



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010102099/05, 25.01.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.01.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.01.2010

(45) Опубликовано: 27.08.2011 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2007142538 А, 27.05.2009. RU 2235583 С1, 10.09.2004. RU 2349543 С1, 20.03.2009. RU 2342187 С1, 27.12.2008. SU 1560280 А1, 30.04.1990. SU 853591 А, 07.08.1981. US 2005175507 А1, 11.08.2005. FR 2677271 А1, 11.12.1992. GB 1197572 А, 08.07.1970. JP 2009127080 А, 11.06.2009.

Адрес для переписки:

410012, г.Саратов, ул. Московская, 155, СГУ,  
ЦПУ, Н.В. Романовой

(72) Автор(ы):

Сучков Сергей Германович (RU),  
Запороцкова Ирина Владимировна (RU),  
Васильковский Сергей Владимирович (RU),  
Сучков Дмитрий Сергеевич (RU),  
Селифонов Антон Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования "Саратовский государственный  
университет им. Н.Г. Чернышевского" (RU)

## (54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНООТВЕРСТИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к области создания наноотверстий, пленок с нанопорами, нанонатекателей, наномембранных фильтров в виде пленок с наноразмерными отверстиями. Задачей изобретения является разработка способа изготовления механически прочной структуры с наноотверстиями заданных размеров (диаметра и длины), которые могут быть использованы для формирования подложек заданной пористости, для изготовления калиброванных нанонатекателей или наномембранных фильтрующих элементов с повышенной селективностью, устойчивостью

к химическим реактивам и высоким температурам. Технический результат достигается тем, что в предлагаемом способе для получения наноразмерных отверстий используется «островковая» структура тонких металлических пленок, возникающая на начальных этапах процесса напыления, пока толщина пленки не превышает 2-15 нм, а формирование наноразмерных отверстий производится электрическим током пробоя, проходящим в толще слоистой

металлодиэлектрической структуры по металлическим «островкам». Размер островков однозначно определяется толщиной напыляемой пленки. 1 з.п. ф-лы, 1 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**B01D 67/00** (2006.01)  
**B82B 3/00** (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010102099/05, 25.01.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**25.01.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **25.01.2010**

(45) Date of publication: **27.08.2011 Bull. 24**

Mail address:

**410012, g.Saratov, ul. Moskovskaja, 155, SGU,  
TsPU, N.V. Romanovoj**

(72) Inventor(s):

**Suchkov Sergej Germanovich (RU),  
Zaporotskova Irina Vladimirovna (RU),  
Vasil'kovskij Sergej Vladimirovich (RU),  
Suchkov Dmitrij Sergeevich (RU),  
Selifonov Anton Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Saratovskij gosudarstvennyj universitet im.  
N.G. Chernyshevskogo" (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING NANO ORIFICES**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnologies, particularly, to production of nano orifices, films with nano pores etc. For producing nanosized orifices island structure of fine metal films is used that originates on initial stage of deposition unless film thickness exceeds 2-15 nm,

while piercing nanosized orifices is performed by breakdown electric current in depth of laminar structure across metal islands. Island size is unambiguously defined by evaporated film thickness.

EFFECT: hard structure with preset-size nano holes.

2 cl, 1 dwg

RU 2 4 2 7 4 1 5 C 1

RU 2 4 2 7 4 1 5 C 1

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к области создания наноотверстий, пленок с нанопорами, нанонатекателей, наномембранных фильтров в виде пленок с наноразмерными отверстиями. Изобретение предназначено для изготовления датчиков газов или жидкостей, селективных для определенных размеров молекул, нанонатекателей, обеспечивающих натекание с определенной, калиброванной, в случае необходимости, скоростью, для использования в качестве фильтров сверхтонкой очистки жидкостей и газов, для разделения газовых смесей, для селективной фильтрации атомов определенного размера или в биотехнологии для очистки и концентрирования вирусов. Изобретение может быть использовано для изготовления наномембранных фильтров большой площади с высокой селективностью, прочностью, устойчивостью к большинству химических реактивов и высоким температурам (до 1000°C).

Известен способ создания наномембранных фильтров на основе трековых мембран (см. патент на изобретение РФ №2235583, МПК В01D 71/06), который заключается в том, что полимерную пленку облучают ускоренными заряженными частицами, сенсibiliзируют излучением в ультрафиолетовом диапазоне и обрабатывают травящим щелочным реагентом. В результате в пленке образывались поверхностные или сквозные цилиндрические отверстия - поры диаметром от 30 до 1000 нм с плотностью до  $10^{10}$  штук на  $1 \text{ см}^2$ . Затем пленку последовательно обрабатывают раствором полиэтиленimina и раствором полимера, снижающего сорбционную способность материала пленки по отношению к белкам и ферментам. Полученные мембраны обладают минимальной сорбционной способностью по отношению к белковым соединениям, необходимой при плазмафорезе, при фильтрации лекарственных сред, вакцин, молочной сыворотки, различных напитков.

Однако для изготовления таких мембран требуется очень дорогой ускоритель ионов высоких энергий, а площадь фильтрующей поверхности весьма мала, так как пучок в ускорителе имеет малый диаметр. Кроме того, полимерные пленки нельзя применять в агрессивных химических средах и при высоких температурах.

Известен способ формирования наноразмерных пористых структур твердокристаллических материалов (см. патент РФ №2349543, МПК В82В 3/00), предназначенный для получения нанопористых структур в приповерхностных слоях металлических сплавов, а также сквозных нанопор в металлических фольгах и пленках. В способе формирования наноразмерных пористых структур твердокристаллических материалов осуществляют энергетическое воздействие лазерным излучением на участки выбранных форм и размеров, а формирование наноразмерных пористых структур проводят в вакууме путем сублимации атомов компонента сплава с более высокой упругостью пара при температуре  $723 \pm 15 \text{ К}$  в течение 36...48 часов, контроль процесса сублимации осуществляют неразрушающими методами. Техническим результатом изобретения является расширение функциональных возможностей способа получения наноструктур за счет активизации процесса сублимации одного из компонентов твердокристаллических материалов типа твердый раствор, а также сокращения числа операций за счет исключения операций травления наноструктуры ионами и облучения в вакууме участков материала пучком сфокусированных электронов. Ограниченность применения этого способа заключается в высокой температуре сублимации и ограниченности выбора сочетаний материалов твердого раствора, обеспечивающих требуемый режим.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ изготовления

наноразмерных металлических мембран (см. заявку на ИЗ №2007142538, МПК В01D 67/00). На сплошную ацетатную подложку, высаженную на поддерживающую медную сетку, напыляют слой металла, поверх которого напыляют слой материала с меньшим коэффициентом распыления, удаляют ацетатную подложку и производят ионное травление полученной двухслойной пленки до удаления верхнего слоя и образования наноотверстий в металлическом слое. В результате получена металлическая мембрана со средним радиусом отверстий 28,98 нм и плотностью отверстий  $23,6 \cdot 10^6$  1/мм<sup>2</sup>. Способ обеспечивает получение наноразмерных металлических мембран с отверстиями от 5 до 100 нм.

К недостаткам способа относится следующее:

- средний радиус отверстия 28.98 нм при разбросе размеров от 5 нм до 100 нм не обеспечивает высокую селективность фильтрации;

- полученная после ионного травления пленка имеет толщину, характерную для технологии напыления, т.е. не превышающую 1 микрона, что не обеспечивает ее механической прочности, необходимой в эксплуатации, и влечет за собой необходимость напыления укрепляющего слоя углерода;

- напыление укрепляющего слоя углерода закрывает наноотверстия с одной стороны и не позволяет использовать полученную структуру в качестве наночистоты.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа изготовления механически прочной структуры с наноотверстиями заданных размеров (диаметра и длины), которые могут быть использованы для формирования подложек заданной пористости, для изготовления калиброванных нанонатекателей или наномембранных фильтрующих элементов с повышенной селективностью, устойчивостью к химическим реактивам и высоким температурам.

Технический результат заключается в достижении заданных хорошо воспроизводимых геометрических размеров наноотверстий (диаметра и длины), высоких эксплуатационных характеристик (механическая прочность, устойчивость к агрессивным средам и высоким температурам), не достижимых известными способами.

Поставленная задача решается тем, что в способе изготовления наноотверстий, заключающемся в том, что на металлическую подложку или подложку с металлизированной поверхностью наносят слой диэлектрика толщиной не более 1000 нм. На этот слой наносят нанометровый металлический слой толщиной не менее 2 нм и не более 15 нм. Затем эти процессы нанесения слоев повторяют, при этом наименьшее количество слоев равно трем, вблизи поверхности сформированной структуры на расстоянии не менее 0.01 мм от поверхности располагают игольчатый металлический электрод, создают между металлической поверхностью и электродом разность потенциалов, при которой между ними протекает ток, ограниченный величиной в 1 А, сканируют игольчатым электродом по всей необходимой площади поверхности структуры.

Подложку со сформированной слоистой структурой с наноотверстиями помещают в растворитель подложки, полученную после полного травливания подложки слоистую структуру с наноотверстиями очищают от загрязнений.

В предлагаемом способе используется «островковая» структура тонких металлических пленок, возникающая на начальных этапах процесса напыления, пока толщина пленки не превышает 2-15 нм, а формирование наноразмерных отверстий производится электрическим током пробоя, проходящим в толще слоистой металло-диэлектрической структуры по металлическим «островкам». Размер островков однозначно определяется толщиной напыляемой пленки.

Изобретение поясняется чертежом, иллюстрирующим процесс формирования нанотверстий в многослойной структуре электрическим током пробоя.

5 Сущность изобретения состоит в том, что на металлизированной поверхности 1 подложки 2 последовательно с помощью, например, напыления формируют систему чередующихся слоев диэлектрика 3 и тонкого наноразмерного (толщиной от 2 до 15 нм) металлического слоя 4, имеющего «островковую» структуру с размером «островков» 5-20 нм. Для металлизации поверхности подложки, например, можно использовать хром, железо, молибден, золото и другие металлы. Создание 10 нанотверстий в такой структуре осуществляют током пробоя 5 при подаче между металлизированным слоем 1 и электродом 6 разности потенциалов порядка 10-50 В. При этом ток пробоя проходит по «островкам» и пробивает канал диаметром 5-20 нм в зависимости от толщины металлических слоев 4, приложенного напряжения и ограничения по току. Для предотвращения неконтролируемых термических 15 разрушений слоистой структуры ток пробоя ограничивают величиной не более 1 А. При сканировании верхнего электрода по требуемой площади структуры на  $1\text{ см}^2$  может быть образовано не менее  $10^9$  нанотверстий диаметром от 5 до 20 нм в зависимости от толщины металлических слоев 4.

20 Для изготовления стеклометаллических натекателя или наномембраны слоистую структуру, образованную напыленными слоями двуокиси кремния и металла, с подложкой помещают в селективный травитель для удаления подложки 2 и ее металлического покрытия 1, который не затрагивает многослойную структуру. После 25 травления получается многослойная мембрана с нанотверстиями диаметром 5-20 нм и толщиной, равной сумме толщин нанесенных пленок. При достаточно большом количестве слоев такая мембрана обладает достаточной механической прочностью для долговременного использования в фильтрах. При малых толщинах для придания структуре необходимой механической прочности либо металл основания с 30 подложкой 2 селективно травится по заданному рисунку, например, в виде сетки, либо выделенная после травления металлодиэлектрическая пленка с нанотверстиями переносится на поверхность микропористого материала с порами по размеру больше созданных нанотверстий.

35 При использовании в качестве диэлектрика материалов с высокой температурой размягчения, например окись кремния, нитрид кремния, окись титана, окись алюминия и т.п., нанотверстия, натекатели и мембранные фильтры можно регенерировать путем отжига и/или обработкой в активных химических реактивах.

40 Известно, что сплошные (неостровковые) монокристаллические пленки при напылении образуются, начиная с толщин 150-250 нм (Технология тонких пленок. Справочник. // Л.Майссела, Р.Глэнга. - М.: «Советское Радио». 1977 г., стр.49), а формирование пленок островкового характера происходит при меньших толщинах, причем размеры островков и расстояния между ними зависят от их толщины. Это и определяет 45 ограничения по толщине (5-15 нм) при нанесении металлического слоя на диэлектрический слой. Ограничения по максимальной величине диэлектрического слоя в 1000 нм связаны с большой вероятностью растрескивания пленок большей толщины.

50 Экспериментально реализация способа изготовления нанотверстий проводилась путем напыления на установке УРМ3.279.060 на полированную до 14 класса стеклянную подложку 2 последовательно пленки хрома толщиной 100-1000 нм, используемой в качестве металлической поверхности 1, слоя двуокиси кремния толщиной 300 нм 3, слоя хрома 4, толщиной 5-15 нм, после чего последние две операции повторялись до 20 раз. Режимы: прогрев перед напылением до  $180^\circ\text{C}$  в

течение 15 мин, для создания хорошей адгезии, собственно напыление проводилось при 100°C. В качестве последнего слоя напылялась пленка двуокиси кремния. Затем с помощью игольчатого электрода при напряжении 20 В с ограничением тока 0.3 А производилась пробивка наноотверстий в слоистой структуре. Подложка нарезалась на заготовки размером 15×15 мм<sup>2</sup>. Полученные образцы с наноотверстиями исследовались на электронном и атомно-силовом микроскопах. Полученные изображения показывают, что предложенным способом были сформированы наноотверстия диаметром от 10 до 100 нм длиной на всю толщину структуры, равную 50 мкм.

Изготовление наномембран фильтров и натекаателей из вышеописанных заготовок производилось путем вытравливания окон диаметром около 0,5-1 мм в растворе плавиковой кислоты в стеклянной подложке, через которую стравливалась пленка хрома в цериевом травителе.

#### Формула изобретения

1. Способ изготовления наноотверстий, заключающийся в том, что на металлическую подложку или подложку с металлизированной поверхностью наносят слой диэлектрика толщиной не более 1000 нм, на этот слой наносят нанометровый металлический слой толщиной не менее 2 нм и не более 15 нм, затем эти процессы нанесения слоев повторяют, при этом наименьшее количество слоев равно трем, вблизи поверхности сформированной структуры на расстоянии не менее 0,01 мм от поверхности располагают игольчатый металлический электрод, создают между металлической поверхностью и электродом разность потенциалов, при которой между ними протекает ток, ограниченный величиной в 1А, сканируют игольчатым электродом по всей необходимой площади поверхности структуры.

2. Способ по п.1, заключающийся в том, что подложку со сформированной слоистой структурой с наноотверстиями помещают в растворитель подложки, полученную после полного стравливания подложки слоистую структуру с наноотверстиями очищают от загрязнений.

