



Nanotehnologije

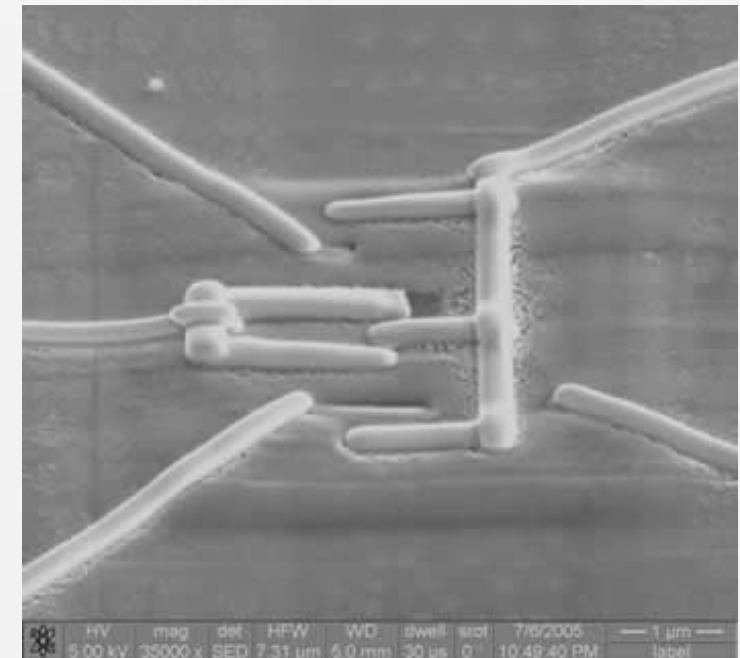
Tehnike nano obrade - SPL

Doc.dr Pal Terek
Prof.dr Branko Škorić

Potrebe za nano obradnim procesima (nanoproizvodnjom)

Nano obradni procesi su veoma važni za novorazvijene nanotehnologije:

- Izrada (sinteza) nanomaterijala
- Modifikacija površina
- Izrada nanostrukture za:
 - NEMS/MEMS
 - Elektroniku
 - Izrada nano struktura i nano šablona
 - Nano elektronska kola
 - Mikrofluidni čipovi
 - Hemiju
 - Nanouređaji za ispitivanje hemijskih procesa
 - Biomedicinu
 - bio-nano-elektro mehanički sistemi (BIO NEMS)
 - Tretman površina implantata i biouređaja

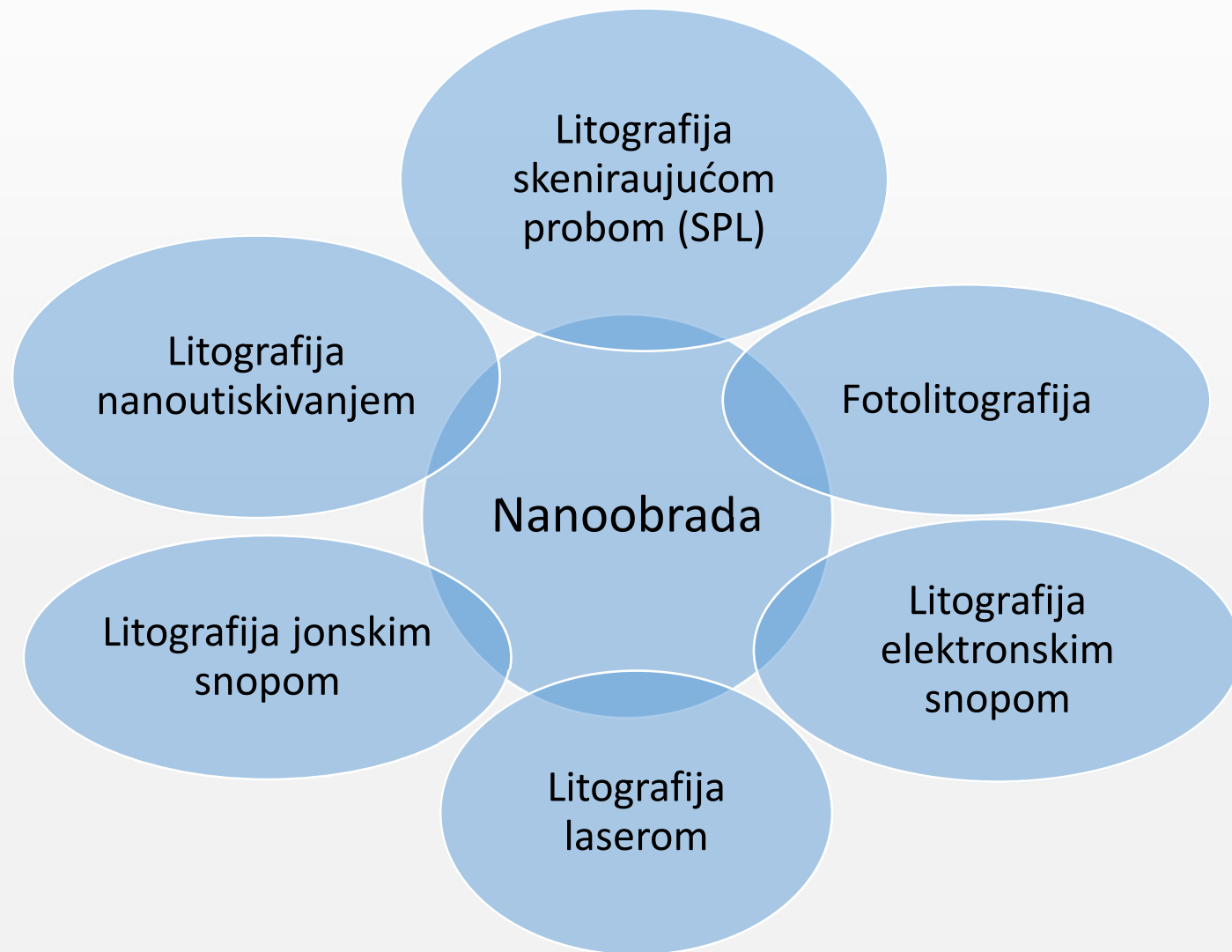


Materijali koji se najčešće obrađuju

Materijali koji se obrađuju tehnologijama nanoobrade

- Materijali na bazi silicijuma
 - Monokristalni Si
 - Polikristalni Si
 - SiO₂
 - Silicijum nitrid
- Materijali na bazi germanijuma (Ge)
- Ugljenični materijali
 - Dijamant
 - Grafen
 - Polimeri
- Metali
 - III-V grupa hemijskih elemenata
- Piezoelektrične keramike
- Proteini

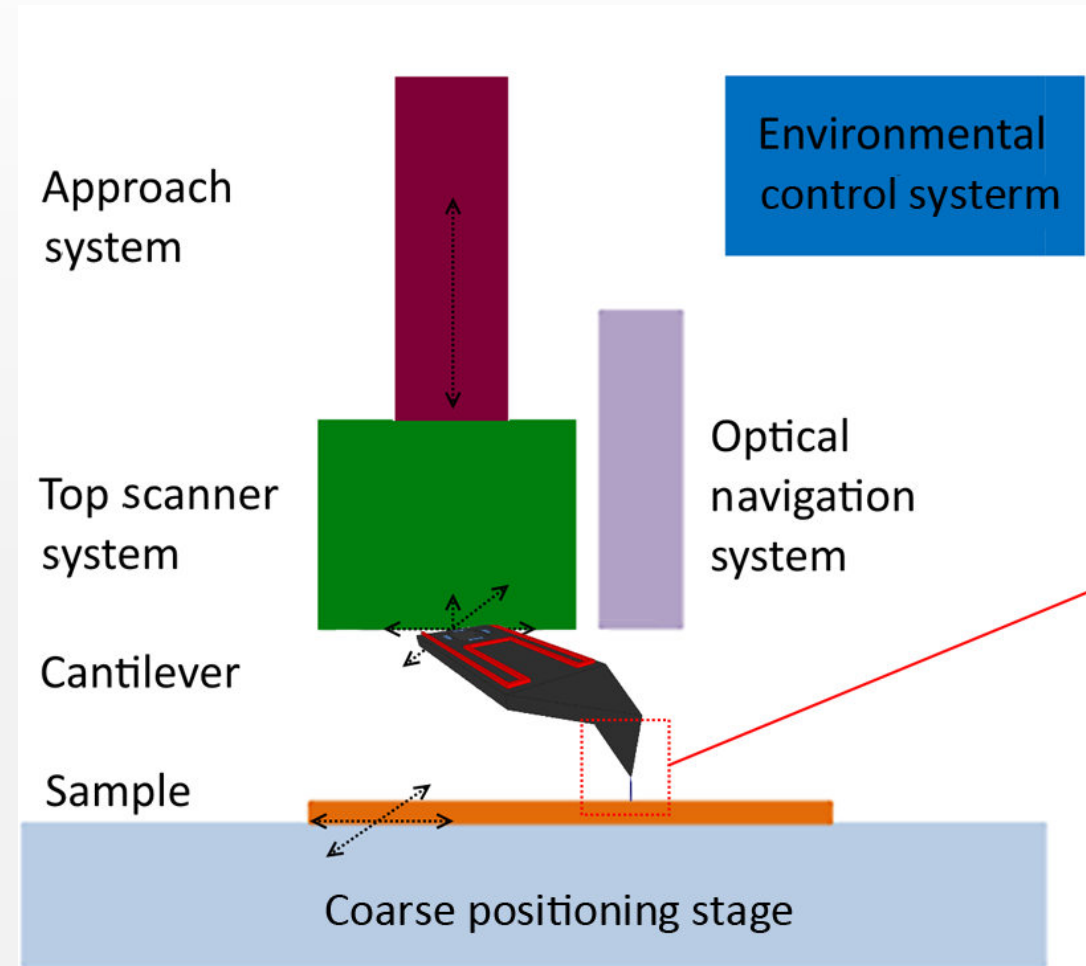
Tehnike nanoobrade



SPL tehnika nanoobrade

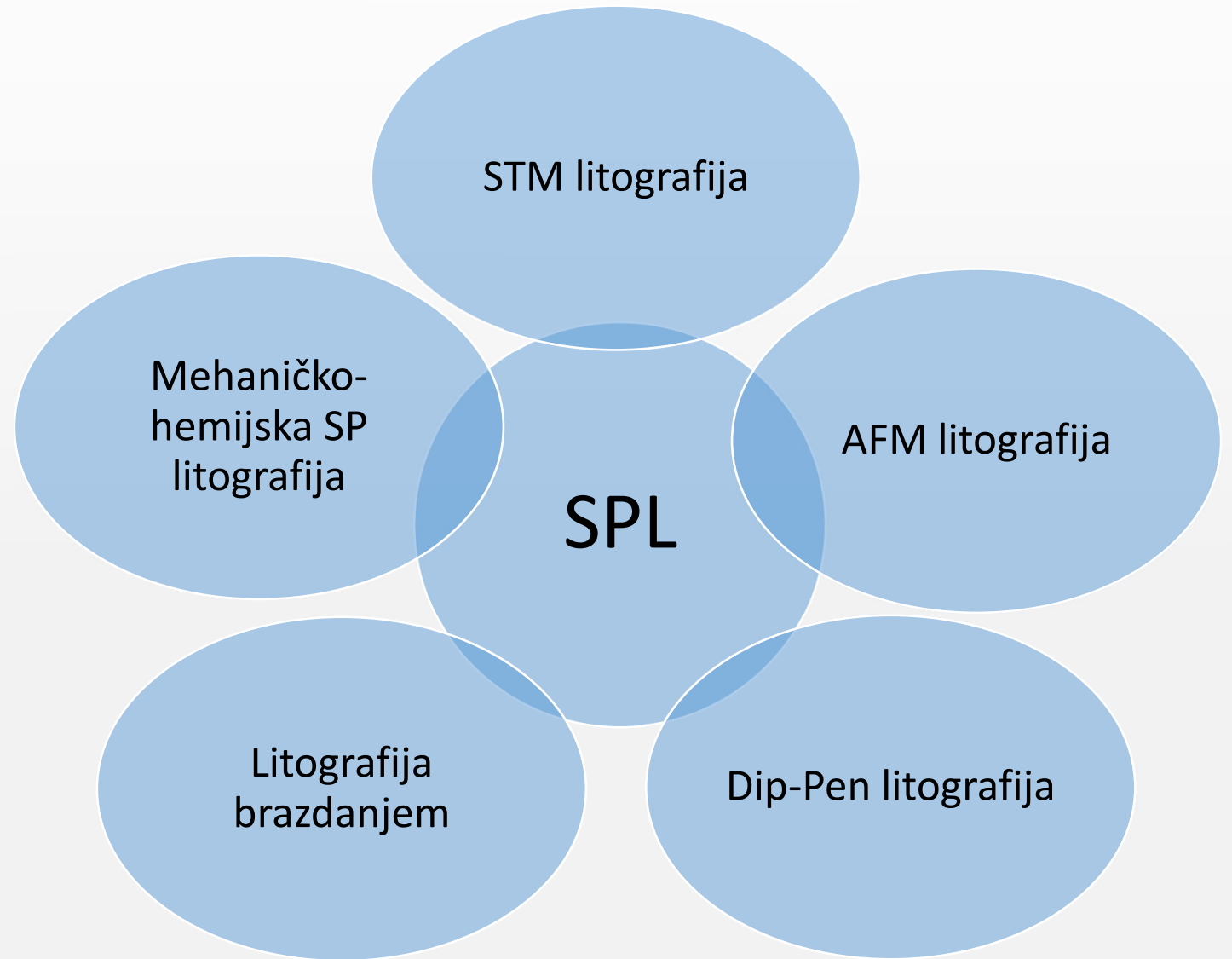
SPM

- Zasniva se na interakciji sonde i uzorka
- Vazduh, vakuum ili tečnost
- Rezolucija: jedan atom, nekoliko angstroma
- Prednosti:
 - Laka upotreba
 - Relativno niska cena
 - Širok spektar materijala
 - Visoka osetljivost i mogućnost izbora određene lokacije
- Nedostaci:
 - Serijska obrada (eng. serial patterning)
 - Slabija kontrola i mogućnost upotrebe u višeserijskoj proizvodnji



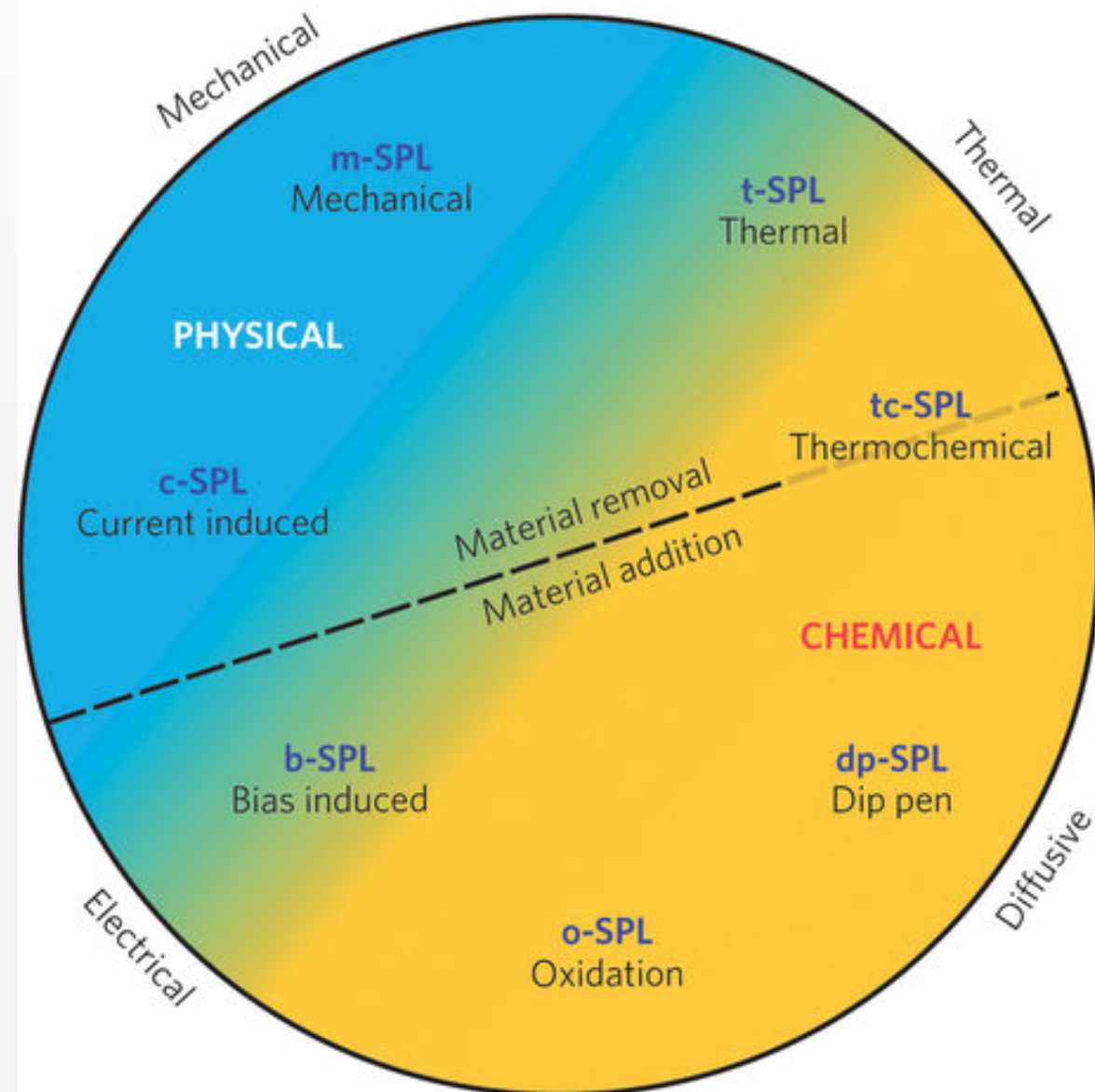
SPL tehnike nanoobrade

SPL-scanning probe lithography
Litografija skenirajućom sondom



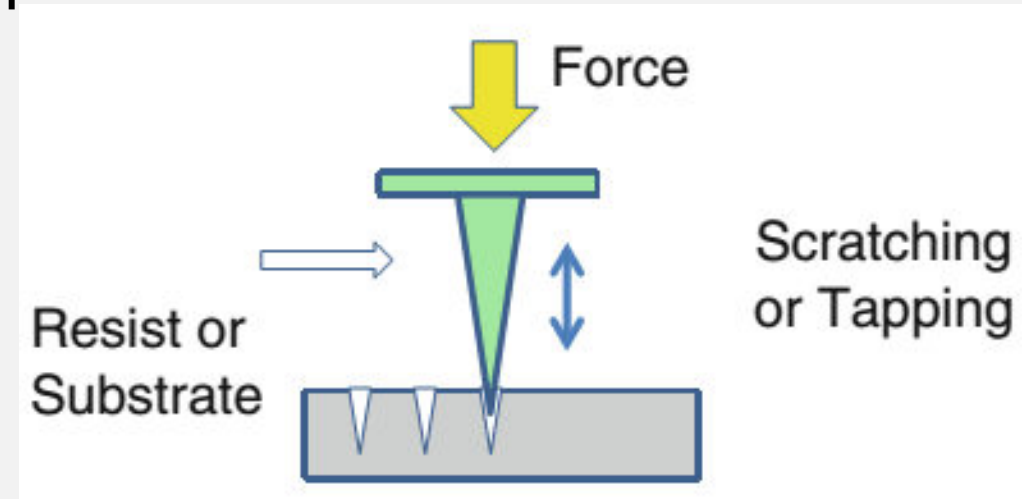
SPL tehnike nanoobrade

- Podela prema glavnom mehanizmu:
 - Toplotna
 - Lokalno zagrevanje
 - Električna
 - Izlaganje fotoosetljivih materijala desjtvu elektrona
 - Poljem pojačana oksidacija (eng. Field Enhanced Oxidation)
 - Mehanička
 - Zaparavanje
 - Nanoutiskivanje
 - Difuzivna
- Metode mogu biti skidanja ili dodavanja materijala
- Nanostrukture se često rade kombinovanim tehnikama obrade



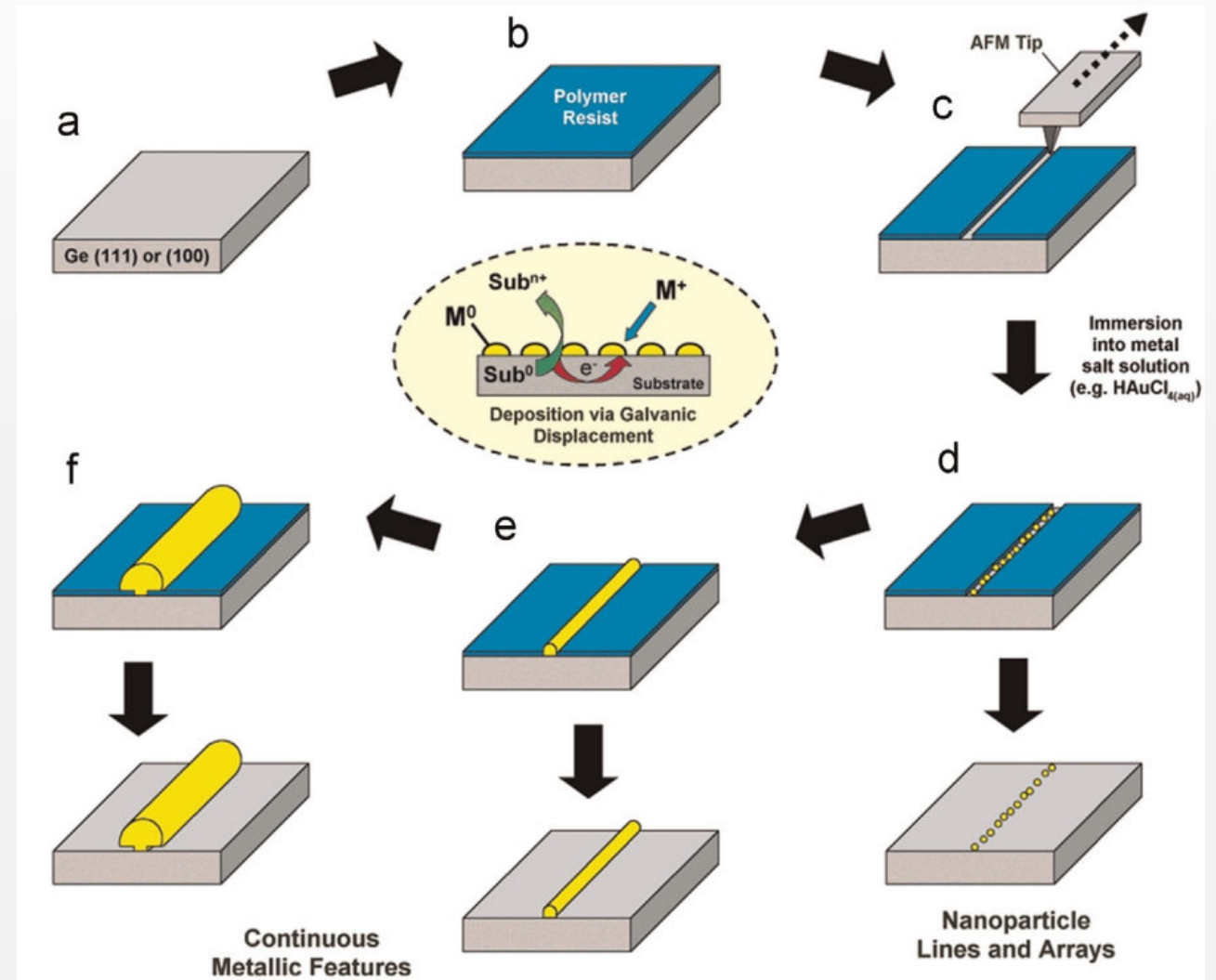
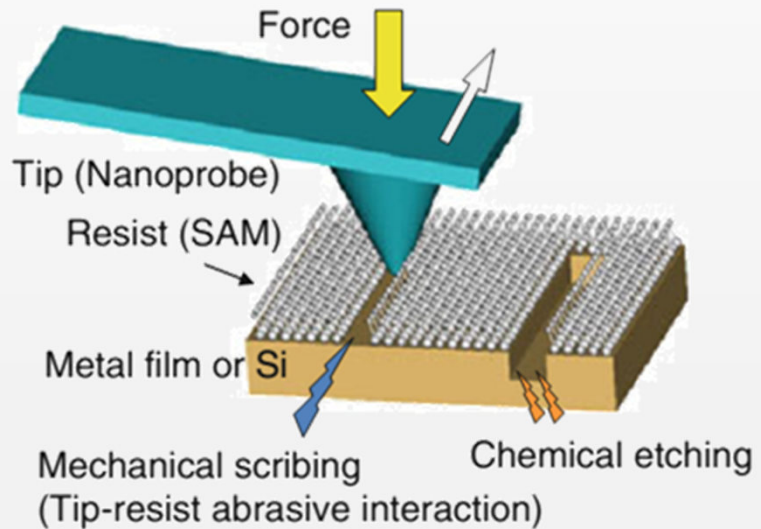
Mehanička SPL m-SPL

- Nanomehanička obrada
- Tehnika mikro/nano rezanja površine materija sa tvrdim SPM sondama
- Mehaničko zagrebavanje površine sa SPM tvrdim sondama
- Uglavnom se koristi kontaktni ili tapkajući mod
- Sila i dubina rezanja zavise od krutosti sonde i mogu se varirati
- Geometrija žljeba zavisi od geometrije sonde
- Sonda se može voditi po određenoj putanji
- Problem je nastanak pucni na ivicama
- *Eng. Plowing lithography*



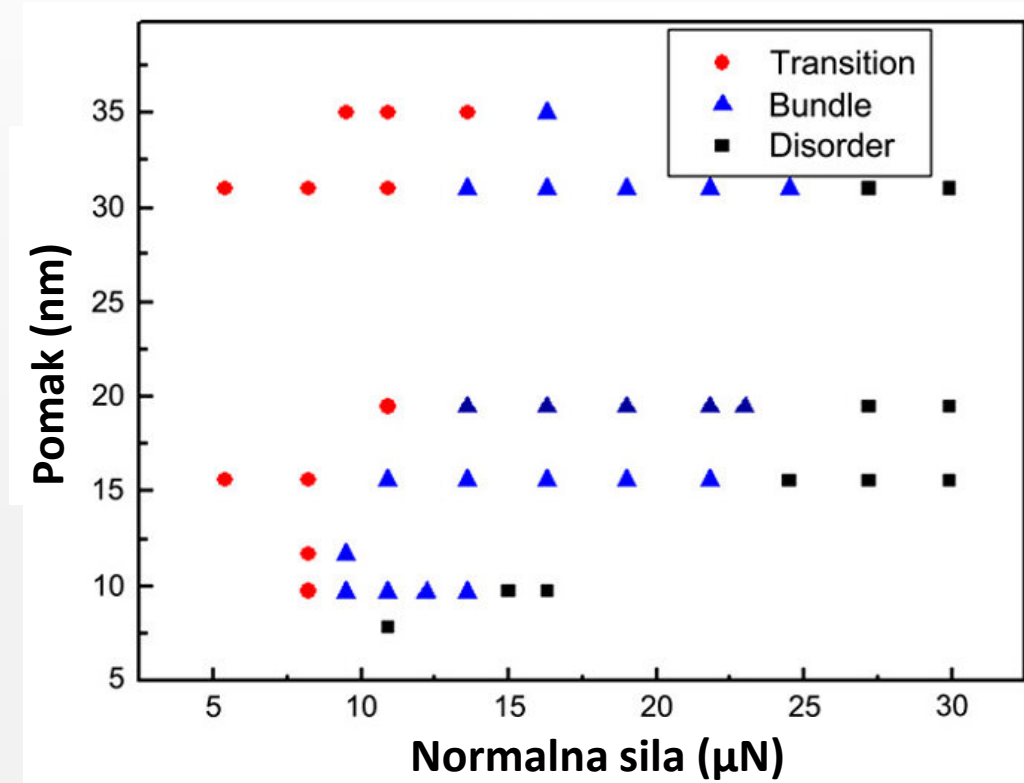
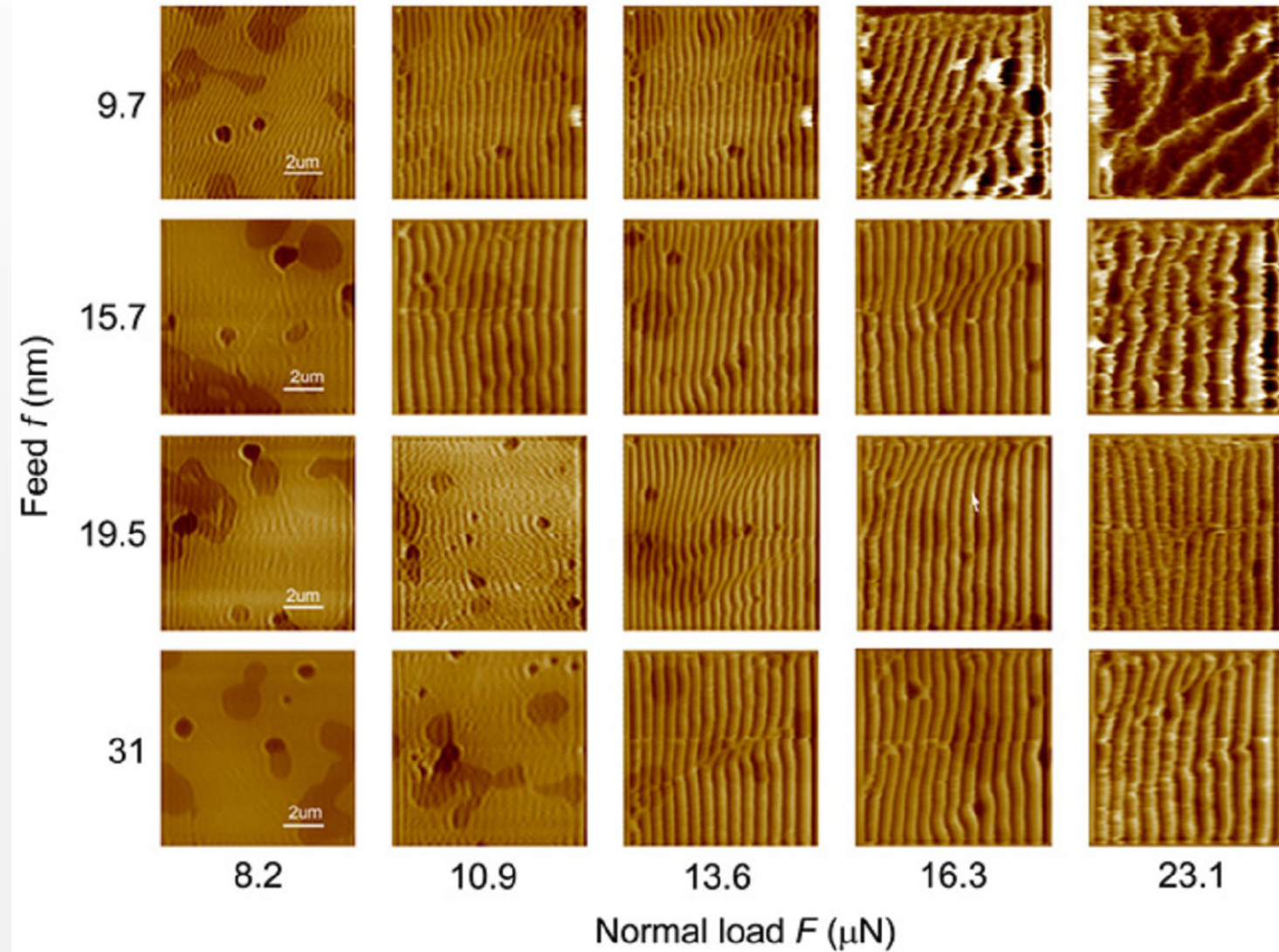
Mehanička SPL m-SPL

- Kombinacija m-SPL i hemijskog nagrizanja podloge
- *Eng. Mechano-chemical probe lithography (MC-SPL)*



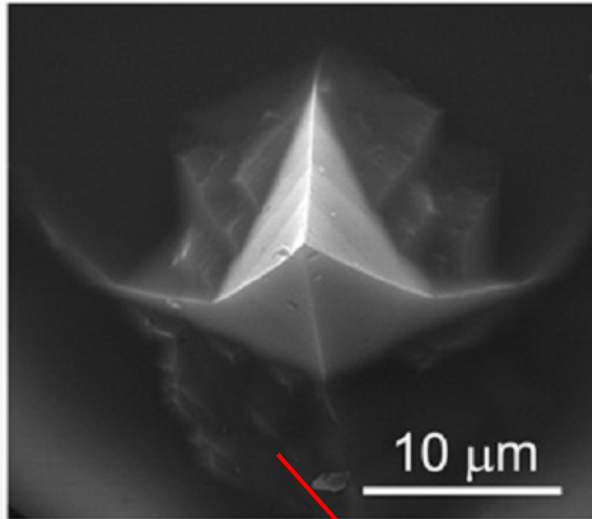
Mehanička SPL m-SPL

Polikarbonat

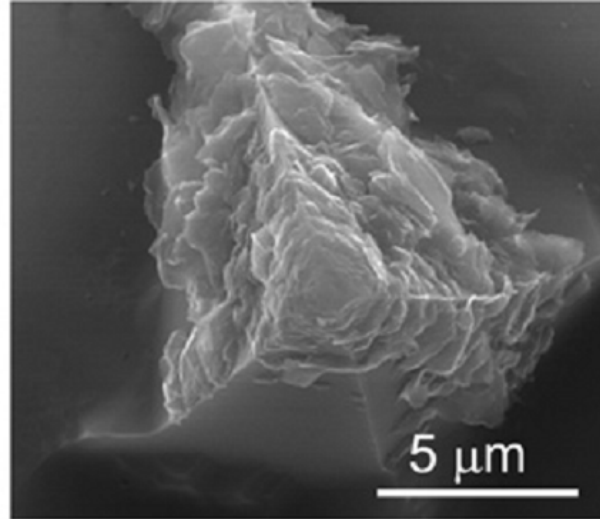


Mehanička SPL m-SPL

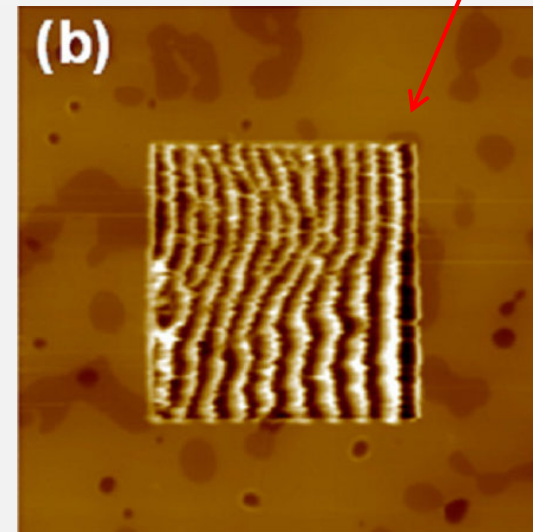
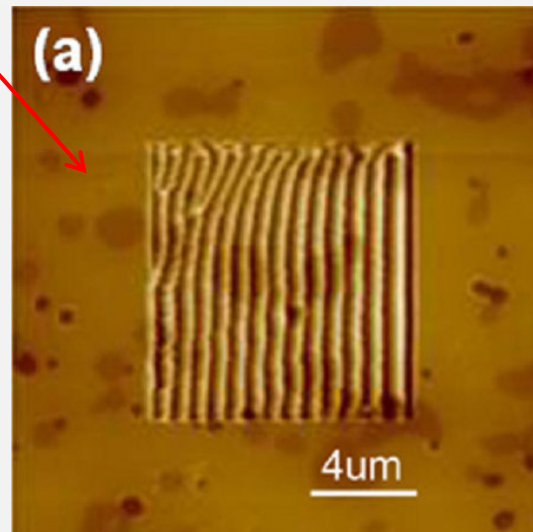
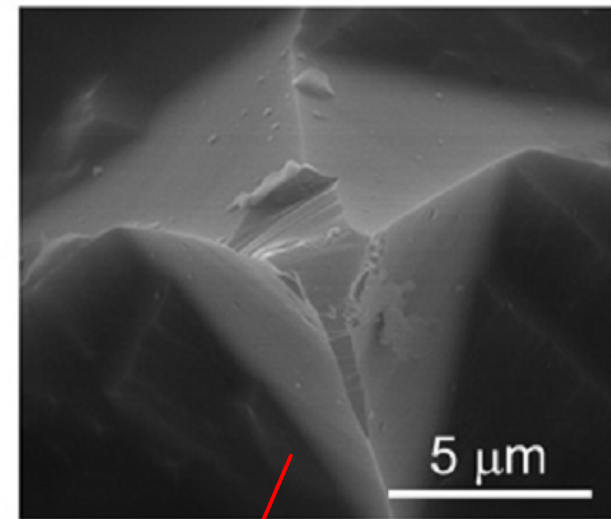
Nova sonda



Adhezija PC na sondu

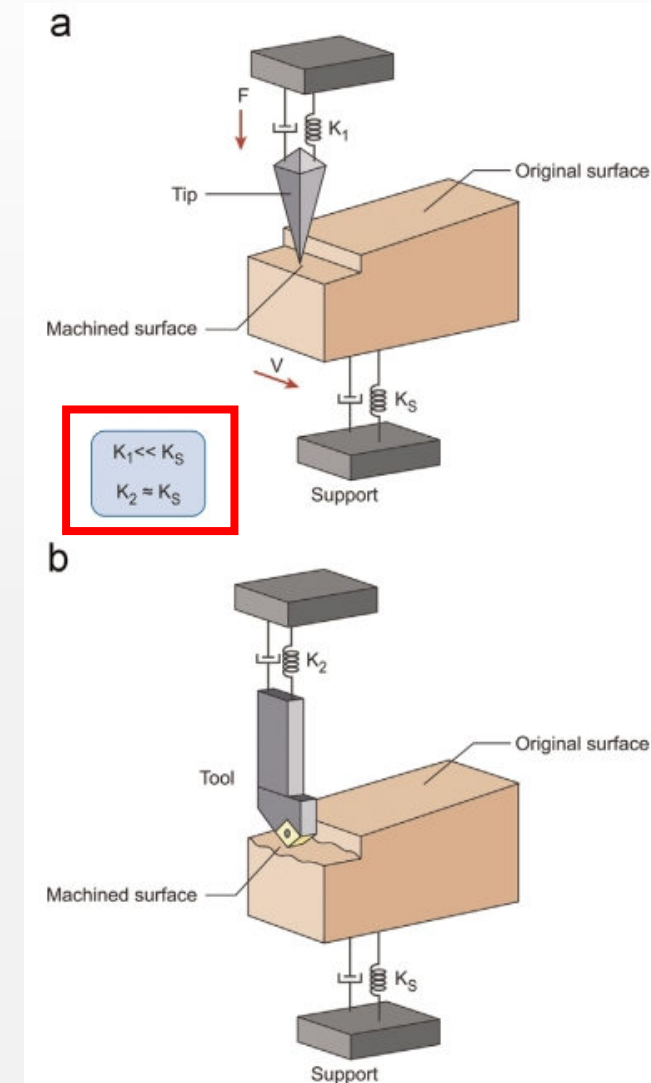


Neupotrebljiva sonda



Mehanička SPL m-SPL

- Za razliku od konvencionalnih obrada kod nanomehaničke obrade je za izradu žljeba određene dubine mora se znati sila za taj materijal koja je potrebna da se postigne ta dubina
- Za svaki materijal se mora utvrditi i zavisnost sile i dubine se mora definisati određenim eksperimentalnim ispitivanjem ili matematičkim modelovanjem što nije jednostavno



Mehanička SPL m-SPL

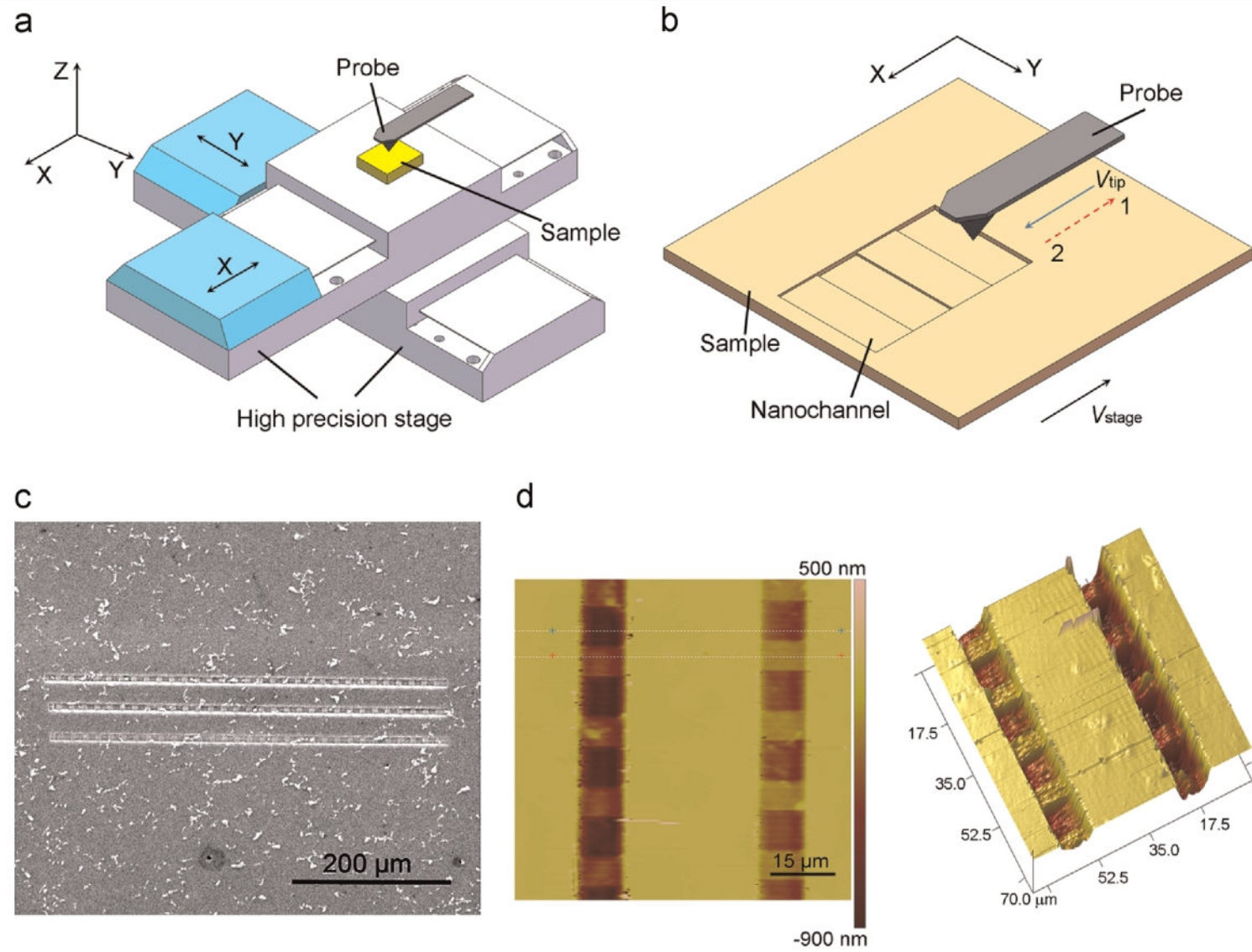
Procesi se mogu podeliti na procese za izradu:

- 1D i 2D oblika - nano tačka i nanolinija << tehnike utiskivanja
- 2D oblika - nano i mikro žljebova (linija veće širine) << zaparavanje sa konstatnom silom
(Izrada linija jedne pored druge)
- 3D struktura
- Nagnutih struktura

Mehanička SPL m-SPL

Izrada 2D elemenata, žljebova

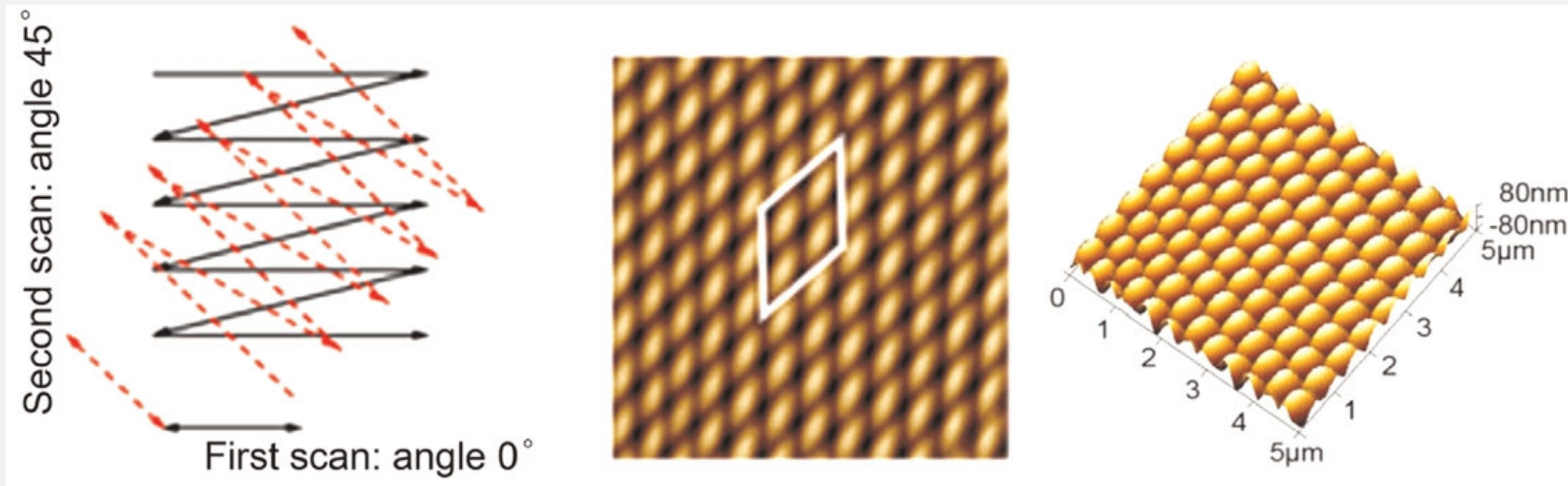
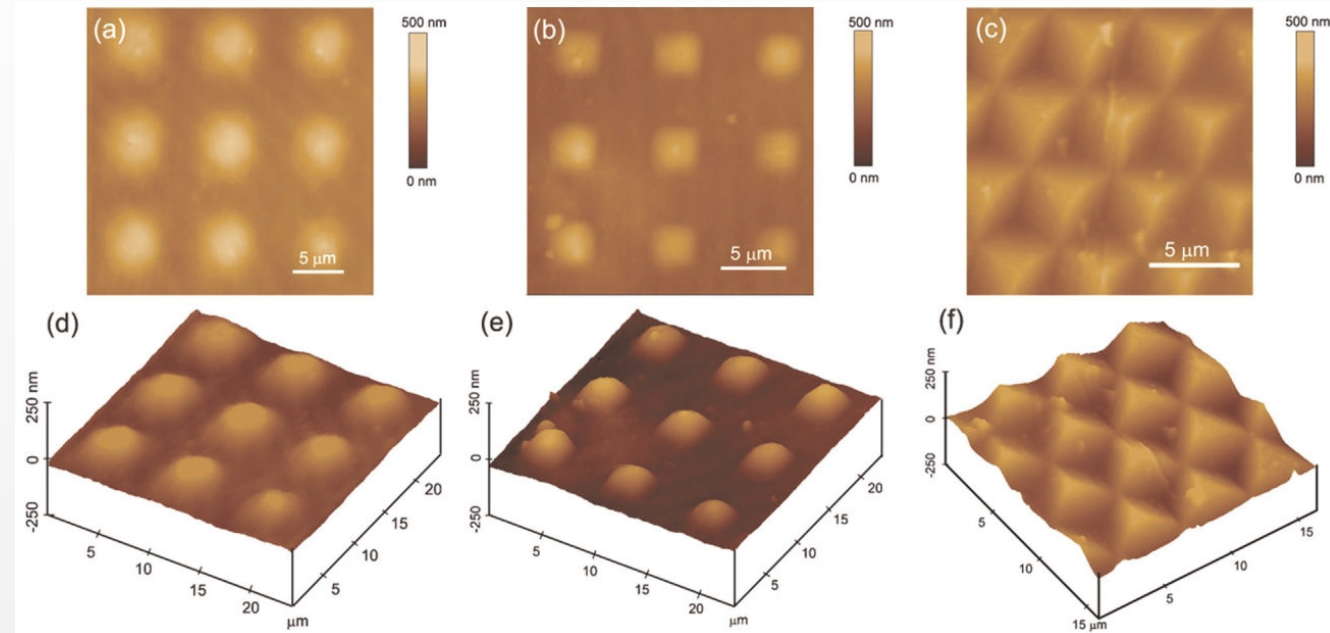
- Problem su veličine elemenata koje se izrađuju kada su preko $100\mu\text{m}$
- Neophodna primena stolova za pozicioniranje $100\text{mm}\times 100\text{mm}$
- Sila se kontroliše sa AFMOM



Mehanička SPL m-SPL

Izrada 3D elemenata, žljebova, džepova

- Izrada 3D elemenata je još uvek izazovna
- Dve metode izrade:
 - Obrada sloja po sloj (konstantna sila)
 - Prava 3D obrada (sa varijabilnom silom)
- Problem uklanjanje nanostrugotine i pucni sa obrađenih elemenata

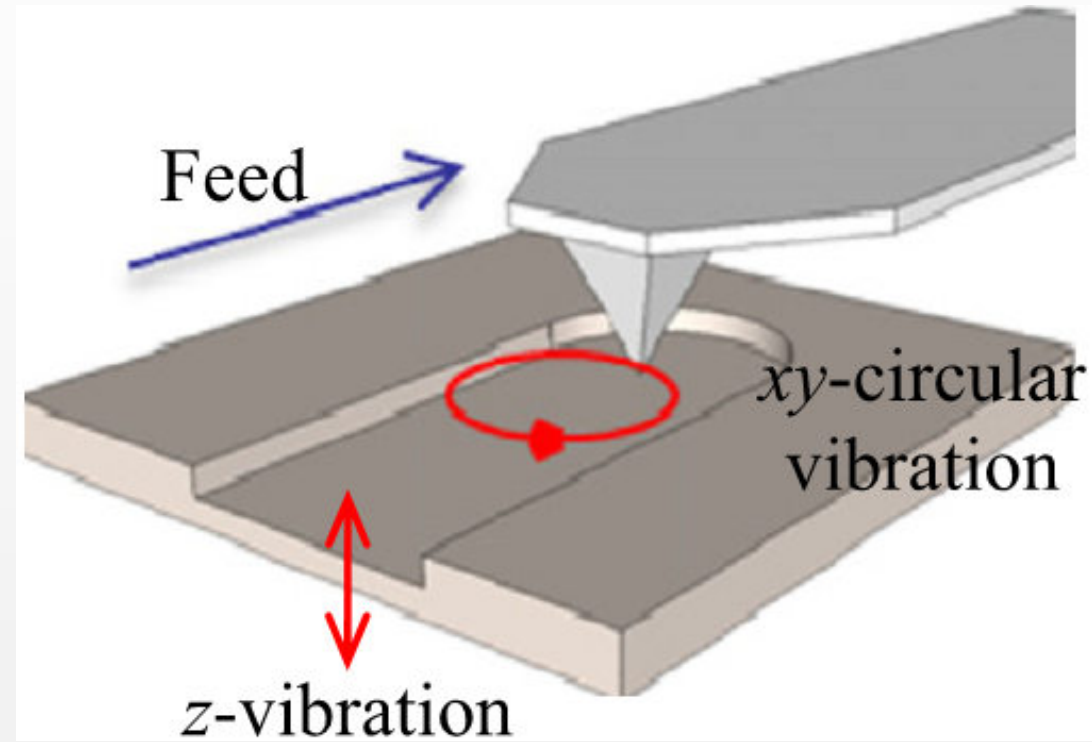


Mehanička SPL m-SPL

- Ograničenje direktne mehaničke SPL je brzina obrade i mogućnosti
- Zahtevaju velike sile i veoma krute sonde (konzole) da bi se proces obavljao
- Nastaje veliko trenje i veliko habanje sonde što skraćuje vek trejanja alata u nanobradi. Silicijumske sonde se jako habaju – koriste se dijamantske i sa DLC
- U nekim slučajevima je teško za kontrolisanje jer velike sile ograničavaju i moguće brzine rezanja
- Potrebna je precizna kontrola dimenzija „alata“ (trenutne obrade) elementa jer je klasičnim m-STL dimenzije moguće kontrolisati oblikom sonde što nije dovoljno
- **Novi proces obrade sa vibrirajućom sondom (tapkajući mod) i obradkom** je modifikovani proces klasične mehaničke SPL
- Vibraciona mehanička SPL obrada donosi niz prednosti u odnosu na konvencionalnu

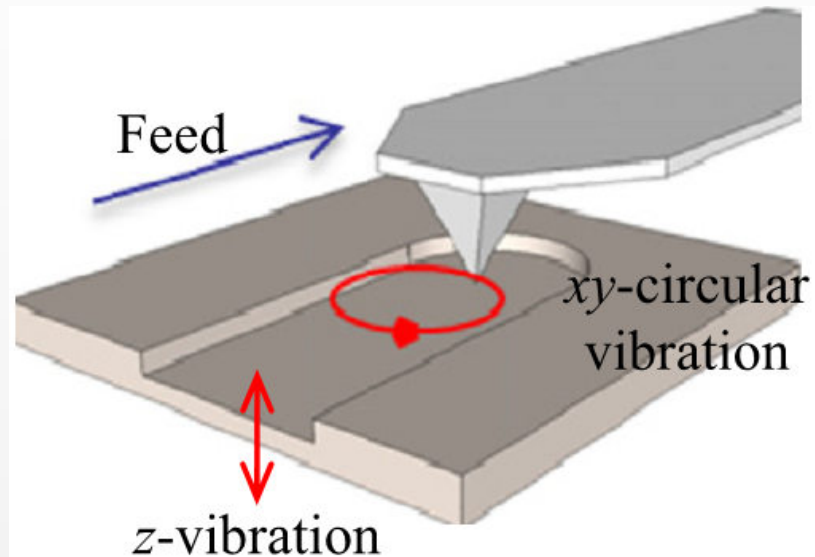
Vibraciona m-SPL

- Z vibracija sonde (2MHz) i X, Y vibracija obradka (10 kHz)
- Upravljivost dubine rezanja, brzine obrade uz nisko trenje
- X-Y kretanje kao kretanje obrtnih višesečnih alata formira kretanje
- Veoma kvalitetna izrada elemenata (žljebova)

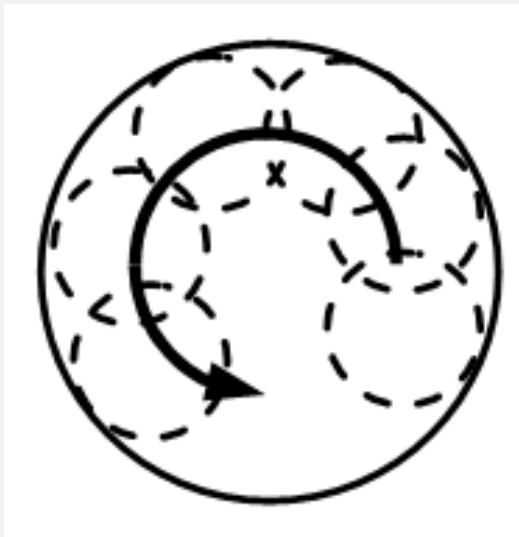


Vibraciona m-SPL

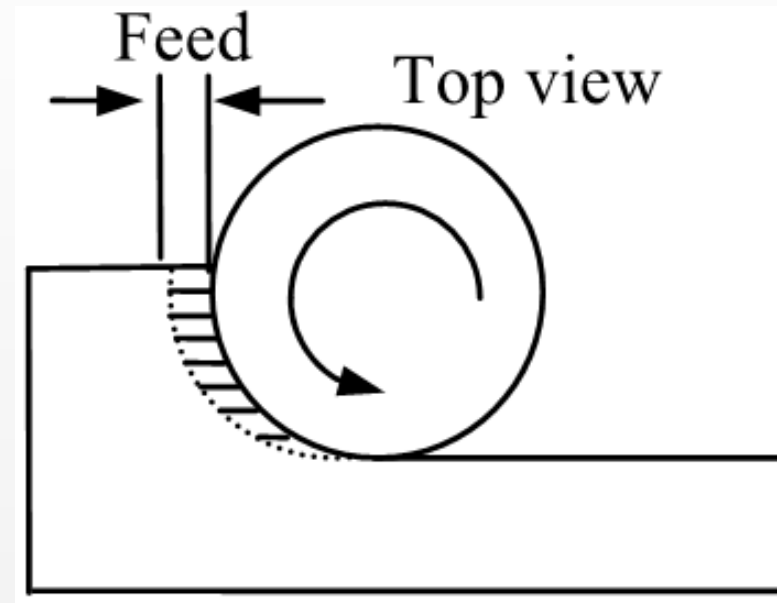
Šema litografije vibracijom



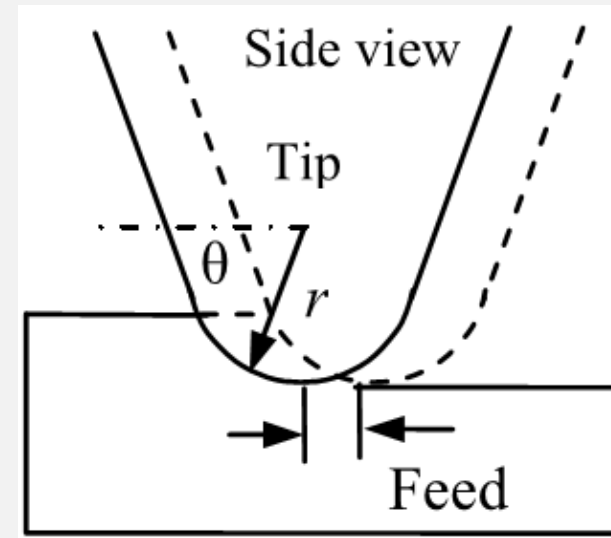
Virtuelni alat – dobija se vibracijom u XY ravni



Pogled odozgo na interakciju virtuelnog alata i uzorka



Pogled sa strane na interakciju virtuelnog alata i uzorka

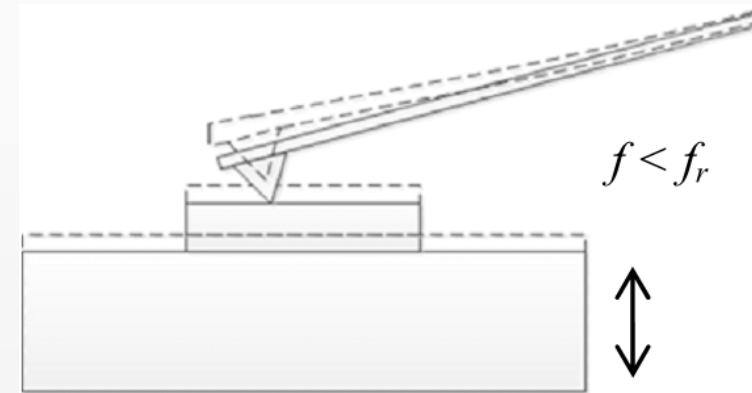


Vibraciona m-SPL

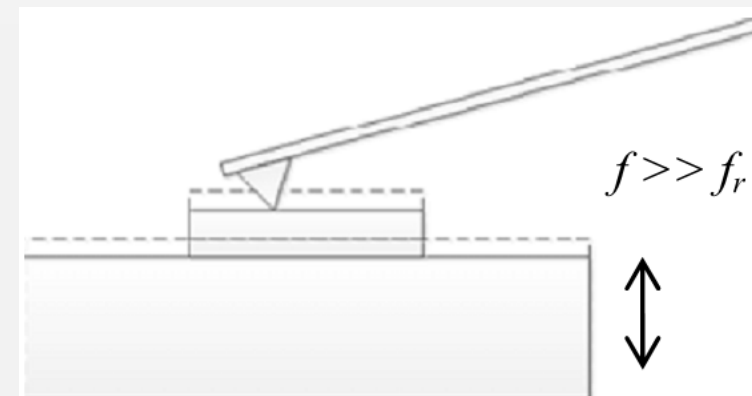
Princip obrade rezanjem

- Kada obradak vibrira frekvencijom f koja je ispod rezonantne frekv. sonde f_r , sonda će pratiti vibraciju obratka
- Kada je vibracija obratka znatno veća nego rezonantna frekvencija sonde sonda neće pratiti obradak već će se zakucavati u nju i vršiće obradu
- Lateralne vibracije su unesene kako bi se tačno kontrolisala dimenzija obrade koja se vrši (dimenzija virtuelnog alata)

Niska frekvencija oscilacije uzorka



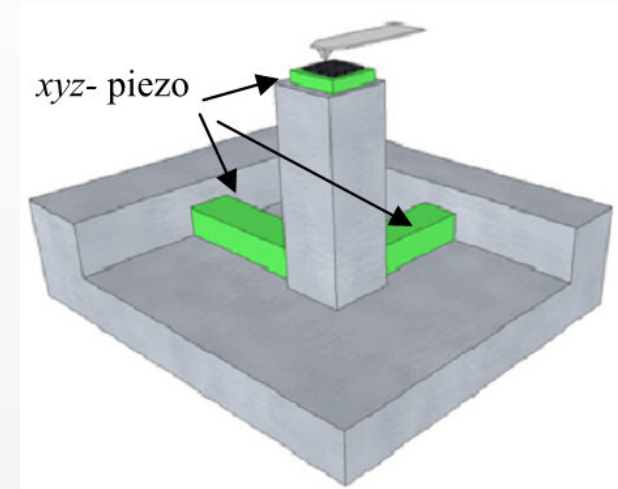
Visoka frekvencija oscilacije uzroka



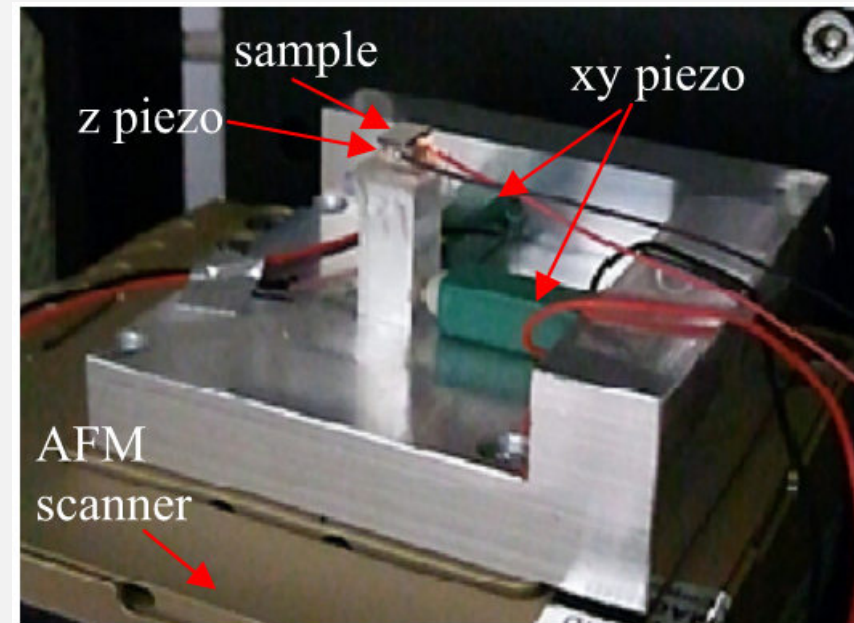
Vibraciona m-SPL

- Lateralna pomerenja (X-Y) se daju piezoelementima, nanopozicionerom
- Vibracioni signal sa sinusoidnim karakterom daje cirkularno kretanje obradka
- Mogućnost podešavanja radijusa
- Znatno bolji kvalitet obrade od konvencionalnih obrada, ujednačenost

Šema uređaja za nanopozicioniranje



Slika uređaja za 3D pozicioniranje

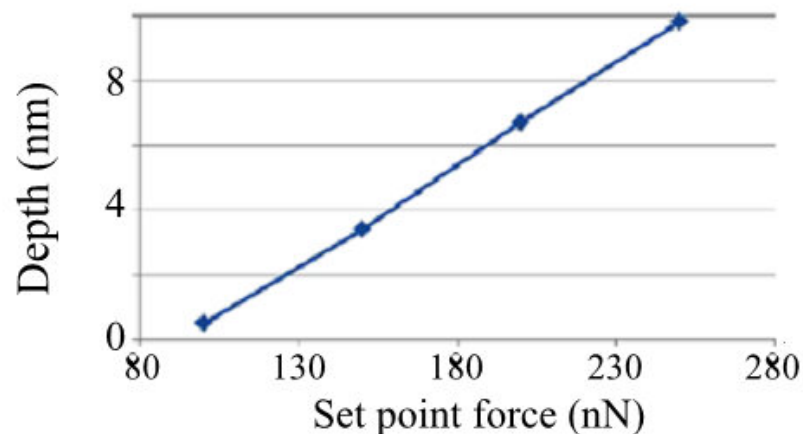
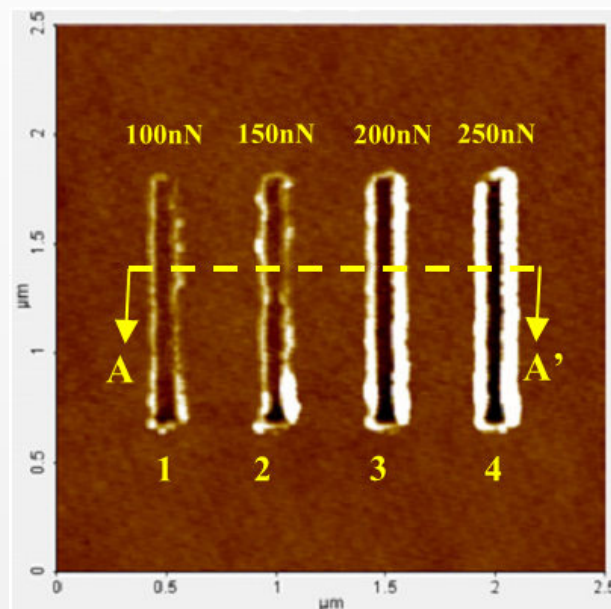


Vibraciona m-SPL

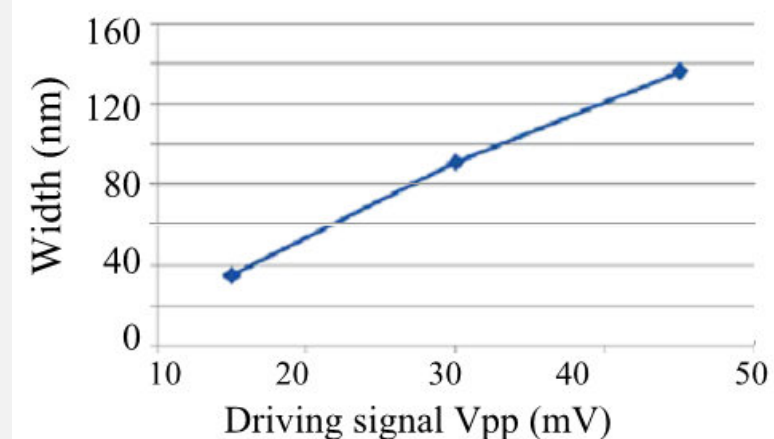
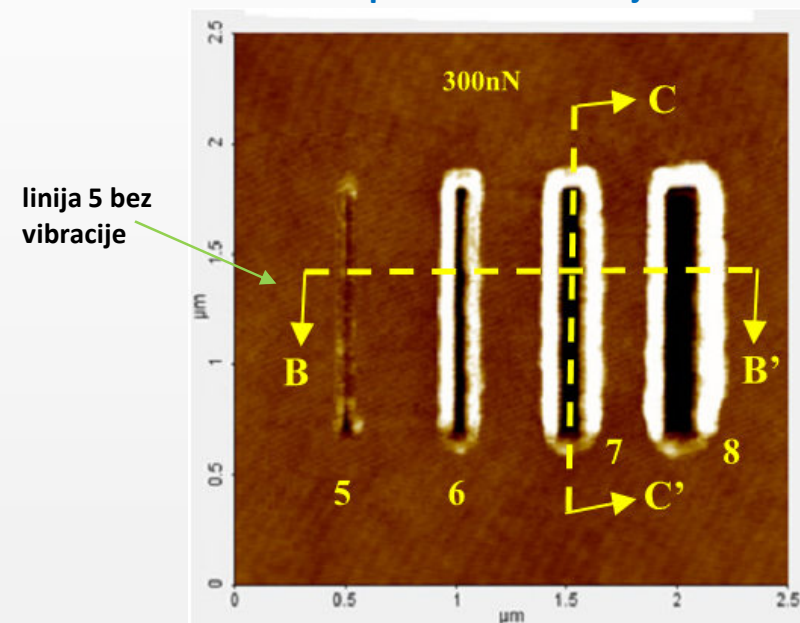
Uticaj XY vibracije na rezultate litografije

- Obrada PMMA materijala
- Za manje normalne sile se sa vibracionom metodom mogu dobiti žljebovi koji su širi nego kada se ne primenjuju vibracije

Veza sile i dubine



Veza amplitude oscilovanja i širine

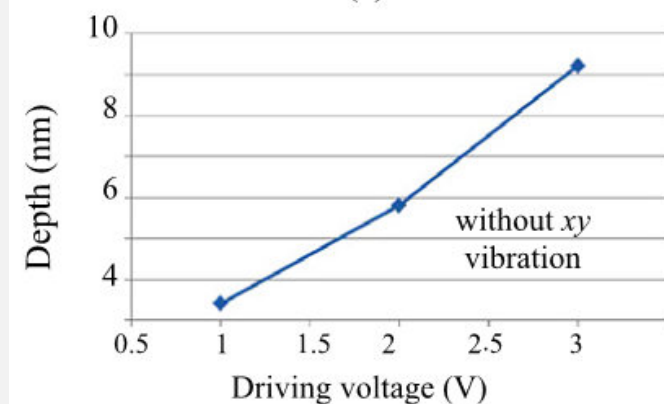
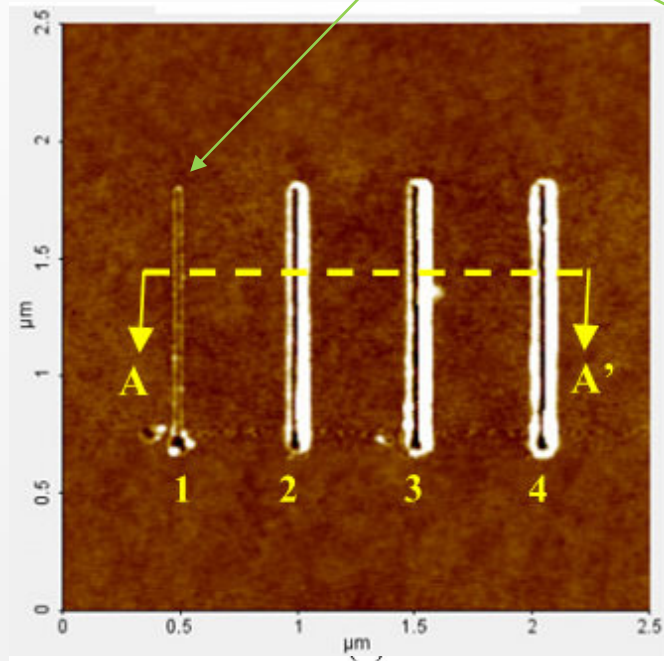


Vibraciona m-SPL

Uticaj Z ultrazvučne vibracije na rezultate litografije

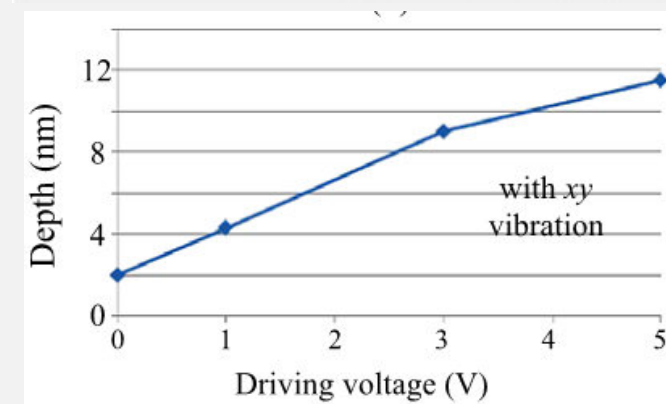
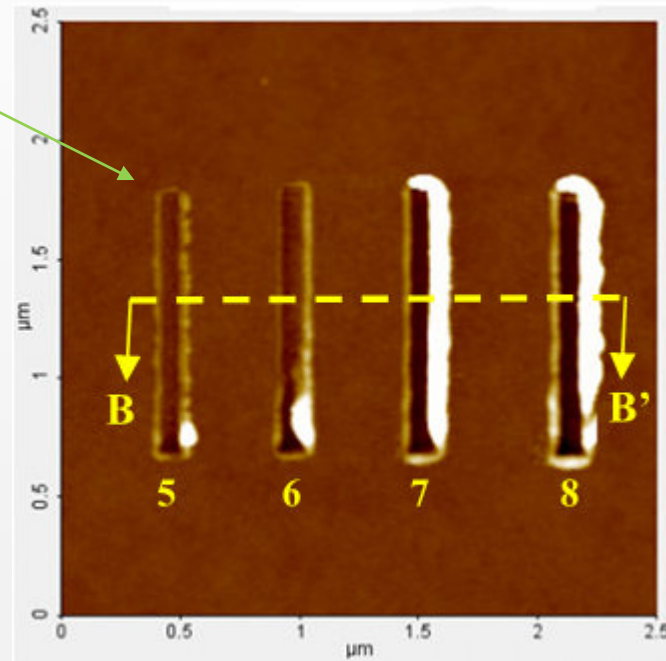
Bez XY vibracije

Sila 100 nN, linije 1 i 5 bez ultrazvučne Z vibracije



Sa XY vibracijom

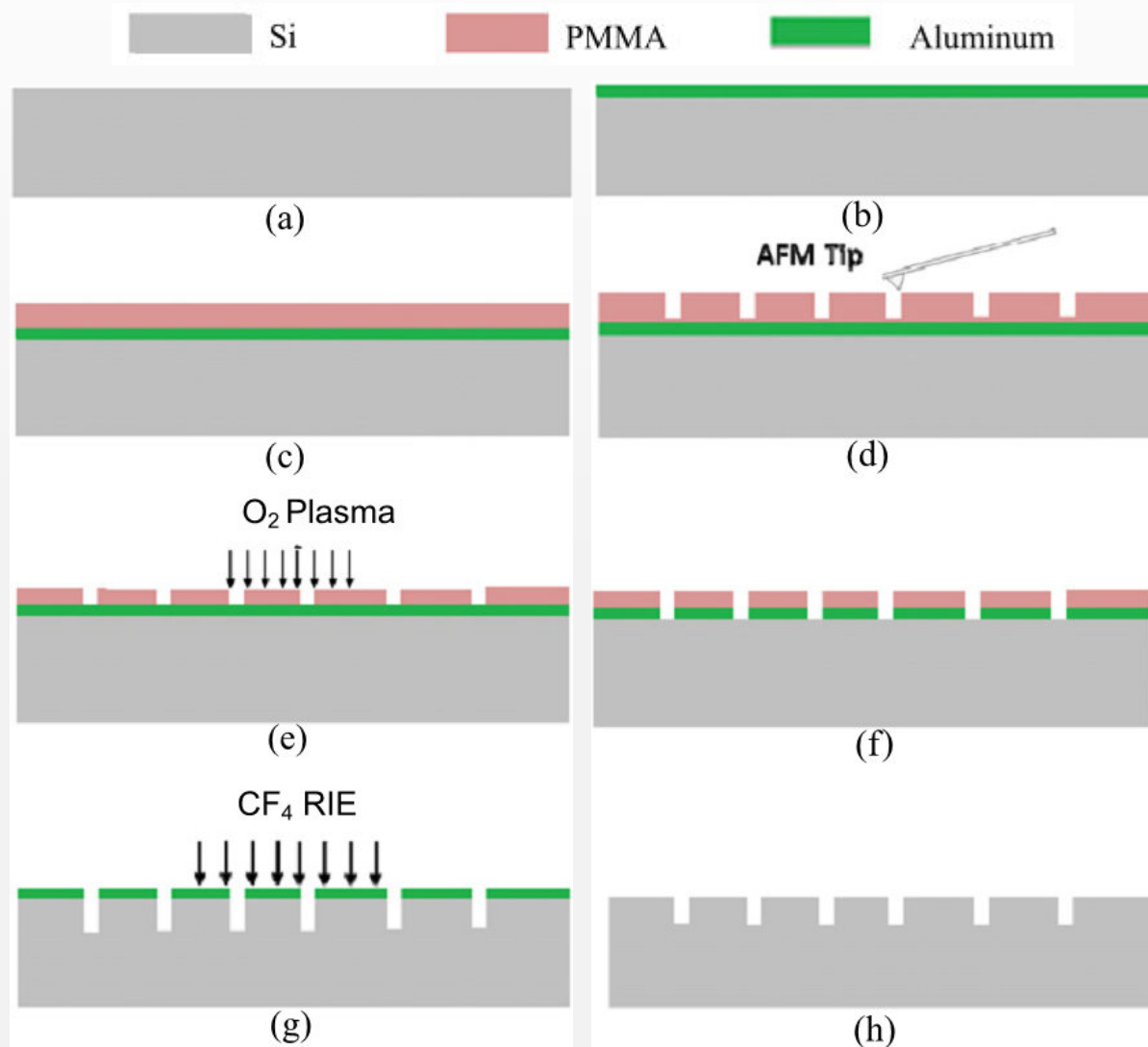
Sila 100 nN,



Gotovo linearna zavisnost Z amplitude i dubine obrade

Vibraciona m-SPL

Moguća varijanta upotrebe

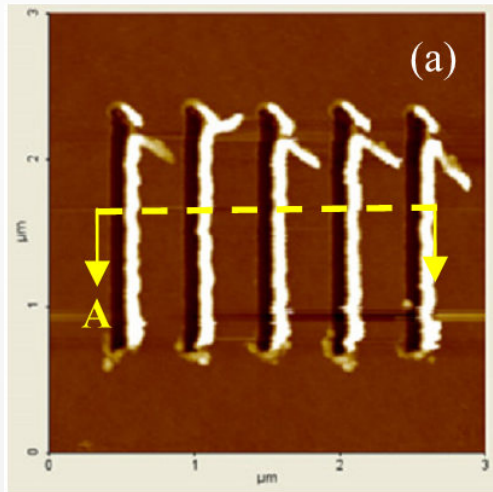


Fabrication sequences.

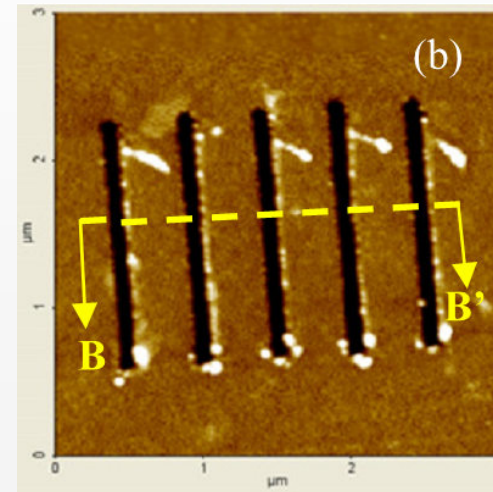
- (a) Starting from cleaned silicon substrate;
- (b) aluminum deposition on silicon substrate;
- (c) PMMA spin-coating on aluminum layer;
- (d) machining patterns on PMMA;
- (e) PMMA etching in O₂ plasma till aluminum layer surface is exposed;
- (f) aluminum etching to create mask;
- (g) silicon etching using RIE;
- (h) aluminum mask stripping and sample surface cleaning.

Vibraciona m-SPL

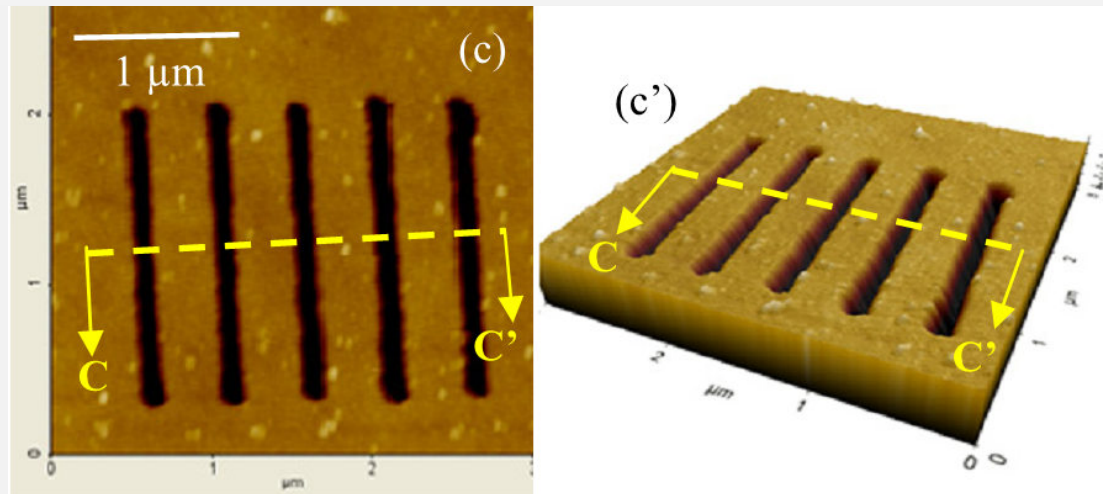
Površina PMMA nakon nanoobrade



Površina PMMA nakon uklanjanja Al sloja



Površina Si nakon jonskog nagrizanja



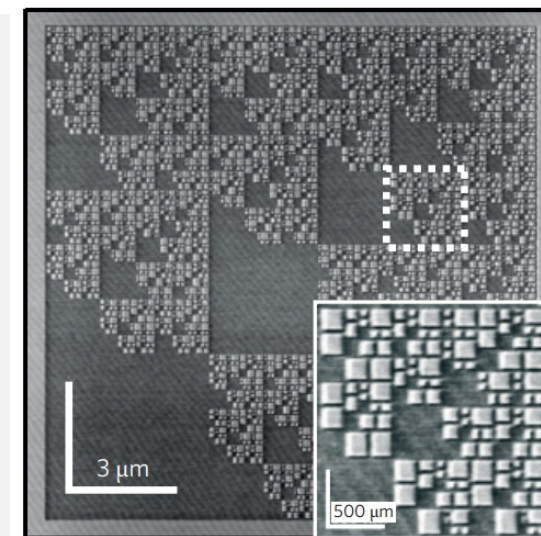
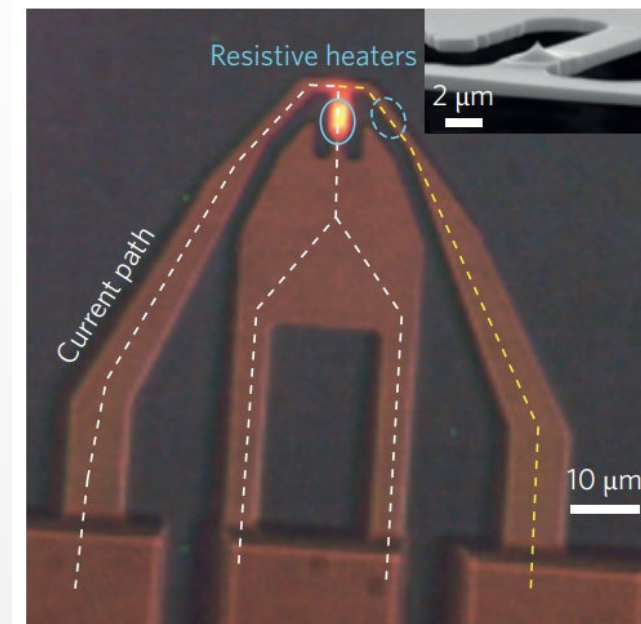
Vibraciona m-SPL

- Vibracija pipalice-uzorka.
- Povećavaju se brzina litografije i kontrola nanoobrade.
- Ultrazvučna vibracija uzorka u Z pravcu omogućuje pouzdanu obradu pri vrlo niskim vrednostima sile i može da se upotrebi za regulaciju dubine proizvedenih oblika.
- Visokofrekventna vibracija uzorka u X-Y ravni omogućava direktnu kontrolu dimenzije proizvedenih oblika.
- Vibracijom u X-Y ravni smanjuje se vreme kontakta AFM igle i uzorka i povećava se brzina uklanjanja materijala.
- Kontrolom amplitude vibracije u XY ravni i Z pravcu moguće je kontrolisati dimenzije proizvedenih oblika (nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara).

Termalna i termohemijska STL

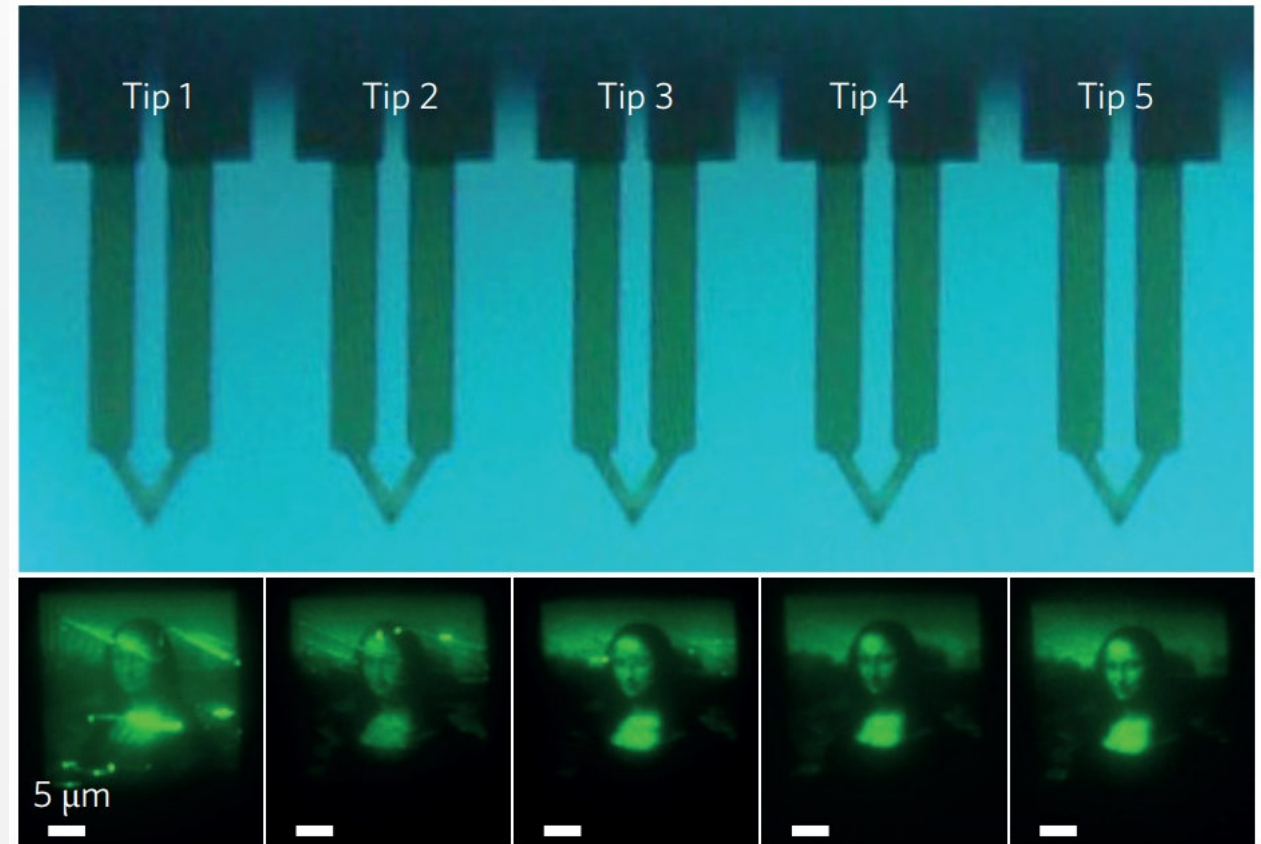
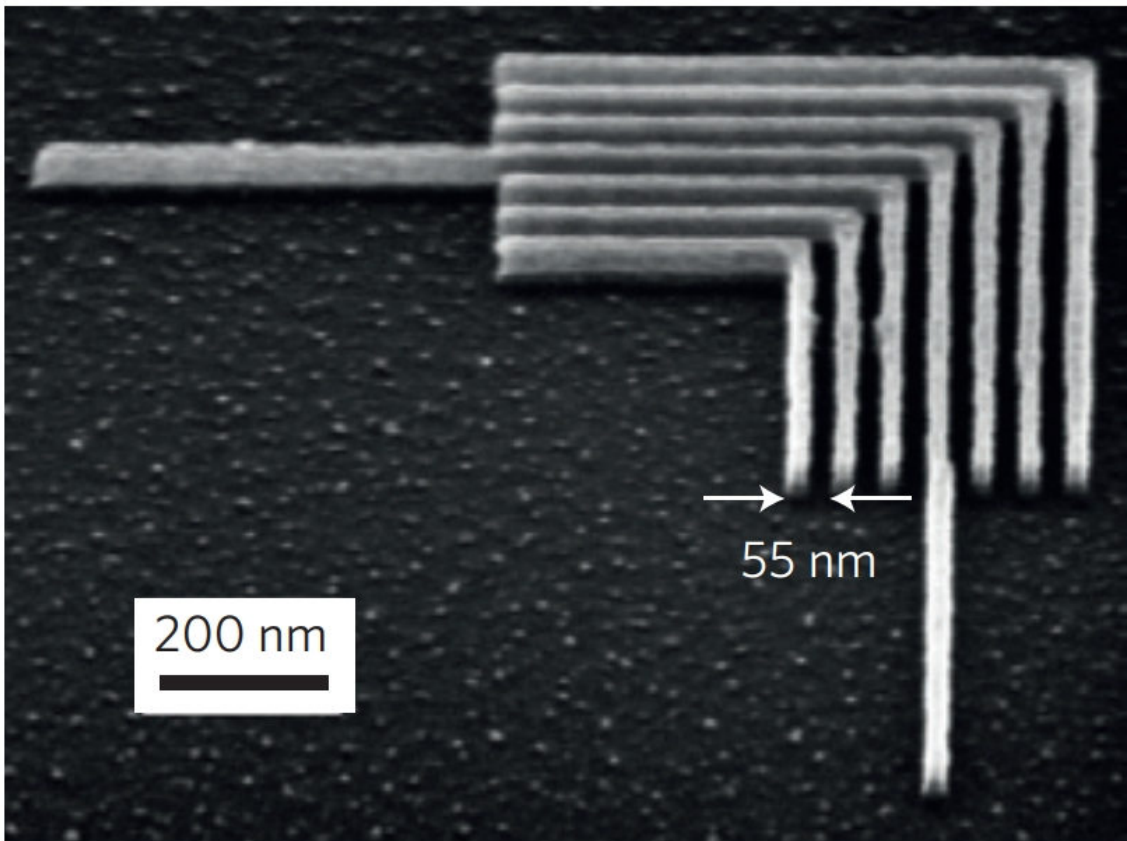
Elektrootporno zagrejan vrh sonde lokalno modifikuje površine **svih materijala**

- Strukturne promene u materijalu- t-SPM
- Hemijske promene u materijalu- tc-SPM
- Zbog geometrije veoma brzo zagrevanje i hlađenje sonde
- Odlična upravljivost (brzina, rezolucija, preciznost oko 1nm)
- Izrada gradijenata hemijskog sastava



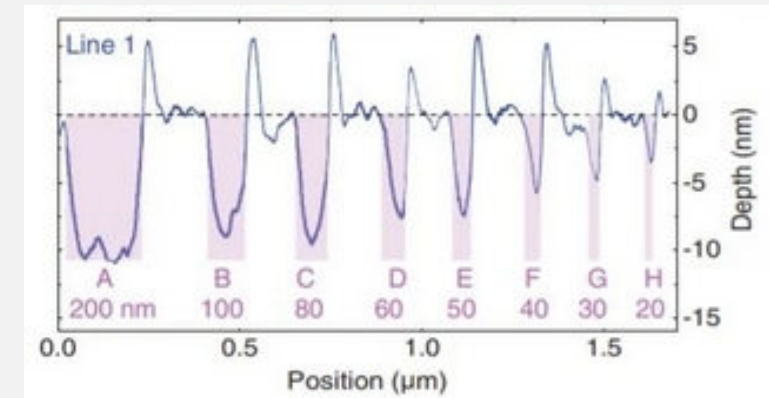
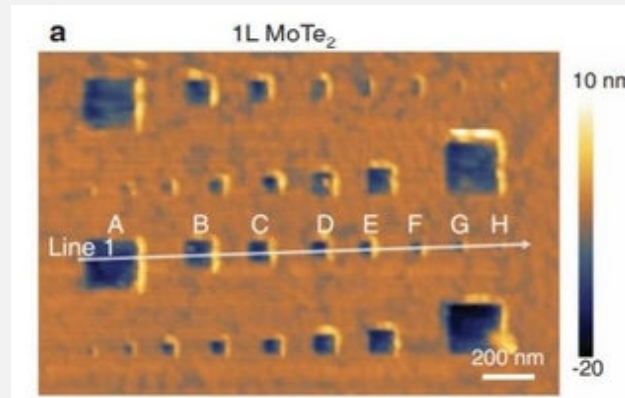
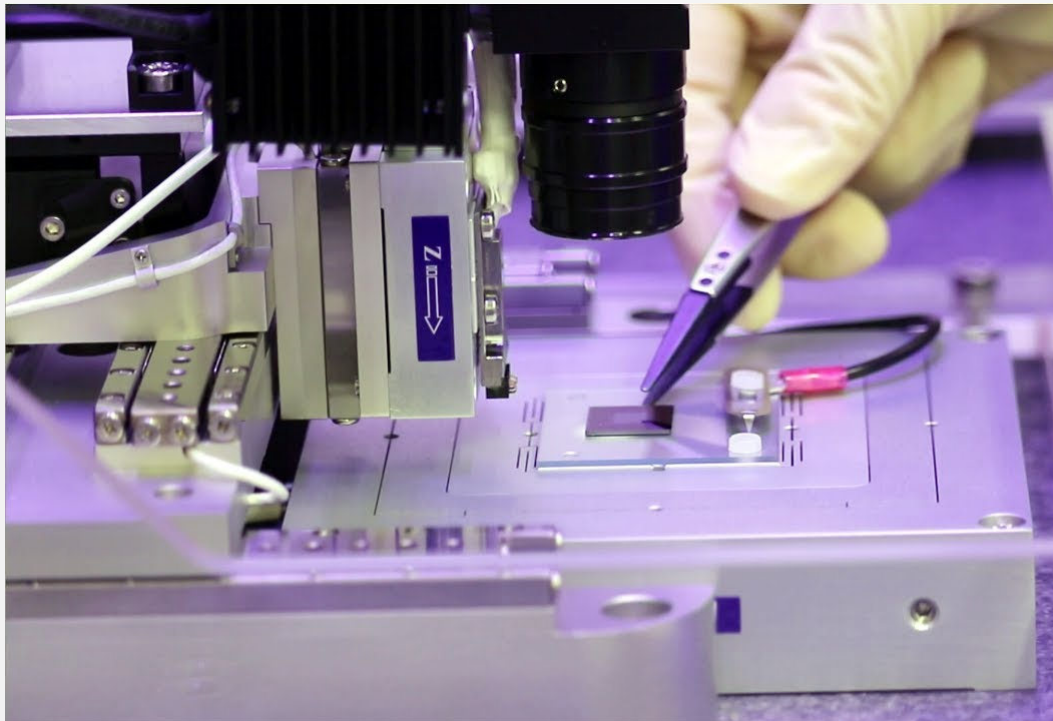
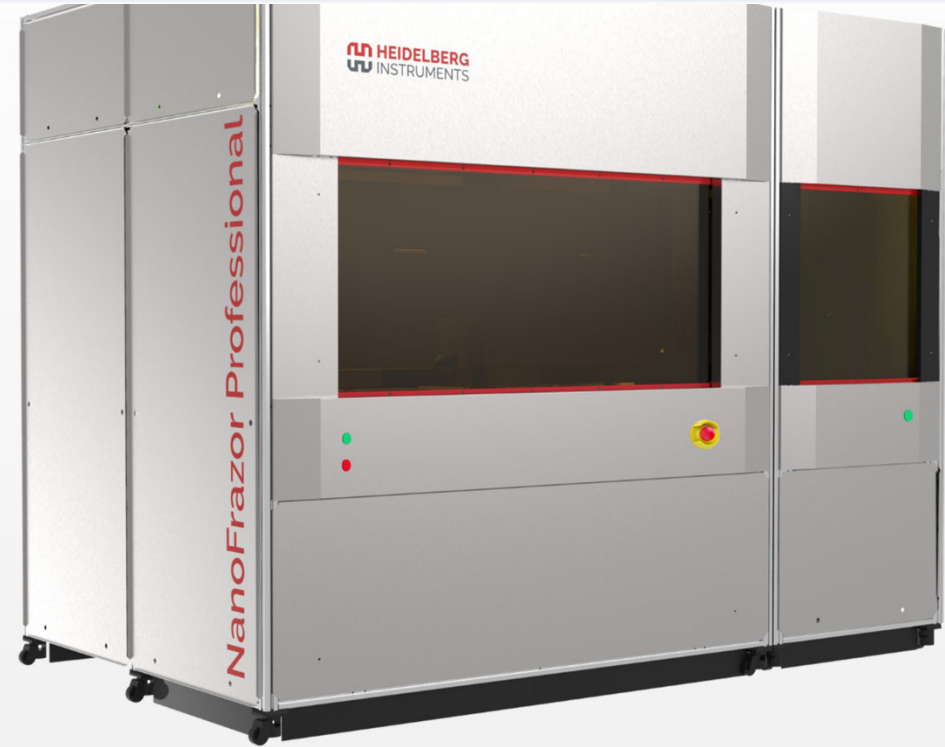
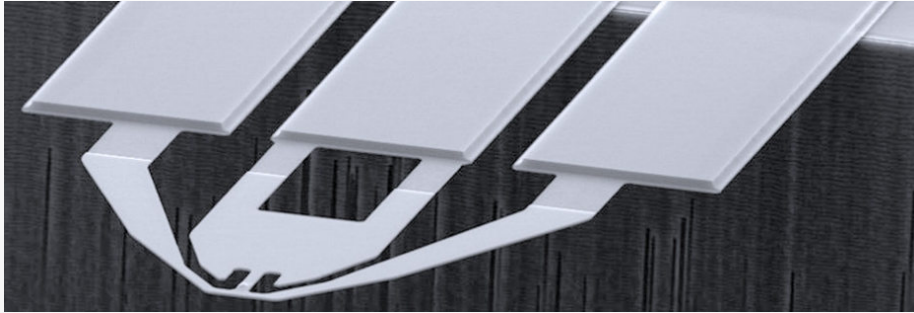
Napravljeno za 12,8sec

Termalna i termohemijska SPL



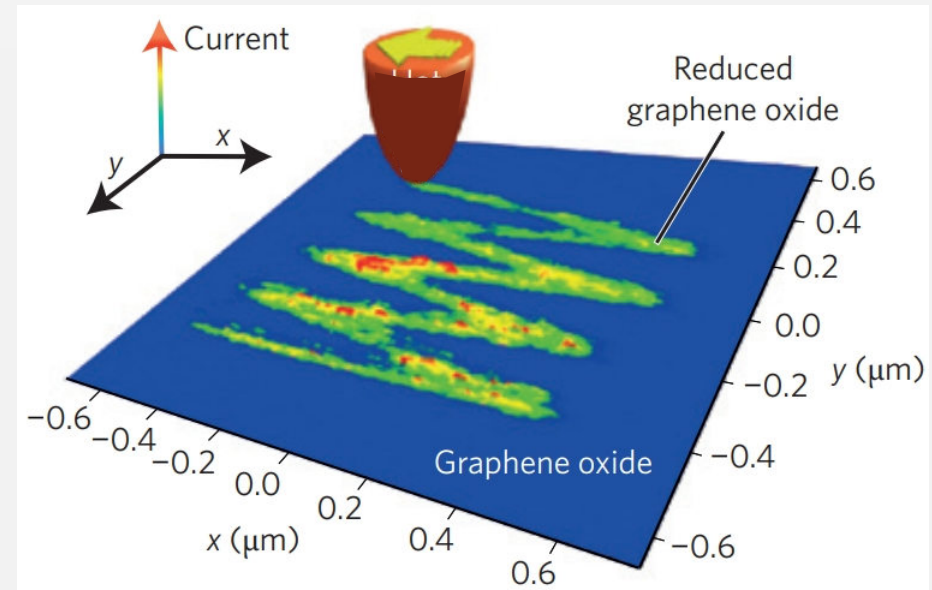
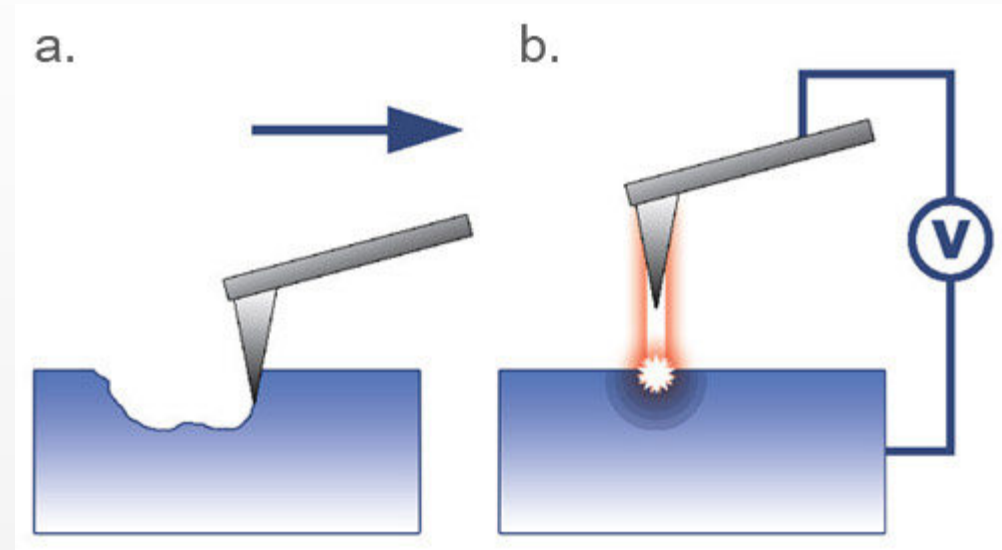
Termalna i termohemijska SPL

- Komercijalni HEIDELBERG uređaj



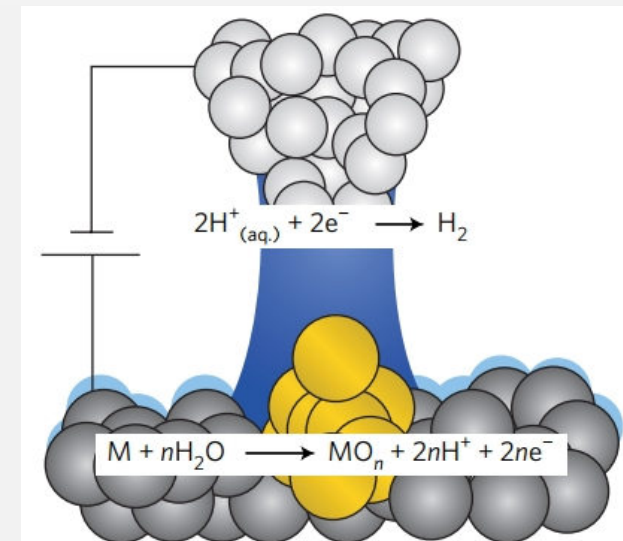
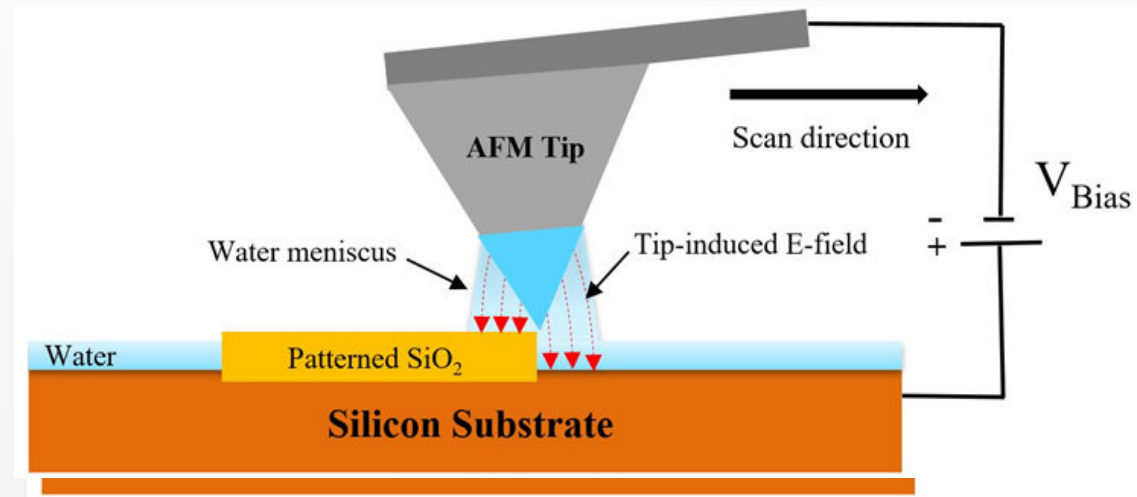
Bias STL – b-SPL

- Veoma jaka električna polja na vrhu sonde izazivaju hemijske reakcije u okolnom gasu ili tečnosti depozicija ili formiranje materijala na površini
- Veći broj tehnika
 - Anodna oksidacija,
 - redukcija metala, soli ...
- Velika primena u elektronici (električne modifikacije slojeva, nanošenje slojeve određene polarizacije, feromagnetične promene...)
- Visoka nanometarska preciznost
- Tehnika pogodna i za izučavanje procesa



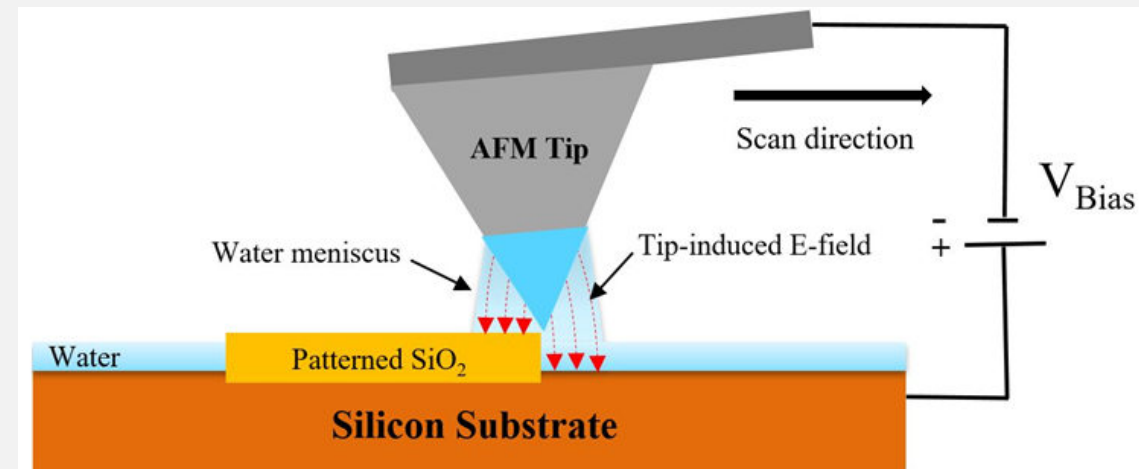
Oksidaciona SPL – o-SPL

- Proces oksidacije je podržan vodenim meniskusom
- Meniskus:
 - elektrohemijska ćelija koja podržava proces
 - obrazuje O-anjone koji omogućavaju reakciju
 - definiše rezoluciju tačke
- Električno polje:
 - formira vodeni most
 - stvara O- anjone
- O-SPL uglavnom generiše okside na površini materijala

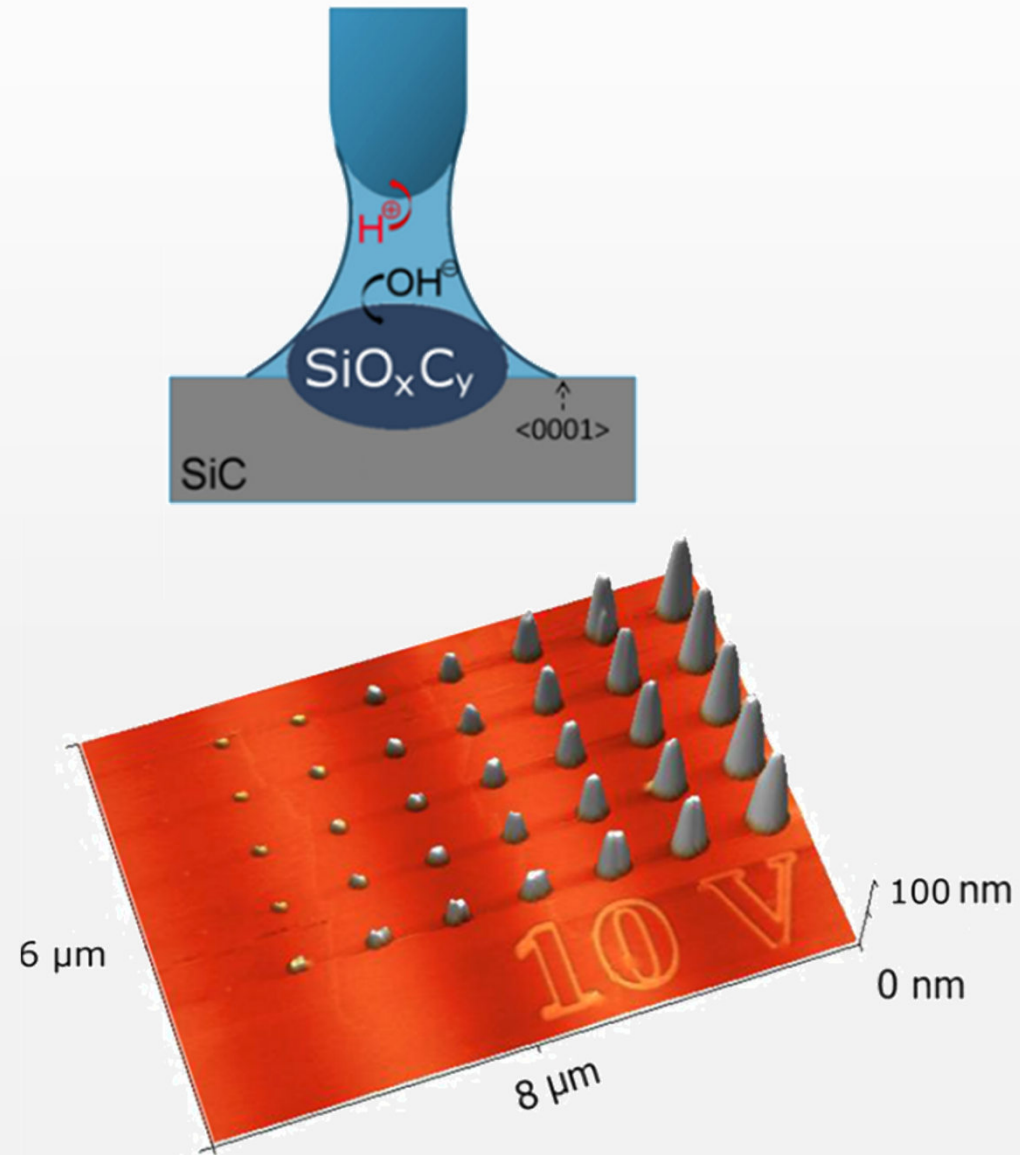


Oksidaciona SPL – o-SPL

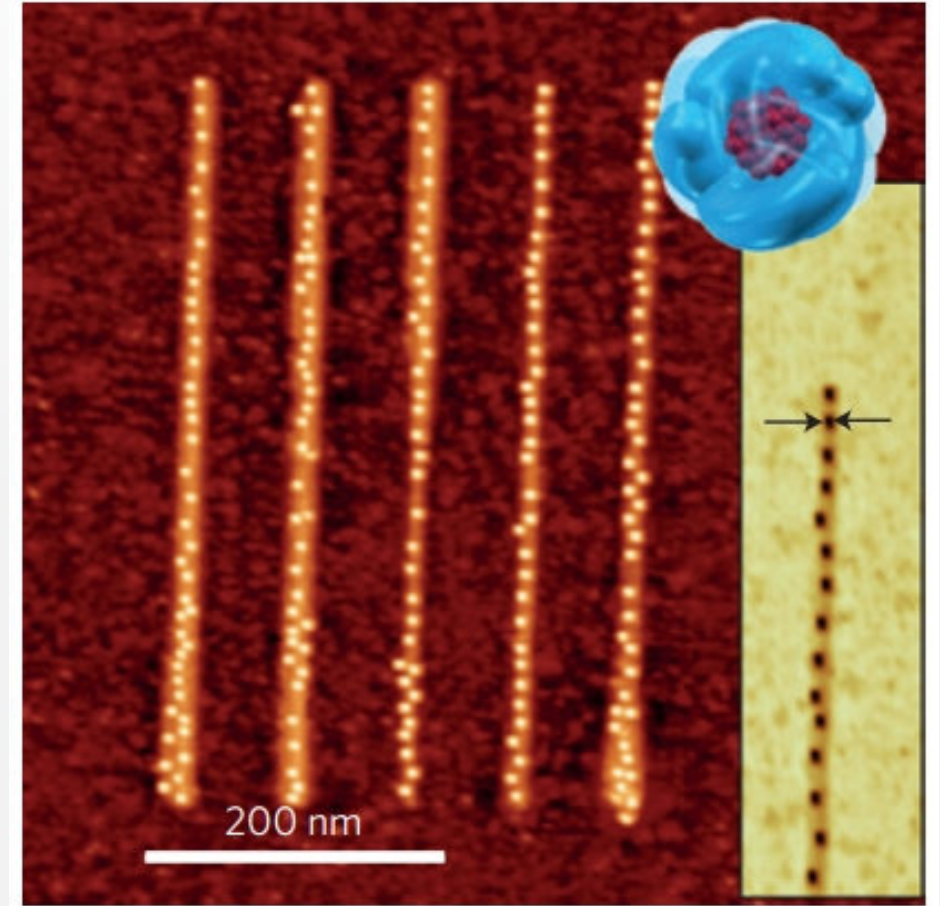
- Robusna i najzastupljenija b-SPL tehnika
- Obrada velikog broja različitih materijala
- Nije komplikovana tehnologija i rad u atmosferskim uslovima
- Obavlja više različitih proizvodnih zadataka
- **Nanošablioni:** Nanolinije, žice, nanotačke, samosastavljajući monoslojevi, šablони za proizvodnju mono-molekularnih magneta, proteina nanočesica, polimerne nanostrukture u obliku četkica.
- **Nanouređaji:** Detektori pojedinačnih fotona, kvantni nano uređaji, veći broj različitih tranzistora, ugradnja nanoprahova u prevlake



Oksidaciona SPL – o-SPL



Molekuli feritina (krvni protein sa gvožđem)



Oksidaciona SPL – o-SPL

Uticajni parametri obrade

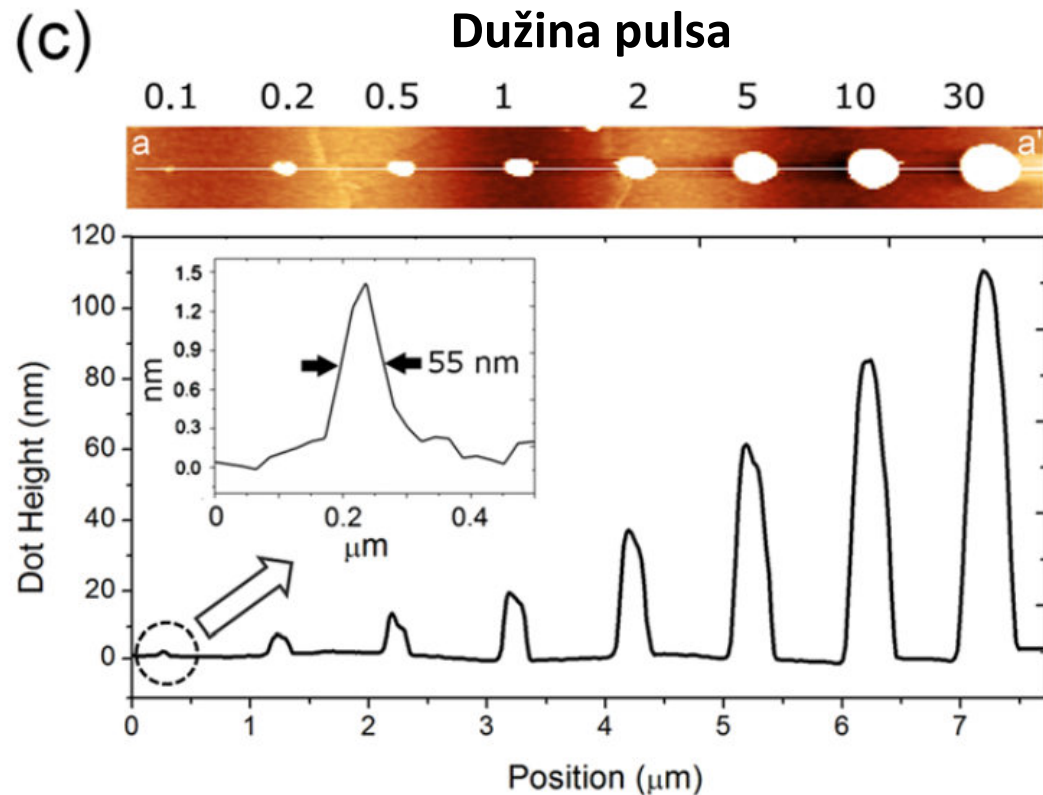
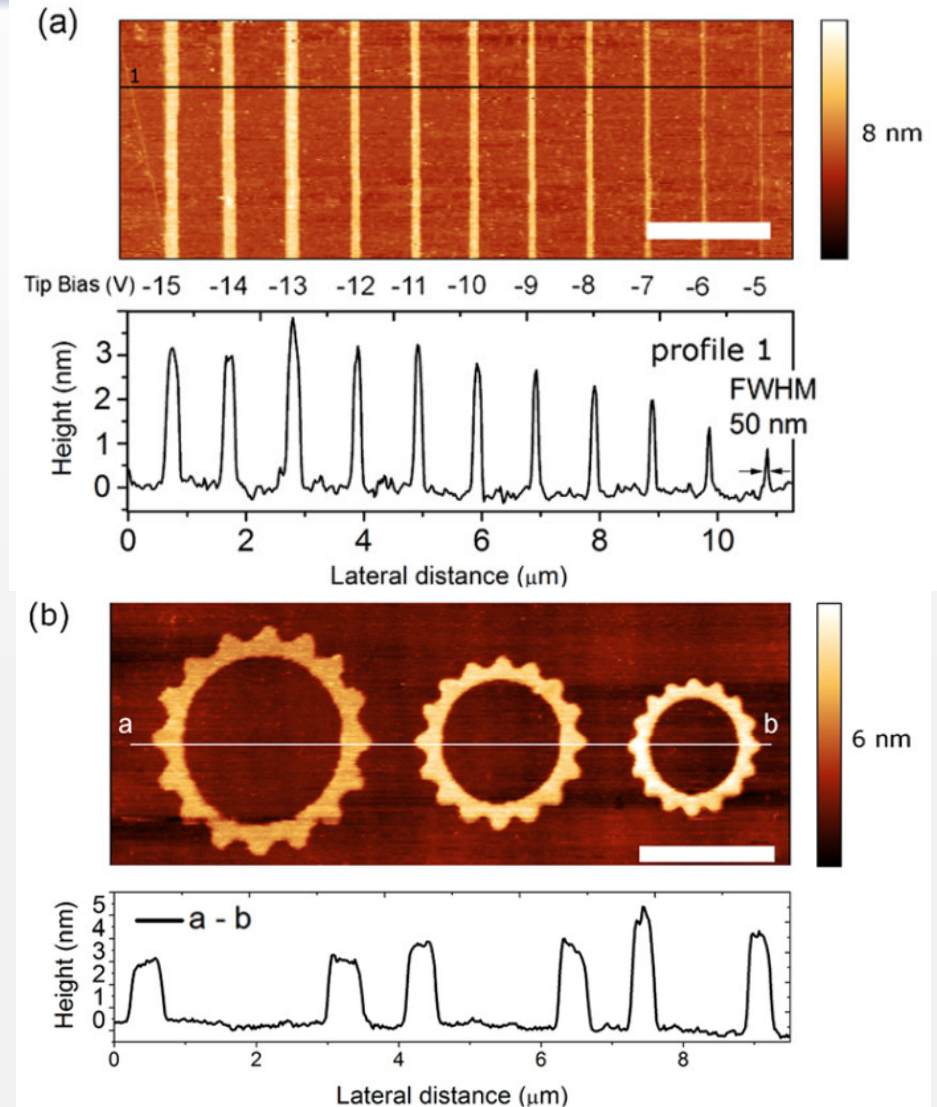


FIG. 1. In (a), schematic diagram of local anodic oxidation. (b) AFM 3D topography of an array of single dots produced by field induced oxidation in contact mode on 6H-SiC surface with a relative humidity of 40%. Each line is obtained by the same pulse time variation, eight pulses of 10 V ranging from 0.1 to 30 s. In (c), a detail of the topography with the height profile. The inset in (b) is given to better visualize the profile of the dot obtained by a 0.1 s pulse.



Examples of oxide patterns. In (a), AFM topography and profile of single continuous lines written at 1 lm s⁻¹ and different tip bias applied. As expected, oxide height and width increases with bias. In (b), pattern fabricated during a single scan, a grayscale bitmap image was converted into a map of voltage values used during the scan thus obtaining a 3D control on the features produced. The control on patterned oxide height is achieved by tuning the voltage while the tip is scanning in contact mode. From left to right, the three gears were produced by 12, 15, and 20 V, respectively. Scale bar is 2 lm in both images.

Oxidaciona SPL – o-SPL

[Marilyn Monroe]



10um x 10um

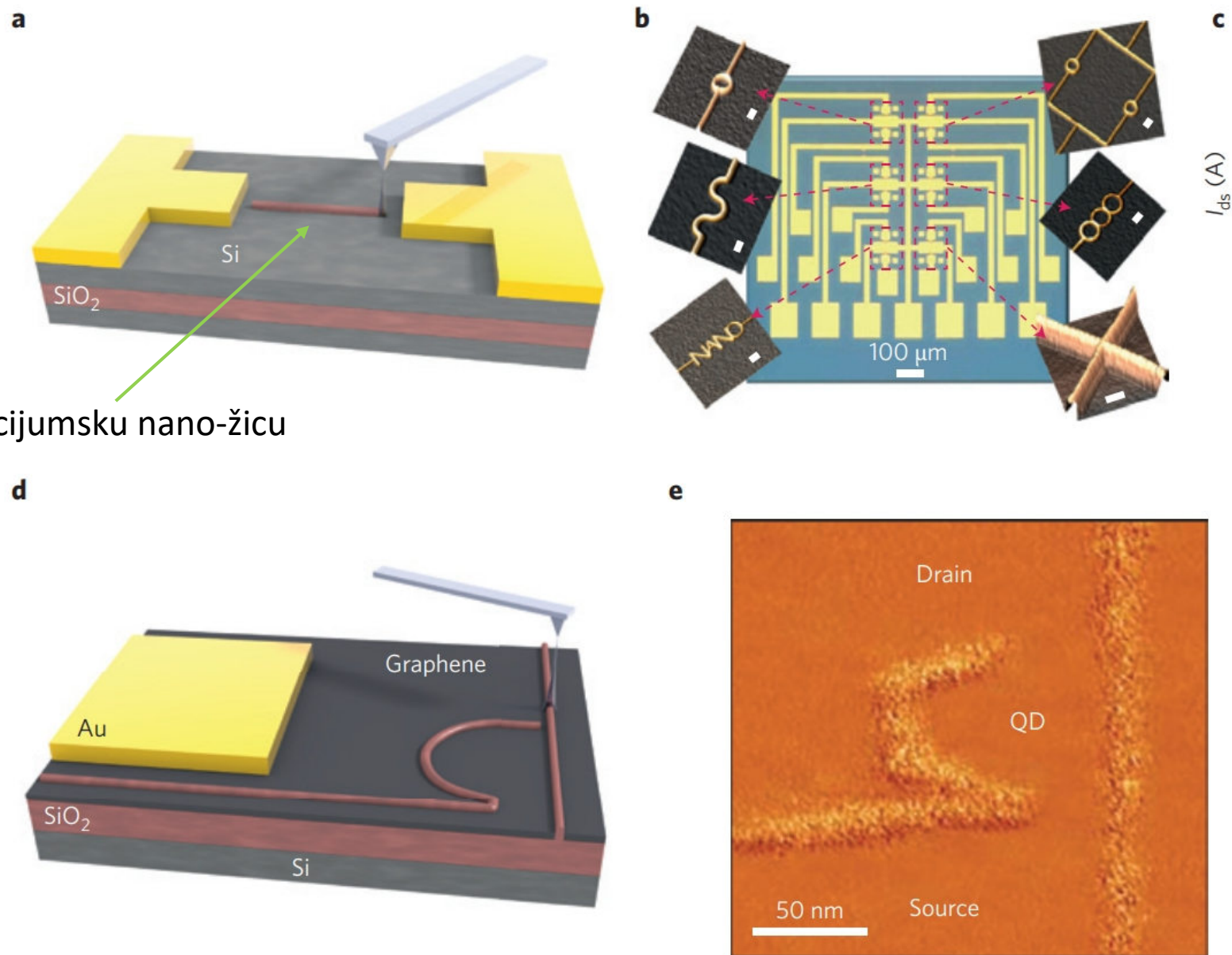
5um x 5um

Sample : Ta thin film

Scan mode : Raster nanolithography

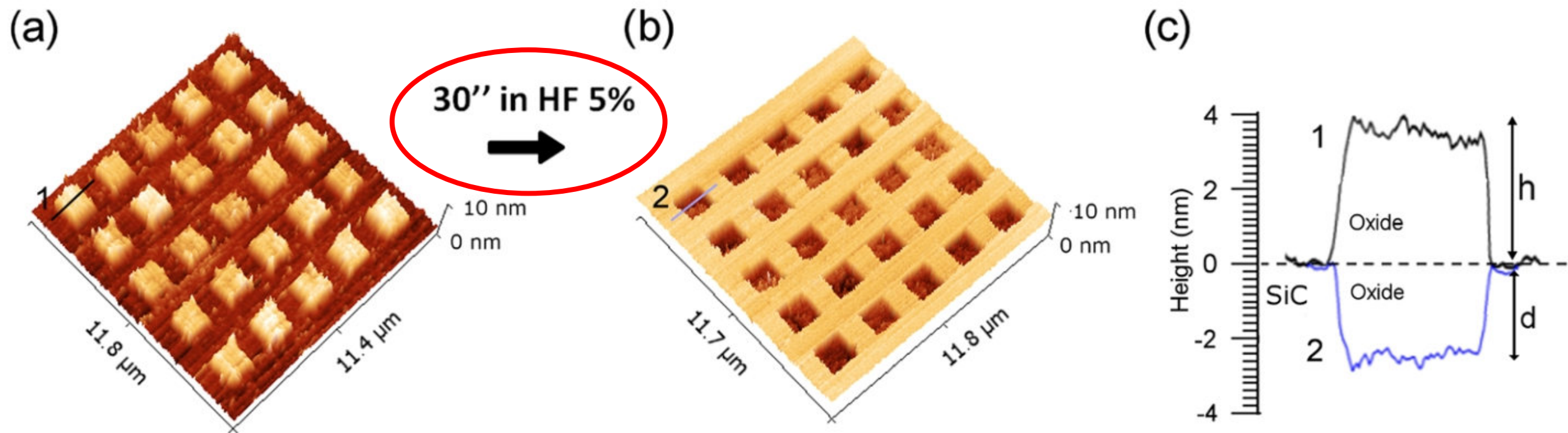
Ta oxidation with 10V sample bias

Oksidaciona SPL – o-SPL



Maska za silicijumsku nano-žicu

Oksidaciona SPL – o-SPL + nagrivanje



Karakteristike SPL tehnika nanoobrade

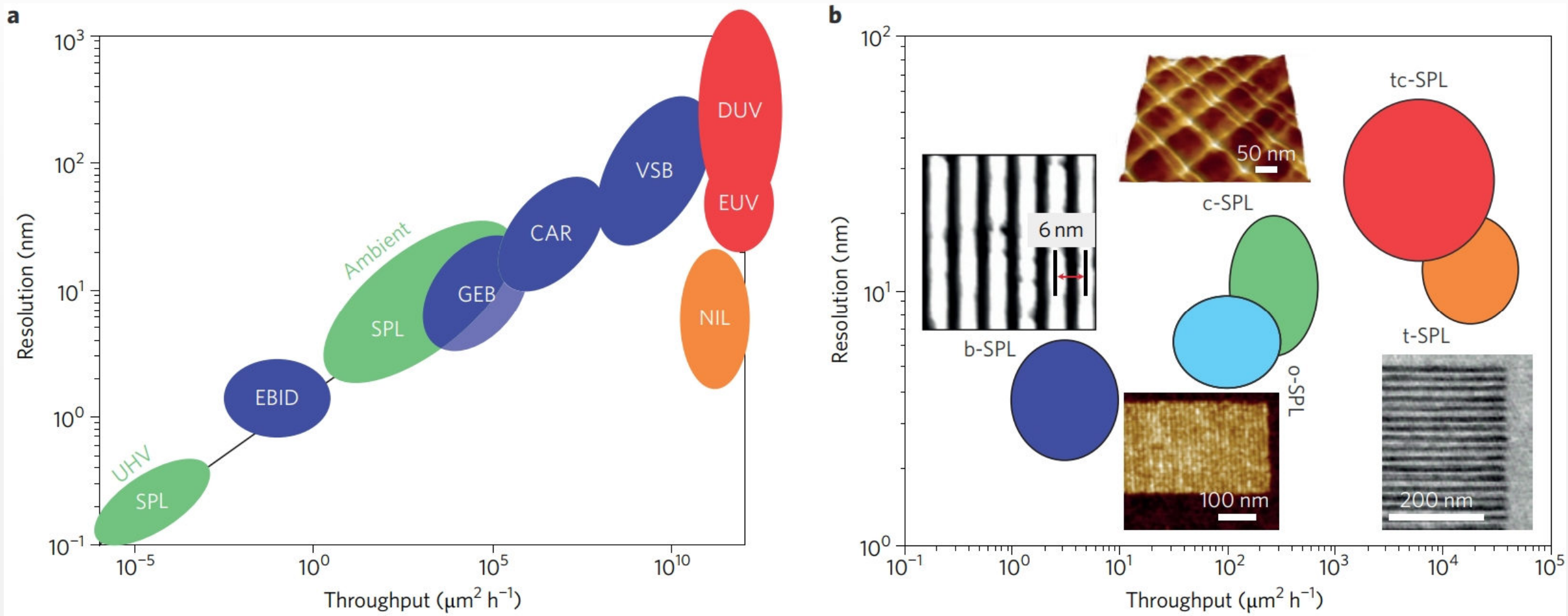
Prednosti:

- Obrada se vrši u jednom koraku
- Rezolucije ispod 10nm
- Obrada u atmosferskim uslovima
- Veoma pogodna za dalji razvoj i primenu u serijskoj industriji
- Jednostavnost tehnika i laka paralelizacija rada
- Obrada i ujedno i monitoring obrade, optimizacija obradnih parametara
- Vrhunsko pozicioniranje zbog ortogonalnog kretanja sonde, preciznije je nego kod drugih tehnika
- Mogućnost obrade većeg broja materijala

Nedostaci:

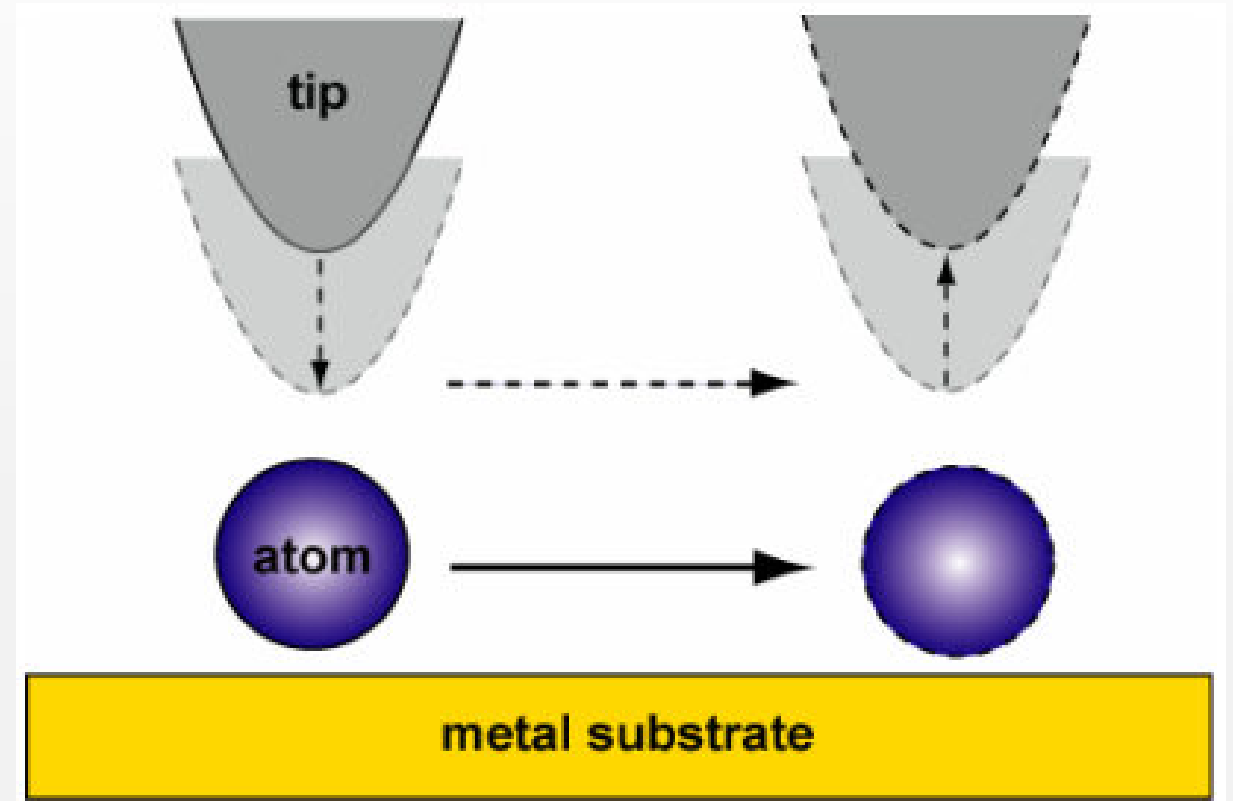
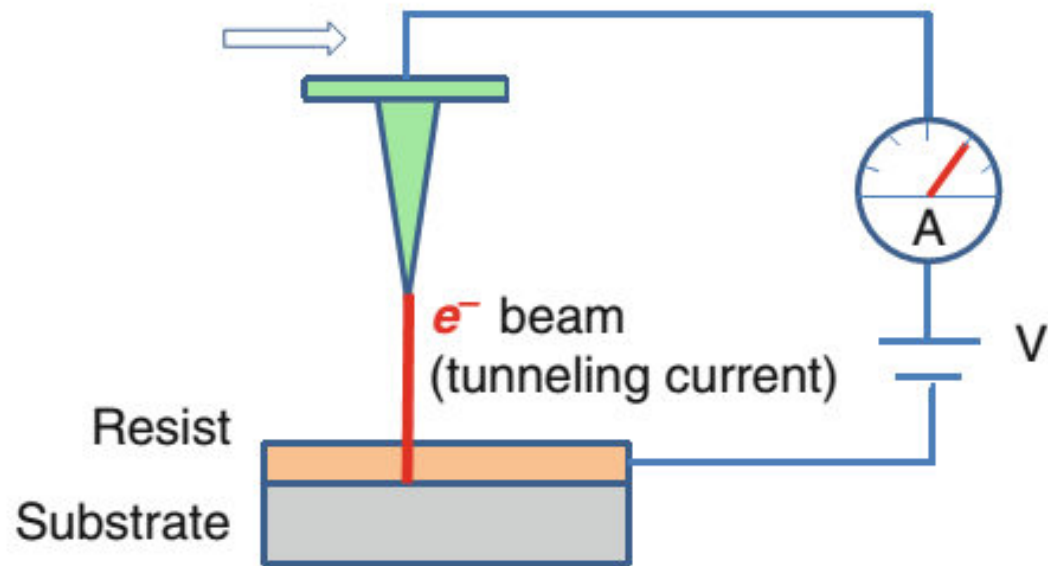
- Otežana serijska proizvodnja

Rezolucija i proizvodnost AFM tehnika

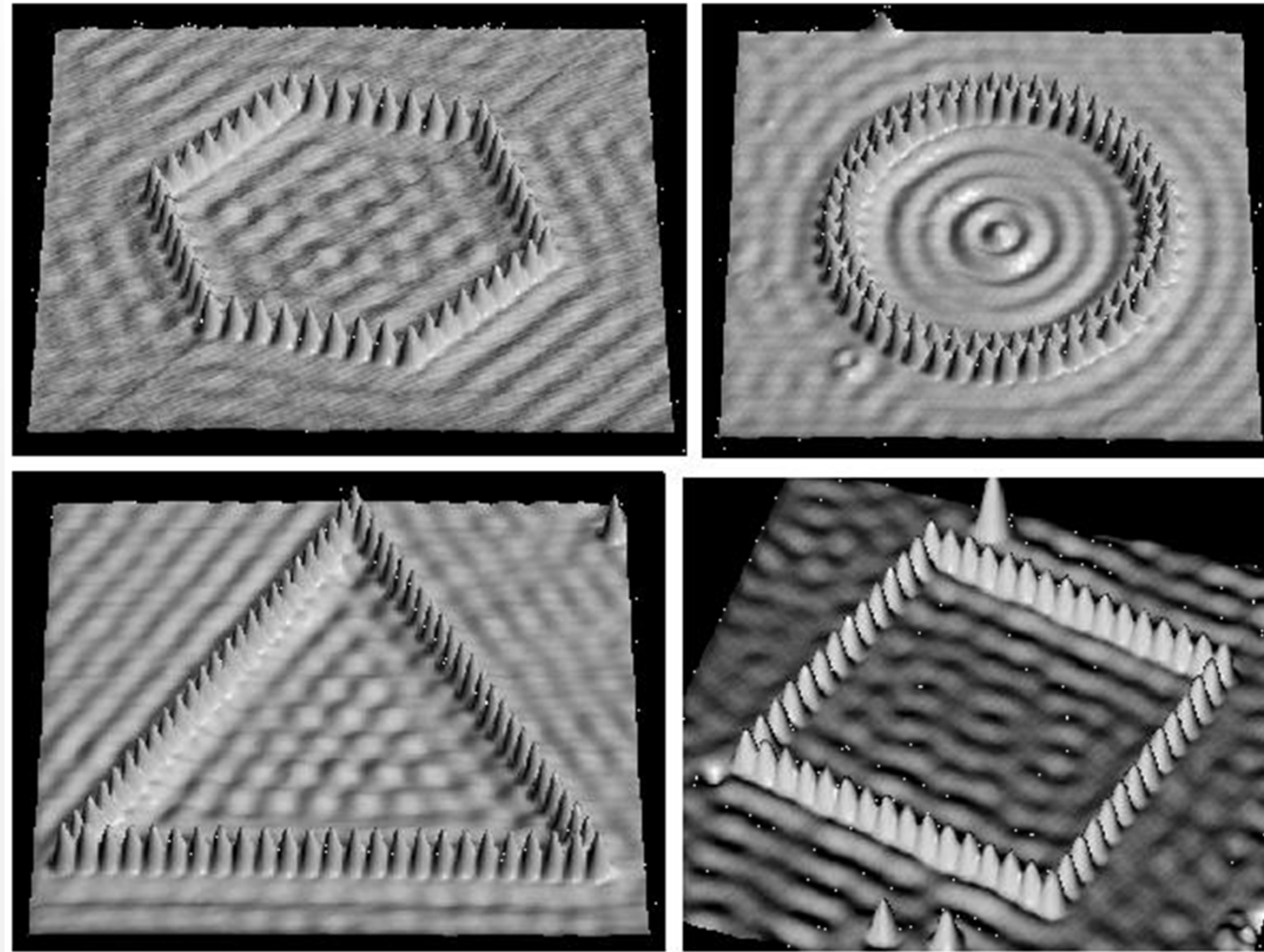


SPL nanomanipulacija

STM Lithography (Low voltage E-beam Lithography)



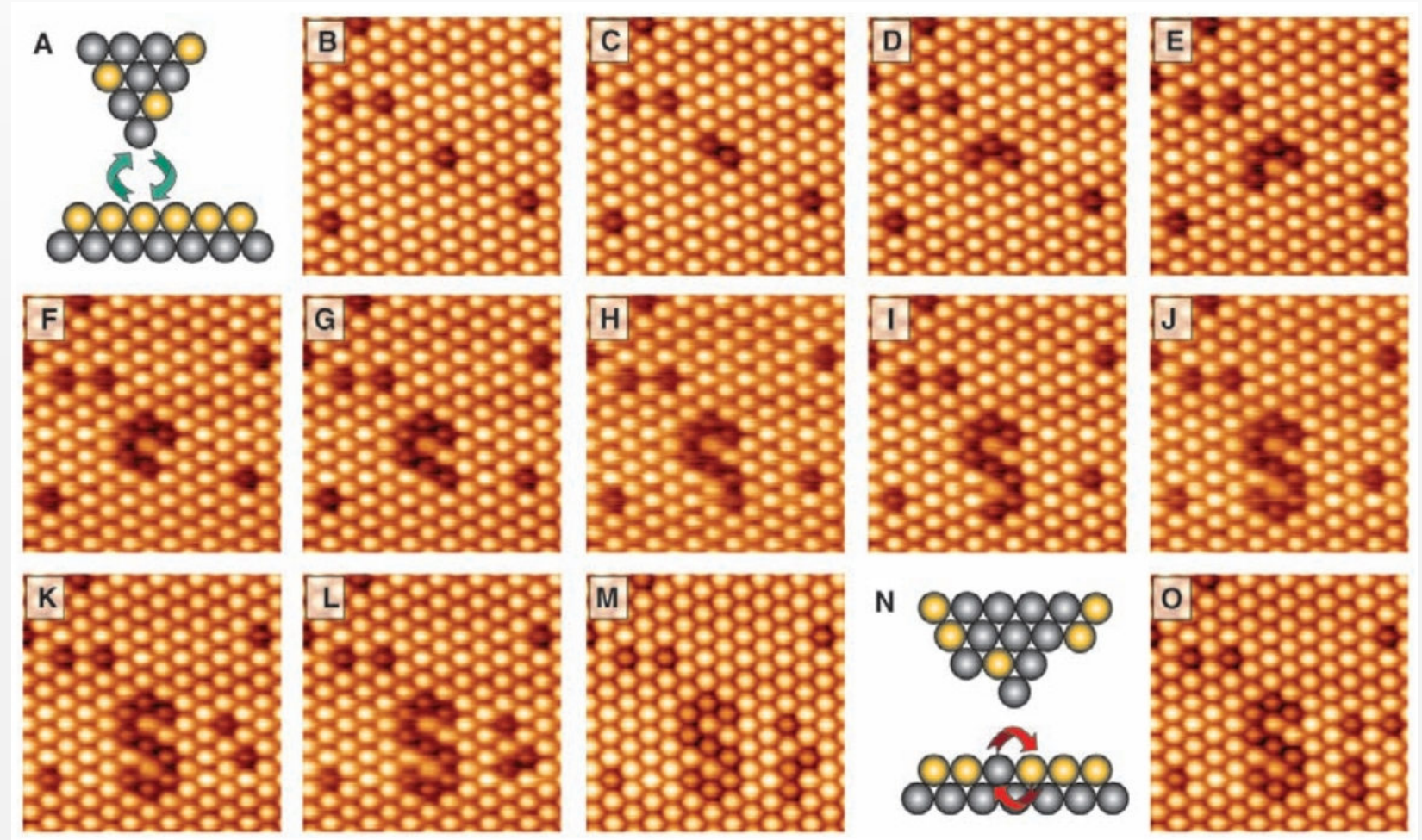
SPL nanomanipulacija



Electron waves on a metal surface and quantum corrals: Iron on Copper (111)

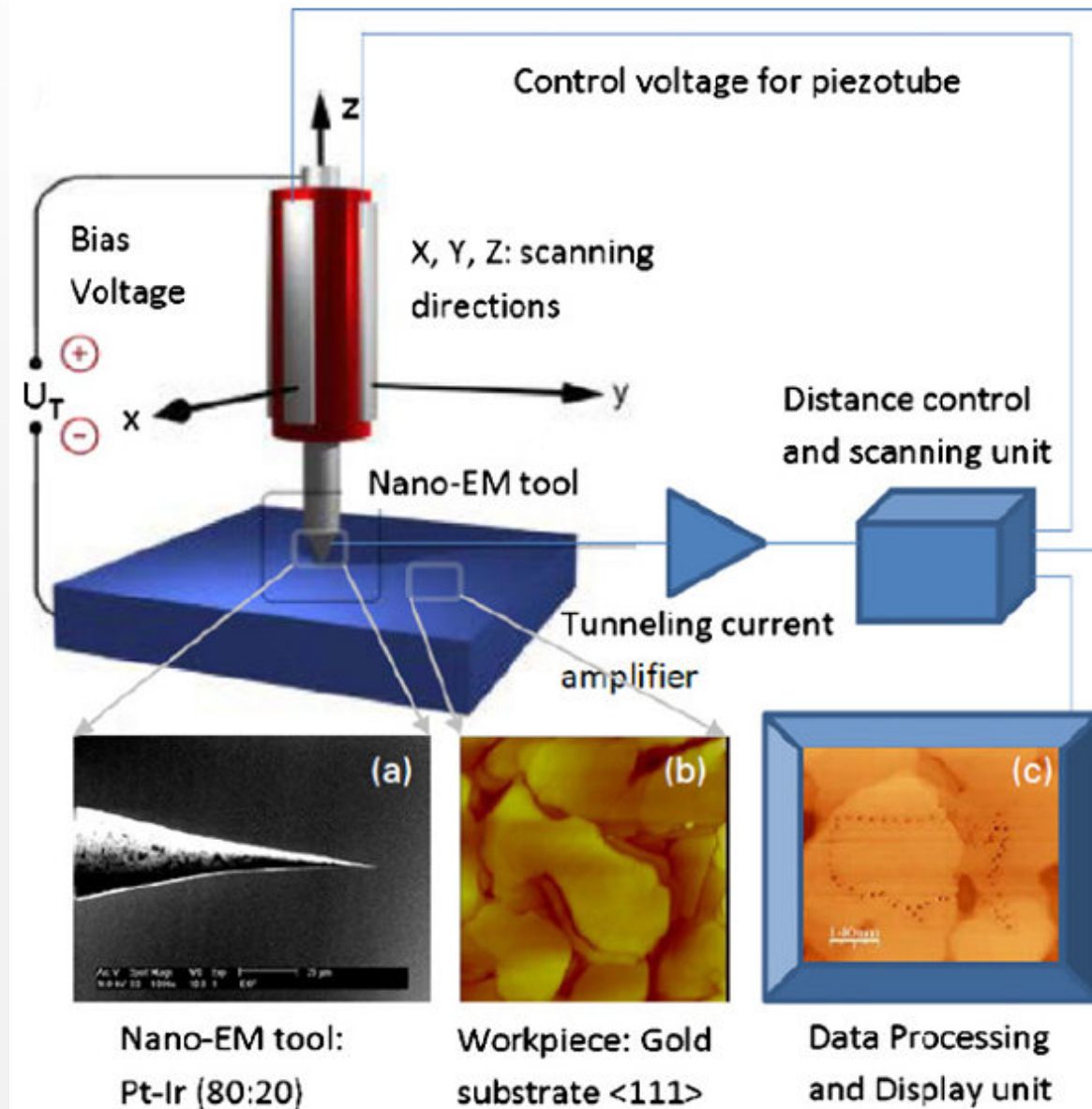
SPL nanomanipulacija

- Nanomanipulacija sa AFM-om na sobnoj temperaturi



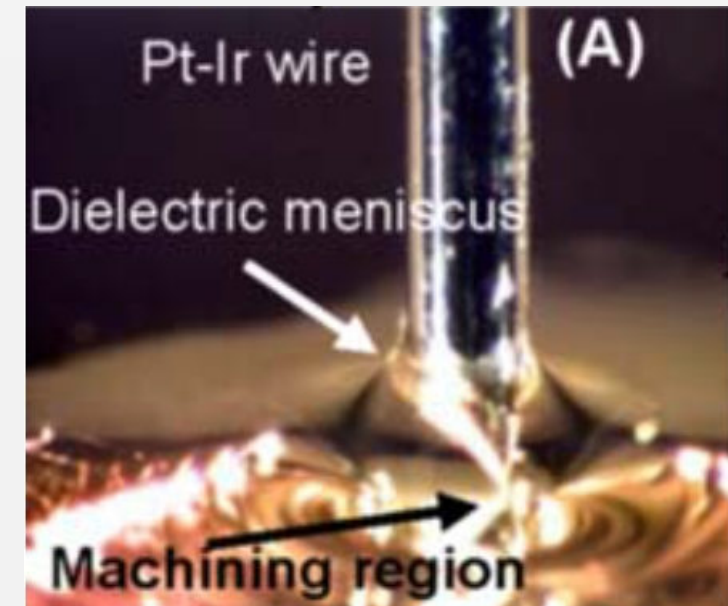
Nano elektroerozivna obrada – Nano EM

- Obrada zasnovana na STM metodi merenja
- Atomski oštra provodljiva igla se dovodi u blizinu uzorka, na rastojanju oko 1 – 2 nm.
- Usled razlike potencijala dolazi do kretanja elektrona između igle i uzorka
- Električno pražnjenje koje se dešava u procesu dovodi jonizacije i lokalnog isparavanja materijala uzorka i materijala igle



Nano elektroerozivna obrada – Nano EM

- Kao materijal igle (elektrode) može se koristiti Pt-Ir (80:20), duže zadržava dimenzije, ali može i W ili neki drugi metal
- Može da se koristi tečni dielektrik ili vazduh
- Obrada površina teškobrdivih metala



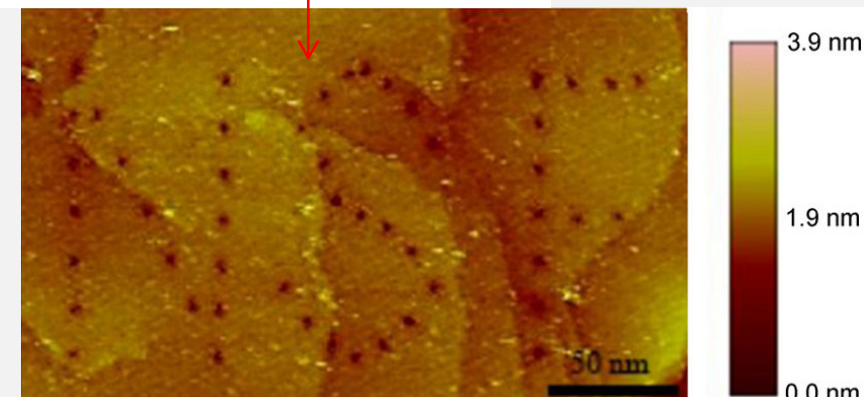
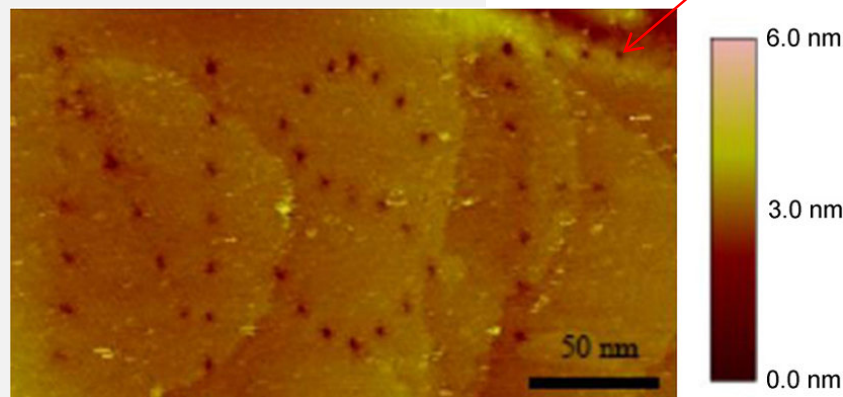
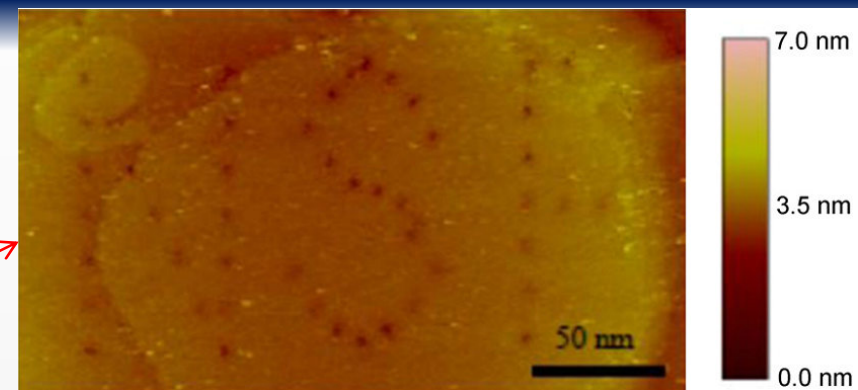
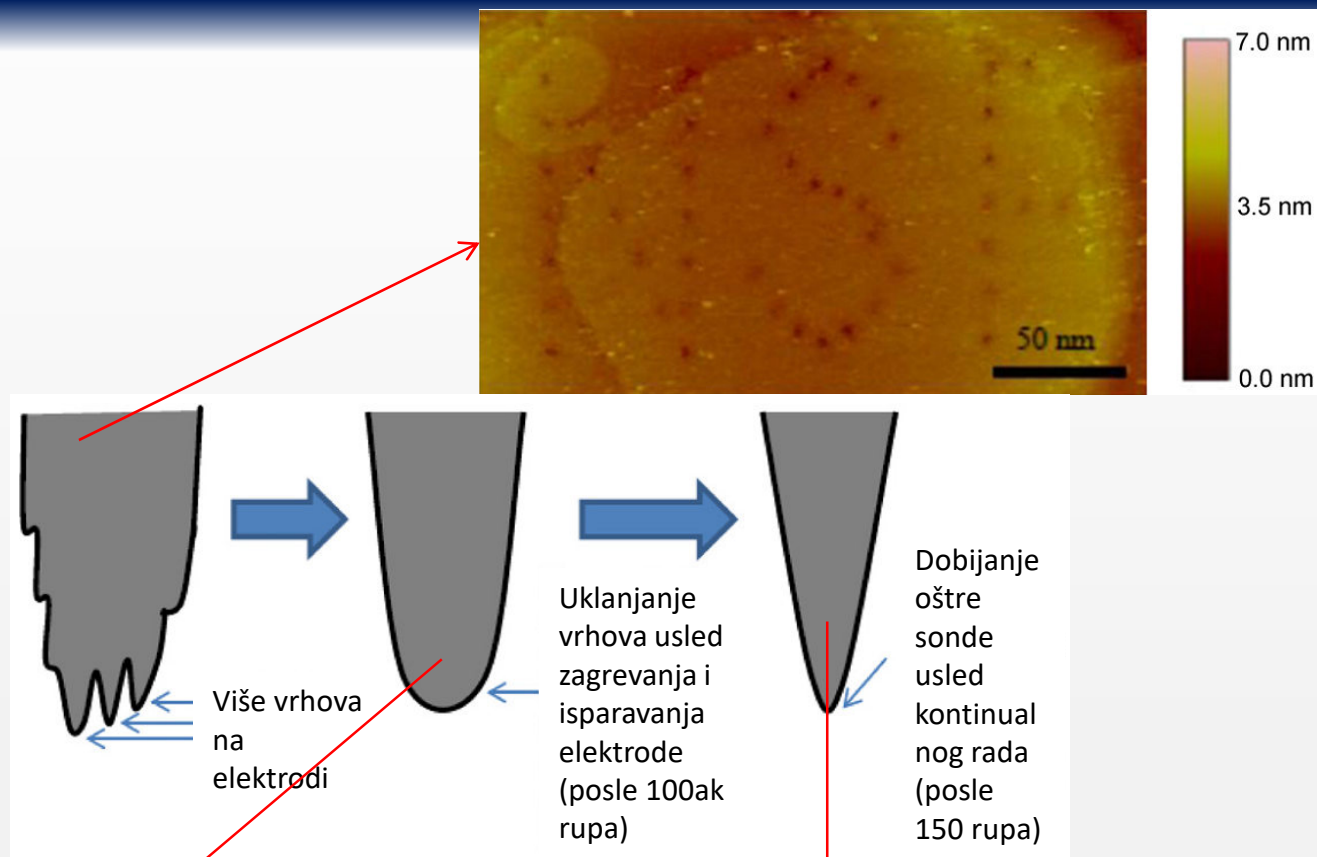
Nano elektroerozivna obrada – Nano EM

Na primer:

- Obradak: Atomi ravno zlato $\langle 111 \rangle$ dobijeno MBE tehnikom na liskunu
- Izabrano zbog velike provodljivosti, mogućnosti dobijanja atomski ravnih površina, kao i primene u biomedicinskim istraživanjima
- Mala hrapavost je od velikog značaja, jer su oblici koji se dobijaju veličine nekoliko nanometara
- Dobijene rupe prečnika 6-7nm, dubine oko 0,5nm

Nano elektroerozivna obrada – Nano EM

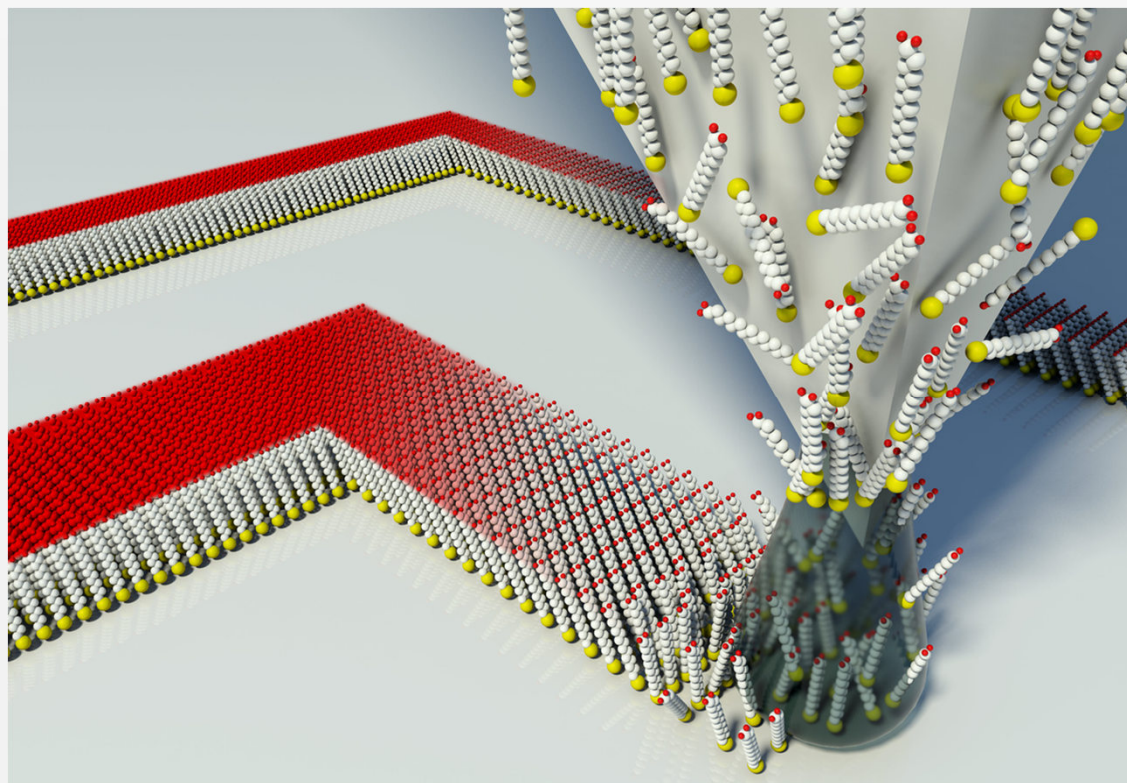
- Intenzivno zagrevanje tokom rada sonde dovodi do isparavanja materijala i do oštrenja sonde
- Ovaj proces se naziva kondicioniranje, jer se performanse sonde poboljšavaju vremenom i dobija se bolji kvalitet obrade



Dip-pen nanolitografija - DPN

Dip-pen nanolithography - DPN

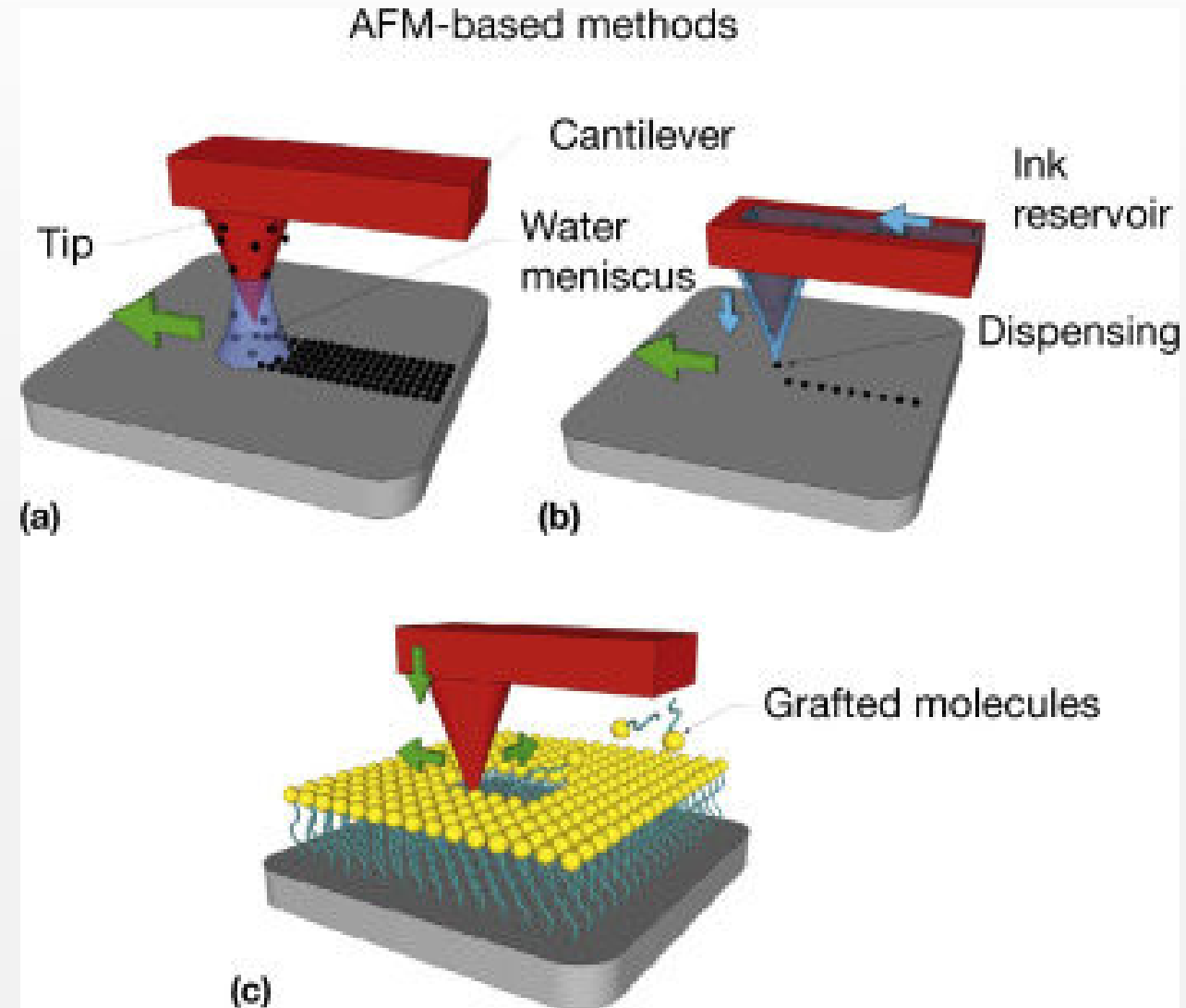
- Podseća na pisanje penkalom
- AFM igla prekrivena je hemijskim jedinjenjem ili mešavinom koja predstavlja "mastilo". Molekuli imaju afinitet ka čvrstoj podlozi
- Kretanjem takve AFM igle po podlozi vrši se "pisanje", tj. nanošenje materijala na podlogu. Za transfer molekula sa igle na podlogu zaslužne su kapilarne sile
- Materijali ostaju na površini usled hemisorpcije i fizisorpcije
- Ovom tehnikom se nanose samosastavljajući molekuli (materijali)
- Moguće je postaviti veći broj igala (desetine hiljada) kako bi se povećala efikasnost izrade nanostruktura



Dip-pen nanolitografija - DPN

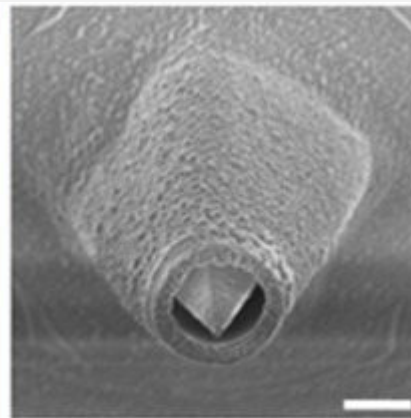
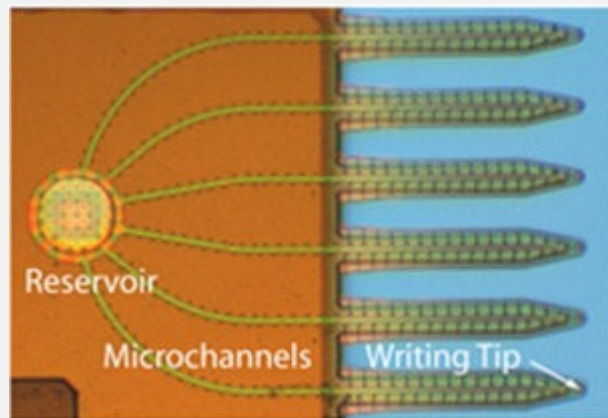
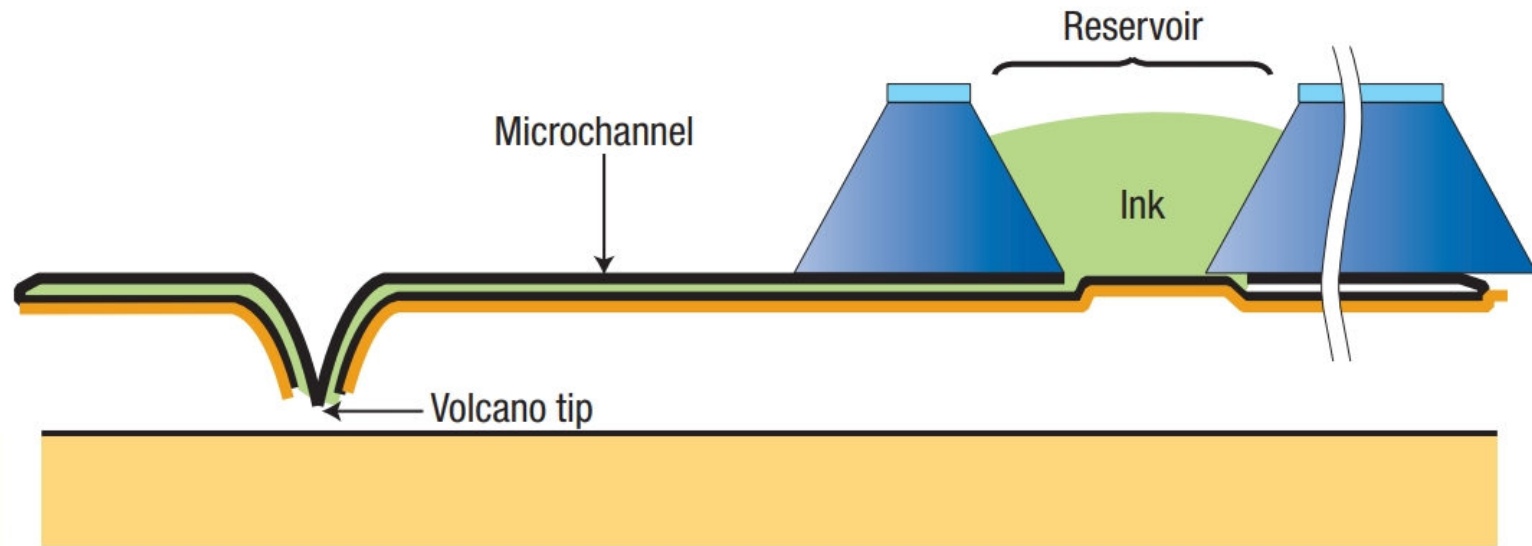
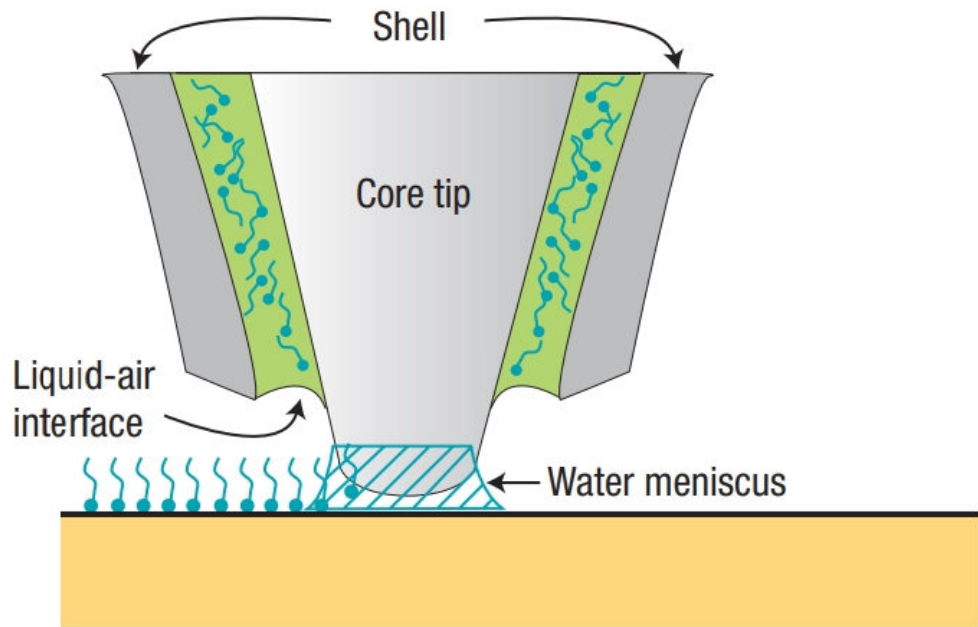
Varijante DPN-a:

- Nanošenje materijala prethodnim umakanjem sonde
- Preko rezervoara na sondi
- Uklanjanje nanešenog sloja samosastavljajućih molekula



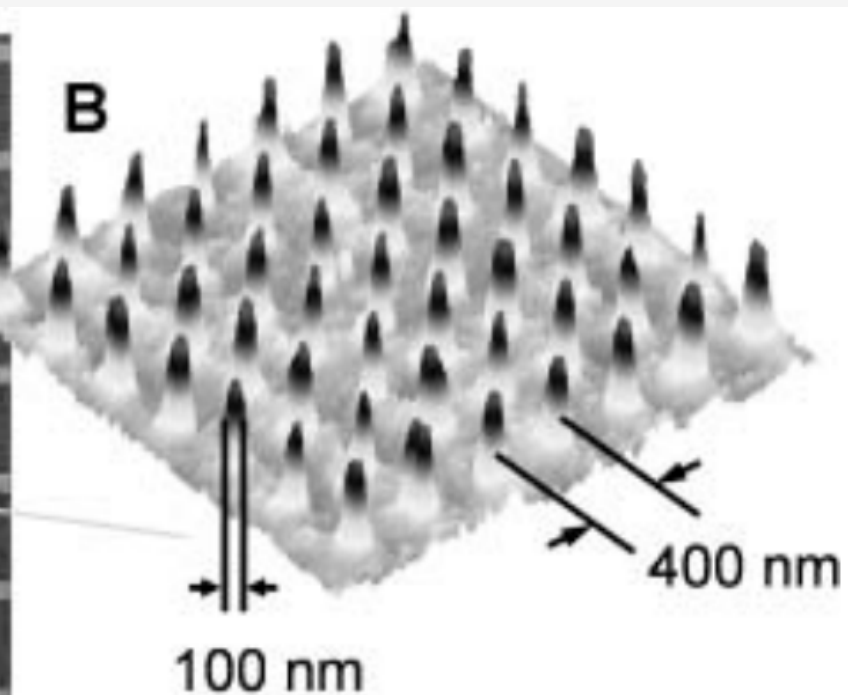
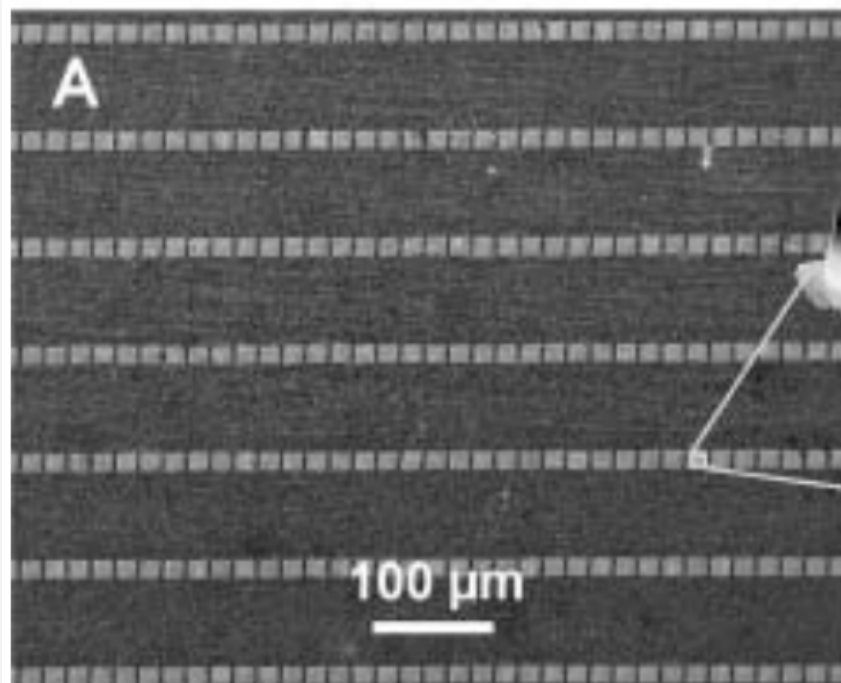
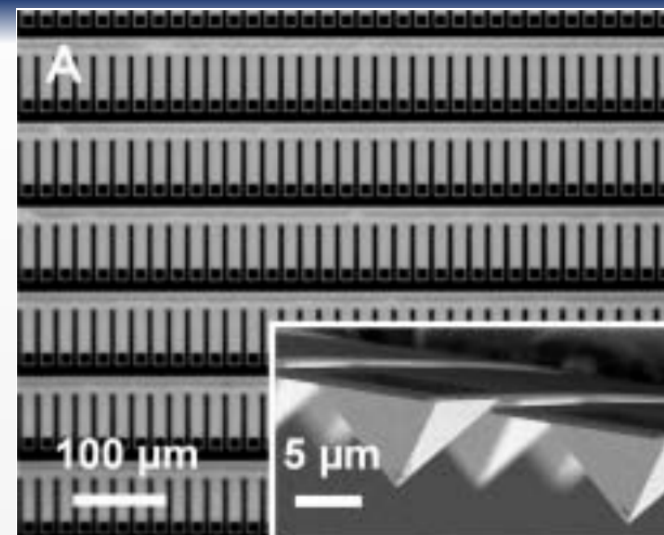
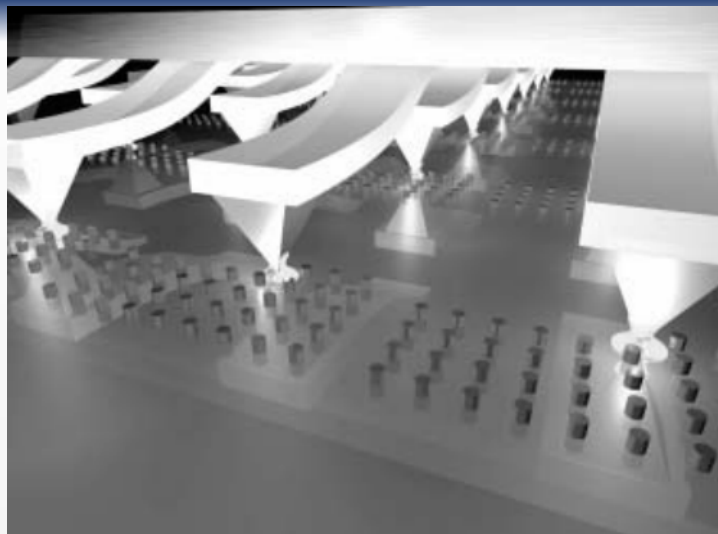
Dip-pen nanolithography – DPN sonda

Nanofountain probe (tip)



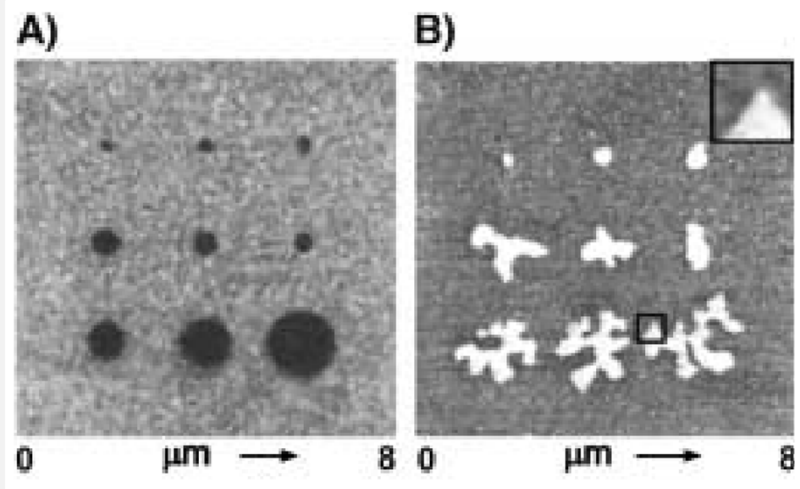
Dip-pen nanolitografija - DPN

- SEM snimak dela uzorka sa 88 000 000 zlatnih tačaka na oksidiranoj Si podlozi.
- AFM snimak dela jednog bloka koji se sastoji iz 40x40 tačaka dimenzija 100 ± 20 nm, koje se nalaze na rastojanju 400 nm.



Dip-pen nanolitografija - DPN

- Rezolucija objekata materijala nanešenog DPN tehnikom zavisi od:
 - Veličine zrna materijala podloge
 - Hemisorpcije i samosastavljanja
 - Brzine skeniranja
 - Veličine meniskusa koja je zavisna od relativne vlažnosti
 - Temperature
- Problem difuzije nanešenog materijala po površini



Dip-pen nanolitografija - DPN

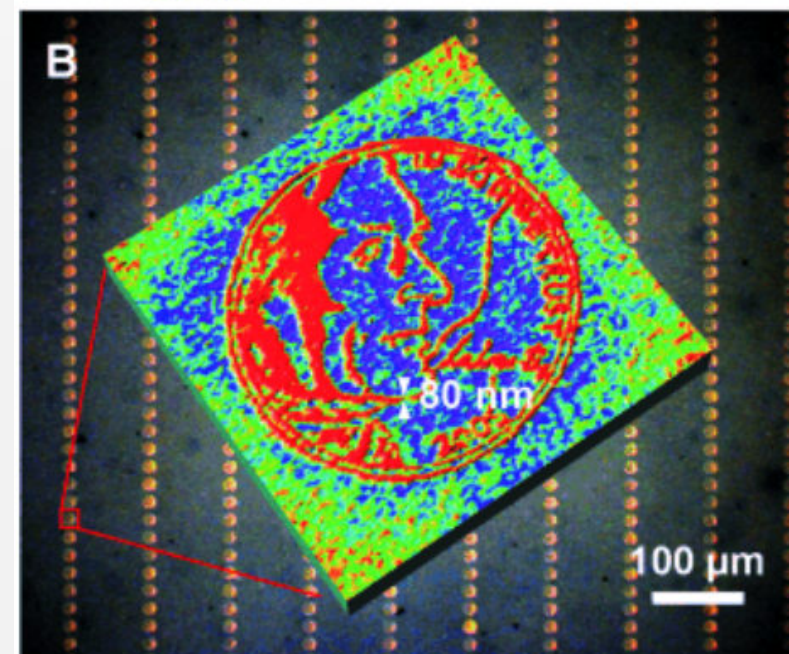
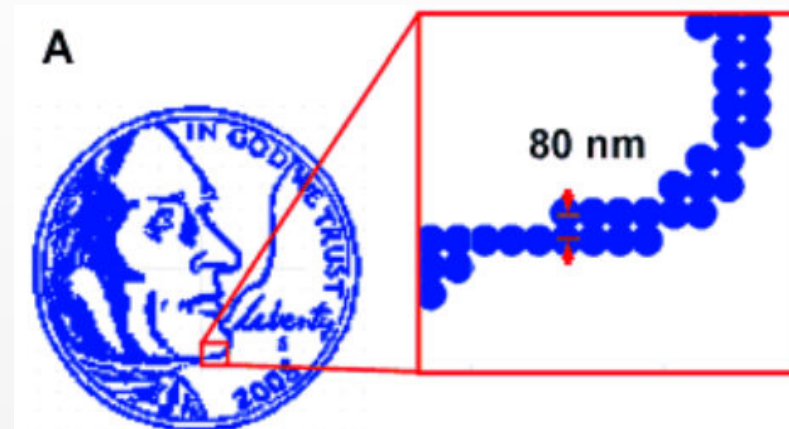
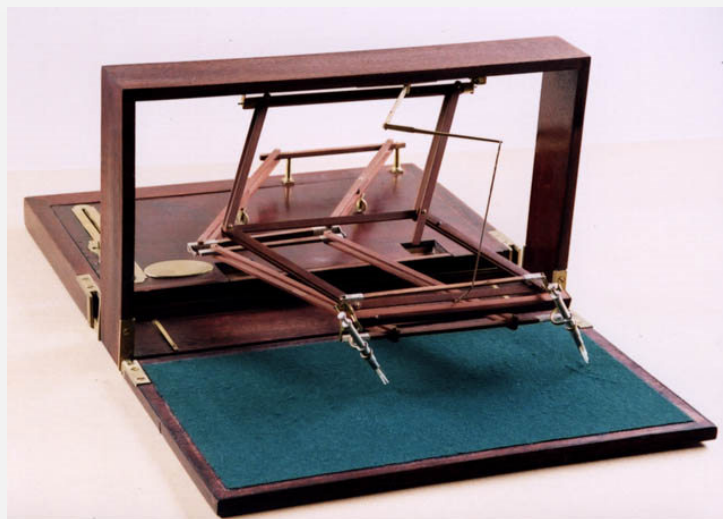
- Jednostavnija i jeftinija tehnika od litografije elektronskim snopom
- Nanošenje na zlato, poluprovodnike (Si, Ge, Ar)
- Nanošenje polimera ali i metala, oksida metala, magnetnih materijala, biomaterijala

Prednosti primene:

- Jedna od najpreciznijih metoda nanošenja (štampanja) materijala u obliku nanostrukture na površine, rezolucije oko 15nm
- Podloga se ne izlaže spoljašnjim nepovoljnim uticajima poput elektronskom snopu, hemijskim destvima
- Mogućnosti kombinovanja sa drugim tehnikama

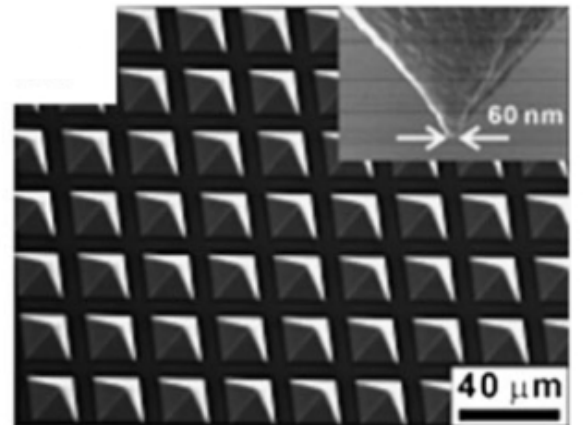
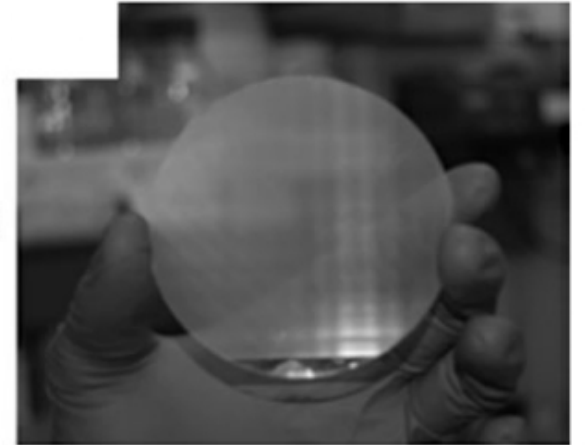
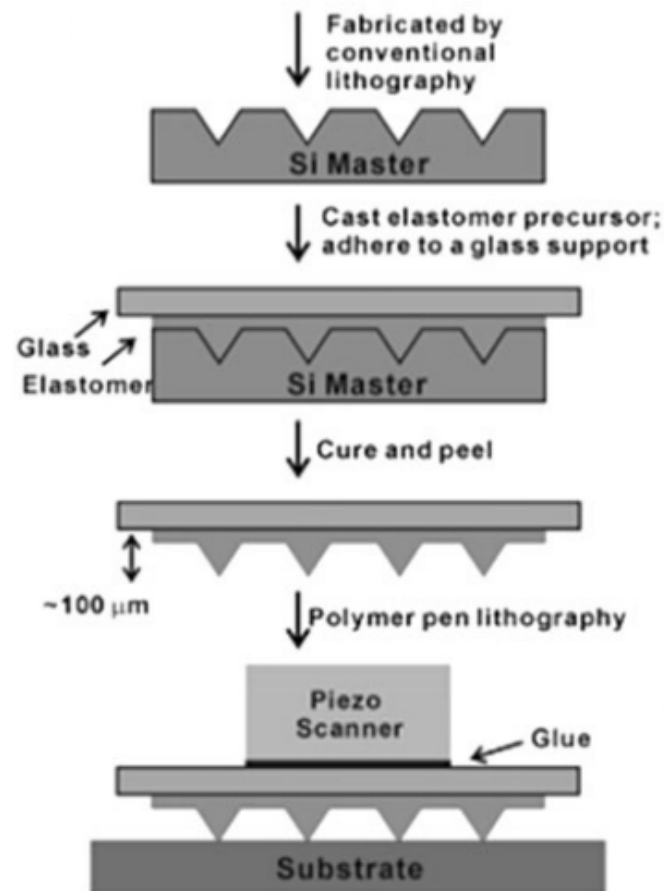
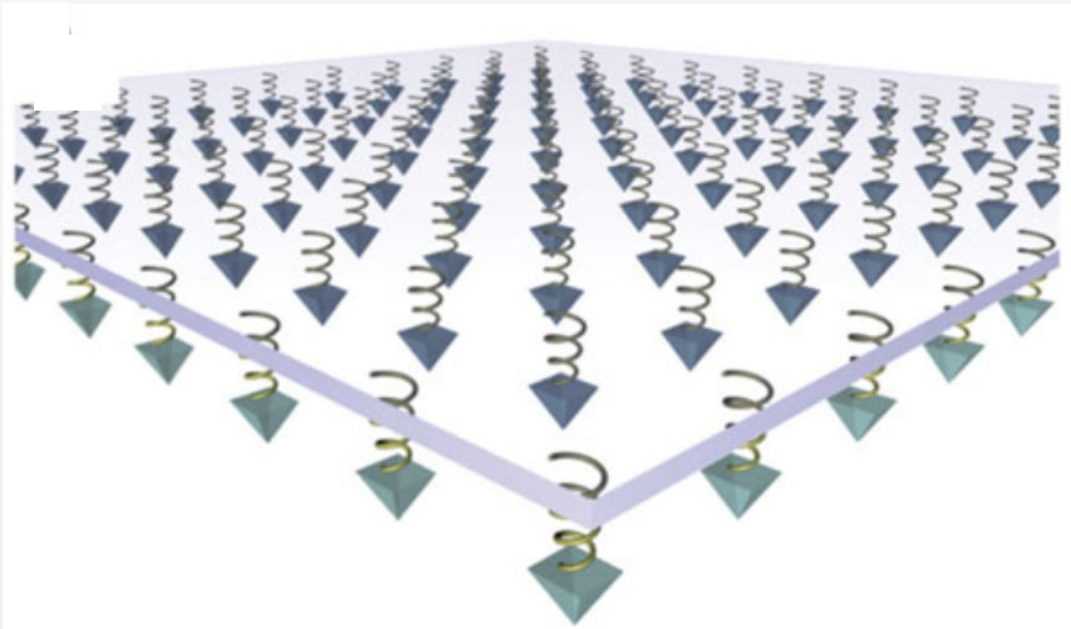
Dip-pen nanolitografija - DPN

- Prednja strana novčića od 5 US centi. Slika Tomasa Džefersona koji je pomogao u razvoju poligrafa, uređaja za dupliranje pisma koji se zasniva na upotrebi više penkala. Linije brade sastoje se od tačaka prečnika 80 nm.
- Snimak sa optičkog mikroskopa uzorka na kome je napravljeno oko 55000 duplikata. AFM snimak odabranog područja.

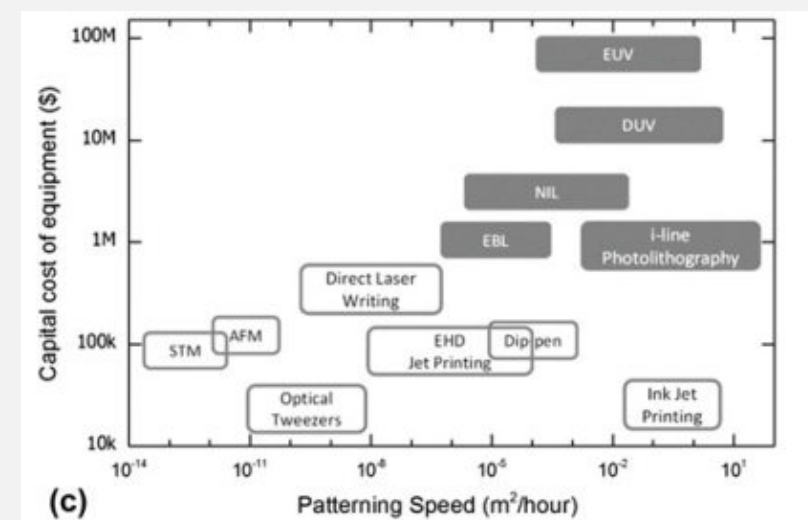
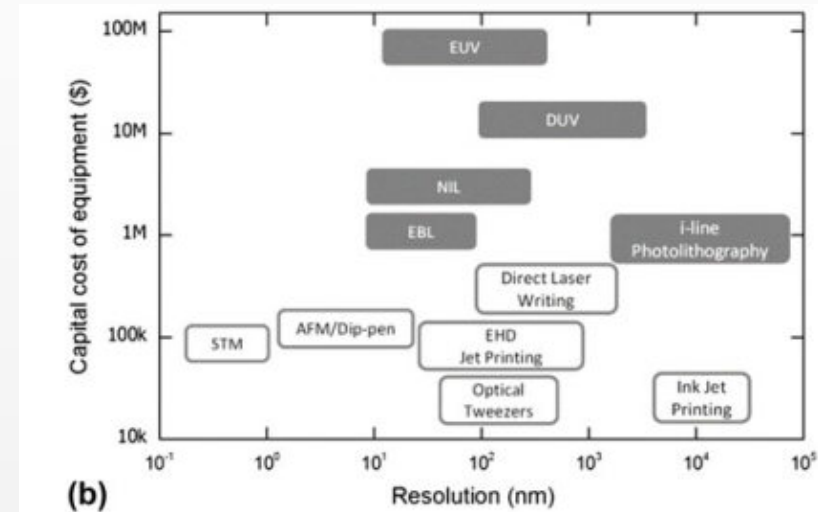
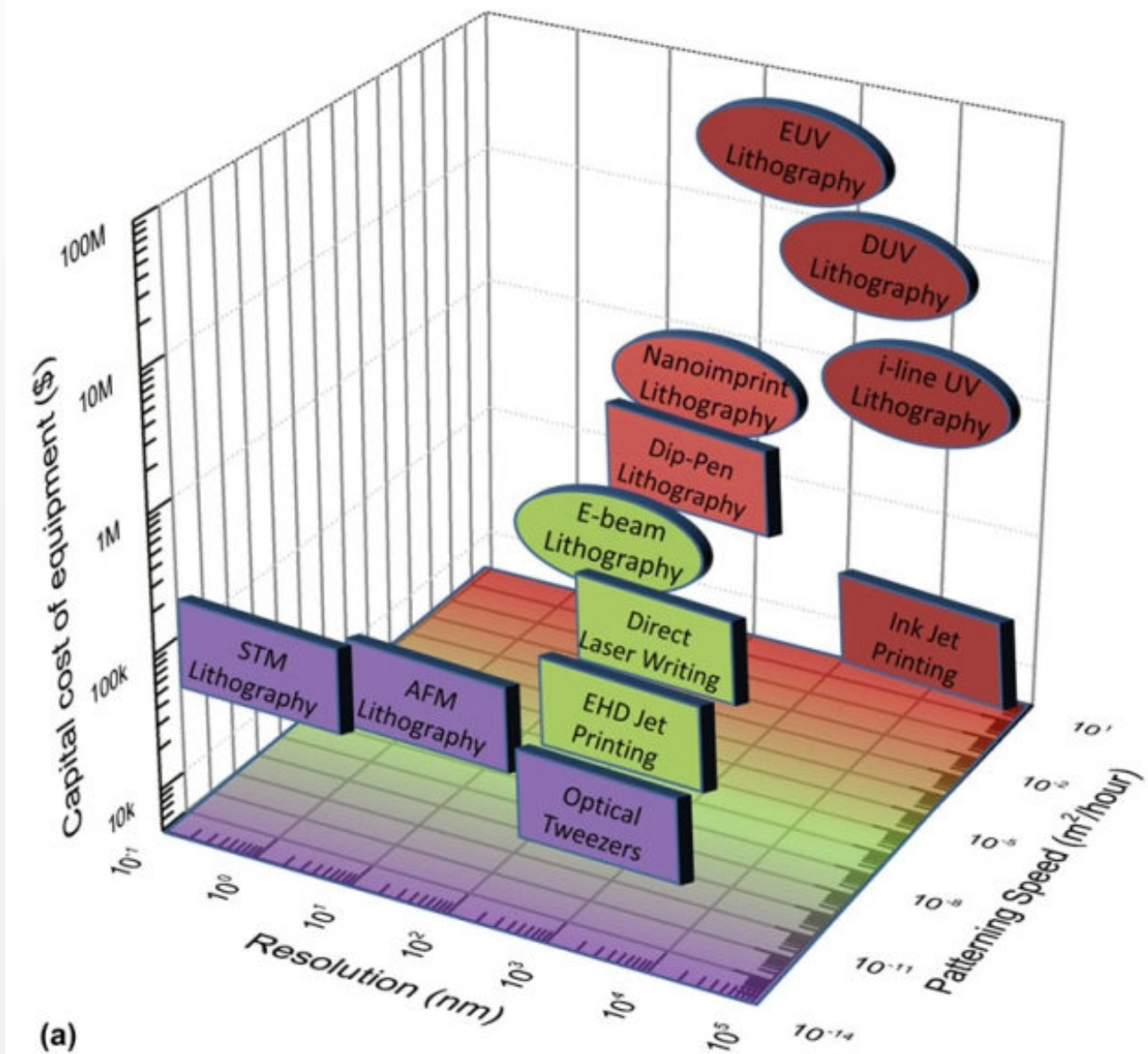


Budući pravci paralelizacije sonde za DPM

- Polimer pen lithography PPL
- Hard-tip, soft-pin lithography HSL

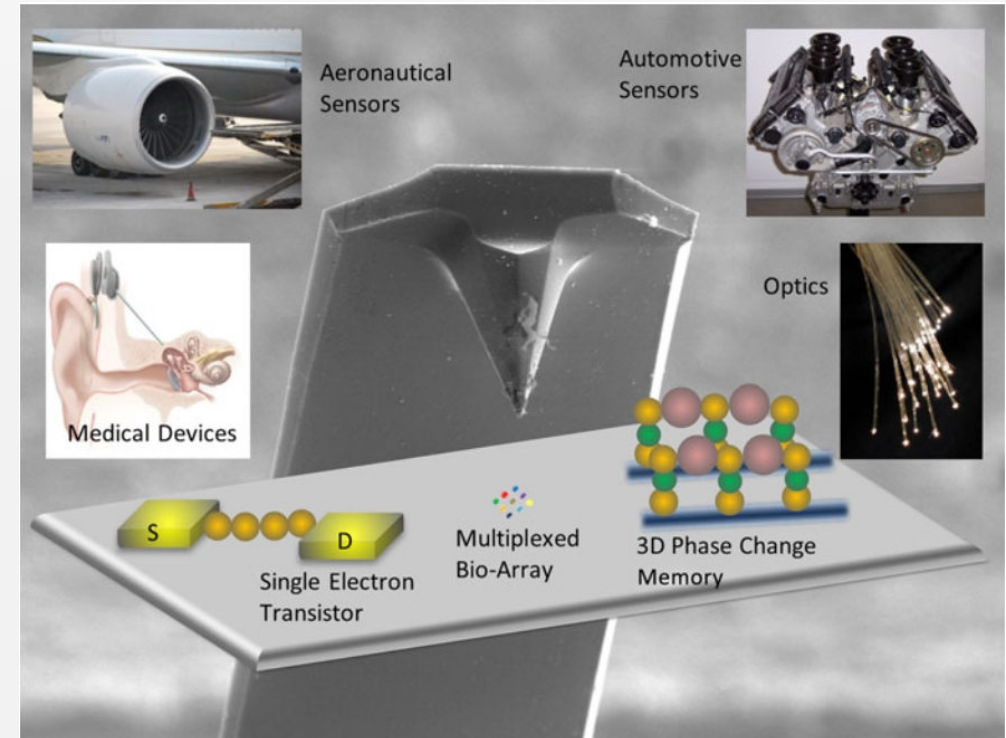


Karakteristike raznih tehnika litografije



Dalji razvoj STL tehnika

- Tehnike imaju veoma veliki potencijal jer su uglavnom jeftine
- Mnogo toga još treba da se uradi na usavršavanju sistema
 - Razvoj sistema simulatane litografije i merenja izrađene površine
 - Paralelizacija, izrada više od 30 sondi ujedno
 - Problematika izrade veoma preciznih grupa sondi
 - Rešavanje problematike habanja sondi





Hvala na pažnji