

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za matematiko in fiziko

Mehka litografija

Avtor: Matjaž Humar
Mentorja: Dr. Igor Muševič in Dr. Denis Arčon

7. maj 2006

Povzetek

Z vse večjim razvojem nanotehnologije se večja potreba po poceni tehnologijah za masovno izdelavo nanoobjektov. Mehka litografija ustreza tem kriterijem in si vse bolj utira pot v znanost in industrijo. Temelji na dokaj primitivnih postopkih kot so modeliranje in tisk. Najprej s klasičnimi postopki kot sta fotolitografija in elektronska litografija izdelamo vzorec, ki ga potem enostavno kopiramo s pomočjo mehke litografije. Trenutna resolucija mehke litografije je že boljša od 10 nm, kar je veliko bolje kot pri fotolitografiji, ki je trenutno največ v uporabi.

Kazalo

1	Uvod	3
2	Načini izdelave	3
3	Fotolitografija	3
4	Elektronska litografija	5
5	Mehka litografija	5
5.1	Mikro modeliranje	6
5.2	Mikrokontaktno printanje	7
5.3	Modeliranje v kapilarah	7
5.4	Ostali postopki	8
5.5	Omejitve mehke litografije	9
5.6	Primeri uporabe - mikrotekočinski sistemi	9
6	Zaključek	11

1 Uvod

Dandanes nanotehnologija vse bolj prodira v naše življenje. Praktično se že skoraj vsaka raziskovalna ustanova ukvarja tudi z nanotehnologijo. Pionir nanotehnologije je bil Richard Feynman, ki je leta 1959 s svojim govorom - *There's Plenty of Room at the Bottom* [1] - jasnovidno napovedal razvoj nanotehnologije. Pravilno je napovedal cel spekter znanstvenih in tehničnih področij, ki so danes v uporabi: elektronsko in ionsko litografijo, elektronski mikroskop, mikrokontaktno printanje, manipuliranje s posameznimi atomi, kvantno elektroniko, spinsko elektroniko, mikromehanske sisteme in mnogo več. S tem je navdušil vrsto znanstvenikov, da so se začeli ukvarjati z nanotehnologijo.

2 Načini izdelave

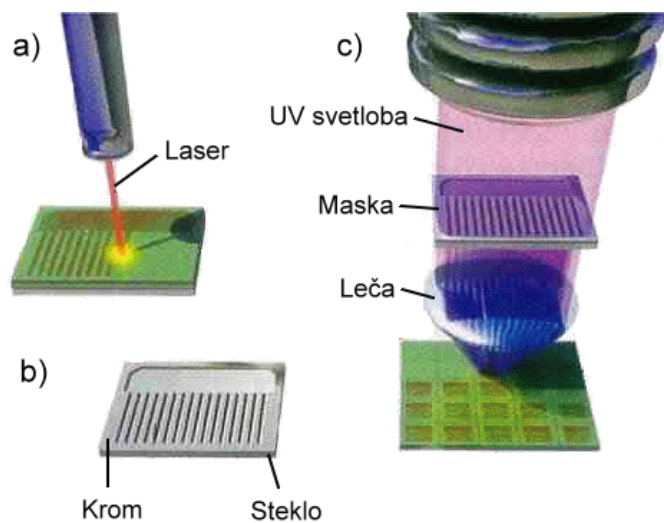
Obstajata dva načina izdelave nanostruktur: spodaj-navzgor (bottom up) in zgoraj-navzdol (top down). Prvi način temelji na samoorganizaciji molekul. Pri tem uporabljamo kemijske postopke, ki vodijo do kompleksnih molekulskih struktur. V seminarju bom opisal samo zadnji način (zgoraj-navzdol), ki večinoma temelji na fizikalnih postopkih.

3 Fotolitografija

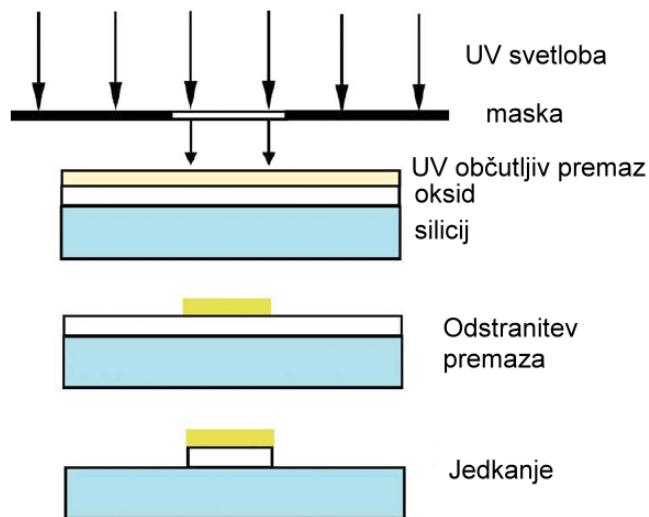
Fotolitografija je postopek, ki ga uporabljajo za izdelovanje integriranih vezij (čipov). Uporaben je tudi za izdelavo drugih majhnih struktur. Osnova postopka je podobna fotografski tehniki. Najprej naredimo negativ (maska), ki ima vzorec, ki ga želimo narediti. Masko osvetlimo, tako da se vzorec preko leče pomanjša in prenese na končni substrat. Tako kot v fotografiji je izdelava negativa enkratno, vendar zahtevno opravilo. Izdelava kopij pa je po drugi strani hitra in enostavna, saj se lahko masko večkrat uporabi.

Na stekleno podlago nanesimo krom, nanj pa premaz občutljiv na svetlobo. Z laserjem izrišemo vzorec na tako pripravljeno podlago. Kemično odstranimo premaz, ki je bil izpostavljen svetlobi in tako razkrijemo krom, ki ga lahko sedaj odjedkamo. Tako dobimo masko, negativ končnega izdelka, ki vsebuje željeni vzorec. Masko presvetlimo z UV svetlobo, ki na mestih kjer ni kroma, prehaja skozi masko. Svetlobo z lečo fokusiramo in vzorec preslikamo na končen substrat (npr silicij) prevlečen s svetlobno občutljivo snovjo. Odstranimo osvetljen premaz in jedkamo, dopiramo silicij in nanašamo nove plasti kovine ali silicaja. Postopek ponovimo z več različnimi maskami, da dobimo večplastne strukture. Sodobne litografske tehnike uporabljajo KrF laserje s valovno dolžino 193 nm za preslikavo vzorca iz maske na končni substrat. Na ta način dosežejo resolucijo 130 nm in kmalu tudi 90 nm. To dosežejo s vrsto optičnih trikov kot sta "optical proximity correction" in "phase shifting".

Trenutno je največja dosežena ločljivost nekje okrog 100 nm in zdi se da je to meja za današnje postopke. V teku je razvoj novih tehnik s še manjšimi valovnimi dolžinami. Tako imenovana ekstremna ultravijolična litografija (EUV) bo uporabljala valovno dolžino 13 nm in bo omogočala resolucijo končnega izdelka tja do 35 nm. Sicer pa bodo imeli ti novi postopki izjemno visoko ceno in veliko tehničnih pomankljivosti. Pri tako majhnih valovnih dolžinah je težko narediti leče, saj je večina materialov neprozornih. Poleg tega pa visokoenergetski UV žarki poškodujejo masko.



Slika 1: Princip fotolitografije: (a) Z laserjem narišemo vzorec na svetlobno občutljivem premazu, (b) Tako dobimo masko, (c) Vzorec na maski preslikamo na končni substrat. [2]



Slika 2: Postopek odstranitve svetlobno občutljivega premaza in jedkanje. [3]

Maskirni materiali bodo tudi morali imeti izjemno nizek temperaturni raztezek: deset centimetrov dolga plošča se pri segrevanju za eno stopinjo Celzija lahko raztegne le za nekaj desetih nanometra, torej le za nekaj premerov atoma. Tudi zahtevana ravnost nekaj premerov atoma leži na meji načelne izvedljivosti.

4 Elektronska litografija

Hitro se nam pojavi ideja, zakaj pa ne bi namesto svetlobe uporabljali elektrone, kot v elektronskem mikroskopu. Elektroni imajo pri primerno visoki energiji precej krajšo valovno dolžino kot svetloba in lahko z njimi dosegamo precej boljše ločljivosti. Z sodobnimi mikroskopi lahko celo vidimo posamezne atome. Elektronska litografija omogoča da s curkom elektronov pišemo po polimeru, enako kot s elektronskim mikroskopom, ki ga potem jedkamo. Na ta način uspemo narediti strukture široke le nekaj nanometrov. Glavni faktor, ki omejuje resolucijo so elektroni, ki se sipajo na substratu in sekundarni elektroni. Večji problem pa je to, da je ta metoda zelo draga, počasna in neprimerna za večje serije. Namreč moramo vedno znova risati obliko vzorca, vrstico za vrstico. To je isto kot če bi knjigo prepisovali črko po črko, namesto da skopiramo celo stran. Za isti izdelek elektronska litografija potrebuje 2 uri časa, optična litografija pa samo dve minuti. Pri fotolitografiji moramo prav tako izrisati vzorec, vendar pa na masko, kar storimo samo enkrat. Večje naprave za komercialno elektronsko litografijo stanejo več milijonov dolarjev. Za raziskovalne namene pa se večkrat uporabljajo kar predelani elektronski mikroskopi.

Namesto elektronov lahko uporabimo inone (npr. protone), ki se ne sipajo v tarči. Za težje delce pa magnetne in elektrostatske leče niso tako učinkovite, zato z njimi dosegamo manjše ločljivosti. Poleg tega pa tudi potrebujemo velike in drage pospeševalnike.

5 Mehka litografija

Mehka litografija se je razvila iz dobro znane tehnike izdelave mikrokanalov za preučevanje tekočinskih sistemov. Namesto svetlobe ali elektronov uporabljamo mehanske postopke kot so: printanje, modeliranje, ... Mehka litografija pa se imenuje zato, ker uporabljamo polimere, ki so v fizikalnem smislu mehka snov. Trenutno se najbolj uporablja polimer polydimethylsiloxan (PDMS). PDMS ima majhno adhezijo s podlago, je prozoren in kemijsko dokaj nereaktiven. Poleg tega pa je tudi termično zelo stabilen in ima dobre mehanske lastnosti (lahko se ga velikokrat uporabi). Youngov modul ima okrog 750 kPa.

Prednosti mehke litografije:

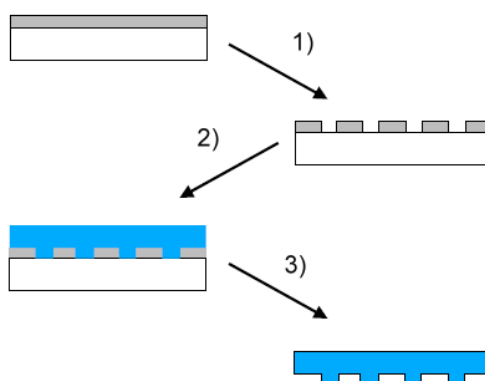
- Možnost uporabe materialov, ki so občutljivi na UV svetlobo
- Možnost oblikovanja neplanarnih površin
- Možnost oblikovanja velikih površin
- Boljše kontroliranje kemijskih razmer med oblikovanjem
- Možnost oblikovanja 3D struktur

- Nima spodnje velikostne limite zaradi uklona
- Kratek čas med načrtom in prototipom
- Ni potrebna čista soba
- Nizka cena

Mehka litografija sama po sebi ne more obstajati, večinoma služi le za kopiranje vzorcev. Najprej moramo s fotolitografijo ali elektronsko litografijo narediti kalup (drag postopek). Nato pa uporabimo mehko litografijo, da poceni in hitro kopiramo vzorec narejen na ta način.

5.1 Mikro modeliranje

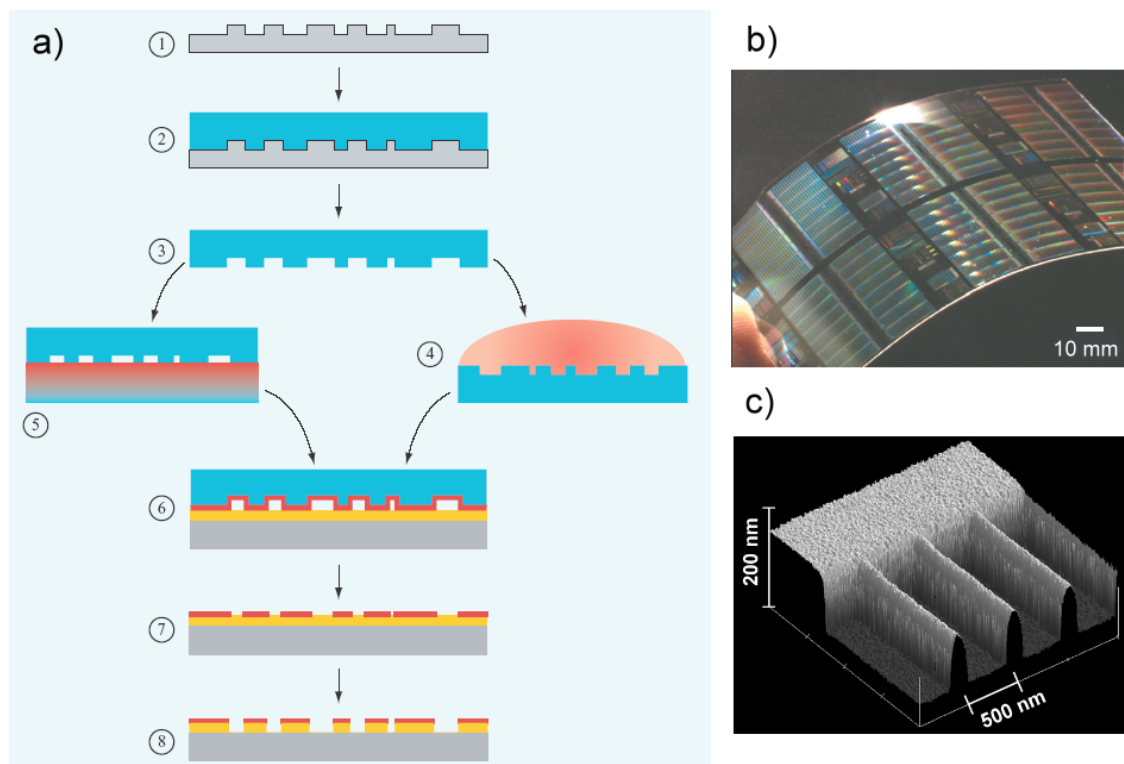
Mikro modeliranje je enostaven postopek za kopiranje vzorcev iz trše podlage na PDMS ali podoben polimer (Slika 3). Temelji na vlivanju tekočega PDMS na kalup in toplotne polimerizacije (30 min pri temperaturi 130°C). Kopirali so že strukture manjše od 30 nm. [5] Omejitve pri resoluciji so predvsem odvisne od površinskih mehaničnih lastnosti uporabljenih snovi. Tekoč prepolymer mora omočiti kalup, ko je enkrat polimeriziran pa se mora lepo ločiti od podlage.



Slika 3: Princip mikro modeliranja: 1) S pomočjo fotolitografije (ali druge metode) naredimo kalup, 2) Na kalup ulijemo PDMS in ga polimeriziramo, 3) PDMS odstranimo iz kalupa. [6]

5.2 Mikrokontaktno printanje

Mikrokontaktno printanje je postopek pri katerem lahko prenesemo vzorec iz polimernega substrata na trdni substrat (npr.: silicij). Najprej naredimo šampiljko iz PDMS, ki jo namočimo v črnilo (npr.: tiol). Vzorec preprosto odtisnemo na substrat. Črnilo obvaruje substrat pred jedkanjem. Da dosežemo čimboljšo resolucijo mora biti plast črnila čim tanjša. Zato uporabljamo tiol, katerega molekule se uredijo v enomolekulska plast. Tioli so organske molekule, tipično alkani, ki imajo na enem koncu vezano žveplo. Žveplo se rado veže na kovine, zaradi česar se molekule uredijo v enomolekulska plast. Šampiljko lahko večkrat uporabimo, kar omogoča poceni izdelavo vzorcev na skoraj katerikoli površini. Z mikrokontaktnim printanjem je mogoče poceni oblikovati velike površine s detajli resolucije do 40 nm [4].



Slika 4: (a) Posamezne faze v postopku mikrokontaktnega printanja: 1) Začetni kalup. 2) PDMS vlijemo na kalup, 3) dobimo šampiljko, 4) ki jo pomočimo v črnilo ali 5) damo v stik s črnilno blazinico. 6) Vzorec odtisnemo na substrat. 7) Dobimo samourejeno enomolekularno plast črnila. 8) Črnilo obvaruje substrat pri jedkanju, tako da dobimo končni izdelek. (b) Primer strukture narejene s pomočjo mikrokontaktnega printanja na veliki površini z resolucijo 270 nm. (c) AFM slika take strukture. [4]

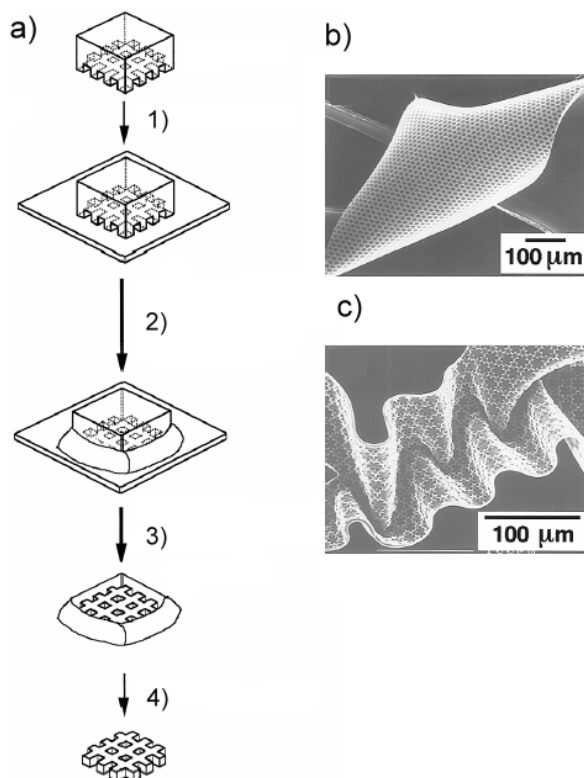
5.3 Modeliranje v kapilarah

Postopek je zelo podoben mikromodeliranju, le da je tu kalup obrnjen navzdol v stiku s podlago. Okrog kalupa vlijemo PDMS, kapilarna sila pa ga povleče v luknje (kapilare) med kalupom in

podlago (Slika 5a). Hitrost polnjenja kapilar je enaka

$$\frac{dz}{dt} = \frac{R\gamma \cos \Theta}{2\eta z}, \quad (1)$$

kjer je R radij kapilare, γ je površinska napetost polimera, Θ je kot med površino tekočine (polimera) in kapilare, η viskoznost polimera in z je dolžina že napolnjenega dela kapilare. Z modeliranjem v kapilarah je mogoče kopiranje vzorcev manjših od 10nm.



Slika 5: (a) Princip modeliranja v kapilarah: 1) Kalup položimo na substrat, 2) Okrog substrata nalijemo PDMS in ga polimiziramo 3) Odstranimo kalup, 4) Odstranimo odvečen polimer. (b, c) Primera dveh struktur narejenih s pomočjo modeliranja v kapilarah [7]

5.4 Ostali postopki

Vtisnjen tisk: Pri tem postopku kalup iz epoksija pritisnemo ob vroč PMMA, ki ga nato ohladimo in odstranimo kalup.

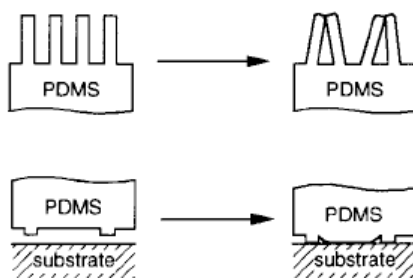
Tisk s pomočjo topila: Kalup iz PDMS namočimo v topilo, nato kalup pritisnemo ob polimer. Topilo raztopi polimer, ki je v stiku s kalupom.

Mehka litografija s pomočjo površinske napetosti: Če pri mikrokontaktnem printanju ali mikromodeliranju ni dovolj črnila ali polimera, se le-ta nabere samo okrog robov štampljke ali

kalupa. Na ta način lahko izdelamo detajle, ki so manjši od osnovne šampiljke ali žiga. Širino struktur kontroliramo s debelino plasti uporabljenega polimera in s površinskimi lastnostmi šampiljke in polimera.

5.5 Omejitve mehke litografije

Mehka litografija je nedvomno učinkovita tehnika za izdelavo nano objektov za najrazličnejše namene, ni pa primerna za izdelavo elektronskih integriranih vezij - čipov. Največji problem je majhen Youngov modul uporabljenih elastomerov. Da bi lahko naredili večplastne strukture potrebne za izdelavo integriranih vezij, je potrebno posamezne plasti med seboj izjemno natančno poravnati. Pri 100 nm velikih vzorcih, bi morale biti tudi ujemanje posameznih plasti enako 100 nm in to preko celega integriranega vezja, ki je lahko veliko nekaj milimetrov. Zaradi elastičnosti polimerov, je to nemogoče uresničiti. Poleg tega pa se polimer tudi skrči za približno 3% med samo polimerizacijo. Zaradi mehničnega kopiranja vzorcev se mehka matrica iz polimera hitro obrabi, zaradi česar ne dobimo dovolj dobre ponovljivosti procesa, ki je tako potrebna v industriji. Kljub temu da mehka litografija omogoča poceni izdelavo objektov z veliko resolucijo, pa žal ni primerna za izdelavo integriranih vezij. Zaradi mehkosti PDMS se mehka litografija sooča tudi s drugimi problemi (Slika 6). Za doseganje boljših resolucij se zato uporabljajo trši polimeri, kot naprimer perfluoropolietri (PFPE) [11].



Slika 6: Ukrivljanje mehkega PDMS. [12]

5.6 Primeri uporabe - mikrotekočinski sistemi

Mikro modeliranje se v industriji že uspešno uporablja za masovno izdelavo zgoščenk, hologramov, in mikro orodij. V bližnji prihodnosti se bo mehka litografija uporabljala za izdelavo filtrov, polarizatorjev, akustičnih elementov, televizijskih zaslonov,...

V znanosti se mehka litografija veliko uporablja za izdelavo mikrotekočinskih sistemov, ki so predvsem uporabni v kemiji in (mikro)biologiji. Procesni na majhni ravni imajo več prednosti pred velikimi sistemi. Potrebujemo manj reagentov, reakcije so hitrejše, večji je prispevek površine in površinske napetosti, difuzija je hitrejša, tekočinski tokovi pa so laminarni. Način gibanja tekočine določa Reynoldsonovo število:

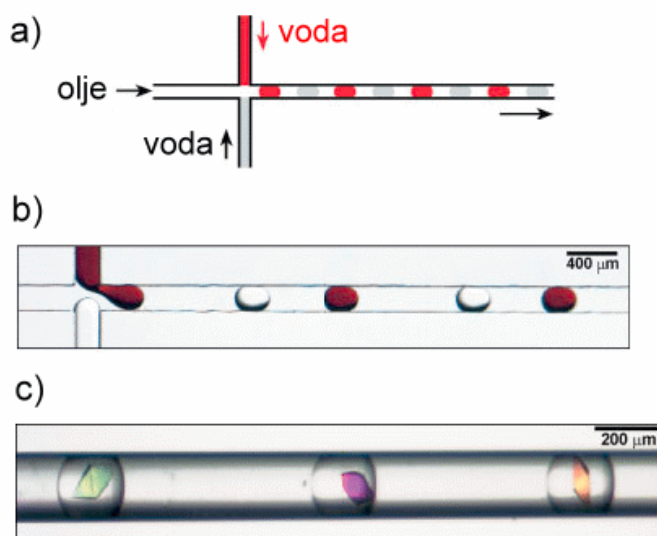
$$Re = \frac{Dv\rho}{\eta}, \quad (2)$$

kjer je D karakteristična linearna razsežnost telesa, ki omejuje tok tekočine (za cev je $D = 2r$), v hitrost, ρ gostota in η viskoznost tekočine. Če je $Re > 2000$ je tok turbulenten, če pa je $Re < 0,5$ je tok laminaren. Če vzamemo mikrotekočinsko kapilaro s $2r = 50\mu\text{m}$ po kateri se pretaka voda ($\rho = 1000\text{ kg/m}^3$ in $\eta = 10^{-3}\text{ Ns/m}$) s hitrostjo 1 mm/s dobimo $Re = 0,05$. Torej je tok povsem laminaren.

Z oblikovanjem kapljic v mikrotekočinskih sistemih se približamo naravni skali biokemičnih procesov (Slika 7). Nastajanje kapljic ene tekočine v drugi tekočini znotraj kapilare lahko opišemo s kapilarnim številom

$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma}, \quad (3)$$

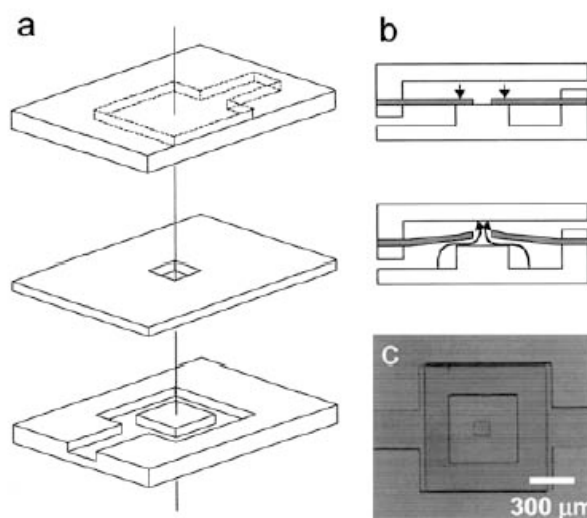
kjer je v hitrost tekočine, η je viskoznost tekočine, γ pa je površinska napetost na meji med tekočinama. Če je $Ca > 1$ postane premer kapljic manjši od premera kapilare.



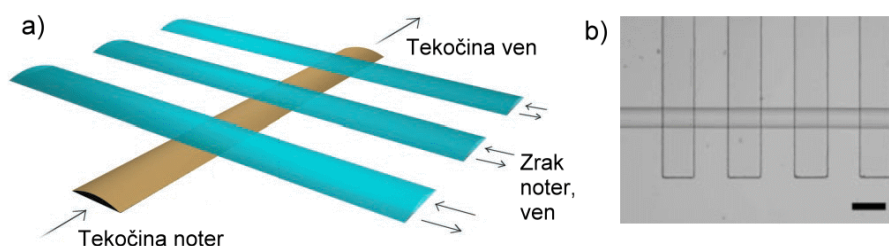
Slika 7: Nastanek kapljic, ki služijo kot mikrookolje. (a) Shematična ilustracija nastanka izmenjajočih se kapljic vode, olja in obarvane vode v mikrokapilarah. (b) Nastanek kapljic ($Ca = 0,1$). (c) Rast proteinskih kristalov v tako pripravljenih kapljicah. [10]

Tekočino premikamo po kanalih mehanično (s pomočjo tlaka ali s mikro črpalkami (Slika 9)) ali pa elektrokinetično. Tlačni način ima več slabosti: sistem mora biti zaprt, potrebujemo zunanji vir tlaka, hitrostni profil toka ni enakomeren. Zato se večkrat uporablja električna napetost. Obstajata dva elektrokinetična načina prenosa tekočine: elektroforeza in elektroozmoza. Pri elektroforezi premikanje tekočine temelji na električni sili na nabite delce v raztopini ali disperziji. To deluje, če imamo v tekočini že prisotne nabite delce. V nasprotnem primeru uporabimo elektroozmozo, ki temelji na sledečem principu. Če so stene cevi električno nabite, se bodo nasprotno nabiti delci nabrali ob steni. Če sedaj vzdolž cevi priključimo električno polje, se bodo ti nabiti delci ob steni začeli premikati vzdolž cevi. Zaradi viskoznosti bodo s seboj potegnili tudi ostalo tekočino. Hitrost tekočine lahko enostavno spreminjamo s večanjem in manjšanjem polja. Na ta način dobimo enakomeren hitrostni profil čez celoten presek cevi. Elektroozmoza je učinkovita pri kapilarah s premerom manjšim od 0.1 mm .

Z večplastno litografijo lahko naredimo celo vrsto mikrotekočinskih naprav kot so kanali, ventili, zaklopke, mešalniki in celo aktivne črpalke. Vse to se da narediti izključno iz polimerov (npr PMDS), ki so biokompatibilni in prozorni.



Slika 8: (a) Zaklopko lahko enostavno naredimo iz dveh debelejših in ene tanjše plasti med njima. (b) Princip delovanja. (c) Primer zaklopke pod optičnim mikroskopom - pogled od zgoraj. [8]



Slika 9: Princip delovanja peristaltične črpalke: nad osnovno cevjo imamo prečno več cevi, v katerih izmenično spreminjamo tlak. Na ta način postopno potiskamo tekočino v eni smeri. b) Primer črpalke pod optičnim mikroskopom (merilo na sliki je $200 \mu\text{m}$) [9]

6 Zaključek

V seminarju smo spoznali najpomembnejši del nanotehnologije - izdelavo nanostruktur. Videli smo, da nam mehka litografija v kombinaciji s ostalimi nanotehnikami nudi poceni, hitro in enostavno izdelavo nanostruktur. Kljub temu pa je ta tehnologija še v povojih in ima še veliko tehničnih problemov, ki jih moramo rešiti, da bo uporabna v komercialne namene.

Literatura

- [1] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [2] Marko Uplaznik: *Introduction to nanotechnology - soft lithography*, (2002).
- [3] Richard Zhang, Presentation, *Microfabrication: Soft Lithography*, School of Mechanical Engineering Purdue University, (2004).
- [4] B. Michel et al., *IBM J. Res. & Dev.*, **45**, 5, (2001)
- [5] G. M. Whitesides, *Soft lithography*, http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/04_02.htm
- [6] *Anal. Chem.*, **70** (23), 4974 -4984, (1998).
- [7] *Chem. Mater.*, **8**, 1558-1567, (1996).
- [8] Jeon N.L., Chiu D.T., Wargo C.J., Wu H., Choi I.S., Anderson J.R., Whitesides G.M., Design and Fabrication of Integrated Passive Valves and Pumps for Flexible Polymer 3- Dimensional Microfluidic Systems, *Biomedical Microdevices* **4:2**, 117-121, (2002)
- [9] M.A. Unger, H-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, S.R. Quake, Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography, *Science* **288**, 113-116, (2000)
- [10] B. Zheng et al., *Adv. Mater.* **16**, 1365-1368 (2004).
- [11] J. P. Rolland et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5796-5799 (2004).
- [12] Y. Xia, G. M. Whitesides *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550-575, (1998).
- [13] *My Little Guide to Soft Lithography (or Soft Lithography for Dummies)*, Linköping University.
- [14] Evropska komisija, Raziskovanje skupnosti, *Brošura: Nanotehnologija - Inovacije za jutrišnji svet.*, (2006).