

М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич

Мікроконтактна модифікація поверхні для створення самовпорядкованих масивів наночастинок

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Просп. Науки 41, Київ, 03028,
e-mail: s.malynych@gmail.com, dmitruk@isp.kiev.ua*

У даній роботі описано простий спосіб модифікації плоскої поверхні полі(вініл піридином) за допомогою м'якої літографії. Розглядається мікроконтактний друк з використанням полі(диметилсилоксанової) гуми як кліше для друку. Формою для виготовлення еластичного штампу використовувалися компакт- та DVD - диски. Для отримання структур з меншим періодом як форми також використовувалися дифракційні ґратки. Штамп-кліше занурювався у розчин полі(вініл піридину) та, після підсушування, на чистій скляній поверхні ним друкувався відбиток. Кращих результатів досягнуто, коли штамп спочатку прикладався до тонкого шару полі(вініл піридину), нанесеного на пласку скляну пластину з подальшим перенесенням на іншу підкладку. Такі полімерні відбитки використовувалися для закріплення наночастинок срібла діаметром 100 нм. Описана методика може успішно застосовуватися для створення різноманітних наноструктур.

Ключові слова: нанолітографія, наночастинок срібла, оптичні спектри, локалізований плазмонний резонанс.

Стаття постуила до редакції 02.11.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Створення на довільній поверхні структур заданої форми та складності у мікронному та субмікронному масштабі є безумовною потребою сучасних технологій. Тенденція до мініатюризації електронних схем, різноманітних пристроїв та сенсорів зумовлена бажанням економії ресурсів та енергії, підвищенням швидкодії, використанням принципово нових явищ та підходів у приладобудуванні. Найбільш відчутні ці тенденції у галузях, які умовно можна об'єднати за характерним розміром, у межах якого відбувається те чи інше явище. Йдеться про нанотехнологію та пов'язані з нею дисципліни, серед яких у першу чергу відзначимо нанофотоніку та плазмоніку [1, 2]. Ключовими елементами пристроїв нанофотоніки та плазмоніки розглядають наночастинок різної природи, розташовані у відповідних тривимірних матрицях або певним чином впорядковані на твердій поверхні [3]. В останньому випадку виникає необхідність вибіркової модифікації поверхні з метою надання їй бажаних функціональних властивостей для подальшого закріплення (нанесення, синтезу) на ній наночастинок.

На даний час існує ряд методик, що дозволяють створювати на поверхні довільні візерунки (patterning) з деталізацією меншою за 10 нм. Широкого застосування набули методи

фотолітографії, які поєднує однаковий принцип дії, а саме, експонування відповідного матеріалу до електромагнетного випромінювання певного типу (видиме світло, ультрафіолет, X - промені, електронний пучок). Випромінювання спричинює хемічні зміни у фоторезистивному шарі, що дає змогу видалити частину речовини травленням та отримати рельєфну поверхню. Як правило, опромінювання здійснюється крізь маску з необхідним рисунком або ж скануванням чугливого шару пучком випромінювання. Сканування також використовується і у методиці сфокусованих йонних пучків із тією лише відмінністю, що йонами бомбардується безпосередньо та поверхня, на якій треба створити рисунок [4]. Атоми речовини, з якої складається мішень вибиваються з поверхні, а на їх місці залишається заглибина певної глибини або отвір у випадку бомбардування тонких плівок. Хоча вказаними методами досягається безпрецедентна точність у масштабах кількох нанометрів або десятків нанометрів, більшість із них є дуже трудомісткими та пов'язані зі значними коштами. Зазвичай вдається обробити невеликі (порядку мкм²) за розміром ділянки поверхні. Винятком є хіба що власне фотолітографія.

Цікавий метод створення періодичних двовимірних структур металевих наночастинок представлено у роботі [5]. Автори назвали метод наносферною літографією. Суть його полягає у

покриванні поверхні шаром щільно впакованих сферичних наночастинок, наприклад, латексу. Далі на таку комбіновану підкладку напильють тонку металеву плівку, яка покриває наночастинок та поверхню у проміжках між ними. Наночастинок витравлюються із поверхні, а на ній лишаються острівки металу, що утворюють сітку гексагональної симетрії. Острівки мають форму зрізаної піраміди, але за допомогою відпалювання їм можна надати еліпсоїдальної форми. Метод є достатньо простим, дозволяє створювати зразки достатньо великих розмірів, проте його можливості зі створення форм наночастинок та утворених ними структур є доволі обмежені.

Побіжно згадаємо методи модифікації поверхні з використанням зондових мікроскопів. Останні можна використовувати не для візуалізації структури поверхонь, а для механічної (атомно-силового мікроскопія), електрохімічної (атомно-силового, тунельного мікроскопія) та оптичної (сканувального мікроскопія близького поля) обробки поверхні. Хоча вартість сучасних зондових мікроскопів істотно зменшилася, а їх технічні можливості значно зросли, розміри оброблюваної поверхні є незначними.

Останнім часом набувають поширення методи так званої м'якої літографії. Цей термін охоплює ряд методик, що різняться способом нанесення рисунка на поверхню, але спільним для них є використання еластичної форми як штампа або маски. Найчастіше таким еластомером слугує полі(диметилсилоксан). Очевидні переваги м'якої літографії полягають у надзвичайній простоті та доступності, можливості модифікації не лише плоских, а й викривлених поверхонь, створення структур порівняно великих розмірів, відсутності дифракційних обмежень тощо. До методів м'якої літографії належать реплікаційне відливання (replica molding – REM), мікроконтактний друк (microcontact printing – μ CP), перенесення мікрівідливків (microtransfer molding – μ TM), мікроліття у капілярах (micromolding in capillaries – MIMIC), мікроліття за участю розчинників (solvent-assisted micromolding – SAMIM). Детально ці та інші методи описані у ґрунтовному огляді [6].

I. Методика експерименту

Еластичним матеріалом для виготовлення друкарських форм використовувався полі(диметилсилоксан) (скорочено ПДМС, комерційна назва Sylgard 184 компанії Dow Corning). ПДМС належить до класу кремнійорганічних сполук, які також носять спільну назву силікон. Силікон оптично прозорий, а завдяки еластичним властивостям його називають силіконовою гумою. Силіконовий мономер являє собою в'язкоплинну рідину із динамічною в'язкістю 3900 мПа·с, що дає можливість заливати її у форми практично довільної конфігурації. Мономер змішується із прекурсором у співвідношенні 10:1. Форму із залитим ПДМС бажано витримати протягом 0,5–1 години при пониженому тиску для видалення бульбашок повітря,

які часом утворюються при перемішуванні. Час повної полімеризації при кімнатній температурі становить близько 40 годин, а при $T = 100^\circ \text{C}$ скорочується до 50 хвилин. Після завершення полімеризації ПДМС набуває еластичних властивостей. Формами для відливання еластичних штампів використовувалися комп'ютерні компакт- та DVD-диски, а також дифракційні ґратки із різним періодом штрихів. Металізований шар, призначений для оптичного запису інформації на дисках, видалявся за допомогою липкої стрічки. Залишалася пластина полікарбонату із властивим СД та DVD періодичним рельєфом. Рідкий еластомер наливався безпосередньо на форму, а після завершення полімеризації легко відокремлювався від неї. Товщина шару ПДМС становила 2–10 мм, що викликано лише міркуваннями зручності роботи зі штампом.

Підкладки потрібного розміру ($\approx 2 \text{ см}^2$), вирізані зі стандартних скляних пластин для мікроскопії, та напівпровідникових пластин кремнію, що використовуються в електронній промисловості, очищалися 1:3 сумішшю 30%-го розчину пероксиду водню та концентрованої сірчаної кислоти. Після ретельного промивання пластинок великою кількістю високочистої (18 M Ω) води вони висувувалися струменем азоту, а їх поверхню слугувала для нанесення відбитків еластомерним штампом. Як модифікатор поверхні діелектричних та напівпровідникових зразків використовувався 1%-ний розчин полі(4-вініл піридину) в етиловому спирті.

Наночастинок срібла синтезувалися в результаті перебігу реакції відновлення розчиненого у воді оксиду срібла воднем. Метод дозволяє отримувати монодисперсні водні зависі наночастинок срібла, причому їх розмір контролюється часом реакції. Подробиці синтезу наночастинок срібла можна знайти у статті [7].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Процес виготовлення еластичного штампу та друкування ним відбитків на плоских поверхнях схематично показано на рис. 1. Рідкий силікон повторював усі деталі рельєфу компакт-диска та повністю зберігав форму після полімеризації. Далі еластичний штамп занурювався своєю рельєфною робочою поверхнею в 1%-ний розчин полі(вініл піридину) результатом чого ставало утворення тонкої полімерної плівки на поверхні штампу. Таким штампом можна зробити 2–4 відбитки на підготовленій скляній або напівпровідниковій поверхні. Відбитки є не що інше, як смужки полі(вініл піридину), період яких повторює період відповідної форми. Якість першого відбитку, як правило, невисока внаслідок надлишкової кількості полімерного розчину на штампі – розчин розтікається і відбиток стає нечітким. Крім того,

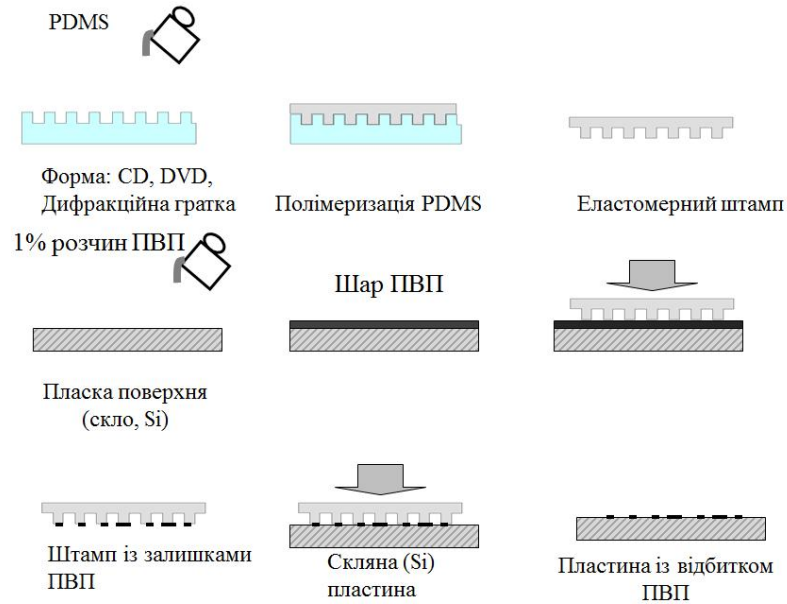


Рис. 1. Стадії виготовлення еластомерного штампу шляхом лиття у форму та процесу друкування полі(вініл піридино) з використанням штампу.

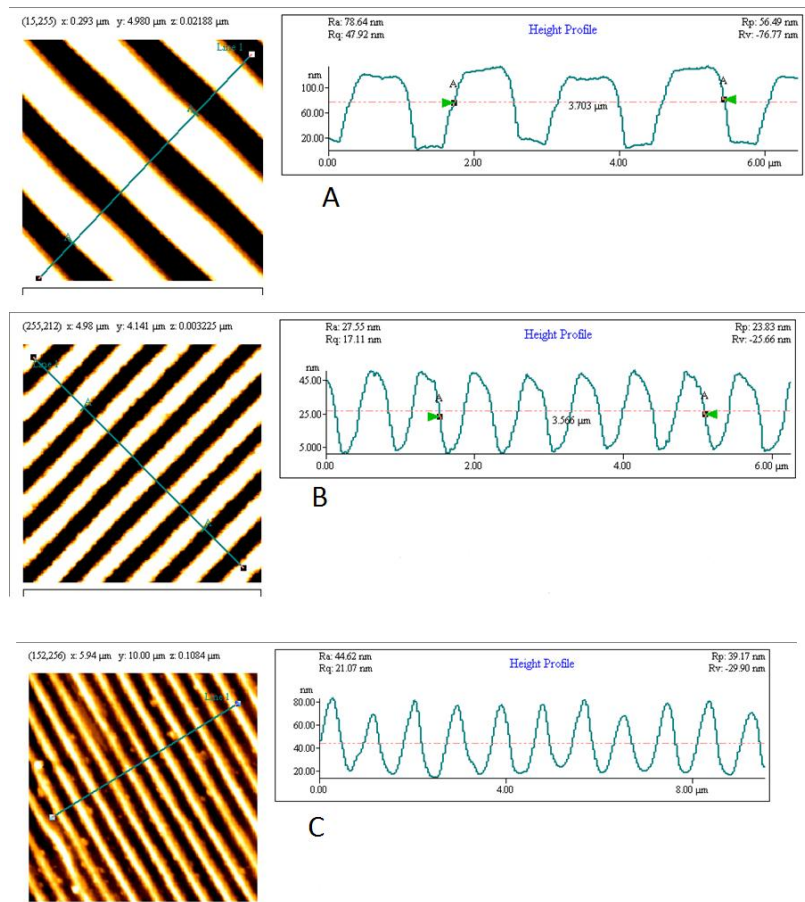


Рис. 2. Зображення поверхні компакт- (A) та DVD- диска (B), отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа. (C) – поверхня силіконової відливки виготовленої за допомогою форми DVD.

силікон є погано змочуваною речовиною і полімерна плівка на ньому неоднорідна. Тому процедуру друкування було дещо видозмінено.

На чисту поверхню кремнієвої пластини, змочування якої значно вище, ніж для силікону, наливалася невелика кількість розчину полі(вініл

піридину). Розчину давали розтектись поверхнею та підсохнути протягом 1-2 хвилин. Силіконовий штамп щільно притискався до вкритої полімером пластини і частина його переходила на рельєфні виступи штампу. Наступним кроком був друк на поверхні скла або кремнію. Описана процедура є повним

аналогом високого друку відомого у поліграфії, з тією лише відмінністю, що замість фарби використовуються речовини із певними функціональними властивостями. Результатом мікроконтактного друку є модифікація поверхні згідно з рисунком початкової форми, у нашому випадку – чергування полімерних смуг зі смугами чистої поверхні. Інакшими словами, хемічні властивості скляних або напівпровідникових пластин періодично змінюються вздовж поверхні. Зображення рельєфу комп'ютерних дисків та відлитої на них еластичних штампів, зроблене за допомогою атомно-силового мікроскопа безконтактним методом, представлено на рис. 2. Профіль поверхні, отриманий із аналізу зображень, дещо відхиляється від прямокутної функції, що зумовлено конволюцією зонда, притаманною атомно-силовим мікроскопам.

Основна принада застосування полі(вініл піридину) для модифікації поверхні полягає у здатності піридинових груп C_5H_5N закріплюватися на поверхні металів шляхом утворення донорно-акцепторного зв'язку внаслідок передачі двох неспарених електронів від атомів азоту металу [8]. Ці ж групи також взаємодіють із неметалевими полярними поверхнями, особливо з тими, що обмежуються амінними, карбоксильними або гідроксильними групами. Останні якраз присутні на поверхні скла та кремнію та утворюють водневі зв'язки з піридиновими групами. Позаяк молекулярна вага полі(вініл піридину), що використовувався в експериментах, становила 30 000 – 160 000, кожна молекула полімеру містить дуже велику кількість піридинових груп. Частина з них забезпечує зв'язок молекул із поверхнею скла (кремнію), а інші – вільні групи – можуть бути використані для прикріплення до них металевих наночастинок [8].

Як вже зазначалося вище, продуктом реакції відновлення оксиду срібла воднем було утворення завислих у воді наночастинок срібла. В роботі використовувалися наночастинок діаметром приблизно 100 нм. Особливістю даного методу синтезу є відсутність будь-яких побічних реагентів та поверхнево-активних речовин для стабілізації колоїду. Злипанню наночастинок запобігав подвійний електричний шар, що оточує кожен частинку. Таким чином, поверхня наночастинок є чистою, непокритою жодними хемічними речовинами, а тому відкритою до взаємодії із молекулами полі(вініл піридину).

Нанесення наночастинок срібла на модифіковану поверхню скла (кремнію) здійснювалося методом самовільного упорядкування (self-assembling). Подобиці методу описані у [8]. Коротко, пластинки із модифікованою поверхнею занурювалися у посудину з колоїдним сріблом та витримувалися там протягом 1 - 2 діб при повільному безперервному помішуванні. Процес «налипання» наночастинок має статистичний характер, наслідком його є утворення одношарової структури із середньою відстанню між частинками 100 – 200 нм. Близьке оточення

наночастинок дуже наближено відповідає гексагональній симетрії, хоча далекий порядок у структурі відсутній [9]. Подібні структури відрізняються надзвичайно сильною взаємодією з електромагнетним випромінюванням на резонансній частоті, що лежить у видимій області спектру [9]. На місці широкої спектральної смуги, що відповідає квадрупольній плазмонній моді, з'являється вузький пік, оптична густина якого у максимумі досягає значень ≈ 3 . Тобто, інтенсивність світлового пучка, що падає на одношарову сітку наночастинок срібла, ослаблюється нею приблизно у 1000 разів на резонансній частоті, що дає підстави стверджувати про появу нової когерентної спектральної моди, пов'язаної із колективними збудженнями наночастинок срібла. Виникає питання, як далеко сягає когерентна міжчастинкова взаємодія при збудженні системи світлом?

Розглянемо структури наночастинок срібла, отримані їх самовільним укладанням на поверхні, періодично модифікованій полі(вініл піридином). На рис. 3 показані зображення поверхні зразків, модифікованої згідно з рисунком профілю компакт-диска та вкритої самовільно впорядкованим шаром наночастинок срібла. Структура має цілком виражений анізотропний характер, проте оптичні

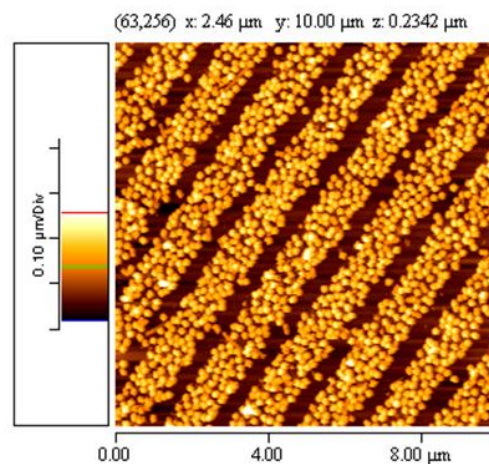


Рис. 3. Зображення поверхні скляної пластинки, на яку послідовно здійснювався друк полі(вініл піридином) та нанесення 100 нм частинок срібла методом самовільного впорядкування.

спектри екстинкції, виміряні для двох взаємно ортогональних поляризацій світла при нормальному падінні, нічим не відрізняються між собою (рис. 4). Такий, несподіваний на перший погляд, результат свідчить про індіферентність «смугастої» системи наночастинок срібла до орієнтації площини поляризації падаючого світла. Відмінності у спектрах з'являються при скісному падінні світла та зростають при збільшенні кута падіння. В цілому, поведінка поляризованих спектрів екстинкції при різних кутах падіння геометрично анізотропної структури наночастинок срібла, представленої на рис. 3, та аналогічної однорідної структури, дослідженої в роботі [9], є дуже схожою. Ширина смуг відбитку

компакт-диска, вкритих наночастинками срібла становить приблизно 1 мкм, а отже, є всі підстави припустити, що згадані системи 100 нм частинок срібла оптично не відрізняються між собою на таких масштабах. Звідси можна зробити важливий висновок, що довжина когерентності міжчастинкових взаємодій принаймі не перевищує величин 1 мкм, тобто для формування резонансного колективного оптичного відгуку достатньо 20 - 40 наночастинок (кількість наночастинок на 1 кв. мкм).

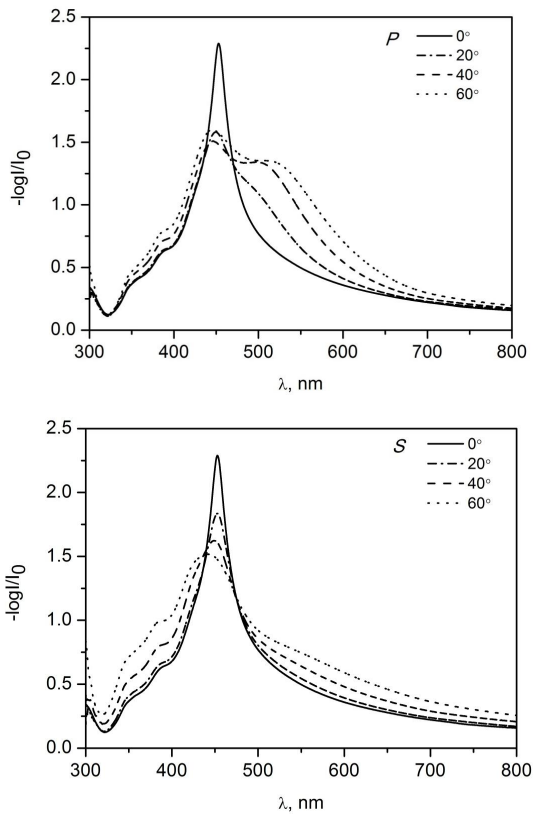


Рис. 4. Спектри екстинкції лінійно-смугового шару наночастинок срібла, показаного на рисунку 3 при різних кутах падіння. Нахил пластинок здійснювався навколо осі, паралельної смугам наночастинок. P – площина поляризації падаючого світла лежить у площині падіння (перпендикулярна смугам), S – площина поляризації перпендикулярна площині падіння.

Висновки

Методи м'якої літографії мають ряд переваг як перед традиційною фотолітографією, так і перед методиками, що вимагають застосування складного та дорогого устаткування. Серед переваг у першу чергу відзначимо простоту технології виготовлення відповідних форм та процесів перенесення і тиражування рисунків з еталонних шаблонів на поверхню тіл різного складу (діелектрики, напівпровідники або метали). При цьому модифікація здійснюється на достатньо великій площі (одиниці та десятки кв. см), тоді як розмір деталей є меншим за довжину хвилі світла. Перспективним матеріалом для м'якої літографії є кремнійорганічна сполука полі(диметилсилоксан). Вдале поєднання еластичних властивостей ПДМС із плинністю його мономерного відповідника, оптична прозорість, хемічна стійкість та нешкідливість роблять ПДМС зручним для лиття форм у матриці певної просторової структури. Силіконові форми можуть бути надалі використані у ряді різних методик, однією з найпростіших з яких є мікроконтактний друк. Зокрема, штампи з ПДМС були успішно використані для відтворення періодичної структури початкових матриць на поверхнях скляних та кремнієвих пластин. Відображенням структур на вказаних поверхнях були смуги іншої полімерної сполуки, а саме – полі(вініл піридину). Полі(вініл піридин) забезпечує закріплення металевих наночастинок на поверхні завдяки чому було отримано періодичну анізотропну структуру наночастинок срібла. Порівняння поляризованих спектрів екстинкції лінійно-смугастих структур наночастинок срібла із плоскими однорідними структурами дозволяє оцінити верхню межу радіуса міжчастинкових взаємодій, що становить близько 0.5 мкм. Подальший розвиток методики дозволить створювати масиви наночастинок, вкладених відповідно до заданого рисунку, та які володітимуть унікальними оптичними властивостями.

- [1] S.A. Maier. Plasmonics – Towards Subwavelength Optical Devices // *Current Nanoscience*, **1**, pp. 17- 22 (2005).
- [2] V. Giannini, A.I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, S.A. Maier. Controlling Light Localization and Light–Matter Interactions with Nanoplasmonics // *Small*, **6**(22), pp. 2498-2507 (2010).
- [3] O. Benson. Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents // *Nature*, **480**, pp. 193-199 (2011).
- [4] M. Catalano, A. Taurino, M. Lomascolo, A. Schertel, A. Orchowski. Critical issues in the focused ion beam patterning of nanometric hole matrixes on GaAs based semiconducting devices // *Nanotechnology*, **17**, pp. 1758-1762 (2006).
- [5] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics // *J. Phys. Chem. B*, **105**, pp. 5599- 5611 (2001).
- [6] Younan Xia, J. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures // *Chem. Rev.*, **99**, pp. 1823-1848 (1999).

- [7] С.З. Малинич. Синтез та оптичні властивості водних суспензій ультрадисперсного срібла // *Журн. Фіз. Досл.*, **13**(1), 1801 (6 стор.) (2009).
- [8] S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov. Poly(Vinyl Pyridine) as a Universal Surface Modifier for Immobilization of Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1280-1285 (2002).
- [9] S. Malynych, G. Chumanov. Light-Induced Coherent Interactions between Silver Nanoparticles in Two-Dimensional Arrays // *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, pp. 2896-2898 (2003).

N.L. Dmitruk, S.Z. Malynych

Microcontact Surface Modification for Self-Assembled Nanoparticle Arrays

*V.E. Lashkaryov Institute for Semiconductors Physics NAS of Ukraine,
41 Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine*

In present work, we discuss a simple way to pattern a flat surface with poly(vinylpyridine) (PVP) via soft-lithography technique. We explore 'put-down' microcontact technique employing poly(dimethylsiloxane) (PDMS) resin as a stamp. CDs and DVDs were used as a master for elastomeric mold preparation. To achieve smaller scale of the pattern we also used a diffraction grating as a master. PDMS mold was dipped into the PVP solution in ethanol followed by drying of the mold and printing on clean glass or Si wafer substrates. Even better result was achieved when the mold was applied to a thin PVP layer poured onto glass surface and then transferred to another substrate. Those polymer patterns were used for assembling of 100 nm silver nanoparticles. The described approach can be effectively used for the fabrication of various nanostructures.

Key words: nanolithography, silver nanoparticles, optical spectra, localized plasmon resonance.