

# Микромассивы кремниевых нанопилларов: формирование и резонансное отражение света

© Л.С. Басалаева<sup>1</sup>, Ю.В. Настаушев<sup>1</sup>, Ф.Н. Дульцев<sup>1,2</sup>, Н.В. Крыжановская<sup>3</sup>, Э.И. Моисеев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: basalaeva@isp.nsc.ru

(Получена 10 июля 2018 г. Принята к печати 21 августа 2018 г.)

Представлены результаты исследования спектральных характеристик отражения микромассивов кремниевых нанопилларов (Si НП) в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм. Кремниевые нанопиллары были сформированы методом электронной литографии на негативном резисте с последующим реактивным ионным травлением через маску из резиста и SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм. В спектрах отражения микромассивов нанопилларов наблюдаются минимумы, положения которых сильно зависят от диаметра нанопилларов.

DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47101.8956

## 1. Введение

Микромассивы нанопилларов (от английского nanopillar — наностолбик) — это уникальные резонансные системы. Кремниевые нанопиллары (Si НП) характеризуются необычными оптическими и фотоэлектрическими свойствами [1–6]. Особый интерес к этим структурам обусловлен возможностью реализации на их основе оптических фильтров и цветной печати высокого разрешения [7,8]. Цветной фильтр на отражение на основе субмикрометровой решетки Si НП имеет узкую полосу пропускания с малой чувствительностью к углу падения света [9]. Если формировать нанопиллары на гибкой подложке, можно легко настраивать и контролировать генерируемый цвет [10]. Структурный цвет Si НП является перспективной альтернативой пигментным красителям.

Как известно, взаимодействие оптического излучения с одиночным Si НП сильно зависит от его геометрических размеров (высота, диаметр). Особенно интересен случай, когда диаметр и высота Si НП имеют размеры в диапазоне длин волн падающего излучения. Можно управлять свойствами всей системы наноструктурированного материала на основе Si НП, изменяя размеры единичной ячейки и период в массиве. При этом единичная ячейка может состоять из одного нанопиллара, димера [11] или иметь более сложный вид. Период Si НП (период ячейки) является важным параметром настройки оптического отклика такой системы в случае, если период по порядку величины соответствует длине волны падающего излучения. В последнее время большое внимание уделяется исследованию резонансов Ми в диэлектрических сферах и нанодисках, но зачастую в этом случае рассматривают одиночные объекты либо массивы с периодом, большим по сравнению с длиной волны [12,13].

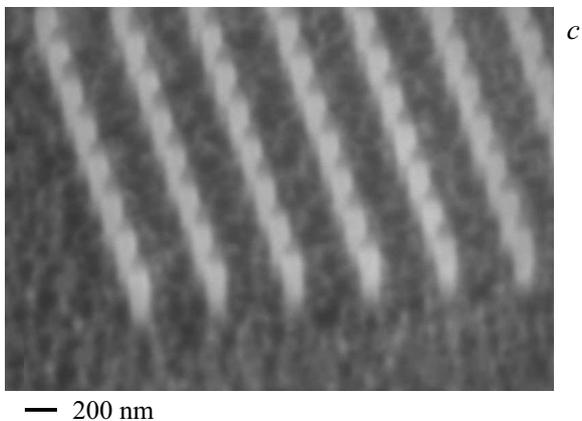
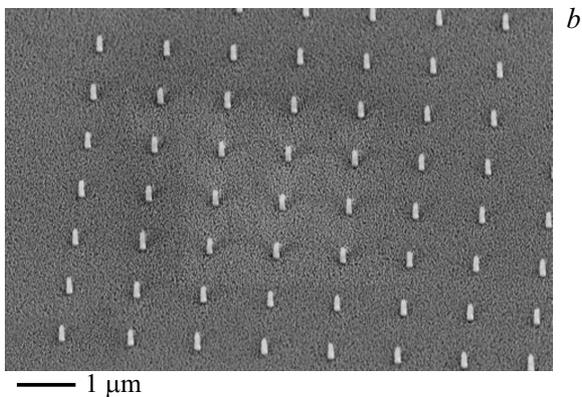
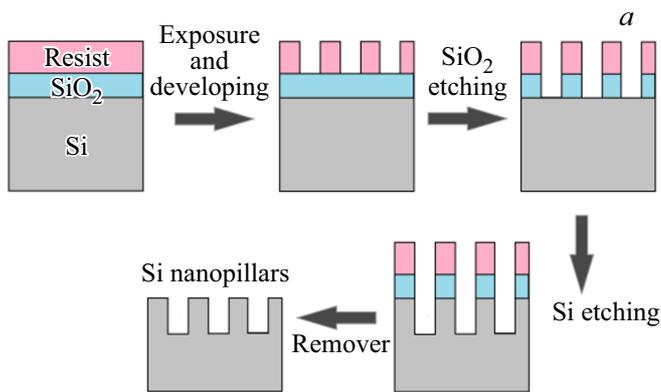
Ранее в наших работах для создания Si НП использовалась методика формирования нанопилларов посредством электронно-лучевой литографии на негативном резисте с последующим реактивным ионным травлением кремния [14,15]. Главное преимущество данной методики — это возможность исключить дополнительное легирование Si НП на начальном этапе формирования структур. Мы существенно усовершенствовали методику для формирования организованных массивов Si НП различных размеров, вида и формы [16]. В работе [17] одним из недостатков реактивного ионного травления структур через маску из резиста ma-N2403 указана малая селективность травления кремния к негативному резисту 1 : 1.71 (Si:ma-N2403). Однако мы достигаем лучшей селективности травления [15,18]. Дополнительная маска из SiO<sub>2</sub> способствует существенному увеличению глубины травления и аспектного отношения формируемых структур в массивах с периодом расположения Si НП < 500 нм. В данной статье описываются особенности формирования Si НП через маску из негативного резиста ma-N2403 толщиной 300 нм и пленку SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм. Высота сформированных Si НП составила 350 нм. Также исследуются спектральные характеристики отражения сформированных структур.

## 2. Эксперимент

В данной работе упорядоченные массивы Si НП формируются с использованием электронной литографии на негативном резисте ma-N2403 и реактивного ионного травления последовательно через маску из негативного резиста и через маску из SiO<sub>2</sub>. Общая схема формирования структур приводится на рис. 1, а. В качестве исходной подложки использовались пластины кремния <100>, покрытые пленкой SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм. Пленку

негативного резиста толщиной 300 нм наносили методом центрифугирования после предварительной перекисно-аммиачной обработки поверхности (центрифуга Spin 150 Wafer spinner).

Программными средствами задавался необходимый вид структур в виде набора массивов точек площадью 100 мкм<sup>2</sup>. Экспонирование резиста в пучке электронов проводилось с ускоряющим напряжением 20 кВ при токе пучка 28 пА. Экспонирование образцов осуществлялось на установке электронно-лучевой литографии Pioneer (Raith GmbH). Доза экспонирования на точку варьировалась от массива к массиву. Проявление изображе-



**Рис. 1.** *a* — общая схема формирования структур. РЭМ изображения: *b* — Si НП после этапа травления SiO<sub>2</sub> через маску из резиста, период 1200 нм, угол наклона 54°; *c* — Si НП после этапа травления Si, период 500 нм, угол наклона 60°.

Режимы плазменного травления структур

Этап	W, Вт	P, Топп	CF <sub>4</sub> , %	Ar, %	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , %
Травление SiO <sub>2</sub>	180	250	12	12	—
Травление Si	200	250	—	25	9

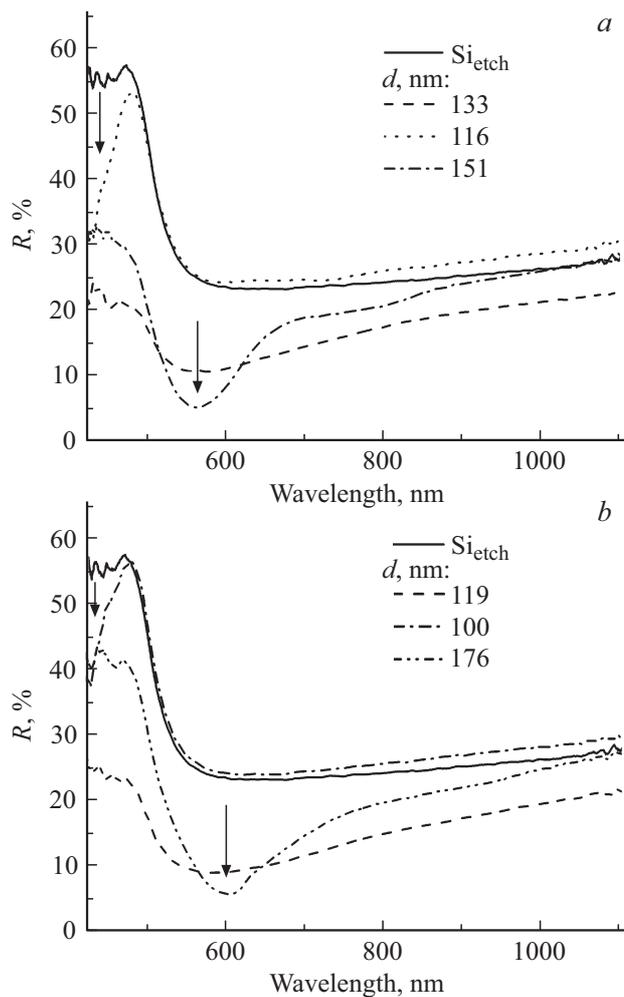
ния в резисте проводилось в проявителе ma D525 в течение 150 с. Затем осуществлялось реактивное ионное травление SiO<sub>2</sub> через маску из резиста. После этого проводилось травление Si через маску из SiO<sub>2</sub> и негативного резиста. В таблице приводятся режимы травления структур (мощность *W*, давление *P*, состав среды). Использовалась установка плазмохимического травления Matrix.

Спектры отражения (*R*) от микромассивов Si НП измерялись в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм в линейно поляризованном свете вдоль оси нанопилларов. В качестве источника света использовалась галогеновая лампа накаливания. В качестве эталонного использовался сигнал, отраженный от зеркала с золотым покрытием. Схема установки для измерения отражения микромассивов приводится в работе [18].

### 3. Результаты и обсуждение

Нам неизвестны работы, где бы ранее проводилось травление структур Si НП через двойной слой, состоящий из негативного резиста и SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм. Кроме этого мы экспериментально исследовали спектральные характеристики отражения Si НП, сформированных посредством данной методики. Важное преимущество данной методики заключается в том, что при экспонировании слоя резиста, находящегося на SiO<sub>2</sub>, происходит увеличение контраста резиста, так как уменьшается фоновая подсветка элементов резистивной маски. Это позволяет затем формировать структуры с большим аспектным отношением, расположенные в плотных массивах. Нами были сформированы структуры Si НП диаметром от 60 до 180 нм и высотой 350 нм, период в квадратной решетке составлял 0.4–1.2 мкм. На рис. 1, *b* и *c* приведены растровые электронно-микроскопические (РЭМ) изображения микромассивов нанопилларов после травления SiO<sub>2</sub> и Si соответственно.

На оптических изображениях в режиме светлого поля был явно виден структурный цвет микромассивов. Цвет Si НП изменялся в зависимости от их диаметра и периода. Затем были измерены спектры отражения сформированных микромассивов Si НП. На рис. 2 приводятся спектры отражения для микромассивов Si НП с периодом 500 и 600 нм. С уменьшением диаметра (*d*) нанопилларов происходит смещение минимумов отражения в коротковолновую область (на рисунке отмечено стрелками). Измерение спектров отражения в области длин волн < 400 нм ограничено спектром излучения используемой лампы. Однако из спектров отражения на



**Рис. 2.** Спектры отражения микро массивов Si НП с периодом 500 (а) и 600 нм (b). Объектив Mituoyo  $\times 50$ , NA 0.42. Si<sub>etch</sub> — спектр для травленной поверхности кремния, измеренный рядом с Si НП. Стрелками отмечены минимумы коэффициента отражения.

рис. 2 видно, что в коротковолновой области происходит резкое увеличение коэффициента отражения. Так как исследуемые массивы Si НП представляют собой относительно неплотную структуру, то мы проводим сравнение спектров отражения Si НП и спектра травленной поверхности кремния Si<sub>etch</sub>, измеренного вблизи микро массивов на образце. При этом коэффициент отражения от текстурированной при травлении поверхности кремния снижен по сравнению с объемным кремнием. Используя метод эллипсометрии, мы измерили эффективный показатель преломления травленной поверхности кремния, который составил 1.388, а толщина текстурированного слоя составила 90 нм. На рис. 2 видно, что при уменьшении диаметра Si НП до  $d = 100$  нм на коротковолновом крае спектральной области измерений наблюдается резкое снижение коэффициента отражения. Таким образом, при уменьшении диаметра Si НП минимумы отражения сдвигаются в коротковолновую часть

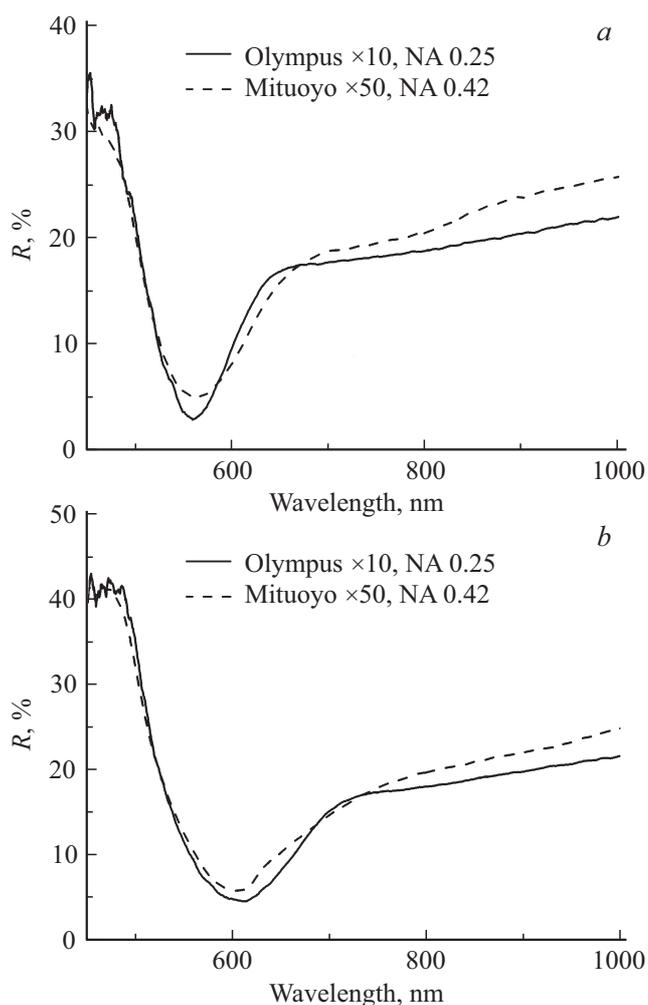
спектра, труднодоступную для измерения микроотражения в данной геометрии эксперимента. В измеренных спектрах отражения для микро массивов с периодом 800 и 1000 нм также фиксировался минимум отражения, положение которого зависело от диаметра Si НП. Однако из-за уменьшения количества Si НП, дающих вклад в отражение, происходило уменьшение эффекта резонансного отражения оптического излучения.

Хорошо известно, что сферические кремниевые наночастицы с геометрическими размерами в диапазоне 100–200 нм характеризуются сильным магнитным дипольным резонансом в видимом спектральном диапазоне (резонанс Ми) [19]. Оптические резонансы в спектрах отражения Si НП диаметром от 100 до 200 нм также сильно зависят от периода в массиве и высоты Si НП. Минимумы, которые фиксируются в экспериментальных спектрах, представленных на рис. 2, располагаются значительно левее, чем резонансы Ми, рассчитанные в [19]. Так, например, для периода 500 нм и диаметра  $d = 151$  нм, мода 1 резонанса Ми реализуется на длине волны  $\lambda \approx 694$  нм, а мода 2 реализуется на длине волны  $\lambda \approx 415$  нм, однако в эксперименте резонанс наблюдается на длине волны  $\lambda \approx 565$  нм (рис. 2, а). Из рис. 2, b видно, что резонанс наблюдается на длине волны  $\lambda \approx 603$  нм, а из расчета следует, что мода 1 резонанса Ми должна проявляться на  $\lambda \approx 787$  нм, а мода 2 — на длине волны  $\lambda \approx 447$  нм. Несоответствие расчета резонансов Ми и эксперимента в квадратных матрицах кремниевых нанопилларов отмечалось в ряде работ [15, 18, 20] и зависит от периода нанопилларов. Это несоответствие может быть вызвано интерференцией света, распространяющегося в подложке кремния [20].

Чтобы получить более узкие оптические резонансы в спектрах отражения, надо, по-видимому, формировать структуры Si НП с малой шероховатостью края. Также Si НП должны иметь строго вертикальные стенки, даже небольшая конусность структур влияет на механизм отражения света Si НП, происходит уширение минимумов в спектрах отражения. Оксидный слой нанометровой толщины на боковой поверхности Si НП также влияет на положение резонансов в спектрах отражения.

Также было исследовано влияние числовой апертуры объектива на полученные спектры отражения Si НП. На рис. 3 приводятся спектры отражения от микро массивов Si НП с периодом 500 и 600 нм, спектры измерены с помощью 2 объективов (Olympus  $\times 10$ , NA 0.25 и Mituoyo  $\times 50$ , NA 0.42). Перед оптическими измерениями маску из SiO<sub>2</sub> не удаляли, так как при снятии SiO<sub>2</sub> с поверхности нанопилларов может происходить увеличение шероховатости на краях боковых стенок нанопилларов.

При увеличении апертуры объектива коэффициент отражения в минимуме увеличивается: на рис. 3, а отражение в минимуме увеличивается на 2.2%, на рис. 3, b — на 1.2%. Кроме того, так как падающий свет включает разные угловые компоненты, наблюдается сдвиг спектрального положения минимума отражения,



**Рис. 3.** Спектры отражения микромассивов Si НП: *a* — период 500 нм, диаметр 151 нм; *b* — период 600 нм, диаметр 176 нм. Объективы Olympus  $\times 10$ , NA 0.25, и Mitutoyo  $\times 50$ , NA 0.42.

который также наблюдался в работе [11]. Это влияние следует учитывать при сравнении экспериментально измеренных спектров отражения с расчетными спектрами.

#### 4. Заключение

В работе представлена методика формирования упорядоченных массивов Si НП посредством электронно-лучевой литографии с использованием негативного электронного резиста с подслоем SiO<sub>2</sub> и проведением последующего реактивного ионного травления монокристаллического кремния. Проведено экспериментальное исследование отражательных характеристик микромассивов Si НП, пространственно организованных в квадратную решетку. Спектры отражения от микромассивов Si НП измерялись в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм в линейно поляризованном свете. Свет падал перпендикулярно подложке. Спектры отражения структур имели один характерный минимум, причем положение миниму-

ма отражения менялось с изменением диаметра Si НП. Также было исследовано влияние числовой апертуры объектива на измеренные спектры отражения Si НП.

Использование термического окисла кремния под электронным резистом при формировании микромассивов Si НП с периодом 500–600 нм позволяет уменьшить диаметр нанопилларов до 100 нм и менее, что приводит к смещению резонансного отражения света в ультрафиолетовую область спектра.

Авторы выражают благодарность Т.А. Гавриловой за помощь при проведении РЭМ-диагностики образцов. Работы по созданию образцов с микромассивами Si НП финансировались за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00143). Исследование оптических свойств Si НП выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-42-543293. Работы выполнялись с использованием оборудования ЦКП „Наноструктуры“. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 3.9787.2017/8.9).

#### Список литературы

- [1] N. Dhindsa, J. Walia, S.S. Saini. *Nanotechnology*, **27** (49), 495203 (2016).
- [2] K.T. Fountaine, W.S. Whitney, H.A. Atwater. *J. Appl. Phys.*, **116**, 153106 (2014).
- [3] X. Li, J. Li, T. Chen, B.K. Tay, J. Wang, H. Yu. *Nanoscale Res. Lett.*, **5** (11), 1721 (2010).
- [4] M. Khorasaninejad, M.A. Swillam, K. Pillai, S.S. Saini. *Optics Lett.*, **37** (20), 4194 (2012).
- [5] S.-C. Yang, K. Richter, W.-J. Fischer. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 081112 (2015).
- [6] V. Flauraud, M. Reyes, R. Paniagua-Dominguez, A.I. Kuznetsov, J. Brugger. *ACS Photonics*, **4** (8), 1913 (2017).
- [7] Y. Kanamori, T. Ozaki, K. Hane. *Optical Rev.*, **21** (5), 723 (2014).
- [8] T. Lee, J. Jang, H. Jeong, J. Rho. *Nano Convergence*, **5** (1), 1 (2018).
- [9] B. Cheong, O.N. Prudnikov, E. Cho, H.-S. Kim, J. Yu, Y.-S. Cho, H.-Y. Choi, S.T. Shin. *Appl. Phys. Lett.*, **94** (21), 213104 (2009).
- [10] Y. Shen, V. Rinnerbauer, I. Wang, V. Stelmakh, J.D. Joannopoulos, M. Soljačić. *ACS Photonics*, **2** (1), 27 (2015).
- [11] Y. Nagasaki, M. Suzuki, J. Takahara. *Nano Lett.*, **17** (12), 7500 (2017).
- [12] A.B. Evlyukhin, R.L. Eriksen, W. Cheng, J. Beermann, C. Reinhardt, A. Petrov, S. Prorok, M. Eich, B.N. Chichkov, S.I. Bozhevolnyi. *Sci. Rep.*, **4**, 4126 (2014).
- [13] A.B. Evlyukhin, S.M. Novikov, U. Zywietz, R.L. Eriksen, C. Reinhardt, S.I. Bozhevolnyi, B.N. Chichkov. *Nano Lett.*, **12**, 3749 (2012).
- [14] L.S. Golobokova, Yu.V. Nastaushev, F.N. Dultsev, D.V. Gulyaev, A.B. Talochkin, A.V. Latyshev. *IOP J. Phys.: Conf. Ser.*, **541**, 012074 (2014).
- [15] Л.С. Голобокова, Ю.В. Настаушев, Ф.Н. Дульцев, Н.В. Крыжановская, Э.И. Моисеев, А.С. Кожухов, А.В. Латышев. *ФТП*, **49** (7), 961 (2015).

- [16] L.S. Basalaeva, Yu.V. Nastaushev, F.N. Dultsev. *Materials Today: Proceedings*, **4**, 11341 (2017).
- [17] B. Hamza, A. Kadiyala, L.A. Hornak, Y. Liu, J.M. Dawson. *Microelectronic Engin.*, **91**, 70 (2012).
- [18] Л.С. Басалаева, Ю.В. Настаушев, Ф.Н. Дульцев, Н.В. Крыжановская, Э.И. Моисеев. *Опт. и спектр.*, **124** (5), 695 (2018).
- [19] A.I. Kuznetsov, A.E. Mirosnichenko, Y.H. Fu, Jing Bo Zhang, B. Luk'yanchuk. *Sci. Rep.*, **2**, 492 (2012).
- [20] F.J. Bezares, J.P. Long, O.J. Glembocki, J. Guo, R.W. Rendell, R. Kasica, L. Shirey, J.C. Owrutsky, J.D. Caldwell. *Opt. Express*, **21** (23), 27587 (2013).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Silicon nanopillars microarrays: the formation and resonance reflection of the light**

*L.S. Basalaeva<sup>1</sup>, Yu.V. Nastaushev<sup>1</sup>, F.N. Dultsev<sup>1,2</sup>,  
N.V. Kryzhanovskaya<sup>3</sup>, E.I. Moiseev<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> St. Petersburg National Research  
Academic University,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of the investigation of silicon nanopillar microarrays reflectance spectral characteristics are presented. Electron-beam lithography on the negative electron resist and reactive ion etching were used for formation of Si nanopillars. Si nanopillars were etched using the negative electron resist and 100 nm SiO<sub>2</sub> as a mask. The measured reflectance spectra exhibited minima. The reflectance minimum position depends strongly on the Si nanopillar diameter.