

纳米压印多孔硅模板的研究*

张铮¹⁾ 徐智谋^{1)†} 孙堂友¹⁾ 徐海峰¹⁾ 陈存华²⁾ 彭静³⁾

1)(华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

2)(中师范大学化学学院, 武汉 430079)

3)(武汉科技大学理学院, 武汉 430081)

(2013年6月27日收到; 2013年9月22日收到修改稿)

纳米压印模板通常采用极紫外光刻、聚焦离子束光刻和电子束光刻等传统光刻技术制备, 成本较高. 寻找一种简单、低成本的纳米压印模板制备方法以提升纳米压印光刻技术的应用成为研究的重点与难点. 本文以多孔氧化铝为母模板, 采用纳米压印光刻技术对纳米多孔硅模板的制备进行了研究. 在硅基表面成功制备出纳米多孔阵列结构, 孔间距为 350—560 nm, 孔径在 170—480 nm, 孔深为 200 nm. 在激发波长为 514 nm 时, 拉曼光谱的测试结果表明, 相对于单面抛光的硅片, 纳米多孔结构的硅模板拉曼光强有了约 12 倍左右的提升, 对提升硅基光电器件的应用具有重要的意义. 最后, 利用多孔硅模板作为纳米压印母模板, 通过热压印技术, 成功制备出了聚合物纳米柱软模板.

关键词: 纳米压印, 阳极氧化铝, 多孔硅, 拉曼光谱

PACS: 81.65.-b, 85.40.Hp, 78.67.-n, 78.67.Rb

DOI: 10.7498/aps.63.018102

1 引言

随着半导体工业的发展, 半导体特征尺寸朝着不断缩小的方向发展, 半导体制造技术也越来越依赖于低成本的纳米尺寸图形转移技术. 由于衍射极限的存在, 光的波长势必将成为传统光刻技术的瓶颈. 作为下一代光刻技术候选之一, 纳米压印光刻技术完全不依赖于传统光学, 被认为是一种高分辨、大产出、低成本的光刻技术^[1-3]. 然而, 纳米压印的初始模板依赖于传统的聚焦离子刻蚀 FIB 和电子束光刻等工艺^[4], 不仅工艺复杂, 而且耗时较高, 影响着纳米压印技术的潜在应用.

自 Masuda 等^[5]在 1995 提出阳极氧化铝 (anodic aluminum oxide, AAO) 制备方法后, 多孔氧化铝作为模板被用来制备各种纳米材料和光电器件^[6-8]. 多孔氧化铝模板本身是一种自组装的六角纳米通道阵列结构, 具有较高的周期性和规整性,

与传统模板制备方法相比, 其制备工艺简单, 易实现而且成本极低. 同时, 其特征尺寸如孔径、孔深、孔间距能通过改变实验条件很容易的进行调整, 可以为纳米压印制备周期结构提供模板. 但是, 由于多孔氧化铝模板本身易脆导致其重复性较差, 而且通常多孔氧化铝表面平整性较差, 直接用来作为纳米压印的模板, 效果往往较差. 因此, 实现多孔氧化铝的特征尺寸到硅片表面的转移, 对于提高多孔氧化铝重复性以及其在纳米压印中的应用具有较大的意义.

Crouse 等^[9]采用硅基表面蒸镀铝的方式, 通过阳极氧化后在硅表面形成 AAO 的掩膜, 然后刻蚀将 AAO 特征尺寸转移到硅的表面, 形成多孔硅的结构, 这种方式往往由于镀铝的厚度较薄, 得到的 AAO 规整性较差, Aryal 等^[10]则是选择二次氧化后去了铝基的 AAO, 直接贴在硅片表面作为掩膜进行刻蚀, 进而将 AAO 的特征尺寸进行转移, 对

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076042)、国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2011YQ16000205) 和国家高技术研究发展 (863) 计划 (批准号: 2011AA03A106) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn

于这种方式中, 由于去了铝基的AAO较薄, 操作起来相对困难, 另外存在AAO与硅基间黏附性的问题.

本文以两步氧化后规整性较高的多孔氧化铝为母模板, 结合热压印和紫外压印以及ICP刻蚀技术对多孔氧化铝进行转移, 成功制备出多孔硅模板, 测试了其拉曼光谱, 最后, 利用多孔硅模板制备了聚合物软模板.

2 实验

2.1 AAO模板的制备

AAO模板的制备采用传统两步氧化的方法^[11], 图1为两步氧化制备AAO流程图. 选择含量为99.999%高纯度铝片, 为了改善铝片表面的平整性, 提高纳米压印的效率, 首先, 选择规格较高的细砂纸和抛光粉对铝片进行机械抛光处理, 之后将铝片浸入80 °C的丙酮溶液中超声清洗5 min, 以去除表面的有机物, 接着浸入到80 °C的乙醇溶液超声清洗5 min, 去离子水冲洗后烘干后进行电

化学抛光处理, 选择抛光液为高氯酸和乙醇($V_{\text{HClO}_4}:V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1:4$)的混合溶液, 设定抛光温度为3 °C, 抛光电压18 V, 抛光时间3 min, 之后用大量的去离子水冲洗表面残留的物, 烘干后备用. 铝片的氧化选择在1%的磷酸溶液中进行, 氧化电压设置为195 V, 为了防止氧化过程中铝片烧孔, 选择在磷酸溶液中添加一定量的草酸铝^[12], 氧化温度为3 °C, 第一次氧化时间为2 h, 第二次氧化时间为10 s, 选择在1.5%氧化铬和6%的磷酸混合溶液中去掉第一次氧化形成的氧化铝层, 溶液温度为60 °C, 时间4 h. 最后, 将二次氧化后的AAO模板浸入到5%的磷酸溶液中扩孔300 s, 烘干水分后备用.

2.2 压印与刻蚀工艺

图2为压印与刻蚀工艺的流程图, 实验制备工艺分为三步: 1) 利用热压印进行IPS软模板的复制, 所用模板为两步氧化制备的AAO模板, 其中IPS为一种热塑性的聚合物, 压印温度为155 °C, 压强为40 bar(1 bar=10⁵ Pa), 压印时间为20 min, 冷却脱模后便可得到IPS柱状软模板如图2(a)中(4)所示, 选择软模板复制主要是因为AAO本身存在一定的起伏, 为了提升压印的效率, 降低AAO起伏对压印造成的影响, 因此选择在压印之前先进行软模板的转移; 2) 利用IPS软模板进行紫外压印, 硅的表面所匀压印胶为Obducat AB公司的STU-220紫外压印胶, 两步匀胶参数设定为: 1) 转速500 r/min, 时间10 s; 2) 4000 r/min, 时间50 s, 两步匀胶后硅表面STU-220厚度为240 nm, 紫外压印温度设定为70 °C, 压强为20 bar, 紫外曝光时间为1 min; 3) 刻蚀转移图形, 紫外压印冷却脱模后, AAO的特征尺寸便转移到硅表面的STU-220胶上, 进行刻蚀便可转移到硅表面. 首先, 进行残胶的刻蚀, 选择刻蚀气体为Ar/O₂的混合气体, 气体流量设定Ar:O₂=5:25, RF功率为60 W, ICP功率0 W, 刻蚀时间200 s, 所得结果如图2(c)中(9)所示. 接着以STU-220胶为掩膜刻蚀硅片, 刻蚀气体为SF₆/C₄F₈, 气体流量设定为SF₆:C₄F₈=12:15, RF功率为100 W, ICP功率300 W, 刻蚀时间设定为20 s, 得到图形如图2(c)中(10)所示. 最后在比例为3:1浓H₂SO₄/H₂O₂的混合溶液中去掉掩膜层, 得到图2(c)中(11)所示多孔硅结构.

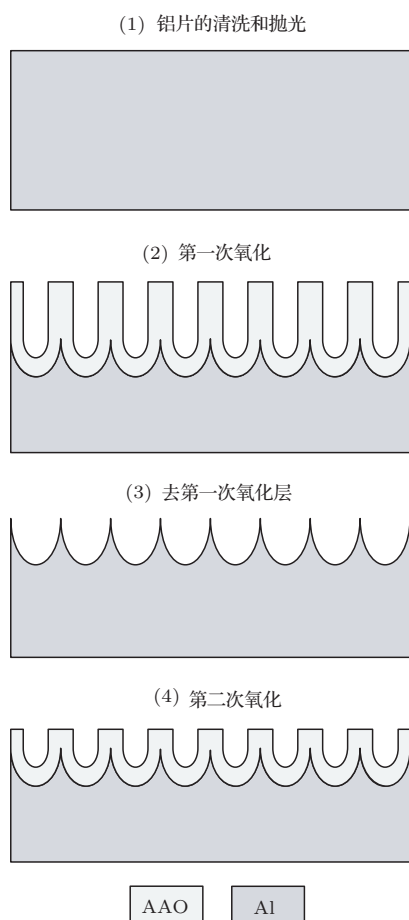


图1 AAO的制备流程图

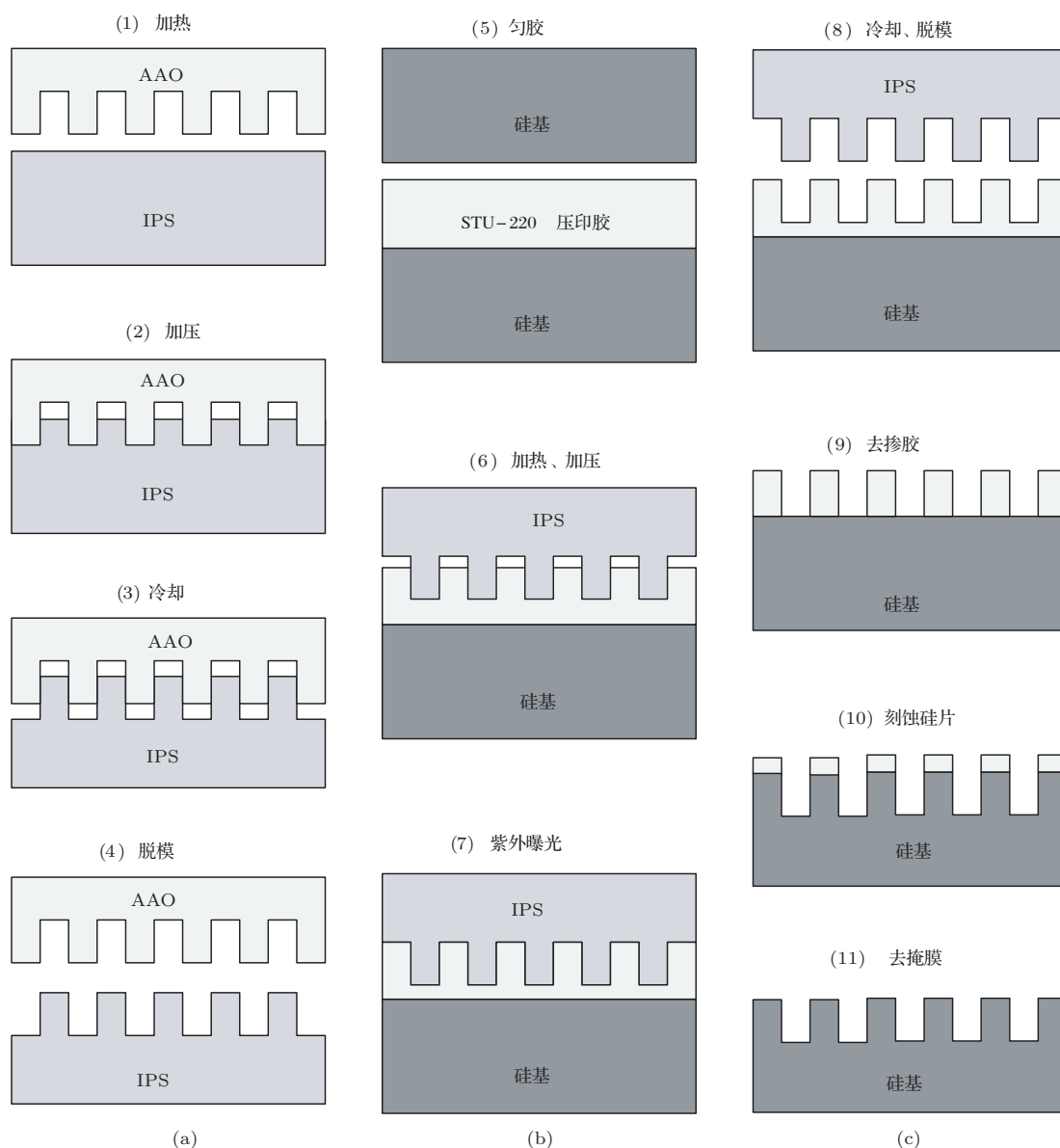


图2 压印与刻蚀工艺流程图 (a) 热压印; (b) 紫外压印; (c) 刻蚀

2.3 表面形貌的表征和拉曼光谱的测量

利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 荷兰 FEI 公司 Sirion200) 进行表面形貌的表征. 利用感应耦合等离子体 ICP (OXFORD 公司 Plasmalab System 100) 进行硅表面的刻蚀. 利用激光共焦拉曼光谱仪 (Horiba JobinYvon 公司, LabRAM HR800) 进行拉曼光谱的测量.

3 结果和讨论

图 3 示为磷酸溶液氧化制备 AAO 的结果. 其中图 3(a) 和 (b) 分别为氧化、扩孔 300 s 后 AAO 表

面高倍和低倍 SEM, 从图中可以看到, 与传统磷溶液在 195 V 电压氧化^[13]下得到的 AAO 相比较, 实验制备的 AAO, 其孔间距和孔径的大小并不是完全的一致, 在规整性和周期性上都有一定的差距, 而造成这一现象的原因可能是由于实验过程添加的草酸铝降低了氧化电流的, 导致了制备的 AAO 规整性和周期性的下降, 如图 3(c) 示即给出了铝片在第一次氧化过程中, 电流随时间变化关系曲线, 由图中的曲线可以看到, 磷酸溶液添加了草酸铝之后, 其氧化电流随时间的变化趋势与低电压氧化类似^[14], 添加的草酸铝降低了电流密度, 有效防止了氧化过程铝片的击穿和烧孔.

图 4 示为 IPS 紫外压印硅表面 STU-220 胶后

的SEM, 图3、图4对比可以看到IPS软模板进行紫外压印后, AAO模板特征尺寸便转移到了硅表面STU-220压印胶上, 而且紫外压印之后硅表面STU-220胶上得到孔周期和孔径的分布与初始AAO模板能够较好的符合. 目前, AAO到软模板的制备已经有很多相关的研究, 制备工艺相对成

熟, 聚合物软模板都能够很好的进行填充, 得到的软模板在尺寸上能够很好的对应于AAO的特征尺寸, 转移精度可达到几个纳米范围^[15-17]. 同时, 由图4(b)可以看到在整个大面积的STU-220胶上都有了孔状的形貌结构, 体现出了纳米压印用于大面积制备的优势.

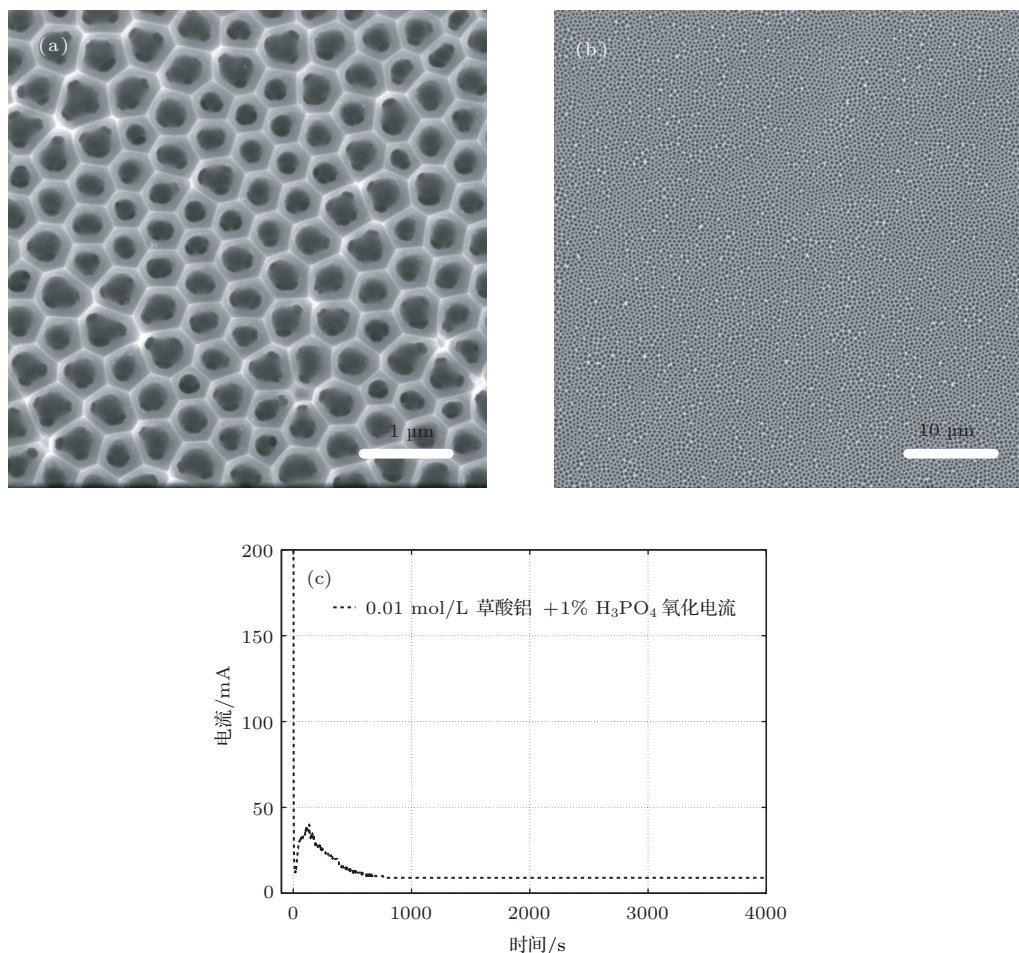


图3 1% 磷酸添加 0.01 mol/L 的草酸铝氧化得到 AAO 的 SEM 和氧化电流曲线 (a) 表面高倍 SEM 图; (b) 表面低倍 SEM 图; (c) 氧化电流曲线

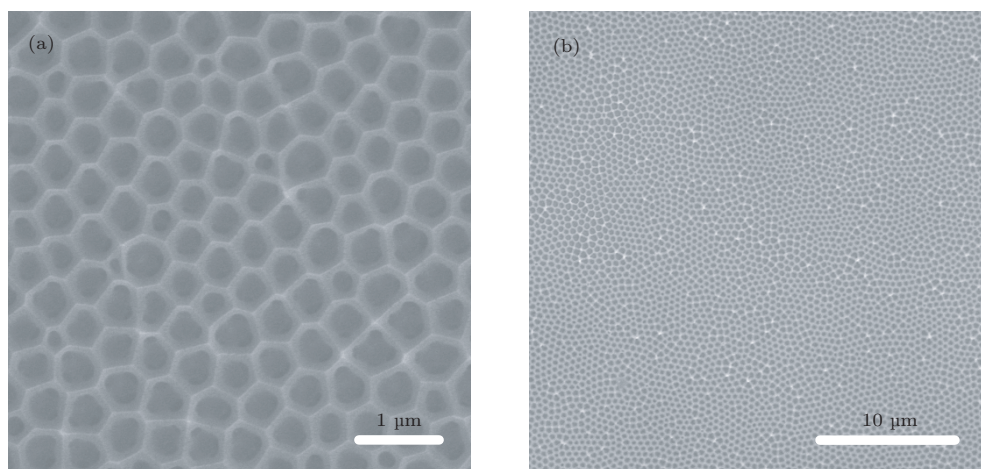


图4 IPS 软模板压印硅表面 STU-220 胶后的 SEM (a) 表面高倍 SEM 图; (b) 表面低倍 SEM 图

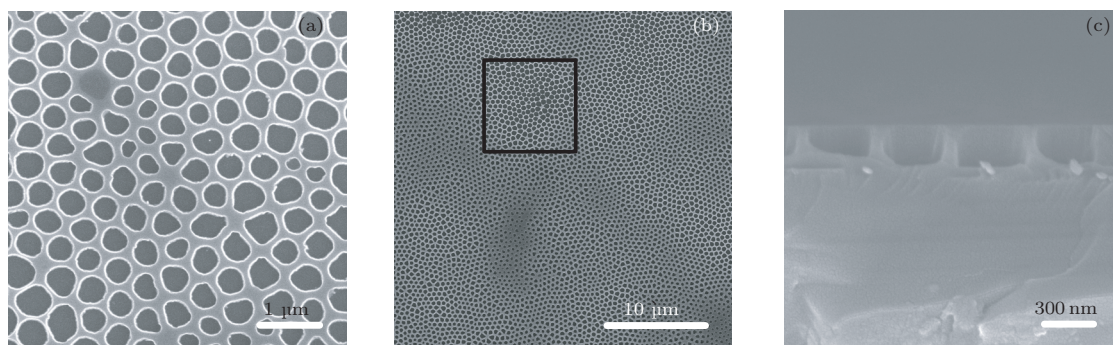


图5 多孔硅的SEM图 (a) 表面高倍SEM图; (b) 表面低倍SEM图; (c) 截面SEM图

图5为硅片刻蚀后表面SEM, 可以看到经过ICP刻蚀后, 在硅的表面成功制备出多孔纳米阵列结构, 其特征尺寸对应于初始AAO模板, 孔径在170 nm到480 nm间不等, 孔间距在350 nm到560 nm之间不等, 孔深度约200 nm, 这种孔间距、孔径的差别, 一方面是由于AAO模板本身孔间距的差别造成的; 另一方面, AAO模板表面起伏以及AAO模板本身类弧状的结构, 造成刻蚀残胶后表面占空比的差别, 导致了刻蚀得到多孔硅孔径的差别. 图5(b)可以看到刻蚀的多孔硅结构在黑色矩形框内, 其显色效果区别于其他区域, 这种现象主要是AAO表面不平坦造成的. AAO表面的起伏使得压印后残胶厚度不一致, 直接导致ICP刻蚀掩膜厚度的差异, 在刻蚀速率较快或长时间刻蚀下, 就会导致有些地方出现过刻蚀的现象. 对于这种情况, 可以通过合理的控制刻蚀时间以及进一步降低AAO表面起伏来减小其影响. 而目前, 要降低AAO起伏给纳米压印造成的影响, 可以按照两条思路: 一是对前期抛光工艺进行系统性的优化, 包括机械抛光和电化学抛光, 最大程度地降低铝片表面的起伏, 进而降低AAO表面的起伏^[18]; 二是改变压印工艺, AAO一步压印后, 可选择直接剥离掉铝基后对AAO的阻挡层进行刻蚀, 之后对压印胶进行刻蚀, 最后以AAO为掩膜刻蚀硅片, 这样可以避开AAO起伏对压印的影响, 而且只需一步压印即可实现孔到孔的转移^[19].

对于该多孔硅结构, 首先可作为纳米压印初始模板, 如用到LED表面光子晶体的制备来提升LED的发光效率^[20], 降低纳米压印初始模板对传统光刻技术的依赖; 其次, 对于这种多孔结构的硅, 基于量子限制模型在提升硅的发光方面也具有潜在的应用^[21].

图6示为室温条件下测试多孔硅和单片抛光

硅片的拉曼光谱, 其中激发光波长为514 nm, 功率为5 mW. 由图6可以看到, 多孔硅和单片抛光硅的拉曼峰完全重合, 且位于 520 cm^{-1} 处, 即单晶硅的一阶光学声子模式所引起的峰. 由此可知, 经ICP刻蚀后的硅并没有较为严重的损伤. 而多孔硅的拉曼增强主要有两个原因: 其一, 多孔结构的减反射效果^[22], 使得更多入射光进入到结构中进而被吸收, 产生更多的激发光; 另一方面, 拉曼背向散射光在出射中会遇到多孔结构, 由于这种结构等效折射率 N_{eff} 的效果, 使得更多的光被传播出去. 一方面增加入射光, 而另一方面增加出射光, 使得多孔硅的拉曼光强有了较大的提升^[23], 这种增强效果对提升硅基器件的应用具有重要的意义.

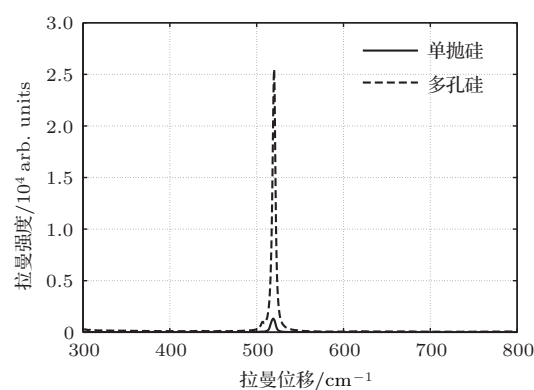


图6 多孔硅和单片抛光硅片拉曼光谱

图7为多孔硅模板经过一步热压印得到IPS软模板的SEM. 随着纳米压印技术的发展, 软模板的制备显得越来越重要, 与硬模板相比较, 软模板本身有一定的弹性, 更合适大面积以及表面有起伏的压印^[24], 而这种软模板的制备往往以硬模板为初始模板. 因此, 这也成为本研究中制备多孔硅模板的意义, 不仅为纳米压印提供模板, 也为软模板的

制备提供初始模板. 实验制备的多孔硅模板亦可用来制备其他如 PMMA, PDMS 软模板, 这种软模板可广泛应用于光电子器件、半导体器件、生物器件、

场发射显示和数据存储等^[25,26]. 图 7 所示的 IPS 柱状模板, 其中的柱子大小不一致, 主要是由于多孔硅模板本身孔径大小差别造成的.

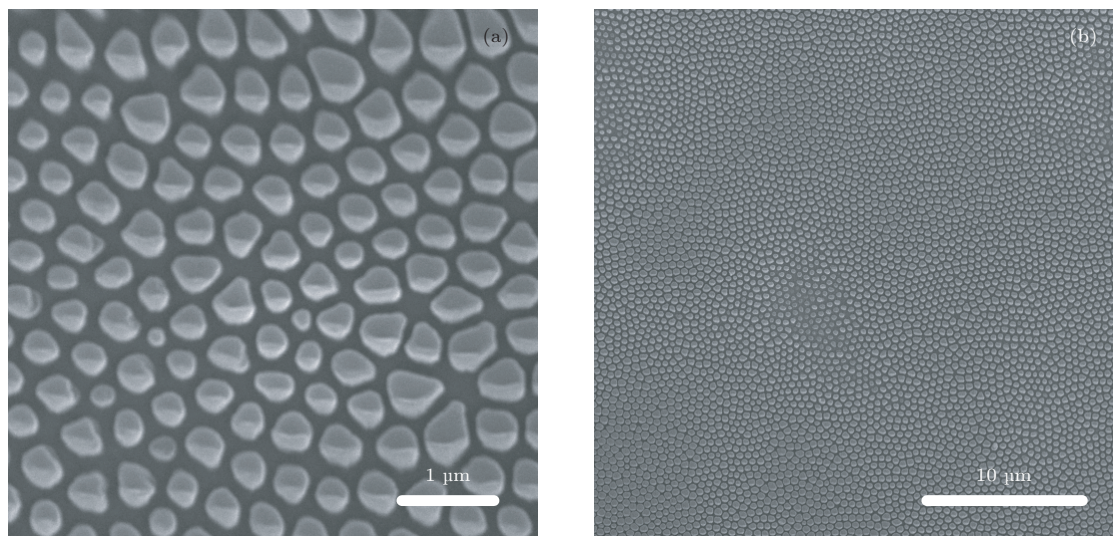


图 7 多孔硅压印 IPS 表面 SEM 图 (a) 表面高倍 SEM 图; (b) 表面低倍 SEM 图

4 结 论

利用传统二次氧化制备高度有序多孔氧化铝模板, 结合纳米压印和感应耦合等离子体刻蚀技术, 采用直接压印的方式, 成功的在硅的表面制备出多孔硅纳米阵列结构, 省去了传统去铝基和去阻挡层的步骤, 使得实验操作性更强. 多孔氧化铝模板尺寸可以很容易的通过改变实验条件进行调整, 使得制备出来的多孔硅模板尺寸简单可调, 一定程度上降低了纳米压印初始模板对传统光刻技术的依赖, 是一种简单、低成本制备模板的方法. 制备的多孔硅模板, 不仅作为纳米压印初始模板, 还可用来进行软模板的复制, 且与传统软模板的制备相比, 只需利用得到的多孔硅模板, 进行一步热压印便可得到软模板, 大大降低了工艺步骤. 同时, 基于量子限制模型的多孔硅结构在提高硅的发光中具有较高的应用价值, 与单面抛光的硅相比较, 具有多孔硅结构的硅片其拉曼峰强度有了很大程度的提升. 因此, 这种基于纳米压印光刻和阳极氧化铝进行转移得到的多孔硅对提升硅基半导体器件的发展也具有重要的现实意义.

感谢武汉光电国家实验室(筹)李晓平老师提供的 ICP 刻蚀服务.

参考文献

- [1] Torres S, Zankovych S, Seekamp J, Kam A P, Clavijo Cedeno C, Hoffmann T, Ahopelto J, Reuther F, Pfeiffer K, Bleidiesse G, Gruetzner G, Maximov M V, Heidari B 2003 *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.* **23** 23
- [2] Guo L J 2007 *Adv. Mater.* **19** 495
- [3] Zhou W M, Min G Q, Zhang J, Liu Y B, Wang J H, Zhang Y P, Sun F 2011 *Nano-Micro Lett.* **3** 135
- [4] Lee P S, Lee O J, Hwang S K, Jung S H, Jee S E, Lee K H 2005 *Chem. Mater.* **17** 6181
- [5] Masuda H, Fukuda K 1995 *Science* **268** 1446
- [6] Polyakov B, Prikulis J, Grigorjeva L, Millers D, Daly B, Holmes J D, Erts D 2007 *J. Phys. Conf. Ser.* **61** 283
- [7] Xu C L, Li H, Zhao G Y, Li H L 2006 *Mater. Lett.* **60** 2335
- [8] Banerjee P, Perez I, Henn-Lecordier L, Lee S B, Rubloff G W 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 292
- [9] Crouse D, Lo Y H, Miller A E, Crouse M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 49
- [10] Aryal M, Buyukserin F, Mielczarek K, Zhao X M, Gao J M, Zakhidov A, Hu W C 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 2562
- [11] Masuda H, Yada K, Osaka A 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1340
- [12] Sun C M, Luo J, Wu L M, Zhang J Y 2010 *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** 1299
- [13] Li Y B, Zheng M J, Ma L, Shen W Z 2006 *Nanotechnology* **17** 5101
- [14] Lee W, Ji R, Gosele U, Nielsch K 2006 *Nat. Mater.* **5** 741
- [15] Hong S H, Han K S, Lee H, Cho J U, Kim Y K 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 6375

- [16] Zhou W M, Zhang J, Li X L, Liu Y B, Min G Q, Song Z T, Zhang J P 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8019
- [17] Zhou W M, Min G Q, Song Z T, Zhang J, Liu Y B, Zhang J P 2010 *Nanotechnology* **21** 205304
- [18] Nasirpour F, Peighambari S M 2013 *Ionics* **19** 535
- [19] Dai T, Zhang B, Kang X N, Bao K, Zhao W Z, Xu D S, Zhang G Y, Gan Z Z 2008 *IEEE Photonic. Tech. L.* **20** 1974
- [20] Fu X X, Zhang B, Kang X N, Deng J J, Xiong C, Dai T, Jiang X Z, Yu T J, Chen Z Z, Zhang G Y 2011 *Opt. Express* **19** A1104
- [21] Bai A Q, Hu D, Ding W C, Su S J, Hu W X, Xue C L, Fan Z C, Cheng B W, Yu Y D, Wang Q M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4997 (in Chinese)[白安琪, 胡迪, 丁武昌, 苏少坚, 胡炜玄, 薛春来, 樊中朝, 成步文, 俞育德, 王启明 2009 物理学报 **58** 4997]
- [22] Kanamori Y, Hane K, Sai H, Yugami H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 142
- [23] Wang H P, Tsai K T, Lai K Y, Wei T C, Wang Y L, He J H 2012 *Opt. Express* **20** A94
- [24] Hamouda F, Sahaf H, Held S, Barbillon G, Gogol P, Moyon E, Aassime A, Moreau J, Canva M, Lourtioz J M, Hanbucken M, Bartenlian B 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 2444
- [25] Li Q, Wang K G, Dang W J, Hui D, Ren Z Y, Bai J T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5851 (in Chinese)[李强, 王凯歌, 党维军, 惠丹, 任兆玉, 白晋涛 2010 物理学报 **59** 5851]
- [26] Ting Y C, Shy S L 2012 *Proc. of Spie* **8323** 83232H

Study on porous silicon template for nanoimprint lithography*

Zhang Zheng¹⁾ Xu Zhi-Mou^{1)†} Sun Tang-You¹⁾ Xu Hai-Feng¹⁾
Chen Cun-Hua²⁾ Peng Jing³⁾

1) (School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

3) (College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(Received 27 June 2013; revised manuscript received 22 September 2013)

Abstract

The template for nanoimprint lithography having a nano-sized structure was usually fabricated by traditional lithography such as extreme ultraviolet (EUV) lithography, focused ion beam (FIB) lithography, electron beam (EB) lithography. However, these approaches are always time-consuming and inefficiency which limits the potential application in nanoimprint lithography. To find a simple and low-cost method to fabricate the mold for nanoimprint lithography, and to improve the application in nanoimprint lithography have become the research focus. Instead of being formed by traditional lithography, the anodic aluminum oxide (AAO), with highly regular structures and high pore density, is the mold to achieve periodic structures for nanoimprint lithography. In this work, we successfully transfer a 2D nanoporous array structure to the Si surface via the nanoimprint lithography and AAO. The pore diameter and the interpore distance of the porous silicon (PS) are well consistent with that of AAO template. The interval, the diameter, and the height of the hexagonal array structure are 350—560 nm, 170—480 nm, and 200 nm, respectively. We have tested the Raman spectrum under the excitation by lasers of wavelength 514 nm. According to the results, two samples each exhibits a peak at 520 cm^{-1} and no frequency shift is observed with the Si characteristic Raman peak, indicating that the PS was not extensively damaged by the ICP etching process. Raman intensity in the structured Si is almost enhanced by a factor of 12 as compared with the case on polished Si, which will greatly benefit the application of Si-based optical devices. Thus, we have realized the replica of the PS template and obtained a nanopillar soft template via the hot embossing lithography.

Keywords: nanoimprint lithography, anodic aluminum oxide, porous silicon, raman spectrum

PACS: 81.65.-b, 85.40.Hp, 78.67.-n, 78.67.Rb

DOI: 10.7498/aps.63.018102

* Project supported by in part by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61076042), the Special Project on Development of National Key Scientific Instruments and Equipment of China (Grant No. 2011YQ16000205), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A106).

† Corresponding author. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn