

Renata SULIMA

MIKROSTRUKTURY I MIKROSYSTEMY – – NOWOCZESNE METODY WYTWARZANIA

STRESZCZENIE *W artykule przedstawiono podstawowe informacje o dotychczas stosowanych różnych metodach wytwarzania mikro- i nanostruktur. Scharakteryzowano procesy fotolitografii LIGA oraz metody wytwarzania nanorurek i kropek kwantowych. Porównano właściwości przedstawionych metod.*

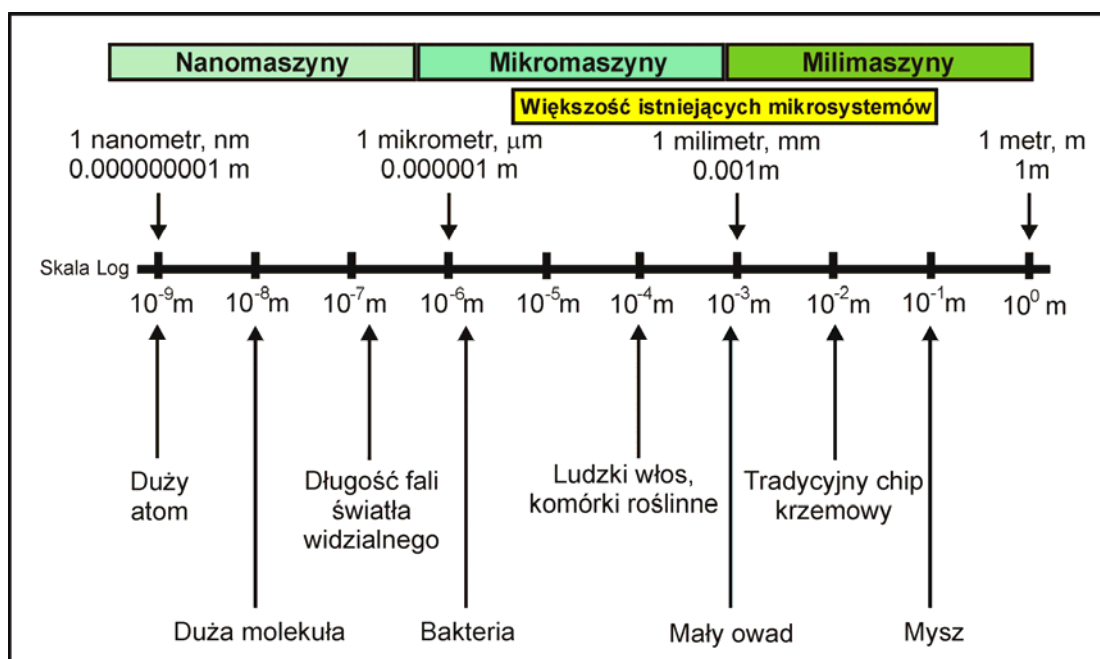
1. WSTĘP

Rozwój techniki w coraz większym stopniu zależy od znajomości wewnętrznej struktury materiałów, umiejętności kształtowania struktur w procesach technologicznych i od wiedzy o tym, jak ona wpływa na właściwości materiałów. Jeszcze 100 lat temu wystarczało pojęcie "mikrostruktura". Obecnie coraz częściej zaczyna się używać przedrostka "nano-": nanotechnologie, materiały nanokrystaliczne, nanostruktury. Zejście do tak małej skali pociąga za sobą pewne trudności związane z wytwarzaniem tych struktur, jednak w ostatnich latach bardzo rozwinięto techniki w badaniach podstawowych (fizyce, chemii, biologii) sięgających coraz mniejszej skali - skali nano (rys.1).

Mgr inż. Renata SULIMA
e-mail: r.sulima @iel.waw.pl

Zakład Małych Maszyn Elektrycznych
Instytut Elektrotechniki
04-703 Warszawa, ul. Pożaryskiego 28

Współczesne technologie pozwalają na wytwarzanie nowoczesnych superwytrzymałych, lekkich stopów, stosowanych w konstrukcjach lotniczych oraz hodowanie dużych, pozbawionych defektów monokryształów krzemu, które przyczyniły się do rozwoju technologii układów scalonych. Stwierdzono, że nanokrystaliczne metale są zwykle bardziej wytrzymałe od swoich mikrokrystalicznych odpowiedników. Nanokrystaliczne materiały ceramiczne są mniej kruche i nawet poddają się obróbce plastycznej, a nanokrystaliczne materiały magnetyczne umożliwiają wytwarzanie nie tylko bardzo "silnych" małych magnesów, ale także rdzeni transformatorów, które mogą mieć mniejsze rozmiary i cechować się mniejszymi stratami mocy niż obecnie stosowane. Może to w przyszłości przynieść znaczne oszczędności materiałów i energii.



Rys.1. Mikro i nano struktury [7].

Miniaturyzacja urządzeń elektronicznych sensorów, aktuatorów, etc., zmniejszenie kosztów ich wytwarzania i zwiększenie niezawodności mimo rosnącej złożoności odbywa się zwykle poprzez stosowanie odpowiednich technologii, w tym takich jak: fotolitografia, obróbka chemiczna i plazmowa półprzewodników dyfuzja i implantacja domieszek. Technologie te są na szeroką skalę stosowane w półprzewodnikowych strukturach mikroelektronicznych i mikromechanicznych, wykorzystujących właściwości elektryczne, optyczne oraz mechaniczne monokryształów. Są to m.in.: czujniki ciśnienia i przyspieszenia,

systemy i czujniki inteligentne, mikromechanizmy, systemy mikromechaniczne MEMS, elementy mikrorobotyki, implanty biologiczne.

2. METODY WYTWARZANIA

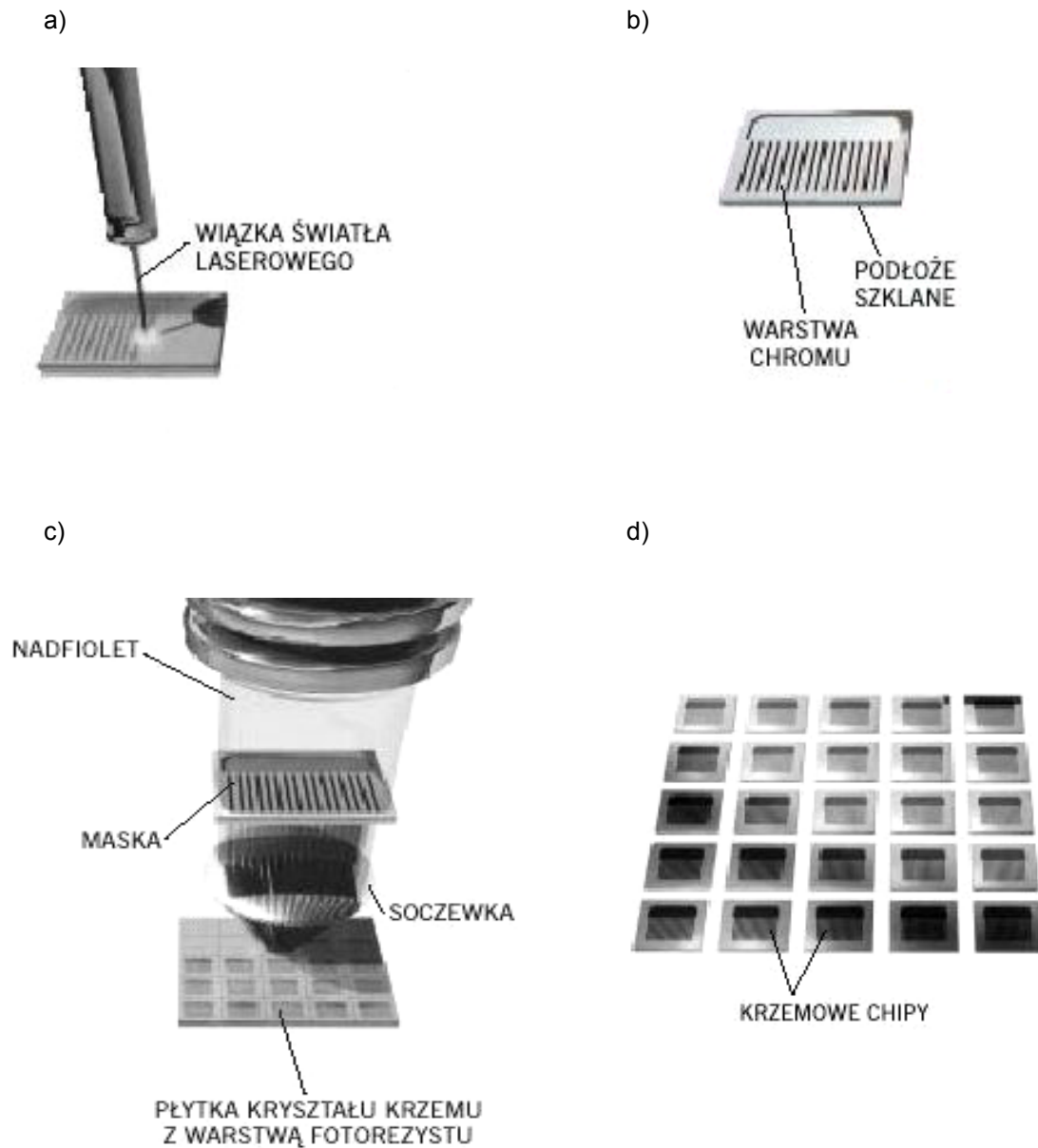
Obecnie istnieje wiele technologii tworzenia mikro- i nanostruktur. Najczęściej wykorzystywane są następujące techniki i technologie:

- Techniki oparte na obróbce krzemu (fotolitografia, trawienie suche i mokre),
 - fotolitografia konwencjonalna, rentgenolitografia, elektronolitografia i jonolitografia,
 - fotolitografia miękka,
 - druk mikrokontaktowy,
 - mikroformowanie kapilarne,
 - litografia ze zwilżonym ostrzem,
- LIGA,
- Metody „z dołu do góry” (wytwarzanie kropek kwantowych, nanorurek) i inne.

Fotolitografia konwencjonalna [5] jest techniką stosowaną do wytwarzania mikroprocesorów i większości układów mikroelektronicznych, jest to pewna specyficzna odmiana fotografii.

Proces składa się z dwu zasadniczych etapów: wykonania maski, użycia maski do wytwarzania kopii.

W celu wykonania maski, należy zaprojektować rysunek układu w dużej skali (wykorzystując do tego celu zaawansowane pakiety CAD), a następnie przekształcić go we wzór wytrawiony w nieprzezroczystej warstwie metalu (najczęściej chromu) nałożonej na przezroczystą płytkę szklaną lub kwarcową (rys.2 a, b). W kolejnym etapie fotolitograficznie zmniejsza się rozmiary tego wzoru. Wiązka światła nadfioletowego przechodzi przez chromową maskę, a następnie przez soczewkę ogniskującą obraz maski na fotoczułej warstwie polimerowej (fotorezyst), umieszczonej na powierzchni krzemowej płytki. Te fragmenty fotorezystu, na które padło światło, są następnie selektywnie usuwane odczynnikami chemicznymi w procesach trawienia mokrego i suchego [13], odsłaniając płytkę krzemową, na której powstaje zmniejszona replika pierwotnego wzoru maski.

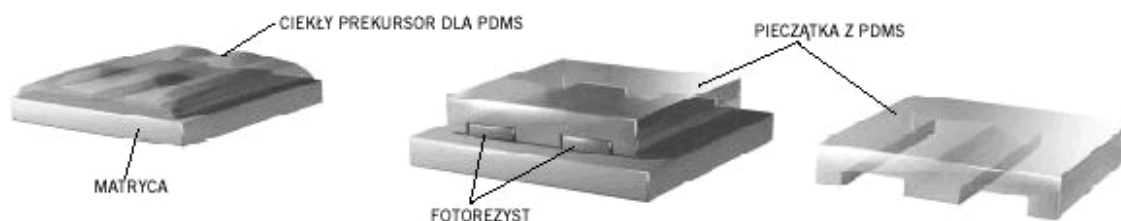


Rys.2. Proces wytwarzania mikrostruktur przy użyciu fotolitografii [5].

Zaletami fotolitografii i jej odmian jest to, że jest to już dość dobrze znana metoda stosowana w przemyśle elektronicznym, stosowana od wielu lat w procesie wytwarzania układów scalonych. Zastosowanie wiązki elektronów (elektronolitografia [14]) i jonolitografia [14]) umożliwia uzyskanie linii o szerokości $0,1 \mu\text{m}$. Używając „skrajnego” nadfioletu lub promieniowania rentgenowskiego (rentgenolitografia [14]) można uzyskać grubości linii tego samego rzędu. Podstawowymi wadami tej metody są kosztowne i skomplikowane modyfikacje układu technologicznego, należy ponadto podkreślić, iż promieniowanie rentge-

nowskie i skrajny nadfiolet uszkodzają urządzenia stosowane w procesie produkcyjnym z kolei wykorzystanie wiązki elektronów jest kosztowne i powolne.

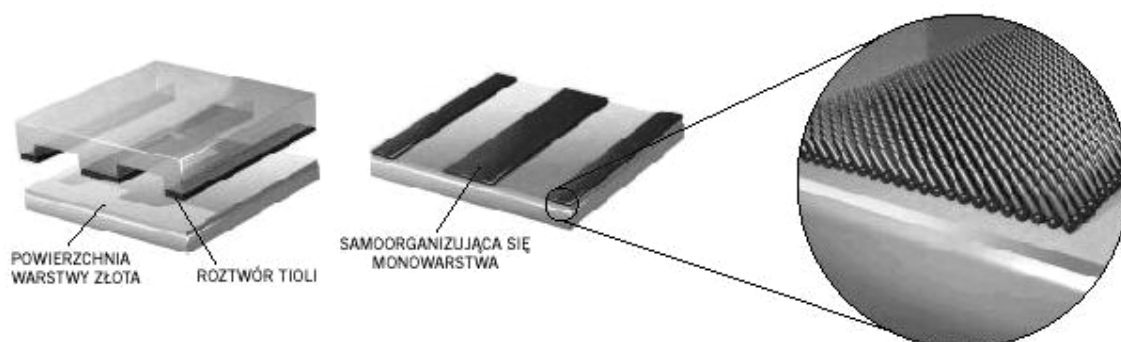
Fotolitografia miękka [5] wykorzystuje polidimetylosiloksan (PDMS) - gumowaty polimer używany do uszczelniania. Do wytwarzania kopii za pomocą miękkiej litografii trzeba wykonać formę (pieczętkę). Używa się do tego najczęściej fotolitografii lub elektronolitografii, w celu narysowaniażądanego wzoru układu w warstwie fotorezystu na powierzchni płytki krzemowej. Tworzona jest wówczas płaskorzeźba, negatywu struktury, w której „wysepki” fotorezystu wystają z powierzchni krzemu (rys.3). Na taki negatyw wylewa się chemiczny prekursor PDMS - łatwo rozpluwającą się ciecz, która gęstnieje w gumowaty polimer. W ten sposób otrzymuje się pieczętkę z PDMS, która z dokładnością do kilku nanometrów odtwarza szczegóły wyjściowego negatywu.



Rys.3. Proces wytwarzania miękkiej pieczętki z PDMS [5].

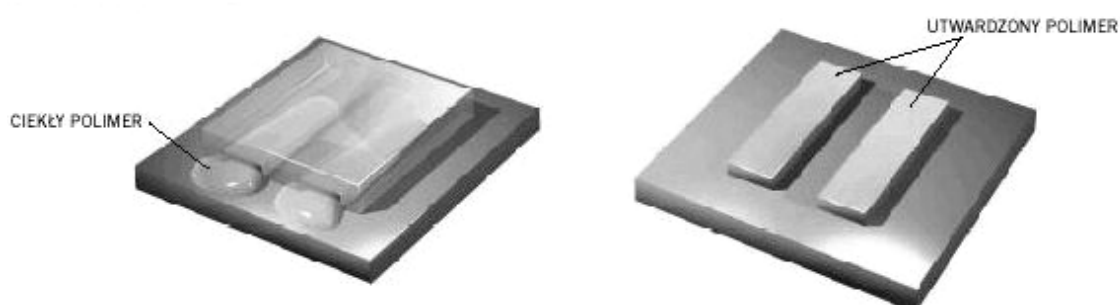
Metoda ta pozwala na tanią reprodukcję wzorów wytworzonych przy użyciu elektronolitografii lub innych podobnych technik. Miękka litografia nie wymaga specjalistycznego wyposażenia, można z niej korzystać w zwykłym laboratorium. Metoda ta nie nadaje się do wytwarzania wielowarstwowych struktur współczesnych układów mikroelektronicznych.

Drukowanie mikrokontaktowe. Pieczętkę wykonaną z PDMS zwilżaną jest roztworem zawierającym organiczne cząsteczki nazywane tiolami. Pieczętkę przykładają następnie do cienkiej warstewki złota na szkle, krzemie czy plastikowej folii. Tiole reagują z powierzchnią złota, wytwarzając dobrze uporządkowaną warstewkę, zwaną samoporzadkującą się monowarstwą (SAM - self-assembled monolayer), która odtwarza wzór znajdujący się na pieczętce. Rozdzielczość monowarstwy nie jest tak dobra, jak pieczętki z PDMS, ponieważ tiole w niewielkim stopniu rozpluwają się w kontakcie z powierzchnią. Mimo to, druk mikrokontaktowy może odtwarzać wzory o szczegółach rzędu 50 nm.



Rys.4. Proces wytwarzania mikrostruktur przy użyciu druku mikrokontaktowego [5].

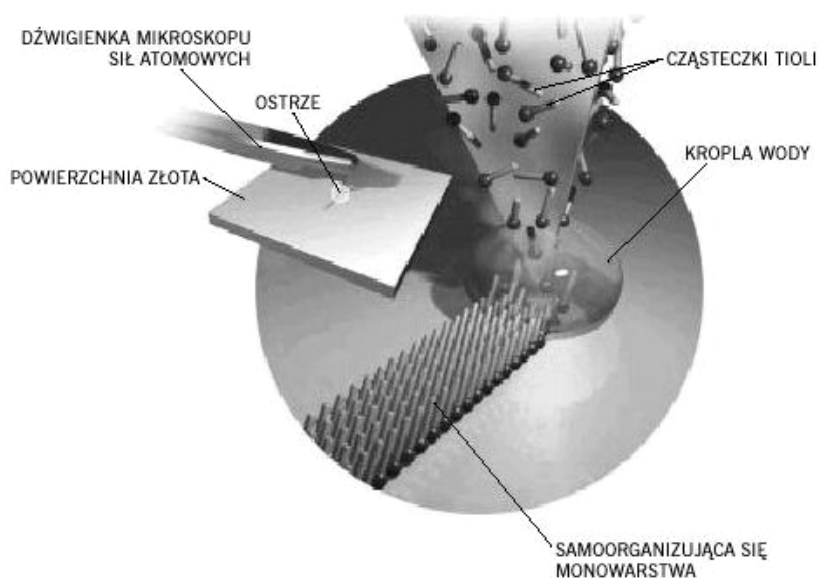
Mikroformowanie kapilarne [5] wykorzystuje pieczętki z PDMS do formowania wzoru. Pieczętkę umieszcza się na twardej powierzchni, a ciekły polimer dzięki kapilarnym oddziaływaniom sam wciska się w rowki powstałe pomiędzy pieczętką a powierzchnią. Następnie polimer twardnieje, tworząc żądany wzór struktury o szczegółach rzędu 10 nm i mniejszych. Metoda ta bardzo dobrze nadaje się do wytwarzania elementów optycznych, falowodów i polaryzatorów, które mogą znaleźć zastosowanie w sieciach światłowodowych, a być może nawet w komputerach optycznych.



Rys.5. Proces wytwarzania mikrostruktur przy użyciu formowania kapilarnego [5].

Litografia ze zwilżanym ostrzem [5] wykorzystuje ostrze mikroskopu sił atomowych w kształcie piramidki pokryte cienką warstwą tioli, które są nierozpuszczalne w wodzie, ale reagują z powierzchnią złota tworząc samoorganizującą się monowarstwę. Kiedy cały przyrząd umieści się w atmosferze o dużej koncentracji pary wodnej, to na końcu ostrza, w kontakcie z warstwą złota kondensuje się maleńka kropelka wody. Napięcie powierzchniowe przyciąga ostrze na pewną stałą odległość od warstwy złota. Kropelka wody pełni rolę

pomostu, po którym cząsteczki tioli migrują ku powierzchni złota. Tą metodą można rysować linie o szerokości zaledwie kilku nanometrów. Chociaż litografia ze zwilżanym ostrzem jest stosunkowo powolna, jej zaletą jest możliwość użycia różnego rodzaju cząsteczek jako „atramentu”, co zapewnia chemiczną wszechstronność pisania w nanoskali. Jeśli zwiększyć prąd płynący przez ostrze skaningowego mikroskopu tunelowego, to staje się ono źródłem bardzo wąskiej wiązki elektronów, którą da się wykorzystać do rysowania na powierzchni wzorów w nanometrowej skali. Ostrze mikroskopu tunelowego może też przesuwając po powierzchni pojedyncze atomy, co pozwala na budowanie z nich pierścieni lub drucików o grubości jednego atomu. Metody te są jednak zbyt wolne, aby można było je wykorzystywać w masowej produkcji.

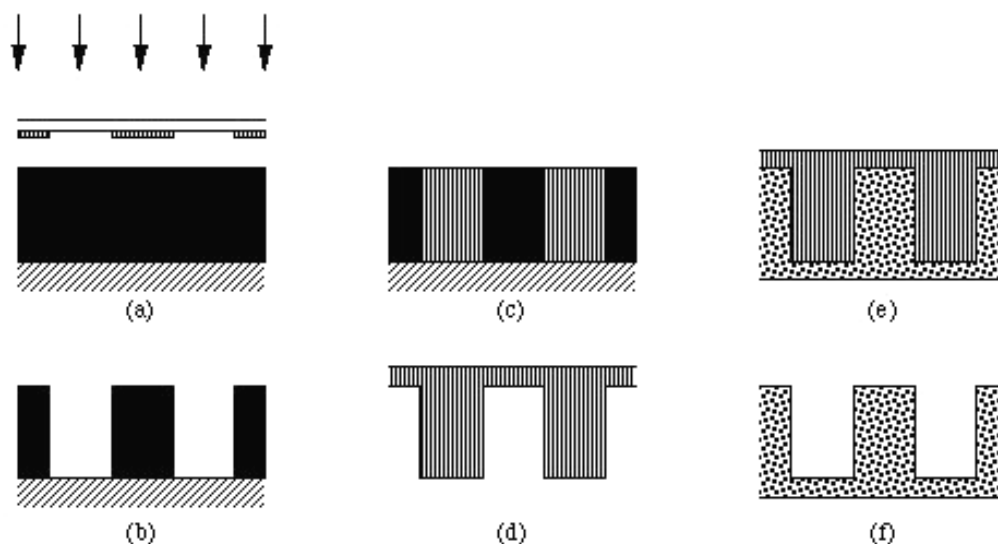


Rys.6. Proces wytwarzania mikrostruktur przy użyciu litografii ze zwilżonym ostrzem [5].

LIGA (Lifhographie (litografia), Galvanformung (galwanizacja), Abformung (formowanie)). Metoda ta [6, 8] jest dość kosztowna, ze względu na wykorzystanie w procesie synchrotronu (kołowego akceleratora cząstek naładowanych, z polem magnetycznym wzrastającym wraz z energią cząstek) i promieniowania rtg.

Promienie rtg. z synchrotronu przechodzą przez specjalną maskę na grubą warstwę fotorezystu pokrywającą materiał przewodzący (rys.7a). Naświetlony fotorezyst jest selektywnie usuwany (rys.7b), wzór taki jest następnie wypełniany metalem w procesie galwanizacji (rys.7c,d). Powstała w ten sposób

struktura metalowa może być już gotowym elementem, jednak może być wykorzystana do tworzenia struktur z innych tworzyw (rys.7e,f).



Rys.7. Proces wytwarzania elementu w procesie LIGA [8].

Metoda ta jest wysoce precyzyjna w tworzeniu płaszczyzn struktury, przy jednoczesnej dużej powtarzalności kształtów poszczególnych elementów. LIGA pozwala wytwarzać elementy o rozmiarach od $100\ \mu\text{m}$ do kilku milimetrów i poziomych sięgających pojedynczych mikronów. Tak precyzyjna technika jest dużo dokładniejsza od innych dotychczas stosowanych technologii. Dodatkową zaletą zastosowania synchrotronu jest możliwość uzyskania z jego pomocą pewnej rotacji w osiach X i Y dla trójwymiarowego usuwania materiału.

Budowanie kropek kwantowych. Kropki kwantowe [5] są kryształami zbudowanymi zaledwie z kilkuset atomów. W jednym ze sposobów wytwarzania kropek kwantowych wykorzystuje się reakcję chemiczną pomiędzy jonami metalu (np. kadmu) i cząsteczkami, które mogą oddawać jony selenu. W wyniku tej reakcji powstaje selenek kadmu.

Trudność tej metody polega na zapobieganiu zlepianiu się małych kryształków przy ich wzroście do żądanych rozmiarów. W celu odizolowania od siebie rosnących kryształków reakcja przeprowadzana jest w obecności czynnika powierzchniowo czynnego - cząsteczek związków organicznych pokrywających powierzchnię każdego z rosnących kryształków. Te cząsteczki nie tylko zapobiegają zrastaniu się kryształków, ale regulują szybkość ich wzrostu. Kształty kryształków mogą być w pewnym stopniu kontrolowane przez różne stężenia cząsteczek związków organicznych w roztworze. Uzyskuje się cząstki

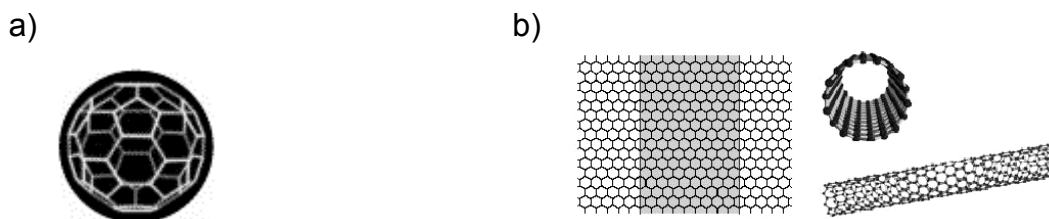
o różnych kształtach: kulki, pałeczki i bryłki z czterema ramionami. Otrzymywanie kropek kwantowych o jednorodnej strukturze i identycznych rozmiarach jest bardzo ważne, gdyż rozmiary kropek decydują o ich własnościach elektrycznych, magnetycznych i optycznych. Rozmiary cząstek ustala się dzięki zmianom czasu trwania reakcji oraz zastosowanie innych związków organicznych. Gdy nanocząstka jest niewielka (na poziomie wielkości pojedynczej cząsteczki związku organicznego), pokrycie jej powierzchni przez cząstki związków organicznych jest luźne, co umożliwia dalszy jej wzrost. W miarę wzrostu cząstki zacieśnia się pokrycie jej powierzchni.



Rys.8. Kolejne etapy tworzenia kropki kwantowej [5].

Istnieje pewna optymalna wielkość cząstki zapewniająca najgęstsze ułożenie cząsteczek związków organicznych pokrywających powierzchnię, co gwarantuje stabilizację powierzchni nanokryształków. Takie nanocząstki selenku kadmu to jeden z pierwszych komercyjnych produktów nanonauki. Metody te jednak nie nadają się do budowy układów scalonych, bo nie można za ich pomocą tworzyć z góry zaprojektowanych wzorów o skomplikowanej sieci połączeń.

Metody wytwarzania nanorurek [1, 2]. Atomy węgla występującej pojedynczo w wysokiej temperaturze rekombinują, tworząc sadzę, „bezkształtne zlepki”, ale również przypominające kształtem kule, czyli fullereny, lub cylindryczne kapsuły, czyli nanorurki (jako pierwszy zobaczył je Sumio lijima [1]).



Rys.9. Przykłady struktur a) fulleren, b) nanorurka [1, 2].

Obecnie stosowane są trzy podstawowe procesy wytwarzania nanorurek:

Metoda łukowa [1, 2] – wykorzystuje zjawisko wyładowania łukowego występującego pomiędzy dwoma prętami grafitowymi zbliżonymi do siebie na odległość kilku milimetrów i zasilanymi prądem o natężeniu około 100 A. Wyładowania łukowe powodują, że węgiel odparuje w postaci gorącej plazmy. Jego część skondensuje następnie w postaci nanorurek. Wydajność tego procesu sięga do 30%, a wysoka temperatura i metaliczny katalizator dodany do prętów sprawia, iż powstają rurki jedno- i wielowarstwowe bez defektów lub z bardzo małą ich liczbą. Rurki te są dość krótkie (50 μm lub mniej), a ich rozmiary i orientacja są przypadkowe.

CVD (chemical vapor deposition) [1, 2] – jest metodą wykorzystującą osadzanie nanorurek z par związków chemicznych. Podłoże należy ogrzać do temperatury około 600°C, a następnie powoli wpuścić gaz bogaty w węgiel, na przykład metan. Gaz ulega rozkładowi uwalniając atomy węgla, które mogą rekombinować w postaci nanorurek. Opracowany niedawno porowaty katalizator sprawia, że niemal cały węgiel wydzielany z gazu tworzy nanorurki. Nanosząc katalizator na podłoże zgodnie z ustalonym wzorem, uzyskano kontrolę nad miejscem wzrostu nanorurek. Podniesiono tym wydajność procesu do prawie 100%. Technologię CVD najłatwiej spośród wymienionych metod zastosować w produkcji na skalę przemysłową. Wydaje się, że pozwoli ona wytwarzać nanorurki o dużej długości, niezbędne do otrzymania włókien przeznaczonych do materiałów kompozytowych. Zasadniczą wadą jest to, że otrzymywane rurki są wielowarstwowe z licznymi defektami. W rezultacie ich wytrzymałość na rozciąganie jest dziesięciokrotnie mniejsza niż w przypadku rurek wytwarzanych metodą wyładowań łukowych.

Metoda laserowa [1, 2]. W tym przypadku gorący gaz atomów węgla, z którego tworzą się nanorurki, powstaje dzięki impulsom światła z lasera, a nie wyładowaniu elektrycznemu. Używając różnych katalizatorów można określić warunki, w których powstaje duża liczba nanorurek jednowarstwowych. W metodzie laserowej do 70% węgla może być przetworzone na nanorurki, które są przede wszystkim jednowarstwowe, a średnicę ich można kontrolować za pomocą temperatury. Niestety metoda ta wymaga zastosowania potężnych i bardzo drogich laserów.

3. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

Struktury w skali mikro i nano znajdują coraz więcej zastosowań we współczesnej technice: są one wykorzystywane przede wszystkim w budowie elektronicznych układów scalonych, ale nie tylko. W ostatnich latach wzrasta

także zainteresowanie wykorzystaniem mikro i nanostruktur w medycynie, gdzie powstają mikrostrukturalne układy do analiz genetycznych, rozdziału materiałów (np fragmentów cząsteczek DNA), wykrywania narkotyków. Mikrostruktury w postaci elektromechanicznych mikrosystemów krzemowych MEMS i NEMS (czujniki, mikroaktuatory, złożone mikromechanizmy) coraz częściej można spotkać w urządzeniach multimedialnych, pomiarowych, optycznych (mikrofonika), telekomunikacyjnych i mikrorobotyce.

Kropki kwantowe znalazły zastosowanie w biologii jako znaczniki białek i kwasów nukleinowych w strukturach tkankowych. Nanorurki w warunkach laboratoryjnych wykorzystano już do budowy nowej generacji wyświetlaczy zużywającej mniejsze ilości energii oraz do budowy nano-łączników i nano-przewodów w mikrostrukturach. W przyszłości, gdy opracowane zostaną technologie produkcji „długich” nanorurek możliwe będzie wytwarzanie materiałów kompozytowych z ich wykorzystaniem, cechujących się niespotykanymi dotychczas właściwościami elektrycznymi i mechanicznymi.

4. WNIOSKI

Z przedstawionych w artykule metod wytwarzania mikrosystemów największym uznaniem w przemyśle cieszy się fotolitografia z różnymi wariantami naświetlania (promieniowanie widzialne, ultrafiolet, promieniowanie rentgenowskie, wiązki elektronów). Trwają ciągle próby z przechodzeniem do coraz mniejszych rozmiarów wytwarzanych elementów – w skali przemysłowej osiągnięto poziom 0,1 μm , w laboratoriach rozmiary rzędu kilkunastu nm. Inne techniki wytwarzania mikro i nanostruktur – tworzenie kropek kwantowych i nanorurek są jeszcze ciągle na etapie badań laboratoryjnych lecz wydaje się, że te struktury znajdują szerokie zastosowania na rynku w postaci nowoczesnych wyświetlaczy, super wytrzymałych materiałów czy też prawie niemożliwe do usunięcia mikroznaczników.

LITERATURA

1. Collins P.G., Avouris P.: *Nanorurki w elektronice*, Świat Nauki, 2001, nr. 2.
2. Mirsky S.: *Frapujące rurki*, Świat Nauki, 2000, nr. 8.
3. Setlak M.: *Kwantowe bity – elektronika molekularna*, PC Kurier, 2000, nr. 12.
4. Stix G.: *Małe jest wielkie*, Świat Nauki, 2001, nr. 11

5. Whitesides G.M., Love J.Ch.: *Sztuka budowania bardzo małych struktur*, Świat Nauki, 2001, nr. 11.
6. Wiak S, Smółka K.: *Mikrosilniki krzemowe –technologie i konstrukcje*, EPPE, Wiśła 2000.
7. Wiak S.: *Mikrosystemy, czujniki mikromechaniczne*. Wykłady
8. www.dbanks.demon.co.uk (*Basic techniques*, LIGA)
9. www.gscn.org
10. www.khn.multinet.pl/news
11. encyklopedia.pwn.pl (*Nanotechnologia, Litografia*)
12. www.srebrnyglob.pl A. Cebula "Wiedza"
13. wtm.ite.pwr.wroc.pl/~adrzazga/trawienie/traw-plazm.htm
14. forumakad.pl/archiwum/2002/01/artykuly/17-bn-niebieski_powod_do_dumy.html
15. www.wemif.pwr.wroc.pl/katedry/zpp.

Rękopis dostarczono, dnia 21.10.2002 r.

Opiniował: Marian Łukaniszyn, Sławomir Wiak

MICROSTRUCTURES AND MICROSYSTEMS – – NEW METHODS OF PRODUCTION

Renata SULIMA¹⁾

ABSTRACT *Miniaturisation of electronic devices: sensors, actuators etc occurs usually by using a suitable technology e.g.: photolithography, LIGA, chemical and plasma treatment of semiconductors.*

Photolithography is a specific variant of photography. This process consists of two stages: performing a mask (fig.2a) and using the mask to produce duplicates (fig.2b). The mask is made of metal (chrome) spread on a glass or quartz wafer. In the next stage the mask is irradiated by ultraviolet rays (X-rays or an electron beam) (fig. 2c,d). The places when rays fall are selectively removed from the wafer by dry or wet etching.

The other method is the soft photolithography which uses the soft polymer PDMS to carry out "stamping" (fig.3), this matrix can be them used for various purposes among others for: microcontact printing (fig.4) and capillary forming (fig.5).

The next stage is lithography with wet blade (fig.6). It is a method using the microscope of atom forces. On this blade (it is

¹⁾ M.Sc.Eng., Electrotechnical Institute, Small Electrical Machines Department,
04-703 Warszawa, ul. Pożaryskiego 28, tel. 0 22 8122483, e-mail: r.sulima @iel.waw.pl

like a pyramid) organic particle called thiols are placed, which react to area of gold and make a self-assembled monolayer. Using the microscope of atom force it is possible to draw a very thin line which can be some atoms thick.

The next method LIGA uses the synchrotron (circular accelerator of charged particles). The X-rays from a synchrotron source fall through a special mask onto a thick photoresist layer which covers a conductive substrate (fig.7a,b). The pattern formed is then electroplated with metal (fig.7c,d). The metal structures produced can be the final product, however it is common to produce a metal mould (fig.7e). This mould can then be filled with a suitable material, such as plastic, to produce the finished product made of that material (fig.7f). This is a high precision method but it is very expensive.

The next group of technology are methods which produce nanotubes and quantum dots.

Quantum dots are crystals made of several hundred atoms. One of the methods which produces these structures is the chemical reaction between metallic ions (cadmium) and selenium ions, which gives cadmium selenide as a result (fig.8).

Nanotubes are structures made of carbon atoms (fig.9b) and can be produced in three stage:

- the electric arc method –uses graphite electrodes and electric arc phenomena,
- the CVD method –uses chemical reaction,
- the laser method uses laser rays.