

ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

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

Технология наноструктурирования – это создание в объеме или на поверхности материала периодической функциональной структуры с элементами нанометровых размеров путем локальной модификации свойств материала в каждой ячейке этого упорядоченного массива. Периодические объемные или поверхностные структуры, получаемые в результате наноструктурирования, представляют собой достаточно простые упорядоченные нанообъекты: отверстия, лунки, полосы и т.п. Причем в большинстве случаев на функциональность отдельных нанообъектов накладывается функциональность формируемой из них периодической структуры, благодаря чему создаются наноизделия с неограниченными возможностями. На примере изготовления наночистот рассмотрим технологические принципы формирования упорядоченных наноструктур с помощью решеточной интерференционной схемы, ондуляторного излучения и многоуровневой мембранной технологии.

ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

В развивающихся отраслях техники востребованы изделия с периодической микро- и наноструктурой:

- метаматериалы, наночистотные и наноплазмонные объекты (например, элементы телекоммуникационных и других систем связи), биомедицинские материалы (имплантаты, оптические решеточные биосенсоры, наночистоты) [1];
- изделия на основе "выращиваемых" наноэлементов (наночистот 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 т.д.

Очевидно, что инструмент наноструктурирования, обеспечивающий практически значимую производительность, должен иметь периодическую структурную организацию. Можно, конечно, создать периодическую точечную структуру, последовательно "рисую" точки на поверхности материала, например электронным лучом. Но такой способ просто несопоставим по производительности с обычной технологией УФ-литографии через периодическую маску. Следует, однако, отметить, что в обоих случаях степень совершенства формируемой структуры определяется не внутренними характеристиками действующей на материал субстанции – электронного луча или неструктурированного УФ-излучения, а внешними аппаратными характеристиками технологической установки – точностью последовательного позиционирования электронного луча или степенью совершенства

периодической структуры, изначально формируемой на маске.

Поэтому самой эффективной технологией структурирования, обеспечивающей создание идеальных по пространственным характеристикам периодических структур, является безмасочная технология воздействия на объект с помощью пространственно структурированного стоячего электромагнитного поля, возникающего 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 [2]. В этих диапазонах в качестве источника исходного пучка с высокой степенью монохроматичности и когерентности естественно использовать мощные лазеры. Если говорить о наноструктурировании, то единственными приемлемыми источниками когерентного излучения для интерференционной схемы являются рентгеновские 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].

Действительно, период формируемого стоячего поля в 2-пучковой 1D-интерференционной схеме определяется формулой:

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

где θ – угол между интерферирующими пучками и λ – длина волны излучения [2]. Поэтому период равен $\lambda/2$, и при использовании УФ-лазеров разрешение оптической интерференционной схемы – не лучше 100 нм. Это давно пройденный этап миниатюризации наноструктур. Современные проекционные иммерсионные оптические системы и системы EUV-литографии обеспечивают почти в пять раз лучшее разрешение даже при формировании структур произвольной топологии. Проблема обеспечения высокого разрешения и, следовательно, реализации технологии

наноструктурирования с помощью интерференционной схемы кардинально решается путем перехода в рентгеновский диапазон. Например, при $\lambda=1$ нм (граница мягкого и жесткого рентгеновских диапазонов) теоретически достижимая величина разрешения рентгеновской интерференционной схемы и формируемых с ее помощью структур близка к межатомным расстояниям в кристаллах.

Ниже в качестве примера применения синхротронной технологии наноструктурирования рассмотрена технология формирования одного из наиболее типичных наноструктурированных объектов – мембранного нанопористого материала, основой которого является пространственная упорядоченная структура нанопористости в тонкой полимерной пленке, формируемая в соответствии с так называемой 4-решеточной 2D-интерференционной схемой (один из вариантов рентгеновской интерференционной схемы). На основе этой схемы могут быть реализованы несколько технологических вариантов модификации малых областей материала в периодической структуре, помещенного в область воздействия пространственно структурированного электромагнитного поля. Модификация может заключаться:

- во-первых, в локальной деструкции резиста с последующей обработкой (в т.ч. радиационной) материала через идеальный периодический массив нанопористости в резистивной маске (интерференционная литография, ИЛ);
- во-вторых, в непосредственной радиационной деструкции материала с созданием перфорированной объемной структуры (прямое фототравление пленки, как в рассматриваемом ниже примере) [5];
- в-третьих, в физико-химическом изменении свойств материала с созданием на его поверхности упорядоченной гетерогенной или "зародышевой" структуры нанопористости с характеристиками, отличными от характеристик матрицы (в частности, для последующего выращивания на поверхности упорядоченных массивов нанопористых элементов (нанотрубок и т.п.) или формирования самоорганизующихся наноструктур).

МЕМБРАННЫЕ ФИЛЬТРЫ

Мембранные фильтры – одно из средств выделения и разделения наноразмерных частиц (например, белков, нуклеиновых кислот, клеток и субклеточных структур). Они представляют собой пористые перегородки с микронными и субмикронными порами, через которые проходит фильтруемая среда

под действием перепада давления или концентрации (диффузия), а частицы, размер которых больше размера пор, остаются на перегородке. Фильтры широко применяются в химии (для очистки химических реактивов), микроэлектронике (для очистки технологических сред, приготовления суперчистой воды), атомной промышленности (для диффузионного разделения изотопов), медицине (для гемодиализа) и др. [6].

Известные типы фильтров [6] имеют следующие недостатки: неупорядоченная структура с небольшой (0,07–0,1) пористостью (отношением площади проходного сечения пор к общей площади фильтра) или плохая расходная характеристика мембраны (зависимость расхода фильтруемого материала от давления) и низкая производительность, а также с помощью этих фильтров не удается получить нанопоры диаметром менее 30 нм.

Мембранный наночистый фильтр большой пористости (до 0,5–0,6) с периодически упорядоченными порами одинакового размера от 1 нм (круглыми или эллиптическими в поперечном и конических в продольном сечении) можно изготовить, используя решеточную интерференционную схему (описывается ниже) и ондуляторное излучение синхротрона. Полимерная пленка облучается структурно упорядоченным интерференционным электромагнитным полем, вызывающим локальную химическую деструкцию полимера. Одновременно удаляются продукты деструкции из облученных участков пленки.

ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО ПОЛЯ

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 интерференционной схемы является высокая степень когерентности излучения ондулятора (близкая к 100%). Поскольку степень когерентности снижается по мере уменьшения длины волны, для лучших современных источников приемлемый диапазон длин волн – от 5 нм [7]. Верхняя граница рабочего диапазона не может быть больше 100 нм из-за резкого возрастания поглощения излучения в компонентах системы при дальнейшем увеличении длины волны. Предпочтительна длина волны – вблизи 10 нм. В частности, целесообразно использовать длину волны 13,4 нм, на которой работают лучшие интерференционные многослойные

зеркала Mo/Si. Такие зеркала могут понадобиться для управления пучками излучения.

Пространственное структурирование излучения на обрабатываемой (экспонируемой) полимерной пленке осуществляют с помощью оптической системы (рис.1), включающей квазишаблон, в котором размещают две взаимно перпендикулярные пары дифракционных решеток 1 и 2 с периодами P_X и P_Y 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 с периодами D_X и D_Y и однородного по координате Z на расстояниях порядка глубины резкости ($ГР$) интерференционной картины.

Более детально схема формирования интерференционной картины в решеточной интерференционной схеме рассматривалась в работе [1] на примере интерференции двух пучков синхротронного излучения первого дифракционного порядка (+1 и -1), прошедших, например, через пару решеток 1 (рис.2). Решетки 2 при этом, предполагается, закрыты от излучения. Было показано, что главная особенность решеточной схемы – ее полная ахроматичность, то есть независимость размеров параметров формируемого электромагнитного поля (интерференционной картины) от длины

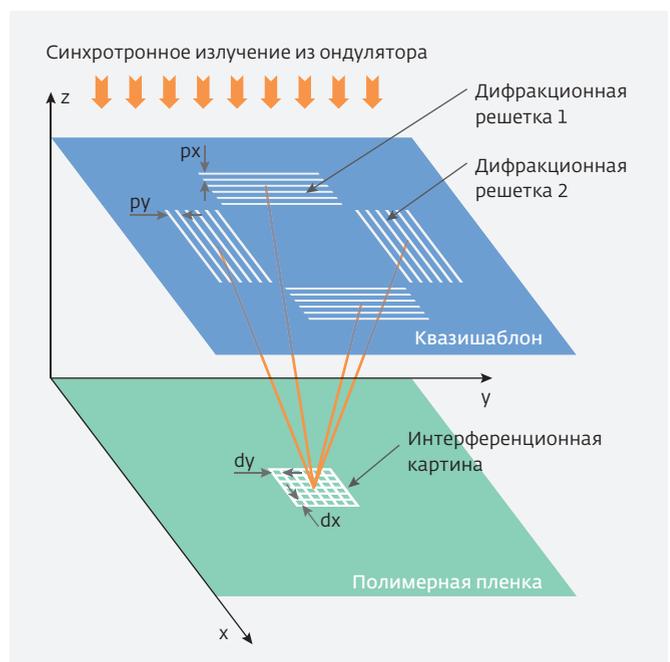


Рис.1. Схема 4-решеточной 2D-интерференционной рентгенолитографии

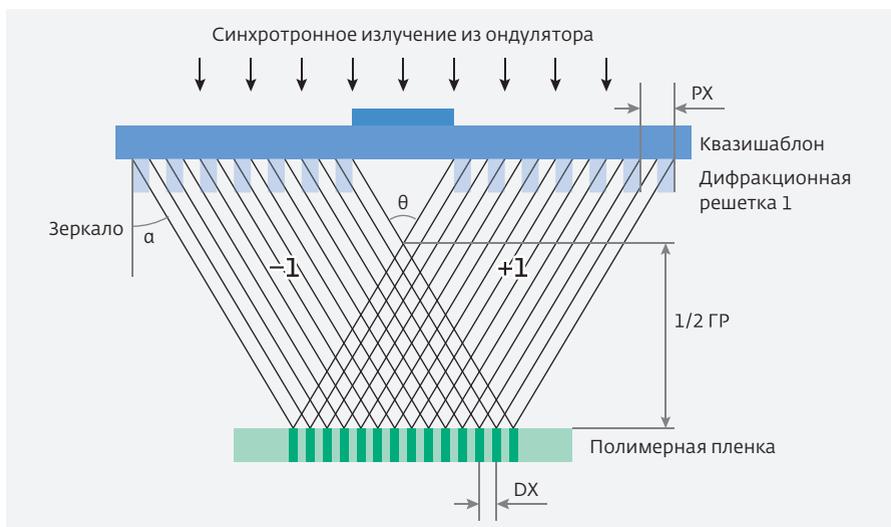


Рис.2. Схема двухрешеточной 1D-интерференционной рентгенолитографии

волны. Эта особенность позволяет использовать оптимальную для осуществления фотохимической реакции длину волны в рабочем диапазоне 5-100 нм с сохранением размера пор в формируемом фильтре при изменении длины волны (разумеется, при известном ограничении периода дифракционных решеток, который не может быть менее половины длины волны). 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 остается неизменной результирующая интерференционная картина. При этом период интерференционной картины (стоячего электромагнитного поля) DX однозначно определяется периодом PX данной пары дифракционных решеток:

$$DX = PX/2.$$

При использовании дифракционных пучков 2-го порядка:

$$DX = PX/4.$$

Следует отметить, что двухпучковую интерференционную схему можно использовать для изготовления дифракционных решеток с нужным периодом путем многократного последовательного уменьшения периода имеющихся решеток [7].

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 (рис.3). Причем для дифракционных пучков первого 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 не зависят от длины волны.

Интерференционная картина, представленная на рис.3, соответствует частному случаю,

когда период дифракционных решеток 2 вдвое больше периода решеток 1 ($PY=2PX$), то есть 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 W/W_0 в этой точке (W_0 – максимальное значение плотности потока). Размеры интерференционной картины вдоль осей X и Y на рис.3 нормированы на величину PX .

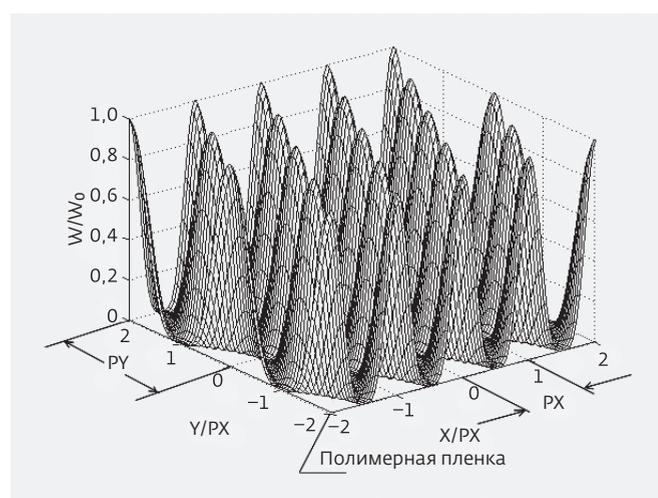


Рис.3. Распределение плотности потока излучения по поверхности пленки из полимерного материала после прохождения оптической системы решеточной 2D-интерференционной рентгенолитографии (дифракционные решетки с разными периодами)

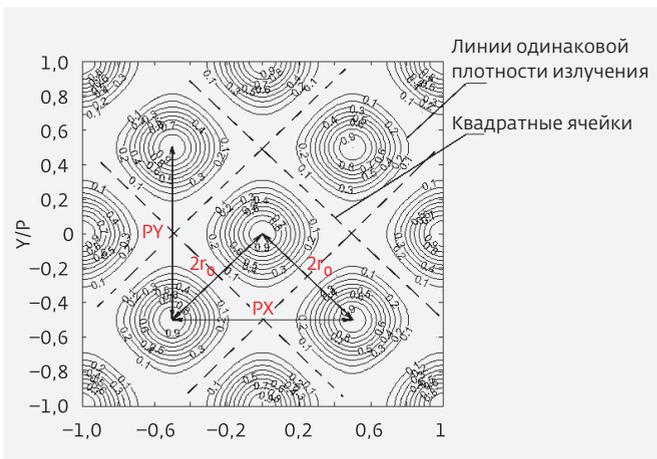


Рис.4. Распределение плотности потока излучения по поверхности пленки в проекции на плоскость пленки из полимерного материала после прохождения оптической системы решеточной 2D-интерференционной рентгенолитографии (дифракционные решетки с одинаковыми периодами)

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 (величина плотности 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 первого порядка $D = P$), а линии равной плотности потока излучения образуют концентрические квазиокружности радиусом r , расположенные 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° 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 представляют собой окружности. И только на краях ячейки при $W/W_0 < 0,2$ отличие 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 окружностью с радиусом r . В этом случае плотность потока излучения можно рассматривать как функцию одной переменной – радиуса соответствующей аппроксимирующей окружности в ячейке, то есть $W = W(r)$.

ВОДОРОДНОЕ ФОТОТРАВЛЕНИЕ

Процесс фотохимического формирования мембранного фильтра осуществляется следующим образом. Пленку из полимерного материала, например, из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиимида или других материалов [5], помещают в фокус оптической системы решеточной интерференционной схемы. Периоды дифракционных решеток PX и PY выбираются в соответствии с типом и целевыми размерными параметрами изготавливаемого мембранного фильтра (например, фильтра с эллиптическими порами при $PX \neq PY$). Камера заполняется реакционным газом, предпочтительно водородом, образующим с материалом пленки под действием излучения летучие вещества. 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 – $C_{16}H_{14}O_4N_2 + 32H_2 = 16CH_4 + 4H_2O + 2NH_3$.

Следует заметить, что водород в гораздо меньшей степени, чем другие газы, поглощает излучение в диапазоне 5–100 нм, что фактически исключает потери 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 необходимый поток водорода в зону реакции будет зависеть от плотности потока излучения W : чем выше плотность потока, тем больше 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:

$$R(r) = AW(r).$$

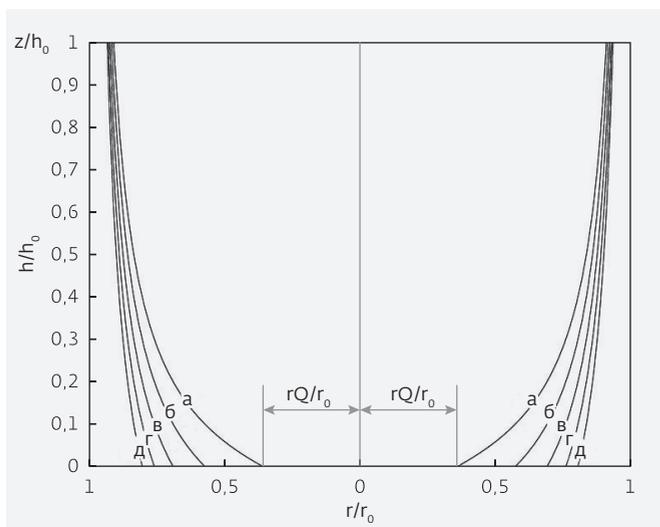


Рис.5. Зависимость продольного профиля поры мембранного фильтра от времени фототравления. Обозначения: h_0 – толщина полимерной пленки; Z/h_0 – текущая координата по оси Z (см. рис.1), отсчитываемая от нижней поверхности полимерной пленки и нормированная на толщину пленки; буквы а-д отмечают профили 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) $t/t_0=1,5$

Здесь $R(r)$ – распределение по радиусу r скорости фототравления полимера в плоскости 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 $W_0=50-500$ мВт/см² (в реальной системе) его величина может составлять 0,5-2 Па. При таком давлении 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) получают путем численного решения уравнения распространения фронта волны [8], форма

продольного профиля поры мембранного фильтра зависит от времени фототравления t . Профили нанопоры на рис.5 показаны для определенных моментов времени травления t , нормированных на время t_0 . 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. Очевидно, 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]. Они имеют определенные преимущества, так как при фильтрации забиваются меньше, поскольку вероятность полного перекрытия частицей сечения поры в случае эллиптической ("щелевой") поры гораздо ниже, чем в случае круглой. Кроме того, такие "эллиптические" фильтры (сита) могут оказаться эффективным средством разделения по форме близких по размеру центросимметричных и осесимметричных наночастиц.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АРМИРОВАННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕМБРАННЫХ НАНОФИЛЬТРОВ

Для нанопористых фильтров характерно большое сопротивление фильтрации, преодоление которого требует давления в десятки атмосфер. Сопротивление пропорционально длине поры (толщине фильтра) и обратно пропорционально квадрату диаметра поры. При этих условиях для уменьшения сопротивления мембранного фильтра целесообразно изготавливать его как можно тоньше. Минимальная толщина мембранного фильтра определяется технологическими возможностями изготовления пленки минимальной толщины, которая сегодня значительно меньше 100 нм как для полимеров, так и для металлов и неорганических материалов. Однако практическое использование фильтров такой толщины представляется нереальным применительно к возможности технологического манипулирования столь тонкой пленкой и возможности ее применения (вследствие малой собственной прочности) для фильтрации при реальном давлении. Наиболее простой способ обойти эти ограничения – использование концепции армированного мембранного фильтра (двухуровневой мембранной технологии).

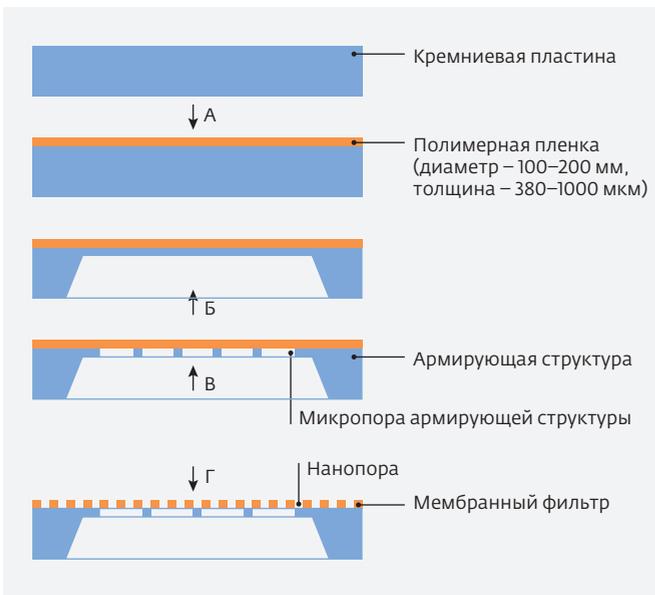


Рис.6. Схема изготовления мембранного нанопористого фильтра, армированного кремниевой микропористой структурой [5] (стрелкой указана сторона пластины, на которой производят операцию). А – нанесение полимерной пленки на поверхность кремниевой пластины; Б – химическое травление кремниевой пластины с обратной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

Армированный мембранный фильтр с нанопорами (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). В качестве армирующей структуры применяется кремний.

Основные операции при изготовлении нанопористого фильтра, армированного кремниевой микропористой структурой, показаны на рис.6.

Технологическая схема изготовления аналогичных армированных микропористой структурой мембранных нанопористых фильтров из неорганических материалов приведена на рис.7. На кремниевую подложку наносится пленка из неорганического материала (например, нитрида или карбида кремния) либо металла (например, золота или платины) толщиной 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) (см. рис.7, этап Е). После удаления нанопористого фильтра из полимерной пленки остается мембранный фильтр из неорганической пленки с нанопорами размером до 1 нм (см. рис.7, этап Ж).

Армирующая структура из микропор (см. рис.6) обеспечивает многократное увеличение прочности мембранного нанопористого фильтра. Выдерживаемый им перепад давления определяется 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 σ 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 σ_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 ν – 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 для типичных значений $E_0 = 4000$ МПа, $\nu = 0,4$ и напряжения разрыва $\sigma = 100$ МПа при нулевом начальном напряжении σ_0 получаем $p = 60$ МПа = 600 атм. Начальное напряжение приводит к уменьшению максимально возможного давления. Но если начальное напряжение составляет даже 50% от разрывного напряжения (реальное начальное напряжение в большинстве случаев намного меньше), то максимально допустимый перепад давления уменьшается всего лишь в 1,4 раза.

Масштабируемость результата, определяемого приведенной выше формулой, при изменении h_0 и d очевидна. Можно, например, сделать вывод, что рабочий перепад давления $p = 100$ атм будет выдерживаться при 6-кратном 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 значительное давление – десятки атмосфер. Поэтому в данном варианте реализации мембранного фильтра нет необходимости изготавливать его из пленок толщиной более 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, пористость которых выше, в чем нетрудно убедиться. 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 особенности технологии химического травления. Дело в том, что протравить отверстия химически можно, только если аспектное отношение (диаметра поры к толщине пленки) не более 1:5. Таким образом, толщина неорганической пленки определяет возможный минимальный размер поры: он не может быть меньше 1/5 толщины пленки неорганического материала. Например, поры диаметром 1 нм можно получить только на пленке неорганического материала толщиной 5 нм. Такие технологии уже существуют [10].

По той же технологической схеме можно изготовить и цельнометаллический нанопористый фильтр. Цельнометаллические нанопористые фильтры, изготовленные из благородных или химически стойких металлов, отличаются химической, термической, радиационной стойкостью и биохимической инертностью. От описанных выше нанопористых фильтров, например на кремниевой армирующей структуре, цельнометаллические фильтры отличаются гибкостью, поэтому из них можно формировать, например, патронные фильтры (уменьшаются габаритные размеры

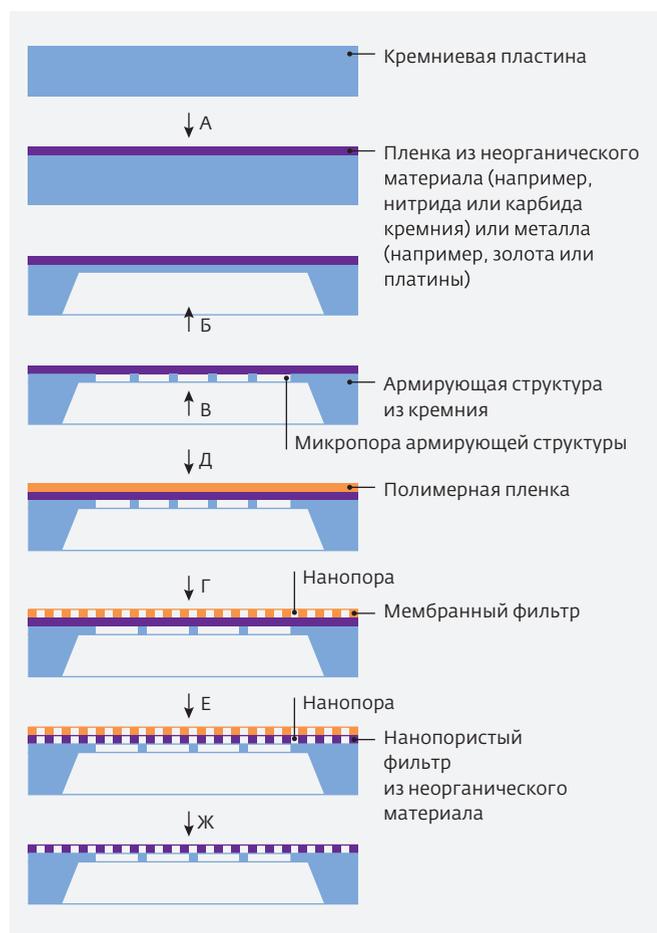


Рис.7. Схема изготовления нанопористого фильтра из неорганической пленки или из двухслойной органической и неорганической пленки, армированного микропористой кремниевой структурой (стрелкой указана сторона пластины, на которой производят операцию). А – нанесение пленки из неорганического материала; Б – 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 двуслойного 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

конечного изделия), что актуально в случае применения в медицине. Дополнительным техническим результатом является возможность использования металлических нанопористых фильтров

в качестве устройств, отсекающих длинноволновую часть спектра мягкого рентгеновского и жесткого ультрафиолетового излучения с хорошей, благодаря большой пористости, пропускаемостью коротковолновой части спектра этих излучений.

На базе технологии, основанной на применении рентгеновской 4-решеточной 2D-интерференционной схемы с использованием когерентного ондуляторного излучения, можно получать мембранные фильтры с упорядоченным расположением пор диаметром от 1 нм, одинаковой формы, круглых или эллиптических, конических в продольном сечении, из полимеров, неорганических веществ, в том числе из металлов, самого разного назначения и применения. Их главные преимущества – большая пористость и малая толщина мембраны (в случае армированных фильтров) [5], что и обеспечивает высокую проницаемость на единицу площади. Большое значение это имеет в случае применения в медицине для гемодиализа (искусственной почки). Если сравнивать проницаемость по Пуазейлю стандартной мембраны и упорядоченной при прочих равных условиях (одинаковый радиус пор, одна и та же фильтруемая среда в одних и тех же условиях), то скорость фильтрации через упорядоченные мембраны на несколько порядков больше, чем через мембраны, применяемые в настоящее время. Для диализных мембран этот коэффициент еще выше, поскольку пористость их стандартных аналогов не более 0,01.

Аналогичный результат можно получить и в отношении диффузии через мембраны по Кнудсену, следовательно, упорядоченные мембраны целесообразно применять и для диффузионного разделения изотопов.

* * *

Анализ показывает, что рентгеновская интерференционная схема вполне приемлема для изготовления периодических 2D-структур даже в 1D-варианте с использованием двойного экспонирования резиста. Важно, что 1D-схема (рис.2) может быть реализована на любом источнике ондуляторного излучения, поскольку достаточная для синхротронной технологии наноструктурирования степень когерентности излучения по одному (вертикальному) направлению обычно естественным образом реализуется на всех современных синхротронах (в частности, на синхротроне "Зеленоград"). И это актуально, так как сегодня немало задач по созданию чисто одномерных периодических наноструктур: дифракционных нанорешеток, наноэталонных и структур-мониторов, решеточных биосенсоров

и аналогичных устройств для микрофлюидных чипов, дефлекторов и преобразователей для телекоммуникационных систем и многочисленных подобных объектов. Высокое разрешение (до 1 нм), очень большая глубина резкости (около 100 мкм), широкое поле экспонирования (до 10×10 см²), прямая возможность изготовления метаматериалов для оптического диапазона и в то же время относительная простота реализации метода – главные особенности, благодаря которым синхротронная технология наноструктурирования с использованием ондуляторного излучения может стать востребованным методом для формирования периодических наноструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кузьмин С.М., Матвеев В.М.** Технологические возможности синхротронного излучения для изготовления и обработки биомедицинских материалов // ЭЛЕКТРОНИКА: НТБ. 2014. Спецвыпуск, 00137. С. 57-63.
2. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. – М.: Наука, 1973. С. 720.
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. **Кузьмин С.М., Матвеев В.М., Мишачёв В.И., Сергеев О.В.** Способ изготовления мембранного фильтра. Патент № 2446863, Россия, 2010. Интернет-версия www.1filtr.ru/fips_servlet.htm.
6. **Брок Т.** Мембранная фильтрация. – М.: Мир, 1987. С. 9, 59-61.
7. **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.
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.Nechnol., 1986, B 4(1).
10. **Rangelov I.W.** Critical tasks in high aspect ratio silicon dry etching for microelectromechanical systems // Journal of Vacuum Science and Technology. 2003. V. A21. № 4. P. 1550.

