

扫描探针纳米加工技术的现状与发展趋势

宫建茹* 万立骏** 白春礼***
(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 介绍了扫描探针纳米加工技术的基本原理、应用前景和最新进展,并讨论了该技术的发展趋势。

在资讯高度发达的今天,信息呈爆炸式增长。对众多的信息怎样实现检测、转换、传输、存储和处理成为人们关注的重要问题。在过去的 50 年里,晶体管的特征尺寸已按 Moore 定律由 1cm 降低到目前的近 $0.1\mu\text{m}$,如今最新型的微处理器集成了 4000 多万个晶体管,到 2015 年时微处理器可能达到近 50 亿个晶体管。随着整个制造技术水平向 $0.1\mu\text{m}$ 逼近,加工能力即将进入一个空前的高度。整个微电子领域的前沿热点从制造技术、器件物理、工艺物理到材料技术等方面随之全面进入 100nm 以下的纳米领域,微电子技术 in 高速发展的同时必将遭遇科学、技术和经济极限问题,这就必须研究纳米尺度中的理论问题和技术问题,建立适应纳米尺度的新的集成方法和新的技术标准。

20 世纪 80 年代,扫描探针显微镜 (scanning probe microscope, SPM) 的发明使人们对物质世界的认识与改造深入到了原子、分子层次。由于 SPM 的针尖曲率半径小,且与样品之间的距离很近 ($< 1\text{nm}$),在针尖与样品之间可以产生一个高度局域化的场,包括力、电、磁、光等。该场会在针尖所对应的样品表面微小区域产生结构性缺陷、相变、化学反应、吸附质移位等干扰,并诱导化学沉积和腐蚀,这正是利用 SPM 进行纳米加工的客观依据。同时也表明,SPM 不是简单用来成像的显微镜,而是可以用于在原子、分子尺度进行加工和操作的工具。

1987 年,AT & T 公司 Bell 实验室的 Becker^[1] 等人利用扫描隧道显微镜 (scanning tunnelling microscope, STM) 的针尖首次实现了单晶锗表面的原子级加工,即在表面形成人造的原子级结构,表明了利用 SPM 进行纳米级加工的可能性,预示着进行原子级加工的时代已经到来。特别值得一提的是,1993 年 Day 和 Allee^[2] 成功地实现了硅表面的纳米结构制备,给微电子工业的持续发展带来了新的曙光。在这之后,利用 SPM 进行纳米刻蚀和纳米加工的方法层出不穷,加工的材料和加工所需的条件也发生了很大的变化,扫描探针纳米加工技术逐渐发展成为纳米技术的核心技术之一。

下面对机械刻蚀、电致刻蚀、光致刻蚀、热致刻蚀和浸笔印刷术等重要的扫描探针纳米加工技术进行介绍。

* 宫建茹: 中国科学院化学研究所博士生。

** 万立骏: 中国科学院化学研究所研究员, 博士生导师。

*** 白春礼: 中国科学院院士, 中国科学院副院长, 中国化学会理事长。

1 机械刻蚀

机械刻蚀是指利用 SPM 的针尖与样品之间的相互作用力,在样品表面刮擦、压痕、提拉或推挤粒子产生纳米尺度的结构。根据作用机制不同,机械刻蚀可归纳为两种方式:一种为机械刮擦,主要利用 SPM 的探针机械压力搬移样品表面材料。该方式要求针尖材料的硬度大于样品,使其不致于磨损严重。另一种为机械操纵,类似于原子操纵,利用 SPM 的针尖移动在样品表面上弱吸附的粒子,从而达到构筑表面纳米结构的目的。

根据作用对象的不同,SPM 机械刻蚀又可分为直接表面刻蚀和活性层刻蚀,后者包括有



图 1 有机膜的纳米刻蚀

机抗蚀剂(PMMA)、LB膜、自组装膜(SAM)等的刻蚀(图1)。Magno和Bennett利用原子力显微镜(atomic force microscope,AFM)针尖在 Si 族半导体表面上直接刻划,得到了20nm宽,2nm深的沟槽;Bouchiat等利用AFM针尖对硅片上的高分子膜进行机械刻蚀,制造出了单电子晶体管;Xu等则在金基底的SAM表面,利用AFM机械刻蚀,得到优于10nm的纳米结构。Hosoki等在室温下,应用电脉冲的方法成功地移走 MoS_2 表面上的原子,书写出“PEACE 91 HCRL”,每个字尺寸均小于1.5nm。中国科学院北京真空物理实验室庞世谨研究小组Si原子操纵研究成果亦处于原子操纵领域的世界前沿。1990年IBM的Eigler研究小组在超高真空和低温环境(4K)下,用STM成功地移动了吸附在Ni(110)表面上的Xe原子,并用这些Xe原子排成“IBM”图样,其中每个字母的长度为5nm^[3]。这一研究开创了STM单原子操纵的先例,显示出该技术在纳米加工领域无与伦比的加工精度。利用相同的方法,他们将36个钴原子排成了椭圆形的量子围栏(图2),观察到了著名的“量子幻影”(quantum mirage)现象,这是将纳米技术带进电子世界的核心部分。

2 电致刻蚀

电致刻蚀主要由一个施加在样品与表面间短的偏压脉冲引起,当所加电压超过阈值时,暴露在电场下的样品表面会发生化学或物理变化。这些变化或者可逆或者不可逆,其机理可以直接归因于电场效应,高度局域化的强电场可以诱导原子的场蒸发,也可以由电流焦耳热或原子电迁移引起样品表面的变化。通过控制脉冲宽度和脉幅可以限制刻蚀表面的横向分辨率,这些变化通常并不引起很明显的表面形貌变化,然而检测其导电性、 dI/dS 、 dI/dV 、摩擦力可以清晰地分辨出衬底的修饰情况。

SPM电致刻蚀也包括直接表面刻蚀和活性层刻蚀,后者又包括有机抗蚀剂(PMMA)、LB

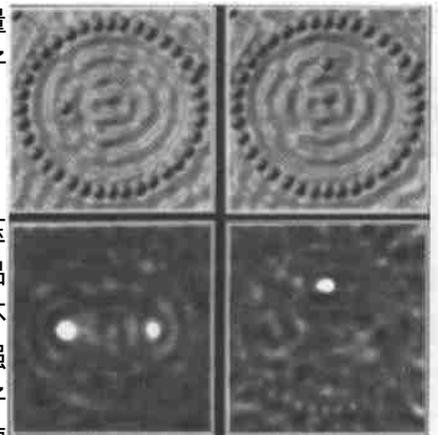


图 2 量子幻影

膜、SAM 等的电致刻蚀。Diego^[4]等人在 AFM 针尖上修饰具有氧化还原活性的物质,通过控制针尖与基底间的电极电势,产生所需的结构和图案。除此之外,SPM 电致刻蚀还包括针尖原子或基底原子场蒸发、SPM 针尖诱导 CVD、SPM 溶液电化学沉积等。到目前为止,利用电脉冲诱导氧化方法,已经在多种半导体和金属(如 Si, Cr, Nb, GaAs, Au 和 Ti 等)表面上,制备了所需的纳米结构或器件。中国科学院分子结构与纳米技术重点实验室在氢钝化的 p 型 Si (111) 表面上,利用此法刻蚀出了图案清晰的中国科学院院徽(图 3)。Weeks 和 Vollmer^[5]等则提供了一种在石墨表面制备孔洞的可复写的方法,在一定的压力下可观察到深度随压力变化但孔径却不随压力变化的孔洞。Shachar 和 Richter 等人已经可以制备亚微米的双极性晶体管结构,Matsumoto 等人用这项技术制备出的室温下的单电子晶体管能对金属薄膜和氧化物超导体进行加工,意味着这项技术不只是一种理论研究的手段,在实际应用领域有更大的应用前景。



图 3 中国科学院院徽

3 光致刻蚀

典型的光致刻蚀方法为近场光刻/光写,利用扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope, SNOM)产生的超高分辨光束,进行线度为纳米级的光刻/光写。Kransch 和 Smolyaninov 等人最早用 SNOM 进行了光刻技术的研究,在对有关光刻胶和未镀膜光纤探针近场光学相互作用研究的基础上,在硅衬底的光刻胶上,利用紫外光近场直写光刻技术,得到平均线宽为 100nm 的图案^[6]。Lewis 在 194nm 的入射光波长下实现了 50nm 的线宽;Mas-sanell 等在铁电材料 TGS 表面上获得了 60nm 的加工线宽。北京大学纳米科学与技术研究中心在明胶(DCG)薄膜上进行了横向分辨率为 120nm 的纳米光写实验,证明 DCG 薄膜在近场光刻过程中,可以不像通常那样用紫外光而用蓝绿可见光进行辐照,且不经显影即可生成形貌像。

对于 SNOM 的发展来说,还可以结合光镊技术,同步实现微操纵和微成像(图 4)。激光技术制成的光镊依据光辐射压原理,利用激光与物质间进行动量传递时的力学效应形成三维光学势阱。光镊对粒子无损伤,具有非接触性、作用力均匀、微米量级精确定位、可选择特定个体及可在生命状态下进行操作等特点,将其与荧光技术相配合已成功用于观察和操纵在溶液中的单个大分子,为研究在溶液中分子的力学行为及分子间的相互作用提供了重要工具^[7]。

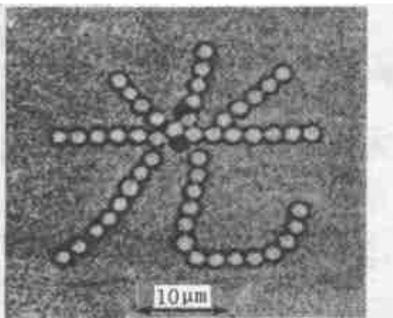


图 4 聚苯乙烯胶体微粒(约 2 μm)排成“光”字形图案

4 热致刻蚀

扫描热显微镜用于探测样品表面的热量散失,可测出表面温度在几十微米尺度上小于 10^{-4} 的变化。由于其探针尖端是一热电偶,尺寸难以小于 30nm,这使它的分辨率受到一定限制,因而只是在一些专门的场合发挥作用。扫描热显微镜的发展为热致刻蚀提供了技术保证,在针尖局域热场作用下,针尖下样品可以熔化、分解,形成纳米结构^[8]。

北京大学纳米科学与技术研究中心刘忠范等人提出 STM 热化学烧孔 (THB) 方式的信息存储技术,成功地在新型光电电荷分离型复合晶体材料 TEA-TCNQ 薄膜上记录了极为漂亮的大面积信息点阵,最小信息点达 6nm,而且重复性好。北京大学电子学系薛增泉研究小组和中国科学院北京真空物理实验室利用有机复合材料作 STM 存储介质,于 1996 年实现了直径 1.3nm 的信息记录点,1998 年他们又报道了在 DBPDA 薄膜上实现 0.7nm 记录点的好消息。

扫描探针速度很慢,扫描范围很窄,实用化有一定困难。IBM 苏黎世实验室为解决这一问题已有较为成功的尝试,在最新的研究中集成了世界最大的针尖阵列 ($32 \times 32 = 1024$),称为 Millipede 技术。该技术利用 AFM 针尖的热机械效应实现了高密度 ($60 \sim 80 \text{ Gb/cm}^2$)、高速率、大容量信息存储,且在聚合物介质上具有可擦写和复写的功能。

5 浸笔印刷术

美国西北大学的 Mirkin 研究小组开发的浸笔印刷术 (dip-pen nanolithography, DPN) 用 AFM 的针尖作“笔”,固态基底作“纸”,能与基底有化学作用力的分子作“墨水”,分子通过凝结在针尖与基底间的水滴的毛细作用直接“书写”到基底表面^[9](图 5)。水滴在覆有十八硫醇 (ODT) 的针尖和金基底之间形成,其大小由相对湿度控制,影响着 ODT 的传输速率有效的针尖-基底接触面积和 DPN 的分辨率。中国科学院分子结构与纳米技术重点实验室以该方法用浸有 1,6-己二硫醇的 AFM 针尖在金基底上画出了方框,其摩擦力图像如图 6,内部亮区为吸附在金基底上的硫醇单分子层,外部暗区为金基底。

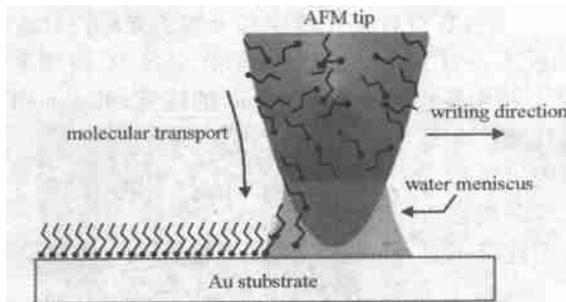


图 5 DPN 示意图

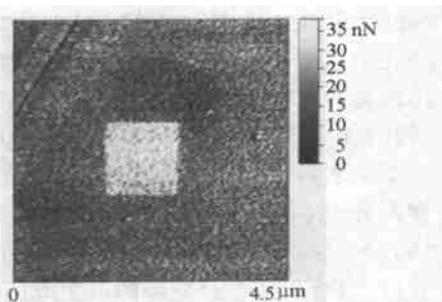


图 6 金基底上 1,6-己二硫醇的摩擦力图像

到目前为止,研究人员已经用 DPN 方法给出了几纳米宽的线条。虽然 DPN 的速度比较慢,但能够用多种不同的分子作为“墨水”,使纳米尺度上的印刷具有很大的化学灵活性,已报道制成了有磁性的纳米图案^[10]。Mirkin 设想利用此法来精确地修改电路设计,且于不久前用此法直接在硅和砷化镓两种半导体材料上构筑了有机分子图案^[11]。Noy 等人结合 DPN 与扫描聚光显微镜制造和观察到玻璃基底上的多种材料的可发光纳米图案,并用导电聚合物制备出了聚合物纳米线。

Lee^[12]等人用 DPN 方法构造出具有 100 ~ 350nm 结构特性的蛋白质序列,为研究大量的表面修饰生物识别过程提供了可能性,可以用于构造细胞、病毒的二维和三维结构,研究其亚细胞层次的粘附力或制备生物材料和生物器件。

Amro^[13]等人结合 DPN 技术开发了一种新型读写器 (nanopen reader and writer, NPRW) 制造纳米结构。此方法中 AFM 针尖通过高剪切力移走基底上一定区域的 SAM,针尖上附着的另一种分子便吸附到基底新暴露的区域。NPRW 能构造出多种成分的图形,具有较高的空间分辨率,且不依赖于基底的材料和环境湿度,能有效防止图形的扩散和磨损,Fiuerer 等人也

有类似研究。Jung 等人用 AFM 将金纳米颗粒有选择性地沉积在 SAM 上,可建立有序的多层体系,Berenz 等人也做了类似的工作。

杜克大学的 Maynor^[14]等人在 Mirkin 的 DPN 基础上开发了电化学 AFM 的 DPN 技术(图 7),将针尖与基底间的水滴用作纳米尺度的电解池,在其中针尖上的金属盐溶解,通过电化学反应还原成金属,沉积到基底表面。这种方法具有以前的 DPN 的一切优点,并提高了结构的热稳定性和化学多样性,现在它们可由多种无机材料构成。该小组还成功地沉积出 Au, Ge, Ag, Cu 和 Pd 等,且证明由于高氧化态的贵金属吸附到合适的表面上发生表面诱导氧化还原反应或分解反应,在没有施加电化学 DPN 技术中的电压的情况下,可用 Au(Ⅲ)的化合物直接在 Si 基底上还原出 Au。

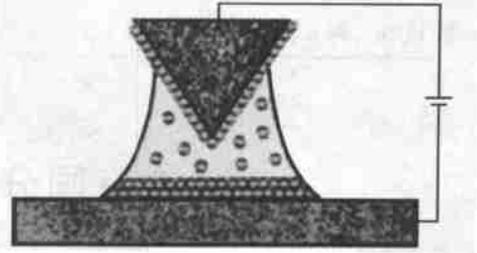


图 7 电化学 DPN 示意图

扫描探针法速度太慢,不适合批量生产,可能仅限于一些专门的器件。Quate 小组提出并实现引入彼此独立操作的针尖阵列代替单一针尖的串行读写,可以实现并行模式的读写,提高刻蚀速度,Zhang 等人将其应用于 DPN。Mirkin 小组制备了能够进行平行书写的带有 8 个针尖的探头,其他 7 个图案与原始图案的偏移小于 10 %^[15]。

由此可见,DPN 是一种简单方便的从 AFM 针尖到基底传输分子的方法,其分辨率可与电子束刻蚀等方法相比,对纳米器件的功能化更为有用。

纳米技术的发展将取决于纳米结构的获得状况,人类永无止境地追求加工的精度和器件的细度,才有了今天的信息膨胀和经济繁荣,同时也给常规技术带来了前所未有的挑战。STM 与 AFM 的发明为观察、表征和操纵这些结构提供了新的工具,现在的问题在于如何设计这些结构以使其具有有用的新功能。纳米技术热的空前高涨需要有多种多样的制造方法,而侧重点应放在成本低廉、使用方便的方法上。微电子学的模式已经被打破,纳米制造的新构想正不断涌现,从某种意义上说,正是发现和征服未知领域这类挑战激励着人们不断克服困难,超越极限,勇往直前。

参 考 文 献

- 1 Becker R S, Golovchenko J A, Swartzentruber B S. *Nature*, 1987, 325: 419
- 2 Day H C, Allee D R. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 2691
- 3 Eigler D M, Schweizer E K. *Nature*, 1990, 344: 524
- 4 Diego J D, Hudson J E. *Langmuir*, 2001, 17: 5932
- 5 Weeks B L, Vollmer A. *Nanotechnology*, 2002, 13: 38
- 6 张树霖. 近场光学显微镜及其应用. 北京: 科学出版社, 2000
- 7 白春礼. 来自微观世界的新概念——单分子科学与技术. 北京: 清华大学出版社, 2000
- 8 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1994
- 9 Piner R D, Zhu J, Xu F. *Science*, 1999, 283: 661
- 10 Liu X G, Fu L. *Adv Mater*, 2002, 14: 231
- 11 Ivanisevic A, Mirkin C A. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7887
- 12 Lee KB, Park S J. *Science*, 2002, 295: 1702
- 13 Amro N A, Xu S. *Langmuir*, 2000, 16: 3006
- 14 Maynor B W, Filocamo S F. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 522
- 15 Hong S, Mirkin C A. *Science*, 2000, 288: 1808