



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI
EGYETEM

VILLAMOSMÉRNÖKI ÉS INFORMATIKAI KAR
SZÉLESSÁVÚ HÍRKÖZLÉS ÉS VILLAMOSSÁGTAN TANSZÉK

Nemkonvencionális litográfia plazmonikus nanoszerkezetekkel

TDK DOLGOZAT

Készítette:
Vermes Anna

Konzulens:
Dr. Szabó Zsolt

Budapest, 2013

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. A nemkonvencionális litográfiákról	2
3. A fény kölcsönhatása nanorészecskékkel	4
3.1. Mie-elmélet	4
3.2. Különböző méretű és alakú részecskék	13
3.3. Nanorészecske rendszerek	14
4. A fémek optikai tulajdonságai	14
5. Fém nanorészecske litográfia elektromágneses szimulációja	19
5.1. Modell	21
5.2. Időtartománybeli megoldás	22
5.3. Frekvenciatartománybeli megoldás	23
5.4. Eredmények	24
5.5. A nanorészecskék anyagának hatása	25
5.6. A nanorészecskék geometriájának hatása	26
5.7. A gerjesztés polarizációjának hatása	29
6. Előhívás vizsgálata fém nanorészecske litográfiában	29
6.1. Greeneich-modell	30
6.2. Sejtautomata-modell	32
7. Összefoglalás	39

1. Bevezetés

Nanométeres fémrészecskéket már a középkorban alkalmaztak üvegek színezésére. A mikrohullámú technológiákat művelő mérnökök a múlt század hatvanas éveitől használnak hullámhossz alatti fém szerkezeteket például antennák fókuszálásának növelésére. A kolloid vegyészek rutinszerűen állítanak elő hullámhossz alatti fémrészecskéket tartalmazó kompozit optikai anyagokat. Az utóbbi évtizedben ugrásszerűen megnőtt a különféle fémes nanostruktúrákat kutató csoportok száma. Ezt egyrészt a plazmonikus eszközök [1] iránti érdeklődés, másrészt a diffrakciós határ alatti képalkotást negatív törésmutatójú anyagokkal történő megvalósítása [2] motiválta. A 100nm-nél kisebb méretű fém részecskék különleges optikai tulajdonságokat mutatnak, melyek a tömbi anyagnál nem figyelhetők meg [1], [3]. Az arany vagy ezüst nanorészecskéket tartalmazó oldatok már nagyon kis koncentrációnál élénk színt mutat, mely a kolloid részecskék méretétől függ. Az 50 nm átmérőjű gömb alakú arany részecskéket tartalmazó kolloid által transzmittált fény pirosnak, míg a visszavert fénye zöldesnek tűnik. A fém nanorészecskék különleges fényszórási és elnyelési tulajdonságainak magyarázata a vezetési elektronok kollektív rezgése, mely bizonyos frekvenciájú megvilágításnál rezonánsan gerjesztődik. Az 50 nm-es arany nanorészecskénél ez a frekvencia a zöldbe esik, ezért hiányzik ez a szín a transzmittált spektrumából, amíg az elnyelt és szórt spektrumban jelentősen megnő az aránya.

A nanorészecskék elektromágneses térrel csatolt kollektív elektronrezgéseit lokalizált felületi plazmonnak (LSP) vagy részecskeplazmonnak (PP) nevezzük, és a jelenség széleskörű kutatás tárgya, számos alkalmazási lehetőséggel [1]. A rezgés rezonanciafrekvenciája a fém részecske és a körülvevő közeg dielektromos tulajdonságától, valamint a részecske méretétől és alakjától függ [1]. A rezgő töltések lokálisan (a részecske belsejében és közelében) az elektromágneses teret rezonánsan erősítik. Az elektromágneses tér hangolható, lokális erősítésének lehetősége számos különböző alkalmazást talált, és továbbiakat kutatnak jelenleg is.

A plazmon-rezonáns részecskével (PRP) jelölt molekulák eloszlása biológiai rendszerekben erős szórási tulajdonságuk miatt optikai mikroszkóppal vizsgálható

[4]. A rezonanciafrekvencia erős anyagfüggése miatt az LSPR spektroszkópia rendkívül érzékeny anyagvizsgáló módszer, mellyel akár néhány molekula is kimutatható [1]. A rezonáns erősítést kihasználják a felületerősített Raman-spektroszkópiái (SERS) rendszerekben és különböző nemlineáris optikai eszközökben [5].

A jelen dolgozatban egy plazmonikus litográfiai alkalmazást vizsgálok meg, amelyben az ábrakialakításhoz használt fényérzékeny lakkot a megmunkálandó felületre felvitt periodikus nanorészecske-rendszer felerősített közeltére exponálja. Egy ilyen elrendezés előnye a hagyományos optikai litográfiához képest nagyobb felbontású megmunkálás, mellyel az elektronsugaras litográfiánál gyorsabban és olcsóbban lehet nagy felületen periodikus mintázatot létrehozni. A nagyfelbontású periodikus mintázatok számos alkalmazásban fontos szerephez jutnak, például napelemekben, optoelektronikai eszközökben és szenzorokban [6], [7], [8].

A dolgozat öt fejezetből. A bevezetést követő második fejezetben a fény nanorészecskékkel való kölcsönhatásának Mie-féle elméletét foglalom össze, mely a numerikus számításokhoz összehasonlítási alapul szolgál majd. A harmadik fejezetben a fémek optikai tulajdonságait leíró Drude-Lorentz modellt mutatom be, ami a plazmonikus jelenségek klasszikus értelmezéséhez szükséges. A negyedik fejezetben a litográfiára javasolt nanorészecske-rendszer elektromágneses szimulációjának lépéseit ismertetem. Az ötödik fejezetben a fotoreziszt előhívását vizsgálom két szimulációs modell segítségével.

2. A nemkonvencionális litográfiákról

A mikroelektronikai gyártástechnológiák fejlődésével megnőtt az igény a nagy felbontású felületi megmunkálás iránt [9], [10]. Az optikai litográfia felbontását a diffrakciós határ szabja meg [11]:

$$d = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.1)$$

ahol λ a beeső elektromágneses hullám hullámhossza, NA a leképező optika numerikus apertúrája, k_1 pedig az elrendezéstől függő állandó. Minél közelebb van az akadály (pl. maszkábra) jellemző mérete a hullámhosszhoz, annál nagyobb mértékű a diffrakció, a numerikus apertúra növelésével ugyanakkor a diffraktált

nyaláb nagyobb hányada marad felhasználható a képképző rendszer számára. A k_1 állandó a hullámfront torzulásaival áll kapcsolatban, amelyben jelentős szerepet játszik az állóhullám-effektus, vagyis a beeső és visszavert sugarak interferenciája. Csökkentésére fázistoló maszkok, ferde megvilágítás és más korrekciós eljárások léteznek. A diffrakciós limit a konvencionális fotolitográfiában $1\ \mu\text{m}$ nagyságrendű, melynek csökkentésére számos alternatív technikát kidolgoztak. Egy lehetséges út a megvilágító hullámhossz csökkentése (pl. szélső ultraibolya és röntgen litográfia), azonban ilyen hullámhosszakon a szokásos optikai anyagok abszorpciója annyira dominánssá válik, hogy ezek nem használhatók. További problémát jelent a nagyenergiás fotonok anyagroncsoló hatása.

Az immerziós litográfia a numerikus apertúrát növeli azáltal, hogy nagy törésmutatójú folyadékot helyez az optika és a céltárgy közé, de a rendelkezésre álló folyadékok szűk köre miatt ez a technika korlátozottan alkalmazható [12]. A szilárd immerziós litográfia (SIL) szilárd lencsét alkalmaz ugyanerre a célra, melynek törésmutatója nagyobb a folyadékokénál, de ekkor is szükség van a közök folyadékkitöltésére, ami az eredő numerikus apertúrát csökkenti. Az elektron- és ionsugaras litográfia a nagyenergiás részecskékhez rendelt igen rövid megvilágító hullámhossz miatt csökkenti a diffrakciós határt, azonban ezek a soros technológiák csak kis sorozatszámú gyártásra alkalmasak. A nyomtatásos fotolitográfiában (NIL) az UV-tartományon átlátszó anyagból (pl. ömlesztett szilika) készült templétet nyomnak az UV-fényre kötő folyékony polimerrel borított szubsztrátra, melyen a megvilágítás során a kívánt mintázat szerint megszilárdul a bevonat. A nyomtatási kép uniformitásának feltétele a templét és a szubsztrát érintkezési síkjának precíz szintezése. Alacsony költségigénye miatt az optikai litográfia mellett ez a legelterjedtebb technológia nagy tömegben történő megmunkálásra. A lézer interferencia litográfia (LIL) nagy felületek nagy sebességű megmunkálására alkalmas: a mintázatot a reziszt síkjában kibocsátott, koherens, interferáló nyalábok által létrehozott állóhullámkép adja, ahol a térerősség intenzitás maximumhelyei a reziszt exponált területei.

A köztéri litográfias eljárások között speciális feladatokra sikerrel alkalmazzák a pásztázó tűszondás litográfiákat, ahol pásztázó alagútmikroszkóp (STM) vagy atomerőmikroszkóp (AFM) tűhegye és a reziszt kölcsönhatása hozza létre a mintázatot [12]. A megmunkálható anyagok típusa és a szükséges környezeti tényezők kötöttsége jelentik a módszer fő korlátait. Az evaneszcens mező

litográfia (EWL) diffrakciós rácsra bocsátott nyaláb evanescens (felülethez kötött) diffraktált rendjeinek szuperpozíciójával alakít ki mintázatot a rezisztben. A rácsállandó bizonyos értékeinél az evanescens módusok csatolódása a haladóhullámok interferenciaképehez hasonló, térben periodikus intenzitáseloszlást eredményez. A módszer hátránya az alacsony kontraszt és az expozíció kis térbeli mélysége.

3. A fény kölcsönhatása nanorészecskékkel

Az elektromágneses térbe helyezett részecske elektronjai rezgésbe jönnek, azaz a beeső elektromágneses hullám energiájának egy részét felveszik, és rezgési módusaikban tárolják. A magasabb energiájú állapotba került elektronok legerjesztődése részben a beérkező foton energiájával megegyező energiájú foton kibocsátása útján történik (akkor, ha a részecske nem mutat lumineszcenciát, azaz a beérkező fotonok csak rugalmasan szóródnak rajta; a dolgozat szempontjából csak ilyen anyagok lesznek lényegesek) [13], [3]. A sugárzás útján történő legerjesztődést szórásnak nevezzük, mert ekkor az elektromágneses tér energiája nem csökken, de a hullámkép megváltozik, a különböző irányokban az elrendezéstől függő szórt intenzitást mérhetünk. Az elektronok energiát adhatnak le a többi elektronnal, rácsonokkal, a részecske felületével, szennyeződésekkel való ütközésekben is. A sorozatos ütközések eredményeképpen a részecske hőenergiája növekszik. A nem sugárzó legerjesztődést abszorpciónak nevezzük, mert az elektromágneses tér energiája csökken, az energia más formába alakul át. A folyamatot Ohm-törvénnyel lehet leírni, ahol a részecske áramsűrűsége a fenti hatásokat figyelembe vevő effektív vezetőképességgel arányos, és a disszipált energia hővé alakul.

3.1. Mie-elmélet

A hullámhossznál kisebb részecskék szórási problémáinak elméletében különösen fontos a tetszőleges sugarú és törésmutatójú gömbről való szóródás analitikusan is megoldható problémája [13]. Az erre vonatkozó elméletet Gustav Mie állította fel 1908-ban vízben diszpergált arany kolloid részecskék által szórt változatos színű fénysugarak magyarázatára. A Mie-elmélet segítségével a nem

gömb alakú részecskék (pl. csillagközi gázok, mesterséges nanorészecskék) optikai tulajdonságaira is jó elsőrendű kvalitatív leírást adhatunk. Az elmélet ismerete segít a numerikus eredmények értelmezésében, ezért a következő szakaszban vázlatosan a Mie-elmélet főbb eredményeit foglalom össze [13] alapján.

A probléma a következő: egy tetszőleges sugarú, tetszőleges törésmutatójú, nem mágneses ($\mu_r \approx 1$), homogén lineáris, izotróp anyagból készült gömb önmagában áll egy ugyancsak homogén lineáris, izotróp, veszteségmentes közegben. A gömböt tetszőlegesen polarizált monokromatikus hullámmal megvilágítva, határozzuk meg az elektromágneses teret a részecske minden pontjában és az őt körülvevő (végtelen kiterjedésű) közeg minden pontjában. A megvilágító hullám tekintetében szinuszos időfüggésű síkhullámokra szorítkozunk, de az időbeli és térbeli Fourier-transzformáció lehetővé teszi általános hullámok különböző frekvenciás, különböző hullámvektorú síkhullám-komponensenként való tárgyalását, mely azonos az itt következőkkel.

A részecske belsejében a teret jelölje $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$; a részecskén kívüli tér $(\mathbf{E}_2, \mathbf{H}_2)$ a beeső és a szórt terek szuperpozíciója:

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s \quad (3.1)$$

$$\mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s \quad (3.2)$$

ahol a beeső terek:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \exp\{j\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - j\omega t\} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_0 \exp\{j\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - j\omega t\} \quad (3.4)$$

ahol \mathbf{k} a külső közegben mért hullámvektor. A terek minden olyan pontban, ahol ϵ és μ folytonos, kielégítik a Maxwell-egyenleteket:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (3.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = j\omega\mu\mathbf{H} \quad (3.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -j\omega\epsilon\mathbf{E} \quad (3.8)$$

A (3.7), (3.8) egyenletek rotációját képezve, a $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) -$

$\nabla \cdot (\nabla \mathbf{A})$ vektorazonosságot alkalmazva, az \mathbf{E} és \mathbf{H} vektorokra vonatkozó vektor-hullámmegyenletekre jutunk:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (3.9)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (3.10)$$

ahol $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$. A makroszkopikus tárgyalásban a közeghatáron ϵ és μ nem tekinthető folytonosnak; itt a következő folytonossági feltételeknek kell teljesülnie:

$$[\mathbf{E}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_1(\mathbf{x})] \times \hat{\mathbf{n}} = 0 \quad (3.11)$$

$$[\mathbf{H}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{H}_1(\mathbf{x})] \times \hat{\mathbf{n}} = 0 \quad (3.12)$$

ahol $\mathbf{x} \in S$ (S a közeghatárt leíró felület), és $\hat{\mathbf{n}}$ az S felületből kifelé mutató normális irányú egységvektor. Tegyük fel, hogy adott egy ψ skalárfüggvény és egy konstans \mathbf{c} vektor; segítségükkel az alábbi vektorfüggényt definiáljuk:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi) \quad (3.13)$$

Bármely vektortér rotációjának divergenciája nulla: $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$. Használjuk fel a következő vektorazonosságokat:

$$\nabla \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{A}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A} - (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B} \quad (3.14)$$

$$\nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B} \quad (3.15)$$

Ekkor \mathbf{M} és ψ kapcsolatára a következő összefüggést kapjuk:

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [c(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] \quad (3.16)$$

vagyis \mathbf{M} kielégíti a vektor-hullámmegyenletet, ha ψ megoldása a skalár-hullámmegyenletnek:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (3.17)$$

Definiáljunk \mathbf{M} segítségével egy második vektorfüggvényt:

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad (3.18)$$

\mathbf{N} is kielégíti a vektor-hullámeqyenletet:

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0 \quad (3.19)$$

\mathbf{M} és \mathbf{N} kapcsolatára a következő összefüggést írhatjuk fel:

$$\nabla \times \mathbf{N} = k \mathbf{M} \quad (3.20)$$

A fentiekből látszik, hogy az \mathbf{M} és \mathbf{N} vektorterek a keresett elektromágneses tér minden tulajdonságával rendelkeznek, vagyis a (3.5)-(3.8) Maxwell-egyenletek megoldása helyett elegendő a (3.17) megoldását megkeresnünk. Az \mathbf{M} és \mathbf{N} vektorfüggvényeket vektor-harmonikusoknak, a ψ skalárfüggvényt az őket generáló generátorfüggvénynek, a \mathbf{c} vektort vezérvektornak nevezik.

A skalár-hullámeqyenletet a probléma szimmetriájának megfelelően választott koordináta-rendszerben írjuk fel. A gömb alakú részecskeőröl való szóródás esetén a gömbi koordinátás felírást használjuk, melyhez belátható, hogy a $\mathbf{c} = \mathbf{r}$ választással kaphatók egyszerű alakú \mathbf{M} vektor-harmonikusok. A skalár-hullámeqyenlet gömbi koordinátákban:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3.21)$$

A megoldás megtalálható [13]-ben, itt csak a végeredményt írom fel:

$$\psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (3.22)$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (3.23)$$

$P_n^m(\cos\theta)$ az elsőfajú, n -edfokú, m -edrendű Legendre-függvény, ahol $n \geq m$, és $m, n \in \mathbb{N}^0$. Az e és o indexek jelentése „páros” illetve „páratlan”, mely a ϕ -függő tag szerint elkülöníthető két lineárisan független megoldás jelölésére szolgál. A $z_n(kr)$ valamely (első-, másod- vagy harmadfajú) szférikus Bessel-függvényt jelöl; bármelyik helyettesítésével megoldást kapunk. A ψ_{emn}, ψ_{omn} függvények által generált $(\mathbf{M}_{omn}, \mathbf{M}_{emn}, \mathbf{N}_{omn}, \mathbf{N}_{emn})$ vektori gömbharmonikusok szintén megtalálhatóak [13]-ben; a (3.5)-(3.8) téregeyenleteket kielégítő bármely elektromágneses tér felírható a gömbharmonikusokból képzett végtelen sorok segítségével. A probléma szimmetriája miatt a mi esetünkben az általános

gömbharmonikusok közül a sorokban csak az $m = 1$ -es tagokhoz tartozó együtthatók nem nullák. A megfelelő gömbharmonikusok rendre:

$$\mathbf{M}_{o1n} = \cos \phi \pi_n(\cos \theta) z_n(kr) \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin \phi \tau_n(\cos \theta) z_n(kr) \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (3.24)$$

$$\mathbf{M}_{e1n} = -\sin \phi \pi_n(\cos \theta) z_n(kr) \hat{\mathbf{e}}_\theta - \cos \phi \tau_n(\cos \theta) z_n(kr) \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{o1n} = & \sin \phi n(n+1) \sin \theta \pi_n(\cos \theta) \frac{z_n(kr)}{kr} \hat{\mathbf{e}}_r + \\ & + \sin \phi \tau_n(\cos \theta) \frac{[kr z_n(kr)]'}{kr} \hat{\mathbf{e}}_\theta + \cos \phi \pi_n(\cos \theta) \frac{[kr z_n(kr)]'}{kr} \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (3.26)$$

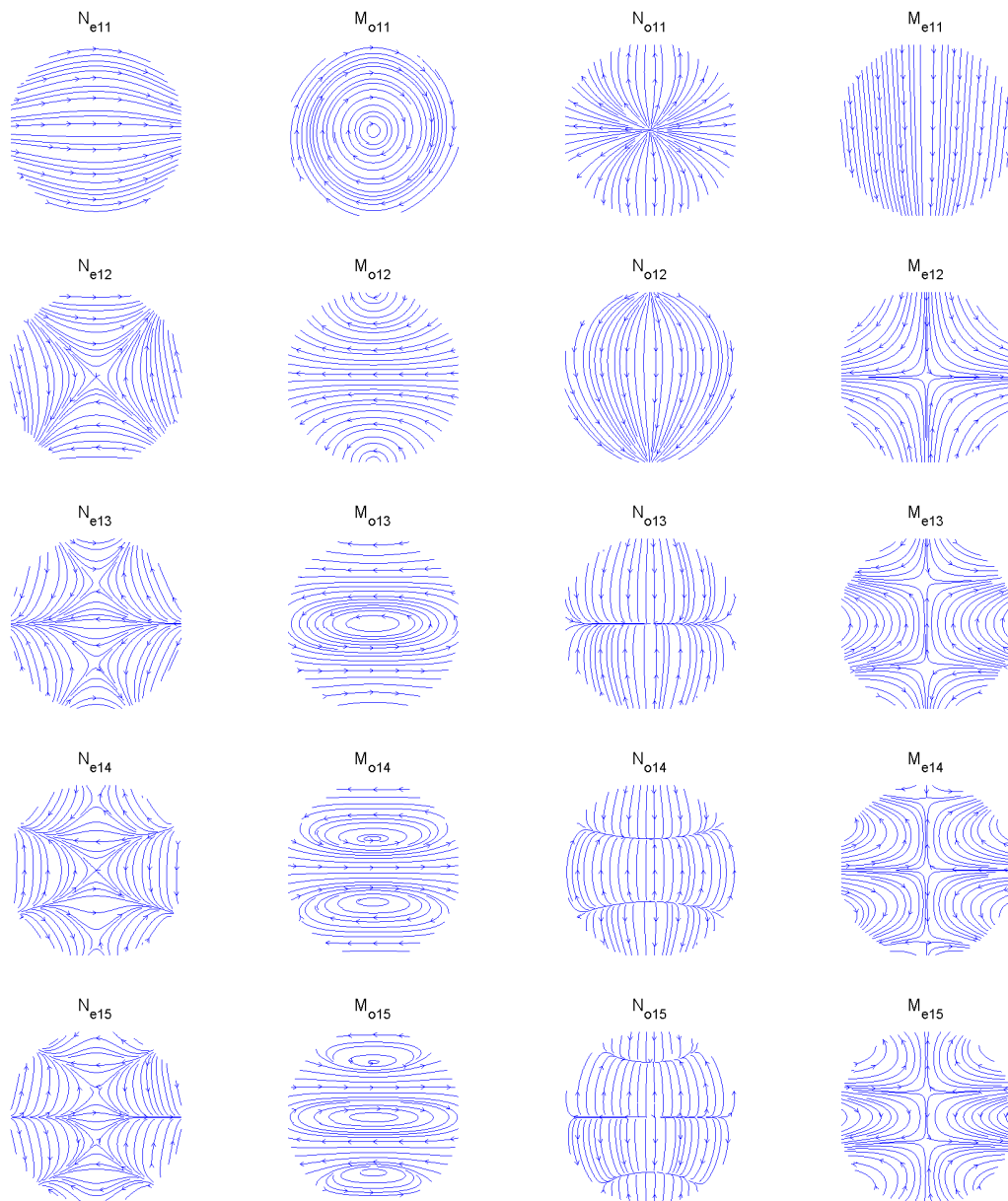
$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{e1n} = & \cos \phi n(n+1) \sin \theta \pi_n(\cos \theta) \frac{z_n(kr)}{kr} \hat{\mathbf{e}}_r + \\ & + \cos \phi \tau_n(\cos \theta) \frac{[kr z_n(kr)]'}{kr} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin \phi \pi_n(\cos \theta) \frac{[kr z_n(kr)]'}{kr} \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (3.27)$$

ahol a szögfüggő π_n és τ_n függvényeket a Legendre-függvények segítségével definiáljuk:

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad (3.28)$$

$$\tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta} \quad (3.29)$$

A π_n , τ_n , valamint a z_n szférikus Bessel-függvényekre [13]-ben részletezett rekurziós összefüggések vonatkoznak.



1. ábra. Elektromos és mágneses normál módusok

Most már felírhatjuk a beeső, szórt és a gömb belsejében mért tereket a gömbharmonikusok szerinti sor alakjában.

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} j^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - j\mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (3.30)$$

$$\mathbf{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} j^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + j\mathbf{N}_{o1n}^{(1)}) \quad (3.31)$$

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} j^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ja_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}) \quad (3.32)$$

$$\mathbf{H}_s = -\frac{k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} j^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (jb_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (3.33)$$

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} j^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - jd_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (3.34)$$

$$\mathbf{H}_1 = -\frac{k_1}{\omega\mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} j^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + jc_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)}) \quad (3.35)$$

a fenti kifejezésekben a gömbharmonikusok felső indexe arra utal, hogy hányadfajú szférikus Bessel-függvényt kell a (3.24)-(3.25) képletbe helyettesíteni.

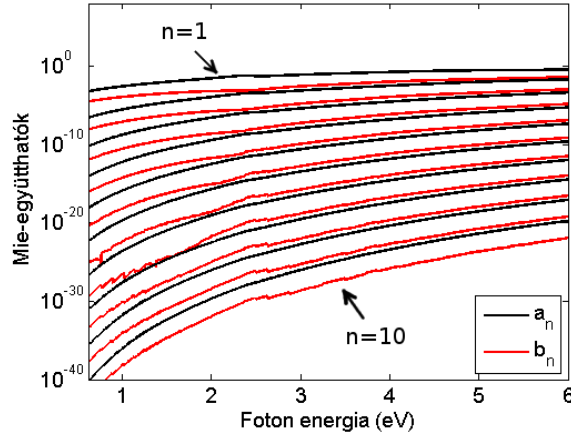
Az 1. ábrán ábrázoltam egy általam készített Matlab-programmal kiszámolt gömbharmonikusokat 5. rendig. Az ábrák a szóró gömbbel koncentrikus gömbfelületen mutatják a térvektorok transzverzális komponenseit, ahol a gömbfelületet síkra vetítettem. Az első két oszlop az elektromos tér normálmódusait mutatja, az 1. oszlopban a TM, a 2. oszlopban a TE módusokkal. A második két oszlop a mágneses tér normálmódusait mutatja. Ha a gömb átmérője jóval kisebb mint a hullámhossz, az elektromos tér jó közelítéssel állandó a gömb térfogatában. A homogén térbe helyezett gömbben elektromos dipólmomentum ébred, de magasabb momentumai nincsenek. A sztatikus dipólmomentum arányos a homogén térerősséggel. Ha a dipólmomentum kifejezésébe az időben szinuszosan változó elektromos teret helyettesítjük, sugárzó dipólust kapunk. Az $a \ll \lambda$ méretű gömbökre a töltés- és árameloszlás magasabb momentumai elhanyagolhatók, és a gömb középpontjába helyezett sugárzó dipólus terével közelíthetjük a szórt terét — ez látható a táblázat első sorában.

Ha a gömb belsejében az elektromos tér változása nem elhanyagolható, nem használható az elektrosztatikai analógia, és az a_n , b_n , c_n és d_n együtthatókat magasabb rendig szükséges számolni. Az a_n , b_n együtthatók:

$$a_n = \frac{m \psi_n(mx) \psi'_n(x) - \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{m \psi_n(mx) \xi'_n(x) - \xi_n(x) \psi'_n(mx)} \quad (3.36)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx) \psi'_n(x) - m \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{\psi_n(mx) \xi'_n(x) - m \xi_n(x) \psi'_n(mx)} \quad (3.37)$$

ahol $x = ka$ a méret paraméter, $m = n_1/n$, a szóró gömb körülvevő közeghez viszonyított relatív törésmutatója. Az 2. ábrán látható, hogy a magasabb módusokhoz tartozó együtthatók kis szórótárgyak esetén gyorsan csökkennek, de a frekvencia növekedésével egyre több módust kell figyelembe venni. A gömb szórási,



2. ábra. Mie-együtthatók a megvilágító foton energia függvényében

extinkciós és abszorpciós hatáskeresztmetszete:

$$C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.38)$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (3.39)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (3.40)$$

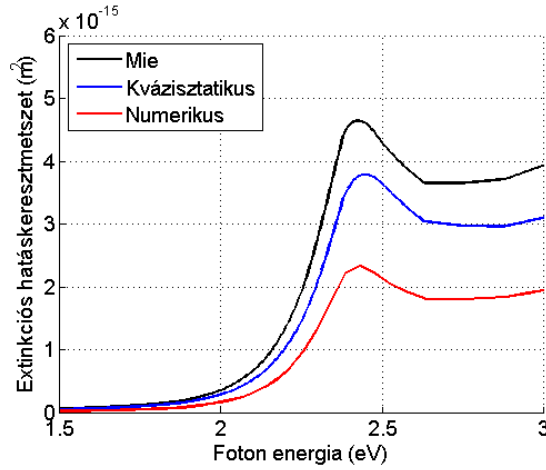
A fenti alaknál jóval szemléletesebb a kvázisztatikus (dipólus) közelítés eredménye a hatáskeresztmetszetre, mely közvetlenül kifejezhető a gömbméret és a relatív permittivitások függvényében:

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (3.41)$$

$$C_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right\} \quad (3.42)$$

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (3.43)$$

A 3. ábrán egy $a = 30nm$ sugarú arany gömb extinkciós hatáskeresztmetszetét ábrázoltam a Mie-együtthatókkal a 100. rendig számolva, kvázisztatikus közelítésben és numerikusan, ahol a numerikus megoldást a COMSOL Multiphysics Rádiófrekvenciás moduljában számoltam ki. A számolásban az elektromos permittivitás táblázatból vett, interpolált, tömbi értékeit használtam [14]. Az eddig

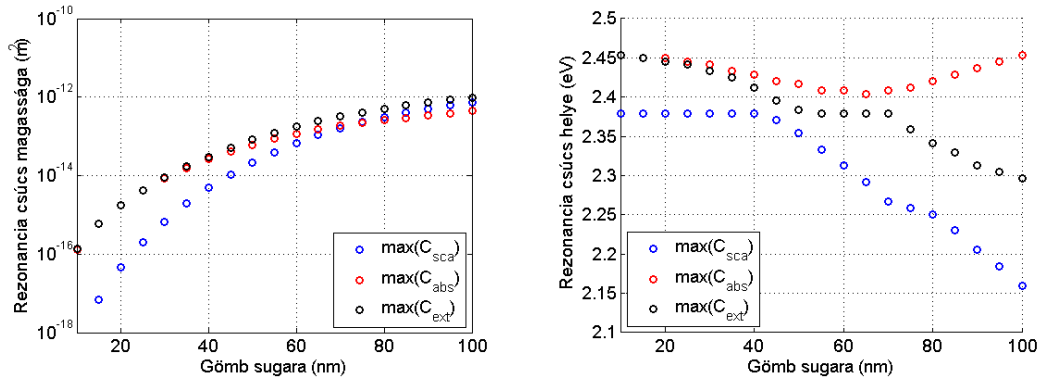


3. ábra. 30nm-es aranygömb extinkciós hatáskeresztmetszete a megvilágító foton energia függvényében

leírtak tetszőleges dielektromos tulajdonságú anyag esetén érvényesek, a 3. ábrán látható csúcsos spektrum viszont a plazmon rezonáns nanorészecskék sajátossága. A csúcs megjelenése arra utal, hogy a megvilágító elektromágneses sugárzás frekvenciája megegyezik a nanorészecske valamely elektronrezgési módusának sajátfrekvenciájával. A Mie-együtthatók vizsgálata és az elektrosztatikus analógia is megmutatja, hogy az ábrán látott csúcs a dipóltérhez (első TM-módus) tartozik. A kollektív elektronrezgés ilyen gerjesztése vezető-szigeteleő határfelületen jöhet létre, és az extinkciós spektrum alakja minden részecske-közeg párra a megfelelő frekvenciafüggő törésmutatók függvénye. Az itt vizsgált elrendezésben a plazmon rezonancia mindhárom módszerrel $2.4eV$ -nál van, ami $510nm$ -es hullámhossznak (zöld) felel meg. A nagyobb energiák felé a sávátmenetek okozta veszteség megnő, ami a grafikon jobboldalán látható offsethez vezet.

3.2. Különböző méretű és alakú részecskék

A gömbméret növelésével az extinkciós csúcs a vörös felé tolódik, és szélessége megnő, amit a sugárzásos legerjesztődés arányának növekedése és retardációs hatások okoznak. A (3.41)-(3.43) egyenletek gömbméret-függését vizsgálva látható, hogy a szórási hatáskeresztmetszet hatodfokú függvénye a gömbméretnek, míg az abszorpciós hatáskeresztmetszet csak harmadfokú. Ahogy az a 3. ábrán látható, kicsi gömbökre ($a \ll \lambda$) az abszorpciós veszteség dominál, nagyobbaknál pedig a sugárzási (ezüstnél a határt $20nm$ -es, aranyonál $40nm$ -es részecskére szokták tenni. [5]) Makroszkopikus szórótárgyakra az abszorpciós és szórási hatáskeresztmetszet is a geometriai keresztmetszethez tart.



4. ábra. A rezonanciacsúcs magassága és helye a gömbméret függvényében

A Mie-elmélet kvalitatív leírást ad nem gömb alakú nanorészecskékre is. Ellipszoid alakú részecskékre még analitikus megoldás is létezik, de közelítő számítások, numerikus és kísérleti eredmények rendelkezésre állnak egyéb részecskékre is. A hullámhosszhoz képest elhanyagolhatóan kis részecskékre általában használható a dipól-közelítés, míg a hullámhossznál nagyobbak geometriai optikával és a diffrakció elméletével tárgyalhatók [13]. A köztes részecskék például a Mie-elmélet perturbált megoldásaival írhatók le.

A dolgozat szempontjából érdemes megemlíteni a poliéder alakú részecskékkal folytatott vizsgálatot [15]. A köbös nanorészecskék spektruma bonyolultabb és a vörös felé kiterjedtebb, mint a gömbalakú részecskéké. A kvadrupólrezgéshez tartozó csúcs magasabb, mint a dipólrezgésé, és nagyobb energiákon még magasabb módusok is rezonánsan gerjeszthetők. Ha a kocka alakú részecskét fokozatosan csonkítják, sok nagyobb szögben érintkező lapot kialakítva, a

gömbalakú részecske spektruma közelítőleg visszaáll. A vizsgálatot különböző poliéderek „gömbösítésével” elvégezték, de a mi szempontunkból csak az az általános megfigyelés lényeges, hogy a nagyobb szimmetriájú részecskék spektruma egyszerűbb és a csúcsok közelebb vannak a kékhez.

3.3. Nanorészecske rendszerek

A több nanorészecskéből álló rendszerekben a lokalizált plazmon módusok elektromágneses kölcsönhatása miatt az extinkciós spektrum módosul. Láttuk, hogy a kis részecskék ($a \ll \lambda$) pontdipólusokként viselkednek síkhullám gerjesztésre. A kis részecskék rendszere kölcsönható dipólok rendszereként írható le [1]. Ha a részecskék távolsága azonos nagyságrendbe esik a méretükkel ($a \approx d$), akkor a dipólusok közelterei hatnak kölcsön, ahol a kölcsönhatás erőssége d^{-3} függésű. Síkhullámmal gerjesztett egydimenziós részecskeláncnál a részecskék közeiben nagy lokalizált térerősség alakul ki. A részecskelánccal párhuzamos (longitudinális) polarizációjú gerjesztés mellett az egyedüllő részecskéhez képest a rezonancia a vörös felé tolódik, transzverzális polarizáció esetén pedig enyhén a kék felé. A longitudinális módus közeltéri erősítése két nagyságrenddel felülmúlja a transzverzális módusét.

A plazmonikai alkalmazások között a nanorészecske rendszerek fontosságát nem egyedül a közeltéri erősítés mértéke adja meg, hanem az, hogy a csatolt módusok kevésbé lokalizáltak a részecskék térfogatára, mint az önálló részecske módusai. A tér erősítési hot spotok a részecskék közötti térrészbe is kiterjednek, amit kihasználnak például a Raman-szórás és a fluoreszcencia erősítésére spektroszkópiai rendszerekben [3]. A jelen dolgozat egy speciális nanorészecske rendszert vizsgál, ahol a hot spotokban felerősített tér a fényérzékeny közegben fotokémiai reakciót vált ki, és lokálisan a közeg kémiai átalakulását (a fotoreziszt exponálását) okozza.

4. A fémek optikai tulajdonságai

A fémek optikai tulajdonságait széles frekvenciatartományon jól leírja a Drude-modell [13], [1]. Vezetőkben a legfelső elektronsáv részben feltöltött, vagy átlapolódik egy üres sávval, ami lehetővé teszi az elektronok magasabb energiájú állapotba gerjesztését a sávon belül már kis energiájú fotonok abszorpciója révén

is. A sávon belül gerjeszthető elektronok szabadnak tekinthetők, és bizonyos fémek (pl. Al) optikai válaszát szinte kizárólag ezek az elektronok határozzák meg. Tekintsük a fém elektronjait szabad elektron gáznak, ahol a töltésemlegességet a kristályrács fix pozitív iontörzsei biztosítják. A pozitív iontörzsek periodikus potenciáljától eltekintünk, és homogén potenciáltérben mozgó, m effektív optikai tömegű elektronokkal számolunk [1]. Az elektronok a gerjesztő elektromágneses tér hatására rezgésbe jönnek, és a mozgásukat a karakterisztikus ütközési frekvenciával ($\gamma = 1/\tau$) bekövetkező ütközések csillapítják, ahol τ a szabad elektron gáz relaxációs ideje (tipikus értéke szobahőmérsékleten: 10^{-14} s).

A vezetési elektrongáz bármely elektronjának mozgásegyenlete, ha a gerjesztő elektromos tér \mathbf{E} :

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E} \quad (4.1)$$

Tekintsük a szinuszos időfüggésű gerjesztő tér esetét: $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-j\omega t}$. A mozgásegyenlet megoldása $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-j\omega t}$ alakú, ahol \mathbf{E} és \mathbf{x} fáziskülönbségét a komplex \mathbf{x}_0 tartalmazza. A megoldás \mathbf{E} függvényében:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + j\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (4.2)$$

Vezessük be a sztatikus egyensúlyi helyzetükből kimozdított elektronok által keltett makroszkopikus polarizációt: $\mathbf{P} = -nex$. A polarizáció \mathbf{E} -vel kifejezett alakja:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + j\gamma\omega)} \mathbf{E} \quad (4.3)$$

Mivel $\mathbf{P} \propto \mathbf{E}$, így az elektromos eltolás vektora kifejezhető a relatív elektromos permittivitással az alábbi módon:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma\omega} \right) \mathbf{E} \quad (4.4)$$

ahol $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$ a szabad elektrongáz plazmafrekvenciája, vagyis az elektrongáz rezgésének sajátfrekvenciája. A szabad elektrongáz relatív permittivitása ezek szerint:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma\omega} \quad (4.5)$$

A fenti komplex relatív permittivitás algebrai alakja legyen $\epsilon_r(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$,

ahol a valós és képzetes részek rendre:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.6a)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (4.6b)$$

Mielőtt megvizsgálánk, hogy az így kapott permittivitás milyen viselkedést ír le a különböző frekvenciatartományokon, írjuk fel a relatív permittivitás és a fajlagos vezetőképesség illetve a törésmutató kapcsolatát [16]. A szabad elektronok kristályban való diffúziójuk során cikcakkos pályán haladnak, és az ütközések között szabadon mozognak, leszámítva az átlagos elektromos térnek megfelelő gyorsulást. Az átlagos áramlási sebesség a gyorsulás ($e\mathbf{E}/m$) és az ütközések közti τ idő szorzata:

$$\mathbf{v}_{drift} = \frac{e\mathbf{E}}{m}\tau \quad (4.7)$$

Izotróp anyagban $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} = ne\mathbf{v}_{drift}$, amivel a fajlagos vezeték:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m}\tau \quad (4.8)$$

A fenti fajlagos vezetést (4.5)-be helyettesítve a relatív permittivitás kifejezése:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega(\omega\tau + j)} \quad (4.9)$$

Ha a nevezőben szereplő $\omega\tau \ll 1$ (azaz $\omega \ll \gamma$), akkor

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{j\sigma}{\epsilon_0\omega} \quad (4.10)$$

vagyis elég alacsony frekvencián a fajlagos vezeték valós része a relatív permittivitás képzetes részét növeli és fordítja. Tudjuk, hogy az elektronok mozgásával járó bizonyos súrlódás energiaveszteséget jelent, amely energia hő formájában eltűnik az anyagban. Legyen σ algebrai alakja: $\sigma = \sigma_1 + j\sigma_2$. Ekkor az anyag elemi térfogatában disszipált hatásos teljesítmény: $\text{Re}\{p\} = \text{Re}\{\mathbf{E} \cdot \mathbf{J}\} = \text{Re}\{\sigma E^2\} = \sigma_1 E^2$. Tehát az ϵ_2 képzetes és a σ_1 valós rész a hullám anyagban történő elnyelődését okozza, amíg tisztán valós ϵ (tisztán képzetes σ) esetén a polarizált áramok $\pi/2$ fáziskülönbséggel követik a gerjesztő teret, és az anyagban nincs veszteség. A hullámterjedés optikai jellemzéséhez célszerű bevezetni a komplex törésmutatót:

$$\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_r} = n + j\kappa$$

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (4.11a)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (4.11b)$$

Az n valós rész az elektromágneses hullám anyagon való áthaladása során az anyag polarizációja miatt fellépő fázistolását, míg κ a csillapodását jellemzi. A permittivitás, a vezetőképesség és a törésmutató a modell szerint ekvivalens jellemzést adnak, de mást és mást lehet könnyen kiolvasni belőlük. Például veszteségmentes vezetőre ϵ tisztán valós és negatív, ami mutatja, hogy az anyagban energetikai értelemben nincs elnyelődés. Ekkor \tilde{n} tisztán képzetes, vagyis az optikai elnyelődés jelentős, az anyagon (tömbi méret esetén) nem halad át hullám. Ebből következik, hogy az ilyen anyagnál a visszaverődés 100%-os.

Vizsgáljuk meg, hogy a Drude-moddal kapott (4.5) szerinti ϵ_r milyen viselkedést ír le a különböző frekvenciákon! Alacsony frekvenciának tekintjük az $\omega \ll \gamma$ tartományt. Itt $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$, és a törésmutató valós és képzetes része közel azonos:

$$n \approx \kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{2}} = \sqrt{\frac{\tau\omega_p^2}{2\omega}} \quad (4.12)$$

Ha κ ilyen nagy, a hullám gyorsan leenyelődik: az elektromos tér a fémbe a Beer-törvény szerint $e^{-z/\delta}$ -val csillapodik, ahol δ a behatolási mélység. Az ilyen frekvenciákon a fém jó vezetőnek tekinthető. Nagyfrekvencián ($\omega \gg \omega_p$) (4.5)-ben a csillapítást jelentő tag elhanyagolhatóvá válik:

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.13)$$

azaz a törésmutató valós, a hullámok nem csillapodnak, és a fém átlátszóvá válik.

Bizonyos frekvenciák felett a szabad elektronok viselkedésével önmagában nem lehet megmagyarázni sok fém optikai viselkedését (pl. ezüst, arany). Az tiltott sáv szélességét meghaladó energiájú gerjesztő foton képes a vegyértéksávból a vezetési sávba elektront felgerjeszteni. Azokon a gerjesztő energiákon nagy valószínűségű (rezonáns) a kölcsönhatás, ahol a bejövő fotonenergia valamely két állapot közötti energiakülönbséghez közeli. Az arany és az ezüst esetében már az optikai frekvenciákon jelentős mennyiségű vegyértékelektron vesz részt ilyen kölcsönhatásban, ezért az optikai válasz számításakor a vegyértékhéjak kötött

elektronjainak hozzájárulását is figyelembe kell venni. A polarizabilitás és így a permittivitás is additív, ezért a különböző típusú (szabad és kötött) elektronok járulékanak összegeként írható:

$$\epsilon = \epsilon_f + \epsilon_b \quad (4.14)$$

A kötött elektronok viselkedését a Lorentz-modell írja le, amelyben az elektronok rugókkal vannak az atomhoz rögzítve [13]. Az elektron oszcillátorok sajátfrekvenciája a vegyérték-sávok állapotainak és a vezetési sáv állapotainak energiakülönbségével áll kapcsolatban. Az i . típusú elektron oszcillátor mozgásegyenlete:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma_i\dot{\mathbf{x}} + K_i\mathbf{x} = e\mathbf{E} \quad (4.15)$$

ahol γ_i és K_i az i . elektrontípusra vonatkozó csillapítási és rugalmas együtthatók. Az előző szakasz lépéseit elvégezve, a csak kötött elektronokat tartalmazó anyag relatív permittivitása:

$$\epsilon_b = \epsilon_0 + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - j\gamma_i\omega} \quad (4.16)$$

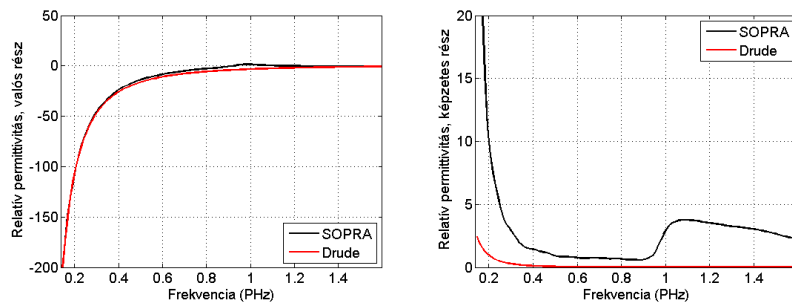
ahol ϵ_0 az összes oszcillátor sajátfrekvenciájánál jóval kisebb frekvenciájú gerjesztésre vonatkozó relatív permittivitás. A fémek Drude-Lorentz modelljében ez a tag a (4.5) szerinti Drude-permittivitás:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma\omega} + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - j\gamma_i\omega} \quad (4.17)$$

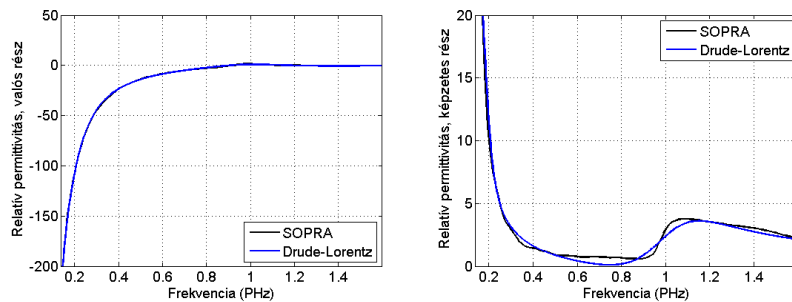
Az 5.-6. ábrán az ezüst Drude-moddal és Drude-Lorentz-moddal illesztett permittivitását ábrázoltam. Az illesztési paraméterek a Drude-moddal [17]-ből származnak, a Drude-Lorentz-moddal pedig a CST Microwave Studio által végzett nyolcadrendű illesztés eredményei.

A Drude- és Drude-Lorentz-moddal szereplő csillapítási együtthatók nanorészecskékben megnőnek a tömbi anyaghoz képest, mert az elektron szabad úthossza közelít a részecske méretéhez, és a közeghatár jelentette visszatérítő erő jelentőssé válik [18]. Ezt a hatást többféle modell szerint lehet korrigálni (izotróp szóródás, biliárd modell). A későbbi szakaszokban kiderül, hogy az itt vizsgált nanorészecske-rendszer modellezésének pontatlanságához képest ennek a

korrekciónak az elhagyása jóval kisebb pontatlanságot okoz.



5. ábra. Ezüst relatív elektromos permittivitása: a SOPRA adatbázisból származó értékek és a Drude-modell szerinti illesztés.

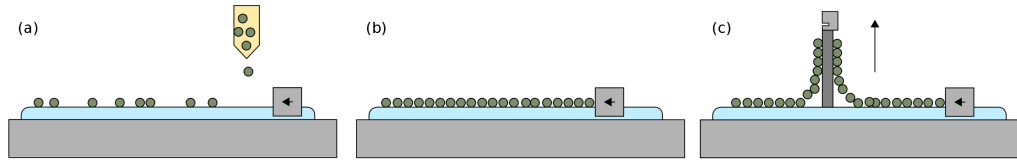


6. ábra. Ezüst relatív elektromos permittivitása: a SOPRA adatbázisból származó értékek és a Drude-Lorentz-modell szerinti illesztés.

5. Fém nanorészecske litográfia elektromágneses szimulációja

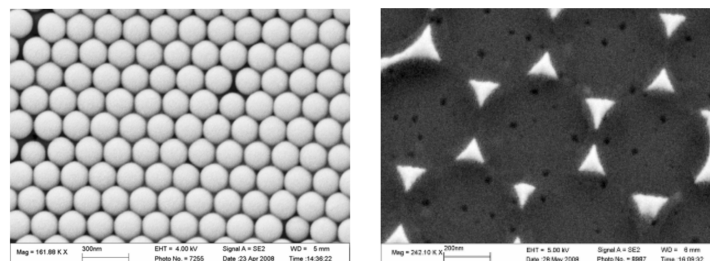
A diffrakciós határ alatti felbontású litográfiai eljárások között a nanögömb litográfiát sikerrel alkalmazták néhány száz nanométeres rácsállandójú periodikus szerkezetek kialakítására [19]. Ez a technika a kolloidkémiai eljárással előállítható, szigetelő nanögömbök önszerveződési mechanizmusán alapul [20]. A rendezett nanögömbréteget Langmuir-Blodgett technikával alakítják ki és viszik fel a hordozóra. A nanögömböket tartalmazó kolloid oldatból víz-levegő határfelületen szabályozott vastagságú filmet készítenek, majd a rezisztrel bevont szubsztrátot a víz alól szabályozott sebességgel függőlegesen kihúzva rakódnak fel a gömbök a reziszt felületére. Az így kapott szigetelő nanorészecske rendszer a fényt a gömbök

alá fókuszálja, de a gömbméret csökkentésével a fókuszáló hatás elvész, és a felbontás nem javítható tovább.



7. ábra. Langmuir-Blodgett technika sémája [20]

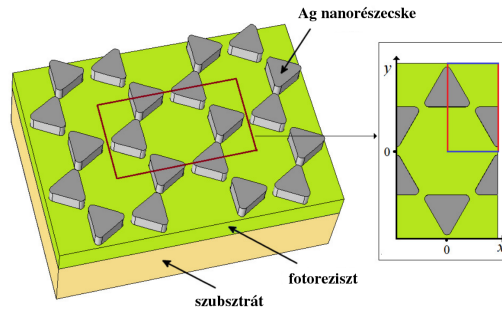
A fém nanorészecskék plazmonikus rezonanciái 100nm-nél kisebb részecskék esetén is nagy közeltéri erősítést okoznak, mely az elektromágnesesen megfelelően csatolt nanorészecske-rendszerekben a részecskék közötti hot spotokba is kiterjed. A hot spotokban a rezonánsan erősített közeltér hatására a fotoreziszt exponálódik, míg a beeső és a távolférfi sugárzás nagyságrendekkel kevesebb fotokémiai reakciót vált ki, így létrejön a látens mintázat a rezisztben. Periodikus nanorészecske-rendszer kialakítható a már említett nanogömb rétegen, mint maszkon át történő fém leválasztással. A nanogömb monorétegen át leválasztott fémréteg a gömbök közeiben bow-tie alakban (közelítőleg: szembenézö csúcsú háromszögek) rakódik le. A gömböket eltávolítva nagy területű, hatszögrácsú, bow-tie elemekkel borított rezisztfelületet kapunk (8. ábra [19]). A plazmon rezonancia erősen függ a nanorészecske geometriájától [21], és a háromszög alapú részecskékkel éles, csúcshatást mutató töltéeloszlások és nagy térerősítés kapható [22]. Az elrendezés elektromágneses szimulációja útján azt vizsgálom, hogy a struktúrában gerjeszhető-e lokalizált felületi plazmon rezonancia, milyen frekvencián következik ez be, és ekkor milyen az elektromágneses tér eloszlása a fotorezisztben.



8. ábra. Nanogömb monoréteg és a maszkoló gömbrétegen át leválasztott Au nanorészecskék SEM képe

5.1. Modell

A 8. ábra szerinti fém bow-tie nanorészecskéket a 9. ábra szerinti lekerekített csúcsú háromszög alapú hasábokkal modelleztem [23]. A háromszögek oldala 50nm, vastagsága 20nm, a lekerekítés görbületi sugara 4nm, a fotoreziszt vastagsága 20nm. A nanorészecskék anyaga ezüst, a szubsztráté üveg, ahol az elektromos permittivitás értékek a SOPRA adatbázisból származnak [24]. A bow-tie struktúra szórési paramétereit, ezekből pedig a reflexióját ($R = |S_{11}|^2$) és transzmisszióját ($T = |S_{21}|^2$) a CST Microwave Studio idő- és frekvenciatartománybeli megoldóival számoltam a 9. ábra jobb oldalán látható supercellában.



9. ábra. Bow-tie nanorészecske-rendszer modellje, és a számítási tartomány keresztmetszete

Az elrendezés litográfiára való alkalmasságának feltétele a fotoreziszt megfelelő expozíciója, amihez szükséges, hogy elegendően nagy mélységben, nagy erősítésű elektromágneses energiasűrűség alakuljon ki a rezisztben. A nanorészecske-rendszer plazmonikus rezonanciájának helyét az abszorpciós spektrum ($A = 1 - R - T$) maximumánál kerestem, mert ilyen kis méretű részecskéknél ez jó közelítéssel megegyezik az extinkciós spektrummal.

A bow-tie struktúrát merőlegesen beeső, y irányban polarizált síkhullámmal gerjesztettem, mellyel a struktúrától távol elhelyezkedő forrást vettem figyelembe. A síkhullámot a struktúra síkjával párhuzamos waveguide portok segítségével vittem be, miközben x és y irányban mágneses (PMC) illetve elektromos fal (PEC) zárja le a számítási tartományt. A waveguide port első módusa síkhullámot ad ezekkel a peremfeltételekkel, és a teljesítmény kivezetésére szolgáló portot a nanorészecske struktúra síkjától megfelelő távolságban elhelyezve itt is síkhullám közelítés lesz érvényes. A portok távoli elhelyezése azért fontos, mert

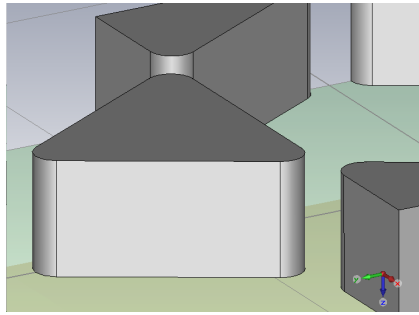
a nanorészecskék környezetében jelentős mennyiségű energia tárolódik közeltéri módusokban melyet nem szabad kicsatolni a rendszerből.

5.2. Időtartománybeli megoldás

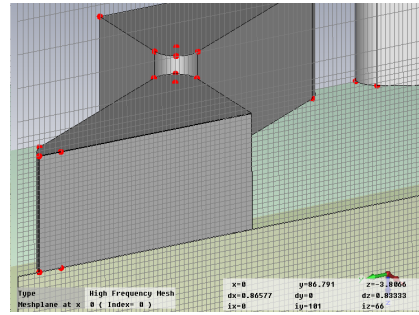
Az időtartománybeli megoldást a CST Microwave Studio Tranziens Megoldójával számítottam, mely az FDTD módszeren alapul. A megoldó az elektromos és mágneses tér értékeit „leap frog” frissítési séma alapján számítja diszkrét térpontokban, diszkrét időlépésben [25]. A vizsgált rendszert szélessávú jellel gerjesztettem, és az előre definiált portokon kialakuló térerősség időfüggvények Fourier-transzformálásával a teljes vizsgált frekvenciatartományban érvényes szórási paramétereket kiszámítottam. A szélessávú jel egy Gauss-impulzus, mely a 0.3 – 0.8PHz-es frekvenciaintervallumban tartalmaz összetevőket (szintén Gaussi súlyfüggvény szerint). A Fourier-transzformált jelek, és ezen keresztül az S-paraméterek pontossága elsősorban a szimuláció időtartamán múlik. A szimuláció befejezésekor valamennyi időbeli jel összes további értékét nullának tekintjük, a jeleket csonkoljuk. Nagy jósági tényezőjű rezonanciák esetén, mint amilyen a plazmonikusan gerjeszthető fém nanorészecskéknél megfigyelhető, lassan lecsengő jeleket kapunk, emiatt a megfelelő pontosságú szimuláció sok időt vesz igénybe. Ha a rendszerben jelentős mennyiségű energia maradt a szimuláció végén, a transzformált jelekben hullámvészítés marad (truncation error), de a rezonancia csúcsok helyzete jelentősen nem változik. Steady-state monitor definiálásával a szimulációt automatikusan leállítottam, amint a rendszerben tárolt energia és a maximális energia viszonya -80dB alá süllyedt. A szimulációs idő csökkentésére egy másik megközelítés az időlépés növelése. Az FDTD-módszer stabilitására vonatkozó Courant-feltétel [26] előírást ad a maximális időlépés és a diszkrétizáló háló minimális méretének kapcsolatára:

$$c\Delta t \leq \left(\frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

ahol Δt az időlépés, Δx , Δy és Δz a három irányban felvett rácsosztás. A térbeli felbontás növelése tehát kisebb időlépést, hosszabb szimulációs időt jelent. A plazmonikus nanorészecske struktúra igen kis térfogatba fókuszál nagy energiasűrűséget, ezért a nanorészecskék közvetlen környezetét (különösen a fotoreziszt térfogatát) célszerű sűrű hálóval ellátni, ami a globális időlépésre felső



Component view



Mesh view

10. ábra. Derékszögű háló egy bow-tie elem közelében (a piros pontok a fixpontok)

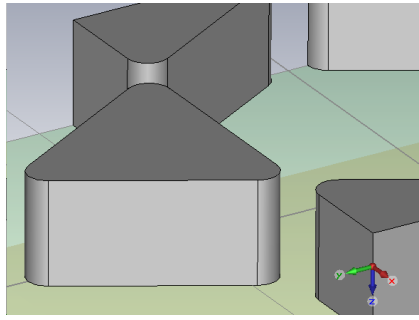
korlátot szab.

A számítási tartomány térbeli diszkretizációja a Tranziens Megoldó esetén derékszögű hálóval történik. A hálót generáló expert system a struktúra kritikus pontjain fix hálópontokat vesz fel, majd ezekhez illeszti a háló többi részét. A reziszt és a nanorészecskék tartományában a kiindulási hálót lokálisan tovább sűrítettem, valamint a hálót globálisan úgy finomítottam, hogy összesen kb. ötmillió háló cellát kapjak; a minimális hálóméret ekkor 0.4nm, a maximális hálóméret 2.5nm lett.

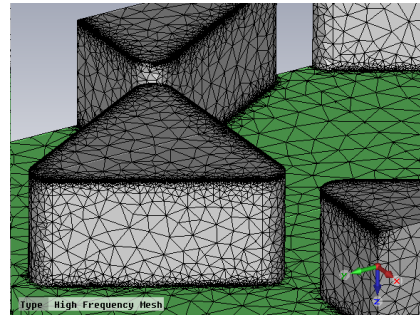
5.3. Frekvenciatartománybeli megoldás

A frekvenciatartománybeli megoldást a CST Microwave Studio frekvenciatartománybeli általános célú megoldójával számítottam. A megoldó a szinuszos állandósult állapotbeli megoldást számítja egyszerre egy adaptíven választott frekvencián. Minden vizsgált frekvencián egy iteratív megoldóval (pl. konjugált gradiens) megoldja a lineáris egyenletrendszer, majd az S-paraméterek frekvenciafüggvényének konvergenciája alapján automatikusan kiválasztja a következő frekvencia mintát a lassan konvergáló tartományokban, például rezonanciacsúcsok környékén. A szimuláció automatikusan leáll akkor, ha a beállított S-paraméter sweep konvergencia kritérium teljesül, azaz a két egymást követő megoldás maximális eltérése -90dB alá esik.

A frekvenciatartománybeli általános megoldó lehetőséget ad derékszögű és tetrahedrális háló használatára is. Általában véve, ha egy struktúra különböző



Component view



Mesh view

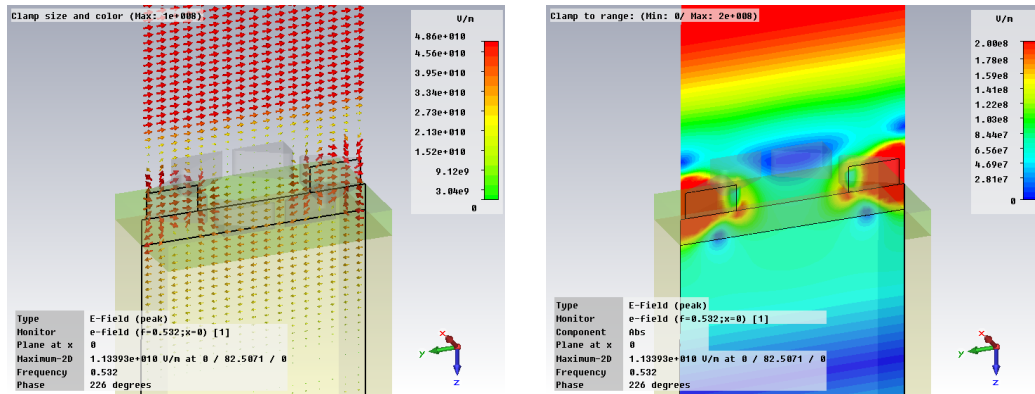
11. ábra. Tetrahedrális háló egy bow-tie elem közelében

nagyságrendbe eső elemeket tartalmaz (pl. a 10nm-es nagyságrendű bow-tie elemek, és a 100nm nagyságrendű szubsztrát és levegő térfogatok), és a kis elemek görbültek, akkor a tetrahedrális háló numerikusan hatékonyabb megoldást tesz lehetővé. A számításban használt háló kb. 900 000 tetraédert tartalmaz, melyek mérete jóval szélesebb skálán mozog, mint a derékszögű háló téglatest elemei.

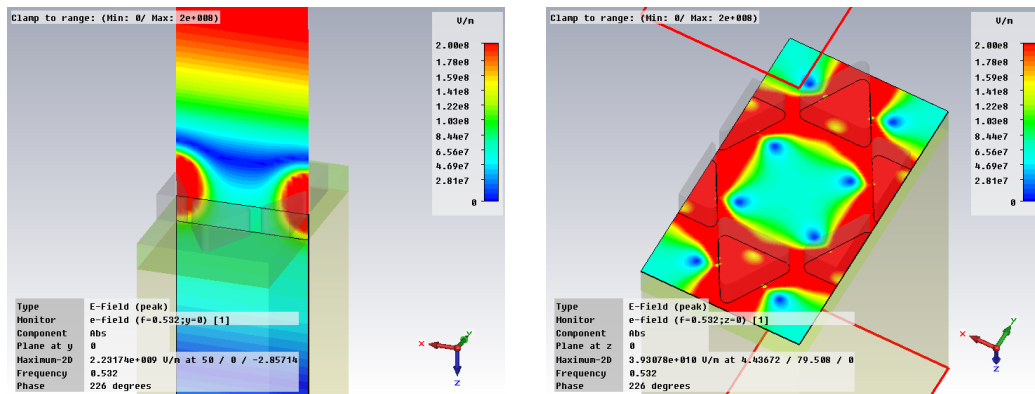
5.4. Eredmények

Az 12. és 13. ábrák az időtartománybeli megoldásból származnak. A 12. ábra bal oldalán látjuk, hogy a síkhullám tér nem érvényes a bow-tie struktúra környezetében, de attól távolodva a térerősségvektorok az x , y koordinátáktól függetlenné válnak. Az ábra baloldalán megfigyelhetjük, hogy a környezethez képest nagy elektromos térerősség alakul ki a rezisztben.

Az 14. ábrán az abszorpciós spektrum látható, mely jó egyezést mutatott a TD és FD szimulációk között. A legnagyobb abszorpciós csúcs 0.532PHz-nél (564nm, sárgászöld) található. A térerősségvektorok közelebbi vizsgálatából kiderül, hogy ezen a frekvencián a domináns módus az elektromos polarizáció irányába eső, longitudinális dipólrezgés keltette elektromos tér. A következőkben a nanorészecske szerkezet és a gerjesztés bizonyos paramétereit változtatva vizsgálom a rezonanciát és a kialakuló térerősség képet az optimális jellemzők beállítása érdekében.



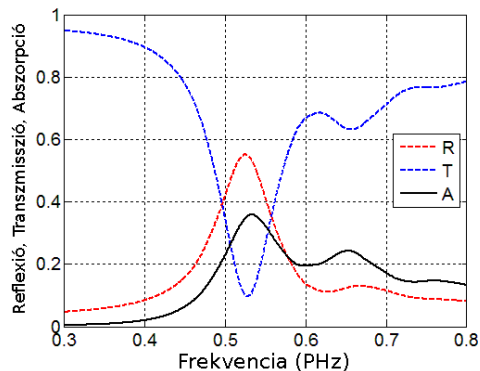
12. ábra. Elektromos térerősség vektora és nagysága az $x = 0$ síkban



13. ábra. Elektromos térerősség nagysága az $y = 0$ és a $z = 0$ síkban

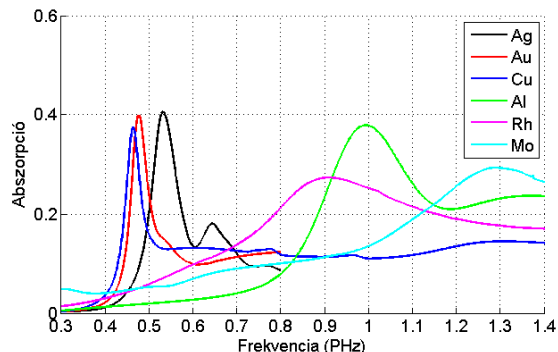
5.5. A nanorészecskék anyagának hatása

Plazmonikus rezonancia vezető-szigetelő határfelüleleten jöhet létre, más szóval azokon a határfelületeken, ahol az elektromos permittivitás valós része előjelet vált. A szigetelő tulajdonságú fotoreziszt mellett a nanorészecske-rendszer anyagára több különböző fém szóba jöhet. Az irodalomban túlnyomó többségben arany és ezüst anyagú nanorészecske-rendszerek alkalmazásairól lehet olvasni. A dolgozatban néhány további fémre is megvizsgáltam az abszorpciós spektrumot (Ag, Au, Cu, Al, Rh, Mo, Ir, Pt, Pd, Ti, Ni, Cr) [24], [14], [27], [28]. A jelentősebb csúcsokat tartalmazó spektrumokat a 15. ábrán ábrázoltam. A rezonanciacsúcsok kialakulásában ugyanaz a módus (longitudinális dipólrezgés) játszik szerepet. A rezonanciaerősítés nagysága és térbeli eloszlása mellett az anyag kiválasztásakor tekintettel kell lenni arra, hogy a szerkezet valamilyen elterjedt vékonyréteg technológiával (pl. elektronsugaras vákuumpárolgatás) alakhúen,



14. ábra. Abszorpció spektrum

kémiaailag tiszta formában előállítható legyen. Az egyenetlenségek, durva szemcsék, tüskék, rossz tapadás elronthatják a mintázat periodicitását, az ötvözetképződés, higroszkóposság és különösen a fémek felületén a levegő hatására kialakuló szigetelő oxidréteg pedig megakadályozhatja a plazmon módus kialakulását. Az irodalommal megegyezésben itt is az arany és ezüst nanorészecskék használata a legelőnyösebb.

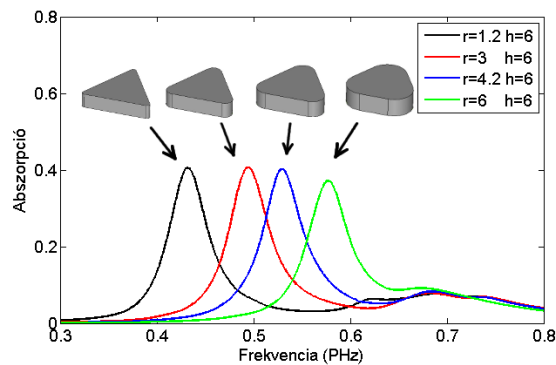


15. ábra. Abszorpció spektrum különböző anyagú bow-tie típusú nanorészecske-rendszerek esetén.

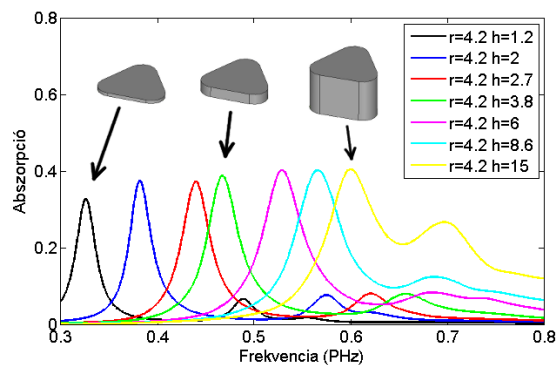
5.6. A nanorészecskék geometriájának hatása

A litográfiai elrendezés geometriai karakterizációja részben tervezési lépés, részben viszont a szimulációs eredményekre vonatkozó hibabecslés. Technológiai okokból a modellbeli geometria nem tud megvalósulni, de azt, hogy helyette mi lesz, csak kísérlet tudja eldönteni. A 16. és 17. ábrákon a nanorészecske

alapjának görbületi sugarát és magasságát változtatva kiszámolt abszorpció spektrum látható. A téreloszlásokat is megvizsgálva kiderül, hogy amíg a módust és a rezonanciacsúcs magasságát nem befolyásolja érzékenyen a nanorészecske alakja, addig a rezonancia helyét igen. A főcsúcs minden esetben a longitudinális dipólrezgéshez tartozik, de a legmagasabb részecske modellre (a 17. ábrán sárga vonallal jelölve) egy további, a valóságban nem várható módushoz tartozó csúcs



16. ábra. Abszorpció spektrum a nanorészecske különböző görbületi sugarai mellett (a méretek nm -ben értendők).

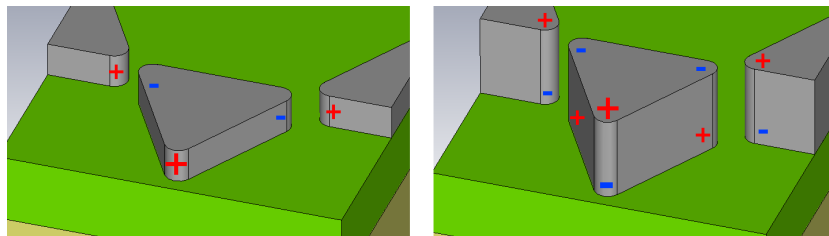


17. ábra. Abszorpció spektrum a nanorészecske különböző magassága mellett (a méretek nm -ben értendők).

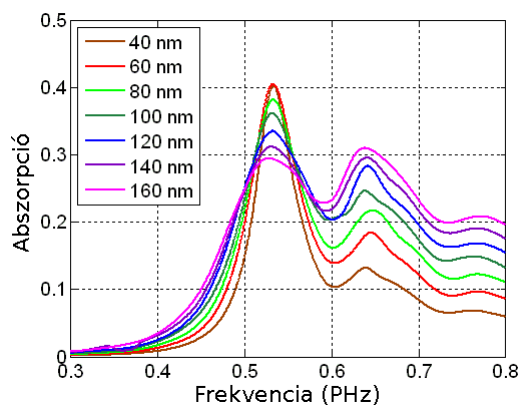
is megjelenik (18. ábra). A laposabb részecskék rezonanciacsúcsa alacsonyabb, de a térerősítés mélyebben kiterjed a rezisztbe, és a rezisztben számolt eloszlás optimuma $2nm$ -es részecskemagasságnál áll be. Ilyen vékony réteg előállítására nem megoldható, és a makroszkopikus anyagmodellel való számolás eredménye sem megbízható, de alapvetően az elérhető leglaposabb nanorészecskékre kell törekedni. Az optimális görbületi sugár $4nm$, mely felületkezelési eljárással

bizonyos mértékig kontrollálható. Az eredmények egyeznek az elmélet alapján várttal: a szimmetrikusabb (magasabb, nagyobb görbületi sugarú) részecskék rezonanciája közelebb esik a kékhez, és a jobban csatolt (kisebb közű, hegyesebb részecskékből álló) rendszerek rezonanciája a vörös felé tolódik.

A 17. ábrán a nanorészecske oldalhosszát változtatva, a részecske eredeti arányait megtartva számolt abszorpciós spektrumok láthatók. A főcsúcs helye lényegében változatlan, de a kisebb részecskék rezonanciacsúcsa magasabb és hegyesebb. Ez egyezésben áll azzal, hogy a nagyobb részecskék extinkciójában a szórás a domináns mechanizmus (és a szórási hatáskeresztmetszet tolódik vörösbe).



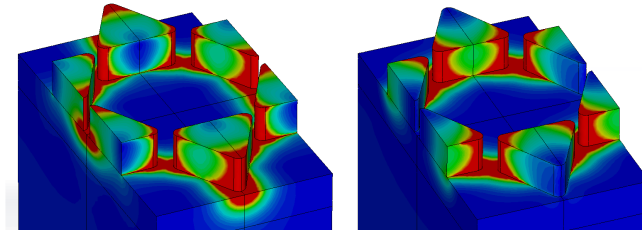
18. ábra. A nanorészecske-rendszer módusai. A jobboldali ábrán szereplő módus a választott geometriai modell sajátja, és a valóságban nem várható a kialakulása, mert a megvalósítható bow-tie elemeknek nincs magas, függőleges oldalfala.



19. ábra. Abszorpció spektrum különböző nanorészecske oldalhosszak mellett.

5.7. A gerjesztés polarizációjának hatása

A nanorészecske-rendszerek csatolt módusait döntően befolyásolja a gerjesztő elektromágneses hullám polarizációja [29]. Az elrendezést x- és y-irányú elektromos polarizációjú síkhullám gerjesztés mellett vizsgáltam. Az abszorpciós spektrum alig változott, de más plazmonmódus alakult ki. Mindkét esetben longitudinális dipól módus gerjesztődik, de a nanorészecske geometriájának más-más pontjaira esik a szétválasztott töltések felhalmozódása. A 20. ábrán látható, hogy az y-irányú polarizációnál a háromszöges nanorészecskének egy nagyobb és két kisebb lokális térerősítésű csúcsa van, az x-polarizációnál pedig két egyforma. Ennek a jelentősége az, hogy a polarizációtól függően többféle mintázat alakítható ki. Az előhívás vizsgálatánál kiderül, hogy a mindkétféle polarizált gerjesztésnél megfelelő profillal előhívódnak az exponált területek, de az y-polarizált gerjesztés meredekebb kontúrt eredményez. Ennek oka az, hogy az y-polarizált esetben a nagy erősítésű csúcsok az elektromos tér irányába állnak, míg az x-polarizációnál a csúcsok 30°-os szöget zárnak be vele.



20. ábra. Elektromos térerősség nagysága, balra az y-polarizált, jobbra a x-polarizált gerjesztés mellett

6. Előhívás vizsgálata fém nanorészecske litográfiában

Az exponálással kialakított látens képet az előhívó oldatba mártással, szelektív kioldással hívjuk elő. Az előhívás után lakkal fedett és fedetlen területek alakulnak ki. Az eddigiekben megvizsgáltam, hogy milyen frekvencián kell gerjeszteni a nanorészecske-rendszert, hogy maximális expozíciót kapjunk. A disszipált energiasűrűség térbeli eloszlása, az előhívó folyadék és az előhívási idő határozzák

meg a megvilágított rezisztben előhívás után kialakuló mintázatot [30]. Az alábbiakban két kioldási modellt mutatok be. A szimulációs modelleket Matlabban írtam meg, és segítségükkel vizsgáltam az előhívás után kapott profilt.

6.1. Greeneich-modell

A Greeneich-modellt elektronsugaras litográfiában használt poli(metil-metakrilát) (PMMA) elektronreziszt oldhatósági karakterisztikája alapján állították fel [31]. Az empirikus képletekben szereplő együtthatók Al szubsztrátra felvitt 400nm vastag PMMA rezisztrel folytatott kísérletből származnak, ahol az előhívó folyadék különböző arányú metil-izobutil-eton/izopropil-alkohol (MIBK/IPA) keverék volt. A modell kisebb változtatással az itt bemutatott fotolitográfia kiértékelésére is alkalmassá tehető.

Pozitív rezisztben a besugárzott térfogat oldhatósága nagyobb a nem besugárzotténál. Ennek magyarázata PMMA reziszttnél az, hogy a rezisztben elnyelt fotonok molekulakötéseket bontanak fel, a polimerláncok feldarabolódnak, átlagos hosszuk lecsökken. A különböző átlagos lánchosszúságú molekulákból álló résztérfogatok relatív oldhatósága határozza meg az előhívás kontrasztját. Az előhívási sebességet a hely függvényében az alábbi empirikus formula adja meg:

$$R(\mathbf{r}) = \left(R_0 + \frac{\beta}{M_f^\alpha(\mathbf{r})} \right) \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right) \quad (6.1)$$

ahol M_f az adott helyen a polimermolekulák átlagos moláris tömege, k a Boltzmann-állandó, és T a hőmérséklet. A képletben szereplő további paraméterek 1:1-es MIBK:IPA arány mellett:

$$\begin{aligned} R_0 &= 7.21 \cdot 10^{16} \frac{\text{nm}}{\text{s}} & \beta &= 1.617 \cdot 10^{26} \\ \alpha &= 1.5 & E_\alpha &= 1.04\text{eV} \\ T &= 23 - 36 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Az aktuális moláris tömeget (M_f) az eredeti moláris tömeg (M_n), és az aktuális helyen elnyelt energiasűrűség (w_e) határozza meg:

$$M_f(\mathbf{r}) = \frac{M_n}{1 + \frac{gM_n w_e(\mathbf{r})}{\rho A_0}} \quad (6.2)$$

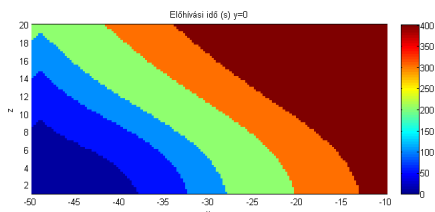
ahol ρ a reziszt sűrűsége, A_0 az Avogadro-szám, g pedig a besugárzás kémiai hatását jellemző hatásfok. Az előhívási sebesség az előhívó front terjedési sebessége, az előhívási idő egy térpontban pedig az az idő, ami alatt a front eléri az adott pontot. Ez utóbbit az alábbi vonalintegrál adja meg:

$$\tau(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{R(\mathbf{r})} \quad (6.3)$$

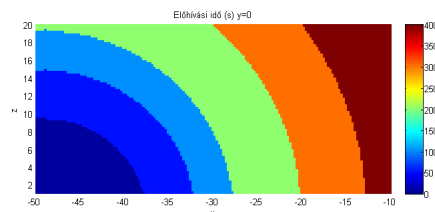
Itt \mathbf{r}_0 a maximális előhívási sebességű pont helyvektora a reziszt felszínén (ehhez a ponthoz tehát nulla előhívási idő tartozik). Az eredeti (elektronsugaras litográfiában használt) modellben feltételezték, hogy az előhívó először a reziszt felületére merőlegesen befelé halad, majd ezután teszi meg az erre merőleges irányban hátramaradó utat. Ezzel az (6.3) vonalintegrált két részre bontható:

$$\tau(r, z) = \int_{z_0}^z \frac{dz}{R(r_0, z)} + \int_{r_0}^r \frac{dr}{R(r, z)} \quad (6.4)$$

Ez a feltevés az elektronsugaras litográfiában jellemző meredek kontúrok esetén nem okoz jelentős torzulást, de a fotolitográfiai alkalmazásra a továbbiakban a (6.3) képlet szerinti integrált számoltam, mely alacsonyabb kontrasztú expozíció esetén jobb eredményt ad (21. ábra).



(6.4) integrállal számolt profil



(6.3) integrállal számolt profil

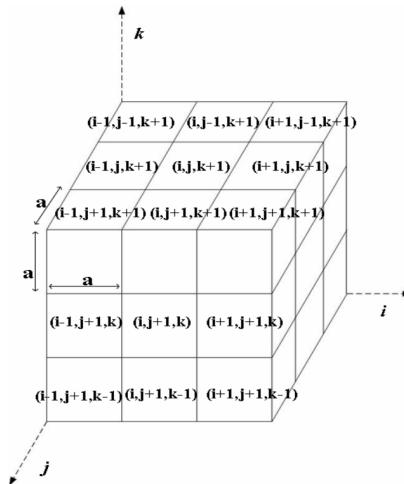
21. ábra. A kioldási kontúrok különböző közelítéssel kapott integrálás esetén

A Greenich modell alapján létrehoztam egy saját algoritmust és Matlab szoftvert, ami abszorpciós reziszttek modellezésére alkalmas. A program bemeneti adata az elektromos térerősség három komponensének valós és képzetes része a fotoreziszt térfogatában. A program kiszámolja az energiasűrűség, a moláris tömeg és az előhívási sebesség eloszlását, majd a (6.3) integrált elvégezve az előhívási idő eloszlást. A számolt előhívási profilok a 23-26. ábrákon láthatók, értelmezésüket a sejtautomata-modell eredményeivel együtt, a következő szakasz végére hagytam.

6.2. Sejtautomata-modell

A sejtautomaták diszkrét modellek, melyeket többek között mikrostruktúrák modellezésére használnak. A rendszert egy térbeli háló segítségével diszkrét cellákra osztjuk, melyek diszkrét időlépésenként, megadott szabály szerint változtatják állapotukat a szomszédos cellák állapotaitól függően. A modell felállításakor meg kell határozni a háló rácstípusát (pl. két dimenzióban derékszögű és hatszöges rács is használható), azt, hogy egy adott cella melyik szomszédaival hat kölcsön (pl. Moore- és Neumann-féle szomszédosság definíciók) és a kölcsönhatást leíró szabályt. A térbeli és időbeli lépésköz nem függetlenek egymástól, és nagyságuk befolyásolja a modell által leírt viselkedést, ezért a modellezéskor fontos ezek helyes megválasztása.

Fotoreziszt előhívásának modellezésére számos különböző két- és háromdimenziós sejtautomata-modellt sikerrel alkalmaztak [32]. Az itt bemutatott modellt plazmonikus litográfia szimulációjára állították fel, ahol a vizsgált elrendezés egy fémrészecske és egy fémfelület elektromágneses kölcsönhatásán alapult [33]. Az eredmények a kísérletekkel jó egyezést mutattak, ezért ettől a modelltől pontosabb előrejelzést várhatunk a fémrészecske rendszerrel exponált reziszt előhívására. Az előhívási sebesség (R) eloszlását itt is a Greeneich-modellnél leírt módon számoltam.



22. ábra. Az (i, j, k) cella és szomszédai [33]

A megvilágított fotoreziszt térfogatot egyforma, a oldalú kockákra osztjuk. Valamennyi cella állapotát az előhívott és teljes térfogatának arányával definiáljuk.

A $z = 0$ síkban fekvő reziszt felületnél, térben homogén előhívási sebesség esetén, az előhívó front egy síkban terjedne negatív z -irányban („lefelé”). Ezzel a képpel modellezve a terjedést, a cella tetszőleges t_0 időpontbeli állapotát a cellában álló effektív előhívó folyadék magassággal (h_{diss}) fejezhetjük ki:

$$C_{i,j,k}^{t_0} = \frac{h_{diss}}{a} \quad (6.5)$$

Kezdetben $C_{i,j,k}^{t_0} = 0$ minden (i, j, k) cellában, és ha a számolt érték nagyobb lenne 1-nél, az állapot az 1 értéket kapja. A szomszédos cellákból történő előhívó-áramlást a differenciális cella-állapot tagokkal fejezzük ki. Az aktuális cella dt időlépéssel későbbi állapota az eredeti állapot és a differenciális tagok összege.

$$C_{i,j,k}^{t_0+dt} = C_{i,j,k}^{t_0} + dC_{adj}^{dt} + dC_{edg}^{dt} + dC_{vtx}^{dt} \quad (6.6)$$

A differenciális tagok számításánál feltesszük, hogy a lapok közül csak az egy magasságban lévőkön keresztül áramlik be előhívó, illetve felülről és alulról akkor, ha ezek a cellák teljesen kioldottak (állapotuk 1). Az él- és csúcsszomszédokra ugyanezzel a megkötéssel élünk. Ennek a viselkedésnek a leírására bevezetjük a differenciális tagokban megjelenő, két értéket felvevő $B_{I,J,K}^{t_0}$ függvényt.

$$B_{I,J,K}^{t_0} = \begin{cases} 1 & \text{ha } C_{i,j,k}^{t_0} = 1 \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases} \quad (6.7)$$

ahol I jelentése lehet: $i - 1$, i $i + 1$, és J -t és K -t ugyanígy értelmezzük. A lapszomszédokra (dC_{adj}^{dt}), élszomszédokra (dC_{edg}^{dt}) és csúcsszomszédokra (dC_{vtx}^{dt}) vonatkozó differenciális tagok:

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

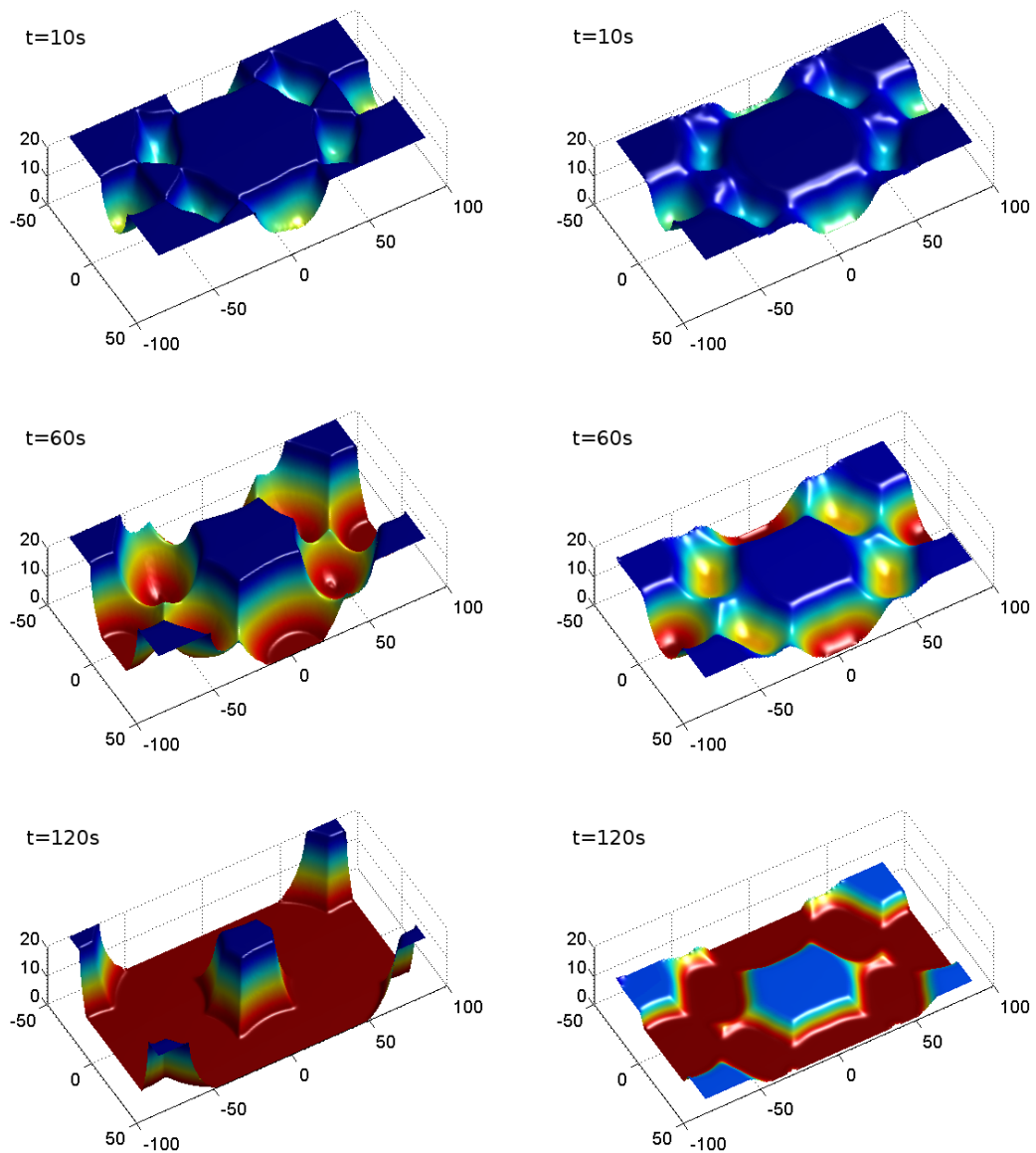
$$\begin{aligned} dC_{edg}^{dt} = \frac{\gamma_{edg} 2R_{i,j,k}^2 t_0 dt}{a^2} & (C_{i+1,j+1,k}^{t_0} + C_{i-1,j+1,k}^{t_0} + C_{i+1,j-1,k}^{t_0} + C_{i-1,j-1,k}^{t_0} + \\ & + B_{i+1,j,k+1}^{t_0} + B_{i-1,j,k+1}^{t_0} + B_{i,j+1,k+1}^{t_0} + B_{i,j-1,k+1}^{t_0} + \\ & + B_{i+1,j,k-1}^{t_0} + B_{i-1,j,k-1}^{t_0}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

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

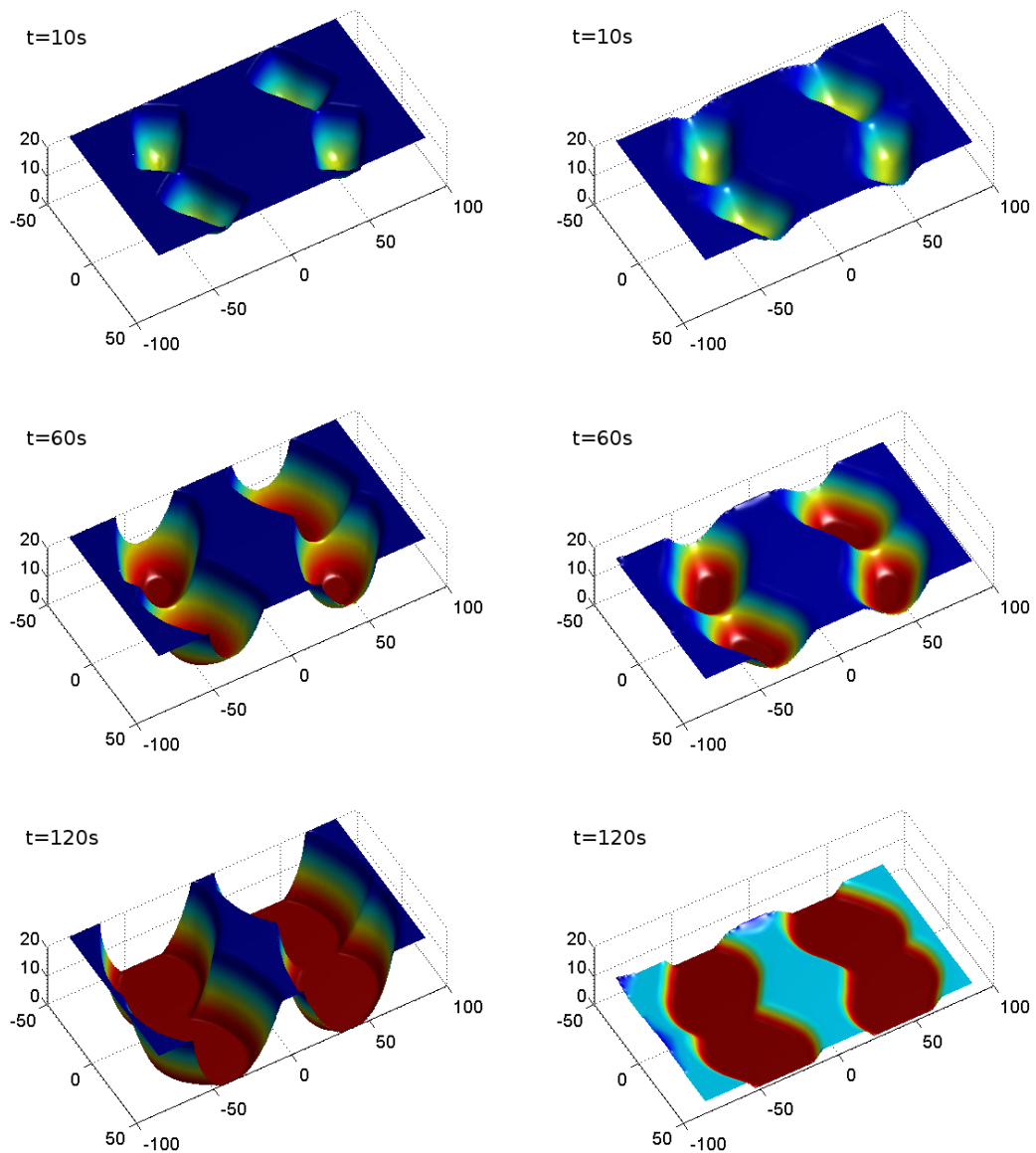
A differenciális tagokban szereplő γ együtthatók a modell izotrópia vizsgálatából származnak; a $\gamma_{adj} = 1$, $\gamma_{edg} = 0$, $\gamma_{vtx} = 0.04$ választásnál homogén előhívási sebesség eloszlás esetén gömb alakú profil alakul ki, vagyis a profil izotrópan fejlődik [33].

Matlabban létrehoztam egy sejtautomata-modell szimulációt, ami abszorpciós reziszték modellezésére alkalmas. A program bemeneti adata az előhívási sebesség eloszlása a rezisztben, melyet a Greeneich-modellnél megvalósított függvénnyel számoltam itt is. A program a rezisztterefogatra felveszi a (6.5) állapot mátrixot, melyet a paraméterlistában kapott ideig iterál a (6.6) szabály szerint.

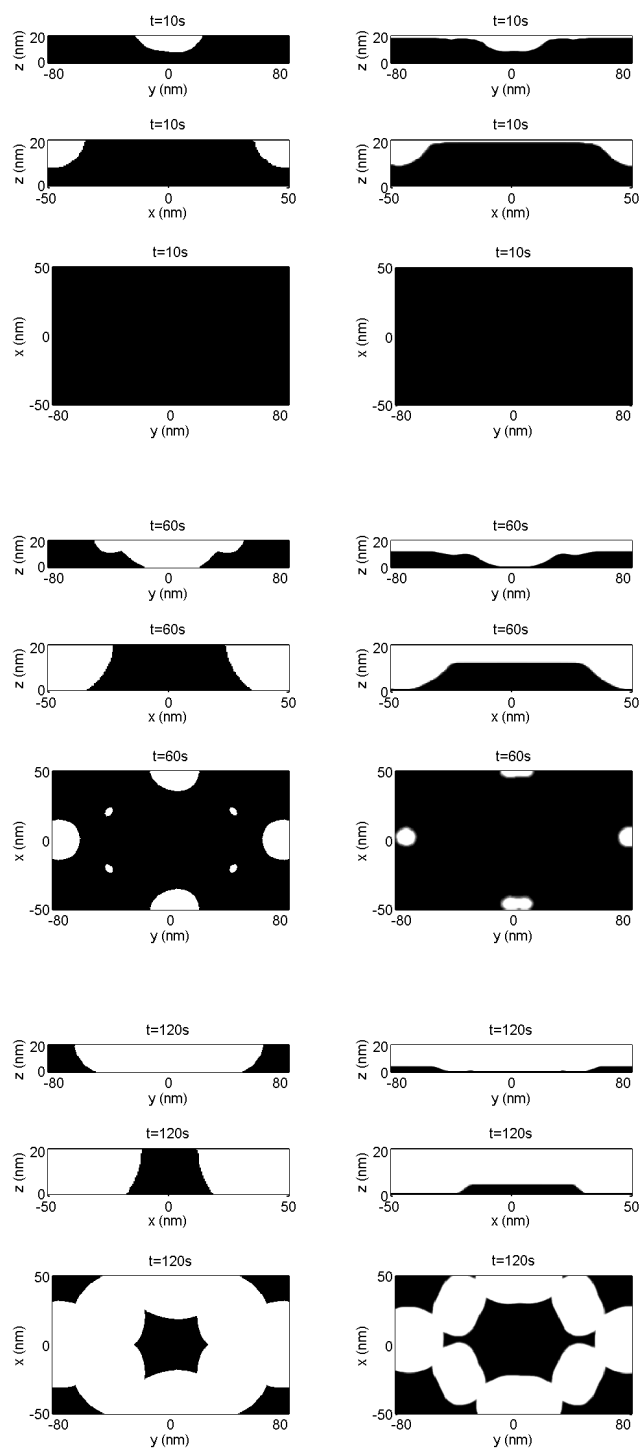
A 23-26. ábrán a Matlabban megírt szimulációk eredményét ábrázoltam Greeneich- és sejtautomata-modell esetén. A rezisztben kioldott gödör oldala a sejtautomata-modellnél kevésbé meredek, mint a Greeneich-modellnél, de a reziszt alján kialakuló fedetlen területek, vagyis a mintázat tekintetében jó az egyezés. A falmeredekség a Greeneich-modell elektronsugaras eredetéből adódik, a benne szereplő elhanyagolás ott nem okoz problémát, de az itt alkalmazott expozíciónál ennél laposabb profilok várhatóak. A rosszabb profilt eredményező, de hitelesebb sejtautomata-modell esetén is lehet olyan előhívási időt találni, amellyel még elfogadható meredekségű mintázat alakul ki. A 27. ábrán néhány kialakítható mintázatot ábrázoltam, ahol a hatszöges rácsú mintákat y-polarizált gerjesztéssel, a derékszöges rácsúakat x-polarizált gerjesztéssel lehet kialakítani (a keresztmetszeti ábrákon fehér színnel jelöltem az előhívott, feketével a megmaradó rezisztterefogatot).



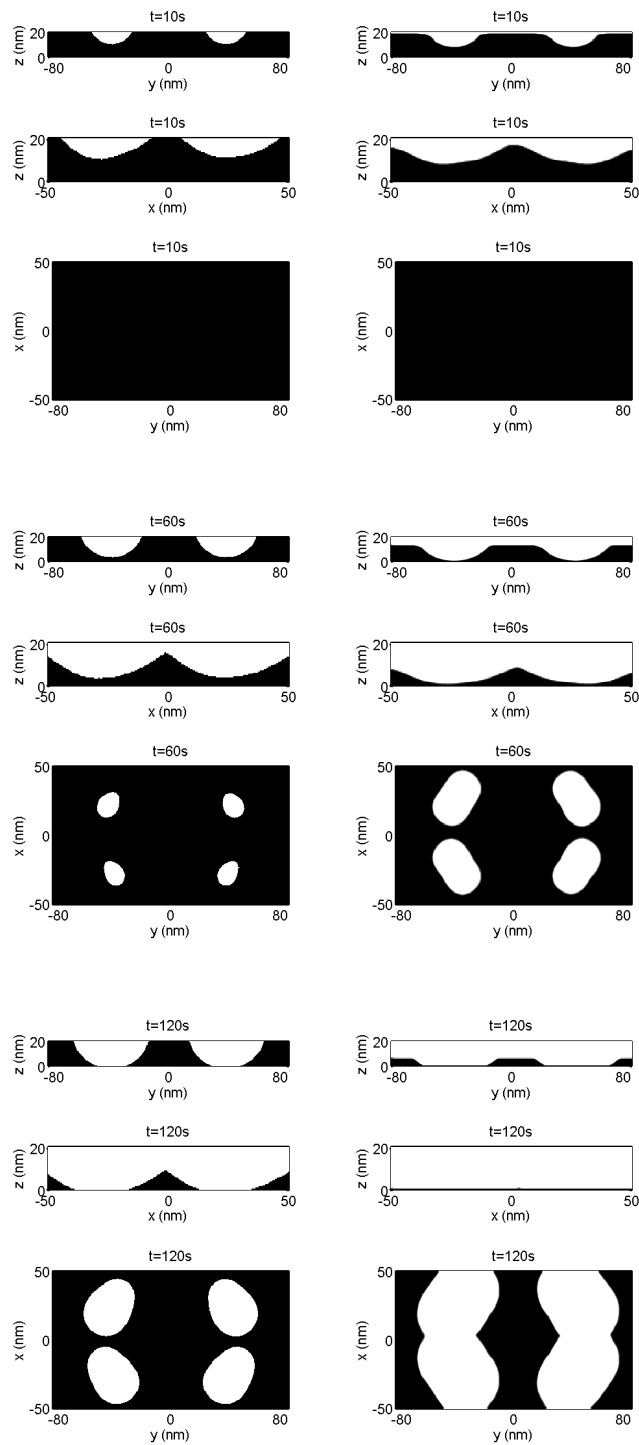
23. ábra. A rezisztprofil fejlődése y-polarizált hullámmal gerjesztett nanorészecske-rendszerrel történő expozíció után, Greenich-móddel (baloldali oszlop) és sejtautomata-móddel (jobb oldali oszlop) számolva.



24. ábra. A rezisztprofil fejlődése x-polarizált hullámmal gerjesztett nanorészecske-rendszerrel történő expozíció után, Greenich-móddal (baloldali oszlop) és sejtautomata-móddal (jobb oldali oszlop) számolva.



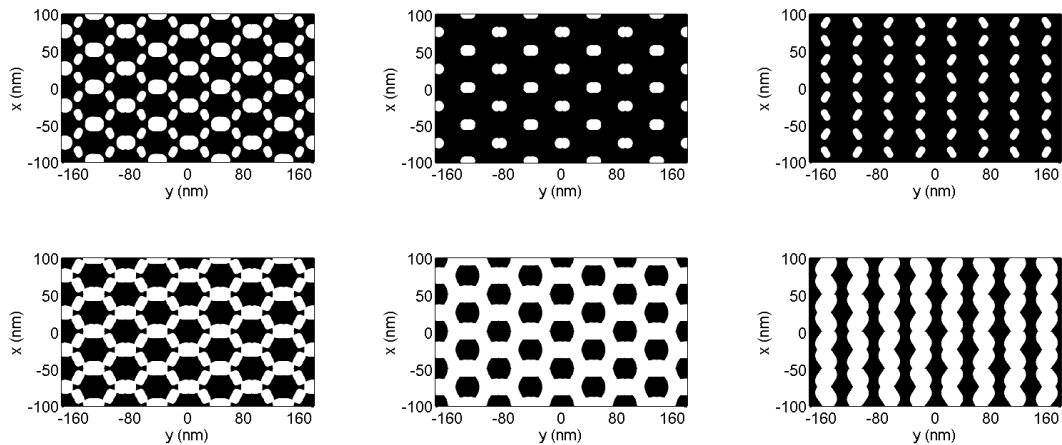
25. ábra. A rezisztprofil fejlődése a koordinátasíkokban vett keresztmetszeteken y -polarizált hullámmal gerjesztett nanorészecske-rendszerrel történő expozíció után, Greenich-modellel (baloldali oszlop) és sejtautomata-modellel (jobb oldali oszlop) számolva.



26. ábra. A rezisztprofil fejlődése a koordinátasíkokban vett keresztmetszeteken y-polarizált hullámmal gerjesztett nanorészecske-rendszerrel történő expozíció után, Greenich-moddal (baloldali oszlop) és sejtautomata-moddal (jobb oldali oszlop) számolva.

7. Összefoglalás

A dolgozatban megvizsgáltam egy plazmonikus nanorészecske-rendszer litográfiára való alkalmasságát. A nanorészecske-rendszer Langmuir-Blodgett technikával állítható elő fotorezisztten fedett hordozón. Az elrendezést polarizált, monokromatikus fényvel megvilágítva, a gerjesztett csatolt plazmon módusok közeltere exponálja a rezisztet a hatszögrácsú részecske-rendszernek megfelelő periodikus mintázattal. A rendszer elektromágneses szimulációjával kiszámoltam a rezisztben kialakuló elektromágneses energiasűrűséget a plazmon rezonancia frekvenciáján gerjesztve, majd két kioldási modellel szimuláltam az előhívó oldatban fejlődő profilt. A struktúra különböző megoldókkal végzett elektromágneses szimulációi egymáshoz képest elfogadható hibájú eredményt adtak. Az előhívás szimulációja azt mutatja, hogy megfelelő kontrasztú az expozíció, és a reziszt az elvárásnak megfelelő profillal előhívódik. A feladat folytatása a kísérleti litográfia helyi feltételeknek megfelelő előkészítése a KFKI MFA MEMS Laboratóriumában és a kísérleti megvalósítás.



27. ábra. A plazmonikus nanorészecske litográfiával kialakítható néhány mintázat

Hivatkozások

- [1] Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [2] L. Solymar and E. Shamonina. *Waves in Metamaterials*. Oxford, University Press, 2009.
- [3] Carsten Sönnischen. Plasmons in metal nanostructures. *Cuvillier Verlag, Göttingen*, 2001.
- [4] D. A. Schultz. Plasmon resonant particles for biological detection. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003 Feb. 14(1):13-22.
- [5] Christoph Langhammer, Zhe Yuan, Igor Zorić, and Bengt Kasemo. Plasmonic properties of supported pt and pd nanostructures. *Nano Letters Vol.6, No. 4 833-838*, 2006.
- [6] H. Atwater. Bending light to our will. *MRS Bulletin, Vol. 36, pp. 57-62.*, 2011.
- [7] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, , and H. A. Atwater. Enhanced absorption and carrier collection in si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials, vol. 9, pp. 239244*, 2010.
- [8] N. Liu, M. Tang, M. Hentschel, H. Giessen, and A. P. Alivisatos. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nature Materials, vol. 10, p. 631-636*, 2011.
- [9] Harry J. Levinson. *Principles of Lithography*. SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2005.
- [10] Gorgi Kostovski. *Advances in Unconventional Lithography*. InTech, 2011.
- [11] D. L. Schodek, P. Ferreira, and M. F. Ashby. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [12] Bo Cui. *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications*. InTech, 2011.
- [13] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, Inc., 1998.

- [14] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review. B* 6, 4370-4379, 1972.
- [15] Cecilia Noguez. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum,. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007.
- [16] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *Mai fizika 7. Szilárdtestfizika I., az anyag mágnessége, rugalmasságtan, folyadékok áramlása.* Műszaki Könyvkiadó, 1986.
- [17] I. R. Hooper and J. R. Sambles. Dispersion of surface plasmon polaritons on short-pitch metal gratings. *Physical Review* 65, 165432, 2006.
- [18] Paolo Di Sia. *Modelling at Nanoscale.* InTech, 2012.
- [19] Wai Yuen Fu and Hoi Wai Choi. Nanosphere lithography for nitride semiconductors. *InTech, Lithography, Michael Wang (Ed.),* 2010.
- [20] Krister Holmberg. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry.* John Wiley Sons, Ltd, 2001.
- [21] M. Salerno, J.R. Krenn, B. Lamprecht, G. Schider, H. Ditlbacher, N. Félidj, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Plasmon polaritons in metal nanostructures: the optoelectronic route to nanotechnology. *Opto-Electronics Review* 10(3), 217-224, 2002.
- [22] Jörg P. Kottmann, Olivier J.F. Martin, David R. Smith, and Sheldon Schultz. Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape. *Optics Express Vol. 6, No. 11,* 2000.
- [23] Anna Vermes and Zsolt Szabó. Unconventional photolithography with self-assembled plasmonic nanostructures. In *Proceedings of the COMPUMAG Conference on the Computation of Electromagnetic Fields,* 2013.
- [24] <http://www.sspectra.com/sopra.html>.
- [25] Guy A. E. Vandenbosch. *Computational Electromagnetics in Plasmonics.* InTech, 2012.
- [26] Levent Sevgi. *Complex Electromagnetic Problems and Numerical Simulation Approaches.* IEEE Press Series on Electromagnetic Wave Theory, 2003.
- [27] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids.* Academic Press, Boston, 1985.

- [28] Aleksandar D. Rakić. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *Applied Optics* 34, 4755-4767, 1995.
- [29] Prashant K. Jain and Mostafa A. El-Sayed. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chemical Physics Letters* 487 153-164, 2010.
- [30] Katia Vutova, Elena Koleva, and Georgy Mladenov. Computer simulation of processes at electron and ion beam lithography. *InTech*, 2010.
- [31] James S. Greeneich. Time evolution of developed contours in poly-(methyl metacrilate) electron resist. *Journal of Applied Physics*, 45, 1974.
- [32] Ioannis Karafyllidis, Paul Issac Hagouel, Antonios Thanailakis, and Andrew R. Neureuther. An efficient photoresist development simulator based on cellular automata with experimental verification. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 13:61–75, 2000.
- [33] V. M. Murukeshan, K. V. Sreekanth, and Jeun Kee Chua. Metal particle-surface system for plasmonic lithography. *InTech, Lithography, Michael Wang (Ed.)*, 2010.