

**І.З. Індутний, В.І. Минько, П.Є. Шепелявий,
М.В. Сопінський, В.М. Ткач, В.А. Данько**

ФОРМУВАННЯ ФОТОННИХ НАНОСТРУКТУР ЗА ДОПОМОГОЮ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ЛІТОГРАФІЇ ТА ОСАДЖЕННЯ У ВАКУУМІ ПІД КОВЗНИМ КУТОМ

Досліджено процес формування фотонних структур на поверхні мікропрофільованих кремнієвих підкладок. Формування рельєфної структури на кремнієвій пластині у вигляді матриці виступів субмікронних розмірів здійснювали за допомогою інтерференційної літографії з використанням вакуумних халькогенідних фоторезистів та селективного рідинного травлення. Для вищупування матриці SiO_x -колон субмікронних розмірів на виступах мікропрофільованої підкладки використовувалось термічне осадження монооксиду кремнію у вакуумі під ковзним кутом. Геометричні параметри отриманих структур вивчено за допомогою високороздільного електронного та атомно-силового мікроскопів. Для характеристики отриманих структур проведено дослідження їх дифракційних та поляризаційних характеристик. Отримані кутові залежності дифракційної ефективності та ефективності конверсії поляризації демонструють анізотропні оптичні властивості двовимірних матриць SiO_x -колон, що свідчить про можливість застосування таких структур як тонкоплівкових оптичних елементів.

Ключові слова: інтерференційна літографія, осадження під ковзним кутом, фотонні структури.

ВСТУП

Останнім часом увагу багатьох дослідників привернула технологія формування наноструктурованих шарів унаслідок осадження у вакуумі під ковзним кутом до поверхні підкладки (glancing, or oblique angle deposition) [1, 2]. Отримані структури мають перспективи широкого використання як фотонні кристали [3], поляризаційні фільтри [4], різноманітні сенсори [5] та ін.

Щоб отримати регулярні фотонні структури з заданими розмірами та періодичністю, необхідно використовувати підкладки, на поверхні яких сформовано періодичну рельєфну структуру. Для мікропрофільовання поверхні підкладок використовують сучасні літографічні технології: електронно-променеву літографію [6], наносферну літографію [7], інтерференційну літографію [8]. Найбільш простою і технологічною є інтерференційна літографія, яка дає змогу унаслідок однократного експонування отримувати необхідний рельєф на підкладках великої площі з дуже високою однорідністю розмірів, що важливо для застосувань в оптиці та оптоелектроніці. Як було показано, інтерференційна літографія з використанням високороздільного халькогенідного фоторезисту є перспективною технологією для формування одно- та двовимірних субмікронних періодичних структур на поверхні напівпровідників та діелектриків [9]. У даній праці наведено результати досліджень застосування інтерференційної літографії на халькогенідних фоторезистах для мікропрофільовання напівпровідникових підкладок, а також процесів формування наноструктурованих діелектричних шарів на цих підкладках унаслідок термічного осадження у вакуумі під ковзним кутом.

© І.З. Індутний, В.І. Минько, П.Є. Шепелявий, М.В. Сопінський, В.М. Ткач,
В.А. Данько, 2011

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

На попередньо очищену поверхню пластини Si орієнтації (100) шляхом термічного випаровування у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па послідовно наносили шари Cr та халькогенідного скла $As_{40}S_{30}Se_{30}$ товщиною відповідно 30—50 нм та 150—300 нм. Контроль товщин під час нанесення плівок здійснювався за допомогою кварцового вимірювача товщини (КИТ-1), після осадження — мікроінтерферометром (МІИ-4). Шар Cr виконує адгезивну та резистивну функції, а шар $As_{40}S_{30}Se_{30}$ має фоторезистивні властивості. Зразки для отримання резистивної маски експонувалися інтерференційною картиною від двох когерентних пучків випромінювання аргонного лазера з довжиною хвилі 488 нм. Щоб отримати маску у вигляді періодичної двовимірної структури, здійснювали дворазове експонування за двох взаємно перпендикулярних орієнтацій пластини з резистом. Протягом першого експонування Si (100) пластина орієнтувалась базовим зрізом (напрямок [110]) паралельно до напрямів інтерференційних смуг.

Після етапу експонування проводилось селективне видалення ділянок халькогенідного шару за негативним типом травлення (швидкість розчинення зменшується зі збільшенням дози опромінення). Наступним етапом було видалення адгезивного шару через халькогенідну маску. Травлення халькогенідної сполуки здійснювалось безводними розчинами органічних лугів, а шару Cr — водним розчином HCl. Утворена таким чином двошарова резистивна маска $As_{40}S_{30}Se_{30}$ -Cr використовувалась для формування на поверхні Si відповідного рельєфу. Травлення кремнію проводилось лужними розчинами на основі етилендіаміну, які є травильниками анізотропного типу.

Для визначення форми профілю отриманих рельєфних елементів та їх розмірів використовувався мікроскоп атомних сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope фірми Digital Instruments.

Періодичні наноструктуровані шари у вигляді колон складу SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) монооксиду кремнію SiO фірми Cerac, Inc. чистотою 99,9 % на отримані мікропрофільовані Si-підкладки, які розміщували під кутом 75° між нормаллю до поверхні підкладки та напрямом на випаровувач. Геометричні параметри отриманих структур вивчали за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP.

Дифракційні властивості досліджували шляхом вимірювання кутової залежності $\eta(\varphi)$ (φ — кут падіння променя на зразок) дифракційної ефективності отриманих зразків, які попередньо покривались відбивальним шаром Al товщиною 50 нм. Значення η визначались як відношення інтенсивності дифрагованого випромінювання до інтенсивності падаючого. Вимірювання проводились з використанням гелій-неонового лазера ЛГН-208 А ($\lambda = 632,8$ нм) та гоніометра Г 5М для двох напрямів (p та s) поляризації падаючого світла.

Для проведення досліджень структурної анізотропії в отриманих зразках за допомогою поляризаційного методу (дослідження ефекту конверсії p — s -поляризації) використовувався еліпсометр ЛЕФ-3М-1 (Феодосія, Україна) з He-Ne-лазером як джерелом світла ($\lambda = 632,8$ нм).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Період і поперечні розміри рельєфних структур на поверхні Si під час мікропрофільювання напівпровідникових підкладок із застосуванням інтерференційної літографії на халькогенідних фоторезистах за-

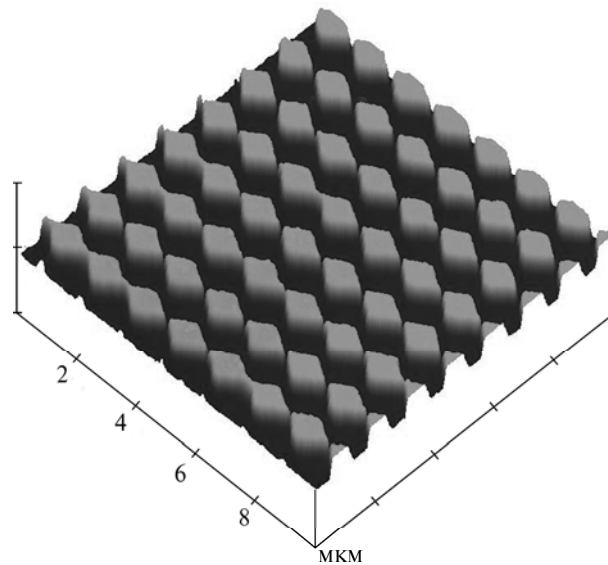


Рис. 1. АСМ-зображення періодичного рельєфу на поверхні Si (100) підкладки, сформованого за допомогою інтерференційної літографії на халькогенідних фоторезистах

даються характеристиками сформованої халькогенідної маски: її періодом, розмірами резистивних елементів, їх формою. Форма і розмір елементів резистивної маски визначаються розміром експозиції кожного з двох послідовних експонувань та часом селективного травлення фоторезисту. Висота (глибина) отриманих рельєфних структур визначається часом травлення напівпровідникової підкладки через резистивну маску. Вибираючи певні значення цих параметрів можна отримати задані геометричні характеристики поверхневого рельєфу.

Було проведено дослідження та отримано рельєфні бінарні структури на поверхні Si-пластин з просторовими частотами від 0,73 до 3,3 мкм та висотою рельєфу від 0,1 до 0,6 мкм. Елементи отриманих структур мають вигляд стовпчиків ромбоподібного перерізу, причому співвідношення осей ромба залежить від співвідношення розмірів двох послідовних експозицій у разі формування літографічної маски. Поперечні розміри цих структур становили від 0,3—0,4 мкм для періоду 0,73 мкм до 1,3—1,8 мкм для періоду 3,3 мкм.

На рис. 1 наведено АСМ-зображення періодичного рельєфу, отриманого на поверхні монокристалу кремнію шляхом анізотропного травлення через захисну маску, що мала вигляд бігратки з періодом 1,25 мкм. Значення послідовних експозицій інтерференційним полем при формуванні халькогенідної маски дещо розрізнялися: 0,3 та 0,35 Дж/см². Час травлення кремнію дорівнює 25 с. Висота рельєфу даної структури на поверхні Si становить близько 0,28 мкм, форма виступів має вигляд ромбоподібного перерізу, причому напрям більшої осі ромба збігається з напрямом інтерференційних смуг у разі більшої експозиції. Таким чином були отримані структури з субмікронними розмірами елементів на підкладках з розмірами до 50 × 50 мм.

Двовимірні фотонні структури сформовано шляхом осадження у вакуумі термічно випареного монооксиду кремнію на Si (100) підкладки унаслідок чого поверхні мають періодичний рельєф. Протягом осадження підкладку орієнтовано під кутом $\alpha = 75^\circ$ між нормаллю до її поверхні та напрямом потоку випаруваної речовини. Електронно-мікроскопічне зображення перерізу осадженої фотонної структури в площині осадження (площина, яка включає нормаль до поверхні підкладки та напрям потоку випаруваної речовини) та в перпендикулярній площині, показано відповідно на рис. 2, а, б. На рис. 3 наведено зображення цієї

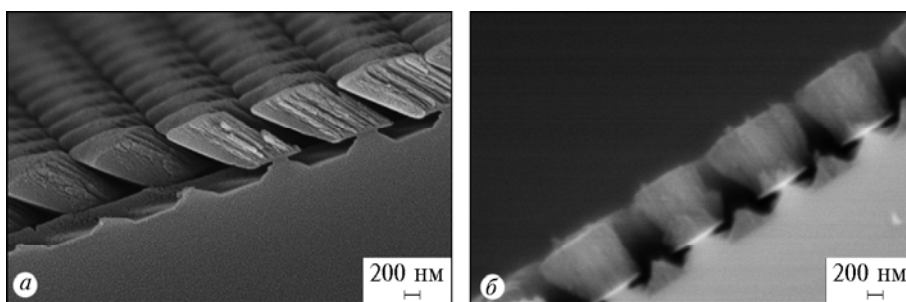


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення перерізу матриці SiO_x -колон в площині осадження (а) та в перпендикулярній площині (б)

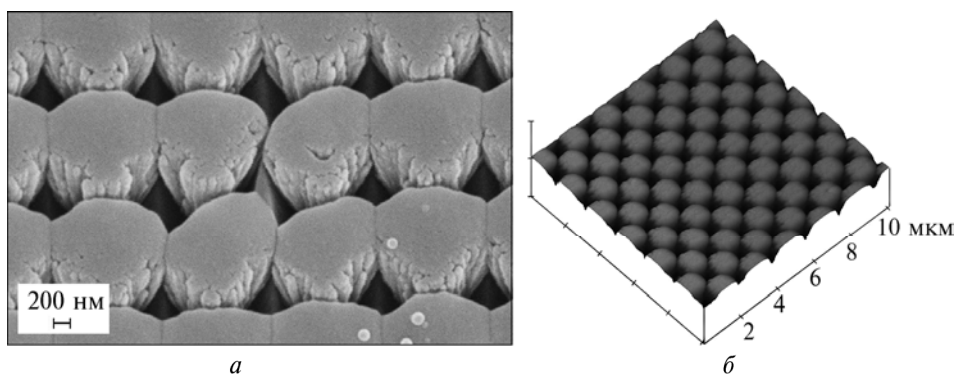


Рис. 3. Вид зверху на матрицю осаджених на профільовану Si -підкладку SiO_x -колон. Зображення отримано за допомогою електронного мікроскопа (а) та мікроскопа атомних сил (б)

самої структури на підкладці (вид зверху), отримане за допомогою електронного мікроскопа (а) та атомно-силового мікроскопа (б). Осаджена структура — впорядкована матриця нахилених у площині осадження SiO_x -колон, які вирощені на Si -стовпчиках. Розміри цих колон у нижній частині збігаються з розмірами Si -стовпчиків. У верхній частині SiO_x -колони поступово розширюються і навіть зливаються в напрямі орієнтації більшої осі ромбоподібного перерізу виступів кремнієвої підкладки. Наприклад, у площині осадження в нижній частині (біля підкладки) розмір SiO_x -колон становить приблизно 800 нм, а у верхній — 1000–1100 нм. Товщина матриці дорівнює 980 нм, а довжина колон за рахунок їх нахилу дещо більша — приблизно 1200 нм.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень аналогічних плівок SiO_x , осаджених під кутом на непрофільовані кремнієві підкладки тієї самої орієнтації, показали, що самі плівки мають порувату колоноподібну структуру, де діаметр нанокolon змінюється в межах 10–100 нм. Середні розміри нанокolon, їх орієнтація, а також поруватість структури залежать від кута осадження плівки. Поруватість зразків, визначена в праці [10], дорівнювала 53 % для плівок, осаджених під кутом 75° . Склад матриці SiO_x (індекс стехіометрії x) визначено за положенням максимуму смуги поглинання на $\text{Si}-\text{O}$ -зв'язках (пік у діапазоні $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ залежно від значення індексу стехіометрії): $x \approx 1,73$ [11], що цілком відповідає умовам нанесення плівки.

Наноколони поруватих SiO_x -плівок простягаються через всю товщину плівки від підкладки до поверхні. Кути нахилу нанокolon β (відносно нормалі до поверхні підкладки) значно менші, ніж передбачено на

підставі найбільш застосованих моделей, описуваних співвідношенням між β та α [12, 13]. Проте вони непогано узгоджуються з нещодавно запропонованою напівемпіричною моделлю [14], яка більш адекватно описує експериментально спостережувані залежності β від α .

Як бачимо з рис. 2, 3, отримана матриця впорядкованих діелектричних SiO_x -колон має аналогічну мікроструктуру, як і плівки на суцільних підкладках. Кожна діелектрична SiO_x колона є поруватою і складається з нанокolon розмірами 10–100 нм, які орієнтовано під певним кутом до підкладки. Нанокolони, що локалізовані в центральній частині колон, мають таку саму орієнтацію, як і в поруватих плівках, нанесених під тим самим кутом на непрофільовану підкладку. Нанокolони, що розміщені ближче до бічних граней SiO_x -колон, відхиляються на декілька градусів унаслідок розширення колон.

На рис. 4 наведено результати вимірювання кутових залежностей дифракційної ефективності як вихідних мікропрофільованих кремнієвих підкладок, так і матриць впорядкованих SiO_x -колон, вирощених на цих підкладках. Зразки орієнтовано так, щоб площина падіння лазерного променя під час вимірювань збігалася із площиною осадження SiO_x у вакуумі. Як бачимо із рисунка, вихідна кремнієва структура характеризується практично симетричним кутовим розподілом дифракційної ефективності (у межах експериментальних похибок), що свідчить про відсутність оптичної асиметрії в площині падіння променя. Це відповідає результатам АСМ-досліджень поверхневого рельєфу мікропрофільованої пластини. Для зразків з нанесеною SiO_x -структурою спостерігається значна несиметричність розподілу дифракційної ефективності, що пов'язано з матрицею SiO_x -колон, які нахилені під певним кутом до підкладки в площині осадження (і падіння лазерного променя). Крім того, в усьому інтервалі кутів існує значна різниця між дифракційною ефективністю для двох напрямів поляризації лазерного променя. Це також пов'язано з наявністю орієнтованих SiO_x -колон, що зумовлює анізотропію форми такої структури [15].

Оскільки анізотропія форми приводить до оптичної анізотропії отриманих структур, для їх дослідження доцільно застосовувати поляризаційні методи. У праці [16] запропоновано простий поляризаційний метод дослідження структурної анізотропії в скісно осаджених плівках з використанням стандартного нуль-еліпсометра (ЛЭФ-3-М-1).

Для визначення характеру можливої структурної анізотропії пропонувалося дослідити так званий крос-поляризаційний ефект або ефект конверсії p – s -поляризації. Ця методика базується на тому, що недиагональні елементи відбивної матриці r_{ps} та r_{sp} є суттєво меншими ніж діагональні елементи r_{pp} та r_{ss} [17]. Як наслідок, у загальному випадку при падінні $s(p)$ -лінійно поляризованого променя відбитий промінь хоч і еліптично по-

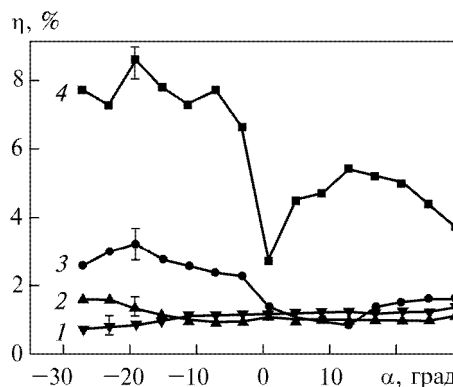


Рис. 4. Залежність дифракційної ефективності η в (-1) порядку дифракції від кута падіння променя α : 1, 2 — вихідна мікропрофільована Si-підкладка; 3, 4 — структура після нанесення шару SiO_x під кутом 75° ; 1, 3 та 2, 4 — електричний вектор світлової хвилі відповідно паралельний та перпендикулярний до площини падіння променя. Довжина хвилі лазерного променя $\lambda = 632,8$ нм

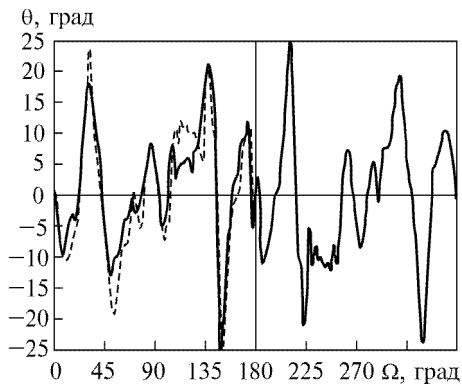


Рис. 5. Залежність θ від Ω для SiO_x фотонної структури, осадженої на профільовану кремнієву підкладку

ляризований, але еліпс поляризації сильно витягнутий, а його довга вісь утворює деякий невеликий кут із напрямом поляризації падаючого променя. Тому найпростіший спосіб отримання якісної інформації про характер анізотропії в зразках полягає у вимірюванні залежності значення та знака кута повороту еліпса поляризації відбитого променя відносно напрямку поляризації падаючого променя (θ) від азимуту кута повороту площини падіння лазерного променя відносно площини падіння осаджуваного потоку при скісному осадженні плівок (Ω).

Для поруватих SiO_x -плівок, осаджених під кутами 60° та 75° отримано експериментальні залежності θ від Ω , які описуються дещо zdeформованими синусоїдами з періодами відповідно 180° та 360° . Період, який становить 180° , свідчить, що дві головні осі тензора діелектричної функції ε_{ik} близькі до площини поверхні плівки — одна з них перпендикулярна, а інша паралельна до напрямку проекції пучка осаджуваних парів на поверхню. Третя головна вісь ε_{ik} або перпендикулярна до поверхні підкладки, або дещо нахилена до цього перпендикуляра. Це підтверджується результатами електронно-мікроскопічного дослідження — нахил нанокolon плівки осадженої під кутом 60° становить $26\text{--}29^\circ$ відносно нормалі. У плівках, осаджених під кутом 75° , кут нахилу нанокolon значно більший: $34\text{--}41^\circ$, і самі колони більш чітко виражені. В цьому випадку одна або дві головні осі тензора ε_{ik} суттєво нахилені до площини поверхні плівки, що зумовлює формування стовбців із значним нахилом.

На рис. 5 наведено залежність θ від Ω , отриману у разі обертання столика еліпсометра зі зразком, морфологічні характеристики якого подано на рис. 2, 3. Як бачимо із рисунка, в кутовій залежності ефективності конверсії поляризації, на відміну від аналогічних плівок, спостерігаються різкі інтенсивні екстремуми, пов'язані з дифракцією на фотонній структурі. Інтенсивність цих екстремумів більш ніж на порядок перевищує максимальні значення θ для відповідних плівок ($\leq 1^\circ$). Водночас ця складна крива симетрична стосовно інверсії відносно центральної точки (точка перетину горизонтальної нульової лінії на рис. 5 та вертикальної лінії біля 180°). На рис. 5 штриховою лінією показано результат такої інверсії правої частини (відрізок $180\text{--}360^\circ$) вихідної кривої на відрізок $0\text{--}180^\circ$. Положення всіх основних екстремумів збігаються, а між їх інтенсивностями є непогана кореляція. Якщо ж аналогічну інверсію виконано на відрізку $0\text{--}180^\circ$ відносно точки 90° , то спостерігається значно гірший збіг. Це свідчить про наявність у такій складній залежності θ від Ω гармоніки з періодом 360° , яка обумовлена нахиленими до нормалі субмікроколони та наноколони SiO_x , що задають анізотропію форми досліджуваної фотонної структури.

ВИСНОВКИ

З використанням інтерференційної літографії та термічного осадження у вакуумі під ковзним кутом сформовано діелектричні фотонні структури з субмікронними розмірами елементів. Отримані структури є

впорядкованими матрицями поруватих SiO_x -колон субмікронних розмірів, вирощених на мікропрофільованій кремнієвій підкладці. Для мікропрофільовання кремнієвих підкладок застосовувалися високороздільні халькогенідні фоторезисти та селективне рідинне травлення. Показано, що дешева і високопродуктивна інтерференційна літографія з використанням халькогенідних фоторезистів дозволяє формувати субмікронні рельєфні структури значних розмірів (в нашому випадку до 50×50 мм) та різної просторової частоти для подальшого вирощування фотонних структур.

Оптичні характеристики отриманої фотонної структури зумовлені дифракцією світла на впорядкованій матриці SiO_x -колон та анізотропією форми самих колон. Це свідчить про можливість застосувань таких структур як фотонних кристалів, поляризаторів, фільтрів та ін.

**I.Z. Indutnyi, V.I. Minko, P.E. Shepeliavi,
M.V. Sopinsky, V.M. Tkach, V.A. Dan'ko**

**GROWTH OF THE PHOTONIC NANOSTRUCTURES
USING INTERFERENCE LITHOGRAPHY
AND OBLIQUE DEPOSITION IN VACUUM**

Growth of photonic structures on the micropatterned silicon substrates has been studied. The interference lithography with vacuum chalcogenide photoresists and selective wet etching were used for formation of relief structure on the silicon wafer as the matrix of submicrometer hillocks. The two-dimensional photonic arrays of submicrometer SiO_x columns were produced by thermal evaporation of silicon monoxide in vacuum and oblique deposition onto patterned Si surface. The geometrical parameters of the obtained structures were examined with high-resolution electron microscope and scanning probe microscope in the AFM tapping mode. Diffraction properties of the obtained photonic arrays and their polarization characteristics were also studied. The obtained angular dependences of diffraction efficiency and efficiency of polarization conversion demonstrate anisotropic optical properties of two-dimensional photonic SiO_x arrays, and such structures have potential application as thin-film optical elements.

Keywords: interference lithography, glance angle deposition, photonic structures.

1. *Glancing angle sputter deposited nanostructures on rotating substrates: Experiments and simulations/ C. Patzig, T. Karabacak, B. Fuhrmann and B. Rauschenbach // J. Appl. Phys. — 2008. — 104. — P. 094318-1-9.*
2. *Gish D.A., Summers M.A., Brett M.J. Morphology of periodic nanostructures for photonic crystals grown by glancing angle deposition // Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications. — 2006. — 4. — P. 23–29.*
3. *Fabrication of tetragonal square spiral photonic crystals/ S.R. Kennedy, M.J. Brett, O. Toader, S. John // Nano Lett. — 2002. — 2, N 1. — P. 59–62.*
4. *All-silicon polarizing filters for near-infrared wavelengths/ Q. H. Wu, L. de Silva, M. Arnold et al.// J. Appl. Phys. — 2004. — 95, N 1. — P. 402–404.*
5. *Nanospring pressure sensors grown by glancing angle deposition / S.V. Kesapragada, P. Victor, O. Nalamasu, D. Gall // Nano Lett. — 2006. — 6, N 4. — P. 854–857.*
6. *Ordered silicon nanostructures by ion beam induced glancing angle deposition / C. Patzig, B. Rauschenbach, W. Erfurth, A. Milenin // J. Vac. Sci. Technol. B. — 2007. — 25, N 3. — P. 833–838.*
7. *Zhou C.M., Gall D. Branched Ta nanocolumns grown by glancing angle deposition // Appl. Phys. Lett. — 2006. — 88, N 20. — P. 203117-1-3.*
8. *Jensen M. O., Brett M. J. Periodically structured glancing angle deposition thin films // IEEE Trans. Nanotechnol. — 2005. — 4, N 2. — P. 269–277.*
9. *Interference lithography using chalcogenide inorganic photoresist / I.Z. Indutnyy, M. Popescu, A. Lőrinczi et al.// J. Optoelectronics and Advanced Materials. — 2008. — 10, N 12. — P. 3188 — 3192.*
10. *Формування фотолюмінесцентної структури на основі поруватих плівок SiO_x / В.А.Данько, І.З.Індутний, І.Ю.Майданчук та ін. // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2004. — Вып. 39. — С. 65–72.*
11. *Вплив обробки у парах HF на структуру та люмінесцентні властивості поруватих Si/SiO_x нанокмполітів/ В.А. Данько, С.О. Злобін, І.З. Індутний та ін. // Укр. фіз. журн. — 2010. — 55, № 9. — С. 1042–1048.*

12. *Dirks A.G., Leamy H.J.* Columnar microstructure in vapor deposited thin films // *Thin Solid Films*. — 1977. — **47**, N 3. — P. 219—233.
13. *Tait R.N., Smy T., Brett M.J.* Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films // *Ibid.* — 1993. — **226**, N 2. — P. 196—201.
14. *Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures / J.M. Garcia-Martin, R. Alvarez, P. Romero-Gomez et al.* // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — **97**, N 17. — P. 173103-1-3.
15. *Бори М., Вольф Э.* Основы оптики. — М.: Наука, 1970. — 772 с.
16. *Investigation of Polarization Conversion Effect in Obliquely Deposited SiO_x and As₂S₃ Films / M.V. Sopinskyi, I.Z. Indutnyi, V.I. Mynko, P.E. Shepeliavyi* // *Program@Abstracts Book of AVS 55th International Symposium, October 19—24. — Boston, Massachusetts, USA, 2008. — Abstract SE-ThP1. — P. 214.*
17. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and Polarized Light. — Amsterdam: North-Holland, 1986. — 583 p.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ

Одержано 10.03.2011