

06;12

## Получение фотонных кристаллов в структурах на основе полупроводников и полимеров с использованием метода наноимпринта

© Е.М. Аракчеева,<sup>1</sup> Е.М. Танклевская,<sup>1</sup> С.И. Нестеров,<sup>1</sup> М.В. Максимов,<sup>1</sup> С.А. Гуревич,<sup>1</sup>  
J. Seekamp,<sup>2</sup> С.М. Sotomayor Torres<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Electrical and Information Engineering, Institute of Materials Science, University of Wuppertal,  
42097 Wuppertal, Germany  
e-mail: kathy.quantum@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 4 октября 2004 г.)

Описана технология получения фотонных кристаллов с использованием метода наноимпринта. Для изготовления одномерных и двумерных фотонных кристаллов на основе полиметилметакрилата использовалось непосредственное продавливание полимера штампами Si, полученными методами интерференционной литографии и реактивного ионного травления. Период двумерных фотонных кристаллов, представляющих квадратную решетку отверстий, находился в диапазоне 270–700 nm, диаметр отверстия соответствовал половине периода. Отверстия имели круглую форму с ровными краями. Одномерные фотонные кристаллы на основе GaAs изготавливались путем реактивного ионного травления через маску, сформированную при помощи литографии наноимпринта. Полученные в результате травления GaAs на глубину 1  $\mu\text{m}$  одномерные фотонные кристаллы имели период 800 nm, ширину гребешка 200 nm и очень гладкие и почти вертикальные боковые стенки.

### Введение

Получение и исследование фотонных кристаллов в настоящее время является бурно развивающейся областью оптоэлектроники. Вследствие своих уникальных свойств фотонные кристаллы могут обладать дисперсией, в сотни раз превышающей дисперсию обычных призм [1], а также обеспечивать эффективную коллимацию лазерного пучка [2]. Фотонные кристаллы чрезвычайно перспективны для реализации элементов волноводных оптоэлектронных устройств, таких как разветвители [3] и фильтры [4]. Их размер может составлять всего несколько микрон, что на несколько порядков меньше, чем в случае традиционных полосковых волноводных устройств. Ожидается, что успехи в разработке активных [5,6] и пассивных элементов на основе полупроводниковых фотонных кристаллов приведут к созданию оптических интегральных схем.

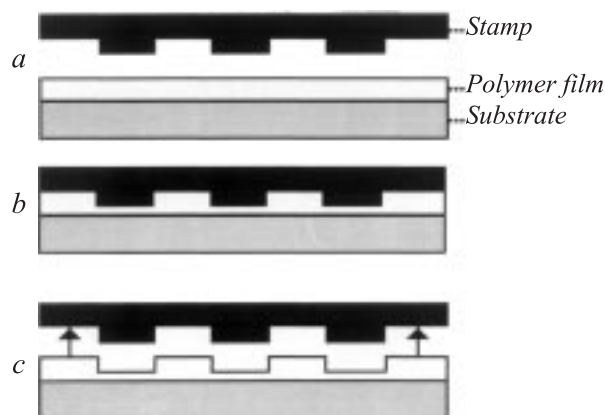
В связи с успехами в создании эффективных светоизлучающих приборов на основе полимерных и органических соединений фотонные кристаллы на основе данных материалов привлекают к себе значительное внимание. Недостатком таких фотонных кристаллов является меньшая величина типичного показателя преломления по сравнению с полупроводниковыми аналогами. В то же время фотонные кристаллы на основе полимерных и органических соединений обладают такими преимуществами, как дешевизна и простота в изготовлении.

Для промышленного изготовления полупроводниковых и полимерных фотонных кристаллов постоянно ведется поиск высокопроизводительных, относительно

недорогих, мягких по воздействию на материал технологических методов. Весьма перспективным является предложенный в 1995 г. метод наноимпринтной литографии. По существу наноимпринт заключается в прессовании штампом тонкой пленки полимера и тем самым перенесении на нее топологии штампа. Высокая производительность и относительная дешевизна вместе с возможностью получения суб-25 nm структур делают его перспективным для серийного изготовления оптических интегральных схем на основе фотонных кристаллов. В данной статье мы описываем технологию получения одномерных и двумерных фотонных кристаллов, предназначенных для использования в качестве пассивных элементов в структурах на основе полимеров и полупроводников (GaAs).

### Основы метода литографии наноимпринта

Основные этапы наноимпринтной литографии [7] представлены на рис. 1. Сначала на поверхность подложки наносится слой полимера, имеющего подходящую для наноимпринта температуру стеклования  $T_g$  и молекулярный вес. Как правило, толщина полимера составляет несколько сотен нанометров. Затем полимер нагревается до температуры, превышающей  $T_g$ , и осуществляется его прессование (продавливание) штампом, имеющим необходимую топологию. В течение наноимпринта, продолжающегося, как правило, несколько минут, жидкий полимер перераспределяется, заполняя



**Рис. 1.** Схема принципа наноимпринта: *a* — штамп и подложка с полимерной пленкой, *b* — продавливание полимера, *c* — снятие штампа.

объем, определяемый рельефом штампа (рис. 1, *b*). При этом топология штампа переносится на полимерную пленку. После охлаждения штампа и полимера штамп отделяется от подложки (рис. 1, *c*).

В первом приближении предельное разрешение литографии наноимпринта зависит от минимального размера элемента в штампе. Штампы, характерные размеры элемента которых меньше 100–200 нм, изготавливаются методами электронно-пучковой литографии и сухого травления из материала, имеющего высокую прочность (металл, кремний и т.д.). В случае большего размера элемента обычно применяется оптическая, в том числе интерференционная, литография.

Конфигурация штампов и свойства полимера, который будет продавливаться, должны соответствовать друг другу. В качестве полимера часто используется резист полиметилметакрилат (ПММА). Резист ПММА показал превосходные свойства для наноимпринта: малый коэффициент теплового расширения  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  на  $1^\circ\text{C}$  и малый коэффициент сжатия давлением  $\sim 5.5 \cdot 10^{-11}$  на 1 Па. Давление и температура, при которых осуществляется наноимпринт, определяются свойствами полимера. Для ПММА, который имеет температуру стеклования около  $105^\circ\text{C}$ , температура печати обычно находится в диапазоне  $140\text{--}180^\circ\text{C}$  и давление — от 4 до 13 МПа. Для таких условий тепловое сжатие ПММА меньше 0.8% и сжатие давлением меньше 0.07% (наименьшее значение достигается при большем давлении), следовательно, рельеф в ПММА должен соответствовать рельефу штампа. Как правило, толщина наносимого резиста больше, чем максимальная глубина рельефа, что позволяет предотвратить соприкосновение штампа с подложкой и продлевает время его жизни. Типичное отношение глубины продавливания к толщине оставшегося резиста составляет около 3 : 1.

Для того чтобы уменьшить возникновение пузырей воздуха в резисте, процесс печати проводится в вакууме.

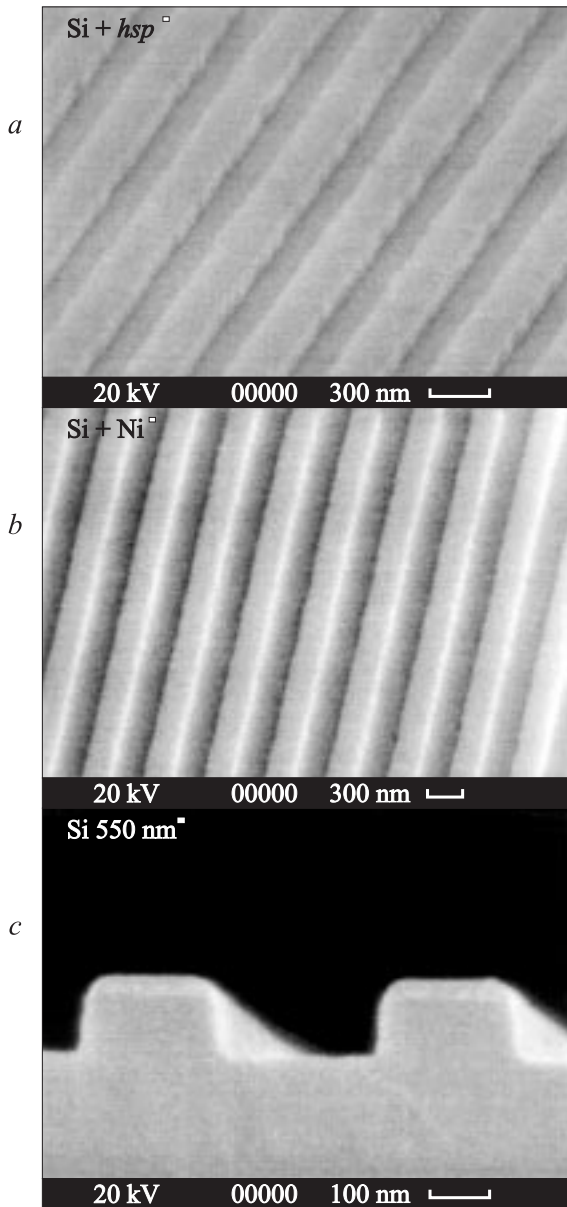
Оборудование для наноимпринта должно обеспечивать очень высокую точность контроля температуры и давления, а также параллельность штампа относительно подложки в течение всего процесса печати, что необходимо для получения однородного по толщине остаточного слоя резиста. Также трудно избежать температурного градиента, используя подходящие элементы нагрева и охлаждения. Эти условия и определяют требования к литографическому оборудованию для наноимпринта.

Воспроизводимость процесса печати и долговечность штампа — два ключевых момента, определяющих перспективность наноимпринта с точки зрения применения в промышленной технологии. Один и тот же штамп обычно используется для печати в ПММА более 30 раз, и при этом не наблюдается никаких заметных изменений как в профиле ПММА, так и в штампе.

## Примеры применения наноимпринта

Получение фотонных кристаллов на основе полимеров. Наноимпринт может быть использован для непосредственного получения полимерных или органических фотонных структур на различных типах подложек. В качестве примера рассмотрим получение фотонных кристаллов на основе ПММА на подложке Si.

Маски для травления штампов Si в виде периодических полос или квадратных сеток, в узлах которых расположены круглые отверстия, были сформированы методом интерференционной фотолитографии, основанном на экспонировании фоторезиста полосатой интерференционной картиной, возникающей при интерференции двух лучей от He–Cd лазера (длина волны 442 нм). Период такой интерференционной картины определяется длиной волны излучения лазера и углом между интерферирующими лучами и может контролироваться с высокой точностью. После однократного экспонирования и проявления фоторезиста получается маска в виде параллельных периодических полос. Пример маски представлен на рис. 2, *a*. Если образец после первого экспонирования, не проявляя, повернуть на  $90^\circ$  вокруг перпендикулярной его плоскости оси и вторично проэкспонировать, то после проявления образуется маска в виде квадратной сетки. В качестве фоторезиста были использованы термически напыленные в вакууме слои халькогенидного стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  толщиной 150 нм. Достоинствами этого неорганического фоторезиста являются высокое разрешение и высокий контраст проявления, обеспечивающий вертикальный край масок. На полученную после проявления первичную маску из халькогенидного стекла электронно-лучевым испарением наносился слой никеля толщиной 50 нм, после чего первичная маска растворялась в слабощелочном растворителе. В результате удалялся также слой никеля, напыленный на халькогенидную маску, а на поверхности кремниевой подложки оставался только никель, напыленный на участки поверхности, не закрытые первичной маской.



**Рис. 2.** Первичная маска из ХСП с периодом 550 nm на кремнии (a), Ni маска на кремнии (b) и кремниевый шаблон в виде одномерных фотонных кристаллов, полученный травлением Si через Ni маску (c).

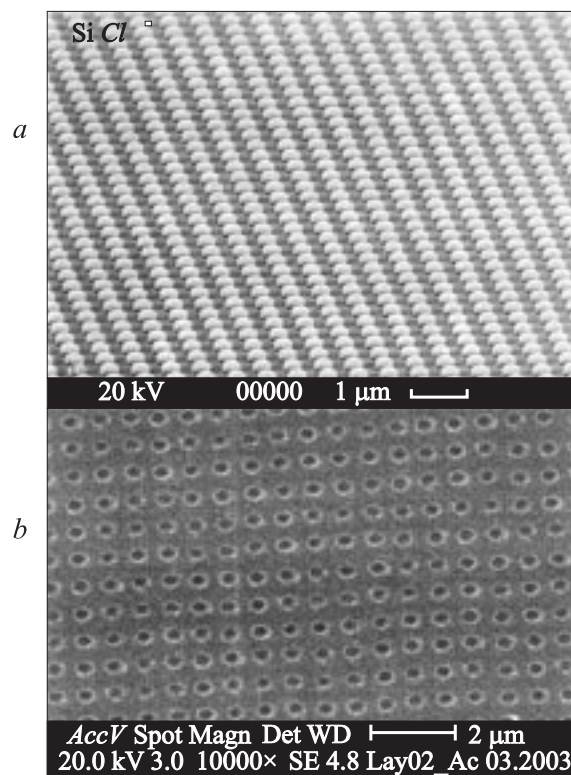
Таким образом, на поверхности кремниевой подложки формировались маски из никеля в виде полос (рис. 2, b) или квадратных сеток из металлических дисков. Период масок составлял 270–700 nm, а ширина полос или диаметров дисков были близки к половине периода. Полученные маски имели достаточную плазмостойкость и были использованы для последующего реактивно-ионного травления кремния.

В настоящей работе использовалась установка диодного типа для реактивного ионного травления в радиочастотной плазме — RDE-300 производства французской фирмы „Alcatel“ с компьютерным управлением. Пара-

метры травления полупроводника выбирались, исходя из необходимости получения структуры, в которой боковые поверхности имеют относительно вертикальный профиль. Травление Si проводилось в плазме газа SF<sub>6</sub> [8] со следующими параметрами: поток SF<sub>6</sub> 10 sccm (стандартных единиц газовых потоков); давление газа в реакторе 0.6 Pa (реактор предварительно откачивается до  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa) и напряжение автосмещения, равное 200 V. Средняя скорость травления в таком режиме была  $\sim 140$  nm/min.

На рис. 2, c и 3, a приведены снимки штампов из Si, представляющих собой одномерный и двумерный фотонный кристаллы соответственно. Размер полос и микростолбиков соответствует размеру маски, стенки достаточно вертикальны, что чрезвычайно важно для качественного проведения наноимпринта.

Наноимпринт осуществлялся в Университете г. Вупперталь (Германия). Для увеличения разницы показателей преломления между полимером и подложкой на ее поверхности путем термического окисления создавался оксид кремния, имеющий показатель преломления 1.45. После этого на подложку наносился слой ПММА и проводился импринт. На рис. 3, b представлен снимок двумерного полимерного фотонного кристалла, полученного методом наноимпринта. Отверстия имеют круглую форму с ровными краями.



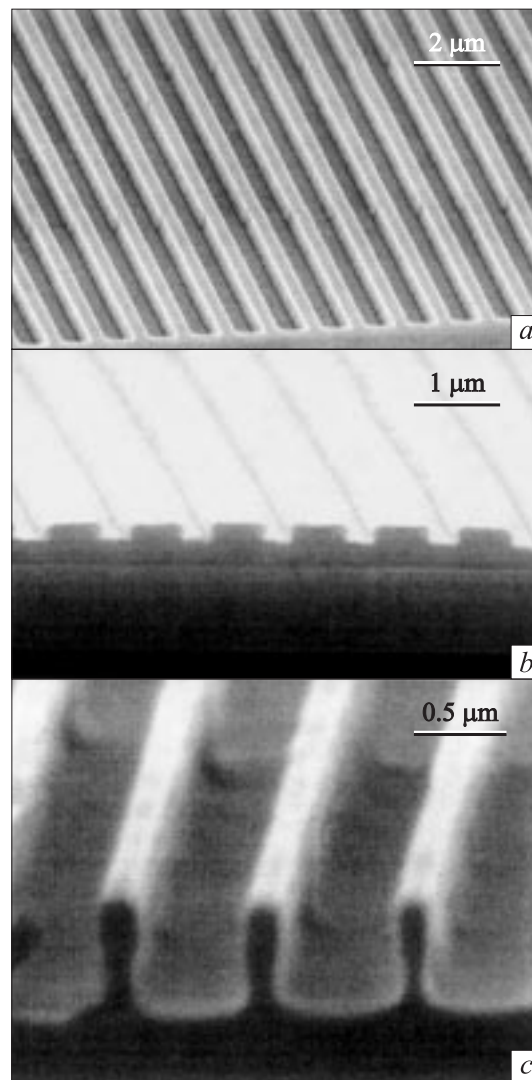
**Рис. 3.** Кремниевый шаблон в виде двумерного фотонного кристалла с периодом 700 nm, полученный травлением Si через Ni маску (a), и двумерный полимерный фотонный кристалл (b).

## Литография наноимпринта

С точки зрения технологии получения опто- и микроэлектронных полупроводниковых приборов, имеющих субмикронный размер, чрезвычайно перспективной является литография наноимпринта, т.е. создание при помощи наноимпринта маски для последующего травления. Преимуществами литографии наноимпринта по сравнению с традиционными нанотехнологическими методами являются простота и отсутствие дорогостоящих технологических операций, таких как электронно-лучевая литография. В отличие от стандартных литографических методов наноимпринт сам по себе не использует никаких энергетических пучков. Поэтому разрешение наноимпринта не ограничено эффектами волновой дифракции, рассеяния, отражения от подложки и интерференции в резисте. Дополнительным преимуществом наноимпринта по сравнению с электронно-пучковой литографией является тот факт, что образец не подвергается воздействию электронов высоких энергий, проникающих в верхние слои образца и могущих привести к деградации качества материала.

Работа по выяснению возможности применения литографии наноимпринта для создания полупроводниковых фотонных кристаллов проводилась нами совместно с Университетом г. Вупперталь (Германия). В Германии были изготовлены продавливанием в резисте ПММА на GaAs подложке различные рисунки: полосы шириной  $5\ \mu\text{m}$  через  $5\ \mu\text{m}$ ,  $0.2\ \mu\text{m}$  через  $0.08\ \mu\text{m}$ , а также другие рисунки с линейными размерами от 1 до  $20\ \mu\text{m}$ .

В нашу задачу входило перенести имеющийся в резисте контраст в GaAs на возможно большую глубину с сохранением разрешения. С помощью профилометра Dektak был определен контраст в ПММА: в непродавленных местах толщина ПММА оказалась равной  $400\ \text{nm}$ , толщина перемычки —  $100\ \text{nm}$ . Образец был подвергнут реактивному ионному травлению в кислородной плазме со следующими параметрами: напряжение автосмещения  $50\ \text{V}$ , поток  $\text{O}_2$   $20\ \text{sccm}$  и давление газа в реакторе  $1.0\ \text{Pa}$ . Скорость травления ПММА в таком процессе  $\sim 40\ \text{nm}/\text{min}$ . В результате перемычка была стравлена, а на подложке остался рисунок с резистом ПММА толщиной  $\sim 300\ \text{nm}$ . ПММА не является плазмостойким резистом, и травить сквозь него GaAs не представляется возможным. Маску для травления получали методом „обратной маски“ — на рисунок из ПММА был напылен слой Ni  $\sim 80\ \text{nm}$ . Затем участки ПММА с напыленным на них Ni удаляли в диметилформамиде. Никелевой маски толщиной  $\sim 80\ \text{nm}$  достаточно, чтобы протравить GaAs на глубину более 2 микрон. Реактивное ионное травление GaAs проводилось в следующем режиме: соотношение газовых компонентов  $\text{Cl}_2:\text{BCl}_3:\text{Ar}=1:4:16\ \text{sccm}$ , давление газовой смеси в реакторе  $0.8\ \text{Pa}$  и напряжение автосмещения, равное  $100\ \text{V}$ . Средняя скорость травления полупроводника в таком режиме была  $\sim 70\ \text{nm}/\text{min}$ .



**Рис. 4.** Кремниевый шаблон с периодом  $800\ \text{nm}$ , изготовленный в Финляндии (a), продавленный ПММА на подложке  $\text{SiO}_2$  (изготовлен в Германии) (b) и одномерный фотонный кристалл, полученный травлением GaAs через Ni маску (в ФТИ) (c).

Полосы шириной  $200\ \text{nm}$  и глубиной  $1\ \mu\text{m}$  (рис. 4) имеют очень гладкие и почти вертикальные боковые стенки. Это доказывает, что в течение травления в кислородной плазме продавленные места (перемычки) полностью стравливались и, значит, рисунок на подложке полностью соответствует рисунку на штампе. На рис. 4 представлены снимки штампа (a), продавленного ПММА (b) и протравленного полупроводника (c).

Для упрощения технологии получения полупроводниковых фотонных кристаллов представляется перспективным использование полимеров с более высокой по сравнению с ПММА стойкостью к сухому травлению, что позволило бы осуществлять травление непосредственно через маску, полученную наноимпринтом. Весьма

интересной с точки зрения достижения максимального точного размера элемента полупроводниковой структуры является возможность контролируемым образом уменьшать размеры элемента маски путем травления в кислородной плазме.

## Заключение

Показано, что метод наноимпринта позволяет непосредственно получать фотонные кристаллы на основе полимерных соединений, а также он является быстрым и эффективным литографическим методом создания масок, предназначенных для травления полупроводниковых структур. Таким образом, наноимпринт представляется весьма перспективным и дешевым литографическим методом для промышленного изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем с высоким (до 10 nm) разрешением. Ожидается, что наноимпринт может стать основным методом непосредственного изготовления активно разрабатываемых в настоящее время микро- и оптоэлектронных приборов на основе органических и полимерных соединений.

Работа была поддержана программой Отделения физических наук РАН „Новые материалы и структуры“ и программой фундаментальных исследований Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

Авторы выражают благодарность В.М. Бусову и С.И. Трошкову за исследование образцов методом раствора электронной микроскопии.

## Список литературы

- [1] *Kosaka H., Kawashima T., Tomita A. et al. // J. Lightwave Technology. 1999. Vol. 17. P. 2032–2038.*
- [2] *Kosaka H., Kawashima T., Tomita A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 1212–1214.*
- [3] *Bayindir M., Ozbay E., Temelkuran B. et al. // Phys. Rev. 2001. Vol. B, 63. P. 81107–1–4(R).*
- [4] *Chutinan A., Mochizuki M., Imada M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2690–2692.*
- [5] *Rennon S., Klopff F., Reithmaier J.P. et al. // Electronics Letters. 2001. Vol. 37. P. 690–691.*
- [6] *Maximov M.V., Ramushina E.M., Skopina V.I. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2002. Vol. 17. P. L69–L71.*
- [7] *Sotomayor Torres C.M., Zankovych S., Seekamp J. et al. // Materials Science and Engineering. 2003. Vol. 23. P. 23–31.*
- [8] *Shul R.J., Pearton S.J. Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. Berlin: Springer, 2000.*