

Н. Н. АРЕФЬЕВА, И. Ю. ДЕНИСЮК

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОИМПРИНТ-ЛИТОГРАФИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ФОТОНИКИ

Исследованы способы получения полимерных микрооптических элементов с помощью контактного копирования с использованием гибкого штампа. Экспериментально оценено влияние усадок ультрафиолетовой отверждаемой композиции на точность копии. На примере копирования дифракционной решетки 1800 лин/мм экспериментально подтверждена возможность копирования наноразмерных структур на существующем оборудовании.

Ключевые слова: наноимпринт, контактная литография, наноструктуры, фотополимер, силоксан.

Введение. Метод оптической проекционной ультрафиолетовой литографии успешно используется при получении микросхем и микропроцессоров. Возможности метода ограничены дифракционным пределом разрешения проекционных оптических систем. Разрешение, полученное фирмой Intel, составляет 45 нм и достигается применением иммерсионной литографии на длине волны 193 нм с использованием объективов с апертурой, близкой к 18°.

В связи с этим для достижения нанометрового разрешения более простыми методами на первый план выходят контактные методы литографии, обеспечивающие в перспективе возможность получения элементов размером вплоть до 1—1,5 нм [1]. Используемый в настоящей работе метод наноимпринта основан на двукратном копировании оригинала с получением промежуточной „зеркальной“ копии на гибком штампе и второй копии — на УФ-акрилате [2]. На настоящее время наноимпринт является наиболее высокоразрешающим методом литографии, он позволяет получать структуры размером до 10 нм, причем в одном процессе можно изготовить структуры размером от десяти нанометров до сотен микрометров, имеющих вертикальные поверхности и достаточно большую относительную высоту [1]. Фактически это „прорыв“ в нанолитографии благодаря простоте реализации метода и его возможностей по тиражированию наноразмерных структур.

В качестве мастер-штампа (оригинала) для копирования была использована дифракционная решетка — эшелета (изготовленная в ГОИ им. С. И. Вавилова), имеющая частоту до 1800 лин/мм. При этом две перекрещивающиеся решетки имитировали наноразмерные квадратные элементы 300×300 нм, т.е. дифракционная решетка служила только объектом для исследования возможностей метода наноимпринта (копирование не являлось целью настоящей работы).

Материалы и условия эксперимента. Для изготовления гибкого штампа „Силастик Т-4“ фирмы „Пента“ (Санкт-Петербург) использовался материал силоксан. Фотополимеризующаяся мономерная композиция представляла собой смесь из трех мономеров фирмы Aldrich:

Aldrich № 40,833-6 (PEA), № 552348 (CEA); № 41,116-7 (2-Bis), инициатором фотополимеризации служил Aldrich № 19,011-8 в концентрации 0,1 вес. %.

Реализация метода начинается с изготовления гибкого штампа с имеющегося оригинала, выполненного на металле или фоторезисте. В качестве полимера для изготовления штампа использовался „Силастик Т-4“, представляющий собой вязкую текучую прозрачную композицию на основе силиконового каучука, способную переходить в резиноподобное состояние после смешивания с отвердителем. Отверждение происходит при комнатной температуре в течение 24 ч. Оригинал копируемой структуры заливается силоксаном. Как показали проведенные ранее эксперименты, для передачи наноструктур требуется обезгаживание силасстика, залитого на матрицу. В отсутствие обезгаживания в силасстике остаются микропузыри воздуха, в результате мелкие канавки и острые углы нанометрового размера не прорабатываются. После вакуумирования штамп вулканизируется на воздухе в течение 18—24 ч при комнатной температуре, затем отделяется от образца. Отделение происходит достаточно просто, поскольку силастик не имеет адгезии к подложкам, он гибок и прочен.

УФ полимеризуемые композиции. УФ полимеризуемая (УФ отверждаемая) композиция была подобрана исходя из требуемых физико-химических свойств:

- 1) СЕА (карбоксиэтиловый акрилат) обеспечивает адгезию к стеклу за счет химических связей его кислотных групп с ОН-группами на поверхности стекла;
- 2) 2-Bis (бисфенола глицеролат) обеспечивает поперечную сшивку полимера;
- 3) жидкий компонент РЕА (этиленгликольфениловый акрилат) введен для низкой вязкости неполимеризованного состава;
- 4) диметоксифенилацетофенон использован в качестве инициатора.

Преимуществами УФ полимеризуемых мономерных композиций являются: быстрое отверждение, обеспечивающее высокую производительность, отсутствие растворителей и выделяющихся летучих органических соединений [3].

Известно, что УФ отверждаемые акрилаты ингибируются кислородом воздуха и на воздухе реакции полимеризации не проходит [4]. Поэтому вакуумирование позволяет процессу фотополимеризации начаться.

Штамп из силасстика оптически прозрачен на длине волны более 280 нм, поэтому полимеризация УФ-излучением выполняется при экспонировании через гибкий штамп. Реакцию полимеризации обеспечивает фотоинициатор, входящий в состав акриловой композиции, который активизируется под действием энергии фотонов и, расщепляясь, вступает в химическую реакцию с олигомерами и мономерами, сшивая их в длинные трехмерные цепочки.

Метод наноимпринта. Рассмотрим схему реализации метода наноимпринта на примере копирования дифракционной решетки.

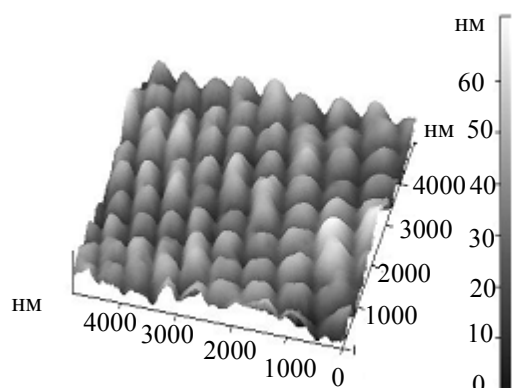
1. Жидкий силастик с введенным инициатором наносится на копируемый образец. Далее штамп полимеризуется и отделяется от образца.
2. Жидкий УФ отверждаемый полимер наносится на подложку и прижимается штампом, акрилат растекается, заполняя мельчайшие структуры поверхности в штампе.
3. Воздействуя на структуру УФ-излучением через штамп, проводят фотополимеризацию акрилата.
4. После фотополимеризации акрилат становится твердым и сохраняет форму, штамп легко отделяется от копии и готов к повторному использованию.

Для экспериментальной реализации метода была разработана установка, обеспечивающая откачку до форвакуума и проведение процесса в среде аргона, что позволяет выполнить все необходимые условия для реализации процесса наноимпринта [5, 6].

С использованием данного метода было выполнено копирование полимерной решетки микропризм и эшелеты с частотой нарезки 1800 лин/мм.

Подробнее рассмотрим процесс копирования эшелеты 1800 лин/мм, представляющей собой две решетки, пересекающиеся под углом 90° с частотой 1800 лин/мм. Следовательно, структура состоит из элементов размером 300×300 нм.

Поверхность шаблона предварительно очищается, далее на оригинал наносится силстик и изготавливается штамп. Под микроскопом видно, что силосан полностью затекает во



все мелкие элементы оригинала, и форма получаемого штампа передается с хорошей точностью, что подтверждается полученными копиями дифракционной решетки.

На рисунке приведено изображение поверхности копии, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. При анализе данного изображения необходимо учитывать как возможные неточности атомно-силового микроскопа при сканировании неровной поверхности, так и то, что при изготовлении эшелет с высокой частотой происходит „заваливание“ зубьев за счет выдавливания материала. Фотография показывает, что копия является эшелетой с ориентированным зубом, так же как и оригинал. Следовательно, данный метод пригоден для копирования нанометровых структур.

Также с помощью вышеописанной технологии были получены копии решеток микропризм (IDF II 20, BEF II 90/24, TRAF II) с различными параметрами пленок (фирма 3М, США). В качестве оригинала использовались тонкопленочные структуры на основе акриловой композиции. В качестве подложки для копии использовался лавсан, а сама копия получена на основе акриловой композиции, описанной выше. Каждая из пленок отклоняет свет на определенный угол, таким образом, измерив и сравнив углы отклонения, можно оценить данную технологию.

Результаты измерений углов отклонений приведены в таблице.

Образец	TRAF II		BEF II 90/24		IDF II 20	
	$\text{tg}\alpha$	α	$\text{tg}\alpha$	α	$\text{tg}\alpha$	α
Оригинал	$121/150=0,807$	$38^\circ 54'$	$80/150=0,533$	$28^\circ 6'$	$52/150=0,347$	$19^\circ 6'$
Копия	$116/150=0,773$	$37^\circ 42'$	$78/150=0,52$	$27^\circ 30'$	$50/150=0,333$	$18^\circ 24'$

Погрешность при копировании ($36'$ — $1^\circ 12'$), вероятно, вызвана усадкой полимера. Действительно, УФ отверждаемые композиции позволяют гибко варьировать их свойства путем простой комбинации акриловых мономеров в необходимом соотношении. Это, несомненно, является их огромным преимуществом, позволяющим как плавно изменять показатель преломления в широких пределах (1,5—1,62), так и задавать необходимые реологические и механические свойства композиции. С другой стороны, изменение соотношения компонентов приводит к изменению таких параметров, как усадка при УФ-отверждении, что необходимо учитывать при разработке технологии создания оптических элементов на основе этих новых материалов [3].

Таким образом, необходимо проведение дальнейших экспериментов для определения соотношения компонентов акриловой композиции с целью уменьшения усадки, а следовательно и погрешности метода.

Выводы. С использованием метода наноимпринта было выполнено копирование решеток микропризм и дифракционной решетки (эшелеты) с частотой нарезки 1800 лин/мм. Копирование эшелеты 1800 лин/мм подтверждает возможность использования метода для нанометровых структур. По измерению углов отклонения решеток микропризм оценено влияние усадок УФ отверждаемой композиции на качество копии. Таким образом, экспериментальная реализация метода показала его пригодность для формирования микро- и нано-

элементов фотоники с высокой точностью при возможности их массового тиражирования. Можно отметить, что для большинства задач по созданию наноструктур наноимпринт является технологией, обеспечивающей высокое качество и гибкую адаптацию к процессу при малых вложениях и простоте реализации.

Работа выполнена при поддержке гранта Рособразования РПН 2.1.1.3937.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Resnicka D. J., Sreenivasan S. V.* Step and flash imprint lithography // *Materials Today*. 2005. February. P. 34—42.
2. *Otto M., Bender M.* Reproducibility and homogeneity in step and repeat UV-nanoimprint lithography // *Microelectronic Engineering*. 2004. N 73—74. P. 152—156
3. *Смирнова Т. В., Бурункова Ю. Э., Денисюк И. Ю.* Измерение усадок УФ-отверждаемых композиций на основе акрилатов и диакрилатов // *Оптич. журн.* 2006. № 5. С. 57—61.
4. *Andrejewska E.* Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // *Progress in polymer science*. 2001. N 26. P. 605—665.
5. *Gates D.* Nanofabrication with molds and stamps // *Materials Today*. 2005. February. P. 44—49.
6. *Sotomayor Torres C.M., Zankovych S.* Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach // *Materials Science and Engineering*. 2003. N 23. P. 23—31.

Сведения об авторах

- Наталья Николаевна Арефьева** — Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем; младший науч. сотрудник; E-mail: natali-arefeva@mail.ru
- Игорь Юрьевич Денисюк** — д-р физ.-мат. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптики квантово-размерных систем; зав. кафедрой; E-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru

Рекомендована кафедрой
оптики квантово-размерных систем

Поступила в редакцию
25.12.09 г.