

Два режима создания трехмерных субмикронных структур методом лазерной литографии

© И.И. Шишкин^{1,2}, К.Б. Самусев^{1,2}, М.В. Рыбин^{1,2}, М.Ф. Лимонов^{1,2}, Р.В. Киян³,
Б.Н. Чичков³, Ю.С. Кившарь^{1,4}, П.А. Белов¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Laser Zentrum Hannover, Hannover, Germany

⁴ Nonlinear Physics Center, Australian National University, Canberra, Australia

E-mail: m.rybin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2014 г.)

Проведено исследование режимов создания трехмерных структур субмикронных размеров методом лазерной литографии, который основан на эффекте порогового процесса двухфотонной полимеризации фоточувствительного материала в фокусе лазерного луча. Для определения рабочей области литографа в координатах „мощность лазера–скорость перемещения образца относительно фокуса лазера“ была изготовлена серия фотонных кристаллов с симметрией „поленицы“ (woodpile structure). Детально анализируются два метода создания трехмерных структур — метод „растрового сканирования“ и метод „векторной графики“. На примере кристаллов инвертированного яблонита продемонстрированы преимущества метода „векторной графики“ для создания периодических структур. Полученные образцы изучались методом сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Правительства Российской Федерации (грант 074-U01) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-00186).

1. Введение

Одним из наиболее распространенных методов создания микро- и наноструктур заданной формы является литография — оптическая, электронная и рентгеновская. В частности, традиционная (нерезонансная однофотонная) оптическая литография — это один из основных приемов планарной технологии, который широко используется в микроэлектронике и полиграфии. Основным недостатком этих методов является ограничение размерности создаваемых объектов: принцип „рисования параллельным пучком“ позволяет успешно изготавливать двумерные (2D) объекты заданной формы, однако не подходит для изготовления истинно трехмерных (3D) структур. Кроме того, следует отметить ограничение по минимальному размеру деталей объекта, которое в этих методиках определяется дифракционным пределом и составляет примерно половину длины волны.

Эти ограничения позволяет преодолеть метод 3D-лазерной литографии, известный также под названием „direct laser writing“ [1–3]. Метод основан на эффекте нелинейного двухфотонного поглощения, теоретически предсказанного еще в 1931 г. [4]. Трехмерные микро- и нанообъекты создаются путем освещения негативного или позитивного фоточувствительного материала (фоторезиста) светом с большой интенсивностью. При достижении в фокусе лазерного луча порогового значения в фоторезисте возникает процесс двухфотонного

поглощения, который приводит к полимеризации фоточувствительного материала и существенным образом изменяет растворимость фоторезиста в соответствующем проявителе.

К основным этапам создания и развития метода 3D-лазерной литографии можно отнести следующие работы. В 1990 г. было показано, что конфокальный лазерный сканирующий микроскоп, позволяющий изучать изображение малых трехмерных объектов с помощью сфокусированного лазерного луча, может выступать не только в качестве диагностического инструмента, но и как устройство для структурирования фоточувствительных материалов [5]. Важным шагом явилось использование концепции оптической памяти. В работе [6] было высказано предположение, что увеличение плотности записи информации на носитель возможно за счет использования всех трех измерений для записи битов. Увеличение плотности записи предлагалось осуществить с помощью использования двухфотонного поглощения, которое позволило бы осуществлять запись информации в объеме материала. Использование двух скрещенных лазерных пучков приводило бы к записи отдельной точки в объеме фотохромного материала с высоким разрешением. Впервые реализация метода 3D-лазерной литография была продемонстрирована в 1991 г. [5] и детально описана в работе [7].

Компьютерное управление сканированием фокуса лазерного луча в объеме фоторезистивного материала по

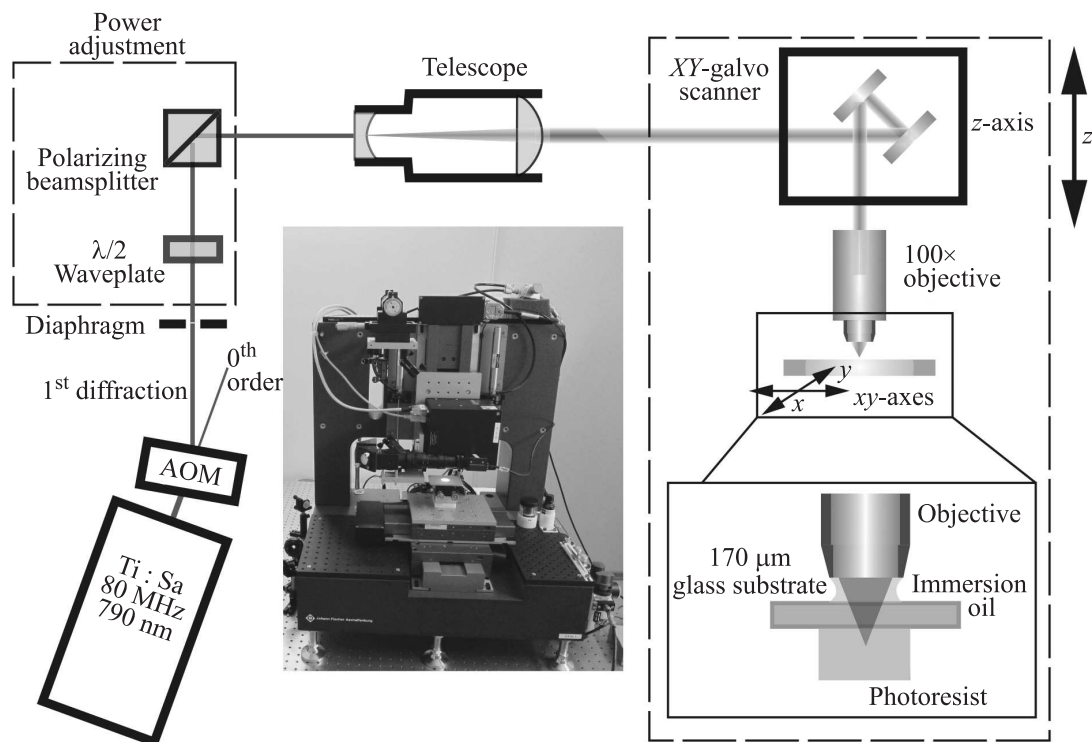


Рис. 1. Схема и фотография установки 3D-лазерной литографии (описание в тексте).

всем трем координатам по заранее разработанной программе, определяющей форму объектов и их взаимное расположение в пространстве, позволяет изготавливать 3D-структуры произвольной заданной формы. Литограф должен быть укомплектован лазером, который обеспечивает высокую удельную мощность импульса и долговременную стабильность выходных параметров (например, импульсным лазером на основе титан-сапфира). Такая установка в отличие от установок для электронной или рентгеновской литографии не требует вакуумирования, что обуславливает относительную простоту эксплуатации системы. Отметим также, что для изготовления микро- и наноструктур методом 3D-лазерной литографии не требуется маски или пресс-формы. Необходимая форма объекта задается с помощью компьютерной программы. Этот факт означает возможность быстрого изменения дизайна, а также многократное изготовление абсолютно идентичных образцов произвольной формы.

Важной особенностью метода является высокое разрешение, связанное с возможностью превзойти дифракционный предел. В традиционной оптической литографии реализуется разрешение на уровне дифракционного предела, который, например, для длины волны 790 nm составляет порядка 480 nm. Нелинейный процесс двухфотонной полимеризации приводит к пороговому характеру эффекта по отношению к дозе накопленного лазерного излучения: при дозе меньше некоторого критического значения полимеризации не происходит. Квадратичная зависимость вероятности двухфотонного поглощения от интенсивности проходящего излучения

означает, что вероятность полимеризации будет наиболее высока в области фокуса лазерного пучка. Чем ближе будет значение накопленной дозы излучения к минимальной пороговой, тем меньше будут размеры области, в которой произошла полимеризация, и соответственно выше разрешение получаемых структур. В частности, методом 3D-лазерной нанолитографии были получены структуры с размером отдельных элементов порядка 65 nm [8].

Цель настоящей работы состояла в определении рабочей области установки в координатах „мощность лазера– скорость перемещения образца относительно фокуса лазера“ и изготовление трехмерных структур с субмикронным разрешением.

2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки и фотография 3D-лазерного литографа приведена на рис. 1. Изготовление структур микронных и субмикронных размеров осуществляется путем сканирования образца фоторезиста лазерным пучком, сфокусированным иммерсионным (масляным) объективом с числовой апертурой $NA = 1.4$. Источником фемтосекундных лазерных импульсов в экспериментальной установке служит лазер TiF-100 (Авеста-Проект, Россия) с центральной длиной волны 790 nm, длительностью импульсов 50 fs и частотой повторения импульсов 80 MHz. Для управления мощностью излучения, поступающего в объем фоторезиста, используется поляризатор и полуволновая пластинка,

установленная на моторизованный поворотный держатель. Акустооптический модулятор исполняет роль затвора и осуществляет быстрое включение–выключение лазерного пучка.

Основой конструкции литографа является массивный корпус (рама) весом порядка 220 kg, выполненный из южноафриканского гранита. Использование этого материала обусловлено возможностью его обработки до достижения двух идеально плоских поверхностей, образующих с высокой точностью прямой угол. На этих двух поверхностях закрепляются трансляторы, перемещающие образец относительно лазерного пучка. Прямой угол между трансляторами обеспечивает точное соответствие создаваемых образцов их математической модели, в случае кристаллов — точное соответствие симметрии интересующей нас структуры и постоянным ее решетки. При характеристике поверхностей используют понятие „плоскостности“, т.е. отклонение поверхности рамы от идеальной плоской поверхности. Взаимное расположение двух плоскостей также определяется в терминах плоскостности, т.е. измеряется отклонение обеих поверхностей рамы от двух идеальных плоских поверхностей, пересекающихся под углом, точно равным 90° . В этой терминологии плоскостность составляет $1 \mu\text{m}$ по всей поверхности обеих плоскостей.

Перемещение образца в плоскости xu относительно лазерного пучка осуществляется с помощью двух взаимно ортогональных моторизованных линейных трансляторов с пневматической подвеской фирмы Aerotech Inc., США (т.е. столик с образцом „висит“ в воздухе и передвигается без трения). Сканирование в вертикальной плоскости осуществляется за счет установки объектива, фокусирующего лазерное излучение, на аналогичном однокоординатном трансляторе, который может перемещаться вдоль вертикальной оси z . Управление трансляторами осуществляется с помощью программного обеспечения, разработанного в Laser Zentrum Hannover.

В качестве материала для структурирования использовался гибридный органический-неорганический материал на основе пропоксиды циркония с фотоинициатором Irgacure 369 (Ciba Specialty Chemicals Inc., США). Данный материал обладает низкой усадкой при полимеризации и обеспечивает высокое соответствие получаемой структуры ее модели [3]. Для изготовления структур капля фоторезиста наносится на поверхность стеклянной подложки толщиной $170 \mu\text{m}$ и высушивается при комнатной температуре в течение суток для удаления остатков растворителя. После завершения процесса структурирования образец помещается в изопропанол для удаления остатков неполимеризовавшегося фоторезиста.

3. Определение оптимальных параметров структурирования

Для определения оптимальных режимов работы лазерного литографа (параметров структурирования), ко-

торые обеспечивают получение образцов с высоким разрешением, проводилось изготовление тестового массива фотонных структур типа „поленица“ (woodpile structure) (рис. 2). Кристалл типа поленица является трехмерным фотонным кристаллом [9], который в силу простоты своей структуры использовался в качестве тестового объекта для отработки режимов литографа.

Следуя методике, предложенной в работе [10], для определения рабочих режимов литографа был изготовлен массив фотонных кристаллов при двух варьируемых параметрах структурирования, а именно при изменении скорости перемещения трансляторов и различной средней мощности фемтосекундного лазера. Весь изготовленный массив, состоящий из 33 образцов, представлен на рис. 2, *a*, а три наиболее характерные структуры — на рис. 2, *c*, *d*, *e*. Были изготовлены образцы, которые в латеральной плоскости имели 20 элементарных ячеек по осям x и y и 3.5 ячейки вдоль оси z (одна элементарная ячейка вдоль оси z содержит по оси z четыре „стержня“). Размеры структур составляли в среднем $40 \times 40 \times 10 \mu\text{m}$. Простота формы прямоугольных элементов, образующих кристалл, позволяет наглядно оценить совершенство структуры в зависимости от параметров структурирования. При высоких скоростях перемещения трансляторов и низкой средней мощности лазера дозы, поглощенной фоторезистом, недостаточно для образования механически стабильных структур, рис. 2, *c*. При увеличении дозы лазерного излучения растет доля полимеризованного материала, что в свою очередь ведет к росту области, в которой степень полимеризации материала достаточна для обеспечения механической стабильности структуры, рис. 2, *d*. При превышении определенного значения дозы, накопленной материалом, происходит локальное выгорание фоторезиста, что хорошо видно на рис. 2, *e*. Обработка результатов синтеза массива кристаллов, полученных при разных мощностях лазера и скоростях структурирования, позволила определить диапазон параметров, при которых происходит структурирование, приводящее к образованию механически стабильных структур и не ведущее к выгоранию фоторезиста, рис. 2, *b*.

Еще один пример определения оптимальных параметров структурирования (средняя мощность лазера и скорость перемещения трансляторов) представлен на рис. 3. В этом эксперименте была создана трехмерная микро модель кораблика-флюгера, установленного на вершине шпиля Адмиралтейства в Санкт-Петербурге. Размер изготовленной структуры в латеральной плоскости составляет примерно $60 \times 60 \mu\text{m}$, причем размер отдельного элемента (толщина каната, удерживающего мачту) характеризуется величиной $\sim 300 \text{nm}$. На панели (*b*) приведено изображение кораблика, полученное при недостаточной экспозиции, на панели (*c*) — при экспозиции, близкой к оптимальной, на панели (*d*) — при оптимальной экспозиции.

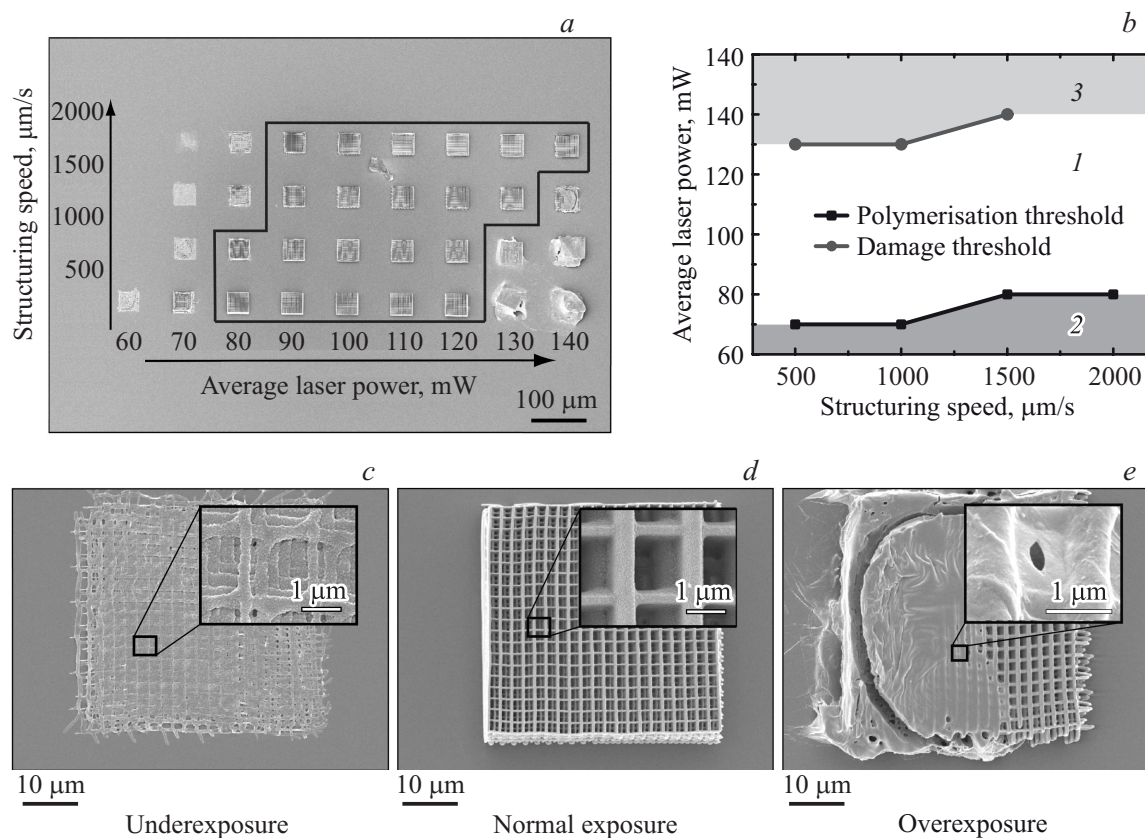


Рис. 2. (a) Фотонные кристаллы со структурой „поленицы“ на подложке, изготовленные с различными параметрами структурирования (средняя мощность лазера и скорость перемещения трансляторов). Изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии. (b) Область оптимальных параметров структурирования, установленная на основании обработки данных, представленных на панели (a). Фотонные кристаллы со структурой „поленицы“, изготовленные при недостаточной (c), оптимальной (d) и избыточной (e) экспозиции. Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии.

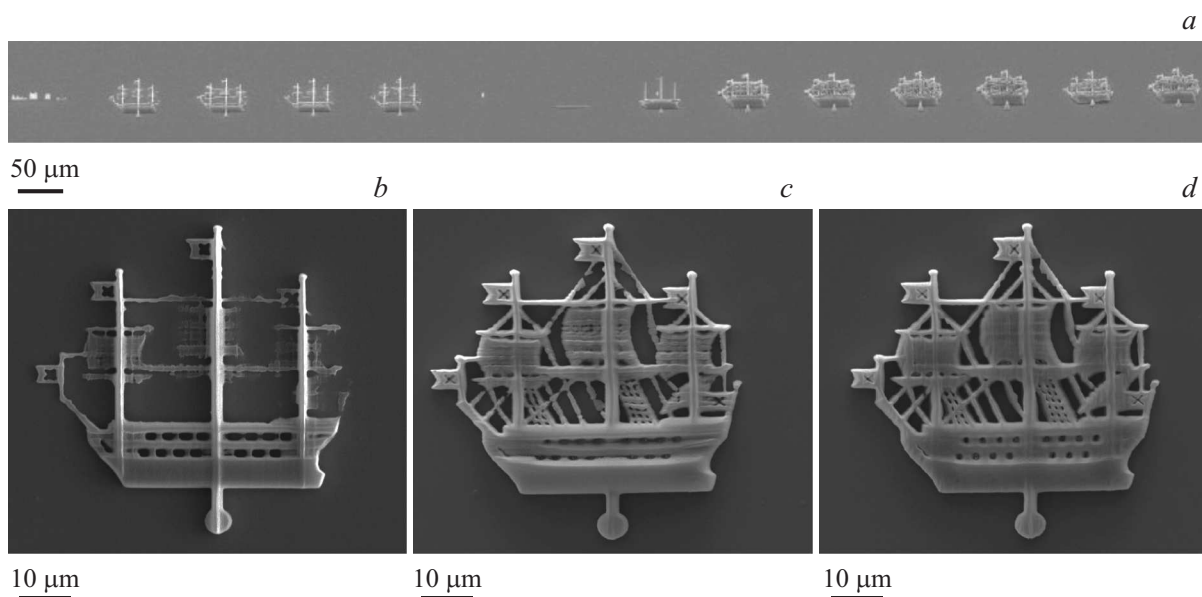


Рис. 3. Субмикронные копии кораблика, установленного на вершине шпиля Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, созданные в процессе определения оптимальных параметров структурирования. Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии.

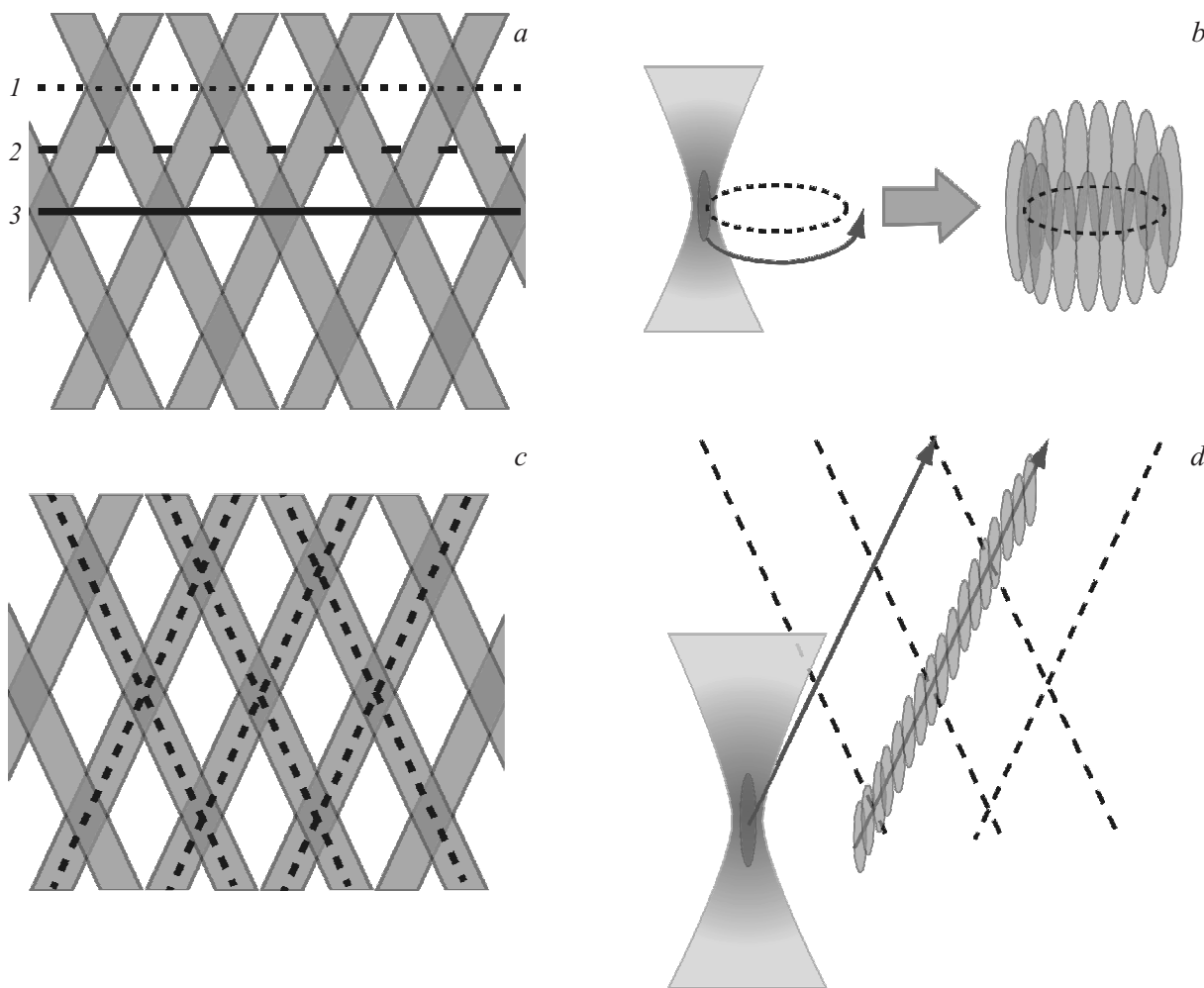


Рис. 4. Два метода определения формы создаваемого объекта: (a, b) метод растрового сканирования путем последовательного описания слоев в плоскости $xу$, отмеченных на рисунке цифрами 1, 2, 3 и так далее, и (c, d) метод векторной графики, который использует симметрию объекта, а траектория движения фокуса лазерного луча в фоторезисте определяется векторами трансляций.

4. Два режима структурирования трехмерных объектов

После определения оптимальной экспозиции фоторезиста необходимо выбрать режим структурирования. Изготовление структуры осуществляется путем перемещения фокуса лазера по объему фоторезиста, при этом существуют два основных способа задания формы изготавливаемого объекта. Первый состоит в построении послойных сечений трехмерной модели объекта в формате STL (stereolithography) с постоянным или варьирующимся шагом по высоте z и называется методом „растрового сканирования“ или растровым методом. Программа управления определяет траектории движения трансляторов, отвечающие каждому слою $xу$. После чего осуществляется послойное изготовление заданной структуры слой за слоем со смещением по оси z (рис. 4, a, b). Растровый метод оптимально подходит для создания трехмерных структур сложной геометрии с характерными размерами особенностей существенно

больше, чем размер отдельного структурного элемента (вокселя) [11], совокупность которых и образует структуру (рис. 4, b, d). Воксель представляет собой вытянутый вдоль направления лазерного луча эллипсоид с отношением длин полуосей 1:3 и в случае литографа, оснащенного объективом с числовой апертурой $NA = 1.4$ и лазера с длиной волны 790 nm, размеры вокселя составляют $\sim 200 \times 600$ nm. Пример изготовления такой структуры уже рассматривался выше — это парусник (рис. 3), форму которого трудно описать простыми математическими выражениями.

Альтернативным является метод „векторной графики“ (или векторный метод), который основан на описании формы объекта с помощью векторов трансляций, вдоль которых перемещается фокус лазерного луча (рис. 4, c, d). Векторным методом удобно задавать относительно простые периодические структуры, например такие, как фотонные кристаллы [9]. В этом случае можно получить существенный выигрыш во времени изготовления объекта, что особенно важно с учетом

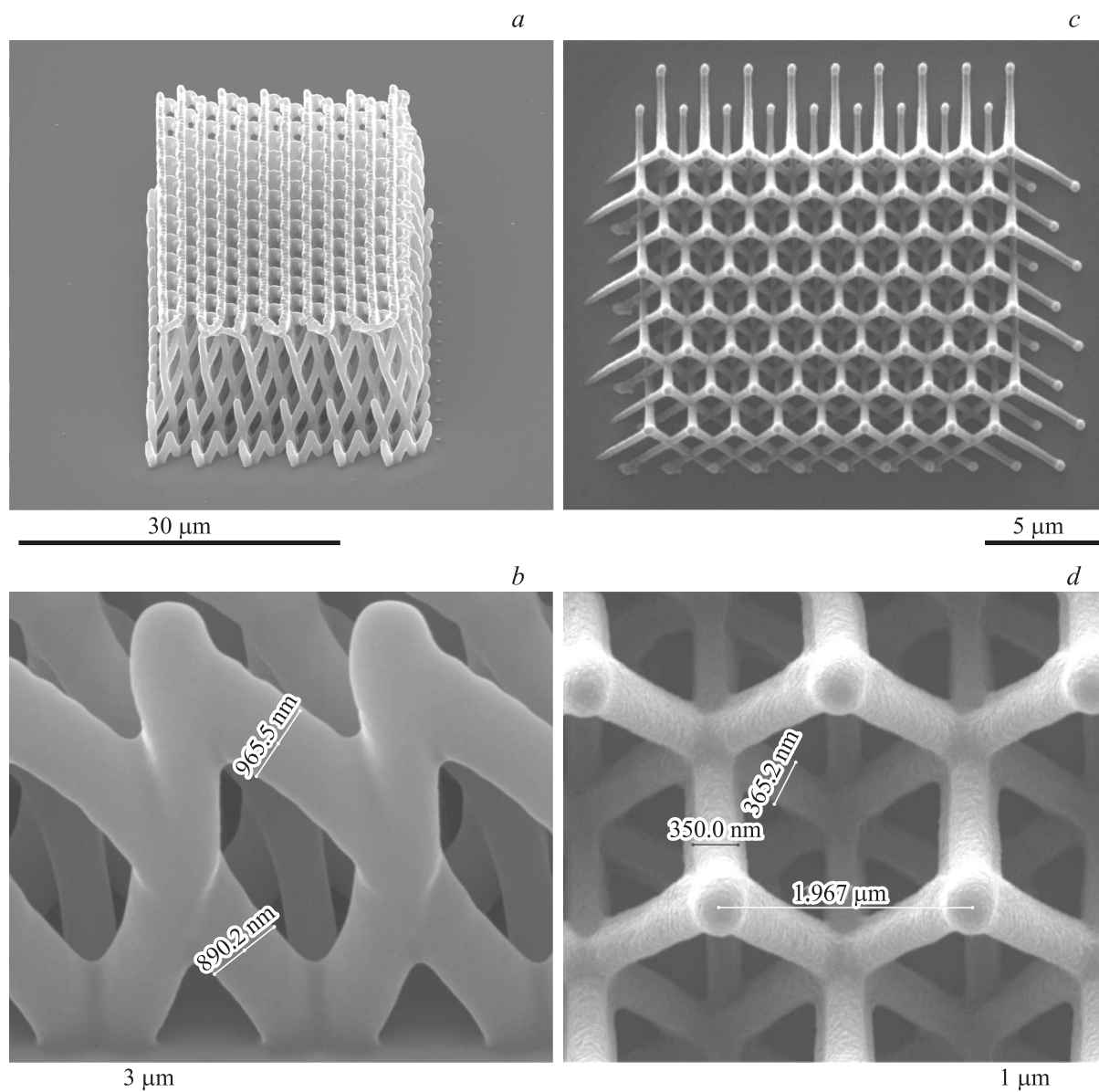


Рис. 5. Кристаллы со структурой инвертированного яблонювита, изготовленные с помощью растрового метода (*a, b*) и векторного метода (*c, d*). Изображения получены с использованием сканирующей электронной микроскопии.

высоких требований к работе установки — стабильности лазера, отсутствию вибраций и пр. Отметим также, что векторный метод позволяет изготавливать структуры с максимально возможным разрешением, так как минимальная толщина линии определяется лишь дозой излучения, накопленной в резисте (т.е. фактически мощностью лазерного излучения при заданной скорости структурирования). В то же время максимальная толщина линии изготавливаемых подобной методикой структур определяется максимальной мощностью, при которой еще возможна полимеризация фоторезиста без его выгорания.

Продемонстрируем разницу между двумя методами задания формы объекта на примере фотонного кристалла со структурой инвертированного яблоню-

вита. Эта структура была изготовлена нами ранее растровым методом на основе трехмерной модели в STL-формате [12,13]. Кристалл образован цилиндрами, направленными вдоль векторов примитивной ячейки гранецентрированной кубической решетки $(\hat{x} + \hat{y})a/2$, $(\hat{x} + \hat{z})a/2$ и $(\hat{y} + \hat{z})a/2$, где a — постоянная решетки. Для детального воспроизведения всех особенностей структуры важно выбирать относительно небольшой шаг смещения от слоя к слою по оси \hat{z} для обеспечения перекрытия слоев, что приводит к необходимости хранить большие объемы данных.

Кристаллы инвертированного яблонювита, изготовленные путем определения структуры растровым и векторным методами, приведены на рис. 5. Изготовление кристаллов растровым методом осуществлялось

со средней мощностью лазерного излучения 2.4 mW и скоростью сканирования 10 $\mu\text{m}/\text{sec}$. Изготовление кристаллов векторным методом производилось со средней мощностью 8 mW и скоростью сканирования 40 $\mu\text{m}/\text{sec}$. Таким образом, разница во времени изготовления структур оказывается весьма существенной. Так, изготовление растровым методом одной структуры с размерами $\sim 30 \times 25 \times 12 \mu\text{m}$, образованной цилиндрами диаметром $\sim 740 \text{ nm}$, занимало примерно 6 часов. Использование векторного метода позволило сократить время изготовления одной структуры с близкими размерами до 8 min. Кроме того, использование векторного метода позволило добиться уменьшения диаметра образующих кристалл цилиндров до 350 nm (при сохранении их относительного удлинения вдоль вертикальной оси на уровне 1.2 μm). Следует также отметить, что векторный метод обеспечивает более точное соответствие решетки изготовленного фотонного кристалла его идеальной модели, что хорошо видно на рис. 5, d.

5. Заключение

В данной работе изучались режимы синтеза микроструктур методом 3D-лазерной литографии. Были изготовлены фотонные кристаллы со структурой „поленицы“ и яблоневита при различных режимах работы литографа, в том числе при определении формы объекта методом растрового сканирования и методом векторной графики. Изображения структур были получены методом сканирующей электронной микроскопии. На основании анализа этих изображений определены диапазоны мощности лазера и скорости сканирования трансляторов, т.е. дозы облучения фоторезистивного материала, при которых получают структуры, соответствующие заданным компьютерным моделям. В качестве демонстрационного образца была изготовлена трехмерная микрокопия кораблика-флюгера, установленного на вершине шпиля Адмиралтейства в Санкт-Петербурге с элементами, размер которых составляет $\sim 300 \text{ nm}$.

Авторы благодарят А.В. Баранова за помощь в характеристике образцов методом сканирующей электронной микроскопии и А.А. Каплянскою за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada. *Nature* **412**, 697 (2001).
- [2] A. Ovsianikov, J. Viertel, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, C. Fotakis. *ACS Nano* **2**, 2257 (2008).
- [3] M. Farsari, B.N. Chichkov. *Nature Photon.* **3**, 450 (2009).
- [4] M. Göppert-Mayer. *Ann. Phys.* **401**, 273 (1931).
- [5] J.H. Strickler, W.W. Webb. In: *Rochester, CAN-AM. International Society for Optics and Photonics* (1991). P. 107–118.
- [6] D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis. *Science* **245**, 843 (1989).
- [7] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata. *Opt. Lett.* **22**, 132 (1997).
- [8] W. Haske, V.W. Chen, J.M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S.R. Marder, J.W. Perry. *Opt. Express* **15**, 3426 (2007).
- [9] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* 2nd ed. Princeton Univ. Press (2008).
- [10] C. De Marco, A. Gaidukeviciute, R. Kiyan, S.M. Eaton, M. Levi, R. Osellame, B.N. Chichkov, S. Turri. *Langmuir* **29**, 426 (2013).
- [11] S.H. Park, S.H. Lee, D.-Y. Yang, H.J. Kong, K.-S. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 154 108 (2005).
- [12] И.И. Шишкин, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов, Ю.С. Кившарь, А. Гайдукевичуте, Р.В. Киян, Б.Н. Чичков. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 518 (2012).
- [13] И.И. Шишкин, К. Самусев, М. Рыбин, М. Лимонов, Ю. Кившарь, А. Гайдукевичуте, Р. Киян, Б. Чичков. *ФТТ* **54**, 1852 (2012).