

# ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ РЕНТГЕНОЛИТОГРАФИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУР

С.Кузьмин, к.биол.н., smkuzmin@mtu-net.ru;  
В.Матвеев, д.ф-м.н., synchrotron@yandex.ru; В.Мишачёв

В развивающихся в настоящее время отраслях техники востребованы изделия с периодической микро- и наноструктурой. Это, например, метаматериалы, нанофотонные и наноплазмонные объекты (элементы телекоммуникационных и других систем связи), биомедицинские материалы (имплантаты, оптические решеточные биосенсоры). В предлагаемой статье рассмотрены принципы формирования упорядоченных наноструктур с помощью решеточной интерференционной рентгенолитографии и традиционных технологий микроэлектроники: тонкопленочных технологий (полимеров, неорганических и металлических пленок), фотолитографии и других. В качестве примера изготовления трехмерных наноструктур подробно описывается способ изготовления полимерных, неорганических и металлических наночистот с упорядоченной структурой пор с размером до 1 нм и пористостью до 0,5. Обсуждаются достоинства таких фильтров по сравнению с существующими и возможные области их применения.

## ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ ЛИТОГРАФИЯ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД

Интерференционная литография (ИЛ) – это метод формирования периодической топологической структуры резистивной маски, основанный на экспонировании резиста пространственно упорядоченным стоячим электромагнитным полем, возникающим при интерференции двух и более когерентных монохроматических

или квазимонохроматических пучков излучения. Когерентность интерферирующих пучков (точное поддержание разности фаз между ними) обычно обеспечивается путем разделения исходного когерентного пучка (в идеале плоской волны или сферической волны от точечного источника) на соответствующее число пучков с помощью различных интерференционных схем. В оптическом и УФ-диапазонах это, например,

хорошо известные зеркальные схемы (Френеля, Ллойда и др.), схемы на преломляющей оптике (бипризма Френеля, билинза Бийе) или комбинированные зеркально-линзовые схемы [1]. В этих диапазонах в качестве источника исходного пучка с высокой степенью монохроматичности и когерентности естественно использовать мощные лазеры.

Схема ИЛ может быть использована не только для литографии, но и для любого периодического структурирования поверхностей и приповерхностных слоев различных объектов электромагнитным излучением. Речь в первую очередь пойдет, конечно, о наноструктурировании. При наноструктурировании и некоторых последующих технологических операциях получают периодические объемные или поверхностные структуры достаточно простых упорядоченных нанообъектов. Причем в большинстве случаев на самостоятельную функциональность отдельных нанообъектов (в частности, простых отверстий, лунок и т.п.) накладывается функциональность формируемой из них периодической структуры, и в результате формируются наноизделия с множеством функциональных возможностей.

Номенклатура изделий с периодической структурной организацией разнообразна – это метаматериалы, нанофотонные и наноплазмонные объекты (например, элементы телекоммуникационных и других систем связи); биомедицинские материалы (имплантаты, оптические решеточные биосенсоры, наночастицы) [2]; изделия на основе "выращиваемых" наноэлементов (нанотрубок и т.п.) и самоорганизующихся структур, для изготовления которых необходимо предварительное периодическое микро- или наноструктурирование поверхности материала; изделия, в которых свойства поверхности формируются путем управляемой радиационной наноструктурной физико-химической модификации без наращивания дополнительных элементов (те же имплантаты) и другие материалы.

Для излучения с длиной волны  $\lambda$  период формируемой структуры в 2-пучковой 1D интерференционной схеме выражается уравнением:

$$d = \lambda/2 \sin(\theta/2),$$

где  $\theta$  – угол между интерферирующими пучками и  $\lambda$  – длина волны излучения [1]. Период формируемой структуры получается не лучше  $\lambda/2$ , и поэтому при использовании УФ-лазеров разрешение оптической ИЛ не лучше 100 нм. Это уже

давно пройденный этап литографической миниатюризации наноструктур. Современные проекционные иммерсионные оптические системы и системы EUV-литографии обеспечивают почти в пять раз лучшее разрешение даже при формировании структур произвольной топологии.

Проблему обеспечения высокого разрешения и, следовательно, реализации технологии наноструктурирования с помощью схемы ИЛ кардинально решает переход в область рентгеновского излучения. Например, при  $\lambda=1$  нм (граница мягкого и жесткого рентгеновских диапазонов) теоретически достижимая величина разрешения рентгеновской ИЛ и формируемых с ее помощью структур близка к межатомным расстояниям в кристаллах. Единственными приемлемыми источниками когерентного излучения для такой литографической схемы считаются ондуляторы, встраиваемые в прямолинейные промежутки синхротронов (в частности, синхротрона "Зеленоград" [3]) или используемые в конечных системах вывода излучения в рентгеновских лазерах на свободных электронах [4].

## ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕШЕТОЧНОЙ ИЛ

Ниже в качестве примера рассмотрена технология формирования одного из наиболее типичных наноструктурированных объектов – наночастицы, основой которого является пространственная упорядоченная структура наночастиц в тонкой полимерной пленке. Наночастицы формируются с помощью одного из вариантов схемы рентгеновской ИЛ, так называемой 4-решеточной 2D-литографии, с прямым фототравлением пленки интерференционным электромагнитным полем [5]. При этом полагаем, что излучение ондулятора обладает практически 100%-ной когерентностью по обоим направлениям пучка [6].

Мембранные фильтры служат для выделения и разделения наноразмерных частиц (например, белков, нуклеиновых кислот, клеток и субклеточных структур) и представляют собой пористые перегородки с микронными и субмикронными порами, через которые проходит фильтруемая среда под действием перепада давления или концентрации (диффузии). Частицы же, размеры которых больше размера пор, остаются на перегородке. Такие фильтры широко применяются в химии (очистка химреактивов), микроэлектронике (очистка технологических

сред, приготовление суперчистой воды), атомной промышленности (диффузионное разделение изотопов), медицине (гемодиализ) и других областях [7].

Наиболее распространенные мембранные фильтры получают из эфиров целлюлозы (нитратов и ацетатов) по сложной технологии. Специальные коллоидные растворы эфиров целлюлозы наносят тонким слоем на гладкую подложку, испаряют растворители. В результате получается мелкосетчатая структура. Таким образом получают мембраны с размерами пор 10-100 нм (для ультрафильтрации), 1-10 нм (для нанофильтрации) и 0,1 нм (для обратного осмоса). Такие мембраны (с порами размером менее 0,1 мкм), используемые для удаления мельчайших частиц из воды (от крупных органических молекул до ионов растворенных веществ), имеют незначительное проходное сечение и относительно высокое гидравлическое сопротивление (например, рабочее давление обратного осмоса 1-10 МПа, т.е. 10-100 атм.). Поэтому для обеспечения заданной производительности требуются большие площади фильтрации. Поры имеют неправильную форму и большой разброс по размерам.

Более совершенными являются так называемые "ядерные" или "трековые" мембранные фильтры. Их изготавливают из полимерных пленок (полиэтилентерефталата (лавсана) и поликарбонатов) толщиной от 1 до 15 мкм путем облучения осколками деления ядер ("ядерные мембраны") или ионами аргона в ускорителе частиц ("трековые мембраны").

При прохождении частицы через пленку из полимерного материала в ней образуется след (трек) в виде разрушенного полимера. Затем эти треки протравливают кислотой или щелочью и получают в пленке правильные цилиндрические отверстия одного и того же диаметра в диапазоне от 30 нм до 8 мкм [7]. Существенный недостаток таких фильтров - невозможность получения упорядоченной пространственной структуры пор из-за неупорядоченного пространственного распределения ионов в пучке и, соответственно, треков в полимерной пленке. Удастся получить мембраны с небольшой (0,07-0,1) пористостью (отношением площади проходного сечения пор к общей площади фильтра), так как увеличение плотности расположения пор на мембране приводит к наложению их друг на друга и получению отверстий больше заданного размера. Недостаточная пористость,

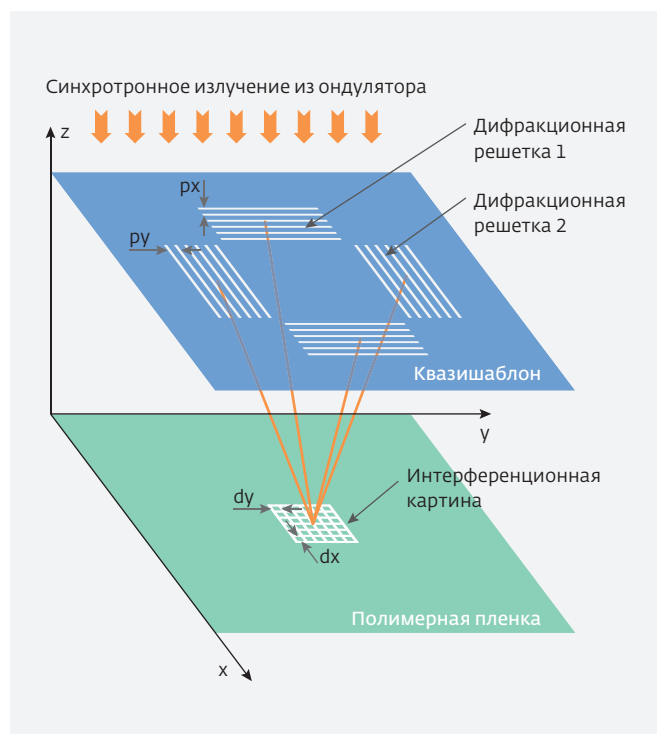


Рис.1. Схема 4-решеточной 2D интерференционной рентгенолитографии

в свою очередь, ухудшает расходную характеристику мембраны (зависимость расхода от давления). Поры по форме - цилиндрические, круглые в поперечном сечении. Между тем считается, что конические в продольном и эллиптические ("щелевые") в поперечном сечении поры меньше подвержены "забиванию" частицами в процессе работы. Также по рассмотренной технологии не удастся получить нанопоры с диаметром менее 30 нм.

Мембранный фильтр большой пористости (до 0,5-0,6) с периодически упорядоченными порами одинакового размера от 1 нм или больше (круглыми или эллиптическими в поперечном и коническими в продольном сечении) можно изготовить рентгеновской решеточной ИЛ (схема рассматривается ниже). Полимерная пленка облучается структурно упорядоченным интерференционным электромагнитным полем, вызывающим локальную химическую деструкцию полимера. Одновременно удаляются продукты деструкции из облученных участков пленки.

**Формирование интерференционной картины.** В качестве исходного излучения используется узкополосное ( $\Delta\lambda/\lambda=2,5\%$ ) когерентное синхротронное (ондуляторное) излучение с рабочей длиной волны в диапазоне 5-100 нм.

Необходимым условием формирования интерференционной картины для изготовления мембранных фильтров с использованием решеточной ИЛ является высокая степень когерентности излучения ондулятора (близкая к 100%). Поскольку степень когерентности уменьшается с уменьшением длины волны, то для лучших современных источников излучения приемлемый диапазон длин волн начинается с 5 нм [6]. Верхняя граница рабочего диапазона не может быть больше 100 нм из-за резкого возрастания поглощения излучения в компонентах системы при дальнейшем увеличении длины волны.

Предпочтительная длина волны – около 10 нм. В частности, целесообразно использовать длину волны 13,4 нм, на которой работают лучшие интерференционные многослойные зеркала Mo/Si. В схемах рентгеновской ИЛ такие зеркала могут понадобиться для управления пучками излучения. Кроме того, на этой длине волны, в принципе, возможна реализация не только решеточной, но и зеркальной системы ИЛ [2].

Пространственное структурирование излучения на обрабатываемой (экспонируемой) полимерной пленке осуществляют с помощью оптической системы (рис.1), включающей квазишаблон, в котором располагают две взаимно перпендикулярные пары дифракционных решеток 1 и 2 с периодами  $PX$  и  $PY$  соответственно. Интерференция четырех пучков 1-го порядка, дифрагируемых на этих решетках, приводит к образованию на поверхности и в объеме пленки стоячего электромагнитного поля (интерференционной картины), периодического по координатам  $X$  и  $Y$  (периоды  $DX$  и  $DY$ ) и однородного по координате  $Z$  на расстояниях, примерно равных глубине резкости ( $ГР$ ) интерференционной картины.

Более детально схема формирования интерференционной картины в решеточной интерференционной литографии рассматривалась в работе [2] на примере интерференции двух пучков синхротронного излучения первого дифракционного порядка (+1 и -1), прошедших,

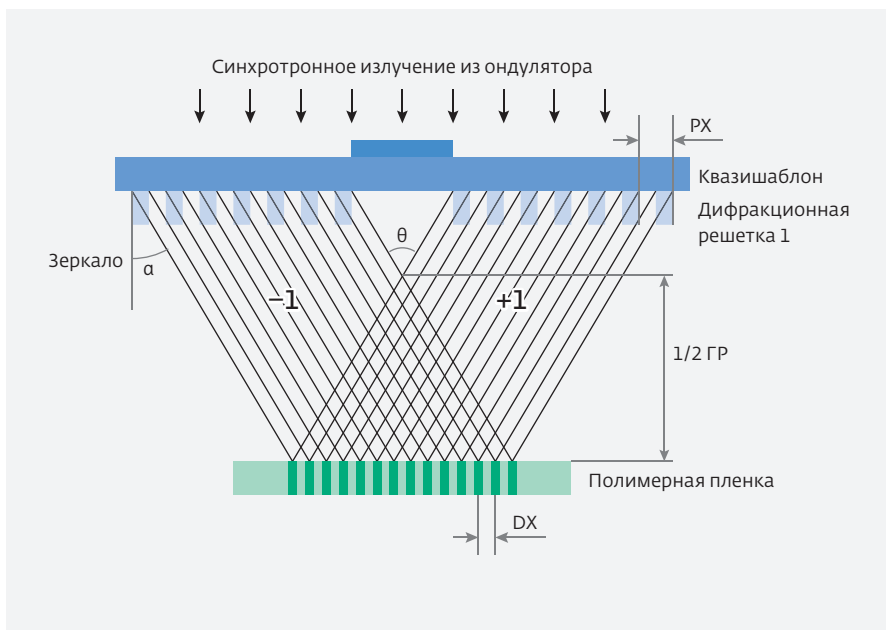


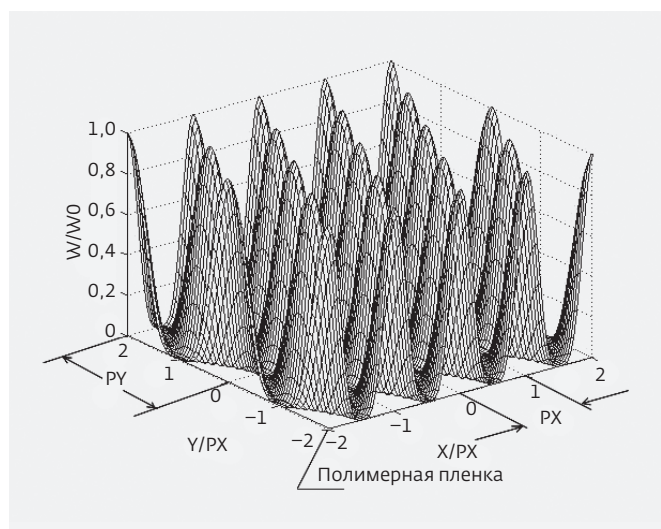
Рис.2. Схема 2-решеточной 1D интерференционной рентгенолитографии

например, через пару решеток 1 (рис.2). Решетки 2 (см. рис.1) при этом предполагаются закрытыми от излучения. Было показано, что главной особенностью системы решеточной ИР является ее полная ахроматичность, т.е. независимость размерных параметров формируемого электромагнитного поля (интерференционной картины) от длины волны. Эта особенность позволяет использовать оптимальную для осуществления фотохимической реакции длину волны в рабочем диапазоне 5–100 нм. При этом при изменении длины волны (обязательно учитывается ограничение – период дифракционных решеток не может быть меньше половины длины волны) размеры пор в формируемом фильтре не изменяются. Ахроматичность обусловлена тем, что изменение угла дифракции пучков на решетках 1 при изменении длины волны приводит к такому изменению углов между интерферирующими пучками, при котором результирующая интерференционная картина остается неизменной. Период интерференционной картины (стоячего поля)  $DX$  однозначно определяется периодом  $PX$  данной пары дифракционных решеток

$$DX = PX/2.$$

При использовании дифракционных пучков 2-го порядка имеем

$$DX = PX/4.$$

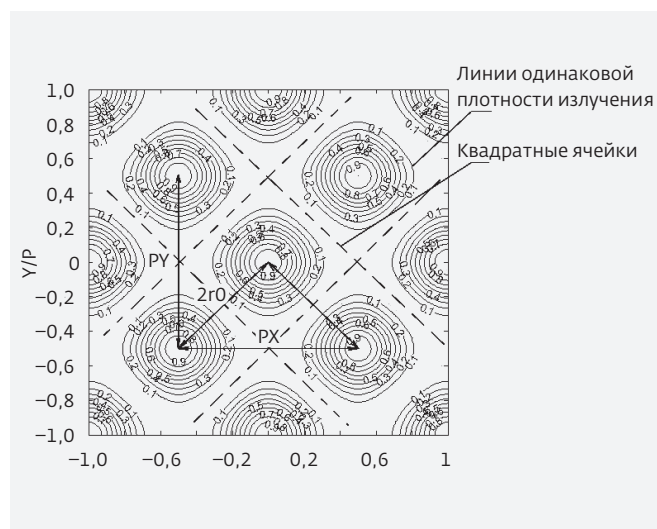


**Рис.3.** Распределение плотности потока излучения по поверхности пленки из полимерного материала после прохождения оптической системы решеточной 2D интерференционной рентгенолитографии (дифракционные решетки с разными периодами)

Следует отметить, что двухпучковую решеточную ИЛ можно использовать для изготовления дифракционных решеток с нужным периодом путем многократного последовательного уменьшения периода имеющихся решеток [6].

В оптической системе из двух взаимно перпендикулярных пар дифракционных решеток 1 и 2 (см. рис.1) с периодами  $PX$  и  $PY$  интерферируют сразу четыре вторичных дифракционных пучка. Они создают стоячее электромагнитное поле с периодическим двумерным распределением относительной плотности потока излучения  $W/W_0$  в плоскости пленки (см. рис.3). Причем для дифракционных пучков 1-го порядка периоды  $DX$  и  $DY$  интерференционной картины вдоль осей  $X$  и  $Y$  в этом случае равны соответствующим периодам  $PX$  и  $PY$  пар дифракционных решеток (а не  $PX/2$  и  $PY/2$ , как в случае интерференции на отдельной паре решеток) и также не зависят от длины волны.

Интерференционная картина (рис.3) представляет собою частный случай, когда период дифракционных решеток 2 (рис.1) вдвое больше периода решеток 1 ( $PY=2PX$ ), т.е. для  $DY=2DX$  в трехмерном пространстве. Координаты  $X$  и  $Y$  задают точку поверхности полимерной пленки, а значение соответствующей координаты  $Z=Z(X, Y)$  – величину нормированной плотности потока излучения  $W/W_0$  в этой точке ( $W_0$  – максимальное значение плотности потока). Размеры



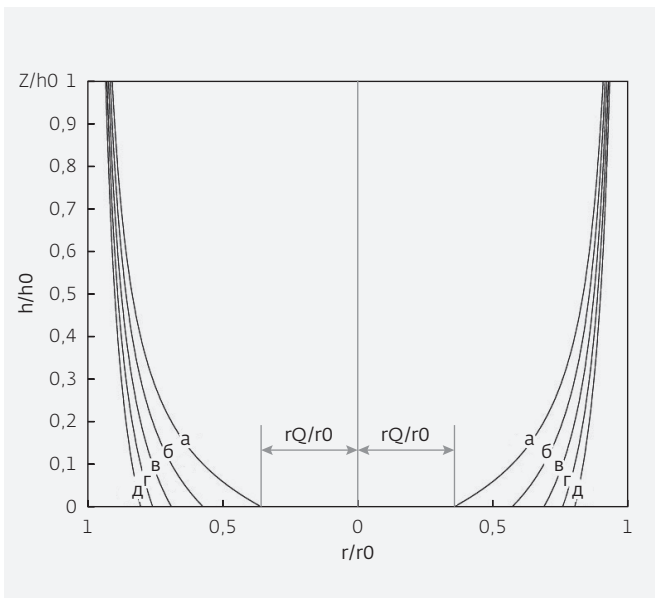
**Рис.4.** Распределение плотности потока излучения по поверхности пленки в проекции на плоскость пленки из полимерного материала после прохождения оптической системы решеточной 2D интерференционной рентгенолитографии (дифракционные решетки с одинаковыми периодами)

интерференционной картины вдоль осей  $X$  и  $Y$  на рис.3 нормированы на величину  $PX$ .

На двумерном графике (рис.4) приведено аналогичное распределение поля при использовании одинаковых дифракционных решеток  $PX=PY=P$ , представленное с помощью линий одинаковой плотности  $W/W_0$  (указана в разрыве линии) в проекции на поверхность полимерной пленки. В этом случае периоды  $DX$  и  $DY$  двумерного распределения электромагнитного поля одинаковы  $DX=DY=D$  (причем при интерференции пучков 1-го порядка  $D=P$ ), а линии равной плотности потока излучения образуют концентрические квазиокружности, располагающиеся в шахматном порядке (см. рис.4). Эти квазиокружности фактически будут упорядоченными в периодической структуре из квадратных ячеек в системе координат  $(x, y)$ , повернутой на угол  $45^\circ$  относительно исходных осей  $X$  и  $Y$ , с периодом

$$2r_0 = P/\sqrt{2}.$$

Параметр  $2r_0$  определяет размер квадратной ячейки и, следовательно, максимальный теоретически возможный поперечный размер поры при использовании в оптической схеме дифракционных решеток с периодом  $P$ . Для больших значений плотности потока (вблизи центра ячейки) линии равной плотности излучения



**Рис.5.** Зависимость продольного профиля поры мембранного фильтра от времени фототравления. Обозначения:  $h_0$  – толщина полимерной пленки;  $Z/h_0$  – текущая координата по оси  $Z$  (рис.1), отсчитываемая от нижней поверхности полимерной пленки и нормированная на толщину пленки; буквы а-д показывают изменения профиля нанопоры в процессе фототравления для определенных моментов времени  $t$ , нормированных на время  $t_0$ ; а –  $t/t_0=1,1$ ; б –  $t/t_0=1,2$ ; в –  $t/t_0=1,3$ ; г –  $t/t_0=1,4$ ; д –  $t/t_0=1,5$ .

представляют собою окружности. И только на краях ячейки при  $W/W_0 < 0,2$  отличие их от окружностей становится заметным. Эта область находится вне области формируемого отверстия в ячейке (отдельной поры), поэтому для практических применений можно аппроксимировать форму линий равной плотности потока излучения окружностью с радиусом  $r$ . В этом случае плотность потока излучения можно рассматривать как функцию одной переменной – радиуса соответствующей аппроксимирующей окружности в ячейке  $W = W(r)$ .

**Водородное фототравление.** Процесс фотохимического формирования мембранного фильтра осуществляют следующим образом. Пленку из полимерного материала, например из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиимида (или других материалов [5]), помещают в фокус оптической системы рентгеновской ИЛ. Периоды дифракционных решеток  $PX$  и  $PY$  выбираются в соответствии с типом и размерами изготавливаемого мембранного фильтра (например, фильтры с эллиптическими порами получают

при  $PX \neq PY$ ). Камера заполняется реакционным газом (предпочтительно водородом), образующим с материалом пленки под действием излучения летучие вещества. Например, реакции фототравления полимеров (в расчете на мономерное звено полимера) в атмосфере водорода имеют вид:

- для полиэтилентерефталата (лавсана) –  
 $C_{10}H_8O_4 + 20H_2 = 10CH_4 + 4H_2O$ ;
- для полиимида –  
 $C_{16}H_{14}O_4N_2 + 32H_2 = 16CH_4 + 4H_2O + 2NH_3$ ;

Важно заметить, что водород гораздо меньше, чем другие газы, поглощает излучение в диапазоне 5–100 нм, и это обеспечивает практическое отсутствие потерь потока излучения в камере.

Рабочее давление водорода выбирается таким, чтобы прежде всего был обеспечен с избытком его подвод в зону реакции для обеспечения реакции гидрирования при разрыве химических связей в полимере под действием излучения. Поэтому величина необходимого потока водорода в зону реакции будет зависеть от плотности потока излучения  $W$ : чем больше плотность потока, тем больше будет скорость разрыва связей полимера и тем больше нужно водорода для их насыщения. При достаточном количестве водорода, полностью обеспечивающем насыщение разорванных связей (реакции нулевого порядка по водороду), пространственное распределение скорости фототравления полимера в плоскости пленки будет пропорционально распределению плотности потока излучения:

$$R(r) = AW(r),$$

где  $R(r)$  – распределение по радиусу  $r$  скорости фототравления полимера в плоскости полимерной пленки;  $A$  – константа, зависящая от материала пленки;  $W(r)$  – распределение по радиусу  $r$  плотности потока излучения.

Необходимое давление водорода в камере вычисляется на основе молекулярно-кинетической теории газов, и для реальных плотностей излучения в диапазоне  $W_0 = 50\text{--}500$  мВт/см<sup>2</sup> его величина может составлять 0,5–2 Па. При таких давлениях влияние поглощения излучения водородом на скорость фототравления полимера в рабочем диапазоне длин волн пренебрежимо мало. Камера – проточная, с постоянной откачкой и напуском водорода для удаления из камеры продуктов реакции и поддержания концентрации водорода постоянной.

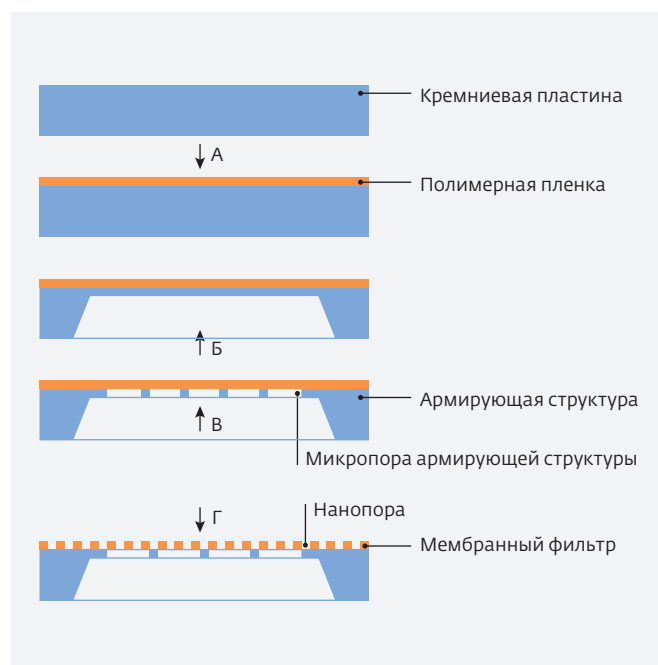
Фототравление происходит по законам изотропного травления. В каждый момент времени скорость дальнейшего распространения фронта травления в каждой точке  $r$  текущего фронта определяется локальной скоростью  $R(r)$ . Профили (продольные сечения) формируемой поры (рис.5) в отдельной ячейке получены путем численного решения уравнения распространения фронта волны [8]. Форма продольного профиля поры мембранного фильтра зависит от времени фототравления. На рис.5 показаны профили нанопоры для определенных моментов времени травления  $t$ , нормированных на время  $t_0$  (время протравливания пленки на всю толщину  $h_0$  в центре ячейки, где скорость травления максимальна). Время  $t_0$  определяют путем деления толщины полимерной пленки  $h_0$  на известную заранее скорость травления для данного материала полимерной пленки при максимальной плотности потока излучения  $W_0$ , соответствующей центру ячейки:  $t_0 = h_0 / R(W_0)$ .

Получающиеся поры условно можно считать коническими и круглыми в поперечном сечении (рис.5). Можно сделать вывод, что если использовать для разделения исходного пучка ондуляторного излучения две пары дифракционных решеток с  $PX \neq PY$ , то можно получить эллиптические в поперечном сечении поры [5]. Показанную возможность изготовления мембранного фильтра с эллиптическими порами можно считать полезным техническим результатом, так как известно, что поры такой формы при фильтрации забиваются меньше из-за того, что вероятность перекрытия частицей сечения поры полностью в случае эллиптической ("щелевой") поры гораздо меньше, чем в случае круглой. Кроме того, такие "эллиптические" фильтры (сита) могут оказаться эффективным средством разделения по форме близких по размеру centrosимметричных и осесимметричных наночастиц.

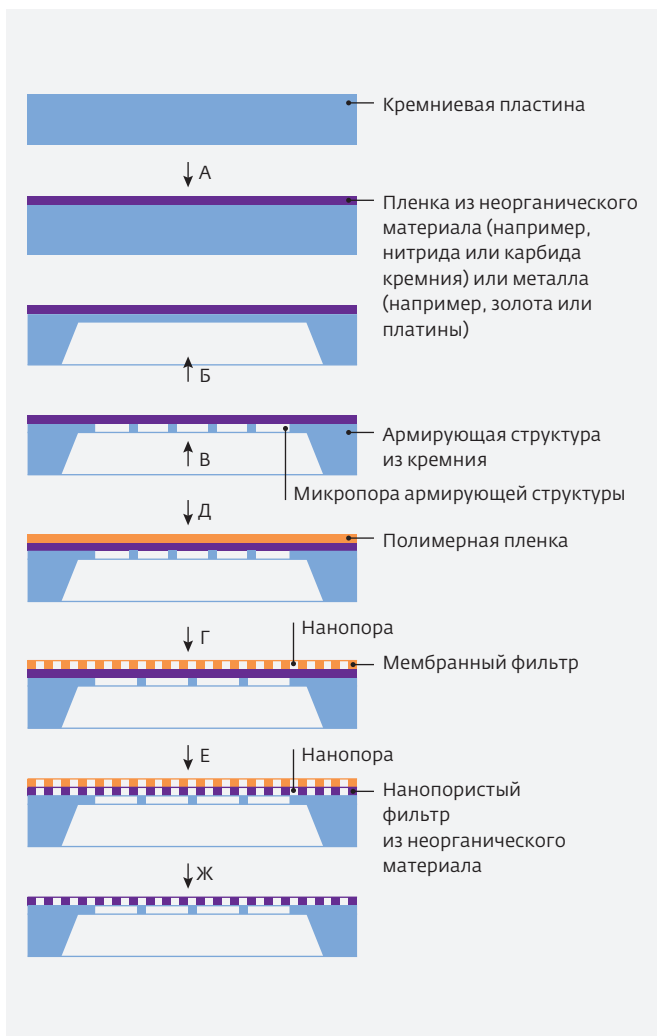
**Изготовление армированных тонкопленочных мембранных наночислов.** Для наночисловых фильтров характерно большое сопротивление фильтрации, преодоление которого требует давления в десятки атмосфер. Это сопротивление пропорционально длине поры (толщине фильтра) и обратно пропорционально квадрату диаметра поры. При этих условиях целесообразно для уменьшения сопротивления мембранного фильтра изготавливать его как можно тоньше. Минимальная возможная толщина мембранного фильтра определяется

технологическими возможностями, и сегодня она значительно меньше 100 нм как для полимеров, так и для металлов и неорганических материалов. Однако практическое использование фильтров такой толщины представляется нереальным как в отношении возможности технологического манипулирования такой тонкой пленкой, так и в отношении возможности ее применения (вследствие малой собственной прочности) для фильтрации при реальном давлении. Наиболее простой способ обойти это ограничение – использование концепции армированного мембранного фильтра (двухуровневая мембранная технология).

Армированный мембранный наночисловый фильтр с наночислами (диаметром до 1 нм) изготавливается из тонкой (менее 100 нм) полимерной пленки, закрепленной на армирующей структуре достаточно большой толщины (10–50 мкм) с упорядоченной структурой пор микронного размера (например, диаметром 10–100 мкм).



**Рис.6.** Схема изготовления мембранного наночислового фильтра, армированного кремниевой микропористой структурой [5] (стрелкой указана сторона пластины, на которой производят операцию). А – нанесение полимерной пленки на поверхность кремниевой пластины; Б – химическое травление кремниевой пластины с обратной стороны до толщины 50 мкм; В – фотолитография с обратной стороны пластины для открытия микропор; Г – решетчатая ИЛ по полимерной пленке



**Рис.7.** Схема изготовления нанопористого фильтра из неорганической пленки или из двухслойной органической и неорганической пленки, армированного микропористой кремниевой структурой (стрелкой указана сторона пластины, на которой производят операцию). А – нанесение пленки из неорганического материала; Б – травление; В – фотолитография; Д – осаждение полимерной пленки на поверхность пленки из неорганического материала; Г – решетчатая ИЛ по полимерной пленке; Е – химическое травление неорганической пленки через мембранный фильтр из полимерной пленки в качестве маски, изготовление двухслойного мембранного нанопористого фильтра из полимерной пленки и неорганической пленки, армированного кремниевой микропористой структурой; Ж – удаление нанопористого мембранного фильтра из полимерной пленки, изготовление нанопористого мембранного фильтра из неорганической пленки с нанопорами размером до 1 нм.

В качестве армирующей структуры применяется кремний.

Основные операции при изготовлении нанопористого фильтра (рис.6):

- нанесение полимерной пленки на поверхность кремниевой пластины (диаметр от 100 до 200 мм, толщина от 380 до 1000 мкм);
- химическое травление кремниевой пластины с обратной стороны до толщины 50 мкм;
- фотолитография с обратной стороны кремниевой пластины для открытия микропор;
- решетчатая ИЛ по полимерной пленке.

Технологическая схема изготовления аналогичных армированных микропористой структурой мембранных нанопористых фильтров из неорганических материалов приведена на рис.7. Пленка из неорганического материала (например, нитрида или карбида кремния) или металла (например, золота или платины) имеет толщину менее 100 нм. Химическое травление неорганической пленки проводится через мембранный фильтр из полимерной пленки в качестве маски. На этом этапе мембранный нанопористый фильтр имеет двухслойную структуру (полимерная и неорганическая пленки) (рис.7, этап Е). Затем удаляется нанопористый фильтр из полимерной пленки и остается мембранный фильтр из неорганической пленки с нанопорами размером до 1 нм (рис.7, этап Ж).

Армирующая структура из микропор (рис.6) обеспечивает многократное увеличение прочности мембранного нанопористого фильтра. Выдерживаемый им перепад давлений определяется теперь прочностью мембраны из тонкой полимерной пленки в отдельной микропоре армирующей структуры.

Например, для круглой микропоры диаметром  $d$  и мембраны на ней толщиной  $h_0$  связь между перепадом давления  $p$  на мембране, прогибом мембраны  $s$  и полным напряжением  $\sigma$  в материале мембраны определяется хорошо известными формулами [9]:

$$p = 16 \cdot h_0 \cdot \sigma \cdot s / d^2,$$

$$\sigma = \sigma_0 + E s^2 / d^2.$$

Здесь  $\sigma_0$  – начальное напряжение в мембране (зависит от технологии и рабочей температуры),  $E = 8 \cdot E_0 / 3 (1 - \nu)$  – эффективный модуль упругости круглой мембраны,  $E_0$  и  $\nu$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала мембраны, соответственно. Из этих соотношений получаем



$$p = 16 \cdot h_0 \cdot \sigma \cdot ((\sigma - \sigma_0) / E)^{1/2} / d.$$

Таким образом, максимальное давление, выдерживаемое мембраной, обратно пропорционально диаметру  $d$  микропоры. Для пленки полиимида толщиной 50 нм на микропоре диаметром 10 мкм (при типичных значениях  $E_0 = 4000$  МПа,  $\nu = 0,4$  и разрывном напряжении  $\sigma = 100$  МПа) при нулевом начальном напряжении  $\sigma_0$  получаем  $p = 60$  МПа = 600 атм. Начальные напряжения приводят к уменьшению максимально возможного давления. Но если начальное напряжение составляет даже 50% от разрывного напряжения (реальные начальные напряжения в большинстве случаев намного меньше), то максимально допустимый перепад давлений уменьшается всего лишь в 1,4 раза.

Масштабируемость результата, определяемого приведенной выше формулой, при изменении  $h_0$  и  $d$  очевидна. Поэтому можно, например, сделать вывод, что рабочий перепад давлений  $p = 100$  атм будет выдерживаться при шестикратном увеличении диаметра  $d$  микропор в армирующей микропористой структуре (до 60 мкм). С другой стороны, можно уменьшать толщину пленки  $h_0$ , сохраняя прочность, до нескольких нанометров, уменьшая диаметр микропоры  $d$ , на которой она размещается. Таким образом, мембрана толщиной в несколько десятков нанометров, закрепленная на микропоре диаметром в несколько десятков микрон, может выдерживать довольно значительные давления – порядка десятков атмосфер. Поэтому нет необходимости в этом варианте реализации мембранного фильтра изготавливать его из пленок толще 100 нм.

Вернемся к технологической схеме изготовления мембранного нанопористого фильтра, армированного кремниевой микропористой структурой (см. рис.6). Микропоры в кремниевой пластине могут быть круглыми или прямоугольными. Нетрудно убедиться, что прямоугольные поры обеспечивают большую пористость. Борьба за максимальную пористость армирующей микропористой структуры имеет смысл, потому что результирующая пористость армированного нанопористого фильтра равна произведению пористостей мембранного нанопористого фильтра и армирующей микропористой структуры. Реально достижимый уровень пористости в такой двухуровневой системе – 0,5 [5].

При реализации мембранного фильтра из неорганической пленки (см. рис.7) на стадии

химического травления возникает ограничение минимального возможного размера пор из-за ограничения технологии химического травления, заключающегося в том, что протравить отверстия химически можно только с аспектным отношением (отношение диаметра поры к толщине пленки) не более 1:5. Таким образом, толщина неорганической пленки определяет возможный минимальный размер поры: он не может быть получен меньше 1/5 от толщины пленки неорганического материала. Например, поры диаметром 1 нм можно получить только на пленке неорганического материала толщиной 5 нм. Такие технологии уже существуют [10]. Также существует возможность изготовления с помощью ИР и применением элементов ЛИГА-технологии цельнометаллических наночистот [5].

**Возможные области применения упорядоченных мембранных наночистот.** Таким образом, предлагаемая технология, основанная на применении рентгеновской ИР, позволяет получать мембранные фильтры с упорядоченным расположением пор с диаметром пор от 1 нм, одинаковой формы (круглых или эллиптических, конических в продольном сечении) из полимеров, неорганических веществ (в том числе из металлов). Такие фильтры могут иметь очень широкий круг применения. Главными их преимуществами считается большая пористость и малая толщина мембраны (в случае армированных фильтров) [5], которые обеспечивают высокую проницаемость на единицу площади. Это очень важно в случае применения фильтров в медицине для гемодиализа (искусственной почки).

Теперь сравним проницаемости по Пуазейлю стандартной мембраны и упорядоченной при условии одинакового радиуса пор, одной и той же фильтруемой среды и одних и тех же условий фильтрования.

Проницаемость по Пуазейлю  $1 \text{ м}^2$  стандартной мембраны:

$$\frac{V_1}{t \cdot \Delta p} = n_1 \cdot \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l_1},$$

где  $V_1$  – объем фильтруемой среды через  $1 \text{ м}^2$  стандартной мембраны,

$t$  – время,

$\Delta p$  – перепад давления на мембране,

$n_1$  – число пор на  $1 \text{ м}^2$  стандартной мембраны,

$r$  – радиус поры,

$\eta$  – вязкость фильтруемой среды,  
 $l_1$  – толщина стандартной мембраны.

Аналогично проницаемость  $1 \text{ м}^2$  упорядоченной мембраны:

$$\frac{V_2}{t \cdot \Delta p} = n_2 \cdot \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l_2}.$$

Разделив проницаемость упорядоченной мембраны на проницаемость стандартной мембраны, получим относительную эффективность фильтрования:

$$K_e = \frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{l_1}{l_2} = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{l_1}{l_2},$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  – пористость стандартной и упорядоченной мембран соответственно.

Если принять для упорядоченной армированной мембраны  $Q_2 = 0,5$ ,  $l_2 = 10 \text{ нм}$  [5], а для стандартной  $Q_1 = 0,1$ ,  $l_1 = 10\,000 \text{ нм}$ , то  $K_e = 5000$ . Таким образом, скорость фильтрования через предлагаемые упорядоченные мембраны на несколько порядков больше по сравнению с имеющимися сегодня.

Для диализных мембран этот коэффициент еще больше, поскольку у стандартных мембран пористость не более 0,01. При применении упорядоченных мембран для гемодиализа имеется возможность уменьшить соответственно площадь диализной мембраны, что может помочь в создании носимой искусственной почки.

Аналогичный результат можно получить и в отношении диффузии через мембраны по Кнудсену, что может сделать применение упорядоченных мембран для диффузионного разделения изотопов целесообразным.

\* \* \*

Анализ показывает, что рентгеновская интерференционная литография оказывается вполне приемлемой для изготовления периодических 2D-структур даже в 1D интерференционной схеме с использованием двойного экспонирования резиста. Очень важно, что 1D-схема (см. рис.2) может быть реализована практически на любом источнике ондуляторного излучения, поскольку достаточная для технологии ИЛ степень когерентности излучения по одному (вертикальному) направлению обычно реализуется на всех современных синхротронах (и на синхротроне "Зеленоград"). Более того, многие задачи по созданию и чисто одномерных периодических наноструктур – дифракционных нанорешеток, наностандартов и структур-мониторов, решеточных

биосенсоров и аналогичных устройств для микрофлюидных чипов, дефлекторов и преобразователей для телекоммуникационных систем и множества других подобных объектов – могут быть решены с помощью рентгеновской интерференционной литографии. Высокое разрешение (до 1 нм), очень большая глубина резкости (порядка 100 мкм), большое поле экспонирования (до  $10 \times 10 \text{ см}^2$ ), прямая возможность изготовления метаматериалов для оптического диапазона и в то же время относительная простота реализации метода – вот те главные особенности, которые могут сделать рентгеновскую РЛ с использованием синхротронного (ондуляторного) излучения востребованным методом для формирования периодических наноструктур.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. – М.: Изд. "Наука", 1973.
2. **Кузьмин С.М., Матвеев В.М.** Технологические возможности синхротронного излучения для изготовления и обработки биомедицинских материалов. – Наст. номер, с.57
3. **Валентинов А.Г., Корчуганов В.Н., Кулипанов Г.Н., Левичев Е.Б., Ушаков В.А.** Параметры ТНК специализированного источника синхротронного излучения. – Новосибирск, Институт ядерной физики СО АН СССР, Препринт 90-129 (с дополнениями), 1990 (2008).
4. **Galayda J.N., Arthur J., Ratner D.F. and White W.E.** X-ray free-electron lasers—present and future capabilities [Invited]. – J. Opt. Soc. Am., 2010, v.27, is.11, p.B106–B118.
5. Патент №2446863, Россия, 2010. Способ изготовления мембранного фильтра./Кузьмин С.М., Матвеев В.М., Мишачёв В.И., Сергеев О.В. Интернет-версия [www.1filtr.ru/fips\\_servlet.htm](http://www.1filtr.ru/fips_servlet.htm)
6. **Solak H.H., David C., Gobrecht J., Golovkina V., Cerrina F., Kim S.O., Nealey P.F.** Sub-50 nm period patterns with EUV interference lithography. – Microelectronic Engineering, 2003, v.67–68, p.56–62.
7. **Брок Т.** – Мембранная фильтрация. – М.: Мир, 1987, с.9, 59–61.
8. **Лаврук В.Н., Мануйлов В.В., Матвеев В.М.** Модели проявления рентгенорезистов. – Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника, вып.1(140), 1991, с.35–38.
9. **Karnezos M.** Effect of stress on the stability of X-ray masks. – J.Vac.Sci.Technol., 1986, B 4(1).
10. **Rangelov I.W.** Journal of Vacuum Science and Technology, 2003, v.A21, №4, p.1550.