

METODY ZÁPISU NANOSTRUKTUR RASTROVACÍ SONDOU

MICHAL URBÁNEK, STANISLAV KRÁTKÝ,
MILAN MATĚJKA, VLADIMÍR KOLAŘÍK
a MIROSLAV HORÁČEK

Ústav přístrojové techniky, AV ČR, v.v.i., Královopolská
147, Brno 612 64
urbanek@isibrno.cz

Došlo 27.2.13, přepracováno 12.7.13, přijato 11.10.13.

Klíčová slova: zápis rastrovací sondou, lokální anodická oxidace, rytí hrotem, mikroskopie atomárních sil

Obsah

1. Úvod
2. Lokální anodická oxidace
3. Expozice rezistivní citlivého na elektrony
4. Metoda DPN
5. Přímé rytí hrotem do materiálu

1. Úvod

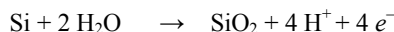
Moderní průmysl a technologie neustále zvyšují svoje požadavky na vytváření drobných struktur, jejichž rozměry jsou v nanometrovém rozlišení. Technika mikroskopie v blízkém poli, tedy i AFM (atomic force microscopy – mikroskopie atomárních sil) prodělala během posledních dvou desetiletí velký rozvoj, co se týká měření, ale i opracování povrchů a vytváření různých nanostruktur. Byly vyvinuty různé techniky využívající zařízení AFM k přípravě struktur v nano rozměrech. Tyto techniky jsou označovány jako SPL (scanning probe lithography – litografie rastrující sondou) a jsou používány k vytváření nanostruktur a nanozařízení v různých materiálech (kovy, oxidy, polovodiče, ale také polymerní materiály). Lze jimi připravovat různé tvary od jednotlivých bodů, čar a mřížek až po 3D struktury¹ s rozměry od desítek až po stovky nanometrů a o hloubce od několika nanometrů po desítky nanometrů. Takto připravené struktury pak mohou vykazovat zcela nové vlastnosti (např. větší katalytickou aktivitu) díky velkému poměru plochy k objemu těchto struktur. Zápis struktur v těchto rozměrech umožňuje dosáhnout vysoké hodnoty poměru jejich hustoty na jednotkovou plochu povrchu, čehož se dá využít k větší kapacitě uchovaných dat nebo ke zvětšení počtu senzorů na stejně velké ploše (např. v biomedicínských aplikacích).

2. Lokální anodická oxidace (LAO)

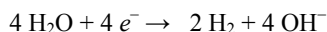
Při metodě lokální anodické oxidace (viz obr. 1) je přivedeno napětí mezi hrot mikroskopu AFM a substrát. Hrot, na který se přivádí napětí, je speciálně upravený pokovením vrstvou vhodného kovu tak, aby byl vodivý.

Původní pokusy s lokální anodickou oxidací byly prováděny na křemíkovém povrchu. Postupně s rozvojem této metody se rozšiřovala i řada materiálů užívaných jako substrát (vrstvy Cr, Al, Nb, NiFe, Ti, obr. 2)^{2–6}. Lokální anodická oxidace byla také úspěšně realizována i na dalších polovodivých materiálech jako GaAs či AlGaAs (cit.⁷).

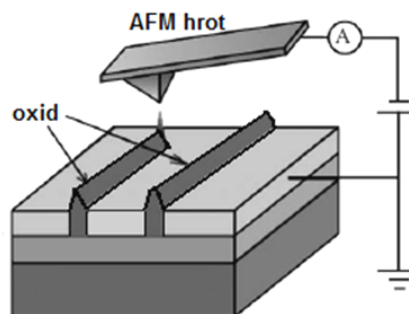
Lokální anodická oxidace může být provedena jak v kontaktním, tak i v pokleповém režimu AFM. Záporné napětí přivedené na hrot změni povrch polovodivého či kovového substrátu tak, že na povrchu vznikne vrstva oxidu příslušného materiálu. Pro dosažení lokální anodické oxidace je nezbytné, aby se hrot přiblížil do takové vzdálenosti od povrchu, kdy dojde ke vzniku vodního menisku. Přivedené elektrické pole s intenzitou přes 1 V nm^{-1} dokáže hydrolyzovat vodní vrstvu mezi hrotem a povrchem za vzniku aniontů OH^- a O^{2-} . Tyto anionty jsou schopné difundovat přes rostoucí oxidovou vrstvu a dále oxidovat povrchovou vrstvu materiálu⁸. U křemíkového povrchu dochází k následující chemické reakci:



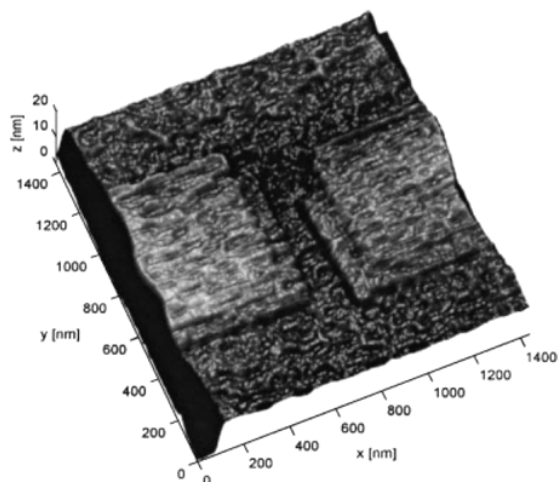
Souběžně s ní probíhá reakce:



Důležitými parametry, které ovlivňují zápis struktur lokální anodickou oxidací, jsou především materiál a tvar hrotu, zápisová rychlost, přivedené napětí, vzdálenost hrotu od povrchu a relativní vlhkost. Proces samotné oxidace je velmi citlivý na materiál a tvar hrotu. Hrot musí být



Obr. 1. Princip lokální anodické oxidace⁵



Obr. 2. Detail dvou ploch oxidu titanu vytvořených lokální anodickou oxidací⁶

dobře vodivý, ostrý a odolný, protože během zápisu je extrémně namáhán silným elektrickým polem a vysokou vlhkostí. Nejčastěji se používají standardní hroty Si_3N_4 , na kterých je nanášena tenká vrstva kovu (Au, Cr, Pt). Tloušťka kovové vrstvy se pohybuje v řádu desítek nanometrů.

Dalším parametrem ovlivňujícím výsledné struktury je zápisová rychlost. Malá zápisová rychlost může vést k významnému rozšíření zapisovaných struktur, velká zápisová rychlost má za následek snížení výšky vznikajícího oxidu. Optimální zápisová rychlost se pohybuje okolo $0,5 \mu\text{m s}^{-1}$ (cit. ⁹).

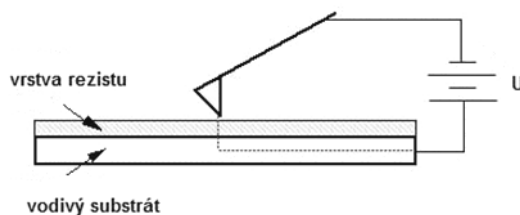
Přiváděné napětí silně ovlivňuje výšku a šířku čar vytvořeného oxidu a pohybuje se v rozsahu od 0 do 10 V. Se zvyšujícím se napětím narůstá výška oxidové vrstvy lineárně až na hodnotu dosažitelnou přirozenou oxidací. Roste ale také šířka čar, a proto je nezbytné nalezení kompromisu mezi šířkou a výškou připravených struktur.

Relativní vlhkost je parametr mající zásadní vliv při anodické oxidaci. Pro vytvoření stabilních podmínek bývá zařízení AFM umístěno v komoře se stálou relativní vlhkostí vzduchu. Při malé vlhkosti nemusí oxidace fungovat spolehlivě, protože nedojde k vytvoření vodního menisku, velká vlhkost vede naopak k rozšiřování čar během zápisu.

3. Expozice rezistu citlivého na elektrony

Metoda expozice rezistu funguje na obdobném principu jako metoda LAO popsána v odstavci 2, kdy se sonda (hrot) určená pro měření pohybuje v blízkosti povrchu rezistu citlivého na elektronový svazek. Současně je z ní emitován proud, který exponuje požadovanou strukturu do citlivého materiálu (obr. 3).

Rezist musí být tlustý řádově desítky nanometrů tak, aby byl procházející proud dostatečně velký a mohl narušit



Obr. 3. Princip expozice rezistu hrotem AFM¹⁰

chemické vazby v rezistu. Standardně se vrstvy elektronového rezistu pro zápis elektronovou litografií nanášejí metodou odstředivého lití. Protože tak tenké vrstvy je obtížné připravit touto metodou bez defektů (vzhledem k tomu, že se musí použít vysoká koncentrace rozpouštědel a vysoké otáčky), dochází často ke vzniku děr v rezistu. Z tohoto důvodu se k nanášení rezistů využívá techniky Langmuir-Blodgett (LB)¹¹. Metoda LB umožňuje nanášet vrstvy různých materiálů z hladiny roztoku, na kterém je vytvořena monovrstva. Monovrstvy lze nanášet opakovaně až do požadované tloušťky vrstvy¹². Nejčastěji používaným rezistem je PMMA (polymethylmethakrylát, obr. 4)¹³.

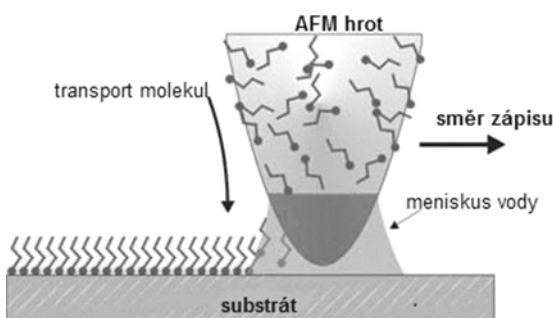
Napětí přiváděné na hrot se pohybuje v desítkách voltů, proud procházející rezistem je v jednotkách pA (cit.¹³). Další parametry (materiál a tvar hrotu, zápisová rychlost, přivedené napětí, vzdálenost hrotu od povrchu a relativní vlhkost) mající vliv na expozici jsou diskutovány v předchozím odstavci 2.



Obr. 4. Detail mřížky exponované AFM hrotem v rezistu PMMA; skenovací pole $1,7 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, tloušťka rezistu 25 nm, cit.¹³

4. Metoda DPN (dip pen nanolithography)

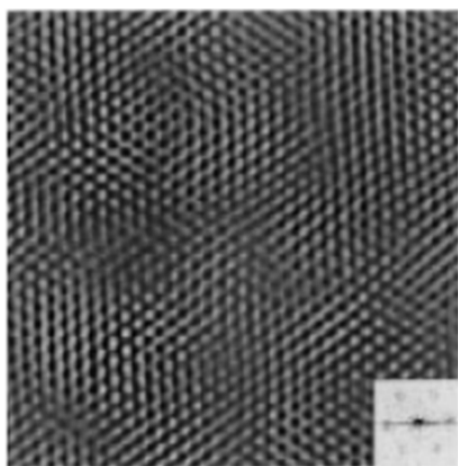
Dip pen nanolitografie je založena na jednoduchém principu přenosu inkoustu (molekul nebo částic) z hrotu AFM na povrch substrátu (obr. 5). Stejně jako u klasického inkoustu hraje důležitou roli tvar hrotu, zápisová rychlost, složení inkoustu a materiál substrátu. Dalšími významnými parametry, které ovlivňují přenos inkoustu z hrotu

Obr. 5. Transport molekul inkoustu při zápisu hrotem AFM¹⁴

na povrch, jsou teplota, relativní vlhkost vzduchu a opotřebení hrotu.

Hrot mikroskopu AFM je po určitou dobu namočen v inkoustu. Následně se pohybuje hrotem v kontaktu s povrchem, na který chceme zapisovat požadovaný tvar struktur. Během tohoto pohybu hrotu nad povrchem přechází inkoust z hrotu přes meniskus vody, který se vytvoří mezi povrchem a hrotem, na povrch „popisovaného vzorku“ a následně se molekuly inkoustu na povrchu samovolně uspořádají (SAMs – self assembled monolayers, obr. 6)¹⁵. Vytvoření vodního menisku je nezbytné pro přenos molekul inkoustu z hrotu na povrch substrátu, což bylo ověřeno pozorováním elektronovým mikroskopem^{16,17}. Tvar menisku je mimo jiné ovlivněn charakterem povrchu. Zásadní vliv na přenos inkoustu má hydrofobnost/hydrofilnost povrchu substrátu. S rostoucí hydrofobností substrátu rychle klesá rychlost přenosu inkoustu¹⁸.

Kontrolou relativní vlhkosti vzduchu lze ovlivňovat rychlost přenosu molekul. Při vyšší vlhkosti (větší meniskus) snadněji dochází k přenosu molekul pro hydrofilní inkousty. Pro hydrofobní inkousty se přenosová rychlost

Obr. 6. Detail vrstvy ODT připravené metodou DPN na substrátu Au/slída; skenovací pole 0,015 × 0,015 μm, cit.¹⁵

v závislosti na relativní vlhkosti vzduchu výrazně nemění. K transportu molekul inkoustu z hrotu dochází i při zápisu v atmosféře suchého N₂, kdy i za nulové relativní vlhkosti dojde k vytvoření menisku z vodní vrstvy adsorbované na povrchu substrátu a přenosu molekul inkoustu¹⁹.

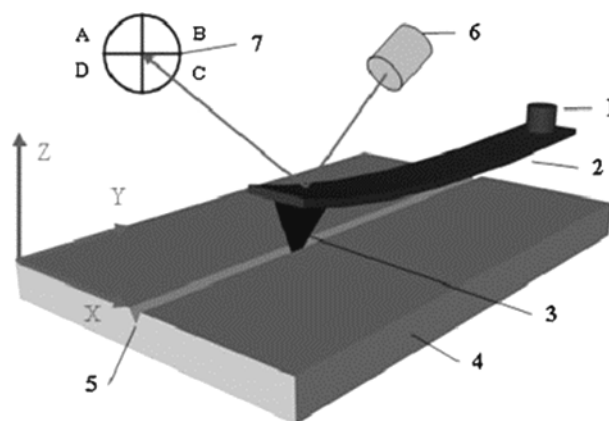
Vyšší vlhkost vzduchu vede k vytvoření většího menisku a zvětšení kapilárních sil mezi hrotem a povrchem substrátu, což má za následek větší opotřebení hrotu během zápisu. Dochází k nárůstu poloměru hrotu a zvětšování kontaktní plochy hrotu s povrchem a změnám transportní rychlosti molekul. Pomocí DPN lze realizovat struktury menší než 100 nm, pro jejichž zápis v závislosti na široké škále substrátů (Au, GaAs, Si, SiO_x, Ge) se vybírá odpovídající inkoust (organické molekuly²⁰, organické polymery²¹, biologické molekuly – proteiny a DNA²², koloidní částice²³). Metodou DPN byly realizovány jako první struktury zapsané inkoustem ODT (1-oktandekanol – hydrofobní inkoust) a MHA (kyselina merkaptohexadekanová – hydrofilní inkoust) na polykrystalickém zlatém substrátu a tento zápis je využíván dodnes. Struktury zapsané MHA lze využít jako rezistivní leptací masky.

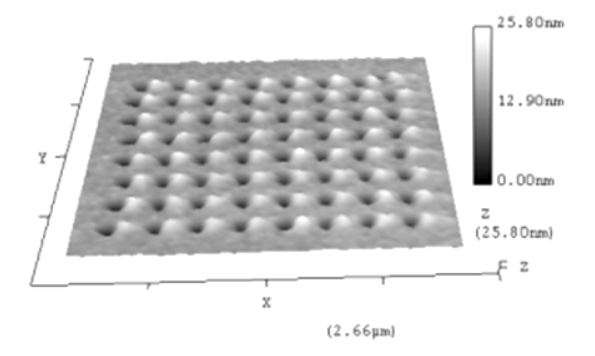
5. Přímé rytí hrotem do materiálů

Hrot AFM je vtlačěn do materiálu a vrývá do něj požadovaný tvar (viz obr. 7). Hloubka rytí je kontrolována silou působící na hrot (pomocí zpětné vazby piezokeramik). Hloubka a šířka struktury je závislá na přítlačné síle, počtu cyklů a rychlosti pohybu hrotu²⁵.

Metodou rytí lze připravit čáry nebo body široké od desítek do stovek nanometrů s hloubkou v desítkách nanometrů. Tyto struktury mohou být připraveny na různém povrchu, a to jak měkkém (polymery, obr. 8)²⁶, tak tvrdém (kovy, oxidy, polovodiče). Další důležité faktory ovlivňující proces rytí jsou popsány v následujícím textu.

Hroty mohou mít různou tuhost a rezonanční frekvenci. Hrot připevněný k nosníku je charakterizován vlastnost-

Obr. 7. Mechanické rytí hrotem do materiálů; 1 – piezo, 2 – nosník hrotu, 3 – hrot, 4 – substrát, 5 – vyrytá čára, 6 – laser, 7 – kvadrantní fotodioda, cit.²⁴



Obr. 8. Bodová mřížka 8×8 připravená přímým rytím do PMMA v kontaktním režimu²⁶

mi materiálu (tvrdost, tuhost) a rozměry (poloměrem, průřezem, výškou, poměrem šířka/výška). Obvykle jsou hrot a nosník vyrobeny ze stejného materiálu.

K výrobě hrotu a nosníku se nejčastěji používá metoda leptání. Hroty lze také vyrobit depozicí různých materiálů a následným opracováním pomocí iontového svazku. Nejčastěji používanými jsou komerčně dostupné hroty z Si a Si₃N₄ s koeficientem tuhosti od 0,01 do 50 N m⁻¹ a rezonanční frekvencí 5 až 300 kHz. Při rytí je nosník zatížen poměrně velkými silami (stovky nN) ve srovnání se zátěží nosníku při běžném získávání dat (pN). Proto hroty používané pro rytí mají vyšší koeficient tuhosti, vyšší rezonanční frekvenci, větší tvrdost a odolnost proti opotřebení. Hroty pro rytí jsou ve většině případů používány v kontaktním módu.

Rytí do materiálu lze také provádět v poklepovém režimu, ale snižuje se tím síla působící na povrch. Protože v poklepovém režimu ovlivňuje proces samotného rytí a výsledný tvar struktur i amplituda oscilací a frekvence kmitání hrotu, je tento způsob mnohem komplikovanější než v kontaktním módu.

Hlavní nevýhodou techniky rytí je mělkost připravených struktur a opotřebení hrotu. Při běžném nastavení přítlačných sil je potřeba pro dosažení požadované hloubky rytí opakovat, někdy i stonásobně. Toto je časově náročné, a navíc dochází k opotřebení hrotu, které může vést k nepříjemnému zhoršení přesnosti struktur. Opotřebení hrotu lze snížit volbou vrstvy vhodného povlaku (DLC – Diamond-like carbon) nebo výrobou hrotu přímo z tvrdého materiálu (diamant). Speciálně vyvinuté diamantové hroty s koeficientem tuhosti až 820 N m⁻¹ umožňují dosažení hloubek do křemíkového substrátu kolem 100 nm při zatížení silou 500 μN (cit.²⁷). V poslední době byl vyvinut zápis rytím pomocí hrotu s uhlíkovou nanotrubicou, který umožňuje zápis velmi jemných struktur.

Za účelem zvýšení počtu připravených struktur byla vyvinuta snaha o zvýšení rychlosti zápisu, která je standardně v řádu jednotek μm s⁻¹. Rychlost zápisu byla v některých případech zvýšena natolik, že byla srovnatelná

s rychlostí zápisu elektronovou litografií²⁸.

Při zápisu libovolnou z metod SPM nanolitografie je také kladen důraz na celkový počet struktur zapsaných během časového intervalu. Zvýšit počet připravených struktur pomohl vývoj zápisu polem hrotů. Byly např. vyvinuty metody zápisu polem až 50 hrotů. Pole hrotů je také využito pro vytváření paměťových médií (systém Millipede od IBM, cit.²⁹). Při zápisu vícenásobným hrotem hraje velmi důležitou roli také tvar hrotu a jeho rozměry, které následně ovlivňují ohyb a zkroucení nosníku. Zásadní význam má také úhel naklonění hrotů při přibližování k povrchu (pro samostatný hrot není tento faktor tak významný).

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu MŠMT ČR č. LO1212, projektu TAČR č. TE 01020233 a institucionální podpory RVO: 68081731.

LITERATURA

- Knoll A. W., Pires D., Coulembier O., Dubois J., Hedrick J. L., Frommer J., Duerig U.: *Adv. Mater.* 22, 3361 (2010).
- Sugimara H., Uchida T., Kitamura N., Masuhara H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 553 (1993).
- Snow E. S., Campbell P. M.: *Science* 270, 1639 (1995).
- Shirakashi J., Matsumoto K., Miura N., Konaga M.: *Appl. Phys. Lett.* 72, 1893 (1998).
- Takemura Y., Shirakashi J.: *J. Magn. Magn. Mater.* 304, 19 (2006).
- Lopour F., Kalousek R., Škoda D., Spousta J., Matějka F., Šíkola T.: *Surf. Interface Anal.* 34, 352 (2002).
- Bartošík M., Škoda D., Tomanec O., Kalousek R., Janský P., Zlámal J., Spousta J., Šíkola T.: *J. Phys.: Conf. Ser.* 61, 75 (2007).
- Snow E. S., Campbell P. M.: *Appl. Phys. Lett.* 64, 1932 (1994).
- Gordon A. E., Fayfield R. T., Litfin D. D., Higman T. K.: *J. Vac. Sci. Technol.*, B 13, 2805 (1995).
- http://www.stanford.edu/group/quate_group/LithoFrame.html, staženo 13. března 2012.
- Davidsson P., Lindell A., Mäkelä T., Paalanen M., Pekola J.: *Microelectron. Eng.* 45, 1 (1999).
- <http://www.ksvnima.com/langmuir-blodgett-film>, staženo 15. prosince 2011.
- Martín C., Rius G., Borrísé X., Murano F. P.: *Nanotechnology* 16, 1016 (2005).
- Ginger D. S., Zhang H., Mirkin C. A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 30 (2004).
- http://www.bama.ua.edu/chem/seminars/student_seminars/fall05/papers-f05/liu-sem.pdf, staženo 10. dubna 2007.
- Weeks B. L., Vaughn M. W., DeYoreo J. J.: *Langmuir* 21, 8096 (2005).
- Weeks B. L., DeYoreo J. J.: *J. Phys. Chem. B* 110, 10231 (2006).
- Hampton J. R., Dameron A. A., Weiss P. S.: *J. Am.*

- Chem. Soc. 128, 1648 (2006).
19. Sheehan P. E., Whitman L. J.: Phys. Rev. Lett. 88, 156404 (2002).
 20. Piner R. D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin Ch. A.: Science 283, 661 (1999).
 21. Maynor B. W., Filocamo, S. F., Grinstaff M. W., Liu J.: J. Am. Chem. Soc. 124, 522 (2002).
 22. Demers L. M., Ginger D. S., Park S. J., Li Z., Chung S. W., Mirkin C. A.: Science 296, 1836 (2002).
 23. Garno J. C., Yang Y., Amro N. A., Cruchon-Dupeyrat S., Chen S., Liu G. Y.: Nano Lett. 3, 389 (2003).
 24. Dong Z., Wejinyaa U. C., Chalamalasettyb S. N. S.: Sens. Actuators, A 173, 293 (2012).
 25. Gregor M., Plecenik A., Plecenik T., Tomasek M., Kus P., Micunek R., Stefecka M., Zahoran M., Grancic B., Kubinec M., Gasparik V.: Physica C 435, 82 (2006).
 26. Urbánek M., Kolařík V., Matějka M.: *Proceedings of 3rd international conference Nanocon 2011* (bez editora), str. 213, TANGER Ltd., Ostrava 2011.
 27. Kawasegi N., Takano N., Oka D., Morita N., Yamada S., Kanda K., Takano S., Obata T., Ashida K.: ASME J. Manuf. Sci. Eng. 128, 723 (2006).
 28. Kodera N., Sakashita M., Ando T.: Rev. Sci. Instrum. 77, 083704 (2006).
 29. <http://www.zurich.ibm.com/news/05/millipede.html>, staženo 10. dubna 2012.

M. Urbánek, S. Krátký, M. Matějka, V. Kolařík, and M. Horáček (*Institute of Scientific Instruments, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Scanning Probe Nanolithography Methods**

AFM (atomic force microscopy) nanolithography can be used for preparation of nanostructures in various fields such as nanodevices, nanoantennas and biosensors. Several methods of AFM nanolithography (local anodic oxidation, electron resist exposure, dip pen nanolithography and nanoscratching), their advantages and essential properties are described.