

Разработка процесса получения коллоидного монослоя полистирола для технологии микросферной литографии

© Е.В. Панфилова, Нгуен Тхи Хонг Хань, В.А. Дюбанов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

В работе представлена играющая ключевую роль в технологии микросферной литографии операция осаждения монослоя микросфер полистирола из коллоидной суспензии, реализуемая на основе метода Ленгмюра — Блоджетт. Представлено лабораторное оборудование, разработанное для получения упорядоченных коллоидных пленок и монослоев. Определены основные режимы процесса. Приведены результаты исследования поверхностей образцов на атомно-силовом микроскопе. Выявлено, что полученные пленки представляют собой плотноупакованные в соответствии с гексагональной симметрией монослои микросфер, которые пригодны для использования в качестве темплатов. С их помощью методом микросферной литографии можно получать регулярные массивы наночастиц заданного размера для изделий фотоники, сенсорики и наноэлектроники.

Ключевые слова: коллоидная суспензия, монослой, метод Ленгмюра — Блоджетт, микросферная литография, плазмонные частицы, упорядоченная наноструктура, темплат, полистирол

Введение. Интерес к самоорганизации сферических и несферических наночастиц вызван возможностью их использования в самых разных областях. Перспективы развития современной электронной техники связываются с наноструктурированными материалами. Во всем мире ведутся активный поиск и разработка новых технологий, основанных на физических процессах самоорганизации наноструктурированных систем, которые позволили бы миниатюризировать элементы до наностепени с возможным улучшением требуемых значений выходных параметров и повысить технологичность их производства. Способность коллоидных сферических микрочастиц к самоорганизации в так называемые опаловые матрицы сделала их одним из наиболее перспективных материалов современной нанотехнологии [1, 2]. Образующийся на начальной стадии формирования опаловой матрицы упорядоченный монослой коллоидных микросфер представляет собой плоскость, с которой начинается формирование гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки опаловой матрицы. Он может быть использован в технологии микросферной, или, другими словами, коллоидной, литографии. Процесс получения трехмерных опаловых матриц изучен достаточно хорошо, в то время как формирование монослоя является актуальной научной и технологической задачей.

В данной статье речь пойдет о разработке операции осаждения монослоя полистирольных сферических микрочастиц.

Микросферная литография. Это технологичный способ формирования регулярных массивов наночастиц с помощью регулярного монослоя значительно более крупных микрочастиц, упорядочить которые гораздо проще [3, 4]. На рис. 1 представлено схематичное изображение процесса микросферной литографии.

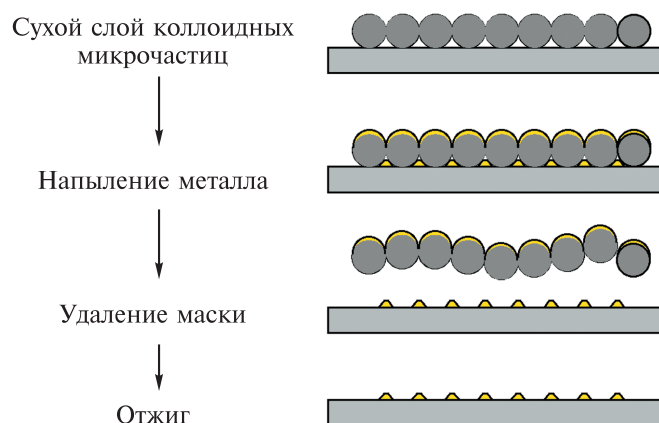


Рис. 1. Этапы процесса микросферной литографии

Формирование монослоя является первым этапом процесса. Геометрия монослоя определяет размеры наночастиц и регулярность их массива. Как правило, опаловые матрицы получают из коллоидных суспензий частиц диоксида кремния, полистирольного латекса или полиметилметакрилата. В процессе осаждения частиц на подложку они самоорганизуются в упорядоченные структуры с ГЦК-решеткой.

Методы формирования упорядоченных коллоидных структур. Для формирования опаловых матриц из коллоидных суспензий используется ряд методов и их комбинаций: естественная седиментация, центрифугирование, метод подвижного мениска, вертикальное вытягивание, электрофорез (электрохимическое осаждение) [5–7], модифицированный метод Ленгмюра — Блджетт [8]. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. Метод естественной седиментации наиболее пригоден для формирования трехмерных структур. Его отличает отсутствие управляемых параметров процесса, что не позволяет использовать этот метод для получения монослоя. Методы электрофореза и центрифугирования применяют для формирования коллоидных пленок. Однако им свойственна динамичность, затрудняющая завершение процесса на стадии образования первого слоя опаловой матрицы. Эту задачу можно решать с помощью метода вертикального осаждения, реализуемого выпариванием

или откачкой суспензии из объема с вертикально расположенной подложкой (метода подвижного мениска), либо вертикальным вытягиванием подложки из суспензии. Исследования в этом направлении ведутся, однако сложность состоит в подборе режимов процессов и необходимости учета возможной деформации частиц в процессе осаждения [5]. Метод Ленгмюра — Блоджетт известен в качестве метода формирования мономолекулярных слоев и их многослойных комбинаций [9]. Его особенностью является возможность получения пленок точно заданной толщины. В последнее время появились работы, в которых этот метод берется за основу при получении коллоидных пленок [8].

Модифицированный метод Ленгмюра — Блоджетт как способ формирования монослоя коллоидных микросфер. Основная идея оригинального метода заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного слоя амфифильного вещества и последующем его переносе на твердую подложку. В водной фазе молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела воздух — вода [9]. Для формирования поверхностного мономолекулярного слоя используют сжатие поверхностного слоя (рис. 2).

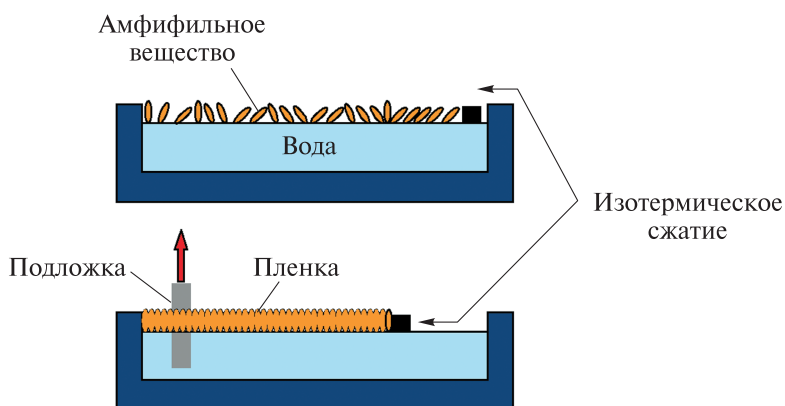


Рис. 2. Принципиальная схема метода Ленгмюра — Блоджетт

Согласно предложению авторов [8], в случае коллоидных пленок вместо изотермического сжатия для создания на поверхности жидкости монослоя плотно расположенных коллоидных частиц можно использовать постепенное (по капле) привнесение в систему коллоидной суспензии. Подложка при этом располагается горизонтально в объеме жидкости, которая впоследствии удаляется из объема. Слой коллоидных частиц в этом случае опускается на поверхность подложки, образуя монослой. На рис. 3 показана схема реализации процесса в настоящей работе.

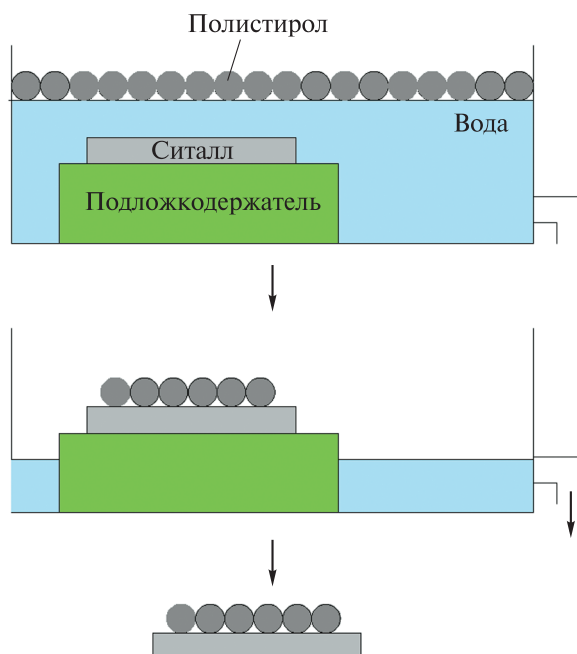


Рис. 3. Схема реализации модифицированного метода Ленгмюра — Блоджетт

В качестве коллоидной системы в настоящей работе был использован моодисперсный карбоксильный полистирольный латекс со среднеквадратическим отклонением диаметра частиц не более 5 %, который разбавляли этиловым спиртом до необходимой концентрации. Основной объем ванны занимала дистиллированная вода.

Экспериментальное оборудование. Для исследования процессов получения коллоидных пленок и монослоев была разработана автоматизированная универсальная установка, реализующая методы вертикального осаждения, Ленгмюра — Блоджетт и осаждения с помощью электрофореза [10]. Принципиальная схема установки представлена на рис. 4. При использовании первых двух методов медленное снижение уровня коллоидной суспензии (со скоростями от десятых до нескольких десятков миллиметров в минуту) осуществляется за счет откачки суспензии.

На такой установке можно получать равномерные фотонно-кристаллические пленки до 10 слоев микросфер за относительно короткий промежуток времени [10]. Установкой управляют с помощью блока управления (рис. 5), который состоит из модуля электрохимического осаждения, модуля вертикального вытягивания, источника питания, корпуса и модуля управления с дисплеем. Таким образом, он позволяет осуществлять откачку из ванны с варьируемой скоростью (при реализации методов вертикального осаждения и Ленгмюра —

Блоджетт), управлять разностью потенциалов на подложках (при реализации метода электрофореза), а также проводить отсчет заданного времени процесса.

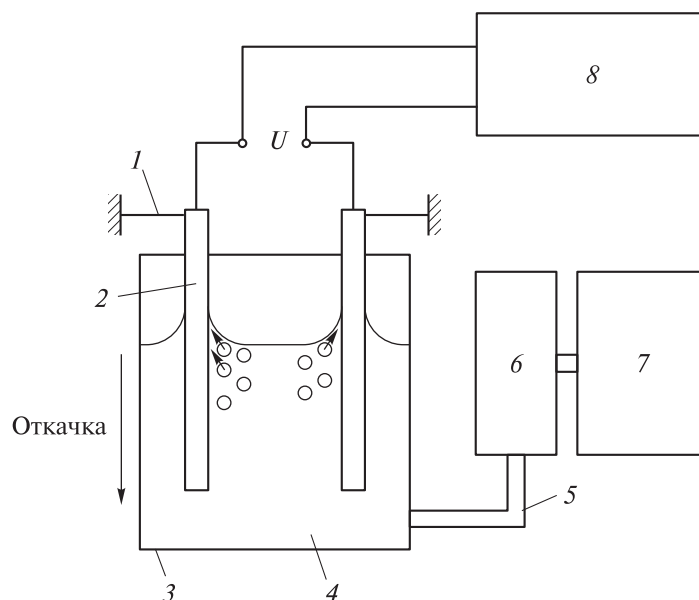


Рис. 4. Структурная схема установки:

1 — подложкодержатель; 2 — подложка; 3 — ванна; 4 — коллоидный раствор; 5 — откачная труба; 6 — насос; 7 — шаговый двигатель; 8 — блок управления



Рис. 5. Общий вид блока управления установкой с насосом

Откачка происходит с помощью перистальтического насоса (рис. 6), соединенного с шаговым двигателем, низкие частоты вращения выходного вала которого обеспечивают малый поток жидкости из ванны. Диаметр трубки насоса выбран таким образом, чтобы обеспечивать микрорасход жидкости и наименьшую скорость откачки (скорости осаждения раствора). Для устранения лишних колебаний и достижения большей плавности откачки шаговый двигатель осуществляет движение

в микрошаговом режиме с делением шага 1/16. В данном эксперименте скорость вращения выходного вала составляла 10 об/с.

Подложка из ситалла помещалась на держатель, расположенный на дне прямоугольной ванны, с основанием размером 90×70 мм. Ванна заполнялась дистиллированной водой так, чтобы ее уровень был выше поверхности подложки. Суспензия карбоксильного полистирольного латекса объемом 0,4 мл и концентрацией 0,25 % (диаметр частиц 600 нм) наносилась на поверхность воды миллилитровым шприцем по каплям. Ванну откачивали до тех пор, пока уровень жидкости не опускался ниже поверхности подложки, как показано на рис. 3.

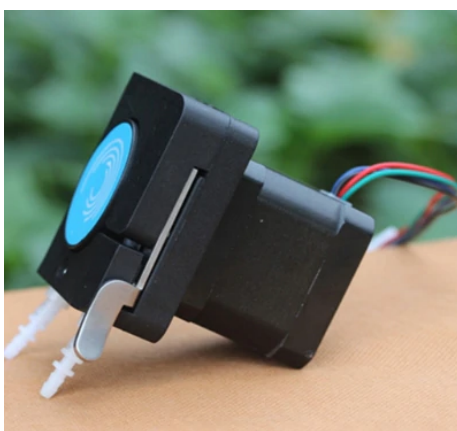


Рис. 6. Перистальтический насос с шаговым двигателем

Экспериментальное исследование и обсуждение результатов.

Исследование полученных образцов и контроль толщины слоя пленки полистирола на ситалле проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Полученные изображения были обработаны в программе Image Analysis (IA). Их анализ свидетельствует о получении монослоя. На изображении края полученной пленки, представленном на рис. 7, *a*, отчетливо видны ступенька пленка — подложка и регулярное расположение частиц полистирола, соответствующее первому слою плотноупакованной ГЦК-решетки микрочастиц.

Поверхность полученных структур исследовали по следующим параметрам: средний диаметр наночастиц $R_{сф}$ и средняя высота рельефа h_p . Для исследования этих параметров в IA были построены профили рельефа образцов. Средний диаметр наночастиц $R_{сф}$ был установлен по наиболее четко определяемому на анализируемом скане профилю как усредненное по 30 точкам расстояние между со-

седними впадинами и составил 597,6 нм. Средняя высота рельефа h_p была определена как усредненная по 30 точкам высота вершин и составила 601,5 нм, что соответствует диаметру микросфер и подтверждает получение монослоя. На рис. 7, б представлен профиль рельефа, соответствующий изображению на рис. 7, а; этот профиль получен на ступеньке подложка — пленка.

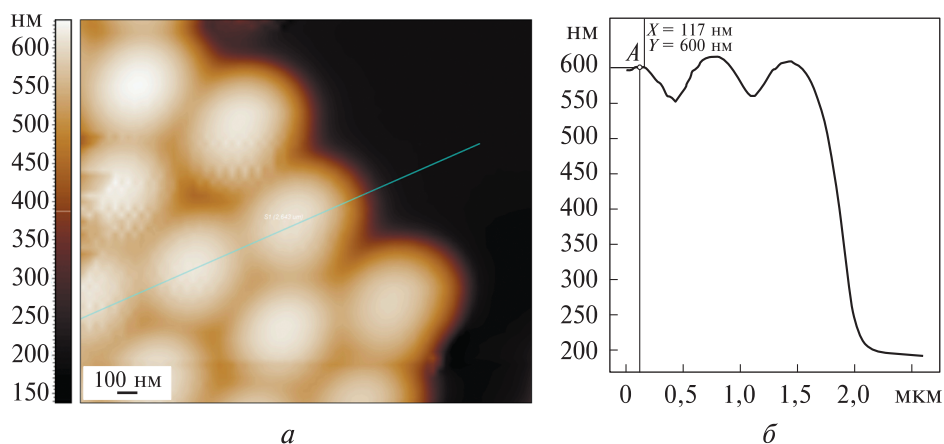


Рис. 7. АСМ-изображение области края пленки:
а — 2D-изображение; б — профиль сечения пленки

Заключение. В результате экспериментальных исследований была отработана технология получения монослоя коллоидных частиц. Было выявлено, что изложенный метод позволяет формировать высокоупорядоченные массивы микрочастиц. Полученные результаты могут быть использованы при разработке процессов микросферной литографии, в частности, в технологии изготовления структур, работа которых основана на эффекте гигантского комбинационного рассеяния. Подобные разработки актуальны для использования структур в высокочувствительных сенсорных устройствах в медицине, службами безопасности и в других областях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Самойлович М.И. Трехмерные наноконпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. *Микросистемная техника*, 2004, с. 2–12.
- [2] Слепов Н. Фотонные кристаллы. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*, 2000, № 2, с. 32–35.
- [3] Ng W.N., Leung C.H., Lai P.T., Choi H.W. Photonic crystal light-emitting diodes fabricated by microsphere lithography. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 25, art. 255302. DOI: 10.1088/0957-4484/19/25/255302
- [4] Lees R., Cooke M.D., Balocco C., Gallant A. Computer aided patterning design for self-assembled microsphere lithography (SA-MSL). *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–5. DOI: 10.1038/s41598-019-48881-z

- [5] Panfilova E.V., Syritskii A.B., Ibragimov A.R. Optimization of the photonic crystal colloidal films deposition by means of atomic force microscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019, vol. 699, no. 1, art. 012034.
- [6] Kuleshova V.L., Panfilova E.V., Prohorov E.P. Automated device for vertical deposition of colloidal opal films. *2018 International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. IEEE, Sochi, 2018, pp. 1–5. DOI: 10.1109/RUSAUTOCON.2018.8501782
- [7] Yan Yao, Zhi Chen, Aijian Zhang, Jiahui Zhu, Xiangru Wei, Jun Guo, et al. Surface-coating synthesis of nitrogen-doped inverse opal carbon materials with ultrathin micro/mesoporous graphene-like walls for oxygen reduction and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, no. 48, pp. 25237–25248.
- [8] Hua Li, Jian Feng Wang, Guillaume Vienneau, Guo Bin Zhu, Xi Gang Wang, Jacques Robichaud, Bao-Lian Sud and Yahia Djaoued. A polystyrene/WO₃ opal composite monolayer film as a building block for the fabrication of 3D WO₃ inverse opal films. *RSC Advances*. 23 September 2017, pp. 46407–46408.
- [9] De Oliveira R.F., De Barros A., Ferreira M. Nanostructured films: Langmuir — Blodgett (LB) and layer-by-layer (LbL) techniques. In: *Nanostructures*, William Andrew Publishing, 2017, pp. 105–123.
- [10] Panfilova E.V., Dyubanov V.A. Automation of the Opal Colloidal Films Obtaining Processes. *International Russian Automation Conference*, Springer, Cham, 2019, pp. 1044–1052.

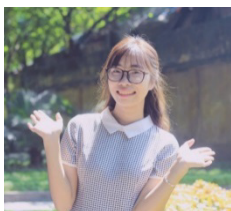
Статья поступила в редакцию 07.07.2020

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Панфилова Е.В., Нгуен Тхи Хонг Хань, Дюбанов В.А. Разработка процесса получения коллоидного монослоя полистирола для технологии микросферной литографии. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2020, вып. 10. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2020-10-2026>



Панфилова Екатерина Вадимовна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, коллоидные наноструктуры, тонкие пленки. Имеет более 120 научных работ. e-mail: panfilova.e.v@bmstu.ru



Нгуен Тхи Хонг Хань — магистр кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, самоорганизующиеся структуры. e-mail: honghanhbmstu@gmail.com



Дюбанов Владислав Алексеевич — магистр кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: накопители энергии, солнечные батареи, коллоидные наноструктуры. Имеет более 10 научных работ. e-mail: vlad.dyubanov@yandex.ru

Development of a polystyrene colloidal monolayer process in the technology of microsphere lithography

© E.V. Panfilova, Nguyen Thi Hong Hanh, V.A. Dyubanov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The study introduces an operation of deposition of a polystyrene microspheres monolayer from a colloidal suspension, based on the Langmuir — Blodgett method. The operation plays a key role in the technology of microsphere lithography. The paper describes the laboratory equipment developed to produce ordered colloidal films and monolayers, shows the main modes of the process, and presents the results of studying the surfaces of samples using an atomic force microscope. Findings of research show that the films obtained are close-packed monolayers of microspheres in accordance with the hexagonal symmetry, which are suitable to be used as templates. By means of them and by the method of microsphere lithography, it is possible to obtain regular arrays of nanoparticles of a given size for products of photonics, sensorics, and nanoelectronics.

Keywords: colloidal suspension, monolayer, Langmuir — Blodgett method, microsphere lithography, plasmon particles, ordered nanostructure, template, polystyrene

REFERENCES

- [1] Samoylovich M.I. *Mikrosistemnaya tekhnika (Microsystems Engineering)*, 2004, pp. 2–12.
- [2] Slepov N. *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes — Electronics: Science, Technology, Business*, 2000, no. 2, pp. 32–35.
- [3] Ng W.N., et al. Photonic crystal light-emitting diodes fabricated by microsphere lithography. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 25, art. 255302. DOI: 10.1088/0957-4484/19/25/255302
- [4] Lees R., Cooke M.D., Balocco C., Gallant A. Computer Aided Patterning Design for Self-Assembled Microsphere Lithography (SA-MSL). *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–5. DOI: 10.1038/s41598-019-48881-z
- [5] Panfilova E.V., Syritskii A.B., Ibragimov A.R. Optimization of the photonic crystal colloidal films deposition by means of atomic force microscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publ., 2019, vol. 699, no. 1, art. 012034.
- [6] Kuleshova V.L., Panfilova E.V., Prohorov E.P. Automated device for vertical deposition of colloidal opal films. *2018 International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. IEEE, 2018, pp. 1–5. DOI: 10.1109/RUSAUTOCON.2018.8501782
- [7] Yao Y., Zhi Chen, Aijian Zhang, Jiahui Zhu, Xiangru Wei, Jun Guo, et al. Surface-coating synthesis of nitrogen-doped inverse opal carbon materials with ultrathin micro/mesoporous graphene-like walls for oxygen reduction and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, no. 48, pp. 25237–25248.
- [8] Hua Li, Jian Feng Wang, Guillaume Vienneau, Guo Bin Zhu, Xi Gang Wang, Jacques Robichaud, Bao-Lian Sud and Yahia Djaoued. A polystyrene/WO₃ opal composite monolayer film as a building block for the fabrication of 3D WO₃ inverse opal films. *RSC Advances*, 2017, no. 7, pp. 46407–46408.
- [9] De Oliveira R.F., De Barros A., Ferreira M. Nanostructured films: Langmuir–Blodgett (LB) and layer-by-layer (LbL) techniques. In: *Nanostructures*. William Andrew Publ., 2017, pp. 105–123.

- [10] Panfilova E.V., Dyubanov V.A. Automation of the Opal Colloidal Films Obtaining Processes. *International Russian Automation Conference*. Springer, Cham, 2019, pp. 1044–1052.

Panfilova E.V., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University; author of over 120 scientific papers. Research interests: nanotechnology, colloidal nanostructures, thin films. e-mail: panfilova.e.v@bmstu.ru

Nguyen T.H.H., Master's Degree student, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: nanotechnology, self-organizing structures. e-mail: honghanhbmstu@gmail.com

Dyubanov V.A., Master's Degree student, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University; author of over 10 scientific papers. Research interests: energy storage devices, solar panels, colloidal nanostructures. e-mail: vlad.dyubanov@yandex.ru