



纳米科学与技术

微纳加工及在纳米材料与 器件研究中的应用

顾长志 等 编著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

微纳加工及在纳米材料 与器件研究中的应用

顾长志 等



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书简述微纳加工的主要方法及在纳米材料与纳米器件研究中的应用,注重理论与实践的结合,包括光学曝光、电子束曝光、聚焦离子束加工、激光加工、纳米压印、刻蚀技术、薄膜技术、自组装加工,以及微纳加工在纳米材料与器件的电学、光学、磁学等研究领域的应用,重点介绍各种微纳加工方法的产生根源与最新发展的趋势,在科学研究中的创新性应用与要注意的问题,以及在多学科领域中对探索科学发现的重要作用。

本书可作为高等学校物理、化学、电子、材料、生物等专业研究生和高年级本科生的参考教材,也可供从事纳米科学与技术等相关领域研究的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与技术 / 白春礼总主编. —北京: 科学出版社, 2014

国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-042826-4

I. ①纳… II. ①白… III. ①纳米技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 299072 号

责任编辑: 钱 俊 周 涵 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2015 年 1 月第一次印刷 印张: 23 1/4

字数: 445 000

定价: 12 000.00 元 (全 80 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

人们从理论和实验研究中发现,随着材料尺度的减小,由于表面效应、体积效应和量子尺寸效应的影响,材料的物理性能和采用该材料制作的器件特性等都可能表现出与宏观体相材料和相关器件特性显著不同的特点。这些特异的性质具有广阔的实际应用和理论研究前景。材料和器件在纳米尺度的特殊性质主要由几个与量子效应、尺寸效应、激子效应、表面和界面效应等直接相关的特征物理尺度决定,如简并电子系统的费米波长(金属约在 1 nm 以下、半导体在几十纳米左右)、高温超导体的相干尺度(1 nm 或更小)、磁交换作用耦合长度、电子的平均自由程、电子自旋退相干长度、激子扩散长度(100 nm)等。只要结构尺寸接近这些物理量的特征长度,材料的电子结构、输运、磁学、光学和热力学性质均会发生明显的变化。这些行为是纳米材料与器件研究中科学发现的基础。但这些性能对微观结构的敏感性,使得无论在纳米材料科学问题研究还是在纳米器件发展应用中,对材料生长控制和微加工的精确程度都提出了极为苛刻的要求。所以,需要纳米,甚至原子、分子层次的微纳加工技术,以探索材料与器件的新特性。可见,基础科学的研究发展往往需要技术科学提供强有力的支持,要想探索在纳米尺度下物质的变化规律、新的性质和器件功能及可能的应用领域,同样离不开相应的技术手段。微纳加工技术作为当今高技术发展的重要领域之一,是实现功能结构与器件微纳米化的基础。借助微纳加工,人们可以按照需求来设计、制备具有优异性能的纳米材料或纳米结构及器件与装置,发展探测和分析纳米尺度下的物理、化学和生物等现象的方法和仪器,准确地表征纳米材料或纳米结构的物性,探索纳米尺度下物质运动的新规律和新现象,去发现现有知识水平未能理解和预测的现象和过程,发展新的纳米材料、功能器件直至技术。

本书是根据编著者在多年从事微纳加工研究工作经验积累以及人才培养和多次举办“微纳米加工技术讲习班”的基础上,结合国内外微纳加工及其应用的最新进展,撰写而成的。本书着重实用性和对基本概念的介绍,力图做到理论联系实际,突出微纳加工在科学研究中的创造性应用。全书共分 12 章,第 1~8 章分类介绍了几种主要的微纳加工技术,包括光学曝光、电子束曝光技术、聚焦离子束加工技术、激光加工技术、纳米压印技术、离子束技术、薄膜技术和自组装加工,既简要概述了各种加工方法的科学基础,又从实用出发,介绍了各种技术的主要工艺过程,特别涉及各种技术根据需要最新发展的一些创新方法;第 9~12 章按几个不同的领域,介绍了微纳加工技术在纳米材料与器件研究中的一些应用实例,包括电

学、光学、磁学、生物等领域。这些成果深刻影响了当前纳米科学与技术的发展,希望能对从事相关领域研究的读者有所启发和借鉴。

本书第1章由李无瑕编写;第2章由杨海方编写;第3章由罗强、李无瑕编写;第4章由李无瑕编写;第5章由金爱子编写;第6章由夏晓翔编写;第7章由李俊杰编写;第8章由全保刚编写;第9章由顾长志编写;第10章由顾长志、夏晓翔编写;第11章由顾长志、杨海方编写;第12章由顾长志编写。最后由顾长志对全书进行了统稿。刘哲为本书的相关部分进行了配图和文献整理。在本书即将出版之际,对参加本书编写和编辑的所有人员表示由衷的感谢!

当前,微纳加工技术正在快速发展,应用领域不断深化和拓展,受作者水平所限,书中难免存在错误和遗憾之处,恳请广大读者批评指正。

顾长志

2013年3月5日于中国科学院物理研究所

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 光学曝光	1
1.1 光学曝光系统的基本组成	1
1.2 光学曝光的基本原理与特征	3
1.2.1 光学曝光的基本模式与原理	3
1.2.2 光学曝光的过程	6
1.2.3 分辨率增强技术	17
1.3 短波长光学曝光技术	20
1.3.1 深紫外与真空紫外曝光技术	21
1.3.2 极紫外曝光技术	21
1.3.3 X 射线曝光技术	22
1.3.4 LIGA 加工技术	22
1.4 光学曝光加工纳米结构	23
1.4.1 泊松亮斑纳米曝光技术	23
1.4.2 表面等离激元纳米曝光技术	27
1.4.3 基于双层图形技术的纳米加工	29
1.5 光学曝光加工三维微纳结构	30
1.5.1 灰度曝光技术	31
1.5.2 基于欠曝光的三维曝光技术	33
1.5.3 基于菲涅耳衍射与邻近效应的三维曝光技术	34
参考文献	35
第 2 章 电子束曝光技术	38
2.1 电子束曝光系统组成	39
2.1.1 电子枪	40
2.1.2 透镜系统	41
2.1.3 电子束偏转系统	42
2.2 电子束曝光系统的分类	43
2.2.1 扫描模式	43
2.2.2 束形成	44

2.3 电子束抗蚀剂	46
2.3.1 电子束抗蚀剂的性能指标	46
2.3.2 电子束抗蚀剂制作图形工艺	47
2.3.3 常用电子束抗蚀剂及其工艺过程	49
2.3.4 特殊的显影工艺	51
2.3.5 多层抗蚀剂工艺	54
2.3.6 理想抗蚀剂剖面的加工	56
2.4 电子束与固体的相互作用及邻近效应	57
2.4.1 电子束与固体的相互作用	57
2.4.2 邻近效应及校正	59
2.5 充电效应及解决方法	62
2.5.1 引入导电膜	63
2.5.2 变压电子束曝光系统	65
2.5.3 临界能量电子束曝光	65
2.6 三维结构的制备	66
2.6.1 平整衬底上三维结构的加工	66
2.6.2 三维衬底上图形的制备	69
2.7 电子束曝光分辨率	70
2.8 新型的电子束曝光技术	71
2.8.1 投影电子束曝光	72
2.8.2 微光柱阵列电子束曝光	73
2.8.3 反射电子束曝光	73
参考文献	73
第3章 聚焦离子束加工技术	76
3.1 聚焦离子束系统的基本组成	76
3.2 聚焦离子束的基本功能与原理	79
3.2.1 离子束成像	79
3.2.2 离子束刻蚀	80
3.2.3 离子束辅助沉积	84
3.2.4 FIB的传统应用	86
3.3 聚焦离子束的三维纳米加工	88
3.3.1 FIB刻蚀加工三维结构	88
3.3.2 FIB沉积加工三维结构	90
3.3.3 FIB辐照加工三维结构	91
3.4 聚焦离子束技术的发展	92

参考文献	95
第4章 激光加工技术	97
4.1 飞秒激光三维加工的基本原理	98
4.2 飞秒激光三维加工系统的组成与工艺	100
4.2.1 系统的组成	100
4.2.2 工艺过程	101
4.3 三维微纳米结构的制备	103
4.3.1 镂空衬底上三维微纳米结构的加工	103
4.3.2 光子晶体及纳米复合结构的加工	106
4.3.3 新型光学微纳结构的加工	107
4.3.4 生物结构的加工	108
参考文献	109
第5章 纳米压印技术	111
5.1 纳米压印的基本原理	111
5.2 纳米压印的基本工艺过程	113
5.2.1 模板的制备和表面处理	113
5.2.2 压印胶的种类和涂胶方式	115
5.2.3 压印及脱模	116
5.2.4 图形转移	117
5.3 纳米压印的分类	117
5.3.1 热压印	117
5.3.2 紫外固化压印	119
5.3.3 步进-闪光压印	119
5.3.4 基于模板保护的纳米压印	120
5.3.5 激光辅助直接压印	123
5.3.6 紫外压印和光刻联合技术	124
5.3.7 其他压印技术	125
5.4 金属纳米锥的压印加工	127
5.4.1 模板制备	127
5.4.2 压印	128
5.4.3 脱模	128
5.4.4 金属蒸镀	128
5.4.5 金属纳米锥的剥离翻转	128
参考文献	130

第 6 章 刻蚀技术	131
6.1 刻蚀的基本概念	132
6.2 湿法腐蚀技术	133
6.3 干法刻蚀技术	136
6.3.1 离子束刻蚀	136
6.3.2 反应离子刻蚀	139
6.3.3 电感耦合等离子体反应离子刻蚀	143
6.3.4 其他干法刻蚀	155
6.4 无掩模刻蚀技术	158
6.4.1 硅锥结构的无掩模刻蚀	158
6.4.2 金刚石锥的无掩模刻蚀	161
参考文献	165
第 7 章 薄膜技术	167
7.1 薄膜沉积方法	168
7.1.1 薄膜生长的基本原理	168
7.1.2 影响薄膜生长的主要因素	173
7.1.3 薄膜的表征方法	175
7.1.4 物理气相沉积方法	176
7.1.5 化学气相沉积方法	186
7.1.6 原子层沉积方法	188
7.2 纳米薄膜的表面剥离制备方法	192
7.2.1 化学或机械剥离方法	193
7.2.2 各向异性刻蚀剥离法	194
7.2.3 外延剥离法	195
7.2.4 SOI 释放法	195
7.3 超光滑金属薄膜的制备	197
7.3.1 化学修饰法	198
7.3.2 过渡层诱导法	198
7.3.3 模板剥离翻转法	200
7.3.4 模板压致形变法	201
7.4 薄膜沉积技术制备微纳结构的方法	202
7.4.1 常规加工法	203
7.4.2 辅助加工法	205
7.4.3 特殊加工法	210
参考文献	215

第 8 章 自组装加工	217
8.1 自组装的分类与特点	218
8.1.1 自组装的分类	218
8.1.2 自组装的特点	219
8.2 自组装的驱动力	219
8.2.1 范德瓦耳斯力	220
8.2.2 静电相互作用	221
8.2.3 疏水作用力	221
8.2.4 溶剂化作用力	222
8.2.5 氢键	224
8.2.6 π - π 堆积作用	224
8.3 分子自组装单层膜	226
8.3.1 硫醇自组装单层膜	227
8.3.2 有机硅烷自组装单层膜	229
8.3.3 自组装单层膜的图案化	231
8.3.4 自组装单层膜在微纳加工中的应用	233
8.4 嵌段共聚物自组装	234
8.4.1 嵌段共聚物	235
8.4.2 基于嵌段共聚物的纳米结构加工	237
8.5 有机半导体纳米材料的自组装	242
8.5.1 导电聚合物自组装	243
8.5.2 小分子有机半导体自组装	245
8.6 纳米颗粒自组装	248
参考文献	252
第 9 章 微纳加工在电学领域的应用	254
9.1 测量电极	255
9.1.1 电极的设计	256
9.1.2 电极材料的选取	256
9.1.3 电极的加工	258
9.2 量子特性与器件	263
9.3 电导特性与器件	265
9.3.1 碳基纳米材料与器件	265
9.3.2 无机半导体纳米材料与器件	266
9.3.3 有机纳米材料与器件	267
9.4 场发射特性与器件	268

9.4.1 场致电子发射基础	268
9.4.2 宽带隙纳米材料的场发射	271
9.5 超导电性与器件	273
9.5.1 约瑟夫森结	273
9.5.2 一维超导结构	274
9.6 传感器与能源器件	274
9.7 纳米电路	276
参考文献	279
第 10 章 微纳加工在光学领域的应用	282
10.1 表面等离子激元	282
10.1.1 表面等离子激元的激发与传播	282
10.1.2 表面增强拉曼散射	284
10.1.3 表面等离子激元波导	285
10.1.4 表面等离子激元光路元件	287
10.1.5 表面等离子激元增透	289
10.1.6 表面等离子激元的调控	290
10.2 超材料	291
10.2.1 超材料及其原理	291
10.2.2 微波波段超材料	294
10.2.3 太拉赫兹与红外波段超材料	294
10.2.4 近红外与可见光波段超材料	296
10.2.5 组合结构及三维立体超材料	300
10.2.6 主动、手性等特殊超材料	304
10.3 光子晶体	306
10.4 发光器件及其他	308
10.4.1 荧光特性	308
10.4.2 激光器及微纳谐振腔	309
10.4.3 其他光学应用	311
参考文献	313
第 11 章 微纳加工在磁学领域的应用	317
11.1 磁畴与畴壁	317
11.1.1 单畴特性	317
11.1.2 畴壁动力学	321
11.2 磁存储与磁逻辑电路	327
11.3 其他磁性纳米结构和器件	331

参考文献.....	334
第 12 章 微纳加工在其他领域的应用	336
12.1 纳机电系统中的应用.....	336
12.1.1 碳基纳机电系统	336
12.1.2 半导体基纳机电系统	337
12.2 纳米生物中的应用.....	339
12.3 热学中的应用.....	342
12.4 纳米仿生中的应用.....	344
12.5 扫描探针技术中的应用.....	346
参考文献.....	348
索引	350

第1章 光学曝光

光学曝光也称为光刻,是指利用特定波长的光进行辐照,将掩模板上的图形转移到光刻胶上的过程。光学曝光是一个复杂的物理化学过程,具有大面积、重复性好、易操作以及低成本的特点,是半导体器件与大规模集成电路制造的核心步骤^[1,2]。

在纳米科学研究中,光学曝光技术一直发挥着极为重要的作用,是纳米材料、器件和电路实验研究过程中的关键技术。光学曝光可用于制备测量电极,研究材料的特性;也可用于加工自然界并不存在的特异结构,如左手材料等;还可用于新型纳米器件与电路的加工^[3-13]。

受光衍射极限的限制,采用常规的光学曝光工艺无法直接实现纳米尺度图形的加工。为适应器件尺寸由微米级逐渐向纳米级的发展,光学曝光所采用的光波波长也从近紫外(NUV)区间的 436 nm、365 nm 进入到深紫外(DUV)区间的 248 nm、193 nm。光学曝光的最小图形分辨率已从 20 世纪 70 年代的 4~6 μm 提高到了现在的几十纳米。相继发展了 248 nm 深紫外 KrF 准分子激光与 193 nm ArF 准分子激光技术、193 nm 浸没式曝光技术、157 nm 的 F_2 光源以及 13.5 nm 波长的极紫外曝光技术(EUV)。目前,先进的光学曝光设备使用非常复杂的技术去提高分辨率,包括曝光波长向短波方向发展,采用大数值孔径以及浸没式曝光,进行光学邻近效应校正,以及采用移相掩模等,然而这些都需要非常昂贵的代价。因此,为满足纳米科技的发展,怎样通过工艺与技术手段,充分利用光的波动性特点,如光学曝光中存在的衍射与驻波效应等,提高光学曝光的加工精度,用于微纳米结构与器件的制备,已成为科研与产业界共同关注的问题,并取得了长足进步。

1.1 光学曝光系统的基本组成

光学曝光设备的基本组成包括光源系统、掩模板固定系统、样品台和控制系统。光源是曝光设备的最重要组成部分,通常采用不同波长的单色光,主要有高压汞灯与准分子激光两种。高压汞灯是目前实验室最常用的曝光光源,包含有三条特征谱线,分别为 G 线(436 nm)、H 线(405 nm)、I 线(365 nm),能达到的分辨率为 400 nm 左右。目前先进的光学曝光系统中,一般采用激光器来获得不同波长的光源。高性能激光器具有输出光波波长短、强度高、曝光时间短(几个脉冲就可完成曝光)、谱线宽度窄、色差小、输出模式多、光路设计简单等特征。通常采用

波长为 248 nm、193 nm 和 157 nm 的准分子激光器作为光源,曝光精度可达 100 nm 以下。表 1.1 给出了各种光源的特征参数。光学曝光对光源的要求非常高,其中最为关键的问题是如何在高重复频率下保持窄带宽和稳定性,并尽可能地压缩带宽。此外,曝光光源需具有很好的光束均匀性。

表 1.1 光学曝光光源种类与特征参数

种类	波长/nm		应用特征尺寸/ μm
高压汞灯	G 线	436	0.50
	H 线	405	
	I 线	365	0.35~0.25
准分子激光	XeF	351	
	XeCl	308	
	KrF(DUV)	248	0.25~0.18
	ArF	193	0.18~0.13
F ₂ 激光	F ₂	157	0.13~0.1
X 射线	传统靶极 X 射线(碰撞电子)		<0.1
	光诱发等离子(X 射线)		
	同步辐(X 射线)		
EUV	13		<0.022

对于实验室常用的结构较为简单的掩模对准式曝光系统,其光源系统结构如图 1.1 所示,包括:①汞灯;②椭球镜;③冷光镜;④娥眼目镜;⑤会聚透镜;⑥滤波器;⑦消衍射镜片;⑧表面镜;⑨前镜。

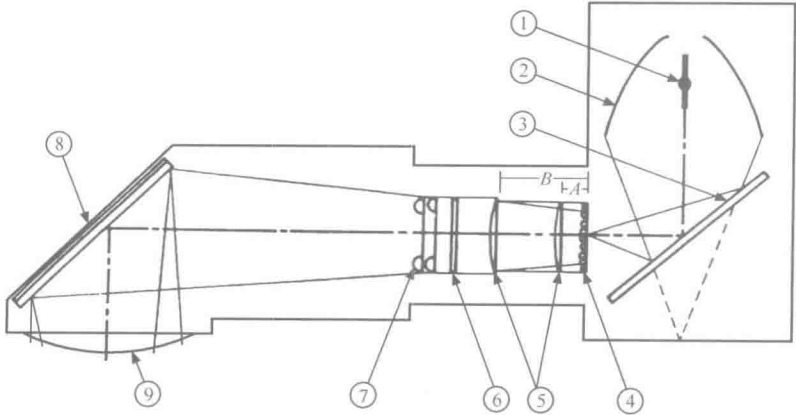


图 1.1 掩模对准式曝光机的光源结构示意图