

纳米小球掩模技术*

邵建达^① B. L. Evans^② 范正修^①

(^① 中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜技术中心, 上海 201800; ^② J J Thomson Physical Laboratory, Reading University, RG6 2AF, Reading, England)

摘要 介绍一种纳米小球掩模技术. 给出了这种掩模技术的原理和实验方法, 分析了这种掩模中存在的各种缺陷及其原因和改进方法. 并纠正了早期工作中对一些现象的误解. 以这种掩模技术给出的各种金属小岛作为研究手段, 提出了薄膜岛状生长研究的一种新的思路.

关键词 掩模技术 薄膜岛状生长

利用溶胶微粒在基片表面上制造随机排列或规则的亚微米尺度上的各种改性表面, 是近年来出现的一种微制造技术. 而在大面积范围内实现规则表面的构筑, 是在纳米小球掩模技术(或称之为自然印刷术)的出现之后^[1]. 这些人工构筑的亚微米尺度上的规则表面, 有着许多实际应用, 如在 Raman 散射^[2, 3]、空间光栅^[4]、干涉仪^[5]及光致电压^[6]等的研究中. 本文详细地描述了这种纳米小球掩模技术的原理与方法, 并着重研究和讨论了在制备大面积密排单层小球掩模时存在的缺陷与其原因, 纠正了文献[1]中的一些不妥当的分析结论.

作为我们研究这种掩模方法的主要目的, 本文将介绍利用这种掩模方法来研究薄膜岛状生长的一种新的设想. 众所周知, 在一个基片上由物理气相沉积方法进行的非外延金属薄膜的生长是按下列过程进行的(一般地, 这些过程往往是交叉进行的): 1) 初始的成核阶段, 这时在裸露基片的表面上凝结的原子构成具有最小临界尺寸的核; 2) 聚合阶段, 分子团构成分离的金属小岛, 在这一阶段的薄膜呈现出热激发的电导特性; 3) 互结合阶段, 这时相邻的岛逐渐互相接触, 也许这时存在一个渗透阈值, 从而构成一个金属的网形结构; 4) 最后阶段, 网形结构中的孔隙被填补, 薄膜逐渐变成连续, 薄膜的临界连续膜厚发生在这一阶段, 但其结果是取决于前面的三个阶段. 这个生长过程是一个随机的过程, 对各个阶段的研究已获得了许多结果^[7~9]. 但这个生长过程的随机本质决定了研究往往是滞后和被动的, 本文将介绍利用纳米小球掩模方法来研究薄膜岛状生长的一个新的设想.

1 实验方法

1.1 聚苯乙烯溶胶的获得^[10]

在本文中, 所用的聚苯乙烯溶胶是由苯乙烯经聚合反应后获得的. 在这个过程中, 使用的

1995-10-23 收稿, 1996-03-12 收修稿稿

* 本文部分工作在英国 Reading 大学 J J Thomson 物理实验室完成

水是经过 2 次去离子处理,第 2 次处理是在全硼硅酸玻璃的装置中进行的,以尽量去除容器表面的活性杂质污染.过硫酸盐是使用了 BDH 公司的光谱纯材料,经 2 次再结晶处理,处理后的材料马上用于实验中,以减少空气中杂质的污染.苯乙烯原料是 BDH 的实验室分析纯材料.在 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 温度下,在大约 666.6 Pa 的纯氮气下蒸馏而得,然后尽量早地使用它.实验证明^[10] 苯乙烯的纯化对以后的反应是十分关键的步骤,它可以去除供应材料中可能包含的引发剂含量,高分子物质及各种氧化物杂质.

在本文实验中采用的聚合反应装置如图 1 所示,其过程如下:在一个容积为 1 L 的三颈烧

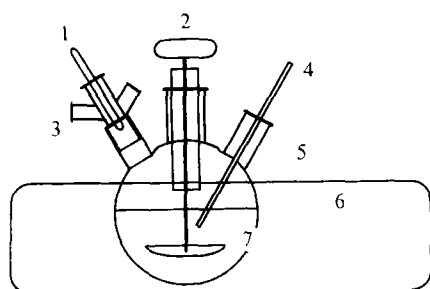


图 1 制备聚苯乙烯溶胶的装置示意图

1. 水冷凝器, 2. 搅拌器, 3. 接漏斗, 4. 进气用滴管,
5. 三颈烧瓶, 6. 恒温水床, 7. 聚苯乙烯溶液

瓶中首先加入 500 mL 去离子水,然后在中心颈口按装一个玻璃搅拌棒,配以 PTFE 材料的舟形搅拌片.搅拌片距瓶底约 1 cm,在第 2 个颈口按装上 1 个水冷凝器,以使反应过程中蒸发的苯乙烯回流.然后将烧瓶浸入 1 个恒温水槽中,其温度控制精度是 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,选定的反应温度是 75°C .水表面覆盖以聚丙烯小球,以减小水的蒸发,而且配置以 1 个微量进水装置以保证水槽的水位在整个反应过程中不会发生很大的变化.在整个反应过程中,高纯氮气通过装有去离子水的洗瓶后,在第 3 个颈口由一滴管进入烧瓶,使滴管出气

口是在反应的液面下,以去除系统中的氧气.在整个反应过程中氮气必须一直通着,但速率不能太高,以防止苯乙烯的大量蒸发.为避免氧气的渗透,冷凝器也通过一个装有去离子水的洗瓶后与大气相通.反应过程中的搅拌速度是由 1 个小电机控制的,速率选择在 300 r/min 左右,实验表明平稳的搅拌速率对溶胶中微粒的直径分布有十分重要的作用.当氮气通进系统,并使系统达到温度平衡后,经搅拌约 10 min, 60 g 苯乙烯原料通过 1 个与连接冷凝器的备用颈口加入烧瓶.让系统运行 15 min,以便使系统恢复到温度平衡状态并使苯乙烯充分地进入水相态.然后将 5 mg 过硫酸钾引发剂溶于 30 mL 去离子水后加入烧瓶,另用 20 mL 去离子水冲洗残液倒入烧瓶,实验表明这时使用温度在 75°C (即与系统温度一致)的去离子水较为合适.然后让其进行较长时间的反应,一般的反应时间是 24 h.反应结束后将烧瓶移出水槽,静置几分钟后未反应的苯乙烯从溶胶中分离出来.然后用去铅玻璃棉过滤,这一步能去除未反应的苯乙烯原料及大部分的聚苯乙烯凝结物.由此获得的溶胶由于其中还存在引发剂,虽然其在常温下作用较小,但仍能导致十分缓慢的聚合反应,从而使颗粒的直径发生变化,故通常应进行渗析处理.但在本研究中,考虑到渗析将导致浓度下降,我们未对溶胶进行这一步处理.

获得溶胶后,测得的质量分数比浓度是 8% 左右.多次的实验说明,要获得高浓度的溶胶非常困难,在反应过程中的 pH 值必须有十分严格的控制^[10],本文未能进行这方面的进一步研究.利用扫描电子显微镜,可以测得小球的直径是 500 nm 左右,而且分布范围很小.

1.2 密排单球层的获得

本实验使用的基片是玻璃,基片的清洗使用超声波清洗方法.使用的清洗材料依次是去阴离子洗洁液、去离子水、甲醇、丙酮.在超声器中的每步清洗时间一般在 $15 \sim 20\text{ min}$.基

片的最后处理用去氧高纯氮气高速吹干后立即使用。

利用上述给出的聚苯乙烯溶胶,由甩涂法即可在大面积上制作紧密排列的单球层掩模。小球的有序排列是在甩涂过程中发生,小球在高速旋转的基片上往外流动、挤压而成密排结构,多余的小球则被抛离基片。采用这种方法时溶胶溶液必须淹没基片,而其甩涂的旋转速度必须经过优化。速度太高,在排列过程中较易出现孔隙,而较低的速度,则极易出现多层情况。实验表明对不同尺寸直径小球的溶胶、不同溶胶的化学特性、粒子浓度、基片表面化学特性及可能的基片电荷特性都必须进行较细致的甩涂速度优化。在本实验中,我们使用了 2 200 r/min 的甩涂速度。

1.3 纳米规则小岛的获得

上述给出的紧密排列的小球结构表面,就直接可以用来研究许多现象。但利用小球的单层紧密排列作为一个掩模,经蚀刻后,则可以获得具有规则表面构造的基片,或是淀积上各种材料的薄膜,经去除小球层,同时也可以进行加热等后处理过程,而较为方便地产生一系列不同的表面图样。在本文的研究中,当获得上述结果后,在基片上热蒸发镀上了一层大约 200 nm 厚的铝膜。然后将基片浸入二氯甲烷,在超声波清洗器中溶去小球,再用甲醇清洗后,那么淀积在小球间隙中的铝膜将以仅在 100 nm 左右的小岛形式裸露出来。

2 结果

图 2 是大面积小球密排层的扫描电子显微镜照片。从大量的观测可认识到要在很大面积内获得均匀的密排结构是十分困难的。大面积的密排结构是各小区域的密排层的集合的结果,而各个小区域之间具有明显的界线。文献[1]中指出这些界线是由于其所用的单晶硅基片表面上的晶界而来的,但从本文的结果来看,这个结论是不正确的。本文所用的是经良好抛光的玻璃基片,但同样有文献[1]所显示的界线。本文研究的结论是:这些界线是由溶胶中微粒直径的不一致所引起的。图 3 给出了几种常见的密排结构中的缺陷,一是大直径小球所引起的界线对密排结构的破坏,图中明显大球使整块密排层平移,出现了显著的界线。如图中左上角所示。而某些直径与其他球相去不远的大球,也使密排层出现平移,如图中左下角所

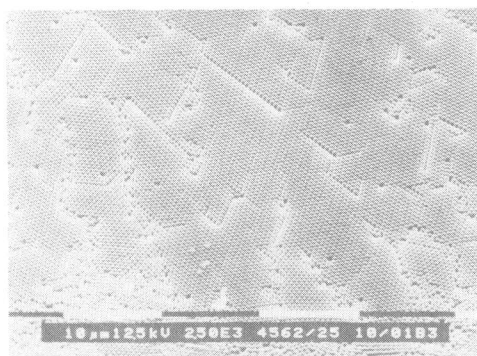


图2 利用甩涂法获得的大面积密排聚苯乙烯小球扫描电子显微镜照片
从图上可以清晰看到大面积区域是小区域组成的,小区域之间有明显的分界线

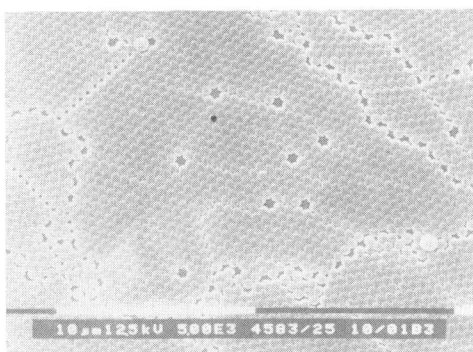


图3 密排结构中存在的缺陷,包括大球对规则排列图样的破坏而引起的分界线、个别球逸出后留下的孔隙缺陷

示. 相比较而言, 左上角的大球的破坏性反而小一些, 而左下角的大球的作用结果则导致了大区域的非密排结构. 而当球的直径较规则球为小时, 所导致的破坏与大球的原理是一样的, 同样使密排块出现大幅度的平移. 除此之外, 直径偏离较小的粒子在累积的情况下, 也将导致界线的出现. 图中还显示了在密排层中间逸出个别粒子后留下的孔隙情况, 它的出现并不仅仅是由于甩涂速度太快之故, 可能与基片表面的特性或缺陷有关. 图 4 则显示了多层叠加的情况, 这样的多层叠加往往在观测中难以察觉. 除了这些大面积的多层叠加, 很多细小的小球或杂质也有可能堵塞小球之间的孔隙. 比较大的缺陷则是如图 5 所示的聚苯乙烯的凝结物, 它的出现完全取决于溶胶的质量, 往往是难以避免的. 而图中还存在明显的无球区.

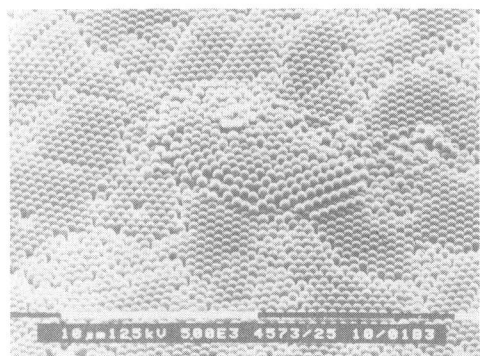


图 4 多层排列缺陷

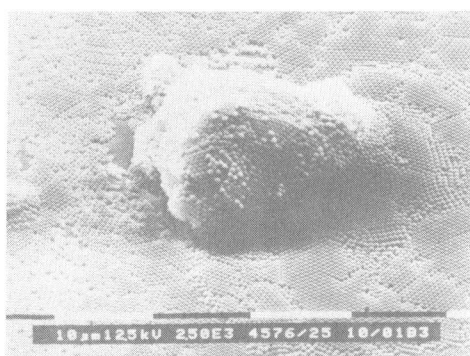


图 5 聚苯乙烯凝聚物往往引起大范围的缺陷

图 6 是溶去小球后留下的铝小岛的图形. 它清晰地复制了上述的缺陷, 连续的密排层的界线给出了规则的小岛的连线, 而单个小球的孔隙则反映成为六角星形的小岛, 多粒的空隙和大面积的空区则给出图中的大岛与成片的薄膜(如图中右下角部分). 而两层或多层小球的构造所导致的则是空白的点或片.

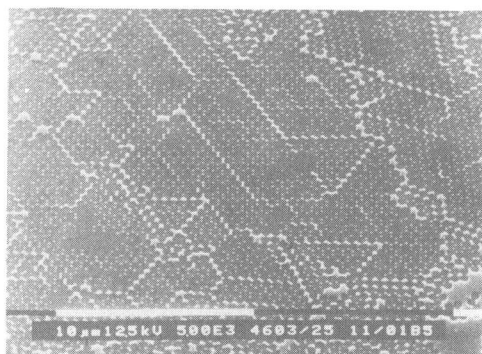


图 6 利用自然印刷术获得的亚微米铝小岛图形, 它是小球层缺陷的严格反映

这些结果均在 Philips 的 SEM515 型的扫描电子显微镜上获得. 在观测过程中使用了 12.5 kV 的电压, 20 nm 的光斑尺寸. 上述图中图 3 的观测角度均为零度, 而其他照片采用了 45° 观测角. 所用的放大倍数和标尺在图上均有显示.

以上结果表明, 利用纳米小球的掩模技术是可以在大面积范围内获得规则结构表面的, 而造成小块密排结构之间界线的出现除了与基片表面的特性有关外, 最主要的原因是溶胶中小球直径不一致. 从这些照片上明显可以看出, 即使是少量的(仅几粒)严重偏离标准直径的颗粒也能在密排结构中导致十分严重的破坏. 故要获得十分均匀, 不存在小块密排层间界线的大面积密排层, 去除这些直径不一致的颗粒

是关键的因素。但要获得这样的溶胶是十分困难的。一般商品化的溶胶也不能排除这样的粒子,其直径的偏差也在3%左右。进一步的研究将对溶胶的制备过程进行更严格的控制,以尽量减少反应过程中的杂质的存在、反应温度及搅拌速度的变化。我们的前期研究已表明其中任何一个环节的问题都能导致小球的直径分布范围的变宽。

研究也表明,溶胶的粒子含量是制备大面积密排结构的十分关键的因素,最理想的浓度应在12%以上^[1],本文获得的8%浓度已大大偏低,故在基片的中心区域往往有大面积的无球区存在。同时光洁的基片也是获得良好结果的必要条件。

3 讨论

现在本文再在图6的基础上,来讨论这些规则排列和大部分大小一致的金属小岛在薄膜岛状生长研究中的可能应用。金属薄膜的岛状生长研究,就本文的最终目的而言是希望获得尽量薄的,连续的非外延生长的金属膜。这样的薄膜无论是在光学薄膜的研究中还是在各种功能薄膜研究或是在各种超晶格量子阱的研究中有着十分重要的物理和应用意义。

对薄膜生长的这个随机系统而言,存在着一个特征标量 l ,它出现在薄膜岛状生长的很早阶段,而且强烈的影响着随后的生长过程。典型地, $l=(D/R)^{1/6}$,这里 D 是基片表面的扩散系数, R 是薄膜的沉积速率^[11]。大量的实验研究表明,这里存在着一个 l 的临界值。低于它时,新的生长过程只能以原子添加到已存在的小岛(或称之为核)上的方式进行。这些原子或来自蒸汽,或来自在基片表面上不断扩散的原子。而高于该值时,新的生长过程是以发展新的原子岛方式进行的,这些岛将在已存在的小岛中间的空隙处发展自己的成长地盘。这里就出现了薄膜生长的二种不同形态,前者可称之为三维生长,后者则是二维生长。就本文而言,二维生长是能给出尽量薄的连续膜的必要条件。而本文讨论的由纳米小球掩模技术给出的规则金属小岛则有可能提供一个十分方便的研究手段。因为我们将可以利用这些规则小岛来拟合实际的随机的生长过程,而对这些规则小岛的的分析过程将大大地得到简化。

就本阶段而言,本文给出的小岛在尺度上还不能与实际生长过程的小岛相比较,而要达到这一点正是本文研究的努力方向。

4 结论

本文介绍了纳米小球掩模技术,实验给出了利用自制的聚苯乙烯溶胶来获得大面积纳米小球掩模。本文的分析结果证明小球的直径的一致性获得完善的纳米小球掩模的条件。本文提出了利用这种技术来获得规则纳米小岛进行薄膜岛状生长研究的新设想。

参 考 文 献

- 1 Deckman H W, Dunsmuir J H. Natural lithography. *Appl Phys Lett*, 1982, 41(4): 377~379
- 2 Weitz D, Gramila T, Genack A *et al.* Anomalous low-frequency Raman scattering from rough metal surfaces and the origin of surface-enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 355~358
- 3 Russell R K, Mantovani J G, Anderson V E *et al.* Experimental test of the Mie theory for microlithographically produced silver spheres. *Phys Rev*, 1987, B35(5): 2 151~2 154
- 4 Burch J M. Scatter fringes of equal thickness. *Nature*, 1953, 171: 889~890

- 5 Hahn R E, Seraphin B O. In: Hass G, Francombe M eds. *Physics of Thin Films*, Vol 10. New York: Academic, 1987
- 6 Yablonovitch E, Cody G. Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. *IEEE tran, Electron Devices*, 1982, ED-29: 300 ~ 305
- 7 van de Waal B W, Pimpinelli A, Wolf D. An atomic-scale model of FCC crystal-growth. *Z Phys*, 1991, D20: 349 ~ 352
- 8 Shi X, Evans B L. Nucleation and growth of ion beamsputtered metal films. *J Matter Sci*, 1992, 27: 3 108 ~ 3 117
- 9 Shi X, Evans B L, Flynn D I *et al.* The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing. *Thin Solid Films*, 1994, 238: 54 ~ 61
- 10 Goodwin J W, Hearn J, Ho C C *et al.* Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene lattices. *Colloid & Polymer Sci*, 1974, 252: 464 ~ 471
- 11 Villain J. Layer by layer growth in molecular beam epitaxy. *Comments Cond Mat Phys*, 1992, 16: 1 ~ 18