

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ АКАДЕМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Ж.И. АЛФЁРОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

На правах рукописи



ДВОРЕЦКАЯ Лилия Николаевна

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МИКРОСФЕРНОЙ ФОТОЛИТОГРАФИИ НА ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ ДЛЯ
СЕЛЕКТИВНОЙ ЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Специальность:

1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. И.С. Мухин

Санкт-Петербург

2022

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Текстурирование поверхности ростовых подложек для селективной эпитаксии полупроводниковых структур.....	11
1.1. Эпитаксиальный синтез полупроводниковых наноструктур.....	11
1.2. Методы создания текстурированных слоёв.....	18
Глава 2. Теоретическое и экспериментальное исследование процесса фотолитографии по микросферическим линзам на подложках кремния.....	34
2.1. Аналитический расчёт взаимодействия плоской волны со сферической частицей в вакууме.....	35
2.2. Численное моделирование взаимодействия плоской волны с гексагонально упакованным массивом сферических частиц.....	42
2.2.1. Алгоритм для проведения численного моделирования в условиях нелинейного поглощения фотоактивной среды.....	43
2.2.2. Проведение численного моделирования в условиях предложенного алгоритма.....	50
Глава 3. Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии.....	56
3.1. Исследование и оптимизация процесса нанесения микросферических линз на поверхность фоторезиста.....	57
3.2. Микросферная фотолитография с источником УФ излучения.....	59
3.3. Микросферная фотолитография с источником ГУФ излучения.....	65
Глава 4. Создание ростовой маски для селективного синтеза наноструктур материалов III-V группы.....	72
4.1 Подготовка кремниевых ростовых пластин для селективной эпитаксии упорядоченных массивов нанокристаллов.....	73
4.2. Эпитаксия нанокристаллов на Si/SiO _x	75
4.2.1. Эпитаксиальный синтез упорядоченных массивов GaP.....	75

4.2.2. Эпитаксиальный синтез упорядоченных массивов НК GaN и их приборное применение.....	81
4.2.3. Эпитаксиальный синтез упорядоченных массивов НК InAs и их приборное применение.....	91
Заключение.....	96

Введение

Актуальность темы

Одной из проблем, стоящих на пути развития современной микроэлектроники и информационных технологий, является интеграция полупроводниковых соединений III-V группы и кремния, позволяющая объединить возможности кремниевой интегральной технологии и оптоэлектронных приборов на базе гетероструктур соединений III-V группы (источников излучения, оптических детекторов, линий связи и обработки сигналов) [1]. Прямое формирование эпитаксиальных гетероструктур соединений III-V группы на кремнии затруднено образованием структурных дефектов из-за рассогласования постоянных кристаллических решеток полупроводниковых слоев и подложки [2,3]. Одним из способов решения проблемы образования дислокаций и других структурных дефектов в синтезируемых полупроводниковых материалах является переход к селективному росту трёхмерных кристаллических структур, например массивов нитевидных нанокристаллов (ННК). В данном случае механические напряжения в синтезируемой полупроводниковой гетероструктуре, возникающие в результате рассогласования решёток, эффективно релаксируют на боковых гранях нанокристалла у его основания, что позволяет выращивать материал высокого кристаллического качества и добиваться хороших оптоэлектронных характеристик [4]. При этом для приборных приложений (например для светоизлучающих диодов или солнечных элементов) особенно востребованы упорядоченные массивы ННК. В связи с этим особый интерес вызывают методы селективной эпитаксии с использованием ростовой текстурированной маски (например слоя SiO_x на поверхности Si пластин) с упорядоченными отверстиями субмикронного диаметра для синтеза массивов ННК с заданной поверхностной морфологией. Используя комбинацию методов литографии и травления, в слое маски формируются сквозные отверстия

определённого диаметра и периода, в которых (на поверхности Si) в дальнейшем происходит зарождение полупроводникового материала.

При создании оптоэлектронных приборов (свето- и фотодиодов), в которых ННК могут демонстрировать преимущества, зачастую требуется формирование плотных гексагонально упакованных массивов полупроводниковых устройств. Помимо проекционной и электронной литографии, альтернативным методом, обеспечивающим формирование подобных структур, является фотолитография по микросферическим линзам. Метод микросферной фотолитографии позволяет воспроизводимо формировать гексагональные массивы наноструктур на подложках большой площади [5]. При этом размеры наноструктур определяются длиной волны источника экспонирования и могут быть менее 100 нм, что является достаточным для многих оптоэлектронных приложений, в том числе для создания текстурированных подложек для селективной эпитаксии.

В данной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, направленных на оптимизацию процесса фотолитографии по микросферическим линзам (микросферной литографии) для получения однородных массивов наноструктур с требуемыми размерами. Выполнено численное моделирование процессов распространения света через массив микросфер. Проведён ряд экспериментов по экспонированию разных фоточувствительных материалов через монослойные массивы микросфер с помощью источников излучения ультрафиолетового (УФ) и глубокого УФ (ГУФ) диапазонов длин волн. Продемонстрировано соответствие полученных экспериментальных и теоретических данных. Для демонстрации технологических возможностей развиваемого метода микросферной литографии проведено текстурирование ростовых SiO_x/Si подложек для последующего селективного синтеза светоизлучающих диодов на основе p-i-n структур ННК p-GaN/i-InGaN/n-GaN. Также была проведена подготовка подложек для самоиндуцированного роста упорядоченных наноструктур

фосфида галлия (GaP), нитрида галлия (GaN) и арсенида индия (InAs) на кремнии с использованием оксидной маски, сформированной методом микросферной фотолитографии. С помощью постростовых технологий, на базе НК InAs были созданы фотодиодные структуры, демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области ближнего ИК диапазона длин волн.

Цель и задачи

Целью исследования являлось теоретическое описание и экспериментальное исследование процесса фотолитографии через плотноупакованный массив микросферических линз на подложках с высоким показателем преломления и развитие экспериментальных методов формирования текстурированной маски на кремниевых пластинах для эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов наноструктур.

Задачи работы:

1. Теоретическое описание процесса микросферной фотолитографии на подложках с высоким показателем преломления.
2. Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии, используя источники УФ и ГУФ излучения.
3. Формирование текстурированной маски на кремниевых пластинах для селективного эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов наноструктур: GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs.
4. Исследование свето- и фотодиодных структур на базе систем материалов GaN/InGaN и InAs, синтезированных на подложке кремния с текстурированной маской из оксида кремния.

Научная новизна

1. Впервые разработана модель для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке.

2. Впервые показано, что использование неионогенного поверхностно-активного вещества неонол в концентрации 1:300 на поверхности резиста при нанесении водного коллоидного раствора кварцевых микросфер позволило увеличить адгезию и сформировать на поверхности резиста гексагональный массив микросфер без негативного влияния на дальнейший процесс фотолитографии.

3. На основании разработанной модели впервые определена зависимость диаметра сфокусированного пятна под микросферной от толщины фоторезиста (в диапазоне от 100 до 500 нм) и дозы экспонирования.

4. Используя источник излучения N_2 плазмы, впервые достигнуто разрешение экспонированного пятна 110 нм (± 5 нм) в слое метакрилатного резиста толщиной 170 нм (± 20 нм) на Si.

5. Используя метод микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), были синтезированы гексагонально-упорядоченные массивы наноструктур GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs на поверхности $SiO_x/Si(111)$ с контролируемой поверхностной плотностью и морфологией.

Теоретическая и практическая значимость

1. Определён минимальный диаметр микросфер для применения их в процессе фотолитографии при длине волны экспонирования 365 нм.

2. Проведено численное моделирование процессов микросферной фотолитографии с учетом интерференции сфокусированной и отраженной от кремниевой подложки волн и нелинейных особенностей фоторезиста,

обеспечивающее предсказание технологических параметров процесса экспонирования. Результаты численного расчета согласуются с экспериментом.

3. На основании разработанной модели определена зависимость диаметра сфокусированного пятна под микросферой от толщины слоя фоторезиста (в диапазоне от 100 до 500 нм) и дозы экспонирования, что может быть использовано при фотолитографии, обеспечивающей создание наноструктур с заданной формой.

4. Проведено исследование влияния неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) неонол на формирование монослойного упорядоченного массива микросфер на поверхности фоторезиста и влияние ПАВ на процесс фотолитографии, что позволило увеличить адгезию микросфер к гидрофобной поверхности резиста.

5. Проведено исследование влияния подложек с ростовой маской на синтез упорядоченных наноструктур III-V группы на кремнии.

6. Продемонстрированы светоизлучающие диоды на основе ННК системы материалов GaN/InGaN, синтезированные на текстурированных подложках SiO_x/Si(111). На базе ННК InAs созданы фотодиодные структуры, демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области ближнего инфракрасного (ИК) диапазона длин волн.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Численное моделирование системы, состоящей из гексагонально-упакованного монослойного массива микросфер, расположенного на слое фоторезиста на подложке кремния, с учетом нелинейного поглощения света фоторезистом, позволяет определить размер области экспонирования в зависимости от толщины фоторезиста, диаметра микросфер и дозы экспонирования.

2. Модификация поверхности фоторезистов неионогенным поверхностно-активным веществом (неонол в концентрации водного раствора 1:300)

увеличивает адгезию кварцевых микросферических линз, позволяя осаждать из водного раствора плотноупакованные монослои микросфер, не оказывая влияния на дальнейшие технологические процессы фотолитографии.

3. Экспонирование метакрилатного резиста толщиной 170 нм (± 20 нм) через монослойный массив микросфер диаметром 1,5 мкм ($\pm 0,02$ мкм) излучением азотной плазмы, позволяет воспроизводимо создавать на поверхности Si пластин с оксидным слоем наноструктуры из резиста с минимальными латеральными размерами 110 нм (± 5 нм).

4. Комбинация методов микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления позволяет текстурировать ростовую маску SiO_x на поверхности подложек Si, обеспечивая возможность селективного эпитаксиального формирования гексагонально-упорядоченных массивов наноструктур III-V группы (GaP, InAs, GaN, GaN/InGaN) в отверстиях ростовой маски.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в разработке новой модели для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке; подготовке подложек к селективному синтезу массивов НК GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии, включая проведение микросферной фотолитографии, жидкостного и плазмохимического травления масочного слоя, а также исследование влияния температуры роста на морфологию синтезированных НК; создание экспериментальных образцов упорядоченных массивов НК и измерение вольт-амперных характеристик GaN/InGaN и InAs структур. Все результаты, вошедшие в диссертационную работу, и интерпретация теоретических и

экспериментальных данных проведена лично автором или при его непосредственном участии, совместно с соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность научных достижений обеспечивается использованием апробированных программных пакетов для проведения численного моделирования с выбором корректных с физической точки зрения граничных условий и размеров пространственных и временных сеток разбиения в методе конечных элементов, обеспечивающих сходимость численного решения систем уравнений. Расчетные данные согласуются с экспериментальными, воспроизводимыми для серии образцов. По полученным экспериментальным данным была проведена статистическая обработка.

Результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, входящих в базы данных цитирования ВАК, РИНЦ, Scopus и WoS, в том числе в журналах первого квартиля, а также представлены на международных и всероссийских конференциях:

3rd/4th/5th/6th International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2017/2018/2019", март-апрель 2017-2019 гг. Санкт-Петербург, Россия.

26 International symposium "Nanostructures: Physics and Technology", июнь 2018г., Минск, Белоруссия.

XIV Российская конференция по физике полупроводников ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, сентябрь 2019 г., Новосибирск, Россия.

19 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, ноябрь 2017-2018 гг., Санкт-Петербург, Россия.

Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники, ФОТОНИКА 2021, ИФП СО РАН им. А.В.Ржанова, октябрь 2021 г., Новосибирск, Россия.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 9 научных работах, в изданиях, индексируемых Web of Science или Scopus и соответствующих требованиям ВАК.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырёх глав и заключения. Полное изложение диссертации на русском языке представлено на 107 страницах, что включает 1 таблицу и 33 рисунка. Список процитированной литературы содержит 84 ссылки.

Глава 1. Текстурование поверхности ростовых подложек для селективной эпитаксии полупроводниковых структур.

Одной из проблем, стоящих на пути развития современной микроэлектроники и информационных технологий, является интеграция полупроводниковых соединений III-V группы и кремния, позволяющая объединить возможности кремниевой интегральной технологии и оптоэлектронных приборов на базе гетероструктур соединений III-V группы (источников излучения, оптических детекторов, линий связи и обработки сигналов) [1].

Непосредственное формирование эпитаксиальных гетероструктур соединений III-V группы на кремнии сопряжено с проявлением ряда проблем гетеровалентной эпитаксии, а именно: образованием структурных дефектов вследствие несоответствия симметрии или рассогласования постоянных кристаллических решеток слоя и подложки, протеканием поверхностных химических реакций, нарушением послойного роста вследствие рассогласования поверхностных энергий эпитаксиального слоя и гетерограницы [2,3]. Для создания оптоэлектронных приборных структур требуется развитие методов подготовки ростовых подложек и эпитаксиального синтеза полупроводниковых гетероструктур высокого кристаллического совершенства.

1.1. Эпитаксиальный синтез полупроводниковых наноструктур

Одним из способов получения полупроводникового материала, обладающего кристаллическим совершенством, необходимым для изготовления приборов на его основе, является использование толстого буферного слоя между ростовой подложкой и синтезируемым полупроводником, а также включение в буферный слой напряженных слоев и сверхрешеток для эффективной аннигиляции дислокаций и уменьшения их

плотности. Подход к использованию буферного слоя хорошо себя зарекомендовал при создании приборов на основе материалов группы III-N, в частности при создании транзисторов и светодиодов на их основе [6]. Это стало возможным благодаря особенностям данной группы материалов, таким как: 1) формирование вюрцитной кристаллической решетки, в результате чего растущий материал распадается на массив сросшихся колонн, обладающих достаточным кристаллическим качеством, и, 2) низкая плотность поверхностных и интерфейсных состояний [7], что в совокупности с относительно большой шириной запрещенной зоны обеспечивает низкий уровень безызлучательной рекомбинации и рассеяния носителей на границах срастания. В свою очередь, использование подобных технологий в случае большого рассогласования постоянной решеток подложки и синтезируемого слоя оказалось малоэффективными при синтезе других материалов III-V группы ввиду низкого темпа аннигиляции дислокаций. Также у данных материалов на 2-3 порядка больше плотность поверхностных состояний, по сравнению с III-N материалами, что не позволяет обеспечить кристаллическое качество материала, необходимое для создания приборных структур на его основе.

Другим решением проблемы возникновения дислокаций является переход от синтеза тонких плёнок к синтезу трёхмерных кристаллических структур, например нитевидных нанокристаллов (ННК). В данном случае дислокации, возникающие в результате рассогласования решёток, выходят на поверхность боковых граней нанокристалла у его основания и далее материал растёт высокого кристаллического качества, что в совокупности с возможностью зарастивания и пассивации боковых граней обеспечивает улучшение характеристик приборных структур .

На настоящий момент разработаны различные методы синтеза ННК на кремниевых подложках, наиболее распространенным из которых является рост по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК). Данный подход требует

применения металлических капель, являющихся катализатором роста полупроводника. Типичный ростовой эксперимент по синтезу ННК, согласно технологии ПЖК состоит из следующих стадий: 1) подготовка подложки, 2) нанесение слоев металла нанометровой толщины, 3) высокотемпературный отжиг пленки для образования металлических капель катализатора, 4) осаждение ростового материала. Ввиду того, что металлические капли являются эффективными центрами адсорбции ростового материала, его кристаллизация наиболее эффективно протекает на границе раздела жидкой и твердой фаз, в результате чего, под каплями катализатора происходит зарождение и последующий рост ННК. Обычно в качестве материала катализатора для роста ННК III-V группы используют золото. Основным недостатком данного метода является возможность встраивания материала катализатора при росте ННК в его кристаллическую решетку, что негативно сказывается на его электронных свойствах, ограничивая возможности последующего приборного применения [8-10].

ННК некоторых полупроводниковых соединений III-V группы, например такие как GaAs или GaP, могут быть синтезированы на Si подложке без применения «стороннего» катализатора по самокаталитическому механизму [11,12]. В этом случае, перед осаждением ростового материала на поверхность подложки осаждают слой металла, который входит в состав будущих наноструктур (например, Ga для GaAs и GaP). Далее, как и в классическом варианте, слой металла отжигается для образования капель и рост происходит по механизму ПЖК. Данный способ позволяет избежать нежелательное встраивание легирующих атомов в ННК.

Стоит отметить также, что некоторые соединения, как например, GaN или InAs, при осаждении на Si при определенных ростовых условиях кристаллизуются в виде ННК в отсутствие катализатора [13]. Такой механизм называется самоиндуцированным. Его основным преимуществом является

отсутствие необходимости осаждения слоя металла, что упрощает и удешевляет технологический процесс.

При этом, у перечисленных методов синтеза полупроводниковых наноструктур имеется недостаток, заключающийся в дисперсии латеральных размеров синтезируемых структур, вызванной разбросом капель катализатора по размерам при их формировании из тонкого слоя металла, осаждаемого на ростовую подложку. Таким образом, большой интерес вызывают методы селективной эпитаксии по маске упорядоченных отверстий субмикронного размера для получения упорядоченных массивов ННК заданной морфологии.

Существует несколько подходов для получения упорядоченных массивов ННК. Первый из них – подготовка регулярного массива капель катализатора. Для этого обычно на поверхность подложки осаждают слой металла-катализатора роста, после чего методами литографии часть металла удаляется, формируя массив упорядоченных островков твердого металла. Далее подложка нагревается для образования капель и осаждаются ростовые материалы. С использованием описанного подхода в работе [14] были синтезированы массивы ННК GaP на кремнии с применением золота в качестве катализатора. Основным недостатком такого метода, как указывалось ранее, является необходимость использования материала, который может легировать синтезируемые структуры. Вторым подходом – формирование текстурированной маски (например SiO_x), на поверхности которой при определённых параметрах роста не зарождаются полупроводниковые структуры. Используя методы литографии и травления, в слое маски формируются сквозные отверстия (до ростовой пластины) определённого диаметра и периода, в которых происходит зарождение полупроводниковой структуры (рисунок 1) [15]. С использованием текстурированной ростовой маски синтез полупроводников может осуществляться как по механизму ПЖК (рисунок 1(II)), так и без участия катализатора по самоиндуцированному механизму (рисунок 1(I)). Также, при формировании сложной структуры из резиста, можно синтезировать

полупроводниковые стены — «наноциты» (рисунок 1(III)) и соединённые между собой стены, называемые «сеть наноцитов» (рисунок 1(IV)).

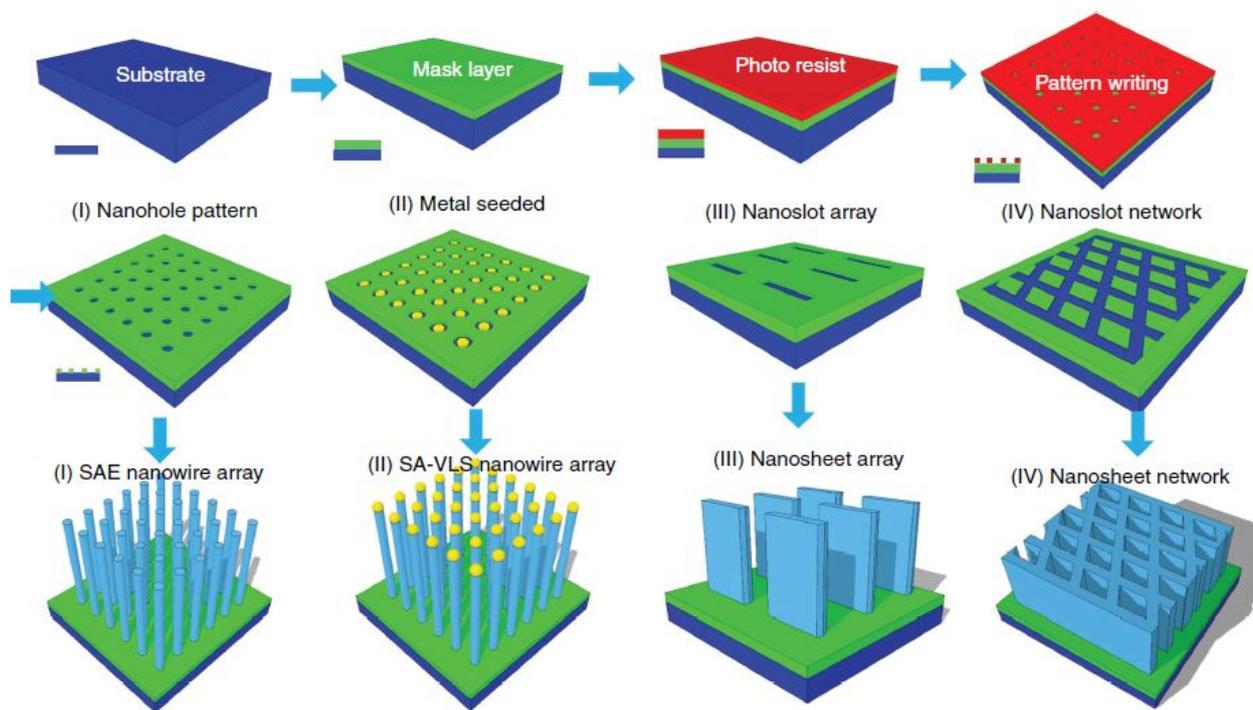


Рисунок 1 — Иллюстрация метода селективной эпитаксии от массивов ННК и нанолистов до сетей нанолистов [15].

В ранних работах была продемонстрирована возможность получения массивов ННК GaAs на Si с помощью текстурирования подложек и селективной эпитаксии [16]. Синтез ННК инициировался в заранее заданной геометрии, что является перспективным подходом для оптоэлектронных и фотонных структур (рисунок 2 а, б). В работе [17] исследовалось зарождение и рост ННК InAs на структурированных подложках SiO₂/Si(111). Авторы статьи обнаружили, что зарождение ННК сильно зависит от размера сформированных отверстий в SiO₂, так например, использование отверстий с диаметром менее 180 нм приводят к существенному снижению зародышеобразования, в то время как отверстия большего диаметра способствуют зарождению кристаллитов, а не ННК (рисунок 2 в).

Фосфид галлия (GaP) в его обычной кристаллической структуре — цинковой обманки, является непрямозонным полупроводником и имеет ограниченное применение в оптоэлектронных устройствах, работающих в видимом диапазоне. С другой стороны, GaP со структурой вюрцита характеризуется прямой запрещенной зоной в диапазоне от 2,18 до 2,25 эВ, что хорошо подходит для светоизлучающих устройств в зелено-желтом спектральном диапазоне. Такую кристаллическую структуру материалов III-V группы можно стабилизировать в форме ННК, синтезированных по механизму ПЖК, при этом, механизм стабилизации кристаллической структуры при синтезе ННК до сих пор остается открытым. Общий фактор, способствующий реализации ННК со структурой вюрцита, является подавление латерального разрастания, поскольку структура цинковой обманки имеет наименьшую поверхностную энергию на боковых гранях гексагональной структуры ННК. Изучение, определение и контроль условий роста ННК GaP в вюрцитной фазе имеет важное значение для практического применения данной системы материалов. Кроме того, интеграция GaP на Si, и селективная эпитаксия ННК GaP на подложке Si (111) или даже на подложке GaP (111) ещё недостаточно развиты. В статье [18] представлен селективный синтез ННК GaP с применением маски SiO₂ на подложке Si (111) с помощью металлоорганического газофазного осаждения (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) (рисунок 2г).

В работе [19] было продемонстрировано улучшение качества селективного синтеза ННК GaN за счет контроля полярности зарождающихся ННК на подложке кремния, покрытой слоем AlN (рисунок 2д). Авторы обнаружили, что диапазон параметров селективного синтеза ННК расширен для массивов ННК, синтезированных на N-полярной подложке в условиях, когда период ННК существенно превышает длину диффузии Ga. Ещё одним из преимуществ применения селективной эпитаксии является возможность синтеза сложных структур с радиальной геометрией для электрической

изоляции оболочки НК от ростовой подложки [20]. В данной работе продемонстрирован подход к синтезу наноструктур ядро-оболочка с квантовыми ямами InGaN/GaN, что является перспективным подходом для белых светодиодов и многоцветных дисплеев (рисунок 2е).

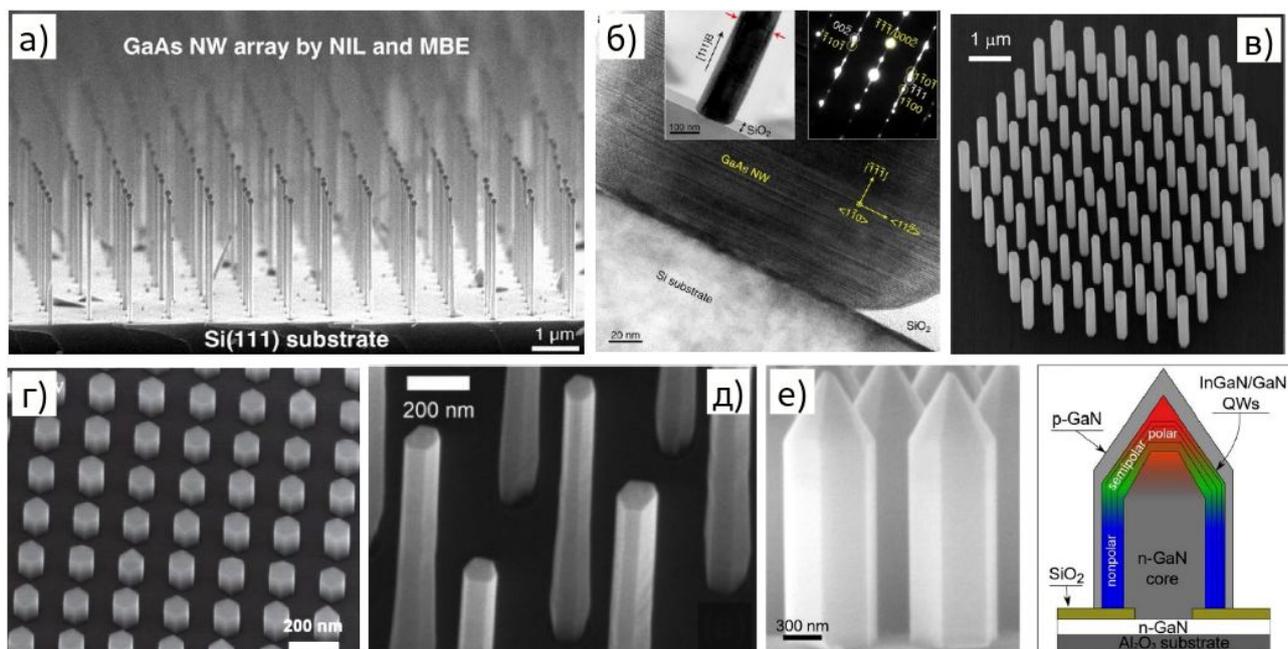


Рисунок 2 — Селективная эпитаксия АЗВ5: СЭМ изображение НК GaAs на Si подложке [16] (а), ПЭМ изображение НК GaAs на Si [16] (б), СЭМ изображение НК InAs на кремнии [17] (в), СЭМ изображение НК GaP на кремнии [18] (г), СЭМ изображение НК GaN/AlN на кремнии [19] (д), Структура с радиальной геометрией GaN/InGaN на подложке Al₂O₃ покрытой слоем n-GaN [20] (е).

Использование массивов полупроводниковых структур с упорядоченной контролируемой геометрией может обеспечить более высокую эффективность приборных оптоэлектронных устройств. Текстурирование масочного слоя на поверхности ростовой Si пластины сопровождается рядом технологических операций, а именно: очистка поверхности ростовых пластин, их термическая обработка, процесс литографии, плазмохимическое и жидкостное травление материала маски. Таким образом, при формировании упорядоченных структур

требуется формирование фотомаски для проведения последующих технологических операций.

1.2. Методы создания текстурированных слоёв

Существующие промышленные решения

Создание массивов полупроводниковых структур с заданной геометрией может быть достигнуто с использованием различных подходов: первый подход заключается в синтезе планарных слоёв полупроводникового материала и их последующем травлении по заданной маске (метод «сверху-вниз»); второй подход заключается в предварительной обработке ростовой пластины для последующего роста полупроводниковых структур на текстурированной поверхности (метод «снизу-вверх»). Оба подхода широко используются при создании различных полупроводниковых структур. В данном разделе более подробно рассматривается второй подход для подготовки поверхности ростовой пластины к синтезу полупроводниковых наноструктур.

Формирование фотомаски — это ключевое звено в цепочке создания полупроводниковых устройств. Реализация маски с упорядоченными массивами структур нанометрового масштаба является довольно сложной задачей с технологической точки зрения. Для её реализации используют различные методы литографии [21], одними из наиболее распространённых методов являются нанопечатная (англ. Nanoimprint) формирующая наноструктуры при помощи специальных установок и проекционная литография с использованием сканеров-степперов. В нанопечатной литографии изображение формируется путём механической деформации слоя резиста специальной пресс-формой — трафаретом [22]. Для того, чтобы сформированная маска из резиста оставалась твёрдой в нанопечатной литографии используют источник УФ излучения в процессе механической деформации, таким образом резист полимеризуется и маска обеспечивает реализацию последующих технологических операций, как показано на рисунке

За [22]. Другим способом полимеризации резиста является нагрев полимера во время надавливания пресс-формой. Разрешение данного метода позволяет достигать размеров ниже 10 нм [23], на достаточно больших площадях. При этом, нанопечатная литография требует создания определённого трафарета с фиксированными размерами наноструктур, что делает данный метод дорогостоящим для применений в научных исследованиях. Несмотря на то, что существует ряд различных типов литографии, в производстве современной микроэлектроники используется проекционная фотолитография, а именно применяются высокоразрешающие литографы «сканеры-степперы» (step-and-scan). Экспонирование в данном типе литографов происходит на небольших участках (порядка квадратного сантиметра); для экспонирования всей пластины, столик, на котором располагается подложка, передвигают шагами, кратными размеру экспонируемой области. В современных сканерах-степперах используется сканирующий режим работы, т.е. непосредственно засвечивающее устройство сдвигается на необходимое расстояние для повторения экспонирования на новой области пластины, таким образом сканируя его. Возможности данного подхода давно перешагнули через дифракционный предел разрешающей способности оптической системы благодаря использованию различных технологических особенностей, таких как использование методов коррекции фазы, двойного создания микрорисунка, применение иммерсионных жидкостей и др. [24]. До недавнего времени для данной технологии размер минимального элемента составлял 28 нм с использованием длины волны экспонирования лежащей в глубокой ультрафиолетовой области (ГУФ) 193 нм, при этом, применение иммерсионной жидкости и технологии многократного экспонирования позволило достигнуть минимального размера элемента до 10 нм (рисунок 3б) [25]. Такой литограф, работающий в ГУФ диапазоне длин волн в своём объективе, имеет около 40 высокоразрешающих линз и зеркал, диаметром 300 мм, которые производит

фирма Carl Zeiss, являющаяся монополистом на рынке высокоразрешающих оптических систем.

В СССР, в конце 80-х годов литограф подобный степперу, использующий длину волны источника излучения 248 нм, был разработан совместно с Минским предприятием «Планар» и Физико-технологическим институтом им. А.Ф. Иоффе РАН. На сегодняшний день в России разработка фотолитографа, работающего на длине волны 130 нм, ведётся в Зеленоградском нанотехнологическом центре, с предполагаемым дальнейшим промышленным производством. Также в Институте физики микроструктур (ИМФ) РАН в Нижнем Новгороде развивается подход к фотолитографии на основе микрооптической электромеханической системе микрозеркал (МОЭМС) с источником излучения 13,5 нм на основе ионов олова. При этом, данный литограф разрабатывается пока лишь в рамках научно-исследовательской работы.

Тем временем, минимальный размер элементов, соответствующий 10 нм и ниже, уже достигнут и мировое первенство по разработке и производству современных фотолитографов на данный момент принадлежит только одной компании — ASML ("Advanced Semiconductor Materials Lithography"), расположенной в Нидерландах. ASML является практически монополистом на рынке производства степперов и производит крайне сложное оборудование и оснастку для литографа. Стоимость таких установок выросла за последние десятилетия до 300 миллионов долларов за один комплекс. Таким образом, степперы являются одним из самых сложных, точных и дорогих устройств в машиностроении для производства микропроцессоров.

Между тем, в научных исследованиях при текстурировании ростовых масок для селективной эпитаксии обычно используют менее сложные литографические установки, а именно метод электронной литографии. Принцип работы электронной литографии заключается в том, что электронный пучок методом прямого рисования экспонирует резист (рисунок 3в) [26]. В

научных лабораториях, как правило используются электронные микроскопы с системами управления электронным лучом, позволяющими проводить литографию с разрешением менее 10 нм. Стоимость таких систем существенно ниже по сравнению с полноценным электронным литографом, применяющемся в коммерческих предприятиях, а разрешение почти не уступает коммерческим. При этом, электронная литография является крайне медленным методом, например экспонирование 3-х дюймовой подложки может занимать больше месяца непрерывной работы литографа, что делает этот метод неприменимым даже для подготовки серии лабораторных образцов.

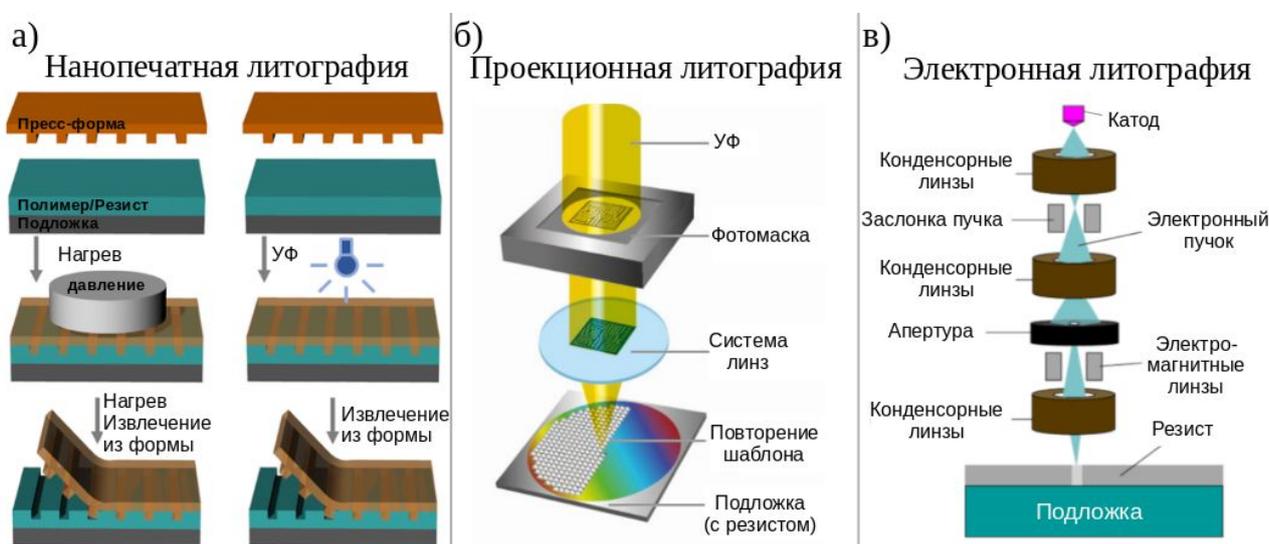


Рисунок 3 — Упрощённые схемы работы типов литографии: нанопечатной [22] (а), проекционной [25] (б), электронной [26] (в).

Альтернативным методом получения рисунка фотомаски, позволяющим достичь субмикронных и нанометровых размеров, является метод литографии через микросферические линзы. В основе данного метода лежит нанесение на поверхность оптического резиста упорядоченного монослоя микросфер, обеспечивающих фокусировку падающего излучения под собой. При этом, минимальный размер экспонируемой области определяется дифракционным пределом и может составлять десятки нанометров при использовании излучения в ГУФ диапазоне [27]. В отличие от классических методов,

микросферная фотолитография является высокопроизводительной технологией для получения упорядоченных массивов микро- и наноструктур, что способствовало быстрому росту использования такой технологии в различных задачах [27]. Очевидным ограничением метода является формирование рисунка фотомаски исключительно в виде гексагонально упорядоченных массивов круглых объектов (отверстий или столбиков). Тем не менее, получаемая таким образом фотомаска обеспечивает селективный рост регулярных массивов полупроводниковых ННК, что может быть использовано при реализации различных оптических и оптоэлектронных промышленных задач, как например создание фотонных кристаллов, резонаторов и фильтров на их основе, свето- и фотодиодов, вертикально излучающих лазеров и др. В свою очередь, преимуществом метода микросферной фотолитографии является высокая скорость проведения процесса литографии, что делает данный метод реальной альтернативой электронной литографии [27].

Микросферная фотолитография

Исследование микромира с помощью линзы привело к созданию развитой оптической теории и активному развитию техники и технологий не только в микромире, но и области нанотехнологий. На сегодняшний день активно ведутся работы по созданию микро- и нанообъектов для различных приложений науки и техники с использованием микросферических линз для фокусировки излучения. Коллоидный раствор микросферических частиц используется для создания устройств, широко применяемых в различных областях, таких как: фотоника, физика полупроводников, оптоэлектроника, а также в биотехнологиях.

Первые, успешно синтезированные монодисперсные полистироловые сферические частицы с размером 2 — 30 мкм, были получены в 1955 г. Вандерхоффом и Брэдфордом [28,29]. Впоследствии, в 1968 году Штёбер и др. разработали золь-гель метод для синтеза монодисперсных коллоидных частиц

кварца заданных диаметров [30]. При этом, учитывая, что коллоидные частицы синтезируются не полыми, использование терминологии «microsphere», что в переводе с английского означает «микросфера» а не «микрошар», является устоявшимся термином в англоязычной литературе, в данном случае пренебрегая подлинным смыслом слова «сфера», так как английское слово «sphere» включает понятие слова «шар». Также используют термин «микролинза» из-за способности микросфер фокусировать падающую световую волну, схожей с тем, как фокусирует линза. Термин «матрица микролинз», «матрица микросфер», или «массив микросфер» используется для обозначения расположения плотноупакованного массива микросфер на плоской поверхности.

Для создания многих приборных структур требуется применение однородных гексагонально упакованных массивов монодисперсных микросфер. Одной из ключевых задач является формирование монослойного плотноупакованного массива микросферических линз, для решения которой применяют различные методы осаждения, как например: центрифугирование [31,32], метод погружения [33,34], Ленгмюр-Блоджетт [35,36], электрофоретическое осаждение [37,38]. Одним из наиболее часто используемых методов осаждения плотного массива микросфер является метод Ленгмюр-Блоджетт, в котором обычно используют сферы из полистирола. В основе данного подхода лежит способность микросферических линз к самоорганизации и формированию монослоя на границе раздела двух разных фаз жидкости. При этом, для формирования границы раздела обычно используют спиртосодержащие растворы, что неприменимо для нанесения микросфер на поверхность фоторезиста, если в последующем технологическом процессе применяется фотолитография. Данные недостатки можно избежать, используя метод центрифугирования для формирования плотноупакованных массивов микролинз, в том числе на резисте [31]. При правильно подобранном соотношении времени вращения центрифуги, её скорости и ускорения метод

центрифугирования позволяет наносить микросферы на любые поверхности и достигать плотноупакованных массивов сфер на подложках большей площади (квадратные дюймы).

Другой, наукоёмкой задачей при создании приборных устройств с использованием микросфер является минимизация наноструктур из резиста в процессе микросферной фотолитографии. В данной технологии перед проведением экспонирования резиста на его поверхность осаждается плотноупакованный монослой микросфер. При экспонировании микросферы фокусируют оптическое излучение в область резиста под собой, и, таким образом, в зависимости от типа резиста (позитивный или негативный), могут быть сформированы упорядоченные массивы наноструктур в виде колонок из резиста или отверстий в резисте. В данном случае микросферы выступают в качестве маски, состоящей из массива линз, где каждая сфера выступает в качестве индивидуального фокусирующего объекта. Первое описание научного исследования об увеличении изображений с помощью прозрачных сфер можно найти в исследованиях Сенеки (4 г. до н.э. - 65 г. н.э.). С тех пор многие ученые и натурфилософы, такие как Фалес, Архимед, Птолемей и Эратосфен, наблюдали и обобщали многие основные принципы света, важные для создания микровизуализации [39,40]. Данные исследования в теории оптики были применены для разработки и изготовления микроскопа, а спустя 300 лет ученые и инженеры обнаружили, что существует фундаментальная проблема, критически важная для работы оптических систем, такая как дифракционный предел света. Данная проблема ограничивает многие приложения, например, разрешение литографа невозможно улучшить даже устранив aberrации и повысив оптический контраст. Дифракционный предел ограничивает минимальный размер сфокусированного оптического пятна, который формирует границы размеров рисунка фотомаски, в процессе фотолитографии [41] и выражается как $\lambda/(2n*NA)$, где NA — числовая апертура, n — показатель преломления среды. В свою очередь, применение микросфер в процессе

фотолитографии при определённых параметрах длины волны и фоточувствительного слоя позволяет уменьшить размер формируемых структур. При этом, рассматривая процесс микросферной фотолитографии, следует учитывать: 1) теоретическое описание фокусировки массивом микросфер падающего излучения и особенностей процесса микросферной литографии, 2) фокусирование падающей световой волны в слой резиста, для формирования элементов из резиста с размерами менее 100 нм, и, 3) интерференцию падающей и отражённой от подложки волн. Теоретическое описание фокусировки массива микросфер представлено в работе [42], где рассмотрена модель экспонирования фоторезиста так называемой «фотонной струей» («photonic jet»), т.е. сфокусированным пучком. Рассматривалась двухволновая электромагнитная задача взаимодействия массива микросфер диаметром 2 мкм на фоторезисте толщиной 540 нм, расположенного на подложке стекла, с учётом последовательного удаления экспонированного фоторезиста при процессе проявления, при длине падающей волны 365 нм (рисунок 4а). Данный расчёт был использован для определения оптимальной дозы экспонирования в процессе микросферной литографии при определённой толщине фоторезиста и времени его проявления. Авторы также продемонстрировали корреляцию теоретических и экспериментальных данных для выбранных параметров микросферной литографии. В работе [43] представлены рассчитанные карты интенсивности электрического поля, сфокусированного микросферой диаметром 4 мкм, при перпендикулярной экспозиции и экспозиции под углом 15° во временной области расчёта (рисунок 4б). Результаты моделирования показали, что коллоидные микросферы могут фокусировать УФ излучение с длиной волны 365 нм, несмотря на асимметричную конфигурацию, вызванную наклоном предметного столика, при этом расчётные данные были подтверждены экспериментом. В других работах [44-46] методом микросферной фотолитографии созданы структуры из резиста различной геометрии (рисунок 4в). В литературе представлен ряд работ

[47-49] по изучению фокусировки микросферами электронно-магнитной волны, тем не менее, стоит отметить, что существующие работы используют индивидуальные, конкретные параметры процесса фотолитографии по микросферам (определённый диаметр сфер, толщина резиста и длина волны) и в основном расчёты выполнены на подложках стекла, или вовсе без подложки, при этом на высокоиндексных подложках процесс фокусировки комплексно не рассматривался.

Второе направление развития микросферной фотолитографии заключается в использовании источников экспонирования с уменьшенной длиной волны (например, ГУФ), выборе оптимального диаметра сфер для фокусирования излучения и фоточувствительного материала, что позволяет существенно уменьшить размеры формируемых наноструктур в слое фоторезиста. В работе [50] продемонстрированы результаты создания наноструктур с помощью эксимерного ArF лазера, работающего на длине волны 193 нм, с использованием маски из микросфер диаметром 1 мкм, нанесённых на резист SU-8 на подложке стекла. Для определения геометрии создаваемых лунок авторы использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ), диаметр формируемых отверстий в резисте составил 150 ± 10 нм (рисунок 4г). При этом, в данной работе был продемонстрирован результат экспонирования резиста одиночной сферой, и не представлен массив отверстий в резисте, что может говорить об отсутствии воспроизводимости предложенного метода.

На сегодняшний день коммерчески доступны светодиодные источники излучения, работающие на длине волны 250 нм, с мощностью не менее 3 Вт, что делает микросферную фотолитографию более эффективным инструментом в сравнении с использованием ртутной лампы. Использование длин волн в более глубоком УФ спектре всё ещё требует сложных установок в виде эксимерных лазеров или источников плазмы. При этом существует ограничение на выбор длины волны источника излучения, так как излучение с длиной волны

ниже 150 нм поглощается кварцевыми микросферами, следовательно, переход в диапазон экстремального УФ, как это сделано в литографах сканерах-степперах, технически затруднен.

Третье направление развития микросферной фотолитографии связано с использованием антиотражающих покрытий для компенсации паразитной интерференции, возникающей при взаимодействии падающей и отраженной от подложки волн, что приводит к уширению экспонированной области. Так например, согласно теоретическим данным, представленным в [51], нанесение тонкого слоя серебра на поверхность фоторезиста позволяет повысить эффективность возбуждения поверхностного плазмона при экспонировании микросфер. В работе [52] представлена зависимость разрешения литографии от толщины серебра, демонстрирующая улучшение предельного разрешения с 190 нм до 54 нм, при толщине серебра 25 нм и диаметре сфер 600 нм. При данных параметрах авторами публикации проведён эксперимент и сформированы наноотверстия в резисте размером 75 нм на подложке сурьмы с использованием полидиметилсилоксана (ПДМС) в качестве иммерсионной среды в процессе фотолитографии на длине волны 365 нм (рисунок 4д). В свою очередь Bonakdar и др. [53,54] с помощью микросферной фотолитографии, заменив источник с длиной волны 365 нм на ГУФ источник с длиной волны 254 нм, достигли размера элементов из резиста 80 нм, при этом схема эксперимента не включала иммерсионный слой. На рисунке 4е показаны наностолбики из фоторезиста, сформированные с использованием микросфер диаметром 2 мкм на кремниевой подложке, на которую был нанесен слой SiO_2 толщиной 1 мкм в качестве антиотражающей пленки для уменьшения интерференционных эффектов. При этом, форма таких наностолбиков из резиста является прямой и даже заострённой к вершине, что делает не применимыми такие структуры для дальнейшего процесса взрывной литографии.

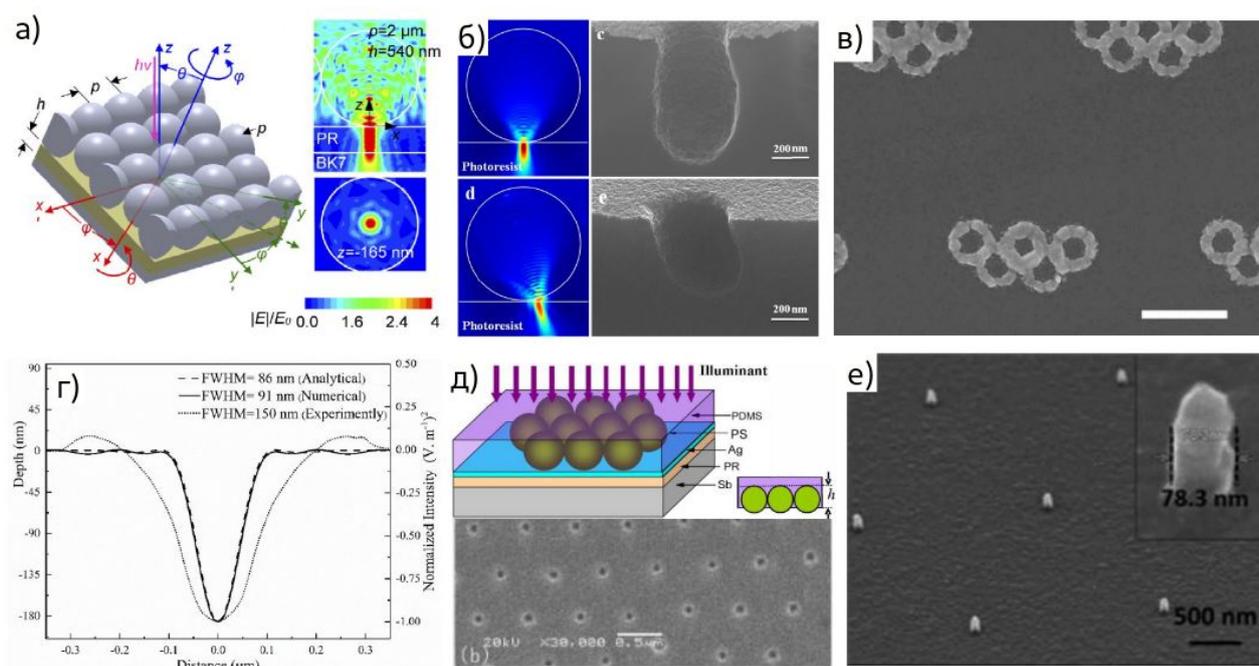


Рисунок 4 — Достижения в микросферной литографии: моделирование массива микросфер на подложке стекла [42] (а), наклонная фотолитография по микросферам, моделирование и эксперимент [43] (б), создание различных структур с помощью наклонной фотолитографии по микросферам [44-46] (в), использование источника излучения на длине волны 193 нм, теория и эксперимент [50] (г), применение антиотражающих покрытий для улучшения разрешения, при длине волны 365 нм [52] (д), уменьшение длины волны экспонирования до 254 нм и применение антиотражающего слоя [53,54] (е).

Стоит отметить, что, несмотря на активное развитие метода микросферной фотолитографии и его применение при создании различных микро- и наноструктур, в литературе рассмотрены только частные случаи использования данного подхода для конкретных геометрий, длин волн и материалов.

Необходимо отметить, что, несмотря на возможность формирования структур только в гексагональной упаковке, существует ряд работ, посвящённых созданию различных устройств с использованием данного метода литографии. В работах [55,56] продемонстрированы прозрачные механически

гибкие электроды в виде проводящей металлической сетки с отверстиями, обеспечивающими достижение высокой оптической прозрачности до 85% (рисунок 3а). Для создания подобных электродов использовалось напыление металла через плотноупакованный монослой микросфер. Метод микросферной литографии также используют при создании биоэлектродов, обеспечивающих ускоренный и направленный не инвазивный рост нейронов, рисунок 3б [57]. Довольно широко микросферная литография применяется при создании плазмонных структур. В работах [58,59] показано, что внедрение микросферной литографии в процесс создания плазмонных пленок обеспечивает не только более высокую производительность, но и эффективность генерации поверхностных плазмонов. Такие плазмонные пленки формируются в виде массивов нанотверстий, нанополостей или нанооболочек с точно контролируемыми формами, размерами и расстоянием между ними (рисунок 3в). Благодаря таким наноструктурам можно значительно улучшить оптические и сенсорные характеристики приборов.

Множество представленных работ, посвящённых применению микросферной литографии, отражает востребованность данного метода в различных областях науки и технологий. В настоящей диссертационной работе будет подробно рассмотрены методы применения микросферной литографии при создании полупроводниковых наноструктур.

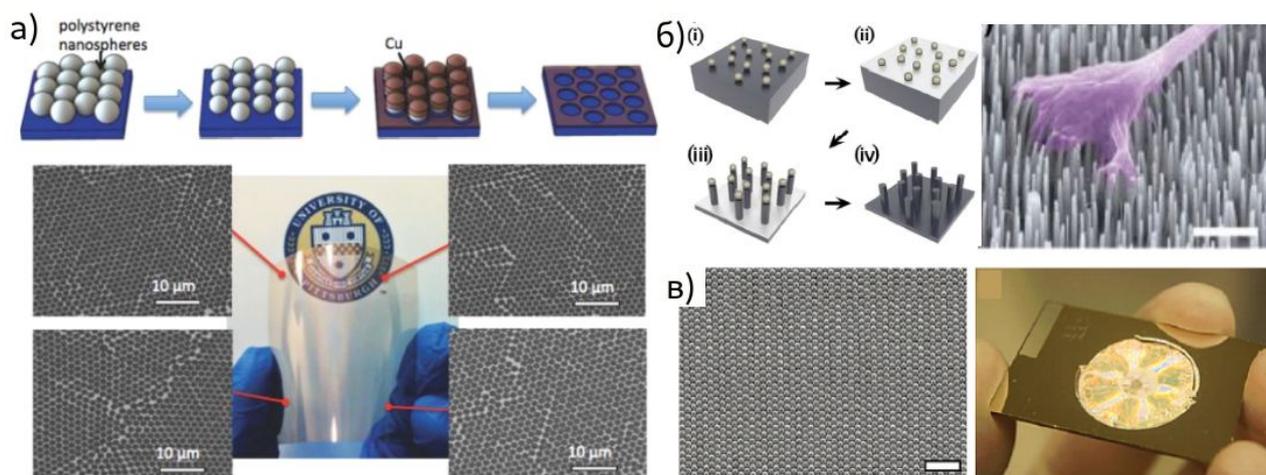


Рисунок 5 — Применение микросферной литографии: прозрачный электрод [55] (а), биоэлектроды [57] (б), плазмонные плёнки [58] (в).

Микросферная фотолитография успешно применяется для текстурирования поверхности синтезированных планарных полупроводниковых структур с помощью травления по фотомаске [60,61]. В данных работах показано, что при определённых параметрах химического и плазмохимического травления из полупроводникового слоя формируются упорядоченные элементы: нанометровые отверстия, и наноклонки разной высоты. Такой подход позволяет формировать необходимую геометрию массива структур на поверхности различных полупроводниковых материалах.

Существует также подход к созданию гексагонального массива полупроводниковых структур с применением микросферной литографии, который заключается в использовании полистироловых микросфер в качестве маски для травления. На первом этапе технологического процесса, собранные в плотноупакованный массив микросферы из полистирола уменьшаются в диаметре при сухом травлении в кислородной плазме, при этом сохраняется период массива. Таким образом, за счет разных параметров обработки микросфер в плазме, возможно управление диаметром наноструктур. В дальнейшем это позволяет использовать массив уменьшенных в размерах

частиц в качестве маски для плазмохимического травления слоя, на котором расположен данный массив сфер (например, Si). В результате, с помощью маски из полистироловых сфер возможно формирование нанокристаллов кремния или других материалов в виде колонок. Такой подход позволяет создавать упорядоченные массивы наноструктур на подложках большой площади (вплоть до $1 \times 1 \text{ м}^2$ на стекле [62]). Например, в литературе опубликованы результаты создания упорядоченных массивов вертикально ориентированных нановискеров [63,64], или нановискеров с полостью [65]. Данный метод позволяет управлять размерами создаваемых наноструктур в массиве, что обеспечивает контроль оптических свойств. Несмотря на перечисленные достоинства, такой подход к безрезистной микросферной литографии для создания полупроводниковых структур не универсален, так как данный процесс не является достаточно чистым, а соотношение периода и диаметра маски сложно контролировать в широком диапазоне размеров, в отличие от процесса фотолитографии по микросферам.

Наиболее широко изучаемым и перспективным подходом является применение микросферной фотолитографии при создании текстурированных пластин для последующей селективной эпитаксии [66]. В данном подходе на ростовой подложке предварительно формируют текстурированный слой материала, выступающего в качестве маски для последующей эпитаксии, на котором в виду термодинамических условий не происходит зарождения полупроводниковых структур. При этом, выбирая диаметр микросферических частиц и задавая дозу экспонирования на этапе фотолитографии по микросферам, появляется возможность контролируемого варьирования диаметра и периода отверстий в маске. Подобные маски могут быть использованы при синтезе различных эпитаксиальных наноструктур, таких как нитевидные нанокристаллы, нанокolonки, нанодиски и др. При этом такой подход к подготовке ростовых подложек позволяет не только существенно сократить время экспонирования резиста в сравнении с традиционным методом

электронной литографии, но и обеспечивает текстурирование пластин большой площади. Для выявления оптимальных параметров микросферной фотолитографии требуется изучение процессов распространения света в фоторезисте, сфокусированного массивом сферических частиц. Преимущества микросферной фотолитографии открывает широкие перспективы применения данного метода в оптоэлектронике, радиофотонике и других областях науки и техники.

В данной работе представлены результаты проведённого комплекса теоретических и экспериментальных исследований, направленных на оптимизацию процесса фотолитографии по микросферическим линзам для получения однородных массивов наноструктур с требуемыми размерами. В работе методами численного моделирования проанализирован широкий диапазон размеров сферических частиц и толщин фоторезиста, которые являются определяющими параметрами в микросферной фотолитографии. Предложен алгоритм для корректной оценки дозы излучения для различных длин волн. Проведён ряд экспериментов по экспонированию различных фоточувствительных сред источниками излучения, работающих в УФ и ГУФ диапазонах длин волн. Приведено сопоставление полученных экспериментальных и теоретических данных. Для демонстрации возможностей развиваемого метода проведён синтез упорядоченных наноструктур фосфида галлия (GaP), нитрида галлия (GaN) и арсенида индия (InAs) на кремнии с использованием маски, сформированной методом микросферной фотолитографии. Продемонстрированы светоизлучающие диоды на основе р-і-п структуры НК р-GaN/і-InGaN/п-GaN на кремнии с использованием текстурированного слоя оксида кремния, выступающего в качестве маски. К синтезированным массивам наноструктур сформированы контакты и продемонстрирован спектр электролюминесценции с излучением в диапазоне 510 — 525 нм. Также, на базе НК InAs созданы фотодиодные структуры,

демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области ближнего ИК диапазона длин волн.

Глава 2. Теоретическое и экспериментальное исследование процесса фотолитографии по микросферическим линзам на подложках кремния

Создание структур с помощью фотолитографии, размер которых сопоставим с дифракционным пределом является сложной наукоемкой и технологической задачей. Для достижения пространственной однородности и воспроизводимости формируемых структур необходим строгий контроль технологических параметров процесса литографии, таких как однородность толщины фоторезиста по подложке, дозы экспонирования, концентрации проявителя и др. При этом, изменение технологических параметров влияет на результат литографии, что делает процесс подбора оптимальных условий литографии сложной многопараметрической задачей. В свою очередь, численное моделирование процесса фотолитографии, учет особенностей экспонирования резиста в условиях заданной геометрии оптической системы позволяет упростить процесс оптимизации технологических режимов. В данной главе детально рассмотрены особенности процесса микросферной фотолитографии. Изучены особенности фокусировки света микросферами, предложен алгоритм проведения численного анализа процесса литографии и проведено сравнение результатов экспонирования в зависимости от выбранных технологических условий.

2.1. Аналитический расчёт взаимодействия плоской волны со сферической частицей в вакууме

Известно, что в макромасштабе кварцевые сферы фокусируют под собой излучение [67], как показано на рисунке 6. При этом положение сфокусированного пятна и числовая апертура линзы описываются выражениями:

$$F = \frac{2-n}{4(n-1)} D \text{ и } NA = \frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{n}{4(n-1)}\right)^2}}$$

где F — положение сфокусированного пятна, n — показатель преломления материала сферы, D — диаметра сферы, NA — числовая апертура.

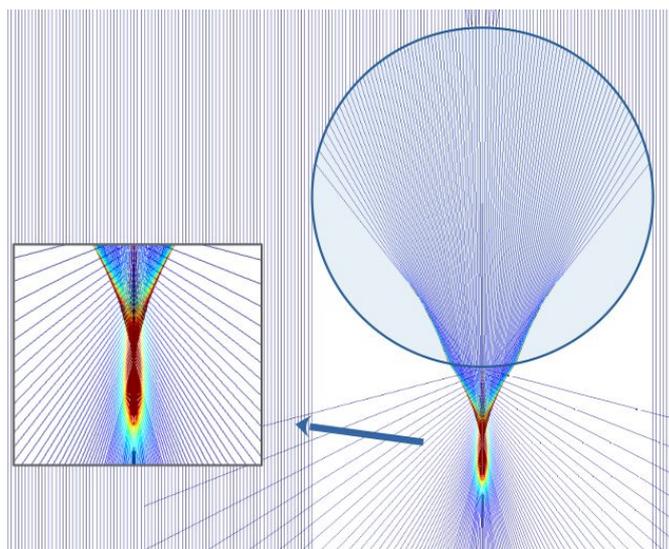


Рисунок 6 — Численное моделирование распространения плоской волны и фокусировки кварцевой сферой диаметром 1 мм в приближении геометрической оптики. На вставке увеличенное изображение пятна фокусировки.

В данном случае положение сфокусированного пучка линейно зависит от диаметра сферы, при этом числовая апертура не зависит от диаметра частицы. Учитывая, что выходной пучок приближённо является Гауссовым, можно оценить диаметр сфокусированного пятна ($2w_0$) с использованием выражения:

$$2w_0 = \frac{\lambda}{\pi \cdot NA}$$

где λ – длина волны падающего на линзу излучения.

Из данного выражения следует, что в параксиальном приближении фокус сферической линзы является неизменным с уменьшением диаметра сферы и составляет $\sim 1,2\lambda$, для показателя преломления материала сферы $n = 1,5$, что не может обеспечить высокого разрешения литографии. При этом при переходе к сферам малого диаметра, учитывая волновые процессы, данное утверждение становится не в полной мере справедливым.

Для того чтобы теоретически определить оптимальный диапазон размеров сферических частиц, обеспечивающих высокое пространственное разрешение при фотолитографии было проведено моделирование фокусировки падающей плоской волны одиночной сферой в вакууме с помощью теории рассеяния Ми. Для проведения моделирования использовался программный пакет Scattnlay, основанный на методе расчета Т-матриц рассеяния сферическими объектами. Для решения задачи рассеяния сферической частицей в Scattnlay используется уравнение Гельмгольца в сферических координатах.

В расчёте использовалось значение падающей длины волны 365 нм, являющееся характерной для большинства источников излучения, используемых в лабораторных литографах. При анализе фокусировки падающего излучения диаметр кварцевой сферы варьировался от 10 нм до 200 мкм.

Особенность микросферной литографии заключается в том, что самоорганизованные массивы микросфер находятся в контакте со слоем фоторезиста, при этом при экспонировании формируются массивы сфокусированных пучков, т.е. массивы волновых полей с большей интенсивностью, имеющих характерные размеры порядка $\lambda/2$. При экспонировании массива большой площади каждая микросфера фокусирует

падающее излучение, при этом в фоторезисте одновременно создается массив наноструктур. При действии УФ излучения на позитивный фоторезист происходит разрыв фотоактивных соединений, которые действуют как ингибитор вымывания молекул полимера во время проявления. Относительная концентрация активированного ингибитора зависит от распределения энергии сфокусированного излучения в слое резиста. Данная концентрация определяет скорость проявления, которая, в свою очередь, контролируется химическим составом резиста, дозой экспонирования и химическим составом проявителя. Кривая Хартера Дрифилда, отражающая зависимость скорости проявления от дозы экспонирования для фенолформальдегидного резиста показана на рисунке 7а [68]. На данной зависимости чёрная кривая, соответствующая тонкому резисту (толщина 0,7 мкм), достигает максимума концентрации активированных связей (что соответствует полностью засвеченному резисту) при 400 мДж/см², а минимум концентрации активированных связей — при 35 мДж/см². Для формирования рисунка фотомаски важным параметром является контраст, т.е. соотношение максимального и минимального значения дозы экспонированного резиста. Для представленного на рисунке 7а резиста минимальный контраст, необходимый для создания микрорисунка из резиста, составляет ~11,4. Таким образом, выбор резиста и проявителя, а также параметры скорости проявления, дозы экспонирования резиста и контраст определяют диаметр и глубину экспонированных наноструктур в резисте.

Наиболее важной характеристикой в процессе микросферной литографии является отношение яркости в области сфокусированного пучка, там, где связи резиста активированы под действием сфокусированного света, к минимальной яркости фона под сферой, т.е. в области, где связи резиста не активированы. Данное отношение определяет понятие контраста и напрямую влияет на результат литографии. Например, при низком значении контраста рисунок фотомаски после проявления резиста не будет сформирован, так как энергия для активации химических связей под действием света будет не достаточной.

При этом, при слишком высоком контрасте связи резиста будут активированы не только в области фокуса под сферой, но и во всем слое резиста, что приведёт к полному удалению резиста при его проявлении.

С помощью моделирования в программе Scattnlay было получено зависимость контраста от диаметра микросферы (красная пунктирная кривая на рисунке 7б). Контраст (C) в данном случае является отношением максимальной интенсивности к минимальной вычисляемый в области под сферой: $C = \frac{I_{max}}{I_{min}}$, где I_{max} — максимальная интенсивность под сферой, I_{min} — минимальная интенсивность под сферой (рисунок 7б). Синей кривой на рисунке 7б показана зависимость усиления излучения (K) от диаметра частицы, вычисленная с помощью соотношения $K = \frac{I_{max}}{I_{inp}}$, где I_{inp} — это интенсивность падающего излучения. Кривая усиления показывает, на сколько необходимо скорректировать дозу экспонирования в эксперименте для достижения оптимальных размеров структур из резиста при фотолитографии.

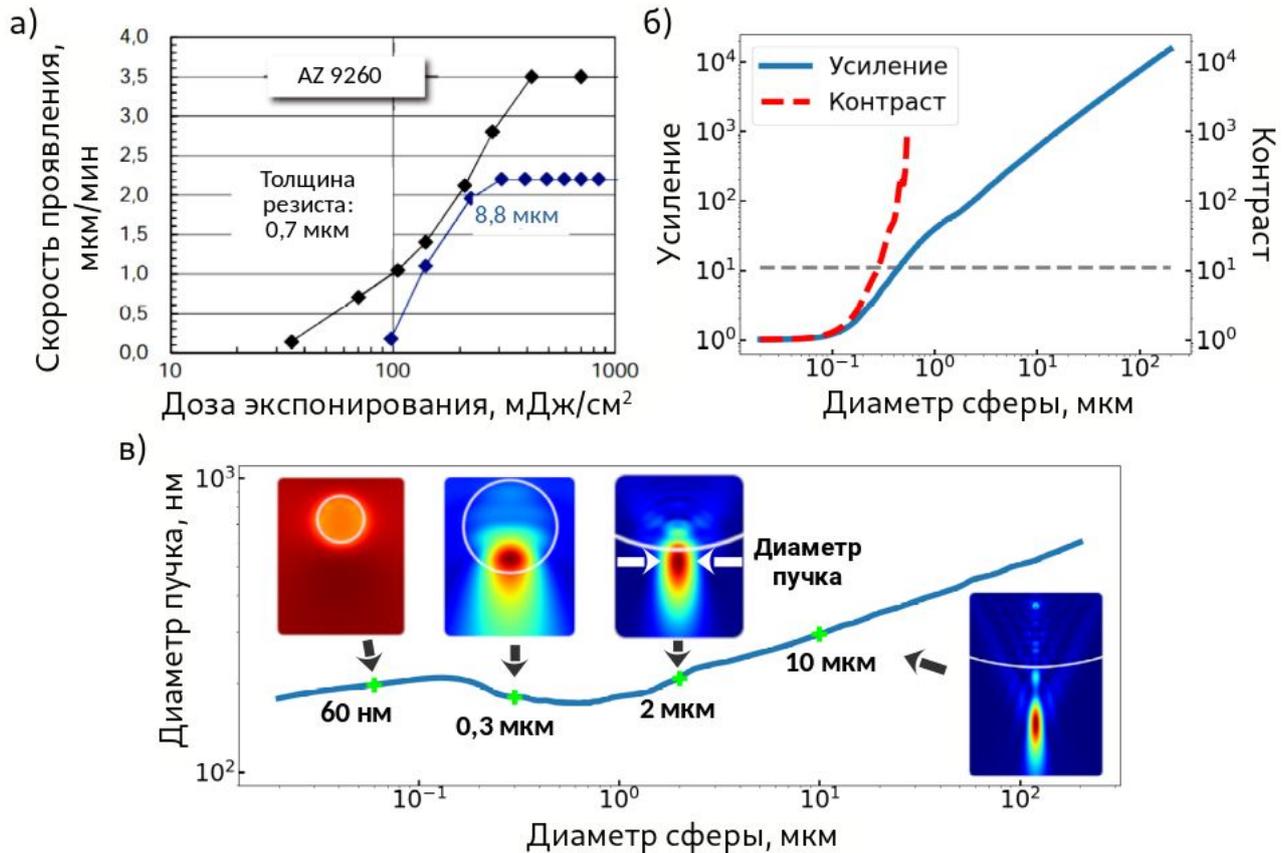


Рисунок 7 — Зависимости скорости проявления позитивного фоторезиста AZ 9260 толщиной 0,7 мкм и 8,8 мкм от дозы экспонирования (кривая Хартер Дрифилда) [68] (а), Зависимости контраста и усиления от диаметра сферы (в вакууме) (б), Зависимость диаметра сфокусированного пучка от диаметра сферы (в). Вставки показывают распределение электромагнитного поля для следующих диаметров микросфер: 0,06, 0,3, 2 и 10 мкм.

Контраст показывает перспективность использования сфер заданного диаметра для фотолитографии. Так например, сферы с диаметром 300 нм имеют контраст около 10. Согласно кривой Хартера Дрифилда, полученной из [68] (рисунок 7а) для тонкого резиста, данное значение является крайне низким для процесса фотолитографии. В свою очередь сферы с диаметром более 300 нм, характеризуются большим контрастом и могут быть применимы для процесса фотолитографии при длине волны 365 нм. При этом необходимо учитывать, что у частиц с диаметром 300 нм контраст почти в 10 раз ниже, чем

у частиц с диаметром 2 мкм, что существенно влияет на процесс фотолитографии.

Другой важной характеристикой сфокусированного пучка является размер пучка и его пространственное положение относительно центра микросферы. Для определения размера сфокусированного пучка рассматривалось сечение интенсивности излучения в горизонтальной плоскости непосредственно под сферой, которое описывалось функцией Гаусса: $I = I_{max} \cdot e^{-\frac{x^2}{x_0^2}}$, где $2 \cdot x_0$ — диаметр пучка.

Значение диаметра определялось на уровне $1/e$ от максимальной интенсивности сечения (как показано на вставке к рисунку 7в). Зависимость диаметра сфокусированного пучка от размера сферы имеет три характерные области (рисунок 7в): 1) 20 нм — 300 нм, 2) 300 нм — 2 мкм; 3) 2 мкм и более.

Первая область имеет локальный максимум (размер сфокусированного пучка 220 нм) при диаметре сферы 120 нм. Рост кривой при диаметрах от 20 до 100 нм объясняется формированием максимума под сферой (рисунок 8а). При диаметре сферы 120 нм появляется второй максимум внутри сферы, отмеченные указателями 1 и 2 на рисунке 8а. Дальнейшее увеличение диаметра сферы приводит к переходу энергии излучения из первого максимума под сферой во второй максимум, находящийся внутри неё, что приводит к уменьшению диаметра сфокусированного пучка до значения 195 нм (вычисляемому в плоскости под сферой) и, таким образом к спаду кривой. При достижении диаметра частицы 180 нм внутри сферы формируется единственный максимум, который с ростом диаметра частицы смещается вниз в область под сферой, как показано на рисунке 8б. Данное смещение фокуса изнутри во внешнюю часть сферы определяет вторую область графика при диаметрах частицы от 300 нм до 2 мкм и диаметре фокуса до 240 нм. Третья область от 2 мкм и более отражает переход от волновой оптики к геометрической, где при больших размерах сфер, более 10 мкм, наблюдается

сублинейный рост величины диаметра пучка, который связан со сферическими aberrациями такой линзы.

Таким образом, в данной части работы определена зависимость диаметра сфокусированного пучка от размера одиночной сферой в вакууме в диапазоне диаметров сферы от 10 нм до 200 мкм, что даёт представление о размере и форме сфокусированного пучка. Показано, что с уменьшением диаметра сферы уменьшается размер сфокусированного пучка, а при переходе в область геометрической оптики, при больших диаметрах частицы от 100 до 200 мкм размер фокуса остаётся практически постоянным (рисунок 7в).

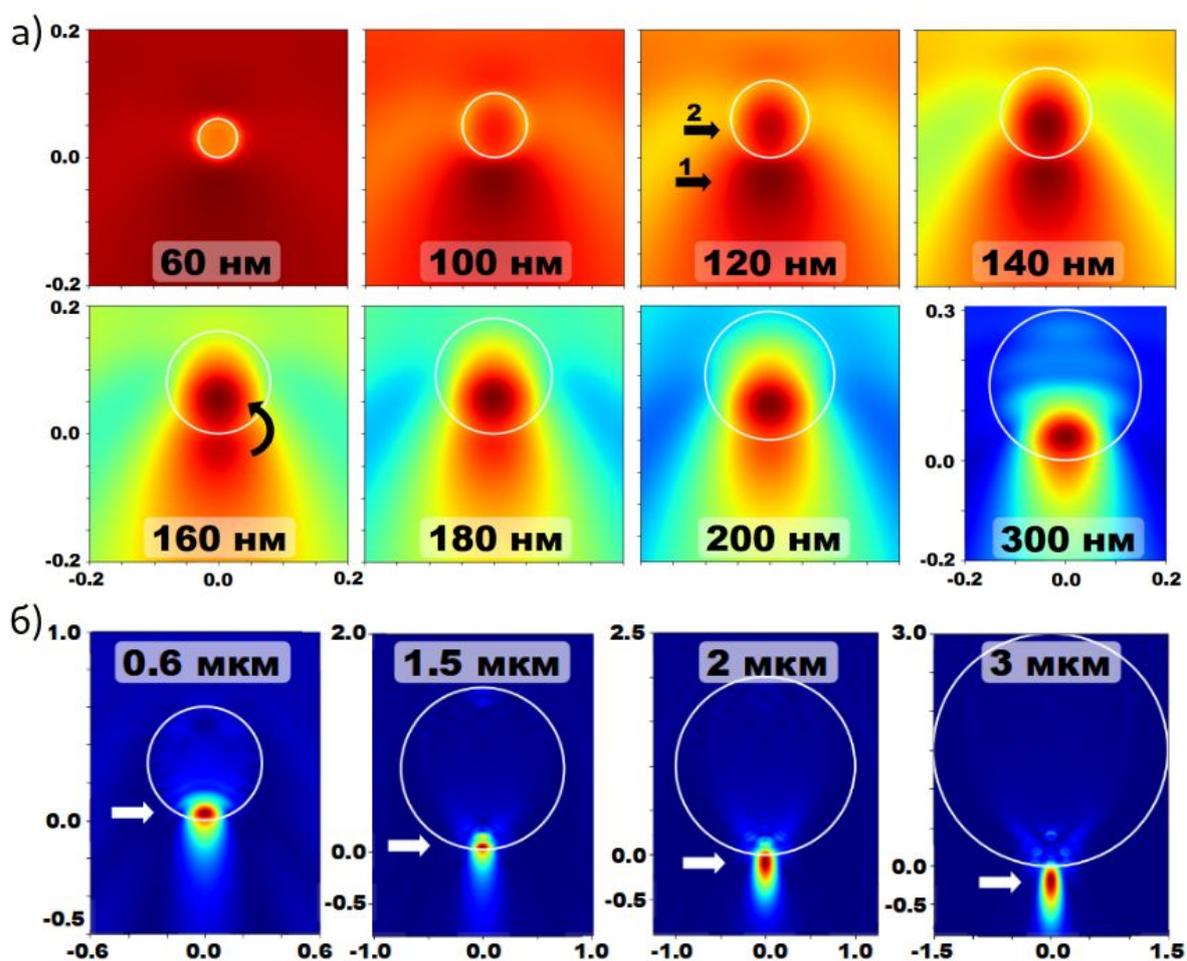


Рисунок 8 — Изменение положения сфокусированного пучка относительно центра сферы в зависимости от ее диаметра (а), иллюстрация перехода сфокусированного пучка из положения внутри сферы наружу (б).

Проведенный расчёт позволил определить характер изменения свойств сфокусированного пучка, а также размеры сферических частиц, которые возможно использовать для процесса фотолитографии (от 300 нм и более). При создании оптоэлектронных приборов, работающих в видимом и ИК диапазонах, наиболее востребованными являются диаметры сфер от 400 нм до 2 мкм. В дальнейшем в данной работе более подробно будут рассмотрены сферы с диаметром 600 нм (для видимого диапазона) и с диаметром 1,5 мкм (для ИК диапазона). При этом, продемонстрированное моделирование одиночной сферы в вакууме не отражает всех особенностей фокусировки света в реальной экспериментальной системе, где наличие слоя фоторезиста и подложки может приводить к изменению размера сфокусированного пучка не только за счет интерференционных явлений, но и за счёт фотохимических особенностей резиста. В связи с этим, методом конечных элементов было проведено численное моделирование полной экспериментальной системы, с учётом массива сфер и особенностей фотоактивной среды.

2.2. Численное моделирование взаимодействия плоской волны с гексагонально упакованным массивом сферических частиц

Исследование процессов поглощения сфокусированного микросферой излучения в фоторезисте было проведено с помощью программного пакета для численного моделирования Comsol Multiphysics. При переходе к моделированию экспериментальной оптической системы было учтено влияние массива сфер, так как соседние сферы вносят вклад в интерференционную картину результата фокусировки падающей волны каждой из сфер массива. Также в расчётную систему был добавлен фоточувствительный слой – резист из группы фенолформальдегидов, широко используемый в УФ литографии, и подложка кремния, из-за наличия которой возникают интерференционные максимумы вследствие взаимодействия падающей и отражённой волн.

2.2.1. Алгоритм для проведения численного моделирования в условиях нелинейного поглощения фотоактивной среды

Рассматриваемая оптическая система представляла собой бесконечный гексагонально-упакованный монослойный массив сферических частиц заданного диаметра. Для численного описания плотноупакованного массива сфер использовались элементарная ячейка гексагонального сечения с периодическими условиями на боковых границах ячейки. На верхней границе элементарной ячейкой располагался источник плоской электромагнитной волны. На нижней границе располагался слой фоторезиста на кремнии. В расчёте варьировались следующие параметры: длина падающей волны (365 и 405 нм), диаметр сферических частиц (1,5 и 0,6 мкм), толщина фоторезиста (в диапазоне от 100 до 500 нм).

Используемый в расчёте фоторезист марки AZ MIR 701, относящийся к группе фенолформальдегидных резистов, является одним из самых активно используемых при проведении оптической литографии в лабораторных исследованиях. Данный фоторезист поглощает УФ излучение в широком диапазоне длин волн. При проведении моделирования для длин волн 405 и 365 нм применялись параметры фоторезиста (показатели преломления и поглощения), приведённые в таблице 1, а также учитывались нелинейные физико-химические свойства фоторезиста, зависящие от дозы излучения. Ниже приведены свойства фоторезиста, изменяющиеся нелинейным образом при увеличении дозы экспонирования:

1. Зависимость коэффициента поглощения фоторезиста от поглощенной энергии падающего света, что связано с активацией (разрывом) химических связей фотоактивного вещества при поглощении и, как следствие, уменьшением концентрации неактивированных связей. Экспериментально данный процесс можно охарактеризовать некоторой критической плотностью поглощенной энергии, при которой все химические связи разрываются и коэффициент поглощения обращается в ноль.

2. Диффузия активированных (разорванных) химических связей в области фоторезиста, граничащие с засвеченной областью, в процессе температурного отжига резиста после экспонирования (процесс диффузии).

3. Не ярко выраженная зависимость скорости проявления в объеме фоторезиста от величины поглощенной световой энергии, в том числе ограниченная устойчивость незасвеченного фоторезиста к растворению в проявителе (темновая эрозия).

Данные особенности фоторезиста приводят к явному влиянию технологических аспектов, таких как: параметры оптической системы (длина волны источника, числовая апертура объектива и его аберрации), доза экспонирования, температура отжига, концентрация проявителя и др. на результат фотолитографии. При этом остается открытым вопрос о допустимых приближениях, обеспечивающих корректное описание данных процессов. Точное математическое описание процесса экспонирования требует решения самосогласованной задачи распространения света в фоторезисте с учетом уменьшения коэффициента поглощения во времени, что, в общем случае, является крайне трудоемкой вычислительной задачей вследствие большого различия характерного времени волнового процесса (распространения света в слое фоторезиста) и нелинейности поглощения. Для грубой оценки поглощенной энергии с учётом уменьшения коэффициента поглощения требуется провести не менее 10 — 20 расчетов во временной области для одной конкретной геометрии, что является ресурсозатратным методом и обуславливает необходимость упрощения модели.

Учитывая данные особенности вычисления, были введены упрощения данной задачи для тонких резистов и полная задача была разделена на три части, как показано в схеме на рисунке 8:

1. Численное решение линейной задачи для фиксированного коэффициента поглощения резиста и вычисление плотности поглощенной мощности в резисте, п.1 схемы на рисунке 8;

2. Обработка полученных данных для пересчёта поглощённой мощности в энергию, с учётом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как: обесцвечивание резиста и диффузия активированных химических связей резиста при термической обработке, п.2 схемы на рисунке 8;

3. Определение границ экспонированной области с учётом данных из документации, п.3 схемы на рисунке 8.

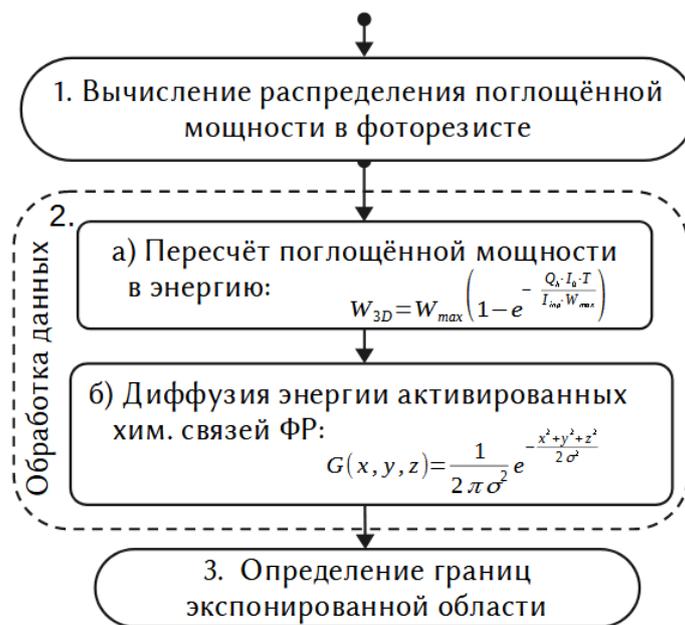


Рисунок 9 — Алгоритм проведения численного исследования в условиях нелинейного поглощения фотоактивной среды.

На первом этапе численное исследование процесса фокусировки, как было описано выше, проводилось с использованием конечно-разностной схемы в частотной области (FDFD), которая демонстрирует высокую стабильность получаемых результатов для монохроматического источника излучения (что соответствует процессу фотолитографии). Данный численный расчёт, описывающий воздействие сфокусированной э/м волны на слой фоторезиста, расположенного на высокоиндексной подложке Si, позволяет вычислить значения поглощённой мощности в каждой точке фоторезиста (Q_h) при

фиксированном коэффициенте поглощения ($k = 0,02140$ для длины волны 365 нм) в начальный момент времени ($t = 0$) и падающей интенсивности (I_{inp}).

Переходя ко второму этапу — обработке данных с учётом нелинейных свойств резиста, для вычисления его поглощающей способности численное значение было нормировано на интенсивность падающего света: $q_{t=0} = \frac{Q_h}{I_{inp}} \cdot \left[\frac{1}{M} \right]$. Так как поглощаемая мощность в фоторезисте падает во времени ($q(t)$) в результате разрыва части химических связей, то необходимо учитывать обесцвечивание фоторезиста и перейти к понятию энергии, которую поглотит фоторезист до его полной фотодиссоциации. Таким образом, для описания изменения во времени поглощённой энергии в фоторезисте использовалось интегральное уравнение:

$$W_h(T) = \int_0^T Q(t) dt, \left[\frac{Дж}{M^3} \right]$$

где W_h — вычисляемая плотность поглощённой энергии; $Q(t), \left[\frac{Вт}{M^3} \right]$ — распределение поглощённой мощности в каждой точке объёма слоя фоторезиста, полученная методом численного моделирования, $T, [s]$ — общее время экспонирования фоторезиста.

Процесс фотодиссоциации сопряжен с уменьшением коэффициента поглощения в экспонируемой области фоторезиста во время экспозиции.

Считая данную зависимость линейной: $Q(t) = Q_h \left(1 - \left[\frac{W_h(t)}{W_{max}} \right] \right)$, интегральное уравнение можно представить в следующем виде:

$$W_h(T) = \int_0^T Q_h \left(1 - \left[\frac{W_h(t)}{W_{max}} \right] \right) dt$$

где $W_{max}, \left[\frac{Дж}{M^3} \right]$ — максимальная плотность энергии, поглощённой фоторезистом при экспонировании, при которой происходит полная фотодиссоциация резиста.

Легко показать, что решение интегрального уравнения можно представить в виде:

$$W_h(T) = W_{max} \left(1 - \exp \left(- \left[\frac{q \cdot D_{exp}}{W_{max}} \right] \right) \right)$$

где $D_{exp} = I_{exp} \cdot T, \left[\frac{Дж}{М^2} \right]$ – доза экспозиции, которая определяется из этого выражении, а I_{exp} — интенсивность, светового потока УФ источника.

На втором этапе обработки данных была учтена диффузия разорванных химических связей вблизи экспонированной области резиста, в процессе его последующего отжига [69,70]. Плотность поглощённой энергии с учётом диффузии энергии химических связей (W_h^σ) можно описать аналогично другим задачам диффузии через интегральное преобразование рассматриваемой величины (плотности поглощенной мощности, W_h) с ядром в виде функции Гаусса:

$$W_h^\sigma(T, \vec{R}) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \iiint_{R^3} W_h(T, \vec{r}) \cdot \exp \left(- (\hat{\sigma}^{-1} (\vec{r} - \vec{R}))^2 \right) d^3 r$$

где $\hat{\sigma}$ — это диагональная матрица, состоящая из коэффициентов размытия по трём координатным осям $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$; \vec{R} и \vec{r} — это координатный радиус вектор.

Так как диффузия химических связей в фоторезисте происходит равномерно в объеме, то значение σ является равным для всех направлений.

Последним этапом определения формы сфокусированного пучка является выявление границ в слое фоторезиста, внутри которых степень разрушения химических связей достаточна для эффективного проявления резиста. В свою очередь, с физической точки зрения степень разрушения (η) можно выразить через отношение минимальной плотности энергии, при которой резист проявляется (W_{min}), к предельной поглощаемой плотности энергии (W_{max}):

$$\frac{W_{min}}{W_{max}} = \eta$$

Важно отметить, что предложенная модель некорректно описывает задачу с использованием толстых слоев фоторезиста (>500 нм), для которых необходимо учитывать просветление верхних засвеченных слоев фоторезиста, что влияет на процесс экспонирования нижних слоев, рисунок 10. Оценка предельной толщины фоторезиста, которую корректно рассматривать в рамках данной модели, сформулирована на основании закона Бугера-Ламберта-Бера, выражая $e^{-\alpha \cdot H_{max}}$ как: $H_{max} = \frac{0.05\%}{\alpha}$, где H_{max} — максимальная толщина резиста, α — показатель поглощения, 0,05 % — падающая интенсивность. Данная оценка для используемого фоторезиста дает значение толщины резиста порядка 500 нм, что является достаточным для широкого круга задач.

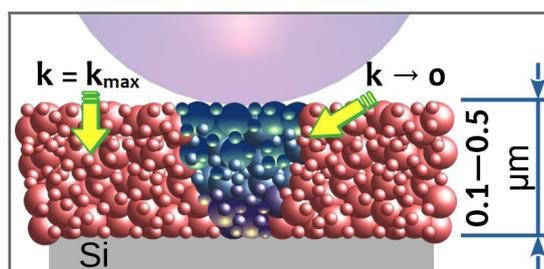


Рисунок 10 — Схематическое представление обесцвечивания резиста в процессе литографии.

Необходимым условием для использования предложенной модели является малость показателя поглощения в сравнении с показателем преломления для фоторезиста, что выполняется для используемого полимера (Таблица 1).

Таблица №1.

Длина волны, нм	Фоторезист AZ MIR 701	
	n	k
405	1.6844	0.0307
365	1.7039	0.0214

Определяя значения максимальной и минимальной энергии фотодиссоциации резиста, приводящей к его обесцвечиванию и диффузии активированных химических связей, было достигнуто оптимальное совпадение контуров при различных дозах экспозиции, как показано линиями на рисунке 11а).

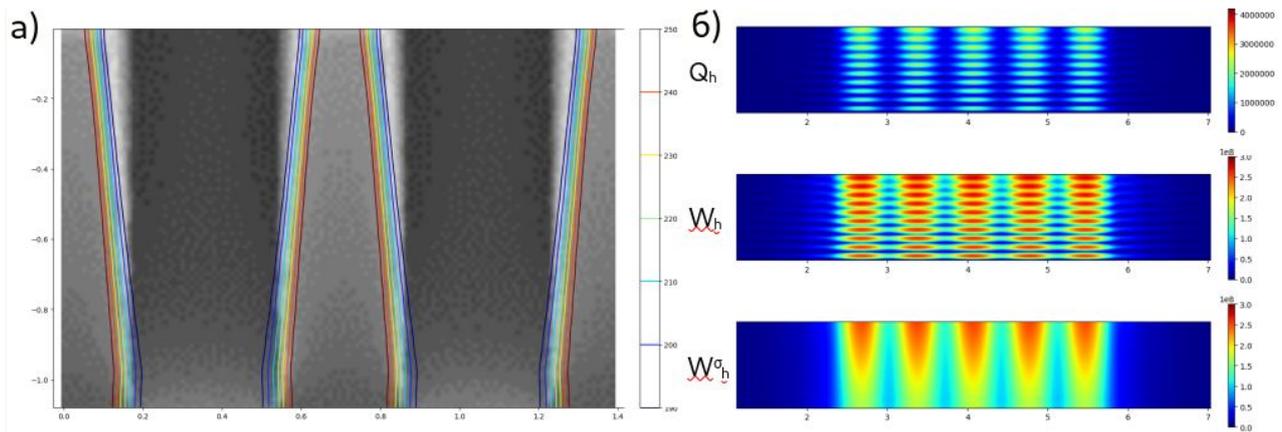


Рисунок 11 — Определение границ экспонированной области резиста: СЭМ изображение с наложенными расчётными контурами при различных дозах экспозиции (а), иллюстрация работы алгоритма: Q_h — распределение плотности поглощённой мощности, W_h — плотность поглощённой энергии с учётом обесцвечивания красителя, W_h^σ — плотность поглощённой энергии после учёта диффузии энергии химических связей (б).

Для того чтобы достичь оптимального совпадения формы контура с границами полосков в фоторезисте, определенными по СЭМ изображениям из документации, необходимо также учитывать процесс дальнейшего проявления фоторезиста.

Параметр W_{max} был определён, анализируя данные, приведенные в документации к фоторезисту AZMIR701 [71]. Представленные в документации данные соответствовали экспонированию фоторезиста длиной волны излучения 365 нм по фотомаске, состоящей из набора линий шириной 350 нм и периодом между ними 700 нм. Наиболее точное совпадение рассчитанной ширины

полоска из фоторезиста с данными из документации соответствовало дозе 225 . Данное значение было использовано для дальнейшей оценки параметра W_{max} . При этом, для корректного вычисления дозы при определении формы сфокусированного пучка, используя в качестве маски микросферы, было проведено численное моделирование системы, аналогичной описанной в документации к фоторезисту (рисунок 11б). Полученные данные распределения поглощённой мощности в каждой точке фоторезиста были использованы для определения картины максимумов и минимумов, соответствующей экспериментальной дозе экспозиции.

В результате была разработана модель для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке. Данная модель позволяет определять плотность поглощённой энергии в резисте при фокусировании падающего излучения массивом микросфер.

2.2.2. Проведение численного моделирования в условиях предложенного алгоритма

В рамках предложенной модели было получено распределение электромагнитных полей в системе, состоящей из массива микросфер диаметром 1,5 мкм, расположенных на слое резиста на кремниевой подложке. На рисунке 12 показано распределение электрической компоненты электромагнитного поля падающей волны, сфокусированной массивом микросфер, при этом видно, что геометрия сфокусированного пучка изменилась, вследствие влияния соседних сфер в массиве (в сравнении со случаем одиночной сферы в вакууме). При добавлении фоточувствительного слоя также меняется форма пучка (рисунок 12б). А введение подложки кремния приводит к формированию набора максимумов в слое резиста, возникающих в

результате интерференции падающей и отражённой от подложки с высоким показателем преломления волн (рисунок 12в). Можно отметить уширение формы сфокусированного пучка вглубь слоя фоторезиста, что связано с количеством и положением интерференционных максимумов, укладывающихся в слое резиста. Также необходимо отметить, что если на границе раздела Si/резист максимум только формируется, или уже почти полностью сформировался, то вблизи подложки форма сфокусированного пучка будет иметь конусообразную форму, а если максимум сформировался только на половину, т. е. имеет полную большую полуось эллипса, то форма пучка будет прямой.

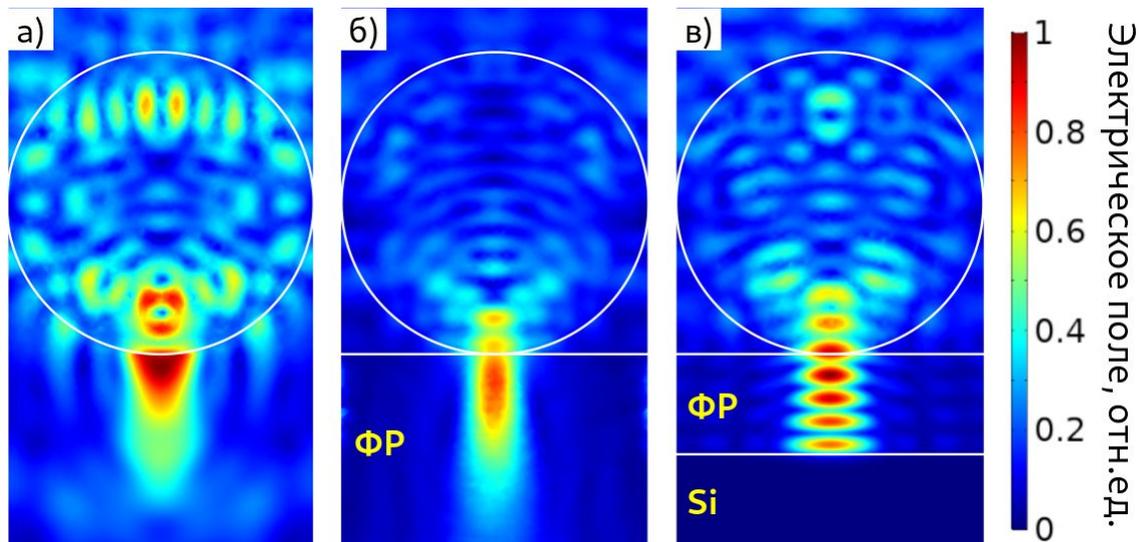


Рисунок 12 — Распределение электрической компоненты э/м поля, сфокусированного плотноупакованным массивом сферических частиц диаметром 1,5 мкм, расположенных: в воздухе ($n = 1$) (а), на слое фоторезиста (ФР) (б), на слое резиста, нанесенного на кремниевую подложку (в).

Решение второй задачи для пересчёта поглощённой мощности в энергию, с учётом нелинейных фотохимических особенностей фоторезиста, позволило определить границы проявляемой области резиста, что является важным параметром при проведении фотолитографии. Для диаметров сфер 0,6 и 1,5 мкм и двух значений длин волн 365 и 405 нм были получены карты размера

сфокусированного пучка (усредненные в поперечном сечении) от толщины резиста в диапазоне от 100 до 500 нм и дозы экспонирования (рисунок 13а-г).

Несмотря на то, что сферы с диаметром 0,6 мкм имеют меньший размер по сравнению с 1,5 мкм сферами, диапазон доз, при которых формируется рисунок фотомаски в результате экспонирования фоторезиста, значительно уже, чем в случае большего диаметра сфер вследствие низкого контраста, как было показано выше на рисунке 7б. А именно, в случае использования сфер с диаметром 0,6 мкм, дозы ниже 4 мДж/см² (для $\lambda = 405$ нм) или 5 мДж/см² (для $\lambda = 365$ нм) недостаточно для полной фотодиссоциации резиста. При этом, если повысить дозу экспонирования, то возникают побочные максимумы, что приводит к полимеризации фоторезиста не только под микросферами, но и между ними и при проявлении фоторезиста происходит разрушение рисунка фотомаски. Таким образом, уменьшается диапазон доз экспонирования, что приводит к сужению диапазона размеров структур из фоторезиста.

В качестве примера на рисунке 13д,е, приведено два профиля экспонированного фоторезиста с толщиной 300 нм в поперечном сечении, при длине волны 365 нм. Паразитное экспонирование в областях между сферами наблюдается для доз выше 7 мДж/см² для $\lambda = 365$ нм и 14 мДж/см² для $\lambda = 405$ нм. На рисунке 13е синий контур (2 мДж/см²) соответствует недостаточной дозе, в то время как красные кривые, соответствующие 8 — 10 мДж/см², иллюстрируют экспонирование между сферами. Данная особенность коррелирует с возникновением боковых лепестков для расчётов одиночной сферы в вакууме (рисунок 7в), которые зависят от положения резонансов. Боковые максимумы возникающие из-за интерференции волн, сфокусированных массивом сфер приводят к тому, что после проявления резиста, рисунок фотомаски нарушается. При этом, у сфер с большим диаметром такой эффект практически отсутствует, а при увеличении дозы экспонирования увеличивается размер проэкспонированной области.

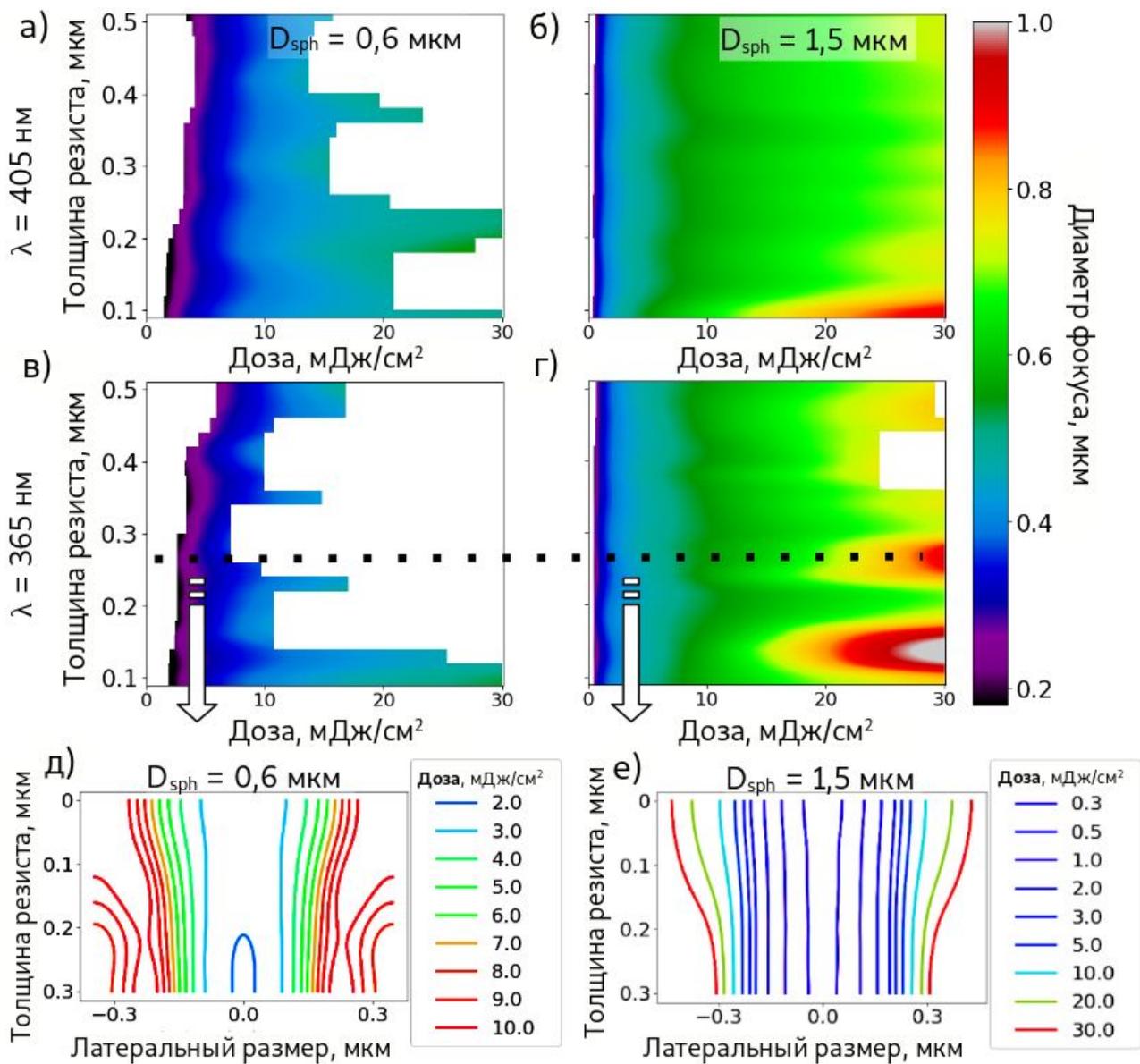


Рисунок 13 — Зависимость дозы экспозиции от толщины фоторезиста, цветом показан размер сфокусированного пятна, для массивов микросфер с $D_{sph} = 1,5$ мкм (а), (в), $D_{sph} = 0,6$ мкм (б), (г), для длин волн освещения 405 нм (а), (б), 365 нм (в), (г). Профили в слое фоторезиста толщиной 300 нм (отмечено пунктирными линиями в (в) и (г)) рассчитанные для двух массивов микросфер диаметром 0,6 и 1,5 мкм (д), (е).

В случае $D_{sph} = 1,5$ мкм, размер сфокусированного в фоторезисте пучка изменяется постепенно при росте дозы от 1 до 30 мДж/см² для $\lambda = 405$ нм и от 1 до 24 мДж/см² для $\lambda = 365$ нм. Для тонких слоев фоторезиста (H_{res} меньше

200 нм) диаметр сфокусированного пучка резко возрастает до 900 нм с увеличением дозы до 20-30 мДж/см². Для H_{res} больше 200 нм наблюдается несколько локальных минимумов размера сфокусированного пучка: при $H_{res} = 200$ нм и 360 нм (для $\lambda = 365$ нм) и $H_{res} = 360$ (для $\lambda = 405$ нм). Таким образом, использование сфер с большим диаметром ($D_{sph} = 1,5$ мкм) позволяет расширить диапазон доз экспонирования, а следовательно, увеличить диапазон размеров фоторезистных структур.

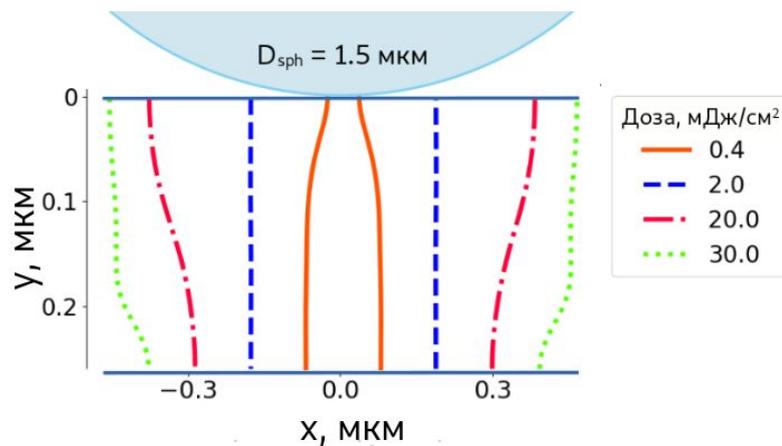


Рисунок 14 — Профили поперечного сечения, рассчитанные для $D_{sph} = 1,5$ мкм, $\lambda = 365$ нм и толщины фоторезиста $H_{res} = 260$ нм. Наблюдается влияние дозы на форму формируемых структур.

На рисунке 12 приведены профили в слое фоторезиста для $D_{sph} = 1,5$ мкм, $\lambda = 365$ нм и $H_{res} = 260$ нм, рассчитанные для различных доз экспозиции. С увеличением дозы форма профилей меняется от конусообразных стенок к прямым, а затем, преобразуется в форму обратного конуса. Форма с конусообразными стенками необходима для проведения процесса взрывной литографии, форма прямых стенок и обратного конуса применяется для процесса травления материалов по фоторезистной маске. Таким образом, изменение дозы экспозиции обеспечивает управление формой фоторезистных структур.

Проведенный расчёт позволил определить зависимости диаметра фокусировки пятна под микросферной от толщины фоторезиста и дозы экспонирования, и, таким образом предсказать технологические параметры процесса экспонирования, обеспечивающие создание наноструктур с заданной формой.

Глава 3. Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии

Данная глава диссертации посвящена технологическим аспектам проведения микросферной фотолитографии. Рассматриваются вопросы, связанные с нанесением монослоя микросфер на поверхность фоторезиста, проведением экспериментальных исследований влияния размера микросфер и дозы экспонирования на размер получаемых литографических структур и стабильность процесса литографии.

Для проверки результатов моделирования была проведена серия экспериментов по экспонированию слоя фоторезиста на Si <100> подложке через плотноупакованный массив кварцевых (SiO_2) микросфер диаметром 1,5 мкм (фирма Micro particles GmbH). Микросферы наносились на поверхность фоторезиста методом центрифугирования. После формирования монослойного плотноупакованного массива микросфер, проводилось экспонирование с разными дозами, отжиг и проявление образцов. В экспериментах использовался позитивный фоторезист AZ MIR 701 [71] из группы фенолформальдегидов с толщиной 340 нм (± 20 нм). Выбранная толщина, следуя результатам моделирования, соответствует одному из локальных минимумов размера сфокусированного пучка. В качестве источника экспонирования использовался УФ светодиод с длиной волны 365 нм и мощностью 3 Вт. Также, эксперименты по фотолитографии проводились с использованием ГУФ резистов марки TX1311 из группы гидроксиполистироловых, а также PMMA из группы метакрилатных резистов. Толщина резистов составляла 200 нм (± 20 нм). Экспонирование данных резистов через массив микросфер осуществлялось с использованием разных источников излучения, работающих в ГУФ диапазоне длин волн: с помощью эксимерного KrF лазера и источника азотной плазмы. Для оценки размеров рисунка формируемой фотомаски применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

3.1. Исследование и оптимизация процесса нанесения микросферических линз на поверхность фоторезиста

Фотолитография по микросферическим линзам проводилась с использованием позитивного фоторезиста марки AZMIR701 с толщиной $H_{res} = 340$ нм (± 20 нм) нанесённым на кремниевую пластину. Данная толщина соответствовала результатам численного моделирования и обеспечивала формирование структур в широком диапазоне размеров.

Осаждение кварцевых микросфер на поверхность фоторезиста производилось методом центрифугирования. При этом постепенное увеличение скорости вращения подложки приводило к сбросу большей части микросфер с поверхности фоторезиста вследствие малого угла смачиваемости суспензии. Данное явление определялось гидрофобной природой фоторезиста и полярными свойствами микросфер, что в свою очередь препятствовало формированию плотноупакованного массива сфер на поверхности резиста. Для минимизации указанного эффекта поверхность фоторезиста гидрофилизировалась за счет использования различных адгезивных веществ, таких как спирты и анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ). При этом данные вещества зачастую приводили к деформации резиста, что негативно сказывалось на качестве фотолитографии. Нанесение тонкого слоя неионогенного ПАВ неонол АФ 9-12 в концентрации 1:300 на поверхность резиста перед осаждением микросфер обеспечивало формирование плотноупакованных массивов сфер без негативного влияния на резист (рисунок 15а). При этом для получения упорядоченного монослойного массива микросфер на поверхности фоторезиста, покрытого ПАВ, подбирались оптимальное соотношение значений времени и скорости центрифугирования водной суспензии микросфер. Вращение подложки начиналось со скорости 200 об/мин в течении 20 с, с постепенным нарастанием до заданной скорости вращения (например, 700 об/мин) и центрифугировании в течении 40 с

(рисунок 15б). На рисунке 15б-г приведены характерные СЭМ изображения нанесенных массивов. Можно отметить, что при скорости вращения более 700 об/мин наблюдается разрыв массива микросфер. На рисунке 15в) показана характерная область поверхности фоторезиста, на которой микросферы не организованы в плотноупакованный массив, при пиковой скорости вращения 1000 об/мин. При скорости вращения менее 700 об/мин формируется многослойная структура из микросфер (в виде опала), которая не применима для формирования однослойного массива структур из фоторезиста типа AZMIR701 (рисунок 15г).

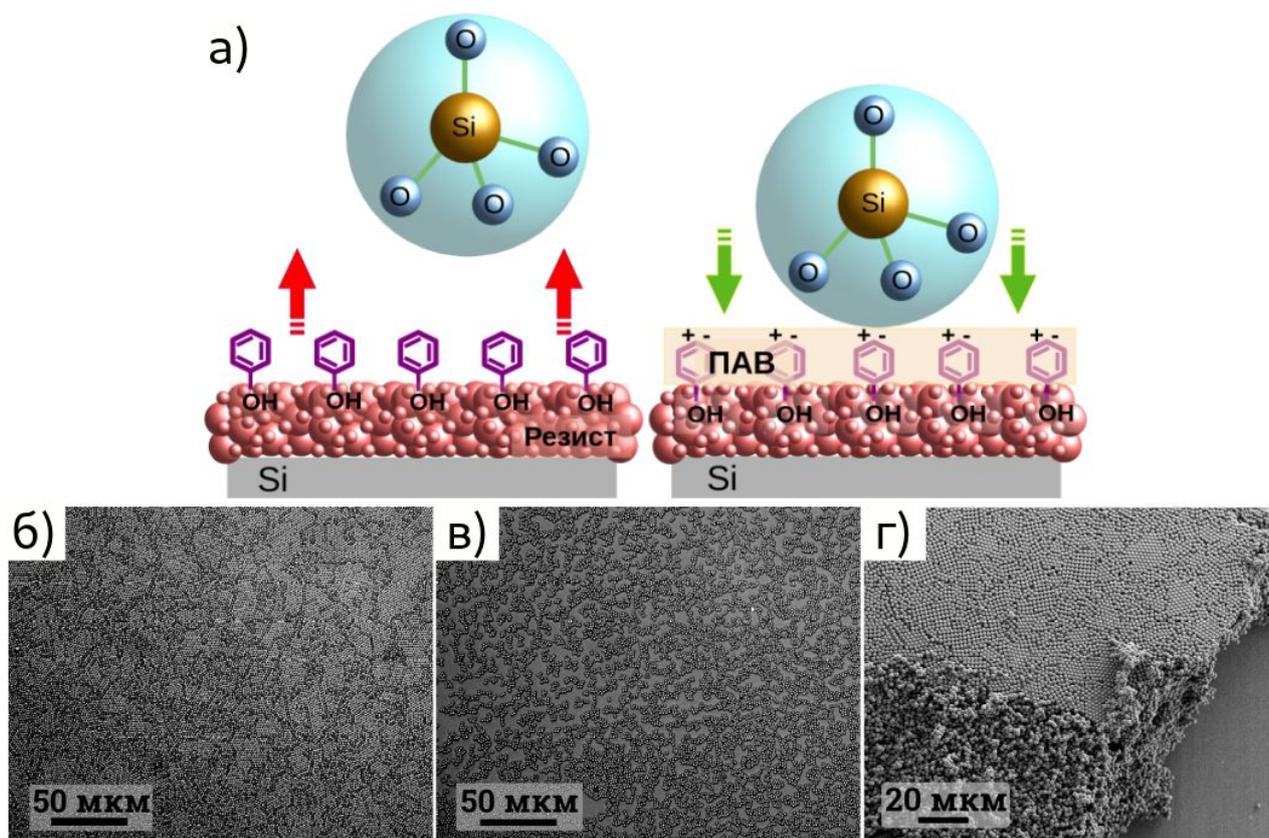


Рисунок 15 — Схематическое представление влияния неионогенного ПАВ на осаждение полярных сфер на гидрофобную поверхность фоторезиста (а). Оптические изображения массивов SiO_2 микросфер, нанесённых методом центрифугирования на слой фоторезиста при максимальной скорости вращения: 700 об/мин (б), 1000 об/мин (в), 600 об/мин (г).

В результате был отработан процесс нанесения микросфер на поверхность резиста, покрытого ПАВ. Оптимальная скорость вращения 700 об/мин обеспечивала формирование плотноупакованных массивов микросферических линз (рисунок 15б). Максимальная площадь гексагонального массива кварцевых микросфер без нарушения порядка составляла порядка 1500 мкм^2 . При этом общая площадь плотноупакованного массива микросфер на резисте составляла порядка $2,3 \text{ см}^2$.

3.2. Микросферная фотолитография с источником УФ излучения

В данном разделе проведено сравнение экспериментальных данных с результатами численного моделирования и представлены результаты микросферной фотолитографии с использованием микросфер диаметром $D_{sph} = 600 \text{ нм}$ и $1,5 \text{ мкм}$, а также $D_{sph} = 250 \text{ нм}$ и 3 мкм .

Фотолитография с использованием светодиодного источника излучения с длиной волны 365 нм и мощностью 3 Вт проводилась на образцах с плотноупакованными массивами микросфер, расположенными на фенолформальдегидном резисте марки AZ MIR 701 на Si подложке. Интенсивность падающего излучения $1,5 \text{ Вт/м}^2$ контролировалась по уровню тока светодиодного источника. Одним из ключевых параметров, определяющих процесс фотолитографии, является доза экспонирования. Для достижения разных значений дозы варьировалось время экспонирования при фиксированной интенсивности источника. Основываясь на результатах численного моделирования, исследуемый диапазон доз составлял от 2 до 20 Дж/м^2 , что в свою очередь соответствовало времени экспонирования от 13,3 до 133 с. На рисунке 16 представлены расчетные зависимости диаметра формируемых структур от дозы. Синей и розовой кривыми показаны результаты расчётной модели для сфер диаметром $D_{sph} = 1,5 \text{ мкм}$ и $0,6 \text{ мкм}$, соответственно. Для валидации расчётных данных были проведёны эксперименты по экспонированию резиста через массив сфер с

соответствующими размерами ($D_{sph} = 1,5$ и $0,6$ мкм). На рисунке 16 символами показан средний размер созданных массивов отверстий, усредненный по профилю в поперечном сечении. Отрезки соответствуют стандартному отклонению размеров отверстий от среднего размера. Экспонирование сфер происходило с разными дозами в диапазоне от 2 до 20 мДж/см² для $D_{sph} = 1,5$ мкм и от 3 до 34 мДж/см² для $D_{sph} = 0,6$ мкм. Можно отметить, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими кривыми, что подтверждает предсказательный характер разработанной модели и позволяет её использовать для других диаметров сфер и толщин резистов. Использование сфер с большим размером позволяет варьировать диаметр структур из резиста в более широком диапазоне, в сравнении со сферами с меньшим диаметром, что является следствием различия в их контрасте фокусировки, как это было показано в разделе 2.1.

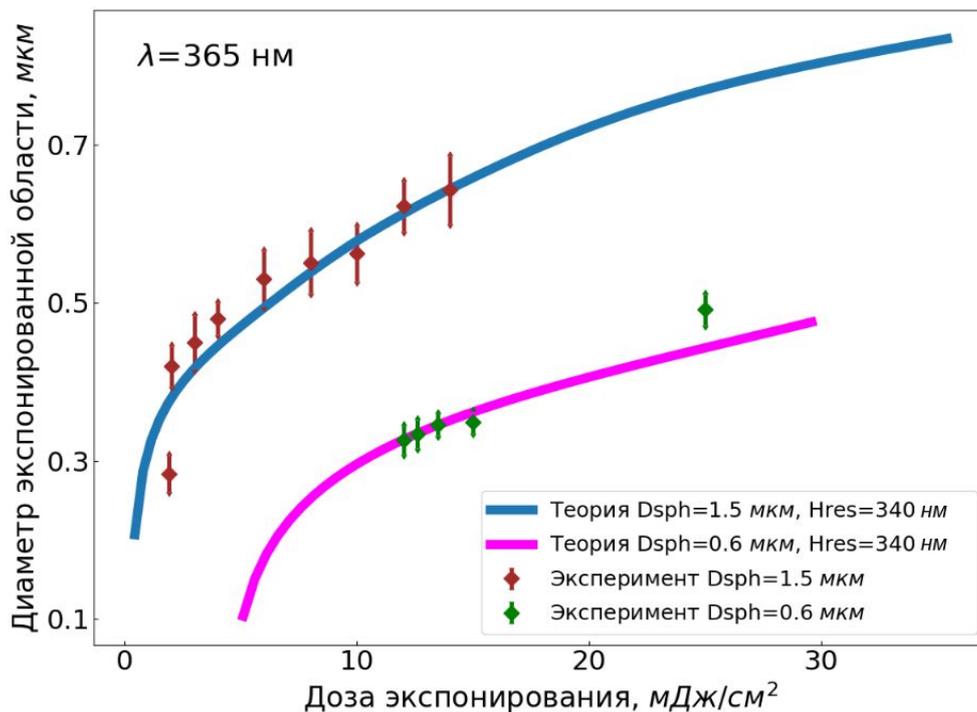


Рисунок 16 — Зависимости размера отверстий в фоторезисте от дозы экспонирования, рассчитанные для $H_{res} = 340$ нм, $\lambda = 365$ нм и $D_{sph} = 1,5$ и $0,6$ мкм (синяя и розовая кривые, соответственно), символами показаны экспериментальные данные.

Рисунок 17 демонстрирует полученные СЭМ изображения (вид сверху) для выборочных значений доз: 2 мДж/см^2 и 14 мДж/см^2 — для сфер с диаметром $1,5 \text{ мкм}$ (рисунок 17а-б) и 12 мДж/см^2 , 25 мДж/см^2 , и 34 мДж/см^2 (рисунок 17в-д) — для сфер с диаметром $0,6 \text{ мкм}$. На вставках рисунка 17а-д показаны СЭМ изображения профилей отверстий в фоторезисте. При экспонировании сфер с диаметром $1,5 \text{ мкм}$, при толщине фоторезиста $340 \text{ нм} (\pm 20 \text{ нм})$ можно воспроизводимо формировать структуры в виде отверстий размером от 350 до 600 нм . При повышении дозы экспонирования через сферы с диаметром $1,5 \text{ мкм}$ рисунок отверстий фотомаски приобретает форму шестигранника, что объясняется влиянием интерференции соседних сфер при экспонировании. При этом, с повышением дозы экспонирования для сфер с диаметром $D_{sph} = 0,6 \text{ мкм}$ происходит разрушение рисунка фотомаски, вследствие возникновения побочных максимумов в профиле сфокусированного пучка (характерных для данного диаметра сфер). Данное явление проиллюстрировано на рисунке 17д (доза излучения 34 мДж/см^2). На данном изображении тёмные области соответствуют отсутствию резиста между отверстиями в фотомаске. При этом диапазон размеров формируемых структур из резиста уже, чем при использовании сфер с большим диаметром. На вставке справа показана форма профиля, полученного с помощью численного моделирования, отражающая наличие побочных максимумов в слое фоторезиста при фокусировании плоской падающей волны массивом сфер. Боковые максимумы возникают из-за переотражения сфокусированной и отраженной от подложки волн, что приводит к разрушению рисунка после проявления резиста, что также было подтверждено экспериментально на рисунке 17д. Формирование боковых максимумов можно наблюдать при моделировании фокусировки излучения одиночной сферой в вакууме. Положение и интенсивность дополнительных максимумов зависит от резонансов Ми, которые в свою очередь зависят от диаметров сфер (рисунок

17е). На рисунке 17е также показана зависимость усиления фокусировки от диаметра сферы, где на вставках приведено распределение сфокусированного пучка для диаметра сфер 0,6 и 1,5 мкм. Видно, что для диаметра 0,6 мкм под сферой слева и справа от главного лепестка присутствуют явно выраженные боковые лепестки, а для диаметра 1,5 мкм под сферой боковые лепестки практически не наблюдаются.

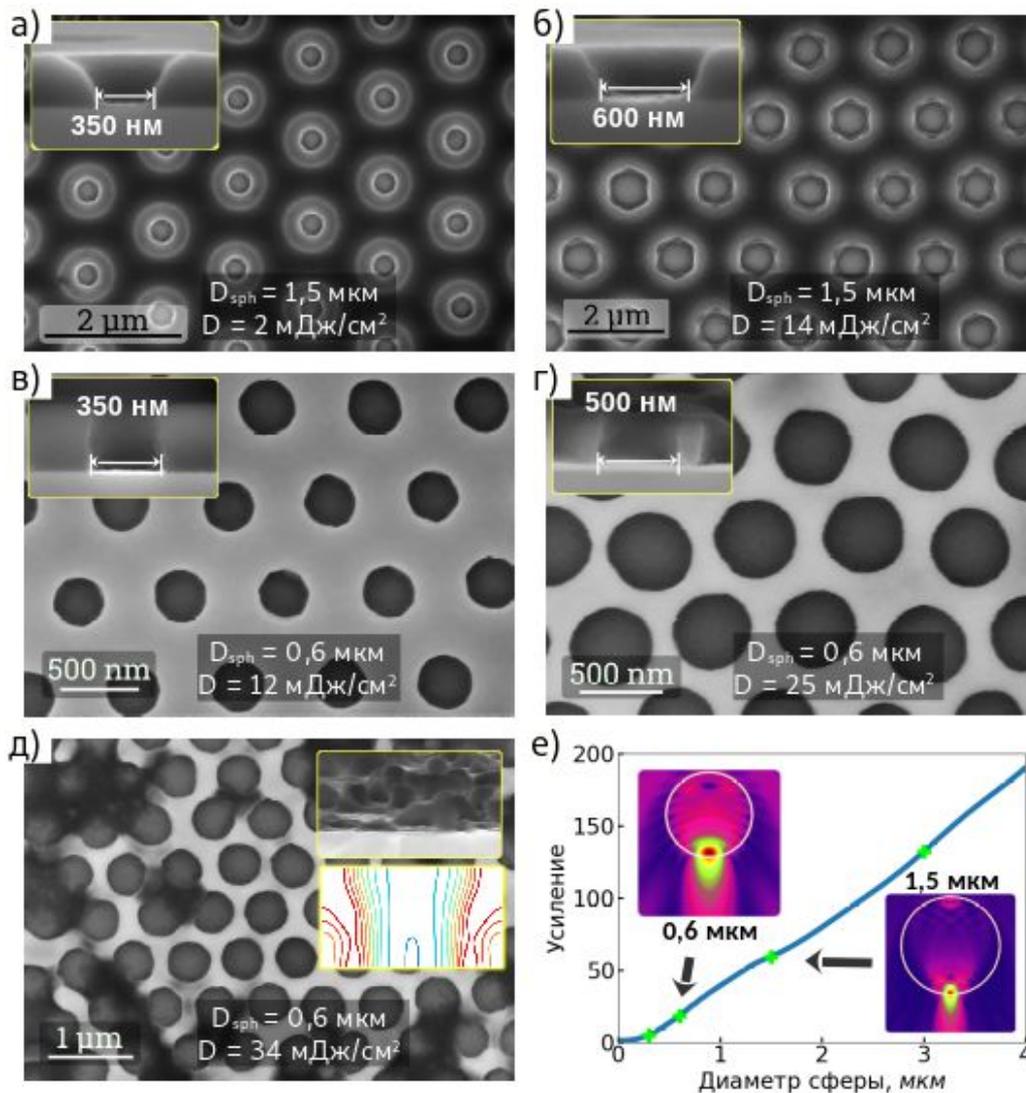


Рисунок 17 — СЭМ изображение экспонированного резиста AZMIR701 с разной дозой излучения при длине волны $\lambda = 365$ нм, для сфер с диаметром: $D_{sph} = 1,5$ мкм — (а),(б), $D_{sph} = 0,6$ мкм — (в),(г),(д), зависимость усиления фокусировки от диаметра сферы, полученная методом моделирования одиночной сферы в вакууме (е).

Как следует из результатов расчёта, сферы с диаметром меньше 300 нм не применимы для фотолитографии на длине волны 365 нм вследствие низкого значения контраста. Данный результат подтвержден экспериментально, рисунок 18 демонстрирует СЭМ изображения структуры после литографии с использованием сфер диаметром менее 300 нм. При экспонировании сфер с диаметром 250 нм резист не полностью диссоциирует, как показано на рисунке 18а. При этом небольшое повышение дозы приводит к полной фотодиссоциации резиста, как показано на рисунке 18б, что подтверждает низкую контрастность фокусировки сферами в связи с их малым размером по сравнению с длиной волны падающего излучения. Следует отметить, что необходимая доза экспонирования сфер с диаметром 250 нм в 10 раз больше, чем доза для сфер с диаметром 1,5 мкм. Обратная ситуация наблюдается при экспонировании резиста через массив сфер с диаметром 3 мкм, которые работают в широком диапазоне доз от 0,6 мДж/см² до 30 мДж/см², что даёт возможность формировать структуры из резисте диаметром от 260 до 500 нм, как показано на рисунке 18в,г. При повышении дозы до 30 мДж/см² размер структур из резиста увеличивается до 950 нм, при этом они приобретают вид шестигранников и наблюдаются интерференционные полосы, связанные с наличием соседних сфер. Данное явление приводит к разрушению рисунка фотомаски, как показано на рисунке 18д и на вставках зависимости усиления от диаметра частицы (рисунок 18е), полученной в рамках теории Ми от одиночной сферы в вакууме.

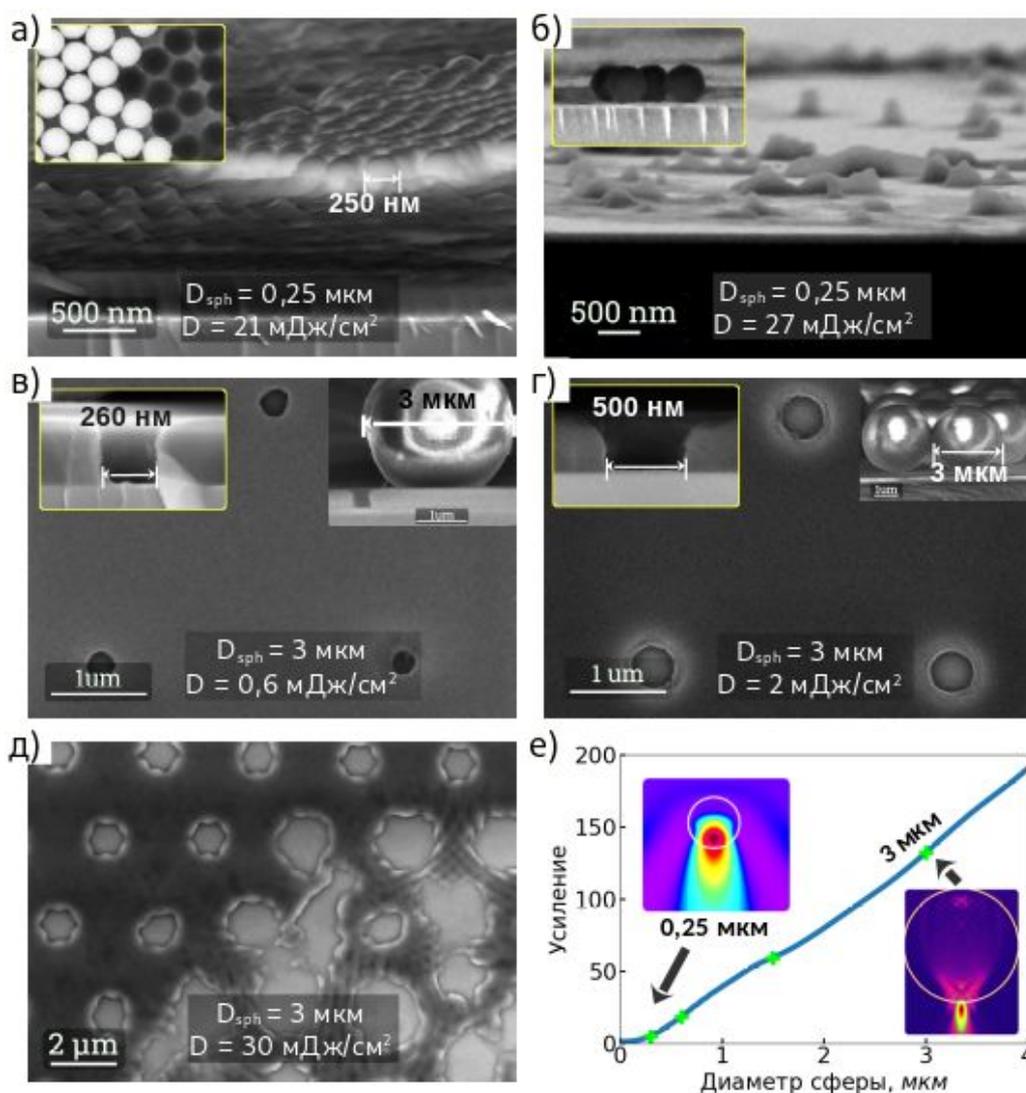


Рисунок 18 — СЭМ изображение результата экспонирования резиста AZMIR701 при длине волны $\lambda = 365 \text{ нм}$ с разной дозой излучения, для сфер с диаметром: $D_{sph} = 250 \text{ нм}$ — (а), (б), $D_{sph} = 3 \text{ мкм}$ — (в), (г), (д), зависимость усиления от диаметра сферы, полученная методом моделирования одиночной сферы в вакууме (е).

Таким образом, показано, что результаты моделирования подтверждаются экспериментальными данными экспонирования фоторезиста AZMIR701 на длине волны 365 нм по маске из кварцевых микросфер, диаметром 0,25, 0,6, 1,5, и 3 мкм. Диаметр микросфер определяет период гексагонального массива, а толщина фоторезиста и доза экспозиции могут быть

использованы для управления размером структур из фоторезиста (в полном соответствии с результатами проведенного моделирования).

Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами численного моделирования.

3.3. Микросферная фотолитография с источником ГУФ излучения

Как было показано в теоретической части работы, минимальный размер сфокусированного пучка пропорционален длине волны источника излучения. В связи с этим, для уменьшения размеров рисунка фотомаски необходимо уменьшать длину волны источника экспонирования.

Для иллюстрации данного утверждения был проведён расчёт фокусировки плоской падающей волны $\lambda = 248$ нм сферической частицей в вакууме. На рисунке 19а представлены зависимости диаметра пучка от диаметра сферической частицы для двух длин волн – 365 и 248 нм, как видно, при уменьшении длины волны уменьшается размер сфокусированного пучка. Можно отметить, что диаметры сфер, при которых максимум сфокусированного пучка выходит за их пределы, также сдвигаются в область меньших размеров до 1,2 мкм при уменьшении длины волны излучения. На рисунке 19б показано распределение поглощённой мощности в резисте при фокусировке излучения с длиной волны 365 (слева) и 248 (справа) нм массивом сфер диаметром 1,5 мкм. При меньшей длине волны наблюдается сужение области фокуса в слое резиста.

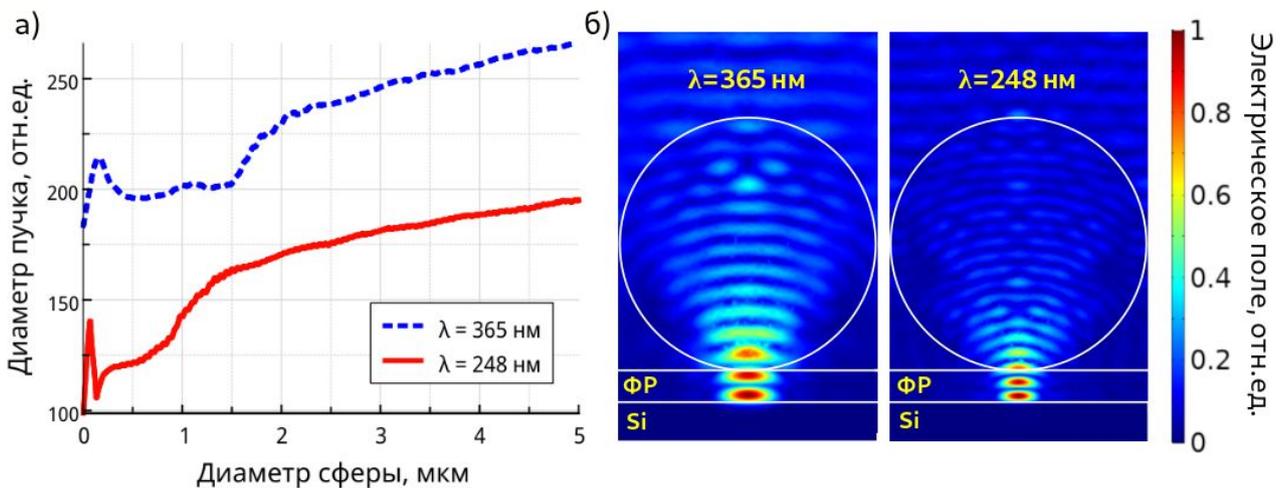


Рисунок 19 — Зависимость диаметра сфокусированного пучка от диаметра сферы, для длин волн: 365 и 248 нм (а), распределение электрической компоненты э/м поля сфокусированного массивом микросфер диаметром 1,5 мкм расположенных на: 1) резисте AZMIR701 при длине волны 365 нм и 2) резисте TX1311 при длине волны 248 нм (б).

Для проведение экспериментов по фотолитографии с уменьшенной длиной волны экспонирования лежащей в ГУФ диапазоне требует использовать специализированные источники излучения, работающие в данной спектральной области (см. схему на рисунке 20а [72]). В настоящий момент таких источников не так много: ртутная лампа и другие плазменные источники, газовые эксимерные лазеры и высшие гармоники твердотельных лазеров. Особенность использования данных источников заключается в том, что, например, ртутная лампа имеет линии в широком диапазоне длин волн, которые необходимо селективно выделять для получения длины волны в ГУФ диапазоне. При этом селективность в выборе нужного диапазона можно достигать путём использования резистов, имеющих чувствительность в разных диапазонах длин волн. Использование лазеров ограничено их стоимостью, в связи с их сложной конструкцией и необходимостью введения особых мер предосторожности при работе с газовыми смесями. В данной работе были использованы эксимерный

KrF лазер, работающий на длине волны 248 нм, и источник азотной плазмы, имеющий несколько выраженных спектральных линий в ГУФ диапазоне (рисунок 20а).

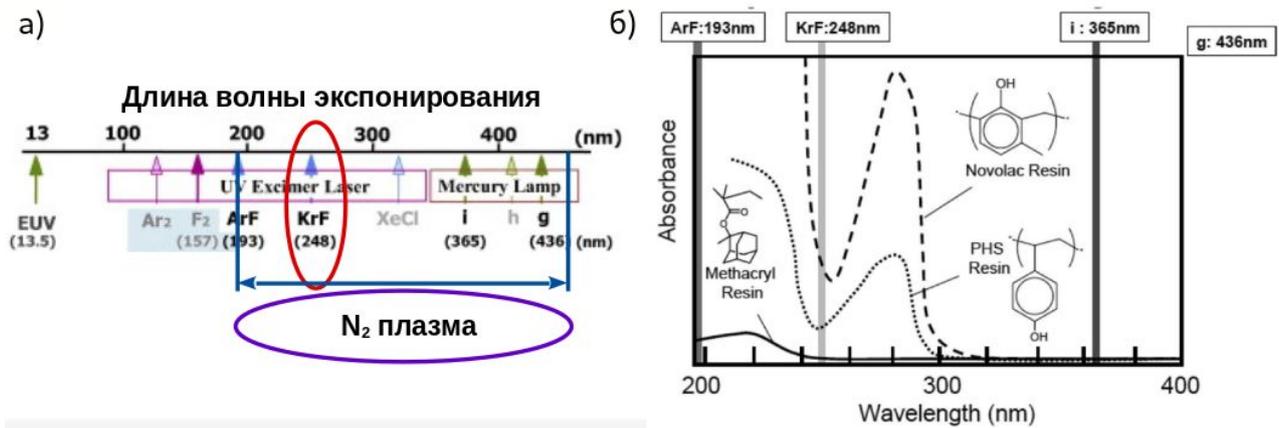


Рисунок 20 — Источники работающие в ГУФ спектральном диапазоне [72] (а), зависимость поглощения от длины волны для различных полимеров [73] (б).

Фоторезисты, эффективно поглощающие излучение в УФ области, не используются на более глубоких длинах волн, так как фоточувствительный компонент, входящий в состав этих резистов, как правило, не чувствителен на длинах волн порядка 250 нм и ниже (рисунок 20б).

Современная КМОМ технология опирается на применение фоторезистов на основе алициклических полимеров, работающих на длине волны 193 нм, фоторезистов среднего ультрафиолета на основе новолака или ГУФ фоторезистов на основе метакрилата и поли (4-гидроксистирола) для длины волны 248 нм [74]. Оптические параметры гидроксиполистиролового резиста, использованного для расчёта распределения поглощённой мощности при фокусировке излучения с длиной волны 248 нм (рисунок 19б) представлены в работах [75-77].

Использование эксимерных лазеров и других источников, работающих в ГУФ диапазоне длин волн (рисунок 20а), позволяет уменьшить размеры формируемых фоторезистных структур, при этом необходимо использовать

резисты для селективного выделения длин волн в данном диапазоне, одними из которых являются группа метакрилатных и гидроксиполистироловых резистов [74]. В данной работе использовался полиметилметакрилат (PMMA) и TX1311, относящийся к группе гидроксиполистироловых (рисунок 20б). При использовании N_2^+ источника, имеющего широкий диапазон линий излучения, была достигнута селективность в ГУФ диапазоне с помощью резиста PMMA (для длин волн меньших 240 нм). В свою очередь резист TX1311 имеет отсечку по длинам волн вблизи 300 нм. При использовании KrF лазера, работающего на длине волны 248 нм, также применялись оба типа резистов.

Спектр излучения плазменного источника N_2^+ лежит в широком диапазоне длин волн [78]. На рисунке 21а представлен спектр излучения N_2^+ плазмы от 180 до 300 нм, т. к. в данной работе рассматривалась только длинноволновая часть ГУФ области. Из рисунка 21а видно, что плазменный источник N_2 имеет набор спектральных линий, в том числе соответствующий молекулярным и ионным полосам, что указывает на то, что плазма N_2^+ содержит большое количество активных частиц, излучение которых может использоваться для фотолитографии. Используемый в экспериментах источник N_2^+ плазмы (анод) представляет из себя спираль с 5 витками, диаметр одного витка составляет 4 мм, высота всего источника — 5 мм (рисунок 21в). Анод и катод находились в газовой среде азота с давлением 0,1 мБар. Образцы с резистом и микросферами располагались над кварцевым окном вакуумной камеры. Для увеличения направленности и усиления излучения, в вакуумной камере, под анодом и катодом было расположено алюминиевое зеркало, выводящее излучение плазмы за пределы камеры через кварцевое окно (схематическое изображение на рисунке 21б).

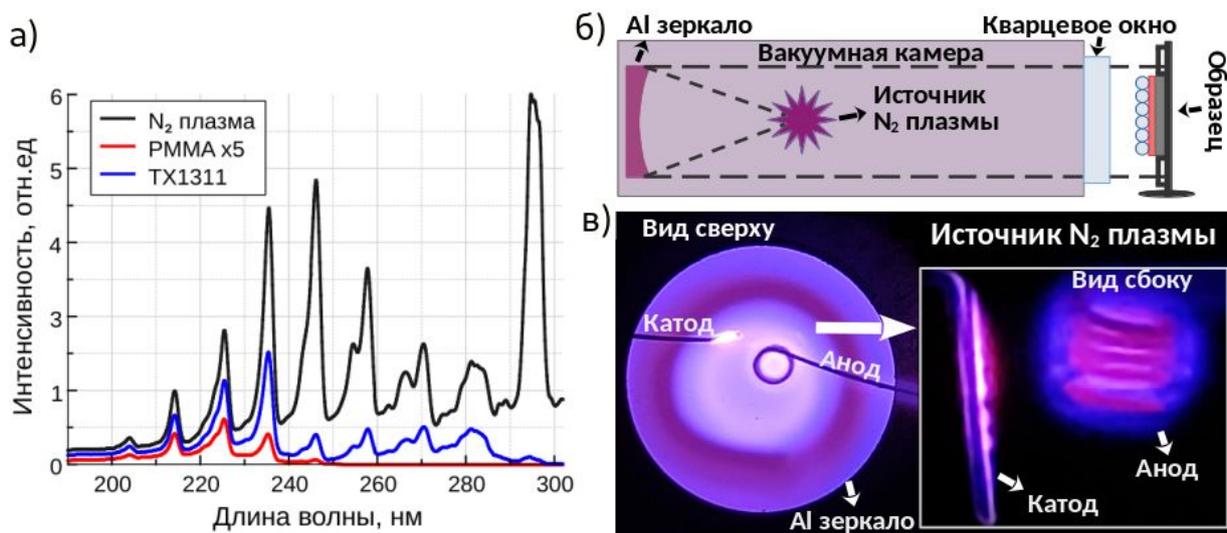


Рисунок 21 — Спектр линий азотной плазмы (а), оптическая схема экспонирования образца с помощью N₂ плазмы (б), источник N₂ плазмы (в).

Образцы для экспонирования источником N₂⁺ плазмы и KrF лазером были подготовлены в соответствии с описанной выше процедурой (раздел 3.1). Методом центрифугирования на поверхность Si пластин наносились резисты PMMA и TX1311 толщиной 200 нм, после чего поверхность резиста покрывалась слоем ПАВ и массивом микросфер диаметром 1,5 мкм. Экспонирование первой серии образцов было проведено с помощью импульсного KrF лазера с энергией 20 мДж/см². После экспонирования образцы с резистом TX1311 проявлялись в ТМАН (1:6) в течении 30 с, а образцы с PMMA в смеси из метилизобутилкетона и спирта, смешанных в соотношении 1:3. В результате литографии на поверхности кремниевой пластины были сформированы упорядоченные массивы отверстий. Диаметр отверстий в резисте PMMA составлял 200 нм, а в резисте TX1311 — 170 нм, как показано на рисунке 22а,б.

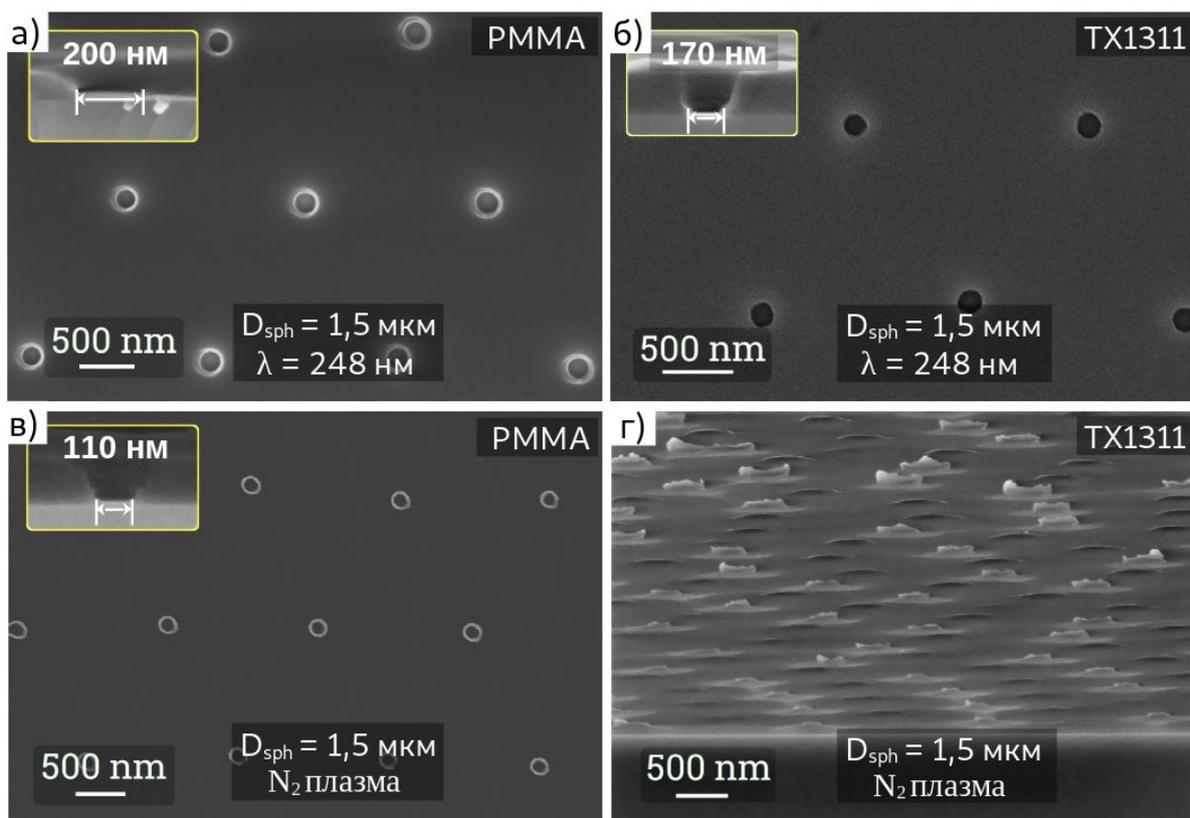


Рисунок 22 — СЭМ изображения экспонированных резистов через массив микросфер диаметром $D_{sph} = 1,5$ мкм: резист PMMA при $\lambda = 248$ нм (а), резист TX1311 при $\lambda = 248$ нм (б), резист PMMA при экспонировании азотной плазмой (в), резист TX1311 при экспонировании азотной плазмой (г).

Вторая серия образцов была экспонирована с использованием меньших длин волн от источника N_2^+ плазмы. Результат экспонирования приведён на рисунке 22в,г. Можно отметить, что диаметр структур, сформированных в PMMA, уменьшился до 110 нм, что является рекордным значением размера элемента из резиста на подложке кремния без применения антиотражающих покрытий. В свою очередь, у гидроксиполистиролового резиста после его проявления рисунок носит инвертированный характер, что свидетельствует о том, что в данной области спектра резист работает некорректно.

Таким образом, было показано, что экспонирование метакрилатного резиста PMMA толщиной 200 нм через массив микросфер диаметром 1,5 мкм с

использованием источника N_2^+ плазмы позволяет воспроизводимо создавать на поверхности кремниевых пластин наноструктуры из резиста с минимальными латеральными размерами 110 нм.

Глава 4. Создание ростовой маски для селективного синтеза наноструктур материалов III-V группы

В технологии синтеза полупроводниковых соединений III-V группы на кремниевых подложках можно выделить три основные проблемы: 1) высокая плотность дислокаций в формируемых структурах из-за рассогласования решетки материала с кремниевой подложкой, 2) образование антифазных доменов из-за наличия полярных/неполярных интерфейсов и 3) образование трещин из-за разницы в коэффициентах теплового расширения между двумя материалами [79]. Для преодоления указанных проблем III-V группы полупроводниковые соединения могут быть синтезированы в виде структур с пониженной размерностью. Самоорганизованные наноструктуры, синтезируемые на кремнии, могут иметь различную морфологию, а также состоять из различных материалов, что обеспечивает управление их электронными свойствами. В связи с этим, становится все более востребованным высокопроизводительное изготовление массивов упорядоченных наноструктур различной геометрии, и такие наноструктуры находят все более широкое применение во многих оптоэлектронных устройствах [15]. Для этого требуется развитие методов текстурирования ростовых подложек для селективной эпитаксии.

Текстурирование поверхности ростовой подложки кремния можно осуществить, используя материал маски, на котором при определённых условиях не происходит зарождение полупроводниковой структуры [15]. Одним из таких материалов маски является оксид кремния (SiO_x). В данной главе представлен подход для создания текстурированных ростовых масок на подложках Si, а также селективная эпитаксия структур III-V группы на Si и их приборная реализация.

4.1 Подготовка кремниевых ростовых пластин для селективной эпитаксии упорядоченных массивов нанокристаллов

Для селективного синтеза полупроводниковых материалов III-V группы использовались кремниевые пластины с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Подготовка Si подложек к молекулярно-пучковой эпитаксии проводилась по методу Шираки, включающий удаление с поверхности подложки остаточных загрязнений и остатков нарушенного слоя Si, выравнивание поверхности подложки методами физико-химической обработки поверхности. Очистка поверхности от загрязнений производилась методами жидкостной химии с интенсификацией процесса термическим нагревом.

Для получения слоя оксида кремния (SiO_x), выступающего в качестве маски на поверхности Si, использовался метод плазмохимического газофазного осаждения (ПХГФО) в установке Plasmalabsystem 100 ICP. Помимо этого в рамках данной исследовательской работы был использован метод термического прокисления кремния в кислородсодержащей атмосфере (O_2/N_2). С помощью данных методов были созданы масочные слои толщиной 50 нм. Термическое прокисление кремниевых пластин выполнялось в ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова.

Текстурирование слоя оксида кремния проводилось с помощью метода микросферной фотолитографии. На прокисленную подложку наносился фоторезист AZMIR701 толщиной 300 нм и плотноупакованный массив кварцевых микросфер диаметром 1,5 мкм. Экспонирование фоторезиста проводилось источником излучения $\lambda = 365$ нм. Падающее излучение фокусировалось микросферами в слой фоторезиста и после проявления в водном растворе ТМАН (1:6) формировался массив отверстий в фоторезисте (рисунок 23а). Сформированная маска из фоторезиста обеспечивала плазмохимическое травление слоя оксида кремния для получения массива упорядоченных отверстий в слое маски. Наличие точек на Фурье образе СЭМ изображения (вставка на рисунке 23а), отражает упорядоченность

сформированной структуры. Травление оксида кремния осуществлялось в установке плазмо-химического травления PiNK PlasmaLab V100 в газовой плазме CF_4 (рисунок 23а). Так как используемый метод плазменного травления является изотропным, поверхность оксидного слоя в отверстиях фотомаски становилась шероховатой. Для сглаживания поверхности и удаления остатков слоя оксида в отверстиях ростовой маски на поверхности Si, подложка обрабатывалась в буферизированном раствор (BHF) $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:9:200).

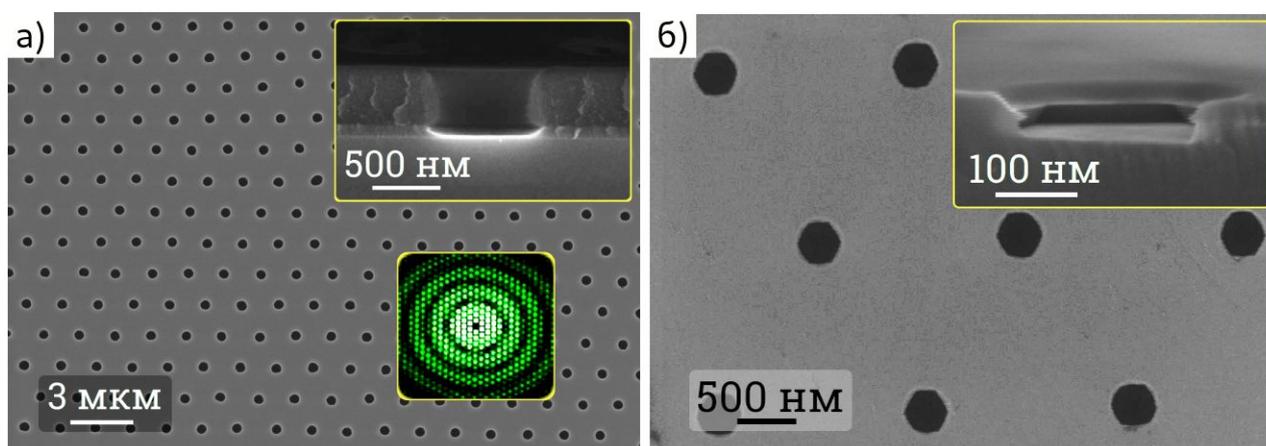


Рисунок 23 — СЭМ изображения гексагонального массива отверстий: в слое SiO_x , на вставке снизу показан Фурье образ упорядоченной структуры (а), в слое $\text{SiO}_x/\text{Si}\langle 111 \rangle$ (б). На вставках показано сечение отверстия в SiO_x/Si .

Остатки органики с поверхности ростовой пластины удалялись в аммиачно-перекисном растворе (1:1:3), нагретом до кипения. Для химической полировки Si в отверстиях ростовой маски проводился процесс травления кремния в 20 % растворе щёлочи KOH в течении 5 минут при комнатной температуре. Как показано на рисунке 23б кремний травился вдоль кристаллографических плоскостей $\{111\}$, пересечение которых образует шестигранную форму. Таким образом, были сформированы гексагонально упакованные отверстия фиксированного субмикронного размера. Разработанная технология создания ростовой маски была использована для дальнейшей селективной эпитаксии полупроводниковых наноструктур.

4.2. Эпитаксия нанокристаллов на Si/SiO_x

Эпитаксиальный синтез полупроводниковых материалов III-V группы на кремниевой подложке представляют большой интерес для создания оптоэлектронных приборов. Преимущество приборных структур III-V, выращенных на кремнии, заключается в доступности и дешевизне кремния, отработанной технологии производства и постростовой обработки кремниевых подложек. При этом при синтезе планарных структур возникают проблемы, связанные с большим рассогласованием постоянной кристаллической решётки и ее типа между материалами группы III-V и кремния, полярностью некоторых материалов III-V, различными коэффициентами теплового расширения и др. Это приводит к образованию прорастающих дислокаций на границе синтезируемых слоев, антифазных доменов и точечных дефектов, приводящих к ухудшению качества получаемых структур [79]. Метод эпитаксиального синтеза нитевидных нанокристаллов (ННК) является перспективным способом решения данных проблем. За счет большого аспектного отношения длины ННК к его диаметру на боковой поверхности наноструктур возможна релаксация возникающих механических напряжений, что приводит к высокому кристаллическому совершенству синтезируемых наноструктур. Гетероэпитаксия ННК на подложках Si(111) происходит в направлении перпендикулярном к ее поверхности и способствует снижению количества дефектов, а также не требует использования буферного слоя [15]. Стоит отметить, что при дальнейшем применении таких структур в светодиодах или оптоэлектронных приборах, вывод или захват излучения в ННК происходит с большей эффективностью по сравнению с планарными слоями.

4.2.1. Эпитаксиальный синтез упорядоченных массивов GaP

Следует отметить, что в отличие от ННК GaAs, на текущий момент в литературе практически отсутствует подробное описание механизмов формирования самокаталитических ННК GaP в процессе молекулярно-

пучковой эпитаксии (МПЭ), что и определило систему материалов, исследуемую в данной части работы.

Эпитаксиальный синтез образцов GaP/Si осуществлялся на установке МПЭ Veeco GEN III, оснащенной эффузионной ячейкой Ga и крекинговыми источниками мышьяка и фосфора, источниками III-группы: Al, Ga, In, и V группы: N, P, As. Температура подложки контролировалась с помощью термопары и оптического пирометра, откалиброванных по температуре поверхностного фазового перехода Si (111) (7x7) ↔ (1x1) [80]. Для оценки величины молекулярного потока III и V-группы, использовался вакуумметр, измеряющий эквивалентное давление.

Использовались подложки Si(111) с ростовыми масками SiO_x, полученными методом микросферной фотолитографии, с периодом отверстий 1,5 мкм. Было установлено, что условия селективной нуклеации самокаталитических GaP выполняются при ростовой температуре $T_{\text{(подложки)}} = 620 \text{ } ^\circ\text{C}$ и соотношением эквивалентных давлений молекулярных потоков V/III = 12 – то есть при тех же условиях, когда возможен рост на химически окисленной подложке без маски. Данный эффект связан с достаточно большой толщиной слоя SiO_x и отсутствием в нём дефектов, на которых зарождающаяся каталитическая капля Ga могла бы потравить оксид маски под собой до поверхности Si. Селективность зарождения ННК GaP в отверстиях маски показана на рисунке 24а. Также видно, что помимо вертикальных ННК в части отверстий растут островки GaP, или наклоненные ННК. При этом островки и основания ННК латерально разрастаются и становятся шире отверстия маски, независимо от её диаметра.

Стоит отметить, что для SiO_x маски полученной методом ПХГФО и выбранных ростовых условий не удалось достичь как однородного формирования ННК, так и полностью подавить латеральное разрастание ННК или островков (рисунок 24а). Последнее может быть связано с наличием дефектов на поверхности ПХГФО слоя SiO_x, обеспечивающих диффузию

адатомов по поверхности SiO_x к островкам GaP и делающих энергетически выгодным их латеральное разрастание. Таким образом, нестехиометричность материала маски оказывает негативное влияние на селективность зародышеобразования и увеличивает вклад поверхностной диффузии.

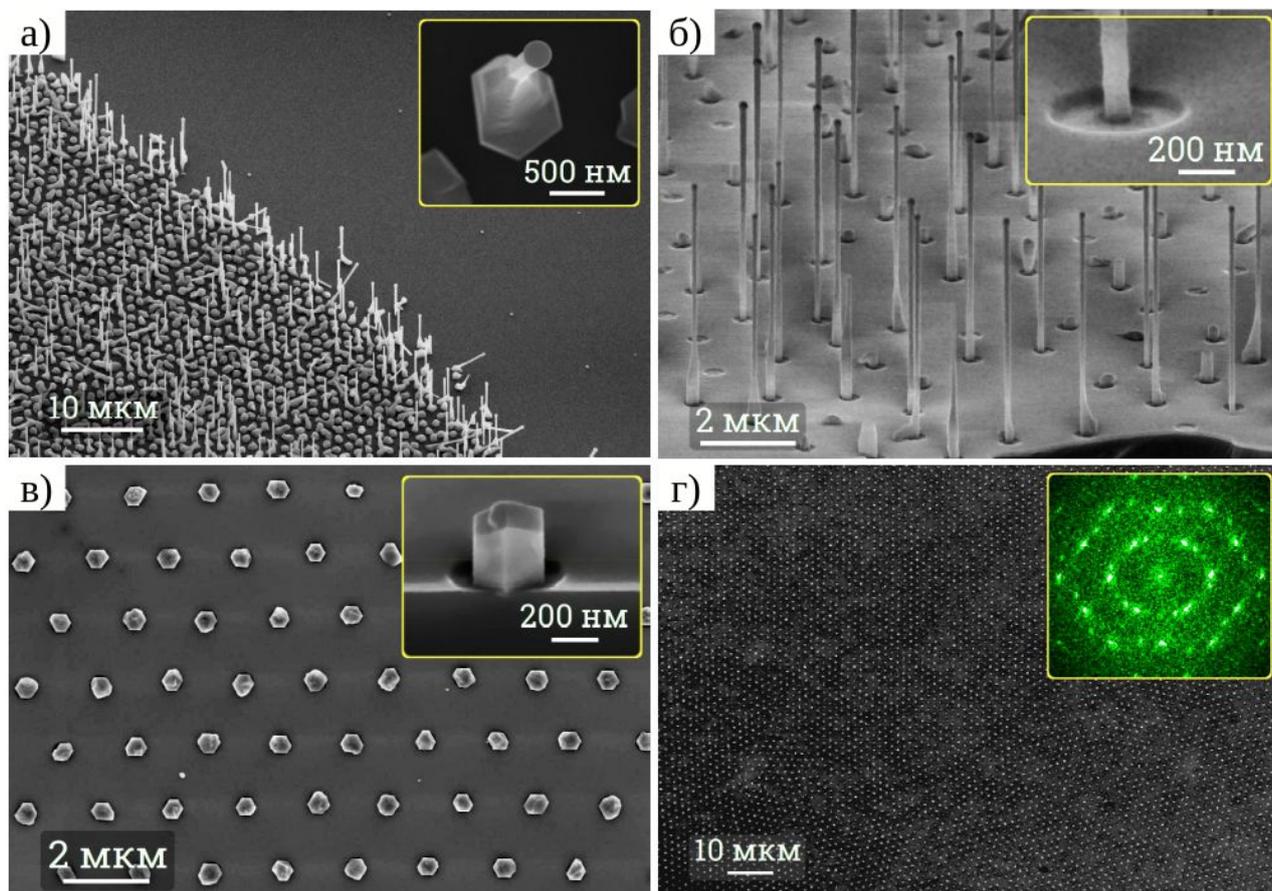


Рисунок 24 — СЭМ изображения эпитаксиальных структур GaP/SiO_x/Si(111), выращенных на текстурированных подложках с маской SiO_x, полученной методами: ПХГФО (а), термического прокисления б-г). На вставках а-в) показано основание одиночного нанокристалла GaP. На вставке г) – Фурье образ от СЭМ изображения упорядоченных наноколонн GaP.

Использование маски SiO_x, полученной методом термического прокисления, позволило добиться селективности роста ННК без разрастания оснований наноструктур (рисунок 24б-г). Термически прокисленный оксидный слой наиболее близок к стехиометрическому составу и демонстрирует

меньшую скорость травления в плазме CF_4 по сравнению с Si, что вместе с вогнутым профилем после плазмохимического травления отверстий маски, позволяет протравить в буферизированном растворе ВНФ отверстия маски не целиком, а лишь их центральную часть. Установлено, что условия селективной нуклеации, в данном случае, также выполнялись при $T_{(\text{подложки})} = 620^\circ\text{C}$, кроме того, при более высоких температурах рост не наблюдался. Отношение потоков V/III было повышено до 18 для увеличения однородности зарождения каталитических капель. Как показано на рисунке 24б, выбранные ростовые условия позволяют получить однородные массивы вертикальных ННК. Таким образом было показано, что при использовании термически окисленного кремния в качестве ростовой маски можно добиться однородного селективного зарождения ННК в отверстиях маски и практически полностью подавить латеральное разрастание основания ННК, как показано на вставке на рисунке 24б).

Проведенный статистический анализ морфологии полученных образцов показал, что ННК, выращенные на структурированной подложке, демонстрируют более низкое аспектное соотношение в сравнении с самоорганизованными ННК, выращенными при аналогичных соотношениях потоков V/III группы и температуре роста. Данное обстоятельство предположительно связано с меньшей долей потока фосфора по отношению к Ga, достигающей каплю, ввиду подавленной поверхностной диффузии материалов V-группы по маске. Установлено, что пространственное упорядочение и селективная нуклеация в отверстиях ростовой маски положительно сказывается на среднеквадратичном отклонении длин ННК. Дисперсия длин ННК составила менее 5 %, что существенно меньше, чем результат, полученный при самоорганизованном росте ($\Delta L/L = 7.8\%$). Разброс размеров ННК связан с тем, что из-за высокой ростовой температурой процесс нуклеации растянут во времени на период, сопоставимый с временем роста ННК. Таким образом ННК растут в течение разного периода времени и имеют

различную длину. Данное предположение было подтверждено наблюдением начального этапа роста, представленном на рисунке 25. Представленные СЭМ изображения, полученные на одном и том же участке образца, демонстрируют разные этапы формирования ННК GaP: от “пустого” отверстия в маске с частично протравленным оксидом (рисунок 25а), до образования каталитической Ga-капли (рисунок 25б) и формирования под ней ННК GaP (рисунок 25в).

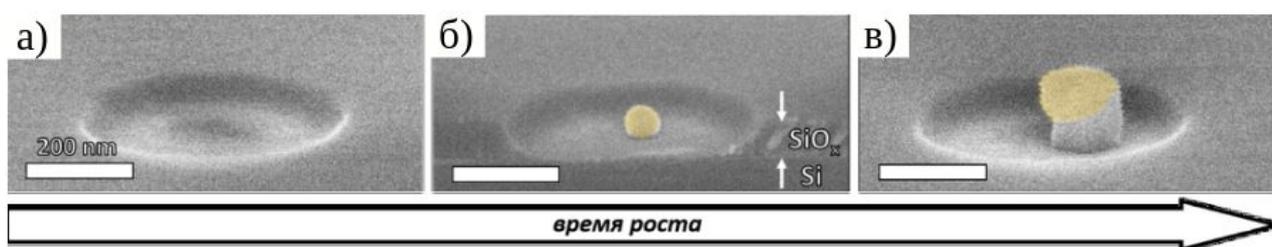


Рисунок 25 — СЭМ изображения (получены на одном и том же участке образца), демонстрирующие ключевые этапы формирования ННК GaP: частично протравленное отверстие в ростовой маске (а), образование каталитической Ga-капли (выделена желтым цветом) (б), формирование ННК GaP (в). Масштабная метка равна 200 нм.

Кроме того, селективно выращенные ННК демонстрируют более высокие скорости аксиального и радиального роста: 3 нм/с и 3,6 нм/мин соответственно, в то время как выращенные при аналогичных ростовых параметрах самоорганизованные ННК растут со скоростями $\sim 2 - 2,5$ нм/с и 1,5 нм/мин соответственно. Этот эффект можно объяснить отсутствием на поверхности SiO_x паразитных островков GaP, формирующихся при самоорганизованном росте, на рост которых уходит часть материала. В то же время при селективном росте наблюдается большая дисперсия диаметров ННК, сопоставимая с самоорганизованными массивами ННК, превышающая 10 %, данный эффект можно связать с неоднородностью травления отверстий в маске.

Серия ростовых масок с разным временем травления в ВНФ позволила изучить влияние размера отверстия в ростовой маске на формирование наноструктур GaP. Так, в случае полностью протравленного отверстия маски возможно селективное формирование GaP в виде трехмерных островков, т.е. гексагональных нанокolonн GaP формирующихся без каталитических галлиевых капель с аспектным отношением около 1..2, зависящим от выбранного отношения потоков V/III группы. На рисунке 24в показана морфология подобного эпитаксиального массива. Наиболее вероятно, что в начале роста нанокolonн формируются идентично ННК по механизму ПЖК, при этом, в силу большой площади поверхности отверстия маски, каталитическая капля тратится и рост наночастиц продолжается по “обычному” механизму пар-кристалл. Ось нанокolonн совпадает с направлением роста ННК - $\langle 111 \rangle$, а наблюдаемая огранка боковых граней свидетельствуют об однородности кристаллографической ориентации нанокolonн в массиве. На вставке рисунка 24г приведён Фурье образ СЭМ изображения массива нанокolonн GaP, где точки (максимумы) Фурье образа демонстрируют небольшой поворот двух массивов относительно друг друга, а шестигранная структура соответствует однонаправленности граней нанокolonн. Таким образом, дополнительные симметрично расположенные максимумы интенсивности на Фурье образе свидетельствуют о дефектах упаковки отверстий в ростовой маске, вызванных особенностями нанесения микросфер.

Поскольку полярность нанокolonн идентична полярности ННК (и соответствует (111)), латеральное разрастание оказывается более энергетически выгодным, чем аксиальный рост. Также латеральное разрастание оказывается ограниченным в силу использования термического оксида SiO_x в качестве материала маски, из-за его близости к стехиометрическому составу SiO_2 и как следствие малого числа оборванных связей на его поверхности. При полном удалении оксида из отверстий ротовой маски, удалось достичь однородного селективного формирования нанокolonн GaP на SiO_x/Si .

4.2.2. Эпитаксиальный синтез упорядоченных массивов ННК GaN и их приборное применение

GaN является прямозонным полупроводниковым соединением с шириной запрещенной зоны 3,4 эВ, который формируется преимущественно в кристаллической структуре типа вюрцит [81]. При этом, также, как и GaP, синтез слоев GaN высокого кристаллического качества на поверхности кремния затруднен вследствие различия параметров кристаллических решеток и температурных коэффициентов расширения этих материалов. Известно, что синтез GaN на Si сопровождается высокой плотностью ННК на подложке, вплоть до их срачивания, что негативно влияет на дальнейшее процессирование образца для изучения свойств полупроводника и создания приборных структур. В связи с этим, является актуальным рост GaN на текстурированной поверхности с заданной геометрией. В данном разделе представлена серия образцов GaN ННК, выращенных методом МПЭ на Si(111) по маске из SiO_x. Эпитаксиальный синтез проводился на установке Riber Compact 12 с использованием азотной плазменной ячейки в качестве источника атомарного азота. На поверхности кремниевых подложек методом термического прокисления был сформирован оксид кремния толщиной 50 нм. Методом микросферной фотолитографии и травления были сформированы отверстия в оксидном слое на Si пластине. Характерный диаметр полученных отверстий составил порядка 350 нм, период 1,5 мкм. В рамках работы была синтезирована серия образцов массивов GaN ННК, отличающихся между собой ростовой температурой. Для удаления естественного поверхностного оксида ростовые подложки с сформированной маской загружались в ростовую камеру и нагревались до температуры 870°C при давлении $7 \cdot 10^{-8}$ Торр в течение 20 мин. После этого температура подложки понижалась до 810 - 830°C и инициировался источник плазмы азота при мощности 450 Вт с потоком 0,4 см³/мин. Поток галлия из источника составлял $2 \cdot 10^{-7}$. Предварительный

контроль формирования ННК на поверхности образца в режиме *in-situ* осуществлялся методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО).

На рисунке 26 представлены характерные СЭМ изображения упорядоченных массивов GaN ННК, синтезированных на подложках SiO_x/Si при различных ростовых температурах.

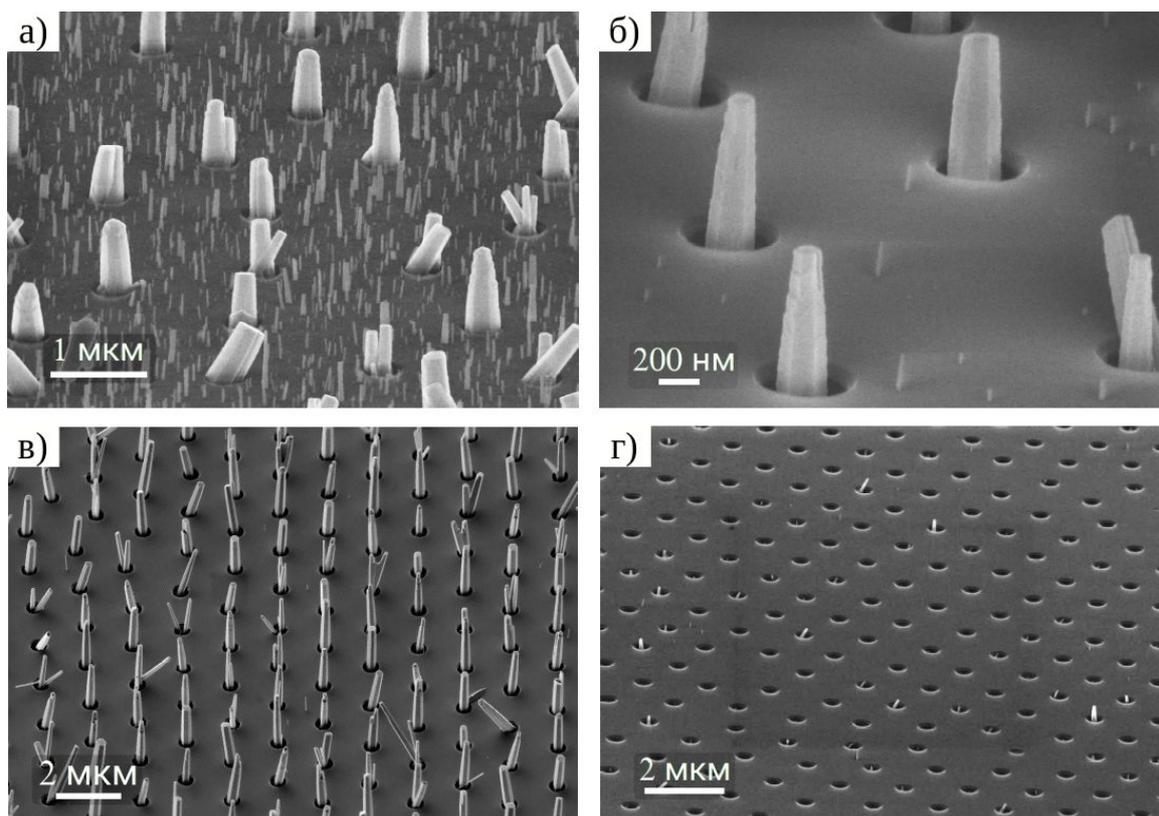


Рисунок 26 — СЭМ изображение упорядоченных эпитаксиальных массивов ННК GaN на структурированных подложках SiO_x/Si, синтезированных при разной температуре: 810°C (а), 820°C (б), 825°C (в).

Исследование поверхностной морфологии образцов показало, что в диапазоне ростовых температур от 810 до 820°C ННК GaN формируются как на подложке кремния в отверстиях материала маски, так и на поверхности оксида кремния (рисунок 26а,б). Как известно, коэффициент адсорбции адатомов Ga к поверхности SiO_x меньше, чем к поверхности Si [82], что приводит к увеличению геометрических параметров ННК, синтезированных на Si, по

сравнению с ННК на SiO_x в диапазоне от 1,5 до 10 раз. С увеличением ростовой температуры от 810°C до 825°C диаметр и высота ННК уменьшаются, данный эффект связан с уменьшением радиальной и аксиальной скоростей роста ННК в связи с увеличением десорбции адатомов Ga при повышении температуры. В свою очередь, при последующем увеличении температуры роста до 825°C ННК GaN формируются только в отверстиях слоя маски (рисунок 26в). При дальнейшем увеличении ростовой температуры до 830°C процессы десорбции адатомов Ga начинают преобладать над зарождением кристаллитов GaN и, таким образом, не происходит формирование ННК GaN на поверхности кремния, как показано на рисунке 26г.

Таким образом, с помощью микросферной фотолитографии и травления были подготовлены подложки SiO_x/Si для эпитаксиального роста, что позволило синтезировать серию образцов ННК GaN в отверстиях оксида кремния, отличающихся ростовой температурой.

В рамках проведения исследований по созданию функциональных приборов на кремниевой подложке с использованием масочного покрытия из SiO_x были созданы образцы светодиодов на базе фотоактивного материала InGaN. Исследование включало селективный синтез n-GaN ННК на подложке n-Si для оценки проводимости интерфейса и селективный синтез светодиодной структуры n-Si/n-GaN/i-InGaN/p-GaN ННК.

В качестве подложки использовался кремний электронного типа проводимости с уровнем легирования $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, на поверхности которого с помощью термического прокисления был сформирован слой оксида толщиной 50 нм. Для формирования масочного покрытия подложки были подвергнуты процедуре фотолитографии по микросферам, с последующим травлением отверстий в слое маски. Для исключения возможных проблем в процессе эпитаксиального синтеза светодиодных структур, связанных с конкурирующей диффузией ростового материала по подложке в процессе зарождения и начального синтеза ННК, а также затенением малых ННК, использовались

микросферы с диаметром 1,5 мкм. Эпитаксиальный синтез проводился на установке Riber Compact 12 с использованием азотной плазменной ячейки в качестве источника атомарного азота. Перед ростом для удаления тонкого слоя естественного оксида подложки отжигались при температуре 915°C в течение 20 мин с контролем с помощью системы быстрой дифракции электронов. Важно отметить, что в процессе такого отжига слой маски не разрушается и продолжает выполнять свою функцию. После удаления слоя естественного оксида температура подложки устанавливалась на значении 830°C и запускался процесс синтеза GaN путем одновременной подачи потока галлия и азота, а также потока кремния для обеспечения легирования ядра ННК. В случае синтеза светоизлучающей структуры на последних 15 - 20 нм растущих ННК отключался поток кремния для формирования слаболегированной области p-GaN, которая в последствии будет находиться в непосредственном контакте с активной областью InGaN. Для обеспечения встраивания индия в состав активной области температура подложки понижалась до 660°C. Расчетная толщина слоя InGaN составляла 30 нм. Формирование второго эмиттерного слоя проводилось при аналогичной температуре для формирования оболочки из p-GaN, зарывающей весь ННК, что является важным требованием с точки зрения дальнейшей постростовой обработки. Аналогично с электронным эмиттерным слоем, синтез первых 15 - 20 нм оболочки проводился без добавления легирующей примеси для предотвращения инжекции легирующей примеси в активную область. Расчетная толщина верхнего дырочного эмиттерного слоя составляла 200 нм. На рисунке 27а,б представлены типичные СЭМ изображения синтезированной светодиодной структуры, на вставке рисунка 27а приведено Фурье преобразование упорядоченной структуры. Представленные СЭМ изображения показывают, что масочное покрытие обеспечило локальное упорядоченное зарождение и формирование ННК. В свою очередь, при выбранных условиях синтеза наблюдается зарождение не только вертикальных ННК, но также и структур в форме триподов, что может

быть связано с нестабильностью потока галлия в ростовой камере. Отдельно важно отметить наличие двумерного паразитного слоя на поверхности маски, зарождение которого происходило на этапе синтеза активной области при пониженной температуре.

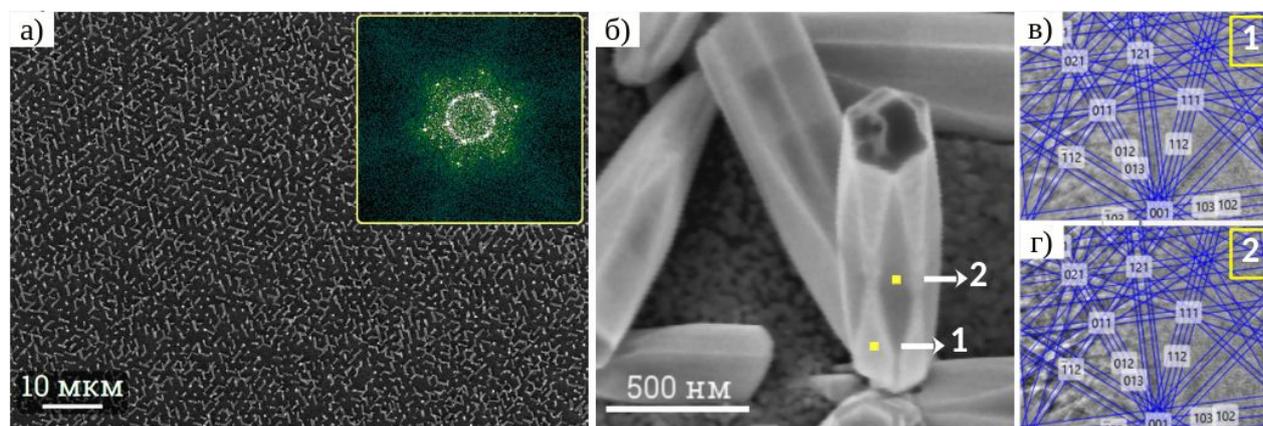


Рисунок 27 — СЭМ изображение синтезированных упорядоченных эпитаксиальных массивов НК GaN на структурированных подложках SiO_x/Si : массив НК, на вставке — Фурье образ упорядоченной структуры (а), увеличенное изображение, жёлтые точки обозначают измеряемые области внизу основания (точка 1) и вблизи верхушки НК (точка 2) (б), дифракция электронов от НК GaN/InGaN вблизи основания (точка 1) (в) и вблизи верхушки (точка 2) (г).

Еще одной интересной наблюдаемой особенностью является изменение огранки НК от основания к верхней части (рисунок 27б), что может быть связано с двумя факторами: поворот кристаллической решетки на 30° или смена доминирующей грани. Для установления фактора, влияющего на смену огранки, было проведено исследование дифракции электронов от синтезированных кристаллов вблизи основания и верхушки НК (рисунок 27б-г). Как можно видеть, для обеих точек (1,2), дифракция идентична (рисунок 27в,г), что свидетельствует о смене доминирующей грани, причиной чего могли являться механические напряжения из-за решеточного рассогласования GaN

ядра и оболочки с активной областью InGaN. Также, возможная причина смены граней в ННК может быть связана с особенностью легирования Mg оболочки GaN.

Для контроля состава синтезированной активной области InGaN проводилось исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов. Типичный спектр ФЛ представлен на рисунке 28. Как можно видеть из графика, люминесценция активной области InGaN наблюдается в широком спектральном диапазоне, с пиком интенсивности вблизи 500 нм. Большая ширина пика люминесценции может быть обусловлена распадом InGaN на фазы разного состава или разным вхождением In в неполярные и полярные плоскости вюрцита. Следует отметить, что наклонные ННК и двумерный паразитный слой также давали вклад в сигнал ФЛ, что также приводит к уширению спектра.

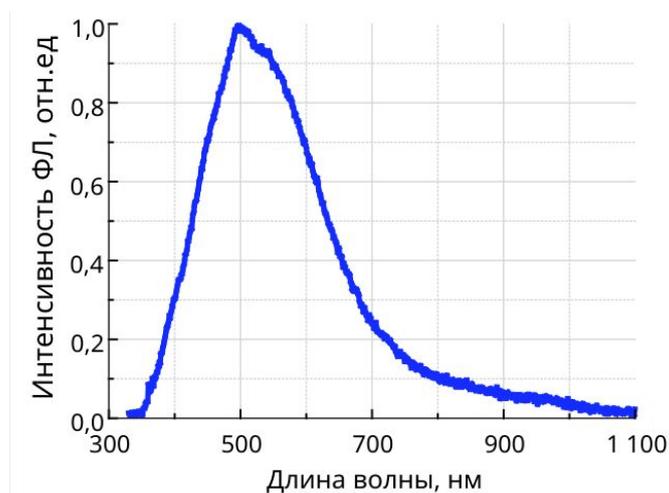


Рисунок 28 — Спектр фотолюминесценции светодиодной структуры n-Si/n-GaN/i-InGaN/p-GaN.

На следующем этапе синтезированные структуры были подвержены постростовой обработке с целью формирования функциональных приборов. Схематическое изображение этапов постростовой обработки представлено на рисунке 29а-д. Для изготовления омического контакта к ростовой Si пластине ее тыльная сторона обрабатывалась в 10 % растворе HF для удаления слоя

естественного оксида и пассивации поверхности водородом. Сразу после обработки подложка загружалась в установку вакуумного термического напыления VocEdwards Auto 500, где на тыльную сторону структуры осаждался слой алюминия толщиной 200 нм. Для обеспечения электрической изоляции между подложкой и верхним контактом к ННК на образец методом центрифугирования наносилась фотоотверждаемая эпоксидная смола SU-8. Толщина слоя была выбрана на 100 - 200 нм меньше средней длины ННК. После процесса нанесения образцы подвергались обработке в кислородной плазме для удаления с верхушек ННК остатков смолы. На следующем шаге проводилась процедура формирования верхних контактов, включающая в себя процесс фотолитографии, напыления материала контакта и взрывного удаления остатков резиста. В случае тестовых структур на основе ННК n-GaN/n-Si, синтезированных для изучения электрических характеристик гетероинтерфейса n-Si и n-GaN, в качестве материала верхнего контакта использовался алюминий, обеспечивающий омический контакт к n-GaN. А в случае светодиодной структуры для формирования прозрачного контакта и вывода свечения к p-GaN методом магнетронного распыления наносился тонкий слой ITO.

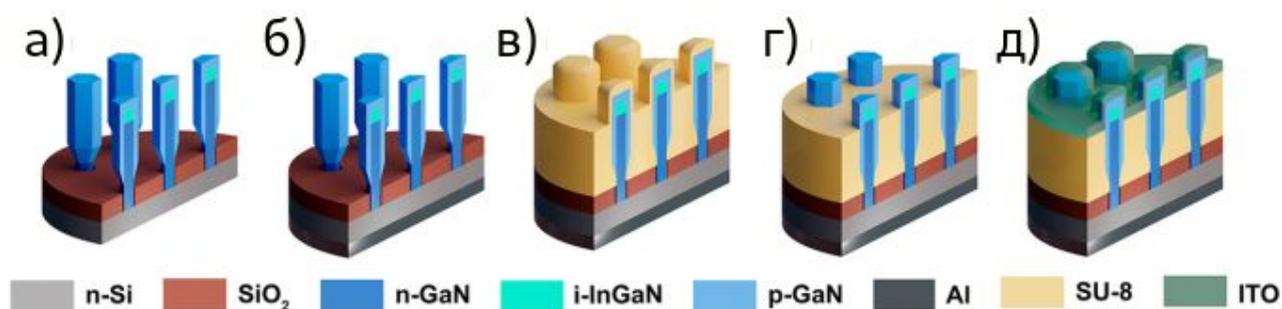


Рисунок 29 — Техпроцесс создания светодиодов на основе ННК GaN/InGaN/GaN: обработка в HF (а), создание нижнего контакта — Al (б), нанесение SU-8 (в), удаление с верхней части ННК SU-8 (г), формирование верхнего контакта — ITO (д).

Исследование вольтамперных характеристик было проведено с использованием источника-измерителя Keithley 2401 Source Meter. Образцы были размещены на металлизированный столик зондовой станции с вакуумным прижимом. Контакт к верхней площадке обеспечивался с помощью мягкого CuBe зонда для уменьшения механического воздействия на структуру. В обоих случаях измерения проводились при соединении положительного входа блока питания с зондом. На рисунке 30а,б представлены типичные вольтамперные характеристики тестовой и светодиодной структур.

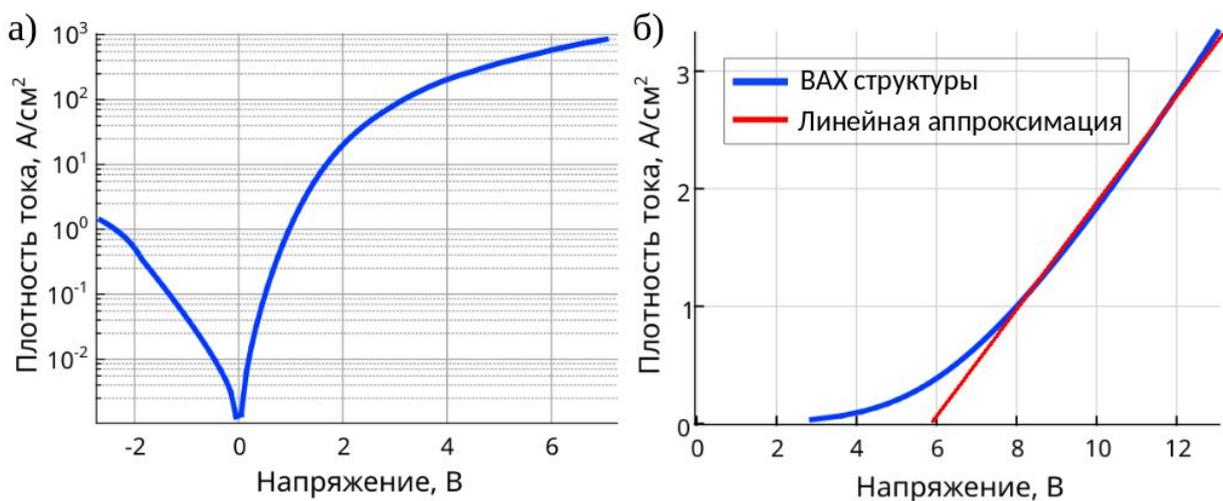


Рисунок 30 — ВАХ: тестовой структуры на основе НК n-GaN (а), светодиодной структуры n-Si/n-GaN/i-InGaN/p-GaN (б).

На рисунке 30а представлен график зависимости вольтамперной характеристики для тестовой структуры (рисунок 26в), в которой отсутствует светоизлучающая InGaN область и второй эмиттерный слой p-GaN. Как можно видеть из графика, ВАХ обладает выраженной выпрямляющей характеристикой. Также, как показали дополнительные измерения, структура обладает зависимостью уровня обратного тока от уровня освещённости в видимом и ближнем ИК диапазонах. Данная зависимость в совокупности с полярностью ВАХ свидетельствует о формировании выпрямляющего перехода в кремниевой подложке, предположительно за счет легирования атомами Ga

поверхностного слоя кремния и формирования области р-типа проводимости на поверхности Si. При этом, в открытом состоянии обеспечивается протекание тока вплоть до 30 A/cm^2 при падении напряжения на переходе до 2 В и более 100 A/cm^2 при падении 3 В и более. Таким образом, падение напряжения на интерфейсе n-Si/n-GaN будет суммироваться с падением напряжения на светоизлучающей структуре, что было учтено при дальнейших исследованиях.

На рисунке 30б продемонстрирована типичная вольтамперная характеристика светоизлучающей структуры. Характерное напряжение открытия составляет 5,8 В при типичной плотности тока около единиц A/cm^2 . Исходя из измерений тестовой структуры можно сделать вывод, что при данной плотности тока 1 - 1,5 В приходится на интерфейс, а остальное напряжение падает на переходах n-GaN/i-InGaN/p-GaN, а также, возможно, на интерфейсе p-GaN/ITO. При этом, пересчитанная величина напряжения открытия 4 - 4,5 В хорошо согласуется с ожидаемой величиной напряжения для нитридных ННК. Визуально детектируемое свечение наблюдается при плотностях тока более 2 A/cm^2 , при этом оценка плотности тока, протекающего через полупроводниковый материал, является затруднительной, т.к. остается неизвестной доля ННК, через которые действительно протекает ток (из-за дисперсии ННК по размерам, не весь массив соединен с верхним контактом).

Спектр микроэлектролюминесценции (ЭЛ), представленный на рисунке 31, измерялся на установке Nt-Mdt Ntegra Spectra II. На данных спектрах выражены пик в области 500-520 нм, который дает доминирующий вклад в цвет люминесценции образца (соответствует сине-зеленому цвету на вставке рисунка 31), и широкая длинноволновая часть в ближней ИК области спектра. При этом лишь малая часть ННК (наиболее длинные) находится в электрическом контакте с верхним слоем ITO и, следовательно, может излучать свет при приложении внешнего электрического напряжения.

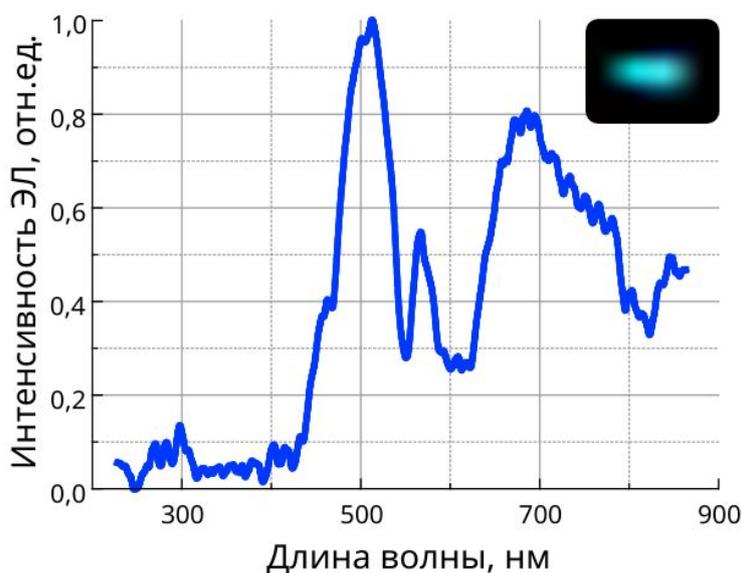


Рисунок 31 — Спектр микроэлектрoлуминесценции, на вставке показано свечение ННК диодной структуры.

Падение сигнала ЭЛ в диапазоне длин волн 550 - 650 нм можно объяснить тем, что вклад в измеряемый сигнал вносят только самые длинные ННК. Увеличение плотности тока, проходящего через структуру, приводит к увеличению вклада длинноволновой части люминесценции на спектрах ЭЛ, что может быть связано с термическим разогревом ННК.

Таким образом были синтезированы тестовые образцы ННК p-GaN и светодиодные структуры ННК p-GaN/InGaN/p-GaN методом селективного роста МПЭ на кремниевых подложках с предварительно структурированным слоем оксида кремния. Для создания упорядоченных массивов ННК использовались метод микросферной фотолитографии, обеспечивающий формирование структур на большой площади ростовой пластины, а также плазмохимическое и жидкостное травление материала маски и кремния в отверстиях маски, обеспечивающее гладкую поверхность кремния. Измерения ФЛ показали, что синтезированные ННК GaN на подготовленных текстурированных подложках имеют относительно широкий оптический отклик, что свидетельствует о распаде вставок InGaN на фазы с разным

содержанием In. Также были изучены транспортные свойства интерфейса n-GaN/n-Si и продемонстрирована выпрямляющая ВАХ. Напряжение открытия синтезированной структуры n-GaN/i-InGaN/p-GaN составляет около 4,5 В, что типично для светодиодных устройств на основе GaN материалов. Измеренные спектры электролюминесценции продемонстрировали пик в районе 500 - 520 нм, и широкую длинноволновую часть в ближнем ИК диапазоне, что согласуются с исследованием ФЛ данной структуры.

4.2.3. Эпитаксиальный синтез упорядоченных массивов НК InAs и их приборное применение

Особый интерес для ИК-оптоэлектроники представляет исследование гибридных структур на основе эпитаксиальных массивов НК InAs на подложках Si. Арсенид индия представляет собой полупроводниковый материал III/V группы, который обладает шириной запрещенной зоны 0,35 – 0,4 эВ в зависимости от кристаллической модификации [83], относительно высокой подвижностью электронов $10,000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и большим временем жизни неосновных носителей, что позволяет его использовать для детектирования и измерения интенсивности ИК излучения в диапазоне длин волн от 1,20 мкм (граница традиционных кремниевых детекторов) вплоть до длины волны 3,10 – 3,54 мкм. Важной особенностью данного материала является высокий коэффициент поглощения света, что связано с прямозонной структурой InAs, позволяющий проектировать диоды с уменьшенной толщиной активной области и высоким значением квантовой эффективности диода. Особенностью НК In(As,P) является возможность их самоиндуцированного формирования без применения сторонних катализаторов, что положительно сказывается на качестве материала.

В данной работе с помощью МПЭ был отработан процесс синтеза самоупорядоченных массивов НК InAs на поверхности Si подложек, после

чего были сформированы массивы упорядоченных ННК InAs с использованием SiO_x маски и диаметром отверстий 350 нм, допускающих формирования в каждом из отверстий лишь одного ННК. Синтез ННК InAs проводился на разориентированных подложках Si(111)(4°) р-типа с удельным сопротивлением 0,3 Ом·см. Наноструктуры InAs были селективно синтезированы при потоке In, соответствующему скорости роста планарного слоя 300 нм/ч и отношении потоков V/III = 70. Характерное СЭМ изображение массива ННК InAs представлено на рисунке 32а. Селективность при формировании ННК InAs проявляется в отсутствии зарождения ННК на поверхности SiO_x. Согласно проведенным исследованиям дифракции электронов от ННК InAs (нижняя вставка на рисунке 32а и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), как показано на рисунке 32б, ННК имеют вюрцитную структуру, а каталитическая капля на вершине ННК отсутствует независимо от условий остановки роста, что говорит о самоиндуцированном механизме формирования ННК.

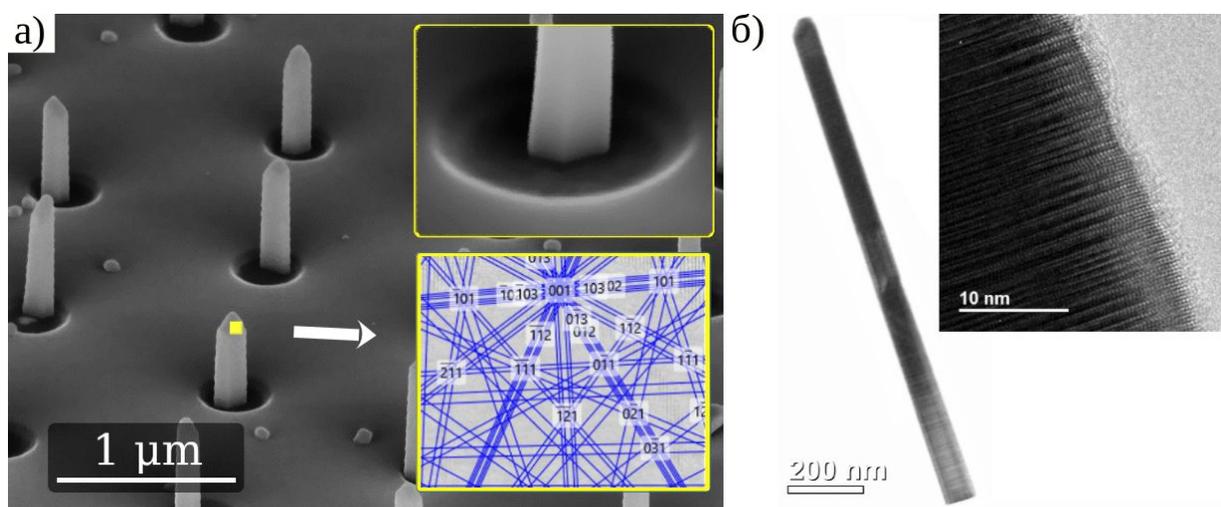


Рисунок 32 — СЭМ изображение синтезированных упорядоченных эпитаксиальных массивов ННК InAs на структурированных подложках SiO_x/Si, на вставке сверху — крупный план, на вставке снизу — дифракция электронов от InAs вблизи вершущки ННК (а), ПЭМ от ННК InAs (б).

Статистический анализ морфологии полученных эпитаксиальных массивов ННК InAs (рисунок 32) позволил определить и сформулировать отличительные особенности селективного эпитаксиального роста наноструктур на структурированных подложках. Установлено, что ННК выращенные на структурированных подложках демонстрируют более высокие скорости аксиального и радиального роста, что объясняется отсутствием на поверхности паразитно формирующихся островков на рост которых уходит часть материала — в итоге поток адатомов, поступающих в ННК, оказывается выше.

В силу более высокой температуры роста возрастает десорбция элементов V-группы, что приводит к уменьшению эффективного отношения потоков V/III, достигающих ННК и как следствие снижению величины их аспектного отношения в сравнении с ННК выращенными при аналогичных потоках V/III группы и температуры на обычных подложках. Установлено также, что пространственное упорядочение центров зарождения ННК снижает дисперсию длин ННК с 8 — 10 % до 5 %.

Следует отметить, что также, как и в случае ННК GaP, самоиндуцированные ННК InAs в массиве ориентированы исключительно вертикально. Об однородности азимутальной ориентации ННК можно судить по характеру фасетирования вершины ННК InAs, т. е. все фасетки развернуты в кристаллографической ориентации InAs {1122}.

Для изучения электрофизических характеристик полученных ННК InAs методами постростовых технологий были сформированы мезы ($D = 2,5$ мм) с массивами упорядоченных ННК. Процесс формирования мез включал формирование тыльного контакта к подложке, проведение пассивации интерфейса Si/InAs, нанесения диэлектрического покрытия и прозрачного проводящего контакта. В качестве тыльного контакта к кремниевой подложке был использован слой алюминия толщиной 250 нм, нанесенный на подложку методом вакуумного напыления. После процесса напыления проводилось вжигание контакта при температуре 300°C в течение 30 минут в установке

быстрого термического отжига. Пассивация интерфейса проводилась с использованием водородной плазмы в условиях, аналогичных изложенным в [84]. На следующем шаге на образец наносился слой фотоотверждаемой эпоксидной смолы SU8 толщиной 200 нм, выступающей в роли диэлектрика для гальванической развязки подложки и вершущек ННК. Верхний прозрачный контакт формировался из слоя оксида индия олова толщиной 100 нм, наносимый методом магнетронного распыления. Для формирования измерительных мез напыление ITO проводилось с использованием теневой маски, что является достаточным в случае работы с ННК. Схема структуры приведена на рисунке 33а. Теоретическая зонная диаграмма сформированной структуры представлена на вставке к рисунку 33б. На основании зонной диаграммы можно сделать вывод, что полупроводниковая система Si/InAs обладает гетероинтерфейсом 2 типа с близкими значениями положений валентной зоны кремния и InAs. Таким образом, в исследуемой конфигурации p-Si/n-InAs ожидается появление выпрямляющих свойств на гетероинтерфейсе.

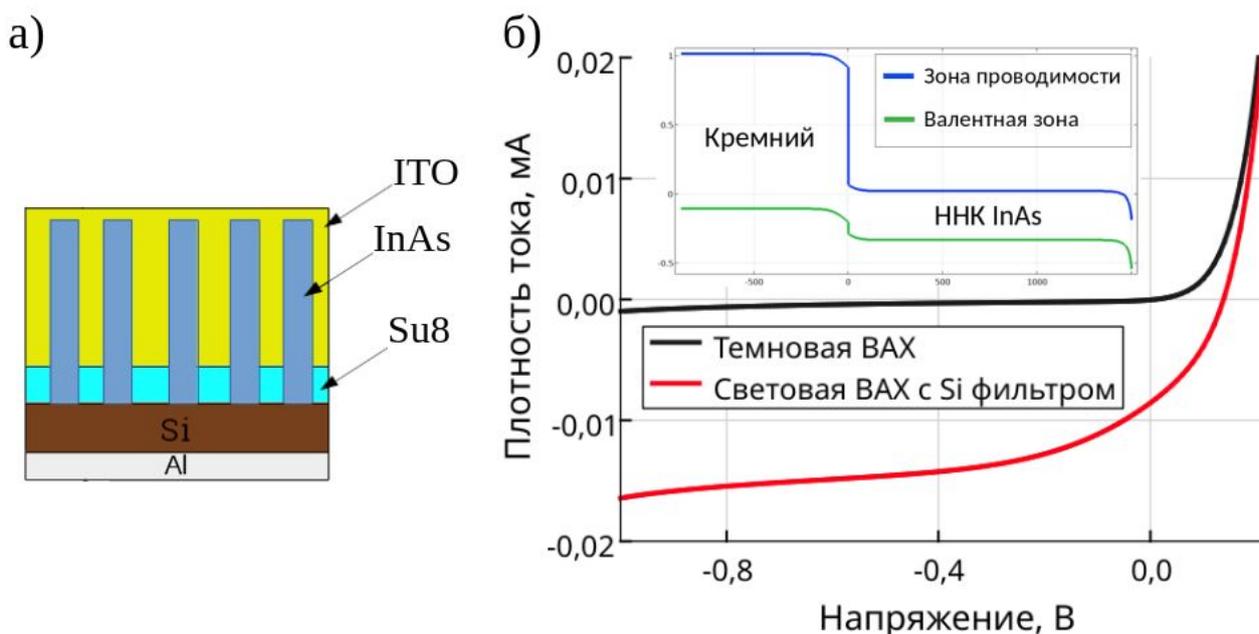


Рисунок 33 — Схема фотодиода на основе ННК InAs (а), ВАХ и зонная диаграмма фотодиода на основе ННК InAs (б).

Исследование транспортных свойств сформированных мезоструктур было проведено с использованием зондовой станции и источника-измерителя Keithley 2401 SourceMeter. Типичные вольтамперные характеристики структуры приведены на рисунке 33б. Из черной кривой на графике видно, что напряжение открытия диодной структуры InAs/Si составляет 0,15 – 0,2 В, что является ожидаемой величиной для данного гетероперехода, в составе которого имеется узкозонный полупроводниковый материал. Обратная ветка вольтамперной характеристики демонстрирует низкий уровень утечек, что свидетельствует о высоком качестве интерфейса и низком уровне дефектов на нем. Для оценки фотоактивных свойств структуры в ИК диапазоне, было проведено измерение вольтамперных характеристик при подсветке структуры светом галогенной лампы. Для отсеечения вклада кремниевой подложки, на которой проводился синтез, засветка проводилась через кремниевый фильтр. Как можно видеть на графике, в структуре имеется фотоотклик, что подтверждает возможность ее использования для фотодиодов, работающих за диапазоном кремниевых детекторов (длина волны более 1100 нм). Процесс оптимизации геометрии структуры выходит за рамки данной работы и будет исследоваться в дальнейшем.

Заключение

В ходе работы было проведено теоретическое и экспериментальное исследование процесса микросферной фотолитографии и продемонстрировано применение данного метода для селективного синтеза полупроводниковых наноструктур III-V группы на текстурированных подложках SiO_x/Si с последующим проведением исследований по созданию функциональных приборов на их основе.

Теоретический анализ системы, состоящей из гексагонального массива микросфер, расположенных на слое позитивного фоторезиста на подложке кремния, позволил получить распределение размеров пятен сфокусированных массивом микросфер в зависимости от толщины фоторезиста и дозы экспонирования при длине волны 365 нм. Результаты моделирования соответствуют экспериментальными данными экспонирования фоторезиста AZMIR701 по маске из микросфер диаметром 0,6, 1,5 мкм при различных дозах. Теоретические данные позволяют определять оптимальные технологические параметры процесса фотолитографии.

Использование неионогенного поверхностно-активного вещества неонол в концентрации 1:300 на поверхности резиста при нанесении водного коллоидного раствора кварцевых микросфер позволило увеличить адгезию резиста и сформировать на его поверхности гексагональный массив микросфер, без негативного влияния на последующий процесс фотолитографии.

Использование источника излучения N_2 плазмы приводит к уменьшению размеров экспонированной области в слое метакрилатного резиста до 110 нм (± 5 нм).

Методами микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления подготовлены подложки кремния с текстурированной ростовой маской и синтезированы гексагонально-упорядоченные эпитаксиальные массивы НК GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs на поверхности

SiO_x/Si(111). Проведено исследование влияния подложек с ростовой маской на синтез упорядоченных наноструктур III-V группы на кремнии.

В рамках данной работы было проведено создание светоизлучающих диодов на основе нитевидных нанокристаллов системы материалов GaN/InGaN, синтезированных на кремниевой подложке с ростовой маской. На базе массивов ННК InAs были созданы фотодиодные структуры, демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области длин волн ближнего ИК диапазона.

Список литературы

1. Cornet C., Léger Y., Robert C. Integrated lasers on silicon. – Elsevier, 2016.
2. Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок //Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. – №. 5. – С. 459-480.
3. Зи С. Физика полупроводниковых приборов //2-е изд-во Мир. – 1984. – С. 456.
4. Duan X. et al. Single-nanowire electrically driven lasers //Nature. – 2003. – Т. 421. – №. 6920. – С. 241-245.
5. Zhang Z. et al. Recent advancement on micro-/nano-spherical lens photolithography based on monolayer colloidal crystals //Advances in colloid and interface science. – 2016. – Т. 228. – С. 105-122.
6. Bi W. W. et al. (ed.). Handbook of GaN semiconductor materials and devices. – CRC Press, 2017.
7. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник //Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – №. 11. – С. 1281-1308.
8. Dubrovskii V. G. et al. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires //Physical Review B. – 2008. – Т. 78. – №. 23. – С. 235301.
9. Priante G. et al. Stopping and resuming at will the growth of GaAs nanowires //Crystal growth & design. – 2013. – Т. 13. – №. 9. – С. 3976-3984.
10. Spirkoska D. et al. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures //Physical Review B. – 2009. – Т. 80. – №. 24. – С. 245325.
11. Krogstrup P. et al. Structural phase control in self-catalyzed growth of GaAs nanowires on silicon (111) //Nano letters. – 2010. – Т. 10. – №. 11. – С. 4475-4482.
12. Mandl B. et al. Growth mechanism of self-catalyzed group III– V nanowires //Nano letters. – 2010. – Т. 10. – №. 11. – С. 4443-4449.

13. Consonni V. et al. Nucleation mechanisms of self-induced GaN nanowires grown on an amorphous interlayer //Physical Review B. – 2011. – T. 83. – №. 3. – C. 035310.
14. Boulanger J. P., Lapierre R. R. Patterned gold-assisted growth of GaP nanowires on Si //Semiconductor Science and Technology. – 2012. – T. 27. – №. 3. – C. 035002.
15. Yuan X. et al. Selective area epitaxy of III–V nanostructure arrays and networks: Growth, applications, and future directions //Applied Physics Reviews. – 2021. – T. 8. – №. 2. – C. 021302.
16. Munshi A. M. et al. Position-controlled uniform GaAs nanowires on silicon using nanoimprint lithography //Nano letters. – 2014. – T. 14. – №. 2. – C. 960-966.
17. Mandl B. et al. Self-seeded, position-controlled InAs nanowire growth on Si: A growth parameter study //Journal of crystal growth. – 2011. – T. 334. – №. 1. – C. 51-56.
18. Choi W. et al. Selective area epitaxy of GaP nanowire array on Si (111) by MOCVD //2019 Compound Semiconductor Week (CSW). – IEEE, 2019. – C. 1-2.
19. Brubaker M. D. et al. Polarity-controlled GaN/AlN nucleation layers for selective-area growth of GaN nanowire arrays on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy //Crystal Growth & Design. – 2016. – T. 16. – №. 2. – C. 596-604.
20. Evropeitsev E. A. et al. State-of-the-art and prospects for intense red radiation from core–shell InGaN/GaN nanorods //Scientific reports. – 2020. – T. 10. – №. 1. – C. 1-10.
21. Wang M. (ed.). Lithography. – BoD–Books on Demand, 2010.
22. Handrea-Dragan M., Botiz I. Multifunctional structured platforms: from patterning of polymer-based films to their subsequent filling with various nanomaterials //Polymers. – 2021. – T. 13. – №. 3. – C. 445.

23. Traub M. C., Longsine W., Truskett V. N. Advances in nanoimprint lithography // *Annual review of chemical and biomolecular engineering*. – 2016. – Т. 7. – С. 583-604.
24. Сейсян Р. П. Нанолитография в микроэлектронике (Обзор) // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81. – №. 8. – С. 1-14.
25. Kim K. Optical lithography. – DongbuAnam Semiconductor, Nano Team/R&D, 2010.
26. Pimpin A., Srituravanich W. Review on micro-and nanolithography techniques and their applications // *Engineering Journal*. – 2012. – Т. 16. – №. 1. – С. 37-56.
27. Zhang Z. et al. Recent advancement on micro-/nano-spherical lens photolithography based on monolayer colloidal crystals // *Advances in colloid and interface science*. – 2016. – Т. 228. – С. 105-122.
28. Bradford E. B., Vanderhoff J. W. The particle diameter determination of film-forming latexes by electron microscopy of their deformed particles // *Journal of Colloid Science*. – 1962. – Т. 17. – №. 7. – С. 668-687.
29. Deželić G., Kratochvil J. P. Determination of particle size of polystyrene latexes by light scattering // *Journal of Colloid Science*. – 1961. – Т. 16. – №. 6. – С. 561-580.
30. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of colloid and interface science*. – 1968. – Т. 26. – №. 1. – С. 62-69.
31. Jiang P., McFarland M. J. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Т. 126. – №. 42. – С. 13778-13786.
32. Jiang P., McFarland M. J. Wafer-scale periodic nanohole arrays templated from two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Т. 127. – №. 11. – С. 3710-3711.

33. Dimitrov A. S., Nagayama K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces //Langmuir. – 1996. – T. 12. – №. 5. – C. 1303-1311.
34. Jiang P. et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness //Chemistry of Materials. – 1999. – T. 11. – №. 8. – C. 2132-2140.
35. Fulda K. U., Tieke B. Langmuir films of monodisperse 0.5 μm spherical polymer particles with a hydrophobic core and a hydrophilic shell //Advanced Materials. – 1994. – T. 6. – №. 4. – C. 288-290.
36. Bardosova M. et al. The langmuir-blodgett approach to making colloidal photonic crystals from silica spheres //Advanced materials. – 2010. – T. 22. – №. 29. – C. 3104-3124.
37. Trau M., Saville D. A., Aksay I. A. Field-induced layering of colloidal crystals //Science. – 1996. – T. 272. – №. 5262. – C. 706-709.
38. Lumsdon S. O., Kaler E. W., Velev O. D. Two-dimensional crystallization of microspheres by a coplanar AC electric field //Langmuir. – 2004. – T. 20. – №. 6. – C. 2108-2116.
39. Born M., Wolf E. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. – Elsevier, 2013.
40. Chen L. et al. Microsphere enhanced optical imaging and patterning: From physics to applications //Applied Physics Reviews. – 2019. – T. 6. – №. 2. – C. 021304.
41. Abbe E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung //Archiv für mikroskopische Anatomie. – 1873. – T. 9. – №. 1. – C. 413-468.
42. Qu C., Zhu C., Kinzel E. C. Modeling of microsphere photolithography //Optics Express. – 2020. – T. 28. – №. 26. – C. 39700-39712.
43. Bonakdar A., Jang S. J., Mohseni H. Tilted exposure microsphere nanolithography for high-throughput and mask-less fabrication of plasmonic

- molecules //Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices X. – SPIE, 2013. – T. 8816. – C. 158-163.
44. Qu C., Kinzel E. C. Infrared metasurfaces created with off-normal incidence microsphere photolithography //Optics Express. – 2017. – T. 25. – №. 11. – C. 12632-12639.
45. Chien Y. H. et al. Large-scale nanofabrication of designed nanostructures using angled nanospherical-lens lithography for surface enhanced infrared absorption spectroscopy //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – T. 9. – №. 29. – C. 24917-24925.
46. Kato J. et al. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication //Applied physics letters. – 2005. – T. 86. – №. 4. – C. 044102.
47. Geng C. et al. Large-area and ordered sexfoil pore arrays by spherical-lens photolithography //ACS Photonics. – 2014. – T. 1. – №. 8. – C. 754-760.
48. Mandal A., Dantham V. R. Photonic nanojets generated by single microspheres of various sizes illuminated by resonant and non-resonant focused Gaussian beams of different waists //JOSA B. – 2020. – T. 37. – №. 4. – C. 977-986.
49. Guo H. et al. Near-field focusing of the dielectric microsphere with wavelength scale radius //Optics Express. – 2013. – T. 21. – №. 2. – C. 2434-2443.
50. Al-Jarwany Q. A. et al. Realisation of a sub-wavelength dimple using a 193 nm wavelength photonic nano jet //Chemical Physics Letters. – 2020. – T. 750. – C. 137400.
51. Li S. et al. Superlens nano-patterning technology based on the distributed polystyrene spheres //Optics Express. – 2008. – T. 16. – №. 19. – C. 14397-14403.
52. Li S. et al. Immersed nanospheres super-lithography for the fabrication of sub-70nm nanoholes with period below 700nm //2012 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). – IEEE, 2012. – C. 1-4.

53. Bonakdar A. et al. Deep UV microsphere nanolithography to achieve sub-100 nm feature size //Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XI. – SPIE, 2014. – T. 9170. – C. 143-148.
54. Bonakdar A. et al. Deep-UV microsphere projection lithography //Optics letters. – 2015. – T. 40. – №. 11. – C. 2537-2540.
55. Ho Y. H. et al. Transparent and conductive metallic electrodes fabricated by using nanosphere lithography //Organic Electronics. – 2011. – T. 12. – №. 6. – C. 961-965.
56. Gao T. et al. Uniform and ordered copper nanomeshes by microsphere lithography for transparent electrodes //Nano letters. – 2014. – T. 14. – №. 4. – C. 2105-2110.
57. Kim S. M. et al. Strong contact coupling of neuronal growth cones with height-controlled vertical silicon nanocolumns //Nano Research. – 2018. – T. 11. – №. 5. – C. 2532-2543.
58. Miller E. N. et al. Microsphere lithography on hydrophobic surfaces for generating gold films that exhibit infrared localized surface plasmon resonances //The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – T. 117. – №. 49. – C. 15313-15318.
59. Ai B. et al. Plasmonic films based on colloidal lithography //Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – T. 206. – C. 5-16.
60. Liang X., Dong R., Ho J. C. Self-assembly of colloidal spheres toward fabrication of hierarchical and periodic nanostructures for technological applications //Advanced Materials Technologies. – 2019. – T. 4. – №. 3. – C. 1800541.
61. Weisse J. M. et al. Vertical transfer of uniform silicon nanowire arrays via crack formation //Nano letters. – 2011. – T. 11. – №. 3. – C. 1300-1305.
62. Gao P. et al. Large-area nanosphere self-assembly by a micro-propulsive injection method for high throughput periodic surface nanotexturing //Nano letters. – 2015. – T. 15. – №. 7. – C. 4591-4598.

63. Choi J. Y., Alford T. L., Honsberg C. B. Fabrication of periodic silicon nanopillars in a two-dimensional hexagonal array with enhanced control on structural dimension and period //Langmuir. – 2015. – Т. 31. – №. 13. – С. 4018-4023.
64. Hsu C. M. et al. Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 13. – С. 133109.
65. Xu X. et al. Multiple-patterning nanosphere lithography for fabricating periodic three-dimensional hierarchical nanostructures //ACS nano. – 2017. – Т. 11. – №. 10. – С. 10384-10391.
66. Du C. et al. Size-controllable nanopyramids photonic crystal selectively grown on p-GaN for enhanced light-extraction of light-emitting diodes //Optics Express. – 2013. – Т. 21. – №. 21. – С. 25373-25380.
67. Стафеев С. С. и др. Фокусировка непрерывного и импульсного лазерного излучения с помощью микросферы //Компьютерная оптика. – 2012. – Т. 36. – №. 4. – С. 489-496.
68. DEVELOPMENT. Basics of Microstructuring [Электронный ресурс] // MicroChemicals GmbH.- Электрон. дан. и прогр. - Ulm, Германия. : MicroChemicals GmbH., 2022. - Режим доступа: https://www.microchemicals.com/technical_information/development_photore sist.pdf. - (06.06.2022:)
69. Hwang G. H. et al. Effects of photo resist erosion in development on critical dimension performance for 45nm node and below //Photomask Technology 2008. – SPIE, 2008. – Т. 7122. – С. 1079-1088.
70. Houle F. A. et al. Influence of resist components on image blur in a patterned positive-tone chemically amplified photoresist //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2002. – Т. 20. – №. 3. – С. 924-931.

71. Technical datasheet AZ® MiR™ 701 Series Positive Tone Photoresists [Электронный ресурс] // MicroChemicals GmbH.- Электрон. дан. и прогр. - Ulm, Германия. : MicroChemicals GmbH., 2022. - Режим доступа: https://www.microchemicals.com/micro/tds_az_mir701_photoresist.pdf. - (06.06.2022:)
72. Okazaki S. High resolution optical lithography or high throughput electron beam lithography: The technical struggle from the micro to the nano-fabrication evolution // Microelectronic Engineering. – 2015. – Т. 133. – С. 23-35.
73. Soyano A. Application of polymers to photoresist materials // Nippon Gomu Kyokaishi. – 2012. – Т. 85. – №. 2. – С. 33-39.
74. Lin Q. Properties of photoresist polymers // Physical Properties of Polymers Handbook. – Springer, New York, NY, 2007. – С. 965-979.
75. Davazoglou D., Vasilopoulou M. A., Argitis P. Optical characterisation of thin organic films by analysing transmission measurements with the Forouhi-Bloomer model // Microelectronic engineering. – 1998. – Т. 41. – С. 619-622.
76. Henderson C. L. et al. Bleaching-induced changes in the dispersion curves of DNQ photoresists // Advances in Resist Technology and Processing XIV. – SPIE, 1997. – Т. 3049. – С. 585-595.
77. Nonogaki S., Toriumi M. Photosensitive resist system composed of phenolic resin and aromatic azide // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1990. – Т. 33. – №. 1. – С. 233-241.
78. Webb C., Jones J. D. C. (ed.). Handbook of laser technology and applications (three-volume set). – CRC Press, 2003.
79. Maissel L. I., Glang R., Budenstein P. P. Handbook of thin film technology // Journal of The Electrochemical Society. – 1971. – Т. 118. – №. 4. – С. 114C.
80. Teliëps W., Bauer E. The $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$ phase transition on Si (111) // Surface Science. – 1985. – Т. 162. – №. 1-3. – С. 163-168.

81. Bi W. W. et al. (ed.). Handbook of GaN semiconductor materials and devices. – CRC Press, 2017.
82. Shibata M., Stoyanov S. S., Ichikawa M. Selective growth of nanometer-scale Ga dots on Si (111) surface windows formed in an ultrathin SiO₂ film //Physical Review B. – 1999. – T. 59. – №. 15. – C. 10289.
83. Adachi S. Physical properties of III-V semiconductor compounds. – John Wiley & Sons, 1992.
84. Shugurov K. Y. et al. Hydrogen passivation of the n-GaN nanowire/p-Si heterointerface //Nanotechnology. – 2020. – T. 31. – №. 24. – C. 244003.