВОЛЗ і пристроїв НВЧ-техніки для терагерцового і субтерагерцового діапазонів. Ефективні лазерні діоди для ліній зв'язку — типовий продукт нанотехнології, оскільки вони є квантово-розмірними наногетероструктурами з характерною товщиною шарів декілька нанометрів. Ефективні фотоприймальні пристрої також базуються на таких напівпровідникових гетероструктурах. Подальший розвиток випромінювальних і фотоприймальних приладів пов'язаний з розвитком нанотехнології квантових точок. Тому очікується поява пристроїв принципово

нового типу, що використовуватимуть квантово-механічні закономірності [1].

4. Перетворення інформації. Мається на увазі її отримання із зовнішнього середовища і трансформація в електричний сигнал. Фізично це здійснюється різними сенсорами, датчиками, мікрофонами, відеокамерами тощо. Вартим уваги є також зворотне перетворення закодованої інформації у звукові та зорові образи, команди, виконавчі дії (механічне переміщення, силовий, тепловий або оптичний вплив, технологічна обробка тощо). Однак у цьому випадку порушується однорідність системи і доводиться переходити від одних фізичних процесів (механічних, акустичних, оптичних, теплових, хімічних тощо) до інших (електричних) і, навпаки, перетворювати електричні сигнали у дію та образи за допомогою актуаторів, двигунів, інструментів, дисплеїв, індикаторів, гучномовців тощо. Усі пристрої, що перетворюють інформацію про навколишнє середовище в електричний сигнал, називають *сенсорами*, а пристрої, що виконують зворотне перетворення — *актуаторами*. Оскільки практично всі сучасні обчислювальні машини працюють з дискретною (оцифрованою інформацією), а сенсори і актуатори — з аналоговою, для їх взаємодії необхідні аналого-цифрові та цифро-аналогові перетворювачі, які можна інтегрувати в одному приладі або змонтувати на єдиній платі збору та первинної обробки даних (DAS). Сучасні DAS здатні не тільки збирати і оцифровувати первинні дані з великої кількості датчиків, а й видавати команди та керувальні сигнали, які формує комп'ютер, в дискретній або аналоговій формі [18, 19].

5. Захист інформації. Досить відповідальною є функція захисту інформації від несанкціонованого доступу, використання, викривлення, стирання тощо. Вона повинна здійснюватися як на фізичному рівні, так і на програмному та організаційно-правовому.

При широкому тлумаченні функцій нано- і мікроелектроніки мають досліджуватися практично всі важливі сфери їх застосування та відповідні пристрої. Стан проблеми та перспективи розвитку електроніки доцільно вивчати окремо, оскільки у них різні завдання. Однак є й загальні вимоги: підвищення функціональності та інтелектуальності виробів, технологічності виробництва, надійності, швидкодії, пропускну здатності, обсягу пам'яті при одночасному зниженні матеріаломісткості, енергоспоживання, собівартості, складності користування.

З позицій новизни і радикальності підходів можна виділити три основні парадигми:

- розвиток наноелектроніки унаслідок еволюційного вдосконалення наявних силіцієвих планарних технологій;
- глибше модифікування планарної технології та поширення її на інші матеріали і ситуації;
- створення принципово нової електроніки наступних поколінь на базі несиліцієвих пристроїв, нових фізичних принципів та квантово-розмірних ефектів.

Ці ідеї припускають використання квантових надпровідних компонентів, нанотрубок, фулеренів та їх похідних, оптоелектроніки, біоелектроніки, квантово-розподіленого комп'ютингу, одноелектроніки, спінтроніки, наноплазмоніки тощо. Проте можливості силіцієвих технологій остаточно ще не вичерпані і за наявності великих виробничих потужностей, налагодженого виробництва, підготовлених фахівців, інфраструктури, ринків збуту цей напрям ще довго буде домінуючим.

Використовуючи методи «зонної інженерії» та «інженерії хвильових функцій», можна конструювати квантоворозмірні структури із заданим електронним спектром і необхідними оптичними, електричними та іншими властивостями. Тому вони дуже зручні для застосувань у приладах [1].

Серед напівпровідникових наноструктур особливої уваги варти квантові ями. Спочатку квантові ями досліджували переважно на інверсійних каналах силіцієвих МОН транзисторів. А пізніше і дотепер їх властивості широко вивчають у гетероструктурах. Основні фізичні явища в квантових ямах — розмірне квантування електронного спектра, квантовий ефект Холла (цілочисловий і дробовий), при спеціальному приготуванні — дуже висока рухливість електронів. Основні методи отримання квантових ям на гетероструктурах — металоорганічна газова епітаксія та молекулярно-пучкова епітаксія.

Квантові ями застосовували в таких приладах: високочастотні польові транзистори з високою рухливістю електронів, напівпровідникові гетеролазери і світлодіоди від ближнього ІЧ до блакитного світла, лазери далекого ІЧ-діапазону, параметричні джерела світла середнього ІЧ-діапазону, фотоприймачі середнього ІЧ-діапазону, домішкові фотоприймачі далекого ІЧ-діапазону, приймачі далекого ІЧ-діапазону на квантовому ефекті Холла, модулятор у ближньому ІЧ-діапазоні. Ефективні лазерні пристрої на квантових ямах застосовують у волоконно-оптичних лініях зв'язку [14].

Розглянемо будову та принцип дії деяких приладів. Щоб перетворити квантову яму на лазер, потрібно під'єднати її до двох

контактів, через які електрони можуть безперервно надходити у робочу область. Нехай через один контакт електрони потрапляють у зону провідності. При переході електронів із зони провідності у валентну зону випромінюватимуться кванти електромагнітного випромінювання (рис. 1.1). Частота випромінювання визначається з виразу

$$\hbar\omega = E_g + E_1^c + E_1^v, \quad (1.1)$$

де E_1^c і E_1^v — енергії перших енергетичних рівнів відповідно у зоні провідності й валентній зоні; E_g — ширина забороненої зони. Далі через валентну зону носії струму рухаються до іншого контакту.

Електромагнітне випромінювання, що генерується лазером, необхідно сконцентрувати в центральній, робочій області приладу. Для цього показник заломлення внутрішніх шарів має бути більшим, ніж зовнішніх, тобто внутрішня область лазера має виконувати роль хвилеводу. На його межах знаходяться дзеркала, які утворюють резонатор.

Для роботи лазера в режимі генерації необхідно, щоб підсилення світла в резонаторі перевищувало повні втрати. При виконанні цієї умови для досягнення порога генерації треба інjectувати в активну область лазера тим менше носіїв, чим більша густина станів поблизу краю зони. Це означає, що для зменшення порогової сили струму (найважливішої характеристики інjectційних лазерів, яку бажано суттєво зменшувати) слід мати структуру з високою густиною станів. Прогрес у створенні лазерів зумовлений використанням напівпровідникових структур, що містять квантові ями. Це пояснюється тим, що густина станів поблизу краю зони провідності в квантових ямах значно перевершує густина станів у масивному напівпровіднику, що згортається в нуль на краю [19].

Квантові нитки (дроти) — це системи, в яких рух носіїв заряду квантований у двох напрямках. Перші квантові дроти реалізувалися на базі квантових ям унаслідок створення потенціального рельєфу за допомогою двох затворів, розташованих над квантовою ямою. Основні фізичні явища в квантових нитках — квантування провідності, сильно корельований електронний

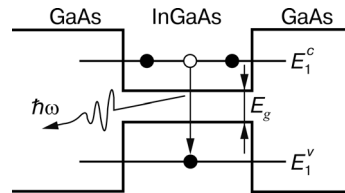


Рис. 1.1. Енергетична схема лазера на квантовій ямі [3]

транспорт. Основні методи отримання квантових ниток такі самі, що і квантових ям, і, крім того, використовують прецизійне травлення або спеціальні затвори.

У квантових дротах можна очікувати ще суттєвішого поліпшення характеристик лазерів через перетворення густини станів. Зрозуміло, що в реальних структурах через розширення квантових рівнів за рахунок розсіяння носіїв густина станів матиме скінченне значення, однак у квантових дротах високої якості можна розраховувати на подальше зниження порогової сили струму.

Квантові точки — нанооб'єкти, в яких рух носіїв заряду квантований у всіх трьох напрямках і які мають дискретний енергетичний спектр (штучний атом). Розрізняють одноелектронні та однофотонні фізичні явища в квантових точках. Методи отримання квантових точок і квантових ям подібні. Однак, якщо відбувається спонтанне зростання кількості квантових точок за механізмом Странські—Крастанова, то вибирають інші режими. Для створення квантових точок з квантових ям можна використати прецизійну літографію [19].

Квантові точки застосовують у таких приладах: лазери і світлодіоди у ближньому ІЧ-діапазоні, фотоприймачі для середнього ІЧ-діапазону, однофотонні приймачі, однофотонні генератори, одноелектронні транзистори, структури з тунельно-прозорими бар'єрами (системи квантових ям і надгратки). Основні фізичні явища в таких системах — резонансне тунелювання; формування мінізонного спектра у надгратках — періодичних системах, що містять багато квантових ям, розділених тунельно-прозорими бар'єрами; нелінійні електричні і оптичні явища в надгратках. Наведемо прикладні застосування — резонансно-тунельні діоди (генератори і змішувачі в гігагерцовому і терагерцовому діапазонах); потужні генератори і змішувачі на надгратках: каскадні лазери середнього і далекого ІЧ-діапазонів.

Фотонні кристали — системи, в яких є зонний спектр для фотонів. Основні фізичні явища, які в них відбуваються, — відсутність пропускання (повне відбивання) світла у певному діапазоні частот, резонансні фотонні стани. Існує кілька методів одержання фотонних кристалів, однак всі вони поки що недосконалі [1].

Можливі прикладні застосування фотонних кристалів — ефективні лазери з низькими пороговими струмами, системи керування світловими потоками.

Створення наноструктур базується на новітніх технологічних досягненнях в області конструювання на атомному рівні твердо-

тільних, поверхневих і багат шарових структур із заданими електронним спектром, електричними, оптичними, магнітними та іншими властивостями. Необхідна зонна структура таких штучних матеріалів забезпечується вибором речовин, з яких виготовляють окремі шари структури (зонна інженерія), поперечних розмірів шарів (розмірне квантування) і зміною міри зв'язку між шарами (інженерія хвильових функцій). Разом з квантово-розмірними планарними структурами (двовимірний електронний газ у квантових ямах, надгратки) досліджуються одно- і нульвимірні квантові об'єкти (квантові нитки і точки). Увага до таких структур зумовлена сподіваннями на відкриття нових фізичних явищ і, як наслідок, досягнення нових способів ефективного керування електронними і світловими потоками в них. Так, упродовж декількох десятиліть підвищення функціональної складності та швидкодії систем досягалося збільшенням щільності розміщення та зменшенням розмірів елементів, принцип дії яких не залежав від їх масштабу. При переході до розмірів елементів близько десятків або одиниць нанометрів виникає якісно нова ситуація: коли вплив квантових ефектів (тунелювання, розмірне квантування, інтерференційні ефекти) на фізичні процеси в наноструктурах і функціонування приладів на їх базі є визначальним [3, 19].

1.2. ТИПИ НАНОЛІТОГРАФІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Сучасна наноелектроніка застосовує різні способи організації наноречовин, які класифікують як подрібнення — нанесення однорідних суцільних шарів з наступним видаленням зайвого, тобто спосіб організації «згори вниз». У нанометровому діапазоні використовують два основних технологічних підходи. Перший започаткований мікроелектронною технологією і базується на оптичній, рентгенівській та електронно-променевої літографії. Зменшення довжини хвилі світла при експонуванні фоторезисту (а також використання рентгенівського випромінювання та електронних потоків) забезпечує створення малюнків з розміром елементів до 100 нм. Інший підхід є типово нанотехнологічним, оскільки базований на використанні сканувального зонда. Цьому методу притаманна висока роздільна здатність, він дає змогу маніпулювати навіть окремими атомами. Методи нанолітографії розділяють на методи з послідовним створенням наноструктур (електронно- та іоннопроменева, лазерна нанолітографія та ін.) і

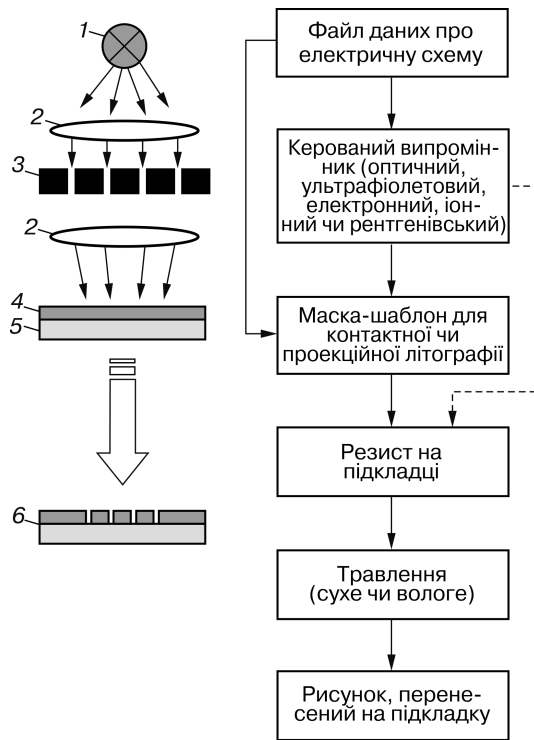


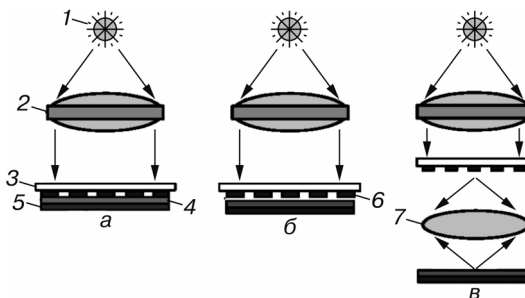
Рис. 1.2. Оптична нанолітографія [19]: 1 — джерело випромінювання; 2 — оптичні елементи; 3 — маска-шаблон; 4 — резист; 5 — підкладка; 6 — готовий зразок

методи з паралельним створенням наноструктур (фотолітографія, наноімпринтлітографія) [8, 12].

Ключовим інструментом формування нанорозмірних структур є літографія [2, 3, 6, 7, 19, 20]. Літографія — це метод формування зображення, за допомогою якого створюється компоновка ІС на шарі фоторезисту, нанесеного на підкладку. Далі різними фізико-хімічними засобами поетапно формують необхідні структури. Зазвичай для цього потрібно кілька десятків операцій, підсумком яких є готова інтегральна електрична схема чи мікроелектромеханічна система (МЕМС). Розміри елементів інтегральних мікросхем обумовлюються переважно літографічними процесами. Щоб задовольняти вимоги мікро- і наноелектроніки, які дедалі посилюються, ця технологія постійно розвивається. Процес літографії складається з трьох головних операцій: розробка шаблону, нанесення фоторезисту, виготовлення маски (рис. 1.2).

Одна з головних переваг такої технології — одночасне створення на поверхні чіпа структури, що складається з великої кільк-

Рис. 1.3. Типи фотолітографічного процесу [12]: *a* — контактний (1 — джерело світла; 2 — лінза конденсора; 3 — маска; 4 — фоторезист; 5 — силіцієва пластина); *б* — безконтактний (6 — прошарок); *в* — проекційний (7 — лінза об'єктива)



кості елементів (до $\sim 10^9$). Сучасна промислова мікро- і нанолітографія використовують оптичний спосіб перенесення рисунка з шаблона на поверхню підкладки. Тому цей процес часто називають фотолітографією. За допомогою ультрафіолетового, рентгенівського або іншого джерела випромінювання резист експонується через фотошаблон. Існує декілька варіантів реалізації фотолітографії (рис. 1.3).

При контактній фотолітографії фотошаблон при експонуванні розміщується безпосередньо на пластині з нанесеним фоторезистом (рис. 1.3, *a*). При цьому, природно, фотошаблон швидко псується, оскільки дефекти у вигляді порошинок на пластині переносяться на фотошаблон, а потім будуть послідовно переноситися (як дефекти топологічного рисунка) на інші пластини. Максимальна роздільна здатність, яка досягається за допомогою контактної фотолітографії, становить приблизно 1 мкм. Цей метод майже не використовується в сучасній промисловій мікроелектроніці. При безконтактній фотолітографії між шаблоном і пластиною створюють невеликий проміжок 10–25 мкм (рис. 1.3, *б*). За рахунок нього зменшується можливість ушкодження пластини, однак чим більший цей проміжок, тим меншою є роздільна здатність, яка, зазвичай, досягає 2–4 мкм. При проекційній літографії повністю виключається можливість ушкодження поверхні шаблона. Зображення топографічного рисунка шаблона проектується на покриту резистом підкладку, розташовану за кілька сантиметрів від шаблона (рис. 1.3, *в*). Для досягнення високої роздільної здатності відображається тільки частина рисунка шаблона. У сканувальних проекційних пристроях шаблон і підкладка синхронно переміщуються. Якщо зображення на шаблоні переміщується над поверхнею підкладки, то такі системи називаються *фотоштампами* або системами з безпосереднім переміщенням по підкладці. На сьогодні проекційна літографія активно розви-

вається і широко використовується в промисловій мікро- і нано-електроніці. У більшості проєкційних систем оптичні елементи є такими доскональними, що точність зображення обмежується дифракційними ефектами, а не аберацією лінз [2, 3, 7].

Визначимо основні параметри, що характеризують оптичні системи, які використовуються для проєкційної літографії. Діаметр апертури D — це розмір отвору або лінзи, через які проходить світло (рис. 1.3, в). Числову апертуру NA визначають за формулою

$$NA = n \sin \alpha = \frac{D}{2f}, \quad (1.2).$$

де n — коефіцієнт заломлення в області формування зображення; f — фокусна відстань.

Зображення світлової точки, сформоване лінзою з дифракційним спотворенням, складається зі світлових кілець, які розміщуються навколо центральної яскравої плями (диск Ейрі). Найменший розмір, який може бути отриманий на плівці за допомогою системи, що має дифракційне обмеження, називається роздільною здатністю Δx . Вона визначається з виразу

$$\Delta x = K_1 \frac{\lambda}{NA}, \quad (1.3)$$

де K_1 — коефіцієнт, який характеризує конструкцію проєкційної системи (зазвичай $K_1 = 0,5$); λ — довжина хвилі.

Проєкційні пристрої мають обмежену глибину різкості (DOF), перевищення якої призводить до погіршення якості зображення. DOF можна визначити так:

$$DOF = \pm K_2 \frac{\lambda}{(NA)^2}, \quad (1.4)$$

де K_2 — коефіцієнт, пов'язаний з конструкцією фотолітографічної системи.

Таким чином, щоб збільшити роздільну здатність, треба зменшити довжину хвилі і збільшити числову апертуру. На сьогодні більшість літографічних ліній як джерело світла використовують ртутієву лампу і піки випромінювання у її спектрі з довжинами хвиль 436 нм (g -лінія), 365 нм (i -лінія) і 248 нм (глибокий ультрафіолет), а також випромінювання *ексимерних* лазерів на Kr ($\lambda = 248$ нм), ArF ($\lambda = 193$ нм), F₂ ($\lambda = 157$ нм) і Ar₂ ($\lambda = 126$ нм). Ексимерними називають газові лазери, що працюють на елект-

ронних переходах молекул, короткочасно існуючих в умовах електричного розряду. Чим менша довжина хвилі джерела, тим більшу роздільну здатність системи і мінімальний розмір елемента можна одержати. Для того, щоб досягти мінімальних розмірів, насамперед необхідні нові джерела світла або нові літографічні технології. У табл. 1.1 наведені джерела світла, що використовуються в оптичних літографічних системах. Видно, що для всіх установок, які застосовують глибокий УФ, мінімальний розмір елемента може бути меншим, ніж довжина хвилі. У разі використання екстремального УФ цей параметр значно більший. Для одержання роздільної здатності, меншої за довжину хвилі, використовують спеціальні методи корекції зображення [2, 3, 6, 12, 21].

Таблиця 1.1. Джерела світла, що використовують в оптичних літографічних системах

Джерело	λ , нм	Розмір вузла ІС, нм
HgXe-лампа	248	250
FKr ексимерний лазер	193	180
FAr ексимерний лазер	193	130
F ₂ ексимерний лазер	157	100
Екстремальний УФ	13,4	50–70

Для реалізації екстремальної УФ-літографії передбачається використовувати одне із трьох джерел випромінювання:

1. Лампи електричного розряду з високим струмом для генерування плазми. Вони досить прості, але перебувають на ранній стадії розвитку.

2. Синхротронне випромінювання, що генерується в синхротронах високоенергетичними релятивістськими електронами під дією магнітного поля. Синхротронне випромінювання дуже однорідне й інтенсивне, що зумовлює малі часи експозиції. Основний недолік — висока вартість устаткування.

3. Свічення плазми, утвореної за рахунок дії імпульсного лазерного випромінювання на газоподібний ксенон високого тиску [2, 6, 12, 18].

Сучасні оптичні системи використовують комбінацію дзеркал і лінз, що зменшує розміри проєкційних систем і їх вартість. При переході до меншої довжини хвилі світлового джерела необхідна повна модернізація оптичної системи, оскільки на малих довжинах хвиль необхідно застосовувати лінзи на основі матеріалів типу CaF₂. Для екстремальної ультрафіолетової літографії всі оптичні системи повинні бути побудовані на дзеркалах. Для ба-

Таблиця 1.2. Параметри, які повинна мати оптична система літографічного обладнання

Джерело	λ , нм	Типова чисельна апертура	K_1	Мінімальний розмір, нм
Глибокий УФ				
КF ексимерний лазер	248	—	—	165
Ar ексимерний лазер	193	0,75	0,5	128
F ₂ ексимерний лазер	157	—	—	105
Екстремальний УФ				
Синхротронне випромінювання	13,4	0,25	—	27

гатошарових покриттів передбачається використовувати силіцій-молібденові шари, які мають максимальне теоретичне відбиття для малих довжин хвилі $\sim 70\%$. Параметри, які повинна мати оптична система, наведені у табл. 1.2. Сучасні оцінки співвідношення вартості і продуктивності літографічного устаткування показують, що у найближчий час будуть переважати УФ- і електроннопроменева літографії. При цьому за допомогою екстремальної УФ-літографії можна буде одержати елементи з розмірами до 30 нм. Галузь застосування оптичної нанолітографії обмежує фізична межа мініатюризації до 100 нм. Для подальшого підвищення роздільної здатності необхідно використовувати більш жорстке випромінювання (рентгенівське, електронне, іонне) або переходити до альтернативних технологій. Електронна літографія за можливостями одержання субмікронних елементів значно поступається УФ-літографії в продуктивності (приблизно у 40 разів).

Загальними вимогами при розробці альтернативних методів нанолітографії є такі:

- висока продуктивність;
- висока точність установки та суміщення масок-шаблонів для кожного шару створюваної багатошарової структури;
- достатньо потужні (для досягнення високої продуктивності), монохроматичні (для забезпечення високої роздільної здатності) і стабільні в часі джерела випромінювання з меншою довжиною хвилі;
- маска для кожного окремого зображення (а їх потрібно до кількох десятків для виробництва однієї ВІС) в областях пропускання повинна передавати випромінювання без спотворень, а в областях його поглинання не повинна сильно нагріватися, деформуватися і спотворювати рисунок, що переноситься на підкладку;

- використання високочутливого і контрастного резисту, що дає змогу встановити меншу експозицію при опроміненні та забезпечити високу роздільну здатність.

Для створення нанорозмірних структур широко використовують *електронно-променеву літографію*. У порівнянні з оптичною літографією вона має низку переваг:

- 1) висока роздільна здатність електронно-оптичної системи, що обмежується аберацією лінз, але не дифракційною межею;
- 2) відсутність інтерференційних явищ;
- 3) топологія схеми може бути сформована безпосередньо на пластині без застосування шаблону;
- 4) висока автоматизація технології;
- 5) електронний промінь має більшу фокусну відстань порівняно з оптичними системами;
- 6) електронний промінь може також використовуватись для точного міжривневого сполучення.

Головний її недолік — низька продуктивність. У зв'язку з цим електронно-променева літографія до останнього часу застосовується переважно для виготовлення шаблонів і отримання експериментальних зразків нанорозмірних приладів.

Експонування пластини з резистом методом електронно-променевої літографії відбувається скануванням електронного пучка і накопиченням дози у резисті. Залежно від співвідношення товщини лінії і товщини пучка можливі випадки, коли пучок декілька разів проходить по тому самому місцю, яке при травленні буде інакше взаємодіяти з протравлювачем. Це спотворює отриманий рисунок. Крім того, в резисті і підкладці відбувається пружне і непружне розсіювання електронів. Це призводить до додаткового впливу електронів на сусідні ділянки резисту. Тому елементи топології, розташовані близько один до одного, зазнають додаткового впливу випромінювання, що експонується із сусідніх областей. Таке явище називається ефектом близькості [2, 3, 6, 7, 19, 21].

Іонна літографія в цілому досить подібна до електронно-променевої, однак унаслідок набагато меншої еквівалентної довжини хвилі (для іонів $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ нм при $U = 100$ кВ, тоді як для електронів $\lambda = 4 \cdot 10^{-3}$ нм за тієї самої напруги), дає можливість працювати при значно меншій апертурі. Тому можна отримати велику глибину різкості зображення та експонувати за один прийом велику площу (~ 1 см²) при проекційній літографії з можливістю зменшення зображення у 3-4 рази. Іонно-променева літо-

графія може здійснюватися сфокусованим пучком діаметром 5–10 нм. Відзначимо також вищу чутливість резистів до іонних пучків, ніж до електронних, а також можливість роботи прямо по поверхні силіцію без нанесення резисту (прямим розпиленням підкладки). Крім того, тут відсутній «ефект близькості», який обмежує мінімально можливий розмір області при електронно-променевій літографії.

Унаслідок великої глибини фокуса (більше 10 мкм) ця технологія особливо приваблива для літографії по сильно рельєфних поверхнях [21]. Однак при проєкційному друку цей спосіб потребує двох комплементарних масок на кожен рисунок, які мають позиціонуватися з дуже високою точністю (порядку декількох нанометрів) один відносно другого. Іонний пучок може спричинювати радіаційні пошкодження підкладки. Через ці та інші ускладнення іонна літографія менш розповсюджена, ніж електронно-променева [19]. Проте, як і електронно-променева, іонна літографія має низьку продуктивність і характеризується високою вартістю операції. Основною причиною цього є обмежена інтенсивність доступних іонних джерел. У сучасній напівпровідниковій промисловості сфокусований іонний промінь використовують для реставрації шаблонів і корекції ділянок топології [21, 22].

Рентгенівська літографія є різновидом оптичного безконтактного друку, коли діапазон довжини хвилі випромінювання становить 0,4–5,0 нм. У цьому випадку ефекти дифракції зменшені за рахунок малої довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Оскільки виготовлення рентгенівських оптичних елементів пов'язане з певними труднощами, то використання рентгенівської літографії обмежене тінювим друком. Такий тип запису можна виконувати за допомогою пучка фотонів з $\lambda < 1$ нм (використання синхротронного випромінювання). Перешкодою для швидкої масової реалізації є необхідність використання потужного і дуже громіздкого джерела випромінювання, а також попереднього виготовлення високоточних масок у масштабі 1:1. Недолік — неможливість фокусування рентгенівського пучка аналогічно оптичному, електронному або іонному пучку і, як наслідок, одержання на силіцевій підкладці значно зменшеного зображення та здійснення додаткової мініатюризації [2, 19].

Перевагами рентгенівської літографії є такі:

- висока роздільна здатність при високій продуктивності (час експозиції ~ 1 хв);
- відсутні «ефекти близькості»;

- дефекти, зумовлені забрудненнями молекулами малої атомної маси (не поглинають рентгенівське випромінювання), не призводять до дефектів рисунка.

До недоліків рентгенівської літографії належать:

- роздільна здатність обмежена геометричними ефектами;
- складність виготовлення шаблону (рисунок, зазвичай, виготовляють із золотої плівки товщиною $\sim 0,6$ мкм).

Точкове джерело рентгенівських променів спричинює розмиття зображення, а також збільшення його розміру в боковому напрямку.

Протягом тривалого часу розробляються літографічні процеси, які б давали змогу виготовляти нанорозмірні структури з високою продуктивністю і низькою вартістю процесу. Одним із таких процесів є *наноімпринт* — виготовлення будь-якого рисунка на поверхні матеріалу з точністю до одиниць нанометрів за допомогою спеціального штампа. Існує кілька типів наноімпринту: 1) контрастна літографія з мікропроміжком і пружним штампом; 2) наноімпринт з жорстким штампом і твердненням резисту за підвищеної температури; 3) наноімпринт з УФ підсвічуванням (тверднення резисту за кімнатної температури під впливом УФ).

Пружний штамп виготовляють з полідиметилсилоксану (ПДМС). Для цього створюють оригінал шаблону (зазвичай, із силіцію) методом електронної літографії з наступним плазмовим травленням. На такий шаблон наноситься рідка сполука, яка полімеризується у каучукоподібний матеріал. Отриманий штамп точно витримує форму оригіналу шаблону. Виготовлення пружного штампа є довготривалим процесом, а наступне виготовлення рельєфу на матеріалі — менш тривалим.

За допомогою штампа можна наносити рисунки на тонкі золоті плівки, осаджені на скляні, полімерні чи силіцієві пластини. Це так званий мікро- або наноконтрастний друк. Штамп заливається розчином, який містить органічні молекули тіолу. Потім штамп міцно притискають до тонкої золотої плівки. Тіол має високу адгезію з золотом і тому створює на ньому щільний рисунок. На штампі одержується негативний рисунок. Таким чином можна виготовляти рисунки з деталями до 80 нм. Для виготовлення рисунка з точністю ~ 10 нм можна використати інший метод. Штамп розміщують на твердій поверхні, а рідкий полімер унаслідок капілярного ефекту затікає у проміжок між твердою поверхнею і штампом. Потім полімер опромінюють і він полімеризується. Завдяки цьому створюється рисунок на твердій поверхні.

Таблиця 1.3. Характеристики базових технологій нанолітографії

Технологія	Роздільна здатність, нм	Продуктивність, елемент/с	Вартість	Літературне джерело
Оптична літографія ГУФ	~150	Висока 10^{10}	Висока ~ 10^7 дол. США	[7]
Оптична ГУФ імерсійна літографія	~50	Висока 10^{10}	Висока ~ 10^7 дол. США	[7]
Літографія екстремального УФ	~30	Висока 10^{10}	Висока	[7]
Електронно-променевої літографія	~1—10	$10^5—10^6$	Висока	[12]
Іонно-променевої літографія	~1—5	$10^4—10^6$	Висока	[2]
Рентгенівська літографія	1—5	$10^4—10^5$	Висока	[2]
Наноімпринтінг	10	10^{12}	Низька	[23]
Наносферна літографія	50—1000	10^8	Низька	[24]
Інтерференційна літографія	< 100	$10^8—10^{10}$ (періодичні структури)	Низька	[25]
Зондова літографія	< 10	До 10^3 на один зонд $10^4—10^5$	Висока	[26]
Двофотонна літографія	< 1000 (3D-структури)	$10^4—10^5$	Висока	[27]
Літографія з використанням блочних сополімерів	10—100	Висока	Низька	[28]
Ближньопольова і плазмонна літографія	10—100	До $10^3—10^4$ на один зонд	Низька	[29]

Унаслідок того, що більшість наноелектронних систем є багатшаровими, методики, в яких використовують пружний штамп, не придатні для їх виготовлення. У цьому випадку більш прийнятним є жорсткий штамп. Для повної сумісності з силіцевою технологією за допомогою електронної літографії або плазмового витравлення жорсткий штамп виготовляють із силіцію або його діоксиду. У цьому випадку матеріал для резисту є поліметилметакрилат (ПММА), який має малі коефіцієнти термічного розширення і стиснення. Під час видавлення штампа підкладку з резистом нагрівають до температури 413—453 К (для полімеризації резисту). Товщина резисту має бути більшою, ніж виступи на штампі. Зазвичай товщина резисту становить 50—200 нм. Це істотно збільшує час роботи штампа. Нерівності на поверхні не

повинні перебільшувати 3—5 нм. Після проведення реактивного витравлення залишку резисту на поверхні пластини формується негативний рисунок шаблону із резисту. На поверхню цього рисунка наносять тонкі шари титану (5 нм) і аурому (15 нм), які на наступних технологічних операціях є твердою маскою. Потім за допомогою спеціального протравлювача видаляють залишки ПММА (так звана зривна літографія) і формують позитивний рисунок із твердої маски на поверхні пластини. На останньому етапі літографічного процесу виконують плазмове витравлення підкладки, що спричинює формування остаточного позитивного нанорозмірного рисунка на силіції [2—4, 21, 22].

У цьому процесі є один дуже складний крок, який може призводити до деяких проблем під час формування рисунка — нагрівання резисту разом із штампом. Щоб уникнути його, було запропоновано замість резисту із ПММА (як у звичайній фотолітографії) використовувати резист, який полімеризується УФ-випромінюванням. Такий метод було названо наноімпринтом з УФ-підсвічуванням. У цьому методі шаблон виготовляють із кварцу, прозорого для УФ, а резист наноситься на твердий матеріал, який працює як маска на останньому етапі виготовлення рисунка на підкладці. Значним досягненням наноімпринту є те, що розміри рисунка не залежать від довжини хвилі світла, а визначаються винятково геометричними розмірами штампа. Недолік наноімпринту на сьогодні — складність виготовлення багатшарових нанорозмірних систем [2—4, 19, 20].

Можливості різних літографічних методів, придатних для створення нанорозмірних структур з розмірами елементів у діапазоні 10—100 нм, наведені в табл. 1.3.

Якщо при створенні наноелектронних приладів роздільна здатність літографії має принципове значення для відтворюваного формування елементів з нанометровими розмірами, то швидкість експонування — ключова характеристика, що визначає придатність літографічного процесу для організації масового виробництва перспективних електронних та оптоелектронних приладів. Співвідношення між роздільною здатністю і швидкістю експонування для різних літографічних методів наведено на рис. 1.4.

Розвиток наноелектроніки і наномеханіки стане основою якісно нового етапу в розробці новітніх інформаційних технологій і засобів зв'язку. Успіх у розвитку цих напрямів визначиться вирішенням двох основних проблем: розробки надійних способів створення наноматеріалів і нанооб'єктів з необхідними властивостями, включаючи використання методів поатомного складання і

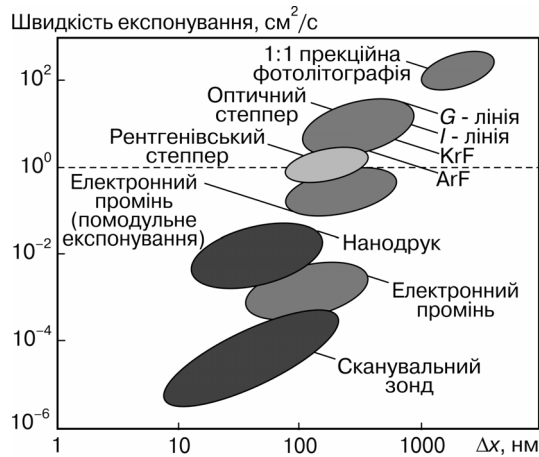


Рис. 1.4. Співвідношення між роздільною здатністю і швидкістю експонування для різних літографічних методів [3]

ефектів самоорганізації; розробки нових і розвитку існуючих методів нанодіагностики з атомним розділенням.

Доцільно з'ясувати фундаментальні межі мініатюризації і чим вони обумовлені [18—20] (рис. 1.5: R — характерний розмір елемента; W — енергія, що розсіюється при одному перемиканні (для порівняння показані характеристики нейрона і синапсу людини)). Можна виділити три групи принципів причин, що накладають обмеження на подальше зменшення розмірів окремих елементів у ВІС (див. рис. 1.5): термодинамічні, електродинамічні, квантово-механічні.

Перша з них зумовлена кінцевою температурою об'єктів, хаотичним тепловим рухом атомів і електронів, нагріванням унаслідок протікання струму (джоулевим тепловиділенням і умовами тепловідведення), дією першого і другого законів термодинаміки (зокрема, прагненням до зростання ентропії та втрати інформації в системі), особливостями зворотних та незворотних процесів у нанооб'єктах тощо.

Електродинамічні обмеження зумовлені інерційністю ємностей та індуктивностей у схемах, що перешкоджають швидкій зміні напруги та струму при переході від одного стану до іншого (наприклад, при роботі логічних ключів у мікропроцесорі або осередків динамічної пам'яті). Кінцева швидкість поширення електромагнітних хвиль (особливо за присутності провідників, феромагнетиків, фероелектриків), рух носіїв заряду, перемагнічування феромагнетиків або реполяризація діелектриків накладають додаткові обмеження на швидкодію.

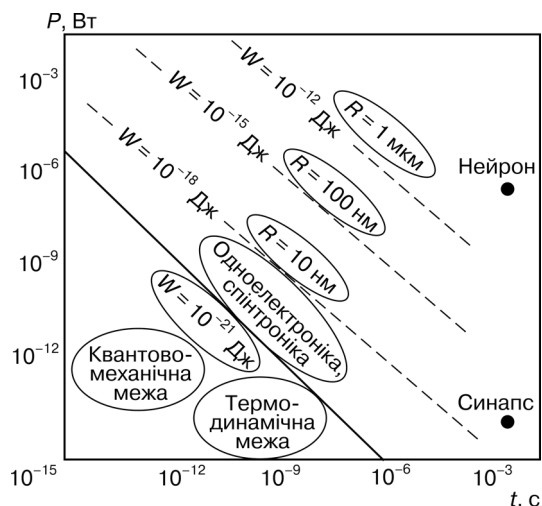


Рис. 1.5. Залежність потужності розсіювання при перемиканні від часу перемикання [19]

Третя група причин виявляється при зменшенні характерних розмірів об'єкта R до атомарних масштабів. При цьому стає помітною атомна та електронна дискретність у явищах переносу, взаємодії частинок тощо. Наближення R до довжини хвилі де Бройля призводить до деформації та дискретизації електронних спектрів, зміни електричних, магнітних та оптичних властивостей речовини. Зниження маси імпульсу й енергії частинки зумовлює зростання невизначеності її положення та тривалості існування такого стану відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга. Водночас трансформація неперервних спектрів, розподілів, станів, характерних для об'ємних тіл, у дискретні спектри зі зменшенням R істотно сприяє розробці нових принципів у цифровій техніці. З рис. 1.5 видно, що до принципів меж удосконалення електроніки, дозволених природою, ще дуже далеко. На сьогодні необхідно вирішувати проблеми, які можна об'єднати у декілька груп, зокрема:

- створення та вибір ефективних матеріалів, технологій їх виробництва, обробки та застосування;
- розробка нових принципів дії окремих компонентів і технологій їх формування у промислових масштабах;
- оптимізація електричних схем на рівні схемотехніки;
- удосконалення системної архітектури складних пристроїв або комплексів [18–20].

1.3. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ ТЕМПЛАТІВ

Альтернативним нанолітографії є спосіб створення наноматеріалів. Він полягає в організації речовини «знизу вгору», тобто від молекул і комплексів до надмолекулярних структур — супрамолекулярних комплексів, організованих нанокластерів і макроскопічних фаз на їх базі [2, 4]. Проблема структурування речовин у наномасштабі — одна із головних у нанотехнологіях. Одним із підходів до розвитку нанотехнологій може бути організація процесів самоупорядкування нанооб'єктів у ієрархічні надструктури за допомогою темплатів [2]. Темплат як функціонально організований у просторі мікрооб'єкт — це інструмент для організації у просторі та часі фізико-хімічних процесів структурування нанооб'єктів за рахунок їх ближньопольової взаємодії зі структурою темплату. Самоорганізація речовини «знизу вгору» стає ефективною в умовах потоків речовини та енергії в масштабі одиниць та десятків нанометрів, оскільки характерні розміри основних найбільших структурних одиниць речовини [2] належать до такого діапазону просторового масштабу.

Нелінійна термодинаміка нерівноважних процесів доводить, що самоорганізація ієрархічних систем за суттю є керованою [30]. Якщо керувальний чинник резонує зі структурою системи за енергетичними, просторовими та часовими параметрами одночасно, то в синергетичних умовах характерна енергія ефективного керування може бути навіть субтепловою [4], а організація системи виявляється стійкою до випадкових впливів і після припинення дії. В останні роки привертають увагу відлагоджені принципи самозбирання численних біологічних прототипів — нуклеїнові кислоти, білки, мембрани, процеси реплікації [2, 31, 32], що ґрунтуються на топологічній організації далекодійних та близькодійних електричних взаємодій поблизу поверхні. Окрім реплікації ДНК, варті значної уваги такі процеси: фотосинтез на реакційних центрах [33] та селективний транспорт іонів через канали в мембранах [34].

Просторова роздільна здатність темплату визначається дифузійною довжиною складових (наприклад, молекул, нанокластерів, нанокристалів), яка суттєво залежить від їх маси, топології та взаємодії з поверхнею. Сучасні методи багатоджерельної інтерферометрії, які використовують для формування топології експонувального світлового поля (навіть у сучасній ультрафіолетовій фотолітографії), здатні забезпечити розділення порядку десятків

нанометрів. Маніпулюючи наночастинками, які є субструктурами, та застосовуючи променево технологію формування топології поверхневого заряду, можна розширити межі її використання. Темплатні методи дають змогу варіювати топологію та розміри поверхневих металевих, діелектричних, напівпровідникових органічних структур для поверхневого плазмонного резонансу та гігантського комбінаційного розсіяння, вирощувати упорядковані системи нанокристалів для виготовлення фотонних кристалів і метаматеріалів та використання в технологіях фотоприймачів, сенсорів.

У молекулярній біології темплат розглядають як макромолекулярну модель для синтезу інших макромолекул. У наноінженерії темплатний синтез визначають як дизайн матеріалів визначеного розміру, форми та з певними хімічними властивостями поверхні [35].

Темплат можна розглядати як атрибут супрамолекулярної (надмолекулярної) хімії, тобто хімії молекулярних ансамблів та міжмолекулярних взаємодій [2, 36, 37]. На відміну від традиційної хімії, де у ході маніпуляцій хімічними зв'язками з обмеженого набору елементів утворюється нескінченний світ молекул, супрамолекулярна хімія використовує невалентні взаємодії для створення та організації супермолекулярних ансамблів із обмеженого набору молекул. У супрамолекулярній хімії визначальними є розмір, форма або просторова комплементарність молекул, а не їх реакційна здатність. Методи супрамолекулярної хімії дають змогу об'єднати координаційно-насичені молекули, які хімічно не взаємодіяли, у хімічні об'єкти з новими фізичними та хімічними властивостями. Вважають [38], що закономірності структурованості зумовлені певною просторовою організацією матерії (як мінімум у масштабі нанорозмірів та мікророзмірів) через надзвичайно складну ієрархічну організацію взаємодій у відкритих системах. Тому одним із небагатьох ефективних способів утворення нових матеріалів є використання темплатів — тих частин систем, які ініціюють формування структур із заданим типом упорядкування складових елементів.

Застосовують два способи синтезу темплатів [2, 4]. Синтез темплату «згори вниз» (*Top-down*) (фото-, рентгенівська-, електронно- та іонопроменева літографія, лазерне гравірування) відбувається шляхом видалення матеріалу із макроскопічних об'єктів. Синтез темплату «знизу вгору» (*Bottom-up*) відбувається самоорганізацією молекул, атомів або нанокластерів. Наприклад, синтез квантових точок методом молекулярно-променевої епітак-

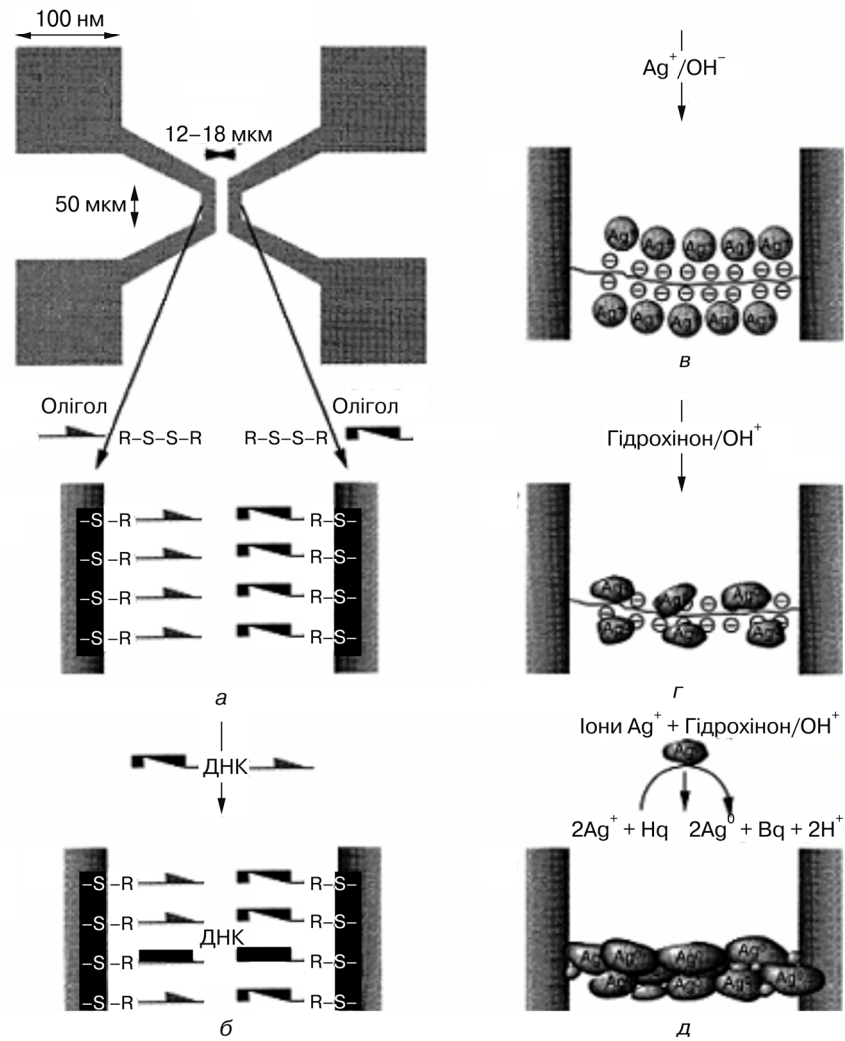


Рис. 1.6. Формування квантових одновимірних структур для сенсорів сорбцією срібла на темплаті ДНК[2,32]: *a* — функціоналізація поверхні; *б* — формування одновимірних містків прищепленням ДНК; *в* — сорбція срібла на ДНК з розчину; *г, д* — формування нанодоту срібла внаслідок окислювально-відновлювальних реакцій

сії у неузгоджених за параметром кристалічних ґратках епітаксійних структур відбувається внаслідок зменшення пружної енергії системи підкладка—змочувач шляхом формування наноострівців.

Створення штучних систем спрямованим структуруванням речовини базується на реалізації керованого використання слабких (невалентних) взаємодій.

В [2, 30, 32] показана можливість використання молекули ДНК для формування темплату нанодротів Au. Сорбція певних сполук металів поверхнею самоупорядкованої структури із молекул ДНК дала змогу сформувати структуру із нанодротів діаметром 2,5 нм та 10 нм. На їх базі було створено квантові одновимірні структури для сенсорів (рис. 1.6).

Автори [33] використали ефект сорбції ДНК на певних дефектах кристалічної структури тонких металевих плівок для упорядкування. Одержану на їх базі структуру використовували як маску для літографії. Цей метод назвали «тіньова ДНК нанолітографія».

Діаметр каналів трекових мембран, які утворюються при опроміненні плівкових полімерних матеріалів високоенергетичними частинками (наприклад, у прискорювачах), становить ~10 нм. Такі мембрани використовують як нерегулярні темплати для формування нанодротів, нанотрубок та структур на їх базі [2, 4, 19]. Надзвичайно ефективним виявилось застосування трекових мембран для виготовлення мембранних фільтрів молекулярного розпізнавання. Порожнини треків обробляли певними комплексоутворювачами, що модифікують поверхню за рахунок взаємодії із вільними радикалами та фрагментами каналу. Унаслідок хімічної взаємодії реагентів поверхня треку покривається певними хімічними групами, які є комплементарними до заданих хімічних сполук. Такі мембрани виявляють високу селективність до певних сполук у гідрогенних розчинах.

Плівки анодного оксиду алюмінію на поверхні алюмінію високої чистоти при електрохімічному травленні у певних розчинах здатні створювати квазіперіодичні структури лунок [30]. На поверхні алюмінію формується тонкий шар густого оксиду алюмінію. Молярна частка оксиду алюмінію удвічі більша, ніж чистого алюмінію. Це спричинює появу в оксиді механічних стискувальних напружень. Незважаючи на густину оксиду, у зовнішньому електричному полі можливий зустрічний дрейф іонів алюмінію (Al) та кисню (O), зумовлений наявністю кристалографічних дефектів. Вихід іона алюмінію на межу з електролітом супроводжується утворенням поруватого оксиду. Вважають, що квазірегулярна система наноканалів є наслідком впливу двох чинників — механічних напружень та локальних електричних полів.

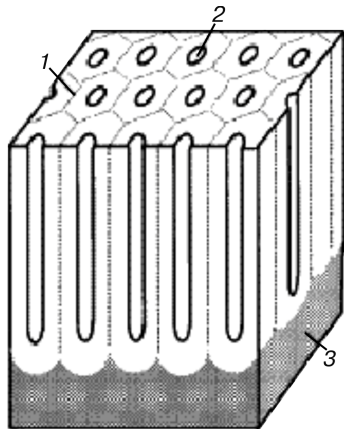
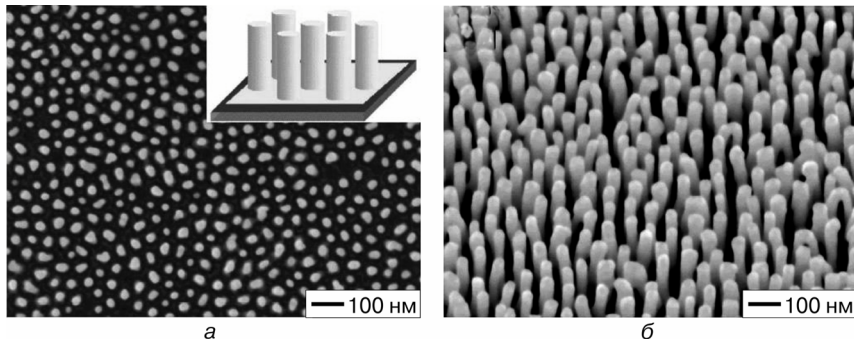


Рис. 1.7. Темплат на базі анодного оксиду алюмінію [2, 30]: 1 — комірка; 2 — канал; 3 — алюмінієва підкладка

Рис. 1.8. Система квазірегулярних Au-наностержнів, сформована в каналах анодного оксиду алюмінію [2, 39]: а — план; б — ізометричний вигляд після видалення оксиду



Товщина плівки анодного оксиду алюмінію і щільність пор залежать від режимів попереднього хімічного та електрохімічного травлення плівки алюмінію. Щільність пор становить $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Систему лунок (рис. 1.7) можна використати як маску для подальшої хімічної, плазмохімічної або електрохімічної обробки алюмінієвої підкладки. У [39] плівки анодного оксиду алюмінію застосовували для формування в системі наноканалів квазірегулярної системи Au-наностержнів. У видимій області спектра в системі спостерігається високодобротний колективний резонанс електромагнітних коливань (рис. 1.8). Au-стержні є системою наноантен, а їх масив — метаматеріалом.

Було розроблено технологію виготовлення масивів польових транзисторів, які використовують нанотрубки як електропровідний канал довжиною 18 нм і діаметром 0,7—1,1 нм [34]. Для виготовлення масивів транзисторів з густиною 10^{11} см^{-2} використо-

ували темплат з оксиду алюмінію, в каналах якого розміщували каталізатор і вирощували вуглецеві (С) нанотрубки.

У [38] було анонсовано використання темплату з поруватого оксиду алюмінію для підвищення ефективності перетворення сонячної енергії в гетероструктурах Al/CdS/CdTe/Cu. Подібні тонкоплівкові гетероструктури давно конкурують з силіцієвими у виробництві сонячних батарей. Розташуванням нанокристалів CdS у каналах поруватого оксиду алюмінію одночасно можна вирішити низку проблем: збільшити ефективний обсяг фотогенерації за рахунок транспорту світла по каналах прозорого оксиду алюмінію та сформувати низькоомний омичний контакт Al/CdS.

Іншою самоструктурованою речовиною є опал, який утворюється унаслідок кристалізації колоїдних частинок на основі оксиду силіцію (Si) в щільноупакованій ґратці [2, 40]. Наносфери діаметром 80—400 нм з полімерних матеріалів, що утворюють регулярну структуру на поверхні гідрофільної підкладки під дією капілярних сил, використовують як тінюву маску під час вакуумного напилення металу. Як наслідок на підкладці утворюється система регулярно розташованих металевих острівців, яку застосовують для побудови приладів наноплазмоніки. Тривимірні структури із полімерних наносфер, зібрані у щільноупаковані ґратки за допомогою капілярних сил та зварені між собою при термічному відпалі у вакуумі [41], являють собою фотоннокристалічні ґратки (рис. 1.9).

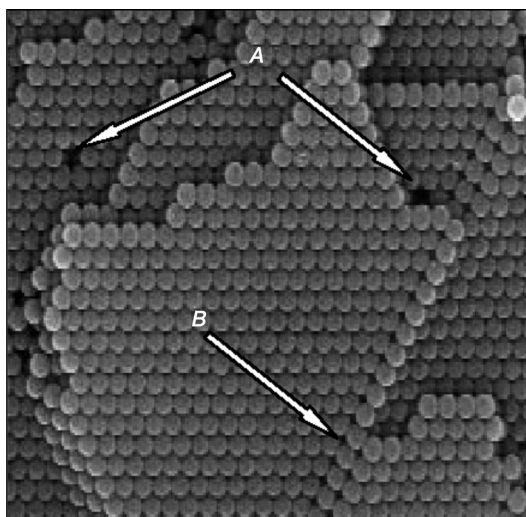


Рис. 1.9. SEM-зображення фотонного кристала на базі латексних сфер [2, 41]: *A, B* — структурні дефекти ґратки

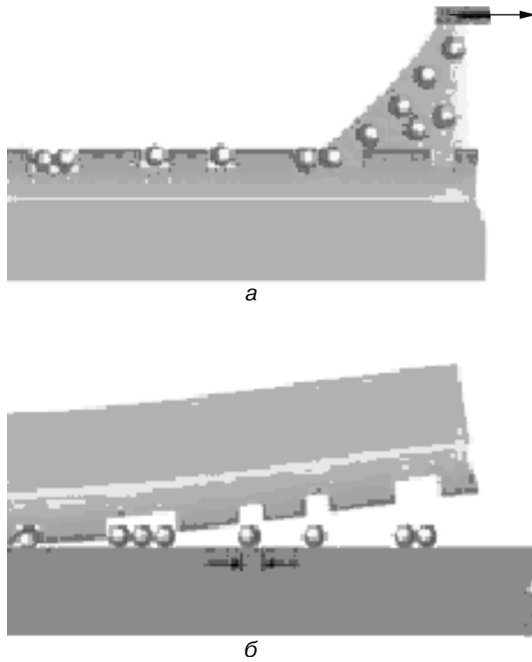


Рис. 1.10. Схема нанопрентингу [2, 42]: *а* — перенесення наночастинок у темплат із колоїдного розчину; *б* — формування наноструктури на підкладці

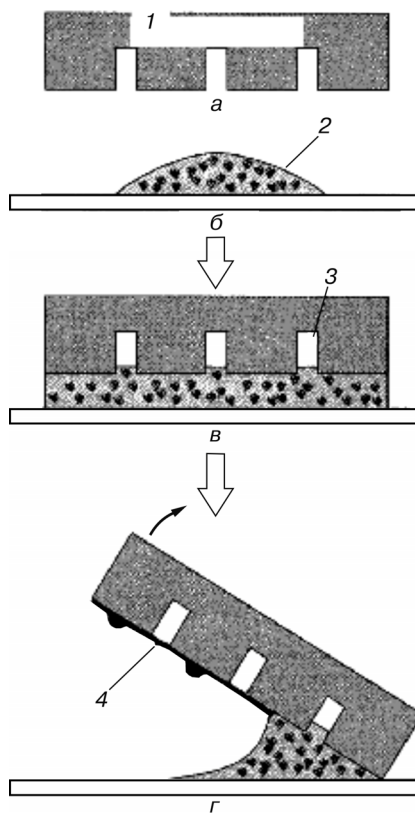
Нанопрентинг — метод перенесення рідини у канавках твердого темплату для формування масок (рис. 1.10). У [42] було анонсовано технологію нанопрентингу для автопозиціонування окремих наночастинок у канавках темплату і перенесення їх на підкладку. Технологія використовується для формування електролюмінесцентних джерел світла, сенсорів та транзисторів на базі окремих наночастинок, точно розміщених відносно електродів.

Високоупорядковані масиви нанодротів з полімеру створювали витягуванням гребінчастого темплату із розчину [43]. Нанодроти формувалися унаслідок капілярного стягування розчину ДНК між вістрями темплату. Масив упорядкованих одновимірних об'єктів (рис. 1.11) використовували для побудови сенсорів.

Таким чином, дійшли висновку, що темплати є ефективним інструментарієм нанотехнологій. Кількість досліджень і промислових впроваджень за їх участю невідомо зростає. Це свідчить про ефективність та багатофункціональність підходу.

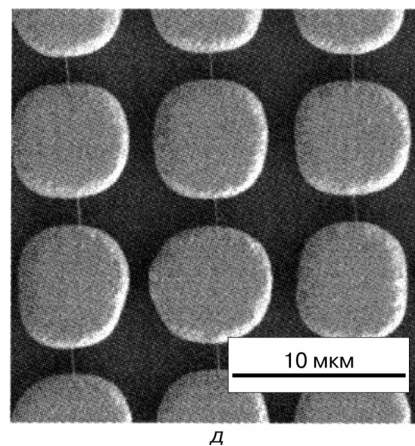
Темплатні підходи організації поверхневих структур нанокристалів можуть бути перспективними в галузі побудови упорядкованих систем для використання у пристроях оптоелектроніки та

Рис. 1.11. Схема формування високоупорядкованих масивів нанодротів витягуванням гребінчастого темплату із розчину [2, 43]: *a* — темплат; *б* — крапля розчину ДНК; *в* — часткове заповнення каналів темплату розчином ДНК; *г* — формування дротів ДНК при роз'єднанні підкладки та темплату; *д* — сформована регулярна структура одновимірних об'єктів; 1 — полімерний темплат; 2 — розчин ДНК; 3 — газова бульбашка; 4 — нанодріт



сенсорики. Застосування темплатних методів на відміну від літографічних ґрунтується безпосередньо на стимуляції селективних процесів фазоутворення. У випадку електростатичних темплатів фазоутворення відбувається на особливих місцях нанорельєфу і в сильних регулярно організованих електричних полях.

Першочерговими завданнями є дослідження процесів просторово-селективного фазоутворення на поверхні електростатичного темплату, використання темплатів для створення просторово-регулярної системи зародків—каталізаторів, одержання нанокристалів та їх використання у сенсорах біологічно-активних речовин [2]. Проблеми реалізації технології виготовлення періодичних та квазіперіодичних одно-, дво- та тривимірних структур метал—діелектрик, органічних або неорганічних структур наночастинки—діелектрик, метал—на-



півпровідник можна ефективно вирішити темплатними методами. Розробку технології виготовлення наноструктурованих метал-діелектричних підкладок для оптичних сенсорів можна вважати одним із найперспективніших напрямів застосування технології темплатів. Ще один напрям використання темплатних методів організації наноструктур — це вирощування упорядкованих масивів нанокристалів [2].

1.4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ

Методами нанотехнологій можна отримувати принципово нові матеріали, які застосовуватимуться як компактні і функціональні матеріали нових технологій. Це першочергово важливо у зв'язку зі створенням нової елементної бази для випуску нанопристроїв майбутнього, незалежно від фізичних принципів їх функціонування [44]. Якщо характеристичні розміри частинок не перевищують 10 нм, то їхні фізико-хімічні властивості істотно відрізняються від властивостей макроскопічних об'єктів. Зменшення розмірів напівпровідникового кристала до порівнянних з областю делокалізації електрон-діркової пари впливає на його електронні характеристики. Низькорозмірні квантові структури — це напівпровідникові або надпровідні об'єкти з атомарним масштабом в одному, двох або трьох напрямках. Їх властивості можуть істотно відрізнитися від об'ємних для того самого матеріалу внаслідок вияву квантових ефектів. Фізична причина цього полягає у наступному: коли хоча б один із розмірів об'єкта стає порівняним із довжиною хвилі де Бройля для електронів або меншим ніж вона, вздовж нього починається розмірне квантування. Різницю в енергетичній структурі та густині електронних станів для низькорозмірних систем відображено на рис. 1.12 (R — характерний розмір об'єкта). Як бачимо, при зменшенні розмірності (тобто зі збільшенням обмежень на рух електронів) спектр дедалі більше дискретизується, і для квантової точки стає подібним до атомарного [2, 3, 18, 19].

Фізичні властивості наноматеріалів визначаються не лише розмірами елементів структури, а й граничними умовами, накладеними на них. Велике значення надається структурі границь та внутрішнім напруженням, зумовленим впливом сусідніх зерен. Наприклад, теплові характеристики твердого тіла (температура Дебая, коефіцієнт об'ємного термічного розширення) різні для на-

Рис. 1.12. Схематичне зображення спектрів різних об'єктів [45, 56]

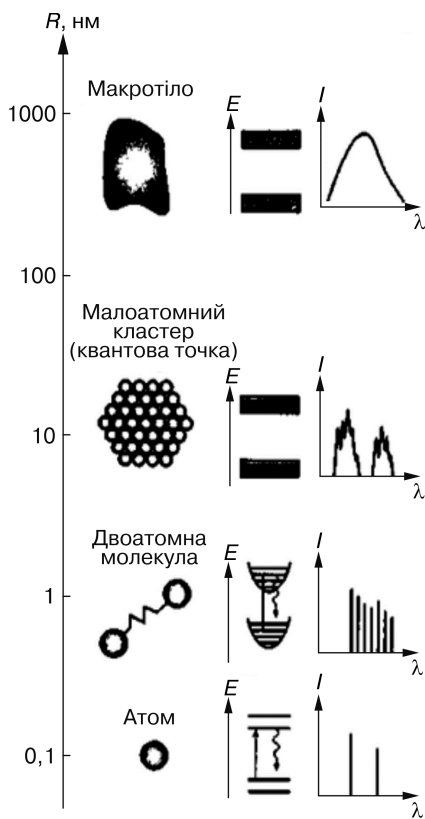
ночастинок і наноматеріалів, а також істотно відрізняються від таких характеристик для масивних матеріалів.

Як впливає з розв'язку рівняння Шредінгера з відповідними граничними умовами у наноструктурах, вільний рух електронів обмежений в одному, двох або трьох напрямках. При цьому змінюється характер електронної щільності. Так, електрон в обмеженій області простору може займати тільки дискретні енергетичні рівні [44]. При переході до нанооб'єктів або систем, що включають в себе наноструктури, ситуація ускладнюється. Якщо розміри системи зменшуються, то кількість атомів у приповерхневому шарі (*S*-фазі) стає порівняною з кількістю атомів у решті об'єму (*V*-фазі) і характерні властивості *V*-фазі істотно змінюються. Такі зміни називають розмірними ефектами. Вони можуть мати різну природу. Структурні ефекти виявляються як зміни між-атомних відстаней, перебудова кристалічної структури аж до переходу в аморфний стан. Під час хімічних ефектів, зокрема, змінюється стехіометричний склад речовини. Розмірні ефекти найчіткіше спостерігаються при зміні температури плавлення та електрофізичних властивостей.

Незвичайні фізико-хімічні властивості наночастинок зумовлені трьома головними чинниками [45]:

1) розмір наночастинок порівняний з борівським радіусом екситонів у напівпровідниках. Це визначає оптичні, люмінесцентні і редокс-властивості наночастинок;

2) для наночастинок частка атомів на поверхні є значною частиною загальної кількості атомів. Так, для нанокристала CdS



розміром 5 нм близько 15 % атомів розташовано на поверхні наночастинки. Внесок поверхневих атомів у термодинамічні характеристики твердих тіл є значним, і вони визначають структурні переходи та температуру плавлення наночастинок;

3) власний розмір наночастинок порівнянний з розмірами молекул. Це зумовлює специфіку кінетики хімічних процесів на їх поверхні.

Більшість наноматеріалів є складними мікрооб'єктами, наноструктурованими на поверхні або в об'ємі. Такі наноматеріали можна розглядати як особливий стан речовини, утворений з нанорозмірних структурних елементів. Їх властивості не ідентичні властивостям об'ємної речовини. Наноматеріалам притаманні декілька основних характеристик, завдяки яким вони є поза конкуренцією порівняно з іншими матеріалами. По-перше, це — супермініатюризація, унаслідок якої на одиниці площі можна розмістити більше функціональних нанопристроїв. По-друге, наноматеріали мають велику площу поверхні, завдяки чому прискорюється взаємодія між ними і середовищем, в яке вони поміщені. По-третє, наноматеріали унікальні за своїми фізико-механічними властивостями.

Зміни основних характеристик зумовлені не тільки різницею розмірів, а й проявом квантовомеханічних ефектів у разі домінуючої ролі поверхонь розділу. Ці ефекти виявляються при критичному розмірі, який сумірний з так званим кореляційним радіусом того чи іншого фізичного явища (наприклад, з довжиною вільного пробігу електронів, фотонів, довжиною когерентності у напівпровідниках, розмірами магнітного домену або зародку твердої фази). Тому, зокрема, напівпровідникові матеріали — ідеальні елементи для створення енергозберігальних лазерних і світловипромінювальних елементів [44].

1.5. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ НАНОСТРУКТУР

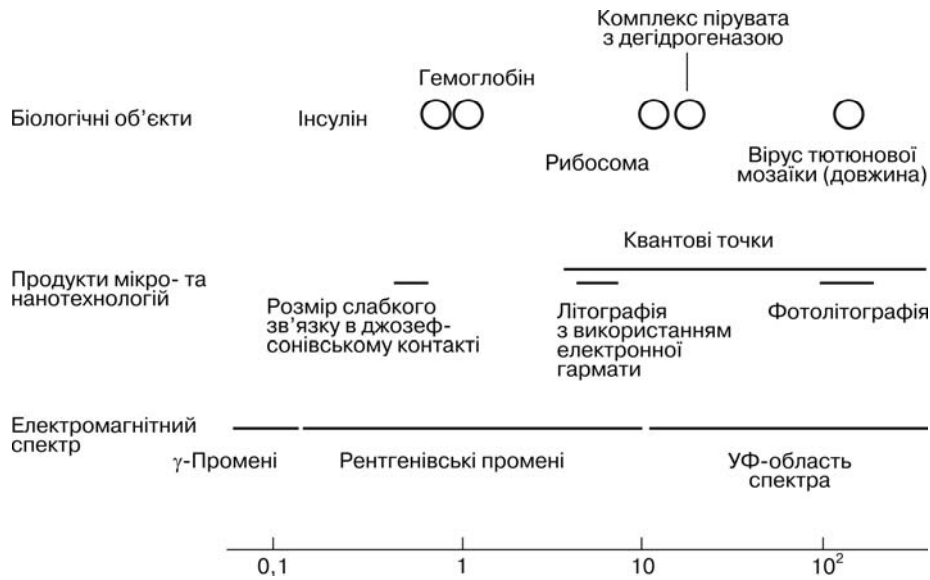
У більшості випадків наночастинки (нанокластери) формуються в умовах, далеких від рівноваги, що дає змогу забезпечити необхідне співвідношення швидкості спонтанного зародкоутворення та росту зародків до певних розмірів. Історично першими виникли методи отримання наночастинок, що використовують прийоми колоїдної хімії та уможливають синтез частинки розміром від 1 нм до 100 мкм. На рис. 1.13 наведено різні колоїдні системи, які найчастіше зустрічаються на практиці.

У 1968 р. Штебер, Фінк і Бон вперше продемонстрували ефективність використання методів поліконденсації для отримання монодисперсних частинок кремнезему. Піддавши гідролізу розчин тетраетилортосилікату в спирті за високих значень рН, вони одержали однорідні сферичні частинки аморфного SiO_2 , розмір яких можна варіювати від 50 нм до 2 мкм, лише змінюючи концентрацію реагентів. Були проаналізовані методи формування колоїдних частинок у розчинах при поліконденсації, як з поверхнево-активними речовинами, що запобігають агрегації, так і за їх відсутності.

Ще одна група методів заснована на використанні просторово-обмежених систем — так званий *синтез у нанореакторах* (міцелах, краплинах, плівках тощо). До них належить синтез у обернених міцелах, у плівках Ленгмюра—Блоджетт, в адсорбційних шарах та ін. Очевидно, що розмір частинок, які утворюються при цьому, не може перевищувати розмір відповідного нанореактора. Тому за наведеними методами можна отримувати монодисперсні системи. До цієї групи можна віднести біоміметичний і біологічний методи, в яких нанореакторами є біомолекули (білки, ДНК тощо).

Метод синтезу в колоїдних нанореакторах дає змогу одержувати не тільки наночастинки з дуже вузьким і контрольованим розподілом за розмірами, а й частинки з різними формами й анізотропією (у тому числі й низькорозмірні), а також частинки типу «ядро—оболонка». Цей метод використовують для одержання практично всіх класів наноструктур — від однокомпонентних металевих до багатоконпонентних оксидних. Однак застосування вільних наночастинок як матеріалу ускладнюється через метастабільність речовини у нанокристалічному стані. Це зумовлено збільшенням питомої поверхні частинок при зменшенні їх лінійних розмірів до нанометрових і, відповідно, зростанням хімічної активності сполуки та підсиленням агрегації наночастинок. Часто цю проблему вирішують, застосовуючи підхід, пов'язаний з одержанням нанокмпозитних матеріалів, тобто наночастинок, розміщених у хімічно інертній матриці. Його використання дає змогу уникнути агрегації наночастинок і захистити їх від зовнішніх впливів (наприклад, від окислення), що істотно полегшує практичне застосування наноматеріалів [3, 19].

Ще одна група методів одержання наночастинок — високоенергетичні методи, засновані на швидкій конденсації парів в умовах, що виключають агрегацію й зростання частинок, які утворюються. Основні розбіжності між методами цієї групи поля-



гають у способах випаровування вихідної речовини й стабілізації наночастинок. Воно може відбуватися плазмовим збудженням, з використанням лазерного випромінювання, у вольтовій дузі, за рахунок термічного впливу та ін. Конденсація здійснюється або за наявності поверхнево-активної речовини, адсорбція якої на поверхні частинок уповільнює їх зростання, або на холодній підкладці, коли зростання частинок обмежене швидкістю дифузії.

Різні варіанти технологій формування (молекулярно-променевої епітаксії, хімічного осадження та інші) низькорозмірних структур дають можливість отримувати дво (тонкі плівки)-, одно (квантові дроти)- або нульвимірні (квантові точки) утворення, які використовуються в електронних та фотонних приладах, детекторах інфрачервоного випромінювання, лазерних системах тощо. Їстотним в отриманні таких об'єктів є значення процесів самоорганізації, в яких необхідна структура утворюється з менш упорядкованої самозбиранням.

Класичний метод отримання поверхневих шарів багатьох матеріалів — випаровування і подальша конденсація у надвисокому вакуумі. Тонкі плівки металів або елементарних напівпровідників, які одержують вакуумним випаровуванням, зазвичай є полікристалічними або аморфними, тобто в них неможлива певна кристалографічна орієнтація поверхні. Технологія багатоша-

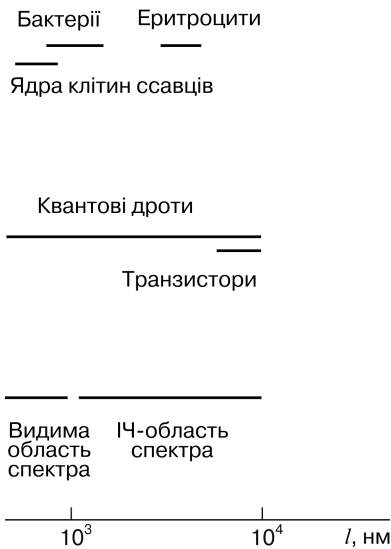


Рис. 1.13. Розміри різних колоїдних об'єктів [19, 56]

рових структур має забезпечувати високу якість вирощування матеріалів шаруватих структур і досконалість меж розділу між шарами. Лише за таких умов можна реалізувати потенційні можливості, закладені у напівпровідникових надгратках і багатошарових магнітних структурах.

Для отримання високоякісних тонких плівок і багатошарових структур використовують механізми епітаксiального осадження матеріалу плівки на відповідній монокристалічній підкладці. Найбільше розповсюдження отримав метод *молекулярно-пучкової епітаксії* (МПЕ; *molecular beam epitaxy* — МВЕ), який дає

змогу формувати досконалі монокристалічні шари різних матеріалів. Цей метод успішно застосовують для вирощування тонких плівок напівпровідників, металів, діелектриків, магнітних матеріалів, високотемпературних надпровідників і багатьох інших речовин. Технологія МПЕ — найпоширеніший метод отримання напівпровідникових надграток і багатошарових магнітних структур.

Для вирощування напівпровідникових надграток широко застосовують технологію одержання плівок із газової фази з використанням металоорганічних сполук (ГФЕ МОС) [46]. У цьому разі використовують процес епітаксiального вирощування матеріалів на нагрітій підкладці при термічному розкладі металоорганічних сполук. Механізми зростання у методі ГФЕ МОС вивчені не так детально, як у МПЕ, однак за ним успішно вирощують більшість напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}$ і $A^{IV}B^{VI}$.

Для отримання напівпровідникових надграток використовують також метод *рідкофазної епітаксії*, в якому монокристалічні шари одержують, наприклад, з пересичених розчинів, що контактують з підкладкою [47]. Зі зниженням температури на підкладку з розчину осідає надлишкова кількість напівпровідника, що зумовлено зменшенням розчинності напівпровідникового матеріалу.

Найкращі результати рідкофазна епітаксія дає для напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ та їх твердих розчинів. Багатошарові

напівпровідникові структури одержують у багатокамерних реакторах для рідкофазної епітаксії послідовним створенням контакту з різними розплавами. Тонкі магнітні плівки і багатошарові магнітні структури отримують методами електролітичного осадження, включаючи високочастотне і магнетронне напилення. Ці методи дають змогу одержувати шари практично будь-якого складу.

Молекулярно-пучкова епітаксія (МПЕ) — це процес випаровування і конденсації речовини за умов надвисокого вакууму ($P < < 10^{-11}$ Па). Молекулярно-пучкова епітаксія по суті є розвитком технології вакуумного напилення тонких плівок. Її відмінність від класичної технології вакуумного напилення зумовлена вищим рівнем контролю технологічного процесу. У методі МПЕ тонкі монокристалічні шари формуються на нагрітій монокристалічній підкладці внаслідок реакцій між молекулярними або атомними пучками та поверхнею підкладки. Висока температура підкладки сприяє міграції атомів по поверхні, внаслідок чого вони займають певні положення. Цим визначається орієнтоване зростання кристалічної плівки на монокристалічній підкладці.

Епітаксіальне зростання залежить від співвідношення між параметрами ґраток плівки і підкладки, правильно дібраних співвідношень між інтенсивностями пучків і температури підкладки. Якщо монокристалічна плівка зростає на підкладці, склад якої відрізняється від матеріалу плівки, і не вступає з нею у хімічну взаємодію, то такий процес називають *гетероепітаксією*. Якщо підкладка і плівка за хімічним складом не розрізняються або мало розрізняються, то процес називають *гомоепітаксією* або *автоепітаксією*. Орієнтоване нарощування шарів плівки, яка хімічно взаємодіє з речовиною підкладки, називають *хемоепітаксією*. Межа розділу між плівкою і підкладкою має ту саму кристалічну структуру, що й підкладка, але за складом відрізняється як від матеріалу плівки, так і матеріалу підкладки. Питання, пов'язані з механізмами епітаксіального зростання, набувають надзвичайної важливості при створенні гетероструктур і багатошарових структур, для яких необхідним є вищий ступінь однорідності стосовно складу за товщини до 10 нм.

Наведемо найважливіші індивідуальні атомні процеси епітаксіального зростання:

- адсорбція атомів або молекул на поверхні підкладки;
- поверхнева міграція атомів і дисоціація адсорбованих молекул;
- приєднання атомів до кристалічної ґратки підкладки або епітаксіальних шарів, вирощених раніше;

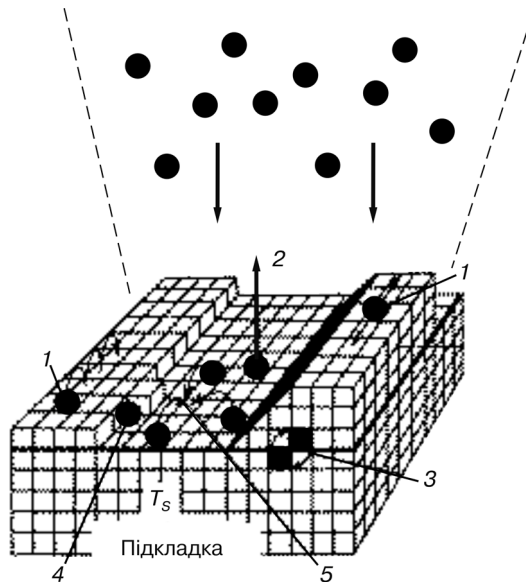


Рис. 1.14. Схематичне зображення поверхневих процесів, що відбуваються при вирощуванні тонкої плівки методом МПЕ [46]: 1 — поверхнева дифузія; 2 — десорбція; 3 — взаємодія; 4 — вбудовування у ґратку; 5 — поверхнева агрегація (зародкоутворення)

- термічна десорбція атомів або молекул, не вбудованих у кристалічну ґратку;
- утворення і подальше зростання двовимірних зародків кристалу на підкладці або поверхні шару, що зростає;
- взаємна дифузія атомів, що були вбудовані у кристалічну ґратку поверхневої фази.

Поверхні підкладки та епітаксiального шару (рис. 1.14) розділені на кристалічні ділянки, з якими взаємодіють компоненти, що надходять з молекулярних джерел. Кожна ділянка поверхні є невеликою частиною поверхні кристала і характеризується індивідуальною хімічною активністю [47]. Конденсація на підкладку нового матеріалу з газової фази визначається швидкістю зіткнення атомів або молекул з підкладкою (кількістю частинок, що надходять за одиницю часу на одиницю площі) [48]:

$$r = \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT}}, \quad (1.4)$$

де p — тиск пари; M — молекулярна маса частинок; k — стала Больцмана; T — температура джерела.

Частинка, що конденсується з газової фази, може відразу покинути поверхню підкладки або мігрувати в ній. Процес поверхневої дифузії може призвести до адсорбції частинки на поверх-

ню підкладки або плівки, що зростає, чи до процесу поверхневої агрегації, внаслідок чого на поверхні можуть формуватися зародки нової кристалічної фази конденсованого матеріалу. Адсорбція окремих атомів, зазвичай, відбувається на сходинках зростання або інших дефектах. Атомний процес взаємодифузії — атоми плівки і підкладки міняються місцями, є дуже важливим у процесі епітаксialного зростання. Унаслідок нього межа між підкладкою та плівкою стає більш гладенькою.

Процеси епітаксialного зростання на поверхні у МПЕ можна описати кількісно. Кожен з розглянутих вище індивідуальних атомних процесів характеризується власною енергією активації, і у першому наближенні його можна подати експоненціальним законом. Так, для швидкості десорбції маємо

$$v \sim \exp\left(-\frac{E_d}{kT_s}\right), \quad (1.5)$$

де E_d — енергія активації процесу десорбції; T_s — температура підкладки.

На феноменологічному рівні розрізняють три основні типи зростання тонких епітаксialних плівок [50]:

1. *Пошарове зростання (layer-by-layer growth)*. У цьому разі кожен наступний шар плівки починає формуватися лише після повного завершення формування попереднього шару. Цей механізм зростання називають також *зростанням Франка—ван дер Мерве (Frank—van der Merve, FM)*. Пошарове зростання відбувається, якщо взаємодія між підкладкою і шаром атомів значно сильніша, ніж між найближчими атомами у шарі.

2. *Острівкове зростання або зростання Вольмера—Вебера (island growth, Vollmer—Weber, VW)*. Цей механізм повністю протилежний до пошарового зростання. Умова його реалізації — перевага взаємодії між найближчими атомами над взаємодією атомів з підкладкою. При цьому механізмі речовина відразу осідає на поверхню у вигляді багатошарових конгломератів атомів.

3. Проміжним між цими двома механізмами є *зростання Странського—Крастанова (Stransky—Krastanov, SK, layer-plus-island growth)*. У цьому разі перший шар повністю вкриває поверхню підкладки і на ньому зростають тривимірні островки плівки. Такий механізм зумовлений багатьма чинниками, зокрема значною невідповідністю між параметрами кристалічних ґраток плівки і підкладки.

Метод *твердофазної епітаксії (ТФЕ)* полягає в нанесенні шару речовини на підкладку з високою швидкістю навіть за віднос-

но низьких температур підкладки. Розглянемо цей процес на прикладі формування поверхневих фаз на силіції [51]. При ТФЕ на поверхні утворюється шар аморфного Si. При температурах відпалу 800–900 К відбувається епітаксiальна кристалізація, яка починається від підкладки. Потім межа фронту кристалізації шар за шаром переміщується до поверхні. Відбувається кристалізація у твердій фазі. Саме метод ТФЕ — оптимальний для вирощування надграток на силіції. При використанні цього методу є шанс зберегти поверхневу фазу при вирощуванні наступного епітаксiального шару Si, а методу МПЕ це малоймовірно через сегрегацію атомів з поверхневої фази до поверхні.

Якість твердофазної епітаксії не залежить від того, виконували її на чистому Si чи на поверхневій фазі. Важливим є питання про збереження поверхневих фаз під вирощеним шаром силіцію. Оскільки, як тільки ми нанесемо шар аморфного Si на поверхневу фазу, вона вже не буде поверхнею, а отже, не буде знаходитися у стані термодинамічної рівноваги. Щоб досягти такої рівноваги потрібно, щоб атоми з поверхневої фази покидали свої позиції і почали дифундувати до поверхні. Однак для цього поверхневу фазу треба зруйнувати. Якщо вона виявиться достатньо стійкою, то може утворитись надгратка. Не має значення, що при цьому поверхнева фаза не буде в рівноважних умовах — багато її властивостей збережуться.

Методи *хімічного збирання* (ХЗ), *молекулярного нашарування* (МН) і *атомно-шарової епітаксії* (АШЕ) використовують для синтезу ультратонких шарів. Вони ґрунтуються на утворенні поверхневих хімічних сполук при хемосорбції компонентів із газової фази і є циклічно-дискретними процесами. Завдяки можливості реалізувати практично моношарову хемосорбцію компонентів, формування кристалічних структур відбувається за шаровим механізмом, тобто без утворення тривимірних зародків. Це дає змогу одержувати суцільні плівки при товщині у кілька моношарів речовини (менш як 1 нм). Ці методи використовують переважно для синтезу наноструктур бінарних сполук.

Основна особливість методу ХЗ полягає в тому, що процес формування шару контролюється термодинамікою не фазових переходів, а макрореагентів хімічних реакцій. Проведення реакцій у нерівноважних умовах зумовлює стійкість структури, що синтезується. Нерівноважність процесу легко досягається значним надлишком реагенту і швидкістю видалення газоподібних продуктів реакції. Цей метод дає змогу синтезувати нано- і мік-

роструктури на поверхні твердих речовин багатократним чергуванням хімічних реакцій за заданою програмою.

Товщина утворюваного шару визначається не часом синтезу чи інтенсивністю потоку речовини, а кількістю повторюваних реакційних циклів. Унаслідок малої енергії активації поверхневих реакцій ХЗ виконують за температур 300—670 К, що значно зменшує вплив дифузійних процесів і дає змогу одержувати багатшарові структури з різкими межами. Для запобігання фізичної конденсації початкових реагентів А і В температура підкладки T_S має задовольняти співвідношення $T_A, T_B < T_S < T_{AB}$ (T_A , T_B , T_{AB} — критичні температури конденсації відповідно компонентів А, В і сполуки АВ).

У методі МН передбачена наявність на поверхні матриці певних функціональних груп, які здатні реагувати з низькомолекулярним реагентом з утворенням стійких сполук [52]. Останні повинні мати активні групи, здатні до подальших взаємодій. Серією послідовних хімічних реакцій нарощують шари структурних одиниць заданого складу.

Для здійснення процесу ХЗ за методом МН необхідно активувати поверхню функціональними групами, компоненти яких — складові шару, що синтезується. Так, угруповання —ОН використовують для отримання оксидних шарів, —SH — сульфідних, —NH — нітридних тощо. Їх добудовують обробкою поверхні відповідними реагентами — парою H_2O , H_2S , NH_3 . Напівпровідникові матриці сполук $A^{III}B^V$ заздалегідь обробляють парою галогеногідрогену, що дає змогу видалити оксидний шар і активувати поверхню галогенідними групами. Процес МН проводять або в проточному реакторі за атмосферного тиску, або в системі зі знизеним тиском. Можливості хімічного збирання молекулярним нашаруванням за рахунок поверхневих реакцій конденсації обмежені досить вузьким колом речовин і низькою швидкістю процесу, оскільки лімітуючою стадією є стадія видалення продуктів реакції після кожного акту обробки. Подальшим розвитком цього методу є метод атомно-шарової епітаксії, у якому ХЗ здійснюють за рахунок реакцій приєднання на координаційно ненасичених атомах поверхні. У цьому разі плівки синтезують пошаровою хемосорбцією компонентів сполуки з атомно-молекулярних пучків. Процес проводять у вакуумі, причому для синтезу шарів сполуки АВ підкладка почергово експонується в молекулярних потоках компонентів А і В при випаровуванні відповідних елементів.

Апаратурне оформлення АШЕ — спрощений варіант МПЕ, оскільки не потребує надвисокого вакууму. Циклічність процесу

забезпечується почерговим відкриванням заслінок випарних комірок. Товщина шару, як і при МН, визначається лише кількістю циклів обробки підкладки потоками компонентів. Вона може задаватися і контролюватися з граничною точністю — до розмірів одного моношару речовини у напрямі зростання.

Розглянемо особливості методів хімічного збирання поверхневих наноструктур на прикладі методу молекулярного нашарування. Основна ідея методу МН, який використовується для прецизійного синтезу твердих тіл регулярної будови, полягає у послідовному нарощуванні моношарів заданого хімічного складу на поверхні твердофазної матриці [53—57]. Метод МН належить до *матричного синтезу*. Для здійснення процесу необхідно дотримуватися таких принципів:

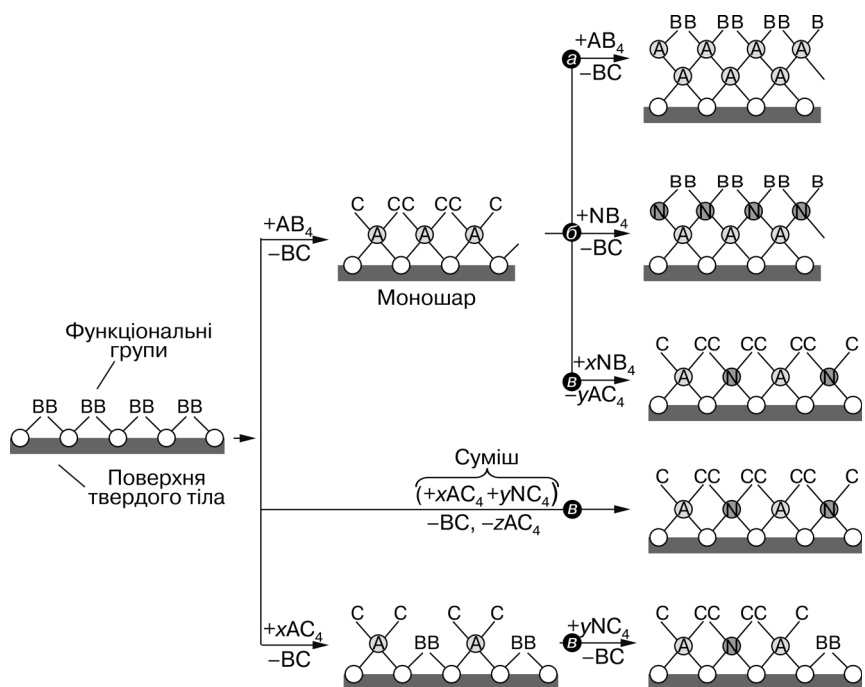
- синтез ґрунтується на протіканні незворотних в умовах експерименту хімічних реакцій між функціональними групами на поверхні твердого тіла і молекулами реагенту, який підводиться ззовні. Реагенти і продукти реакції не повинні хімічно взаємодіяти;

- для поступового нарощування шару нової речовини необхідно багатократно і почергово обробляти останній парою відповідних сполук. При цьому кожний моношар нових функціональних груп має містити активні атоми або групи атомів, здатні реагувати з новою порцією того самого або іншого реагенту;

- проведення реакцій у процесі МН потребує структурної відповідності між поверхнею початкової твердофазної матриці і даною сполукою. Для утворення тривимірної ґратки синтезованої твердої речовини необхідна наявність на поверхні, як початкової, так і утворюваної в процесі синтезу, достатньої кількості функціональних груп (ФГ) з таким взаємним розташуванням, яке зумовлює виникнення поперечних зв'язків між атомами, що приєдналися.

За методом МН (рис. 1.15) багаторазовим повторенням хімічних реакцій за заданою програмою [2, 3, 19] можна здійснювати поатомне хімічне збирання поверхневих нано-, мікро- і макроструктур.

Актуальним завданням майже для всіх галузей техніки, які визначають прогрес розвитку матеріального виробництва, є створення нанорозмірних структур з різних матеріалів на підкладках з різними розмірами та фізико-хімічними властивостями, що потребує застосування широкого спектра технологій. Використання таких структур може істотно вплинути на сучасний стан техніки, сприяти створенню якісно нових підходів для розвитку інформа-



ційних технологій, якісно нових оптико-електронних приладів та сенсорів. Розроблено багато методів одержання наночастинок і наноструктурованих матеріалів.

Паралельно розвиваються експериментальні методи вивчення процесів, що відбуваються у нанорозмірних системах. Інтенсивного розвитку набули напрями, пов'язані з вивченням процесів самоорганізації наночастинок на міжфазних поверхнях. Самоорганізовані ансамблі наночастинок — це потенційні робочі елементи нових пристроїв. При створенні таких пристроїв передбачається цілеспрямоване розміщення частинок на твердих підкладках, тому вивчення поведінки наночастинок на міжфазних поверхнях значною мірою зумовлюється практичними потребами. При цьому стає можливим створювати принципово нові покоління нанопристроїв, багаторівнева архітектура яких базується на притаманній наночастинкам властивості: самовільно поєднуватися в упорядковані ансамблі.

Суттєвого вдосконалення технологій створення нанорозмірних структур можна досягнути, використовуючи методи самозби-

1.5. Методи отримання поверхневих наноструктур

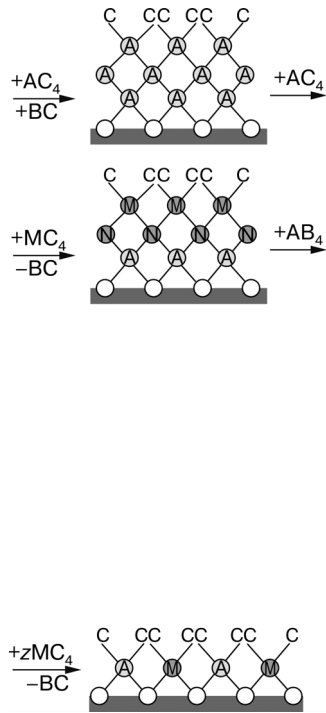


Рис. 1.15. Хімічне збирання поверхневих наноструктур методом МН [45,56]: *a* — шар заданої товщини; *b* — шар з заданим розташуванням моношарів різної хімічної природи; *в* — багатокомпонентні шари заданого складу

рання та хімічного збирання. Вони можуть забезпечити створення принципово нових матеріалів і квантових пристроїв.

Головним напрямом підвищення роздільної здатності літографічних методів є використання експонувального випромінювання з меншою довжиною хвилі. Застосування такого випромінювання потребує створення спеціальних резистів, фокусувальних систем та ефективних джерел експонувального випромінювання. Методи оптичної нанолітографії постійно вдосконалюються внаслідок підвищення роздільної здатності фокусувальних систем і використання нових матеріалів, а їх широке застосування зумовлюється високою продуктивністю.

Використання темплатів для структурування речовини за рахунок ближньопольової взаємодії, що викликає самоорганізацію нанооб'єктів, є перспективним напрямом розвитку нанотехнологій. Аналіз публікацій показав, що останнім часом успішно ведуться роботи з використання електростатичних взаємодій для маніпулювання наночастинками [2, 32, 37, 42, 56].

ТЕРМОЛІТОГРАФІЧНИЙ ЗАПИС НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

2.1. РЕЄСТРАЦІЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР НА НЕЛІНІЙНИХ ФОТОРЕЗИСТАХ

Для фотолітографічної нанотехнології важливими є фоточутливий матеріал для формування наноструктур і розробка методів «подолання» дифракційної межі [8]. На сьогодні у фотолітографії найчастіше використовують лінійні фоторезисти. Останнім часом у сфері розробки нових світлочутливих шарів для фотолітографії досягли значних успіхів.

Використання ГУФ- і особливо ЕУФ-випромінювання змушує переглянути основні концепції формування фоточутливих резистивних матеріалів. У першу чергу зростає увага до іншого класу матеріалів — неорганічних.

Одним з принципових моментів стає проблема фоторезисту, який ефективно і з високим контрастом працює в ЕУФ. Експерименти, виконані з низкою тонких неорганічних плівок, дали змогу виявити ефект гігантського контрасту передачі зображення, який проявляється на деяких матеріалах при певних режимах опромінення [13—15]. Унаслідок використання цього ефекту можна б було компенсувати дифракційні обмеження оптики.

Застосування інтенсивного ГУФ- або ЕУФ-випромінювання дає можливість збуджувати низку нелінійних процесів у шарі фоторезисту. Для нього існує порогова інтенсивність випромінювання, при перевищенні якої мають місце фотохімічні трансформації і розчинність шарів різко змінюється. Тому навіть в умовах малого світлового контрасту можна отримати високоякісне зображення.

Додаткова перевага неорганічних покриттів — можливість створення однорідних плівок нанометрової товщини. Це має принципове значення для створення рисунка нанометрових розмірів. Якщо товщина фоторезисту перевищує допустиме розмит-

тя ліній рисунка, то необхідно використовувати спеціальні технології проявлення, які забезпечують вертикальність стінок з великим аспектним відношенням.

Виконано велику кількість експериментів з вивчення взаємодії сфокусованого випромінювання різних спектральних діапазонів з тонкими неорганічними плівками. Досліджено низку явищ, які виникають у цих матеріалах під дією інтенсивного випромінювання ГУФ (енергія кванта 6,4 еВ). Запропонована модель, що описує гігантський контраст передачі зображення, передбачає можливість подальших розробок висококонтрастних фоточутливих шарів. Основними кандидатами для цього поки що є плівки халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) та плівки оксидів перехідних металів [13—15], які гідруються.

Запропоновано кілька математичних моделей для опису впливу нелінійної експозиційної характеристики на процес формування зображень на фоторезисті. Зокрема, його можна феноменологічно описати із застосуванням рівнянь, аналогічних відомим рівнянням Ділла, але таких, які враховують нелінійний характер фотохімічної взаємодії та результуючі зміни оптичних констант на фронті актинічного випромінювання [13—15]. Важливим є розгляд деякої феноменологічної функції, що характеризує нелінійні процеси фотохімічної взаємодії.

Найкращу якість зображення, як випливає з результатів аналізу, можна отримати у разі виконання певної умови, що пов'язує параметри матеріалу резисту з параметрами експозиції. Профіль форми краю проявленого (реалізованого) зображення за дотримання цих умов виявляється істотно різкішим, ніж світлове поле [13—15, 57]. Зауважимо, що застосування нелінійних фоторезистів потребує деякої модифікації основних вузлів нанолітографії. Необхідно буде обмежуватися мінімальною кількістю дзеркал, використовуючи, можливо, спеціальні системи корекції зображення [12, 57].

2.2. АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТЕЙ ТЕРМОЛІТОГРАФІЧНОГО ЗАПИСУ

Рельєфні структури з розмірами меншими від дифракційної межі можна отримати, використовуючи фазові оптичні фільтри і, найголовніше, нелінійність експозиційної характеристики фоторезистів. Таким чином можна зменшити лінійний розмір елементів, які записуються сфокусованим променем, у 5—6 разів. Реалізація такого процесу запису можлива при виконанні наступних умов:

- реалізується адіабатичний процес експонування нелінійного фоторезисту;
- процес експонування здійснюється сфокусованим променем з неоднорідним розподілом інтенсивності (найчастіше використовується експонування променем з гауссовим розподілом інтенсивності).

Для отримання рельєфних структур з використанням дифракційно обмеженої оптики з розмірами 100—200 нм при експонуванні необхідно застосовувати лазери з довжиною хвилі 378—405 нм. Подальше зменшення довжини хвилі експонувального випромінювання передбачає використання спеціальних об'єктивів з істотно великою масою, і які, як наслідок, не можна використовувати при високошвидкісному оптичному запису (запис із швидкістю десятки мільйонів байт у секунду). Збільшення щільності запису можна також досягти за рахунок розробки нових фоторезистів, на яких можуть бути записані відбитки з розмірами у декілька разів меншими, ніж діаметр сфокусованого променя. Результати останніх років досліджень процесів лазерного запису на тонких плівках неорганічних фоторезистів показали, що на них після селективного травлення можуть бути сформовані рельєфні елементи, розміри яких в 3—5 разів менші від розмірів опроміненої зони. Досліджували декілька класів неорганічних фоторезистів на базі халькогенідного скла (ХС) [58, 59], наноструктурованих композитних матеріалів [60, 61] і оксидів перехідних металів [62].

Для зменшення розмірів елементів, які записуються сфокусованим лазерним випромінюванням, пропонується використати неоднорідність розподілу температури в зоні фокусування променя з гауссовим розподілом інтенсивності. При цьому спостерігається різке підвищення температури в центрі зони опромінення. Такий метод зменшення розмірів відбитків для збільшення щільності оптичного запису інформації було запропоновано понад тридцять років тому [63—65]. Його ефективність виявилася при записі інформації на фоточутливих матеріалах з нелінійною експозиційною характеристикою [63, 64]. Оптичний запис інформації в сучасних форматах передбачає формування відбитків, розмір яких значно менший від діаметра дифракційно обмеженого сфокусованого променя. Використовуючи лазерну термічну літографію, можна істотно зменшити розмір відбитків. Повідомлялося про запис відбитків розмірами 100 нм на неорганічному багат шаровому реєструвальному матеріалі, що складається з шару PtO_x і термоізолювальних шарів, лазерним випромінюванням

2.2. Аналіз можливостей термолітографічного запису

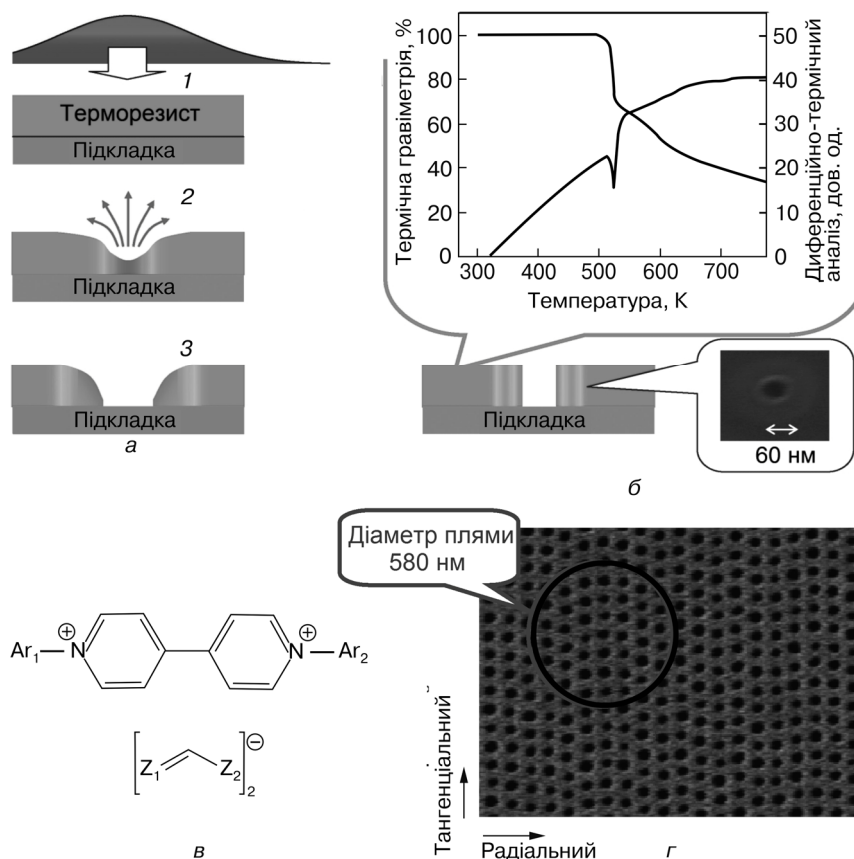


Рис. 2.1. Схема процесу лазерної термолітографії з використанням процесу сублімації терморезисту [66]: *a* — схема процесу утворення піту; *б* — дані результатів термогравіметрії і диференційно-термічного аналізу для матеріалу терморезисту; *в* — молекулярна структура резисту; *г* — зображення зони запису на терморезисті; *1* — експозиція світла; *2* — випаровування; *3* — утворення піта

з довжиною хвилі 405 нм, сфокусованим об'єктивом з числовою апертурою 0,85 у пляму діаметром 580 нм [66] (рис. 2.1).

Для істотного зменшення розмірів пітів на дисках-оригіналах пропонується використати режим запису, при якому в зоні з температурою понад критичну відбувається локальне видалення матеріалу органічного терморезисту за рахунок його локального випаровування (сублімації). Експериментально було продемонс-

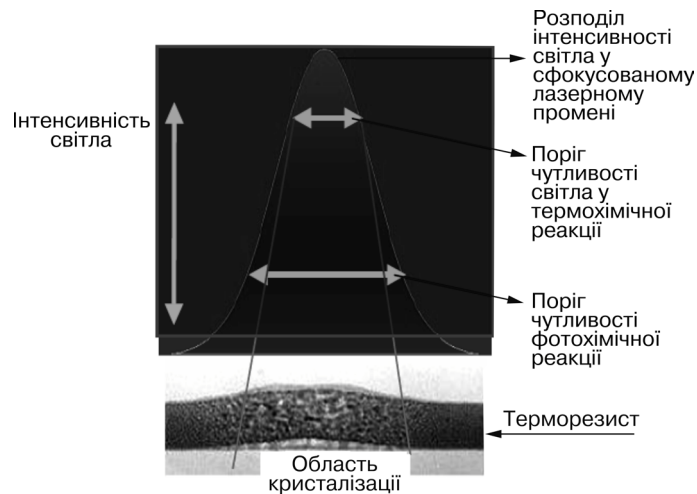


Рис. 2.2. Схема процесу лазерного термолітографічного запису [69]

тровано можливість отримання пітів діаметром 40–60 нм при опроміненні терморезисту сфокусованою плямою 580 нм [66].

Режим запису відбитків на пороговому фото(термо)чутливому матеріалі, розмір яких істотно менший від діаметра променя запису, характеризується тим, що незначні зміни щільності енергії експонувального випромінювання спричинюють істотні зміни записаних відбитків. Такий режим запису припускає використання високоточних систем фокусування лазерного випромінювання і застосування підкладок дисків-оригіналів з мінімальним торцевим биттям.

Вже в перших експериментах з оптичного запису було показано, що розмір елементів, записаних на фоточутливих матеріалах з нелінійною експозиційною характеристикою, залежно від режимів запису може бути значно меншим, ніж діаметр експонувального променя [63, 64, 67]. Таке зменшення було найсуттєвішим при коротких імпульсах експонувального випромінювання (десятки наносекунд). Нелінійність експозиційної характеристики реєструвального середовища оптичних носіїв інформації залежить від його конкретного типу, але здебільшого її пов'язують з локальним підвищенням температури в зоні експонування [63, 65, 68]. В оптичних носіях типу WORM використовували виключно реєструвальні середовища з пороговою експозиційною характеристикою, що забезпечувало можливість багаторазових відтво-

рень даних без зміни параметрів сигналу. Лазерний термолітографічний запис дає змогу домогтися зменшення розміру відбитків. Однак це можливо за умов наявності у фоточутливого матеріалу порогової експозиційної характеристики і реалізації адіабатичного процесу запису. Схему процесу лазерного термолітографічного запису наведено на рис. 2.2.

Адіабатичність процесу запису досягається за рахунок використання фоточутливих матеріалів з низькими тепло- і температуропровідністю і виконання процесу запису лазерними імпульсами тривалістю 10—20 нс. В останні роки увага до термолітографічних методів запису пов'язана з необхідністю запису інформації на диски-оригінали у форматі BD традиційними дифракційно-обмеженими оптичними системами. Оптико-механічна система і система автоматичного керування процесом термолітографічного запису подібні до тих, які використовуються у пристроях запису і для відтворення даних з компакт-дисків. Для підвищення надійності процесу термолітографічного запису можна використовувати розроблені в оптичному записі методи багатоімпульсного запису (для оптимізації розміру відбитків). Зміна оптичних властивостей терморезисту супроводжує процес запису інформації.

Таким чином, у процесі запису можна спостерігати зміни відбивної здатності в області опромінення і використовувати це для відпрацювання оптимальних умов запису без протікання всіх наступних процесів створення дисків-оригіналів. Зроблено перші кроки зі створення малогабаритних, надійних і енергетично малозатратних систем термографічного запису, які не потребують водяного охолодження. Такі системи можуть забезпечити велику швидкість запису (>10 Мбайт/с) та не потребують використання складних вакуумних систем.

2.3. ФОТОЧУТЛИВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ТЕРМОЛІТОГРАФІЧНОГО ЗАПИСУ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

Для створення носіїв типу WORM найчастіше використовували матеріали з локальним плавленням у зоні імпульсного опромінення та незворотними фазовими перетвореннями в плівках халькогенідних напівпровідників [63, 70]. Запис інформації на диски-оригінали здійснювався на плівки органічних позитивних фоторезистів, для яких у широкому динамічному діапазоні виконувався закон взаємозамінності, що давало змогу реєструвати відбитки різної довжини. Роздільної здатності дифракційно обме-

жених фокусувальних систем вистачало для запису пітів у форматах CD і DVD. Перехід до запису даних у форматі BD потребує розробки нових методів реєстрації, заснованих на використанні нелінійних реєструвальних матеріалів, на яких можуть бути записані відбитки з розмірами у кілька разів меншими, ніж діаметр сфокусованого променя. Сфокусованим променем діаметром 580 нм (довжина хвилі запису 405 нм, апертура фокусувального об'єктива $NA = 0,85$) можна записувати піти шириною 150 нм. Реєструвальні матеріали з фазовими переходами, що відбуваються в зоні опромінення за рахунок локального підвищення температури, широко використовують для виготовлення дисків-оригіналів, запис інформації на які здійснюється у форматі BD [49, 50, 69, 70]. Роздільна здатність процесу термолітографії визначається переважно розподілом температури у зоні запису [69, 71–74].

Промислово реалізований варіант термооптичного запису дисків-оригіналів у форматах DVD і Blue-ray на фоточутливому матеріалі барвник—полімер [75]. Перевага таких матеріалів у тому, що зображення на поверхні дисків-оригіналів з'являється у процесі запису, що дає змогу контролювати і, за появи великої кількості помилок, навіть припиняти його. Серед матеріалів цього класу найбільш відомий реєструвальний матеріал органічний барвник—полімер, який використовують для запису інформації на диски-оригінали у форматі BD [16]. Головна технологічна проблема при синтезі таких реєструвальних середовищ полягає у виборі температур плавлення матеріалу полімерної матриці та світлопоглинального органічного барвника. Пропонується також застосовувати абляційний механізм формування отворів у поглинальних полімерних матеріалах [66]. При перевищенні порогової температури термолітографічний резист вилучається із зони опромінення унаслідок випаровування, сублімації, декомпозиції.

Перехід матеріалу резисту у газову фазу відбувається тільки при перевищенні певної температури, тому розміри високотемпературної зони, в якій відбувається випаровування, значно менші від діаметра експонувального променя [58]. Використання такого механізму запису дало змогу досягти лінійних розмірів пітів 40 нм [66]. Прогнозується можливість отримання пітів діаметром до 25 нм [60]. Такий метод запису має значну перевагу над іншими, оскільки не потребує селективного травлення опромінених зон. Використовуючи ультрафіолетовий лазер 257 нм і фокусувальний об'єктив $NA = 0,90$, можна отримати піти діаметром 40 нм у новолаковій полімерній плівці. Істотний недолік реєст-

рувальних середовищ з абляційним механізмом запису — утворення крапель матеріалу поглинального шару в зоні запису. Наявність крапель є припустимою у випадку травлення матеріалу підкладки крізь вікна в поглинальному шарі (вважається, що ймовірність потрапляння крапель у сформовані в процесі абляції піти досить мала). Однак такий реєструвальний матеріал не може використовуватися при виготовленні дисків-оригіналів, на яких вирошують штампи із Ni.

Однією з перспективних технологій створення фотошаблонів для виготовлення дифракційних оптичних елементів вважається технологія термохімічного окислення плівок хрому під дією лазерного випромінювання. Відповідно до класичної моделі [76, 77], термічний вплив лазерного випромінювання на тонкі плівки хрому зумовлює утворення тонкого шару оксиду, який змінює фізико-хімічні властивості опроміненої поверхні. Крім утворення на поверхні плівки оксиду хрому, відбувається ще декілька процесів, зокрема відпал, рекристалізація та часткове окислення плівки на всю товщину. Таким чином, при експонуванні плівки хрому лазерним випромінюванням мають місце як процеси поверхневого окислення, так і зміна властивостей в об'ємі плівки [77—80].

Традиційно вважається, що термохімічна технологія дає змогу отримувати елементи з мінімальним характерним розміром порядку довжини хвилі експонувального випромінювання [76—78]. Однак останні отримані експериментальні результати свідчать про можливість отримання елементів з розмірами, значно меншими від довжини хвилі експонувального випромінювання [76, 78]. Для найбільш ефективного використання цієї можливості необхідно дослідити фізику процесів транспорту оксигену, кінетику окислення, дисипацію енергії в плівках хрому з урахуванням впливу на ці процеси неоднорідностей в них [78—80].

Проаналізувавши можливість отримання на плівці термохімічного зображення мінімальних розмірів при гауссовому розподілі інтенсивності випромінювання у фокальній точці, виявили, що відношення характерного розміру R , отриманого на плівці елемента зображення, до радіуса опроміненої області R_0 становить

$$\frac{R}{R_0} \approx \sqrt{2 \frac{T_0}{T_a}} \ln \frac{H_0}{H_r}, \quad (2.1)$$

де $T_0 \approx 1220$ К — температура, достатня для утворення захисного шару оксиду на плівці хрому; T_a — енергія активації дифузійних

процесів, K ; H_r — товщина шару оксиду на відстані R від центра опроміненої області; H_0 — товщина шару оксиду в центрі опроміненої області.

При $H_r / H_0 = 0,8$ мінімальний розмір елемента становить $\sim 0,1R_0$. Мінімальний розмір елемента зображення на плівці, отриманого методом лазерного окислення з подальшим хімічним травленням, залежить від розміру опроміненої області і визначається властивостями оксиду й особливостями процесу травлення. Розмір елемента може бути меншим, ніж радіус опроміненої зони.

Потужність випромінювання, необхідна для окислення плівки хрому товщиною 100 нм при швидкості сканування 0,1–1,0 м/с і радіусі фокальної плями 0,4 мкм, становить 10–30 мВт.

Для селективного травлення опромінених плівок хрому використовують розчин, що складається з шести частин 25 %-вого розчину $K_3Fe(CN)_6$ і однієї частини 25 %-вого розчину $NaOH$ [76].

Детально вивчаючи термохімічне окислення тонких плівок, дійшли висновку: на профіль отриманого мікрорельєфу впливає головним чином окислення меж кристалів, а не об'єм матеріалу. Для підвищення роздільної здатності процесу формування мікрозображень на тонких плівках хрому пропонується використовувати квазіаморфні плівки хрому. Структури з найменшими розмірами можуть бути записані на квазіаморфних плівках товщиною не більше 50 нм. На таких плівках променем з діаметром 0,8 мкм були записані кільцеві структури шириною $\sim 0,5$ мкм [78].

Таким чином, можна констатувати, що методи термохімічного окислення плівок хрому не можуть забезпечувати запис елементів, які у декілька разів менші, ніж розміри опроміненої зони.

У технології виробництва компакт-дисків формату BD широко застосовуються наноструктуровані композитні матеріали типу $ZnS-SiO_2$. При реєстрації даних у форматі BD можна записати піти шириною 130 нм і мінімальною довжиною 150 нм. Запис найчастіше здійснюють лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм, яке сфокусовано об'єктивом із апертурою 0,85 до діаметра 580 нм [73].

За кімнатної температури композитна плівка $ZnS-SiO_2$ містить наночастинки ZnS , які включені до матриці SiO_2 . Розмір нанокристалічних частинок ZnS залежить від температури. Підвищення температури призводить до збільшення розмірів частинок ZnS і зсуву краю оптичного поглинання до УФ-діапазону. У процесі запису сфокусованим лазерним випромінюванням температура повинна підвищуватися до 600–900 °С. Залежність роз-

мірів нанокристалів ZnS у матриці SiO₂ від температури відпалу наведено на рис. 2.3. Зокрема, розмір кристалів ZnS зростає з 2 нм за кімнатної температури до 7,5 нм при 700 °С і до 50 нм при 800 °С. Для забезпечення ефективного нагрівання композитної плівки ZnS—SiO₂ на підкладку наносять поглинальний металевий шар. Потужність лазерного випромінювання в зоні фокусування, необхідна для здійснення фазового переходу, становить 0,5—3,5 мВт.

Розчинність композитного матеріалу в опроміненій зоні зменшується, коли матеріал у неопроміненій зоні у процесі хімічного травлення вилучається (маємо негативний фоторезист). Процес утворення рельєфного зображення на композитному матеріалі ZnS—SiO₂ схематично наведено на рис. 2.4.

Масова частка ZnS у композитному фоточутливому матеріалі може змінюватися від 80 до 60 %.

Для селективного травлення неорганічного фоторезисту рекомендовано використовувати кислотні (HNO₃, HCl, H₂SO₄) або лужні (KOH, NaOH) травники [61, 74]. Наприклад, при використанні шару фоторезисту товщиною 87 нм і поглинального шару з Ni товщиною 10 нм час селективного травлення в 1 % водному розчині HNO₃ становить 15 хв [61]. На композитному неорганічному фоторезисті можна отримати рельєфні мікроструктури, розмір елементів яких у 5—6 разів менший, ніж діаметр експонувального променя [60, 61, 81]. На рис. 2.5 наведено зображення зони запису даних у форматі BD на фоточутливому матеріалі ZnS—SiO₂.

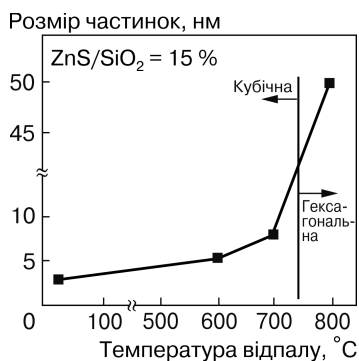


Рис. 2.3. Залежність розмірів нанокристалів ZnS у матриці SiO₂ від температури відпалу [61]

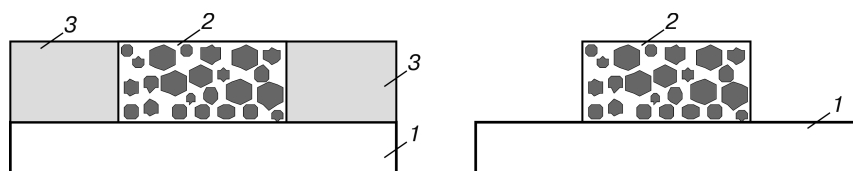


Рис. 2.4. Схема процесу формування рельєфного зображення на неорганічному фоторезисті ZnS—SiO₂ [61]: 1 — підкладка; 2 — опромінена зона неорганічного фоторезисту; 3 — неопромінені зони неорганічного фоторезисту

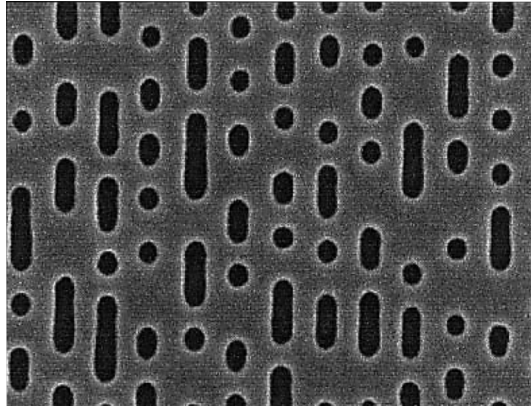


Рис. 2.5. Зображення зони запису у форматі BD (крок доріжок 320 нм) на фоточутливому матеріалі ZnS—SiO₂ [82]

Як неорганічні фоторезисти у технологічному процесі виготовлення дисків-оригіналів пропонується використовувати нестехіометричні оксиди перехідних металів, зокрема молібдену і вольфраму ($\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$, W_{1-x}O_x , де $0,1 \leq x \leq 0,75$). Максимальна чутливість досягається, коли межі значення x становлять 0,4—0,7. Нестехіометричним оксидам перехідних металів притаманне високе оптичне поглинання у видимому та ультрафіолетовому діапазонах. При локальному нагріванні змінюється швидкість розчинення оксидного шару [62]. Для селективного травлення пропонується використовувати лужні протравлювачі. Запропонований позитивний фоторезист було використано для запису дисків-оригіналів у форматі BD (лінійна швидкість носія 4,92 м/с, потужність випромінювання запису 6 мВт) [62].

Неорганічні фоторезисти на базі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) є перспективними реєструвальними середовищами для термолітографічного запису. Це зумовлено тим, що у них висока роздільна здатність, яка дає змогу записувати елементи з мінімальними розмірами порядку 0,1 мкм, і вони характеризуються високою селективністю травлення. Можливість отримання їх вакуумним напиленням зумовлює мінімальну кількість дефектів. У неорганічних фоторезистів широкий спектральний діапазон фоточутливості, тому можна використовувати для експонування джерелами з різною довжиною хвилі. Результати експериментальних досліджень показали, що розмір елементів, які записуються на неорганічних фоторезистах на базі ХСН, визначається переважно роздільною здатністю фокусувальної системи [67, 81].

2.4. НЕОРГАНІЧНІ ФОТОРЕЗИСТИ НА БАЗІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

У неорганічних фоторезистах на базі халькогенідних напівпровідників для запису мікрорельєфних структур можна застосовувати як фотоструктурні перетворення [58, 67, 83–86], так і фазові переходи скло \leftrightarrow кристал [58, 60, 72, 73, 87, 88]. Детальніше досліджено неорганічні фоторезисти на базі фотоструктурних перетворень. Неорганічні фоторезисти з фазовими перетвореннями цікаві тим, що дають змогу реєструвати елементи з розмірами до 1/10 діаметра експонувального променя [69, 87, 88]. На рис. 2.6, як приклад можливостей неорганічних фоторезистів з фазовими перетвореннями з реєстрації нанозображень, наведено зображення рельєфної наноструктури, утвореної на неорганічному резисті $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$. Експонування фоторезисту здійснювалось випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм [87].

При імпульсному локальному опроміненні в сплавах GeSbTe та SbTe відбуваються фазові переходи, які зумовлюють зміну як оптичних, так і хімічних властивостей. Тому на тонких плівках GeSbTe та SbTe можна отримувати контрастні зображення. Однак високе поглинання оптичного випромінювання на довжині хвилі 405 нм призводить до того, що не можна сформувати рельєфні структури необхідної глибини (~90 нм) для виготовлення дисків-оригіналів у форматі BD [74].

Високу роздільну здатність має також неорганічний резист Ge-Sb-SnO . На рис. 2.7 наведено зображення рельєфної наноструктури, сформованої на ньому після селективного хімічного травлення в лужному розчині.

Результати досліджень [87, 88] показали, що зони кристалічної фази мають більшу розчинність у лужних протравлювачах. Недолік таких фоторезистів — малий динамічний діапазон потужності запису. Для збільшення динамічного діапазону використовуються захисні шари, матеріал яких вилучають перед селективним травленням fotocутливого шару.

Фотостимульовані зміни в термічно осаджених у вакуумі плівках ХСН є двох типів: реверсивні і нереверсивні [89, 90]. Використання халькогенідних плівок як фоторезисту зумовлене саме нереверсивною зміною їх розчинності. У плівках ХСН навіть стехіометричного складу спостерігається значний вміст молекулярних груп з гомополярними зв'язками. Унаслідок освітлення або

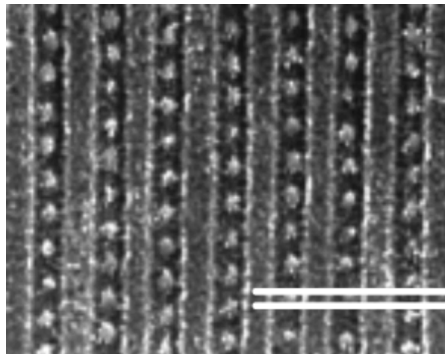
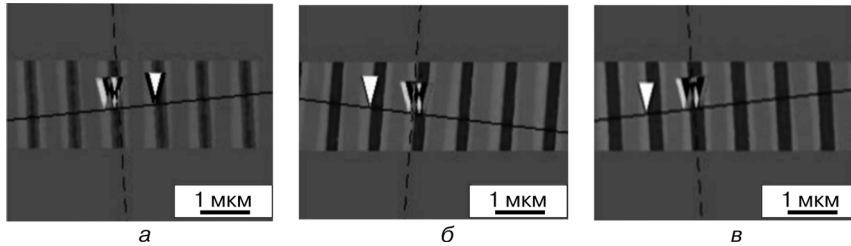


Рис. 2.6. Вигляд рельєфної наноструктури, утвореної на неорганічному резисті $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$ [87]

Рис. 2.7. Вигляд рельєфної наноструктури, утвореної на неорганічному резисті Ge—Sb—SnO при експонуванні з різними рівнями потужності лазерного випромінювання, мВт: *a* — 1,6; *б* — 2,0; *в* — 2,4 [88]



відпалу відбувається полімеризація таких молекулярних груп в основну матрицю халькогенідного скла. Кількість гомополярних зв'язків зменшується. Це призводить до зміни фізико-хімічних властивостей плівок ХСН і, зокрема, їх розчинності. Досить висока селективність травлення у цьому процесі спостерігається лише в халькогенідних плівках на базі арсену (системи As—S , As—Se і As—S—Se).

У плівках ХСН спостерігаються також перехідні фотостимульовані зміни структури, які мають місце лише під час експонування і швидко релаксують після виключення освітлення. У [89] вперше показано, що такі перехідні зміни структури супроводжуються також зміною розчинності халькогеніду в селективному протравлювачі, причому звичайні протравлювачі негативної дії розчиняють освітлені місця плівки халькогеніду, тобто діють у цьому процесі як позитивні. Такий фотостимульований ефект дає змогу реалізувати процес фотолітографії (у тому числі процес інтерференційної фотолітографії [89]) одночасним експонуванням і селективним травленням шарів халькогенідів, відпалених за температур, близьких до температури розм'якшення халькогенідного скла даного складу [91].

Процеси фототравлення вивчалися для низки плівок ХСН: $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ і $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Для прикладу наведемо результати досліджень для плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$. На рис. 2.8 зображено кінетичні криві $d(t)$ травлення в селективному протравлювачі на базі амінів шарів $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, у яких початкова товщина d_0 становить 300 нм (d — товщина відповідного шару після травлення; t — час травлення). Як бачимо, вибраний безводний протравлювач характеризується високою селективністю для цього шару (значення селективності, тобто відношення швидкостей розчинення шарів при освітленні і без освітлення, сягає 35).

У традиційній літографії, де використовують термічно осаджені і невідпалені шари ХСН, неекспоновані ділянки фоторезисту у травнику на основі амінів розчиняються швидше, ніж експоновані, тобто спостерігається негативна селективність. У разі фототравлення, де використовуються ті самі шари ХСН, але відпалені, значно швидше розчиняються ділянки, які освітлюються у процесі травлення (див. рис. 2.8, криві 3 і 4). Спостерігається позитивна селективність того самого травника. Зі збільшенням інтенсивності випромінювання p швидкість розчинення зростає нелінійно — унаслідок 6-кратного збільшення p можна зменшити час повного розчинення плівки $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ тільки у три рази (рис. 2.8).

Кількість сформованих у процесі освітлення дефектів повинна зберегтися в плівці і після вимкнення освітлення (реверсивні фотоструктурні зміни). Однак, як видно з наведених даних, у фотоекспонованих плівках ХСН швидкість розчинення мало зростає порівняно з неекспонованими плівками. Це свідчить про те, що реакція розчинення ХСН, швидше за все, стимулюється якраз процесами перемикання зв'язків (bond switching) під час їх фотоекспонування [89]. Проте фототравлення ХСН має низку переваг. Вони реалізуються на відпалених шарах халькогенідів,

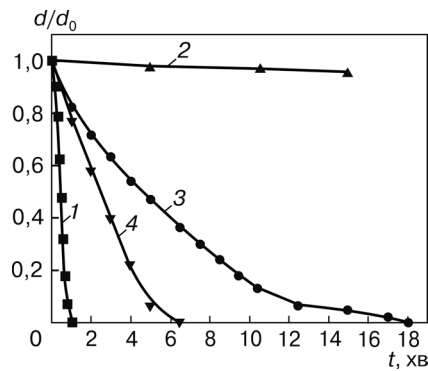


Рис. 2.8. Кінетичні криві травлення шарів $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ у селективному протравлювачі на базі амінів [89]: 1 — свіжоприготовлений; 2 — відпалений; 3, 4 — відпалений і експонований у процесі травлення під випромінюванням з щільністю потужності $p = 8,8$ (3) і $54,4$ мВт/см² (4)

які характеризуються значно меншою дефектністю порівняно з термічно осадженими і невідпаленими плівками. Це дає змогу отримувати якісніші літографічні маски або періодичні рельєфно-фазові структури.

При одночасному світловому експонуванні і травленні достатню світлочутливість виявляють також халькогеніди на основі германію, які є більш екологічно прийнятними. Це дає змогу використовувати їх як фоторезисти. Унаслідок поєднання процесів травлення і світлового експонування зменшується кількість технологічних операцій в процесі фотолітографії [89].

Перспективними матеріалами для створення нелінійних фоторезистів є тонкі плівки ХСН. Швидкість фотоструктурних перетворень в них суттєво залежить від інтенсивності експонувального випромінювання і температури в зоні опромінення, а розмір відбитків — від режимів травлення. Використання висококонтрастних протравлювачів дає змогу істотно зменшити розмір елементів рельєфних наноструктур. В останні роки було запропоновано і досліджено низку неорганічних фоторезистів, які забезпечують запис інформації на диски-оригінали з високою швидкістю, мають високу селективність травлення та технологічні в отриманні і застосуванні. На відміну від органічних фоторезистів для неорганічних фоторезистів на базі ХСН спостерігається збільшення фоточутливості при експонуванні короткими імпульсами лазерного випромінювання. Цей ефект спостерігався й інтерпретувався багатьма дослідниками [65, 68, 92]. Одна з причин підвищення чутливості при імпульсному експонуванні — локальне нагрівання фоторезисту, яке призводить до підвищення швидкості фотоструктурних перетворень. Локальним нагріванням фоторезисту в зоні опромінення випромінюванням з неоднорідним розподілом інтенсивності можна, вибираючи режими запису, зменшити розмір відбитків до необхідного. Використання таких фоторезистів дало змогу здійснювати запис рельєфних зображень з шириною елементів 0,3—0,8 мкм [58] і виготовити штампи для тиражування компакт-дисків [84].

Для опису процесу запису інформації сфокусованим лазерним випромінюванням на тонких плівках халькогенідних напівпровідників, в яких відбуваються фотоструктурні перетворення, можна використати модель, запропоновану в [85, 86], за якою можна визначити форму відбитків і пітів у шарі неорганічного фоторезисту.

Для використання неорганічних фоторезистів для виготовлення дисків-оригіналів необхідно точно визначити потужність і

тривалість імпульсів лазерного випромінювання, час травлення і концентрацію протравлювача для отримання необхідної форми пітів. Форма і глибина пітів залежить від багатьох чинників:

- коефіцієнта поглинання світла;
- залежності швидкості розчинності від експозиції;
- розподілу експозиції.

У загальному випадку швидкість розчинності $W(x, y, z, t)$ залежно від експозиції для конкретного протравлювача визначається рівнянням

$$W(x, y, z, t) = V(E), \quad (2.2)$$

де E — енергія фотонів. Функція $V(E)$ визначається за експериментальними даними. Для моделювання процесів утворення пітів на плівках ХСН у першому наближенні можна використовувати лінійну функцію $V(E)$.

Рівняння для визначення швидкості розчинності півки для лінійної функції $V(E)$ у кожній точці з координатами (x, y, z) має вигляд

$$W(x, y, t) = V(E) I(x, y, t), \quad (2.3)$$

де $I(x, y, t)$ — функція розподілу інтенсивності експонувального випромінювання.

Оптичне поглинання сфокусованого лазерного променя визначається за законом Бугера—Ламберга—Бера:

$$\frac{\partial I(x, y, z, t)}{\partial z} = -(x, y, z, t) i(x, y, z, t). \quad (2.4)$$

Тут $I(x, y, 0, t)$ — інтенсивність сфокусованого променя Гаусса на поверхні шару $z = 0$.

Коефіцієнт поглинання a можна подати так:

$$a(x, y, z, t) = a_0 (1 - M(x, y, z, t)) + a_p M(x, y, z, t), \quad (2.5)$$

де a_0 — коефіцієнт поглинання початкової фази ХСН; a_p — коефіцієнт поглинання трансформованої фази ХСН; M — частина трансформованої фази.

Розподіл інтенсивності сфокусованого гауссівського променя в півці ХСН ($z > 0$) залежить від розподілу трансформованої фази $M(x, y, z, t)$:

$$I(x, y, z, t) = I(z, y, 0, t) \exp \left[-a_0 z - (a_p - a_0) \int_0^z M(x, y, \xi, t) d\xi \right]. \quad (2.6)$$

Просторовий розподіл фототрансформованого матеріалу $M(x, y, z, t)$ можна розрахувати за рівнянням Колмогорова—Аврамі:

$$M(x, z, t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \frac{d\tau}{\tau_m} I(x, y, z, \tau) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T(x, y, z, \tau)}\right)\right). \quad (2.7)$$

Температура $T(x, z, t) = T_0 + \Delta T(x, y, z, t)$ фоточутливого матеріалу під час експонування визначається поглинанням світла:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T = \gamma \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2} + \delta I(x, y, z, t),$$

$$\Delta T(t = 0) = 0, \frac{\partial \Delta T(z = 0)}{\partial z} = 0. \quad (2.8)$$

Нагрівання сприяє підвищенню швидкості структурних перетворень відповідно до активаційних законів.

За умови малої потужності експонувального лазерного променя форма перетину фототрансформованої області $As_{40}S_{60}$ наближається до параболічної. При збільшенні потужності випромінювання (у цьому випадку $a_p > a_0$) змінюється форма трансформованої області — вона наближається до рівнобедреної трапеції.

Проаналізувавши форми пітів після експонування та селективного травлення на неорганічному фоторезисті $As_{40}S_{60}$ і порівнявши їх з розрахунковими фототрансформованими областями, виявили, що форму фототрансформованої області можна розглядати як наближену форму піта.

Для отримання рельєфних мікрозображень на поверхні диска-оригіналу з неорганічним фоторезистом необхідно здійснювати селективне хімічне травлення [83—86]. Для отримання рельєфних мікрозображень використовували протравлювачі для халькогенідного скла на основі диметилсульфоксиду [58, 93, 94]. Диски-оригінали з високою однорідністю і чітко заданим значенням дифракційної ефективності можна одержати, лише контролюючи процес травлення за досягнутим значенням дифракційної ефективності [58, 70].

З результатів експериментів із запису інформації сфокусованим лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм (апертура фокусувального об'єктива становила 0,6) бачимо, що на поверхні диска-оригіналу залежно від потужності експонувального випромінювання можна отримати відбитки шириною від 0,1 мкм до 0,3 мкм (табл. 2.1).

Загальний вигляд поверхні диска-оригіналу після обробки шару неорганічного фоторезисту в селективному протравлювачі та поперечний переріз відбитків наведені на рис. 2.9.

При виборі режимів запису особливої уваги варте експонування відбитків мінімальної довжини. Застосовуючи для запису фокусувальну систему з великою роздільною здатністю, можна на 30 % зменшити розмір записуваних елементів.

Переваги використання плівкових халькогенідних фоторезистів полягають у тому, що вони наносяться методами вакуумного осадження, внаслідок чого забезпечується однорідність за товщиною. Процес виготовлення покриттів потрібної товщини легко контролювати і ним легко керувати. У таких фоторезистів висока роздільна здатність (до 10^4 мм⁻¹). Це дає змогу створювати неорганічну маску з підвищеними термо- і механічною стійкістю, захисними властивостями в кислих середовищах, а також забезпечує потрібне для системи автофокусування відбиття світла від поверхні плівки за рахунок високого значення показника заломлення ХС ($n > 2,3$).

Більшість досліджених халькогенідних фоторезистів містять токсичні сполуки арсену. На обмежені можливості використання неорганічних фоторезистів, що містять As, в системах термолітографічного запису вказано в праці [62]. Більш екологічно прийнятні халькогеніди германію в традиційній технології виявилися малочутливими і для їх використання необхідно наносити додатковий шар срібла, що істотно ускладнює технологічний процес [95—97]. Детально інформацію про технологію створення неорганічних резистів з використанням ХСН системи Ge—Se описано в [98]. Роботи були виконані в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України та Інституті проблем реєстрації інформації НАН України. Значна увага була приділена синтезу неорганічних фоторезистів на базі сплавів системи Ge—Se, які дали змогу випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм записувати рельєфні структури з висотою елементів порядку 100 нм. На проблему створення при експонуванні випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм таких структур на неорганічних резистах на основі сплавів германію вказано в праці [74].

Таблиця 2.1. Експериментальні значення ширини відбитків на поверхні диска-оригіналу з неорганічним резистом As₄₀S₆₀

Потужність експонувального випромінювання, мВт	Ширина відбитків, мкм
2	0,18
3	0,28
6	0,62

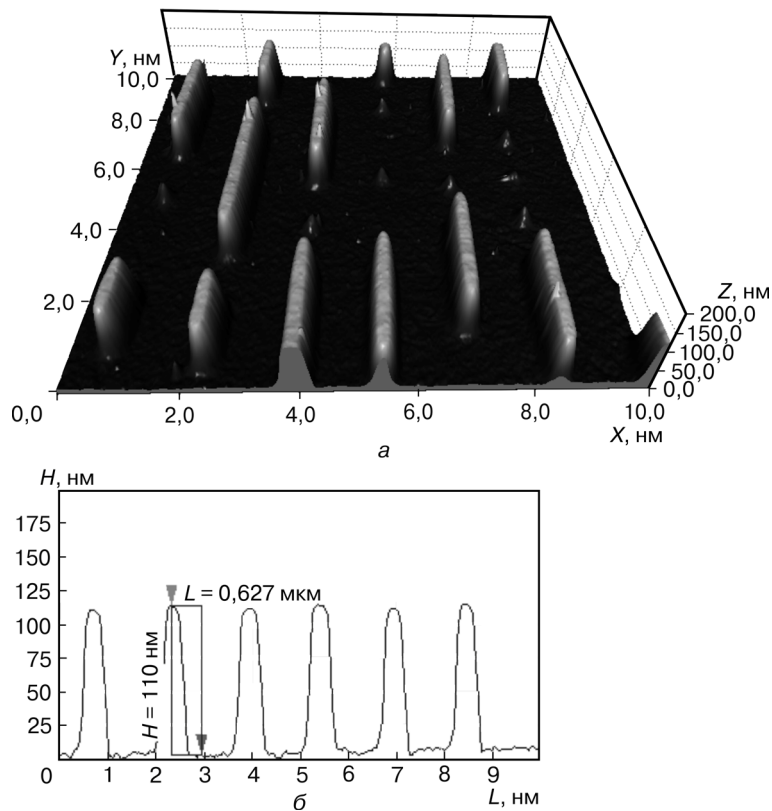


Рис. 2.9. Поверхня записаного диска-оригіналу після обробки селективним протравлювачем ($P_{\text{запис}} = 3$ мВт) [67, 86]: *a* — загальний вигляд поверхні диска-оригіналу; *b* — поперечний переріз записаних відбитків

Досліджували формування рельєфних структур під час запису диска-оригіналу з використанням халькогенідних резистів Ge—Se. Стекла системи Ge—Se (Ge_2Se_3 , GeSe_2 , GeSe_3 , GeSe_8) виготовляли шляхом прямого синтезу відповідних елементів у вакуумованих кварцевих ампулах. Маса наважок становила 5—10 г. При синтезі температуру до максимальної (1230 К) підвищували ступінчасто. Після 24-годинної витримки температуру розплаву знижували до температур гомогенізації, які були на 50—70 К вищі за температури плавлення відповідних сплавів, визначених із діаграми стану системи Ge—Se [99]. Час гомогенізації розплавів становив 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолоджували їх на повітрі.

Фоторезистивний шар для запису дисків-оригіналів формувався методом вакуумного резистивного випаровування на скляні підкладки діаметром 120 мм адгезійного шару Cr і шару неорганічного резисту на базі халькогенідного скла GeSe_x , ($x = 1,5; 2; 3; 8$). Товщина підшару Cr становила 2–8 нм, а шару халькогеніду — 100–300 нм. Під час осадження товщину і швидкість осадження контролювали кварцевим датчиком [100], що калібрувався, а після осадження вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 і атомно-силового мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000. Надалі фоторезист відпалювали за температури від $T_g - 10$ К до $T_g - 100$ К (T_g — температура розм'якшення цього халькогеніду).

Експонування шарів GeSe_x здійснювали на станції лазерного запису сфокусованим випромінюванням напівпровідникового лазера ($\lambda = 405$ нм) різної потужності (0,5–0,15 мВт) на виході мікрооб'єктива. Потім резист проявляли в селективному протравлювачі на основі амінів. Топології отриманих мікроструктур досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000.

Швидкості травлення експонованих і контрольних халькогенідних плівок досліджували за допомогою високочутливого методу кварцового осцилятора [100]. При цьому плівки наносили на кварцеві резонатори, що калібрувалися, а їх експонування здійснювали інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250 або аргонового лазера ($\lambda = 514$ нм). Зміну товщини плівок у процесі травлення контролювали за зміною резонансної частоти кварцового осцилятора. Для оптичних досліджень плівки даної системи наносили на скляні підкладки без підшару хрому. Спектри пропускання халькогенідних плівок в області 500–1100 нм досліджували за кімнатної температури за методикою, поданою в [101], з використанням дифракційного монохроматора МДР-3. Спектральне розділення не перевищувало 10^{-3} еВ.

Стекляні системи Ge–Se характеризуються високим оптичним поглинанням у короткохвильовій області видимого спектра, тому для деяких складів поглинання експонувального випромінювання з довжиною хвилі 405 нм відбувається у поверхневому шарі завтовшки 40–50 нм. Така висота мікрорельєфних структур недостатня для створення дисків-оригіналів, запис інформації на які здійснюється у форматах DVD і BD. Необхідно оптимізувати склад неорганічного фоторезисту, щоб можна було здійснювати формування мікрорельєфних структур з висотою елементів близько

Таблиця 2.2. Значення E_g і n плівок досліджених халькогенідів

Халькогенід	E_g , eВ	n^*
Ge ₂ Se ₃	1,568	2,824
GeSe ₂	1,938	2,326
GeSe ₃	1,958	2,304
GeSe ₈	1,956	2,367

* $\lambda = 1000$ нм.

казник заломлення n . Оптичні сталі плівок розраховували за допомогою методики, описаної в [102], яка враховує інтерференцію в плівці і оптичні характеристики підкладки.

Значення ширини псевдозабороненої зони E_g плівок вивченого складу, визначені із співвідношення Тауца ($\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^2$) шляхом екстраполяції залежностей $[\alpha(h\nu)h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha(h\nu) = 0$, наведені в табл. 2.2. Зазначимо, що розраховані значення ширини псевдозабороненої зони плівок Ge₂Se₃, GeSe₂ і GeSe₃ дещо відрізняються від значень E_g , отриманих в [103] (відповідно — 1,452, 2,073 і 2,044 eВ). Однак залежності краю поглинання від складу добре корелюють з літературними даними — максимальна ширина зони (мінімальне поглинання в області 405 нм) спостерігається для складу біля $x = 3$.

Показники заломлення плівок визначали зі спектрів пропускання за методикою, наведеною в [104], на довжині хвилі 1 мкм. Значення n плівок системи Ge—Se знаходяться в межах 2,304—2,824 (табл. 2.2).

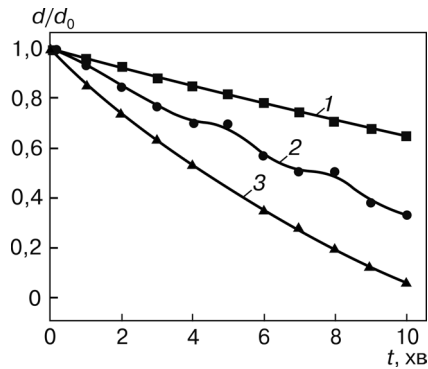
Досліджували процеси селективного травлення плівок системи Ge—Se (Ge₂Se₃, GeSe₂, GeSe₃ і GeSe₈). Надалі як приклад наводяться результати для плівок GeSe₃, які згідно з дослідженнями оптичних властивостей, найпридатніші для формування дисків-оригіналів у форматах DVD і BD. На рис. 2.10 наведено кінетичні залежності травлення шарів GeSe₃ в селективному протравлювачі на основі амінів. Початкова товщина шарів d_0 становила 300 нм. Усі зразки до експонування були відпалені на повітрі за температури 453 К, тривалість відпалу — 1 год.

Вибраний безводний протравлювач характеризується достатньою селективністю для відпаленого шару GeSe₃ (селективність, тобто відношення швидкостей розчинення експонованого і неекспонованого шарів, досягає 4). У традиційній літографії на шарах

100 нм. Його структура має бути дрібнодисперсною, щоб можна було записувати елементи з розмірами 100—200 нм і менше.

З метою вибору складу фоторезистів досліджено спектри пропускання тонких плівок системи Ge—Se, на базі яких розраховано їх оптичні параметри — ширина псевдозабороненої зони E_g і показник заломлення n .

Рис. 2.10. Кінетичні залежності травлення шарів GeSe_3 в селективному протравлювачі на базі амінів [98]: 1 — неекспонований шар; 2 — шар, експонований випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250 з енергетичною щільністю випромінювання $54,4 \text{ мВт/см}^2$ протягом 45 хв; 3 — шар, експонований випромінюванням аргонного лазера з енергетичною щільністю 25 мВт/см^2 , час експонування 45 хв



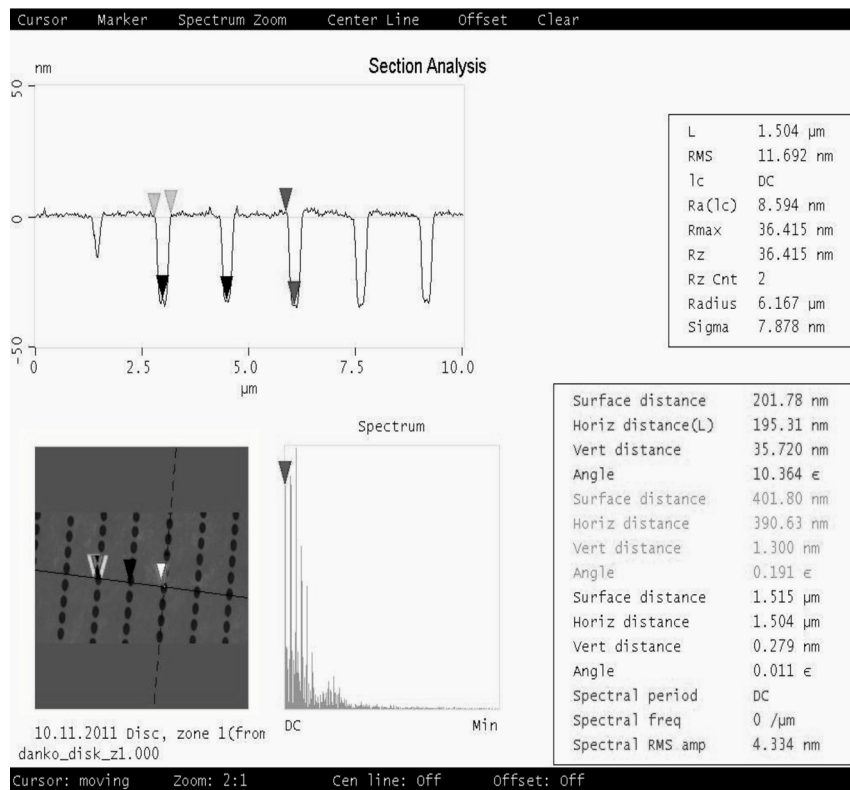
ХСН, де використовуються термічно осаджені, але невідпалені шари, неекспоновані ділянки фоторезисту в протравлювачі на основі амінів [58, 93, 94, 105] розчиняються швидше, ніж експоновані, тобто спостерігається негативна селективність. Коли використовують відпалені шари халькогеніду, то значно швидше розчиняються експоновані шари (рис. 2.10, криві 2, 3). Спостерігається позитивна селективність.

Отримані закономірності були використані під час дослідження процесів запису дисків-оригіналів. На рис. 2.11 показані АСМ-зображення мікрорельєфних структур, отриманих на неорганічному фоторезисті GeSe_2 з початковою товщиною 200 нм. При усіх досліджених рівнях потужності експонувального випромінювання глибина елементів мікрорельєфної структури не перевищувала 50 нм (час травлення для усіх зразків був однаковим). Збільшення потужності експонувального випромінювання зумовлювало лише збільшення ширини записаних елементів (див. рис. 2.11, а, б).

При збільшенні вмісту селену у складі досліджених плівок край оптичного поглинання плівок зсувається в короткохвильову область спектра. Відповідно зменшується коефіцієнт поглинання на довжині хвилі експонування і збільшується глибина проникнення випромінювання в шар. На рис. 2.12 наведені АСМ-зображення мікрорельєфних структур, сформованих на неорганічному фоторезисті GeSe_3 . При усіх використаних потужностях експонувального випромінювання в місцях опромінення відбувається протравлення шару, а глибина рельєфу для всіх зразків становить 120 нм (початкова товщина шару — 200 нм). З результатів дослідження впливу режимів запису бачимо, що при збільшенні по-

тужності випромінювання на виході мікрооб'єктива ширина до-ріжок поступово збільшується. У поперечному розрізі вони мають форму, близьку до рівнобедреної трапеції. У табл. 2.3 наведені експериментально отримані залежності ширини інформаційних пітів b від потужності випромінювання P на виході мікрооб'єктива при використанні фоторезисту GeSe_3 . Як бачимо, при позитивному травленні даного резисту можна отримати ширину пітів в межах 390—740 нм. Це відповідає параметрам як звичайних, так і DVD компакт-дисків.

При подальшому збільшенні вмісту селену у складі плівок системи Ge—Se край поглинання дещо зміщується у довгохвильовому напрямі, рівень поглинання експонувального випромінювання зростає. Одночасно погіршується якість поверхні отриманих зразків. На рис. 2.13 наведено АСМ-зображення мікро-



a

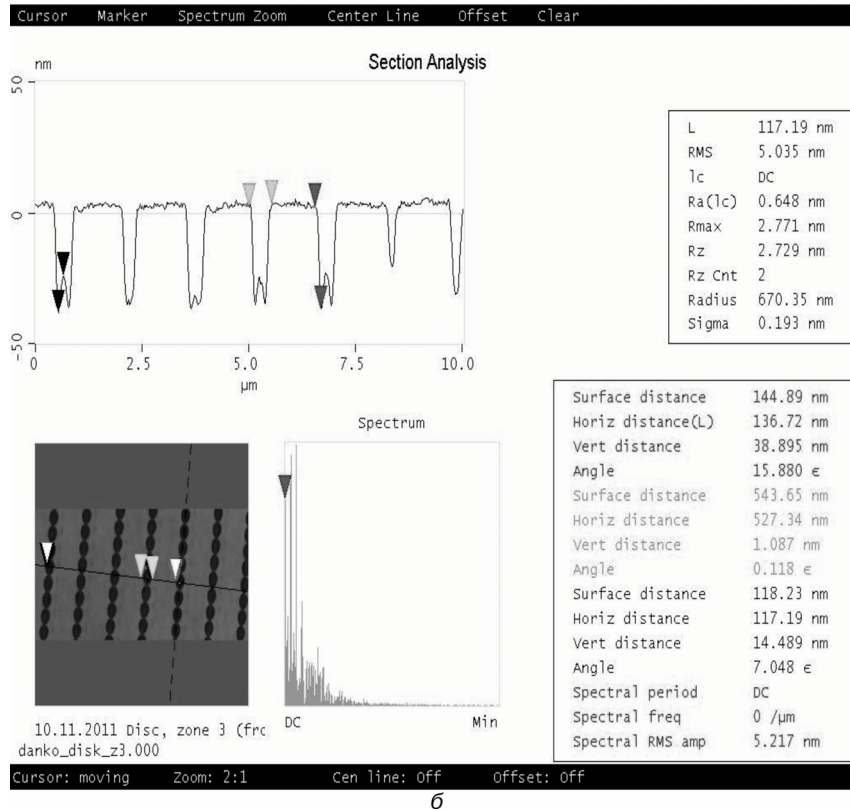


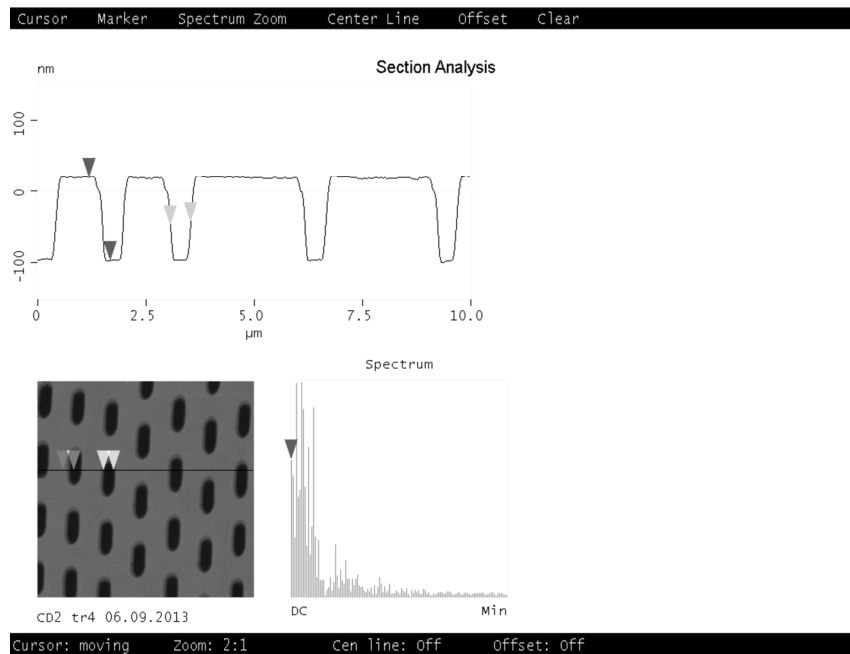
Рис. 2.11. Мікрорельєфні структури, записані на неорганічному фоторезисті GeSe_2 при різних потужностях експонування і селективного травлення формуються значна кількість дефектів, зумовлених виділенням фаз, збагачених селеном. Тому плівки такого складу непридатні для формування оригіналів оптичних сигналограм.

рельєфної структури, отриманої на неорганічному фоторезисті GeSe_6 . Як бачимо, для цього складу плівки на поверхні шару фоторезисту після експонування і селективного травлення формується значна кількість дефектів, зумовлених виділенням фаз, збагачених селеном. Тому плівки такого складу непридатні для формування оригіналів оптичних сигналограм.

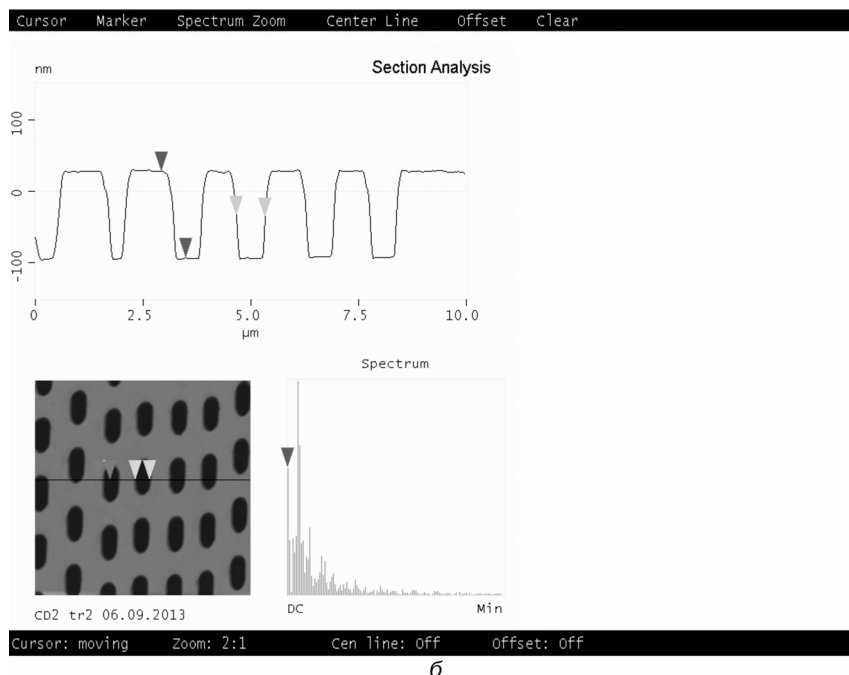
Використана вище технологія запису має низку переваг. Вона реалізується на відпалених шарах халькогенідного матеріалу, які характеризуються значно меншою дефектністю порівняно зі свіжо-приготовленими плівками [89]. Структура відпалених плівок та їх фізико-хімічні властивості близькі до структури і властивостей

масивних стекол відповідних складів. Це дає змогу отримувати якісніші літографічні маски або періодичні рельєфно-фазові структури. Після відпалу структура півки наближається до структури скла і в таких півках спостерігаються реверсивні фотостимульовані зміни оптичних властивостей і структур. Ці зміни не пов'язані з розривами та істотною перебудовою зв'язків, як у свіжоосаджених шарах, і виявляються як зміна структури в межах 0,4–0,8 нм [106]. Такі зміни також можуть призводити до зміни швидкості розчинення ХС в селективних травниках оптимізованого складу. Для нанесення плівок халькогенідів германію можна використати і технологічніші порівняно з термічним методи осадження тонких плівок: електронно-променево випаровування, лазерне або височастотне магнетронне розпилення, осадження з розчинів [98].

Для визначення можливостей використання неорганічних резистів у ГУФ-діапазоні було детально досліджено плівки ХСН з метою вивчення механізмів, які приводять до нелінійності при експонуванні випромінюванням з довжиною хвилі 193 нм (6,4 еВ). Зауважимо, що резисти на базі ХСН перспективні і для ЕУФ діапазону [6]. Висока чутливість плівок до ГУФ-випромінювання



a



б

Рис. 2.12. Мікрорельєфні структури, записані на неорганічному фоторезисті GeSe₃ при різних потужностях експонувального випромінювання, мВт [98]: а — 0,26; б — 0,42

зауважена в [7]. Навіть низькі дози (кілька джоулів на квадратний сантиметр) випромінювання ($\lambda = 193$ нм) здатні викликати структурні зміни в плівці. В працях [13–15] проаналізовано фундаментальний край поглинання експонованих і непроекспонованих плівок і виконано його апроксимацію за допомогою різних моделей (класична напівпровідникова модель і модель Тауца для аморфних напівпровідників). Отримані результати підтверджують припущення, що під впливом ВУФ-випромінювання в досліджу-

Таблиця 2.3. Залежність ширини пітів b від потужності випромінювання P на виході мікрооб'єктива для фоторезисту GeSe₃

Параметр	Значення				
P , мВт	0,50	0,42	0,32	0,26	0,15
b , нм	740	660	580	460	390

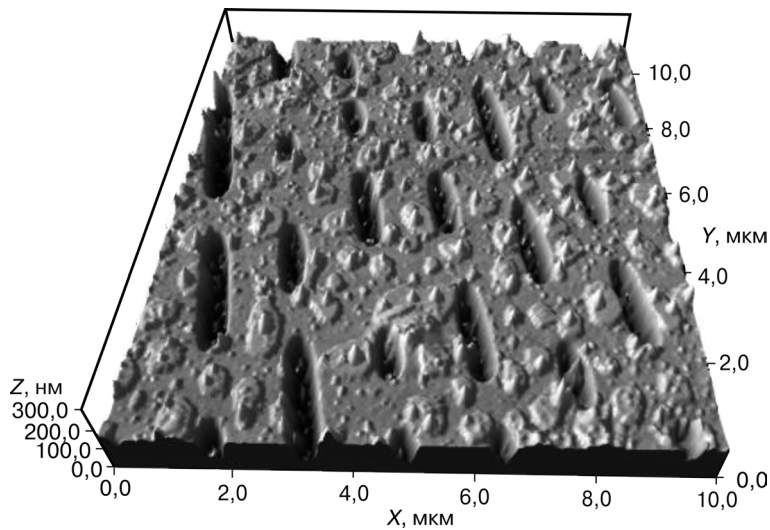


Рис. 2.13. АСМ-зображення мікрорельєфної структури, отриманої на неорганічному фоторезисті GeSe_6 (потужність експонувального випромінювання — 0,26 мВт) [98]

ваних плівок відбуваються деякі структурні зміни, пов'язані з їх частковою кристалізацією [13—15].

Також були проведені експерименти з формування зображення в плівках As_2S_3 з використанням синхротронного випромінювання з довжиною хвилі 13,5 нм. Одержана структура має вертикальні краї навіть на тих ділянках, де оптичне поле затухає, а ширина смуги суттєво зменшується. Це особливо актуально, оскільки об'єкти з бреггівськими покриттями принципово не можуть мати високу числову апертуру. Звідси і впливає важливість отримання високого контрасту записаного зображення. На шарах AsSe можливо отримати оптичну чутливість $3 \text{ см}^3/\text{кДж}$ при пороговій інтенсивності менше ніж $17 \text{ кДж}/\text{см}^2$. Відповідна експозиція повного проявлення не перевищує $2\text{—}3 \text{ мДж}/\text{см}^2$ для плівки товщиною менше ніж 100 нм. Однак такий нелінійний фоторезист втрачає властивість взаємозаміщення інтенсивності та часу експонування: в кожному імпульсі необхідно перевищити деяку порогову енергію.

Згідно з результатами моделювання для AsSe ця порогова енергія становить $0,34 \text{ мДж}/\text{см}^2$ (при тривалості імпульсу 20 нс). Існують також інші потенційні ЕУФ резисти. Зрозуміло, що імпульсна

потужність джерела повинна бути достатньою для подолання порогової потужності $\sim 10\text{--}20$ кВ/см². Необхідної для проявлення дози можна досягти багаторазовим експонуванням імпульсами ЕУФ за умови перевищення порога потужності. Як наслідок, можна досягнути розділення, яке значно перевершує роздільну здатність аналогічної системи, однак базується на лінійних резистах [13]. Додаткова перевага неорганічних резистів на базі ХСН полягає в тому, що рельєфні зображення на них можна отримувати методом іонного травлення [107].

2.5. ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ ПЕРСПЕКТИВНИХ НЕЛІНІЙНИХ ФОТОРЕЗИСТІВ

Для забезпечення високої роздільної здатності процесу реестрації зображень товщина фоторезисту не повинна перевищувати мінімального розміру елементів зображення. Стійкість фоторезисту до наступних технологічних операцій зменшується з його товщиною. Проблему можна вирішити застосуванням багатошарових (у найпростішому випадку двошарових) фоторезистів. При цьому верхній шар стоншується. Він забезпечує відтворення елементів зображення мінімальних розмірів. Товщина нижнього шару може бути значно більшою [7]. Проблему збереження точності мікрозображення у верхньому і нижньому шарах резисту можна вирішити при анізотропному перенесенні зображення, наприклад, реактивним іонним травленням. Її вирішення можна забезпечити створенням між шарами додаткового пограничного шару, збагаченого Si. Витримка шару резисту у термостаті з газоподібним сіланом (90 °С) при тиску 250 мм рт. ст. достатня для дифузії Si на глибину до 300 нм у резист. Після обробки зразка у кислородній плазмі (при тиску менше 10 мм рт. ст.) в областях, що містять Si, утворюється двооксид силіцію, який захищає верхній шар резисту в процесі перенесення зображення у товстий нижній шар і забезпечує його квазівертикальне стравлювання. Можливі також інші реалізації цього процесу, але основним залишається дифузія Si у резист і використання його оксиду як захисної маски для реактивного травлення [7].

Широко використовуватися в нанолітографії можуть також двошарові неорганічні фоторезисти [84, 108, 109]. Одним із їх застосувань може бути виготовлення штампів для тиражування компакт-дисків і дифракційних елементів [84, 108]. Для виготовлення методом інтерференційної літографії двовимірних періодич-

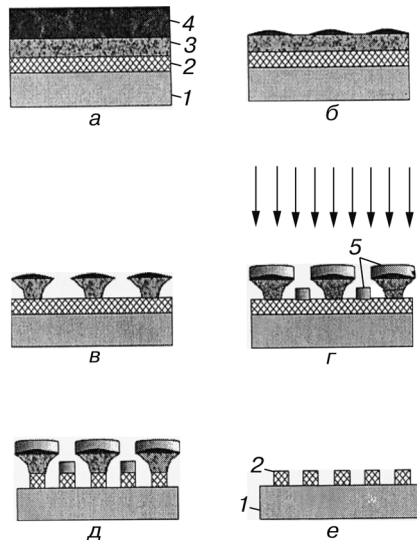


Рис. 2.14. Схема процесу просторового подвоєння частоти [108]: *а* — осадження тришарової структури (1 — підкладка; 2 — шар Cr; 3 — шар $\text{As}_4\text{Ge}_{30}\text{S}_{66}$; 4 — $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$); *б* — формування літографічної маски; *в* — травлення шару $\text{As}_4\text{Ge}_{30}\text{S}_{66}$; *г* — наплення додаткового резистивного шару; *д* — травлення Cr; *е* — видалення халькогенідів концентрованим розчином КОН

них структур з формою заглиблень, яка наближається до прямокутної, автори [108, 109] запропонували використовувати двошаровий неорганічний фоторезист, який складається з двох послідовно осаджених шарів $\text{As}_4\text{Ge}_{30}\text{S}_{66}$ і $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$. Верх-

ній фоточутливий шар $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ застосовувався для створення літографічної маски. Нижній шар $\text{As}_4\text{Ge}_{30}\text{S}_{66}$, менш чутливий до світла, розчинявся у слабких (приблизно 0,05 %) водних розчинах КОН. Після вибору оптимального складу протравлювачів для кожного шару можливо реалізувати триступеневий технологічний процес: інтерференційне експонування, селективне травлення шару $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ і травлення шару $\text{As}_4\text{Ge}_{30}\text{S}_{66}$ крізь літографічну маску з $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$. Таким чином можна отримати структури, профіль доріжок на яких наближається до прямокутних [108, 109]. Експериментально було отримано дифракційну ґратку з періодом 0,76 мкм і глибиною 0,17 мкм (коефіцієнт модуляції $\approx 0,23$). Автори розробки також вказують на те, що халькогенідні стекла на базі германію мають значно більшу термічну і механічну стійкість порівняно зі стеклами системи As—S—Se. Це особливо важливо при застосуванні їх як літографічних масок і в процесах штампування нанорозмірних структур. Двошарові неорганічні фоторезисти ефективно можна використовувати і у процесі просторового подвоєння частоти (fregmenty doubling process) (рис. 2.14).

Застосувавши цей спосіб, отримали ґратки з просторовою частотою 769 мм^{-1} і подвійною частотою 1538 мм^{-1} [108].

У разі запису мікрорельєфних структур сфокусованим випромінюванням видимого діапазону на тонких плівках систем As—S, As—Se, As—S—Se можна одержати елементи з мінімальними роз-

мірами 0,2—0,3 мкм. Різниця в швидкостях розчинення неопромінених і опромінених ділянок цих плівок може розрізнятися у 20—40 разів. Їстотний недолік таких плівок — низька температура склування (для стекол системи As—Se — до 150 °C; As—S — до 180 °C) і низька мікротвердість (для стекол системи As—Se — до 150 кг/мм²; As—S — до 134 кг/мм²; As—S—Se — до 145 кг/мм²) [110]. Тому, незважаючи на високу роздільну здатність і широкий спектральний діапазон (межа пропускання світла для плівок системи As—Se становить 0,73—0,78 мкм, As—S — 0,5—0,6 мкм, As—S—Se — 0,5—0,75 мкм), неорганічні фоторезисти на базі стекол цих систем не можна безпосередньо використовувати для отримання мікрорельєфних структур методом прямого мастерингу.

Стійкість плівок халькогенідних напівпровідників до кислотних протравлювачів дає змогу використати негативні фоторезисти на базі халькогенідних напівпровідників для отримання рельєфних зображень на Ni-підкладках шляхом їх травлення. Рельєфні зображення можна одержати і з матеріалу фоторезисту, що забезпечує велику роздільну здатність процесу і менший час його виконання. Для вирішення цього завдання запропоновано застосовувати двошаровий неорганічний фоторезист, у якому рельєфоутворювальний шар виготовлений з халькогенідного скла системи Ge—S, а фоточутливий — з As—S—Se. Вибір такої системи зумовлений тим, що для стекол системи Ge—S характерні високі температура склування (350 °C) і мікротвердість (220 кг/мм²) [110, 111], а в стеклах системи As—S—Se відбуваються фотоструктурні перетворення під дією оптичного випромінювання того спектрального діапазону, в якому розташовані лінії випромінювання лазерів, використовуваних в станціях лазерного запису.

Під час запису у верхньому шарі неорганічного фоторезисту відбуваються фотоструктурні перетворення, які супроводжуються різкою зміною розчинності халькогенідного скла в розчиннику, що містить етилендіамін і диметилкетон. Отримавши рельєфне зображення у верхньому шарі фоторезисту, здійснюють хімічне травлення рельєфоутворювального шару. У цьому процесі фоточутливий шар використовують як захисну маску. Товщину фоточутливого шару і склад розчинника вибирають так, щоб у процесі селективного травлення рельєфоутворювального шару повністю розчинявся фоточутливий шар. Записані диски піддавали двоступінчастим процесам травлення. На першому етапі здійснювалося селективне травлення фоточутливого шару As—S—Se. Після промивання і висушування підкладки виконували травлення рельє-

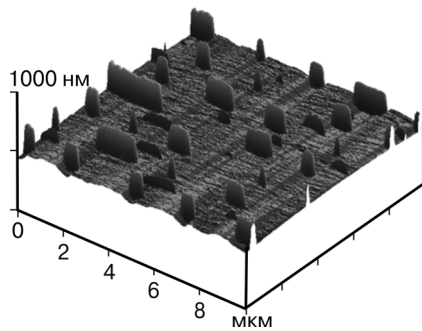


Рис. 2.15. Мікрорельєф зображення на шарі негативного неорганічного фоторезисту при подвійному експонуванні з різною потужністю лазерного випромінювання [85]

фоутворювального шару через вікна у фоточутливому шарі. Виміряні з використанням тунельного скануючого мікроскопа висота і ширина виступів становлять відповідно 100—

190 нм і 300—600 нм [58, 84]. Неорганічні фоторезисти було вибрано на базі тонких плівок ХСН, в яких під дією лазерного випромінювання відбуваються фотоструктурні перетворення. Було запропоновано і досліджено низку неорганічних фоторезистів, які забезпечують запис інформації на диски-оригінали з високою швидкістю, характеризуються високою селективністю травлення і технологічні у виготовленні та застосуванні. З використанням позитивних неорганічних фоторезистів [58,84] були виготовлені штампи для тиражування компакт-дисків.

Результати проведених експериментів із запису інформації сфокусованим лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм (апертура фокусувального об'єктива становила 0,85) показали, що на поверхні диска-оригіналу залежно від потужності експонувального випромінювання можна отримати відбитки шириною від 0,1 до 0,3 мкм.

Для створення комбінованих елементів було проведено подвійне експонування неорганічного резисту з різною потужністю лазерного випромінювання. Загальний вигляд поверхні диска-оригіналу при подвійному експонуванні з різною потужністю лазерного випромінювання та після обробки шару неорганічного фоторезисту в селективному протравлювачі наведено на рис. 2.15. Отримані результати дають можливість зробити висновок, що на неорганічних резистах можна створювати різні комбіновані елементи з різною висотою піків, у тому числі багаторівневі диски. При виборі режимів запису особливу увагу необхідно приділяти експонуванню елементів мінімальної довжини.

Для фотолітографічного формування нанорозмірних структур використовують клас фоторезистів з хімічним підсиленням (chemically amplified) [112]. Традиційні резисти з фоточутливою складовою на базі нафтохінондіазиду (НХД) і на новолачній смолі

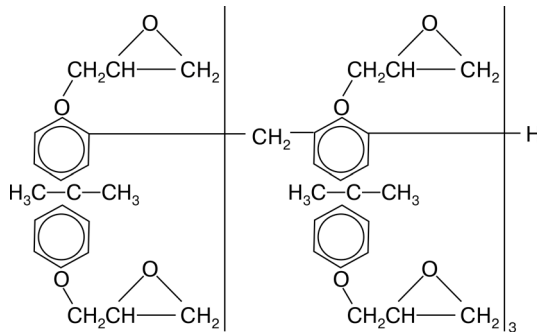


Рис. 2.16. Зображення полімерної структури фоторезисту SU-8 (глициділ-бісфенол-ановолак) [113]

не можуть експонуватися випромінюванням з довжиною хвилі до 248 нм через сильне поглинання смоли і НХД, а також малу фоточутливість останнього. Фоторезисти з хімічним підсиленням (СА) — це новий тип резистів, в яких головна хімічна реакція не визначається прямим поглинанням кванта випромінювання. З фотонами безпосередньо взаємодіє фотокислотний генератор (Photo Acid Generator — PAG), який належить до складу резисту. При цьому він виділяє кислоту, яка модифікує полімерні матриці, що робить їх розчинними. СА-резистам притаманна висока чутливість (10—50 мДж/см²) у широкому спектральному діапазоні, включаючи екстремальний ультрафіолет [112, 113]. Зображення полімерної структури фоторезисту SU-8 (глициділ-бісфенол-ановолак) [113] наведено на рис. 2.16.

Роздільна здатність резисту SU-8 дає змогу при експонуванні електронним променем створювати нанорозмірні структури з розмірами елементів 20—50 нм. Використання просвітлювальних шарів сприяє підвищенню роздільної здатності процесу формування нанорозмірних структур (рис. 2.17) [112]. Також вони зменшують інтерференційні явища, що виникають при відбитті експонувального випромінювання від меж розділу середовищ з різними коефіцієнтами заломлення під час експонування резистів.

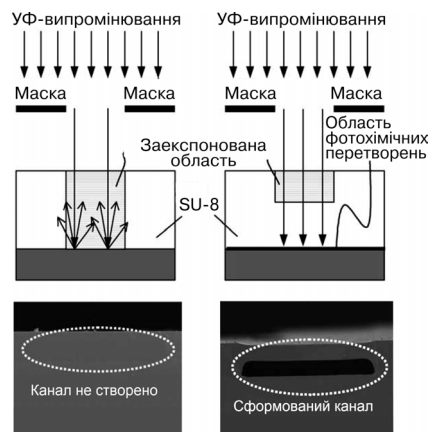


Рис. 2.17. Використання просвітлювальних шарів у процесі експонування резисту SU-8 [112]

Просвітлювальний шар може знаходитися як під шаром фоторезисту (так зване BARC-покриття), так і на верхній його поверхні (так зване TARC-покриття) [21].

2.6. АНАЛІЗ ВИМОГ ДО ОПТИЧНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЛІТОГРАФІЧНОГО ЗАПISУ

Режим запису відбитків на пороговому фото(термо)чутливому матеріалі, розмір яких істотно менший від діаметра променя запису, характерний тим, що незначні зміни щільності енергії експонувального випромінювання зумовлюють дуже суттєві зміни записуваних відбитків. Такий режим запису припускає використання високочастотних систем фокусування лазерного випромінювання і застосування підкладок дисків-оригіналів з мінімальним торцевим биттям.

Оскільки запис здійснюється на шарі порогового фоторезисту, то формулу для визначення радіуса відбитка можна подати у вигляді

$$\beta I_0 T \exp(-r^2 / r_0^2) = E_{por}, \quad (2.9)$$

де T — тривалість імпульсу запису; E_{por} — порогова енергія; I_0 — інтенсивність світла в центрі лазерної плями на поверхні фоторезисту; β — коефіцієнт поглинання електромагнітної енергії шаром фоторезисту; r_0 — ширина гауссового лазерного пучка (радіус); r — відстань від осі лазерного пучка. При зміні інтенсивності лазерного випромінювання зміну радіуса (а отже, і ширини піту) можна знайти з умови зміщення порогового контуру енергії при новій інтенсивності світла в лазерній плямі:

$$T \delta(I_0 \exp(-r_p^2 / r_0^2)) = \delta E_{por} = 0, \quad (2.10)$$

$$\delta I_0 \exp(-r_p^2 / r_0^2) - \exp(-r_p^2 / r_0^2) I_0 2r_p \delta r_p / r_0^2 = 0, \quad (2.11)$$

$$\delta I_0 - I_0 2r_p \delta r_p / r_0^2 = 0, \quad (2.12)$$

$$\frac{r_0^2}{2r_p^2} = \frac{\delta r_p / r_p}{\delta I_0 / I_0}. \quad (2.13)$$

Позначивши діаметр піту $w = 2r_p$ і діаметр променя (діаметр, на якому його інтенсивність зменшується в e раз) $D = 2r_0$, рівняння (2.13) можна записати так:

$$\frac{D^2}{2w^2} = \frac{\delta w / w}{\delta I_0 / I_0}, \quad (2.14)$$

або

$$\frac{\delta w / w}{\delta I_0 / I_0} = \frac{D^2}{2w^2}. \quad (2.15)$$

Для врахування тривалості імпульсу (часового інтервалу) необхідно формулу (2.9) продиференціювати за постійної інтенсивності лазерного пучка:

$$I_0 \delta(T \exp(-r_p^2 / r_0^2)) = \\ = I_0 (\delta T \exp(-r_p^2 / r_0^2) - \exp(-r_p^2 / r_0^2) T 2r_p \delta r_p / r_0^2) = \delta E_{por} = 0. \quad (2.16)$$

Здійснивши перетворення аналогічно тим, які зроблено у формулах (2.12)–(2.14), отримаємо залежність нормованої ширини пітів до нормованої тривалості лазерних імпульсів:

$$\frac{\delta w / w}{\delta T / T} = \frac{D^2}{2w^2}. \quad (2.17)$$

Це означає, що формули чутливості ширини пітів до інтенсивності лазерного випромінювання і до тривалості імпульсів є тотожними. Таким чином, коли запис інформації проводиться у вузькій області біля центру променя, чутливість відносного діаметра піту до зміни інтенсивності і тривалості імпульсу буде зростати обернено пропорційно до діаметра піту. Абсолютні зміни піту будуть обернено пропорційними до діаметра піту.

На рис. 2.18 наведено залежність відносних змін діаметра відбитка від відносних змін потужності експонувального лазерного випромінювання (штриховими лініями позначено режими роботи,

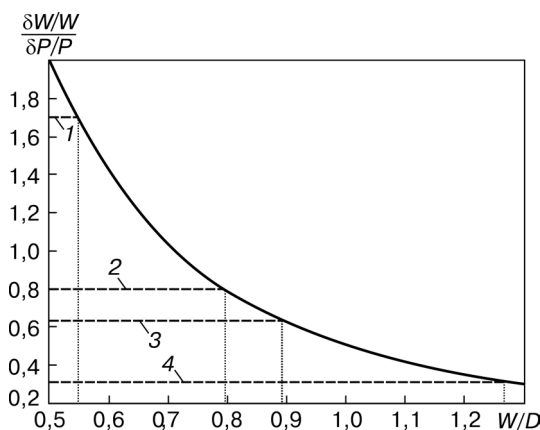


Рис. 2.18. Залежність відносних змін діаметра відбитка від відносних змін потужності експонувального випромінювання для ROM DVD дисків [81]: 1 — $NA = 0,6$ (червоний, $\lambda = 650$ нм); 2 — $NA = 0,85$ (червоний); 3 — $NA = 0,6$ (фіолетовий); 4 — $NA = 0,85$ (фіолетовий, $\lambda = 405$ нм)

Таблиця 2.4. Чутливість зміни ширини пітів DVD дисків-оригіналів до зміни інтенсивності випромінювання (до часу експонування) при використанні червоного і фіолетового лазерних діодів

NA	D , мкм	W/D	$\frac{\delta w/w}{\delta I/I} \left(\frac{\delta w/w}{\delta T/T} \right)$
0,6	0,574/0,358	0,55/0,89	1,65/0,63
0,85	0,405/0,252	0,79/1,27	0,80/0,31

Примітка. До риски наведено значення для $\lambda = 650$ нм, а після риски — для $\lambda = 405$ нм.

Таблиця 2.5. Чутливість зміни ширини пітів BluRay дисків-оригіналів до зміни інтенсивності випромінювання (до часу експонування) при використанні червоного і фіолетового лазерних діодів

NA	D , мкм	W/D	$\frac{\delta w/w}{\delta I/I} \left(\frac{\delta w/w}{\delta T/T} \right)$
0,6	0,574/0,36	0,23/0,36	9,75/3,8
0,85	0,405/0,25	0,32/0,52	4,9/1,9

Примітка. До риски наведено значення для $\lambda = 450$ нм, а після риски — для $\lambda = 405$ нм.

що відповідають запису DVD дисків-оригіналів). В табл. 2.4, 2.5 подано значення чутливості ширини пітів DVD та BD дисків-оригіналів відповідно до зміни інтенсивності поля лазерного пучка при використанні лазерів з різною довжиною світла та об'єктивів з різною числовою апертурою.

З наведених графіків і таблиць видно, що запис дисків-оригіналів у форматі DVD випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм фокусувальними об'єктивами з апертурами 0,6 і 0,85 здійснюється в режимі, при якому відносні коливання потужності лазерного випромінювання менші, ніж відносні коливання діаметра відбитків на поверхні носія і відносного часу експозиції. Для формату BD чутливість розмірів відбитків до інтенсивності лазерного випромінювання і до часу експозиції зростає приблизно у шість разів, а коливання відносного розміру відбитка переважають коливання відносної інтенсивності (часу експозиції) приблизно у два рази навіть при застосуванні фіолетового лазера та об'єктива з максимальною числовою апертурою. В термолітографічному режимі для запису інформації на диски-оригінали у форматах DVD і BD не доцільно використовувати випромінювання з довжиною

хвилі 650 нм у зв'язку із суттєвими змінами розмірів відбитків у разі змін потужності експонувального випромінювання [81].

З наведених даних випливає також, що запис інформації на диски-оригінали у форматі BD випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм з використанням високоапертурної оптики ($NA = 0,85$) потребує застосування спеціальних систем стабілізації потужності лазерного випромінювання.

Зауважимо, що отримані вище оцінки чутливості є заниженими, оскільки не враховують передачу теплоти з центральної частини світлової плями до периферії під час розігріву і термореакції, що може призвести до збільшення розмірів відбитків.

Під час запису інформації на оптичний диск реєструвальний шар розігрівається відповідно до розподілу інтенсивності лазерного променя. Оскільки запис здійснюється не миттєво, а протягом певного інтервалу, і під час самого процесу запису відбувається (під час протікання термохімічної реакції) поглинання або вивільнення світлової енергії, то за рахунок теплопровідності частини енергії з центральної області плями передається на периферію.

Оцінимо вплив теплопровідності на розмір піку для випадку, коли не існує відтоку теплової енергії з реєструвального шару на підкладку і сусідні шари. У цьому випадку хорошим наближенням є двовимірний розповсюдження теплоти. У цій моделі вона по радіусу розповсюджується від центра світлової плями до її периферії. Будемо вважати, що світлова пляма має гауссівський розподіл інтенсивності з центром у початку координат $I(x) = I_0 \exp(-x^2 / r_0^2)$. Для цього випадку зміна температури описується диференціальним рівнянням у частинних похідних:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\eta I(x)}{c_p \rho}, \quad (2.18)$$

де $\alpha = \frac{k}{c_p \rho}$ — коефіцієнт термічної дифузії; η — коефіцієнт поглинання світла; c_p — теплоємність; ρ — густина. Розв'язок рівняння можна записати через інтеграл від функції Гріна:

$$T(x, t) = T_0 + \frac{1}{c_p \rho} \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} G_T(x, x', t, t') q(x', t') dx' dt', \quad (2.19)$$

де $G_T(x, x', t, t') = \sqrt{\frac{1}{4\pi\alpha(t-t')}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\alpha(t-t')}\right)$ — функція Гріна

рівняння дифузії. При освітленні реєструвального шару нерухо-
мим променем за постійної інтенсивності зміну його температу-
ри можна обчислити за формулою

$$T(x, t) = T_0 + \frac{2\sqrt{\pi}\eta I_0}{Rc_p\rho} \exp\left(-\frac{x^2}{r_0^2}\right) \int_0^t \left(1 - \frac{2\alpha(t-t')}{r_0^2}\right) \exp\left(-\frac{4\alpha(t-t')x^2}{r_0^4}\right) dt'. \quad (2.20)$$

Якщо імпульс короткий $\left(\frac{\alpha t}{r_0^2} \ll 1\right)$, то, виконавши низку пе-
ретворень, формулу (2.20) (з точністю $\left(\frac{t\alpha}{r_0^2}\right)^2$) можна спростити
до вигляду

$$T(r, t) = \frac{2\sqrt{\pi}\eta I_0}{r_0 c_p \rho} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) t \left(1 + \left(1/2 + r^2 / r_0^2\right) \frac{\alpha t}{r_0^2}\right). \quad (2.21)$$

Це означає, що профіль температури буде відрізнятися від про-
філю інтенсивності поля променю на малу величину:

$$\delta T / T = \left(1/2 + r^2 / r_0^2\right) \frac{\alpha t}{r_0^2}. \quad (2.22)$$

Отже, для того, щоб перенесення теплоти не спричинювало
значне збільшення розмірів відбитків, час експонування повинен
задовольняти нерівність

$$t \ll r_0^2 / \alpha.$$

Оцінимо максимально можливу експозицію, в якій перене-
сення теплоти не створюватиме значних проблем (без урахуван-
ня теплових процесів при протіканні самої термохімічної реак-
ції) для утворення ВД із застосуванням як терморезисту халько-
генідного шару $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$:

$$t \ll r_0^2 / \alpha = r_0^2 / (k / (c_p \rho)) = \frac{(1,30 \cdot 10^{-7})^2}{0,5 / (4,83 \cdot 10^3 \cdot 1,25 \cdot 10^6)} = 2,03 \cdot 10^{-4} \text{ с.}$$

Фізичні параметри для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ взято із [114—116].

Проте розподіли температури та інтенсивності електромагніт-
ного поля будуть суттєво розрізнятися, оскільки для протікання
термохімічної реакції необхідне поглинання (ендотермічна) або
виділення (екзотермічна) значної кількості теплоти. В області, де

досягнуто критичного порогу екзотермічної реакції, для її продовження енергію потрібно підводити до повного перетворення реєстраційного шару. Протягом термохімічної реакції сусідні ділянки поверхні терморезисту будуть розігріватися. Тому на сусідніх ділянках терморезисту також можливе подолання температурного порога, де реєструвальний шар може перетворюватися частково. Виникає перехідна зона, в якій реакцію запису буде проведено не до кінця. Чим більша питома енергія термохімічної реакції, тим більше часу необхідно для повного завершення реакції і тим більша частина прилеглої області терморезисту може розігрітися вище від порогової. У першому наближенні вважатимемо, що коли периферійна частина відбитка досягне порогової температури, реакція відбуватиметься швидко і переносом теплоти за рахунок теплопровідності можна нехтувати. Перехідну зону, де реакцію запису не доведено до кінця, можна визначити як область між поверхнею, в якій реакція повністю відбулася, і контуром, де досягнуто критичної температури в кінці запису.

Рівняння для розміру зони з частковим перетворенням фоторезисту можна записати так:

$$\eta I_0 \exp\left(-\left(r/r_0\right)^2\right) \Delta t / \rho \Delta Q = \eta I_0 \exp\left(-\left((r + \Delta r)/r_0\right)^2\right) \times \\ \times \Delta t / \left(c_p \rho \left(\Delta T_{kr} - \Delta T_{kr} \exp\left(-\left((r + \Delta r)/r_0\right)^2\right)\right) \exp\left(\left(r/r_0\right)^2\right)\right), \quad (2.23)$$

де ΔQ — питома теплота реакції; $\Delta T_{kr} = T_{kr} - T_0$ (T_0 і T_{kr} — відповідно початкова і порогова температури); ρ — питома густина реєструвального шару; c_p — питома теплоємність; Δt — інтервал часу; r — радіус поверхні, де прореагував весь матеріал; Δr — ширина кільця перехідної зони. З рівняння (2.23) отримуємо формулу для ширини зони Δr :

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\frac{r_0}{r} \frac{\Delta Q}{c_p \Delta T_{kr}}}{\sqrt{\frac{\Delta Q}{c_p \Delta T_{kr}} + \left(r/r_0\right)^2} + r/r_0}. \quad (2.24)$$

У разі оптичного запису радіус піту буде приблизно дорівнювати $r_p = r + \Delta r/2$. Тобто для отримання пітів малого розміру ширина перехідної зони повинна бути значно меншою за зону повного перетворення. З рівняння (2.24) впливає наступне: щоб ширина перехідної зони була малою ($\Delta r/r \ll 1$), потрібне вико-

нання умови

$$\frac{\Delta Q}{c_p \Delta T_{kr}} < (r/r_0)^2, \quad (2.25)$$

тобто питома теплота реакції повинна бути незначною ($\Delta Q \ll \ll c_p \Delta T_{kr}$).

Проаналізувавши екзотермічну реакцію, одержуємо аналогічний висновок. Оскільки для багатьох матеріалів, наприклад, для халькогенідного шару $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$, умова малого значення теплоти

реакції не виконується ($-\frac{\Delta Q}{c_p \Delta T_{kr}} > 1$), то зменшення перехідної об-

ласті досягається підборами додаткових шарів з необхідною теплопровідністю, інтенсивності та тривалості лазерних імпульсів. У цьому випадку тривалість лазерних імпульсів повинна бути порядку 10 нс. Таким чином, саме теплота реакції критично впливає на розподіл температури у термічному фоторезисті, що потребує застосування наносекундних імпульсів. Тому при застосуванні терморезистів для надщільного запису, а значить, при виборі матеріалу, одним із основних критеріїв відбору повинна бути мала питома енергія термохімічної реакції.

Порівнявши ці дані з проведеними у параграфі 2.3 оцінками чутливості розмірів піту до коливань інтенсивності і тривалості лазерних імпульсів, дійшли висновку про занижені значення останніх. У разі реального запису з урахуванням процесів теплоперенесення та виділення або поглинання теплоти у ході реакції запису інформації чутливість розмірів пітів до інтенсивності та тривалості світлових імпульсів суттєво збільшується.

На процес термолітографічного запису дисків-оригіналів впливають як коливання потужності та довжини лазерних імпульсів, так і некомпенсовані системою автоматичного фокусування биття поверхні носія інформації. Найсуттєвіше на процес термолітографічного запису дисків-оригіналів впливає точність роботи системи автоматичного фокусування. На дисках-оригіналах, запис на які зроблено у форматі BD, коливання розмірів відбитків не повинні перевищувати 15 нм. Тому коливання експозиції не мають перевищувати 7 %. Оскільки тривалість одного імпульсу дорівнює приблизно 10 нс, то часові інтервали імпульсів необхідно витримувати з точністю до 0,7 нс.

Згідно з дослідженнями точності фокусування оптичної плями у разі використання порогового терморезисту для запису ди-

сків оригіналів BD, точність фокусування повинна бути не меншою ніж 40—80 нм (залежно від особливості об'єктива оптичної головки). Тоді некомпенсовані биття поверхні диска-оригіналу повинні бути меншими за 40—80 нм [81].

Використання фоторезистів з нелінійною експозиційною характеристикою дає змогу підвищити роздільну здатність літографічного процесу. Суттєвого зменшення розмірів елементів, що записуються на нелінійних фоторезистах, можна досягнути при використанні експонування лазерним променем з неоднорідним розподілом інтенсивності. Лазерна термолітографія стала головним методом запису інформації в новітніх форматах на оптичні диски-оригінали. Для термолітографічного методу запису нанорозмірних структур потрібні спеціальні системи стабілізації потужності експонувального лазерного випромінювання і розробки високоточних спеціальних систем стабілізації часових інтервалів лазерних імпульсів. Фоточутливий матеріал для термолітографічного запису повинен характеризуватися малою питомою тепловою реакцією (порівняно з тепловою, необхідною для нагріву терморезисту до температури фазового переходу). Необхідним є підбір підкладки з потрібним термічним опором, яка б забезпечувала оптимальну швидкість відбору теплоти від терморезисту.

У неорганічних матеріалів на базі халькогенідних напівпровідників широкі можливості для створення фоторезистів з нелінійною експозиційною характеристикою. Завдяки такій характеристиці на неорганічних фоторезистах можна отримати нанорозмірні структури при лазерному експонуванні. Результати експериментів показали, що на базі відпалених шарів ХС системи Ge—Se можна отримати неорганічні фоторезисти позитивного типу, придатні для лазерної літографії, у тому числі для формування рельєфно-фазової структури оптичних дисків-оригіналів. Плівки складу GeSe_3 є оптимальними за своїми оптичними і фоторезистивними властивостями для формування оригіналів оптичних сигналів у форматі DVD і BD.

МЕТОДИ ОПТИЧНОЇ НАНОЛІТОГРАФІЇ, ЯКІ ДАЮТЬ ЗМОГУ ДОЛАТИ ДИФРАКЦІЙНУ МЕЖУ

За методами, використовуваними в сучасній оптичній фотолітографії, можна отримати елементи, критичні розміри (CD) яких значно менші від визначених дифракційною межею. Унаслідок випромінювання ексимерного лазера з довжиною хвилі 193 нм, сфокусованого об'єктивом з числовою апертурою 0,95 за критерієм Релея, може утворитися пляма діаметром 124 нм. Сучасні оптичні методи дають змогу одержувати наноеlementи з розмірами, меншими ніж 32 нм, а найближчим часом планується — елементи з критичним розміром 22 нм [6]. З моменту появи проекційної літографії її вдосконалення відбувалося здебільшого зменшенням довжини хвилі експонувального випромінювання. На сучасному етапі розвитку техніки подальше зменшення довжини хвилі такого випромінювання ускладнене низкою технічних причин, тому необхідно розробляти та застосовувати інші методи удосконалення процесу літографії [21]. Проаналізуємо методи, що дають змогу за допомогою оптичного випромінювання отримувати нанорозмірні елементи.

3.1. ТЕХНОЛОГІЯ ІМЕРСІЙНОГО ЗАПИСУ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

Використання імерсійного запису сприяло розвитку мікроелектроніки і дало змогу суттєво підвищити роздільну здатність фокусувальних систем [7]. Це призвело до значного зменшення мінімального розміру елементів ІС. У цьому методі простір між лінзою об'єктива і фоторезистом заповнюється рідиною. З'ясовано, що цілком прийнятною рідиною для імерсійного запису є вода (коефіцієнт заломлення $n = 1,44$), прозора на довжині хвилі 193 нм.

Це зумовлює зменшення характерного розміру ІС в 1,44 раза. Довжина хвилі ексимерного ArF-лазера у воді дорівнює не 193 нм, а 134 нм [12]. Можна також застосовувати рідини з більшим, ніж у води, показником заломлення, однак на практиці найзручнішою є вода. Технологію імерсійного запису вперше було використано при створенні оптичних накопичувачів з циліндричними носіями. Використання імерсійної рідини з показником заломлення 1,5 дало змогу досягти щільності запису 0,75 Мбайт/мм² напівпровідниковими лазерами інфрачервоного діапазону. Таких значень було досягнуто за допомогою нітрид-галієвих лазерів [117—121]. Застосовуючи рідинну імерсію, можна збільшити роздільну здатність системи запису принаймні на 30 % з мінімальними змінами у їх конструкції. На сьогодні пропонується використовувати водну імерсію для підвищення числової апертури фокусувального об'єктива з 0,9 до 1,2 [6]. Розроблена фахівцями фірми Philips система рідинноімерсійного оптичного запису дає змогу записувати сфокусованим променем з довжиною хвилі 257 нм на фоторезисті Novolac доріжки шириною 70 нм при швидкості сканування 5 м/с. Імерсійна рідина подається у проміжок між фокусувальним об'єктивом і шаром фоторезисту. Для такої системи рідинного імерсійного запису потрібна ретельна підготовка імерсійної рідини (води), щоб уникнути забруднення фоторезисту. Використання рідинноімерсійної системи запису можливе при застосуванні імерсійної рідини, яка не впливає на характеристики фоторезисту. Унаслідок незначного набухання шару фоторезисту у процесі запису не змінюються розміри записаних елементів [115, 122]. Необхідність створення фокусувальних систем більшої роздільної здатності потребує пошуку імерсійних рідин з більшим показником заломлення. Для ультрафіолетового діапазону ($\lambda = 157$ нм) рекомендовано використовувати імерсійні рідини на базі перфторполієфіру. Необхідно також, щоб оптичне поглинання у шарі імерсійної рідини не перевищувало 10 %.

Однорідності значення показника заломлення імерсійної рідини у проміжку між фокусувальним об'єктивом і поверхнею носія можна досягти за умов ламінарності потоку рідини. Такий режим характеризується критичним числом Рейнольдса:

$$\frac{DSV}{\mu} < Re, \quad (3.1)$$

де D — товщина шару імерсійної рідини; S — густина рідини; V — швидкість потоку рідини; μ — в'язкість рідини.

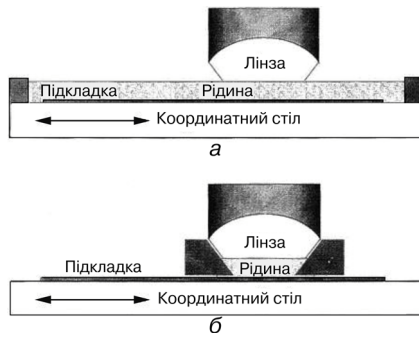


Рис. 3.1. Конструкція рідкоімерсійної системи оптичного запису [70]: *a* — з повним зануренням підкладки в імерсійну рідину; *б* — з локальною подачею імерсійної рідини у зону запису

Істотним для забезпечення високих експлуатаційних характеристик імерсійної системи запису є вибір рідини. Рідина, яку можна використовувати в імерсійному фокусувальному вузлі, повинна задовольняти такі вимоги:

- характеризуватися максимально високим показником заломлення (у випадку запису крізь прозору підкладку показник заломлення рідини повинен дорівнювати або бути близьким до показника заломлення матеріалу підкладки диска-оригіналу);
- добре змочувати поверхні елементів оптичної системи і шару фоторезисту (або підкладки носія);
- не повинна хімічно взаємодіяти з матеріалами, що використовуються в конструкції імерсійного вузла;
- не повинна бути токсичною [70] (рис. 3.1).

На процес надшільного імерсійного запису певним чином впливають розсіювальні центри, виникнення яких зумовлене виділенням розчинених в імерсійній рідині газів (у вигляді бульбашок). Поява розсіювальних центрів зумовлює зменшення виходу придатних дисків-оригіналів та інтегральних схем [7].

Проаналізуємо вплив розсіювальних центрів на процес імерсійного запису. В наближенні скалярної теорії дифракції розподіл інтенсивності можна описати виразом

$$I_1 = \left(\frac{A}{\lambda f} \right)^2 \left\{ \left[J_0 \left(\frac{KWD}{2f} \right) + J_2 \left(\frac{KWD}{2f} \right) \right] \frac{\pi D^2}{4} \right\}^2. \quad (3.2)$$

Тут A — числова апертура фокусувального об'єктива; f — фокусна відстань; λ — довжина хвилі випромінювання; D — діаметр променя на вході об'єктива; $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ — хвильове число; W — радіальна координата у фокальній площині; $J_0(x)$, $J_2(x)$ — функції Бесселя нульового та другого порядків.

Наявність розсіювальних центрів у промені, що сходиться, змінює розподіл інтенсивності. Його можна подати так:

$$I_2 = \left(\frac{A}{\lambda f}\right)^2 \left\{ \left[J_0\left(\frac{KWG}{d}\right) + J_2\left(\frac{KWG}{d}\right) \right] S_1 - \left[J_0\left(\frac{KWR}{d}\right) + J_2\left(\frac{KWR}{d}\right) \right] S_2 \right\}^2. \quad (3.3)$$

Тут G — радіус пучка в площині включення; S_1 — площа перерізу пучка в площині включення; S_2 — площа включення.

На рис. 3.2 наведена залежність відстані розсіювального центру до фокальної площини α від розмірів центру R . Розрахунок зроблено за умов: $A = 0,8$ мм, $B = 7$ мм, $f = 3$ мм, $\lambda = 830$ нм [70]. Лінійний характер залежності свідчить про те, що, коли розсіювальні центри знаходяться далеко від перетяжки сфокусованого випромінювання, головним у зміні енергії є внесок екранування світлового потоку.

Для здійснення процесу запису більш технологічною є схема запису, в якій імерсійна рідина подається у простір між фокусувальним об'єктивом і підкладкою, а запис проводиться через шар рідини і прозору підкладку. Для зменшення віддзеркалень бажано вибирати показник заломлення імерсійної рідини і показник заломлення підкладки однаковими. Перевага такої схеми імерсійного запису — відсутність контакту шару фоторезисту з імерсійною рідиною. Це виключає вірогідність її забруднення, а значить, зумовлює зменшення впливу оптичних неоднорідностей (у першу чергу бульбашок повітря) у шарі рухомої імерсійної рідини на процес запису інформації [70,120].

За рахунок використання скляних підкладок з $n \approx 1,5$ можна досягти збільшення щільності запису на мастер-диску в 2,25 рази. У такій схемі запису реєструвальне середовище не контактує з імерсійною рідиною, оскільки підкладка захищає його від налипання пилових частинок і механічних ушкоджень. У цьому випадку схема запису не накладає обмежень на вибір світлочутливих матеріалів (можливе навіть використан-

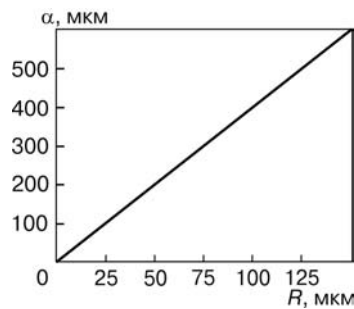


Рис. 3.2. Залежність відстані розсіювального центру до фокальної площини від його розмірів, за якої зміна інтенсивності становить 15% [70]

ня матеріалів, які легко сублімують під дією лазерного випромінювання). Наявність імерсійної рідини між фокусувальним об'єктивом і підкладкою, через яку здійснюється оптичний запис інформації, знижує вимоги до різновтовщинності підкладок та якості їх поверхні. Набір імерсійних рідин для запису досить широкий, однак значної уваги варті силіційорганічні рідини, для яких характерна слабка залежність показника заломлення і в'язкості від температури. Товщина підкладок мастер-дисків у такій схемі запису не повинна перевищувати 1,0–1,2 мм. Результати експериментів із запису рельєфних структур випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм на шарах вакуумно напилених органічних барвників показують можливість одержання пітів шириною 0,35–0,4 мкм ($NA = 1,2$) [117, 120–123].

Досвід експлуатації динамічних імерсійних систем запису показує, що спотворення записаної інформації за рахунок появи бульбашок в імерсійній рідині виникає тільки тоді, коли вони з'являються у шарі рідини, товщиною 0,1–0,15 мм, який знаходиться безпосередньо біля шару фоторезисту. Поява бульбашок у шарі імерсійної рідини призводить тільки до незначного зменшення розмірів відбитків на шарі фоторезисту.

Отримані значення показників рідинноімерсійних систем запису дисків-оригіналів наближаються до показників, які раніше були можливими тільки при застосуванні електронно-променевих методів запису [117–123]. При використанні випромінювання з довжиною 400 нм і об'єктива з числовою апертурою $NA = 1,9–2,0$ на високороздільних матеріалах можна одержати піти шириною 0,15–0,2 мкм. Використання імерсійної літографії може продовжити термін ефективного застосування оптичної літографії на довжині хвилі 193 нм ще на 10–15 років [12].

3.2. МОЖЛИВОСТІ І ДОСЯГНЕННЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ЛІТОГРАФІЇ

Останнім часом інтерференційну літографію широко використовують під час виготовлення одновимірних наноструктур, штампів для наноімпринтної літографії, формування ґраток на поверхні напівпровідникових матеріалів, гранульованих структур різних типів, голографічних захисних елементів [12, 25, 108, 127, 129–133]. Інтерференційна літографія (ІЛ) забезпечує високоефективні методи створення одно- і двовимірних наноструктур на великих

Рис. 3.3. Зображення на фоторезисті, отримане методом ІЛ [129]

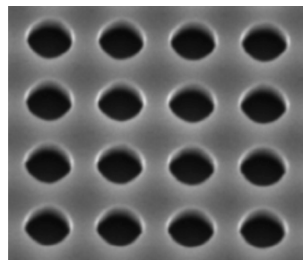
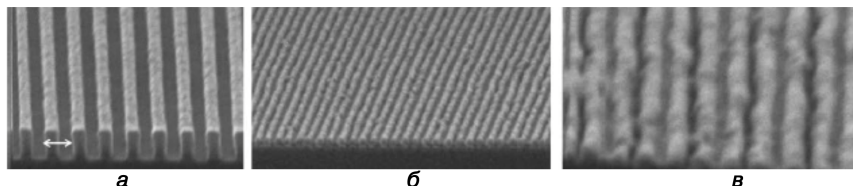


Рис. 3.4. Нанорельєфні структури, отримані методом ІЛ [130]: *a* — ґратка на фоторезисті з кроком 50 нм, записана лазером з довжиною хвилі 193 нм (використана водна імерсія); *б*, *в* — ґратка з подвійним кроком (при різних збільшеннях), отримана методом подвійного експонування



поверхнях. Завдяки технологічності у неї є значні переваги над електроннографічними методами створення нанооб'єктів [12, 25, 129—133]. Методом ІЛ можна отримувати періодичні структури, одновимірні ґратки, двовимірні піки або отвори та тривимірні періодичні структури [12, 25, 108, 127, 129—133]. Зображення періодичної структури, отримане методом ІЛ, наведено на рис. 3.3.

Сучасні методи багатопроменевої інтерферометрії, які використовують для формування топології експонувального світлового поля і в сучасній ультрафіолетовій фотолітографії, здатні забезпечити розділення порядку десятків нанометрів. За рахунок фазового зсуву між інтерференційними зображеннями і повторного опромінення фоторезисту можна нанести нові структурні вставки на вже створені структури, а також отримати структури з подвійною щільністю ліній [130].

Інтерференційна літографія — ефективний метод виготовлення шаблонних структур нанометрового масштабу порівняно великої площі [127,129]. Оброблювані поверхні можуть бути досить великими, а типові результати збігаються з аналогічними для оптичної літографії. Так, у деяких випадках фоторезисти обробляли на цілих Si-пластинах діаметром 7,5 і 15 см. Продемонстровано також опромінення підкладок площею 1 м² [12,136]. У цьому методі зразки шаблонів записуються на фоторезист, відгук якого нелінійно залежить від інтенсивності падаючого випромінювання через інтерференцію двох або більше когерентних пучків світла. Шаплони з фоторезисту, створені методом ІЛ, є платформа-

ми для формування наноструктур, вирощування функціональних матеріалів і будівельних блоків (для створення різного роду пристроїв з наноматеріалів).

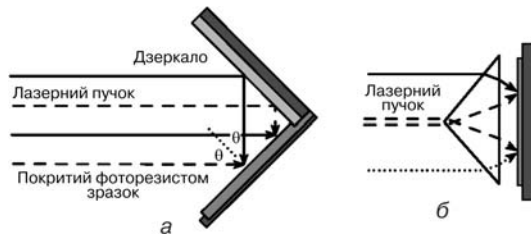
Порівняно простий широкоформатний метод ІЛ ґрунтується на опроміненні шару фоторезисту двома або більше лазерними пучками без використання маски. Іноді цей метод називають голографічною літографією. Основні переваги ІЛ — досить високе розділення порівняно з іншими оптичними методами створення наноструктур, низька вартість і висока ефективність [130, 134]. При використанні короткохвильових лазерів та імерсійного методу за допомогою ІЛ можна отримувати періодичні структури розміром до 50 нм (рис. 3.4). Можливості та різновиди методу ІЛ детально розглянуті в низці оглядових праць [12, 25, 130, 131]. За низкою параметрів (наприклад, за можливістю та якістю обробки великих площ) ІЛ можна зіставити з сучасною оптичною літографією, за допомогою якої створюються ІС розміром ≤ 45 нм [129], наноімпринтною літографією (НІЛ) та іншими методами самозбирання (наприклад, наносферна літографія).

Фізика ІЛ досить проста. Зазвичай, пучок когерентного лазерного випромінювання з довжиною хвилі λ ділиться на два пучки, які падають на покриту фоторезистом підкладку під кутами $+\theta$ і $-\theta$. Результуюча інтерференційна структура має період $\lambda/2\sin\theta$ [25]. З цією метою можна використати будь-який лазер, однак, у більшості випадків застосовують Ar ($\lambda = 364$ нм)- і KrF ($\lambda = 248$ нм)- і ArF ($\lambda = 193$ нм)-лазери. Граничні значення напівширини інтерференційних структур для кожного з цих лазерів дорівнюють відповідно 91, 61 і 48 нм. Подальше зменшення розмірів елементів інтерференційних структур можливе за рахунок використання імерсійних методів. Застосовуючи воду як імерсійну рідину ($n = 1,44$) при експонуванні фоторезистів лазером з довжиною хвилі 193 нм, напівширину інтерференційної структури можна зменшити до 33 нм. Контрастність структур, отриманих методом інтерференційної літографії, залежить від поляризації оптичних променів, особливо у разі великих кутів падіння і при використанні імерсійної літографії.

Зручною схемою для інтерференційної літографії може бути розміщення дзеркал за схемою Ллойда (рис. 3.5, *a*).

У цій схемі верхня частина лазерного променя відбивається дзеркалом і спрямовується на фоторезист, нанесений на підкладку, а нижня — безпосередньо падає на фоторезист. При нормальному падінні інтенсивності верхньої і нижньої частин лазерного

Рис. 3.5. Схема інтерферометрів для інтерференційної літографії [12]: *a* — з використанням дзеркала Ллойда; *б* — призмове геометрія



променя однакові. При цьому $\alpha = 45^\circ$, а період інтерференційної структури становить $\lambda/2$. Для отримання максимального контрасту необхідно, щоб інтенсивності обох променів були однаковими. Перевага схеми Ллойда — стійкість до зовнішніх коливань. Вони майже не впливають на інтерференційну картину.

Схему інтерферометра з використанням призми наведено на рис. 3.5,б. Проблеми призмовею геометрії зумовлені тим, що безпосередньо до шару фоторезисту прилягає багато оптичних поверхонь. Тому необхідно застосовувати антивідбивальні покриття. Таку геометрію раціонально використовувати в інтерференційній літографії. Тонку плівку імерсійної рідини можна розмістити між вихідною границею призми і підкладкою з фоторезистом. Складні зображення на фоторезисті можна отримувати при застосуванні багатопроменевої інтерференції (рис. 3.6).

За допомогою інтерференційної літографії можна отримувати N -вимірні періодичні структури за рахунок інтерференції в об'ємі фоторезисту лазерних променів, які знаходяться в різних площинах. У випадку інтерференції N лазерних променів вектори електричного поля можна подати так:

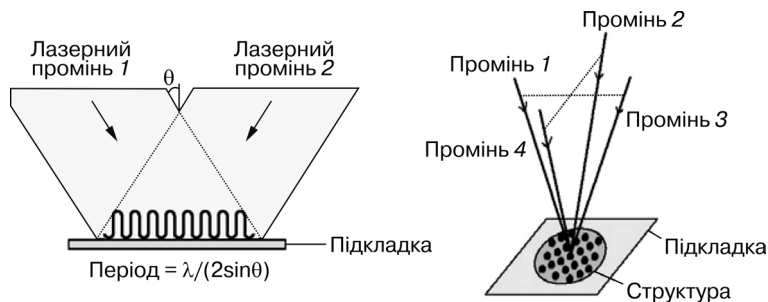


Рис. 3.6. Зображення, отримані на фоторезисті при дво- і чотирипроменевої інтерференції [130]

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_1 &= A_1 \vec{p}_1 \cos(k\vec{n}_1 \vec{r}_1 \pm 2\pi\nu t + \phi_1), \\ \vec{E}_2 &= A_2 \vec{p}_2 \cos(k\vec{n}_2 \vec{r}_2 \pm 2\pi\nu t + \phi_2), \\ \vec{E}_3 &= A_3 \vec{p}_3 \cos(k\vec{n}_3 \vec{r}_3 \pm 2\pi\nu t + \phi_3), \\ &\dots\dots\dots \\ \vec{E}_N &= A_N \vec{p}_N \cos(k\vec{n}_N \vec{r}_N \pm 2\pi\nu t + \phi_N). \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

Тут A_m ($m = 1, 2, 3, \dots, N$) — амплітуда; \vec{p}_m — вектор поляризації; $k = 2\pi/\lambda$ — хвильове число (λ — довжина хвилі); \vec{n}_m — вектор напрямку поширення; \vec{r}_m — вектор положення; ν — частота; ϕ_m — константи.

У випадку N променевої інтерференції суперпозицію N променів можна подати у вигляді

$$\vec{E} = \sum_{m=1}^N \vec{E}_m = \sum_{m=1}^N A_m \vec{p}_m \cos(k\vec{n}_m \vec{r}_m \pm 2\pi\nu t + \phi_m). \quad (3.5)$$

Аналітичне подання є функцією амплітуд, фаз, кутів падіння, стану поляризації і довжини хвилі. Ці параметри необхідно враховувати при визначенні характеристик лазерної інтерференційної літографічної системи [130]. Форму і симетрію тонких структур можна корегувати за рахунок зміни геометрії освітлення, інтенсивностей, поляризації і фаз лазерних променів [12]. Схему інтерференційної літографії при використанні багатомодових лазерів, які не мають необхідної довжини когерентності, наведено

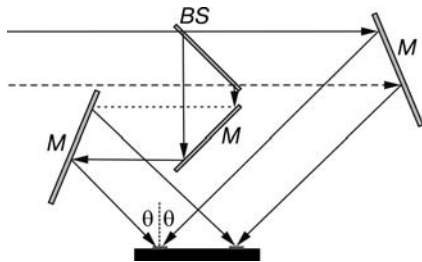
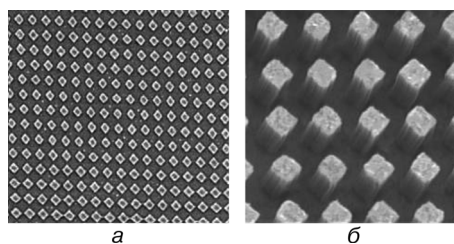


Рис. 3.7. Оптична схема формування нанорозмірних структур методом інтерференційної літографії при використанні багатомодових лазерів [127]: M — дзеркало; BS — світлоподільник

на рис. 3.7. Пропонується використовувати стандартний інтерферометр Маха—Цендера з непарною кількістю відбивань у кожному його плечі для забезпечення узгодження поперечних компонентів променя [127].

Складніші структури можна створювати чергуванням ІЛ з традиційними мікролітографічними методами — осадження металів, у тому числі електрохімічне, і травлення, включаючи іонне травлення [12, 126].

Рис. 3.8. Періодичні структури, створені методом ІЛ: *a* — зображення мікроструктури на фоторезисті, виготовлене методом інтерференційної літографії (розмір елементів 200 нм, крок 350 нм); *б* — SiO-нанодропи, отримані за допомогою наведеного шаблона (*a*) [126]



Унаслідок періодичної природи інтерференційної картини за допомогою ІЛ можна створювати періодичні структури різної форми, а саме наностовпчики і наногратки з розмірами 50–60 нм (рис. 3.8).

Шаблони, отримані методом ІЛ, можна використовувати для створення квантових точок, матеріалів з від'ємним показником заломлення, а також формування ансамблів різних наночастинок методом самозбирання. Застосування таких шаблонів дає змогу виконувати спрямоване збирання наночастинок, зокрема, колоїдних. На рис. 3.9 наведено зображення частинок, осаджених з колоїдної суспензії, яку було попередньо нанесено методом центрифугування на підкладку з гранульованою поверхнею.

В інтерференційній літографії для отримання нанорозмірних структур дедалі ширше використовують експонування лазерами ЕУФ-діапазону. В одному з перших експериментів було записано ґратку з періодом 55 нм (ширина ліній 28 нм) лазером з довжиною

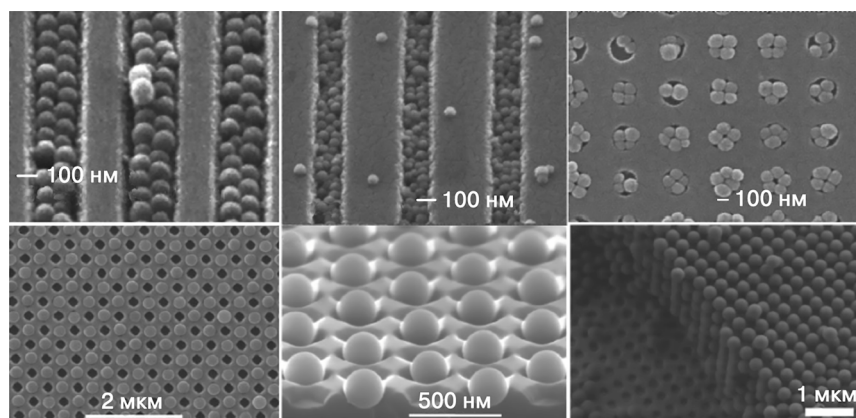


Рис. 3.9. Приклади самозбирання 50 нм частинок кварцу на гранульованому шарі SiO₂ [25]

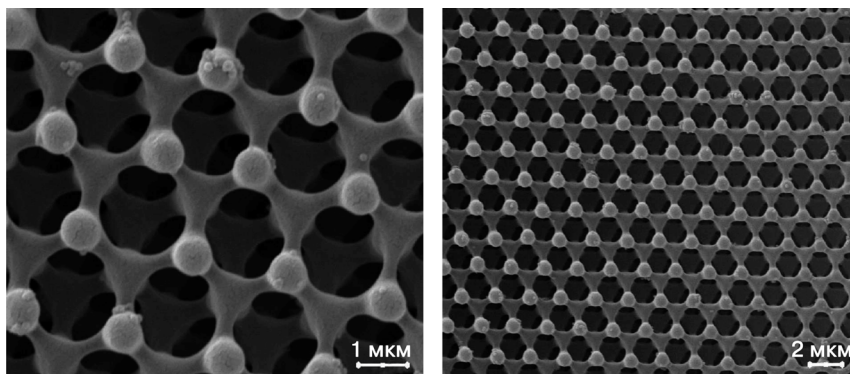


Рис. 3.10. SEM-фотографії фотонного кристала, отриманого ІЛ з триразовим експонуванням плівки фоторезисту [133]

хвилі 46,9 нм. Було застосовано схему запису з дзеркалом Ллойда [129]. Повідомлялось про створення (методом ІЛ) періодичних масивів точкових і лінійних наноструктур з розмірами 50—60 нм на ПММА на Si-пластині з використанням компактних ЕУФ-лазерів (аргонових капілярних розрядних лазерів, $\lambda = 49,6$ нм) [12, 135—137]. Метод тривимірної інтерференційної літографії вважається перспективним для створення фотонних кристалів, середовищ, в яких діелектрична проникність періодично змінюється у просторі з періодом, що забезпечує бреггівську дифракцію світла. При експонуванні фоторезисту тривимірною інтерференційною картиною можна забезпечити майже ідеальну періодичність структури. На рис. 3.10 наведено зображення фотонного кристала, отриманого методом інтерференційної літографії з використанням триразового експонування плівки фоторезисту.

Переваги методу ІЛ — висока швидкість виготовлення періодичних структур (весь об'єм ґратки експонується одночасно), низька вартість (для реалізації не потрібні системи точного позиціонування) та можливість отримання досить великих об'єктів. Недоліки методу — невисока роздільна здатність, яка визначається довжиною хвилі експонувального випромінювання, а також відсутність гнучкості при виборі форми вузла ґратки [133].

Реалізації методу ІЛ сприяє використання неорганічних фоторезистів на базі ХСН [108, 109, 128, 132]. Застосовуючи технологію імерсійної інтерференційної літографії, на неорганічних резистах можна формувати періодичні структури з просторою частотою 6000—8000 мм^{-1} [128]. У технології ІЛ як фоторезист мож-

на використовувати плівки халькогенідних склоподібних напівпровідників, при опроміненні яких світлом з області краю власного поглинання спостерігається гігантський фотопластичний ефект [139—141]. Цей ефект за наявності певної поляризації інтерференційних променів призводить до латерального мас-транспорту речовини плівки [142, 143] і, відповідно, до виникнення поверхневих рельєфних ґраток (ПРГ) субмікронного розміру [144]. Перевага такої технології — формування рельєфних мікро- та нанорозмірних структур безпосередньо у процесі запису без додаткової обробки.

На рис. 3.11 наведено приклад одного з можливих варіантів реалізації прямого методу формування ПРГ. Оптичний запис поверхневих структур здійснюють на спеціальному інтегрованому

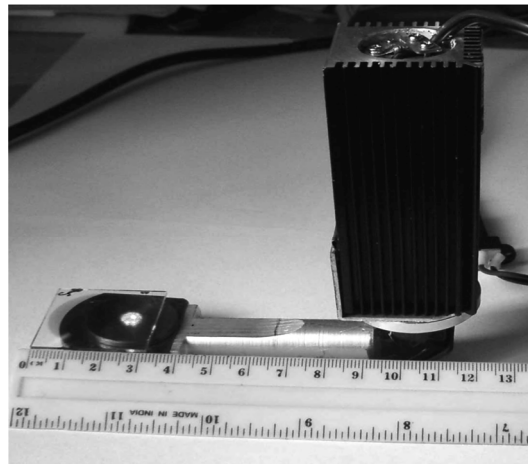
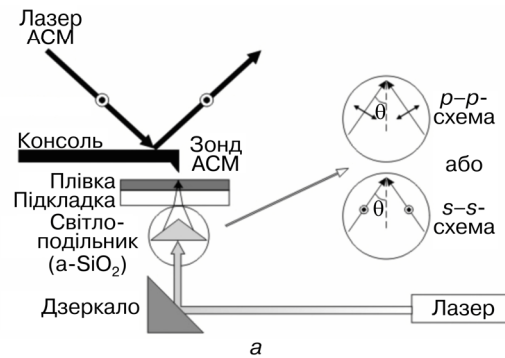


Рис. 3.11. Оптична схема (*a*) і зовнішній вигляд (*б*) пристрою для формування ПРГ оптичним методом за рахунок лазерно-індукованого мас-транспорту речовини в тонких плівках ХСН [145]

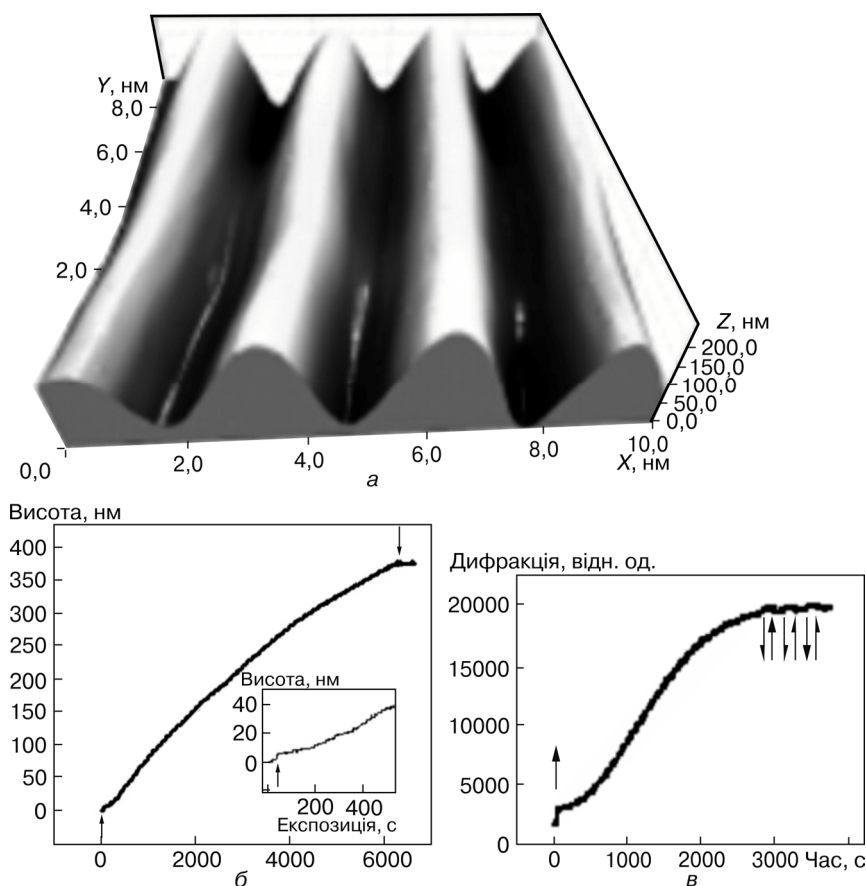


Рис. 3.12. 3D АСМ-зображення (а), кінетики зростання амплітуди ПРГ (б) та дифракційної ефективності (в) для *p-p*-схеми запису на плівці складу $As_{20}Se_{80}$. На вставці — початковий момент збільшення висоти ґратки. Стрілками показано моменти вмикання (↑) та вимикання (↓) записувального лазера [146]

пристрої, який складається з тримача зразка, лінійно поляризованого лазера та світлоподільника у вигляді призми. За допомогою пристрою можна вимірювати деформації поверхні в реальному часі при використанні відповідних методик зондової мікроскопії, зокрема атомно-силового, мікроскопа (АСМ).

Формування ПРГ прямим методом можливе з використанням різних схем запису щодо орієнтації вектора поляризації світла інтерференційних променів, однак найефективнішою є *p-p*-схема за-

пису (p — p : вектор електричного поля записуючих променів орієнтований паралельно площині падіння; s — s : цей самий вектор орієнтований ортогонально до площини падіння і, відповідно, ортогонально до вектора ПРГ). Приклад ПРГ, одержаної в p — p -схемі запису на плівці складу $As_{20}Se_{80}$ з використанням твердотілого лазера довжиною хвилі 650 нм, наведено на рис. 3.12, *a*. Для порівняння на цьому рисунку також подано результати для росту амплітуди ПРГ (β) та дифракційної ефективності (θ), яка вимірювалась у режимі відбивання лазерного променя довжиною хвилі 405 нм. Швидкість формування ПРГ методом прямого мас-транспорту, індукованого поглинальним світлом, залежить від потужності записувального лазера, а її амплітуда обмежується лише товщиною вихідної плівки.

Зауважимо, що напрямок та інтенсивність масоперенесення істотно залежать від складу плівки ХСН [144,147] та схеми запису ПРГ [144]. Так, додаткова підсвітка поглинальним світлом певної поляризації суттєво підсилює процес зростання ПРГ, дає змогу реверсивним чином змінювати просторове положення гребенів, впадин та амплітуду ПРГ [148] і, відповідно, модулювати дифракційну ефективність. Перевага такої технології — формування рельєфних нанорозмірних структур безпосередньо у процесі запису.

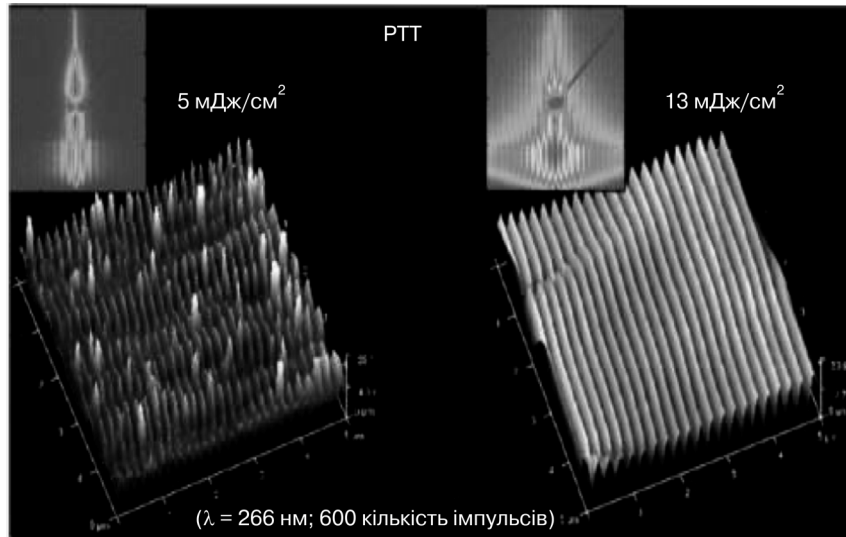


Рис. 3.13. Інтерференційна структура на плівках політерафталату, утворена при їх імпульсному опроміненні [150]

Зауважимо, що у процесі випробувань нових резистів важливою є роль інтерференційної екстремальної ультрафіолетової літографії [149].

У праці [239] наведено приклади прямого утворення рельєфних періодичних інтерференційних структур лазерним імпульсним опроміненням поверхонь матеріалів (тривалості імпульсів 10^{-9} — 10^{-12} с). Такі структури можуть формуватися на металах, полімерах, напівпровідниках [150]. Інтерференційна картина утворюється за рахунок взаємодії падаючого і відбитого променів. Крок інтерференційних смуг L становить $\lambda/(n \sin \theta)$ (n — показник заломлення матеріалу; θ — кут падіння променя).

Зображення, сформовані на плівках політерафталату (плівки одержано методом центрифугування) після їх імпульсного опромінення послідовністю імпульсів тривалістю 6 нс ($\lambda = 266$ нм), наведені на рис. 3.13.

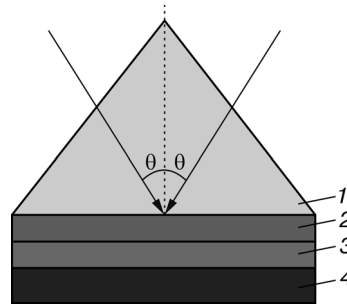
Формування індукованих лазером періодичних поверхневих структур (метод LIPSS) можна вважати перспективним методом прямого утворення періодичних нанорозмірних структур.

3.3. ПОВЕРХНЕВА ПЛАЗМОННА ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНА НАНОЛІТОГРАФІЯ

Поверхнева плазмонна інтерференційна нанолітографія базується на унікальних властивостях поверхневих плазмонів. Для формування наноструктур використовують ближньопольове збудження, що виникає при освітленні на резонансній частоті поверхневого плазмона і зумовлює фотохімічні або фотофізичні зміни ділянок резисту, який знаходиться під металічною наноструктурою. Поверхнева плазмонна інтерференційна нанолітографія має значно більшу роздільну здатність порівняно з традиційними методами фотолітографії [29, 151—155]. У [152] було показано, що використовуючи поверхневі плазмони у ближньому полі металічної маски, можна створювати рельєфні структури з нановимірною роздільною здатністю. Для збудження поверхневих плазмонів у тонкій плівці та реалізації плазмонної літографії найчастіше застосовують призму повного внутрішнього відбиття і металічну ґратку.

На рис. 3.14 наведено схему поверхневої плазмонної літографії з використанням призми (схема Кретчмана). Перевага такої схеми полягає у тому, що за її допомогою можна уникнути необхідності використання металічних ґраток з малим кроком. З шаром фоторезисту контактує металічний шар, нанесений на нижню

Рис. 3.14. Схема плазмонної нанолітографії з використанням призми повного внутрішнього відбиття [29]: 1 — призма повного внутрішнього відбиття; 2 — метал; 3 — фоторезист; 4 — підкладка



поверхню призми, виготовленої з матеріалу з високим показником заломлення. За умов плазмонного резонансу хвильовий вектор поверхневих плазмонів визначається зі співвідношення:

$$K_{sp} = K_0 n_n \sin \theta_i. \quad (3.6)$$

Тут n_n — показник заломлення призми; θ_i — кут падіння світлової хвилі.

Дві плазмонні хвилі, поширюючись уздовж поверхні розділу метал—фоторезист, створюють інтерференційну картинку з періодом d :

$$d = \frac{\lambda}{2} n_n \sin \theta_i. \quad (3.7)$$

Його значення можна зменшити до $\frac{\lambda}{4} n_n$. Використання призми з високим показником заломлення зумовлює підвищення роздільної здатності [153].

Схему плазмонної літографії, де використовується металічна ґратка і яка є компактнішою, наведено на рис. 3.15. Період металічної ґратки може у декілька разів перевищувати крок інтерференційної картинки, яку необхідно створити на поверхні шару фоторезисту. Маска контактує з шаром фоторезисту, нанесеним на Si-підкладку. Експонувальне випромінювання падає нормально до поверхні підкладки, проходить через маску і поглинається у резисті.

Схему плазмонної літографії, в якій використовуються металічні наносфери, наведено на рис. 3.16. Під призмою є діелектричний шар з високим n , який контактує з періодично розташованими алюмінієвими наносферами (діаметр наносфер 24 нм). Алюмінієві наносфери розміщені у шарі матеріалу (SiO_2) з низьким показником

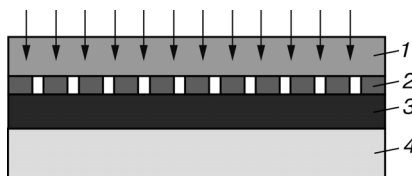


Рис. 3.15. Схема плазмонної нанолітографії з використанням металічної ґратки [29]: 1 — скло; 2 — алюміній; 3 — фоторезист; 4 — підкладка

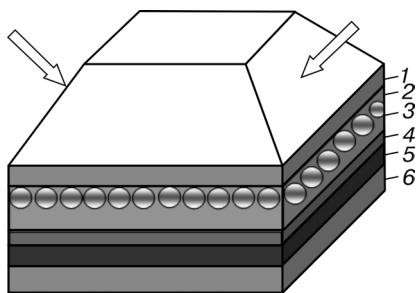


Рис. 3.16. Схема плазмонної нанолітографії з використанням металічних наносфер [29]: 1 — діелектричний шар; 2 — наночастинки алюмінію; 3 — бар'єрний шар SiO_2 ; 4 — Ag-шар; 5 — фоторезист; 6 — Si-підкладка

заломлення. На відстані D між шаром фоторезисту і наносферами з алюмінію знаходиться тонкий шар Ag. Діаметр наносфер Al становить 20 нм, а товщина шару Ag — 10 нм. За наявності металічних наночастинок можна локалізувати поверхневі плазмони, поведінка яких у такій конфігурації така сама, як ефективної оптичної наноантени. Головна ідея полягає у тому, що хвилі, збуджені над металічною поверхнею, істотно впливають на поверхневі плазмони. Взаємодією двох збуджених поверх-

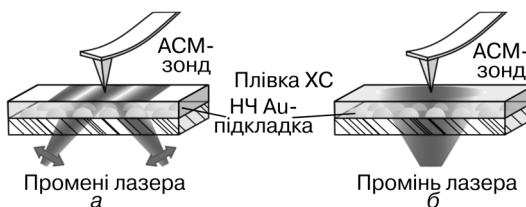
невих мод формується інтерференційна картинка у шарі фоторезисту. Використовуючи Ag ґраткову маску з періодом 300 нм, можна отримати періодичну структуру з кроком 100 нм [152—155].

Інший підхід до формування наноструктур на поверхні резисту запропоновано в працях [156, 157]. Замість підходу з застосуванням оптичної схеми в конфігурації Кретчмана та врахуванням змін оптичних властивостей плівок, було використано особливий підхід, що базується на фотопластичному ефекті (масоперенесенні) в аморфних халькогенідах [158]. У такому разі очікується пряме фотоіндуковане формування рельєфів різної форми та масштабу на поверхні плівки через масоперенесення у площині підкладки під дією субхвильового ближньопольового поверхневого плазмона. Це дає змогу здійснювати нанопрофілювання фоточутливих плівок, долаючи дифракційну межу оптичних методів літографії, тобто створювати прототип плазмонної нанолітографії, в якому наночастинки металу розміщені безпосередньо в матриці резисту. Водночас широкі можливості керування ближнім полем плазмонів через геометрію та характер розміщення наночастинок дають змогу за одну стадію процесу отримати більш складні поверхневі рельєфи. Відповідні схеми експерименту наведено на рис. 3.17.

Для голографічного засвічення використано p -поляризоване джерело лазерного випромінювання. В однопроменевій схемі експерименту застосовано довільну поляризацію [156, 157].

На рис. 3.18 наведено приклад наноструктурування поверхні плівки халькогенідного скла $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ у разі тривалого засвічення

Рис. 3.17. Схема експериментальної установки для голографічного (а) та точкового однопроменевого (б) запису [156, 157]



світлом із області краю поглинання. Розміри наночастинок Au становили 50—150 нм. З отриманих результатів випливає можливість контролювати зміну топографії поверхні плівок халькогенідів за рахунок зміни форми, розміру і геометрії наночастинок Au.

Ефекти, реалізовані в структурах з аморфним шаром $As_{20}Se_{80}$, можна застосовувати і в структурах з шарами халькогенідів інших складів, а також при розробці середовищ із надщільним записом інформації та для візуалізації розподілу інтенсивності поверхневих плазмонів. Деяких додаткових можливостей щодо керування

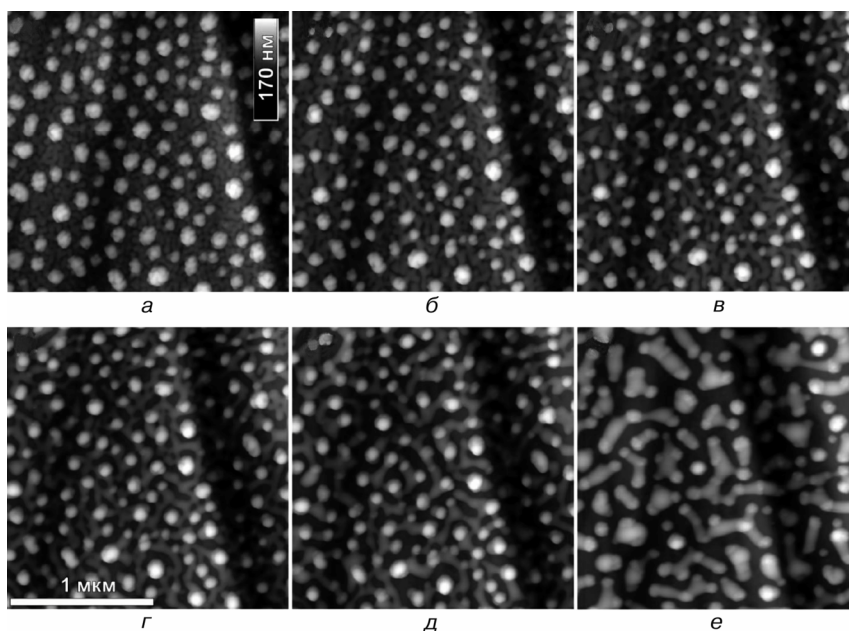


Рис. 3.18. Серія *in-situ* АСМ зображень змін рельєфу плівки $As_{20}Se_{80}$ (товщиною 50 нм), нанесеної на НЧ Au, при тривалому опроміненні лазером 650 нм (150 мВт/см^2): а — до опромінення; б, в, г, д, е — при експонуванні протягом відповідно 240, 480, 1500, 3000 с та 12 год [156]

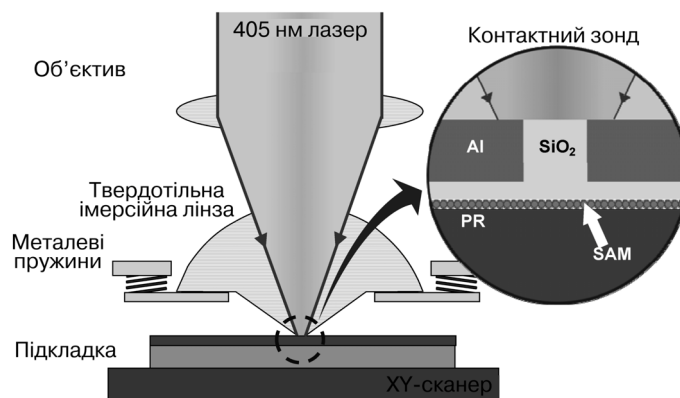


Рис. 3.19. Схема плазмонної літографічної системи [159]

нанорельєфом поверхні можна очікувати, використовуючи упорядковані масиви наночастинок Au в об'ємних масивних стеклах та варіюючи інтенсивності і поляризації ближнього світлового поля.

Для плазмонної літографії створено спеціальні зонди, які дають змогу експонувати резисти з високою швидкістю, а також запропоновано використовувати ковзний шар між металічним зондом і шаром фоторезисту [159]. Схему плазмонної літографічної системи наведено на рис. 3.19.

Одна з переваг такої схеми — відсутність системи автофокусування, яку важко реалізувати з урахуванням необхідної високої точності і малої відстані між зондом і шаром фоторезисту. В цій схемі металічний зонд виготовлений з алюмінієвої тонкої плівки і заповнений SiO_2 (Si скло). Для створення ковзного шару між зондом і шаром фоторезисту задіяно мономер, що самоорганізовується. З використанням контактного зонда зі швидкістю 10 мм/с було записано лінії шириною 50 нм (рис. 3.20).

Значно більша швидкість оптичного запису досягається у разі застосування плаваючої плазмонної лінзи. Відстань між плаваючою лінзою і поверхнею

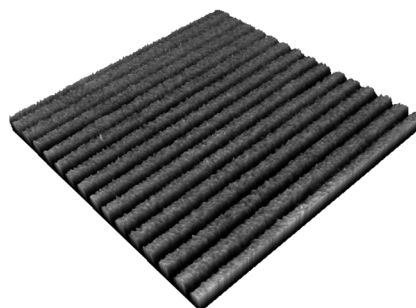


Рис. 3.20. Лінії, записані на позитивному фоторезисті Shipley S1805 з кроком 100 нм методом плазмонної літографії з використанням контактного зонда [159]

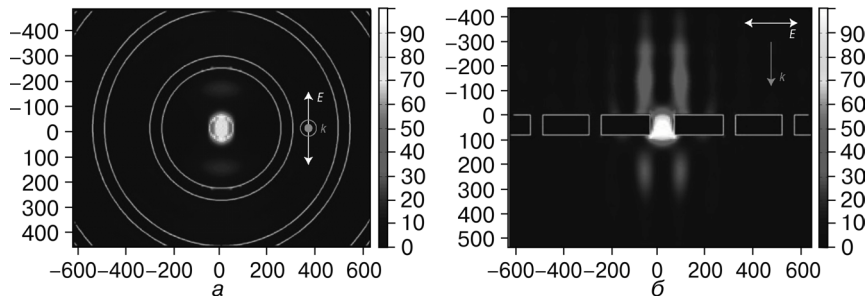


Рис. 3.21. Структура плазмонної лінзи (а) і результати моделювання проходження світла через неї (б) [160]

фоторезисту становила ~ 20 нм. Експонування випромінюванням з довжиною хвилі 365 нм дало змогу отримати на фоторезисті лінії шириною 80 нм. На рис. 3.21 наведено структуру плазмонної лінзи, яка являє собою наноапертуру (наноотвір), оточену 15-кільцевими наскрізними зонами в алюмінієвій плівці.

Швидкість сканування поверхні з фоторезистом у експериментах становила 4–12 м/с [159]. При цьому особливої уваги варте створення конструкції плаваючої головки, яка у процесі експонування має забезпечувати певну задану відстань від шару фоторезисту [160].

Наведемо декілька прикладів використання поверхневої плазмонної інтерференційної нанолітографії. В [161] було показано, що експонування наночастинок Ag на поверхні плівки фоторезисту випромінюванням з довжиною хвилі ($\lambda = 410$ нм) може створювати області вибіркового експонування діаметром, меншим ніж $\lambda/20$. У праці [162] для збудження поверхневих плазмонів на металічній підкладці використовували випромінювання ближнього УФ-діапазону ($\lambda = 230$ –365 нм). В експериментах плазмонна маска складалася з шару алюмінію, перфорованого двовимірними періодичними масивами отворів, і двох оточуючих шарів діелектрика (по одному з кожного боку). Алюміній обрано тому, що він може збуджувати поверхневі плаزمони в УФ-діапазоні. Для підтримки маски як підкладки застосовують кварц. Між кварцом і маскою знаходиться проміжний шар поліметилметакрилату, який виконує дві функції: адгезиву (для алюмінієвої фольги) і діелектрика (між алюмінієм і кварцом). Поліметилметакрилат використовують разом із кварцом, оскільки вони прозорі для УФ-світла на довжині хвилі експонування (i -лінія на 365 нм) і

мають близькі діелектричні сталі (2,18 і 2,30 відповідно для кварцу і РММА). Структуру у вигляді масиву точок розміром до 100 нм і періодом 170 нм було одержано із застосуванням експонувального випромінювання з довжиною хвилі 365 нм. Розміри повної області нанесення рисунка становили близько 5×5 мкм [162].

3.4. ТЕХНОЛОГІЇ ПІДВИЩЕННЯ РОЗДІЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ОПТИЧНОЇ ПРОЕКЦІЙНОЇ ЛІТОГРАФІЇ

Сучасна оптична фотолітографія дає змогу формувати зображення, розміри яких значно менші від розмірів, визначених дифракційною межею. Серед методів формування елементів (методи корекції зображення), за якими одержують високу роздільну здатність, можна виділити:

- корекцію оптичної близькості;
- введення штучного фазового зсуву;
- подвійне експонування та подвійне створення мікрозображення (патернування);
- імерсійний запис;
- позаосьове освітлення;
- використання фазових фільтрів.

Ці методи можна використовувати як окремо, так і комплексно [7, 12].

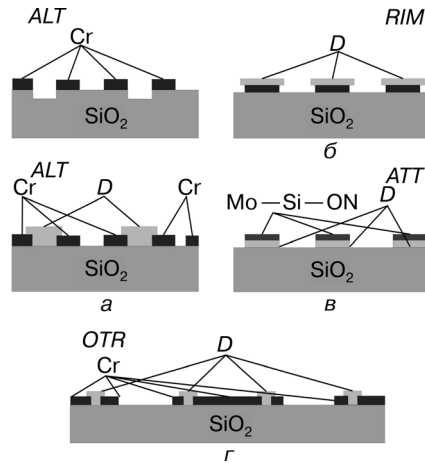
Введення штучного фазового зсуву є ефективним прийомом при отриманні елементів ІС, розмір яких знаходиться за дифракційною межею. Цей метод було запропоновано ще на початку 1980-х років [163,164]. Для підвищення контрастності зображення маски в її структуру в потрібних місцях вводили додаткові елементи (наносили додаткові шари або формували канавки), які зсувають фазу світла, що проходить через маску. Зокрема, при зміщенні фаз на $\varphi = 180^\circ$ інтенсивність хвилі електромагнітного випромінювання, що проходить через маску (фотошаблон), на двох суміжних ділянках мікрорисунка може бути за рахунок інтерференції нульовою і зумовити збільшення контрастності зображення на цій ділянці. Для цього або створюється прямокутна канавка у підкладці фотошаблону, або наноситься шар прозорого матеріалу з визначеними товщиною і показником заломлення. Вставка з фазовим зсувом $\Delta\varphi = (2\pi/l)(2\pi-1)$, який виникає при використанні додаткових плівок не є універсальним методом і не вирішує усі проблеми формування мікрорельєфних зображень.

Рис. 3.22. Конструкція різних елементів фазового зсуву: а — ALT; б — RIM; в — АТТ; г — ОТР [7]

Для різних частин ІС застосовують до п'яти варіантів вставок для створення фазового зсуву [7, 12, 163, 164]. Згідно з результатами розрахунків при експонуванні частково когерентним світлом можна отримати подвоєння роздільної здатності. Її збільшення супроводжується зменшенням глибини різкості [163].

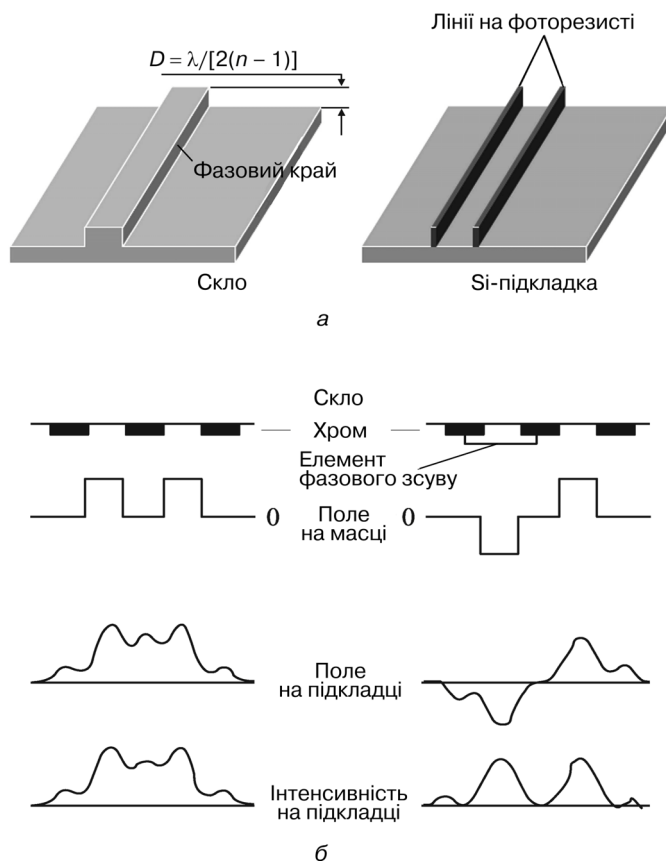
Структуру деяких типів фазозсувних елементів відображено на рис. 3.22. У науково-технічній літературі ці елементи називають *фазозсувними масками Лівенсона* [165]. Найчастіше їх використовують комбіновано. Фазозсувні маски ALT — маски з елементами, які повторюються — створюють сильний ефект збільшення роздільної здатності, але їх застосування обмежується одержанням масиву вузьких ліній з вузькими проміжками. Обвідні фазозсувні елементи (RIM-елементи) не створюють значного ефекту збільшення роздільної здатності, але можливості їх застосування ширші: допустиме і на ізольованих елементах ІС. Це властиве також фазозсувним елементам консольного типу (OTR), з тією лише різницею, що ці елементи потребують додаткового місця.

До найефективніших засобів необхідно віднести елементи типу *фазові межі* (PHE). Перш за все їх можна використовувати для створення окремих тонких ліній. Існують більш універсальні «напівтонові» фазозсувні маски (АТТ), які досить широко застосовують. Ці елементи виготовляються з прозорого фазозсувного шару та напівпрозорого поглинального покриття. У них замість плівки хрому в шаблонах використовується матеріал з фазозсувними властивостями (переважно силіцид молібдену MoSi_2), при проходженні через який фаза електромагнітної хвилі змінюється на 180° . MoSi_2 частково пропускає світло. Використовують два типи MoSi_2 : з 6 %- і 18 %-пропусканням. Електромагнітна хвиля після дифракції на сусідніх елементах інтерферує з електромагнітною хвилею, яка пропускається MoSi_2 , у протифазі, тим самим гасячи одну одну. Таким чином, результуюча інтенсивність освітленості у резисті в областях між сусідніми елементами виявляєть-



ся меншою від його порога чутливості [21]. Їх часто використовують для створення контактних площадок та інших ізольованих елементів. Різні типи фазозсувних елементів типу фазові межі наведено на рис. 3.23.

Наприклад, для створення сучасного транзисторного вузла ІС застосовують різні елементи фазового зсуву, а саме два типи масок і два шари фоторезисту. Перший шар фоторезисту використовують для травлення з глибиною, яка забезпечує фазовий зсув 180° . За його допомогою при експонуванні утворюються вузькі лінії заслонів польових транзисторів. Друга маска — хромова — обмежує довжину цих ліній і створює інші елементи топології [7, 163, 164]. При використанні фазозсувних елементів виникають деякі складнощі:



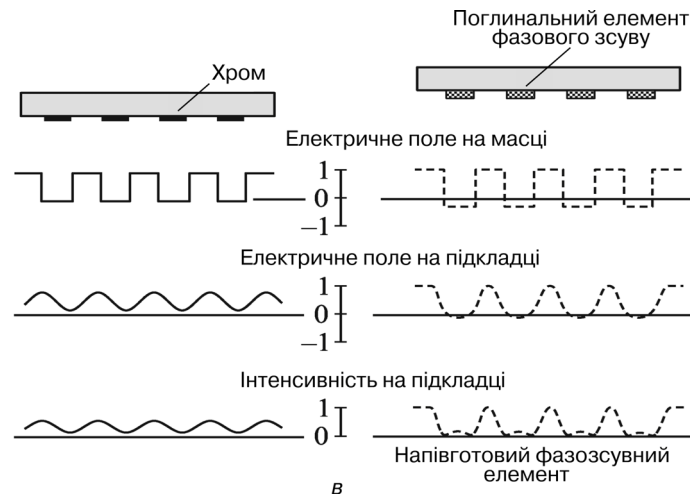


Рис. 3.23. Принцип дії фазозсувного елемента [7]: а — PNE; б — ALT; в — АТТ

1. Контроль та усунення дефектів, що утворюються на фазозсувних елементах, є нетехнологічними. Тому дуже складно виготовити бездефектний шаблон з фазозсувними елементами.
2. Дуже складним є контроль фази в областях зсуву фази.
3. Розсіяння світла на межі травленого кварцу зменшує пропускання світла в областях зсуву фази.
4. Мала часткова когерентність, на яку впливають аберації або дефекти лінз, призводить до деградації зображення на платівці.
5. На краях областей зсуву фази виникає конфлікт фаз. Щоб вирішити цю проблему необхідно застосовувати мультизсув фази або подвійне експонування.

Застосування фазозсувних шаблонів — це технологічне рішення для отримання елементів ВІС з розмірами, меншими від довжини хвилі експонувального випромінювання. Зараз PSM шаблони використовують для отримання структур з розмірами до 100 нм. Доведено, що за умови застосування PSM у сучасних установках експонування мінімальні розміри заслонів транзисторів можна зменшити до 25 нм. Можливість отримувати структури з розмірами, які дорівнюють 1/10 довжини хвилі експонувального випромінювання, дасть змогу виробляти високотехнологічні пристрої, використовуючи наявне літографічне обладнання протягом ще 3—5 років [21].

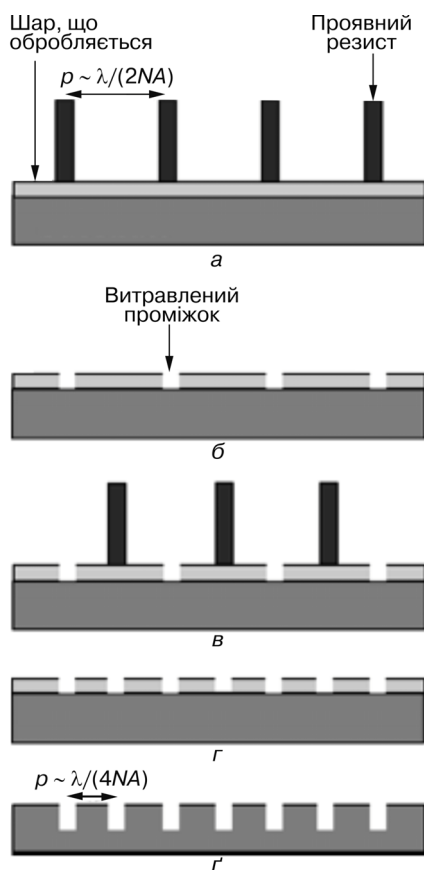


Рис. 3.24. Схема процесу патернування [25]: *а* — експонування і селективне травлення фоторезисту для формування періодичної структури; *б* — перенесення періодичної структури у додатковий шар; *в* — експонування і селективне травлення другого шару фоторезисту для формування періодичної структури; *г* — перенесення періодичної структури у додатковий шар; *г* — перенесення періодичної структури з подвоєною частотою у підкладку

Подвійним експонуванням і подвійним патернуванням можна суттєво зменшити критичні розміри елементів ІС [7, 12, 166, 167]. Суть подвійного експонування полягає у використанні двох фотошаблонів, що мають різні (доповнювальні один одного) рисунки, при експонуванні одного і того самого шару фоторезисту. Подвійне патернування — це радикальніший прийом. Він полягає у поєднанні двох взаємно доповнювальних мікрорисунків, які задаються парою погодже-

них фотошаблонів. При цьому фоторезист наноситься, експонується і проявляється двічі, утворюючи два вбудовані один в другий мікрорисунки. Схему процесу подвійного патернування наведено на рис. 3.24.

На рис. 3.24, *а* показано шар фоторезисту поверх маски на підкладці. Період патернування обмежений оптичними характеристиками, що визначаються зі співвідношення $\lambda/(2NA)$. Це не порушує будь-які оптичні обмеження. Цей метод використовується у виробництві ІС, коли довжина заслону транзистора менше за $1/2$ періоду структурування (50 нм заслону для 180 нм періоду в сучасних мікросхемах). На рис. 3.24, *б* фоторезистивна плівка виконує роль маски. На неї може бути нанесений інший шар фоторезисту, який потім експонується, травиться і т.п. (рис. 3.24, *в*).

Періоди розміщення елементів однакові. Для їх суміщення зображення зсунуті на $\lambda/(4NA)$.

Важливою різницею між довільною і періодичною структурами є те, що в останньому випадку контраст рисунка є універсальним для всього зразка. На відміну від цього довільне зображення варіюється уздовж всього зразка [25]. Альтернативою, яка дасть змогу скоротити кількість операцій у процесі подвійного патернування та підвищити продуктивність, є подвійне експонування. У такому разі два роздільних шари експонуються окремо, але потрібна лише одна операція травлення. У цьому процесі накладаються додаткові вимоги на матеріали для літографії, особливо на резисти, які повинні витримувати два експонування поспіль, зберігаючи свої характеристики (адгезію до підкладки, стійкість до травлення і т. п.). Подвійне експонування потребує проведення додаткових технологічних операцій на відміну від стандартного процесу літографії, але їх кількість менша ніж при подвійному патернуванні з травленням проміжного шару.

У обох методів — подвійне патернування з травленням проміжного шару і подвійне експонування з одним травленням — є свої переваги і недоліки. Перший метод є більш традиційним, дає змогу використовувати стандартні матеріали, однак при цьому помітно збільшується кількість операцій та знижується продуктивність. Другий — потребує застосування спеціальних резистів, але при цьому знижується загальна вартість технологічного процесу [21]. Такі технології стали можливі лише в результаті розробки і удосконалення нового класу фоторезистів високої роздільної здатності — так званих хімічно підсилених (chemically amplified) фоторезистів [7]. Одне з основних обмежень — неможливість точного поєднання двох шарів при подвійному патернуванні. Точність суміщення літографічних установок для подвійного патернування в два і більше разів перевищує точність установок для одиночного експонування.

Подвійне патернування зумовлює підвищення роздільної здатності літографії, однак потребує:

- додаткової обробки топології критичних шарів;
- збільшення загальної кількості операцій та вартості технологічного процесу;
- застосування спеціальних матеріалів літографії;
- розробки досконалішого обладнання для літографії [2,21].

Корекцією оптичної близькості усувають спотворення, що виникають на зображенні при експонуванні структур, розмір яких менший від граничного, та визначається роздільною здатністю

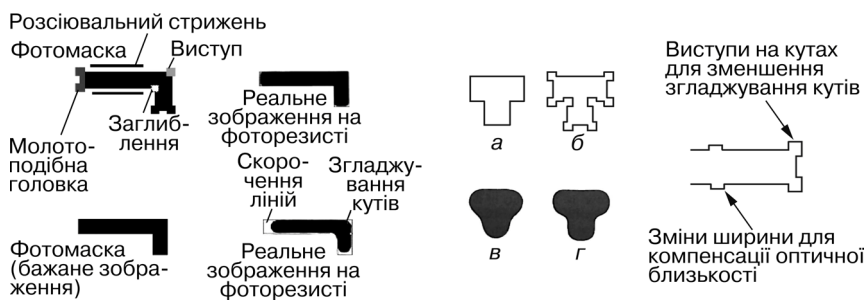


Рис. 3.25. Корекція оптичної близькості на прикладі Т-подібного і Г-подібного елементів інтегральних схем [7]



Рис. 3.26. Типи освітлення маски [21]

оптичної системи. Це, наприклад, звуження або недоекспонування вузької довгої лінії, укорочення та закруглення її кінців, запливання вузьких проміжків і гострих кутів та інше. Для усунення таких спотворень на фотошаблоні створюють компенсувальні елементи [7,12]. Один з типових випадків їх розміщення на прикладі Т-подібного і Г-подібного елементів інтегральних схем наведено на рис. 3.25.

Для зменшення закруглень і недопущення укорочення елементів зображення використовують додаткові елементи квадратної форми, розміщені на кутах, а також локальні зміни ширини ліній для усунення їх звуження. Ці елементи сприяють відтворенню необхідної структури мікрорисунка ІС, коли розміри елементів значно менші від релеєвських [7]. Їх введення суттєво ускладнює фотошаблон та збільшує вимоги до засобів його виготовлення. Однак спеціальними програмними засобами можна корегувати ефекти оптичної близькості та прогнозувати результат їх використання. Методи корекції ефектів оптичної близькості застосовують під час створення надвеликих ІС. Вони стали невід'ємною складовою технологічного процесу виготовлення ІС [7,12].

Один з важливих елементів фотолітографічного процесу — вибір оптимального освітлення маски. Застосовуючи *позасьове освітлення маски*, можна підвищити роздільну здатність і глибину фокуса проекційної системи за рахунок зміни форми дже-

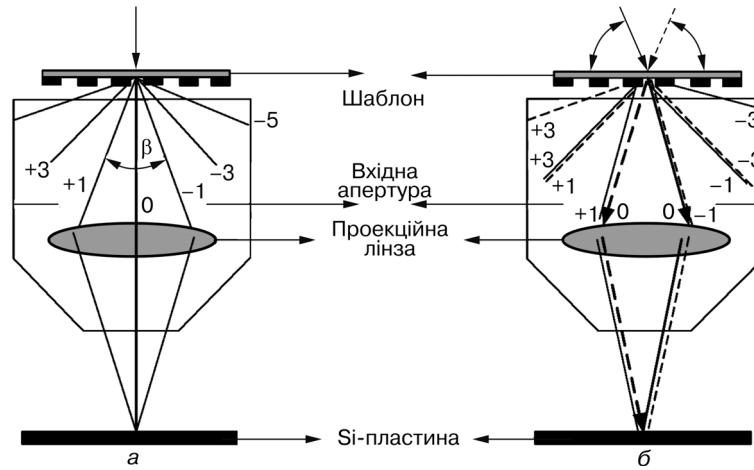


Рис. 3.27. Оптичні схеми освітлення маски [21]: *a* — нормальне освітлення маски; *б* — анулярне позаосьове освітлення

рела освітлення. На рис. 3.26 наведено найбільш поширені типи позаосьового освітлення.

Такі прийоми оптимального освітлення маски з розмірами елементів, меншими від дифракційної межі, застосовують для точнішого перенесення зображення на фоторезист [7,12,163,21]. Як показали результати досліджень [7,164], нормальне освітлення маски не сприяє точному перенесенню зображення маски. При збільшенні періоду дифракційної ґратки кут β (рис. 3.27, *a*) також збільшується, і менша кількість дифракційних порядків потрапляє у вхідну апертуру проекційної лінзи. Для отримання якісного зображення необхідно, щоб у вхідну апертуру потрапили 0-й і ± 1 -й дифракційні порядки. Інтерференція цих трьох променів за звичайного типу освітлення визначає повну інформацію про зображення. 0-й порядок містить інформацію про розподіл інтенсивності, а ± 1 -й порядки — інформацію про просторовий розподіл цієї інтенсивності. DOF проекційної системи також істотно залежить від значення різниці світлових шляхів променів 0- і ± 1 -го порядків (чим менша різниця світлових шляхів, тим більше DOF).

У разі анулярного освітлення (рис. 3.27, *б*) світлова хвиля падає на шаблон під кутом. Після дифракції положення 0-го порядку зміщується, і у вхідну апертуру потрапляють 0- і -1-й порядки падаючого під кутом справа потоку, а також 0- і +1-й — під кутом зліва. У цьому випадку спостерігається інтерференція

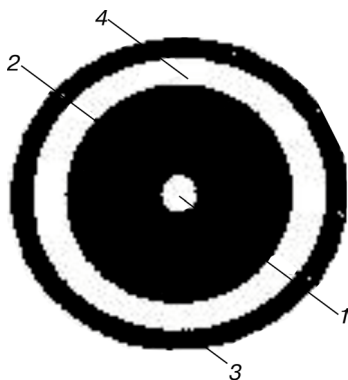


Рис. 3.28. Просторовий фільтр для зменшення діаметра сфокусованого лазерного променя [168]

двох променів: 0- і -1 -го або 0- і $+1$ -го порядків. Як наслідок, підвищується роздільна здатність (замість кута β отримуємо $\beta/2$) і глибина фокусування (світлові шляхи променів 0- і ± 1 -го порядків практично рівні).

У випадку анулярного освітлення до фокусувального об'єктиву потрапляє окрім променя 0-го порядку, також промінь 1-го порядку. Це призводить до формування зображення рисунка і збільшення глибини різкості. Зображення при цьому можна формувати об'єктивами з меншою числовою апертурою. Застосування імерсії та інших методів подолання дифракційної межі дало змогу досягти

істотного успіху в отриманні елементів ІС з розмірами, значно меншими від довжини хвилі лазерів, використовуваних у літографії.

Для зменшення діаметра сфокусованого лазерного променя, яким здійснюється контурнопроменеве експонування фоточутливих матеріалів (насамперед, фоторезистів), використовують фільтри, які розміщують у паралельному пучку перед фокусувальним об'єктивом. На рис. 3.28 як приклад наведено структуру кільцевого багатозонного фільтра. Фільтр складається з центрального прозорого круга 1, непрозорої кільцевої зони 2 і зовнішнього прозорого кільця 3. Діаметр центрального прозорого круга приблизно дорівнює діаметру фокусувального об'єктива, перед яким встановлено фільтр. Співвідношення між зовнішнім 4 та внутрішнім 3 діаметрами непрозорої ділянки фільтра становить від 2 до 1,82.

Використовуючи такий фільтр, можна зменшити діаметр сфокусованого променя на 3–4 % та підвищити щільність оптичного запису на 10–15 % [168].

Просторові фазові або амплітудні кільцеві структури із змінним кроком розташування кільцевих зон різної ширини можна ефективно використовувати для фокусування лазерного випромінювання. Планарні структури, які фокусують оптичне випромінювання, отримали назву *зонних платівок*. Фазові зонні платівки мають більшу ефективність фокусування (40 %), ніж амплітудні (10 %) пластинки [169].

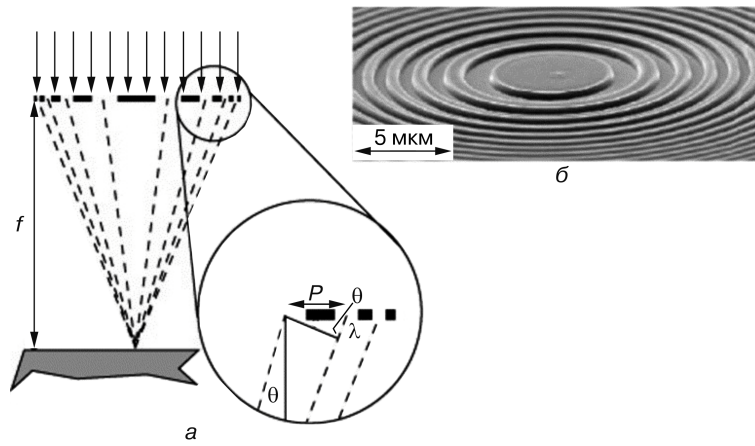


Рис. 3.29. Просторові фазові або амплітудні кільцеві структури зі змінним кроком розташування кільцевих зон різної ширини [169]: *a* — фокусування оптичного випромінювання зонною платівкою; *б* — СЕМ-зображення центральної зони фокусувальної зонної платівки

У співвідношенні, яке визначає роздільну здатність W_{\min} літографічної системи:

$$W_{\min} = K_1 \frac{\lambda}{NA}, \quad (3.8)$$

де λ — довжина хвилі; NA — числова апертура; K_1 — коефіцієнт для фокусувальних зонних платівок Френеля дорівнює 0,32. Для більшості літографічних систем $K_1 \geq 0,4$. Цей коефіцієнт визначається ступенем когерентності світла і методів реєстрації зображення [7, 169]. На рис. 3.29 наведено схему роботи такого фокусувального елемента.

Кільцеві зони можуть бути як прозорими з фіксованим фазовим зсувом, так і непрозорими, розміщеними між прозорими. На рис. 3.30

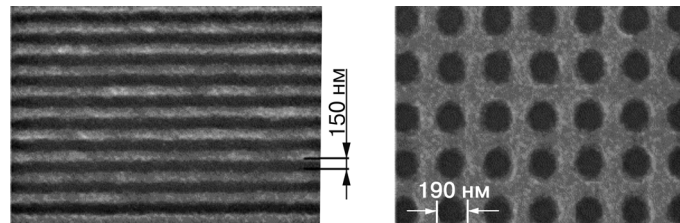


Рис. 3.30. Зображення на фоторезисті PFI-88, отримані кільцевими фокусувальними елементами [169]

подано зображення на фоторезисті PFI-88, отримані кільцевими фокусувальними елементами.

Таким чином, проаналізувавши методи підвищення роздільної здатності оптичної фотолітографії, з'ясували наступне: крім імерсійного запису, ефективними методами корекції зображення, що дають змогу при експонуванні одержувати елементи, розміри яких значно менші, ніж визначені дифракційною межею, є такі: 1) корекція оптичної близькості; 2) введення штучного фазового зсуву; 3) позаосьове освітлення. Ефективним методом створення нанорозмірних структур є також інтерференційна літографія. Особливої уваги варті інтерференційні методи формування 3D-зображень і створення рельєфних структур безпосередньо у процесі експонування.

МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ЗОНДОВИМИ СКАНУВАЛЬНИМИ МІКРОСКОПАМИ

Останнім часом значну увагу привертають прилади на основі нанорозмірних об'єктів, у тому числі квантових точок, ниток, одноелектронних транзисторів. Такі прилади характеризуються низкою унікальних властивостей, пов'язаних з квантуванням спектра електронів, можуть підсилювати і перетворювати дуже слабкі сигнали, мають малі розміри, вкрай низьке енергоспоживання і перспективні для наноелектроніки. Для виготовлення таких приладів необхідно створювати структури з критичними розмірами близько десятків нанометрів. Для вертикальних розмірів цю проблему успішно вирішують методами молекулярно-променевої і газофазної епітаксії. Однак при формуванні горизонтальних структур у планарній технології виникають істотні труднощі. Електронно-променева і рентгенівська літографія лише наближаються до створення приладів з такими розмірами. Тому суттєву увагу приділяють альтернативі — сканувальній зондовій літографії (СЗЛ). Використовуючи сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ), на поверхні матеріалу можна пересувати атоми і молекули, створюючи зображення. Крім того, за допомогою вістря зонда СТМ можна створювати заглиблення у резисті, які на наступному етапі технології можуть бути місцями осадження матеріалу. СЗЛ є недорогим, компактним і зручним інструментом отримання на поверхні зображення нанометрових розмірів [170, 171].

Можливість використання сканувальних зондових мікроскопів (СЗМ) для проведення маніпуляції атомами та нанорозмірної модифікації матеріалів було виявлено відразу після винайдення сканувального тунельного мікроскопа [5, 170]. У разі прикладення різниці потенціалів між зондом СЗМ і підкладкою поверхня остан-

ньої локально модифікується. Існує декілька основних механізмів модифікації поверхні досліджуваного зразка за допомогою зонда СЗМ: електричний, тепловий, механічний, хімічний, а також різні комбінації цих механізмів. Перевагами методу СЗЛ [5] є:

- відсутність масок, резистів, хімічного травлення;
- висока локальність взаємодії з поверхнею підкладки;
- відносна дешевизна устаткування.

Основний недолік СЗЛ на сьогодні — низька швидкість процесу літографії й обмежена через це область вирішуваних завдань. Зауважимо, що в області наноконтакту концентруються струми великої щільності, високих електричних полів і механічних тисків. Роздільна або спільна дія цих чинників активізує низьку фізико-хімічних явищ (локальне розігрівання, пластичну деформацію, поляризацію, польове випаровування, масоперенесення, електрохімічні реакції), які використовуються для наномодифікації матеріалів у різних режимах СЗЛ.

Різновид СЗЛ — метод динамічної силової літографії (ДСЛ). Під час ДСЛ відбувається механічний динамічний контакт (зіткнення) зонда із зразком, що призводить до пластичної деформації його поверхні. Зазвичай, за допомогою ДСЛ створюється нанорельєф на поверхні гомогенних матеріалів [5]. Сканувальні зонди можна використовувати як для електронної, так і для механічної модифікації резистивних плівок. При електронному впливі точковий зонд (зазвичай, це зонд атомного силового мікроскопа) є джерелом низькоенергетичних електронів. Як резисти використовують ті самі матеріали, що і для електронно-променевої літографії.

Для електронного профілювання резистів у атомному силовому мікроскопі зонд повинен ефективно інжектувати електрони. Тому на звичайні комерційні зонди, виготовлені з нітриду силіцію або покриті ним, наносять шар металу (наприклад, Au). При безконтактному режимі сканування на зонд подається негативна напруга 5—20 В. У процесі сканування ширину проміжку зонд—підкладка і потік електронів із зонда підтримують постійними. Таким чином на резистивній плівці завтовшки 60—70 нм можна створювати рисунки з розмірами елементів 30 нм і менше.

Використання низькоенергетичних електронів для експонування резистів виключає їх зворотне розсіювання від межі резист—підкладка і значно послаблює генерацію вторинних електронів. Ці два чинники суттєво поліпшують роздільну здатність зондового методу електронного експонування порівняно з традиційною високоенергетичною електронно-променевою літогра-

фією. Безконтактні зонди легко інтегруються у багатозондові головки, у яких висота розташування кожного зонда регулюється індивідуально, що є перспективним для нарощування продуктивності таких систем.

Зонд атомного силового мікроскопа, що працює у контактному режимі, можна використовувати як для механічної модифікації плівки резисту (з подальшим його проявленням і травленням, внаслідок чого утворюється маска), так і для безпосереднього видалення матеріалу (зазвичай металу) подряпуванням. При цьому зонд є точковим інструментом для прецизійного формування канавок у резистивній або металевій плівці на поверхні підкладки. Механічну обробку резисту можна проводити з високою точністю, однак при цьому не завжди вдається домогтися прийнятної якості стінок канавок [5].

4.1. МЕХАНІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ АТОМНО-СИЛОВИМ МІКРОСКОПОМ

Останнім часом інтенсивно розвивається один з напрямів сканувальної зондової мікроскопії — атомно-силова літографія. Цим методом за допомогою порівняно недорогого і доступного інструменту можна створювати рисунок на поверхні зразка, характерні розміри якого декілька десятків нанометрів [5, 170].

Атомно-силова літографія є статичною і динамічною. При роботі СЗМ у режимі динамічної силової літографії (ДСЛ) вістря зонда безпосередньо діє на поверхню зразка — так зване нанокарбування. З використанням ДСЛ модифікація поверхні відбувається за рахунок формування заглиблень на поверхні зразка. При цьому СЗМ працює у напівконтактному режимі сканування. Для проведення ДСЛ необхідно, щоб твердість матеріалу зонда була вищою за твердість зразка. При модифікації підкладки з ПММА (рис. 4.1, *a*) відбувається занурення зонда в об'єм зразка на глибину близько 100 нм (рис. 4.1, *б*).

Таким чином, щоб модифікація поверхонь різної твердості була якісною, необхідно застосовувати жорсткі зонди з мінімальним радіусом закруглення вістря, вибирати області сканування поверхні без істотних артефактів і з найменшими перепадами рельєфу по висоті, підготовлювати якісний шаблон, а також вибирати оптимальні параметри програми керування СЗМ.

Методи сканувальної зондової літографії можна використовувати для створення систем запису інформації. Один з найдос-

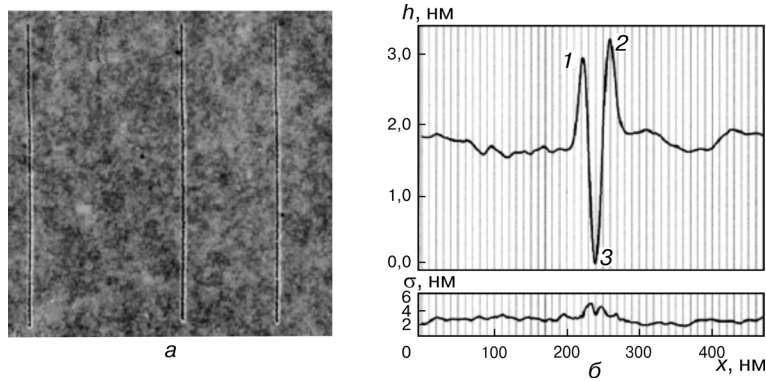


Рис. 4.1. Зображення на поверхні ПММА створене методом СЛЗ (а) та профіль записаної доріжки (б) [26]

лідженіших процесів запису даних методами СЗЛ — термомеханічний запис АСМ зондом [26, 171]. У цьому разі зонд, який нагрівається резистивно, записує дані під час сканування полімерної плівки. Під тиском нагрітого зонда матеріал полімерної плівки розм'якшується і розтікається, що забезпечує запис інформаційних одиниць. Технологію було започатковано групою фахівців компанії ІВМ (Цюріх) [26, 171]. На рис. 4.2 показано схематичне зображення кантилівера, що нагрівається, який використовують при термомеханічному записі. Його можна виготовити з легованого силіцію (у загостреного кінчика кантилівера високій електричний опір).

Як середовище для запису інформації зазвичай використовують плівки полікарбонату або поліметилметакрилату. Для розм'якшення полімера кінчик зонда нагрівають до температури $T \sim 400$ К. Запис можна здійснювати на SiO-підкладках, покритих шаром поліметилметакрилату (ПММА). На плівці ПММА, товщиною 40 нм, фахівці компанії ІВМ отримали біти розмірами від 10 до 50 нм. Тверда підкладка Si не дає можливість зонду заглиблюватися на глибину, більшу від товщини полімерної плівки, і сприяє швидкому відведенню теплоти від зони запису. Між плівкою ПММА і Si-підкладкою розміщується бар'єрний шар для запобігання пря-

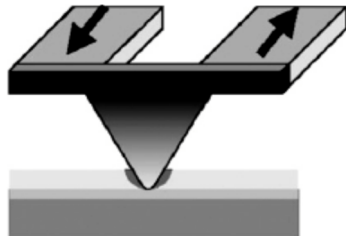


Рис. 4.2. Загальний вигляд зонда для термомеханічного запису [26]

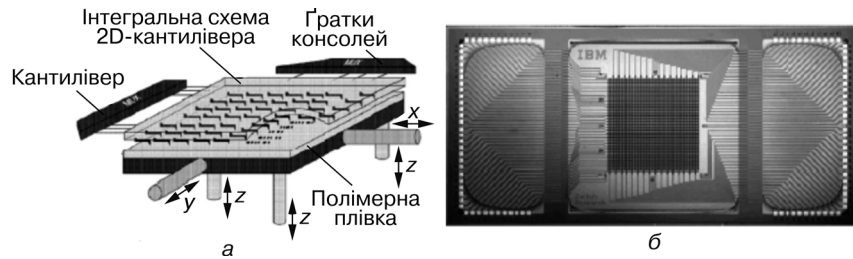


Рис. 4.3. Загальний вигляд установки (а) і матриці АСМ зондів для запису інформації (б) [26]

тому контакту зонда з підкладкою. На такій структурі були записані піти діаметром 40 нм з кроком 120 нм; щільність запису $\sim 0,62$ Гбіт/мм². Запис здійснювали електричними імпульсами тривалістю 2 мкс з періодом 50 мкс [26]. Термомеханічний запис є реверсивним: записані дані можуть бути стерті нагріванням підкладки. Біти малих розмірів (≤ 100 нм) можуть бути стерті нагріванням полімерної плівки до $T \sim 450$ К протягом декількох секунд у зоні площею сотні мікрон [26, 172]. У системі з одним кантилівером щільність запису становить 2,4 Гбіт/дм² (просторовий розмір одного біта — 8 нм) [173].

Реалізовані на початку 90-х років ХХ ст. швидкості термомеханічного запису відповідали мікросекундному діапазону, тоді як у системах магнітного запису швидкості реєстрації даних відповідали наносекундному діапазону. Для збільшення швидкості термомеханічного запису було запропоновано використовувати масив зондів 32×32. Такий масив дає змогу генерувати до 24 зон запису на площі 3×3 мм (ємність кожного масиву — 7 Гбіт). Досягнута щільність запису становила 0,78 Гбіт/мм². Швидкість запису і зчитування інформації при паралельному процесі цілком задовільна. На рис. 4.3 показано загальний вигляд матриці АСМ зондів для запису інформації.

За технологією мілліпед (Millipede) можна отримувати високі значення щільності запису [26, 172, 173]. Вважається можливим створення нанoeлектромеханічних запам'ятовувальних пристроїв терабітної ємності на базі багатозондових сканувальних пристроїв і регулярних реєструвальних середовищ з нанoeлементами [6, 171]. Інша гарна властивість СЗЛ — висока точність позиціонування (до 10 нм), що дає змогу в одному експерименті отримати зображення поверхні зразка, вибрати область, що цікавить, і потім модифікувати її. Таким чином можна створити контакти до окре-

мих квантових точок або наноострівців, «добудовувати» елементи, отримані методами оптичної або електронно-променевої літографії.

Найвражаючих успіхів було досягнуто в методі, що використовує комбінацію сканувального тунельного і атомно-силового мікроскопів. У цьому разі зонд утримується поблизу поверхні за допомогою атомно-силової взаємодії, а модифікація поверхні здійснюється струмом, що протікає між зондом і поверхнею. Це може бути або пряме анодне окислення зразка [160, 174–177], або експозиція електронного резисту [170, 171, 177]. Було досліджено процес анодного окислення гідрогенізованого силіцію [170, 178, 179], арсеніду галію [170], деяких металів [170, 171, 178, 180] залежно від прикладеної напруги, часу сканування, вологості довкілля. Показано, що для окислення зразків між зондом і зразком необхідно прикласти напругу 10 В. Отримано різні елементи з мінімальними розмірами ~10–20 нм, виготовлено квантові дроти і точки [170, 171, 181]. Створено прилади з нанометровими розмірами активних областей, у тому числі біполярний та польовий транзистори, одноелектронний транзистор (який працює за нормальної температури), елементи пам'яті на їх базі [170, 171, 178, 181].

В іншому варіанті цього методу струм, що протікає між зондом і зразком, було використано для локальної експозиції електронного резисту [170, 171]. Отримане зображення застосовано як маску для рідинного анізотропного травлення силіцію й арсеніду галію. При цьому було одержано яскраво виражені рельєфні зображення на поверхні монокристалів з мінімальними розмірами до 30 нм. Проте у цього методу є низка недоліків. Зокрема, його можна застосовувати лише для обмеженого класу зразків, у яких висока провідність, наприклад, для гідрогенізованого силіцію, сильнолегованих ($>10^{19}$ см⁻³) напівпровідників, деяких металів. Отримано рисунок у вигляді оксидного шару або експонованого резисту, де відношення висоти шару до його латеральних розмірів незначне. Його можна використовувати як маску лише для рідинного травлення.

У праці [170] запропоновано і реалізовано метод СЗЛ, використовуючи який можна створювати довільне зображення (у вигляді металевих або діелектричних ниток, точок, витравлених у зразку методом сухого травлення ямок або канавок) на поверхні різних зразків (слабко- і сильнолегованих напівпровідників, металів, діелектриків). Суть методу полягає у нанесенні двошарового тонкоплівкового покриття полімер–метал, непластичній деформації півки металу зондом атомно-силового мікроскопа

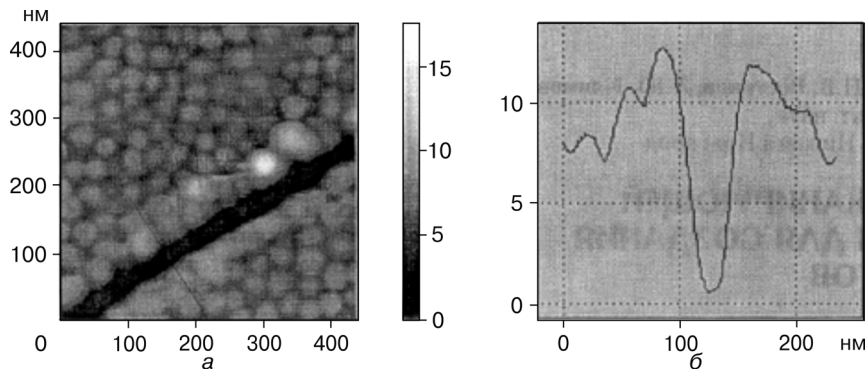


Рис. 4.4. Атомно-силове зображення модифікованої структури полімер—індій до плазмохімічного травлення (а) і його рельєф уздовж лінії (б) [170]

(механічна деформація) або нагрітим зондом ближньопольового оптичного мікроскопа (термічна деформація) та перенесенні зображення на поверхню зразка за допомогою плазмохімічного травлення полімера. У сформованій таким чином маски високе відношення її висоти до ширини зображення. За її допомогою можна наносити металічні чи діелектричні покриття і здійснювати сухе травлення зразка з подальшою вибуховою літографією. Для отримання тонкого шару полімера на зразку, поміщеному в центрифугу (3000—5000 об/хв), наносився розчин полікарбонату в хлороформі (~1 %). Товщина останнього, отримана після термічної обробки за температури 470 К протягом 10 хв, становила 50—100 нм залежно від швидкості обертання центрифуги. Тонкі шари (5—10 нм) металів (індію, стануму), що легко деформуються, наносили на поверхню плівки полікарбонату методом магнетронного розпилення на охолоджену підкладку ($T \sim 200$ К). Атомно-силове зображення поверхні отриманої структури показано на рис. 4.4. Шорсткість поверхні за вказаних режимів не перевищує 1 нм. Механічні властивості такої системи дають змогу проводити її непластичну деформацію зондом атомно-силового мікроскопа, який діє з силою 1—10 мкН, на глибину, що перевищує товщину плівки металу [170].

Рисунок з розмірами ~50 нм (див. рис. 4.4) було отримано контактним та тейпінговим способами. У контактному способі сила дії голки кантилівера на поверхню зразка підтримувалася постійною. Значення цієї сили менше від порога деформації покриття при позиціюванні зонда і перевищує поріг непластичної

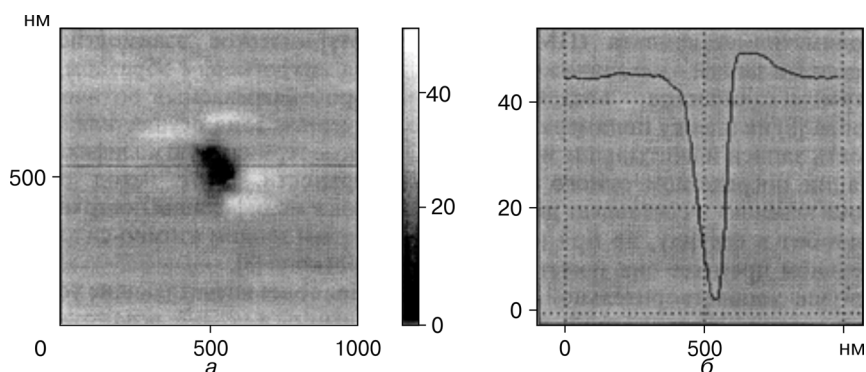


Рис. 4.5. Атомно-силове зображення модифікованої структури полімер-індій після плазмохімічного травлення (а) та його рельєф уздовж лінії (б) [170]

деформації покриття в тих точках, де створюється зображення. У тейпінговому способі кантилівер коливається на резонансній частоті. При цьому значну частину періоду коливань голка кантилівера не торкається поверхні зразка, і тільки при дотику кантилівер втрачає надлишок накопиченої енергії. При позиціюванні зонда амплітуда коливань підтримується постійною. Це забезпечує слабку недеформуючу дію на поверхню. У тих областях, де створюється зображення, зонд переміщується у бік поверхні, що призводить до деформації покриття. Тейпінговий спосіб є перспективнішим, ніж контактний, оскільки при його реалізації вдається використати кантилівери зі значно жорсткішою балкою, а отже, переміщення зонда в бік поверхні для непластичної деформації покриття значно менше, ніж у разі кантиліверів, які використовуються в контактному способі. Це супроводжується збільшенням точності позиціювання. Потім структура травиться в окисненій плазмі для перенесення зображення на поверхню зразка зі збереженням областей, що не деформуються зондом. АСМ-зображення такої структури (у цьому випадку воно має вигляд ямки) показано на рис. 4.5.

На вигляд рельєфу (див. рис. 4.5, б) впливає форма зонда АСМ. Зокрема, за допомогою зонда АСМ, який має форму піраміди, не можна точно виміряти форму вузьких глибоких ямок. У цьому разі рельєф має бути ширший в нижній частині.

На рис. 4.6 для візуалізації можливостей СЗЛ наведено зображення наноконтактів з ванадію на поверхні арсеніду галію.

За допомогою атомно-силового мікроскопа із застосуванням електропровідних кантиліверів в [170] були виміряні вольт-ампер-

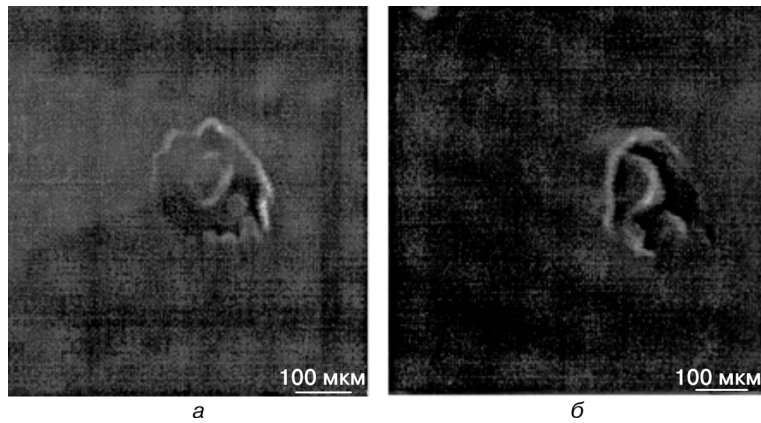


Рис. 4.6. Зображення металічного наноконтакту на Si-поверхні, отриманого методом СЛЗ [170]: *a* — нормально до поверхні; *б* — під кутом 35° до поверхні

ні характеристики (ВАХ). Використовували силіцієві кантилвери, покриті шаром електропровідного карбиду вольфраму. ВАХ мають вигляд, характерний для бар'єрного контакту метал—напівпровідник.

Методом СЗЛ можна виготовляти різні наноеlementи на поверхні довільних зразків з характерними розмірами ~50 нм. Його можна застосувати під час розробки і створення нових електронних приладів з нанометровими розмірами активних областей і при дослідженні електронних властивостей напівпровідникових нанооб'єктів.

Один із варіантів СЗЛ — метод термохімічної нанолітографії (Thermochemical nanolithography — TCNL), в якому літографічні зображення можна наносити у повітряному і, навіть, рідкому середовищі. Роль голки виконує силіцієвий зонд АСМ, який, розігріваючись до необхідної температури, проходить по поверхні тонкої полімерної плівки. Тепло від зонда спричинює хімічну реакцію і змінює хімічні властивості плівки таким чином, щоб прокреслена ним доріжка перетворювалася з гідрофобної на гідрофільну. Після цього на доріжку можна прикріпити іони металів або інші хімічні речовини. Зручність методу полягає у високій швидкості нанесення доріжок за допомогою зонда мікроскопа (кілька міліметрів за секунду), що на порядки перевищує сучасну нанолітографію глибокого пера (Dip-pen nanolithography — ДПН), швидкість нанесення доріжок в якій дорівнює 0,1 мкм/с. Гранич-

на роздільна здатність термохімічної нанолітографії (TCNL) ~ 12 нм. Зонд в TCNL швидко розігрівається до $T \sim 1270$ К. При цьому він так само швидко охолоджується. Кількість циклів нагрівання/охолодження може доходити до 10^6 разів за секунду. Така швидкість методу досягається за рахунок того, що перо не формує доріжки з додаткового матеріалу, а вони наносяться пізніше з рідкого розчину. Було розроблено спеціальний полімер, на який зображення наноситься методом термохімічної нанолітографії [26].

4.2. ПОЛЬОВЕ ВИПАРОВУВАННЯ

Під час структуризації поверхні методом польового випаровування відбувається іонізація поверхневих атомів і подальше їх випаровування за рахунок електричного поля великої напруженості [180, 182]. Процес польового випаровування вперше було виконано за допомогою СТМ. При цьому випаровування матеріалу відбувалося із зонда на поверхню підкладки. Природа матеріалу зонда СТМ істотно впливає на кінетику процесу випаровування. Au-зонди СТМ набули більшого застосування, ніж зонди з вольфраму і сплаву Pt-Ir, оскільки в аурому нижче порогове значення енергії польового випаровування і воно не схильне до окислення. В [183] доведено, що випаровування атомів Au із зонда на зразок відбувається при негативному зміщенні на зонді.

У [184, 185] наведено результати дослідження процесу формування нанорозмірних структур шириною ~ 10 нм методом польового випаровування атомів Au-зонда на As-підкладку. Формування наноструктур відбувалося при прикладанні до зонда негативних імпульсів напруги амплітудою 4 В і тривалістю 100 нс за рахунок електричного поля напруженістю близько 4 В/нм. У праці [185] наведено результати формування канавок і горбків на поверхні Au-підкладки при прикладанні негативних і позитивних імпульсів напруги до підкладки і використанні зонда із сплаву Pt-Ir. У [186] наведені результати формування наноструктур у вигляді горбків шириною від 5 до 20 нм за рахунок осадження матеріалу зонда СТМ на поверхню Si.

Для модифікації поверхні підкладки методом польового випаровування також можна застосовувати вольфрамові зонди з металічним покриттям. При прикладанні негативних імпульсів напруги до зондів з Au- або Al-покриттям було виявлено збільшення розмірів нанорозмірних структур у вигляді точок [187].

АСМ можна використовувати також для формування наноструктур методом польового випаровування. На поверхні плівки SiO_2 , нанесеної на Si-підкладку, при прикладанні до зонда із Au-покриттям імпульсів напруги амплітудою 30 В були сформовані наноструктури шириною ~ 100 нм і висотою 2–10 нм [188]. При товщині плівки SiO_2 до 1 нм і використанні меншої напруги (~ 2 В) були отримані наноструктури з Au діаметром 10 нм [180, 189].

4.3. НАНОЛІТОГРАФІЯ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕННЯ

Локальне анодне окислення (ЛАО) є потужним і багатофункціональним методом для формування нанорозмірних пристроїв за допомогою АСМ. Методом ЛАО були сформовані діелектричні бар'єри, резистивні маски для селективного травлення, а також шаблони різної форми, комбінуючи які можна формувати різні електронні і механічні елементи наноелектроніки. До таких елементів належать нанопровідники, напівпровідникові наноструктури з квантоворозмірними ефектами (на базі двовимірного електронного газу), запам'ятовувальні пристрої з високою щільністю запису інформації, одноелектронні транзистори, квантові точки і т.п. [170, 178, 181, 190].

У методі ЛАО зонд АСМ підводиться до поверхні провідникового зразка. В умовах вологого середовища під час подачі імпульсів напруги між зондом і зразком відбувається електрохімічна реакція, в результаті протікання якої на поверхні підкладки відбувається формування оксидних нанорозмірних структур (ОНС).

Набутий досвід дає змогу провести деякі аналогії між локальним анодним окисленням і добре відомим анодним окисленням в електроліті. Зонд АСМ використовується як катод, а утворений між зондом і зразком водяний меніск — як електролітична комірка. Строга локалізація ліній електричного поля на вістрі зонда за наявності кисню створює умови для формування ОНС. Можливості методу ЛАО зі створення нанорозмірних структур демонструють наведені на рис. 4.7 зображення.

Основна відмінність зондової нанолітографії методом ЛАО від інших методів модифікації, заснованих на використанні СЗМ, — те, що процеси відображення топології при модифікації поверхні зразка відбуваються незалежно один від одного. Сили відштовхування використовуються для відображення рельєфу по-

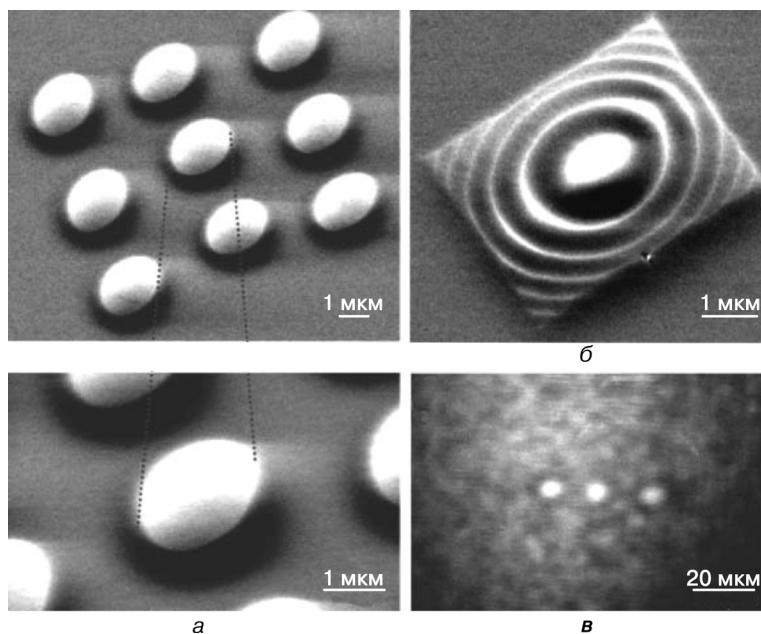


Рис. 4.7. Зображення Si-мікролінз, отриманих методом ЛАО [191]: *a* — ґратка з 9 мікролінз; *б* — кругова Si-мікролінза; *в* — оптичне зображення у фокальній площині ґратки лінз (1×3) діаметром 8 мм

верхні під час подачі імпульсів напруги зонд—підкладка, що зумовлює локальне окислення поверхні. Іншою особливістю методу ЛАО є можливість контролю у реальному часі електричних і топологічних параметрів нанорозмірних структур під час їх формування. Метод ЛАО ефективніший за методи електронно-променевої літографії, оскільки не потребує високоточних операцій суміщення, травлення, експонування та ін. У праці [180] було показано можливість модифікації гідрогенізованої Si-поверхні за допомогою СТМ, який працює в атмосфері вологого повітря. В [180, 192] для проведення ЛАО застосовувався динамічний режим АСМ, за допомогою якого були сформовані ОНС з високою відтворюваністю і роздільною здатністю. Селективне окислення Н—Si-зв'язків (дифузійних шарів) було здійснене у надвисокому вакуумі [174, 180].

Доведено [176, 180], що на кінетику процесу ЛАО впливають товщина і хімічний склад плівки адсорбенту, відносна вологість середовища у технологічній камері, тривалість імпульсів напруги, що

прикладається до зонда та напруженість електричного поля, яка залежить від амплітуди імпульсу напруги і відстані зонд—підкладка.

Формування ОНС методом ЛАО було виконано на Si (111), полікристалічному танталі [177, 194], сполуках III—V груп напівпровідників [180, 182], плівках титану [180, 195], алюмінію [180, 196], молібдену, нітриду силіцію [180, 194], ПММА-резисті, поверхні напівпровідникових гетероструктур та карбонових плівок [171, 180].

4.4. Dip-pen ЛІТОГРАФІЯ

Використання сканувального зонда АСМ для локального нанесення плівок молекулярної товщини знайшло оригінальне застосування при створенні літографічних зображень з нанометровими розмірами елементів. Метод Dip-pen літографії (перова нанолітографія ДПН) було розроблено групою дослідників під керівництвом С.А. Міркіна [197—200]. Одну з можливих схем реалізації цього методу наведено на рис. 4.8.

При проведенні Dip-pen нанолітографії відбувається осадження (за рахунок дифузії адсорбованих на поверхні зонда СТМ) молекул так званого чорнила (ink) на локальну ділянку поверхні підкладки. Основні процеси, які спричиняють осадження органічних молекул із зонда на поверхню зразка, досі точно не визначені. Є припущення, що процес дифузії відбувається за рахунок водяного меніска, який формується між зондом і поверхнею при проведенні ДПН за умов контрольованої відносної вологості [56, 201]. Локальне нанесення плівок молекулярної товщини може здійснюватися на підкладках із аурому, силіцію, оксиду силіцію, силікатного скла або кварцу. Для формування рисунка використовують рідке чорнило на основі води. У ньому розчиняють молекули речовини, які необхідно осадити на підкладку. Зонд занурюють у чорнильницю, забезпечуючи тим са-

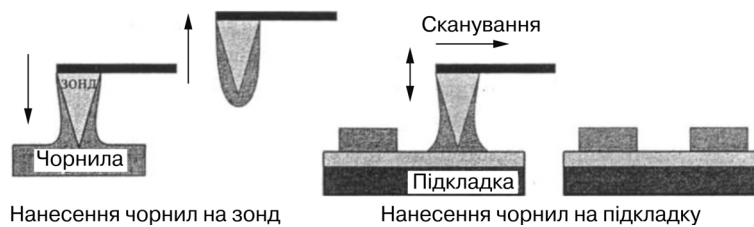


Рис. 4.8. Формування рисунка методом перової нанолітографії [201]

ним нанесення необхідної кількості чорнила на його вістря. Потім зонд наближають до поверхні підкладки і сканують її у комбінованому режимі — з контактом (через меніск) і без контакту з підкладкою. Меніск є джерелом молекул та середовищем для їх транспорту. Молекули осідають лише на тих ділянках, де чорнило через меніск контактує з підкладкою. На створення меніска впливають вологість навколишнього середовища і характер взаємодії води з поверхнею підкладки (гідрофільна або гідрофобна). Швидкість сканування визначає кількість молекул, яка переноситься з вістря зонда на підкладку. Оскільки транспорт молекул в чорнилі контролюється переважно їх дифузиею, то кількість осаджених молекул пропорційна $t^{1/2}$ (t — час контакту зонда з підкладкою).

Ефективність такого нанолітографічного методу залежить від здатності осаджених молекул формувати самоорганізовані моношари. Як ДПН-чорнила застосовують тіоли, органосілани, протеїни, ДНК, барвники, дендримери, золі та ін. З усіх перевічених сполук цю вимогу задовольняють 1,6-меркапто-гексадеканова кислота та октан тіол [180]. Найкращі результати отримано у разі нанесення на підкладку Au-плівки нанометрової товщини з попередньо сформованим на ній рисунком та подальшого використання цієї плівки як маски для глибшого профілювання. За допомогою цього методу можна сформувати поверхневі структури з характерними розмірами аж до 10 нм. Для деяких специфічних завдань для отримання нанорозмірного рисунка на тонкому Au-шарі використовують так званий метод змоченого пера. Якщо кінчик вістря зонда СТМ вкрити тонкою плівкою молекул тіолу, який не розчиняється у воді, але добре взаємодіє з поверхнею Au, а між кінчиком зонда СТМ і поверхнею Au помістити краплю води, то тіол буде мігрувати з вістря зонда на поверхню Au. Таким чином, можна «писати» молекулами тіолу на аурумі, створюючи необхідний нанорозмірний рисунок.

У [202] було показано ДПН структуризацію моношарів октантіолу, що самозбираються, на поверхні Au-підкладки. За допомогою методу ДПН можуть бути структуровані деякі типи протеїнів, а також молекули ДНК. У [203] на поверхні Au-підкладки були сформовані структури ДНК, в які потім були гібридизовані функціональні Au-наночастки. Також осадженням за допомогою ДПН були сформовані тіолові та протеїнові структури на підготовленій поверхні скла. Мінімальний розмір структури, отриманої методом ДПН, близько 15 нм для чорнила з тіолу, осадже-

4.4. Dip-реп літографія

Таблиця 4.1. Інформація про використані для формування наноструктур ДПН-чорнила

Чорнило	Підкладка	Примітка
Тіол	Au	Роздільна здатність: 15 нм на монокристалах; <50 нм на полікристалічних поверхнях. Отримано наноструктури
Ферацен	Au	Гранульовані структури на оксидах
Сілазан	SiO _x	Реалізовано прямий запис
Протеїн	Au, SiO _x	Структури, чутливі до вологості
ДНК	Au, SiO _x	
Люмінесцентні барвники	SiO _x	Гранульовані люмінесцентні структури
Полімери	SiO _x	Осадження полімерів контролювалось методами спектроскопії
Колоїдні частинки	SiO _x	Гранульоване осадження
Солі металів	Si, Ge	Електрохімічне осадження
Алкоксілан	SiO _x	Контроль вологості
ROMP-матеріали	SiO _x	Полімерні ґратки

ного на поверхню Au-підкладки [191]. В табл. 4.1 подано дані стосовно ДПН чорнил, з яких формувалися наноструктури на різних підкладках [204].

На рис. 4.9 наведено АСМ-зображення масиву наноструктур протеїну, сформованого методом ДПН, яке показує можливість використання ДПН для дослідження і контролю процесів структуризації біологічних матеріалів.

Для зондової ДПН-нанолітографії притаманна низка обмежень:

- при формуванні наноструктур відбувається забруднення поверхні підкладки внаслідок великої кількості чорнила на зонді;
- слабкий контроль швидкості осадження адсорбованих молекул із зонда на підкладку.

Наведені на рис. 4.10 зображення відображають можливість методу ДПН-літографії [204].

Для локального нанесення плівок молекулярної товщини можна використовувати декілька тисяч пер, якими керують незалежно. Це дає можливість створювати складні структури на поверхні підкладок. Запропоновано низку модифікацій

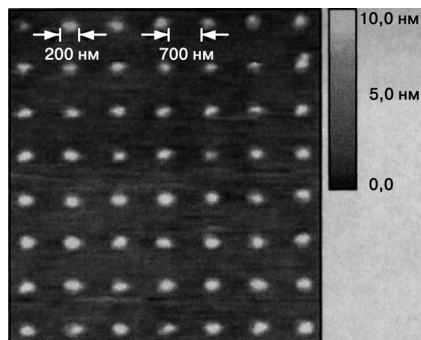


Рис. 4.9. АСМ-зображення протеїнів, структурованих методом ДПН [191]

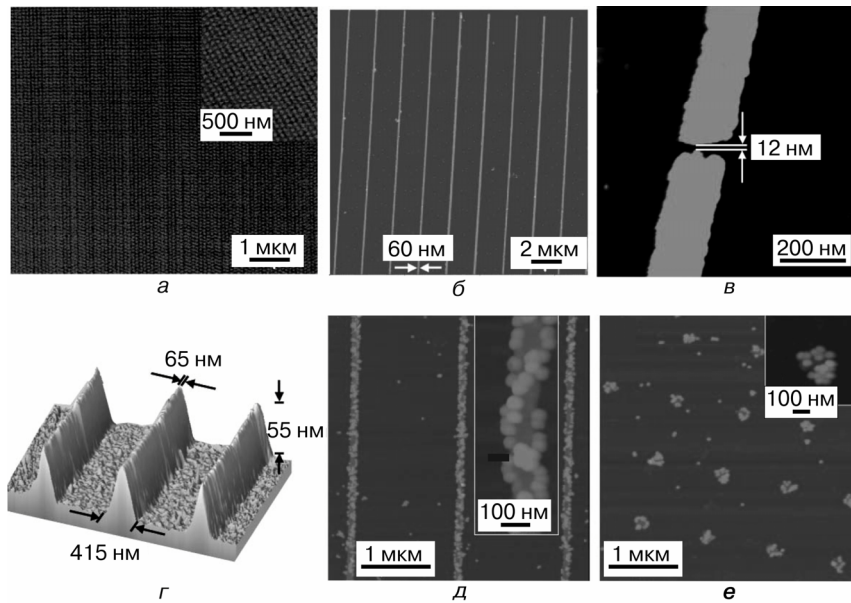


Рис. 4.10. Зображення структур, отриманих методом ДПН [204]: *a* – SEM-зображення 45 нм наночок; *б* – АСМ-зображення 60 нм Au-наноліній; *в* – 12 нм проміжок на Si-поверхні; *г* – 3D-структури на Si-поверхні; *д* – АСМ-зображення ДНК-ліній; *е* – АСМ-зображення ДНК-точок

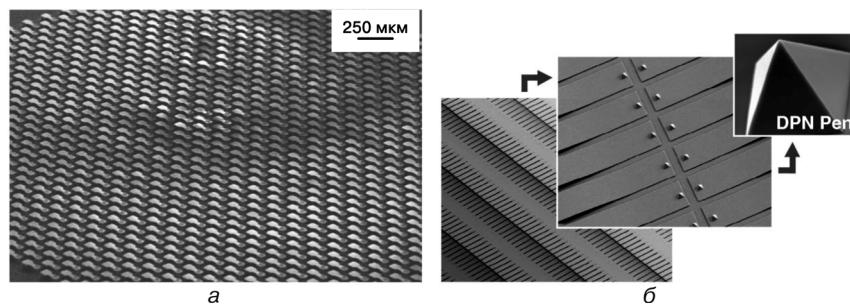


Рис. 4.11. Зображення ґратки зондів для ДПН літографії (*a*) та зображення окремого зонда й елементів його кріплення (*б*) [204]

ДПН. Одна з них, Polymer-реп літографія, використовує ґратку з десятків тисяч зондів на шарі з еластомеру, закріпленого на скляній підкладці [204, 205]. Зображення ґратки зондів для ДПН наведено на рис. 4.11.

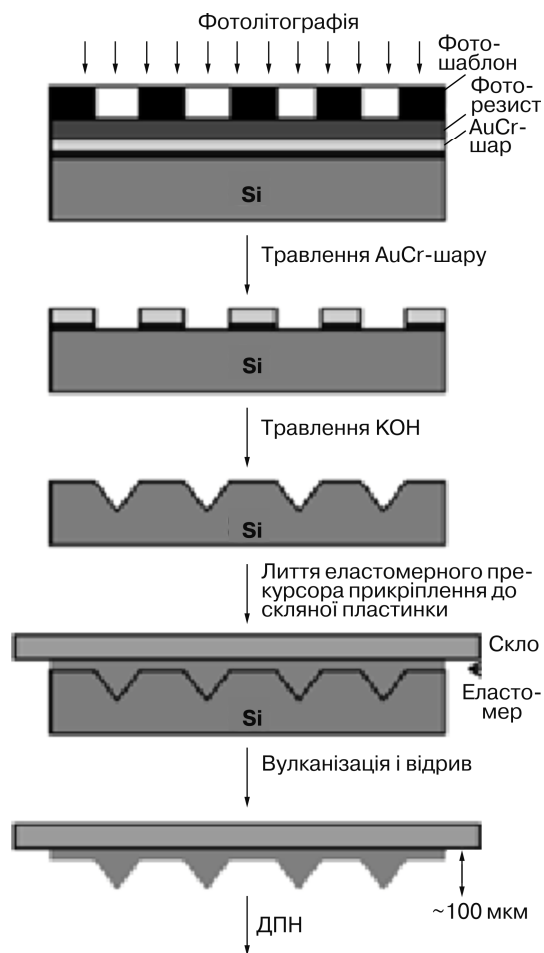


Рис. 4.12. Схема технологічного процесу виготовлення ґратки зондів [206]

Схема технологічного процесу виготовлення ґратки зондів наведена на рис. 4.12 [206].

За допомогою методу ДПН можна досягти значної гнучкості при виробництві наноструктур. Його можна застосовувати у мікроелектроніці при масовому виробництві чіпів, біології та фармацевції. Одне з альтернативних застосувань методу перової нанолітографії — дослідження вірусної природи онкологічних захворювань [26].

Розробки тунельного і атомно-силового мікроскопів та інших нанозондових приладів створили умови для здійснення маніпу-

лювання окремими наночастинками та атомами, побудови з них упорядкованих молекулярних структур. Ці методи дослідження дають можливість отримати різнобічну і найдетальнішу інформацію про нанооб'єкти. Типова роздільна здатність нанозондових методів становить 30–50 нм. Однак такі методи реалізації процесів атомарної точності за своєю суттю є індивідуальними. Це обмежує їх практичне використання у промисловому виробництві. Основний недолік цієї групи методів — низька продуктивність роботи одного зонда. Для збільшення швидкості експонування слід використовувати багатозондові пристрої з незалежним керуванням кожним зондом. Для забезпечення прийнятної продуктивності кількість інтегрованих в одній головці зондів має становити 10^4 – 10^6 . Положення кожного зонда відносно поверхні підкладки має задаватися індивідуально. Незважаючи на практичні складнощі формування рисунка нанорозмірних елементів інтегральних мікросхем із використанням сканувальних зондів, цей метод розглядається як найперспективніший напрям для організації масового виробництва. Зауважимо, що відомі нанолітографічні методи забезпечують роздільну здатність у межах 10–100 нм. Цього цілком достатньо для виготовлення більшості наноелектронних приладів. Однак для відповідності рівню вимог промислового виробництва продуктивність методів потрібно підвищити [2, 18–20].

БЛИЖНЬОПОЛЬОВА ОПТИЧНА НАНОЛІТОГРАФІЯ

Методи сканувальної ближньопольової мікроскопії (СБОМ) дають змогу вирішити проблему підвищення роздільної здатності оптичних літографічних систем. Мікроскопія ближнього поля — одна із складових сучасної оптики, яка найбільш швидко розвивається. Унаслідок застосування технологій, розроблених у скануючій ближньопольовій мікроскопії, можна досягти роздільної здатності в десятки і навіть соті частки довжини хвилі. Ближньопольова мікроскопія набула застосування в спектроскопії наноб'єктів, нанотехнології, хімії та біотехнологіях.

5.1. ЗОНДИ БЛИЖНЬОПОЛЬОВИХ МІКРОСКОПІВ

У першій половині ХХ ст. було висунуто ідею проведення оптичних вимірювань у ближній зоні [207—209]. Запропоновано зробити невеликий отвір у непрозорому екрані і через нього опромінювати досліджуваний об'єкт. За умови, коли отвір набагато менший за довжину хвилі світла і екран знаходиться на відстані, набагато меншій за довжину хвилі, зразок буде освітлений пучком світла, поперечні розміри якого приблизно дорівнюють діаметру отвору. Відповідно можна отримати роздільну здатність, що значно перевищує дифракційну межу. Однак на той час не було можливості технологічно реалізувати запропоновану ідею. Лише через 50 років (1972 р.) опроміненням оптичної ґратки мікрохвильовим випромінюванням ($\lambda = 3$ см) через субхвильову апертуру було досягнуто роздільної здатності, що в 60 раз перевищує довжину хвилі [210]. Але одержати такий самий результат в оптичному діапазоні набагато важче, оскільки необхідно створити нанорозмірний отвір у товстому шарі металу і контролювати

ти відстань до зразка з такою самою точністю. Перші результати в оптичному діапазоні отримані в 1980 р. [211, 212].

Основним елементом СБОМ є оптичний зонд (рис. 5.1). Він складається з покритого непрозорою металічною плівкою діелектричного конусоподібного тіла з субхвильовим отвором на його вершині. Світловий пучок через основу конуса надходить у зонд і направляється до його вершини. Досягши вершини він частково проникає через отвір, утворюючи із зовнішнього боку світлову пляму, діаметр якої приблизно дорівнює діаметру отвору. Для створення образу об'єкта зонд повинен просканувати його. Світлова пляма швидко розширюється при віддаленні від апертури, а інтенсивність світла в ній швидко зменшується. Тому для збереження високої роздільної здатності при скануванні відстань до поверхні об'єкта повинна бути меншою за розмір отвору.

Значне збільшення роздільної здатності у СБОМ досягається за рахунок значного погіршення низки параметрів мікроскопа. Один з основних параметрів ближньопольової мікроскопії — значення світлової енергії, випроміненої (переданої у дальню зону) з вершини конуса. Ефективність передачі енергії із зонда в дальнє поле характеризується коефіцієнтом передачі за дальнім полем, який визначається як відношення потужності лазерного пучка, що надходить у зонд через його основу, до потужності випроміненого пучка з вершини зонда. При збільшенні роздільної здатності, тобто при зменшенні діаметра отвору, оптична ефективність (коефіцієнт передачі за дальнім полем) спадає за законом $(a/\lambda)^6$ (a — діаметр апертури; λ — довжина хвилі) [214, 215]. Основна причина малої оптичної ефективності — екранування отвору непрозорим екраном. Оскільки засвічування поверхні відбувається у безпосередній близькості від вершини зонда, то у цьому випадку важлива не випромінена енергія, а інтенсивність електричного поля світлової хвилі. Ефективність передачі поля до вершини зонда визначається коефіцієнтом підсилення за інтенсивністю, який визначається формулою [213]:

$$k_I = I_{vz} / I_0 = |E_{vz}|^2 / |E_0|^2, \quad (5.1)$$

де I_{vz} , E_{vz} , I_0 , E_0 — інтенсивність і напруженість електричного поля в основі зонда та в отворі на вершині зонда.

Як показали дослідження [216], електричне поле в апертурі нанорозмірного зонда стрімко спадає зі зменшенням діаметра апертури за таким самим законом, як і коефіцієнт передачі за

дальнім полем:

$$k_f = (a/\lambda)^6. \quad (5.2)$$

Недоліками є відносно мала глибина фокуса отриманого зображення, яка становить кілька десятків відсотків отриманої роздільної здатності, а також швидке зменшення інтенсивності при віддаленні від площини апертури зонда, а значить, і ближньопольової взаємодії. Ще один недолік — необхідність створення швидкокодійної системи контролю відстані між зондом та зразком [213]. Ці недоліки обмежують застосування ближньопольових методів головним чином використанням у наукових лабораторіях і під час проведення операцій контролю наноструктур.

Найчастіше зонд ближньопольового мікроскопа виготовляють з оптоволокна. Кінчик оптоволокна розігрівається та витягується, що дає змогу отримати конічну форму зонда. Таку саму форму можна одержати хімічним травленням [213]. Кут конуса зонда дорівнює $\sim 20^\circ$, а діаметр вихідного отвору конуса — ~ 50 нм. Коефіцієнт пропускання за дальнім полем зонда, створеного із застосуванням хімічного травлення, значно перебільшує коефіцієнт пропускання зонда, створеного тепловим витягуванням. Його значення становить 10^{-5} – 10^{-4} [217]. Для зменшення втрат на пропускання світла і створення непрозорого екрана поверхню конуса найчастіше покривають алюмінієвою плівкою. На останній стадії виготовлення зонда на його вершині у металічному покритті робиться нанорозмірний отвір. При роботі вістря зонда розміщується на відстані, що дорівнює радіусу отвору або меншій (~ 20 нм над поверхнею). При такій конфігурації сканована поверхня знаходиться у ближній зоні. Просторова роздільна здатність такого мікроскопа не перевищує 50 нм [218]. Оптичну схему СБОМ, що працює в освітлювальному режимі, наведено на рис. 5.1. Зауважимо, що в даному режимі сигнал детектується за дальнім полем, тобто у цьому ви-

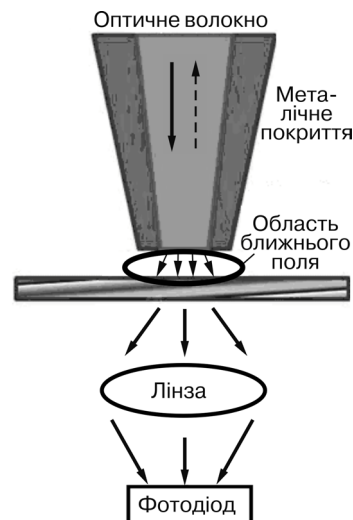


Рис. 5.1. Схема апертурного ближньопольового сканувального мікроскопа в освітлювальному режимі (стрілки вказують напрямки світлових променів)

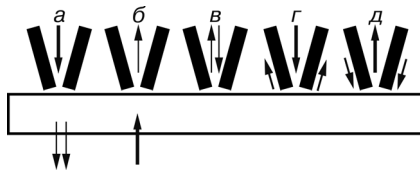


Рис. 5.2. Оптичні схеми режимів роботи СБОМ: *a* — освітлювальний, *б* — збиральний; *в* — освітлювально-збиральний, *г* — відбивальний, *д* — відбивально-збиральний (стрілками показані падаючі та відбиті пучки світла)

лише для високоефективних близньопольових зондів. Тільки у цьому випадку на фоні відбитого від непрозорого екрана лазерного променя можна виділити корисний сигнал.

При виготовленні зонда перевага надається хімічному травленню оскільки це дає змогу отримати більший кут сходження конуса, що в свою чергу збільшує оптичну ефективність. Крім того, хімічне травлення не руйнує структуру оптоволоконна. Унаслідок цього можна локалізувати світловий пучок у ядрі оптоволоконна. Він починає взаємодіяти з металічною плівкою тільки тоді, коли діаметр оптоволоконна звужується до розмірів його ядра. При цьому більша частина енергії оптоволоконної моди ефективніше зв'язується з плазмонною модою металізованого круглого хвилеводу, яка переважно і передає енергію світлового пучка до отвору на вершині зонда. Він є дуже малим джерелом світла. Скануючи ним вздовж поверхні зразка можна засвічувати різні нанорозмірні ділянки фоторезисту [217].

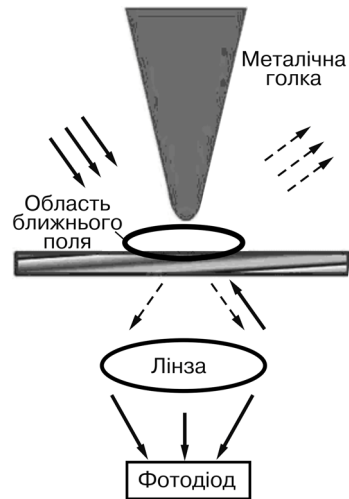
У стандартному близньопольовому мікроскопі використовують металізовані діелектричні хвилеводи, що звужуються. У таких хвилеводах при звуженні їх діаметрів до розмірів, істотно менших, ніж довжина хвилі, відбувається повне внутрішнє відбиття від критичної точки, що знаходиться в області звуження. Тому інтенсивність поля у цій області експоненціально спадає. Це разом з екрануванням отвору металічним покриттям, призводить до зменшення інтенсивності поля на отворі у $\sim 10^4$ — 10^6 раз [217].

Для збільшення оптичної ефективності був розроблений безапертурний метод близньопольової мікроскопії (рис. 5.3). Він базується на збільшенні інтенсивності поля оптичного випромінювання в області біля нанорозмірних металічних об'єктів різної форми: сферичної, еліптичної, конусоподібної [219], та гострих

падку метод не є чисто близньопольовим. Це зумовлює високий рівень фонового сигналу та шумів.

На рис. 5.2 схематично показані інші режими роботи СБОМ, які застосовуються у близньопольовій мікроскопії. Зауважимо, що тільки освітлювально-збиральний режим є чисто близньопольовим, однак його можна використовувати

Рис. 5.3. Схема безапертурного ближньопольового сканувального мікроскопа в освітлювальному режимі (стрілки вказують напрямки світлових променів)



ребер [220]. Цей ефект зумовлений резонансним збудженням полем світлового пучка поверхневих плазмонних коливань. Унаслідок резонансного збудження поверхневих плазмонних коливань інтенсивність світла (електричного поля) у ближній зоні нанорозмірних металічних об'єктів значно підсилюється. При цьому інтенсивність електричного поля може збільшуватись у десятки і сотні разів. Інший підхід базується на створенні зондів спеціальної форми, зокрема, смужкових зондів і смужкових зондів з нановиступом [221, 222]. Такі зонди можуть використовуватися в нанолітографії.

Для збільшення чутливості мікроскопа ближнього поля замість пасивного оптичного волокна можна використовувати хвилевідний лазер на оптичному волокні поблизу порога генерації [217]. При скануванні торцем волокна, яке є активним середовищем лазера, реєстрація структури поверхні може здійснюватися як за резонансним збудженням флуоресценції атомів на поверхні, так і за зривом генерації лазера на частотах поглинання атомів досліджуваної поверхні. При роботі лазера поблизу порога генерації чутливість виявлення зміни втрат оптичної енергії у досліджуваному об'єкті може бути дуже великою. Теоретично вона обмежується лише рівнем спонтанного випромінювання лазера. При використанні лазера на одномодовому волокні з шириною спектра порядку 100 см^{-1} , довжині волокна 3 см та потужності лазера в 10 мВт одна мода може складатися з 10^7 – 10^8 фотонів залежно від добротності резонатора. Це значення зумовлює чутливість до зміни оптичних характеристик зразка. На чутливість методу суттєво впливає якість стабілізації потужності світлової накачки лазера. Як активні середовища волоконно-оптичних лазерів застосовуються волокна, активовані гольмієм, ітербієм та іншими рідкоземельними іонами, а як джерела накачки — напівпровідникові лазери [217].

5.2. ЛАЗЕРНЕ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ СКАНУВАЛЬНИМ БЛИЗНЬОПОЛЬОВИМ ОПТИЧНИМ МІКРОСКОПОМ

Результати перших досліджень із застосуванням СБОМ у фотолітографії наведені у праці [223]. В експериментах з надшільного запису для опромінення тонкої плівки магнітооптичного матеріалу використовували оптичне волокно. Унаслідок світлового опромінення плівки утворилися структури із зміненим напрямком намагніченості. Їх досліджували за допомогою СБОМ в освітлювальному режимі з контролем змін поляризації відбитого світла від опромінених зон відносно початкових ділянок. Різна магнітна орієнтація ділянок активного шару спричинювала зміни поляризації світла. При використанні СБОМ вдалося досягти змін магнітної орієнтації на ділянках з лінійними розмірами близько 60 нм. Цей результат залишився найкращим протягом 10 років.

Перші спроби щодо використання СБОМ у фотолітографії полягають в адаптації методів, застосованих у виробництві електронних плат. У [224] СБОМ використовували для експозиції ($\lambda = 454$ нм) фоторезисту (Hoechst Novolack AZ 6612). Тонкі плівки (20–50 нм) були отримані центрифугуванням на полірованих Si-підкладках розбавленого 1-methoxy-2-propyl acetate фоторезисту. Для видалення залишків розчинника плівки фоторезисту відпалювали. Зразки експонувались у освітлювальному режимі СБОМ (зонд діяв як джерело світла), а отриманий рельєф зчитувався атомним силовим мікроскопом (АСМ). Форма утворених елементів на фоторезистивному шарі є копією розподілу інтенсивності при його експонуванні. Була сформована ґратка з періодом 164 нм і шириною лінії 82 нм. При цьому було досягнуто роздільної здатності, яка у 5,5 раза перевищує роздільну здатність дифракційно обмежених оптичних систем. Аналогічний результат отримано і в праці [225]. Використання СБОМ і стандартного фоторезисту дало змогу отримати ширину ліній 100 нм. Близньопольовий мікроскоп має малу глибину фокуса, а інтенсивність випромінювання у ближній зоні швидко зменшується при збільшенні відстані від вершини зонда. Тому слід очікувати, що товщина шару фоторезисту істотно впливає на роздільну здатність у фотолітографії на базі СБОМ. Проведені експерименти підтвердили, що при збільшенні товщини шару фоторезисту, внаслідок швидкого розходження і різкого зменшення інтенсивності світлового пучка, спостерігається різке зменшення роздільної здатності близньопольової нанолітографії [226]. Тому пошук фоторезистів,

які можна наносити з мінімальною товщиною шару, має вирішальне значення для отримання нанорозмірних структур.

Перспективними для застосування в СБОМ-фотолітографії є фоторезисти на базі молекулярного моношару. В [227] методом Ленгмюра—Блоджетта виготовили плівки з фотохромного матеріалу, що містить octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy azobenzene). У разі опромінення ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 350$ нм) у молекулах цього матеріалу відбувається конфігураційний перехід (рис. 5.4).

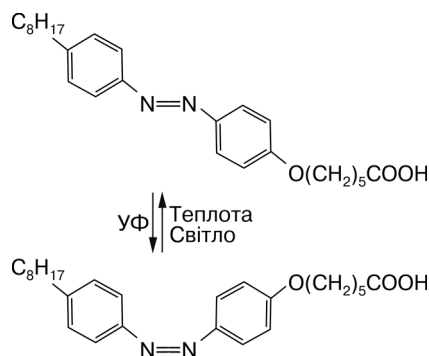


Рис. 5.4. Конфігураційний перехід у молекулі octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy azobenzene) [227]

Такий конфігураційний молекулярний перехід є зворотнім і здійснюється при нагріванні або під впливом актинічного випромінювання. На цьому фоторезисті були отримані елементи з розмірами <130 нм [228]. Досліджувалася також можливість використання у ближньопольовій фотолітографії моношару молекули chloromethylphenyltrimethoxysilane, сформованого на Si-підкладках. Під впливом ультрафіолетового випромінювання відбувається розщеплення Si—C-зв'язків, що призводить до модифікації поверхні фоторезисту.

У [229] досліджували технологію випаровування за допомогою СБОМ-барвників та кристалічних органічних сполук, нанесених на Si-поверхню. На шарі anthracene термічний запис відбувався з просторовою роздільною здатністю до 70 нм. На базі цього методу було побудовано технологію мас-спектрометрії з просторовою роздільною здатністю до 200 нм [230]. Термічну модифікацію матеріалів на базі СБОМ можна здійснювати також на плівках неорганічних матеріалів. Так, на плівках GeSbTe за рахунок локального нагрівання було отримано структури з характерними розмірами до 80 нм [231].

З часу відкриття ефективної фотолюмінесценції в poly (*p*-phenylene-vinylene) (PPV) [232, 233] увага до використання полімерів в оптоелектроніці зростає, причому один із основних напрямів досліджень — розробка світлодіодів та OLED-дисплеїв.

Суміш poly (2-methoxy-5-[3"-7"-dimethyloctyloxy]-1,4-phenylenevinylene) (MDMO-PPV) і [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl

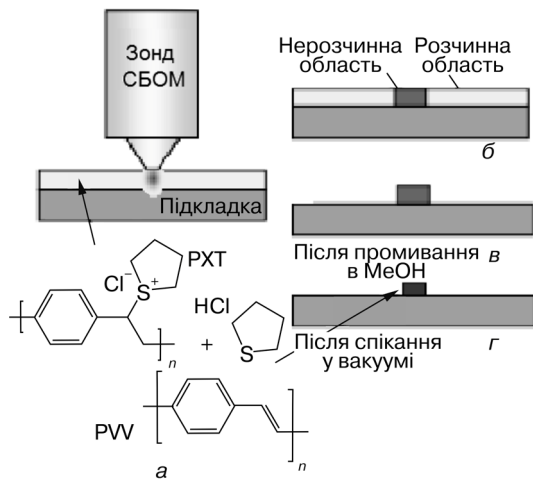


Рис. 5.5. Схема методу формування нанорозмірних структур з PPV-резисту [237]: *а* — експонування резисту СБОМ; *б* — плівка резисту після експонування; *в* — плівка резисту після селективного травлення; *г* — плівка резисту після відпалу

ester (PCBM) було використано як активний шар у перших ефективних (>2,5 %) органічних сонячних батареях [232, 234]. На базі PPV було створено перший полімерний світлодіод. Унаслідок великого показника заломлення високоорієнтованих PPV він є придатним для використання як матеріалу для фотонних кристалів [235]. Технологію створення PPV-наноструктур було розроблено ще у 1987 р. [236]. Методом центрифугування на підкладку наносили розчинний шар поліелектролітного poly (*p*-xylylene tetrahydrothiophenium chloride) (PXT). Після опромінення ультрафіолетовим випромінюванням і відпалу він перетворюється на нерозчинний PPV. Для створення наноструктурованих об'єктів плівку опромінювали He-Cd-лазерним пучком ($\lambda = 325$ нм), сфокусованим СБОМ [237]. Світловий потік модулювався при переміщенні зонда над поверхнею. Після сканування неекспоноване PXT вилучається за рахунок травлення у метанолі протягом 20—30 с. Унаслідок цього засвічені ділянки створюють бажані наноструктуровані об'єкти. Повне перетворення і видалення розчинника досягається відпалом у вакуумі ($<10^{-3}$ мбар) при 500 К протягом двох годин. Принципова схема методу показана на рис. 5.5.

Результати досліджень показали, що змінюючи інтенсивність і час експозиції можна регулювати розмір елементів, які формуються на підкладці з PXT-фоторезистом (рис. 5.6). На рис. 5.6, *а* видно п'ять стовпчиків точкових об'єктів, отриманих при різних експозиціях фоторезисту. У лівому крайньому стовпчику, який утворений при мінімальній експозиції, точкові об'єкти не повністю

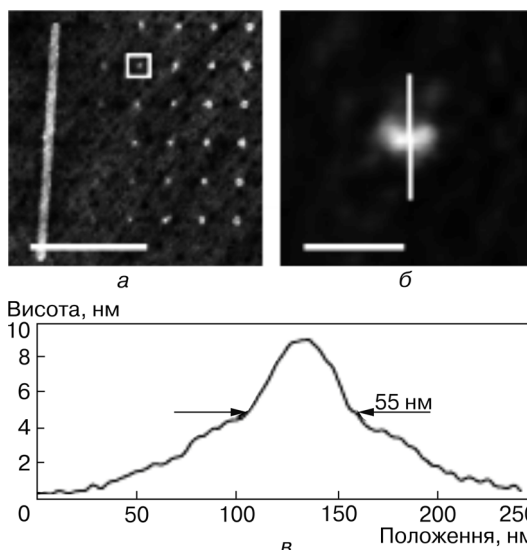


Рис. 5.6. Структура точкових об'єктів, отриманих у плівці PPV товщиною 15 нм за допомогою СБОМ з 50 нм апертурою. Стовпчики об'єктів отримано при експозиціях 50, 100, 200, 500 і 1000 мс [232]

сформовані. При збільшенні експозиції розміри наноточок збільшуються, однак існує критична доза опромінення, яка дає змогу одержати мінімальний повністю сформований об'єкт, цьому відповідають елементи у другому стовпчику. Одна наноточка цього стовпчика виділена білим квадратом (див. рис. 5.6, б), а на рис. 5.6, в наведено її переріз. Видно, що поперечні розміри об'єкта на половині висоти приблизно дорівнюють діаметру апертури зонда. Розмір мінімального контрастного об'єкта становить 55 нм [232]. Як бачимо з числового моделювання, у процесі запису отримано об'єкти дещо більшого розміру, оскільки діаметр світлової плями завжди більший, ніж апертура. Подальший аналіз експериментальних результатів показав, що зменшення розмірів наноточок можна досягти відпалом плівок [238, 239].

Оскільки інтенсивність поля ближньопольового мікроскопа швидко зменшується при віддаленні від вершини зонда, а сам світловий пучок розширюється, то очікується значне збільшення поперечних розмірів об'єктів при збільшенні товщини PPV-плівки. На рис. 5.7 наведено теоретичні криві, а також експериментальні залежності мінімальних розмірів від товщини плівки, які підтверджують значне збільшення мінімальних розмірів при збільшенні товщини шару фоторезисту.

Розроблена технологія дозволяє не тільки формувати прості нанооб'єкти типу наноточок, а й створювати складні структури з

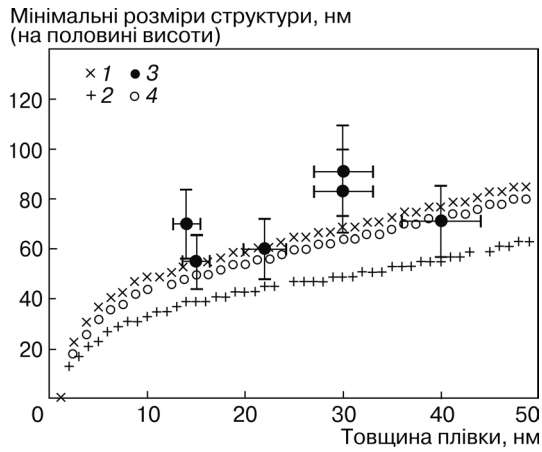


Рис. 5.7. Порівняння розрахованого розміру елемента (для паралельної (1) і перпендикулярної (2) поляризації лазерного променя) з отриманими експериментально розмірами елементів (3) при використанні кількох різних зондів з номінальною апертурою 50 ± 10 нм [232] (4 — оцінка усадки)

десятками тисяч пікселів. Структуру, що має 65 000 окремих пікселів (20×20 мкм), з великим діапазоном розмірів елементів (від десятків нанометрів до декількох мікрон) було розроблено та виготовлено у Лондонському центрі нанотехнологій [232]. На плівку PPV було нанесено логотип цього інституту (рис. 5.8). Розмір наноточок у зображенні становить 60—70 нм. Зазначимо, що унаслідок низької оптичної ефективності СБОМ, для створення зображень, аналогічних наведеному на рис. 5.8, потрібно декілька годин експозиції.

За допомогою СБОМ були створені наноструктури в полімерних плівках poly (3,4-diphenyl-2, 5-tienilenvinyl) та poly 2-methoxy, 5-(2-ethyl-heksiloksi)-p-fenilenvinilen) (МЕН-PPV) [240, 241]. Опромінення плівок УФ-світлом у повітрі призводить до окислення *p*-зв'язків з утворенням карбонільних груп. Опромінення плівок світлом з довжиною хвилі 514 нм світла через апертуру СБОМ зумовило локальну модифікацію як рельєфу полімерної плівки (впадин в окислених областях), так і зміну спектра випромінювання. Зміна параметрів плівки спричинена фотоокисненням і локальним нагріванням [240, 241]. Під час запису були отримані лінії шириною до 100 нм. Результати досліджень залежності розмірів елементів, одержаних із використанням стаціонарного зонда, показали, що діаметр окисленої області (отриманої при тривалій експозиції) є значно більшим, ніж діаметр вершини зонда. Це пов'язано з розповсюдженням теплоти плівкою. Подібний ефект спостерігається і для плівок (trys-8-hydroxyquinoline aluminum) та в поліелектролітних самоорганізованих шарах на основі барвника [242, 243].

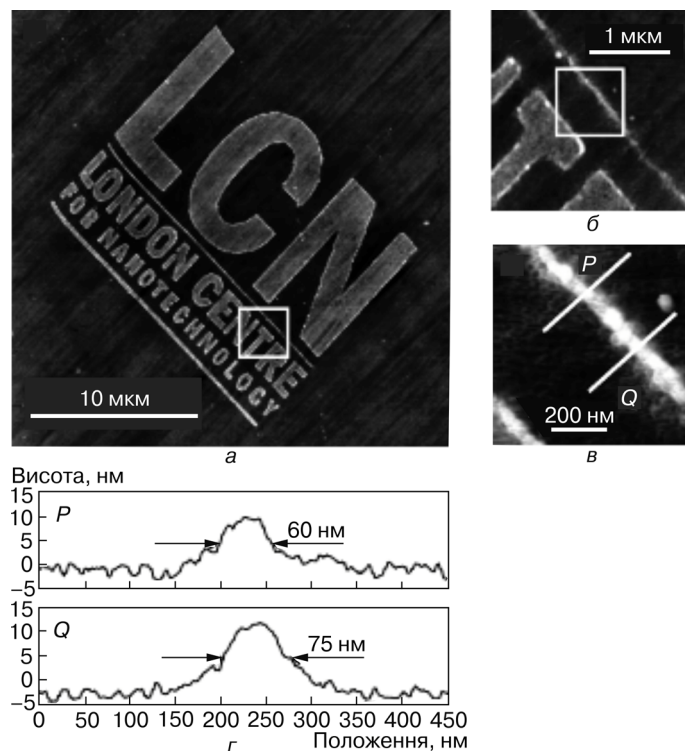


Рис. 5.8. Логотип Лондонського центру з нанотехнологій (а), створений у вигляді рельєфу на PPV-плівці літографічним методом на основі СБОМ (товщина плівки ~ 15 нм, експозиція проводилася через 50 нм апертуру лазерним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 325$ нм): б — збільшена ділянка, виділена на рис. 5.8, а квадратиком; в — збільшена ділянка, виділена на рис. 5.8, б квадратиком; г — два поперечних перерізи лінії P і Q [232]

На рис. 5.9 відображено зміни розмірів теплової плями у шарі барвника при опроміненні його лазерним пучком діаметром 60 нм, отримані при моделюванні процесу теплопередачі (параметри барвника і підкладки, використовувані для моделювання: $\epsilon_{\text{бар}} = 2,52 - i 1,16$, $\epsilon_{\text{під}} = 2,3$, $\rho_{\text{бар}} = \rho_{\text{під}} = 1010$ кг/м³, $C_{\text{бар}} = C_{\text{під}} = 2080$ Дж/(кг·К), $\kappa_{\text{бар}} = \kappa_{\text{під}} = 0,18$ Вт/(м·К)). Як бачимо, при збільшенні тривалості імпульсу з 0,1 до 1 нс відбувається 10 % розширення теплової плями, а при використанні імпульсу тривалістю 10 нс ширина плями зростає на 50 %. Таким чином, при застосуванні фототермічного запису у нанолітографії для збереження роздільної здатності оптичної системи потрібно застосовувати

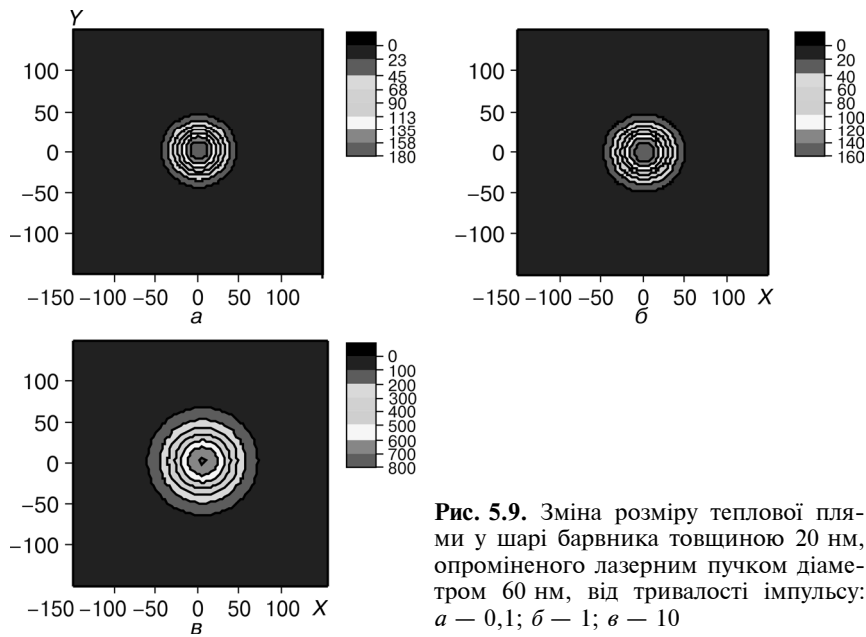


Рис. 5.9. Зміна розміру теплової плями у шарі барвника товщиною 20 нм, опроміненого лазерним пучком діаметром 60 нм, від тривалості імпульсу: a — 0,1; b — 1; v — 10

субнаносекундні лазерні імпульси навіть для фоторезистів з малою теплопровідністю.

Наведені вище результати пояснюють зменшення роздільної здатності при експонуванні СБОМ резистів з термічним механізмом запису. Теплоперенесення енергії через шар фоторезисту зі значною товщиною є визначальним при знаходженні розмірів елементів структур, що утворюються.

Суттєво збільшити швидкість формування наноструктур методом близньопольової фотолітографії можна за рахунок використання багатозондової технології, а саме застосувавши концепцію Millipede компанії ІВМ з використанням великої кількості зондів [172, 173]. Аналогічний підхід було застосовано у ДПН [204, 205, 244, 245]. Існує декілька методів реалізації багатозондової близньопольової оптичної літографії. Один із них було названо літографія світлового пера (beam pen lithography, BPL) [171, 246]. Він використовує переваги двох методів — СБОМ-літографії та ДПН. Метод BPL використовує масив з 200 крихітних полімерних пірамідальних наконечників, що дають змогу створювати нано- та мікрозображення на великих поверхнях (порядку декількох квадратних сантиметрів). Кожне таке вістря має прямокутну

основу шириною декілька десятків мікрон, що звужується на вершині до 60 нм. Зовні кожне полімерне вістря покрито тонким шаром Au. Таким чином, світло, що потрапляє у піраміду через широку основу, практично фокусується на вершині, яка позиціонується системою керування у заданій точці. Унаслідок цього можна формувати будь-яке зображення на поверхні підкладки з фоточутливим матеріалом. Головна перевага такої технології у тому, що розмір кожного вістря може варіювати від 5 до 500 нм. Крім того, з цілого масиву пірамід можуть бути «включені» лише деякі. Розроблену VPL-нанолітографію можна використовувати для створення мініатюрних пристроїв [246].

Перспективним для створення нанорозмірних структур є фототермічний метод, базований на взаємодії зонда мікроскопа, який нагрівається оптичним випромінюванням, зі зразком. Зонд здійснює локальну термічну модифікацію поверхні. Цей метод дуже подібний до методу, в якому модифікація поверхні здійснюється нагрітим зондом атомно-силового мікроскопа [170]. Детальний огляд праць з цього напрямку досліджень наведено в [12]. На рис. 5.10 зображено типову експериментальну установку, в якій для отримання наноструктур на поверхні підкладок використано СБОМ у комбінації з лазером для нанотехнологічних застосувань [249]. На такій установці методом абляції на тонкій плівці хрому були записані лінії шириною ~200 нм і глибиною ~100 нм. В експериментах використовували третю гармоніку фемтосекундного лазера ($\lambda \sim 260$ нм) і оптичне волокно з діаметром отвору ~100 нм. Відстань від отвору до поверхні зберігалася на рівні 50 нм [250]. Цей метод застосовували також для видалення дефектів з плівки хрому, внесених у процесі її виготовлення (тобто для її відновлення) [251].

Метод надщільного запису інформації ближньопольовим сканувальним оптичним мікроскопом досліджувала фірма Хітачі [247]. Механізм запису — фототермічний вплив на тонкі плівкові структури. При нагріванні поверхні зразків відбувається локальна кристалізація ділянки аморфної плівки, що зумовлює істотне збільшення коефіцієнта відбиття світла. Реалізовано щільність запису 0,16 Гбіт/мм² при швидкості зчитування 10 Мбіт/с. Найбільшого використання ближньопольові оптичні системи набули в технології HAMR (магнітний запис на носій, нагрітий у зоні запису оптичним випромінюванням) [248]. Ближньопольові оптичні системи можна використовувати і для відтворення даних з оптичних носіїв типу ROM. Виготовлення такого носія відбувається у два

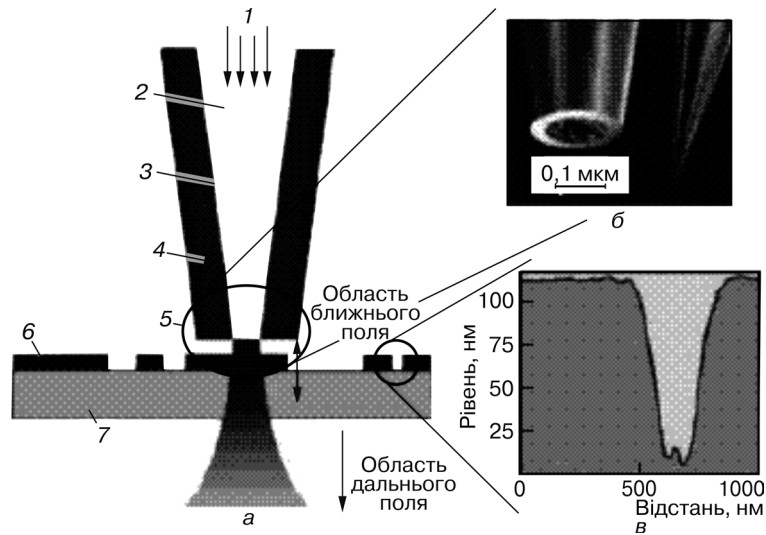


Рис. 5.10. Схема комбінації лазера з близькопольовим сканувальним оптичним мікроскопом (*a* — 1 — лазерне випромінювання; 2 — кварцовий порожнистий хвилевід; 3 — мікропіпетка з плавненого кварцу; 4 — металічне покриття; 5 — діафрагма; 6 — плівка з хрому; 7 — кварцева підкладка) для наноструктурування поверхні [249]; *б* — зонд мікроскопа; *в* — зображення перерізу канавки на тонкій плівці Cr

етапи: 1) запис інформації здійснюється електронним променем на диск-оригінал, 2) для тиражування оптичних носіїв виготовляється нікелевий штамп [70].

У процесі експонування необхідно з високою точністю контролювати відстань між зондом і поверхнею підкладки. Ця відстань є критичним параметром, від якого залежить як розмір, так і форма структури, що формується, оскільки створене лазером локальне поле експоненціально спадає із збільшенням цієї відстані.

Зондом близькопольового оптичного мікроскопа можна проводити непластичну деформацію захисного покриття [252]. Цей метод (з використанням наносекундного лазера і волокна з діаметром отвору 200 нм) був застосований для створення структур на поверхні підкладок Si без подальшого травлення [253]. Отримано структури з характерним розміром ~ 20 нм ($\sim \lambda/20$ при довжині хвилі 400 нм). При точному контролі потужності лазера і часу опромінення досягнуто високої просторової роздільної здатності, яка є близькою до роздільної здатності електронно-променевої нанолітографії, що може бути використане в системах над-

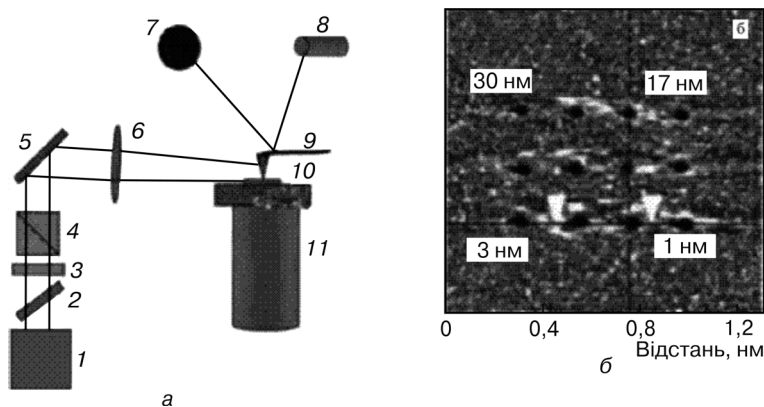


Рис. 5.11. Експериментальна установка, в якій використовується лазер і СЗМ для наноструктурування поверхні (*a* — 1 — лазер; 2 — дільник пучка; 3 — пластина; 4 — поляризуючий дільник пучка; 5 — дзеркало; 6 — фокусувальна лінза; 7 — детектор; 8 — діодний лазер АСМ; 9 — зонд АСМ; 10 — зразок; 11 — система сканування), а також масиви наноточок на поверхні тонкої Au-плівки (*б* — цифри — відстань між зондом і поверхнею плівки) [249]

щільного запису інформації та створення нових функціональних приладів [254].

Безапертурний ближньопольовий сканувальний мікроскоп СЗМ у комбінації з лазером може бути застосований як унікальний прилад для нанолітографії [249, 255, 256], який працює у звичайних умовах і може забезпечити надвисоку роздільну здатність (≤ 10 нм). Її можна досягти за рахунок того, що відстань між поверхнею і зондом ≤ 5 – 10 нм, тобто є меншою, ніж радіус кривизни вершини зонда, і значно меншою за довжину хвилі світла. При опроміненні голки лазерним імпульсом у системі зонд—поверхня збуджуються резонансні локалізовані плазмонні коливання, які зумовлюють істотне збільшення ближнього електричного поля на вістрі зонда. Інтенсивність поля експоненціально спадає із збільшенням відстані до підкладки. Унаслідок високої інтенсивності поля і його локалізації можна отримувати наноструктури випаровуванням матеріалу підкладки або структурованням фоторезисту, нанесеного на підкладку. Засвічування гострої силіцієвої голки СЗМ лазерними фемтосекундними імпульсами ($\lambda = 800$ нм, $\tau = 83$ фс) дало змогу здійснити контрольоване нанесення зображення на тонку плівку Au (рис. 5.11).

Було отримано масиви наноточок з роздільною здатністю ~ 10 нм. У процесі літографії голка працює як антена, а засвічу-

вання вістря голки мікроскопа лазером призводить до істотного (у 150 разів) збільшення електричного поля. Як наслідок під вістря голки мікроскопа відбуваються випаровування і видалення матеріалу півки. Розміри кратерів збільшуються із зменшенням відстані між зондом і поверхнею півки (рис. 5.11, б). Перевага використання фемтосекундного лазера полягає у тому, що одночасно реалізуються високі просторова, спектральна і часова роздільні здатності [249, 257].

У праці [257] наведено результати досліджень, в яких формування нанорозмірних структур здійснювалося наносекундними лазерними імпульсами. Силіцієва голка СЗМ засвічувалася імпульсами сфокусованого лазерного випромінювання (друга гармоніка Nd:YAG-лазера $\lambda = 532$ нм, $\tau = 7$ нс). На поверхні півки Au було створено нанорозмірні кратери з діаметром ~ 10 нм, що відповідає просторовій роздільній здатності ~ 10 нм. Встановлено,

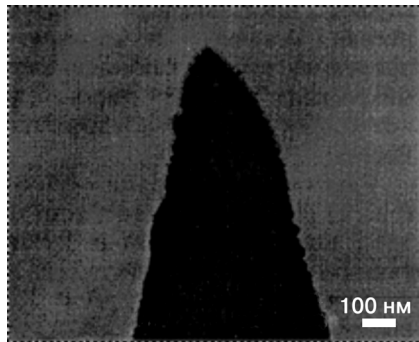


Рис. 5.12. Зображення зонда для ближньопольової термічної модифікації [170]

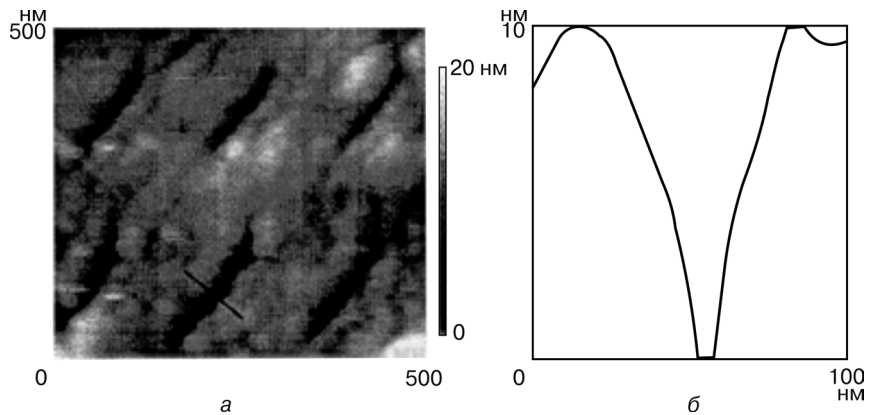


Рис. 5.13. АСМ-зображення структури полімер—індій, модифікованої нагрітим зондом ближньопольового оптичного мікроскопа (а) та рельєф уздовж лінії (б) [170]

що розмір кратерів залежить від енергії імпульсів, їх кількості та відстані між зондом і підкладкою. Використання наносекундних імпульсів замість фемтосекундних може спричинити нагрівання зонда та збільшення його розмірів і, як наслідок, механічний контакт з підкладкою. Внаслідок цього формування наноструктур може відбуватися як за рахунок збільшення локалізованого поля, так і індукованого нагрівання контактної поверхні між підкладкою і зондом. Результати детальних розрахунків показали, що температура зонда при лазерному опроміненні збільшується на 350–800 К, а цього недостатньо для випаровування більшості металів [258–260]. Тому можна вважати, що основна причина формування високолокалізованих наноструктур — збільшення інтенсивності локального поля між зондом та поверхнею мішені.

Недолік описаного методу — відносно низька продуктивність (швидкість сканування становить декілька мікрометрів за секунду), необхідність прецизійного контролю відстані між зондом та поверхнею підкладки, а також можливість забруднення зонда. Ще один недолік — мала глибина (3–5 нм) створених наноструктур [249]. Крім того, метод використовується тільки на підкладках, нерівності поверхні яких не перевищують 50 нм [255].

У [170] повідомлялось про модифікацію полімерів голкою СЗМ, яка нагрівалася лазерним випромінюванням потужністю 300 мкВт до температури 470К. Зображення зонда для ближньопольової термічної модифікації наведено на рис. 5.12.

Приклад модифікації даним методом поверхні полімер—індій у вигляді коротких тонких (<30 нм) ліній подано на рис. 5.13.

5.3. БЛИЖНЬОПОЛЬОВА НАНОЛІТОГРАФІЯ НА САМООРГАНІЗОВАНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ МОНОШАРАХ

Суттєвий вплив товщини фоторезисту на роздільну здатність сканувальної оптичної ближньопольової нанолітографії зумовив значний інтерес [244] до самоорганізованих моношарів (СОМ). Для застосування СБОМ літографії необхідно використовувати фоторезист, в якому область зміни його характеристик була б локалізована областю взаємодії світла з резистом. Результати проведених [242, 243] досліджень продемонстрували перспективність використання СОМ в нанолітографії. Процес схематично показано на рис. 5.14.

У [243] було використано ближньопольовий зонд з кварцового оптоволокна і СОМ-фоторезист на базі алкантиолу (alkanethiol).

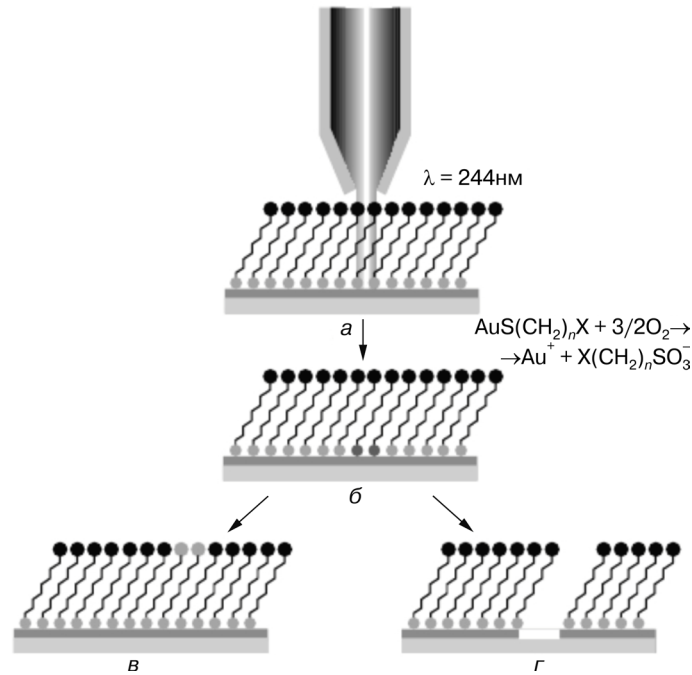


Рис. 5.14. Схема процесу формування наноструктур на Au-плівці [243]: *a* — експонування УФ-випромінюванням з використанням СБОМ в режимі сканування поверхні; *b* — локальне окислення СОМ; *в* — заміна продуктів окислення тіолом; *г* — травлення Au під окисленими ділянками

Резист через апертуру СБОМ опромінювали аргонним лазером на подвоєній частоті (244 нм), що дало змогу отримати високу просторову роздільну здатність. На рис. 5.15 наведено зображення структур, одержаних за цією технологією.

Методами СБОМ-нанолітографії на моношарі карбонової кислоти були записані лінії шириною менше 30 нм. Опромінювання фоторезисту УФ-випромінюванням спричинило фотоокислення карбонової кислоти з утворенням алкілсульфонату, який мав слабку адгезію з підкладкою. У ході травлення зразка в розчині метилтіолу (methyl terminated thiol) шар алкілсульфонату вилучався. Метилтіол, адсорбований на експонованих ділянках зразка, утворює зображення, яке при відтворенні атомним силовим мікроскопом виявляється слабконтрастним. Модуляція сили тертя кінчика зонда мікроскопа з фоторезистом вказує на формування хімічного рельєфу, оскільки ділянки поверхні, зайняті адсорбатами з різ-

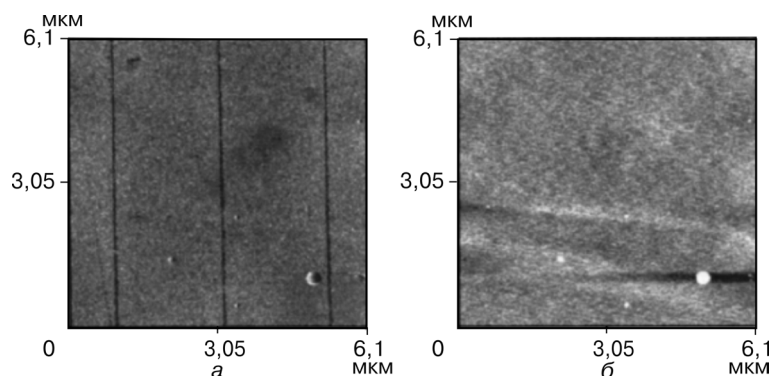


Рис. 5.15. Зображення структур в СОМ-резисті (ліній з methyl terminated thiol, нанесених на моношар carboxylic acid terminated) (а) і АСМ-зображення (б) [243]

ними кінцевими групами, виявляють різну силу взаємодії з зондом. Ділянки поверхні, зайняті адсорбатом з залишками карбонових кислот, яскравіші, оскільки вони сильно взаємодіють з поверхнею нітриду силіцію на вершині зонда АСМ. Метилкові залишки мають темний колір, оскільки слабо взаємодіють із зондом.

Один із основних процесів, на яких базується фотолітографія моношарів, — процес фотоокислення. Існує гіпотеза, що у фотоокисленні СОМ озон — активний реагент. Проте вона є сумнівною, оскільки газова дифузія активних реагентів, таких як озон, слабколокалізована. Доказом того, що фотоокислення відбувається за відсутності озону, є той факт, що літографічний процес може бути ефективно обмежений у просторі — він може бути обмежений одним шаром атомів S на межі СОМ та Au. Ймовірно, що процес окислення відбувається за допомогою тілових атомів S, ініційованих електронною емісією. Обмежена довжина алкільних ланцюжків (1–2 нм) та однорідність покриття молекул адсорбату в СОМ означає, що він є ідеальним фоторезистом. Такий підхід дає змогу не лише обмежити протікання фотолітографічного процесу в моношарі, а й максимально наблизити апертуру СБОМ до поверхні підкладки.

Слід очікувати, що роздільна здатність такого методу буде визначатися діаметром апертури СБОМ зонда, яка не може бути меншою за 50 нм, оскільки виготовлення менших отворів досить складне, і, головне, у зондів з меншими апертурами низька оптична ефективність, тому вони непридатні для використання. Встановлено, що порівняно легко і з високою точністю можна

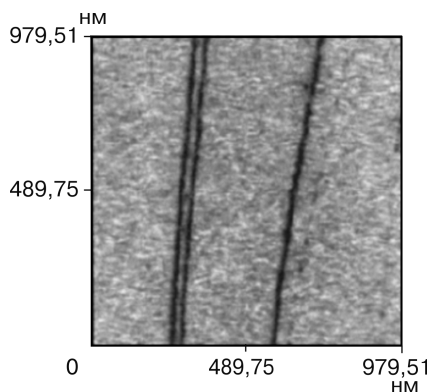


Рис. 5.16. Лінії з methyl terminated thiol шириною 20 нм, записані у моношарі 3-мерcaptopropanoic кислоти [242]

виготовляти структури значно менших розмірів ніж діаметр отвору. На рис. 5.16 наведено зображення ліній шириною 20 нм, записаних в моношарі 3-мерcaptopropanoic кислоти.

Досягнута ширина ліній (20 нм на рівні половини максимальної глибини) відповідає рівню роздільної здатності електронно-променевої літографії. З використанням описаної технології вдалося створити наноструктури з розмірами 13 нм, що становить $\lambda/20$. Досягнута роздільна здатність відповідає

розмірам багатьох білкових молекул. Це вказує на можливість використати СБОМ для контролю положення окремих білкових молекул та їх оточення. Розміри нанорозмірних об'єктів визначаються не тільки швидкістю фотоокислення і геометричними розмірами зонда, а і властивостями підкладок.

Доведено, що існує кореляція між шириною отриманої лінії та структурою підкладки. Як підкладку в експериментах з СОМ використовували полікристалічну плівку Au. Середній розмір її зерна 50–80 нм, він приблизно дорівнює діаметру апертури СБОМ, а також розміру вістря зонда безапертурного СБОМ. Результати теоретичних праць [220, 226] показали, що на металевих виступах у освітленій зоні збуджуються локалізовані плазмони зі значним підсиленням електричного поля. Електричне поле, пов'язане з локалізованими плазмонами, сильно обмежене у просторі з характерним розміром, який приблизно дорівнює розміру виступу. Ця локалізація є теоретичним підґрунтям для безапертурного СБОМ. У [242, 244] висунуто гіпотезу, що при освітленні полікристалічної плівки Au світлом з апертури СБОМ відбувається ефект, пов'язаний з локалізацією поля на виступах плівки Au. Довжина хвилі світла, що використовувалася в дослідженнях, була далеко не оптимальною для збудження локалізованих плазмонів у плівці Au. Проте оптичні властивості суттєво залежать від структури плівки. Зокрема, спектр плазмонних смуг плівок Au залежить від розміру частинок. Унаслідок цього значне поглинання світлової енергії може відбуватися на виступах Au і на частотах, аж ніяк не резонансних.

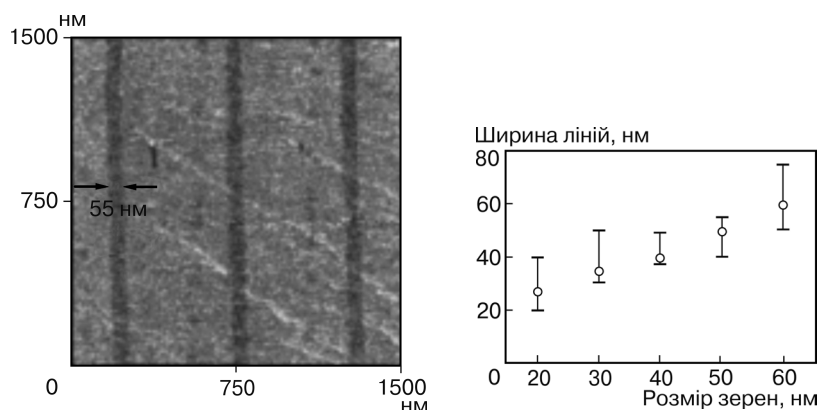


Рис. 5.17. Лінії methyl terminated thiol, сформовані на моношарі carboxylic acid terminated на атомарно гладкій поверхні півки Au

Рис. 5.18. Залежність ширини лінії від розміру зерен півки Au [242]

На ширину ліній, які записуються методом СБОМ, впливає також розмір зерен підкладки (рис. 5.17 та 5.18) [242].

У разі використання атомарно гладкої підкладки Au отримали роздільну здатність, близьку до діаметра апертури СБОМ (див. рис. 5.17) [244]. Більшість металів мають полікристалічну структуру, а велику кількість молекулярних систем можливо нанести у вигляді моношару на металеві поверхні. При цьому у багатьох із них можуть відбуватися фотохімічні реакції, придатні для реалізації фотолітографічного процесу. Тому цей метод може набути широкого застосування в нанолітографії, а також у діагностиці наноструктур. Було продемонстровано, що цей метод можна використовувати під час формування зображень на поверхні Si нанесенням шару рідкого алкєну (alkene) та опроміненням його УФ-світлом з апертури СБОМ. Ультрафіолет ініціює реакцію між хімічним зв'язком Si—H і подвійним хімічним зв'язком молекули алкєну (alkene). СБОМ-нанолітографію можна використовувати і в рідкому середовищі, що суттєво для біології. Це важливо також для промислової літографії, оскільки через рідку фазу можна доставляти до місця взаємодії різні реагенти у потрібній послідовності. Це дає змогу виготовляти мультикомпонентні наноструктури. Нанокластерні структури з моношару молекул можна використовувати в нанолітографії при застосуванні різних методів отримання рельєфу. Зокрема, здійснити наноструктурування металічної підкладки можна селективним травленням експонованих

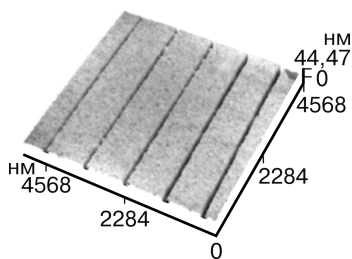


Рис. 5.19. Канавки, витравлені в плівці Au на базі СОМ-технології [244]

го полімеру можуть бути прикріплені до кінців аміної групи карбонової кислоти СОМ. Застосовуючи цю властивість, білки можна викласти в певній послідовності у вигляді моношару на поверхню підкладки. При створенні структур з моношару білка найскладніша проблема — уникнення неспецифічної адсорбції, оскільки білки, як правило, добре прикріплюються до більшості поверхонь. При створенні наноструктур ця проблема особливо актуальна, оскільки для нанорозмірного об'єкта навіть декілька сорбованих молекул білка можуть кардинально змінити наноструктуру. В цьому плані значну роль відіграє oligo(ethylene glycol) (OEG) terminated thiols який значно зменшує адсорбцію протеїнів [262]. У СБОМ-нанолітографії на базі СОМ-фоторезисту молекули oligo(ethylene glycol) terminated thiols вибірково можуть бути окислені або замінені абсорбентом. Це суттєво впливає на адсорбційні властивості протеїну. Зокрема, можна додати carboxylic acid terminated абсорбент у ділянки підкладки з СОМ oligo(ethylene glycol) terminated молекулами, а потім приєднати IgG (імуноглобулін), використовуючи широко вживану хімію зв'язування карбодіїмідів, що використовувались раніше у мікролітографії [263]. У поєднанні з СБОМ такий підхід дає можливість створювати структури білка з розмірами до 100 нм.

зразків. Як наслідок отримуємо рельєф у вигляді наноканавок, оскільки протравлюються лише ділянки, де видалений адсорбент. Такі канавки (рис. 5.19) були витравлені з використанням фері/фероціанідного реагенту [244, 245].

Інші способи використання СБОМ в нанолітографії полягають у створенні ділянок з різними хімічними властивостями. Наприклад, наночастинки альдегідно-функціоналізованого

5.4. БЛИЗЬКОПОЛЬОВА НАНОЛІТОГРАФІЯ НА БАЗІ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ЗОНДІВ

Низька оптична ефективність і мала швидкість фотолітографічного процесу — головні недоліки СБОМ-нанолітографії. Швидкість ближньопольової нанолітографії можна збільшити за рахунок підвищення оптичної ефективності ближньопольових зондів.

Мала оптична ефективність зондів зумовлена екрануванням отвору непрозорим екраном та закритичною областю зонда біля його вершини. Суттєве збільшення ефективності потребує змін структури вершини зонда для уникнення екранування апертури, а також його форми

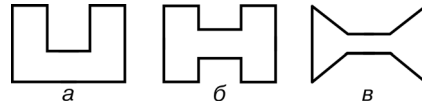


Рис. 5.20. Поперечний переріз ближньопольового зонда на основі П-подібного (а), Н-подібного (б) та метеликоподібного (в) плазмонних хвилеводів

(щоб не існувало закритичної області на вершині зонда). Розвиток ближньопольової нанолітографії стримується технологічними проблемами виготовлення зондів, які складаються з наноструктурованих діелектричних і металічних об'єктів потрібної форми. Один із можливих підходів до підвищення ефективності зонда — зміна форми отвору (апертури зонда). Замість круглого отвору пропонується робити його у вигляді П або Н літер (рис. 5.20).

У таких хвилеводів у разі вузьких центральних проміжків малі закритичні поперечні розміри, і поле основної моди концентрується в проміжку в центрі хвилевода. Результати теоретичних досліджень [248—250] показали, а експериментальних [251—253] підтвердили, що незважаючи на велику різницю в електричних властивостях металу в мікрохвильовому і оптичному діапазонах основна мода П (Н)-подібного хвилевода при малих висотах центрального проміжку має подібну структуру поля та дисперсійні криві в цих діапазонах електромагнітних хвиль. Доведено, що апертури П (Н)-форми дають змогу значно підвищити оптичну ефективність і отримати роздільну здатність, яка значно перевищує дифракційне обмеження.

У [270] досліджено можливість застосування зонда з П-подібною апертурою в нанолітографії. Виготовлення отвору в оптичному зонді — складна задача. В експериментальній установці отвір робили у плоскому алюмінієвому екрані товщиною 120 нм. Поруч з П-подібною апертурою були розміщені дві квадратні апертури і дві прямокутні різних розмірів, які формувалися сфокусованим іонним пучком. Були виготовлені отвори з габаритними розмірами: 100×100 нм (квадратна апертура (SQ)), 200×50 нм (прямокутна апертура (REC)), 120×100 нм (прямокутна апертура (OU)); П-апертура має такі самі зовнішні габарити, 50×50 нм (маленька квадратна апертура) (рис. 5.21). Усі діафрагми у процесі засвічування фоторезисту освітлювали одним широким лазерним променем однакової інтенсивності на кожному отворі (рис. 5.21, б).

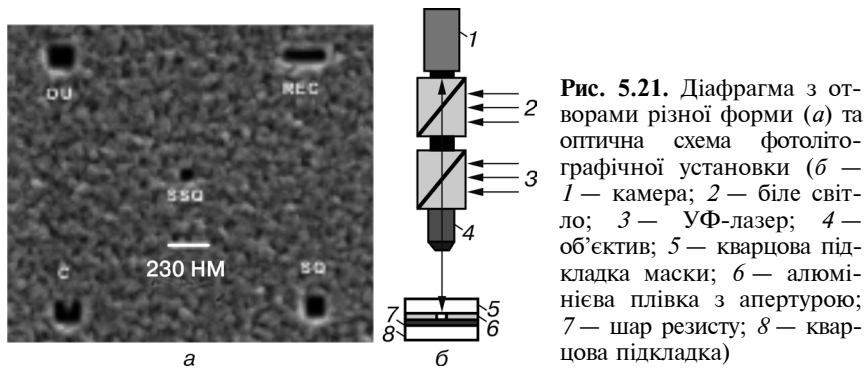


Рис. 5.21. Діафрагма з отворами різної форми (а) та оптична схема фотолітографічної установки (б — 1 — камера; 2 — біле світло; 3 — УФ-лазер; 4 — об'єктив; 5 — кварцова підкладка маски; 6 — алюмінієва плівка з апертурою; 7 — шар резисту; 8 — кварцова підкладка)

В експериментах з нанолітографії із застосуванням таких апертур складної форми використовували фоторезист Shipley S1805. Його після експонування обробляли стандартним лужним протравлювачем (Shipley MF321) протягом 10 с, унаслідок цього в шарі фоторезисту сформувались заглиблення. В табл. 5.1 подано результати моделювання оптичних параметрів виготовлених апертур. Моделювання проводилося на довжині хвилі $\lambda = 355$ нм, яка не є резонансною для П-апертури. Наведені дані свідчать, що П-подібна апертура має приблизно таку саму ефективність, як і прямокутна. Остання апертура фокусує промінь у вдвічі більшу пляму і на два порядки перевищує оптичну ефективність прямокутної діафрагми за умов фокусування у світлову пляму з розмірами, отриманими П-подібною апертурою.

У табл. 5.2 наведено експериментальні дані вимірювань фотолітографічних відбитків, отриманих з використанням таких апертур.

Таблиця 5.1. Порівняння параметрів П-подібної та прямокутної апертур [270]

Параметр	Апертура				
	П-подібна	Прямокутна довга	Прямокутна	Квадратна	Квадратна маленька
Розмір світлової плями (на відстані 20 нм)	60×60 нм	120×160 нм	100×180 нм	80×150 нм	50×100 нм
Контраст сигналу $(I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min})$	0,75	0,8	0,7	0,64	0,39
Коефіцієнт підсилення за інтенсивністю	1,24	1,86	1,21	0,43	0,002

Таблиця 5.2. Результати літографії при різному часі експозиції [270]

Час експозиції, с	Розмір відбитка за різних апертур, нм					Поріг інтенсивності, Дж/см ²
	П-апертура	SQ	OV	SSQ	REC	
1,5	150×200	Ледве помітне заглиблення	120×150	Відсутній	220×3000	17,3
0,5	80×100	Відсутній	Ледве помітне заглиблення	Відсутній	150×250	18,2
0,2	50×60	Відсутній	Відсутній	Відсутній	130×220	21,9

Ці дані свідчать, що П-подібна апертура дійсно набагато ефективніша і дає можливість отримувати об'єкти з характерним розміром 50 нм. Для одержання одного відбитка потрібно приблизно 1 с. При опроміненні використовували розширену світлову пляму діаметром 110 мкм, яку за необхідності можна зменшити фокусуванням до субмікронних розмірів з відповідним збільшенням інтенсивності. Внаслідок цього час запису одного відбитка може зменшитися на шість порядків.

На рис. 5.22 наведено нанесені на фоторезист методом СБОМ дві наноточки, записані через П-подібні апертури.

Висока роздільна здатність нанолітографії на базі метеликоподібних апертур була продемонстрована в [271]. В експерименті використовували лазерне випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 355$ нм. Було отримано елементи розмірами 40 нм (рис. 5.23).

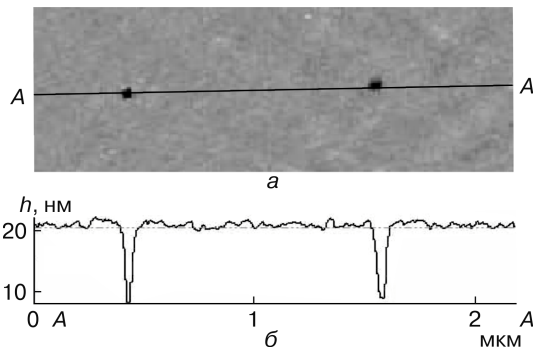


Рис. 5.22. Зображення структур на фоторезисті, записані П-подібними апертурами з експозицією 0,2 с (а) та поперечний переріз відбитків по центру структур (б) [270]

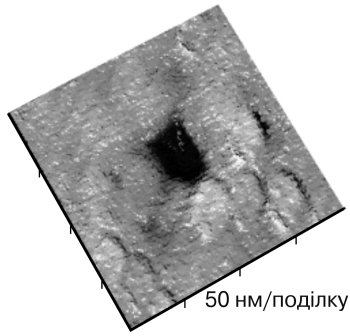


Рис. 5.23. АСМ-зображення розмірами 40×50 нм, отримане на фоторезисті метеликоподібною антеною (час експонування 1,3 с) [255]

Час експонування для одного елемента становив 1 с. Оптичну ефективність метеликоподібною антеною можна додатково збільшити, якщо вмонтувати її в непрозорий металевий екран з дифракційною ґраткою у вигляді концентричних кіл (в їх центрі розташована антена). Така структура дає змогу у шість разів збільшити передачу за дальнім полем і у 15 разів — інтенсивність поля на апертурі. Ефект виникає внаслідок збудження на дифракційній ґратці поверхневих плазмонних поляритонів на поверхні непрозорого екрана, які переносять електромагнітну енергію в центр до наноантени [272].

СБОМ-нанолітографія може базуватися на застосуванні оптичного зонда на основі звужувальної мікросмужкової лінії, розрив якої з вузького боку створює нанорозмірну апертуру [273—276]. Оптичний пучок надходить через широку основу мікросмужкової лінії, яка звужується, і, поширюючись уздовж неї, досягає апертури (рис. 5.24).

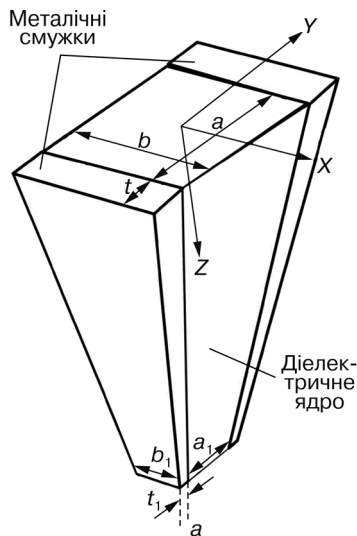
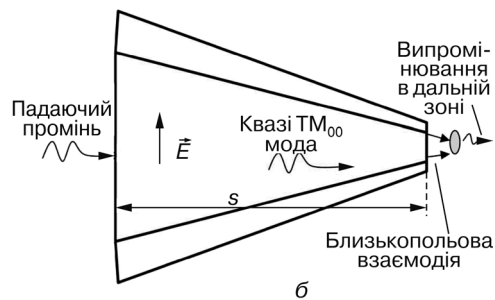


Рис. 5.24. Мікросмужковий зонд пірамідальної форми: *a* — зовнішній вигляд зонда; *б* — схема поширення випромінювання в зонді



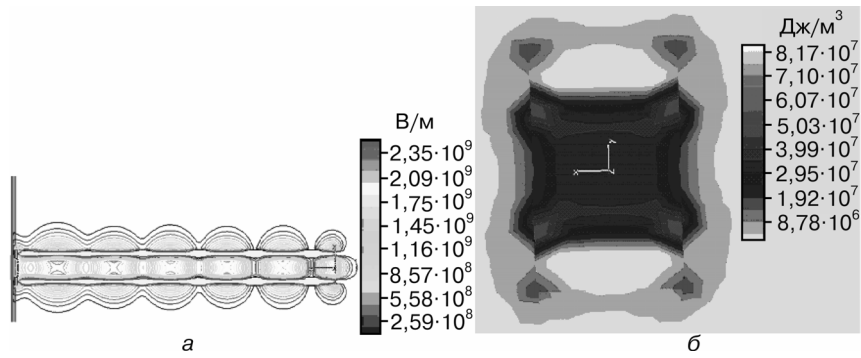


Рис. 5.25. Амплітуда електричного поля квазі- TM_{00} моди вздовж мікросмужкової лінії (у площині $x = 0$): *a* — розподіл густини електричної енергії в поперечному перерізі; *б* — в мікросмужковій лінії довжиною $s = 160$ нм, що складається з діелектричного шару з $\varepsilon = 4$, покритого двома срібними смужками: $a = b = 10$ нм, $t = 4,5$ нм, $\varepsilon = 4$, $\lambda = 650$ нм [277]

Властивості та поля мод оптичної нанорозмірної мікросмужкової лінії досліджені в [275, 277]. Показано, що фундаментальною модою оптичної мікросмужки є TM_{00} мода, поле якої в поперечному перерізі локалізоване в області діелектричного ядра мікросмужки (рис. 5.25).

Тому така мікросмужка при звуженні діелектричного ядра може фокусувати лазерний пучок у світлову пляму розміром у декілька нанометрів [276]. Результати теоретичних досліджень показали, що такий зонд може концентрувати майже всю енергію лазерного пучка на апертуру і значно збільшувати інтенсивність (більше ніж на три порядки) електричного поля на апертурі зонда (рис. 5.26). Обчислення проведені при таких параметрах структури: $a = b = 600$ нм, $s = 1000$ нм, $a_1 = b_1 = 20$ нм, $t_1 = 20$ нм, $t = 40$ нм, $\lambda = 780$ нм, $\varepsilon = 2,25$ [274].

Унаслідок великої оптичної ефективності швидкість запису із застосуванням мікросмужкового зонда буде переважно визначатися не оптичними параметрами, а властивостями фоторезисту, швидкістю модуляції потоку лазерного пучка та тепловими процесами на вершині зонда [257, 260]. Було також показано, що оптичний сигнал в освітлювально-збиральному режимі дає змогу отримувати сигнал зворотного зв'язку для регулювання відстані від зонда до поверхні в діапазоні 0—100 нм. Механізм зворотного зв'язку доцільно застосувати для точного регулювання відстані між вершиною зонда та об'єктом, а для підтримки цієї відстані у

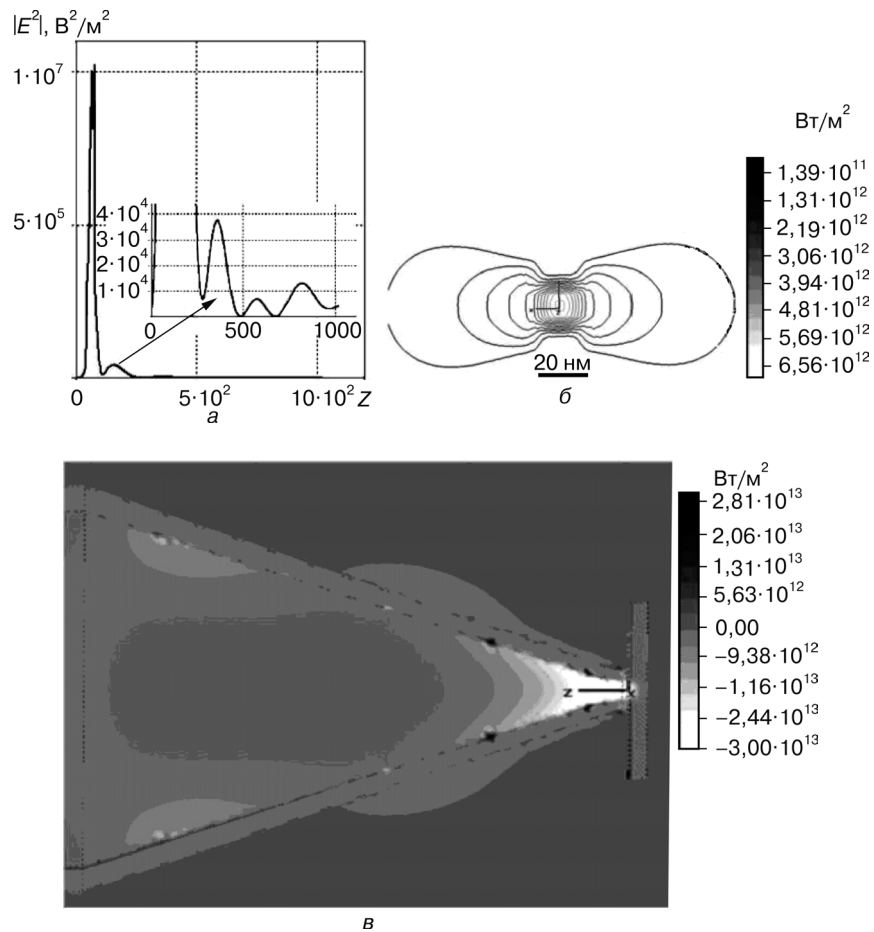
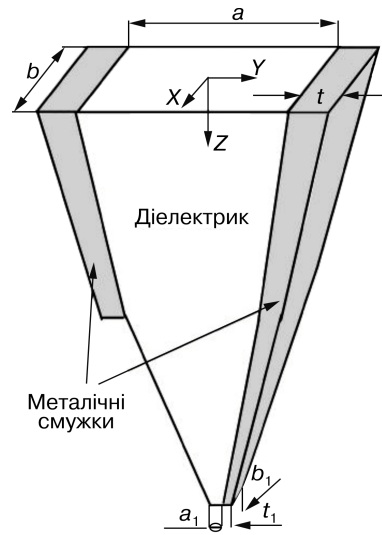


Рис. 5.26. Параметри ПМБЗ, обчислені за допомогою Microwave Visial Studio: а — інтенсивність електричного поля вздовж осі зонда $x = y = 0$; б — потік потужності P_z на апертурі зонда; в — потік потужності P_z уздовж зонда в площині Y [274]

динамічному діапазоні оптичного зворотного зв'язку можна застосувати механізм плаваючої головки [160]. Такий підхід вирішує проблему інерційності і швидкодії системи регулювання дистанції вершина зонда—поверхня фоторезисту. В [275] запропоновано інший ефективний швидкодійний метод оберненого зв'язку для системи регулювання відстані, що базується на збудженні механічних коливань розсіченого кінчика вершини зонда і детектуванні коли-

Рис. 5.27. Мікросмужковий зонд пірамідальної форми з металічним виступом [274]



вань датчиком мікрохвильових коливань. При виготовленні структури зонда можна застосувати методи, що використовуються у виробництві сучасних інтегральних схем. У [274] запропоновано модифікацію мікросмужкового зонда, в якій одна з металічних смужок на його вершині обривається і поле концентрується на розриві довшої металічної смужки (рис. 5.27).

У такому зонді розміри світлової плями визначаються лише поперечними розмірами кінця довшої металічної смужки, тому поле можна локалізувати до розмірів у декілька нанометрів. Математичне моделювання [258] підтвердило можливість отримання високої роздільної здатності і оптичної ефективності такого зонда (рис. 5.28). Зонд складається з діелектричного ядра ($n = 1,5$) із смужками Au з поперечними розмірами вершини виступу 5 нм ($\lambda = 780$ нм) [274]. У такому разі проблеми з локалізованими плазмонами на кінцях металічних смужок зонда не виникають, оскільки саме поля цих плазмонів використовуються в роботі зонда.

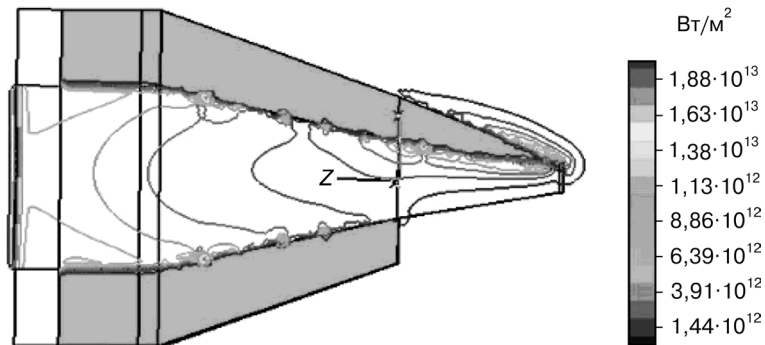


Рис. 5.28. Розподіл потоку потужності (компонент P_z) уздовж пірамідальної форми мікросмужкового зонда з металічним виступом

Застосування методів, які базуються на використанні мікросмушкового нанозонда, стримувалося проблемами їх виготовлення. Цю проблему вдалося вирішити: отримано експериментальні дані [275], які підтверджують теоретичні результати щодо високої оптичної ефективності та високої локалізації поля такого зонда.

Використовуючи ближньопольову зондову нанолітографію, на поверхні площею у декілька сантиметрів можна наносити рельєф з мінімальними його розмірами в декілька десятків нанометрів. Методи такої нанолітографії дають змогу застосовувати фоторезистивні матеріали, в яких використовують різні фізичні процеси запису інформації: термічний, фотохімічний та механічний. Тому процес є гнучким і його можна використати для виготовлення різного класу об'єктів. Через малу оптичну ефективність фактично не можна отримати об'єкти з характерними розмірами, меншими ніж 30—50 нм, тому швидкості запису (декілька десятків піксел за секунду). Крім того, мала глибина різкості зображення та інерційність системи контролю відстані між СБОМ і підкладкою також обмежують швидкість і контраст фотолітографічного процесу. У разі застосування резистів з термічним механізмом запису характерний час дисипативного збільшення теплової плями становить десятки частки наносекунди. Щоб досягти нанометрової роздільної здатності, для запису необхідно застосувати лазерні імпульси субнаносекундної довжини. Для успішного розвитку нанолітографії на базі СБОМ потрібно збільшити оптичну ефективність і поліпшити систему контролю відстані між зондом і резистивним шаром. Існує ряд перспективних підходів, що базуються на високоефективних ближньопольових зондах, таких як мікросмушковий зонд, які дають змогу кардинально поліпшити ці параметри. Однак на даному етапі розроблено лише теорію такого методу, а розвиток експериментальної частини перебуває на початковій стадії.

МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР ЗА ПРИНЦИПОМ «ЗНИЗУ ВГОРУ»

Застосування методів організації молекулярних та нанокластерних систем до структур із характерними розмірами порядку одиниць-десятків нанометрів сприяє створенню принципово нових об'єктів і дає можливість використовувати їх для побудови якісно нових технологій. Одна з найважливіших проблем розвитку нанотехнологій — розробка процесів організації молекулярних структур [2—4, 19, 278]. В останні роки привертають увагу відлагоджені принципи самозбирання біологічних прототипів — нуклеїнові кислоти, білки, мембрани, процеси реплікації ДНК [2, 3, 19, 279]. Ці технології незабаром можуть стати базою для створення новітніх запам'ятовувальних пристроїв [280].

6.1. МОЖЛИВОСТІ І ПЕРСПЕКТИВИ НАНОІМПРИНТНОЇ ЛІТОГРАФІЇ

Метод наноімпринт-літографії — один із перспективних методів, за допомогою якого пресуванням спеціальними штампами на великі ділянки можна отримувати підкладки з високою точністю і відтворюваністю структури з розмірами окремих елементів до 10 нм. У літографічних процесах нанодрук поєднує порівняльну простоту, низьку вартість, досить високу продуктивність і нанометрову роздільну здатність. Тут використовують еластичні (м'які) та жорсткі штампи. Для формування наноструктур еластичними штампами (soft lithography) застосовують метод нанесення матеріалу на підкладку з розчину (чорнил) м'яким полімерним штампом. Піонерську працю [171] з описом цієї технології опубліковано в 1989 р. Цю технологію іноді називають чорнильним друком (ink contact printing, inking). У процесі створення рельєфного зображення можна виокремити два головних етапи: виготовлення

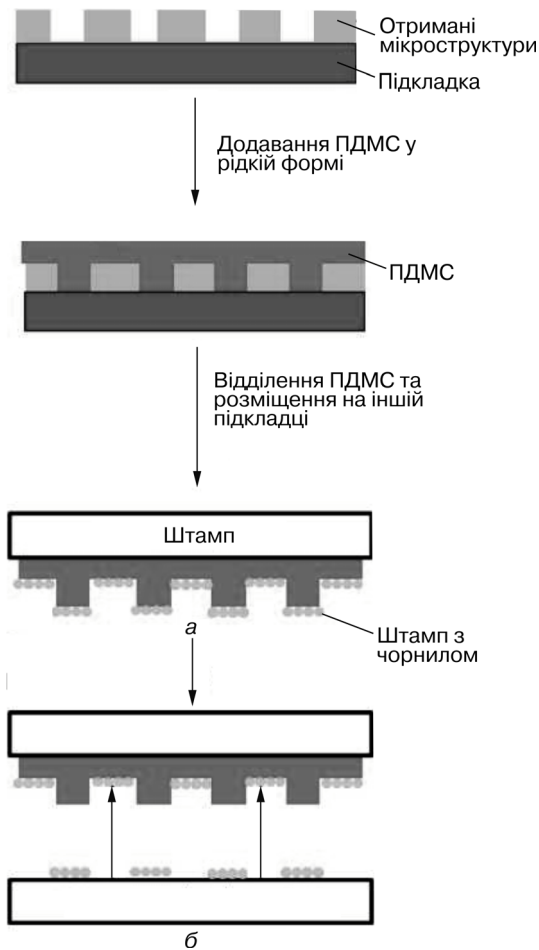


Рис. 6.1. Чорнильний друк [171]: *a* — штамп, покритий чорнилом з мономера, і підкладка під час друку; *б* — рисунок плівки, що залишилася на поверхні підкладки після видалення штампа

полімерного штампа і використання його для створення рельєфної структури з певного матеріалу. У цьому процесі матеріал резисту у вигляді чорнила наноситься на еластичний штамп з необхідним малюнком, а потім механічно друкується на підкладці. Еластичний штамп покривають чорнилом і притискають до підкладки. Його склад вибирають таким чином, щоб у разі контакту з підкладкою на ній утворювалася мономолекулярна плівка. Цю плівку, нанесену відповідно до поверхневого рисунка штампа, використовують надалі як маску під час проведення травлення і поверхневих реакцій (рис. 6.1).

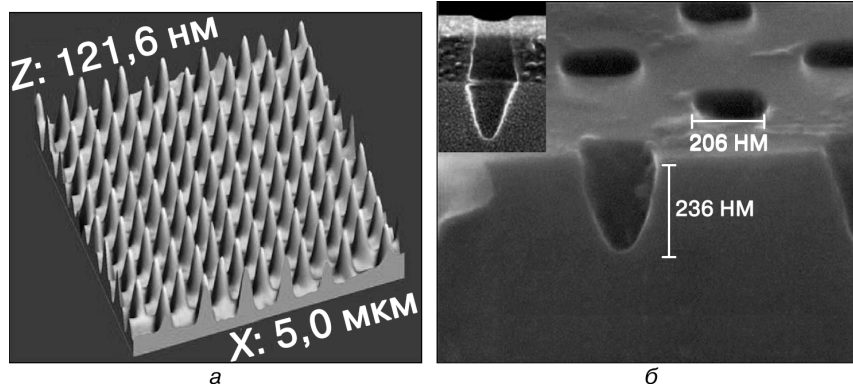


Рис. 6.2. АСМ-зображення ПДМС-штампа (*a* — висота виступів 90 нм, діаметр виступів 150 нм, крок виступів 500 нм), а також зображення пітів (*б*), отриманих ним на полімерному матеріалі методом сканувальної електронної мікроскопії (кут спостереження 70°) [113]

М'яка літографія — альтернатива фотолітографії як спосіб мікро- і нановиробництва. Ця технологія є технологією формування копії моношарів, що самозбираються. У м'якій літографії еластичний штамп із структурами візерункового рельєфу на поверхні використовують для генерації рисунків і структур з розмірами елементів у діапазоні 30—100 нм. Найперспективніша техніка м'якої літографії — мікроконтактний друк (μCP) з моношарами (SAM), що самозбираються. Процес μCP складається з кількох етапів. Прес-форму з полідиметилсилоксану (ПДМС) занурюють у розчин особливого матеріалу, який здатний утворювати моношар (SAM), що самозбирається. Такі особливі матеріали можна називати чорнилом. Вони прилипають до рисунка, що виступає на поверхні ПДМС-штампа. Прес-форма з ПДМС контактує з поверхнею підкладки, покритою металом: Au або Ag. Тому лише з такою підкладкою контактує рисунок на поверхні прес-форми з ПДМС. Після видалення прес-форми з ПДМС на поверхні з металічним покриттям залишаються відбитки від виступів на поверхні рисунка. Зображення зразка штампа з ПДМС наведено на рис. 6.2, *a*.

Утворений SAM виступає над поверхнею з металічним покриттям приблизно на один-два нанометри (подібно як чорнила на аркуші паперу). Прес-форма з ПДМС видаляється з поверхні підкладки з металічним покриттям, залишаючи SAM з нанесеним рисунком на її поверхні. Еластичний штамп зазвичай виго-

товляють з полідиметилсилоксану. Як чорнила застосовують тіол і його похідні. Для формування SAM на поверхнях, покритих Au або Ag, використовують також алкантіолати. Якщо на поверхні підкладки знаходяться речовини, що закінчуються гідроксильною групою, наприклад, Si/SiO₂, Al/Al₂O₃, скло, слюда і полімери, оброблені плазмою, то як чорнила використовують алкілсілоксани. Застосування алкантіолатів, μ CP гексадекантіола на випаровуваних тонких плівках (10–200 нм) Au або Ag є найбільш відтворюваним процесом формування SAM. Зазначимо, що у разі формування рисунка з Au і Ag товщини не сумісні з мікроелектронними пристроями, які базуються на Si-технології. Відтворюваний та надійний друк на великих площах потребує не лише дуже точного поєднання віддрукованого рисунка з прес-форми, а і постійного змочування штампа особливим матеріалом, що створює SAM. А це досить проблематично.

Певні технологічні проблеми для реалізації методу чорнильного друку — підгонка рисунка, дифузійне розпливання чорнила і деформація штампа. Механічні напруження, що прикладаються до нього, негативно позначаються на підгонці і суміщенню рисунка, особливо при частому друку. Крім того, термічне розширення еластомеру, з якого виготовлений штамп, призводить до того, що навіть незначні флуктуації температури навколишнього середовища змінюють розміри елементів на штампі. Цей ефект вдається усунути, використовуючи штампи не з суцільного еластомеру, а з його плівки товщиною до 10 мкм, нанесеною на жорстку основу (наприклад, на Si-підкладку).

При контакті штампа з підкладкою відбувається дифузійне розмиття чорнильного рисунка. Воно складним чином контролюється конкуренцією між дифузією у газовій фазі і рухом молекул, фізично і хімічно адсорбованих на поверхні підкладки. Пригнічення дифузії сприяє поліпшенню роздільної здатності. Для цього найкраще підходять чорнила з важких молекул. Зокрема, тіол забезпечує роздільну здатність ~100 нм. На сьогодні у нанолітографії з гнучкими (м'якими) штампамі для полімеризації резисту можна використовувати УФ-випромінювання (Soft UV-NIL). Перевага м'якої літографії — технологія друку без нагрівання і прикладання зовнішніх навантажень. Однак використання SAM як чорнила для 100 нм рисунка є проблематичним унаслідок дрейфу молекул по поверхні. Застосування цієї технології на великих площах поки що експериментально не підтверджено [282].

Ще один підхід засновано на механічному вдавлюванні жорсткого штамп у полімерну плівку резисту. Наноімпринтною літографією створюються рисунки унаслідок механічної деформації імпринт-резисту і подальшої обробки. У 1995 р. вперше запропоновано наноімпринтну літографію. Було використано метод термопресування термопластичних матеріалів. На рис. 6.3 наведено зображення наноточок, отриманих на поверхні ПММА [281].

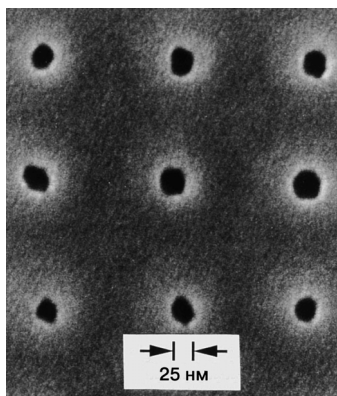


Рис. 6.3. Зображення, отримане методом наноімпринтної літографії на поверхні ПММА [281]

Наноімпринтна літографія (NIL) — це нанотехнологічний процес, реалізований за принципом «знизу вгору» формування на поверхні полімерів топографічної структури. Імпринт-резист зазвичай є мономерною або полімерною сполукою, яка застигає під дією нагрівання або УФ-світла у процесі імпринтингу. Існує кілька різновидів NIL, серед яких найважливішими є термопластична наноімпринтна літографія (TNIL) і наноімпринтна літографія з покрововим зсувом та УФ-експонуванням (SFIL). Схему процесу термопластичної та УФ наноімпринтної літографії наведено на рис. 6.4.

Оскільки перенесення зображення здійснюється без використання якого-небудь випромінювання, то обидва підходи не мають обмежень, пов'язаних з дифракцією та розсіюванням. Ідея створення резистивної маски тисненням полягає у тому, що твер-

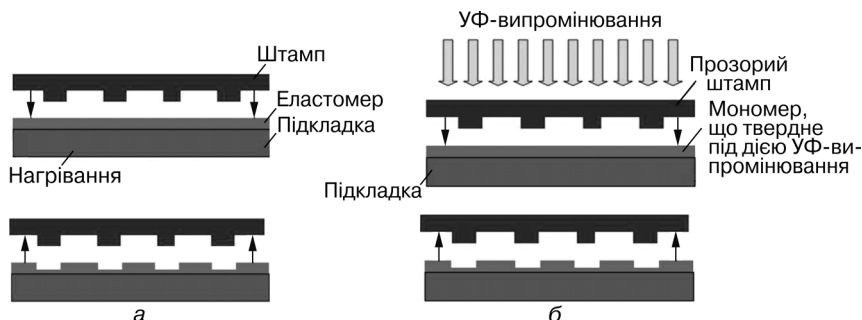


Рис. 6.4. Різні варіанти наноімпринтингу [171]: *a* — гарячим штампом; *б* — з УФ-застиганням

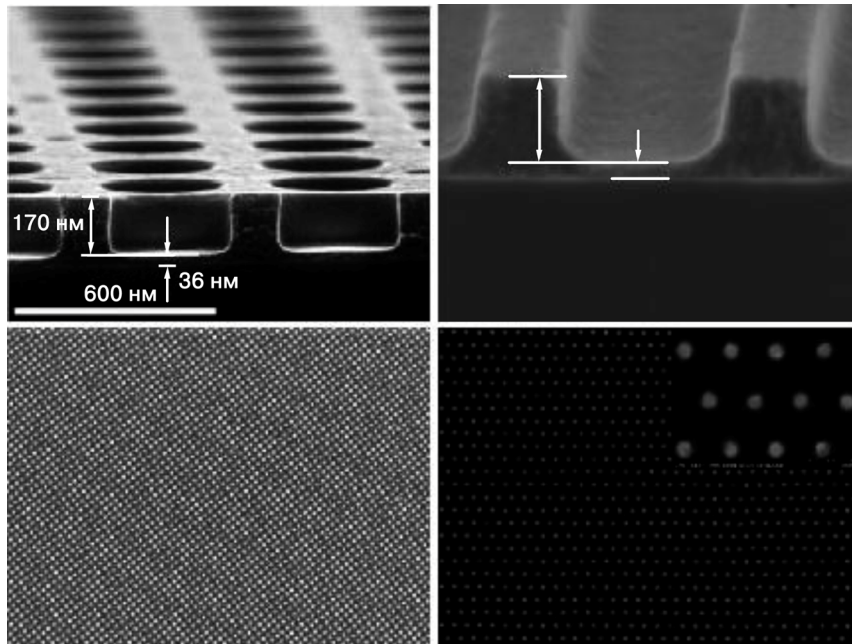


Рис. 6.5. Зображення нанорозмірних структур на AMONIL-резисті, отриманих методом наноімпринтної літографії [23]

дий штамп спочатку при підвищеній температурі вдавлюється у плівку резисту, а потім видаляється з неї.

Найширше як імпринтрезист використовують полімер Amonil з в'язкістю $50 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, який для отримання плівки товщиною 150 нм наносять методом центрифугування [23]. Нанорельєфні структури, одержані на полімері Amonil методом наноімпринтингу, наведені на рис. 6.5.

На поверхні штампа є набір необхідних вікон у резистивній плівці. Вона покрита тонким шаром матеріалів, що запобігає прилипанню штампа до плівки у процесі тиснення. Матеріалом резистивної плівки є термопластичний полімер. Підкладку, покриту плівкою, нагрівають до температури розм'якшення полімера, потім вдавлюють штамп. Час нагрівання і тривалість вдавлювання становлять кілька хвилин. Після цього всю систему охолоджують до температури нижче від точки розм'якшення полімеру і відокремлюють штамп від плівки. Залишки полімера у вікнах видаляють травленням у O-плазмі або за допомогою хімічного

розчинення. Профільовану таким чином плівку резисту використовують як маску для подальшого травлення матеріалу підкладки або ж для вибухової літографії. Полімером, який найчастіше використовують для тиснення, є ПММА — матеріал, що традиційно застосовують як резист при електронно-променевої літографії. Температура його розм'якшення становить приблизно 105 °С, що забезпечує якісний рисунок при тисненні за температур 190—200 °С. Штамп і підкладку роз'єднують після охолодження до 50 °С. Роздільна здатність досягає 10 нм. Загальна властивість усіх методів нанодруку — те, що в них механічно репродукується рисунок штампа. Тому його потрібно виготовляти з якомога вищою роздільною здатністю (наприклад, електронно-променевою літографією або з використанням сканувальних зондів). У технології нанодруку штамп еквівалентний фотомасці в традиційній проєкційній фотолітографії. Тому при промисловому використанні цього методу можливе застосування таких самих, як і у проєкційній літографії, пристроїв покрокового експонування — фотошампів.

У процесі SFIL УФ застигаючий рідкий резист наносять на підкладку зразка, а прес-форму виготовляють з прозорого матеріалу (наприклад, з плавленого кварцу (кварцового скла)). Після того як прес-форму і підкладку зразка притиснуть одну до одної, резист затвердне. Після відділення прес-форми від уже твердого матеріалу резисту рисунок, аналогічний тому, який використовують в TNIL, можна переносити на підкладку зразка. У процесах SFIL і TNIL існує низка проблем. Це — довговічність трафарету, продуктивність, допуски на імпринт-шар і контроль критичного розміру при перенесенні рисунка на підкладку. Кінцевий, непродрукований шар, який залишається після процесу імпринтингу, потребує додаткового етапу травлення. При однопольовій NIL виникають труднощі під час контролю однорідності тиражованого рисунка на підкладці великої площі поверхні, зумовлені проблемою підтримки рівномірного тиску. Покроковий спосіб з повторенням потенційно може охоплювати великі області, але мікроструктура, яка формується на кожному кроці, не залежить від інших кроків, і формування безшовної мікро- або наноструктури на великій площі без суміщення є значною проблемою. Помилки суміщення виникають при неправильному вирівнюванні повторюваних переносів рисунка. Для нанодрукованої літографії необхідні сумірні за масштабом із створюваними структурами тривимірні маски, які недешеві і важкодоступні [161]. Тех-

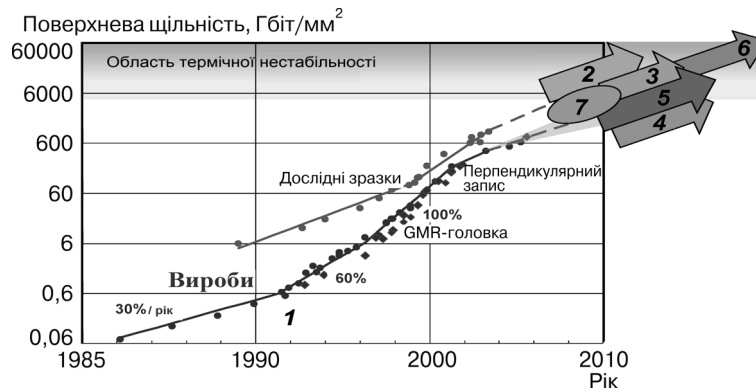


Рис. 6.6. Збільшення щільності магнітного запису протягом 1982—2012 рр. [283]: 1 — тонкоплівкове реєструвальне середовище, канал відтворення PRML (частковий відгук — максимальна ймовірність); 2 — «черепичний» запис; 3 — термічний магнітний запис з асистуванням; 4 — магнітний запис з мікрохвильовим асистуванням; 5 — гранульований магнітний запис; 6 — гранульований магнітний запис з термічним асистуванням; 7 — запис на дискретній магнітній доріжці

нологія полімеризації рідкого резисту під дією УФ-випромінювання, яке проходить крізь прозорий штамп, використовується при виготовленні багат шарових оптичних носіїв, зокрема двошарових BD-носіїв [70]. У цілому метод імпринтингу (з тепловим або УФ-застиганням), або м'якої літографії з використанням друку з SAM-матеріалами, є високотехнологічним процесом. За цим методом матеріал підкладки деформується унаслідок теплової обробки (наприклад, тепловий NIL) або висушування деталей рисунка при застиганні полімера. Крім того, внаслідок прикладання тиску (жорсткий контакт) між штампом і підкладкою дефектів, по суті, неможливо уникнути, а штамп має дуже обмежений термін служби [161, 282].

Однією зі сфер широкого використання наноімпринтної літографії може стати виготовлення жорстких магнітних дисків нових поколінь. Сучасні жорсткі магнітні диски належать до шостого покоління, у якому підкладка 3,5-дюймових накопичувачів може зберігати 1 Тбайт даних, що відповідає щільності запису 4,2 Гбіт/мм². На рис. 6.6 відображено зростання щільності запису на жорстких магнітних дисках.

Подальше збільшення ємності жорстких магнітних дисків (HDD) унаслідок оптимізації характеристик тонкоплівкових магнітних реєструвальних середовищ є дедалі складнішим і мало-

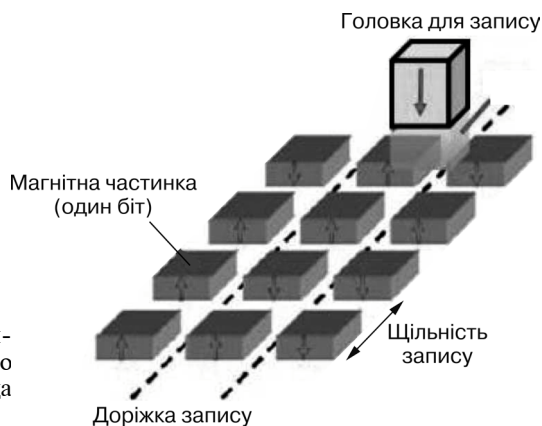


Рис. 6.7. Схематичне подання гранульованого магнітного реєструвального середовища [285]

ефективним. Теоретичне граничне значення щільності запису для перпендикулярного магнітного запису на однорідних тонких плівках (PMR) дорівнює 1,6 Гбіт/мм². Можливості зростання щільності запису при використанні цього методу швидко будуть вичерпані. Як перехідну технологію можна розглядати метод «черепичного» запису (SMR-shingled magnetic recording). У цьому випадку кожна наступна доріжка на дві третини перекриває попередню. Однак у процесі реалізації такого методу запису виникають певні проблеми [284, 285]. «Черепичну» (SMR) технологію магнітного запису можна здійснювати як на однорідних, так і на гранульованих магнітних плівках [284]. Для збільшення щільності магнітного запису пропонується використовувати підкладки з гранульованими магнітними плівками, розміри частинок в яких становлять 10 нм (приблизно 50 атомів у довжину). На рис. 6.7 схематично наведено гранульоване магнітне реєструвальне середовище. Можливості магнітного запису на гранульованих магнітних плівках [285]:

Крок, нм	Щільність запису, Гбіт/мм ²
100	0,1
45	0,47
35	0,78
25	1,55

Гранульовані магнітні реєструвальні середовища розглядають як перспективні матеріали для майбутніх типів магнітних дисків, оскільки можна підвищити їх термічну стабільність (вирішення проблеми суперпарамагнітної границі). Гранульовані магнітні реєст-

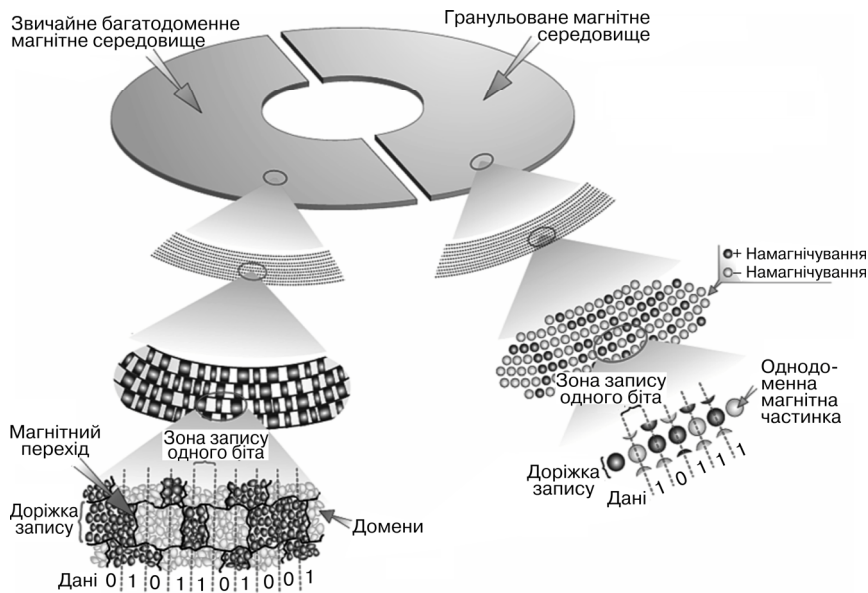


Рис. 6.8. Структура магнітного диска з тонкоплівковим однорідним і гранульованим магнітним середовищами [288]

рувальні середовища являють собою ізольовані наночастинки з магнітного матеріалу [286]. Кожну частинку в таких гранульованих магнітних плівках використовують для запису одного біта даних. Оскільки зони запису ізольовані одна від одної, спонтанного розмагнічування частинок під дією полів сусідніх частинок не відбувається. Збільшення щільності магнітного запису потребує подальшого зменшення відстані між магнітною голівкою і магнітним реєструвальним середовищем [287]. На рис. 6.8 наведено структуру магнітного диска з тонкоплівковим однорідним і гранульованим магнітним середовищами.

Одна з найважливіших проблем, пов'язаних із застосуванням технології наноімпринтної літографії, — створення гранульованих магнітних реєструвальних середовищ. Використання таких середовищ потребує зміни процесу запису. Імпульси запису повинні синхронізуватися з періодом точок (dots) магнітного матеріалу [289, 290]. На рис. 6.9 наведено зображення підкладок для гранульованих магнітних реєструвальних середовищ, виготовлених методом наноімпринтної літографії з використанням силіцевого штамп, на базі HSQ негативного резисту. Діаметр точок до-

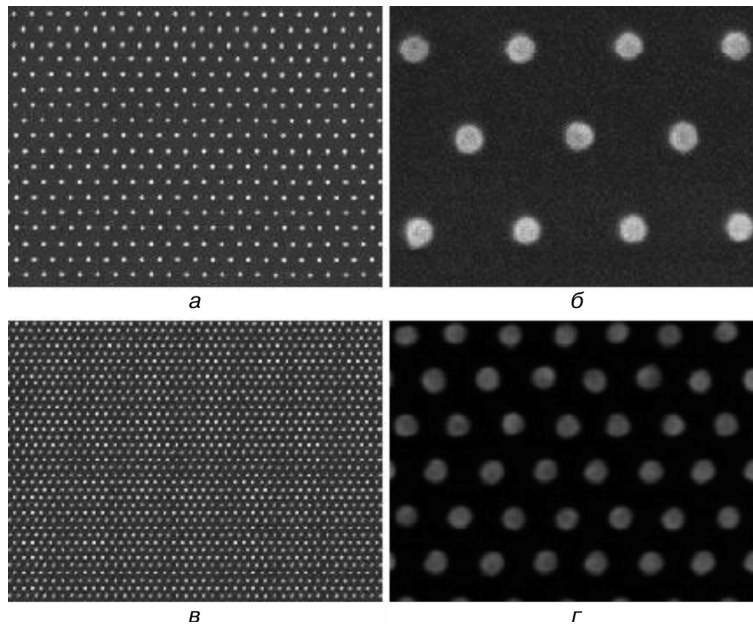


Рис. 6.9. Зовнішній вигляд наноструктурованого зображення, отриманого методом наноімпринт-друку: *а, б* — діаметр точок 15 нм, крок 60 нм; *в, г* — діаметр точок 15 нм, крок 30 нм [23]

рівнює 15 нм, крок — 60 нм (що відповідає щільності запису 0,3 Гбіт/мм²), а крок точок 30 нм забезпечує щільність запису 1,2 Гбіт/мм² [23].

Для досягнення щільності запису 1,5 Гбіт/мм² необхідно забезпечити крок точок 27 нм. На рис. 6.10 наведено зону на поверхні носія з гранульованим магнітним реєструвальним середовищем. Ширина доріжки становить ~80 нм, діаметр окремої точки оцінюється ~40 нм [290].

На рис. 6.11 наведено вигляд поверхні магнітного диска з магнітним гранульованим реєструвальним середовищем з різними режимами запису.

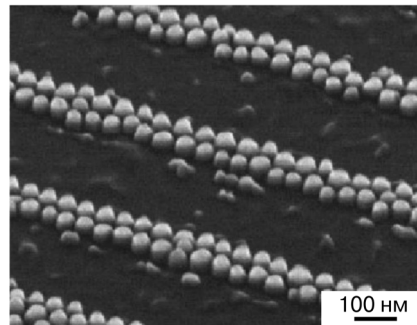


Рис. 6.10. Зображення сформованого наноточками CoCrPt рельєфу, отримане за допомогою сканувального електронного мікроскопа [290]

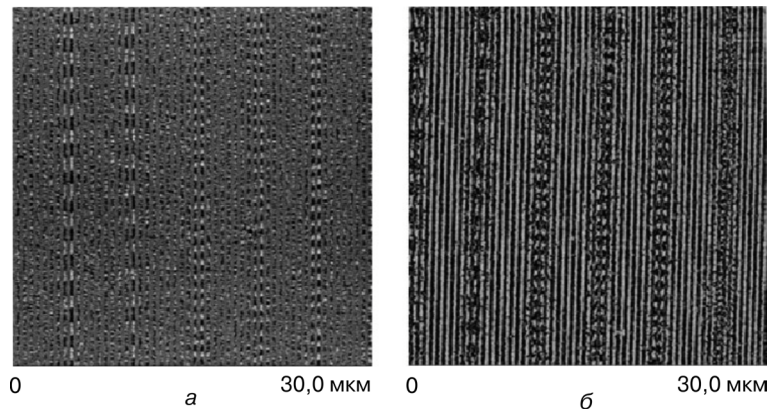


Рис. 6.11. Зображення зон запису на гранульованому середовищі, записаних кільцевою головкою [290]: *a* — змінним струмом; *б* — постійним струмом. Зображення отримані за допомогою магнітної силової мікроскопії

На сьогодні запропоновано і реалізовано декілька методів виготовлення магнітних гранульованих реєструвальних середовищ: електроннопроменева літографія, самоорганізація структур тощо. Технологія гранульованих магнітних реєструвальних середовищ використовує наноімпринтну літографію (nanoimprint lithography) для формування на полімерному шарі нанорозмірних структур, які потім магнетронним розпиленням покривають магнітними плівками [285]. Перші зразки гранульованих магнітних реєструвальних середовищ виготовляли скрайбуванням магнітних плівок сфокусованим променем іонів [291]. Розмір магнітних острівців становив 60—230 нм. Виготовлені за такою технологією гранульовані магнітні реєструвальні середовища мали найбільшу на той час щільність запису.

Оригінал штампа для виготовлення дисків з гранульованими магнітними реєструвальними середовищами можна створювати методом електроннопроменевої літографії. Для зменшення впливу на процес запису і відтворення даних, записаних на сусідніх доріжках, можна створювати ізольовані доріжки, на яких відбувається запис (рис. 6.12).

Станція електроннопроменевого запису дисків-оригіналів для виготовлення гранульованих реєструвальних середовищ наноімпринтним друком за своїми функціями і конструктивним виконанням подібна станціям електроннопроменевого запису оптичних

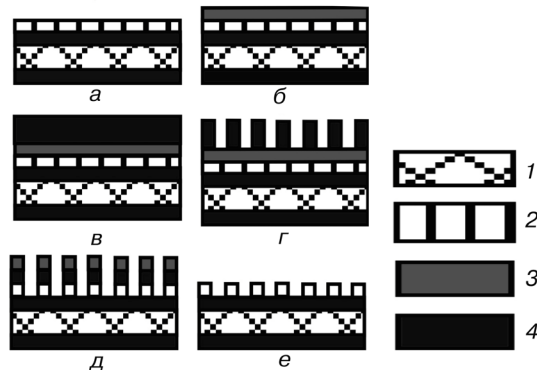


Рис. 6.12. Схематичне зображення процесу виготовлення дискретних доріжок на магнітному диску з перпендикулярним записом інформації [292]: *а* — напилення шару CoCrPt і його покриття; *б* — напилення шару Al; *в* — напилення шару PMMA; *г* — електронна літографія; *д* — іонне травлення; *е* — розділення шарів Al/PMMA (готовий виріб); 1 — м'який підшар; 2 — шар CoCrPt та алмазоподібне покриття; 3 — шар Al; 4 — шар Ru

дисків-оригіналів, що використовуються для створення нікелевих штампів тиражування компакт-дисків новітніх поколінь [294—296]. Система запису станції виготовлення дисків-оригіналів для гранульованих реєструвальних середовищ повинна мати роздільну здатність у 10—50 разів більшу, ніж для виготовлення оптичних носіїв. Один із найперспективніших методів — використання наногранульованих тонких плівок із склоподібних сплавів [286]. Така технологія забезпечує низький рівень шумів у виготовлених магнітних реєструвальних середовищах. Ізольовані магнітні точки у цьому процесі отримують осадженням магнітного сплаву в наноотвори у тонкій немагнітній плівці склоподібного сплаву паладію (рис. 6.13). Наноотвори у цьому сплаві формуються методом термічної імпринт-літографії. Використовували багаточарові тонкі магнітні плівки (загальною товщиною 110 нм) Co/Pd, які отримували магнетронним розпиленням за допомогою двох джерел на постійному струмі [286]. Головна проблема електронно-променевої технології виготовлення штампів для тиражування підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими магнітними середовищами полягає у тому, що час запису становить десятки годин. Зі зростанням щільності запису ситуація буде лише ускладнюватися. Під час багатогодинного запису можливі збої в роботі, які найчастіше призводять до зсуву доріжок [288].

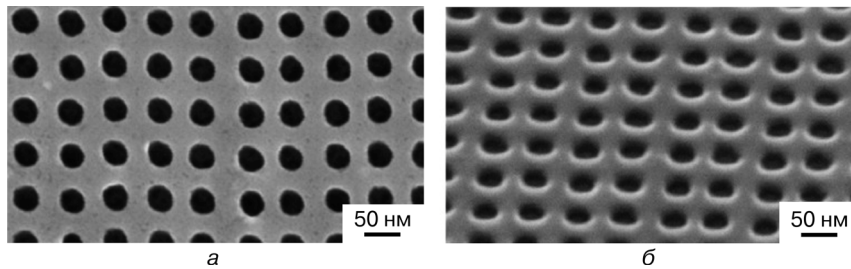


Рис. 6.13. Мікроскопічне (СЕМ) зображення структурованої поверхні тонкої плівки аморфного металічного сплаву на основі паладію [286]: *а* — вигляд згори; *б* — загальний вигляд

З використанням наноімпринтної літографії можна досягти нового рівня в технології магнітного запису. На гранульованих магнітних реєструвальних середовищах Co/Pd з магнітними частинками діаметром 20–25 нм і кроком 30 нм з використанням ближньопольової оптичної головки було реалізовано магнітний запис у режимі HAMR. За допомогою магнітної силової мікроскопії було підтверджено зміну напрямку намагнічення окремих бітів [285, 297]. На гранульованих магнітних плівках досягнуто щільності магнітного запису 2,3 Гбіт/мм² [290].

6.2. САМОРЕГУЛЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ СТВОРЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ОБ'ЄКТІВ

Один із ефективних шляхів удосконалення технологій нанoeлектроніки — використання матеріалів, які здатні до самоорганізації. Можливість створення гранульованих нанорозмірних структур — важлива проблема при виготовленні багатьох нанопристроїв [298]. Для синтезу наноматеріалів і виготовлення наноструктур останнім часом привертають увагу блочні сополімери, які завдяки притаманним їм властивостям самоорганізації дають змогу створювати періодично упорядковані структури нанорозмірного діапазону [299].

Саморегулювання — одна з найзагальніших закономірностей у природі. Воно здійснюється різними способами, але завжди має на меті забезпечити найбільшу стійкість системи. У нанотехнологіях практичного застосування набули процеси самозбирання (self-assembly) і самоорганізації (self-organization). Самозбирання (самоупорядкування) — це процес адсорбції і формування специфічного

розташування молекул на твердій поверхні. Її рушійною силою є хемосорбція, яка виявляється у високоенергетичних реакціях між адсорбентом та адсорбуючою поверхнею. На відміну від сильної взаємодії між адсорбованою молекулою і поверхнею взаємодія між самими молекулами залишається слабкою. В органічному і неорганічному світі існує велика кількість прикладів самозбирання.

У плівок мономолекулярної товщини, сформованих за механізмом самозбирання, щільність дефектів низька, вони є досить стабільними і вирізняються механічною міцністю. Їх використовують як трафарет для літографічних процесів. При цьому нанометрова роздільна здатність досягається унаслідок використання зондів сканувального тунельного або атомного силового мікроскопів.

Молекулярні блоки для самозбирання повинні містити три основні функціональні групи: групу, що прикріплює їх до поверхні, проміжну групу і поверхневу функціональну групу. Ці групи не взаємозамінні. Так, функції позиціонування і розпізнавання краще реалізуються при використанні органічних груп ніж неорганічних. Комбінація різних за складом груп постійно призводить до появи нових форм самозбирання.

Як групи, які прикріплюють весь молекулярний блок до поверхні підкладки, найчастіше використовують силани RSiX_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$). Це потрібно для утворення зв'язків з гідроксильними (ОН) групами, які, зазвичай, покривають Si-поверхню та інші технологічно важливі поверхні. Як X-компонент, що заміщає у силані водень, використовують метокси-групи, хлор або їх комбінацію. Склад прикріплювальної групи істотно впливає на упорядковане розташування адсорбованих молекул і на щільність їх упаковки. Наприклад, на поверхні арсеніду галію і аурому гарні результати дає тіол (RSH). Проміжна група зумовлює взаємодію всього хемосорбованого молекулярного блока з зондом, що його обробляє. Віддалення поверхневої функціональної групи від підкладки при збільшенні розмірів проміжної групи (наприклад, за рахунок повторення CH_2 -групи в ній) дає змогу розташовувати зонд ближче до плівки і тим самим знижувати дозу експонування і граничне напруження. Фенільні групи, яким властива певна провідність, добре підходять як проміжні групи при електронному експонуванні зондом сканувального тунельного мікроскопа.

Поверхневі функціональні групи модифікують властивості «нової» поверхні. Наприклад, амінові групи (NH_2) можуть використовуватися для прикріплення до них певних молекул. Галогени (хлор, йод та ін.) мають велику поверхню електронного захоплення, що

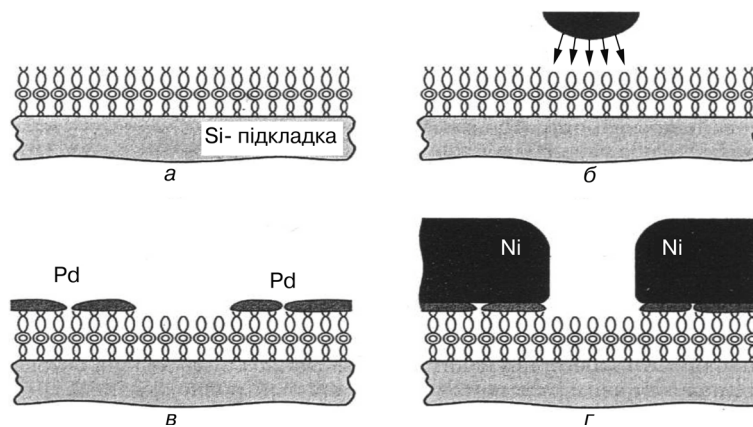


Рис. 6.14. Формування нанорозмірного малюнку самозбиранням мономолекулярної плівки [201]: *a* — осадження мономолекулярного шару; *б* — створення рисунка зондом сканувального тунельного мікроскопа; *в* — осадження паладієвого каталізатора; *г* — осадження Ni

полегшує десорбцію галогеновмісних фрагментів. Їх подальшу обробку можна здійснювати для заміни галогенних груп більш активними. Поверхні, покриті алкільними групами, інертні і гідрофобні. За хімічною активністю вони ідентичні парафіну, внаслідок чого добре підходять для масок, що широко використовуються при рідинному травленні і обмежено — при сухому [2, 201, 282].

Процес, який ілюструє використання самозбирання для створення нанометрових елементів на Si-підкладці, зображено на рис. 6.14. Перед нанесенням плівки підкладку очищають і пасивують водородом у розчині HF. Потім її занурюють у розчин органосиланового мономера і висушують, щоб сформувати на її поверхні мономолекулярну плівку з молекул, один кінець яких закріплений на підкладці, а інший — утворює нову поверхню. Серед органосиланів, що підходять для цих цілей — октадецилтрихлоросилан $C_{18}H_{37}Cl_3Si$, фенілтриметоксисилан $C_6H_5CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$, хлорометилфенілтриметоксисилан $ClCH_2C_6H_5H_3(CH_3)_3Si$, хлорметилфенілтриметоксисилан $ClCH_2C_6H_3CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$ та інші аналогічні сполуки. Виготовлену таким чином мономолекулярну плівку, типова товщина якої дорівнює приблизно 1 нм, обробляють низькоенергетичними електронами, інжекткованими із зонда сканувального тунельного або атомного силового мікроскопа. При цьому залежно від конкретного складу плівки (визначеного переважно за складом поверхневих груп) і типу пасивації поверхні підкладки напругу ви-

бирають у діапазоні 2—10 В. Після цього зразок занурюють у розчин з колоїдними частинками паладію, які прикріплюються до неопромінених областей плівки. Потім зразок знову висушують і поміщають у ванну для електролітичного осадження Ni.

Острівці паладію на поверхні служать каталітичними центрами для осадження Ni. Унаслідок бічного зростання острівців Ni на паладії проміжки між паладієвими острівцями заповнюються. Створюється товста Ni-плівка з суцільною бездефектною структурою. Приготовану таким чином профільовану металічну плівку використовують як маску при подальшому травленні. При цьому на практиці роздільна здатність становить 15—20 нм, хоча з погляду теорії мінімальний розмір елементів інтегральної мікросхеми обмежений лише розмірами використаних для самозбирання молекул.

Сополімерні матеріали, що самозбираються і самоорганізуються в нанорозмірні малюнки, можна наносити в межах заглиблень в трафаретному шарі для формування нанорозмірної структури. За певних умов незмішувані компоненти блок-сополімеру розділяються на дві або більше фази нанометрового масштабу і таким чином утворюють рельєфні малюнки з ізольованих нанорозмірних структурних одиниць. Такі упорядковані малюнки з ізольованих нанорозмірних структурних одиниць, що утворюються блок-сополімерами, які самозбираються, можна використовувати для виготовлення нанорозмірних структурних одиниць в напівпровідникових, оптичних і магнітних пристроях. Розміри отримуваних таким чином структурних одиниць, зазвичай, становлять від 5 до 40 нм, що відповідає сублітографічним розмірам (тобто розмірам, меншими ніж роздільна здатність устаткування для літографії). Блок-сополімери, які самозбираються, спочатку розчиняються у відповідній системі розчинників. Утворюється шар з блок-сополімеру. У подальшому цей шар піддають відпалу за підвищеної температури і отримують два набори полімерних блокових структур, які містять два різні полімерні блочні компоненти. Полімерною блоковою структурою можуть бути лінії або циліндри. Один набір полімерних блокових структур може бути вбудований в інший. Полімерні блочні структури, що належать до різних наборів, можуть чергуватися. Зображення блок-сополімеру полістирол-в-поліметілакрилаті(PS-b-PMMA) наведено на рис. 6.15.

Блок-сополімери, які самозбираються, є нефоточутливими резистами. Рисунки в них формуються не фотонами, тобто оптичним

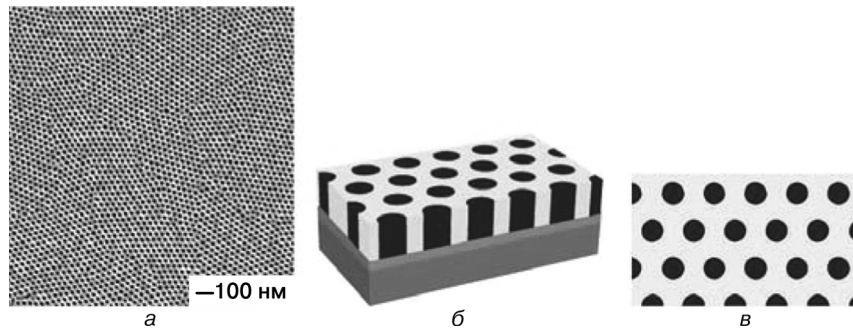


Рис. 6.15. Блок-сополімер полістирол-*b*-поліметілакрилаті (PS-*b*-PMMA) [288]: *a* — вигляд тонкої плівки сополімеру; *б* — модель блочного сополімеру з циліндрами ПММА у матриці полістиролу; *в* — вигляд блочного сополімеру зверху

випромінюванням, а внаслідок самозбирання за відповідних умов (наприклад відпалу). Для самозбирання двох наборів полімерних блокових структур за рахунок відпалу, яке є хімічною властивістю, характерною для самозбиральних блок-сополімерів, необхідна їх взаємодія з довкіллям. Як наслідок, виникають певні фізичні обмеження. Іншими словами, для самозбирання двох наборів полімерних блокових структур потрібна зовнішня структура, за якою вони порівнюються. Така зовнішня структура діє як шаблон для вирівнювання структури, яка самозбирається під час відпалу. Область упорядкування, що створюється зовнішньою структурою і забезпечує самозбирання блок-сополімерів під час відпалу, є кінцевою, тобто просторова протяжність ефекту присутності зовнішньої структури як шаблону обмежена і не поширюється нескінченно. Якщо відстань між блок-сополімерами, які самозбираються, і зовнішньою структурою перевищує ефективну область упорядкування, когерентність упорядкування втрачається. У цьому випадку два набори полімерних блокових структур вже не вирівнюються до зовнішньої структури. Діапазон нанорозмірної структури, яка самозбирається, самовибудовується та може змінюватися залежно від складу блок-сополімерів, обмежена діапазоном області упорядкування і, зазвичай, становить до 100 чергувань першого і другого полімерних блокових компонентів. Таким чином, процес отримання нанорозмірної структури, яка самозбирається і самовибудовується, розміром зверху близько 1 мкм, досить складний [161, 201, 282, 301, 302].

Прикладами формування нефоточутливого резисту можуть бути: блок-сополімер стиролу і метилметакрилату (PS-b-PMMA), блок-сополімер стиролу й ізопрену (PS-b-PI), блок-сополімер стиролу і бутадієну (PS-b-PBD), блок-сополімер стиролу та вінілпіридину (PS-b-PVP), блок-сополімер стиролу і етиленоксиду (PS-b-PEO), блок-сополімер стиролу і етилену (PS-b-PE), блок-сополімер стиролу і органосилікату (PS-b-POS), блок-сополімер стиролу і ферроценілдиметилсилану (PS-b-PFS), блок-сополімер етиленоксиду і ізопрен (PEO-b-PI), блок-сополімер етиленоксиду і бутадієну (PEO-b-PBD), блок-сополімер етиленоксиду і метилметакрилату (PEO-b-PMMA), блок-сополімер етиленоксиду і етилетилєну (PEO-b-PEE) блок-сополімер бутадієну і вінілпіридину (PBD-b-PVP) і блок-сополімер ізопрену і метилметакрилату (PI-b-PMMA). Блок-сополімери, які самозбираються, розчиняють у певній системі розчинників (отримання розчину блок-сополімеру) і у подальшому наносять на поверхню структури для формування нефоточутливого полімерного резисту. Система розчинників, яка використовується для розчинення блок-сополімеру і отримання розчину блок-сополімеру, може містити будь-які розчинники (толуол, ацетат монометилового ефіру пропіленгліколю (PGMEA), монометилловий ефір пропіленгліколю (PGME) і ацетон). Нефоточутливий полімерний резист не є звичайним фоторезистом, який можна проявити УФ-випромінювання або видимим світлом. Крім того, він не є звичайним діелектриком з низькою діелектричною сталою [161, 201, 282].

Оригінальний метод формування нанорозмірних структур запропоновано дослідниками з університету Людвіга-Максиміліана (Мюнхен) [303]. Для позиціонування колоїдних наночастинок на підкладці (рис. 6.16) вони використали лазерний промінь (розділений на складові частини після проходження просторово-часового модуля, що відповідає необхідній наноструктурі). Досягнута роздільна здатність становила менше ніж 45 нм, що приблизно відповідає $\lambda/10$ за довжини хвилі лазера 532 нм. Час отримання самої структури не перевищував 10 с.

Виникає питання, яким чином у цій технології вдалося подолати дифракційну межу. Це можливо, оскільки поздовжній компонент оптичної сили, що приклеює колоїдну наночастинку до підкладки, має профіль гауссової інтенсивності. Розмір області, в якій оптична сила порівняно велика, регулюється інтенсивністю випромінювання лазера. Наявність радіального компонента призводить до утворення потенціальної ями, глибина якої пропор-

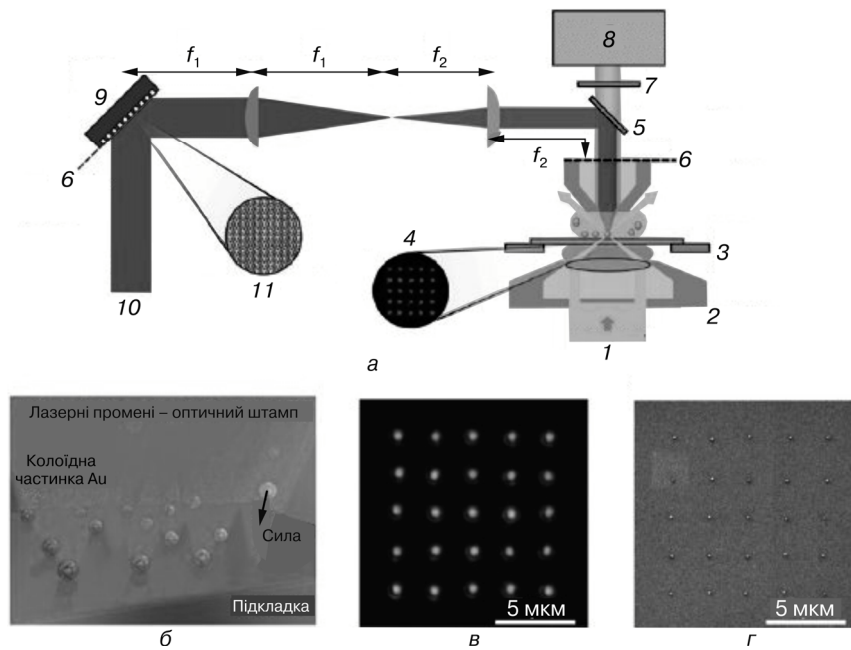


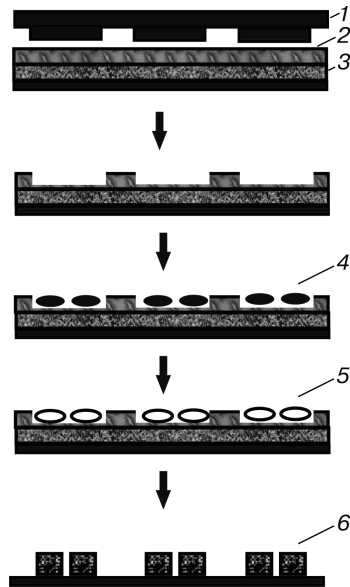
Рис. 6.16. Схема установки для літографії (а — 1 — джерело білого світла; 2 — конденсор; 3 — позиціонер; 4 — оптична маска; 5 — світлоподільник; 6 — спряжена площина; 7 — фільтр; 8 — спектрофотометр, відеокамера; 9 — просторовий модулятор світла; 10 — лазер; 11 — фур'є-оптична маска), схема, яка пояснює дію оптичної сили на колоїдні наночастки (б), приклади отриманої наноструктури з використанням 80 нм наночастинок Au (в, з) [303]

ційна потужності пучка. Дифракційна межа визначає лише ширину потенціальної ями на півмаксимумі.

Наступний крок у технології синтезу гранульованих магнітних реєструвальних середовищ полягатиме у створенні полімерних структур, що самоорганізуються, на спеціально підготовлених поверхнях підкладок, на які наноситься шар гібридних полімерів (блочних сополімерів), сегменти яких взаємодіють між собою. Нанесений матеріал самоорганізовується у рівномірну ґратку з вузлами, чітко розташованими по радіусу. Крім того, регулярній структурі вдалося надати вигляд кільцевих доріжок, які у подальшому повинні стати треками запису [285, 290].

Наприклад, регулярну монодоменну структуру кобальту для надщільного магнітного запису було сформовано методом нанолітографії з застосуванням блочних сополімерів, що самооргані-

Рис. 6.17. Схема процесу виготовлення мікрорельєфного середовища [302]: 1 — Ni-мастер-диск; 2 — резистивна плівка; 3 — магнітна плівка; 4 — блок-сополімери; 5 — шар, нанесений методом центрифугування; 6 — мікрорельєф



зовуються. У процесі виготовлення як темплат використовували полістирол-полі(ферросенілдиметилсілан) сополімер [302]. Схему процесу виготовлення мікрорельєфного середовища наведено на рис. 6.17.

Процес виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами передбачає створення нанорозмірних рельєфних структур на площі понад 100 мм². Він істотно відрізняється від процесів, що використовують для виробництва напівпровідникових приладів. Розмір елементів гранульованих реєструвальних середовищ значно менший, ніж розміри елементів інтегральних схем, які створюються методами літографії. За допомогою штампів для формування нанорозмірних рельєфних структур мають створюватися безшовні кільцеві доріжки протяжністю до 100 мм залежно від діаметра диска. Крім того, підкладки жорстких магнітних дисків повинні вироблятися у більших обсягах і мати низьку вартість [304].

Позитивним тут є те, що у процесі виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами необхідно реалізувати лише одну операцію зі створення на полімерному матеріалі літографічними методами рельєфної структури з мінімальними розмірами [288]. Вирішити проблему виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами тільки з використанням методу електронно-променевої літографії виявляється неможливим. Області щільності запису на жорстких магнітних дисках, які можуть виготовлятися з використанням тільки електронно-променевої літографії, наведено на рис. 6.18.

Одна з найефективніших технологій виготовлення гранульованих магнітних реєструвальних середовищ передбачає поєднання

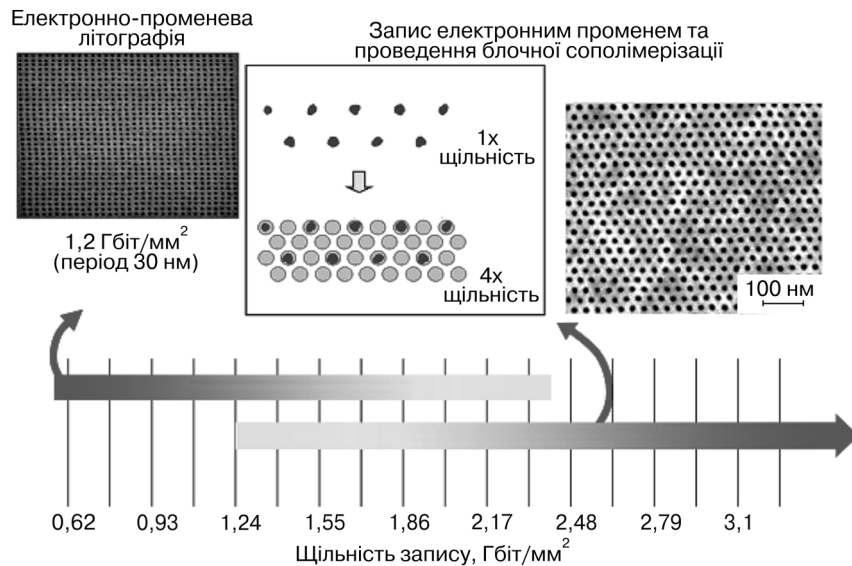


Рис. 6.18. Області щільності запису на жорстких магнітних дисках, які можна виготовляти методом електронно-променевої літографії [283]

процесу електронно-променевої літографії (здійснюється експонування резисту на дисковій підкладці, яка обертається з високою швидкістю) та самозбирання блок-сополімеру (BCP) з подвійним структуруванням (SADP) для створення оригіналу з кільцевими доріжками на досить великій площі і визначеною щільністю запису [288, 304]. Схему процесу виготовлення темплату для тиражування магнітних дисків наведено на рис. 6.19.

На наступному етапі за допомогою методу УФ наноімпринтної літографії створюють штамп. На завершальному етапі на підкладки жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами наносять магнітний шар та здійснюють його іонно-променеове травлення, заповнюють проміжки між магнітними частинками діелектричним матеріалом та полірують поверхню диска [283, 288]. Схему технологічного процесу виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами наведено на рис. 6.20.

Досягти необхідного розміру елементів ~30 нм і дотриматися жорстких допусків на розміщення елементів на поверхні підкладки та їх шорсткості, можна лише у разі суворого контролю вико-

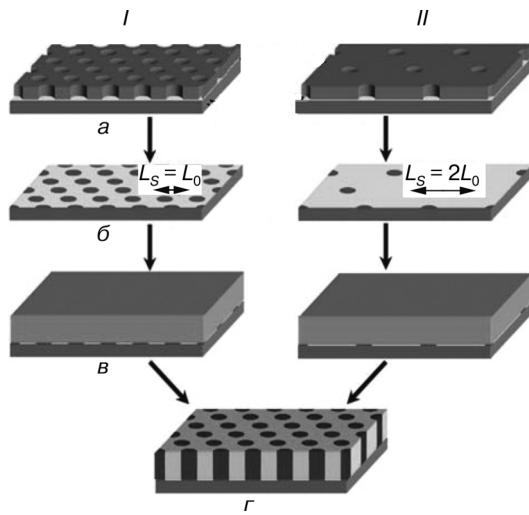


Рис. 6.19. Схема процесу виготовлення темплату для тиражування магнітних дисків [288]: *I* — формування гранульованої структури електронним променем; *II* — самозбирання блок-сополімеру (ВСП) з подвійним структуруванням; *a* — запис регулярної структури електронним променем; *б* — вилучення залишків резисту в плазмі окисгену; *в* — нанесення методом центрифугування блок-сополімеру; *z* — відпал блок-сополімеру

нання всіх технологічних операцій. Особлива увага повинна приділятися контролю штампів на кожному кроці технологічного процесу для зменшення їх деградації [283, 288].

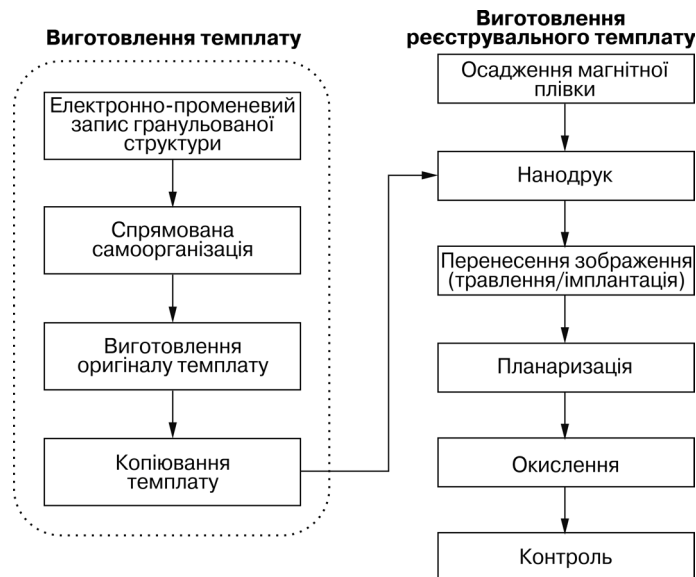


Рис. 6.20. Схема технологічного процесу виготовлення гранульованих магнітних дисків [288]

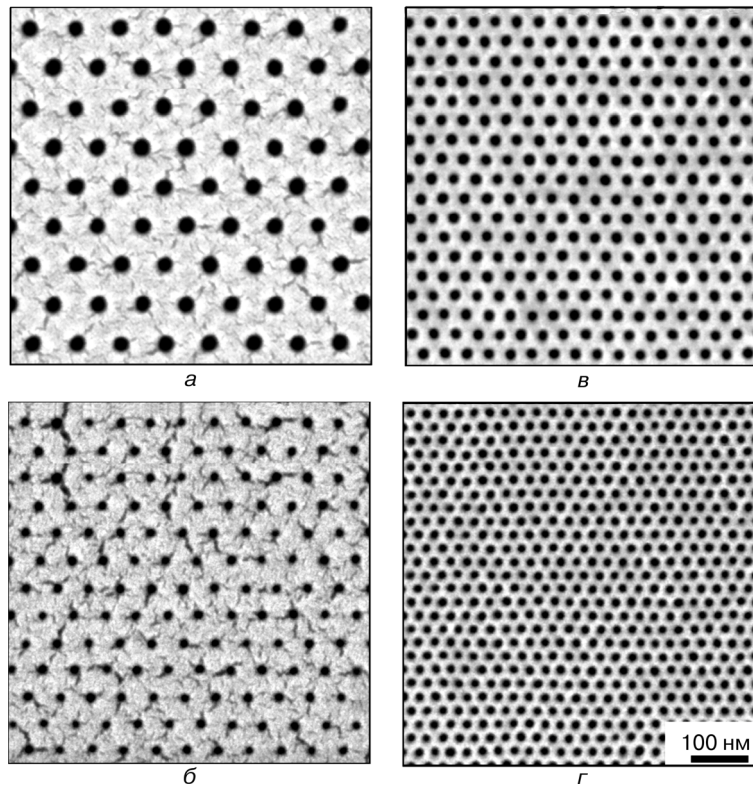


Рис. 6.21. Поверхня підкладки магнітного диска з нанорельєфною структурою [288]: *a, б* — фотографії проявленого резисту, експонування якого здійснювалось електронним променем (крок пітів відповідно 78 і 54 нм); *в, г* — фотографії плівок блочних сополімерів на поверхні проявленого резисту, експонування якого здійснювалось електронним променем (крок пітів відповідно 39 і 27 нм)

Процеси самозбирання блок-сopolімеру (BCP) з подвійним структуруванням (SADP) для BCP є ключовими при створенні підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами. Про досягнутий рівень щільності запису на магнітних гранульованих реєструвальних середовищах з використанням блочного сополімеру PC-b-PMMA свідчить рис. 6.21.

Використання технології самозбирання для виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними середовищами — один з ключових моментів у створенні

літографічного процесу виготовлення елементів з розмірами ~ 10 нм. Збільшення щільності запису на гранульованих магнітних реєструвальних середовищах до $16,2$ Гбіт/мм² пов'язують з використанням блок-сополімерів PS-*b*-PEO (полістирол і поліетиленоксид). Блок-сополімер наносять на поверхню сапфірової підкладки з певною кристалографічною орієнтацією. Для того, щоб процес самоорганізації відбувся, кристал нагрівають до температур 1300 — 1500 °C і відпалюють протягом 24 год. Унаслідок такої термообробки в матриці з поліетиленоксиду формуються штирі з полістиролу. За такою технологією можна формувати упорядковані наноструктури з розмірами нанокмірок близько до 3 нм [300].

6.3. ЛАЗЕРНА НАНОСФЕРНА ЛІТОГРАФІЯ

Наносферна літографія — простий в реалізації, ефективний і порівняно недорогий метод паралельного синтезу наноструктур, за допомогою якого можна отримувати різні наноструктури та добре упорядковані двовимірні масиви наночастинок [12, 24, 305]. Він застосовний для багатьох матеріалів. Крім того, НСЛ — це універсальний метод отримання наночастинок і наноструктур для дослідження залежних від розміру оптичних, магнітних, електрохімічних, термодинамічних, каталітичних і інших властивостей наночастинок [12, 24, 306, 307]. Перевага наносферної літографії — можливість отримання структурованих наночастинок на великих поверхнях із будь-яких матеріалів. Недоліки методу НЛ також відомі: неможливо змінювати розміри наночастинок і відстань між ними та створювати структури різної геометрії. За методом НСЛ можна одержувати і 3D-структури. Систему отриманих наночастинок можна використовувати як маску для травлення матеріалу підкладки [12].

У цьому методі лазери використовуються головним чином для отримання наночастинок і наноструктур з тугоплавких матеріалів [12]. Першою працею з наносферної літографії є праця [308], у якій автори використали полістиролові латексні нанокільки як маску при контактному формуванні зображення за допомогою видимого світла. У 1982 р. [309] значно розширено рамки підходу Фішера: показано, що моношар наносфер, який формується за рахунок самозбирання, можна застосувати як маску як при осадженні матеріалу, так і при травленні. Для пояснення цього процесу введено термін «природна літографія» (natural lithography). Було досліджено низку параметрів процесу отримання нанострук-

тур методом НСЛ, з використанням як маски тільки одного шару наносфер [305, 309]. Наступний етап розвитку природної літографії, яка була перейменована в НСЛ і детально описана, пов'язаний з працями [12, 310]. Метод НСЛ було розвинено унаслідок використання як одно-, так і двошарових наносферних масок. Як наслідок отримано бездефектні зразки періодичних структур наночастинок Ag площею 10—100 мкм² на поверхні слюди, що давало можливість вивчати їх оптичні властивості [310, 311].

При створенні наноструктур методом НСЛ за рахунок самозбирання на поверхню підкладки наносили колоїдну кристалічну структуру (маску) з монодисперсних частинок. Існує декілька способів отримання таких структур на поверхні. Усі вони повинні задовольняти наступну умову: наночастинки мають вільно дифундувати на поверхні і знаходити положення з мінімальною енергією. У міру того як розчинник (у багатьох випадках це вода) випаровується, наночастинки під дією капілярних сил збираються і кристалізуються в гексагональну одношарову щільноупаковану структуру на поверхні, створюючи, тим самим, маску (шаблон). Сформована таким способом наносферна маска містить багато дефектів, які утворюються внаслідок полідисперсності наносфер, довільності в їх розташуванні і наявності доменів. Розмір вільних від дефектів зон становить від 10 до 100 мкм.

Процес формування наноструктур з використанням ґратки наносфер може бути адитивним (матеріал, з якого формується наноструктуроване зображення, осаджується на підкладку через проміжки між сферами) або субстрактивним (сфери використовують як захисну маску у процесі травлення матеріалу підкладки) [312, 313]. У наносферній літографії використовують монодисперсні колоїдні сфери, розмір яких становить від 200 нм до 1 мкм, зібрані в щільні структури на поверхні підкладки (найчастіше використовують атомарно-гладкі поверхні монокристалічного Si). Ці структури часто не мають дальнього порядку через тенденцію частинок до агрегації. В адитивному процесі після формування наносферної маски атоми і невеликі кластери металічного або іншого матеріалу осідають на поверхню через маску в напрямку, перпендикулярному до поверхні. Частинки осаджуваного матеріалу-мішені отримують або унаслідок термічного нагрівання мішені, або при опроміненні її електронним пучком чи імпульсним лазером. У процесі нанесення необхідної речовини (товщиною <100 нм), яка досягає підкладки тільки у відкритих місцях, виникає система упорядкованих наночастинок. Після закінчення процесу осадження наносферна маска видаляється за

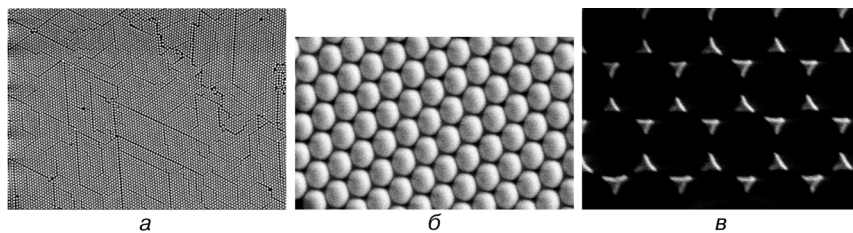


Рис. 6.22. Нанорозмірні структури на поверхні Si-підкладки [314]: *a*, *б* — наносфери з полістиролу на поверхні підкладки; *в* — наноструктури після вакуумного наплення

допомогою УЗ-обробки у відповідному розчиннику (зазвичай — у водному розчині спирту). При цьому осаджені структури залишаються на поверхні підкладки.

У найпростішому випадку в НСЛ як маску використовують один шар наносфер, які мають щільно упаковану гексагональну структуру. При осадженні матеріалу через таку маску атоми і кластери, які пройшли через проміжки між наносферами, утворюють на поверхні підкладки масив наночастинок трикутної форми. Відстань між наночастинками a_{SL} і їх розмір d_p у цьому випадку визначають за такими співвідношеннями [12, 24, 311]:

$$a_{SL} = \frac{3}{2} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \approx 0,233D, \quad (6.1)$$

$$d_p = \frac{1}{\sqrt{3}} D \approx 0,577D, \quad (6.2)$$

де D — діаметр наносфер.

У випадку одношарової маски масив наночастинок займає приблизно 7,2 % площі поверхні. Наноструктури, отримані методом наносферної літографії з використанням одношарової маски, наведені на рис. 6.22.

Унаслідок високої концентрації наносфер у колоїдному розчині можна отримати колоїдний кристал, який містить два шари щільно упакованих наносфер. При осадженні матеріалу через двошарову наносферну маску на поверхні утворюється регулярна гексагональна структура, в якій відстань між наночастинками a_{DL} дорівнює діаметру наносфер ($a_{DL} = D$), а розмір наночастинок d_p становить

$$d_p = \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \approx 0,155D. \quad (6.3)$$

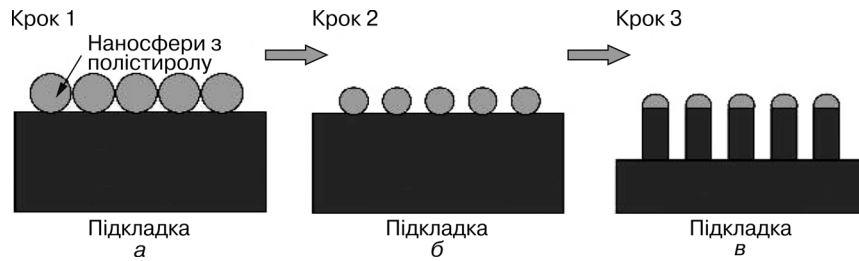


Рис. 6.23. Схема процесу формування наностовпчиків на поверхні Si-підкладки методом іоносферної літографії [305]: *a* — нанесення полістиролових наночастинок; *б* — калібровка полістиролових наночастинок; *в* — високочастотне плазмохімічне травлення підкладки

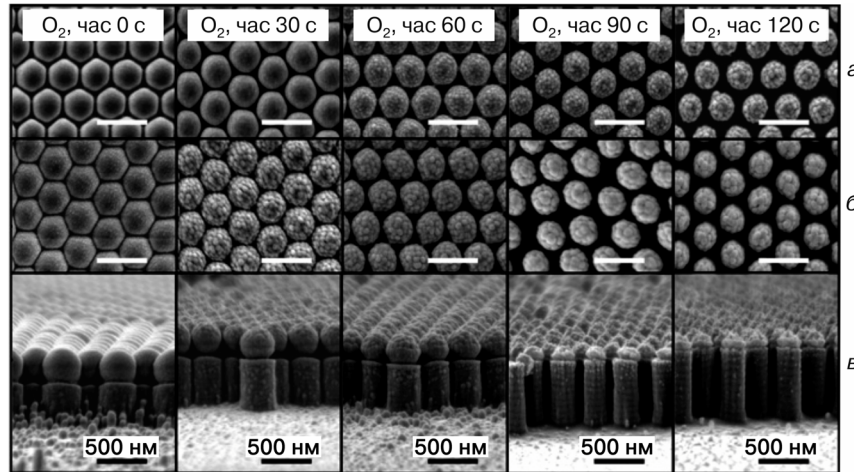


Рис. 6.24. Нанорозмірні структури на поверхні Si-підкладки [305]: *a* — після іонної обробки в O_2 -плазмі; *б* — після високочастотного плазмохімічного травлення в Si (вид зверху); *в* — після високочастотного плазмохімічного травлення в Si (вид збоку)

У випадку двошарової маски наночастинок займають 2,2 % площі поверхні [12, 24, 311].

Схему процесу формування нанорозмірних структур (наностовпчиків) на поверхні Si-підкладки з використанням як маски наносфер (субтрактивний процес) наведено на рис. 6.23 [305].

На першому кроці на поверхню Si-підкладки методом центрифугування наносили шар наночастинок полістиролу (використовувались сфери діаметром 500 нм). На другому кроці формува-

ли необхідний розмір наносфер іонною обробкою у O_2 -плазмі. На третьому кроці здійснювали високочастотне плазмохімічне травлення Si-підкладки в атмосфері SF_6 . На рис. 6.24 наведено мікрофотографії наноструктур, зроблені методом сканувальної мікроскопії на різних етапах їх формування на поверхні Si-підкладки.

НСЛ кутового розрізнення (AR NSL — Angle-Resolved Nanosphere Lithography) [12, 24] дає можливість створювати наноструктури різних форм і розмірів. Ідея методу пояснюється на рис. 6.25.

Важлива особливість НСЛ кутового розрізнення полягає у можливості отримання наночастинок малого розміру (для отримання наночастинок розміром 1–20 нм необхідні маски з наносфер розміром 5–100 нм) [12, 24, 312–314]. На рис. 6.26 наведені зображення наноструктур, отриманих методом кутової наносферної літографії.

Створити регулярно упорядковані двовимірні структури з таких малих наносфер методом самозбирання проблематично, оскільки

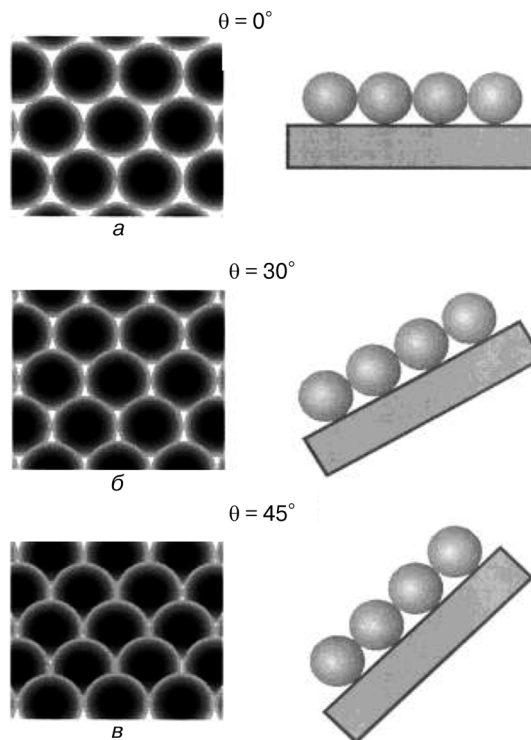


Рис. 6.25. Схема формування масивів наночастинок методом НСЛ кутового розрізнення [12, 24]: *a* — зразки розташовані під кутом 0° (розміри проміжків між наносферами маски однакові і розміщені вони на однаковій відстані); *б* — зразки розташовані під кутом 30° (розміри проміжків між наносферами різні); *в* — зразки розташовані під кутом 45° (проміжки між наносферами з боку осаджених частинок подібні на лінії)

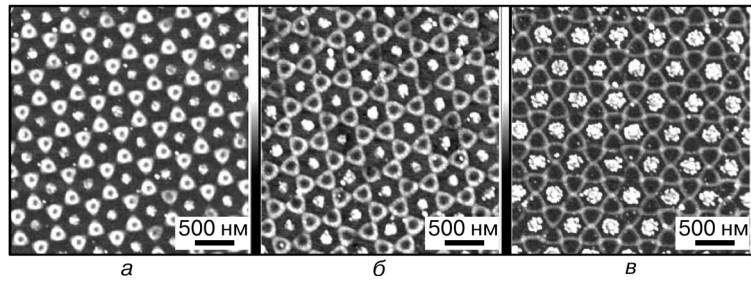
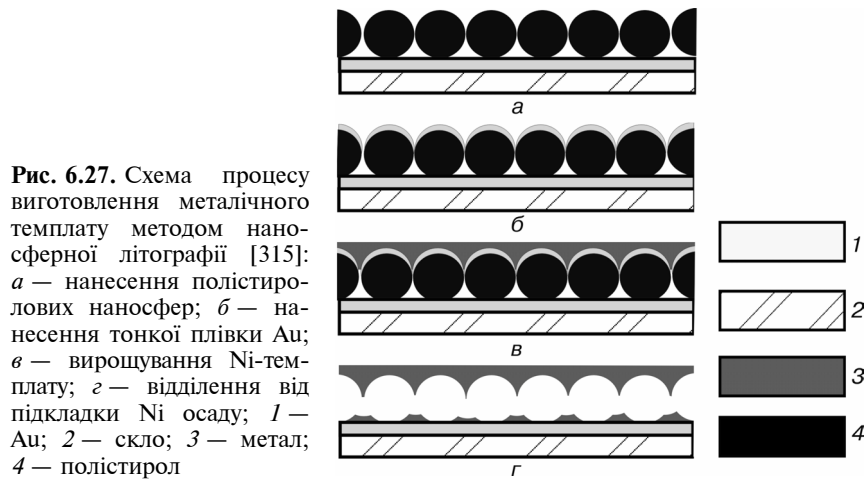


Рис. 6.26. AFM зображення Ti/Au-кілець, сформованих напыленням через сфери діаметром 470 нм при різних кутах падіння [307]: *a* — $\theta = 6^\circ$; *b* — $\theta = 10^\circ$; *c* — $\theta = 14^\circ$

зменшення їх розміру зумовлює збільшення полідисперсності наносфер [12]. Метод НСЛ кутового розрізнення використовується переважно для отримання наночастинок різних форм і розмірів у процесі однократного осадження матеріалу крізь одно- або двошарову маску. Більш складні структури можна формувати багаторазовим осадженням одного і того самого матеріалу або різних матеріалів через одну і ту саму маску. За рахунок зміни кута падіння між послідовними процесами осадження за допомогою даного методу можна отримувати різні структури (нанолапцюжки, наноперекриття, нанорозриви) [12, 24].

Для формування наноструктур з використанням наносфер можна використовувати різні методи, у тому числі і гальванопластику. Цей метод можна застосовувати тільки до оригіналів із геометрією поверхні, що забезпечує розділення деталей після нарощування металу. Така принципова особливість враховується при конструюванні форми у вигляді особливого розташування поверхонь розділу. Однак точність копіювання поверхні методом гальванопластики лімітується процесами дефектоутворення на міжкристалітних межах провідна формують поверхня—електроліт і її порядок може становити одиниці нанометрів. Для точності копіювання важливим є спосіб виготовлення електропровідного шару на поверхні оригіналу. Значне механічне внутрішнє напруження у металі призводить до деформації як оригіналу, так і формують поверхні при нарощуванні шару металу [2, 12].

У праці [315] описані результати досліджень з формування металічного темплату з упорядкованими наногаглибленнями. Для цього були використані наносфери з полістиролу (ПС) діаметром 500 нм (відхилення досягали 3 %). Самозбирання наносфер з ПС



відбувалося на скляній підкладці, покритій шаром Au (рис. 6.27). Потім, на верхню половину полістиролових наносфер методом резистивного випаровування наносили тонку плівку Au товщиною 50 нм. Методом гальванопластики досліджували вирощування Ni-темплату на металізованих наносферах (стандартний процес вирощування Ni з сульфамінового електроліту (температура 50 °С, кислотність 4,2)). Осад ніколу після видалення з підкладки обробляли тетрагідрофурамом для вилучення залишків полістиролу (ПС).

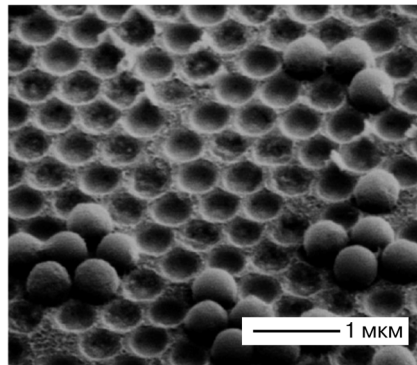


Рис. 6.28. Мікроскопічне (SEM) зображення структурованої скляної підкладки, масив ніколевих наноагліблень, в яких спостерігаються самопорядковані наносфери полістиролу після травлення тетрагідрофураном [315]

Заглиблення на ніколу виявились однорідними і з гладкою поверхнею. Завдяки високій міцності Ni-темплат можна використовувати протягом тривалого часу. Так само можна отримати темплати з інших металів.

Наведемо кілька прикладів застосування методу НСЛ. Методом НСЛ на кварцовій підкладці були отримані масиви наночастинок Au різної висоти,

які мали форму призми. На таких структурах у широкому спектральному діапазоні спостерігались інтенсивні піки поглинання, пов'язані з поверхневими плазмонними резонансами [12]. Ефективний спосіб створення масивів ієрархічних мікро- і наночастинок на базі лазерної НСЛ запропоновано в [12]. Він дає змогу отримувати структури, які неможливо виготовляти традиційними літографічними методами. Цим методом були отримані ієрархічні мікро- і наноструктури Fe_2O_3 , ZnO і CuO на Si -підкладці [12]. Наносферна літографія може забезпечити ефективне формування (на великих поверхнях) нанограток, які можна ефективно використовувати для створення носіїв інформації, біосенсорів, фотонних кристалів, каталізаторів.

6.4. ДВОФОТОННА НАНОЛІТОГРАФІЯ

Двофотонна літографія — один із найефективніших методів створення тривимірних полімерних субмікронних структур. Ці структури можна використовувати при формуванні фотонних кристалів, мікромеханічних пристроїв, об'ємних оптичних носіїв. Така технологія (яку ще називають двофотонною полімеризацією) базується на фотохімічному процесі фотополімеризації, яка призводить до утворення полімеру під впливом випромінювання. Залежність двофотонного поглинання від інтенсивності випромінювання є квадратичною; поглинання відбувається в зоні фокусування лазерного випромінювання, обмеженого об'ємом порядку λ^3 (λ — довжина хвилі опромінювального лазера). Фотоіндуковані процеси локалізовані в малому об'ємі [316, 317]. У цьому методі послідовним записом сфокусованим випромінюванням фемтосекундного лазера формуються довільні тривимірні структури з роздільною здатністю порядку 100 нм [316, 317]. Унаслідок поглинання світла певної частоти відбувається реакція полімеризації фоторезисту.

Двофотонне поглинання може відбуватися за двома механізмами: послідовне збудження та одночасне двофотонне збудження. У першому випадку поглинається фотон, що призводить до «заселення» реального проміжного рівня (час життя 10^{-9} – 10^{-4}) (рис. 6.29). Ймовірність здійснення процесу двофотонного поглинання виявляється низькою, оскільки на проміжний рівень потрапляє незначна частка електронів, а більшість з них релаксує на базовий рівень.

Механізм одночасного збудження не потребує наявності реального проміжного рівня, а віртуальний проміжний стан виникає у

6.4. Двофотонна нанолітографія

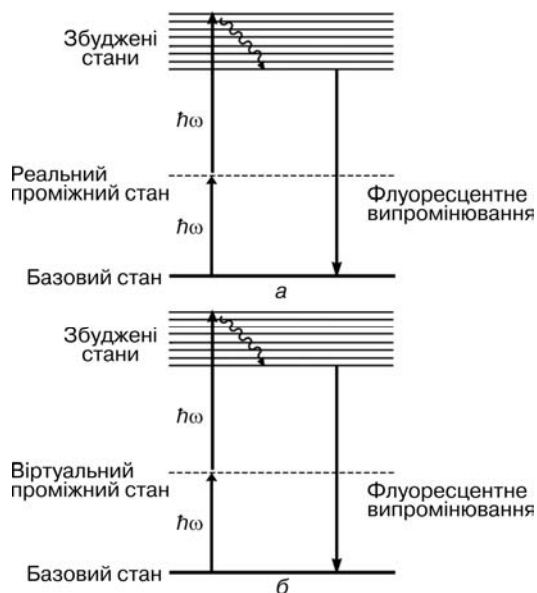


Рис. 6.29. Механізми двофотонного поглинання [318]: a — послідовне збудження; b — одночасне збудження

разі взаємодії першого і другого фотонів за час порядку 10^{-15} с [318]. Такий механізм більш придатний для реалізації двофотонної літографії.

Розмір воксела (об'ємний піксел) — найменшого елемента, з якого складається 3D-зображення, залежить від потужності лазерного випромінювання і тривалості імпульсу запису. На рис. 6.30 наведено механізми формування воксела.

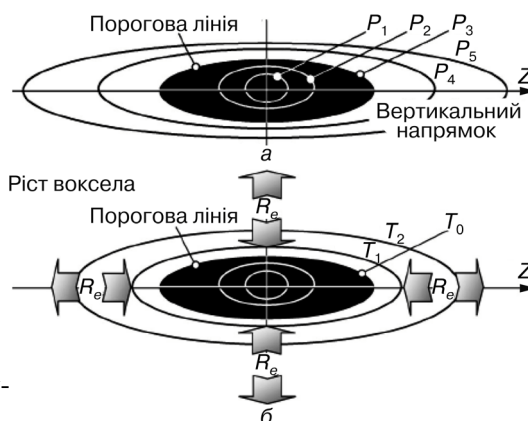


Рис. 6.30. Механізми формування воксела [318]

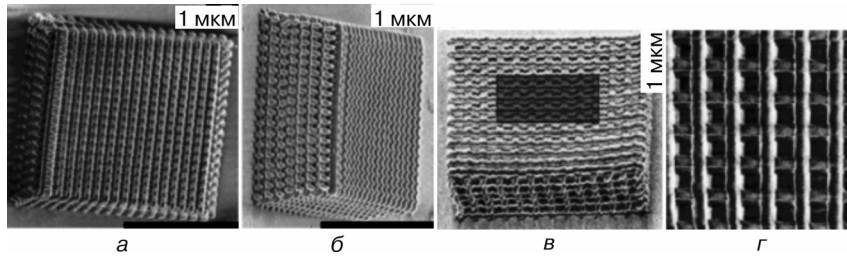


Рис. 6.31. Зображення фотонних кристалів 20×20 мкм, отриманих методом двофотонної літографії [318]: *a, б* — без компенсації деформацій у процесі селективного травлення; *в, г* — з компенсацією деформацій

На рис. 6.30, *a* показано стадії зростання воксела при збільшенні потужності лазерного випромінювання, а на рис. 6.30, *б* — зростання воксела при збільшенні тривалості імпульсу. Формування вокселів здійснюється поблизу порогової енергії запису [318]. Метод двофотонної літографії ефективно використовують для виготовлення фотонних кристалів. Експонування здійснюється інтерферуючими лазерними променями. Важливе значення для створення фотонних кристалів з визначеними показниками має процес селективного травлення опроміненого фотополімеру. У процесі хімічної обробки експонованих зображень виникає деформація фотонного кристала, яка становить 2 % і спрямована перпендикулярно до підкладки. Для компенсації деформацій, які виникають у процесі селективного травлення, застосовують спеціальні заходи, зокрема, метод перекомпенсації деформацій (рис. 6.31) [318].

Унаслідок двофотонного характеру поглинання випромінювання можна локалізувати цей процес тільки областю перетяжки променя, що дає змогу формувати тривимірні структури. Використовуючи фемтосекундні лазерні імпульси, можна досягти високої локалізації процесу фотополімеризації, за якого відбувається утворення макромолекул з мономера. Поглинаючи лазерне випромінювання, фоточутливий компонент композиції (фотоініціатор) розпадається з утворенням активних центрів — іонів або вільних радикалів. Кожна молекула, яка містить активний центр, може приєднувати велику кількість мономерних ланок у процесі реакції росту і зумовлює формування лінійних макромолекулярних ланцюжків. Зазвичай, до складу композицій, що застосовуються для нанополімеризації, входить поліфункціональний мономер, який може утворювати зв'язки більш ніж з двома іншими мономерними молекулами. Використання поліфункціональних мо-

номерів призводить до утворення сітчастих полімерів [316]. При досягненні певної частки заполімеризованого мономера утворюється єдина сітка з мономерних молекул, з'єднаних ковалентними хімічними зв'язками, — нерозчинний полімерний гель. Після опромінення зразка розчинником вилучається мономер, який не прореагував, та окремі макромолекули. Унаслідок такої обробки залишається тільки нерозчинний гель. Після обробки розчинником формуються мікро- і наноструктури. Утворення полімерного гелю — це пороговий ефект, подібний до перколяційного переходу. Існує поріг енергії, який визначає область утворення гелю.

Мінімально можливий розмір воксела визначає роздільну здатність при створенні мікро- і наноструктур. За рахунок змін потужності та тривалості імпульсів експонувального випромінювання можна досягти перевищення порогових значень у малій просторовій області. Однак досягнувши певного рівня мініатюризації структур, отриманих при експонуванні, порогова модель перестає працювати. Це зумовлює обмеження просторової роздільної здатності. Фізичні ефекти, які обмежують роздільну здатність, пов'язані з перерозподілом теплоти або речовини у процесі або після лазерного опромінення. Відбувається флуктуація розмірів і положення окремих вокселів. Повторюваність при створенні окремих вокселів необхідна для уникнення викривлень дрібних деталей складних полімерних мікроструктур, що складаються з великої кількості таких вокселів.

Результати досліджень показали, що спроби створити воксел розміри якого менші від певного значення, призводять до суттєвого зростання флуктуацій розміру та положення. Крім того, у складі воксела, розмір якого більше від критичного, існує так зване ядро — область з властивостями макроскопічного полімеру. Воксели, розмір яких менші від критичного, такої області не мають. В [316] показана можливість запису вокселів радіусом 80 нм при використанні інгібіторів випромінювання 800 нм. Вважається, що технологія двофотонної фотополімеризації буде відігравати значну роль при створенні 3D оптоелектронних і мікромеханічних пристроїв [316]. Методом двофотонної нанолітографії на негативному фоторезисті SU-8 була показана можливість виготовлення механічно стабільних, без значних напружень, нанодротів діаметром 30 нм. Це відповідає роздільній здатності $\lambda/25$. Високої роздільної здатності досягнули за рахунок поєднання властивостей фотополімерного матеріалу і методу запису [319].

У системах 3D-літографії, які базуються на двофотонному поглинанні світла, найчастіше використовують Ті-лазери (з матрицею Al_2O_3) з довжиною хвилі 800 нм, середньою потужністю 200 мВт та тривалістю імпульсів 100 фс з частотою повторення 13 МГц [320]. Запропоновано варіант запису 3D-зображень з використанням фазових масок, розміщених біля фотополімеру. Несфокусований лазерний імпульс проходить через прозору фазову маску з рельєфною структурою, розміри елементів якої менше ніж довжина хвилі, і створює у шарі фотополімеру 3D-зображення. Лазером на довжині хвилі 810 нм з піковою інтенсивністю $\sim 0,7 \text{ ТВт/см}^2$ опромінювали маску діаметром 600 мкм. Частота розгортки становила 120 Гц. Використовуючи двовимірні окремі маски, можна створювати 3D-зображення в об'ємі фотополімеру [27, 321]. Недолік оптичного способу полягає у тому, що процес створення 3D-зображення досить повільний, оскільки використовується незалежне експонування кожної точки. Це ускладнює синтез великих за розмірами об'єктів, що унеможлиблює їх серійне виробництво.

Для отримання тривимірних об'єктів методом інтерференційної літографії у фоточутливому матеріалі необхідно створити відповідний розподіл щільності поглинутого випромінювання. Наприклад, для фотополімеру негативного типу в межах об'єкта щільність поглинутого випромінювання повинна перевищувати порогове значення (для його полімеризації), а зовні бути нижчою ніж це значення. Чим більша різниця між значеннями щільності енергії, яка була поглинута, зовні і всередині об'єкта, тим вища якість передачі меж об'єкта і роздільна здатність. Найпростіший спосіб отримати такий розподіл — це експонування фотоматеріалу інтерференційними променями різних періодів та орієнтацій. Під час кожного експонування одержують одну просторову гармоніку в розподілі енергії випромінювання, що поглинулося. Однак унаслідок такого підходу процес експонування складатиметься з великої кількості експозицій (приблизно дорівнює кількості вокселів об'єкта, що синтезується). Пропонується здійснювати експонування фоторезисту групами хвиль, для яких попередньо розраховано амплітуди і фази хвиль [321]. Для реалізації цього способу було запропоновано використовувати просторово-частотні рідко кристалічні та мікромеханічні модулятори світла [321].

Методи формування наноструктур за принципом «знизу вгору» стають базовими технологіями, які забезпечують паралельне

6.4. Двофотонна нанолітографія

виготовлення нанорозмірних елементів. Головні проблеми наноімпринтної літографії пов'язані з використанням штампів, якість яких визначає характеристики елементів, отримуваних цим методом. Наноімпринтна літографія стає ключовою технологією виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними структурами. Перспективний напрямок розвитку технологій формування 3D-зображень з нанорозмірними елементами — це використання двофотонної літографії [322—324]. Головний напрямок розвитку технологій, які формують наноструктури за принципом «знизу вгору», пов'язаний з використанням процесів самозбирання. Такі процеси, зокрема, дають змогу створювати носії інформації з максимальними значеннями щільності запису, яких на сьогодні досягнуто.

ДОСЯГНЕННЯ ОПТИЧНОЇ НАНОЛІТОГРАФІЇ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШОГО РОЗВИТКУ

7.1. ПЕРСПЕКТИВИ НАНОЛІТОГРАФІЇ В ЕКСТРЕМАЛЬНОМУ УФ-ДІАПАЗОНІ

Щороку різні міжнародні організації, які аналізують розвиток напівпровідникової промисловості, публікують прогнози розвитку технологічного обладнання та індустрії в цілому (RoadMap). На рис. 7.1 наведено прогнози розвитку літографії від компаній SEMATECH та ITRS.

У 1992 р. у мікроелектроніці був подоланий бар'єр щодо отримання елементів із мінімальних розмірів 0,35 мкм. Для цього як експонувальне випромінювання застосовували ртутну лампу високого тиску (*i*-лінія) з довжиною хвилі 365 нм. Подальше зменшення критичних розмірів відбувалося за рахунок використання джерел випромінювання з меншою довжиною хвилі. У 1996—1998 рр. як джерела експонувального випромінювання почали використовувати випромінювання ексимерних лазерів на газовій суміші KrF і ArF, що дало змогу зменшити довжину хвилі випромінювання відповідно до 248 нм і 193 нм. Історію розвитку проекційної нанолітографії відображує рис. 7.2.

Перспективи розвитку нанолітографії пов'язують з використанням екстремального ультрафіолетового (ЕУФ) діапазону електромагнітного випромінювання ($50 > \lambda > 10$ нм), який безпосередньо межує з м'яким рентгенівським (<10 нм) діапазоном. Саме в ньому протягом останніх десяти років досягнуто помітного прогресу при створенні відбивальних оптичних елементів і високоефективних джерел випромінювання. Прогресу досягнуто переважно у процесі розробки обладнання на нових фізичних принципах (наприклад, рентгенівського лазера). Останнім часом короткохвильову літографію інтенсивно досліджують з метою розробки технології виробництва ІС з характерним розміром $R \leq 22$ нм. У майбутньому поколінні літографії планується використати сві-

тло екстремального УФ-діапазону (13,5 нм), випромінювання рентгенівського діапазону (0,4 нм), а також пучки електронів та іонів, що мають дуже малу довжину хвилі де Бройля. ЕУФ-літографію було запропоновано в 1988 р. Розвиток ЕУФ-літографії був досить швидким і з 1999 р. вона вважається найперспективнішою технологією [12]. Однак величезний технологічний стрибок у літографії з довжини хвилі 193 до 13,5 нм спричинив виникнення комплексу досить складних проблем.

Основні з них — створення високоточних, бездефектних масок і потужних джерел ультрафіолетового випромінювання. Для ЕУФ-літографії необхідні нові технології виготовлення резисту і розробки технологічного процесу в цілому.

Однією з основних проблем можна також вважати створення дзеркал, що мають високий коефіцієнт відбиття в ЕУФ і м'якому

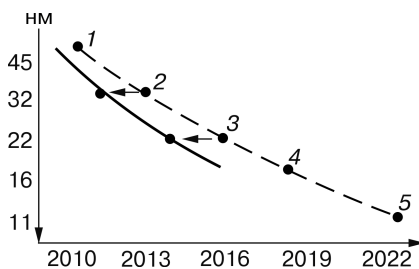


Рис. 7.1. Прогнози розвитку літографії від компанії SEMATECH (суцільна лінія) та ITRS (штрихова лінія) [21]: 1 — водна імерсія; 2 — подвійне експонування, імерсія з високим показником заломлення; 3 — нанолітографія; 4 — екстремальний УФ, висока NA; 5 — пряме самовпорядкування

рентгенівському діапазоні електромагнітного випромінювання. Для створення таких дзеркал використовують багатошарове бреггівське покриття на атомарно гладкій поверхні масивної підкладки із заданою кривизною. Для вирішення проблеми зі створення джерел в ЕУФ і м'якому рентгенівському діапазоні пропонується застосовувати випромінювання гарячої плазми газового розряду, яку можна отримати за рахунок електричного розряду або нагрівання мішені потужним імпульсним лазером (випромінювання генерується у фокусі лазерного променя у щільному

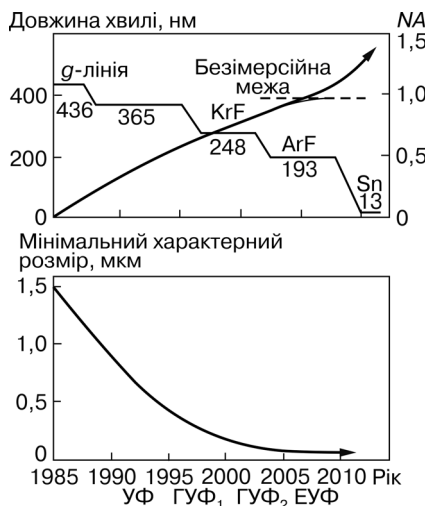


Рис. 7.2. Тенденції розвитку проекційної нанолітографії [12]

потоці ксенону), а також синхротронне випромінювання та лазери на вільних електронах [12]. Найприйнятнішим джерелом випромінювання для літографічних застосувань вважається гаряча плазма. У випадку лазерного нагрівання мішені, для ефективної генерації ЕУФ-випромінювання необхідні лазери з енергією 0,5–1,0 Дж і тривалістю імпульсів 5–10 нс. Інтенсивності випромінювання накачування, що реалізуються на мішені, повинні становити приблизно $3 \cdot 10^{11}$ Вт · см² [12]. Коефіцієнт перетворення випромінювання накачування при ЕУФ-випромінюванні має бути не меншим ніж 2–3 %, з тим, щоб реалізувати необхідну для процесу ЕУФ-літографії середню потужність випромінювання у проміжному фокусі 180–200 Вт у спектральному інтервалі з центром 13,5 нм [12]. При довжині хвилі $\lambda \sim 10$ нм необхідна потужність випромінювання у смузі $\lambda > 0,25$ нм становить ~ 100 Вт.

Винятково складною проблемою на шляху освоєння ЕУФ-літографії є те, що всі наявні матеріали сильно поглинають світло даного діапазону. Тому для ЕУФ-літографії потрібна тільки відбивальна оптика (дзеркала замість лінз) і процес повинен проводитися в умовах глибокого вакууму. Світло ЕУФ-діапазону відбивається багатошаровими дзеркалами, відомими як бреггівські відбивачі. На відміну від оптичних дзеркал з коефіцієнтом відбиття близько 99 %, коефіцієнт відбиття бреггівських дзеркал близько 70 % на довжині хвилі 13,5 нм. Це істотно знижує ефективність літографічного процесу і накладає обмеження на кількість віддзеркалювальних поверхонь, вживаних для експозиції. Зазвичай, дзеркала складаються з великої кількості шарів молібдену і силіцію (Mo/Si) або молібдену і берилію (Mo/Be) [12]. Створення дзеркал для цього діапазону — одна з найскладніших проблем в освоєнні ЕУФ-літографії. Точність виготовлення дзеркал і чистота їх поверхні мають бути в межах одного атомного шару.

Великою проблемою в ЕУФ-літографії є також абліровані частинки матеріалу мішені (заряджені і нейтральні атоми, кластери, наночастинки), які сильно забруднюють дзеркала, маски, фоторезисти та інші елементи літографічної установки. Тому потрібна надійна система їх захисту від забруднення, що, у свою чергу, зумовлює зменшення потужності випромінювання і ефективності усієї літографічної установки [12].

Незважаючи на багаторічні (понад 20 років) дослідження ЕУФ-літографії, існує ще багато невирішених проблем, пов'язаних з розробкою джерел випромінювання і дослідженням основ

та потенціальних можливостей методу, а також з його ефективністю і застосуванням на практиці. Водночас передбачається, що саме ЕУФ-літографія найближчим часом перейде в діапазон 6,5–6,7 нм і дасть змогу отримувати ІС з характерним розміром $R \leq 10$ нм [12]. Як джерела випромінювання з довжиною хвиль 6,5–6,7 нм передбачається використати плазму рідкоземельних елементів (тербію і гадолінію), які у цій області мають інтенсивні смуги випромінювання, а як відбивальне дзеркало — багатошарові покриття $\text{Mo}/\text{V}_4\text{C}$ з коефіцієнтом відбиття близько 40 % [12].

З використанням екстремальної ультрафіолетової літографії планується досягти значень критичного розміру 20 нм у 2017 р. і 11 нм у 2022 р. Для 20 нм і 11 нм ширин ліній вимоги до неоднорідності країв будуть становити 0,8 нм і 0,6 нм. Так вимоги до шорсткості країв ліній (менші, ніж розмір молекул резисту) задовольнити досить складно. Тому розробка матеріалів для резистів повинна початися раніше ніж створення необхідного обладнання для експонування [2].

Реальних альтернатив ЕУФ-літографії у виробництві мікросхем з 22 нм проектними нормами і меншими не існує. Жоден з інших методів літографії (наноімпринтна літографія та різні схеми подвійного експонування для оптичної літографії) не можна вважати реальним претендентом на спосіб виробництва мікросхем за межами 32 нм. Однак досі не вирішено низку проблем:

- мала потужність і недовговічність джерел ЕУФ-випромінювання, і, як наслідок, — низька продуктивність таких систем;
- вкрай високе поглинання світла даної довжини хвилі всіма матеріалами, навіть повітрям — необхідність створення глибокого вакууму;
- відсутність відповідних матеріалів для створення лінз — необхідність використання відбивальних оптичних систем. Як відбивальні шари використовують багатошарові Mo/Si -плівки, коефіцієнт відбиття яких у зазначеному діапазоні сягає 70 %. Однак навіть у цьому випадку реальна оптична система з декількох дзеркал пропускає не більше ніж 8 % інтенсивності джерела випромінювання;
- недовговічність оптики;
- необхідність розробки принципово нових технологічних матеріалів;
- мала роздільна здатність ЕУФ-резистів [21].

7.2. ПЕРСПЕКТИВИ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ЛІТОГРАФІЇ

Електронна мікроскопія високої роздільної здатності історично була першим методом, який реально забезпечував візуалізацію структури об'єктів з атомним розподілом. До цього методу наближаються різні модифікації електронної мікроскопії, які забезпечують проведення хімічного аналізу нанооб'єктів, дослідження *in situ*, поверхневочутливі методи. У багатьох випадках електронна мікроскопія високої роздільної здатності — досі єдине джерело отримання інформації про внутрішню структуру і структуру границь розподілу таких нанооб'єктів, як квантові ями та квантові точки [1].

Електронно-променева літографія — альтернатива фотолітографії, оскільки змогла забезпечити більшу роздільну здатність [7]. Її можна реалізувати двома способами: проекційним — за допомогою розфокусованих пучків, що опромінюють всю підкладку відразу, точковим — за допомогою сфокусованого пучка. У першому випадку, як і в проекційній оптичній літографії, необхідна маска-шаблон, а в другому — ні. Досягнута на сьогодні роздільна здатність електронно-променевої літографії становить ~20 нм. Застосування гостросфокусованого променя призводить до елементарного (або дрібнофрагментарного) експонування. Вважається, що між гранично малим розміром елемента мікрозображення, якого можна досягнути у разі використання певних технологічних процесів, і його реалізацію в ІС, повинна існувати певна відстань, яка визначається допуском на електричні параметри і ступінь інтеграції [7, 10]. Коли процес виготовлення кожного елемента ІС — незалежна випадкова подія, не можна використовувати мінімальні значення критичних розмірів для забезпечення надійного функціонування електричних схем. Така ситуація має місце у випадку послідовного і незалежного виготовлення елементів ІС гостросфокусованим променем. У фотолітографічному хвильовому методі можна обійти цю проблему, оскільки всі елементи формуються одночасно і корельовано. Це є основною перевагою фотолітографії і причиною її домінуючого становища в мікроелектроніці на всіх періодах її розвитку [7, 12]. Зазначимо, що продуктивність безмаскової літографії низька, оскільки об'єкт обробляється послідовно: від точки до точки. Тому її можна застосовувати лише у виробництві високоточних масок, які використовують багато разів. Подальшому збільшенню роздільної здатності перешкоджають кулонівське відштовхування електронів у пучку та дробовий шум. Обидва ці явища призводять до

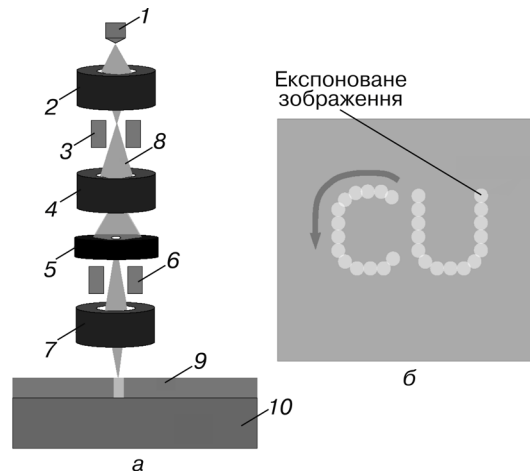


Рис. 7.3. Схема пучкової електронно-променевої літографії: *a* — схема формування електронного променя: 1 — джерело електронів; 2 — перша конденсорна лінза; 3 — діафрагма; 4 — друга конденсорна лінза; 5 — апертура; 6 — дефлектор; 7 — кінцева конденсорна лінза; 8 — електронний промінь; 9 — резист; 10 — підкладка; *б* — вигляд записаного зображення [171]

розмиття зображення, тобто зниження роздільної здатності. На рис. 7.3 наведено схему пучкової електронно-променевої літографії [171].

Низька продуктивність методу пучкової електронно-променевої літографії не виключає ефективного використання електронно-променевих методів для створення нанорозмірних елементів, у тому числі в системах виготовлення і підготовки до тиражування носіїв інформації. Системи формування електронного променя забезпечують створення потоку електронів з енергією 20—100 кеВ, сфокусованого у пляму розміром 1—1,5 нм. Цей промінь сканують по поверхні підкладки, покритої чутливим до опромінення матеріалом — резистом. За допомогою електростатичної системи фокусування променя, керованої комп'ютерним генератором зображення, експонування поверхні резисту проводиться вибірково відповідно до необхідної геометрії елементів. Як резист найчастіше використовують поліметилметакрилат (polymethyl methacrylate — РММА) — полімер з довгими ланцюжками. Під впливом електронного променя ланцюжки полімеру розриваються і коротшають, що робить їх легко розчинними у відповідних протравлювачах. Поріг чутливості РММА до електронного опромінення становить приблизно $5 \cdot 10^{-4}$ Кл/см².

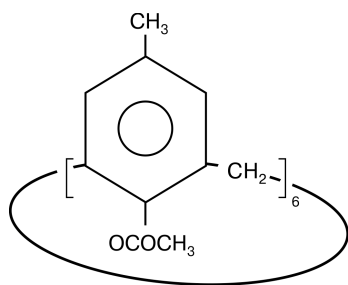


Рис. 7.4. Молекула каліксарену [201]

Серед органічних негативних резистів вимогам нанолітографії відповідають каліксарени і α -метилстирен з необхідною стійкістю до плазмового травлення. Каліксарени мають циклічну структуру (рис. 7.4). Це — кільцеподібна молекула діаметром приблизно 1 нм. Її головний компонент — фенольна похідна, яка дуже стійка завдяки сильним хімічним зв'язкам у бензольному кільці. Каліксарени майже у 20 разів менш чутливі до електронного опромінення, ніж РММА. Малий розмір молекули каліксарена та її висока однорідність забезпечують плівкам резисту гладеньку поверхню і надвисоку чутливість [201]. Обмеження на роздільну здатність органічних резистів пов'язані переважно з тим, що при бомбардуванні цього матеріалу високоенергетичними електронами у ньому генеруються низькоенергетичні (~50 eV) вторинні електрони, які експонують область резисту на відстані до 5 нм за межами області опромінення. Це обмежує роздільну здатність на рівні 10 нм.

Підвищити роздільну здатність РММА до 6 нм можна ультразвуковою обробкою і завдяки ретельному контролю процесу експонування. Ці умови досягаються за рахунок зниження ефективності утворення вторинних електронів при використанні для експонування резисту електронів з енергіями 2—10 кеВ. Однак збільшення роздільної здатності супроводжується зниженням чутливості резисту, що потребує збільшення дози і, відповідно, часу експонування.

Крім органічних резистів, перспективними для нанолітографії є неорганічні сполуки, такі як SiO_2 , AlF_3 , леговані LiF і NaCl . Їх роздільна здатність становить 5 нм і менше, хоча чутливість до електронного впливу, що характеризується порогом поблизу $0,1 \text{ Кл/см}^2$, залишається недостатньо високою.

Для створення силіцієвих приладів перспективним є нанопрофілювання SiO_2 електронним променем. Його можна реалізувати на оксидних плівках товщиною до 1 нм. Опромінення таких плівок виконують за кімнатної температури сильно сфокусованим електронним променем. У разі подальшої термообробки у вакуумі при $1260\text{—}1290 \text{ }^\circ\text{C}$ оксид в опромінених ділянках розкладається і випа-

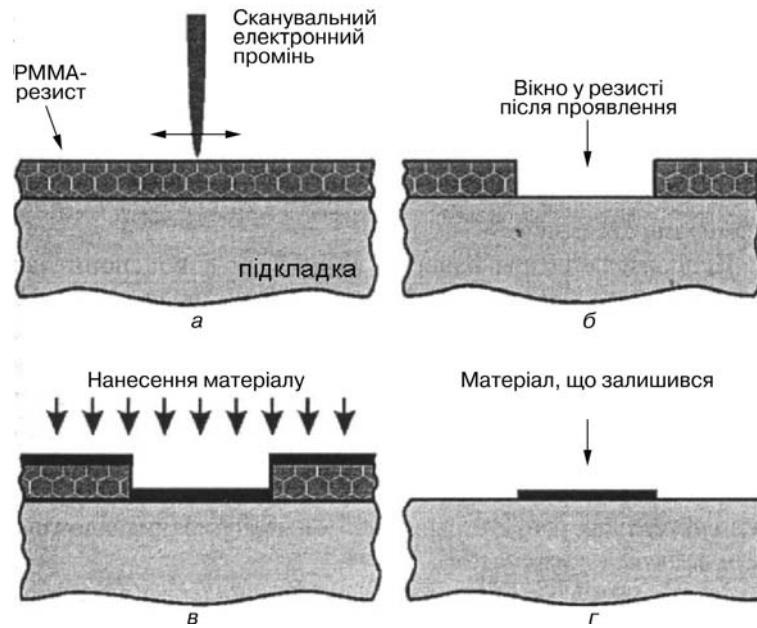


Рис. 7.5. Створення наноструктур методом вибухової літографії з використанням позитивного резисту (РММА) [201]: *a* — електронно-променево експонування півки резисту; *б* — проявлення резисту; *в* — осадження металу; *г* — вибухове видалення резисту і металу на його поверхні

ровується. Такий підхід привабливий для формування наноструктур *in situ*, оскільки всі процеси, пов'язані з формуванням SiO_2 -маски і наступним нанесенням інших матеріалів, можуть здійснюватися у високовакуумній камері без вилучення підкладки на повітря.

Необхідну конфігурацію плівкових елементів можна створити витравленням матеріалу у вікнах резистивної маски або нанесенням матеріалу на поверхню підкладки з попередньо сформованим на ній рисунком маски. Перший підхід широко використовують у традиційній напівпровідниковій технології. У наноелектронній технології для профілювання плівок діелектриків і напівпровідників застосовують цей метод, а для плівок металів — підхід, який названо вибуховою літографією (lift-off process) [201, 325]. Основні операції цього процесу відображено на рис. 7.5.

На етапі підготовки маски плівка резисту експонується електронним променем за один прохід. Після цього резист проявляють

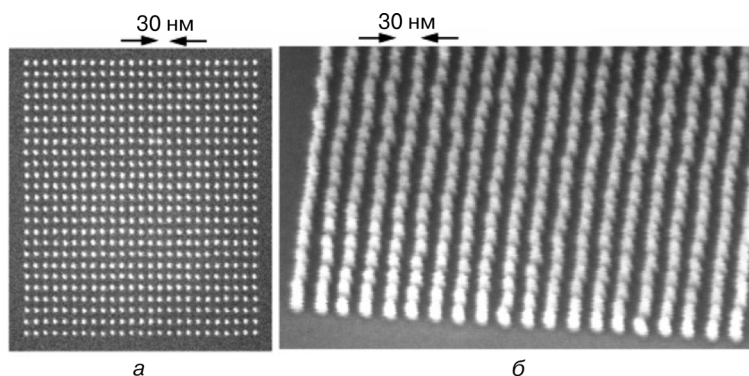


Рис. 7.6. Нанорозмірна структура, записана на резисті HSQ [325]

у відповідних хімічних реагентах. Далі проводять осадження плівки металу. При цьому атоми і молекули металу повинні надходити до поверхні підкладки у напрямках, близьких до нормалі. Це необхідно для формування плівки виключно у вікнах резистивної маски і на поверхні резисту. Підготовлені таким чином структури піддають хімічній обробці в активному органічному розчиннику (наприклад, в ацетоні) для видалення неекспонованих ділянок резисту і плівки металу, що знаходяться на них. Плівка металу, що залишилася на підкладці, повністю повторює рисунок експонованих областей. Створені таким чином металічні області можна використовувати як елементи нанoeлектронних приладів і як маски для подальшого профілювання розташованих під ними діелектричних і напівпровідникових плівок [3, 19, 201].

Один з найвживаніших електронно-променевих негативних резистів — резист HSQ. Роздільна здатність такого резисту при експонуванні електронним променем дає змогу створювати нанорозмірні структури з розмірами елементів 10—50 нм (рис. 7.6).

Техніка та технологія електронно-променевої літографії постійно удосконалюються. Однак вони ще не досягли рівня, необхідного для їх широкого використання у масовому виробництві. Основним стримувальним фактором залишається порівняно мала швидкість обробки підкладок великого діаметра. Один із шляхів вирішення цієї проблеми — використання багатопрменевої електронолітографії. У такій системі за допомогою спеціального електронно-оптичного елемента формується набір електронних променів, що дає змогу експонувати відразу цілу область фоторезисту. Таке рішення значно підвищує продуктивність,

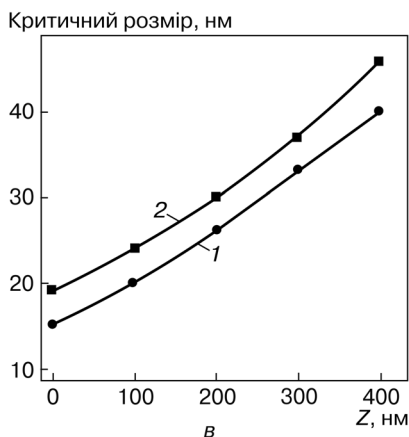
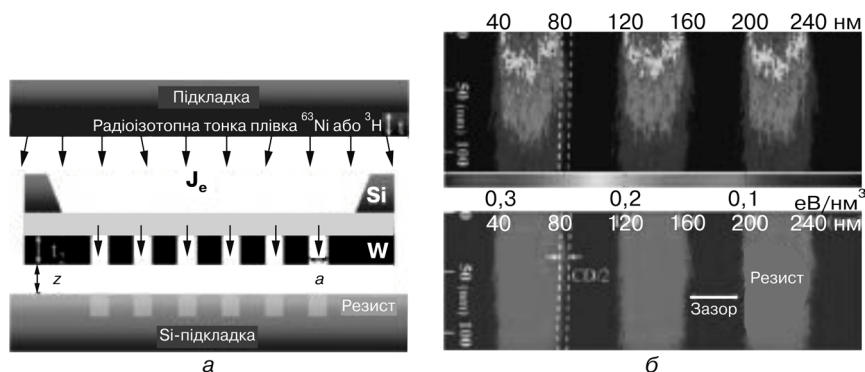


Рис. 7.7. Схема установки SPEL (а), результати 3D-моделювання поведінки електронів за допомогою методу Монте-Карло (б), а також залежність роздільної здатності від відстані між вольфрамовою маскою та шаром резисту (v — 1 — ^{63}Ni ; 2 — Be_3H_2) [326]

однак велика густина струму спричинює розмиття остаточного зображення. Інший різновид багатопроменевих систем — система з поділом одного електронного променя на групу променів. Кожен промінь з цієї групи експонує топологію одного з суміжних ідентичних чіпів [21, 22]. Ще один перспективний напрям зумовлений експонуванням резистів низькоенергетичними електронами, що інjektуються з гострих кінців сканувальних зондів.

Запропоновано декілька варіантів проєкційної електронно-променевої літографії, в яких широкий неспікований потік електронів використовується для опромінення всього рисунка протягом однієї експозиції. В одній з таких систем фотокатод розміщено на поверхні оптичної маски з необхідним рисунком. УФ-випромінювання освітлює фотокатод через маску, що зумовлює емісію електронів з фотокатода опромінених частин рисунка. Ці електрони фокусуються на поверхню резисту [3, 19, 21, 44].

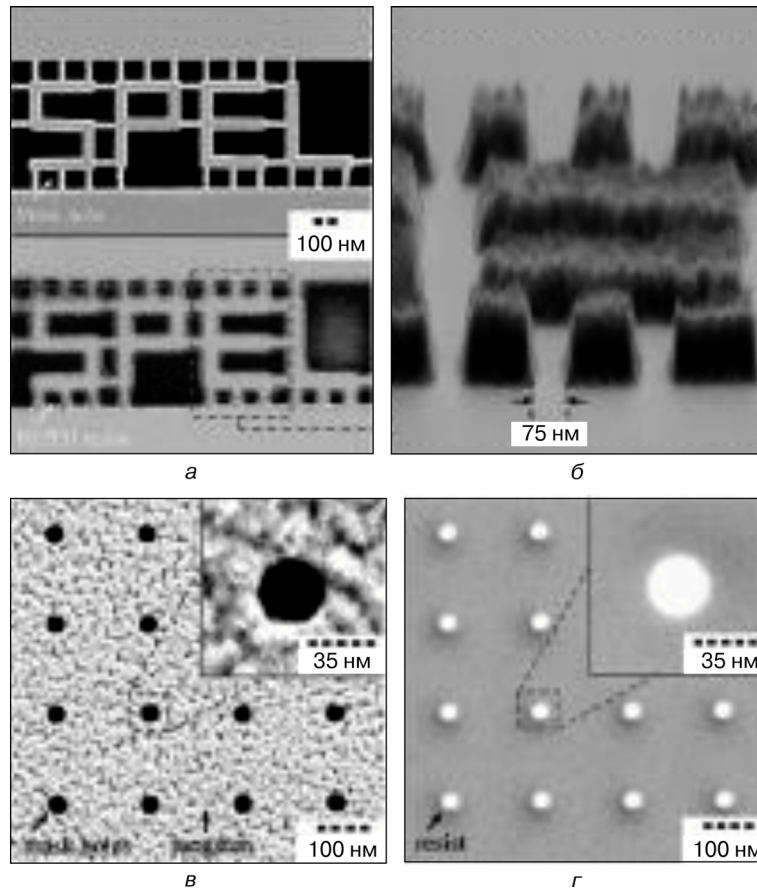


Рис. 7.8. Зображення отримані методом SPEL

Принципово іншу технологію проєкційного електронно-променевого експонування було розроблено фірмою AT&T; її названо SCALPEL (Scattering with Angular Limitation for Projection — розсіювання з кутовим обмеженням для проєкції). Широкий пучок електронів колімується і направляється на маску, яка являє собою плівку нітриду силіцію товщиною 100 нм з нанесеним шаром вольфраму або аурому товщиною 50 нм, в якому витравлені зображення топології. Металічний шар не поглинає електрони пучка, але зумовлює їх значне відхилення від початкової траєкторії. Це відхилення виявляється достатнім, щоб уникнути їх фокусування до площини зображення. Такі системи працюють, як правило, з

4-кратним зменшенням зображення. Роздільна здатність системи становить приблизно 35 нм. Унаслідок сильної температурної деформації їх не застосовують у процесі експонування електронним променем. Одна з проблем цієї технології — складність виготовлення і роботи з описаними вище масками. Інша серйозна проблема — ефект близькості. Незважаючи на вказані складнощі, SCALPEL-технологія є досить перспективним напрямом [21].

Для паралельного створення нанорозмірних структур методами електронно-променевої літографії запропоновано використовувати як джерело електронів тонкі плівки випромінювачів β -електронів (наприклад, ^{63}Ni або Be_3H_2). Цей метод було названо SPEL—Self-powered electron lithography [326]. Схему методу наведено на рис. 7.7.

Тонка плівка нітриду силіцію послаблює до необхідних значень енергії потоків електронів, а вольфрамова маска ефективно поглинає електрони у визначених місцях у процесі експонування. Роздільна здатність методу суттєво залежить від відстані між шаром фоторезисту і металічною маскою. Якщо відстань дорівнює 100 нм, роздільна здатність може становити 25 нм. На рис. 7.8 наведено зображення структур, отриманих методом SPEL. Перевагами цієї технології є можливість паралельної обробки і відносна простота (відсутня вакуумна система і високовольтне джерело живлення) [326].

7.3. ПРИЛАДИ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ, СТВОРЕНІ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Унікальні властивості наноструктур дали змогу створити нові типи приладів, робота яких ґрунтується на нових фізичних ефектах. Характеристики цих приладів значно перевершують можливості аналогів на звичайних напівпровідникових структурах.

Переваги напівпровідникових лазерів на самоорганізованих квантових точках (СКТ) зумовлені повною дискретністю енергетичного спектра і високою просторовою локалізацією електронів і дірок. Це сприяє зниженню густини порогової сили струму, за якої починається генерація випромінювання, підвищенню його температурної стабільності, збільшенню підсилення і потужності.

На рис. 7.9 наведено схему лазера на СКТ (подібну будову має і лазер на квантових ямах), що випромінює у площині цього шару. Активна область лазера з СКТ InAs/GaAs вбудована в p — n -перехід GaAs і обмежена з обох боків шарами (In,Ga)P або AlGaAs,

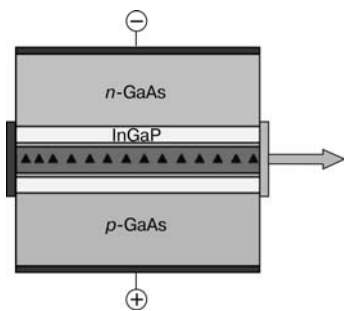


Рис. 7.9. Схема інжекційного напівпровідникового лазера на СКТ [19]

показник заломлення яких менший ніж у GaAs. Ці шари створюють оптичний хвилевід для випромінювання, яке поширюється в площині СКТ. Торцеві грані лазера, які отримані розколюванням кристала по площинах спайності, вкриті з одного боку глухим, а з другого — напівпрозорим дзеркалом, утворюють резонатор Фабрі—Перро завдовжки ~ 1 мм.

Через p — n -перехід пропускається струм у прямому напрямку, що спричинює заповнення рівнів СКТ електронами і дірками та виникнення

за досить великої густини струму інверсної заселеності рівнів і генерації випромінювання. Перехід від спонтанної електролюмінесценції до режиму лазерної генерації виявляється у різкому звуженні лінії випромінювання та збільшенні її інтенсивності.

Лазери на СКТ об'ємом приблизно 1 мм^3 характеризуються пороговою густиною сили струму $\sim 60 \text{ А/см}^2$ і вихідною потужністю випромінювання у режимі безперервної генерації ~ 1 Вт. Резонатор такого лазера не перевищує 10^{-3} мм^3 .

Застосування гетероструктур з квантовими ямами та надграток типу AlGaAs/GaAs у напівпровідникових лазерах дає змогу зменшити порогові струми та використовувати коротші довжини хвиль випромінювання, що підвищує швидкодію, зменшує енергоспоживання оптоволоконних систем [45, 56]. В інжекційних лазерах на надгратках з квантовими ямами ККД до 60 %, низький пороговий струм і вузька діаграма направленості. Також перспективною є надгратка GaAs— $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_y\text{In}_{1-y}\text{P}$.

Створено лавинний фотодіод на надгратці GaAs— $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($x = 0,55$), ефект фотопомноження якого значний. Польовий транзистор з модульованим легуванням, час перемикання якого всього кілька пікосекунд, має реальні можливості використання у надшвидкодійних високочастотних інтегральних схемах.

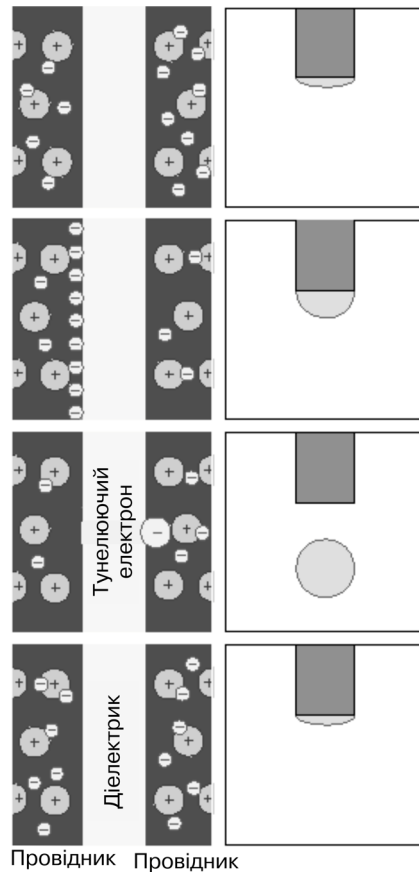
Завдяки унікальним можливостям нанотехнології створено мікропорожнинний лазер. Випромінювальні елементи цього крихітного пристрою — молекули флуоресцентної речовини, укладені в мікроскопічні порожнини цеоліту на основі фосфату алюмінію. Особлива форма порожнини забезпечує повне внутрішнє відбиття світла, що дає змогу сфокусувати і спрямувати світло, випро-

Рис. 7.10. Одноелектронне тунелювання в умовах кулонівської блокади [19]

мінюване молекулами. Нова технологія створення мікроскопічних лазерів може виявитися настільки ефективною, що саме на їх основі можливо буде створювати мініатюрні пристрої для комп'ютерів майбутнього. Зазначимо і такі традиційні області застосування поверхневих наноструктур, як високодисперсні сорбенти, каталізатори і наповнювачі, в яких використання хімічного збирання для модифікації поверхні і вирощування поверхневих структур заданого складу і будови дало змогу істотно поліпшити їх властивості та отримати нові, зокрема, високоселективні, сорбентні, негорючі полімерні матеріали [2, 3, 19].

Квантові обмеження, виявляючись у нанорозмірних структурах, специфічно впливають і на тунелювання. Так, квантування енергетичних станів електронів у дуже тонких, періодично розташованих потенціальних ямах, призводить до того, що тунелювання через них набуває резонансного характеру, тобто через таку структуру можуть тунелювати лише електрони з певною енергією.

Іншим специфічним проявом квантового обмеження є одноелектронне тунелювання в умовах кулонівської блокади (рис. 7.10). Щоб пояснити цей термін, розглянемо приклад проходження електроном структури метал—діелектрик—метал. Спочатку межа розділу між металом і діелектриком електрично нейтральна. Однак після подачі напруги на металічні області на цій межі починає накопичуватися заряд. Це продовжується доти, поки його величина не виявиться достатньою для відриву і тунелювання через діелектрик одного електрона. Після тунелювання система повер-



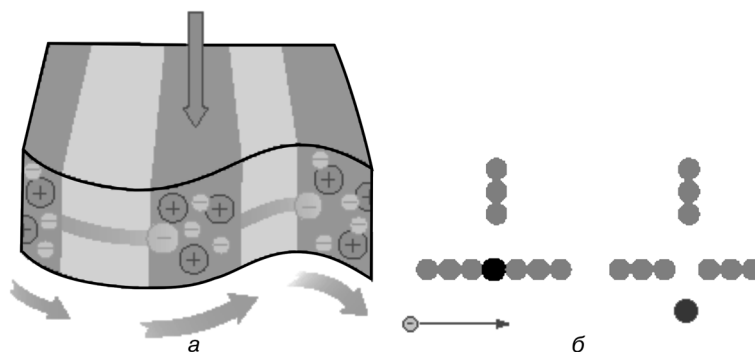


Рис. 7.11. Нанoeлементи інформаційних систем [3, 19]: *a* — одноелектронний транзистор; *б* — атомні перемикальні структури

тається у початковий стан. За умови збереження зовнішньої прикладеної напруги все повторюється знову. Таким чином, перенесення заряду у такій структурі здійснюється порціями, що дорівнюють заряду одного електрона. Процес накопичення заряду і відриву електрона від межі металу з діелектриком визначається балансом сил кулонівської взаємодії цього електрона з іншими рухомими і нерухомими зарядами в металі.

Протягом останніх десятиріч розроблялися принципи побудови електронних пристроїв, заснованих на застосуванні нанорозмірних та квантових ефектів. Створення ефективних методів формування нанорозмірних структур дало змогу реалізувати раніше запропоновані пристрої. Наведемо декілька прикладів таких розробок [2, 3, 19].

У транзисторах на квантових ефектах хвильова природа електронів і відповідні явища стають визначальними у їх роботі. Це досягається у напівпровідникових структурах з розмірами, меншими за 10 нм. Одними з перших з'явилися елементи на резонансному тунелюванні. Транзистор на резонансному тунелюванні є двобар'єрним діодом на квантових ямах, у якого потенціал ям і відповідні резонансні умови контролюються третім електроном. Частоти перемикання цих транзисторів порядку 10^{12} Гц, що на два-три порядки вище, ніж у найкращих Si-транзисторів із сучасних інтегральних мікросхем. На таких транзисторах можливе створення елементів статичної пам'яті та інших елементів для обчислювальних систем.

Уперше про одноелектронне тунелювання повідомили К.К. Лихарев і Д.В. Аверін, і саме вони ж випробували одноелектронний транзистор на ефекті кулонівської блокади. Такий транзистор складається з двох послідовно включених тунельних переходів (рис. 7.11).

Тунелювання індивідуальних електронів контролюється кулонівською блокадою, яка керується різницею потенціалів, прикладеною до активної області транзистора між двома прошарками тонкого діелектрика. Кількість електронів у цій області приладу не перевищує 10. Цього можна досягти в квантових структурах розмірами ~ 10 нм.

У цифрових інтегральних схемах на одноелектронних транзисторах один біт інформації, тобто два можливі стани 0 і 1, можна подати як наявність або відсутність індивідуального електрона. Тоді схема пам'яті ємністю 10^{12} біт розміститься на кристалі площею менше ніж 1 мм^2 . Практична реалізація цих перспектив нині стає реальністю.

У 1986 р. Ф. Солсом з колегами запропоновано квантовий інтерференційний транзистор, який використовує ефект фазової інтерференції електронів у вакуумі. Прилад складається з польового емітера, колектора і сегментованих конденсаторів між ними. Конденсатори контролюють траєкторії і фазову інтерференцію електронів у вакуумі за рахунок електростатичного потенціалу на них. Робочі частоти цього приладу — 10^{11} – 10^{12} Гц.

У 1993 р. японські вчені (Ю. Вада та інші) розробили серію цифрових перемикальних приладів на атомних і молекулярних нитках. Базова комірка складається з атомної нитки, перемикаючого атома і перемикального електрода. Загальний розмір такої структури менший ніж 10 нм, а робочі частоти оцінюються величинами порядку 10^{12} Гц. Принцип дії атомного реле можна пояснити так. Перемикальний атом зміщується з атомної нитки електричним полем, прикладеним до перемикального електрода, реле — вимикається. Теоретично показано, що проміжок у атомній нитці розміром 0,4 нм є достатнім, щоб зупинити переміщення по ньому електронів. На запропонованій основі розроблено логічні елементи та елементи динамічної пам'яті [2, 3].

Сучасними методами нанолітографії можна створювати біосенсорні структури, в яких використовуються вузькі канали, ширина яких становить десятки нанометрів, а висота може у десятки разів перевищувати ширину. Це дає змогу проводити дослідження біомолекул із застосуванням зустрічно-гребінчастих електродів із проміжком ~ 85 нм шляхом вимірювання електричного опору між електродами. Кожному типу біомолекул відповідає визначена електропровідність [21].

Іншим можливим застосуванням вузьких мікро- і наноканалів, отриманих методами рентгенолітографії в полімерних мате-

ріалах, можуть бути мікроструйні системи. За допомогою таких систем можна моделювати рух потоку рідини у тканинах живих істот. Мікроструйні системи необхідні для проведення фундаментальних досліджень у хімії і біології. Важлива вимога до наноканалів — мінімальна шорсткість поверхні каналів. Сучасні нанотехнології дають змогу виготовляти поверхні наноканалів із шорсткістю <3 нм [21].

Застосовуючи наноструктуровані матеріали в оптоелектроніці, оптоволоконних системах зв'язку, можна створити елементну базу нового покоління — низькопорогові лазери і підсилювачі, інтегральну і ближньопольову оптику, системи надщільного запису даних, високоефективні системи відображення інформації, біодатчики. Перехід до нових технологій, особливо до створення електронних і оптоелектронних виробів за допомогою атомного або молекулярного збирання, докорінно змінить процес виробництва.

ВИСНОВКИ

Основна тенденція розвитку сучасної техніки — це використання функціональних об'єктів малих розмірів. Створення, дослідження і застосування низькорозмірних структур розглядається як особливий напрям у фізиці, технології і електронній техніці — нанoeлектроніка.

Мікромініатюризація приладів, створення носіїв інформації з високою щільністю запису потребує застосування функціональних елементів та комірок пам'яті розмірами у кілька нанометрів. Унікальність властивостей таких об'єктів (наноструктур) визначається переважно атомними і електронними процесами, що відбуваються як у наночастинках, так і на їх межах і мають вже квантовий характер. Складність проблеми полягає у тому, що через малі розміри наноструктури є нерівноважними системами. Зменшення лінійних розмірів елементів схем до кількох одиниць або десятків нанометрів передбачає створення нових технологій формування відповідних структур. Унаслідок цього виникає необхідність створення таких неоднорідних структур, у яких межа розділу між двома однорідними складовими має атомний масштаб.

Нині достатньо розвиненими є технології, що ґрунтуються на застосуванні короткохвильового випромінювання для формування нанорозмірних структур. При створенні останніх дедалі ширше використовують ефекти нелінійної взаємодії сфокусованого випромінювання з радіаційночутливими матеріалами (фоторезистами). Коли характерні розміри системи є величинами того самого порядку, що і масштаб когерентності електронної хвильової функції, проявляються квантово-розмірні ефекти: властивості системи стають залежними від її форми і розмірів. Здатність сучасної напівпровідникової технології отримувати структури, в яких реалізуються квантово-розмірні ефекти, робить реальним дослідження поведінки подібних систем зниженої розмірності (з

майже двовимірним, одновимірним і навіть нульвимірним характером електронних станів) і відкриває широкі перспективи їх використання в нано-, акусто- і оптоелектроніці. При цьому істотно змінюється сама ідеологія електронної техніки, висуваючи на перший план властивості окремих квантових станів, а не потоків електронів.

Із застосуванням методів організації молекулярних та нано-кластерних систем в структури з характерними розмірами порядку одиниць-десятків нанометрів було створено низку принципово нових об'єктів, що дає змогу практично використовувати їх як квантові, так і класичні нанорозмірні ефекти взаємодії для побудови якісно нових технологій, у тому числі для зберігання та обробки даних. Одна з найважливіших проблем розвитку нанотехнологій — розробка процесів організації молекулярних структур [2, 3, 19].

У створенні нових поколінь матеріалів важливу роль відіграють процеси самоорганізації у фізико-хімічних системах. Дослідження явищ самоорганізації в наносистемах дає змогу зрозуміти умови формування різноманітних структур від нанокристалів до нанокомпозитів. Особливу увагу варто приділити утворенню фрактальних, епітаксialьних, темплатних структур і нанокомпозитів, які застосовують при створенні функціональних матеріалів.

Прогрес у вивченні наносистем тісно пов'язаний з удосконаленням методів автоіонної, тунельної, атомно-силової й електронної мікроскопії високої роздільної здатності, за допомогою яких можливі візуалізація та визначення властивостей окремих наночастинок, а також з розвитком обчислювальних методів до рівня, що дає змогу моделювати молекулярний рух у великих комплексах молекул.

ПІСЛЯМОВА

Одне з пріоритетних завдань розвитку інформаційних технологій — створення технологічної бази для постійного підвищення швидкодії технічних засобів комп'ютерної техніки. Вони базуються на технологіях наноелектроніки, і при їх створенні широко використовують методи формування елементів структур з розмірами десятки нанометрів, а найближчим часом буде здійснюватися перехід до критичних розмірів в одиниці нанометрів. Вирішити ці завдання можна, лише застосовуючи методи наноелектроніки. Розвиток наноелектроніки і наномеханіки — база якісно нового етапу в створенні новітніх інформаційних технологій і засобів телекомунікації. Успіх у цьому напрямі пов'язаний зі створенням надійних способів формування наноматеріалів і наноб'єктів з визначеними властивостями, включаючи використання методів атомного збирання і ефектів самоорганізації.

Для створення нанорозмірних структур широко використовують лазерну літографію, близькопольові і зондові технології, променеві методи експонування. Дослідження в розробці і виготовленні наноструктур різного призначення істотно визначаються рівнем розвитку технологій, якими з атомарною точністю можна отримувати наноструктури необхідної конфігурації та розмірності, а також комплексної діагностики властивостей наноструктур, включаючи контроль у процесі виготовлення і керування на його базі технологічними процесами. Нанотехнології в галузі інформатики повинні вирішити такі масштабні завдання: суттєве підвищення продуктивності комп'ютерних систем та пропускної здатності каналів зв'язку, різке збільшення ємності та якості систем відображення інформації.

Для визначення пріоритетних і перспективних напрямів розробки технологій формування нанорозмірних структур у цій праці систематично викладено результати досліджень, поданих у

міжнародних наукових виданнях, комп'ютерних базах даних, а також результати досліджень, отриманих авторами.

У вступі визначено проблеми, які необхідно вирішувати при створенні нанорозмірних структур, у тому числі і на підкладках оптичних і магнітних носіїв інформації, та шляхи їх вирішення. Серед методів отримання нанорозмірних структур необхідно виокремити лазерну літографію, яка дає змогу здійснювати безмаскове формування зображення у шарі фоторезисту на поверхні підкладки лазерним променем. Контурно-променевий метод має значні можливості у створенні нанорозмірних структур. Його використовують для формування топологічних структур на металізованих пластинах при виробництві фотошаблонів, інтегральних схем, гібридних інтегральних схем, а також для формування мікроструктур на пластинах силіцію, скла, плівках та інших матеріалах з фоторезистивним покриттям. Цим методом можна отримувати роздільну здатність близько десятків нанометрів і його часто застосовують в дослідницьких лабораторіях. Широкого вжитку він набув у технології надщільного оптичного запису. В монографії значну увагу приділено аналізу і висвітленню результатів, отриманих авторами саме у цьому науковому напрямі.

У розділі 1 розглянуто методи створення рельєфних нанорозмірних структур. Визначено можливості технології оптичної фотолітографії з їх формування. Особливу увагу приділено застосуванню темплатів для виготовлення наноелементів. Використання темплатів для структурування речовини за рахунок ближньопольової взаємодії, що спричинює самоорганізацію нанооб'єктів, — перспективний напрям розвитку нанотехнологій. Проаналізувавши публікації, виявлено, що в останні роки успішно ведуться роботи із застосуванням електростатичних взаємодій для маніпулювання наночастинками.

У розділі 2 наведені характеристики деяких типів фоточутливих матеріалів, які використовують у системах нанолітографії. Особливої уваги вартий аналіз можливостей фоточутливих матеріалів із нелінійною експозиційною характеристикою з підвищення роздільної здатності дифракційно обмежених оптичних систем. Наведені результати досліджень авторів фоточутливих матеріалів і неорганічних резистів на базі халькогенідних склоподібних напівпровідників. Розглянута технологія виготовлення нанорозмірних структур методом лазерної літографії променем з неоднорідним розподілом інтенсивності. Окрему увагу приділено аналізу вимог до точності фокусування лазерного випроміню-

вання і методів реалізації адіабатичного режиму запису інформації з використанням нанорозмірних структур. Наведено результати аналізу характеристик фоточутливих матеріалів для термолітографічного запису.

У розділі 3 визначено умови формування нанорозмірних структур із розмірами, меншими від роздільної здатності дифракційно обмежених оптичних систем. Особливу увагу приділено аналізу можливостей імерсійних оптичних систем лазерного запису. Наведені результати досліджень авторів із імерсійного запису. Проаналізувавши методи підвищення роздільної здатності оптичної фотолітографії, дійшли висновку, що, крім імерсійного запису, ефективними методами корекції зображення, які дають змогу при експонуванні одержувати елементи з розмірами значно меншими від значень, визначених дифракційною межею, є такі: 1) корекція оптичної близькості; 2) введення штучного фазового зсуву; 3) позаосьове освітлення. Ефективним методом створення нанорозмірних структур є також інтерференційна літографія. Окрему увагу привертають інтерференційні методи формування 3D-зображень і створення рельєфних структур безпосередньо у процесі експонування.

Розділ 4 присвячено можливості використання сканувальних мікроскопів для формування нанорозмірних об'єктів. Розробки тунельного, атомно-силового мікроскопів та інших нанозондових приладів створили умови для маніпулювання окремими наночастинками та атомами і побудови з них упорядкованих молекулярних структур. Типова роздільна здатність нанозондових методів становить 30—50 нм. Для збільшення швидкості експонування слід використовувати багатозондові пристрої з незалежним керуванням кожним зондом. Для забезпечення прийнятної продуктивності кількість інтегрованих в одній голівці зондів має становити 10^4 — 10^6 . Положення кожного зонда відносно поверхні підкладки потрібно задавати індивідуально. Незважаючи на практичні складнощі формування рисунка нанорозмірних елементів інтегральних мікросхем з використанням сканувальних зондів, цей метод розглядається як найперспективніший для організації масового виробництва. Зазначимо, що відомі нанолітографічні методи забезпечують роздільну здатність у межах 10—100 нм. Цього цілком достатньо для виготовлення більшості наоелектронних приладів.

У розділі 5 проаналізовано можливості методу ближньопольової оптичної нанолітографії зі створення і контролю нанороз-

мірних структур та наведено характеристики основних типів ближньопольових зондів. Особливу увагу приділено аналізу можливостей підвищення ефективності ближньопольових зондів. Подано результати досліджень мікросмужкових ближньопольових зондів. Ближньопольова зондова нанолітографія дає змогу наносити рельєф на поверхні площею в декілька сантиметрів з мінімальними розмірами рельєфу в декілька десятків нанометрів. Методи такої нанолітографії дають змогу застосовувати фоторезистивні матеріали, в яких використовуються різні фізичні процеси запису інформації, а саме термічний, фотохімічний та механічний. Тому процес є гнучким і його можна використовувати для виготовлення різного класу об'єктів. При застосуванні резистів з термічним механізмом запису характерний час дисипативного збільшення теплової плями становить десятки долі наносекунди. Для досягнення нанометрової роздільної здатності для запису необхідно застосовувати лазерні імпульси субнаносекундної довжини. Для успішного розвитку нанолітографії на базі СБОМ потрібно збільшити оптичну ефективність і поліпшити систему контролю відстані між зондом і резистним шаром. Існує низка перспективних підходів, що базуються на високоефективних ближньопольових зондах, таких як мікросмужковий зонд, які дають змогу кардинально поліпшити швидкість і ефективність зондової ближньопольової нанолітографії. Але на даному етапі розроблено лише теорію такого методу, а експериментальна частина знаходиться на початковій стадії.

Розділ 6 присвячено методам наноімпринтної літографії. Особливу увагу приділено аналізу методів виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків. Проаналізована можливість наносферної та двофотонної літографії. Основні проблеми наноімпринтної літографії пов'язані з використанням штампів, якість яких визначається характеристиками елементів, отриманих цим методом. Наноімпринтна літографія стає ключовою технологією виготовлення підкладок жорстких магнітних дисків з гранульованими реєструвальними структурами. Перспективний напрям розвитку технологій формування 3D-зображень з нанорозмірними елементами — використання двофотонної літографії. Головний напрям розвитку технологій, які формують наноструктури за принципом «знизу вгору», зумовлений використанням процесів самозбирання. Ці процеси, зокрема, дають змогу створювати носії інформації з максимальними на сьогодні значеннями щільності запису.

У розділі 7 розглянуто перспективи розвитку нанолітографії в екстремальному УФ-діапазоні та в електронно-променевій літографії. Наведено дані про перспективні оптоелектронні прилади, створені з використанням наноматеріалів і наноструктур. Застосовуючи наноструктуровані матеріали в оптоелектроніці, оптоволоконних системах зв'язку, можна створити елементну базу нового покоління — низькопорогові лазери і підсилювачі, інтегральна і ближньопольова оптика, системи надщільного запису даних, високоефективні системи відображення інформації, біодатчики. Перехід до нових технологій виробництва, особливо до створення електронних і оптоелектронних виробів за допомогою атомного або молекулярного збирання, докорінно змінить процес виробництва.

SUMMARY

One of the main tasks in development of information technologies is creation of a technological basis for permanent enhancement of performance inherent to technical facilities of computer technique. These facilities are based on nano-electronics technologies; when creating them, widely used are the methods providing formation of elements and structures with dimensions close to tens of nano-meters, and in the nearest future the transfer to critical sizes of these elements down to unities nano-meters will be realized. Solution of these problems is possible only when using the methods of nano-electronics. Development of nano-electronics and nano-mechanics is the base for a qualitatively new state in creation of newest information technologies and telecommunication facilities. Success in this direction is related with creation of reliable ways in preparation of nano-materials and nano-objects with previously set properties, including the methods for atom-by-atom collection and self-organization effects.

There are widely used approaches for creation of nano-dimensional structures, namely: laser lithography, near-field and probe technologies, radiation beam methods for exposure. Achievements in developing and manufacturing nano-structures of various purposes to a considerable extent are defined by the level of development of technologies that provide preparation of nano-structures with atomic accuracy, necessary configuration and dimensionality. Besides, it means the necessity to perform complex diagnostics of properties inherent to these nano-structures, including the control during their fabrication as well as operating technological processes based on it. In the field of informatics, nano-technologies have to solve the following tasks: to essentially enhance productivity of computer systems and throughput of communication channels, to sharply increase the capacity and quality of displaying systems.

To determine priority and promising directions for development of technologies aimed at creation of nano-dimensional structures, adduced in this work is a systematical description of investigation results

represented in international scientific editions, computer data bases as well as data obtained by the authors themselves.

Considered in the Introduction are the problems that should be solved when creating the nano-dimensional structures, including those on substrates for optical and magnetic information carriers, and ways for solving them. Among the methods for fabrication of nano-dimensional structures, it is pertinent to point out laser lithography that allows realizing nonmasked formation of images in a layer of photoresist on the substrate surface by using a laser beam. The contour-beam method possesses considerable capabilities in creation of nano-dimensional structures. It is used for preparation of topological structures on metallized plates when making photomasks, integrated circuits, very large integrated circuits, and for creation of micro-structures on silicon wafers, glass and films with photoresistive coatings. This method allows to reach the resolution ability about tens nanometers and is widely used in research labs. It is also widely used in technology for super-dense optical recording. Considerable attention in this monograph is paid to the analysis and description of the data obtained by the authors just in this scientific direction.

In Chapter 1, the authors consider methods for creation of relief nano-dimensional structures. Ascertained are capabilities of optical photolithography technology in formation of them. Especial attention is paid to using templates for making nano-elements. Using the templates for structuring substance due to near-field interaction that causes self-organization of nano-objects is a promising direction in development of nano-technologies. The analysis of literature data shows that in recent years there are successful works applying electrostatic interactions for manipulation with nano-particles.

In Chapter 2, adduced are characteristics of some kinds of photosensitive materials that are used in nano-lithographic systems. Especial attention is concentrated on the analysis of capabilities of these materials possessing non-linear expositional characteristics allowing to enhance resolution of diffraction-limited optical systems. There are also adduced the results of authors' investigations, which are focussed on photosensitive materials and non-organic photoresists based on chalcogenide vitreous semiconductors. Considered is technology for making nano-dimensional structures by using the method of laser lithography applying the beam with a non-uniform distribution of the light intensity. Special attention is devoted to the analysis of requirements to the accuracy of focusing the laser beam and methods for providing the adiabatic mode of information recording with using the nano-dimensional structures. Represented are the results of the analy-

sis aimed at performances of photosensitive materials in thermolithographic recording.

Determined in Chapter 3 are the conditions for manufacturing nano-dimensional structures with the sizes less than the resolution of diffraction-limited optical systems. Special attention is paid to the analysis of capabilities inherent to immerse optical systems for laser recording, cited are the authors' results obtained using immerse recording. The analysis of methods aimed at increasing the resolution ability of optical lithography showed that, except for immerse recording, there are some other methods for correction of images, which provide creation of elements with the sizes considerably less than those determined by the diffraction limit, namely: i) correction of optical nearness; ii) introduction of an artificial phase shift; iii) off-axis illumination. Besides, interferential lithography can be considered as an efficient method for creation of nano-dimensional structures. Especial attention is attracted by interferential methods for formation of 3D images and creation of relief structures directly in the exposure process.

Chapter 4 contains description of capabilities to use scanning microscopes for preparation of nano-dimensional objects. Developments of tunnel and atomic-force microscopes as well as other nano-probe devices provide conditions for manipulation with separate nano-particles and atoms, creation of ordered molecular structures from them. The typical resolution of nano-probe methods is close to 30–50 nm. To increase the speed of exposing, multi-probe facilities with independent controlling of every probe should be used. To provide suitable productivity, the amount of probes integrated in one head should reach 10^4 – 10^6 . The position of each probe relatively to substrate surface should be set individually. Despite practical difficulties, formation of the pattern with nano-sized elements in the integrated circuit, this method is considered as the most promising for realization of mass production. It should be noted that the known nano-lithographic methods provide resolution within the range 10–100 nm. It is quite sufficient to make major types of nano-electronic devices.

Analyzed in Chapter 5 are capabilities of the method of near-field optical nano-lithography in creation and controlling nano-dimensional structures, presented also are performances of the main types of near-field probes. Special attention is paid to increasing the efficiency of the near-field probes. Adduced are the results of investigations devoted to microstrip near-field probes. Near-field probe lithography allows fabricating a relief on surface with the area several centimeters and minimal height of relief with several tens nanometers. Methods of this nano-lithography allow application of photoresistive materials in

which various physical processes (thermal, photochemical, mechanical) are used for recording information. Therefore, this process is flexible and can be used for manufacturing various classes of objects. When using the resists providing the thermal recording mechanism, a typical time of dissipative expanding the heat spot reaches several tenths of the nanosecond. To reach the nanometer resolution ability for recording, one should use laser pulses of a sub-nanosecond length. Achieving any success in development of nano-lithography based on scanning near-field optical microscope requires improvement of optical efficiency and controlling the distance between the probe and resistive layer. There is a number of promising approaches based on highly efficient near-field probes, such as the microstrip one, that allow cardinal enhancement of the speed and efficiency of probe near-field nano-lithography. However, elaborated up to date is only a theory of this method, while the experimental part is at its initial stage.

Considered in Chapter 6 are the methods for nano-imprinting lithography. Here, special attention is focused on the analysis of methods for manufacturing substrates used in hard magnetic discs. Performed is the analysis of capabilities inherent to nano-sphere and two-photon lithography. The main problems of nano-imprinting lithography are related to using the stamps, quality of which is determined by performances of elements that are made with this method. Nano-imprinting lithography becomes key technology in fabrication of substrates for hard magnetic discs with granulated registering structures. A perspective direction of developing technologies for creation 3D-images with nano-sized elements is using two-photon lithography. The main direction to develop technologies that provide formation of nano-structures in accord with the principle "from bottom to top" is related to using the self-assembling processes. In particular, these processes allow creation of information carriers with the maximum recording density attained up to date.

Chapter 7 is devoted to perspectives for developing nano-lithography in the extreme UV range as well as lithography using electron beams. Adduced are data of perspective optoelectronic devices based on using nano-materials and nano-structures. Application of nano-structured materials in optoelectronics and optic-fiber telecommunication systems will allow creating the elemental base of a new generation: low-threshold laser and amplifiers, integrated and near-field optics, systems for super-dense data recording, highly efficient systems for displaying information, biosensors. This transfer to new industrial technologies, particularly to creation of new electronic and optoelectronic facilities based on atomic and molecular assemblage, will drastically change the process of production.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Алферов Ж.И.* Наноматериалы и нанотехнологии / Ж.И. Алферов, П.С. Копьев, Р.А. Сурис [и др.]: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.microsystems.ru/files/publ/601.htm>. — Загл. с экрана.
2. *Влайков Г.Г.* Формування наноструктур темплатним синтезом / Г.Г. Влайков, М.Ю. Барабаш, М.А. Заболотний [та ін.]. — Київ: ІМФ НАНУ, 2010. — 226 с.
3. *Первак Ю.О.* Світлохвильова електроніка / Ю.О. Первак, В.Ю. Первак, Ю.А. Куницький. — Київ: Академперіодика, 2011. — 268 с.
4. *Третьяков Ю.Д.* Красная книга микроструктур новых функциональных материалов / Ю.Д. Третьяков. — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. — 116 с.
5. *Голубок А.О.* Динамическая силовая литография на тонких металлических пленках в сканирующем зондовом микроскопе с пьезорезонансным датчиком локального воздействия / А.О. Голубок, А.Л. Пинаев, Д.С. Чивилихин, С.А. Чивилихин // Научное приборостроение. — 2011. — **21**, № 1. — С. 31—43.
6. *Белокопытов Г.В.* Оптическая литография без маски / Г.В. Белокопытов, Ю.В. Рыжикова // Микроэлектроника. — 2011. — **40**, № 6. — С. 453—467.
7. *Сейсян Р.П.* Нанолитография и микроэлектроника: (Обзор) / Р.П. Сейсян // Журнал техн. физики. — 2011. — **81**, № 8. — С. 1—14.
8. *Ган М.А.* Перспективы развития оптической нанолитографии / М.А. Ган, Р.П. Сейсян: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://85.142.23.144/packages/mifi/4FD6B1BD-8BC5-4711-A295-494BD1ADBE45/1.0.0.0/1\(16\).pdf](http://85.142.23.144/packages/mifi/4FD6B1BD-8BC5-4711-A295-494BD1ADBE45/1.0.0.0/1(16).pdf). — Загл. с экрана.
9. *Анчуткин В.* EUV-нанолитография. Проблемы и перспективы развития / В. Анчуткин, А. Бельский, О. Гушин // Фотоника. — 2010. — **1**. — С. 10—15.
10. *Бельский А.Б.* Перспективы развития оптических систем для нанолитографии / А.Б. Бельский, М.А. Ган, И.А. Миронов, Р.Н. Сейсян // Оптический журнал. — 2009. — **76**, № 2. — С. 59—56.
11. *Бобков С.Г.* Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Ч. 1. Общие положения и возможности литографических и нелитографических методов формирования топологии / С.Г. Бобков, В.Ю. Киреев // Нано- и микросистемная техника. — 2007. — **5**. — С. 11—21.
12. *Макаров Г.Н.* Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методом лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г.Н. Макаров // Успехи физ. наук. — 2013. — **183**, № 7. — С. 673—718.

13. *Калитеевская Н.А.* Регистрация наноизображений при помощи нелинейных фоторезистов, работающих в вакуумно- и экстремально-ультрафиолетовых диапазонах / Н.А. Калитеевская, С.И. Нестеров, В.А. Горелов, Р.П. Сейсян: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://85.142.23.144/packages/mifi/9A81CB15-E0A1-4DC2-AF65-C200D0A6192A/1.0.0.0/3\(24\).pdf](http://85.142.23.144/packages/mifi/9A81CB15-E0A1-4DC2-AF65-C200D0A6192A/1.0.0.0/3(24).pdf). — Загл. с экрана.
14. *Kaliteevskaya N.A.* Inorganic thin films as potential photoresist in VUV and EUV ranges (ISTC Project #0991) / N.A. Kaliteevskaya, S.I. Nesterov, R.P. Seisyan: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: www.icmne.ftian.ru/icmne2005-oral.doc. — Загл. с экрана.
15. *Kaliteevskaya N.A.* Modelling of photochemical changes and photodarkening of As₂S₃ films under pulsed vacuum ultraviolet radiation / N.A. Kaliteevskaya, R.P. Seisyan // Proc. SPIE. — 2001. — **4423**. — P. 36—41.
16. *Крючин А.А.* Анализ методов получения наноразмерных рельефных структур на поверхности носителей информации / А.А. Крючин, С.А. Костюкович // Реєстрація, зберігання і обробка даних. — 2010. — **12**, № 1. — С. 3—11.
17. *Калитеевская Н.А.* Эффект усиления контраста передачи изображения при взаимодействии ультрафиолетового излучения с пленками неорганических фоторезистов / Н.А. Калитеевская, Р.П. Сейсян // Физика и техника полупроводников. — 2001. — **35**, № 2. — С. 233—236.
18. *Шпак А.П.* Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 3. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах / А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев. — Киев: Академперіодика, 2005. — 520 с.
19. *Первак В.Ю.* Физика фотонных кристаллов / В.Ю. Первак, А.П. Шпак, Ю.О. Первак, Л.Ю. Куницкая. — Киев: Академперіодика, 2007. — 315 с.
20. *Шпак А.П.* Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 2 / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.И. Лысов. — Киев: Академперіодика, 2002. — 540 с.
21. *Марчук В.В.* Методы литографии в нанотехнологии: Учеб. пособие / В.В. Марчук, И.А. Родионов, Ю.Б. Цветков. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. — 176 с.
22. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 416 с.
23. *Cattoni A.* Soft UV Nanoimprint Lithography: A Versatile Tool for Nanostructuring at the 20 nm Scale: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.lpn.cnrs.fr/Documents/Production/BookChapter-Cattoni-Soft_UV_Nanoimprint_Lithography.pdf. — Загл. с экрана.
24. *Christy L.* Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics / L. Christy, Van Duyne Haynes, P. Richard // J. Phys. Chem. B. — 2001. — **105**. — P. 5599—5611.
25. *Brueck S.R.J.* Optical and Interferometric Lithography-Nanotechnology enablers / S.R.J. Brueck // Proc. IEEE. — 2005. — **93**, N 10. — P. 1704—1721.
26. *Xie X.N.* Nanoscale Materials Patterning and Engineering by Atomic Force / X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee // Mat. Sci. and Eng. R. — 2006. — **54**. — P. 1—48.
27. *Jeon S.* Fabricating three dimensional nanostructures using two photon lithography in single exposure step / S. Jeon, V. Malyarchuk, J.A. Rogers [et al.] // Optics express. — 2006. — **14**, N 60. — P. 2300—2308.

28. *Naito K.* Ultrahigh-density storage media prepared by artificially assisted self-assembling methods / K. Naito // *Chaos*. — 2005. — **15**. — P.047507/1—047507/7.
29. *Murukeshan V.M.* Metal Particle — Surface System for Plasmonic Lithography / V.M. Murukeshan, K.V. Sreekanth, J.K. Chua: [Електронний ресурс]. — Режим доступу: www.intechopen/book/Lithography/metal_particle-surface_system_for_plasmonic_lithography. — Загл. з екрану.
30. *Huixin He.* Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires: [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://www.public.asu.edu/~ntao1/Publications/nanoency.pdf>. — Загл. с екрана.
31. *Костюк П.Г.* Біофізика / П.Г. Костюк. — Київ: Обереги, 2001. — 544 с.
32. *Jin H.* Controlled gold nanoparticle assembly on DNA molecule as template for nanowire formation / H. Jin, K. Yonghan, R.B. Roh // *J. Vac. Sci. and Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films*. — 2006. — **24**, N 4. — P. 1327—1331.
33. *Woolley A.T.* DNA Shadow Nanolithography / A.T. Woolley // *Small*. — 2007. — **3**, N 9. — P. 1534—1538.
34. *Sarkar J.* Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template / J. Sarkar, G.G. Khan, A. Basumallin // *Bull. Mater. Sci.* — 2007. — **30**, N 3. — P. 271—290.
35. *Goddard W.A.* Handbook of Nanoscience Engineering, and Technology / W.A. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate. — Boca; Raton; London; New York; Washington, 2003. — 1080 p.
36. *Солдатов Д.В.* Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов / Д.В. Солдатов, И.С. Терехова // *Журнал структурн. химии*. — 2005. — **46**. (Приложение). — С. 5—11.
37. *Soldatov D.V.* Encyclopedia of Supramolecular Chemistry / D.V. Soldatov; Eds. J.L. Atwood, J.W. Steed. — New York: Marcel. Dekker, 2004. — P. 1302—1306.
38. *Fan Z.* Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates / Z. Fan, H. Razavi, J. Do [et al.] // *Nat. Mater.* — 2009. — **8**. — P. 648—653.
39. *Dickson W.* Dielectric-loaded plasmonic nanoantenna arrays: A metamaterial with tuneable optical properties / W. Dickson, G.A. Wurtz, P. Evans [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2007. — **76**. — P. 115—411.
40. *Blaadren A.* Template-directed colloidal crystallization / A. B्लाadren, R. Ruel, P. Wiltzius // *Nature*. — 1997. — **385**, N 6614. — P. 321—327.
41. *Бондаренко С.А.* Синтез фотонных кристаллов на основе латексных микросфер / С.А. Бондаренко, Ю.Д. Третьяков // *Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии*. — Кисловодск; Ставрополь: Севкавказ, 2006. — 510 с.
42. *DNA used as a template for nanolithography Aug 31, 2007:* [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://www.physorg.com/news107775692.html>. — Загл. с екрана.
43. *Guan J.* Forming highly ordered arrays of functionalized polymer nanowires by dewetting on micropillars / J. Guan, B. Yu, J. Lee // *Adv. Mat.* — 2007. — **19**. — P. 1212—1217.
44. *Азаренков Н.А.* Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учеб. пособие / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк [и др.]. — Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. — 209 с.

45. *Куницький Ю.А.* Основи спінтроніки: матеріали, прилади та пристрої: Навч. посібник / Ю.А. Куницький, В.В. Курилюк, Л.В. Однорорець. — Суми: Сумський державний університет, 2013. — 127 с.
46. *Фреїк Д.М.* Напівпровідникові тонкі плівки — сучасний стан: (Огляд) / Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2006. — 7, № 3. — С. 405—417.
47. *Уфимцев В.Б.* Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии / В.Б. Уфимцев, Р.Х. Акчурин. — М.: Металлургия, 1983. — 222 с.
48. *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры* / Пер. с англ. под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. — М.: Мир, 1989. — 582 с.
49. *Luth H.* Surface and Interfaces of Solids / H. Luth. — Springer-Verlag; Berlin; Heidelberg, 1993. — 356 p.
50. *Фельдман Л.* Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер. — М.: Мир, 1989. — 344 с.
51. *Lifshits V.G.* Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures and Properties / V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov. — London: John Wiley and Sons, 1994. — 460 p.
52. *Алесковский В.Б.* Химия надмолекулярных соединений / В.Б. Алесковский. — СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1996. — 256 с.
53. *Кольцов С.И.* Химическое конструирование твердых веществ / С.И. Кольцов. — Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1990. — 48 с.
54. *Малыгин А.А.* Химическая сборка материалов с заданными свойствами / А.А. Малыгин. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. — 51 с.
55. *Алехин А.П.* Физико-химические основы субмикронной технологии / А.П. Алехин. — М.: МИФИ, 1996. — 178 с.
56. *Погосов В.В.* Нанofізика і нанотехнології: Навч. посібник / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч [та ін.]. — Запоріжжя: ЗНТУ, 2011. — 380 с.
57. *Сейсян Р.П.* Нанолитография СБИС в экстремально дальнем вакуумном ультрафиолете: (Обзор) // *Журнал техн. физики.* — 2005. — 75, № 5. — С. 1—13.
58. *Петров В.В.* Неорганічна фотолітографія / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш. — Київ: ІМФ НАНУ, 2007. — 195 с.
59. *Indutniy I.Z.* Laser Lithography in the Layers As₂S₃ / I.Z. Indutniy, S.A. Kostyukevich, V.I. Minko // *Optoelectron. and Semicond. Eng.* — 1993. — 25. — P. 52—59.
60. *Sakai T.* Thermal Direct Mastering Using Deep UV Laser. Part. 1 / T. Sakai, I. Nakano, M. Shimo [et al.] // *Jpn. Appl. Phys.* — 2006. — 45, N 2B. — P. 1407—1409.
61. Пат. США 2008/015 2936A1. Methods for Mastering and Mastering Substrate / E.R. Meinders, H. Sijvert, P. Bouwmans, P.G. Jacobus, M. Peeters. — Jun. 26, 2008.
62. Пат. 2011/0274895A1, USA. МПК B32B 3/10. Method for Manufacturing Optical Disc Master and Method for Manufacturing Optical Disc / A. Kouchiyama (JP), K. Azatani (JP) // Sony Corp. Pub. — Data 10.11. 2011.
63. *Петров В.В.* Оптико-механические запоминающие устройства / В.В. Петров, А.А. Крючин, А.П. Токарь и др. — Киев: Наук. думка, 1992. — 152 с.
64. *Крючин А.А.* Влияние нелинейности регистрирующей среды на плотность записи информации в оптических запоминающих устройствах /

- А.А. Крючин, В.В. Петров // Квантовая электроника. — 1977. — **4**, № 1. — С. 188—190.
65. *Петров В.В.* О светочувствительности систем на основе стеклообразных халькогенидных полупроводников при высокой мощности облучения / В.В. Петров, А.А. Крючин // Там же. — 1974. — **1**, № 12. — С. 2618—2620.
66. *Usami Y.* 405 nm Laser Thermal Lithography of 40 nm Pattern Using Super Resolution Organic Resist Material / Y. Usami, T. Watanabe, Y. Kanazawa [et al.] // Appl. Phys. Express. — 2009. — **2**. — P. 126502/1—126502/3.
67. *Kryuchyn A.A.* Application of thin films chalcogenide vitreous semiconductors in the optical recording systems / A.A. Kryuchyn // Phys. Stat. Sol. C. — 2011. — **8**, N 9. — P. 2766—2769.
68. *Костышин М.Т.* Поведение светочувствительной системы Ag-As₂S₃ при облучении импульсным лазерным излучением большой мощности / М.Т. Костышин, С.А. Костюкевич // Укр. физ. журнал. — 1981. — **26**, № 9. — С. 1561—1563.
69. *Chang J.* Precision micromachining with pulsed green laser / J. Chang, B. Warner, E. Dragon, M. Martinez // J. Laser Appl. — 1998. — **10**, N 6. — P. 285—290.
70. *Петров В.В.* Надшільний оптичний запис інформації / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло [та ін.]. — Київ: НАН України, 2009. — 282 с.
71. *Крючин А.А.* Реєструвальні матеріали для лазерної термолітографії / А.А. Крючин, В.М. Рубіш, С.О. Костюкевич [та ін.] // Реєстрація, зберігання і обробка даних. — 2012. — **14**, № 3. — С. 3—12.
72. *Anrni Y.* Macroscopic Study on Etching Characteristics of Phase — Change Recording Films / Y. Anrni, T. Shintani, H. Ninemura [et al.] // Proc. EPCOS 04. — P. 1—6.
73. *Sakai T.* Resin Material Dependence of Pit Shape in Thermal Direct Mastering / T. Sakai, M. Shimo, N. Takamori [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. — 2007. — **46**, N 6B. — P. 3942—3944.
74. *Meinders E.R.* Phase-transition Mastering of high-density Optical Media / E.R. Meinders, R. Rastogi, M. Van der Veer [et al.] // Ibid. — P. 3987—3992.
75. *Wilkinson R.L.* DVD Mastering Using Dye Polymer Media / R.L. Wilkinson // Optical Data Storage Topical Meeting, 1997. ODS. Conf. Digest, 1997, 7—9 Apr. — P. 90—91.
76. *Вейко В.П.* Исследование пространственного разрешения лазерной термохимической технологии записи дифракционных микроструктур / В.П. Вейко, В.И. Корольков, А.Г. Полещук [и др.] // Квантовая электроника. — 2011. — **41**, № 7. — С. 631—637.
77. *Либенсон М.И.* Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние / М.И. Либенсон. — СПб: Наука, 2007. — 423 с.
78. *Агафонов А.Н.* Анализ зависимости разрешающей способности технологии локального термохимического окисления от параметров структуры светочувствительной пленки хрома / А.Н. Агафонов, О.Ю. Моисеев, А.А. Корлюков // Компьютерная оптика. — 2010. — **34**, № 1. — С. 101—107.
79. *Агафонов А.Н.* Исследование параметров микроструктуры пленок хрома и их влияние на результаты локального термохимического окисления под действием лазерного излучения / А.Н. Агафонов // Научно-техн. вестник

- СПб. ун-та інформ. технологій, механіки і оптики. — 2010. — 5, № 69. — С. 17—21.
80. Вейко В.П. Лазерная технокимическая технология микроструктурирования пленок хрома / В.П. Вейко, Т.В. Беженар, В.Н. Чуйко [и др.] // Изв. Вузов. Приборостроение. — 2011. — 54, № 1. — С. 89—94.
81. Kryuchyn A.A. Perspectives for using technology of thermolithography / A.A. Kryuchyn, A.S. Lapchuk, Bryts'ky, S.O. Kostyukevych // Semicond. Phys., Quantum Electron. & Optoelectron. — 2012. — 15, N 3. — P. 325—332.
82. Kouchiyama A. High-Resolution Blue-Laser Mastering Using an Inorganic Photoresist / A. Kouchiyama, K. Aratani, Y. Takemoto [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. — 2003. — 42Part1, N 2B. — P. 769—771.
83. Костюкевич С.О. Лазерний запис рельєфних мікроструктур на шарах $As_{40}S_{40}Se_{20}$ / С.О. Костюкевич, І.З. Індутний, П.Є. Шепелявий // Реєстрація, зберігання і обробка даних. — 1999. — 1, № 2. — С. 19—24.
84. Костюкевич С.А. Исследование процесса мастеринга компакт-дисков на неорганических фоторезистах / С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, Р.А. Москаленко [и др.] // Там само. — 2001. — 3, № 4. — С. 5—11.
85. Костюкевич С.А. Запись информации в тонких слоях халькогенидных полупроводников, основанная на фотоиндуцированных преобразованиях / С.А. Костюкевич, А.Н. Морозовская, П.Е. Шепелявий [и др.] // Оптический журнал. — 2005. — 72, № 5. — С. 76—80.
86. Kostyukevych S.A. Investigation of the Process for Manufacturing Optoelectronic Devices Using Non-Organic Photoresists / S.A. Kostyukevych, A.A. Kryuchyn, A.N. Morozovska [et al.] // Proc. SPIE. — 2005. — 5713. — P. 43—53.
87. Anza Y. Macroscopic study on Etching Characteristics of Phase-change Recording Films / Y. Anza, T. Shintani, H. Minemura [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2004. — 85, N 4. — P. 260—265.
88. Chen J.-K. Optimization of Ge-Sb-Sn-O Films for Thermal lithography of Submicron structures / J.-K. Chen, J.-W. Lin, J.-P. Chen // Jap. J. Appl. Phys. — 2012. — 51. — P. 06FCO3 (1)—06FCO3 (6).
89. Данько В.А. Эффект фототравления в тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников / В.А. Данько, И.З. Индутный, В.И. Минько [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2012. — 46, № 4. — С. 520—524.
90. Индутный И.З. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник / И.З. Индутный, М.Т. Костышин, О.П. Касярум [и др.]. — Киев: Наук. думка, 1992. — 240 с.
91. Dan'ko V., Photostimulated etching of germanium chalcogenide films / V. Dan'ko, I. Indutnyi, V. Myn'ko [et al.] // Semicond. Phys., Quant. Electron. and Optoelectron. — 2012. — 15, N 4. — P. 345—350.
92. Lyubin V. Novel effect in inorganic $As_{50}Se_{50}$ photoresists and their application in micro-optics / V. Lyubin, M. Klebanov, I. Bar // J. Vac. Sci. and Technol. B. — 1997. — 15, N 4. — P. 823—827.
93. Пат. 34995 Україна, МПК⁷ C03C 15/00. Спосіб приготування негативного селективного травника для резистних шарів халькогенідного скла As_2S_3 / Є.Ф. Венгер, С.О. Костюкевич, П.Є. Шепелявий [та ін.]. — Заявл. 27.07.99; Опубл. 15.09.03. — Бюл. № 9.

94. *Mamedov S.* Calculation of Etching Profile in the Photolithographic Process on As_2S_3 thin Films / S. Mamedov // *J. Vac. Sci. and Technol. B.* — 1996. — **14**, N 3. — P. 1864—1866.
95. *Tai K.L.* Multilevel Ge-Se Films Based Resist Systems / K.L. Tai, R.G. Vaidmsky, E. Ong // *Proc. SPIE. Submicron Lithography I.* — 1982. — **0333**. — 186 p.
96. Пат. 4368099 США G 03 F 7/36. Development of Germanium Selenide Photoresist // G. Hugge, K. Frick. Заявл. 5.02.1982; Опубл. 11.01.1983.
97. Пат. 4405.710 США МКИГ 03 F 7/0043. Ion Beam Exposure of (g-Ge, sub, x-Se, sub, 1-x) Inorganic Resists // K. Balasubramanyam; A. Ruoff. Заявл. 22.06.1981; Опубл. 20.09.1983.
98. *Индутный И.З.* Оптическая запись микро- и наноразмерных рельефных структур на неорганических резистах Ge-Se / И.З. Индутный, А.А. Крючин, Ю.А. Бородин [и др.] // Реестрація, зберігання і обробка даних. — 2013. — **15**, № 4. — С. 3—12.
99. *Ipser H.* The Germanium-Selenium Phase Diagram / H. Ipser, M. Cambino, W. Schuster // *Monatsh. Chem.* — 1982. — **113**, N 4. — P. 389—398.
100. *Штекельмахер В.* Методы контролируемого нанесения тонких пленок // Пленочная микроэлектроника / Под ред. Л. Холленда. — М.: Мир, 1968. — 366 с.
101. *Shpak I.I.* Optical Absorption Edge and Structural Disorder in Electron-Irradiated As_2S_3 Chalcogenide Glasses / I.I. Shpak, I.P. Studenyak, M. Kranjčec // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* — 2003. — **5**. — P. 1135—1138.
102. *Indutnyi I.Z.* Determination of the Optical Constants of Thin Absorbing Films on a Slightly Absorbing Substrate from Photometric Measurements / I.Z. Indutnyi, A.I. Stetsun // *Proc. SPIE.* — 1993. — **2113**. — P. 55—59.
103. *Sleeckx E.* Thermally and Photo-Induced Irreversible Changes in the Optical Properties of Amorphous Ge_xSe_{100-x} Films / E. Sleeckx, L. Tichý, P. Nagels, R. Callaerts // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1996. — **198—200**. — P. 723—727.
104. *Swanepoul R.* Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon / R. Swanepoul // *J. Phys. E: Sci Instrum.* — 1983. — **16**. — P. 1214—1222.
105. *Indutnyi I.Z.* Holographic Optical Element Fabrication Using Chalcogenide Layers / I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, P.E. Schepeljavi [et al.] // *Opt. Eng.* — 1995. — **34**, N 4. — P. 1030—1038.
106. *Kolobov A.V.* Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://d-nb.info/966185900/04>. — Загл. с экрана.
107. *Знаменский М.Ю.* Ионное травление голограммных дифракционных решеток на слоях халькогенидных стекол / М.Ю. Знаменский, Ф.А. Саттаринов // *Оптический журнал.* — 2007. — **74**, № 6. — С. 51—54.
108. *Indutnyi I.* Fabrication of submicrometer periodic structures using interference lithography and two-layer chalcogenide photoresist / I. Indutnyi, M. Popescu, A. Lorinczi [et al.] // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* — 2009. — **3**, N 12. — P. 1967—1971.
109. *Indutnyi I.* Spatial frequency doubling of interference lithographic structure using two-layer chalcogenide photoresist / I. Indutnyi, V. Dan'ko, V. Myn'ko [et al.] // *Ibid.* — 2011. — **11**, N 12. — P. 1467—1469.

110. *Борисова З.У.* Халькогенидні напівпровідникові скляні / З.У. Борисова. — Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. — 344 с.
111. *Lyubin V.M.* Photostructural changes in chalcogenide glasses / V.M. Lyubin // J. Non-Cryst. Solids. — 1987. — **97–98**, N 1. — P. 47–54.
112. *Chuang Y.-J.* A novel fabrication method of embedded micro — channels by using SU-8 thick-film photoresists / Y.-J. Chuang, F.-G. Tseng, J.-H. Cheng [et.al.] // Sensors and actuators A. — 2003. — **103**. — P. 64–69.
113. *Bogdanov A.L.* Use of SU-8 Negative Photoresist for Optical Mask Manufacturing: [Електронний ресурс]. — Режим доступа: <http://www.microsystems.ru/files/publ/601.htm>. — Загл. с экрана.
114. *Lyeo H.-K.* Thermal conductivity of phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ / H.-K. Lyeo, D.G. Cahill, B.-S. Lee [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2006. — **89**. — P. 151904/1–151904/3.
115. *Reifenberg J.P.* Multiphysics modeling and impact of thermal boundary resistance in phase change memory / J.P. Reifenberg, E. Pop, A. Gibby [et al.] // Proc. ITHERM. — 2006. — P. 106–113.
116. *Reifenberg J.P.* The Impact of Thermal Boundary Resistance in Phase-Change Memory Devices / J.P. Reifenberg, D.L. Kencke, K.E. Goodson // IEEE Electron Dev. Lett. — 2008. — **29**, N 10. — P. 1112–1114.
117. *Petrov V.V.* Optical immersion recording of computer data / V.V. Petrov, S.M. Shanoylo // Experimentally Technik der Physic. — 1990. — **38**, N 5/6. — P. 487–490.
118. *Petrov V.V.* Optical immersion is a new way to increase an information recording density / V.V. Petrov, S.M. Shanoylo, A.A. Kryuchin [et al.] // Proc. SPIE. — 1991. — **1731**. — P. 2–12.
119. Пат. 4829503 США, МКІ G 11B7/00, G 11B 7/24. Optical memory / V.V. Petrov, A.A. Antonov, A.P. Tokar, A.A. Kryuchin, S.M. Shanoylo (USSR) / Institut Problem modelirovaniya v energetike ANUkr.SSR. — N 071134785; Заявл. 06.10.87; Опубл. 09.05.89.
120. Пат. 5001691 США, МКІ G11 B11/25/00, G 11B 7/0025. High density optical storage device / V.V. Petrov, A.A. Antonov (USSR) / Institut Problem modelirovaniya v energetike ANUkr.SSR. — N 07/266629; Заявл. 12.08.88; Опубл. 19.03.91.
121. *Петров В.В.* Аналіз можливостей створення високорозрешаючих систем записи дисків-оригіналів / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло [и др.] // Реєстрація, зберігання і обробка даних. — 2005. — 7, № 1. — С. 3–10.
122. *Shinoda M.* High density near field readout over 100 GB capacity using solid immersion lens with NA of 2.05 / M. Shinoda, K. Saito, T. Isimoto [et al.] // Proc. SPIE. — 2003. — **5069**. — P. 306–311.
123. *Shinoda M.* High-density near-field readout using solid immersion lens made of KTaO_3 monocrystal / M. Shinoda, K. Saito, M. Takeda [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. — 2006. — **45**, N 2B. — P. 1332–1335.
124. *Streefkerk B.* Extending optical lithography with immersion / B. Streefkerk, J. Baselmans, W. Geboel-van Ansem // Proc. SPIE. — 2004. — **5377**. — P. 285–305.
125. Пат. України 76517. Спосіб запису інформації на диск-оригінал / А.А. Крючин, В.В. Петров, С.М. Шанойло [та ін.]. Опубл. 15.08.2006; Бюл. № 8.

126. *Heijzen J.H.M.* Liquid immersion deep — UV optical disc mastering for blue — ray disc read — only memory / J.H.M. Heijzen, E.R. Meinders, H. Van Santen // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2004. — **43**, N 7B. — P. 1047—1052.
127. *Dan'ko V.A.* Interference Photolithography Using Photoetching Effect in Chalcogenide Films / V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, V.I. Min'ko [et al.] // *J. Non-Oxide Glasses.* — 2012. — **3**, N 2. — P. 13—18.
128. *Корешев С.Н.* Голографическая фотолитография на основе тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника / С.Н. Корешев, А.В. Белых, В.П. Ратушный // *Оптический журнал.* — 2007. — **74**, № 7. — С. 80—85.
129. *Ji R.* UV Enhanced Substrate Conformal Imprint Lithography (UV-SCIL) Technique for Photonic Crystals Patterning in LED Manufacturing / R. Ji, M. Horning, M. Verschuuren [et al.]: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.suss.com/en/media/technical-publications/led.html>. — Заг. с экрана.
130. *Xia D.* Nanostructures and Functional Materials Fabricated by Interferometric Lithography / D. Xia, Z. Ku, S.C. Lee, S.R.J. Brueck: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.chtm.unm.edu/publications/pub264.pdf>. — Загл. с экрана.
131. *Chen X.* Imaging interferometric lithography: A wavelength division multiplex approach to extending optical lithography / X. Chen, S.R.J. Brueck // *J. Vac. Sci. and Technol. B.* — 1998. — **16**, N 6. — P. 3392—3398.
132. *Indutnyi I.* Interference lithography using chalcogenide inorganic photoresist / I. Indutnyi, M. Popescu, A. Lorinczi [et al.] // *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* — 2008. — **10**, N 12. — P. 3188—3192.
133. *Wang Z.* Laser interference nanolithography / Z. Wang, J. Zhang, Z. Ji [et al.] // *Proc. 3rd Intern. Conf. on Manufacturing Engineering (ICMEN).* 1—3 October, 2008. — P. 929—936.
134. *Capeluto M.G.* Nanopatterning with Interferometric Lithography Using a Compact $\lambda = 46.9$ -nm Laser / M.G. Capeluto, G. Vaschenko, M. Grisham [et al.] // *IEEE Trans. on Nanotechnology.* — 2005. — **4**, N 1. — P. 3—7.
135. *Rodriguez A.* Laser Interference Lithography for Micro- and Nano-Fabrication [Paperback] / A. Rodriguez, S. M. Olaizola, I. Ayerdi. — VDM Verlag, 2011. — 212 p.
136. *Arriola A.* Fabrication of high quality sub-micron Au gratings over large areas with pulsed laser interference lithography for SPR sensors / A. Rodriguez, N. Perez, T. Tavera [et al.] // *Opt. Mat. Express.* — 2012. — **2**, N 11. — P. 1571—1579.
137. *Ottaviano L.* Fabrication of metallic micropatterns using table top extreme ultraviolet laser interferometric lithography / L. Ottaviano, F. Bussolotti, S. Piperno [et al.] // *Plasma Sources Science and Technology.* — 2008. — **17**, N 2. — P.024019. — doi:10.1088/0963-0252/17/2/024019.
138. *Дьяченко П.Н.* Формирование и исследование трехмерных металлодиэлектрических фотонных кристаллов инфракрасного диапазона / П.Н. Дьяченко, С.В. Карпеев, В.С. Павельев // *Компьютерная оптика.* — 2010. — **34**, № 4. — С. 501—504.
139. *Trunov M.L.* Giant Photoplastic Effect in Vitreous Semiconductors Near the Rigidity Percolation Transition / M.L. Trunov, V.S. Bilanich, S.N. Dub, R.S. Shmegeera // *JETP Lett.* — 2005. — **82**. — P. 504—508.

140. *Trunov M.L.* Photoplastic effect in non-crystalline materials: a nanoindentation study // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2008. — **41**, N 7. — P. 074011/1—074011/9.
141. *Yannopoulos S.N.* Photoplastic effects in chalcogenide glasses: A review / S.N. Yannopoulos, M.L. Trunov // *Phys. Stat. Sol. (b)*. — 2009. — **246**, N 8. — P. 1773—1785.
142. *Saliminia A.* Optical Field-Induced Mass Transport in As₂S₃ Chalcogenide Glasses / A. Saliminia, T.V. Galstian, A. Villeneuve // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — **85**. — P. 4112—4115.
143. *Trunov M.L.*, Polarization-dependent laser-induced giant mass transport in glassy semiconductors // *JETP Lett.* — 2007. — **86**, N 5. — P. 313—316.
144. *Trunov M.L.* Real-Time Atomic Force Microscopy Imaging of Photoinduced Surface Deformation in As_xSe_{100-x} Chalcogenide Films / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy, O.M. Dyachyns'ka // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — **96**. — P. 111908 (1)—111908 (3).
145. *Рубіш В.М.* Прямий метод формування поверхневих рельєфних ґраток у плівках халькогенідних стеклол / В.М. Рубіш, М.Л. Трунов, П.М. Литвин [та ін.] // Реєстрація, зберігання і обробка даних. — 2010. — **12**, № 2. — С. 43—51.
146. *Trunov M.* Direct Surface Relief Formation in As—S(Se) Layers / M. Trunov, P. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // *Proc. SPIE.* — 2010. — **7598**. — P. 75981H-1—75981H-5.
147. *Trunov M.L.* Photoinduced mass-transport based holographic recording of surface relief gratings in amorphous selenium films / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, S.N. Yannopoulos [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — **99**, N 5. — P. 051906/1—051906/3.
148. *Trunov M.L.* Alternating matter motion in photoinduced mass transport driven and enhanced by light polarization in amorphous chalcogenide films / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, O.M. Dyachyns'ka [et al.] // *Ibid.* — 2010. — **97**, N 3. — P. 031905/1—031905/3.
149. *Fukushima Y.* Development of extreme Ultraviolet interference Lithography System/ Y. Fukushima, N. Sakagami, T. Kimura [et al.] // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2010. — **49**. — P. 06GD06/1—06GD06/5.
150. *Maretium-Fabiani L.* Laser- Induced Periodic Surface Structures Nanofabricated on Poly (trimethylene terephthalate) Spin — Coated Films / L. Maretium-Fabiani, E. Rebollar, S. Perer [et al.] // *Langmuir, Pubs. acs.org.* — *Langmuir*, 2012. — **28**, N 20. — P. 7938—7945.
151. *Климов В.В.* Наноплазмоника / В.В. Климов // *Успехи физ. наук.* — 2008. — **178**. — С. 875—880.
152. *Liu Z.W.* Surface Plasmon Interference Nanolithography / Z.W. Liu, Q.H. Wei, X. Zhang // *Nano Lett.* — 2005. — **5**, N 5. — P. 957—961.
153. *Xiaowei G.* Long range surface plasmon interference lithography / G. Xiaowei, D. Qiming // *Microelectron. Eng.* — 2011. — **88**. — P. 2184—2187.
154. *Bezus E.A.* Grating-assisted generation of 2D surface plasmon interference patterns for nanoscale photolithography / E.A. Bezus, L.L. Doskolovich // *Opt. Commun.* — 2010. — **283**. — P. 2020—2025.

155. *Dong J.* Surface plasmon interference lithography with a surface relief metal grating / J. Dong, J. Liu, P. Liu [et al.] // *Ibid.* — 2013. — **288**. — P. 122–126.
156. *Trunov M.L.* Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // *Phys. Stat. Sol. B.* — 2014. — **251**, N 7. — P. 1354–1362.
157. *Trunov M.L.* Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // *Semicond. Phys., Quant. Electron. and Optoelectron.* — 2013. — **16**, N 4. — P. 354–361.
158. *Trunov M.L.* Structural relaxation and photoplastic effect in amorphous semiconductors // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1996. — **192–193**. — P. 431–434.
159. *Kim Y.* High throughput plasmonic lithography for sub 50 nm patterning with a contact probe / Y. Kim, S. Kim, H. Jung [et al.] // *Proc. SPIE.* — 2010. — **7637**. — P. 76371F–F-7.
160. *Werayut S.* Flying plasmonic lens in the near field for high-speed nanolithography / S. Werayut, P. Liang, W. Yuan [et al.] // *Nature nanotechnology / Advance Online Publication / www.nature.com/naturenanotechnology.* — P. 1–5.
161. Пат. 2488188, Россия МПК Н 01 L 21/027. Способ и устройство нанесения нанорисунка на большие площади / Б. Вольф, И. Ландау, Б. Кобрин. — Заявл. 18.11.2008; Опубл. 20.07.2013.
162. *Srituravanic W.* Plasmonic Nanolithography / W. Srituravanic, N. Fang, C. Sun [et al.] // *Nano Lett.* — 2004. — **4**, N 6. — P. 1085–1088.
163. *Levenson M.D.* Improving resolution in photolithography with phase-shifting mask / M.D. Levenson, N.S. Wiswanathan, R.A. Simpson // *IEEE Trans. on Electron. Dev.* — 1982. — **29**, N 12. — P. 1828–1836.
164. *Levenson H.J.* Principles of Lithography, Third Edition / H.J. Levenson. — SPIE Press Monograph., 2011. — **PM 198**. — 526 p.
165. Пат. 6841318 US, МПК G03F1/30. Levenson phase shift mask and method for forming fine patten by using the same / H. Iwasaki // *Nec Electronic Corp.* — Заявл. 16.11.2001; Опубл. 11.06.2006.
166. *Pease R.F.* Lithography and other patterning techniques for future electronics / R.F. Pease, S.Y. Chou // *Proc. IEEE.* — 2008. — **96**, N 2. — P. 248–270.
167. *Yost D.* Dry etching of amorphous-Si gates for deep sub-100 nm silicon-on-insulator complementare metal-oxide semiconductors / D. Yost, T. Forte, M. Fritse [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 2002. — **20**. — P. 191–196.
168. Пат. 1715963 КНР. Метод збільшення щільності запису з використанням дифракційного оптичного елемента МПКG11b7/135 / Ле Чжун. Заявл. 29.06.2005; Опубл. 4.01.2006.
169. *Menon R.* Maskless lithography / R. Menon, A. Patel, D. Gil [et al.] // *Mat. Today.* — 2005. — **8** (2). — P. 26–33.
170. *Дряхлушин В.Ф.* Разработка методов сканирующей зондовой литографии для создания нанометровых элементов / В.Ф. Дряхлушин, Н.В. Востоков, А.Ю. Климов [и др.]: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.microsystems.ru/files/publ/13.htm>! — Загл. с экрана.
171. *Pimpin A.* Review on Micro-Nanolithography Techniques and their applications / A. Pimpin, W. Srituravanich // *Eng.* — 2012. — **16**, N 1. — P. 38–55.

172. *Vettiger P.* The ‘Millipede’—more than one thousand tips for future AFM data storage / P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler [et al.] // IBM J. Res. Develop. — 2000. — **44**. — P. 323–340.
173. *Cooper E.B.* Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope / E.B. Cooper, S.R. Manalis, H. Fang [et al.] // Appl. Phys.Lett. — 1999. — **75**, N 22. — P. 3566–3568.
174. *Lyding J.W.* Nanoscale patterning and oxidation of H-passivated Si(100) surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope / J.W. Lyding, T.C. Shen, J.S. Hubacek [et al.] // Ibid. — 1994. — **64**, N 15. — P. 2010–2012.
175. *Jung Y.M.* Gold Nanoparticle Assemblies on a Functionalized Surface Patterned by AFM Lithography / Y.M. Jung, S.J. Ahn, E.R. Kim [et al.] // J. Korean Phys. Soc. — 2002. — **40**, N 4. — P. 712–715.
176. *Асеев А.Л.* Атомная структура полупроводниковых систем / А.Л. Асеев, Ю.Д. Ваулин, С.И. Стенин [и др.]. — Новосибирск: СО РАН, 2006. — 291 с.
177. *Асеев О.А.* Методы формирования структур элементов нанoeлектроники и наносистемной техники: Учеб. пособие / О.А. Асеев, А.А. Федотов, В.А. Смирнов. — Таганрог: Изд-во ГТИ ЮФУ, 2010. — 72 с.
178. *Неволин В.К.* Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин. — М.: Техносфера, 2006. — 160 с.
179. *Корнилов В.М.* К вопросу о модификации поверхности кремния при ее исследовании методом сканирующей туннельной микроскопии / В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов // Физика и техника полупроводников. — 2003. — **37**, № 3. — С. 323–327.
180. *Смирнов В.А.* Разработка и исследование технологических основ процесса фотонностимулированного локального анодного окисления наноструктур на основе Si/SiO₂/Ti: Дисс. ... канд. техн. наук. 05.27.01. — Киев, 2008. — 148 с.
181. *Мальцев П.П.* Нано- и микросистемная техника: от исследований к разработкам / Отв. ред. П.П. Мальцев. — М.: Техносфера, 2005. — 592 с.
182. *Miskovsky N.M.* Field Evaporation of Gold in Single — and Double — Electrode Systems / N.M. Miskovsky, T.T. Tsong // Phys. Rev. B. — 1992. — **46**, N 4. — P. 2640–2643.
183. *Tsong T.T.* Effects of an Electric Field in Atomic Manipulations // Ibid. — 1991. — **44**, N 24. — P. 13703–13710.
184. *Mamin H.J.* Atomic Emission from a Gold Scanning-Tunneling-Microscope Tip / H.J. Mamin, P.H. Guethner, D. Rugar // Phys. Rev. Lett. — 1990. — **65**, N 10. — P. 2418–2421.
185. *Mamin H.J.* Gold Deposition from a Scanning Tunneling Microscope Tip / H.J. Mamin, S. Chiang, H. Birk // J. Vac. Sci. and Technol. B. — 1991. — **9**, N 2. — P. 1398–1402.
186. *Bessho K.* Fabricating Nanoscale Structures on Au Surface with Scanning Tunneling Microscope / K. Bessho, S. Hashimoto // Appl. Phys. Lett. — 1994. — **65**, N 17. — P. 2142–2144.
187. *Mascher C.* Creation of Nanometer-Scale Structures with the Scanning Tunneling Microscope / C. Mascher, B. Damaschke // J. Appl. Phys. — 1994. — **75**. — P. 5438–5440.

188. *Hsiao G.S.* Deposition of Metal Nanostructures onto Si (1 11) Surfaces by Field Evaporation in the Scanning Tunneling Microscope / G.S. Hsiao, R.M. Penner, J. Kingsley // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — **64**, N 10. — P. 1350—1352.
189. *Koyanagi H.* Field Evaporation of Gold Atoms onto a Silicon Dioxide Film by Using an Atomic Force Microscope / H. Koyanagi, S. Hosaka, R. Imura, M. Shirai // *Ibid.* — 1995. — **67**, N 19. — P. 2609—2611.
190. *Чаплыгин Ю.А.* Нанотехнологии в электронике / Отв. ред. Ю.А. Чаплыгин. — М.: Техносфера, 2005. — 448 с.
191. *Garcia R.* Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies / R. Garcia, V. Ramses // *Chem. Soc. Rev.* — 2006. — **35**. — P. 29—38.
192. *Garcia R.* Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges / R. Garcia, M. Calleja // *J. Appl. Phys.* — 1999. — **86**, N 4. — P. 1898—1903.
193. *Гаврилов С.А.* Исследование особенностей процесса локального окисления пленок титана на основе сканирующей зондовой микроскопии // *Изв. вузов. Электроника.* — 2000. — **3**. — С. 27—33.
194. *Булатов А.Н.* Анодное окисление тонких пленок алюминия в атомно-силовом микроскопе / А.Н. Булатов, В.К. Неволин // *Микросистемная техника.* — 2003. — **11**. — С. 42—44.
195. *Abadal G.* Field induced oxidation of silicon by SPM: study of the mechanism at negative sample voltage by STM, ESTM and AFM / G. Abadal, F. P'erez-Murano, N. Barniol [et al.] // *J. Appl. Phys. Lett.* — 1998. — **66**, N S1. — P. 791—795.
196. *Dagata J.A.* Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air / J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harray [et al.] // *Ibid.* — 1990. — **56**, N 20. — P. 2001—2003.
197. *Mirkin C.A.* DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials / C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic [et al.] // *Nature.* — 1996. — **382**, N 6592. — P. 607—609.
198. *Alivisatos A.P.* Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA / A.P. Alivisatos, X. Peng, T.E. Wilson // *Ibid.* — P. 609—611.
199. *Shim W.* Hard-tip, Soft-spring Lithography / W. Shim, A.B. Braunschweig, X. Liao [et al.] // *Nature.* — 2011. — **469**, N 7331. — P. 516—520.
200. *Piner R.D.* «Dip-Pen» Nanolithography / R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, C.A. Mirkin [et al.] // *Science.* — 1999. — **283**, N 5402. — P. 661—663.
201. *Технологии* получения наноматериалов и наноструктур: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://physics.by/e107_files/mono/monograf_4fed_pdf/4fed_gl13.pdf — Загл. с экрана.
202. *Jung Y.M.* Gold Nanoparticle Assemblies on a Functionalized Surface Patterned by AFM Lithography / Y.M. Jung., S.J. Ahn, E.R. Kim, H. Lee // *J. Korean Phys. Soc.* — 2002. — **40**, N 4. — P. 712—715.
203. *Thomas P.J.* Dip-pen lithography using aqueous metal nanocrystal dispersions / P.J. Thomas, G.U. Kulkarai, C.N.R. Rao // *J. Mater. Chem.* — 2004. — **14**, N 4. — P. 625—628.
204. *Ginger D.S.* The Evolution of Dip-Pen Nanolithography / D.S. Ginger, H. Zhang, C.A. Mirkin // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2004. — **43**, N 1. — P. 30—45.
205. *Salaita K.* Applications of Dip-Pen Nanolithography / K. Salaita, Y. Wang, C.A. Mirkin // *Nat. Nanotechnol.* — 2007. — **2**, N 3. — P. 145—155.

206. *Fengwei H.F.* Polymer Pen Lithography / H.F. Fengwei, Z. Zheng, G. Zheng [et al.] // *Science*. — 2008. — **321**, N 5896. — P. 1658—1660.
207. *Synge E.H.* A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region / E.N. Synge // *Phil. Mag. Ser. 6*. — 1928. — **6**, N 35. — P. 356—362.
208. *Synge E.H.* A microscopic method // *Phil. Mag. Ser. 7*. — 1931. — **11**, N 68. — P. 65—80.
209. *Synge E.H.* An application of piezo-electricity to microscopy // *Phil. Mag. Ser. 7*. — 1932. — **13**, N 83. — P. 297—300.
210. *Ash E.A.* Super-resolution aperture scanning microscope / E.A. Ash, G. Nicholls // *Nature*. — 1972. — **237**, N 5357. — P. 510—512.
211. *Lewis A.* Development of a 500 Å resolution microscope / A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian [et al.] // *Ultramicroscopy*. — 1984. — **13**, N 3. — P. 227—231.
212. *Pohl D.W.* Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$ // D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz // *Appl. Phys. Lett.* — 1984. — **44**, N 7. — P. 651—653.
213. *Novotny L.* Principles of Nano-Optics / L. Novotny, B. Hecht. — Cambridge : Cambridge University Press, 2006. — 503 p.
214. *Bethe H.A.* Theory of diffraction by small holes // *Phys. Rev.* — 1944. — **66**, N 7—8. — P. 163—182.
215. *Bouwkamp C.J.* On the diffraction of electromagnetic waves by small circular disks and holes // *Philips Res. Rep.* — 1950. — **5**, N 60. — P. 401—422.
216. *Lapchuk A.S.* Estimation of optical efficiency of a near-field optical microscope on the basis of a simplified mathematical model // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* — 2001. — **3**, N 6. — P. 455—459.
217. *Колесников А.А.* Высококонтрастная лазерная микроскопия ближнего поля / А.А. Колесников, Ю.Е. Лозовик, С.П. Меркулова // *Электронный научный журнал «Исследовано в России»: [Электронный ресурс]*. — Режим доступа: <http://zhurnal.aep.relarn.ru/articles/2010/050>. — Загл. с экрана.
218. *Осадько И.С.* Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц / И.С. Осадько // *Успехи физ. наук*. — 2010. — **180**, № 1. — С. 83—87.
219. *Zenhausen F.* Apertureless near-field optical microscope / F. Zenhausen, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — **65**, N 13. — P. 1623—1625.
220. *Lapchuk A.S.* Local plasmon resonance at metal wedge / A.S. Lapchuk, S.A. Shylo, I.P. Nevirkovets // *J. Opt. Soc. Amer. A*. — 2008. — **25**, N 7. — P. 1535—1540.
221. *Lapchuk A.S.* Near-field optical microscope working on TEM wave / A.S. Lapchuk, A.A. Kryuchin // *Ultramicroscopy*. — 2004. — **99**, N 2—3. — P. 143—157.
222. *Lapchuk A.S.* Numerical simulation of characteristics of near-field microstrip probe having pyramidal shape / A.S. Lapchuk, S.K. Yun, V. Yurlov [et al.] // *J. Opt. Soc. Amer. A*. — 2007. — **24**, N 8. — P. 2407—2417.
223. *Betzig E.* Near-field magneto-optics and high density data storage / E. Betzig, J.K. Trautman, R. Wolfe [et al.] // *Appl. Phys. Lett. B*. — 1992. — **61**. — P. 142—144.

224. *Krausch G.* Surface modification in the optical near field / G. Krausch, J. Mlynek // *Microelectron. Eng.* — 1995. — **32**, N 1-4. — P. 219—228.
225. *Smolyaninov I.* Near-field direct-write ultraviolet photolithography and shear-force microscopy studies of the lithographic process / I. Smolyaninov, D.L. Mazzoni, C.C. Davis // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — **67**, N 26. — P. 3859—3861.
226. *Novotny L.* Light confinement in scanning near-field optical microscopy / L. Novotny, D.W. Pohl, B. Hecht // *Ultramicroscopy.* — 1995. — **61**, N 1. — P. 1—9.
227. *Fujihara M.* Near-field optical microscopic recording on Langmuir-Blodgett (LB) films and chemically modified surfaces / M. Fujihara, H. Monobe, H. Muramatsu, T. Ataka // *Ibid.* — **57**, N 2—3. — P. 176—179.
228. *Jiang S.* Highly localized photochemical processes in LB films of photochromic material by using a photon scanning tunnelling microscope / S. Jiang, J. Ichihashi, H. Monobe [et al.] // *Opt. Commun.* — 1994. — **106**, N 4—6. — P. 173—177.
229. *Zeisel D.* Pulsed laser-induced desorption and optical imaging on a nanometer scale with scanning near-field microscopy using chemically etched fiber tips / D. Zeisel, S. Nettesheim, B. Dutoit, R. Zenobi // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — **68**, N 24. — P. 2491—2493.
230. *Stockle R.* Nanoscale atmospheric pressure laser ablation-mass spectrometry / R. Stockle, P. Setz, V. Deckert [et al.] // *Anal. Chem.* — 2001. — **73**, N 7. — P. 1399—1402.
231. *Triolo C.* Pure optical nano-writing on light-switchable spiropyrans/merocyanine thin film / C. Triolo, S. Patane, M. Mazzeo [et al.] // *Opt. Express.* — 2014. — **22**, N 1. — P. 283—288.
232. *Credgington D.* Nano-scale Lithography and Microscopy of Organic Semiconductors: diss. ... Doctor of Philosophy / Credgington Dan. — London : University College London, 2010. — 141 p.
233. *Burroughes J.H.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks [et al.] // *Nature.* — 1990. — **347**, N 6293. — P. 539—541.
234. *Shaheen S.E.* 2.5 % efficient organic plastic solar cells / S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **78**, N 6. — P. 841—843.
235. *Comoretto D.* Optical properties of highly oriented poly(p-phenylene vinylene) / D. Comoretto, F. Marabelli, P. Tognini, A. Stella, J. Cornil [et al.] // *Synthetic Metals.* — 2001. — **124**, N 1. — P. 53—58.
236. *Bradley D.D.C.* Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1987. — **20**, N 11. — P. 1389—1398.
237. *Cotton D.V.* The origin of fine structure in near-field scanning optical lithography of an electroactive polymer / D.V. Cotton, C.J. Fell, W.J. Belcher, P.C. Das-toor // *Ibid.* — 2008. — **41**, N 19. — P. 195107/1—195107/9.
238. *Cacialli F.* Fabrication of conjugated polymers nanostructures via direct near-field optical lithography / F. Cacialli, R. Riehn, A. Downes, G. Latini, A. Charas, J. Morgado // *Ultramicroscopy.* — 2004. — **100**, N 3—4. — P. 449—455.
239. *Cotton D.V.* Investigation of the photochemistry of the poly(p-phenylene vinylene) precursor system: implications for nanolithography / D.V. Cotton, C.J. Fell,

- W.J. Belcher, P.C. Dastoor // *J. Chem. Phys.* — 2007. — **126**, N 17. — P. 174703/1–174703/4.
240. *DeAro J.A.* Nanoscale oxidative patterning and manipulation of conjugated polymer thin films / J.A. DeAro, R. Gupta, A.J. Heeger, S.K. Buratto // *Synth. Met.* — 1999. — **102**, N 11. — P. 865–868.
241. *Credo G.M.* Probing nanoscale photo-oxidation in organic films using spatial hole burning scanning optical microscopy / G.M. Credo, G.M. Lowman, J.A. DeAro [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2000. — **112**, N 18. — P. 7864–7872.
242. *Sun S.* Matching the resolution of Electron Beam Lithography using Scanning Near-field Photolithography / S. Sun, G.J. Leggett // *Nano Lett.* — 2004. — **4**, N 8. — P. 1381–1384.
243. *Sun S.*, Nanoscale molecular patterns fabricated using scanning near-field optical lithography / S. Sun, K.S.L. Chong, G.J. Leggett // *J. Am. Chem. Soc.* — 2002. — **124**, N 11. — P. 2414–2415.
244. *Bucknall D.* *Nanolithography* and patterning techniques in microelectronics / CRC Press, October 11, 2005. — 424 p.
245. *Bullen D.* Parallel dip-pen nanolithography with arrays of individually addressable cantilevers / D. Bullen, S.-W. Chung, X. Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — **84**, N 5. — P. 789–791.
246. *Huo F.* Beam pen lithography / F. Huo, G. Zheng, X. Liao [et al.] // *Nature Nanotechnology.* — 2010. — **5**. — P. 637–640.
247. *Hosaka S.* SPM-based data storage for ultrahigh density recording / S. Hosaka, A. Kikukawa, H. Koyanagi [et al.] // *Nanotechnology.* — 1997. — **8**, N 3A. — P. A58–A64.
248. *Miyaniishi S.* Near-Field assisted Magnetic recording / S. Miyaniishi, N. Ike-tani, K. Takayama [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics.* — 2005. — **41**, N 3. — P. 2817–2821.
249. *Chong T.C.* Laser precision engineering: from microfabrication to nanoprocessing / T.C. Chong, M.H. Hong, L.P. Shi // *Laser Photon. Rev.* — 2010. — **4**, N 1. — P. 123–143.
250. *Korte F.* Far-field and near-field material processing with femtosecond laser pulses / F. Korte, S. Nolte, B.N. Chichkov [et al.] // *Appl. Phys. A.* — 1999. — **69**, N S1. — P. S7–S11.
251. *Lieberman K.* Near-field optical photomask repair with a femtosecond laser / K. Lieberman, Y. Shani, I. Melnik [et al.] // *J. Microsc.* — 1999. — **194**, N 2–3. — P. 537–541.
252. *Волгунов Д.Г.* Сканирующий комбинированный ближнеполевой оптический микроскоп / Д.Г. Волгунов, С.В. Гапонов, В.Ф. Дряхлушин [и др.] // *Приборы и техника эксперимента.* — 1998. — **2**. — С. 132–137.
253. *Alok S.* The generation of nano-patterns on a pure silicon wafer in air and argon with sub-diffraction limit nanosecond laser pulses / S. Alok, V.M. Sundaram, Sy-Bor Wen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2010. — **43**, N 14. — P. 145301/1–145301/5.
254. *Murphy-DuBay N.* Nanopatterning using NSOM probes integrated with high transmission nanoscale bowtie aperture / N. Murphy-DuBay, L. Wang, E.C. Kinzel [et al.] // *Optics Express.* — 2008. — **16**, N 4. — P. 2584–2589.
255. *Lin L.* Laser nano-manufacturing — State of the art and challenges / L. Li, M. Hong, M. Schmidt [et al.] // *CIRP Annals-Manufacturing Technol.* — 2011. — **60**, N 2. — P. 735–755.

256. Лозовик Ю.Е. Перспективы нанолокальной фемтосекундной спектроскопии и нанолитографии / Ю.Е. Лозовик, С.П. Меркулова // Успехи физ. наук. — 1999. — **169**, № 3. — С. 348—350.
257. Lu Y.F. Laser-Scanning Probe Microscope Based Nanoprocessing of Electronics Materials / Y.F. Lu, B. Hu, Z.H. Mai [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. — 2001. — **40**, part. 1, N 6B. — P. 4395—4398.
258. Huang S.M. Pulsed-laser assisted nanopatterning of metallic layers combined with atomic force microscopy / S.M. Huang, M.H. Hong, Y.F. Lu [et al.] // J. Appl. Phys. — 2002. — **91**, N 5. — P. 3268—3274.
259. Wang Z.B. Optical near-field distribution in an asymmetrically illuminated tip-sample system for laser/STM nanopatterning // Z.B. Wang, B.S. Luk'yanchuk, L. Li [et al.] // Appl. Phys. A. — 2007. — **89**, N 2. — P. 363—368.
260. Chimmalgi A. Surface nanostructuring by nano-/femtosecond laser-assisted scanning force microscopy / A. Chimmalgi, C.P. Grigoropoulos, K. Komvopoulos // J. Appl. Phys. — 2005. — **97**, N 10. — P. 104319—104319/8.
261. Xia Y. A selective etching solution for use with patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold / Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G.M. Whitesides // Chem. Mater. — 1995. — **7**. — P. 2332—2337.
262. Sigal G.B. Effect of surface wettability on the adsorption of proteins and detergents / G.B. Sigal, M. Mrksich, G.M. Whitesides // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — **120**, N 14. — P. 3464—3473.
263. Patel N. Immobilization of protein molecules onto homogeneous and mixed carboxylate-terminated self-assembled monolayers / N. Patel, M.C. Davies, M. Hartshorne // Langmuir. — 1997. — **13**, N 24. — P. 6485—6490.
264. Shi X. Mechanisms for Enhancing Power Throughput from Planar Nano-Apertures for Near-Field Optical Data Storage / X. Shi, L. Hesselink // Jap. J. Appl. Phys. — 2002. — **41**, part 1, N 3B. — P. 1632—1635.
265. Jin E.X. Finite-Difference Time-Domain Studies on Optical Transmission through Planar Nano-Apertures in a Metal Film / E.X. Jin, X. Xu // Jap. J. Appl. Phys. — 2004. — **43**, N 1. — P. 407—417.
266. Sendur K. Waveguide as a Near-field Aperture for High Density Data Storage / K. Sendur, W. Challener, C. Peng // J. Appl. Phys. — 2004. — **96**, N 5. — P. 2743—2752.
267. Chen F. Imaging of optical field confinement in ridge waveguides fabricated on very-small-aperture laser / F. Chen, A. Itagi, J. Bain // Appl. Phys. Lett. — 2003. — **83**, N 16. — P. 3245—3247.
268. Matteo J.A. Spectral analysis of strongly enhanced visible light transmission through single C-shaped nanoapertures / J.A. Matteo, D.P. Fromm, Y. Yuen [et al.] // Ibid. — 2004. — **85**, N 7. — P. 648—650.
269. Farahani J.N. Single Quantum Dot Coupled to a Scanning Optical Antenna: A Tunable Superemitter / J.N. Farahani, D.W. Pohl, H.-J. Eisler, B. Hecht // Phys. Rev. Lett. — 2005. — **95**, N 1. — P. 017402/1—017402/4.
270. Liang W. Contact optical nanolithography using nanoscale C-shaped apertures / W. Liang, E.X. Jin, M.U. Sreemanth, X. Xianfan // Optics Express. — 2006. — **14**, N 21. — P. 9902—9908.
271. Wang L. Nanolithography Using High Transmission Nanoscale Bowtie Apertures / L. Wang, S.M. Uppuluri, E.X. Jin, X. Xu // Nano Lett. — 2006. — **6**, N 3. — P. 361—364.

272. *Kinzel E.C.* Extraordinary Transmission from High-Gain Nanoaperture Antennas / E.C. Kinzel, P. Srisungsitthisunti, Y. Li [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — **96**, N 21. — P. 211116—211116-3.
273. *Lapchuk A.S.* Near-Field Optical Microscope Working on TEM wave / A.S. Lapchuk, A.A. Kryuchyn // *Ultramicroscopy.* — 2004. — **99**, N 2, 3. — P. 143—157.
274. *Lapchuk A.S.* Numerical Simulation of Characteristics of Near-Field Microstrip Probe Having Pyramidal Shape / A.S. Lapchuk, S.-K. Yun, V. Yurlov // *JOSA A.* — 2007. — **24**, N 8. — P. 2407—2417.
275. *Lapchuk A.S.* Estimation of Optical Efficiency of a Near-field Optical Microscope on the Basis of a Simplified Mathematical Model // *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* — 2001. — **3**, N 6. — P. 455—459.
276. *Choo H.* Nanofocusing in a Metal—Insulator—Metal Gap Plasmon Waveguide with a Three-Dimensional Linear Taper / H. Choo, M.-K. Kim, M. Staffaroni [et al.] // *Nature Photonics.* — 2012. — **6**. — P. 838—844.
277. *Lapchuk A.S.* Mode propagation in optical nanowaveguides with dielectric cores and surrounding metal layers / A.S. Lapchuk, D. Shin, H. Jeong [et al.] // *Appl. Optics.* — 2005. — **44**, N 35. — P. 7522—7531.
278. *Балыкин В.И.* Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур / В.И. Балыкин // *Успехи физ. наук.* — 2007. — **177**, № 7. — С. 780—786.
279. *Шпак А.П.* Самоорганизация в низкоразмерных системах / А.П. Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий, П.Г. Черемской. — Киев: ИМФ НАНУ, 2005. — 125 с.
280. *Church G.M.* Next Generation Digital Information Storage in DNA / G.M. Church, Y. Gao, S. Kosuri // *Science.* — 2012. — **337**, N 6102. — P. 1628—1634.
281. *Chou S.Y.* Imprint of Sub-25nm Vias and trenches in polymers / S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.Z. Renstrom // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — **67**. — P. 3114—3116.
282. Пат. 2462412 Россия, МПК В82 В3/00. Способ формирования наноразмерного рисунка на подложке (варианты) и структура с рисунком, состоящая из наноразмерных самособранных структур / Ч.Т. Блэк, Т.Д. Делтон, Б.Б. Дорис, К. Рейденс; Заявл. 05.02.2008; Опубл. 27.09.2012.
283. *Kercher D.* Nanofabrication for Patterned Media: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.avusergroups.org/pag_pdfs/2011_7Kercher. — Загл. с экрана.
284. *Greaves S.J.* The potential of bit patterned media in shingled recording / S.J. Greaves, H. Muraoka, Y. Kanai // *J. Mag. and Mag. Mat.* — 2012. — **324**, N 3. — P. 314—320.
285. Разработки Hitachi обещают вдвое увеличить емкость жестких дисков: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.overclockers.ru/hardnews/52451>. — Загл. с экрана.
286. *Takenaka K.* Read/write characteristics of a new type of bit-patterned-media using nano-patterned glassy alloy / K. Takenaka, N. Saidoh, N. Nishiyama [et al.] // *J. Mag. and Mag. Mat.* — 2012. — **324**, N 7. — P. 1444—1448.
287. *Shen S.* Recording Density, Contact Induced Stress and Local Deformation of Bit Patterned Media / S. Shen, B. Liu, H. Du // *Phys. Proc.* — 2011. — **16**. — P. 111—117.

288. *Ruiz R.* Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly / R. Ruiz, H. Kang, F.A. Detcheverry [et al.] // *Science*. — 2008. — **321**, N 5891. — P. 936–939.
289. *Katsuyuki N.* 2.5-inch disk patterned media prepared by an artificially assisted self-assembling method / N. Katsuyuki, H. Hiroy // *IEEE Transact. on Mag.* — 2002. — **38**, N 5. — P. 1949–1951.
290. *Kamata Y.* Microscopic Magnetic characteristics of CoCrPt-Patterned Media Made by artificially Aligned Self-Organized Mask / Y. Kamata, A. Kikitsu, H. Hieda [et al.] // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2007. — **46**, N 3A. — P. 999–1002.
291. *Lohau J.* Writing and reading perpendicular magnetic recording media patterned by a focused ion beam / J. Lohau, A. Moser, C.T. Rettner [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **78**, N 7. — P. 990–992.
292. *Che X.* Study of lithographically Defined Data track and Servo Patterns / X. Che, K.-S. Moon, Y. Tang [et al.] // *IEEE Transact. on Mag.* — 2007. — **43**, N 12. — P. 4107–4110.
293. Пат. 8059352 США, МКИ G11B5/09. Patterned-media magnetic recording disk with cryptographically scrambled patterns and disk drive operable with the disk / Z. Bandic (San Jose, CA), J. Campello de Souza J. (Sunnyvale, CA), C. Guyot (San Jose, CA) [et al.]. — № 12332287; Заявл. 10.12.08; Опубл. 03.02.11.
294. *Kitahara H.* Practical Electron Beam Recorder for High-Density Optical and Magnetic Disk Mastering / H. Kitahara, Y. Kojima, M. Kobayashi [et al.] // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2006. — **45**, N 2B. — P. 1401–1406.
295. *Naito K.* Ultra-Density Storage Media Prepared by Artificially Assisted Self-Assembling Methods / K. Naito // *Chaos*. — 2006. — **15**, N 4. — P. 047507/1–047507/5.
296. *Kitahara H.* Electron Beam Recorder with Nanometer-Scale Accuracy for 100 Gbit/in² Density Mastering / H. Kitahara, Y. Ozawy, A. Masafumi [et al.] // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2004. — **43**, N 7B. — P. 5068–5073.
297. *Matsumoto T.* Thermally assisted magnetic recording on a bit-patterned medium by using a near-field optical head with a beaked metallic plate / T. Matsumoto, K. Nakamura, T. Nishida [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — **93**, N 3. — P. 031108–031108/3.
298. *Black T.* Polymer self assembly in semiconductor microelectronics / T. Black, R. Ruiz, G. Breyta [et al.] // *IBMRD*. — 2007. — **51**, N 5. — P. 605–633.
299. *Kin J.K.* Functional nanomaterials based on bloc copolymer self-assembly / J.K. Kin, S.Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim // *Progr. Polym. Science*. — 2010. — **35**, N 11. — P. 1335–1349.
300. *Park S.* Macroscopic 10 Terabit — per — Square Inch Arrays from Bloc Copolymers with Lateral Order / S. Park, D. Lee, J. Xu [et al.] // *Science*. — 2009. — **323**, N 5917. — P. 1030–1033.
301. *Hosaka S.* Nano-Dot and -Pit Arrays with a Pitch of 25 nm × 25 nm Fabricated by EB Drawing, RIE and Nano-Imprinting for 1 Tb/in² Storage / S. Hosaka, Z. Mohamad, M. Shirai [et al.] // *Microelectron. Eng.* — 2008. — **85**. — P. 774–777.
302. *Cheng J.Y.* Formation of Cobalt Magnetic Dot Array via Bloc Copolymer Lithography / J.Y. Cheng, C.A. Ross, V.Z.-H. Chan [et al.] // *Advans. Mater.* — 2001. — **13**, N 15. — P. 1174–1178.

303. *Nedev S.* Optical Force Stamping Lithography / S. Nedev, A.S. Urban, A.A. Lutich, J. Feldmann // *Nano Lett.* — 2011. — **11**, N 11. — P. 5070–5086.
304. *Moneck M.* Fabrication and Recording of Bit Patterned Media Prepared by Rotary Stage Electron Beam Lithography/M. Moneck, T. Okada, J. Fujimori [et al.] // *IEEE Transact. on Mag.* — 2011. — **4**, N 10. — P. 2656–2659.
305. *Cheung C.L.* Fabrication of nanopillars by nanosphere lithography / C.L. Cheung, R.J. Nikolic, C.E. Reinhardt [et al.] // *Nanotechnology.* — 2006. — **17**, N 5. — P. 1339–1343.
306. *Haynes C.L.* Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics / C.L. Haynes, R.P. Van Duyne // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — **105**. — P. 5599–5611.
307. *Kandulski W.* Ph.D. Thesis. Shadow Nanosphere Lithography: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://hss.ulb.uni_bonn.de/2007/1148/ 1148.pdf. — Загл. с экрана.
308. *Fischer U.C.* Sub-Microscopic Pattern Replication with Visible-light / U.C. Fischer, H.P. Zingsheim // *J. Vac. Sci. and Technol.* — 1981. — **19**. — P. 881–900.
309. *Deckmann H.W.* Natural Lithography / H.W. Deckmann, J.H. Dunsmuir // *Appl. Phys. Lett.* — 1982. — **41**. — P. 377–379.
310. *Hulteen J.C.* Nanosphere Lithography / J.C. Hulteen, P. Richard, V. Duyne // *J. Vac. Sci. and Technol. A.* — 1995. — **13**, N 3. — P. 1553–1558.
311. *Hulteen J.* Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays / J. Hulteen, D. Treichel, M. Smith [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — **103**. — P. 3854–3863.
312. *Faiz Rahman.* *Vistas in Nanofabrication* // Pan Stanford Publishing. — 2012. — 264 p.
313. *Lindner J.K.* Regular silicon surface pattern local swelling induced by He implantation through nanosphere lithography masks / J.K. Lindner, C. Seider, F. Fischer [et al.] // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* — 2009. — **B267**. — P. 1394–1397.
314. *Ciafre D.* Nanosphere Lithography / D. Ciafre, L. Miao, K. Oka: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://mainterances.com/nanosphere-lithography-the-institute-of-optics-download-w.4342.html>. — Загл. з экрана.
315. *We X.* Fabrication of Nickel Nanostructure Arrays Via a Modified Nanosphere Lithography / X. We, X. Chen, K. Jiang // *Nanoscale Res. Lett.* — 2011. — **6**, N 1. — P. 25–34.
316. *Пикулин А.В.* Флуктуационные ограничения минимального размера вокселя при лазерной нанополимеризации / А.В. Пикулин, Н.М. Битюрин // *Журнал техн. физики.* — 2012. — **82**, № 5. — С. 120–128.
317. *Cumpston B.H.* Two-photon polymerization initiator for three-dimensional optical data storage and microfabrication / B.H. Cumpston, S.P. Ananthavel, S. Barlow [et al.] // *Nature.* — 1999. — **398**, N 6722. — P. 51–54.
318. *Lee K.-S.* Recent Advances in two-Photon lithography / K.-S. Lee, P. Prabhakaran, J. Park [et al.]: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: IsrI.Kaist.ac.kr/homepage/Publications/Papers_Files/0112.pdf. — Загл. с экрана.
319. *Juodka S.S.* Two-Photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist / S.S. Juodka, K.V. Mizej, K.K. Seet [et al.] // *Nanotechnology.* — 2004. — **16**, N 6. — P. 846–851.

320. *Ostendorf A.* Two-Photon Polymerisation: A New Approach to Micromachining / A. Ostendorf, B.N. Chichka // *Photonics Spectra*. — 2008. — **10**. — P. 72—80.
321. Пат. 2491594 РФ, МПК G 03 F 72/6/ Способ получения трехмерных объектов / Ю.В. Микляев, К.А. Зайцев, М.А. Адаменко. — Заявл. 02.12.2011; Оpubл. 27.08.2013.
322. *Haske W.* 65nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography / W. Haske, V.W. Chen, J.M. Hales [et al.] // *Optics Express*. — 2007. — **15**, N 6. — P. 3426—3436.
323. *Cao H.-Z.* Direct writing of Shape-Controlled Nanodot Array by Two-Photo Nanolithography Elliptical Beam / H.-Z. Cao, M.-L. Zheng, X.-Z. Dong [et al.] // *Appl. Phys. Express*. — 2013. — **6**. — P. 066501/1—066501/4.
324. *Verschuuren M.* 3D-photonic Structures by Sol-Gel Imprint Lithography / M. Verschuuren, H. van Sprang // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2007. — **1002**: Materials Research Society. — P. 1002-N03-05.
325. *Schuster S.* Lift-off of Sub-15 nm Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Structures / S. Schuster, D. Morecroff, J.K.W. Yang: [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rle.mit.edu/qnn/documents/schuster-01-2009-preprint.pdf>. — Загл. с экрана.
326. *Lu Y.* Vacuum-Free Self- Powered Parallel Electron Lithography with 35-nm resolution / Y. Lu, A. Lal // *Nano Lett.* — 2010. — **10**, N 6. — P. 2197—2201.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. МОЖЛИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ І НАНОСТРУКТУР	12
1.1. Перспективи вдосконалення елементної бази інформатики та оп- тоелектроніки на базі наноматеріалів	12
1.2. Типи нанолітографічних технологій	19
1.3. Методи формування темплатів	32
1.4. Фізико-хімічні властивості наночастинок та наноструктурованих поверхневих шарів	40
1.5. Методи отримання поверхневих наноструктур	42
РОЗДІЛ 2. ТЕРМОЛІТОГРАФІЧНИЙ ЗАПИС НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР	54
2.1. Реєстрація нанорозмірних структур на нелінійних фоторезистах	54
2.2. Аналіз можливостей термолітографічного запису	55
2.3. Фоточутливі матеріали для термолітографічного запису нанорозмір- них структур	59
2.4. Неорганічні фоторезисти на базі халькогенідних склоподібних на- півпровідників для реєстрації нанорозмірних структур	65
2.5. Технології створення перспективних нелінійних фоторезистів	81
2.6. Аналіз вимог до оптичних систем термолітографічного запису	86
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ОПТИЧНОЇ НАНОЛІТОГРАФІЇ, ЯКІ ДАЮТЬ ЗМОГУ ДОЛАТИ ДИФРАКЦІЙНУ МЕЖУ	94
3.1. Технологія імерсійного запису нанорозмірних структур	94
3.2. Можливості і досягнення інтерференційної літографії	98
3.3. Поверхнева плазмонна інтерференційна нанолітографія	108
3.4. Технології підвищення роздільної здатності оптичної проєкційної літографії	114

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ЗОНДОВИМИ СКАНУВАЛЬНИМИ МІКРОСКОПАМИ	125
4.1. Механічна модифікація поверхні атомно-силовим мікроскопом	127
4.2. Польове випаровування	134
4.3. Нанолітографія методом локального анодного окислення	135
4.4. Dip-реп літографія	137
РОЗДІЛ 5. БЛИЖНЬОПОЛЬОВА ОПТИЧНА НАНОЛІТОГРАФІЯ	143
5.1. Зонди ближньопольових мікроскопів	143
5.2. Лазерне наноструктурування сканувальним ближньопольовим оптичним мікроскопом	148
5.3. Ближньопольова нанолітографія на самоорганізованих молекулярних моношарах	159
5.4. Ближньопольова нанолітографія на базі високоефективних зондів	164
РОЗДІЛ 6. МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР ЗА ПРИНЦИПОМ «ЗНИЗУ ВГОРУ»	173
6.1. Можливості і перспективи наноімпринтної літографії	173
6.2. Саморегульовальні процеси створення наноструктурних об'єктів	186
6.3. Лазерна наносферна літографія	197
6.4. Двофотонна нанолітографія	204
РОЗДІЛ 7. ДОСЯГНЕННЯ ОПТИЧНОЇ НАНОЛІТОГРАФІЇ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШОГО РОЗВИТКУ	210
7.1. Перспективи нанолітографії в екстремальному УФ-діапазоні	210
7.2. Перспективи електронно-променевої літографії	214
7.3. Прилади електроніки та оптоелектроніки, створені з використанням наноматеріалів	221
ВИСНОВКИ	227
ПІСЛЯМОВА	229
SUMMARY	234
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	238

CONTENTS

PREFACE	3
LEGEND	5
INTRODUCTION	7
PART 1. POSSIBILITIES AND PERSPECTIVES FOR DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES PROVIDING FORMATION OF NANODIMENSIONAL MATERIALS AND NANOSTRUCTURES	12
1.1. Perspectives for improving the elemental base of informatics and optoelectronics based on nanomaterials	12
1.2. Varieties of nanolithographical technologies	19
1.3. Methods for formation of templates	32
1.4. Physical-and-chemical properties of nanoparticles and nanostructured surface layers	40
1.5. Methods for preparation of surface nanostructures	42
PART 2. THERMOLITHOGRAPHIC RECORDING OF NANODIMENSIONAL STRUCTURES	54
2.1. Registration of nanodimensional structures by using nonlinear photoresists	54
2.2. Analysis of capabilities for thermolithographic recording	55
2.3. Photosensitive materials for thermolithographic recording of nanodimensional structures	59
2.4. Non-organic photoresists based on chalcogenide vitreous semiconductors for preparation of nanodimensional structures	65
2.5. Technologies for creation of promising nonlinear photoresists	81
2.6. Analysis of requirements of optical systems in thermolithographic recording	86
PART 3. METHODS OF OPTICAL NANOLITHOGRAPHY THAT ALLOW TO OVERCOME THE DIFFRACTION LIMIT	94
3.1. Technology for immerse recording the nanodimensional structures	94
3.2. Capabilities and achievements of interferential lithography	98
3.3. Surface plasmon interferential nanolithography	108
3.4. Technology for enhancement of resolving power in optical projection lithography	114

PART 4. METHODS FOR FORMATION OF NANODIMENSIONAL STRUCTURES BY USING PROBE SCANNING MICROSCOPES	125
4.1. Mechanical modification of surface with atomic-force microscope	127
4.2. Field evaporation	134
4.3. Nanolithography based on the method of local anode oxidation	135
4.4. Dip-pen lithography	137
PART 5. NEAR-FIELD OPTICAL NANOLITHOGRAPHY	143
5.1. Probes of near-field microscopes	143
5.2. Laser nanostructuring by using the scanning near-field optical microscope	148
5.3. Near-field nanolithography based on self-organized molecular nanolayers	159
5.4. Near-field nanolithography based on probes of high efficiency	164
PART 6. METHODS FOR PREPARATION OF NANOSTRUCTURES IN ACCORD WITH THE PRINCIPLE «FROM BOTTOM TO TOP»	173
6.1. Capabilities and perspectives of nanoimprinting lithography	173
6.2. Self-controlled processes in creation of nanostructures objects	186
6.3. Laser nanosphere lithography	197
6.4. Two-photon nanolithography	204
PART 7. ACHIEVEMENTS OF OPTICAL NANOLITHOGRAPHY AND PERSPECTIVES FOR ITS FURTHER IMPROVEMENT	210
7.1. Perspectives of nanolithography in the extreme UV range	210
7.2. Perspectives of electron-beam lithography	214
7.3. Facilities of electronics and optoelectronics created by using nanomaterials	221
CONCLUSIONS	227
SUMMARY IN UKRAINIAN	229
SUMMARY	234
REFERENCES	238

Наукове видання

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ РЕЄСТРАЦІЇ ІНФОРМАЦІЇ

ПЕТРОВ Вячеслав Васильович,
КРЮЧИН Андрій Андрійович,
КУНИЦЬКИЙ Юрій Анатолійович,
РУБІШ Василь Михайлович,
ЛАПЧУК Анатолій Степанович,
КОСТЮКЕВИЧ Сергій Олександрович

МЕТОДИ НАНОЛІТОГРАФІЇ

Київ, Науково-виробниче підприємство
«Видавництво “Наукова думка” НАН України», 2015

Художнє оформлення *М.А. Панасюк*
Художній редактор *Р.І. Калиш*
Технічний редактор *Т.С. Березяк*
Коректор *О.Є. Челок*
Оператор *О.О. Пономаренко*
Комп'ютерна верстка *О.І. Фуженко*

Підп. до друку 27.02.2015. Формат 60×90/16.
Папір офс. № 1. Гарн. Таймс. Друк. офс.
Ум. друк. арк. 16,5. Ум. фарбо-відб. 17,0.
Обл.-вид. арк. 18,5. Тираж 200 прим. Зам. № 15—127

НВП «Видавництво “Наукова думка” НАН України»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
ДК № 2440 від 15.03.2006 р.
01601 Київ 1, вул. Терещенківська, 3

ПАТ фірма “Віпол”
03151 Київ 151, вул. Волинська, 60
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
серія ДК № 4404 від 31.08.2012 р.

