

基于直接胶体晶体刻蚀技术的高度有序 纳米硅阵列的尺寸及形貌控制*

李 卫 徐 岭[†] 孙 萍 赵伟明 黄信凡 徐 骏 陈坤基

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2006 年 10 月 24 日收到, 2006 年 12 月 12 日收到修改稿)

以自组装单层胶体小球阵列为掩模, 采用直接胶体晶体刻蚀技术在硅表面制备二维有序尺寸可控的纳米结构. 在样品制备过程中, 首先通过自组合法在硅表面制备了直径 200 nm 的单层聚苯乙烯(PS)胶体小球的二维有序阵列, 然后对样品直接进行反应离子刻蚀(RIE)以氧气为气源, 利用氧等离子体对聚苯乙烯小球和对硅的选择性刻蚀作用, 通过改变刻蚀时间, 制备出不同尺寸的 PS 胶体小球的有序单层阵列, 接着以此二维 PS 胶体单层膜为掩模, 以四氟化碳为气源对样品进行刻蚀, 最后去除胶体球后得到二维有序的硅柱阵列. SEM 和 AFM 的测量结果表明, 改变氧等离子体对胶体球的刻蚀时间和四氟化碳对硅的刻蚀时间, 可以控制硅柱的尺寸以及形貌, 而硅柱阵列的周期取决于原始胶体球的直径.

关键词: 胶体晶体刻蚀, 纳米硅柱阵列

PACC: 8116, 8116D

1. 引 言

当物质尺寸达到纳米量级时, 将出现许多新的奇特的物理效应. 例如, 量子限制效应、库仑阻塞效应、量子隧穿效应等等, 表现出与相应体材料明显不同的性质. 这就使得对纳米材料和纳米结构的研究显得尤为重要. 进入 20 世纪 90 年代, 在纳米结构的研究中, 二维有序纳米阵列日益受到各国科学家和研究人员的关注. 这种有序阵列体系在微电子学^[1]、磁学^[2]、光电催化^[3]、纳米光子学^[4]和电子输运^[5], 以及在超高密度数据信息存储介质^[6]、化学和生物传感器^[7]、单电子晶体管^[8]和量子点激光器^[9]等方面有着重要的应用前景. 制备二维有序纳米阵列有多种方法, 例如光刻蚀法^[10]、电子束刻蚀法^[11]、X 射线刻蚀法^[12]等等. 光刻蚀法是到目前为止应用最为广泛的, 技术最为成熟的一种刻蚀方法, 可以实现大尺度的有序规则排列, 但由于受到衍射条件的限制, 其分辨率为 $\lambda/2$ (λ 为曝光光波长), 难以用于制备有序纳米级结构. X 射线刻蚀法的分辨率为 20—50 nm, 电子束刻蚀分辨率可达到 1—2 nm. 这些刻蚀方

法在原则上是可行的, 但在实际应用中由于设备昂贵、制备过程复杂、生产效率低、生产成本低, 难以实现规模化、产业化. 近年来, 国际上兴起了两种新的纳米结构制备方法: 纳米印章技术^[13, 14]和二维胶体晶体刻蚀法^[15]. 纳米印章技术是一种可以大面积快捷地制备纳米结构的高新技术, 但是在制备纳米结构模板时, 目前主要还是采用电子束刻蚀的方法, 效率低下, 成本高昂, 所以限制了它的进一步发展. 二维胶体晶体刻蚀法是一种利用有序胶体结构来制备纳米结构的方法, 其主要过程如下: 先在衬底表面制备单层二维有序胶体晶体, 然后以这种单层膜为掩模在衬底上淀积金属, 再以这种金属为掩模进行刻蚀. 最后, 去掉掩膜, 得到衬底上的纳米二维有序阵列. 这种方法的技术设备和制备过程简单、生产效率高、投入成本低, 基本克服上述几种制备方法的缺点.

本文简化了以前的胶体晶体刻蚀法, 以单层 PS 小球膜为掩模版, 对硅衬底直接进行反应离子刻蚀, 并且利用 SEM 和 AFM 等检测手段研究了不同刻蚀气源和刻蚀时间对硅柱阵列的尺寸和形貌的影响. 研究表明在经反应离子刻蚀之后, PS 小球模版图形

* 国家自然科学基金(批准号: 60571008, 90301009, 60471021, 50472066 和 10574069)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xuling@nju.edu.cn

已转移至硅衬底上,形成了二维有序的硅柱阵列.这种硅柱阵列在冷阴极场发射材料、光子晶体材料、太阳能电池材料等方面有着广泛的应用前景.

2. 实验方法

在实验中,首先采用 Giersig 等人^[16]报道的自组合法制备有序排列的 PS 胶体球的单层膜. PS 胶体球购自 Duke 公司,浓度为 10 wt.%, 粒子尺寸 200 nm, 标准偏差小于 10%. 实验中主要是利用水表面张力作用,将 PS 胶体小球铺设在水表面,并自组织形成无序的单层膜.向容器中滴入十二烷基硫酸钠溶液是为了改变水表面张力,目的是在水表面形成高密度、大面积、有序排列的单层 PS 胶体球膜.在水表面的有序 PS 胶体球膜制备完成以后,将 PS 胶体球膜静置在水面上约 10 min,再用硅衬底片将 PS 小球膜捞起来,让它在空气中自然挥发干燥.为了使 PS 胶体球与衬底更好地粘合在一起,对干燥好的样品进行 80℃, 1 h 的退火处理.这样,在硅表面制备有序单层 PS 胶体球膜的整个过程就完成了.在制备过程中,为了改变水表面张力以便制备出高度有序的更大面积的单层胶体膜,我们采用了较高浓度(约 5%)的十二烷基硫酸钠溶液替代 Giersig 等人在实验时所用的 2% 的低浓度溶液.经过这样的改进后,制备出来的有序单层膜最大面积可达 4 cm², 无缺陷区域可达 100 μm² 以上,是文献 16 中数据的两倍.

在硅表面铺设单层膜以后,以氧气为气源,在一定的刻蚀功率、压强、气体流量条件下对样品直接进行反应离子刻蚀.在不同的刻蚀时间下(30 s, 45 s, 60 s, 75 s, 90 s),可以获得不同尺寸的胶体球.而此时, PS 胶体球阵列的周期并没有改变,仍保持在 200 nm 左右.接着为了制备出不同高度的硅柱阵列,用四氟化碳为气源,经不同的刻蚀时间(1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min)对上述样品进行刻蚀.最后,我们采用

600℃, 1 h 的条件对样品进行退火,以此来去除硅衬底上的 PS 胶体球.在实验过程中采用 LEO-1530VP 扫描电子显微镜(SEM)和 Nanoscope III 原子力显微镜(AFM)来对样品进行尺寸和表面形貌的观测和表征.

3. 结果和讨论

图 1 是我们在硅片表面制备的典型的单层 PS 胶体球膜样品的 SEM 照片,右上角的插图是相应傅里叶转换(FFT)的衍射图像.从图 1 中可以看到 PS 胶体球直径为 200 nm 左右,自组织排列成有序、致密的六方点阵(右上角的傅里叶转换衍射斑点也表明这是一种六方点阵的有序结构),且形成的膜密度高、均匀性好,无缺陷最大有序面积可以达到 100 μm² 以上.

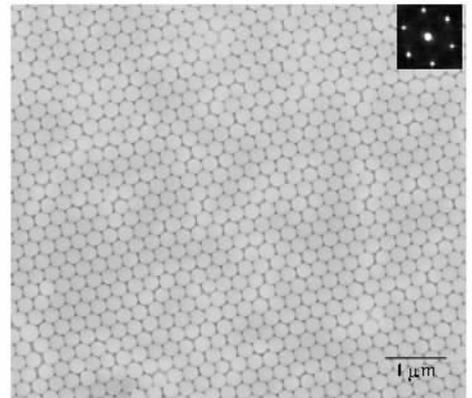


图 1 典型的自组织排列的有序、致密的单层 PS 胶体球膜(右上角的插图是相应傅里叶转换(FFT)的衍射图像)

图 2 给出了在不同的刻蚀时间下,用氧气刻蚀附有单层 PS 胶体球掩模的硅表面的 SEM 照片,其中(a)(b)(c)刻蚀时间分别为 30 s, 45 s, 60 s.从图中可以看出,经氧气刻蚀后的胶体球的形状保持不

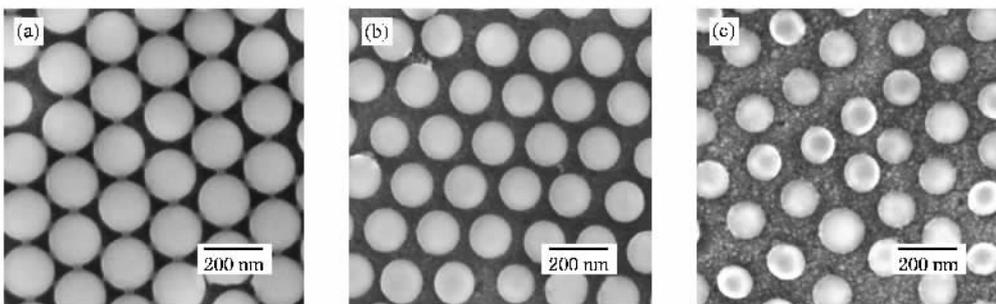


图 2 经氧气刻蚀后得到的各种不同尺寸的 PS 胶体球的 SEM 图 (a)(b)(c)氧气刻蚀时间分别为 30 s, 45 s, 60 s

变,周期结构与被刻蚀前的基本一致.但是随着刻蚀时间的增加,胶体球的尺寸逐渐减小,由 SEM 和 AFM 的测量我们得到在不同刻蚀时间下胶体球的尺寸(见表 1).由于氧等离子体对 PS 胶体球的刻蚀速率远远大于对硅的刻蚀速率,所以在 PS 胶体球被刻蚀尺寸减小的同时,硅衬底基本没有变化.从图 2 及表 1 的结果可以看出,通过改变刻蚀时间,可以控制 PS 胶体球的大小.

表 1 不同氧气刻蚀时间下胶体球的平均尺寸大小及经四氯化碳刻蚀 2 min 后硅柱的平均尺寸

氧气刻蚀时间/s	30	45	60	75	90
胶体球平均尺寸/nm	188	175	162	140	100
经四氯化碳刻蚀 2min 后得到的硅柱平均尺寸/nm	182	168	155	132	94

在实验过程中,我们还利用 Kzuyuki 等人^[17]提出的简单模型公式

$$D = D_0 \cos[\arcsin(kt/2D_0)] \quad (1)$$

对实验数据进行了拟合,其中 D 是小球的直径, t 是刻蚀时间, D_0 是小球的原始尺寸, k 是与气体成分、刻蚀气压、功率以及工作温度等实验条件有关的参数.当取参数 $k = 4.0$ 进行拟合时,我们的实验数据可以和理论曲线符合得非常好,如图 3 所示.从图中可以看出,胶体球的直径和刻蚀时间之间的关系是非线性的.刻蚀刚开始时($t < 60$ s),胶体球的直径

随着刻蚀时间缓慢减小,在刻蚀时间 t 大于 60 s 时,胶体球的直径随着刻蚀时间快速减小.

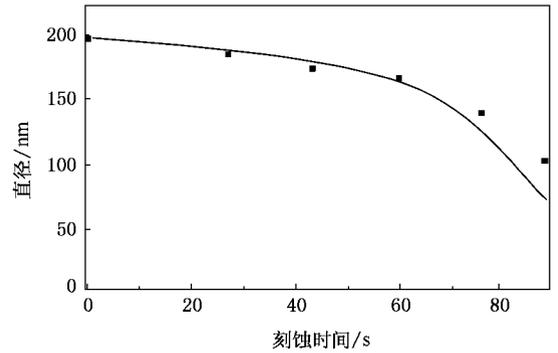


图 3 氧气刻蚀 PS 胶体球时的时间与小球直径之间关系图(■ 实验值;—由(1)式得到的理论曲线)

图 4 给出了以图 2 中不同尺寸胶体球为掩模,再经四氯化碳刻蚀 2 min,去掉胶体球后,得到的二维有序的纳米硅柱阵列的 SEM 照片(其中(a)(b),(c)分别对应于图 2 中的(a)(b)(c)).从图中可以看出,经过上述过程以后,衬底上形成了有序的硅柱阵列,其周期为 200 nm,与作为模版的胶体球膜一致.各个硅柱呈圆柱形且边界清晰.在图中还可以观察到,硅柱的尺寸大小有一定的分布.我们认为这主要由以下两方面的原因造成:1)原始的胶体球大小有一定的分布;2)在刻蚀过程中,不同区域的气流量不均匀,造成刻蚀速率存在局部差异.

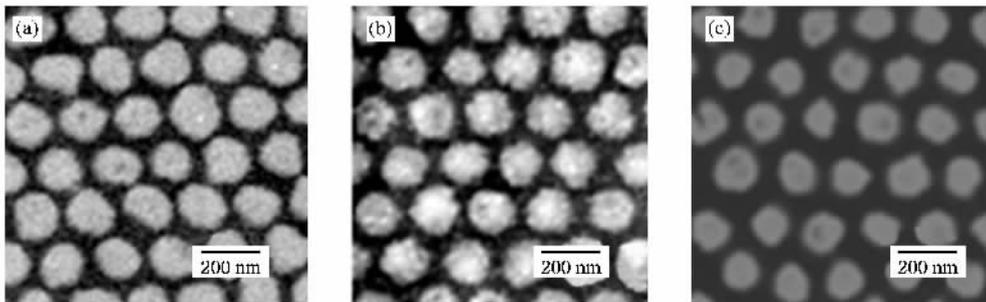


图 4 经四氯化碳刻蚀后得到的各种不同尺寸的纳米硅柱阵列的 SEM 图(其中(a)(b)(c)分别对应图 2 中的(a),(b)(c))

与氧气刻蚀胶体球过程类似,在制备硅柱过程中四氯化碳气体对硅的刻蚀速率远远大于对 PS 胶体球的刻蚀速率,所以在四氯化碳刻蚀硅时,PS 胶体球膜可以作为很好的掩模.我们正是利用这种选择性刻蚀机理即来制备纳米硅柱阵列的.

通过测量得到经四氯化碳刻蚀后的硅柱平均尺

寸(见表 1).比较表 1 中第 2 行和第 3 行的数据,可以看出:最后经四氯化碳刻蚀后的硅柱平均尺寸和被氧气刻蚀后胶体球的尺寸保持一致.这就说明可以改变氧气刻蚀胶体球的时间,来调节胶体球的尺寸,进而控制硅柱的尺寸.

我们在有效控制硅柱尺寸的同时,还对硅柱的

高度控制做了研究.采用四氟化碳为气源,在其他条件相同时,改变刻蚀时间,可以得到不同高度的硅柱.图 5 显示了经过不同刻蚀时间得到的硅柱的平均高度.

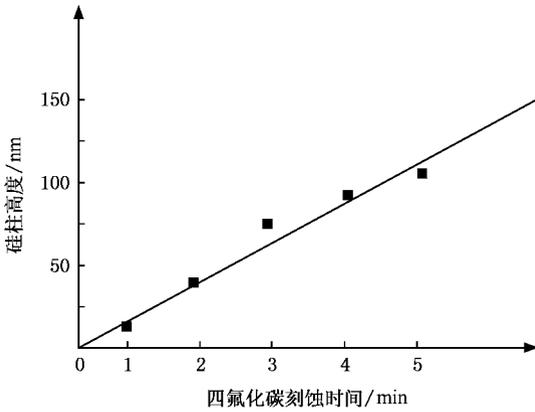


图 5 不同刻蚀时间与硅柱的平均高度的关系图(■实验值, —模拟曲线)

从图中的数据可以看出,在用四氟化碳对硅刻蚀时,硅柱高度与刻蚀时间基本保持一个线性关系,刻蚀的平均速率大约是 20 nm/min,这样我们可以通过改变刻蚀时间来有效地控制硅柱的高度.

4. 结 论

我们采用二维胶体晶体球直接刻蚀技术,利用选择性刻蚀机理,在硅衬底上制备出了二维有序纳米硅柱阵列.通过控制氧气和四氟化碳的刻蚀时间,可以有效地控制纳米硅柱的尺寸和高度,而原始胶体球的直径直接决定了硅柱阵列的周期.我们希望这种技术在纳米科学领域会有更好的应用前景.

[1] Hayashi S, Kobayashi M, Kumamoto Y, Suzuki K, Suzuki T, Hirai T 1991 *J. Colloid Interface Sci.* **153** 509
 [2] New R M H, Pease R F W, White R L 1995 *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 1089
 [3] Yang M X, Gracias D H, Jacobs P W, Somorjai G A 1998 *Langmuir* **14** 1458
 [4] Shen Y Z, Christopher S F, Jiang Y, Jakubczyk D, Swiatkiewicz J, Prasad P N 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 7577
 [5] Bezryadin A, Dekker C, Schmid G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1273
 [6] Chou S Y, Krauss P R, Zhang W 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 28977
 [7] Weissman, Jess M, Sunkara, Hari B 1996 *Science* **274** 959
 [8] Kurihara K, Namatsu H, Nagase M, Makino T 1997 *Microelectron. Eng.* **35** 261

[9] Kim J, Benson O, Kan H, Yamamoto Y 1999 *Nature* **397** 500
 [10] Ito T, Okazaki S 2000 *Nature* **406** 1027
 [11] McCord M A. 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2125
 [12] Silvermaa J P 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2117
 [13] Stephen Y. C, Krauss, Peter R 1995 *Science* **272** 85
 [14] Zhang Y J, Li W, Meng X D, Yang J H, Hua Z, Li W, Xun J, Huang X F, Chen K J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2033 (in Chinese)
 [张永军、李 卫、孟祥东、杨景海、华 中、李 伟、徐 骏、黄信凡、陈坤基 2006 物理学报 **55** 2033]
 [15] Hulstee J C, Van Duyne R P 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 1553
 [16] Rybczynski J, Ebels U, Giersig M 2003 *Colloid Surface A* **219** 1
 [17] Chiseki H, Masayoshi I, Kzuyuki K 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2934

Size and morphology control of highly-ordered nano-silicon pillar fabricated by direct nanosphere lithography^{*}

Li Wei Xu Ling[†] Sun Ping Zhao Wei-Ming Huang Xin-Fan Xu Jun Chen Kun-Ji

(*State Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 24 October 2006; revised manuscript received 12 December 2006)

Abstract

2D ordered, size-controlled nano-pillar was fabricated onto silicon substrate by direct nanosphere lithography with a mask of colloidal spheres. First, an ordered single layer of polystyrene (PS) nanosphere with a diameter of 200 nm was obtained by self-assembly on silicon surface. Then, the size of PS nanosphere on silicon substrate was reduced by reactive ion etching (RIE) with oxygen to form size-controllable PS nanosphere templates. Finally, these samples with nanosphere templates were etched by RIE with carbon fluoride to fabricate 2D ordered silicon pillar. The size of pillar is determined by the PS sphere diameter reduced by RIE and is controlled easily by choosing appropriate etching time. The period of silicon pillar arrays is determined by the initial diameter of PS spheres.

Keywords : nanosphere lithography, nano-silicon pillar

PACC : 8116, 8116D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60571008, 90301009, 60471021, 50472066 and 10574069).

[†] E-mail: xuling@nju.edu.cn