

## ИНЖЕНЕРНАЯ ФИЗИКА

**Литография нанометрового разрешения  
на основе напыляемого полистирола**Г. А. Жарик<sup>1,a</sup>, С. А. Дагесян<sup>1</sup>, Е. С. Солдатов<sup>1</sup>, Д. Е. Преснов<sup>1,2</sup>, В. А. Крупенин<sup>1,b</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра полупроводников, лаборатория «Криоэлектроника».<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына (НИИЯФ МГУ). Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.E-mail: <sup>a</sup>georgezharik@gmail.com, <sup>b</sup>krupenin@physics.msu.ru

Статья поступила 22.11.2016, подписана в печать 12.07.2017.

Разработан метод изготовления предельно малых металлических наноструктур с использованием коммерчески доступного низкомолекулярного полистирола в качестве негативного резиста для электронной литографии, наносимого методом термического испарения. Метод позволяет формировать структуры с высоким (5–10 нм) пространственным разрешением на поверхности произвольной формы и демонстрирует высокий процент выхода годных образцов. Разработаны технологические процессы и приведены их параметры для изготовления массивов параллельных полосок, точек, сходящихся электродов и электродов с нанозазорами. Продемонстрирована возможность создания наноструктур на острие кантилевера сканирующего зондового микроскопа.

*Ключевые слова:* электронно-лучевая литография, напыляемый резист, полистирол, наноструктуры.

УДК: 53.06. PACS: 85.40.Hr.

**Введение**

Традиционные методы литографии предполагают использование плоской поверхности в качестве подложки. Это связано с тем, что в подавляющем большинстве случаев нанесение резиста происходит методом центрифугирования: раствор с полимером наносится на подложку и затем раскручивается с определенными ускорением и скоростью, растекаясь и формируя однородную пленку необходимой толщины. Однако на границе образца или рядом с неровностями на его поверхности толщина резиста существенно изменяется в силу краевых эффектов, связанных с поверхностным натяжением жидкости, содержащей растворенный полимер. В статье [1] авторы продемонстрировали возможность нанесения полимера на подложку методом термического испарения и использование его в качестве негативного резиста для электронно-лучевой литографии. В качестве полимерного материала использовался коммерчески доступный полистирол с молекулярной массой 1.2 кг/моль.

Использование напыляемого низкомолекулярного полистирола позволяет создавать различные микро- и наноструктуры на неровных поверхностях с помощью традиционных технологических процессов современной наноэлектроники [1]. Это позволяет проводить модификацию уже изготовленных объектов, например кантилеверов для сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) [2], оптоволокон [3] и других структур с пространственно искривленными поверхностями. Предложенный подход сильно упрощает создание непосредственно на этих объ-

ектах различных зондов и сенсоров, требующих точной пространственной локализации. Потребности в создании подобного типа объектов достаточно велики, что продемонстрировано в ряде работ, где вблизи острия кантилевера СЗМ изготавливались активные устройства и датчики: резистивный датчик [4], полевой транзистор [5–7], одноэлектронный транзистор [8, 9], НЭМС-структуры [10] и др. Метод литографии с использованием полимерного резиста, наносимого вакуумным термическим испарением, является альтернативой ранее разработанным методикам литографии на неровных поверхностях [11, 12].

Нанесение резиста происходит методом термического напыления, что позволяет формировать очень тонкие пленки и контролировать их толщину с точностью до единиц нанометров, что увеличивает разрешение литографического процесса [13]. Высокое литографическое разрешение, для достижения которого необходимо использование предельно тонких пленок резиста, дает возможность проектировать и создавать предельно малые наноразмерные электронные устройства, например, на основе одиночных атомов и молекул [14–16]. В частности, для проведения исследований таких объектов необходимо изготавливать металлические электроды, ведущие к рабочей области структуры, где зазор между электродами должен быть настолько мал, чтобы обеспечить возможность туннельного транспорта через расположенную между ними молекулу, наночастицу или одиночный примесный атом в подложке [14, 15, 17, 18]. В работе продемонстрирована возможность

использования коммерчески доступного низкомолекулярного полистирола компании Scientific Polymer Products Inc. в качестве электронного резиста высокого разрешения, наносимого на поверхность образца, в том числе и на сильно искривленную, методом термического испарения. Также проведено исследование разрешающей способности резиста при электронной литографии и продемонстрирована возможность формирования наноструктур, которые могут использоваться для задач молекулярной [19, 20] и твердотельной [21] наноэлектроники и нанофотоники [22]. Показана возможность формирования наноструктур на игле зонда СЗМ.

## 1. Экспериментальная часть

### 1.1. Исследование разрешающей способности резиста

Исследование разрешающей способности резиста осуществлялось при проведении процесса прецизионной электронно-лучевой литографии. В качестве подложки использовались пластины монокристаллического кремния ориентации (100), на которые наносилась тонкая металлическая Au-пленка (рис. 1, а), а на нее, в свою очередь, — негативный резист (низкомолекулярный полистирол). После этого происходило экспонирование определенных областей резиста электронным лучом (рис. 1, б), а затем — его проявление (рис. 1, в). Завершающий этап формирования наноструктур проходил в процессе переноса рисунка маски резиста в металлический слой (рис. 1, г).

#### Напыление металлической и резистной пленок

На подложку из монокристаллического кремния методом магнетронного распыления на постоянном токе в плазме аргона наносился слой Au толщиной 20 нм. Скорость напыления составляла 1.6 нм/с при давлении аргона  $1.2 \times 10^{-2}$  мбар. После этого образец охлаждался до 15 °С для улучшения качества наносимой пленки резиста. При напылении полистирола на подложку с более высокой температурой пленка становится неоднородной или даже несплошной. Нанесение резиста осуществлялось методом вакуумного термического распыления при остаточном давлении в вакуумной камере  $2 \times 10^{-6}$  мбар. Гранула полистирола с молекулярной массой 1.2 кг/моль помещалась в молибдено-

вую лодочку и разогревалась до температуры более 575 К [23], при которой начинался процесс испарения полистирола. Скорость напыления контролировалась с помощью кварцевого датчика и поддерживалась на уровне 2 Å/с. Величина скорости напыления полистирола не должна превышать величину 2–3 Å/с, поскольку при проведении процесса на более высоких скоростях резист оказывается непригоден для экспонирования. Мы предполагаем, что это происходит из-за перегрева полистирола и как результат — разрушения его полимерной структуры. При достижении толщины слоя в 20 нм процесс останавливался и камера прогревалась до комнатной температуры, для того чтобы избежать деградации полимерной пленки из-за конденсации водяного пара на ее поверхности. При нагреве выше 60 °С пленка также деградирует, стягиваясь в неоднородные по толщине и размеру макроскопические гранулы.

#### Экспонирование и проявление

Экспонирование нанесенной пленки резиста осуществлялось высокоэнергетичными электронами на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SUPRA 40 (Carl Zeiss) с использованием литографической приставки Elphy-Quantum (Raith). Диаметр электронного пучка составлял  $\sim 2$  нм. Для оптимизации процесса исследовалось влияние изменения его параметров на разрешающую способность резиста: ускоряющего напряжения от 5 до 20 кВ, дозы экспозиции и тока электронного пучка от 17 до 800 пА. Во всех режимах шаг засветки был фиксированным и составлял величину 1 нм. Для экспонирования были выбраны следующие структуры: массивы полосок с периодом 30 и 50 нм, экспонированные в режиме одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line) с дозой от  $10^4$  до  $10^6$  пКл/см, и массивы отдельно стоящих точек с периодом 20 и 40 нм, экспонированные в режиме точечной засветки (single dots) с дозой от 0.02 до 0.04 пКл на каждую точку. Для проявления подложка на 2 мин помещалась в ксилол при температуре 23 °С. Примеры полученных структур после проявления резистных масок представлены на рис. 2.

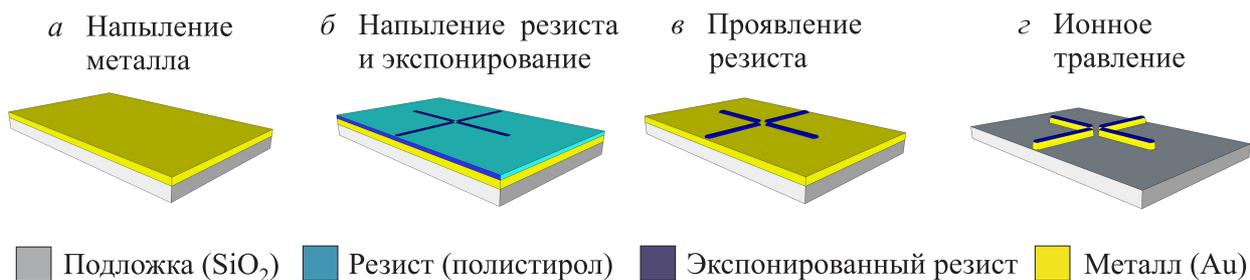


Рис. 1. Этапы литографии с использованием негативного резиста: а — нанесение пленки Au; б — нанесение резиста и его экспонирование; в — проявление; г — травление пленки Au через резистную маску

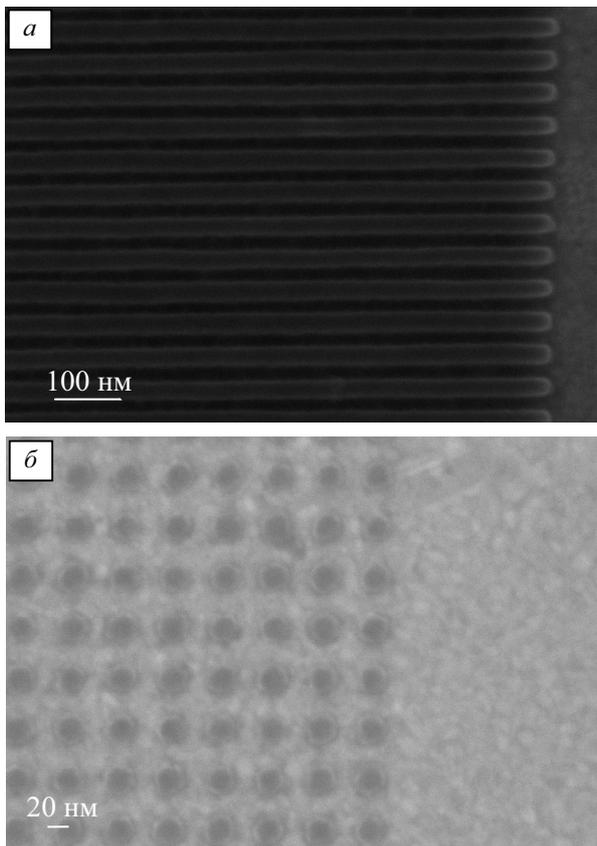


Рис. 2. СЭМ изображения резистных масок после проявления: *а* — массив линий, проэкспонированных при ускоряющем напряжении 20 кВ и дозе  $37 \times 10^5$  пКл/см; *б* — матрица точек, проэкспонированная при ускоряющем напряжении 20 кВ и дозе 0.38 пКл/см

#### **Перенос рисунка резистной маски в металлический слой**

Для получения итоговой наноструктуры на подложке проводилось травление пленки золота через сформированную резистную маску из полистирола, в результате которого, за счет удаления металла с неэкспонированных участков рисунок маски переносился в слой золота. Травление осуществлялось в плазме высокочастотного разряда при мощности 200 Вт в атмосфере аргона при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мбар. Характерное аспектное соотношение скоростей травления золотой пленки и пленки экспонированного полистирола в выбранном режиме составляло 2 : 1. Удаление остатков резистной маски осуществлялось в кислородной плазме высокочастотного разряда мощностью 200 Вт при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мбар в течение 30 с. Изображения изготовленных наноструктур в СЭМ представлены на рис. 3.

#### **1.2. Формирование систем близко расположенных нанoeлектродов**

Для проверки возможности формирования многоэлектродных перестраиваемых вычислительных систем на основе наночастиц [24] или единичных примесных атомов формировалась структура, состоящая

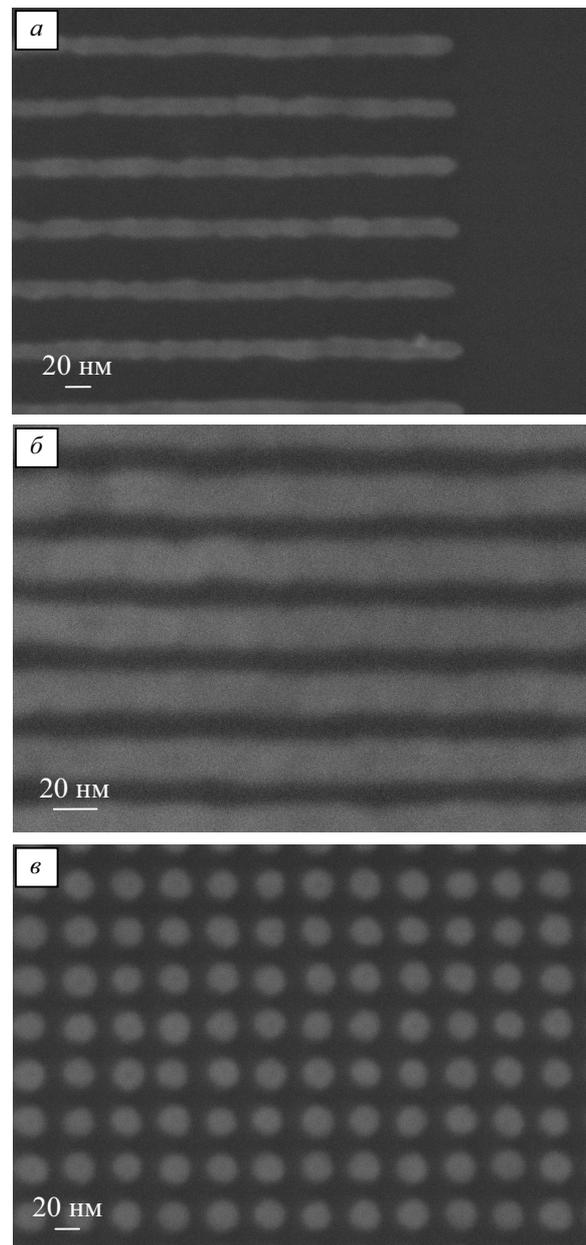


Рис. 3. СЭМ изображения изготовленных наноструктур: *а* — массив линий шириной 15 нм и периодом 50 нм, экспонированных в режиме одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line); *б* — массив линий шириной 20 нм и периодом 30 нм, экспонированных в режиме одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line); *в* — массив точек диаметром 15 нм и периодом 50 нм, экспонированных в режиме точечной засветки (single dots)

из двух, четырех, шести и восьми сходящихся в наноразмерную область электродов. Литография для системы сходящихся электродов проводилась как в режиме растровой засветки ее отдельных элементов по площади с дозой экспонирования от  $2 \times 10^3$  до  $9 \times 10^5$  мкКл/см<sup>2</sup> (рис. 4), так и в режиме одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line) с дозой экспонирования от  $10^4$  до  $10^6$  пКл/см (рис. 5). Проявление резиста и травление металлической пленки осуществлялось описанным выше способом.

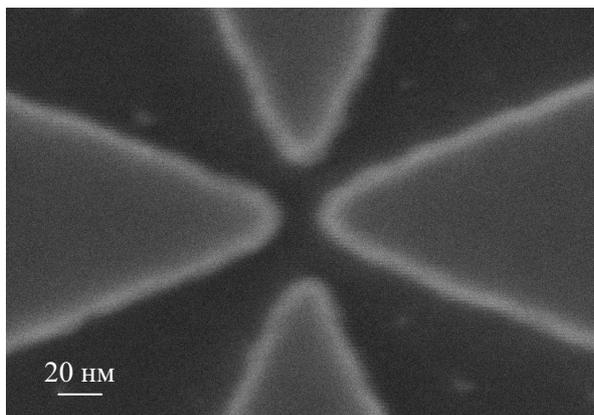


Рис. 4. СЭМ изображение системы из 4 сходящихся электродов. Литография проводилась в режиме растровой засветки отдельных элементов по площади

### 1.3. Формирование электродов на игле кантилевера СЗМ

Формирование электродов на игле кантилевера СЗМ осуществлялось тем же методом, что и на плоской подложке. Предварительно кантилевер СЗМ очищался в плазме высокочастотного разряда в течение 30 с. Толщина напыляемого резиста равнялась 70 нм. Экспонирование осуществлялось при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе электронного луча  $\sim 120$  пА в режимах растровой засветки отдельных элементов по площади с дозой  $6000$  мкКл/см<sup>2</sup> и одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line) с дозой засветки

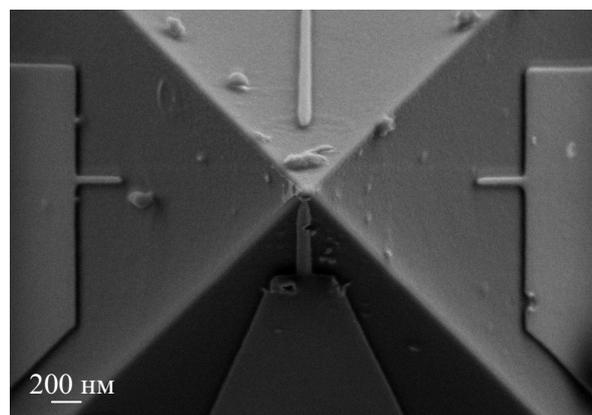


Рис. 6. СЭМ изображение системы металлических нанoeлектродов, изготовленных вблизи вершины иглы кантилевера СЗМ

$1.3 \times 10^5$  пКл/см. Экспонирование резиста электронным лучом на гранях иглы кантилевера СЗМ проводилось под углом к поверхности образующих иглу граней, перпендикулярно горизонтальной поверхности балки кантилевера. Травление осуществлялось в плазме высокочастотного разряда при мощности 200 Вт и давлении аргона  $5 \times 10^{-3}$  мбар. СЭМ изображения полученной структуры представлены на рис. 6.

## 2. Обсуждение

В ходе настоящей работы было исследовано влияние параметров процесса электронной литографии

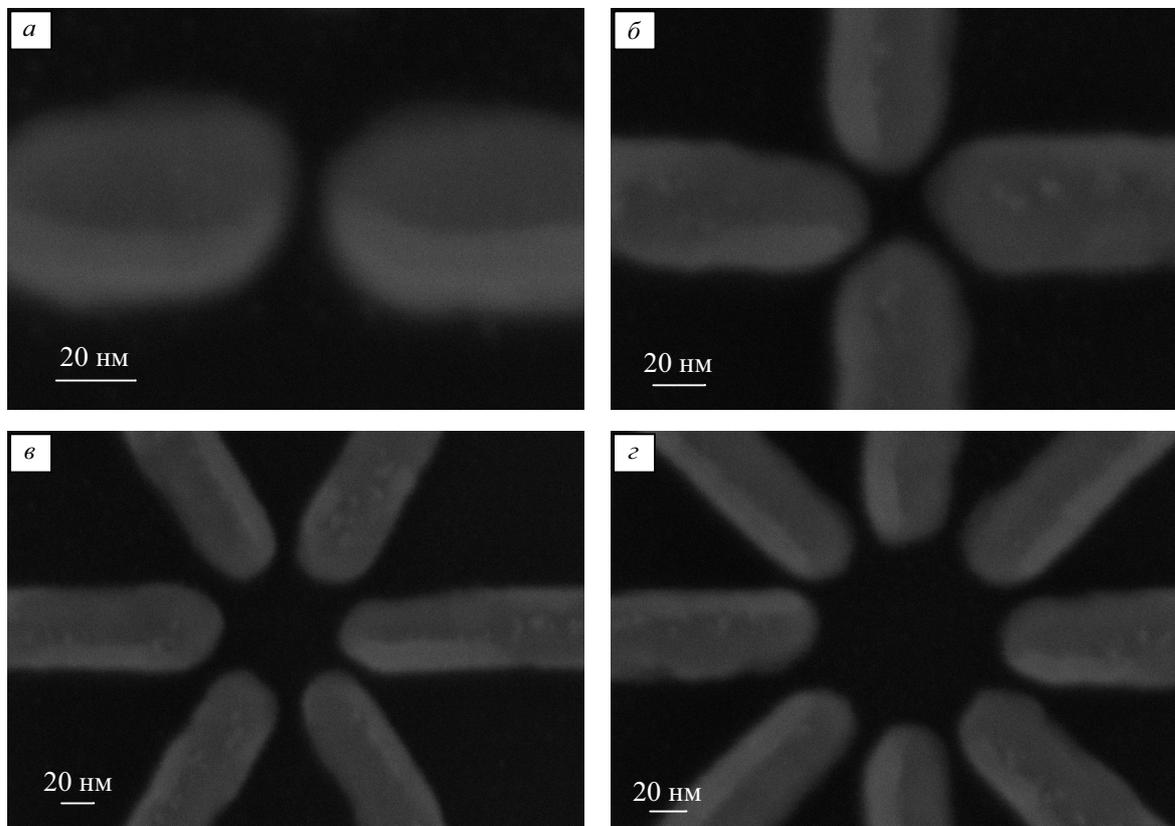


Рис. 5. СЭМ изображения систем из 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г) сходящихся электродов. Литография проводилась в режиме одиночного прохода луча вдоль линии

на ее разрешающую способность при использовании низкомолекулярного полистирола в качестве негативного резиста, наносимого на подложку методом термического испарения в вакууме. В ходе проведения экспериментальных исследований были установлены оптимальные параметры процесса электронной литографии, соответствующие минимальным размерам элементов для всех типов изготавливаемых структур. В массиве линий с периодом 30 нм (рис. 3, б) они хорошо разрешены и их ширина равняется 20 нм. При увеличении периода до 50 нм становится возможным получить линии шириной до 15 нм (рис. 3, а). Такое различие в минимальной ширине линий связано с эффектом близости при проведении электронной литографии [25]. Для этих структур, сформированных в режиме одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line), оптимальной дозой экспонирования является величина в диапазоне  $6 \times 10^4 - 2 \times 10^5$  пКл/см при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного луча  $\sim 120$  пА. Для тестовых систем электродов (рис. 5), экспонированных в режиме одиночного прохода луча вдоль линии (single pixel line), оптимальными по разрешению оказались следующие значения параметров: доза экспонирования в диапазоне  $1 \times 10^5 - 2.5 \times 10^5$  пКл/см при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного луча  $\sim 120$  пА. При этом зазор между электродами шириной 15 нм был менее 5 нм, а выход годных образцов составил 80 %, что достигает предела современных возможностей нанолитографии.

В режиме точечной засветки (single dots) (рис. 3, в) оптимальной дозой экспонирования является величина в диапазоне 0.08–0.12 пКл при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного луча  $\sim 120$  пА. При этом диаметр точек был около 15 нм с периодом 50 нм. Структуры с таким дизайном могут быть востребованы для задач нанооптики, например, для создания фотонных кристаллов [26].

В режиме растровой засветки отдельных элементов структур по площади (рис. 4) оптимальной дозой экспонирования является величина в диапазоне  $2 \times 10^4 - 9 \times 10^4$  мкКл/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного луча  $\sim 120$  пА.

Для демонстрации возможности проведения литографии на неровной поверхности в качестве подложки был выбран кантилевер СЗМ с иглой, покрытой 30 нм пленкой Au. На иглу напылялась более толстая (70 нм) пленка полистирола, чем в случае плоской поверхности, поскольку толщина напыленной пленки зависела от ориентации участка поверхности кантилевера относительно направления напыления: на участках, перпендикулярных направлению напыления, толщина была больше. Затем на гранях пирамиды иглы кантилевера формировалась система металлических (Au) нанoeлектронов по методике, описанной выше. Доза экспонирования составляла 6000 мкКл/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 10 кВ

и токе электронного луча  $\sim 120$  пА. Изображение изготовленной наноструктуры в СЭМ представлено на рис. 6. Таким образом, экспериментально продемонстрирована возможность создания наноструктур в непосредственной близости от вершины иглы кантилевера СЗМ.

В настоящей работе на основе метода литографии с использованием напыляемого резиста [1] предложен способ создания различных наноструктур с предельно малыми (5–15 нм) размерами элементов. Метод обладает следующими достоинствами: возможность точно контролировать формирование резистных пленок любой толщины, высокая разрешающая способность, возможность проведения литографии на существенно неровных поверхностях, сравнительно низкая цена используемого резиста. Особенностью метода является необходимость учитывать тот факт, что адгезия резиста к подложке зависит от материала ее поверхности, что требует дополнительных исследований. В настоящей работе в качестве материала поверхности подложки было выбрано золото потому, что резистная пленка на такой поверхности получалась наиболее стабильной по сравнению, например, с пленкой резиста на алюминии или кремнии. Кроме того, пленки Au, из которых сформированы представленные в работе структуры, не подвержены окислению, что крайне важно для многих исследовательских задач. Другой особенностью метода является высокая доза экспонирования резиста на основе полистирола, составляющая величину  $10^3 - 10^4$  мкКл/см<sup>2</sup>, что на порядок выше, чем, например, при использовании традиционного электронного резиста РММА. Эта особенность оказывается очень полезна для тонкой регулировки получаемых наноразмерных структур, однако в то же время столь низкая чувствительность резиста существенно увеличивает время экспонирования структуры. В жидких органических растворителях не удастся убрать остатки экспонированного резиста, поэтому очистка поверхности осуществляется в плазме кислорода, что может оказаться непригодным для решения некоторых задач, однако представленное решение не является единственно возможным. Использованный нами резист постепенно сублимировался в вакууме и разрушался при нагреве до 60°С, что лишь несколько повышает требования к технологическим операциям, проводимым с ним. Проведенные исследования показывают, что низкомолекулярный полистирол является очень перспективным электронным резистом для целого ряда задач, где требуется высокое разрешение наноструктур и необходимость проведения литографии на неровных поверхностях.

### Заключение

В настоящей работе продемонстрированы литографические возможности напыляемого резиста на основе полистирола с молекулярной массой

1.2 кг/моль. Получены массивы параллельных нанопроводов с характерной шириной линии 15 нм с периодом 50 нм и шириной линии 20 нм с периодом 30 нм. Также получен массив точек диаметром 15 нм с периодом 50 нм. Была получена система 2, 4, 6 и 8 электродов, сходящихся в центре, с минимальным расстоянием менее 5 нм между соседними электродами, а также система из двух электродов с 5-нанометровым зазором между ними. Продемонстрирована возможность формирования наноструктур на неровной поверхности вблизи вершины иглы кантилевера СЗМ. Полученные результаты демонстрируют высокую разрешающую способность резиста, могут быть полезными при решении ряда задач из области нанофотоники, наноэлектроники и открывают возможность создания разнообразных зондовых устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ грант 16-12-00072).

### Список литературы

- Zhang J., Con C., Cui B. // *ACS nano*. 2014. **8**, N 4. P. 3483.
- Bhushan B., Marti O. // In Springer handbook of nanotechnology. P. 573. Springer, 2010.
- Consaes M., Ricciardi A., Crescitelli A. et al. // *ACS nano*. 2012. **6**, N 4. P. 3163.
- Park H., Jung J., Min D.K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. **84**, N 10. P. 1734.
- Lee S.H., Lim G., Moon W. et al. // *Ultramicroscopy*. 2008. **108**, N 10. P. 1094.
- Shin K., sil Kang D., hoon Lee S., Moon W. // *Ultramicroscopy*. 2015. **159**. P. 1.
- Ko H., Ryu K., Park H. et al. // *Nano letters*. 2011. **11**, N 4. P. 1428.
- Brenning H.T., Kubatkin S.E., Erts D. et al. // *Nano letters*. 2006. **6**, N 5. P. 937.
- Yoo M., Fulton T., Hess H. et al. // *Science*. 1997. **276**, N 5312. P. 579.
- Li M., Tang H.X., Roukes M.L. // *Nature nanotechnology*. 2007. **2**, N 2. P. 114.
- Han A., Chervinsky J., Branton D., Golovchenko J.A. // *Rev. Sci. Instr.* 2011. **82**, N 6. P. 065110.
- Chang J., Zhou Q., Zettl A. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. **105**, N 17. P. 173109.
- Adesida I., Everhart T., Shimizu R. // *J. Vacuum Science & Technology*. 1979. **16**, N 6. P. 1743.
- Shorokhov V., Presnov D., Amitonov S. et al. // *Nanoscale*. 2016.
- Fuechsle M., Miwa J.A., Mahapatra S. et al. // *Nature Nanotechnology*. 2012. **7**, N 4. P. 242.
- Kubatkin S., Danilov A., Hjort M. et al. // *Nature*. 2003. **425**, N 6959. P. 698.
- Thelander C., Magnusson M.H., Deppert K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. **79**, N 13. P. 2106.
- Soldatov E., Khanin V., Trifonov A. et al. // *J. Experimental and Theoretical Physics Letters*. 1996. **64**, N 7. P. 556.
- Liu K., Avouris P., Bucchignano J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. **80**, N 5. P. 865.
- Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Zharik G. // *Proc. of SPIE*. 2014. **9440**. P. 94400P-1.
- De Franceschi S., Kouwenhoven L. // *Nature*. 2002. **417**, N 6890. P. 701.
- Huang Y., Duan X., Lieber C.M. // *Small*. 2005. **1**, N 1. P. 142.
- Beyler C.L., Hirschler M.M. // *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 2002. **2**. P. 110.
- Bose S., Lawrence C., Liu Z. et al. // *Nature Nanotechnology*. 2015.
- Chang T. // *J. Vacuum Science & Technology*. 1975. **12**, N 6. P. 1271.
- Shcherbakov M.R., Vabishchevich P.P., Shorokhov A.S. et al. // *Nano Letters*. 2015. **15**, N 10. P. 6985.

### Nanometer scale lithography with evaporated polystyrene

G. A. Zharik<sup>1,a</sup>, S. A. Dagesyan<sup>1</sup>, E. S. Soldatov<sup>1</sup>, D. E. Presnov<sup>1,2</sup>, V. A. Krupenin<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup>Department of Semiconductors; Laboratory of Cryoelectronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow, 119991, Russia. E-mail: <sup>a</sup>georgezharik@gmail.com, <sup>b</sup>krupenin@physics.msu.ru.

We report on a fabrication method of extremely small metallic nanostructures which uses commercially available polystyrene with low molecular weight as a negative resist for electron-beam lithography. The samples were covered with polystyrene by physical vapor deposition. The method allows to form structures with a high (5–10 nm) spatial resolution and a high yield on non-uniform arbitrary shaped surfaces. The technological processes for forming line or dot arrays, electrodes with nanogaps, and radially located electrodes were developed. The process parameters are presented in this work. The possibility of fabrication of nanostructures on a cantilever tip apex of the scanning probe microscope was also demonstrated.

**Keywords:** electron-beam lithography, evaporated resist, polystyrene, nanostructures.

PACS: 85.40.Hp.

Received 22 November 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 6. Pp. 627–632.

### Сведения об авторах

- Жарик Георгий Александрович — аспирант; тел.: (495) 939-59-35, e-mail: georgezharik@gmail.com.
- Дагесян Саркис Арменакович — аспирант; тел.: (495) 939-59-35, e-mail: dagesyan@physics.msu.ru.
- Солдатов Евгений Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-59-35, e-mail: esold@phys.msu.ru.
- Преснов Денис Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-87, e-mail: denis.presnov@phys.msu.ru.
- Крупенин Владимир Александрович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-87, e-mail: krupenin@physics.msu.ru.