



ПРИМЕНЕНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ НАНОМАРКИРОВОК

И.В. Запороцкова, Т.В. Кислова, Ю.Ю. Горемыкина, А.Г. Сухарев

Одна из проблем, с которой сталкиваются правоохранительные органы при расследовании преступлений, – это установление подлинности или верификация предметов, обнаруженных в ходе оперативно-следственных действий. Как правило, подлинность предметов устанавливается: проверкой показаний определенной группы лиц, проверкой по соответствующим базам данных, по индивидуальным особенностям (инвентарные и индивидуальные номера и т. п.), а также на основании проведенных экспертных исследований.

С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что для повышения вероятности верификации предметов необходим ряд превентивных мер. В качестве такой превентивной меры может выступать предварительная защитная маркировка предметов, представляющих повышенный интерес со стороны криминальных структур.

Уже давно защитная маркировка активно используется страховыми компаниями для снижения риска, государственным таможенным комитетом для идентификации антиквариата и произведений искусств, пересекающих границу, предприятиями и организациями для маркировки дорогостоящего оборудования, ювелирных изделий и для защиты прав собственности.

По сравнению с иными видами маркировки защитная маркировка должна удовлетворять ряду требований, которые обеспечи-

вают возможность установления подлинности изделия. Среди них: длительный срок жизни, устойчивость к различным способам фальсификаций, возможность ее исследования с помощью технических средств, имеющихся в распоряжении экспертных подразделений. При этом устойчивость маркировки к фальсификациям связана с количеством степеней ее защиты, таких как, например, способ, режимы и параметры нанесения маркировки, вид графики, используемые шрифты, наличие программируемых погрешностей и участков, содержащих микромаркировку.

Защитные свойства маркировки также повышаются в том случае, если она является латентной, то есть не воспринимается визуально, в том числе с помощью доступных оптических увеличительных приборов. Тогда ее расположение на изделии и способ восприятия содержания представляют собой дополнительные степени защиты маркировки от подделки.

В общем случае маркировка представляет собой некую информацию, нанесенную на изделие в виде совокупности знаков, символов, характеризующих это изделие. Как правило, эта информация включает данные о шифре (индексе) изделия, товарном знаке завода-изготовителя, номере партии, а также данные о габаритах, материале и т. п. Процесс нанесения на изделие информации называется маркированием.

Частным случаем маркирования является клеймение, которое можно определить как процесс нанесения на изделие знаков, удостоверяющих его качество (клеймо ОТК, номер браковщика, личное клеймо, проба благородного металла и т. п.). Клеймение обычно производят в отделах технического контроля, на участках приемки готовой продукции, в ювелирных мастерских, а также в государственных пробирных палатах.

В промышленности применяется большое количество методов маркирования и клеймения – механическое, электрофизическое, химическое, фотохимическое, термическое, ультразвуковое, лазерное и др. Наиболее простыми из них являются механические методы, при которых используется либо давление различных маркеров, приводящих к появлению рельефного отображения, либо локальное резание поверхности материала без заметной деформации – гравирование. Остальные основаны на местном разрушении материала под действием электрического тока и электрических разрядов, химических веществ, высокочастотных колебаний, тепла или сфокусированного коротковолнового электромагнитного потока энергии. Для ряда изделий применяются адгезионные методы, основанные на использовании красящих и клеящих веществ, переносимых различными способами на поверхность.

Все названные методы маркирования предназначены для нанесения маркировок, которые воспринимаются визуально или с помощью оптических датчиков. Минимальные размеры дискретных элементов определяются для них размерами контактных поверхностей маркеров (пуансонов, фрез, электродов, масок, печатных форм и т. д.) и обычно составляют около 0,1 мм. Наиболее совершенные методы маркировки (например, фотолитографический, лазерный) позволяют создавать на поверхности изделия точки или линии шириной на порядок меньше, но такая микромаркировка находится уже на грани оптического считывания информации.

В конце прошлого века появилась инновационная технология неразрушающего контроля проводящих материалов с разрешением вплоть до 0,01 нм, воплощенная в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Еще

большие возможности открылись с созданием атомного силового микроскопа (АСМ), с помощью которого стало возможным изучать рельеф не только проводящих, но и диэлектрических материалов.

Создатели этих сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) первыми предложили использовать их в качестве инструмента для модификации поверхности образца. Было показано, что повышая уровень взаимодействия между зондом и образцом, можно перевести СЗМ из измерительного режима работы с нулевым или минимальным уровнем разрушения исследуемой поверхности, в литографический режим, обеспечивающий создание на поверхности образца заранее заданных структур с нанометровым уровнем пространственного разрешения. При этом с помощью зонда СЗМ можно производить как локальную модификацию рельефа поверхности, так и локально изменять ее физико-химические свойства. Таким образом, было открыто новое направление – зондовая нанотехнология, которая позволяет изготавливать функциональные наноразмерные элементы на твердотельных подложках, включая манипуляции с отдельными молекулами и атомами, с возможностью контроля и визуализации [4].

В СТМ при напряжении между игольчатым электродом и подложкой 5 В и зазоре между ними 0,5 нм возникает электрическое поле приблизительно 10^8 В/см, сравнимое с внутриатомным. Это поле может вызывать локальный нагрев, а также упругие и пластические деформации поверхности подложки, расположенной под электродом. Сильное электрическое поле может приводить и к другим физическим необратимым процессам в межэлектродном зазоре.

Кроме того, с помощью СЗМ-зонда возможно прямое механическое воздействие на подложку. Тогда при превышении порога пластической деформации подложки при локальном царапании или постукивании зондом возможна ее необратимая механическая деформация.

Таким образом, в соответствии с видами локального взаимодействия СЗМ-зонда с поверхностью выделяют следующие виды зондовой литографии:

- СТМ-литография;
- анодно-окислительная АСМ-литография;
- силовая АСМ-литография.

Наиболее простой способ модификации поверхности с помощью СТМ заключается в непосредственном контактном воздействии зонда на поверхность. Это приводит к появлению ямки на поверхности образца, но при этом может повреждаться и сам зонд. Более щадящий способ воздействия на поверхность заключается в подаче на образец импульса тока высокой плотности или электрического поля высокой напряженности. Поверхность образца под зондом при этом может расплавляться и даже частично испаряться (см. рис. 1).

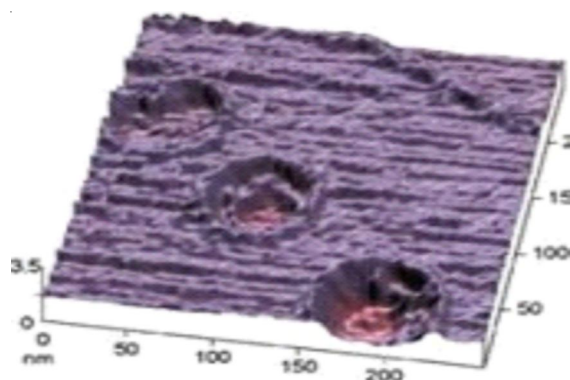


Рис. 1. Пример СТМ-литографии, полученной после локального приложения трех импульсов напряжения (размер кадра $256 \times 256 \text{ nm}^2$).

При использовании анодно-окислительная АСМ-литографии изменяется не только рельеф образца, но и локальные электрофизические свойства его поверхности. Например, при подаче напряжения на проводящий АСМ-зонд на поверхности образца может начаться электрохимический процесс, и металлический слой под зондом начнет окисляться. Этот метод используется на воздухе, когда зонд и поверхность материала покрыты тонким слоем абсорбированной воды. Когда зонд приближается достаточно близко к поверхности образца, эти абсорбированные слои соприкасаются, и вследствие капиллярного эффекта между острием и образцом возникает водяная перемычка. Таким образом, при подаче напряжения возникает электрохимическая реакция между зондом и поверхностью образца в водной среде и непосредственно под острием начинает расти оксидный слой (см. рис. 2).

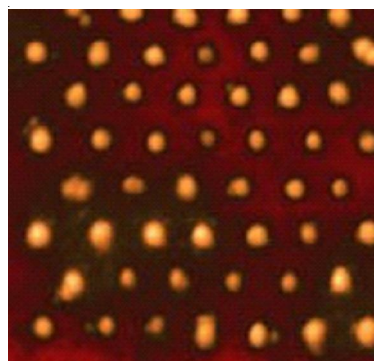


Рис. 2. Пример АСМ-литографии, полученной локальным анодным окислением металлической пленки (размер кадра $200 \times 200 \text{ nm}^2$).

Наномодификация поверхности не ограничивается только формированием точек [2]. Используя соответствующее программное обеспечение, можно организовать перемещение зонда вдоль заданных векторов и формировать линии и более сложные объекты. Такой способ построения изображения называется векторной литографией (см. рис. 3а).

Для более сложных рисунков применяется растровая литография, которая осуществляется в процессе сканирования поверхности. То есть зонд проходит по всем точкам выбранной области сканирования, а не только по точкам и линиям, соответствующим рисунку шаблона, как в векторной литографии. В качестве шаблона в растровой литографии служит заранее загружаемый графический файл. Разница между наибольшим и наименьшим возможным напряжением на образце делится пропорционально в соответствии с наибольшим и наименьшим значениями яркости на исходном изображении. При этом будет меняться высота анодного оксидного слоя на поверхности образца, формируя на ней топографический контраст (см. рис. 3б).

При выполнении силовой АСМ-литографии осуществляется непосредственное механическое воздействие остроконечным зондом на поверхность образца. При этом давление кончика зонда на поверхность достаточно велико, чтобы вызвать локальную пластическую деформацию (модификацию) поверхности подложки, но не ее качественное преобразование. Воздействие зонда на поверхность образца производится двумя способами – статическим воздействием (нанограбировка) и динамическим воздействием (наночеканка), когда зонд колеблется.



Рис. 3. Примеры векторной (а) и растровой (б) АСМ-литографии (изображение получено с помощью методики локального зондового электрического окисления на GaAs пленке)

При выполнении наногравировки с использованием статического воздействия зонд микроскопа перемещается по поверхности подложки с достаточно большой силой прижима, так что на подложке формируется рисунок в виде углублений. Такая методика использует принцип вспашки: материал извлекается из подложки вполне определенным образом, оставляя канавки с характерным сечением, определяемым формой кончика зонда (см. рис. 4).

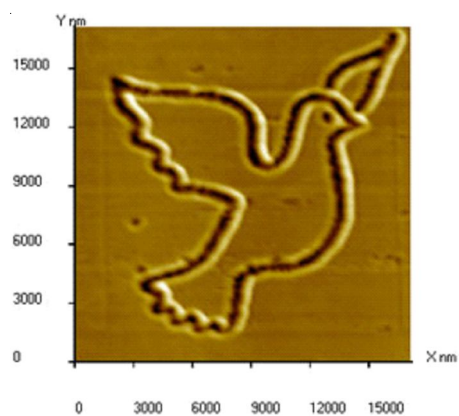


Рис. 4. Изображение, полученное силовой АСМ-литографией на поверхности полимерной пленки

Такая технология достаточно проста и дешева, однако у нее есть определенные недостатки. При формировании канавки статическим воздействием возможны случайные торсионные изгибы зонда, которые приводят к краевым неоднородностям рисунка. Кроме того, при работе с твердыми поверхностями этот метод приводит к быстрому разрушению зонда.

С использованием динамической силовой литографии (наночеканки) модификация по-

верхности происходит за счет формирования углублений на поверхности образца колеблющимся зондом, при этом используется прерывисто-контактный метод сканирования. Такой метод нанолитографии свободен от торсионных искажений и позволяет производить визуализацию сформированного рисунка без серьезного воздействия на поверхность подложки или нанесенного слоя. Кратковременное «укалывание» поверхности также защищает зонд от быстрого разрушения (см. рис. 5).

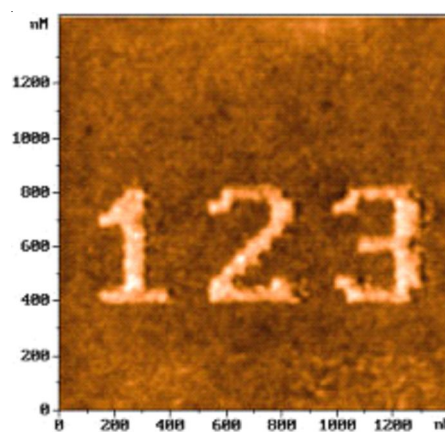


Рис. 5. Изображение, полученное методом наночеканки на пленке поликарбоната

Следует отметить, что защитные свойства перечисленных выше наномаркировок определяются не только их миниатюрными размерами, которые обеспечивают возможность скрытности нанесения. Существенное значение имеет тот факт, что считывание информации, например, с целью подделки такой маркировки, невозможно с помощью распространенных оптических устройств, таких как микроскопы или сканеры. Этому препятству-

ют как малые размеры дискретных маркерных знаков, так и слабая контрастность изображения в оптическом диапазоне. Полное содержание наномаркировки может быть воспроизведено только с применением специально предназначенных для этого сканирующих зондовых или электронных микроскопов. Однако простые расчеты показывают, что даже знание места локализации нужной наномаркировки на изделии с точностью до 1 мм^2 не приводит к возможности ее выявления, так как на этой площади имеется в среднем 10^5 – 10^6 участков, где она могла бы располагаться.

Для подтверждения возможности использования зондовых нанотехнологий при нанесении защитных маркировок на изделия массового производства на базе кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения Волгоградского государственного университета был проведен ряд экспериментальных работ. Основной целью экспериментов являлась разработка методики нанесения и выявления наномаркирующих знаков на твердотельных поверхностях различной химической природы, а также установление степени устойчивости конструктивно-технологических признаков оборудования, отображающихся в следах при маркировании.

В качестве маркирующего и считывающего устройства использовался СЗМ «NanoEducator» [1]. Нанесение изображения на поверхность выполнялось в режиме динамической силовой литографии растровым способом путем сканирования определенного участка и воздействия на образец в заданных точках с силой, зависящей от яркости соответствующих пикселей изображения-шаблона. Использовался прерывисто-контактный метод сканирования графического изображения bmp-файла колеблющимся зондом с радиусом острия зонда порядка 70 нм высокой механической жесткости. Выявление нанесенного нанолитографического изображения осуществлялось с помощью этого же микроскопа путем сканирования установленной области на поверхности объекта.

В качестве маркируемых объектов были выбраны некоторые модели устройств индикации вмешательства (УИВ) отечественного производства и компакт-диски,

которые представляют повышенный интерес со стороны криминальных структур. Первые из них часто подделываются путем изменения маркировки с целью повторной установки, после несанкционированного проникновения в охраняемый объект. Защитная маркировка компакт-дисков является практически единственным средством, позволяющим установить его происхождение в целях борьбы с «пиратством» и производством контрафактной продукции, поэтому она также часто подделывается.

Выбранные для экспериментов модели УИВ имели полимерные корпуса, на поверхности которых имелась заводская маркировка, нанесенная термотиснением, содержащая логотип, год выпуска и порядковый номер устройства. Для локализации участка наномаркировки был выбран один из углубленных точечных участков термотиснения диаметром около 0,5 мм. При сканировании его поверхности с помощью СЗМ был найден достаточно однородный фрагмент, в пределах которого располагалась точка начала координат. Одна из естественных поверхностных неоднородностей была выбрана в качестве реперной точки, что давало возможность для последующего более быстрого поиска маркированного участка. После чего была нанесена наномаркировка методом динамической силовой литографии (см. рис. 6).

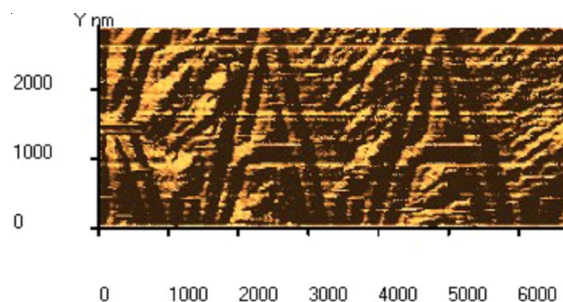


Рис. 6. СЗМ-изображение наномаркировки на участке поверхности корпуса УИВ, полученное методом динамической силовой литографии (глубина воздействия иглы около 600 нм)

Исследования показали, что нанесенная таким образом наномаркировка не повреждается при установке УИВ и достаточно хорошо защищена при естественных механических эксплуатационных воздействиях.

Для нанесения наномаркировки на компакт-диск его поверхность специально подготавливалась, для чего на определенном участке удалялось защитное покрытие. Исследования показали, что несмотря на высокую четкость изображения, выявление нанесенной маркировки возможно только с помощью средств электронной микроскопии. Глубина формируемого изображения здесь может варьироваться в достаточно широких пределах и должна выбираться с учетом защиты наномаркировки от случайных воздействий при работе с компакт-диском (см. рис. 7).

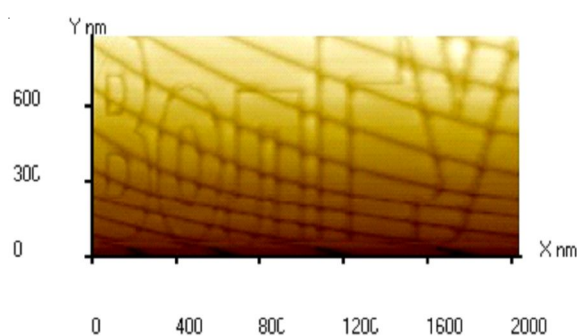


Рис. 7. СЗМ-изображение наномаркировки на участке поверхности компакт-диска, полученное методом динамической силовой литографии

В рамках проведенных исследований была предпринята попытка определить степень устойчивости отображения свойств конкретного зондового микроскопа в следах наномаркировки. Как было показано ранее, свойства любого сложного технологического оборудования являются по своей природе интегративными. Они представляют собой систему неразрывно связанных свойств, определяющих конструктивные особенности, технологические характеристики, режимы и параметры работы оборудования, и называются конструктивно-технологическими свойствами. Эти свойства выражаются в виде комплекса конструктивно-технологических признаков, определяющих сущность конкретного технологического оборудования, часть которых способна отображаться в следах [3].

Следует отметить, что СЗМ является с точки зрения процесса маркирования уникальным технологическим устройством, поскольку

он же используется и для визуализации нанесенной на изделие маркировки. Поэтому необходимо учитывать тот факт, что в наномаркировке одновременно присутствуют системы признаков отражаемого объекта (зондовый микроскоп), механизма отражения, отражающего объекта (изделия) и механизма считывания информации.

Для того чтобы выделить из перечисленной выше системы признаки, характеризующие только отражаемый объект, были выбраны две однотипные модели зондовых микроскопов, работающие под управлением единой компьютерной программы. В качестве отражающего объекта использовались специально подготовленные алюминиевые пластины, а для исключения быстрого износа зонда был выбран прерывисто-контактный метод сканирования.

Сравнительное исследование серии маркировок показало, что в следах маркирования отображаются признаки, которые можно разделить на две группы. Первая из них содержит признаки, отличающиеся высокой вариационностью, которая связана как со случайными процессами маркирования и считывания, так и с естественным износом зонда. Вторая группа признаков имеет более устойчивый характер и определяется индивидуальными особенностями работы СЗМ. Поскольку управляющая программа для обоих используемых установок была единой, по-видимому, эти признаки являются проявлением индивидуальных конструктивно-технологических свойств, которые связаны с особенностями настройки и функционирования. Наибольшее значение здесь имеет сочетание параметров прерывистого движения иглы, силы давления и параметров ее перемещения в плоскости маркируемой поверхности. Эти особенности приводят к формированию изображений, геометрические размеры которых, а также размеры их отдельных элементов индивидуальны для конкретной установки (см. рис. 8).

Эксперименты показали, что по мере износа иглы происходит размывание границ изображения, но характерные особенности, отмеченные на рисунке, сохраняются достаточно устойчиво.

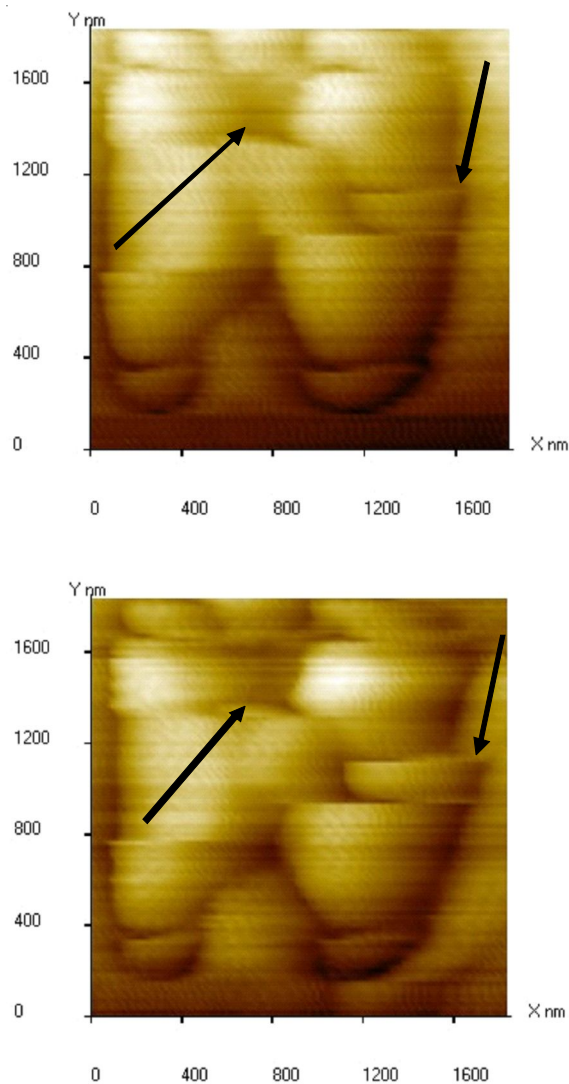


Рис. 8. СЗМ-изображения наномаркировок на поверхности алюминиевых пластин, полученные методом динамической силовой литографии на разных установках, работающих под управлением одной компьютерной программы [стрелками отмечены различающиеся признаки формирования отдельных элементов изображения (горизонтальное удлинение)]

Таким образом, применение СЗМ нанотехнологий для нанесения защитных маркировок на изделия массового производства вполне возможно. Целесообразность наномаркирования как высокотехнологичной операции должна быть обоснована в каждом конкретном случае. По нашему мнению, наномаркировка представляет собой на сегодняшний

день уникальное средство защиты от фальсификаций некоторых категорий изделий массового производства. При этом необходимо принимать во внимание, что в месте нанесения наномаркировки должна быть заранее подготовлена площадка с достаточно высокой чистотой обработки, содержащая реперные точки, которые требуются для последующего воспроизведения ее содержания. Поэтому наиболее целесообразно наносить наномаркировку в сочетании с другими видами маркировок, обеспечивающими высокое качество углубленных дискретных маркерных знаков. Кроме того, применение инновационных СЗМ нанотехнологий может оказаться единственным возможным способом для нанесения защитных маркировок на миниатюрные изделия (оптоволокно, полупроводниковые элементы), где иные процессы маркирования могут оказаться невозможными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запороцкова, И. В. Методика нанесения наномаркировок с использованием сканирующего зондового микроскопа / И. В. Запороцкова, Т. В. Кислова, Ю. Ю. Горемыкина, А. В. Кичкин // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники : труды V Рос.-япон. семинара. – Саратов : СГУ, 2007. – С. 530–536.
2. Круглов, А. В. Сканирующая зондовая литография: Описание лабораторной работы / А. В. Круглов, Д. О. Филатов. – Н. Новгород : ННГУ, 2004. – 19 с.
3. Кудинова, Н. С. Конструктивно-технологические свойства промышленных установок как объекты трасологической экспертизы / Н. С. Кудинова, А. Г. Сухарев // Судебная экспертиза : межвуз. сб. науч. ст. / под ред. А. В. Стальмахова. Вып. 2. – Саратов : СЮИ МВД, 2003. – С. 56–65.
4. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Н. Новгород : Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. – 144 с.
5. Неволин, В. К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии / В. К. Неволин // Электронная промышленность. – 1993. – № 10. – С. 8–27.