Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 9, с. 614 – 617 © 2014 г. 10 мая

Изготовление субмикронных структур методом трехмерной лазерной литографии

И. И. Шишкин[+], М. В. Рыбин[+*1)], К. Б. Самусев[+*], М. Ф. Лимонов[+*], Р. В. Киян[×], Б. Н. Чичков[×], Ю. С. Кившарь[+∘], П. А. Белов[+]*

[+] *С.-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 С.-Петербург, Россия*

[*] *Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

[×] *Laser Zentrum Hannover e.V., D-30419 Hannover, Germany*

[∘] *Nonlinear Physics Center, Australian National University, ACT 0200 Canberra, Australia*

Поступила в редакцию 1 апреля 2014 г.

В работе продемонстрированы уникальные возможности метода трехмерной лазерной литографии на примере создания демонстрационного микрообъекта сложной формы и фотонных кристаллов типа “поленница” для инфракрасного диапазона электромагнитного спектра. Произведен расчет фотонных дисперсионных ветвей структуры типа “поленница” в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости и фактора заполнения.

DOI: 10.7868/S0370274X14090094

Создание трехмерных микро- и нанообъектов произвольной формы и формирование пространственно-упорядоченных массивов, состоящих из таких частиц, является сложной технологической задачей, которая может быть решена лишь на основе современных высокотехнологических методик. Одним из таких немногочисленных методов является трехмерная (3D) лазерная литография [1–3], которая совмещает в себе математическое описание формы объекта и оригинальное воплощение компьютерной модели в реальной структуре. Этот метод, впервые реализованный в 1991 г. [4], появился благодаря использованию принципов работы конфокального лазерного микроскопа и концепции оптической памяти [5], которую предполагалось реализовать на основе двухфотонного поглощения [6]. Нелинейный эффект двухфотонного поглощения приводит к полимеризации фоторефрактивного материала при освещении мощным импульсным лазером. Компьютерное управление сканированием фокуса луча лазера по объему фоторезиста в соответствии с заданной моделью позволяет воспроизвести объект с высоким разрешением, которое из-за порогового характера полимеризации по отношению к дозе накопленного лазерного излучения превосходит дифракционный предел [7]. Этот эффект связан с тем, что интенсивность излучения в лазерном пучке распределена по объему каустики неравномерно. Разрешение определяется размером области в перетяжке сфокусированного лазерного луча, где достигается пороговое значение дозы излучения, необходимой для полимеризации фоторезиста. Чем меньше превышение максимального значения дозы над пороговым, тем меньше размер области внутри каустики, в которой происходит полимеризация, и, соответственно, тем выше разрешение получаемых структур.

Целью данной работы являлось изготовление трехмерных структур с субмикронным разрешением с помощью метода двухфотонной литографии. В качестве фоторезиста мы использовали гибридный материал на основе пропоксида циркония с фотоинициатором Irgacure 369 (Ciba Specialty Chemicals Inc., США). Этот фоторезист обладает низкой усадкой при полимеризации, что обеспечивает высокое соответствие получаемой структуры ее компьютерной модели [3]. Источником света служил лазер TiF-100F (Авеста-Проект, Россия) с центральной длиной волны 780 нм, длительностью импульсов 50 фс и частотой повторения импульсов 80 МГц. Изготовление образцов осуществлялось путем сканирования объема фоторезиста лазерным пучком, сфокусированным объективом с числовой апертурой NA = 1.4. Перемещение образца в базисной плоскости (xy) относительно лазерного пучка производилось с помощью двух взаимно ортогональных моторизованных

1) e-mail: m.rybin@mail.ioffe.ru

линейных трансляторов с пневмоподвесом (Aerotech inc., USA). Сканирование в вертикальной плоскости было реализовано путем установки объектива, фокусирующего лазерное излучение на фоторезист, на аналогичном однокоординатном трансляторе, который перемещался вдоль вертикальной оси z. Трансляторы управлялись с помощью программного обеспечения, разработанного в Laser Zentrum Hannover.

В лазерной литографии используются два алгоритма программирования формы изготавливаемого объекта. Первый алгоритм состоит в построении послойных (в плоскости (xy)) сечений трехмерной модели объекта в формате STL (stereolithography) с постоянным или варьируемым шагом по координате z [1, 8]. Такой способ оптимально подходит для создания структур сложной формы (например, трехмерной микромодели кораблика-флюгера, установленного на шпиле Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, рис. 1a). Отметим, что в данном эксперименте разрешение литографа, которое можно оценить по толщине "каната" парусника, составляет ~ 300 нм.

Второй алгоритм программирования формы образца идеально подходит для периодических структур, таких, например, как фотонные кристаллы [9, 10]. В этом случае структура задается векторами трансляции, вдоль которых перемещается фокус лазерного луча. Соответствующие примеры представлены на рис. 1b, c и 2. В частности, на рис. 1b и c приведено изображение фотонной структуры инвертированного яблоновита, которая ранее была изготовлена нами с использованием послойного алгоритма [11]. Помимо улучшения формы образующих элементов, которая на рис. 1b и c близка к идеальной цилиндрической, было отмечено существенное (более чем на порядок) сокращение времени изготовления кристалла. Последнее является очень важным моментом при изготовлении фотонных структур большого размера, пригодных для оптических измерений и различных приложений.

На рис. 2 представлены фотонные структуры типа "поленница", изготовленные с различными параметрами структурирования. Такая структура образована "стержнями" с прямоугольным сечением и обладает трансляционной симметрией объемноцентрированной тертрагональной решетки (с постоянными решетки a и c). Для того чтобы задать элементарную ячейку "поленницы", первый стержень располагается вдоль декартовой оси x. При этом центр стержня смещен в точку $(0, 0, -c/8)$. Следующий стержень располагается вдоль оси y с центром в точке $(0, 0, c/8)$. В такой ячейке ось z является инверсионной осью четвертого порядка. Кроме того,

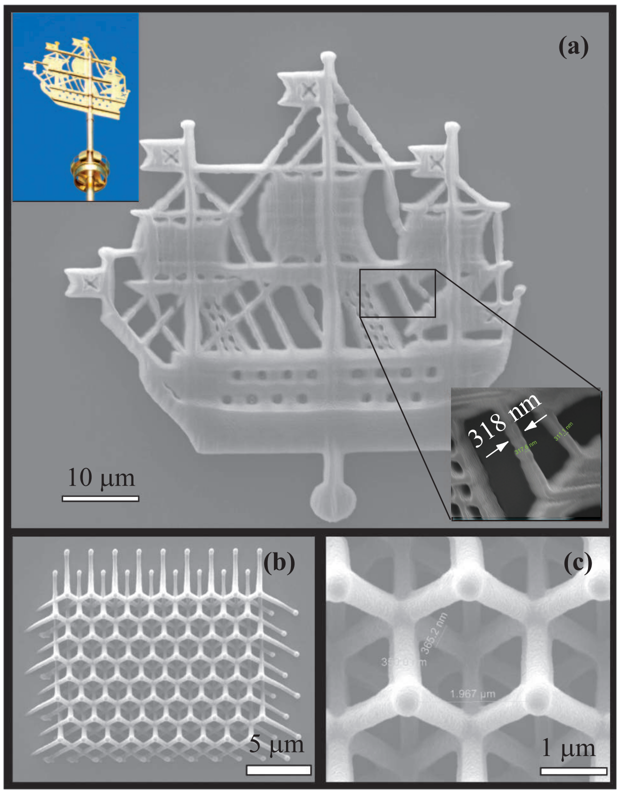

Рис. 1. (a) – Трехмерная микрокопия кораблика-флюгера, установленного на шпиле Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, синтезированная методом лазерной литографии. На вставке – фотография кораблика, размер которого составляет ~ 2 м в длину и ~ 1.5 м в высоту. (b) – Структура инвертированного яблоновита, полученная методом 3D лазерной литографии. (c) – Увеличенный фрагмент структуры, представленной на панели b. Изображения структур получены методом сканирующей электронной микроскопии

структура обладает зеркальной симметрией относительно плоскостей (zx) и (zy), а также осью второго порядка для диагонального направления. В результате ячейка обладает симметрией D_{2d}, а "поленница" соответствует пространственной группе $I_{\bar{4}m2}$. Зона Бриллюэна для "поленницы" и ее неприводимая часть представлены на рис. 3. Под фактором заполнения мы будет подразумевать объемную долю пространства, занимаемую стержнями. Фактор заполнения можно характеризовать отношением w/a, где w – ширина стержня. Отметим, что структура "поленница" с прямоугольными стержнями одновременно является и инвертированной структурой с "воздушными стержнями" толщиной $1 - w$, которые находятся в окружающем материале с диэлектрической проницаемостью ε.

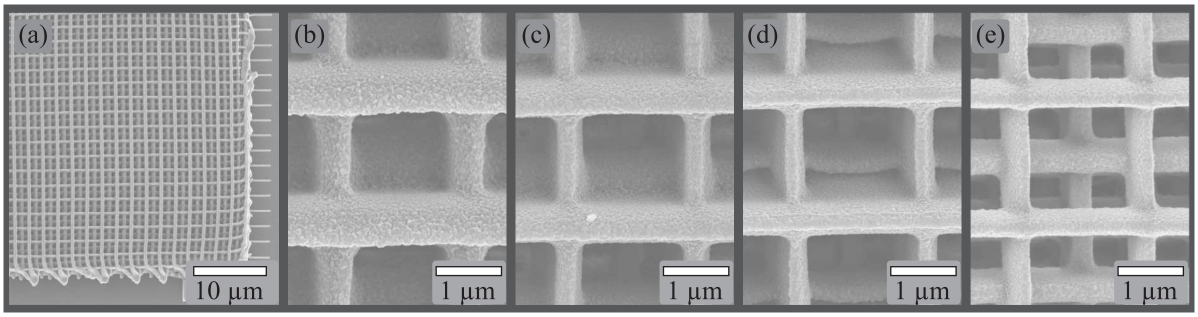

Рис. 2. Фотонные структуры типа "поленница" с постоянными решетки $a = 2$ мкм и $c = 2.8$ мкм и различными факторами заполнения, изготовленные методом 3D лазерной литографии

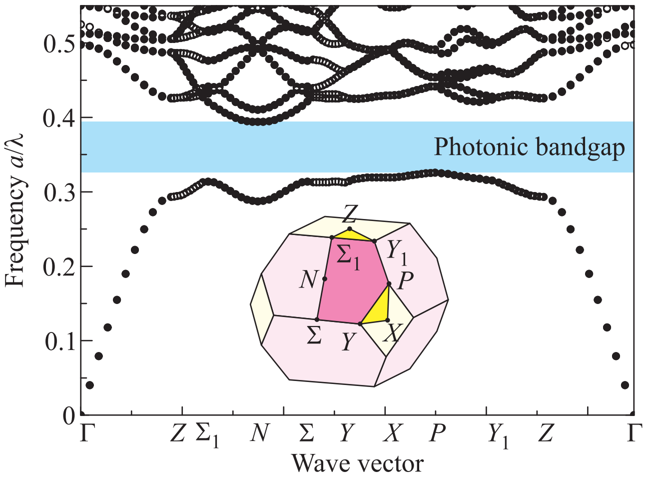

Рис. 3. Низкочастотная область фотонной зонной структуры кристалла типа "поленница". Вычисления выполнены для прямоугольных стержней шириной $w = 0.28a$ (где a – постоянная решетки) с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 13$ в воздушном окружении. Волновые векторы приведены для неприводимой области зоны Бриллюэна. Фотонная запрещенная зона выделена цветом. На вставке – зона Бриллюэна объемноцентрированной тетрагональной решетки. Неприводимая область зоны Бриллюэна для структуры типа "поленница" – $ZY_1PXY\Sigma\Sigma_1$

Для изучения фотонных свойств структур типа "поленница" в зависимости от контраста диэлектрической проницаемости и фактора заполнения мы провели расчет фотонной зонной структуры с помощью векторного метода плоских волн. При вычислении фотонной зонной структуры, т.е. дисперсии собственных частот электромагнитного поля в зависимости от волнового вектора, мы использовали реализацию метода плоских волн, описанную в работах [12, 11]. Задача на собственные числа решалась с учетом 27000 ($30 \times 30 \times 30$) плоских волн. Для вычисления эффективного тензора диэлектрической проницаемости примитивная ячейка разбивалась на 150^3 элементов (с помощью сетки $150 \times 150 \times 150$).

При вычислениях мы рассматривали "поленницу", состоящую из стержней прямоугольной формы шириной w и высотой $c/4$. В случае $c = \sqrt{2}a$ объемноцентрированная тертрагональная решетка обладает симметрией гранецентрированной кубической решетки, зона Бриллюэна которой наиболее близка к сфере. Следует иметь в виду, что в такой структуре с пониженной симметрией ячейки D_{2d} нужно отличать неэквивалентные направления $\Gamma \to X$ и $\Gamma \to Z$. Для определения фотонной запрещенной зоны, т.е. области частот, в которой собственные состояния электромагнитного поля вне зависимости от волнового вектора отсутствуют, достаточно выполнить расчет собственных состояний для векторов на границах неприводимой области зоны Бриллюэна. На рис. 3 представлены результаты вычисления фотонной зонной структуры для поленницы, состоящей из стержней с параметрами $w = 0.28a$, $\varepsilon = 13$. Видно, что в области частот 0.32–0.39 собственные состояния полностью отсутствуют, что свидетельствует о наличии полной фотонной запрещенной зоны. Высокочастотный край запрещенной зоны определяется самым коротким волновым вектором на поверхности зоны Бриллюэна – точкой N. Что касается низкочастотной границы, то наибольшее значение принимают три волновых вектора на поверхности зоны Бриллюэна (в точках Y, Y_1 и P), неэквивалентность которых определяет симметрия ячейки D_{2d}. В рассматриваемой структуре низкочастотная область задается точкой P.

Дополнительно был проведен анализ зависимости ширины фотонной запрещенной зоны от основных параметров структуры. Во-первых, была рассчитана ее зависимость от фактора заполнения w/a (рис. 4a). Видно, что при малых значениях ε наибольшая величина запрещенной зоны достигается при $w/a \approx 0.35$.

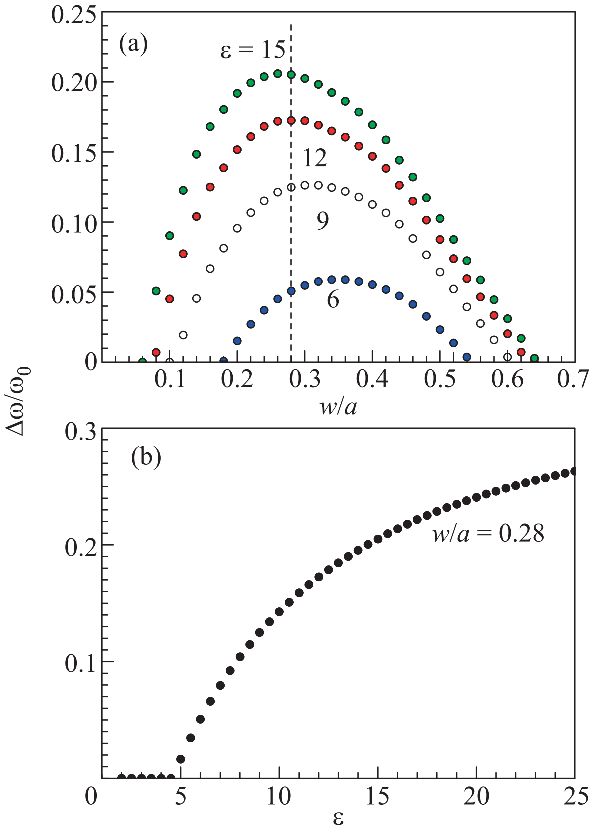

Рис. 4. (a) – Зависимость ширины запрещенной зоны от фактора заполнения w/a для разных значений диэлектрической проницаемости стержней ε. (b) – Зависимость ширины запрещенной зоны от диэлектрической проницаемости при $w/a = 0.28$

При увеличении ε наибольшая ширина запрещенной зоны соответствует более тонким стержням. Кроме того, была рассчитана зависимость ширины запрещенной зоны от диэлектрической проницаемости стержня ε при фиксированном значении w (рис. 4b). Видно, что фотонная запрещенная зона возникает в структуре "поленница", состоящей из стержней с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \approx 5$. Найденная зависимость для ширины запрещенной зоны (рис. 4b) близка к аналогичной зависимости для яблоновита [11], незначительно превышая последнюю при больших значениях диэлектрической проницаемости.

Таким образом, в данной работе мы продемонстрировали широкие возможности метода 3D лазерной литографии по созданию структур произвольной формы с субмикронным разрешением. Была синтезирована демонстрационная фигура – копия кораблика-флюгера, установленного на шпиле Адмиралтейства в Санкт-Петербурге, у которой минимальный размер элемента составляет ~ 300 нм. Кроме того, были синтезированы фотонные кристаллы со структурой инвертированного яблоновита, а также со структурой "поленница" с переменным фактором заполнения. Теоретически определены фотонные свойства таких кристаллов.

Авторы благодарят А.В. Баранова за помощь в характеризации образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Работа выполнена при поддержке правительства Российской Федерации (грант # 074-U01) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 13-02-00186).

1. S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, Nature **412**, 697 (2001).
2. A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis, ACS Nano **2**, 2257 (2008).
3. M. Farsari and B. N. Chichkov, Nat. Photon. **3**, 450 (2009).
4. J. H. Strickler and W. W. Webb. in *Rochester, CAN-AM*, International Society for Optics and Photonics (1991), p. 107.
5. D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, Science **245**, 843 (1989).
6. M. Göppert-Mayer, Ann. Phys. **401**, 273 (1931).
7. S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, Opt. Lett. **22**, 132 (1997).
8. S. H. Park, S. H. Lee, D.-Y. Yang, H. J. Kong, and K.-S. Lee, Appl. Phys. Lett. **87**, 154108 (2005).
9. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd ed., Princeton Univ. Press (2008), p. 304.
10. *Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder*, ed. by M. F. Limonov and R. M. De La Rue, CRC Press, Taylor & Francis Group (2012), p. 566.
11. И. И. Шишкин, К. Б. Самусев, М. В. Рыбин, М. Ф. Лимонов, Ю. С. Кившарь, А. Гайдукевийчуте, Р. В. Киян, Б. Н. Чичков, Письма в ЖЭТФ **95**, 518 (2012).
12. А. В. Мороз, М. Ф. Лимонов, М. В. Рыбин, К. Б. Самусев, ФТТ **53**, 1045 (2011).