

WO 2012/039645 A2

**(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)**

**(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности**
Междунраодное бюро



(10) Номер международной публикации

WO 2012/039645 A2

(43) Дата международной публикации
29 марта 2012 (29.03.2012)

PCT

(51) Международная патентная классификация:
Неклассифицировано

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2011/000637

(22) Дата международной подачи:
24 августа 2011 (24.08.2011)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2010137779 10 сентября 2010 (10.09.2010) RU

(72) Изобретатели; и

(71) Заявители : КУЗЬМИН, Сергей Михайлович (KUZMIN, Sergey Mikhailovich) [RU/RU]; Зеленоград, 1126-543, Москва, 124460, Moscow (RU). МАТВЕЕВ, Вячеслав Михайлович (MATVEEV, Viacheslav Mikhailovich) [RU/RU]; Зеленоград, 801-61, Москва, 124527, Moscow (RU). МИШАЧЁВ, Виктор Иванович (MISHACHEV, Viktor Ivanovich) [RU/RU]; Зеленоград, 1418-99, Москва, 124617, Moscow (RU). СЕРГЕЕВ, Олег Вячеславович (SERGEEV, Oleg Viacheslavovich) [RU/RU]; Зеленоград, 2008-112, Москва, 124365, Moscow (RU).

(74) Общий представитель: КУЗЬМИН, Сергей Михайлович (KUZMIN, Sergey Mikhailovich); Зеленоград, 1126-543, Москва, 124460, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларации в соответствии с правилом 4.17:

— об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A MEMBRANE FILTER

(54) Название изобретения : СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННОГО ФИЛЬТРА

(57) Abstract: The invention relates to microstructure technologies and can be used in nanotechnology, medicine, chemistry, molecular biology and optics. The membrane filter is produced by exposing a polymeric film in a hydrogen atmosphere to synchrotron radiation in a wavelength range of 5-100 nm which has been structured with the aid of a grating-type interference lithography system. The technical result consists in producing a membrane filter with a porosity of up to 0.6, with an ordered arrangement of pores of the same size (from 1 nm or above), circular or elliptical in cross section and conical in longitudinal section. The additional technical results consist in the possibility of using the proposed method, in combination with elements of the technologies of microelectronics or LIGA, to produce a membrane filter from a film with a thickness of less than 100 nm from either a polymeric or an inorganic material, *inter alia* from a metal, reinforced with either a silicon or a metal microporous structure. An additional technical result can also consist in forming, by means of the proposed method, a nanoporous ordered structure of an implant surface having a high value for the successful integration thereof in connective or bone tissue.

(57) Реферат: Изобретение относится к микроструктурным технологиям и может использоваться в нанотехнологии, медицине, химии, молекулярной биологии, оптике. Мембранный фильтр получают путем облучения полимерной пленки в среде водорода синхротронным излучением в диапазоне длин волн 5–100 нм, структурированным с помощью системы решеточной интерференционной литографии. Технический результат состоит в получении мембранныго фильтра с пористостью до 0.6, с упорядоченным расположением пор одинакового размера (от 1 нм и больше), круглых или эллиптических в поперечном и конических в продольном сечении. Дополнительными техническими результатами являются возможности получения, применяя предлагаемый способ в комбинации с элементами технологий микроэлектроники или ЛИГА, мембранныго фильтра из пленки толщиной менее 100 нм из или полимерного, или неорганического материала, в том числе из металла, армированного или кремниевой, или металлической микропористой структурой. Дополнительный технический результат может также состоять в формировании предлагаемым способом нанопористой упорядоченной структуры поверхности имплантанта, имеющей большое значение для его успешной интеграции в соединительную или костную ткань.



Опубликована:

- без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта (правило 48.2(g))
- с информацией о включении путём ссылки отсутствующих частей и/или элементов (правило 20.6)

5

- 10 Способ изготовления мембранного фильтра.
- Изобретение относится к микроструктурным технологиям и может быть применено в нанотехнологии, медицине, химии, молекулярной биологии и оптике.
- Одним из средств выделения и разделения наноразмерных частиц (например, белков, нуклеиновых кислот, клеток и субклеточных структур) являются мембранные фильтры.
- 15 Мембранные фильтры представляют собой пористые перегородки с микронными и субмикронными порами, через которые проходит фильтруемая среда под действием перепада давления или концентрации (диффузия), а частицы, размер которых больше размера пор, остаются на перегородке.
- Наиболее распространенные мембранные фильтры получают из эфиров целлюлозы
- 20 (нитратов и ацетатов) по сложной технологии. Определенным образом приготовленные коллоидные растворы эфиров целлюлозы наносят тонким слоем на гладкую подложку, в определенном режиме испаряют растворители, и при этом получается мелкосетчатая структура. Характеристики этой структуры зависят от состава исходных растворов и режима испарения. Таким образом получают мембранные с размерами пор 10-100 нм (для
- 25 ультрафильтрации), 1-10 нм (для нанофильтрации), 0,1 нм (для обратного осмоса).
- Мембранные, изготовленные этим способом, с порами размером менее 0,1 мкм, используемые для удаления мельчайших частиц из воды, от крупных органических молекул до ионов растворенных веществ, имеют незначительное проходное сечение, относительно высокое гидравлическое сопротивление (например, рабочее давление
- 30 обратного осмоса 1-10 МПа.(10-100 атм.)), и поэтому для обеспечения заданной производительности требуются большие площади фильтрации. Поры имеют неправильную форму и большой разброс размеров пор, из-за чего такие мембранные более подходят для очистки сред от нано - и микрочастиц, нежели как сита (сито – это

35 фильтр с которого можно и легко отделить осадок, извлеченный из фильтруемой среды-
жидкости, газа), т.к. частицы в значительной степени застревают в более крупных
ячейках сетки.

Наиболее близкими к заявляемому техническому решению является способ получения
т.н. «ядерных» или «трековых» мембран. Им в значительной степени не свойственно
40 указанное «ситовое ограничение». Их изготавливают путем облучения полимерных
пленок толщиной от 1 до 15 мкм из или полиэтилентерефталата (лавсан) или
поликарбонатов или осколками деления ядер (т.н. «ядерные мембранны»), или ионами
аргона в ускорителе частиц (т.н. «трековые мембранны»). При прохождении частицы
через пленку из полимерного материала в ней образуется след (трек) в виде
45 разрушенного полимера. Затем эти треки протравливают (удаляют разрушенный
полимер) кислотой или щелочью и получают в пленке правильные цилиндрические
отверстия одного и того же диаметра в диапазоне от 30 нм до 8 мкм (Т.Брок,
Мембранный фильтрация, М., «Мир», 1987, стр.9, 59-61).

Наиболее существенным недостатком этого способа является невозможность получения
50 упорядоченной пространственной структуры пор из-за неупорядоченного
пространственного распределения ионов в пучке и, соответственно, треков в
полимерной пленке. Это обстоятельство является недостатком способа, потому что
обуславливает недостаток конечного продукта - мембранный фильтра. Так,
пространственная неупорядоченность получаемой структуры пор позволяет получать
55 мембранны с небольшой (0.07÷0.1) пористостью (отношением площади проходного
сечения пор к общей площади фильтра), т.к. увеличение плотности расположения пор
на мемbrane приводит к наложению их друг на друга и получению отверстий больше
заданного размера. Недостаточная пористость в свою очередь ухудшает расходную
характеристику мембранны (зависимость расхода от давления). Также, известный способ
60 позволяет получать поры только цилиндрические, круглые в поперечном сечении и не
позволяет получать эллиптические в поперечном и конические в продольном сечении.
Между тем считается, что конические в продольном и эллиптические («щелевые») в
поперечном сечении поры меньше подвержены «забиванию» частицами в процессе
работы. Наконец, этот известный способ не позволяет получать нанопоры с диаметром
65 менее 30 нм.

Целью данного изобретения является способ изготовления мембранных фильтров большой пористости (до 0.5÷0.6) с порами одинакового размера от 1 нм или больше, или круглыми, или эллиптическими в поперечном и коническими в продольном сечении.

70

Технический результат, достигаемый данным предложением, состоит в способе изготовления мембранных фильтров большой (0.5-0.6) пористости с порами одинакового размера от 1 нм и больше, или круглыми, или эллиптическими в поперечном и конических в продольном сечении.

75

Указанный технический результат достигается тем, что в известном способе, включающем облучение полимерной пленки излучением, вызывающим локальную химическую деструкцию полимера и вытравливание (удаление) продуктов деструкции из облученных участков пленки,

80 облучение производят структурно упорядоченным синхротронным излучением с помощью системы решеточной интерференционной литографии (H.H.Solak, C.David, J.Gobrecht, V.Golovkina, F.Cerrina, S.O.Kim, P.F.Nealey, Sub-50 nm period patterns with EUV interference lithography, Microelectronic Engineering, v.67-68 (2003), pp.56-62;

85 Beyer O., Nee I., Havermeyer F., Buse K. Applied Optics. 2003. Vol. 42. N 1. P. 30-37; Cai L.Z., Yang X.L. Optical and Laser Technology.2002.Vol. 34.P. 671-674; Egglet B.J. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.2001.Vol.7.N.13.P.409-423;

Harun H. Solak *Laboratory for Micro and Nanotechnology, Paul Scherrer Institute,*

90 *Switzerland Pushing the Limits of Nano-patterning with Extreme Ultraviolet Interference Lithography,* http://lmn.web.psi.ch/xil/xil_pres.pdf

в камере, заполненной газообразным водородом, благодаря чему травление (удаление) материала облученных участков, приводящее к образованию пор в пленке из полимерного материала, происходит во время облучения за счет образования летучих

95 продуктов в результате фотохимической реакции между материалом пленки и водородом (далее этот процесс мы будем называть «фототравлением»).

Большая пористость мембранных фильтров в предлагаемом способе достигается благодаря упорядоченному регулярному расположению получающихся пор в мембране,

- соответствующему упорядоченной структуре интерферирующих пучков излучения
100 (называемой далее «интерференционной картиной») после системы решеточной
интерференционной литографии; эллиптичность поперечного сечения пор достигается
выбором пар дифракционных решеток с разным периодом (с одинаковым периодом
получаются круглые в поперечном сечении поры), а коничность продольного сечения
пор обеспечивается специфичным неоднородным распределением плотности потока
105 излучения в интерферирующих пучках излучения после системы решеточной
интерференционной литографии, обуславливающим разную скорость фототравления
материала полимерной пленки по поперечному сечению каждого упомянутого пучка
излучения.
- 110 На фиг.1 показана схема четырехлучевой решеточной интерференционной литографии.
На фиг. 2 показана схема интерференции пучков излучения от двух дифракционных
решеток.
- На фиг.3 показано распределение плотности потока излучения по поверхности пленки
из полимерного материала после четырехлучевой системы решеточной
115 интерференционной литографии (далее - «интерференционная картина») с
парами дифракционных решеток с разным периодом.
- На фиг.4 показана структура интерференционной картины, полученной от пар
дифракционных решеток с одинаковыми периодами на поверхности пленки из
полимерного материала в 4-х пучковой системе бесшаблонной
120 интерференционной литографии с одинаковыми периодами пар дифракционных
решеток.
- На фиг.5 показано распределение плотности потока излучения в отдельной ячейке
периодической структуры интерференционной картины, полученной от пар
дифракционных решеток с одинаковым периодом.
- 125 На фиг.6 показана зависимость плотности потока излучения от расстояния от центра
ячейки периодической структуры интерференционной картины, полученной от
пар дифракционных решеток с одинаковым периодом.
- На фиг.7 показана зависимость скорости фототравления для разных полимерных
материалов от плотности потока излучения.
- 130 На фиг.8 показана зависимость продольного профиля поры мембранныго фильтра от
времени фототравления.

На фиг.9 показана зависимость радиуса проходного отверстия поры от времени фототравления.

На фиг.10 показана зависимость пористости мембранного фильтра от радиуса 135 проходного отверстия поры.

На фиг.11 показана структура интерференционной картины на полимерной пленке при разном периоде пар дифракционных решеток системы решеточной интерференционной литографии.

На фиг.12 показана структура ячейки периодической структуры интерференционной 140 картины на полимерной пленке, полученной при разном периоде дифракционных решеток

На фиг.13 приведен пример технологической схемы изготовления мембранного фильтра из полимерного материала, армированного микропористой кремниевой структурой.

145 На фиг.14 приведен пример технологической схемы изготовления мембранного фильтра из неорганического материала, армированного кремниевой микропористой структурой.

На фиг.15 приведен пример технологической схемы изготовления мембранного 150 цельнометаллического фильтра.

Осуществляют способ следующим образом.

Упорядоченную структуру пор в предлагаемом способе изготовления мембранного фильтра получают путем облучения (экспонирования) тонкой полимерной пленки 155 узкополосным ($\Delta\lambda/\lambda = 2,5\%$) когерентным синхротронным излучением (СИ) с рабочей длиной волны в диапазоне $5 \div 100$ нм. Такое излучение генерируется специализированным многополосным ондулятором. Пространственное структурирование излучения на обрабатываемой (экспонируемой) полимерной пленке 1 осуществляют с помощью оптической системы 4-лучевой решеточной интерференционной литографии (схема на фиг. 1), включающей квазишаблон 2, в котором располагают две взаимно перпендикулярные пары дифракционных решеток 3 и 4 с периодами РХ и РY соответственно. Интерференция 4-х пучков 1-го порядка, дифрагируемых на этих решетках, приводит к образованию на поверхности и в объеме пленки 1 стоячего электромагнитного поля 5 (интерференционной картины),

165 периодического по координатам X и Y с периодами DX и DY и однородного по координате Z на расстояниях порядка глубины резкости (ГР) интерференционной картины.

Более детально схема формирования интерференционной картины 5 в методе решеточной интерференционной литографии иллюстрируется на фиг.2 на примере 170 интерференции двух пучков синхротронного излучения первого дифракционного порядка (+1 и -1), прошедших, например, через пару решеток 3 (решетки 4 при этом предполагаются закрытыми от излучения). На фиг.2 для основных компонентов системы используются те же обозначения, что и на фиг.1. Кроме того, введены обозначения:

175 θ - угол между интерферирующими пучками +1 и -1;
 α - угол дифракции пучков +1 и -1 на решетках;
1/2ГР – половина глубины резкости интерференционной картины.

Особенность интерференционной картины 5 состоит в большой глубине резкости (ГР) – 180 около 100 мкм (фиг. 2), что позволяет осуществлять процесс фотохимического травления без динамической фокусировки, необходимой при использовании других проекционных литографических систем.

Другой важной для реализации предлагаемого способа особенностью системы решеточной интерференционной литографии является ее полная ахроматичность, т.е. 185 независимость размерных параметров формируемого электромагнитного поля (интерференционной картины) от длины волны. Эта особенность позволяет использовать оптимальную для осуществления фотохимической реакции длину волны в рабочем диапазоне 5-100 нм без зависимости размера пор в формируемом фильтре от длины волны (разумеется, при известном ограничении периода дифракционных 190 решеток, который не может быть менее полудлины волны).

Упомянутая ахроматичность обусловлена тем, что изменение угла дифракции пучков α на решетках 3 при изменении длины волны λ приводит к такому изменению углов θ (фиг.2) между интерферирующими пучками, при котором остается неизменной результатирующая интерференционная картина. Например, два дифракционных пучка 1-го порядка, формируемые решетками 3 (фиг. 2), составляют угол α с нормалью к решеткам 3, причем

$$\sin \alpha = \lambda/PX, \quad (1)$$

где PX – период решеток в паре 3, λ – длина волны излучения. Поэтому эти пучки
200 составляют между собой угол $\theta = 2\alpha$. Если бы рассматривалась интерференция только
этих двух пучков, то они формировали бы одномерную интерференционную картину
(вдоль оси X) с периодом

$$DX = \lambda/2\sin(\theta/2) = \lambda/2\sin \alpha. \quad (2)$$

С учетом соотношения (1), получаем период дифракционной картины:

205 $DX = PX/2, \quad (3)$

т.е. независимо от длины волны формировалось бы одномерное стоячее
электромагнитное поле, период которого вдвое меньше периода решеток в данной паре.
При использовании дифракционных пучков 2-го порядка

$$DX = PX/4. \quad (4)$$

210 Формулы (1) – (4) точно описывают двухпучковую интерференцию, которая здесь
рассмотрена для иллюстрации основных особенностей метода решеточной
интерференционной литографии. Кроме того, двухпучковую интерференционную
литографию используют в предлагаемом способе для изготовления дифракционных
решеток с нужным периодом путем многократного последовательного уменьшения
215 периода имеющихся решеток (H.H.Solak, C.David, J.Gobrecht, V.Golovkina, F.Cerrina,
S.O.Kim, P.F.Nealey, Sub-50 nm period patterns with EUV interference lithography,
Microelectronic Engineering, v.67-68 (2003), pp.56-62.).

220 В реально используемой оптической системе из двух взаимно перпендикулярных пар
дифракционных решеток 3 и 4 (фиг.1) с периодами PX и PY интерферируют сразу 4
вторичных дифракционных пучка. Они создают стоячее электромагнитное поле
(интерференционную картину) с периодическим двумерным распределением
относительной плотности потока излучения W/W_0 в плоскости пленки 1 (фиг. 3),
225 причем для дифракционных пучков 1-го порядка периоды DX и DY
интерференционной картины вдоль осей X и Y в этом случае равны соответствующим
периодам PX и PY пар дифракционных решеток (а не $PX/2$ и $PY/2$, как в случае

двухпучковой интерференции на отдельной паре решеток) и также не зависят от длины волны.

230 На трехмерном графике фиг.3 представлена интерференционная картина 5 для частного случая, в качестве примера, когда период дифракционных решеток 4 вдвое больше периода решеток 3: $PY = 2PX$, т.е. для $DY = 2DX$, в трехмерном пространстве, где координаты X и Y задают точку поверхности полимерной пленки 1, а значение соответствующей координаты $Z=Z(X, Y)$ – величину нормированной плотности потока $WW0$ в этой точке пленки, где $W0$ – максимальное значение плотности потока. На фиг. 235 3 размеры интерференционной картины вдоль осей X и Y нормированы на величину периода PX .

На двумерном графике фиг.4 приведено такое же распределение для частного случая одинаковых шагов пар дифракционных решеток $PX=PY$, представленное с помощью линий 6 одинаковой плотности $WW0$ потока излучения (указана числом в разрыве линии) в проекции на поверхность полимерной пленки (по аналогии с линиями одинаковой высоты - «горизонталями» в картографии). При использовании пар дифракционных решеток с равными периодами $PX=PY=P$ периоды DX и DY двумерной дифракционной картины одинаковы: $DX=DY=D$, причем при интерференции пучков 1-го порядка $D=P$ (при интерференции 2-го порядка $D=P/2$), а линии равной плотности потока излучения 6 образуют концентрические квазикружности располагающиеся в шахматном порядке (фиг.4). Эти концентрические квазикружности 6 фактически оказываются упорядоченными в периодической структуре из квадратных ячеек 7, в системе координат (x, y), повернутой на угол 45° относительно исходных осей X и Y, с 245 периодом, который мы обозначим как $2r0$. Как видно из фиг.4,

$$2r0 = \frac{P}{\sqrt{2}} \quad (5),$$

а при интерференции пучков 2-го порядка $D=P/2$ и

$$2r0 = \frac{P}{2 \cdot \sqrt{2}} \quad (6).$$

255

Параметр $2r0$ определяет размер квадратной ячейки 7 периодической структуры интерференционной картины 5 и, следовательно, максимальный теоретически

возможный поперечный размер поры при использовании дифракционных решеток с заданным периодом P . Таким образом, порядок размера пор в предлагаемом способе определяется периодом применяемых дифракционных решеток P по формулам (5) и (6).
 260 Распределение плотности потока излучения W/W_0 в отдельной ячейке 7 этой структуры показано на фиг. 5, где

r - расстояние от центра ячейки 7, или радиус окружности, образуемой линией равной плотности потока излучения 6,

265 r/r_0 – нормированное (для общности рассмотрения) расстояние от центра ячейки 7 на $\frac{1}{2}$ длины стороны ячейки.

Для больших значений плотности потока (вблизи центра ячейки) линии равной плотности 6 с большой точностью являются окружностями. По мере удаления от центра ячейки форма этих линий немного отклоняется от формы окружности. На фиг.6
 270 приведено изменение нормированной плотности потока излучения W/W_0 от величины нормированного радиуса r/r_0 в направлении, параллельном стороне ячейки 7 - r и под углом 45° к ней - $r45$.

Различие кривых на графике фиг.6 становится заметным только на краях ячейки при $W/W_0 < 0.2$. Эта область, как правило, будет находиться вне области формируемого
 275 отверстия в ячейке (отдельной поры), поэтому для большинства практических применений можно аппроксимировать форму линий равной плотности потока 6 окружностью с радиусом r .

В этом случае плотность потока излучения можно рассматривать как функцию одной переменной - радиуса соответствующей аппроксимирующей окружности в ячейке:
 280 $W = W(r)$.

Процесс фотохимического формирования мембранных фильтров осуществляют следующим образом. Пленку из полимерного материала 1, например, такого как или полиэтилентерефталат (ПЭТФ), или полиимид, или поликарбонат, или полисилоксан, или углерод помещают в фокус оптической системы интерференционной литографии
 285 (фиг. 1). Пусть заданы - длина волны излучения λ , максимальная плотность потока излучения W_0 , а зависимость скорости фототравления R от плотности потока излучения W для выбранного материала пленки и длины волны излучения известна, или предварительно определена экспериментально (например, см. фиг. 7), периоды дифракционных решеток PX и PY - выбраны в соответствии с типом и целевыми
 290

размерными параметрами изготавливаемого мембранных фильтра. Камеру заполняют реакционным газом, предпочтительно водородом, образующим с материалом пленки под действием излучения летучие вещества. Возможно использовать для этого и некоторые другие газы, например, кислород, хлор, фтор. Однако, водород

295 предпочителен благодаря самому малому молекулярному весу. Его молекулы имеют самую большую скорость теплового движения (1700 м/с при нормальных условиях, а молекулы кислорода – всего 425 м/с), что обеспечивает более быстрый их транспорт в зону реакции. Кроме того, при фотополимеризации с полимерами водород образует вещества с меньшим молекулярным весом: метан -CH₄ (М.в.=16), воду -H₂O (М.в.=18), аммиак 300 NH₃(М.в.=17), силан - SiH₄(М.в.=32), что обеспечивает их более быстрый транспорт из зоны реакции.

Например, ниже приведены брутто реакции фотополимеризации полимеров (в расчете на мономерное звено полимера) в атмосфере водорода:

полиэтилентерефталата (лавсана) - C₁₀H₈O₄+20H₂ =10CH₄+4H₂O;

305 поликарбоната (эфира бисфенола А) - C₁₆ H₁₄ O₃ +28H₂ =16CH₄ +3H₂O;

полиимида - C₁₆H₁₄O₄N₂ + 32H₂ = 16CH₄ + 4H₂O + 2NH₃;

310 полиметилфенилсилоксана - C₇H₈OSi +12H₂=7CH₄ + H₂O +SiH₄;

углерода - C+2H₂=CH₄.

В то время как, например, в реакции с кислородом образовывалось бы много

315 углекислого газа CO₂ (М.в.=44), а фотополимеризация полиметилфенилсилоксана привело бы к образованию двуокиси кремния – продукта отнюдь не летучего. Наконец, весьма важно, что водород гораздо меньше, чем другие газы поглощает излучение в диапазоне 5-100 нм, что обеспечивает практическое отсутствие потерь потока излучения в камере. Рабочее давление водорода выбирают таким, чтобы, прежде всего, был обеспечен с 320 избытком его подвод в зону реакции для обеспечения реакции гидрирования при разрыве химических связей в полимере под действием излучения. Поэтому, необходимый поток водорода в зону реакции будет зависеть от плотности потока излучения W: чем больше плотность потока излучения, тем больше будет скорость

разрыва связей полимера, и тем больше нужно водорода для их насыщения. При
 325 достаточном количестве водорода, полностью, обеспечивающем насыщение разорванных связей (реакции нулевого порядка по водороду), пространственное распределение скорости фототравления полимера в плоскости пленки будет пропорционально распределению плотности потока излучения:

330 $R(r) = AW(r)$. (7)

где

$R(r)$ – распределение по радиусу r (см. фиг. 5) скорости фототравления полимера в плоскости пленки 1;

A – константа, зависящая от материала пленки (см. фиг. 7);

335 $W(r)$ - распределение по радиусу r плотности потока излучения (см. фиг.6)

Необходимое давление водорода вычисляют, предпочтительно, на основе молекулярно-кинетической теории газов, и для реальных плотностей излучения в диапазоне $W_0 = 50 \div 500 \text{ мВт/см}^2$ (в реальной системе интерференционной литографии) давление водорода может составлять $0.5 \div 2 \text{ Па}$. При таких давлениях влияние 340 поглощения излучения водородом на скорость фототравления полимера в рабочем диапазоне длин волн пренебрежимо мало. Камера предпочтительна проточная, с постоянной откачкой и напуском водорода для удаления из камеры продуктов реакции и поддержания концентрации водорода постоянной.

345 Фототравление происходит по законам изотропного травления. В каждый момент времени скорость дальнейшего распространения фронта травления в каждой точке r текущего фронта определяется локальной скоростью $R(r)$. Профили (продольные сечения) формируемой поры (фиг.8) в отдельной ячейке получены путем численного решения уравнения распространения фронта волны - аналога уравнения эйконала, 350 описывающего распространение фронта световой волны в среде с переменным показателем преломления (Лаврук В.Н., Мануйлов В.В., Матвеев В.М., Модели проявления рентгенорезистов, Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника, вып.1(140), 1991, стр.35-38.) и представлены на фиг. 8.

На фиг. 8 введены обозначения:

355 h_0 – толщина полимерной пленки;

Z/h_0 – текущая координата по оси Z (на фиг.1), отсчитываемая от нижней поверхности полимерной пленки и нормированная на толщину пленки (на нижней поверхности пленки $Z/h_0=0$, на верхней - $Z/h_0=1$);

строчные буквы $a-d$ отмечают профили нанопоры в процессе фототравления для

360 определенных моментов времени t , нормированных на время t_0 протравливания пленки на всю толщину h_0 в центре ячейки, где скорость травления максимальна:

$$a - t/t_0=1.1, b - t/t_0=1.2; c - t/t_0=1.3, d - t/t_0=1.4.$$

Время t_0 определяют путем деления толщины полимерной пленки h_0 на известную заранее (например, из фиг.7) скорость травления для данного материала полимерной пленки 1 при имеющейся максимальной плотности потока излучения W_0 , 365 соответствующей центру ячейки:

$$t_0=h_0/R(W_0). \quad (8)$$

Из фиг.8 видно, что получающиеся поры расширяются в разной степени при разных временах фототравления t/t_0 от нижней поверхности полимерной пленки к верхней и их 370 условно можно считать коническими.

Из фиг.8 видно, что проходной радиус формируемой поры, т.е. радиус поры на нижней границе пленки, обозначенный в нормированном виде как rQ/r_0 (он указан для профиля a), определяющий пористость Q изготавливаемого мембранныго фильтра, задается надлежащим выбором значения нормированного времени фототравления t/t_0 .

375 Зависимость этого радиуса от времени $rQ/r_0=rQ/r_0(t/t_0)$, полученная теми же численными методами, что и профили фототравления на фиг.8, представлена на фиг.9. Таким образом, в полимерной пленке 1 формируется упорядоченная структура пор мембранныго фильтра, соответствующая структуре интерференционной картины 5 (см., например фиг.4), формируемой системой решеточной интерференционной литографии 380 (см. фиг.1).

В этой упорядоченной структуре пор пористость определяется как отношение площади проходного отверстия поры к площади ячейки:

$$Q=\pi(rQ)^2/(2r_0)^2 \quad (9), \text{ где}$$

Q – пористость;

385 rQ – радиус проходного отверстия поры (см. фиг.8);

$2r_0$ – сторона ячейки 7 или период периодической структуры (см. фиг.4);

$\pi(rQ)^2$ – площадь проходного сечения поры;

$(2r_0)^2$ - площадь ячейки 7 (см. фиг.5):

После упрощения уравнения (9)

390 $Q=0.785 (rQ/r\theta)^2$ (10)

Эта зависимость приведена на графике фиг.10

Предельное значение пористости (при $rQ=r\theta$) в системе круглых пор составляет

$Q_{max}=0.785$ (11)

Таким образом, пористость в предлагаемом способе, для пор с круглым поперечным

395 сечением (при одинаковых периодах пар дифракционных решеток) определяется радиусом проходного отверстия поры, который получают, выбирая соответствующее время фототравления (при известной заранее зависимости скорости фототравления для данного полимера от плотности потока излучения).

400 Мы рассмотрели получение мембранных фильтров с круглыми в поперечном сечении порами с применением системы решеточной интерференционной литографии с парами дифракционных решеток (3 и 4 на фиг.1) с одинаковым периодом. Применяя решетки с разным периодом можно аналогично получить поры квазиэллиптического поперечного сечения. Например, на фиг.11 показана структура интерференционной картины 5 для 405 случая применения пар решеток 3 и 4 с периодами $RY=2PX$ (обозначения аналогичны обозначениям на фиг.4).

В этом случае также образуется показанная на фиг.11 периодическая структура интерференционной картины 5 (фиг.1), аналогичная рассмотренному выше случаю (фиг.4) с применением пар дифракционных решеток с равными периодами.

410 Но в этом случае ячейки 7 (фиг.11) периодической структуры интерференционной картины представляют собой ромбы со стороной равной $2r\theta$, она же - период упорядоченной структуры интерференционной картины 5 . Линии равной плотности потока 6 (показана только одна линия на ячейку) образуют концентрические эллипсы (точнее квазиэллипсы, аналогично квазикружностям на фиг.4).

415 На фиг.12 показана ячейка 7 периодической структуры интерференционной картины 5, где 8 – эллипс, вписанный в ячейку 7, 6 – один из эллипсов равной плотности излучения, $2r\theta$ – сторона ячейки, или период периодической структуры интерференционной картины 5 (фиг.1), r – расстояние от центра ячейки до точки пересечения с эллипсом равной плотности излучения (rQ – до пересечения с краем проходного отверстия эллиптической поры) по линии $r\theta$, $a\theta, b\theta$ – полуоси вписанного в ячейку 7 эллипса 8, а a и b соответственно полуоси произвольного эллипса 6

одинаковой плотности излучения, aQ и bQ полуоси проходного отверстия поры.

Значениями r и $r0$ в случае получения эллиптических пор пользуются для определения характеристик так же, как ранее для случая круглых (фиг.8, 9, 10).

425 Однако, если у проходного отверстия круглой поры одна характеристика – диаметр $2rQ$ или радиус rQ , то у эллиптической две – большая и малая полуось – aQ и bQ . Поэтому возникает необходимость выразить их через r и $r0$. Для такой связи воспользуемся второй теоремой Апполония (<http://www.pm298.ru/ellips18.php>), которая утверждает, что площадь ромба S , например, ячейки 7 на фиг.12, описывающего эллипс, например 430 эллипс 8, с полуосями $a0$ и $b0$

$$S=4a0b0.$$

С другой стороны площадь ромба 7 равна половине произведения его диагоналей:

$$S=PxPy/2$$

где Px Py – периоды дифракционных решеток в случае использования интерференции 435 1-го порядка (в случае интерференции 2-го порядка следует в выражение подставить вместо Px , Py – $Px/2$, $Py/2$).

Приравнивая значения площадей ромба 7

$$4a0b0 = \frac{PxPy}{2},$$

$$a0b0 = \frac{PxPy}{8} .(12)$$

440 С другой стороны из фиг.11 по теореме Пифагора видно:

$$(2r0)^2 = \left(\frac{Px}{2}\right)^2 + \left(\frac{Py}{2}\right)^2 (13)$$

Разделив уравнение (13) на уравнение (12) и проведя простые преобразования получим:

$$a0 \cdot b0 = \frac{2(r0)^2}{\frac{Px}{2} + \frac{Py}{2}} \quad (14)$$

445 Уравнение 14 устанавливает связь между полуосями и полудлиной стороны ячейки, а проще - между осями вписанного в ячейку 7 эллипса 8 - $2a0$, $2b0$ и стороной ячейки $2r0$ периодической структуры, учитывая, что отношение осей эллипса задается отношением периодов дифракционных решеток Px и Py .

По принципу подобия для произвольного эллипса 6 равной плотности излучения

450 (фиг.12)

$$a \cdot b = \frac{2(r)^2}{\frac{Px}{Py} + \frac{Py}{Px}} \quad (15),$$

где

a, b – значения полуосей эллипса равной плотности потока излучения,

r – расстояние от центра ячейки периодической структуры до середины стороны ромба,

455 описывающего эллипс равной плотности излучения с полуосями **a** и **b**, а для проходного отверстия поры

$$aQ \cdot bQ = \frac{2(rQ)^2}{\frac{Px}{Py} + \frac{Py}{Px}} \quad (16)$$

Используя вышеприведенную теорему Апполония для площади ромба, описывающего эллипс, и известную формулу для площади эллипса можно определить максимальную

460 возможную пористость фильтра с эллиптическими порами:

$$Q_{max} = \frac{\pi \cdot a0 \cdot b0}{4 \cdot a0 \cdot b0} = 0.785 \quad (17), \text{ где}$$

Q_{max} – максимальная возможная пористость фильтра,

a0, b0 – полуоси эллипса 8, вписанного в ячейку периодической структуры 7;

465 $\pi \cdot a0 \cdot b0$ - площадь вписанного в ячейку периодической структуры эллипса 8;

4a0 · b0 - площадь ромба, описывающего эллипс 8 с полуосями **a0, b0** по вышеприведенной теореме Апполония. Таким образом, максимальная достижимая пористость одинакова для фильтра с круглыми и эллиптическими порами, и не зависит от отношения осей последних.

470 Проведенные выкладки позволяют при осуществлении предлагаемого способа в случае эллиптических пор применять параметры *t/t0, rQ/r0*, приведенные выше на фиг.8,9,10 для круглых пор.

При экспонировании полимерной пленки 1 в атмосфере водорода получают

475 упорядоченную структуру эллиптических пор в мембранным фильтре, соответствующую структуре интерференционной картины 5 на полимерной пленке 1, сформированной системой решеточной интерференционной литографии (фиг.1).

Возможность изготовления предлагаемым способом мембранныго фильтра с эллиптическим порами, относящимися к так называемым «щелевым», является весьма

480 полезным техническим результатом, т.к. известно, что поры такой формы при фильтрации забиваются меньше из-за того, что вероятность перекрывания частицей полностью сечения поры, в случае щелевой поры гораздо меньше, чем в случае круглой. Кроме того, такие «эллиптические» фильтры (сита) могут оказаться эффективным средством разделения по форме (центросимметричных и осесимметричных) близких по 485 размеру наночастиц.

Необходимым условием реализации предлагаемого способа изготовления мембранных фильтров с использованием решеточной интерференционной литографии является высокая степень когерентности излучения ондулятора (близкая к 100%). Поскольку 490 степень когерентности уменьшается с уменьшением длины волны, для лучших современных источников приемлемый диапазон длин волн начинается с 5 нм. Верхняя граница рабочего диапазона не может быть больше 100 нм из-за резкого возрастания поглощения излучения в компонентах системы при дальнейшем увеличении длины волны. Кроме 495 того, чем меньше длина волны излучения, тем больший диапазон размеров пор мембранных фильтра можно получить на ней из-за ограничения величины шага интерференционных решеток, которая не может быть менее половины длины волны. Предпочтительна длина волны - вблизи 10 нм. В частности, целесообразно использовать 500 длину волны 13,4 нм, на которой работают лучшие интерференционные многослойные зеркала Mo/Si. В конкретных реализациях предлагаемого способа такие зеркала могут понадобиться для управления пучками излучения (кроме того, на этой длине волны в принципе возможна реализация не только решеточной, но и зеркальной системы интерференционной литографии).

Для нанопористых фильтров характерно большое сопротивление фильтрации, 505 преодоление которого требует давления в десятки атмосфер. Это сопротивление пропорционально длине поры (толщине фильтра) и обратно пропорционально квадрату диаметра поры. При этих условиях целесообразно для уменьшения сопротивления мембранных фильтра изготавливать его как можно тоньше. Минимальная возможная толщина мембранных фильтра определяется технологическими возможностями 510 изготовления пленки минимальной толщины, которая в настоящее время составляет значительно менее 100 нм, как для полимеров, так и для металлов, и для неорганических материалов. Однако практическое использование фильтров такой

толщины представляется нереальным как в отношении возможности технологического манипулирования такой тонкой пленкой, так и в отношении возможности её 515 применения (вследствие малой собственной прочности) для фильтрации при реальном давлении.

Поэтому, в предлагаемом способе реализуют концепцию армированного мембранныго фильтра 9 (см. фиг 13) с нанопорами 10, изготовленного из, например, тонкой (менее 100 нм) полимерной пленки 1, закрепленной на армирующей структуре 11 достаточно 520 большой толщины (порядка от 10 до 50 мкм) с упорядоченной структурой пор 12 микронного размера (например, с диаметром от 10 до 100 мкм). При дальнейшем рассмотрении армированных мембранных фильтров для удобства различения мы будем называть пленочную часть его 9 «нанопористым мембранным фильтром», поры 10 в нем – «нанопорами», а поры 12 в армирующей структуре 11 – «микропорами» в 525 соответствие с их характерными размерами. Технологическая схема изготовления аналогичных армированных микропористой структурой мембранных нанопористых фильтров из неорганических материалов и металлов приведены на фиг. 14 и 15.

Армирующая структура 11 из микропор 12 (см., например, фиг.13) обеспечивает многократное увеличение прочности мембранныго нанопористого фильтра 9.

Выдерживаемый им перепад давлений определяется теперь прочностью мембраны из тонкой полимерной пленки в отдельной микропоре 12 армирующей структуры 11 . Например, для круглой микропоры 12 диаметром d и мембранны на ней толщиной h_0 связь между перепадом давления p на мемbrane, прогибом мембранны s и полным напряжением σ в материале мембранны определяется хорошо известными формулами 535 (Effect of stress on the stability of X-ray masks.M.Karnezos.J.Vac.Sci.Nechnol., B 4(1), 1986.)

$$p = 16 \cdot h_0 \cdot \sigma \cdot s / d^2, \quad (18a)$$

$$\sigma = \sigma_0 + E s^2 / d^2, \quad (18b)$$

где σ_0 – начальное напряжение в мемbrane (зависит от технологии и рабочей 540 температуры),

$E = 8 \cdot E_0 / 3(1-v)$ – эффективный модуль упругости круглой мембранны,

E_0 и v – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала мембранны соответственно.

Исключая s из (18a) и (18b), получаем

$$p = 16 \cdot h_0 \cdot \sigma \cdot ((\sigma - \sigma_0) / E)^{1/2} / d. \quad (18)$$

545 Таким образом, максимальное давление, выдерживаемое мембраной, обратно пропорционально диаметру d микропоры 12 .
Для определения максимально возможного перепада давлений на мемbrane нужно подставить в (18) разрывное напряжение материала мембранны (например, полимерной пленки). Например, для пленки полииамида толщиной 50 нм на микропоре диаметром
550 10 мкм для типичных значений $E_0 = 4000$ МПа, $\nu = 0,4$ и разрывного напряжения $\sigma = 100$ МПа при нулевом начальном напряжении σ_0 получаем
 $p = 60$ МПа = 600 атм.

Начальные напряжения приводят к уменьшению максимально возможного давления. Но если начальное напряжение составляет даже 50% от разрывного напряжения (реальные
555 начальные напряжения в большинстве случаев намного меньше), то максимально допустимый перепад давлений уменьшается всего лишь в 1,4 раза.

Масштабируемость результата, определяемого формулой (18) при изменении h_0 и d очевидна. Поэтому можно, например, сделать вывод, что рабочий перепад давлений $p = 100$ атм. будет выдерживаться при 6-кратном увеличении диаметра d
560 микропор в армирующей микропористой структуре (до 60 мкм). С другой стороны, можно уменьшать толщину пленки h_0 , сохраняя прочность, до примерно нескольких нанометров, уменьшая диаметр микропоры d , на которой она размещается.

Таким образом, видно, что мембрана толщиной в несколько десятков нанометров, закрепленная на микропоре диаметром в несколько десятков микрон, может
565 выдерживать довольно значительные давления, порядка десятков атмосфер. Поэтому нет необходимости в этом варианте реализации мембранных фильтров изготавливать его из пленок толще, чем – 100нм (условный диапазон размеров нанообъектов).

Такие армированные микропористыми структурами мембранные нанопористые фильтры изготавливают предлагаемым способом в комбинации с известными
570 способами, применяемыми в кремниевой технологии микроэлектроники и ЛИГА (LIGA) процессе (см. ниже).

Пример технологической схемы изготовления армированного кремниевой микропористой структурой мембранных нанопористого фильтра приведен на фиг.13 (примечание: пропорции размеров не соблюдаены, тонкая структура пор, например, конусность, не показаны, ориентация пластины на схеме не всегда соответствует реальной в технологическом процессе, структуры показаны в разрезе плоскостью, проходящей через продольные оси пор). Где:

- 13- кремниевая пластина (диаметр от 100 до 200мм, толщиной от 380 до 1000мкм),
1 – полимерная пленка (толщиной менее 100 нм) из, например, или полиимида, или
580 полиэтилентерефталата, или поликарбоната, или полисилоксана, или углерода,
11 – армирующая микропористая структура из кремния;
12 – микропора армирующей структуры из кремния размером (диаметр для круглых,
сторона прямоугольника для прямоугольных пор) от 10 до 100 мкм ,
9 – мембранный нанопористый фильтр, полученный из полимерной пленки 1;
585 10 – нанопора размером (диаметр для круглых, оси эллипса для эллиптических пор) от 1
нм и больше;
- 590 **А** - операция нанесения полимерной пленки 1 (здесь и далее стрелкой указана
сторона пластины, на которой производят операцию) на поверхность кремниевой
пластины 13 одним из известных способов
(например, Juan Schneider, Ultra Thin Polimer Films for photolithographic Applications,
Nanometrix, March 2005, интернет-версия
<http://www.nanometrix.com/pdf/Ultra%20Thin%20Polymer%20Films%20for%20photolithography.pdf> ; Laermer F., Urban A. Microelectronic Engineering, 2003, V.67, P.349.;
Rangelov I.W. Journal of Vacuum Science and Technology.2003.V.A21.№.4.P.1550.),
- 595 **Б** – травление кремниевой пластины 13 с обратной стороны до толщины 50 мкм
способом плазмохимического травления (Технология СБИС. В 2 кн. Пер. с англ. Под
ред. С.Зи. М.: Мир. 2006.),
600 **В** – литография (например, Черняев В.Н. Технология производства интегральных
микросхем и микропроцессоров. Учебник для ВУЗов. М; Радио и связь. 2007.;
Rangelov I.W. Journal of Vacuum Science and Technology.2003.V.A21.№.4.P.1550.) с
обратной стороны пластины 13 для открытия микропор 12,
605 **Г** – решеточная интерференционная литография по полимерной пленке 1 или с
лицевой стороны пластины 13 предлагаемым способом, как показано стрелкой на
фиг.13, или с противоположной стороны, через микропоры 12, что позволяет ранее
упомянутая большая глубина резкости интерференционной картины (ГР на фиг.2).
На кремниевую пластину 13 известным способом наносят полимерную пленку 1
(операция А). Выбор кремниевой пластины для изготовления армирующей
микропористой структуры 11 предпочтителен из-за отработанности всех применяемых
610 известных операций (А,Б,В) для кремния в микроэлектронике. В принципе возможно

использование пластины из множества других материалов, если для них разработаны, или разработать применяемые технологические операции нанесения, фотолитографии, травления. Стравливают кремниевую пластину 13 с другой стороны до толщины 50÷100 мкм (**Б**). Утоньшение пластины необходимо для успешного проведения (малого

615 растрата) следующей операции (**В**): формирования микропор 12 в кремниевой пластине 13 известным способом фотолитографии, получение армирующей микропористой кремниевой структуры 11.

Микропоры 12 в кремниевой пластине выполняют круглыми или прямоугольными.

Предпочтительно прямоугольными, с целью достижения большей пористости

620 армирующей микропористой структуры 11, т.к. выше было показано, что максимальная достижимая пористость упорядоченной структуры с круглыми или эллиптическими порами -0.785, в то время как очевидно, что максимальная достижимая пористость прямоугольных пор -1.0. Нетрудно показать, что реальная пористость структуры прямоугольных пор, при толщине перегородки между порами составляющей 0.1 от

625 стороны микропоры составляет около 0.8. Бороться за максимальную пористость армирующей микропористой структуры 11 имеет смысл, потому, что результирующая пористость армированного нанопористого фильтра равна произведению пористостей мембранных нанопористого фильтра 9 и армирующей микропористой структуры 11, таким образом, результирующая пористость армированного мембранных фильтра

630 может составлять примерно $0.6 \times 0.8 = 0.48$. Размер пор армирующей структуры 11 выбирают с учетом вышеприведенных оценок (формула(18)) прочности формируемого мембранных нанопористого фильтра 9. Затем проводят предлагаемым способом решеточную интерференционную литографию по пленке 1, размещенной на армирующей микропористой структуре 11 (операция **Г** на фиг.13) и получают

635 мембранный нанопористый фильтр 9 из полимерной пленки, армированный микропористой структурой 11 из кремния.

Пример технологической схемы изготовления нанопористого фильтра из неорганической пленки, или из двухслойной органической и неорганической пленки, 640 армированного микропористой кремниевой структурой, приведен на фиг.14 (пропорции размеров не соблюдаены, тонкая структура пор, например, конусность, не показаны, ориентация пластины на схеме не всегда соответствует реальной в технологическом

процессе, структуры показаны в разрезе плоскостью, проходящей через продольные оси пор). Где:

- 645 13 – кремниевая пластина (диаметр от 100 до 200мм, толщиной от 380 до 1000мкм),
 14 - пленка толщиной менее 100 нм из неорганического материала, например, или нитрида кремния, или карбида кремния, или карбида бора, или нитрида бора, или нитрида титана, или металла (например, или золота, или титана, или платины, или палладия, или циркония, или их сплавов, в том числе с другими металлами),
- 650 11 – армирующая микропористая структура из кремния;
 12 – микропора размером (или диаметр круглой, или сторона прямоугольника) от 10 до 100 мкм ,
 1 – полимерная пленка толщиной менее 100нм из, например, или полиимида, или полиэтилентерефталата, или поликарбоната, или полисилоксана, или углерода,
- 655 9 – мембранный нанопористый фильтр из полимерной пленки;
 10 – нанопора в полимерной пленке 1 размером (диаметр для круглых, оси эллипса для эллиптических пор) от 1 нм и больше ,
 15 – нанопористый фильтр из неорганического материала;
- 660 16 – нанопора в пленке из неорганического материала 14 размером (диаметр для круглых, оси эллипса для эллиптических пор) от 1нм и больше.

А- нанесение пленки 14 из неорганического материала известным способом (например, J.P.Li et al., Appl. Phys. Lett. 62(24), 1993; B.I.Kim et al., JEDM 97-463-466)

665 **Б** – травление известным способом (например, Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Учебник для ВУЗов. М; Радио и связь. 2007) кремниевой пластины 13 с обратной стороны до толщины 50÷100 мкм,

В – фотолитография известным способом (например, Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Учебник для ВУЗов. М; Радио и связь. 2007) с обратной стороны пластины 13 для открытия микропор 12 в

670 кремнии до пленки неорганического материала,

Д - операция осаждения известным способом (см. ссылки к операции А на фиг. 13) полимерной пленки 1 на поверхность пленки из неорганического материала 14,

Г - интерференционная литография по полимерной пленке 1 предлагаемым способом,

Е – химическое травление известным способом (Egglet B.J., IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.2001.Vol.7.N.13.P.409-423.) неорганической пленки 14

через мембранный фильтр из полимерной пленки 9 в качестве маски, изготовление двухслойного мембранного нанопористого фильтра из полимерной пленки 9 и неорганической пленки 15, армированного кремниевой микропористой структурой 11, **Ж** – удаление нанопористого мембранного фильтра из полимерной пленки 9 известным способом (Полтавцев Ю. Г., Князев А. С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. Киев: Техника.1990.) , изготовление нанопористого мембранного фильтра 15 из неорганической пленки 14 с нанопорами 16 размером (диаметр круглых или оси эллиптических) пор от 1 нм и больше.

На кремниевую пластину 13 наносят известным способом пленку из неорганического материала 14 (операция А, фиг.14), стравливают кремниевую пластину 13 с другой стороны до толщины 50÷100 мкм (Б), проводят с этой стороны фотолитографию известным способом, с протравливанием микропор в кремнии с размером 10-100 мкм до пленки неорганического материала 14 (операция В, на фиг.14), наносят известным способом на пленку из неорганического материала 14 полимерную пленку 1 (операция Д на фиг.14), проводят по ней интерференционную литографию предлагаемым способом (операция Г, на фиг.14), через полученную таким образом маску 9 проводят химическое травление пленки из неорганического материала 14 с получением нанопористого фильтра 15 с нанопорами 16. Получают двухслойный нанопористый фильтр из неорганического материала 15, покрытого мембранным нанопористым фильтром из полимерного материала 9. Таким образом можно получить двухслойный нанопористый фильтр из неорганического материала 15, покрытого полимерным материалом 9, армированный кремниевой микропористой структурой 11. Маску-фильтр из полимерной пленки 9 можно удалить известным способом и получить мембранный нанопористый фильтр из неорганического материала 15, армированный кремниевой микропористой структурой 11.

В этом варианте реализации мембранного фильтра из неорганической пленки на стадии химического травления возникает ограничение минимального возможного размера пор из ограничения технологии химического травления, заключающегося в том, что протравить отверстия химически можно только с т.н. «спектральным отношением» (отношение диаметра поры к толщине пленки) не более 1:5. Таким образом, толщина неорганической пленки определяет возможный минимальный размер поры: он не может быть получен меньше 1/5 от толщины пленки неорганического материала. Т.е.,

например, диаметр поры в 1нм можно получить только, если удастся получить пленку неорганического материала толщиной в 5 нм. Такие технологии уже существуют
710 (например,; Rangelov I.W. Journal of Vacuum Science and Technology.2003.V.A21.№.4.P.1550.).

Пример технологической схемы изготовления цельнометаллического нанопористого
715 фильтра приведен на фиг.15 (примечания: пропорции размеров не соблюдены, тонкая структура пор не показана, ориентация пластины на схеме и в реальном процессе не всегда совпадает, буквами обозначены технологические операции, стрелки указывают на обрабатываемую сторону пластины, структуры показаны в разрезе плоскостью, проходящей через продольные оси пор). Где:

- 720 13-кремниевая пластина,
14 - нанесенная на поверхность кремниевой пластины 13 пленка металла, например, или золота, или платины, или палладия, или титана, или циркония, или их сплавов, в том числе с другими металлами, толщиной менее 100 нм,
17 – слой фоторезиста толщиной от 1 до 10 микрон,
725 18 – скрытое изображение структуры микропор в фоторезисте,
19 – маска из фоторезиста для электроформовки микропор армирующей структуры 11,
11 – армирующая металлическая микропористая структура толщиной от 1 до 10 микрон,
12 – микропора с размером (диаметр для круглой, сторона для прямоугольной поры) от 10 до 100 микрон ,
730 1- полимерная пленка толщиной менее 100 нанометров,
9 – нанопористый фильтр из полимерной пленки 1, используемый в качестве маски для химического травления;
10 – нанопора в полимерной пленке 1,
15 – металлический мембранный нанопористый фильтр,
735 16 – нанопора металлического мембранныго фильтра 15 с размером (диаметр для круглых, оси эллипса для эллиптических пор) от 1нм и больше,
11 в совокупности с 15 – цельнометаллический мембранный фильтр,

А – нанесение известным способом (Таруи Я. Основы технологии СБИС. Пер. с япон.
740 М.: Радио и связь.1985;Технология СБИС. В 2 кн. Пер. с англ. Под ред. С.Зи. М.: Мир. 2006; Laermer F., Urban A. Microelectronic.Engineering.2003.V.67.P.349; Rangelov I.W.

Journal of Vacuum Science and Technology.2003.V.A21.№.4.P.1550.) металлической пленки 14 на кремниевую пластину 13,

Б – нанесение известным способом (Технология СБИС. В 2 кн. Пер. с англ. Под ред.

745 С.Зи. М.: Мир. 2006;Laermer F., Urban A. Microelectronic.Engineering.2003.V.67.P.349; Rangelov I.W. Journal of Vacuum Science and Technology.2003.V.A21.№.4.P.1550.) слоя фоторезиста 17 толщиной от 1 до 10 мкм на поверхность металлической пленки 14,

В – экспонирование фоторезиста (Технология СБИС. В 2 кн. Пер. с англ. Под ред. С.Зи.

М.: Мир. 2006)17 через фотошаблон структуры микропор (на рис. не показан),

750 получение скрытого изображения микропор 18,

Г – проявление фоторезиста 17, получение маски 19 для электроосаждения металла известным способом (L.Singleton, J. of Photopolimer Sci. and Tech., V.16, N3(2003), 413-422),

Д – электроформовка известным способом (L.Singleton, J. of Photopolimer Sci. and Tech., V.16, N3(2003), 413-422) армирующей металлической микропористой структуры

755 11,

Е – удаление известным способом (L.Singleton, J. of Photopolimer Sci. and Tech., V.16,

N3(2003), 413-422) структуры фоторезиста 18 и кремниевой пластины 13, получение армирующей металлической микроструктуры 11 с микропорами 12,

760 **Ж** – нанесение полимерной пленки 1(ссылки те же что в операции А в описании технологической схемы изготовления мембранных фильтров, армированного кремниевой структурой на фиг. 13, стр.18) на освободившуюся после удаления кремниевой пластины 13 поверхность металлической пленки 14,

З – решеточная интерференционная литография предлагаемым способом по

765 полимерной пленке 1, получение нанопористого полимерного фильтра 9 с нанопорами 10.,

И – травление известным способом (Акименко С.П., Мамонова Т.И., Орлович О.Л.

Мембранные технологии. 2002. №15. с.21-28; Полтавцев Ю. Г., Князев А. С. Технология обработки

770 поверхностей в микроэлектронике. Киев: Техника.1990; Рындин Е.А. Проектирование специализированных СБИС. Таганрог: ТРТУ.1999.) металлической пленки 8, через нанопористый мембранный фильтр из полимерной пленки 9 в качестве маски, получение двухслойного (9-полимерного, 15 - металлического) нанопористого фильтра, армированного металлической микропористой структурой 11,

- К – удаление полимерного нанопористого фильтра 9 известным способом (Данилин
775 Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для очистки и травления
материалов. М.: Энергоатомиздат. 1987.), получение металлического нанопористого
фильтра 15, армированного металлической микропористой структурой 11, т.е.
цельнометаллического нанопористого фильтра.
- 780 Цельнометаллический мембранный фильтр изготавливают предлагаемым способом с
применением известных операций технологии микроэлектроники (например,
Технология СБИС. В 2 кн. Пер. с англ. Под ред. С.Зи. М.: Мир. 2006) и ЛИГА-
технологии (например, L.Singleton, J. of Photopolimer Sci. and Tech., V.16, N3(2003), 413-
422).
- 785 А -На кремниевую пластину 13 наносят известным способом пленку металла 14;
Б – на пленку металла 14 наносят известным способом слой фоторезиста 17;
В – экспонируют фоторезист через фотошаблон структуры микропор (на рис. не
показан), получают скрытое изображение микропор 18;
Г – проявляют скрытое изображение микропор 18 и получают маску для
790 электроосаждения 19;
- Д – проводят электроосаждение через маску 19 известным способом и получают
армирующую металлическую микропористую структуру 11;
- Е – удаляют известным способом фоторезист 18 из микропор армирующей
металлической микропористой структуры 11 и кремниевую пластину 13, получают
795 очищенную металлическую микропористую (микропоры закрыты металлической
пленкой 14) армирующую структуру 11;
- Ж – на освободившуюся после удаления кремниевой пластины 13 поверхность
металлической пленки 14 наносят известным способом полимерную пленку 1;
- З – по пленке 1 проводят решеточную интерференционную литографию предлагаемым
800 способом, получают нанопористый фильтр из полимерной пленки 9 с нанопорами 10;
- И – проводят травление известным способом металлической пленки 14 через
нанопористый полимерный фильтр 9 в качестве маски, получают металлический
нанопористый фильтр 15 с нанопорами 16 (примечание: поскольку химическим
травлением металлической пленки нельзя получить поры с аспектным отношением
805 более 5, при минимальной толщине металлической пленки 14 в 30÷100нм,
минимальный достижимый размер пор 16 в металлическом нанопористом фильтре 15

составляет 6÷20 нм в зависимости от толщины металлической пленки 14. Для получения нанопор с размером порядка 1 нм толщина металлической пленки должна быть менее 5 нм). Полученную структуру уже можно применять в качестве

810 нанопористого фильтра в соответствии с условиями эксплуатации. Но можно проделать операцию

К – полимерный нанопористый фильтр 9 известным способом удаляют с поверхности металлического нанопористого фильтра 15 и получают армированный цельнометаллический нанопористый фильтр, состоящий из металлического

815 нанопористого фильтра 15, закрепленного на металлической микропористой армирующей структуре 11.

Получение металлического нанопористого фильтра описанным способом приводит к дополнительным техническим результатам: цельнометаллические нанопористые фильтры, изготовленные из указанных благородных или химически стойких металлов, отличаются химической, термической, радиационной стойкостью и биохимической инертностью, они гибки, в отличие от описанных выше нанопористых фильтров, например, на кремниевой армирующей структуре, что позволяет формировать из них, например, патронные фильтры, позволяя уменьшить габаритные размеры конечного изделия, что актуально в случае применения в медицине. Дополнительным техническим результатом также является возможность использования описанных металлических нанопористых фильтров в качестве отсекающих длинноволновую часть спектра мягкого рентгеновского и жесткого ультрафиолетового излучения с хорошей, благодаря большой пористости, пропускемостью коротковолновой части спектра этих излучений. В этом варианте реализации возможно применение и других, кроме перечисленных, 830 металлов, если их физико-химические свойства соответствуют конкретным условиям эксплуатации.

Реализация предлагаемого способа изготовления мембранных фильтров иллюстрируется следующими примерами.

835

Пример 1 изготовления мембранных фильтров из полимерных пленок толщиной 5 мкм (имеются в продаже полиэтилентерефталатная, полиимидная, поликарбонатная от 1 мкм, например, <http://www.elec.ru/market/offer-172195847.html>) с круглыми порами диаметром около 30 нм.

840 Заданные условия:

пары решеток 3 и 4 на фиг.1 с одинаковым периодом $P=60$ нм, излучение ондулятора $\lambda=13.5$ нм, максимальная плотность потока излучения $W_0=150$ мВт/см², толщина пленок $h_0=5$ мкм, интерференция 1-го порядка, давление в камере водорода 1 Па, габариты интерференционной картины 5 (фиг.1) – 5x5 мм

845 Для указанных пар решеток период интерференционной картины при интерференции первого порядка по формуле (5):

$$2r_0 = \frac{P}{\sqrt{2}} = \frac{60}{1.4} = 43 \text{ нм} . \quad (r_0=21.5 \text{ нм})$$

В таблице 1. представлены значения следующих переменных и параметров процесса:

$R(W_0)$ – скорость фототравления полимерной пленки при максимальной плотности

850 потока, определяемая по графику на фиг.7, нм/с,

t_0 – время протравливания (с) полимерной пленки толщиной h_0 при максимальной скорости фототравления определяемое делением толщины пленки h_0 на скорость фототравления $R(W_0)$,

t – абсолютное время фототравления, с, $t > t_0$

855 и конечные результаты:

rQ/r_0 , отношение размера проходного отверстия поры к параметру интерференционной картины, определяемое по t/t_0 по графику на фиг.9,

rQ - размер проходного отверстия поры, нм, определяют из определенного выше отношения rQ/r_0 ,

860 Q – пористость мембранных фильтров, определяемая по графику на фиг.10 по определенному выше отношению rQ/r_0 .

Таблица 1 Размер проходного круглого отверстия поры rQ и пористость Q мембранных фильтров в зависимости от времени экспозиции (фототравления) t для полимерных 865 пленок толщиной $h_0=5$ мкм из различных полимеров при условиях решеточной интерференционной литографии, приведенных выше в данном примере.

Материал пленки	$R(W_0)$ нм/с (фиг.7)	$t_0 = \frac{h_0}{R(W_0)}$ с	t / t_0	t , с	rQ/r_0 (фиг.9)	rQ , нм	Q (фиг.10)	
ПЭТФ	27	185		1.1 1.2	203 222	0.33 0.57	7.1 12.0	0.07 0.27

			1.3	240	0.68	14.6	0.36
			1.4.	259	0.75	16.1	0.44
			1.5	278	0.80	17.2	0.51
			2.0	370	0.90	19.3	0.62
полиимид	22	227	1.1	250	0.33	7.1	0.07
			1.2	272	0.57	12.0	0.27
			1.3	295	0.68	14.6	0.36
			1.4.	318	0.75	16.1	0.44
			1.5	340	0.80	17.2	0.51
			2.0	454	0.90	19.3	0.62
поликарбонат	21	238	1.1	262	0.33	7.1	0.07
			1.2	286	0.57	12.0	0.27
			1.3	309	0.68	14.6	0.36
			1.4.	333	0.75	16.1	0.44
			1.5	357	0.80	17.2	0.51
			2.0	476	0.90	19.3	0.62

Нетрудно видеть из таблицы 1, что, выбирая надлежащим образом относительное время фототравления t/t_0 , при заданных плотности потока излучения W_0 и периоде пар дифракционных решеток P можно получить проходные размеры пор rQ (от 7 до 19 нм – изменение в 2.7 раза) и пористость от 0.07 до 0.62 (изменение в 8 раз) мембранныго фильтра.

Масштабируемость размера пор rQ по периоду пар дифракционных решеток P , толщине пленки h_0 , скорости фототравления пленки $R(W_0)$, по максимальной плотности потока излучения W_0 и по порядку интерференции очевидна из формулы 5 и таблицы 1.

Полимерную пленку закрепляют на столике установки совмещения и мультилиплицирования, помещают в фокус системы решеточной интерференционной литографии в камере, заполненной водородом, выбирают, исходя из желаемой или пористости Q или размера проходного отверстия пор rQ мембранныго фильтра, время экспонирования t из таблицы 1 и запускают процесс экспонирования.

Пример 2. Изготовление мембранныго фильтра из полимерных пленок толщиной $h_0=5$ мкм с эллиптическими порами с отношением осей 1:2

Условия выполнения решеточной интерференционной литографии: пары решеток 3 и 4

885 на фиг.1 с периодами 60 и 30 нм, излучение ондулятора $\lambda=13.5$ нм, максимальная плотность потока излучения $W_0=150$ мВт/см², толщина пленок $h_0=5$ мкм, интерференция 1-го порядка, давление в камере водорода 1 Па, габариты интерференционной картины 5 (фиг.1) – 5x5 мм.

Параметр $2r_0$ интерференционной картины в этом случае по формуле (13):

890
$$(2r_0)^2 = \left(\frac{Px}{2}\right)^2 + \left(\frac{Py}{2}\right)^2,$$

$$2r_0 = \sqrt{\left(\frac{30}{2}\right)^2 + \left(\frac{60}{2}\right)^2} = 33.5\text{ нм},$$

$r_0=16.8$. Тогда в таб.2 изменяется по сравнению с таб.1 только одна переменная – rQ , и добавляются полуоси эллиптического проходного отверстия поры aQ и bQ (см. фиг. 12)

895 **Табл.2** Размеры проходного отверстия эллиптической поры rQ, aQ, bQ (см. фиг. 12) и пористости Q в зависимости от времени фототравления t для полимерных пленок толщиной $h_0=5$ мкм из различных полимеров при условиях интерференционной литографии приведенных выше в данном примере. Остальные обозначения такие же, как в табл.1

Материал пленки	$R(W_0)$ нм/с (фиг.7)	$t_0 = \frac{h_0}{R(W_0)}$, с	t / t_0	t , с	rQ / r_0 (фиг.9)	rQ , нм	Q фиг. 10	$aQ \cdot bQ$	aQ нм	bQ нм
ПЭТФ	27	185	1.1	203	0.33	5.5	0.07	24.2	7.0	3.5
			1.2	222	0.57	9.6	0.27	73.7	12.1	6.1
			1.3	240	0.68	11.4	0.36	104.0	14.4	7.2
			1.4.	259	0.75	12.6	0.44	127.0	15.9	8.0
			1.5	278	0.80	13.4	0.51	143.6	16.9	8.5
			2.0	370	0.90	15.1	0.62	182.4	19.1	9.5
полиимид	22	227	1.1	250	0.33	5.5	0.07	24.2	7.0	3.5
			1.2	272	0.57	9.6	0.27	73.7	12.1	6.1
			1.3	295	0.68	11.4	0.36	104.0	14.4	7.2
			1.4.	318	0.75	12.6	0.44	127.0	15.9	8.0
			1.5	340	0.80	13.4	0.51	143.6	16.9	8.5

			2.0	454	0.90	15.1	0.62	182.4	19.1	9.5
поликарбонат	21	238	1.1	262	0.33	5.5	0.07	24.2	7.0	3.5
			1.2	286	0.57	9.6	0.27	73.7	12.1	6.1
			1.3	309	0.68	11.4	0.36	104.0	14.4	7.2
			1.4.	333	0.75	12.6	0.44	127.0	15.9	8.0
			1.5	357	0.80	13.4	0.51	143.6	16.9	8.5
			2.0	476	0.90	15.1	0.62	182.4	19.1	9.5

900

полуоси же эллиптического проходного отверстия по формуле (16):

$$aQ \cdot bQ = \frac{2(rQ)^2}{\frac{Px}{Py} + \frac{Py}{Px}},$$

или после подстановки конкретных значений РХ и РY

905

$$aQ \cdot bQ = 0.8 \cdot (rQ)^2.$$

По вычисленному rQ и соотношению полуосей проходного отверстия поры $aQ=2bQ$ вычисляют величины полуосей.

Как и в случае круглых пор очевидна масштабируемость размера пор по толщине пленки, плотности потока излучения, скорости фототравления, периодам дифракционных решеток и порядку интерференции.

Пленку обрабатывают так же, как в примере 1.

Пример 3а. Изготовление мембранных фильтра из полимерных материалов, армированного кремниевой микропористой структурой.

Условия решеточной интерференционной литографии: толщина полимерной пленки $h=50$ нм, периоды пар дифракционных решеток одинаковы и равны 20 нм, интерференция первого порядка, максимальная плотность потока излучения $W0=250$ мВт/см², длина волны 13.5 нм, давление водорода 1.2 Па.

По формуле (5) параметр интерференционной картины $2r0=14.3$ нм ($r0=7.1$ нм)

В таблице 3 представлены переменные и параметры процесса, аналогичные примеру 1, но для данных условий, и дополнительно результирующая пористость армированного фильтра Q'' .

Таблица 3а. Размер проходного отверстия поры rQ и пористости Q мембранныго фильтра из полимерных материалов, армированного кремниевой микропористой структурой в зависимости от времени фототравления t в условиях интерференционной литографии, приведенных в начале данного примера.

Материал пленки	$R(W0)$ нм/с (фиг.7)	$t_0 = \frac{h_0}{R(W0)}$ с	t / t_0	t , с	rQ / r_0 (фиг.9)	rQ , нм	Q (фиг.10)	Q''
ПЭТФ	63	0.79	1.1	0.87	0.33	2.4	0.07	0.05
			1.2	0.95	0.57	4.1	0.27	0.19
			1.3	1.03	0.68	4.8	0.36	0.25
			1.4.	1.11	0.75	5.4	0.44	0.31
			1.5	1.18	0.80	5.7	0.51	0.36
			2.0	1.58	0.90	6.2	0.62	0.43
полиимид	52	0.96	1.1	1.06	0.33	2.4	0.07	0.05
			1.2	1.15	0.57	4.1	0.27	0.19
			1.3	1.25	0.68	4.8	0.36	0.25
			1.4.	1.34	0.75	5.4	0.44	0.31
			1.5	1.44	0.80	5.7	0.51	0.36
			2.0	1.92	0.90	6.2	0.62	0.43
поликарбонат	50	1.0	1.1	1.10	0.33	2.4	0.07	0.05
			1.2	1.20	0.57	4.1	0.27	0.19
			1.3	1.30	0.68	4.8	0.36	0.25
			1.4.	1.40	0.75	5.4	0.44	0.31
			1.5	1.50	0.80	5.7	0.51	0.36
			2.0	2.00	0.90	6.2	0.62	0.43
полиметилфенилсиликсан	35	1.43	1.1	1.57	0.33	2.4	0.07	0.05
			1.2	1.72	0.57	4.1	0.27	0.19
			1.3	1.86	0.68	4.8	0.36	0.25
			1.4.	2.00	0.75	5.4	0.44	0.31
			1.5	2.14	0.80	5.7	0.51	0.36
			2.0	2.86	0.90	6.2	0.62	0.43
углерод	103	0.48	1.1	0.53	0.33	2.4	0.07	0.05

1.2	0.58	0.57	4.1	0.27	0.19
1.3	0.62	0.68	4.8	0.36	0.25
1.4.	0.67	0.75	5.4	0.44	0.31
1.5	0.72	0.80	5.7	0.51	0.36
2.0	0.96	0.90	6.2	0.62	0.43

- 930 Технологическая схема изготовления мембранного фильтра из полимерной пленки, армированного кремниевой микропористой структурой приведена на фиг.13, а пояснения к ней на стр.17-19. Подготовленную известными способами полимерную пленку 1 на армирующей кремниевой структуре 11 (после операции В) с квадратными (сторона квадрата -50 мкм, толщина стенки между микропорами – 10 мкм)
- 935 микропорами 12 (пористость этой армирующей микропористой структуры Q' - 0.7), помещают на столике установки совмещения и мультилиплицирования, помещают в фокус системы решеточной интерференционной литографии в камере, заполненной водородом, выбирают, исходя из желаемой или пористости или размера пор мембранного фильтра, время экспонирования t из таблицы 3а и запускают процесс
- 940 экспонирования. Очевидно, что результирующая пористость нанопористого фильтра 9, армированного кремниевой структурой 11, равна произведению пористости нанопористого мембранного фильтра 9 на пористость Q' армирующей структуры 11: $Q''=QxQ'$ и приведена в таблице 3.
- Здесь уместно оценить достигаемый технический результат по сравнению с
- 945 прототипом. Производительность мембранного фильтра (скорость фильтрации на единицу площади фильтра при определенном перепаде давления) в общем случае пропорциональна его пористости и обратно пропорциональна толщине мембранны. Из таблицы 3 видно, что предлагаемым способом можно получить пористость примерно в 6 раз больше, чем в известном способе ($0.43/0.07=6$) при толщине мембранны меньше в
- 950 200 раз ($10000\text{нм}/50\text{нм}=200$). Таким образом, производительность больше в $6\times 200=1200$ раз. Это позволяет уменьшить соответственно общую площадь мембранного фильтра, что особенно важно для медицинских применений, в частности для гемодиализа.

Пример 3б. То же, что в примере 3а, кроме того, что используют интерференцию 2-го порядка, откуда $W0=125 \text{ мВт/см}^2$, а параметр интерференционной картины по формуле (6) $2r0=7.1\text{ нм}$ ($r0=3.5 \text{ нм}$)

Таблица 3б. То же, что в таб. 3а, но при проведении решеточной интерференционной литографии при интерференции 2-го порядка.

Материал пленки	$R(W0)$ нм/с (фиг.7)	$t_0 = \frac{h_0}{R(W0)}$, с	t / t_0	t , с	rQ / r_0 (Фиг.9)	rQ , нм	Q (фиг.10)
ПЭТФ	31	1.58	1.1	1.74	0.33	1.2	0.07
			1.2	1.90	0.57	2.05	0.27
			1.3	2.05	0.68	2.4	0.36
			1.4.	2.22	0.75	2.7	0.44
			1.5	2.36	0.80	2.85	0.51
			2.0	3.16	0.90	3.1	0.62
полиимид	26	1.92	1.1	2.11	0.33	1.2	0.07
			1.2	2.30	0.57	2.05	0.27
			1.3	2.50	0.68	2.4	0.36
			1.4.	2.70	0.75	2.7	0.44
			1.5	2.88	0.80	2.85	0.51
			2.0	3.84	0.90	3.1	0.62
поликарбонат	25	2.0	1.1	2.20	0.33	1.2	0.07
			1.2	2.40	0.57	2.05	0.27

			1.3	2.60	0.68	2.4	0.36
			1.4.	2.80	0.75	2.7	0.44
			1.5	3.00	0.80	2.85	0.51
			2.0	4.00	0.90	3.1	0.62
полиметил фенилсило ксан	17	2.9	1.1	3.19	0.33	1.2	0.07
			1.2	3.48	0.57	2.05	0.27
			1.3	3.77	0.68	2.4	0.36
			1.4.	4.06	0.75	2.7	0.44
			1.5	4.35	0.80	2.85	0.51
			2.0	5.80	0.90	3.1	0.62
углерод	52	0.96	1.1	1.06	0.33	1.2	0.07
			1.2	1.15	0.57	2.05	0.27
			1.3	1.25	0.68	2.4	0.36
			1.4.	1.34	0.75	2.7	0.44
			1.5	1.44	0.80	2.85	0.51
			2.0	1.92	0.90	3.1	0.62

- 960 Из приведенных примеров (таблицы 1-3б) можно видеть, что технический результат (размер поры и пористость мембранных фильтра) определяется:
- 1. заданными условиями:** максимальной плотностью потока излучения W_0 , имеющегося источника, материалом пленки, определяющим скорость фототравления $R(W_0)$, толщиной пленки h_0 , определяющей время протравливания t_0 ;
- 965 **2. операционными переменными**, задаваемыми оператором для получения определенных значений размера пор rQ и пористости Q : абсолютным временем фототравления t и периодами PX, PY пар дифракционных решеток, определяющих параметр $r0$ интерференционной картины 5 и порядком интерференции;
- 970 **3. связью** заданных условий, операционных переменных и размера пор rQ , определяемой системой жестко связанных между собой безразмерных и независимых от заданных условий и операционных переменных параметров: $t/t_0, rQ/r0, Q$.
- Применяемое параметрическое описание процесса продуктивно для изготовления фильтра с заданными пористостью Q и размером поры rQ , пример которого приводится в следующем примере.
- 975 **Пример 4.** Требуется изготовить мембранный фильтр, армированный кремниевой микропористой структурой как в примере 3б, из пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной $h_0=100$ нм, плотность потока излучения $W_0=125\text{МВт}/\text{см}^2$, интерференция 2-го порядка, скорость травления (по графику фиг.7) $R(W_0)=31$ нм/с.
- Требуемый проходной размер пор $rQ=5$ нм, пористость 0.51.
- 980 Определим $t_0=h_0/R(W_0)=3.22$ с, из любой таблицы 1-3б для пористости 0.51 - $t/t_0=1.5$, откуда время экспозиции $t=1.5 \times 3.22=4.83$ с, а $rQ/r0=0.8$, откуда $r0=rQ/0.8=5/0.8=6.25$ нм. Из формулы (6)
- $$2r0 = \frac{P}{2 \cdot \sqrt{2}},$$
- 985 $P=35$ нм. Таким образом, для изготовления указанного фильтра в систему четырех пучковой решеточной интерференционной литографии устанавливают пары дифракционных решеток 3 и 4 (фиг.1) с периодами $PX=PY=35$ нм, помещают полимерную пленку 1, подготовленную как в примере 3а, в камере заполненной водородом в фокусе системы решеточной интерференционной литографии и экспонируют 4.83 с.

990 Пример 5. Оценка минимального достижимого предлагаемым способом размера проходного отверстия пор мембранных фильтра.

Из того ограничения ондуляторного излучения, что когерентность может быть получена лишь при $\lambda > 5$ нм, следует, что допустимый минимальный период дифракционных решеток - 2.5 нм. Такие решетки можно изготовить по технологической схеме, например, аналогичной схеме на фиг.14, применяя последовательно дифракционные решетки с большими периодами (см. стр.6-7, фиг.2). Для этого можно взять, например, решетки с периодом 20 нм и при помощи двухпучковой решеточной интерференционной литографии с интерференцией 2-го порядка получить линейную интерференционную картину (см. фиг.2) с периодом по формуле (4) $P = 20/4 = 5$ нм,

1000 используя излучение, например, 13.5 нм. Затем, используя эти решетки в 2-х пучковой решеточной литографии 1-го порядка с излучением $\lambda < 10$ нм по формуле (3) можно получить искомую дифракционную решетку с периодом 2.5 нм. Следует только иметь в виду, что из-за ограничений способа химического травления по «спектральному отношению» (см. стр.21) толщина металлического слоя для получения такой решетки 1005 должна быть не более порядка 10 нм.

Параметр интерференционной картины для интерференции ($\lambda = 5$ нм) на таких решетках 2-го порядка будет $r_0 = 0.45$ нм. Возьмем значения параметров t/t_0 , rQ/r_0 , Q из любой таблицы 1-36:

1010 Таб.4 Минимальные достижимые предлагаемым способом размеры проходного отверстия пор rQ мембранных фильтра.

t/t_0	rQ/r_0	rQ , нм	Q
1.1	0.33	0.15	0.07
1.2	0.57	0.26	0.27
1.3	0.68	0.31	0.36
1.4.	0.75	0.34	0.44
1.5	0.80	0.36	0.51
2.0	0.90	0.4	0.62

Таким образом, заявляемую пористость от 0.07 до 0.6 в пределе, определяемом условием когерентности излучения только при $\lambda > 5$ нм, можно получить при диаметре

1015 проходных отверстий ($2rQ$) пор от 0.3 до 0.8 нм. Однако при диаметре проходного отверстия поры близком к 1 нм следует предвидеть возникновение некоторых сложностей с транспортом молекул водорода в зону реакции и обратным потоком продуктов реакции, поскольку диаметр поры становится соизмеримым с диаметром молекул (например, H₂-0.22, H₂O-0.3, CH₄-0.33, NH₃-0.25 нм). С учетом этого 1020 обстоятельства можно, по-видимому, принять условно за наименьший достижимый предлагаемым способом размер пор ($2rQ$) в 0.8 нм при пористости 0.62, а округленно $2rQ=1$ нм и пористость $Q=0.6$. Вместе с тем, нужно заметить, что сам по себе минимальный достижимый размер проходного отверстия пор, без привязки к большой пористости, ограничений не имеет (см. график на фиг.10), где видно, что при значениях 1025 времени фототравления t , близких к времени протравливания пленки $t0$, можно получить как угодно малый размер проходного отверстия rQ , однако - при малой пористости Q . В этом случае, следует проводить процесс при параметрах интерференционной картины $2r0>1$ нм, чтобы избежать упомянутых возможных осложнений с транспортом молекул водорода в зону реакции (см. фиг.8).

1030

Пример 6. Изготовление мембранных фильтров из неорганических материалов, армированного кремниевой микропористой структурой.

Требования к техническому результату: изготовить мембранный фильтр, армированный кремниевой микропористой структурой (см. фиг. 14) из пленки или 1035 нитрида кремния, или карбида кремния, или карбида бора, или нитрида бора, или нитрида титана, или металла (например, или золота, или титана, или платины, или палладия, или циркония) толщиной 30 нм с круглыми порами диаметром $2rQ=7$ нм и пористостью $Q=0.6$ (здесь -пористость собственно фильтра из неорганической пленки 15, без учета вклада в пористость армирующей структуры 11 на фиг. 14).

Имеющиеся условия: плотность потока излучения $W0=125$ мВт/см², интерференция 2-го порядка, длина волны излучения $\lambda=13.5$ нм, давление водорода 1Па, материал для изготовления маски для химического травления – полиимид толщиной 100 нм ($R(W0)=26$ нм/с, время протравливания пленки $t0=100/26=3.8$ с). Габариты интерференционной картины (размер кадра) -5x5 мм.

Определение операционных переменных – времени экспозиции t и периода дифракционных решеток P .

Из любой таблицы 1-4 (можно конечно и из формул и графиков, как в примере 1) для пористости 0.6 определяют значения параметров $t/t_0=2$, $rQ/r_0=0.9$, и по ним - необходимое время фототравления $t=2t_0=7.6$ с, и необходимый параметр

1050 интерференционной картины $r_0=rQ/0.9=3.5/0.9=3.9$ нм и по формуле (6) необходимый период дифракционных решеток $P=21.8$ нм.

Ход изготовления.

Технологическая схема изготовления мембранного фильтра из неорганической пленки армированного кремниевой микропористой структурой приведена на фиг. 14, а её

1055 описание на стр.19-21. На пленку из одного из упомянутых неорганических материалов 14, армированную кремниевой микропористой структурой 11 в операциях А,Б,В (фиг.14), осуществленных известными способами, наносят известным способом (операция Д) пленку полиимида 1 толщиной 100 нм. Полученную композицию

1060 помещают на столик известной системы совмещения и мультилиплицирования, в фокус системы решеточной интерференционной литографии с 2-мя парами дифракционных решеток 3 и 4 (фиг.1) с одинаковыми периодами $P=21.8$ нм, в камере, заполненной водородом, устанавливают время экспозиции (кадра) $t=7.6$ с и проводят интерференционную литографию (Γ), получая мембранный фильтр 9 с порами 10, имеющими проходное отверстие с размером $2rQ=7$ нм и пористость $Q=0.6$,

1065 закрепленный на неорганической пленке 14. Затем проводят химическое травление пленки неорганического материала 14 известным способом (Е, фиг. 14), используя мембранный фильтр 9 в качестве маски. В результате под порами 10 мембранного фильтра из полимерной пленки в неорганической пленке 14 протравливаются отверстия 16 с размером приблизительно в $2rQ= 7$ нм. Результирующая пористость

1070 фильтра, армированного кремниевой структурой 11 будет равна произведению пористости мембранного нанопористого фильтра 9 - $Q=0.6$ на пористость армирующей структуры (допустим такой же как в примере 3а - $Q'=0.7$), т.е. $Q''=0.42$. После этого можно удалить мембранный фильтр-маску 9 известным способом с поверхности мембранного фильтра из неорганического материала 15, но можно, в случае

1075 целесообразности какого-то рода, оставить как есть - двухслойный мембранный фильтр. При изготовлении мембранного фильтра из неорганического материала с размером проходного отверстия пор приближающегося к предельному порядка 1-го нанометра следует иметь в виду упоминавшееся выше ограничение «спектрального отношения» (не более 5) для процесса химического травления. Из этого ограничения следует

1080 необходимость наносить слой неорганического материала 14 экстремальной тонкости, например, для проходного отверстия пор в 1 нм, толщина этого слоя должна быть не более 5 нм. Такую толщину пленки неорганического материала 14 следует согласовать с размером микропор 12 армирующей микропористой структуры 11 для обеспечения достаточной прочности (см. формулу (18)) мембранных фильтра при заданном рабочем 1085 давлении, возможно, размер микропор потребуется уменьшить в соответствие с необходимостью вплоть до 1 мкм.

Пример 7. Изготовление цельнометаллического мембранных фильтра.

1090 **Требования к техническому результату:** изготовить мембранный фильтр, из, например, или золота, или титана, или платины, или палладия, или циркония, или их сплавов, в том числе с другими металлами, толщиной 30 нм, армированной 1095 микропористой структурой 11 (см. фиг. 15) из того же металла. Поры диаметром $2rQ=7$ нм, пористость $Q=0.6$ (здесь пористость собственно фильтра из металлической пленки 15, названного нами выше «нанопористым мембранным фильтром», без учета вклада в пористость армирующей структуры 11 на фиг. 15).

1100 **Имеющиеся условия:** максимальная плотность потока излучения $W0=125$ мВт/см², интерференция 2-го порядка, длина волны излучения $\lambda=13.5$ нм, давление водорода 1Па, материал для изготовления маски для химического травления – полииимида толщиной $h0=100$ нм (скорость фототравления $R(W0)=26$ нм/с, время протравливания пленки $t0=100/26=3.8$ с). Габариты интерференционной картины 5 (размер кадра) -5x5 мм.

Определение операционных переменных – времени экспозиции t и периода дифракционных решеток P .

1105 Из любой таблицы 1-4 (можно конечно и из формул и графиков, как в примере 1) для пористости $Q=0.6$ определяют значения параметров $t/t0=2$, $rQ/r0=0.9$, и по ним – необходимое время фототравления $t=2t0=7.6$ с, и необходимый параметр интерференционной картины $r0=rQ/0.9=3.5/0.9=3.9$ нм и по формуле (6) необходимый период дифракционных решеток: $P=21.8$ нм.

1110 **Ход изготовления.** Технологическая схема изготовления мембранных цельнометаллического фильтра приведена на фиг.15, а её описание на стр.21-24. На пленку из одного из вышеупомянутых металлов 14, армированную микропористой структурой 11 из того же металла, полученному известными способами (после операции

Е на фиг. 15) наносят известным способом пленку полиимида 1 толщиной $h_0=100$ нм (операция **Ж**). Полученную композицию помещают на столик известной системы 1115 совмещения и мультилиплицирования, в фокус системы решеточной интерференционной литографии с 2-мя парами дифракционных решеток 3 и 4 (фиг.1) с одинаковыми периодами $P=21.8$ нм, в камере, заполненной водородом, устанавливают время экспозиции (кадра) $t=7.6$ с и проводят интерференционную литографию (операция 3, фиг.15), получая мембранный нанопористый фильтр из полимерной пленки 9 с порами 1120 10, имеющими проходное отверстие с размером $2rQ=7$ нм и пористость $Q=0.6$, закрепленный на металлической пленке 14, армированной металлической 1125 микропористой структурой 11, затем проводят химическое травление металлической пленки 14 известным способом (операция **И**, фиг. 15), используя мембранный нанопористый фильтр из полимерной пленки 9 в качестве маски. В результате под порами 10 мембранного нанопористого фильтра из полимерной пленки 9 в 1130 металлической пленке 14 протравливаются отверстия 16 с размером приблизительно в $2rQ=7$ нм, формируя мембранный нанопористый фильтр из металлической пленки 15, армированный металлической микропористой структурой 11 из того же металла. Результирующая пористость цельнометаллического фильтра, армированного 1135 металлической структурой 11 будет равна произведению пористости мембранного нанопористого фильтра 15 - $Q=0.6$ на пористость армирующей структуры (допустим, такой же, как в примере 3а - $Q'=0.7$), т.е. $Q''=0.42$. После этого можно удалить мембранный нанопористый фильтр-маску 9 известным способом с поверхности мембранного нанопористого фильтра из металла 15, но можно, в случае целесообразности какого-то рода, оставить как есть - двухслойный мембранный фильтр.

Мы привели примеры получения мембранного фильтра большой пористости с порами наименьших размеров. Для получения предлагаемым способом мембранных фильтров с порами большего размера физических и технологических ограничений не имеется.

Однако, по-видимому, целесообразно применять предлагаемый способ до размера проходного отверстия пор $2rQ$ в 300-500 нм ввиду того, что для больших размеров пор известен способ с применением шаблонной фотолитографии (Тимченко Н.А., 2004, Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия твердых тел на синхротроне «Сириус», а реф. дисс. д. ф. м. н., Москва, МГУ, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скobel'цина), который представляется более простым. С другой стороны, описанные выше усилия по

изготовлению мембранного фильтра предлагаемым способом могут быть оправданы для применения лишь в узких специфических областях, где существенно сочетание большой пористости и малого размера пор, а цена не имеет решающего значения. Это, например, гемодиализ (создание компактной искусственной почки) в медицине, где

1150 востребованы фильтры для эффективной нанофильтрации (1÷10 нм). Поэтому, в настоящее время представляется, что изготовление предлагаемым способом мембранных фильтров именно этого диапазона размеров пор имеет наибольший практический интерес.

1155 Применяя предлагаемый способ получения мембранного фильтра с упорядоченной структурой пор, возможно получить дополнительный технический результат, состоящий в возможности формирования нанопористой структуры поверхности имплантантов в медицине. Известно (например, Kutty M.G., Bhaduri S., Bhaduri S.B. Gradient surface porosity in titanium dental implants: relation between processing

1160 parameters and microstructure.J Mater Sci Mater Med. 2004. Feb;15(2):145-50; Norton M.R. Marginal bone levels at single tooth implants with a conical fixture design. The influence of surface macro- and microstructure.Clin Oral Implants Res. 1998. Apr;9(2):91-9; Picha G.J., Drake R.F. Pillared-surface microstructure and soft-tissue implants: effect of implant site and fixation.J Biomed Mater Res. 1996. Mar;30(3):305-12.), что микро- и наноструктура

1165 поверхности имплантантов имеют важное значение для успешного процесса интеграции имплантанта в соединительную или костную ткань.

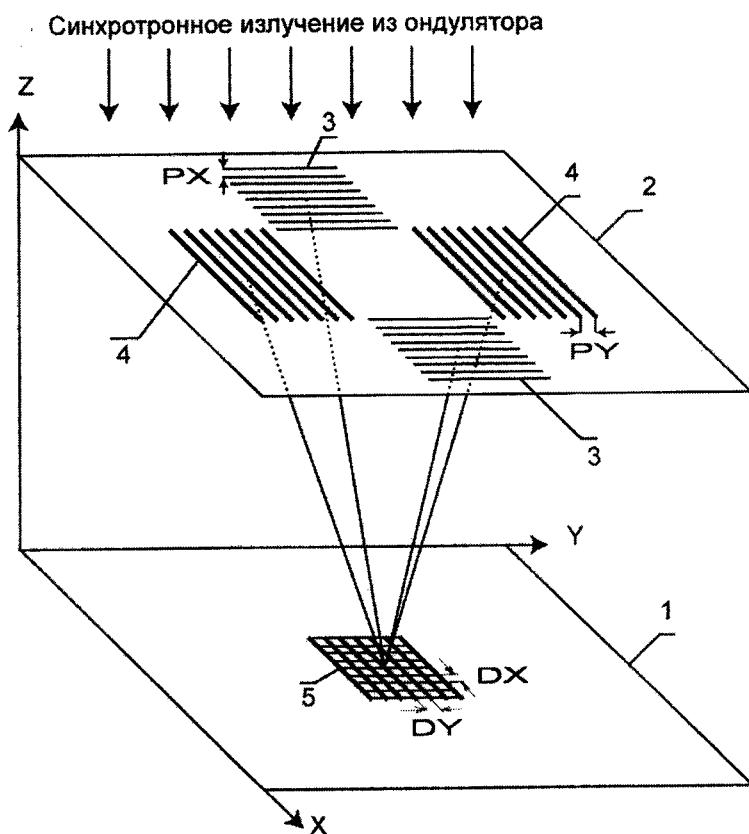
ФОРМУЛА.

- 1170 Способ изготовления мембранных фильтров.
1. Способ изготовления мембранных фильтров с одинаковыми размерами и формой пор, включающий облучение полимерной пленки излучением, вызывающим локальную химическую деструкцию материала полимерной пленки, и травление (удаление) продуктов деструкции материала облученных участков полимерной пленки, чем 1175 обеспечивается формирование пор в полимерной пленке, отличающейся тем, что облучение полимерной пленки производят синхротронным излучением, структурно упорядоченным с помощью системы многолучевой решеточной интерференционной литографии, в камере, заполненной газообразным водородом, вступающим на 1180 облучаемых участках полимерной пленки в фотохимическую реакцию с материалом полимерной пленки с образованием летучих продуктов, удаляемых во время облучения.
2. Способ по п.1 отличающийся тем, что для облучения применяют синхротронное излучение с ондулятора в диапазоне длин волн от 5 до 100 нм.
- 1185 3. Способ по п.2 отличающийся тем, что применяют излучение с длиной волны 13.5 нм.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют давление водорода в камере от 0.5 до 2 Па.
- 1190 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют четырехлучевую систему решеточной интерференционной литографии или с одинаковым (для получения круглых в поперечном сечении пор) или разным (для получения эллиптических в поперечном сечении пор) периодом пар дифракционных решеток.
- 1195 6. Способ по п.1, отличающийся тем, что мембранный фильтр с заданными размерами проходных отверстий пор и с заданной величиной пористости изготавливают, применяя пары дифракционных решеток с выбранными надлежащим образом периодами и надлежащее время экспозиции (облучения), при известном распределении по поверхности полимерной пленки плотности потока излучения после системы решеточной интерференционной литографии и определенной заранее зависимости скорости фототравления материала полимерной пленки от плотности потока излучения.

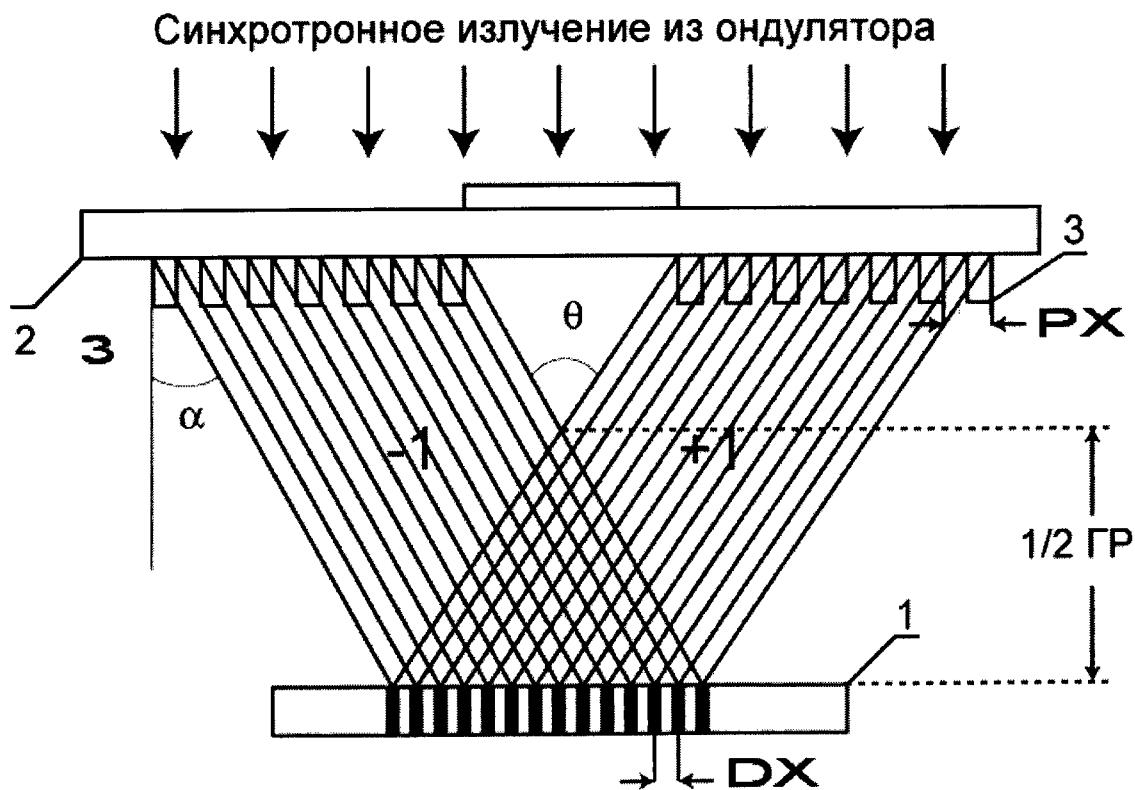
- 1200 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве материала полимерной пленки применяют или полиэтилентерефталат, или полиимид, или поликарбонат, или полисилоксан, или углерод.
- 9.. Способ по п.1, отличающийся тем, что в частном случае изготовления мембранныго фильтра из полимерной пленки толщиной менее 100 нм, последнюю наносят на 1205 поверхность кремниевой пластины толщиной от 50 до 100 мкм, с другой стороны которой затем шаблонной литографией и травлением кремния выполняют в ней сквозные до полимерной пленки отверстия (микропоры) с размером от 10 до 100 мкм, выбирая надлежащим образом размер этих отверстий для обеспечения прочности мембранныго фильтра при заданном рабочем давлении фильтрации и проводят по 1210 полимерной пленке решеточную интерференционную литографию.
10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в частном случае изготовления мембранныго фильтра из пленки неорганического материала, полимерную пленку толщиной менее 100 нм наносят на пленку неорганического материала толщиной менее 100нм, 1215 нанесенную предварительно на поверхность кремниевой пластины толщиной от 50 до 100 мкм, с другой стороны которой шаблонной фотолитографией и травлением кремния выполняют в ней сквозные до пленки неорганического материала отверстия с размером от 10 до 100 мкм, выбирая надлежащим образом размер этих отверстий для обеспечения прочности мембранныго фильтра из неорганического материала при заданном рабочем давлении фильтрации, по полимерной пленке проводят решеточную 1220 интерференционную литографию и через полученную таким образом маску химически проправливают в пленке неорганического материала поры.
11. Способ или по п.9, или по п.10 отличающийся тем, что отверстия в кремниевой пластине (микропоры) выполняют или круглого, или прямоугольного поперечного сечения.
- 1225 12. Способ по п.10, отличающийся тем, что в качестве упомянутого неорганического материала применяют или нитрид кремния, или карбид кремния, или нитрид бора, или карбид бора, или нитрид титана, или металлы (или золото, или платину, или палладий, или титан, или цирконий, или их сплавы, в том числе с другими металлами).
- 1230 13. Способ по п.1, отличающийся тем, что в частном случае изготовления цельнометаллического мембранныго фильтра, на кремниевую пластину наносят слой

металла толщиной менее 100 нанометров, на этот слой металла наносят слой фоторезиста толщиной от 50 до 100 мкм, проводят по нему обычную шаблонную фотолитографию с получением прямоугольных или круглых в поперечном сечении столбиков с поперечным размером от 10 до 100 микрон нерастворимого в проявителе фоторезиста, слой металла по освободившейся после проявления фоторезиста поверхности утолшают гальванопластикой до толщины от 1 до 10 микрон, удаляют столбики фоторезиста, удаляют кремниевую пластину, на освободившуюся после удаления кремниевой пластины поверхность слоя металла наносят полимерную пленку толщиной менее 100 нм, проводят по ней решеточную интерференционную литографию, и, через полученную таким образом маску, проводят химическое травление слоя металла для образования в нем пор.

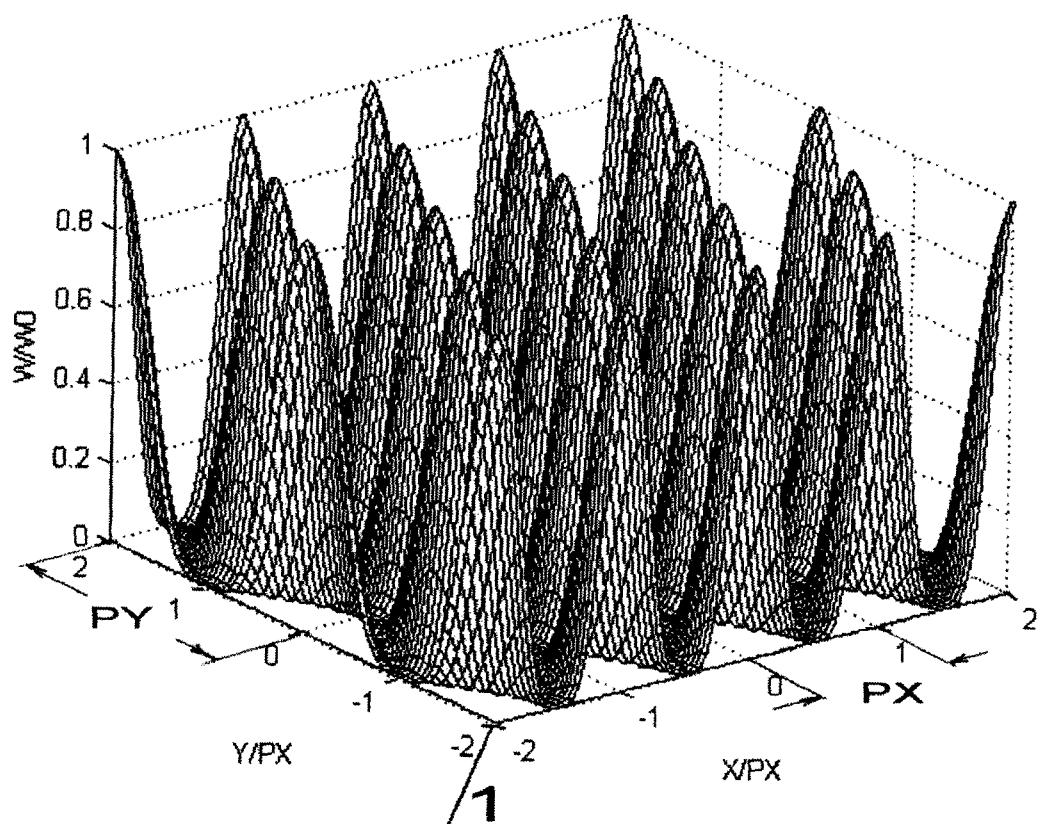
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве металла применяют или золото, или платину, или палладий, или титан, или цирконий, или хром, или их сплавы, в том числе с другими металлами.



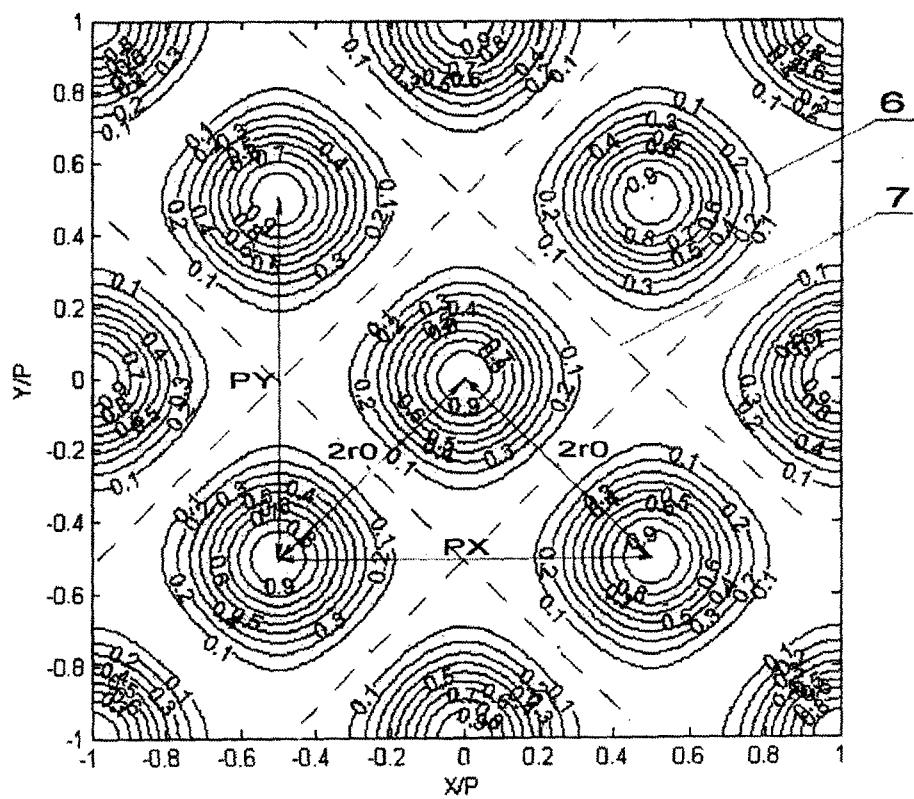
Фиг.1



Фиг.2



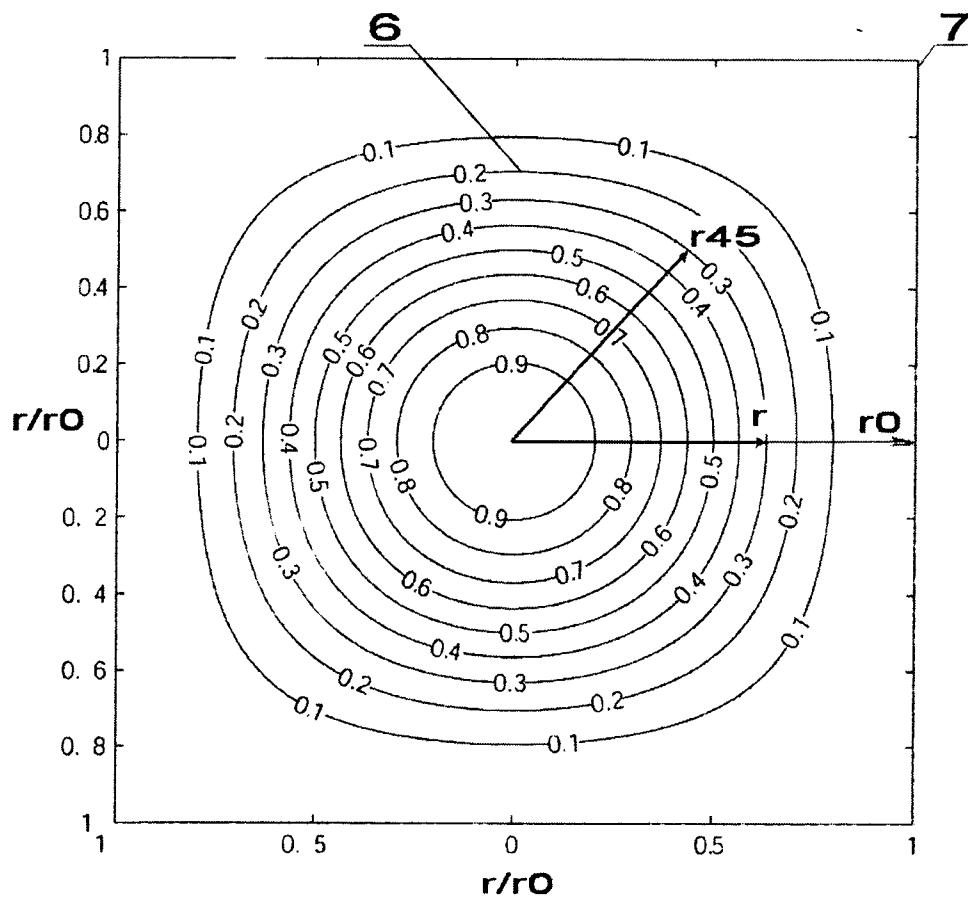
Фиг.3



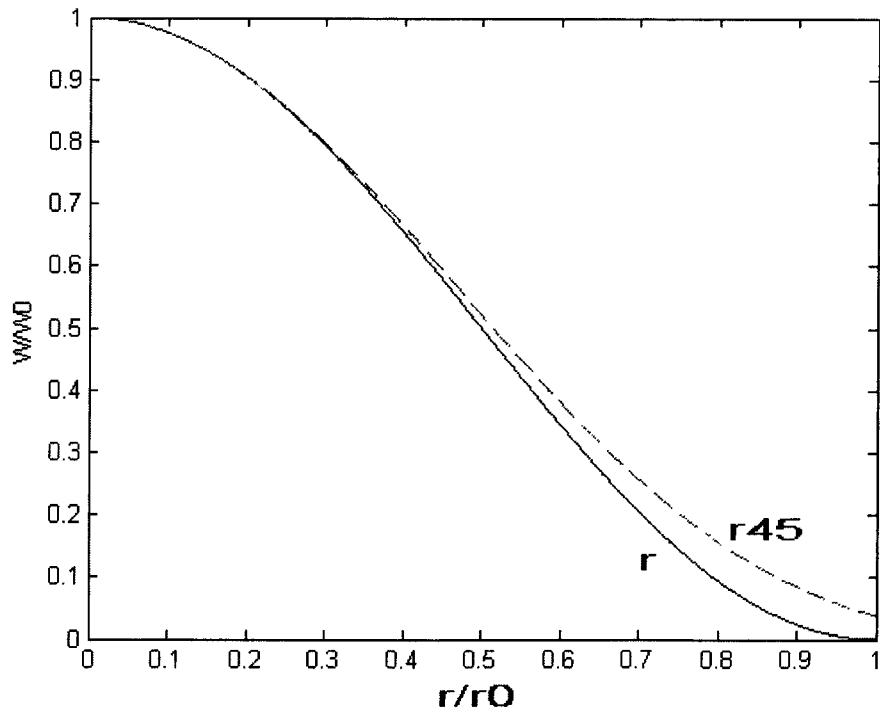
Фиг.4

2/10

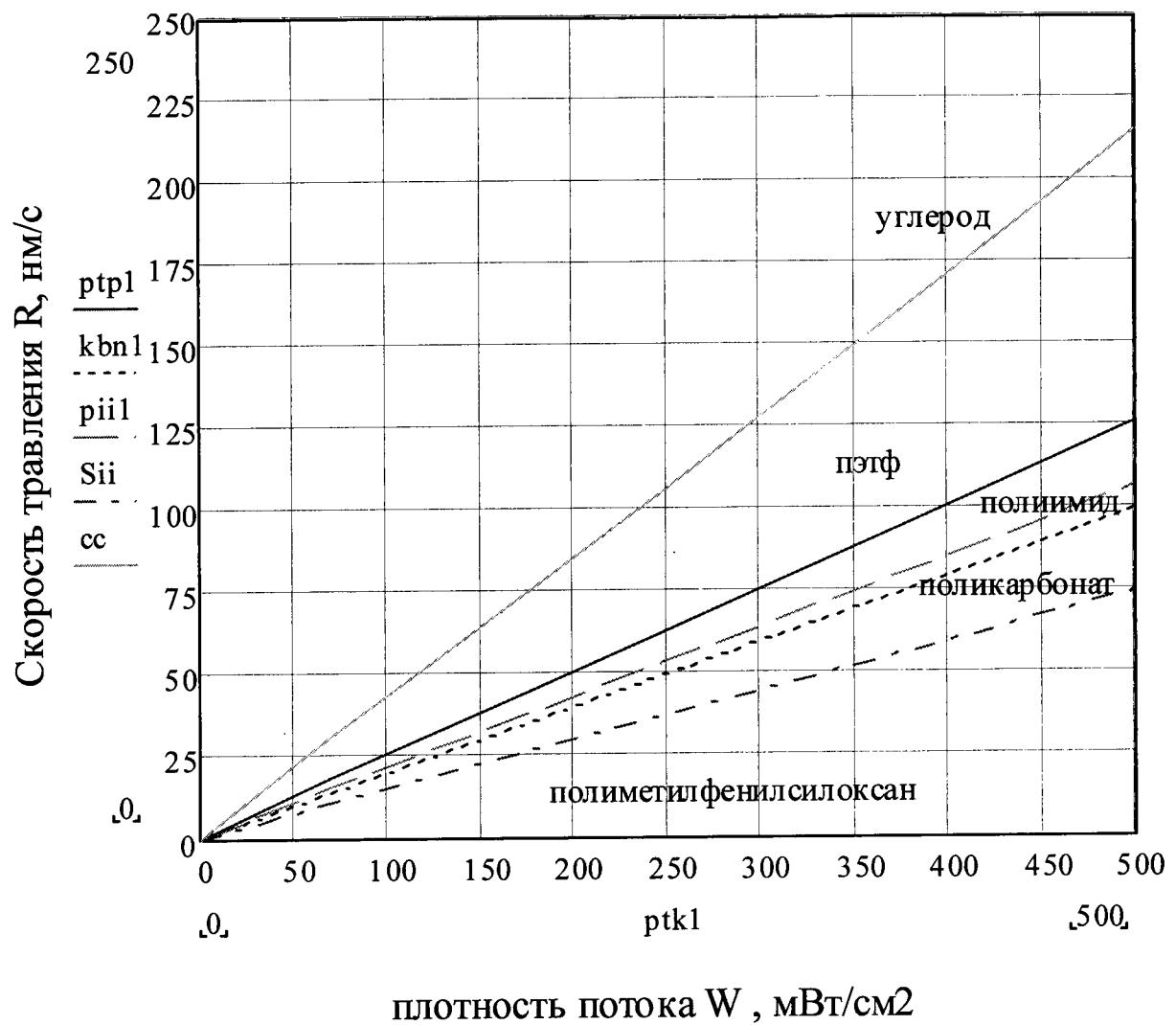
Включен путем ссылки (Правило 20.6)



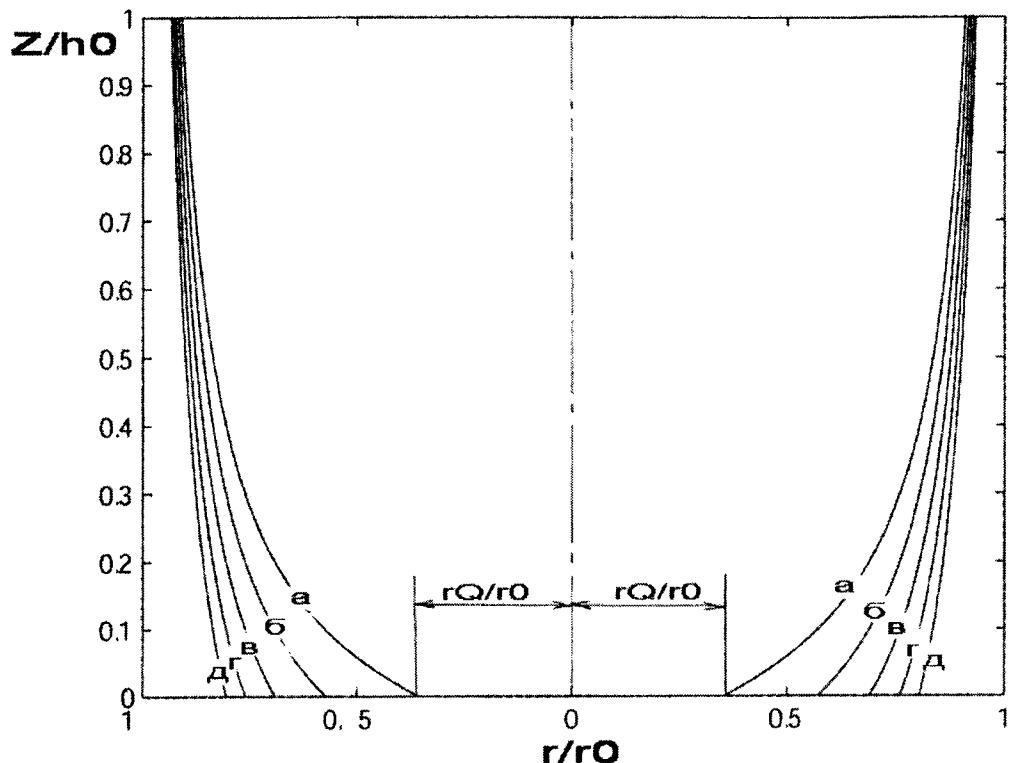
Фиг.5



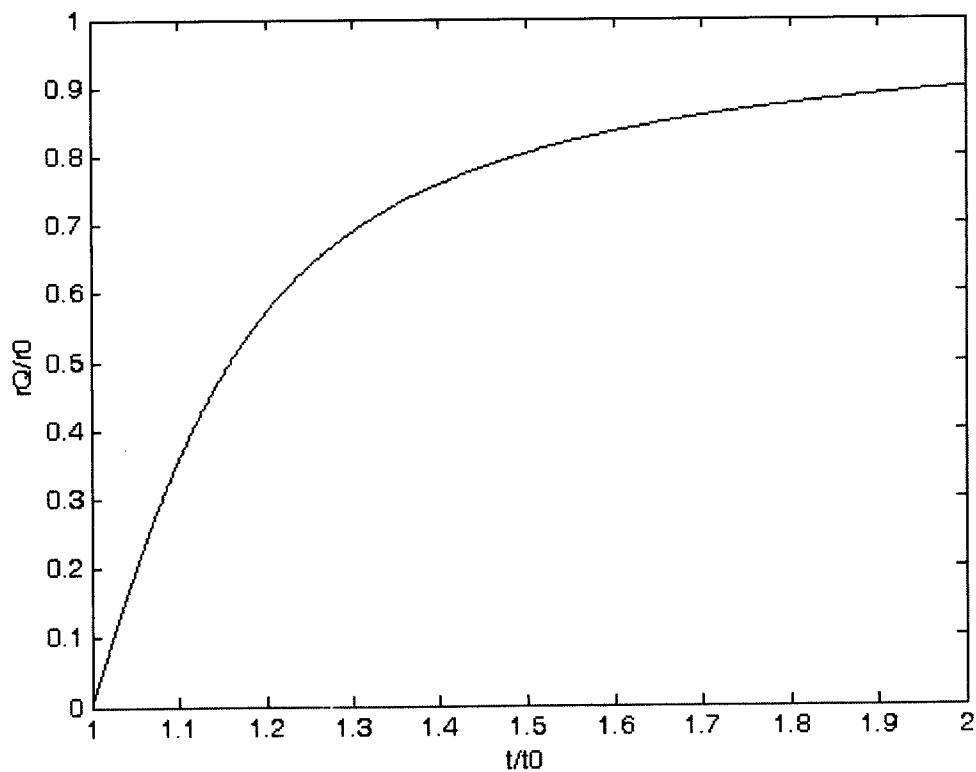
Фиг.6



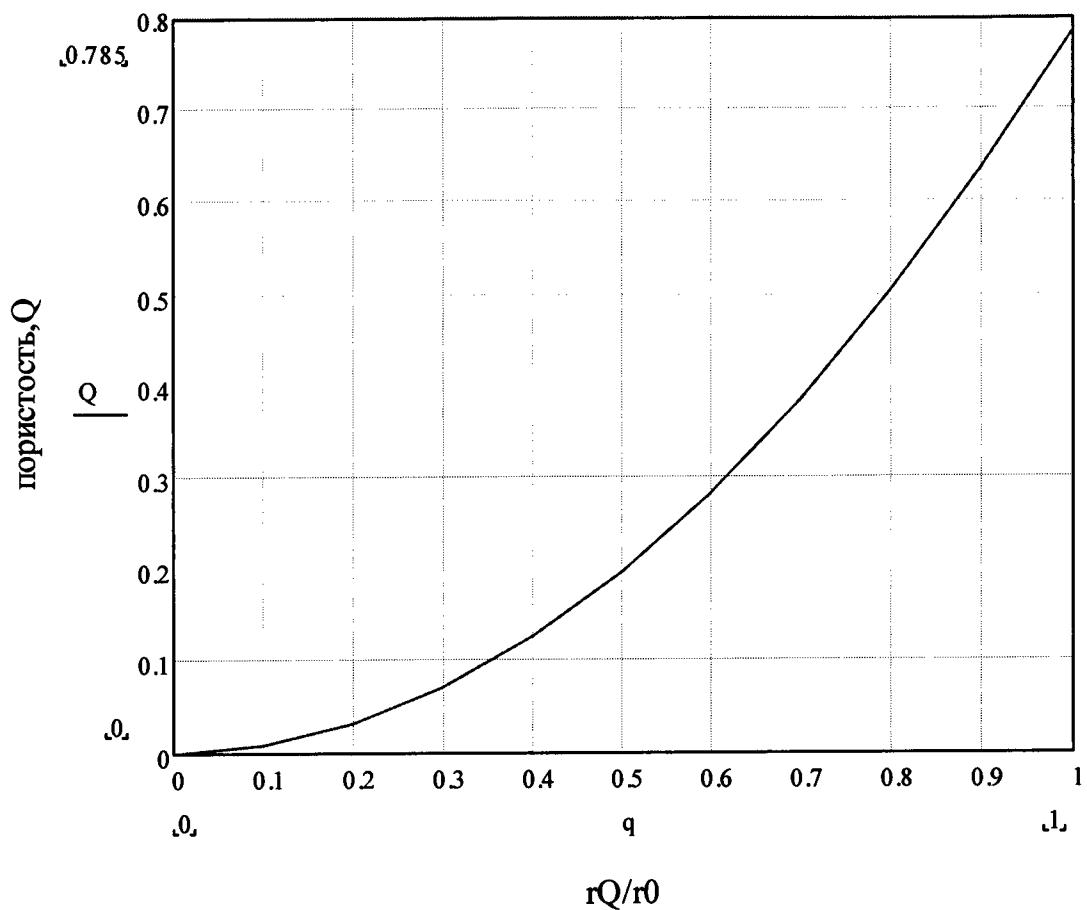
Фиг.7



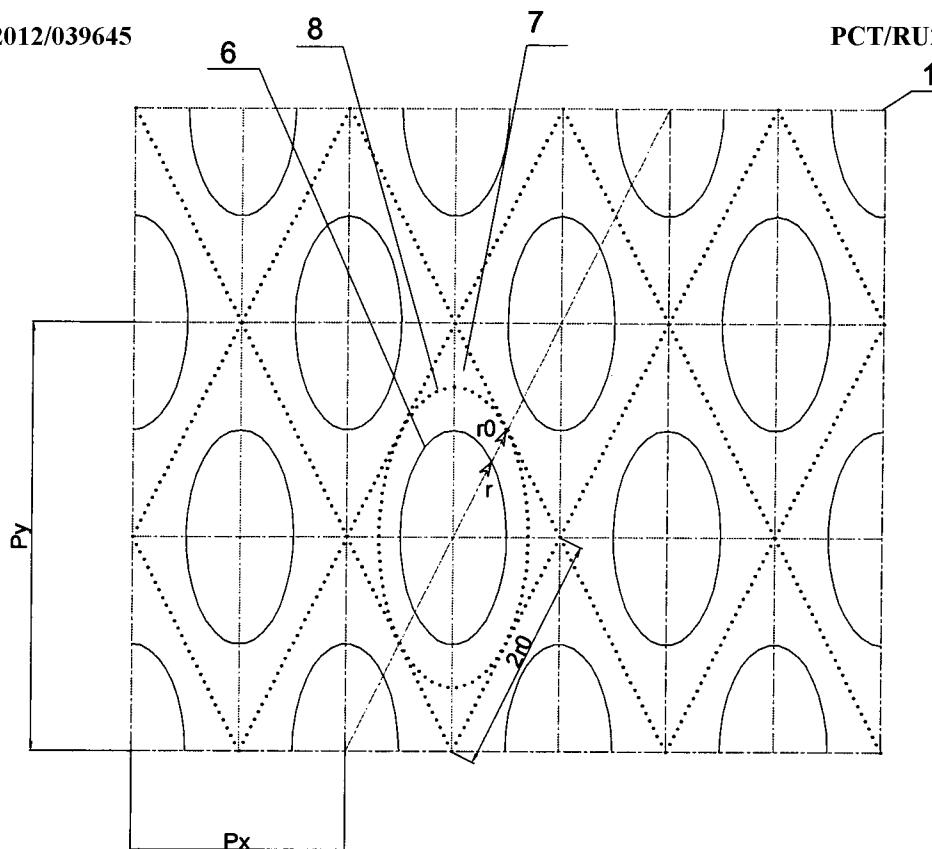
Фиг.8



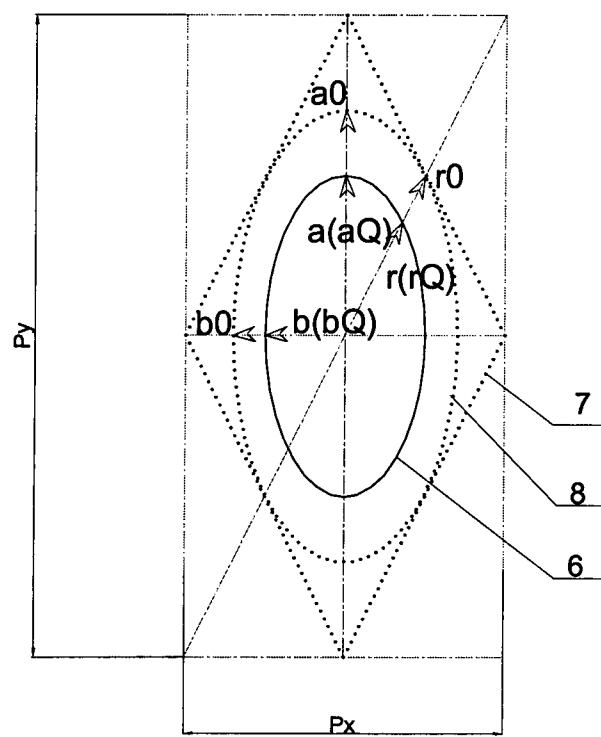
Фиг.9



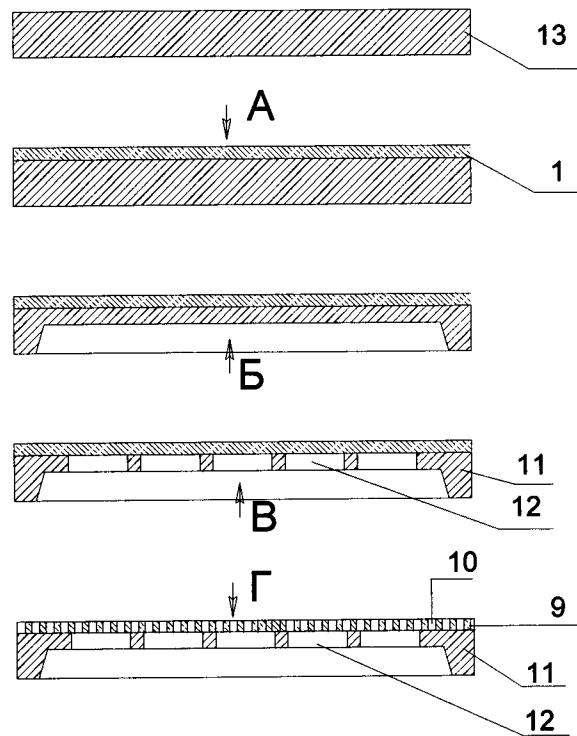
Фиг.10



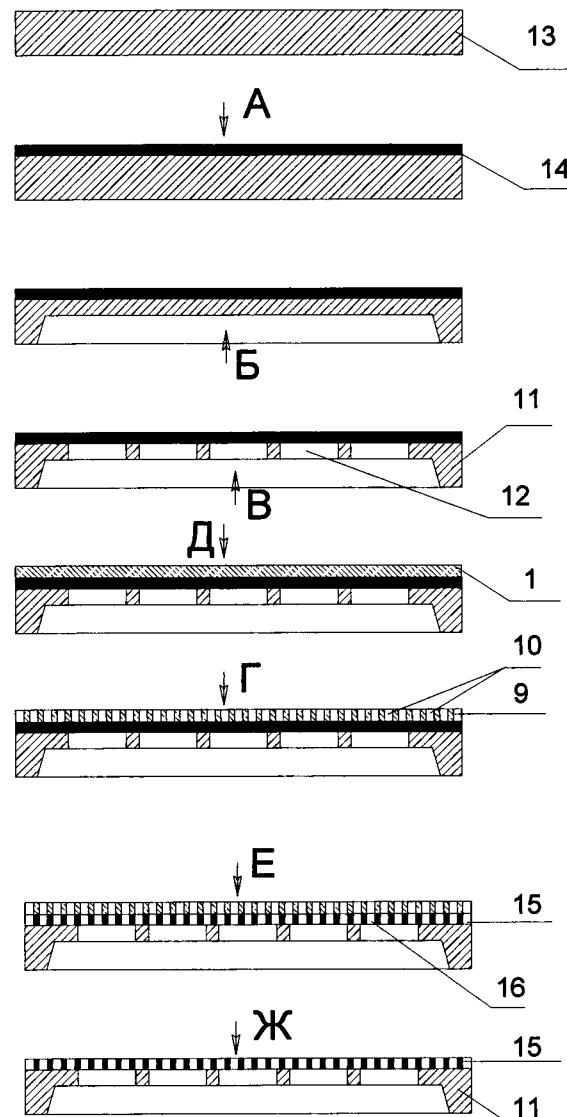
Фиг.11



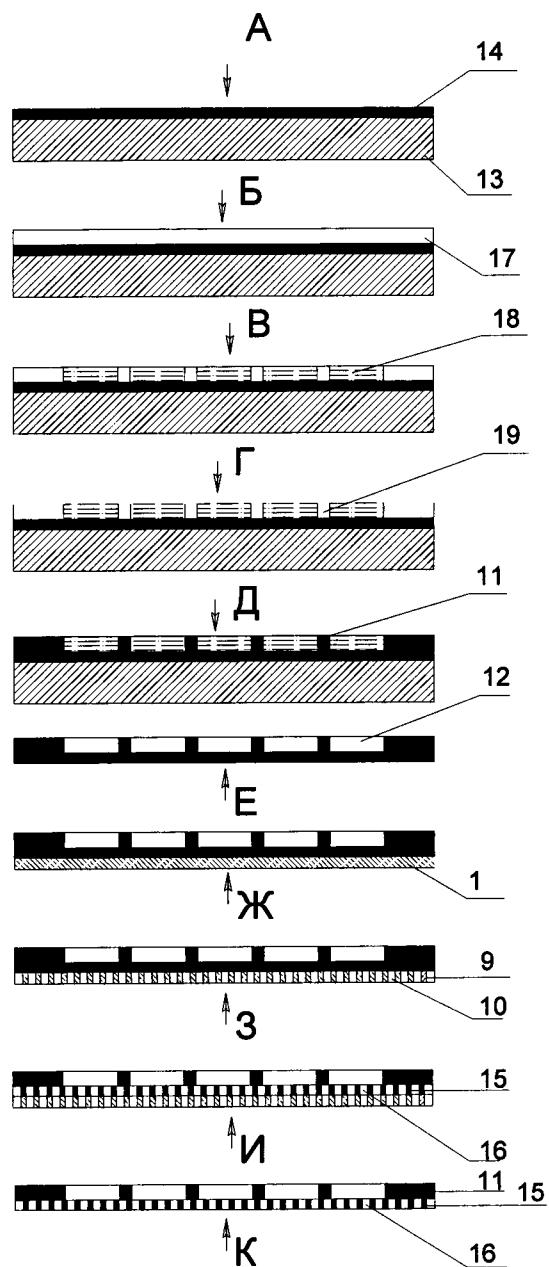
Фиг.12



Фиг.13



Фиг.14



Фиг.15

10/10

Включен путем ссылки (Правило 20.6)

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ (ПРАВИЛО 26)