

Nemkonvencionális litográfia plazmonikus nanoszerkezetekkel

Vermes Anna, Szabó Zsolt

Szélessávú Hírközlés és Villamosságtan Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Egry József u. 18, H-1111 Budapest, Hungary

A jelen munkában egy újszerű plazmonikus nanoszerkezetet mutatunk be, mellyel diffrakciós határ alatti fotolitográfia valósítható meg. A javasolt szerkezet kialakítása a fotoreziszt felszínén önszerveződő nanogömb réteg segítségével történik, melyet a maszkoló gömbrétegen át fémréteg leválasztása követ. A gömbök eltávolítása után a létrejött bow-tie fémrészecske rendszer a fényt lokalizált felületi plazmon rezonancia útján fókuszálja, és a fotorezisztet exponálja. A rezisztben kialakuló intenzitáseloszlást a Maxwell-egyenletek numerikus megoldásával számoltuk, majd kioldási modellek segítségével megbecsültük a rezisztben előhívás után kialakuló profilt. A szimulációk segítségével meghatározhatók a litográfiai elrendezés optimális geometriai és anyag paraméterei, a megvilágító hullámhossz és a kioldási paraméterek a különböző periodikus mintázatok kialakításához.

Kulcsszavak—fotolitográfia, plazmonikus nanoszerkezet, metaanyag

I. BEVEZETÉS

A hagyományos optikai litográfia felbontását az exponáló elektromágneses sugárzás hullámhossza szabja meg [1]. A diffrakciós határ alatti felbontás elérésére és az elektronsugaras litográfiával készült maszk nélküli nanomegmunkálásra számos nemkonvencionális litográfiai technikát megvizsgáltak [1], [2]. Ezek közül az önszerveződő nanogömb litográfiát sikerrel demonstrálták néhány száz nanométeres rácsávolságú periodikus struktúrák létrehozására [3]. Adott hullámhosszú expozíciónál a rácsállandó a nanogömbök méretével csökken, de egyre kisebb és kisebb gömbök alkalmazásakor a fókuszáló hatás fokozatosan elvész, és a hullámhossznál jóval kisebb nanogömbökből álló réteg homogén réteggé viselkedik.

A fém nanorészecskék plazmonikus rezonanciái az előállítható minták méretének további csökkentését teszik lehetővé [4]. A plazmonikus rezonanciák igen erősen függenek a nanorészecskék méretétől és alakjától, és segítségükkel 100 nm-nél is kisebb rácsállandójú mintázatok alakíthatók ki [5]. A litográfiai elrendezés tervezése elektromágneses szimuláció útján lehetővé teszi a kialakítandó mintázat megtervezését a részecskeméret függvényében.

Az elektromágneses térszámítás fejlődésével számos különböző megoldó vált elérhetővé a Maxwell-egyenletekhez. A fém nanoszerkezetek szimulációja ezzel együtt speciális megfontolásokat tesz szükségessé. A mikrométeres és nagyobb hullámhosszak tartományán a fémek ideális vezetőként modellezhetők. Ahogy a hullámhosszat csökkentjük, és az

összemérhetővé válik a behatolási mélységgel, a fémek átlátszóvá válhatnak, és optikai tulajdonságaik leírásához diszperzív anyagmodellre van szükség, mely a szabad és a kötött elektronok mozgását egyaránt figyelembe veszi. A fém szerkezetek nagy jóságú tényezőjű rezonanciái az időtartománybeli megoldók (pl. időbeli véges differencia megoldók) esetében hosszú futási időt eredményezhetnek. További kihívást jelent az, hogy a szerkezetek kis térfogatba képesek jelentős elektromágneses energiát koncentrálni, ami a frekvenciatartománybeli megoldóknál (pl. végeselemes megoldók) igen finom háló használatát teszi szükségessé. Az elektromágneses szimulációk eredménye a fotorezisztben kialakuló térerősség eloszlás, melyet különböző kioldást modellező algoritmusok bemeneteként használva megbecsülhető a rezisztben előhívás során kialakuló mintázat.

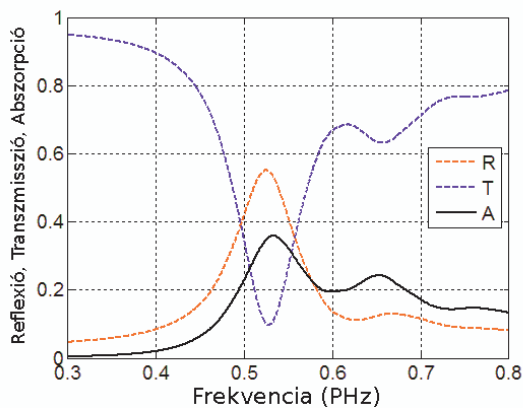
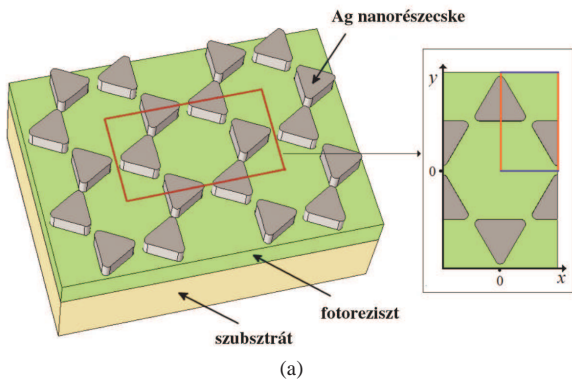
Ebben a munkában egy újszerű bow-tie fémes nanorészecske rendszer elektromágneses tervezését mutatjuk be nemkonvencionális litográfia céljára. A fotorezisztben kialakuló elektromágneses tér eloszlását számoljuk, majd kétféle kioldási modell segítségével megbecsüljük a rezisztben előhívás után kialakult profilt.

II. FÉM NANORÉSZECSCKE LITOGRAFIA ELEKTROMÁGNESES SZIMULÁCIÓJA

Kolloidkémiai eljárásokkal sokféle nanogömb készíthető, melyekből Langmuir-Blodgett technikával önszerveződő monoréteg képezhető a fotorezisztbe bevont üveg hordozó felszínén [1]. A maszkoló nanogömb monorétegen át fémet leválasztva, a gömbök közeiben bow-tie alakú nanorészecskék képződnek hatszöges rácsban. A gömbök eltávolítása után a fotorezisztet nagy felületen a bow-tie nanorészecskék rendszere fedi. A nanorészecskéket lekerekített csúcsú háromszög alapú hasábokkal modelleztük az 1.a ábra szerint. A háromszögek oldala 50 nm, vastagsága 20 nm, és a lekerekítés görbületi sugara 4 nm. A fotoreziszt vastagsága 20 nm

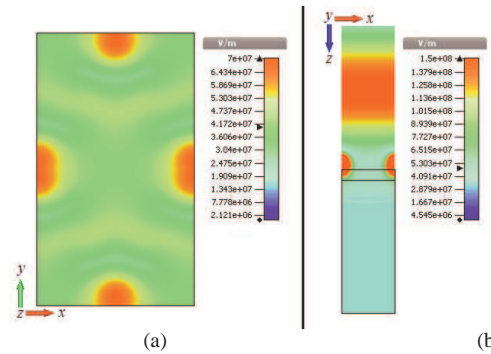
A modellezett nanostruktúra transzmisszióját és reflexióját a CST Microwave Studio időtartománybeli megoldójával számoltuk, és a frekvenciatartománybeli megoldóval ellenőriztük. A szimulációkat az 1.a ábrán látható szupercellán végeztük periodikus határfeltételek mellett. Az exponáló fény egy z -irányban haladó, lineárisan polarizált síkhullám, ahol x és y irányú polarizáció esetét vizsgáltuk. A struktúra periodicitását PEC és PMC határfeltételekkel modelleztük, és a számítási tartományt szimmetria feltételek előírásával negyedére csökkentettük. Az általunk vizsgált frekvenciákon a

diffrakciótól eltekinthetünk, és ilyenkor ezek a határfeltételek megvalósítják a periodikus határfeltételt. A z irányban a számítási tartományt hullámvezető kapuk zárják le, melyek az exponáló elektromos sugárzást a rendszerbe bocsátják, a kimenő hullámot reflexió nélkül elnyelik, és automatikusan számolják a transzmisszió és reflexió adatokat. A bow-tie nanostruktúra anyaga ezüst, a fotoreziszt anyaga PMMA, a hordozó üvegből van. Az anyagok diszperzív elektromos permittivitása a SOPRA adatbázisából származik [6]. Az abszorpció spektrum, $A = 1 - T - R$ legmagasabb csúcsa 0.532 PHz-es frekvencián található mindkét polarizáció esetén, mely plazmonikus rezonancia jelenlétére utal ezen a frekvencián (1.b ábra).



1. ábra. A nemkonvencionális plazmonikus litográfiai elrendezés: ezüst bow-tie részecskerendszer az üveghordozóra felvitt fotoreziszt réteg felszínén és a szimulációkban használt szupercella felülnézeti képe (a). A számolt transzmisszió, reflexió és abszorpció spektrum y polarizációra (b)

Az elektromos télerősség amplitúdó eloszlás a rezonanciafrekvencián, y polarizáció esetén a 2. ábrán látható a számítási tartomány két síkmetszetére. A télerősség maximumhelyei a nanorészecskék közeiben jönnek létre egy csatolt dipól plazmon módus eredményeképpen. A közökben kialakuló erősítési helyeken a fotoreziszt lokálisan exponálódik, aminek hatását az előhívásra a következőkben előhívási modellek segítségével vizsgáljuk meg.



2. ábra. Az elektromos télerősség amplitúdó 0.532 PHz-en a nemkonvencionális litográfiai elrendezés két síkmetszetén: (a) az xy síkban a fotoreziszt réteg alján, (b) az xz síkban az $y = 0$ pozícióban

III. AZ ELŐHÍVÁS SZIMULÁCIÓJA

Az expozíció során a fotoreziszt kémiai tulajdonságai megváltoznak. Pozitív reziszt esetén, mint a PMMA, a reziszt oldhatósága megfelelő előhívó folyadékban az exponált területeken megnő. A reziszt előhívásának modellezésében az első lépés az elnyelt energiasűrűségből a lokális oldódási sebesség kiszámítása. A polimerreziszt oldhatóságának megváltozásában a legjelentősebb mechanizmus a polimerláncok megszakadása, mely lokálisan csökkenti a molekulatömeget az exponált területeken. Az oldódási sebesség a molekulatömeg függvényében az alábbi módon számolható [7]:

$$R(\mathbf{r}) = \left(R_0 + \frac{\beta}{M_f^\alpha(\mathbf{r})} \right) e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

ahol R_0 , α és β egy adott előhívóra vonatkozó állandók. A lokális molekulatömeg M_f az abszorbeált energiasűrűség függvényében az alábbi kifejezéssel számolható [7]:

$$M_f(\mathbf{r}) = \frac{M_n}{1 + gW(\mathbf{r})M_n / \rho} \quad (2)$$

ahol M_n a fotoreziszt exponálás előtti átlagos molekulatömege, ρ a reziszt sűrűsége, A_0 az Avogadro-szám és g a reakció kémiai hatásfoka. A fentiek szerint számolt előhívási sebesség eloszlásból két kioldási modell segítségével szimuláltuk az előhívási profil időfejlődését.

A. Greneich-modell

Az első modell az elektronsugaras litográfiára kifejlesztett Greneich-modell módosított változata [7], [8]. A modell szerint az előhíváshoz szükséges időt a hely függvényében a következő képlet adja meg:

$$\tau(r) = \int_{r_0}^r \frac{1}{R(r)} dr \quad (3)$$

ahol r_0 a reziszt felszínén a maximális előhívási sebességű pont helye. A Greneich-modell eredeti formájában felteszi, hogy a rezisztprofil fejlődés kezdetben a rezisztfelületre merőleges irányban halad. A modellt a fotolitográfiában jellemző profilok jobb közelítése érdekében úgy módosítottuk, hogy a (3) integrált egyenes vonalra végezzük el. Ebben a

modellben elhanyagoltuk azt, hogy az előhívás több különböző úton különböző sebességgel egyszerre megy végbe, ehelyett csak a leggyorsabb terjedési úttal számolunk.

B. Sejtautomata-modell

A második előhívási modellünkben, a sejtautomata-modellben a reziszt térfogatot egyforma köbös cellákra osztjuk, melyek oldala a hosszúságú. Egy adott (i, j, k) indexű cella állapotát a t időpontban definiálja a cellában található kioldott reziszt térfogat és a teljes térfogat aránya:

$$C_{i,j,k}^t = h_{diss} / a \quad (4)$$

ahol h_{diss} az előhívófolyadék ekvivalens magassága a köbös cellában. Minden cella kezdeti állapota nulla, és amikor a reziszt teljes egészében kioldódott egy adott cellából, akkor annak a cellának az állapota a további számolásban egy. A cellák állapota a szomszédos cellákból való előhívó átfolyás miatt iterációnként változik, melyet a differenciális cella állapot tagokkal veszünk figyelembe. A dC_{adj}^{dt} , dC_{edg}^{dt} , dC_{vtx}^{dt} differenciális tagok a lap-, él- és csúcscsomszédok járulékat jelölik. Az (i, j, k) cella állapotát a t_0+dt időpontban a következők szerint számoljuk:

$$C_{i,j,k}^{t_0+dt} = C_{i,j,k}^{t_0} + dC_{adj}^{dt} + dC_{edg}^{dt} + dC_{vtx}^{dt} \quad (5)$$

Jelöljük az (i, j, k) cellában (1) szerint számolt előhívási sebességet $R_{i,j,k}$ -val! Ekkor a differenciális cella állapot tagok a következők:

$$dC_{adj}^{dt} = \frac{\gamma_{adj} R_{i,j,k} dt}{a} (C_{i+1,j,k}^{t_0} + C_{i-1,j,k}^{t_0} + C_{i,j+1,k}^{t_0} + C_{i,j-1,k}^{t_0} + B_{i,j,k+1}^{t_0} + B_{i,j,k-1}^{t_0}),$$

$$dC_{edg}^{dt} = \frac{2\gamma_{edg} R_{i,j,k}^2 t_0 dt}{a^2} (C_{i+1,j+1,k}^{t_0} + C_{i-1,j+1,k}^{t_0} + C_{i+1,j-1,k}^{t_0} + C_{i-1,j-1,k}^{t_0} + B_{i+1,j,k+1}^{t_0} + B_{i-1,j,k+1}^{t_0} + B_{i+1,j,k-1}^{t_0} + B_{i-1,j,k-1}^{t_0} + B_{i,j+1,k+1}^{t_0} + B_{i,j+1,k-1}^{t_0} + B_{i,j-1,k+1}^{t_0} + B_{i,j-1,k-1}^{t_0}),$$

$$dC_{vtx}^{dt} = \frac{3\sqrt{3}\gamma_{vtx} R_{i,j,k}^3 t_0^2 dt}{8a^3} (B_{i+1,j+1,k+1}^{t_0} + B_{i-1,j+1,k+1}^{t_0} + B_{i+1,j-1,k+1}^{t_0} + B_{i-1,j-1,k+1}^{t_0} + B_{i+1,j+1,k-1}^{t_0} + B_{i-1,j+1,k-1}^{t_0} + B_{i+1,j-1,k-1}^{t_0} + B_{i-1,j-1,k-1}^{t_0}), \quad (6)$$

ahol a $B_{I,J,K}^{t_0}$ kétértékű függvény definíciója:

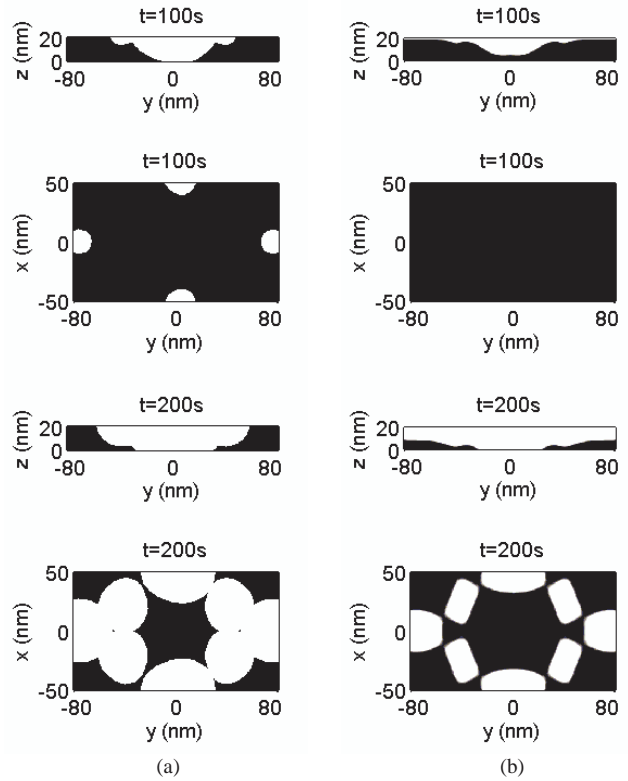
$$B_{I,J,K}^{t_0} = \begin{cases} 1 & \text{,when } C_{I,J,K}^{t_0} = 1, \\ 0 & \text{,otherwise.} \end{cases} \quad (7)$$

A kétértékű függvényt az algoritmus a $K = k - 1$ és $K = k + 1$ cellopozíciókban hívja meg, ami azt a modellfeltevést fejezi ki, hogy a cellákba alulról és felülről

nincs előhívó átfolyás addig, amíg ezek a cellák nem teljes egészében kioldottak

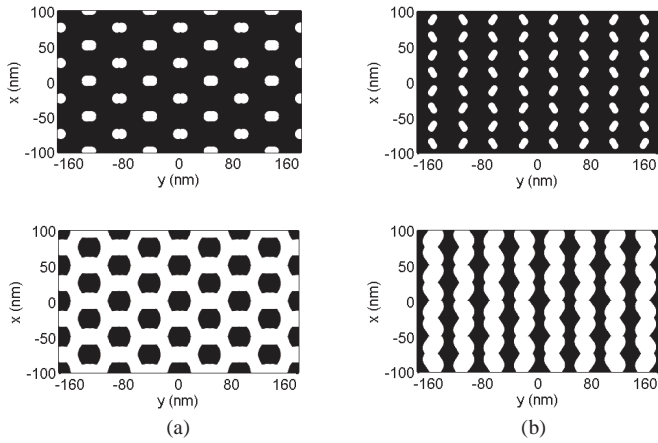
A kioldási modellek segítségével megbecsültük a 2. ábra szerint exponált reziszt előhívási profilját. Az előhívási sebesség számolásához használt paraméterek mindkét modellre: $R_0 = 4.326 \times 10^{19}$ Å/min, $\beta = 1.617 \times 10^{26}$, $\alpha = 1.5$, $E_\alpha = 1.04$ és $M_n = 10^5$ atomi tömegegység. A sejtautomata model paraméterei: $\gamma_{adj} = 10^{-4}$, $\gamma_{edg} = 0$ és $\gamma_{vtx} = 4 \times 10^{-6}$.

A számolt előhívási profilok két időpillanatban a 3.a és 3.b ábrán láthatóak y polarizációjú expozíció esetén. Az yz síkú metszetek az $x=0$ síkbeli állapotot, az xy síkú metszetek pedig a reziszt alját mutatják. Az előhívás kontrasztját a rezisztprofil meredeksége szabja meg. E fontos paraméter tekintetében a Greeneich-modellen alapuló szimulációnk nem ad megbízható eredményt az említett elhanyagolások miatt, de a mintázat jellegére validációként szolgál. A sejtautomata modellel számolt profil meredeksége sokkal kisebb, de ebben az esetben is lehet találni olyan előhívási időt (pl. 200 s), mellyel a mintázat kinyerhető.



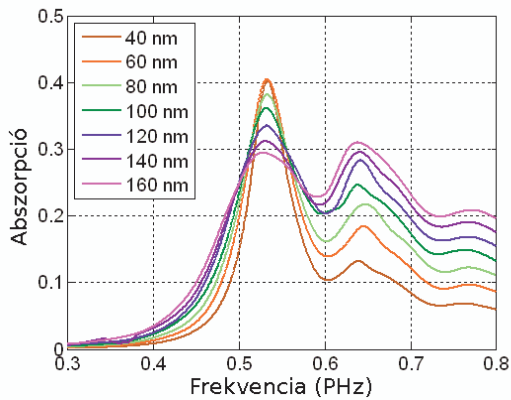
3. ábra. A bow-tie nanorészecske rendszerrel exponált fotoreziszt előhívási profilja két síkmetszetben. A 100 és 200 s-ig tartó előhívás utáni profil a Greeneich-moddellel (a) és a sejtautomata modellel (b).

Az exponáló elektromágneses sugárzás polarizációjától függően kétféle rácsgéometriájú mintázatot állíthatunk elő. Y polarizáció esetén hatszögrácsú, x polarizációnál négyzetes rácús a kialakuló mintázat. Az előhívási idő változtatásával a rácspontokban található bázis változtatható (4. ábra).



4. ábra. A bow-tie nanorészecske rendszerrel exponált fotoreziszt előhívási profilja az xy síkban a reziszt alján két előhívási időnél y polarizáció (a) és x polarizáció esetén (b).

A mintázat rácsállandójának változtatásához a nanorészecskék méretét változtathatjuk. Az 5. ábrán az elrendezés arányait állandónak tartva különböző méretű nanorészecskék mellett kapott abszorpció spektrum látható. Ekkor a rezonanciafrekvencia azonos marad, de az abszorpciós csúcs kisebb lesz, ahogy a plazmonikus rezonanciák mérettartományát elhagyjuk.



5. ábra. Az abszorpció spektrum a háromszög alapú nanorészecskék különböző oldalhosszúságainál. A nanorészecskék méretének növelésével az abszorpciós csúcs magassága csökken, a szóródás válik a domináns kölcsönhatássá.

IV. KÖVETKEZTETÉS

Bemutattuk egy nemkonvencionális fotolitográfia elektromágneses és előhívás szimulációját. A javasolt fémes bow-tie struktúra plazmonikus rezonanciát mutat, ami a nanorészecskék közeiben nagy elektromágneses tér erősítést eredményez. Így a reziszt réteg exponálható, és az előhívás után négy- illetve hatszög rácsban elhelyezkedő lyukakkal mintázott rezisztet kapunk, ahol a néhány száz tíz nanométeres rácsállandó is elérhető. A szimulációk segítségével meghatározható a nanorészecskék mérete, a reziszt vastagsága, az optimális megvilágító hullámhossz és az előhívás körülményei a kívánt mintázat elérése érdekében.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezt a munkát a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja és az EUREKA MetaFer projekt támogatásával jött létre.

HIVATKOZÁSOK

- [1] D. L. Schodek, P. Ferreira and M. F. Ashby, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*, Butterworth-Heinemann, 2009.
- [2] Wei, A. Katsnelson, O. G. Memis, H. Mohseni, "A deep sub-wavelength process for the formation of highly uniform arrays of nanoholes and nanopillars", *Nanotechnology*, Vol. 18, No 48, pp. 1-4, 2006.
- [3] W. Y. Fu and H. W. Choi, "Nanosphere Lithography for Nitride Semiconductors", in *Lithography*, Michael Wang, Croatia: Intech, 2010, pp. 615-628.
- [4] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2007.
- [5] V. M. Murukeshan, K. V. Sreekanth and J. K. Chua, "Metal Particle-Surface System for Plasmonic Lithography", in *Lithography*, Michael Wang, Croatia: Intech, 2010, pp. 598-614.
- [6] <http://www.spectra.com/sopra.html>, last visited: 27 December 2013.
- [7] Greeneich J. S., "Time evolution of developed contours in polymethyl methacrylate electron resist", *Journal of Applied Physics*, 45, No. 12, pp. 5264-5268, 1974.
- [8] M. Stepanova, T. Fito, Zs. Szabó, K. Alti, A.P. Adeyenuw, K. Koshelev, M. Aktary and S.K. Dew, "Simulation of electron beam lithography of nanostructures", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 28, pp. C6C48- C6C57, 2010.