

原子光刻

巨新^{1,†} WANG Zhong-Ping²

(1 南京大学物理系 南京 210093)

(2 National Institute for Materials Science 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan)

摘要 与光子和电子不同,原子的激发亚稳态具有方便操作的内能态结构,这使利用内能态的光学淬灭原理实现光刻技术成为现实.基于原子光学的中性原子束光刻技术是下一代光刻技术(the next generation lithography, NGL)的一种,它可分两种途径实现:激光驻波原子直沉积技术和亚稳态中性原子光刻技术.前者可以实现图案的纳米尺度特征、大面积平行沉积和高分辨率;后者结合有效的抗蚀剂,同样可以实现纳米图形制造,在基板上获得的尖锐边缘分辨率目前可达40 nm.两种途径的原理相差甚远,但最终获得的结果相似.

关键词 原子光刻,原子光学,微纳米制造

Atom lithography

JU Xin^{1,†} WANG Zhong-Ping²

(1 Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 National Institute for Materials Science 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan)

Abstract Unlike photons and electrons, atoms in energetic metastable states have an internal state that is easily manipulated. This introduces the possibility of novel lithographic schemes based on optical quenching of the internal energy. As one of the next generation lithography schemes, neutral atom beam lithography based on atom optics may be realized through two approaches: (1) Direct atom deposition techniques by focusing laser standing waves, which can produce nanoscale features, large area parallel deposition and high resolution; (2) Metastable atom beam lithography combined with effective resists, which can also achieve minimum size features with a sharp edge resolution of 40 nm. It should be pointed out that the two methods are completely different in nature but produce very similar results.

Keywords atom lithography, atom optics, micro-and nanofabrication

1 引言

1905年,爱因斯坦首先提出用量子化解释光电效应,光既可作为一种粒子,也可认为是一种波,开创了量子力学的新纪元.1925年,德布罗意提出了著名的波粒二象性理论,随后的大量实验验证了该理论的正确性.也使科学家越来越重视对原子性质的研究.在上个世纪60年代,伴随着激光器的发明和微电子工业的出现,使得微纳米结构的透射衍射光栅的制造成为可能,原子操控的工具也伴随着科学技术的发展逐步变成现实,原子操控也不再是科学家的梦想,而是逐步变成现实.20世纪80年

代中期出现的高分辨激光器,可以用于调谐原子共振的自然线宽,从此,一个崭新的科学领域——原子光学诞生了,使人类探索物质波粒二象性的手段更加强大和丰富.

现在,物理学家利用原子光学来探索自然界并且制造有用的器件.与光学现象类似的衍射、束分裂和反射同样适用于原子,使与光干涉仪类似的原子干涉仪这类工具得以制造和发展.近年来,基于基础原子光学取得的成果,人们开始用原子光学方法在微纳米制造领域内进行思考和探索.我们知道,在理

2008-04-14 收到

† 通讯联系人, Email: jux@nju.edu.cn

想的微纳米制造技术中,要求高的空间分辨率,可形成任意结构的可能性和短的曝光时间.此外,装置的简单性和大规模平行性也是限制因素.各种光刻技术在微纳米制造过程中有不同的定位,目前,193nm干式光刻(~65nm)、193nm浸没式光刻(~45nm)、EUVI(~10nm)为主流技术,其他如157nm干式/浸没式光刻、电子束投影光刻、离子束光刻、X射线光刻、电子束直写光刻、纳米压印光刻等构成所谓下一代光刻(NGL)技术,他们各有优势和应用领域,可作为当前主流技术的补充,同时,在某些特殊结构或物理要求的制造中替代主流光刻.本文介绍的原子光刻就属于这类NGL技术.

1995年,美国国家标准技术研究所和哈佛大学的科学家们成功地用中性原子代替光子和电子,在硅表面产生了金的微纳米图形,这是原子光刻技术的第一个实验结果,并预言原子光刻技术制造出集成电路或其他微器件可比其他光学光刻技术制造的小十倍.自此以后,美国、德国、日本、法国等国家先后在中性原子光刻实验上取得了成功,原子光刻技术的研究越来越受到研究者的重视,原子光学的基础研究成果正逐步向原子光刻技术进行转化,是基础研究技术化的典型之一.

中性原子光刻是指利用中性原子束在材料表面上制造特定的结构图形.基于中性原子的性质,原子光刻具有以下独特优势:首先,中性原子束的原子源装置结构简单,价格低廉;其次,相对于光子和电子,中性原子束的粒子动能非常低,小于1eV,对表面损伤极小.以惰性气体为例,一个原子经激发处于激发亚稳态时可携带8—20eV的内能,这种能量传递到材料表面对体材料的穿透仅有几个Å.事实上,单个红外光子就可以耗散一个原子所含的内能.由于相对较低的速度和较大的原子质量,中性原子的德布罗意波长小于1Å,因此,相应的衍射效应非常小;第三,中性原子的运动轨迹不受均匀电场和磁场的影响,而介于中性原子之间的长程粒子间相互作用力非常小,没有库仑排斥力引起的分辨率限制(离子束光刻中存在);第四,中性原子束还具有电子束或光子束所不具有的跃迁态,原子具有可用激光调谐的中间态结构,这种中间态结构使得原子操控成为可能,并可以通过激光冷却来增强原子束通量和校准.与其他光刻方法比较,原子光刻由于目前的技术尚难以获得高强度束流,制造效率较低.此外,还有一些本文后面部分提到的关于原子操纵和原子与表面相互作用等方面基础研究难点造成的技

术问题尚未得到最后解决.

原子光刻技术可分为两种模式:一种是中性原子经原子透镜聚焦成非常精细的点直接沉积到基板上,在纳米结构制备过程可以在干净、无抗蚀剂的环境下完成.因为中性原子的动能非常小,对基板的损伤非常小或没有损伤,这对于无污染和无缺陷生长纳米结构来说是非常重要的;另外一种是采用亚稳态中性原子对基板表面的合适的抗蚀剂曝光,采用湿法化学刻蚀的手段在基板上刻印图案结构.迄今为止,金属原子直沉积技术已经取得了显著成果^[1-4],同样,结合抗蚀剂的亚稳态中性原子光刻技术也取得了重要进展,本文分别予以介绍.

2 应用于微纳米制造的原子光学设计

2.1 原子束的产生

中性原子束是原子物理和薄膜物理的支柱技术.自20世纪初以来,在其性质及可能的应用技术研究中收获甚丰.中性原子束的标准源包括热源和喷射源两类,两者动能均小于100eV.最基本的原子束产生方法是在真空系统中的热蒸发技术,这是一种最简单的典型热源,如图1所示,材料在小真空坩锅室内加热到热平衡状态时,蒸汽压大约为100Pa的蒸发原子,通过毫米尺度的小孔扩散到压强小于 10^{-7} Pa真空系统中,原子的平均自由程至少为1m的量级.当原子从小孔中射出时,它们在真空系统中沿着直线发散,直至碰撞到基板或者真空室内壁,此后,原子粘附或者弹起依赖于局域温度以及本身化学性质.原子扩散速度分布有一定的宽度,大约与最可几分布速度 v_{mp} 相当.对铯原子热源来说,温度150℃时 $v_{mp}=280$ m/s,动能约53eV,通量为 4×10^{12} 个原子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,300℃时通量提高到 7×10^{14} 个原子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,而其他参数几乎没有发生改变.对于其他元素如铬、铝等热原子源,则需要更高的温度来获得同样的通量^[5].例如,铝在温度为1400℃时,原子通量可达到 2×10^{14} 个原子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.热原子源的优势在于原子束的通量与原子的扩散蒸汽压成比例,随温度呈指数关系变化.但热原子的横向分布传播速度较宽,对某些应用来说是不可接受的,如干涉计和全息术.一般说来,速度选择和冷却可以降低原子的速度分布宽度,而碱金属还可以采取导入气体膨胀的方法来降低.

另外一种原子束产生方法是喷射源,最常用的亚稳态直流放电触发模式(图2)^[6,7].经过液氮

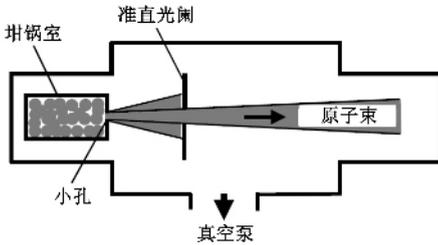


图1 金属原子束装置简图(在真空坩埚室中,加热其中的所需原子束的材料,产生原子蒸汽,原子通过小孔扩散到真空系统,并通过光阑准直)

冷却后的惰性气体导入真空源腔,并保持气压在 $3 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$ Pa 左右,使用直流稳压电源,在耐热玻璃管中的金属针尖和触发电极之间放电,产生等离子体,触发电极与金属针尖顶端的耐热玻璃管的小孔相对,在经过锥体顶端的小孔准直后喷射,然后采用偏转电场除去离子和电子,最终形成亚稳态中性原子束,便可用于各种物理实验。惰性气体原子氦、氖、氩和氪均可通过放电触发模式激发到亚稳态,分别带有 8—20 eV 之间不等的内能,这类亚稳态原子的寿命较长,如亚稳态氖原子的寿命约为 20 s,而亚稳态氩原子的时间寿命可达 8000 s。应当指出:典型的等离子体中大约有 $10^4 \sim 10^5$ 个基态原子可产生一个亚稳态中性原子。

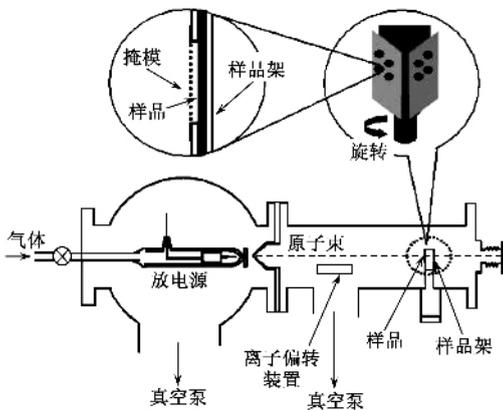


图2 惰性气体原子束装置简图(液氮冷却的惰性气体导入真空源腔气压大约为 $3 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$ pa,在励起针尖和触发电极之间放电形成亚稳态原子,原子通过针尖顶端的大约 0.3mm 的小孔发射原子束,再通过空心锥体的锥顶约 0.7mm 的小孔准直,原子束再通过离子偏转装置除去离子和电子,亚稳态原子束形成并作用于样品上)

2.2 用于微纳米加工掩模的原子光学

众所周知,动能小于 1eV 的原子是不可能对材料自由穿透的。在掩模材料的选择上,厚度为微米量级的氮化硅薄膜对原子束来说是非常适合的。在加

工过程中,透过掩模必须是物理模板,这意味着自支撑体系和自由驻波的性质限制了构型的可能性。事实上,弗兰克透镜、散射分束器、全息术、近场光学和接触式掩模的组合,或其中多个元件进行组合,均可构成微纳米制造加工的掩模,但在这组元件中,仅有接触式掩模在中性原子光刻技术中得以运用,其衍射效应限制的最小特征尺寸取决于 $\sqrt{\lambda_{dB} D}$ 因子,其中 λ_{dB} 是原子的德布罗意波长 ($\leq 1 \text{ \AA}$), D 是基板和掩模之间的距离。如果 $D = 5 \mu\text{m}$,原子的德布罗意波长 $\lambda_{dB} = 0.1 \text{ \AA}$,则最小特征尺寸约 7 nm。

2.3 用于投影式透镜的原子光学

与带电粒子不同,中性原子在空间均匀分布的磁场作用下不会发生偏移。但大多数的原子有其内在磁动量 μ ,而在一个玻尔磁子量级的磁场 $B(r)$ 中,磁偶极子的能量由 $U(r) = -\mu(r) \cdot B(r)$ 决定。因此,在由永磁体制成的透镜和反射镜形成的磁场中,原子上的作用力与磁场梯度成正比。Kaenders 等^[8]提出了原子投影式透镜系统,运用磁透镜在基板上形成原子级的图案。对原子进行聚焦的薄透镜焦距正比于 v_L/β ,其中 v_L 是原子的纵向传输速度, β 是聚焦势阱的曲率。在磁透镜组中,使用磁场梯度为 1 T/cm 的磁场对铯原子加速,速度可达 4×10^5 m/s,而用焦距为 10 cm 的六磁极透镜对铯原子加速,速度可达 $v_L = 70$ m/s。在薄磁透镜的焦点上,当其焦距为 f 和输入原子束尺寸为 D 时,衍射点的尺寸为 $\delta_x = f\lambda_{dB}/D$ 。假定 $D = 1$ mm,可预见衍射点的尺寸 $\delta_x = 1$ nm。但考虑磁透镜的像差等因素的影响,聚焦点的衍射点的尺寸大约 50 nm 左右。

可以看出,利用原子投影原理,可在基板表面创造任意具有纳米尺度特征的图案,由于衍射限制非常小,原子光学透镜的真实图案特征是非常好的。然而,目前原子源光学性质的技术难点大大降低了上述优势,如原子透镜像差、视野、轴外像差等。而这些对真实图案定位都无比重要。

2.4 应用激光构成光学元件的原子光学

尽管许多原子具有内在的磁偶极子力矩,但中性原子的内在电偶极子力矩却为零。但是,中性原子可在电场诱导下产生偶极子力矩 P_{ind} ,对电场强度为 $E(r)$ 的电场而言,当其振荡频率 ω 与原子的共振频率 ω_0 相差甚远时, P_{ind} 是非常小的,但如果其振荡频率 ω 与原子的共振频率 ω_0 相近,如光学频率,则 P_{ind} 的振幅大小具有德拜量级,随着电场振幅的增

加 P_{ind} 的振幅得以共振加强. 在 ω 小于 ω_0 时, P_{ind} 作用方向与电场方向平行, 偶极子内能 $U(r) = -P_{ind} \times (r \cdot \omega) \cdot E(r)$ 具有最小值, 此时激光强度具有最大值. 在 ω 大于 ω_0 时, P_{ind} 作用方向与电场方向反平行, 偶极子内能最小时激光强度也最小. 显然, 这种光势阱可用来创造各种原子光学元件, 包括原子透镜、原子透镜阵列、反射镜、分束器和波导等等^[9]. 例如 Sleanor 等^[10] 在 ω 小于 ω_0 的大周期激光驻波的反节点单势阱最小值的位置, 创造了一个原子透镜. 这个薄透镜的焦距与 $v_L^2 \cdot \lambda_{eff}^2 / I_0^{1/2}$ 成比例, 其中 I_0 是激光峰强度, λ_{eff} 是驻波的有效波长. 对亚稳态的氦原子 He^* 而言, 如果 $v_L = 1800 \text{ m/s}$, $D = 25 \mu\text{m}$, $\lambda_{eff} = 45 \mu\text{m}$, 焦距 $f = 57 \text{ cm}$, 则依据上节公式 $\delta_x = f \lambda_{dB} / D$ 获得的可观测衍射限制的点尺寸约 $2 \mu\text{m}$. 在与激光作用的 40 ns 时间内, 原子加速度可达到 10^{16} m/s^2 .

毫无疑问, 上述研究方式及内容与基础原子光学过程的研究范围紧密相关, 人们特别期待在微纳米制造领域取得进展, 尤其是在复杂图案的制造方面. 可以预期, 完全可以利用基础驻波的概念制造大规模阵列的线和点, 直接制造一个点阵列并在沉积过程中反复扫描基板以获得更大规模的阵列. 形象地说, 如果使用压电驱动平台在阵列单元内扫描, 则原子透镜就好像原子“笔”的阵列, 通过驻波控制, 使其在基板上直接刻划复杂周期性图案. 除此之外, 驻波场还可简化为复杂的干涉图案. 反过来说, 使用多束以不同角度范围入射的激光束, 可以构成非常复杂的图案. 因此, 从假想复杂图案开始, 进而发现有多少激光束从何种角度入射, 且采取何种相移将产生这个图案是非常具有挑战性的, 也是十分有趣的. 上述设计必然遵从光的衍射定律, 同时, 由于需要产生原子共振, 将限制所有激光束选择统一的波长. 至于产生何类图案尚需在将来的研究中加以证明.

3 通过激光驻波聚焦的直沉积方法

近共振激光的强驻波场可以用来形成周期性的原子透镜阵列. 因为高场梯度可形成焦距为 $50 \mu\text{m}$ 的透镜, 并制造宽度为 100 nm 的特征尺寸结构, 透镜组阵列的纳米尺度特征结构可以平行沉积, 重复相干激光提供了准确的定位, 所以, 透镜阵列适合进行纳米光刻技术的研究.

透镜组阵列可以由两束反演光束相互干涉形成驻波强度分布构成. 如图 3(a) 所示, 当 $\omega < \omega_0$ 时, 原

子趋向于反节点位置并聚焦于下面的基板材料上. 激光强度的峰值为 10^5 mW/cm^2 形成的 $50 \mu\text{m}$ 焦距的原子透镜阵列, 原子加速度为 $3 \times 10^7 \text{ m/s}^2$. 驻波透镜阵列是一组厚透镜, 在透镜中原子移动明显, 焦距尺度为 $v_L \cdot I_0^{-1/2}$, 对于速度为 650 m/s 的钠原子通过厚度为 $\lambda/2$ 且焦距为 $50 \mu\text{m}$ 的透镜时, 由公式 $\delta_x = f \lambda_{dB} / D$ 可知, 衍射限制的点尺寸 δ_x 为 2 nm 左右. 实际上, 透镜色差以及别的因素引起的尺寸展宽等使得特征尺寸的尺度大于 10 nm .

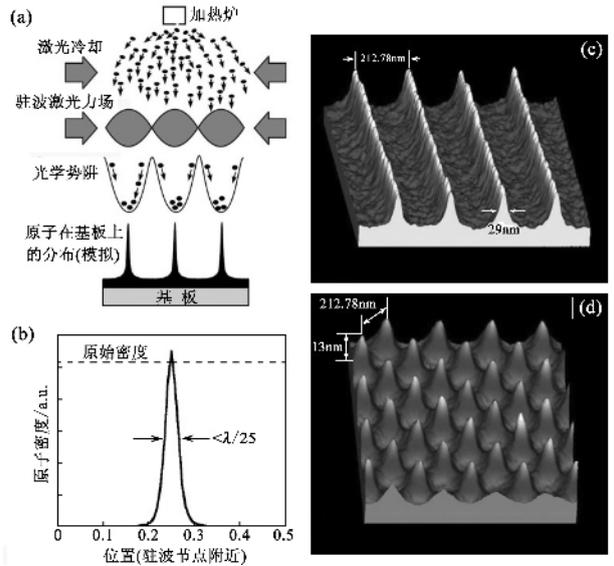


图 3 (a) 激光驻波的原子光刻技术的基本原理. 原子束由激光冷却校准, 再通过激光驻波聚焦于基板上, 在波节点位置形成周期性结构 (b) 驻波节点附近 Ar^* 原子透过的位置分布的量子计算结果 (c) 和 (d) 是用激光驻波原子直沉积法在基板上沉积铬原子, 形成宽 29 nm 和线间距 212.73 nm 的线阵列以及高度 13 nm 和点间距 212.73 nm 的点阵列原子力显微镜图象

亚稳态 Ar^* 原子的中间态结构可以在激光作用下发生去激发过程进而猝灭为基态原子. 首先在红外激光光子激发下从亚稳态跃迁到不稳定的原子态, 接着通过辐射衰减的形式跃迁回原子基态. 在这多级辐射衰减过程中, 亚稳态 Ar^* 原子所携带的 12 eV 的能量以紫外光子的形式耗散. 这说明衰减过程可以对处于能量激发态的原子进行调制, 可用来对抗蚀剂进行曝光, 并跃迁回对抗蚀剂不能曝光的原子基态. 这些实验证明一种新图案成型的光刻技术出现了, 取代了物理移动和屏蔽原子, 原子的中间态是以位置依赖相关的方式来改变的.

驻波激光力场与猝灭迁移共振是一种简明的空间依赖性猝灭构型, 可能用来在原子光刻中形成纳米尺度的光学掩模. 除在节点附近的狭窄区域以外, 别的区域通过选择激光频率和光强度使亚稳态原子

迅速猝灭为原子基态,亚稳态原子通过这些低能量区域并保持中间态能量,直到它们撞击到基板材料表面上.在远离节点的位置,原子的激发几率很高,总体数目的衰减与时间成指数关系,导致在猝灭和非猝灭区域之间产生非常高的衬度.当激光频率失谐且高于原子共振频率时,驻波的力场效应使原子局限在节点附近,可出现的原子分布与狭窄的基态光学势阱接近.驻波充当原子的吸收光栅,已经从理论上对分布和由吸收光栅产生的衍射图案进行了模拟计算.图3(b)给出了两种蒙特卡罗模拟计算得出的驻波节点附近的位置分布.对于100 mW,1mm宽的激光光束,结合亚稳态 Ar^* 原子束的速度截面得到的亚稳态原子的分布宽度趋近于 $\lambda/25$,也就是大约30 nm.图3(c)给出了通过驻波聚焦原子束直沉积方法对铬原子束实验沉积光栅获得的线宽29 nm和线间距213 nm的原子力显微镜图像,图3(d)给出了高度13 nm和点间距212.73 nm的点阵列原子力显微镜图像^[11].

这种类型的驻波吸收光栅与光驻波聚焦的模式是完全不同的.而在光驻波聚焦的情况下,光充当了透镜的作用,猝灭时光更像是具有损耗的波导.猝灭光的势场可以限制亚稳态原子在驻波节点附近驻留,这个势阱的量子力学模式主要局域化区的光猝灭速度很慢,该过程可用来选择有用模式的原子而猝灭其他的不需要的原子.另一方面,也意味着这种技术的分辨受限于光诱导势阱的最低能量模式的宽度.在聚焦情形下,原子分布于许多势阱中,局域化程度(不考虑色差)受限于原子和光场碰撞产生的横向动量的大小.两种过程的最小特征尺寸的尺度取决于激光光强度,猝灭特征尺寸为 $I^{-1/4}$,聚焦特征尺寸为 $I^{-1/2}$, I 为激光光强度.然而,实验中不同的物理过程将导致制造图形的不同,如色差、原子源的特性和原子的种类以及图形面积等.例如在热原子束情况下,峰与背底的密度比在猝灭情形下为1000:1,而在典型的聚焦驻波情况下为10:1.由于猝灭技术仅依赖于光的有无,如果能用光创造任意的强度/节点的图案,则可再将这个图案通过原子束转移到基板上,比如,简单驻波可简化为二维干涉用来产生周期性排列的点阵图案.而驻波共振和猝灭迁移相结合还可在基板上构成大尺度的特征图案.此外,原子束通过周期为400 μm 的光学驻波场在单分子层上产生125 μm 宽的破坏区域,说明了由于原子/场系统的非线性和猝灭过程可能发生窄化的可能性.

第一次激光操控原子进行的中性原子光刻实验

是圆柱形聚焦激光束的驻波力场充当物理掩模对钠原子束成像,在基板上得到150 μm 宽的线度尺寸特征.图4为实验装置简图.染料激光器、二极管激光器和钛红宝石激光器作为产生单频的近共振激光的可调谐激光源.一束激光调谐后进入真空系统,经过反光后在非常接近基板表面的上方形成驻波作为光学掩模,一部分激光分束后,经声光调制器调制频率低于原子共振频率,对原子进行激光冷却并对原子束激光校准.原子束经驻波聚焦,通过节点在基板上沉积阵列结构. Prentiss等^[12]利用光学驻波对钠原子聚焦,形成有序阵列的特征尺寸的线间距取决于光学半波长的大小,并通过实验在真空中获得了线宽小于15 nm、线间距为295 nm的特征尺寸.因为钠原子化学性质活泼,易与空气中氧气或者水蒸气发生化学反应,该实验只能在真空条件下进行.第一次原子光学的纳米光刻证明:周期性的纳米尺度的图案可以通过原子直沉积技术在硅或其他基板上直接形成.

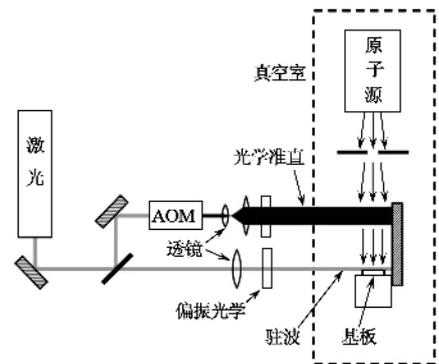


图4 激光驻波原子聚焦的简易装置图(AOM为声光调制器)

钠原子直沉积实验成功后不久,通过激光操纵铬原子第一次获得了可持久保存的纳米结构图案.铬原子暴露在空气中可以形成大约1nm厚度的钝化膜,对铬原子形成的图案结构起保护作用,可以在真空中制造后,在原子力显微镜下直接观察.一系列的铬原子纳米结构阵列被成功制备(图3(c)和3(d)).

此后,还得到了一些其他原子种类或不同光学组合阵列的结果,如铝原子束实验沉积光栅获得了70 nm和155 nm的特征尺寸的周期性结构,还通过三束和四束相干图像制造了两维的铬原子阵列结构,特征为线宽100 nm和线间距200 nm.总之,通过驻波透镜阵列复制光干涉波形节点位置,并沉积原子在基板上形成图案结构,一般说来,这些结构复制在较大区域内具有相当好的性能.目前,光学干涉

场的光刻技术的应用已经建立了相应的尺寸标准,通过驻波直沉积同样具有这些优势,在将来可能作为尺寸标准在光刻技术和显微术中得以运用。

4 使用抗蚀剂的原子光刻技术

在这个过程中,基板表面被均匀覆盖一层抗蚀剂后经中性原子束曝光,然后通过化学刻蚀技术穿透损坏的抗蚀剂把图案转移到基板表面上。这里,中性原子取代传统的曝光源,如光子、电子或离子,但在过程上与传统光刻技术类似,与它们相比,基于原子光学技术的中性原子束的优势在于可以实现纳米尺度分辨率的大面积曝光,降低基板损坏的程度和排除了限制分辨率的衍射和空间电荷效应等因素。电子或离子束光刻技术的抗蚀剂曝光机理主要是简单的动能传递,但不管是热蒸发还是电触发的典型中性原子束都具有非常小的动能(小于 100 eV),所以其曝光机理与传统光刻技术具有明显的不同。通过图案转移可以确定两种不同的曝光机理:一为表面化学反应改变曝光区域的性质;另外一种是通过转移原子的中间态内能到表面曝光区域来改变其化学性质。

利用原子光学技术可以轻易操纵控制许多种原子,但那些化学性质具有高度反应活性或者有剧烈反应的原子是不适合通过直接沉积光刻技术在基板上制造耐久且稳定存在的图案结构。研究发现,几种中性原子对于抗蚀剂的作用非常敏感。在中性原子光刻技术中引入抗蚀剂具有以下几方面的优点。首先可以制造各种各样的抗蚀剂,并允许使用技术上易于控制的原子(如惰性气体和碱金属)来制造图案,然后将图案转移到技术相关材料(硬质合金、半导体、介电绝缘体等)上。其次使用低剂量的原子以及敏感的抗蚀剂(单分子层)和选择性刻蚀技术可以制造图案结构的高度达几十纳米甚至上百纳米的结构,可放大特征高度,最终增强衬度。在原子光刻技术中,抗蚀剂和刻蚀的转移函数之间的非线性关系使得操作过程更具可调性和更好的表现性。中性原子对超薄抗蚀剂具有高灵敏度和高分辨率。超薄抗蚀剂主要有两大类:有机单分子层和通过背景蒸发沉积并物理吸附到表面的有机材料。使用有机单分子层作为抗蚀剂具有下列优势:首先,有机单分子层对几种中性原子非常敏感,如铯、钠原子,亚稳态的惰性气体原子等;其次,有机单分子层在基板上均匀分布,排列整齐,尺寸一致,易于控制,厚度在几个

纳米之间,非常适用于低剂量的中性原子对其进行曝光;第三,有机单分子层的化学性质易于控制,可以根据实验需要选择不同长度的碳链和不同的末端基团;最后,根据不同的需求,在不同的基板(砷化镓、半导体二氧化硅、绝缘体等)上生长所需要的有机单分子层。目前实验中经常采用的镀金基板上生长烷烃硫醇单分子层,或先在硅基板上制备一层数纳米厚的二氧化硅薄层,再在其上生长烷基硅烷单分子层,然后,通过碱金属原子或者亚稳态惰性气体原子束进行曝光,实现光刻,再通过刻蚀把图案转移到基板上。

化学方法曝光抗蚀剂可由化学活性高的中性原子来实现。碱金属原子不但化学性质非常活泼,而且可以非常容易对其使用激光操纵技术,所以碱金属原子是非常理想的化学方法曝光抗蚀剂的原子源,如 Li、Na、K、Rb 和 Cs 等。其主要物理过程是用原子束对单分子层曝光,使得在曝光区域的化学性质发生改变,继而通过湿法化学刻蚀转移到基板上获得图案。通过研究抗蚀剂/刻蚀体系和曝光剂量的响应发现,针对每种原子存在一个临界曝光剂量,继之为线性响应,最后逐渐趋于饱和。最近, Meschede 等^[13]对铯原子束使用光学驻波聚焦方法,对镀金膜的表面生长烷烃硫醇单分子层的样品曝光,并通过湿法化学刻蚀将图案转移到镀金基板上,实验结果证明:图案的边缘分辨率受金膜的粒度大小的限制。而制备在数纳米的二氧化硅层上的硅烷单分子层经氮化硅掩模由铯原子曝光,曝光剂量大约每个有机单分子对应 10 个中性铯原子,通过双步湿法化学刻蚀,先把掩模图案转移到二氧化硅层,再深度刻蚀转移到硅基板上,获得的图案的边缘分辨率宽度大约为 70 nm。此外,碱金属原子也可以应用于损伤其他材料上生长的有机单分子层膜,达到刻蚀目的^[14]。

亚稳态惰性气体原子的中间态内能已经可以成功地传递到单分子层抗蚀剂的表面,而且非常敏感。这些亚稳态的惰性气体原子允许经光学迁移由激光操纵从亚稳态跃迁到高占据态,携带能量从 He* 的 20 eV 到 Kr* 的 10 eV。除非微扰发生(如原子与表面发生碰撞),否则能量不能从原子内逸出。因此亚稳态的惰性气体原子可以自由地在真空系统中穿梭,只有在这些原子撞击抗蚀剂表面引起损伤或曝光的过程时才失去能量。由于惰性气体化学活性非常低,动能为 500 meV 的亚稳态惰性气体原子本身速度不可能破坏和改变单分子层抗蚀剂。亚稳态的惰性气体原子在与基板表面相互作用下去激发

并在表面消耗它们所携带的 8—20 eV 的中间态能量,在这个能量范围内,二次电子在基板表面的平均自由程仅有几个埃,亚稳态原子的能量消耗可能局限于半径为几个埃的范围内,这些参数对于光刻来说是非常理想的.这些结构稳定的热原子其波长大约与硬 X 射线或者 10keV 的电子相当,而且沉积能量的作用仅限于表面层的几个埃,不可能破坏表面层以下的基板材料.

X. Ju^[6,7,15-19], J. W. Zhang^[20] 及 Whitesides 等人^[21,22]先后通过亚稳态的 He* 和 Ar* 对在镀金薄膜表面生长烷烃硫醇分子和硅表面生长烷基硅烷的单分子层进行曝光,通过化学刻蚀方法把图案转移到基板材料上.亚稳激发态原子去激发时的能量耗散足够引起单分子层表面发生变化,单分子层变化区域允许通过湿法化学刻蚀去穿透.用亚稳态原子 Ar* 透过掩模对单分子层的曝光区域,可产生的边

缘分辨率小于 100 nm. 亚稳态 He* 也可以用来改变单分子层曝光区域的性质,但曝光剂量大约比亚稳态 Ar* 原子的曝光剂量多 10 倍.亚稳态 He* 原子的临界曝光剂量大约每一个单分子需要 0.3—2 个原子,假定所有原子内的中间态内能都传递到表面上,则其相应的能量剂量约为 3 mJ/cm²,所需曝光时间与原子源的亚稳态原子的产率有关.图 5 给出了 Wang 等人最近获得的一些结果^[23].单分子层的质量、曝光剂量和刻蚀时间是影响图案好坏的主要因素,单分子层的质量主要取决于成膜的均匀程度,而曝光剂量可以决定单分子层的损坏程度,进一步决定刻蚀后是正或负图案,刻蚀时间主要决定图案的高度和图案的平滑程度.根据不同的曝光剂量和刻蚀时间可以获得的边缘分辨率宽度范围从 30 到 170nm 左右,图案高度范围从 20 到 150 nm 左右.

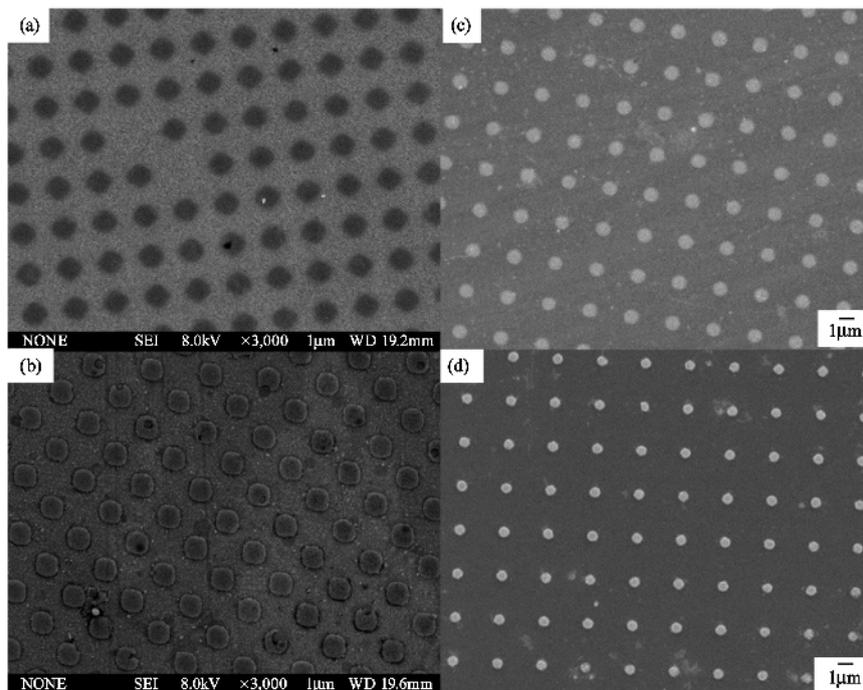


图 5 亚稳态氦 He* 原子通过厚度 200nm 的氯化硅薄膜掩模 (a, b, c) 和用铜网支撑的厚度 200nm 的碳膜掩模 (d) 在生成了十八烷基硅烷单分子层的硅 <100> 曝光,再在空气中使用 0.05M 的氢氧化钾水溶液刻蚀后所得扫描电镜图像。(a) 为 2 μ m 的正图案 (b, c, d) 为 2 μ m, 1 μ m, 600nm 的负图案

在真空室中如果存在浓度极小的碳化合物的蒸汽(扩散泵油)的情况下,蒸汽可能会物理吸附到样品上,形成一层很薄的有机油膜.在亚稳态原子帮助下,可形成相互交联的能耐久保存的碳质材料.这种材料可用来作为化学掩模,通过各种刻蚀技术可在基板上得到负图案,称之为原子污染光刻. Whitesides 等^[24]结合亚稳态 Ar* 原子和扩散泵油在基板

表面形成污染油膜作为抗蚀剂的光刻技术,实现了在硅、金和二氧化硅表面上刻划线宽为 70 nm 的纳米结构.在通过每平方米 2×10^{16} 个原子(16 小时,能量沉积为 40 mJ/cm²)的曝光形成大约 5 nm 厚的掩模材料,样品硅基板首先浸在 1% 的氢氟酸水溶液中,把图案转移到二氧化硅层,再浸到 40% 的氢氧化钾水溶液中,把图案转移到硅基板上.图 6

曝光实验用掩模和通过曝光后刻蚀在硅表面获得的纳米结构图形的扫描电镜图像。

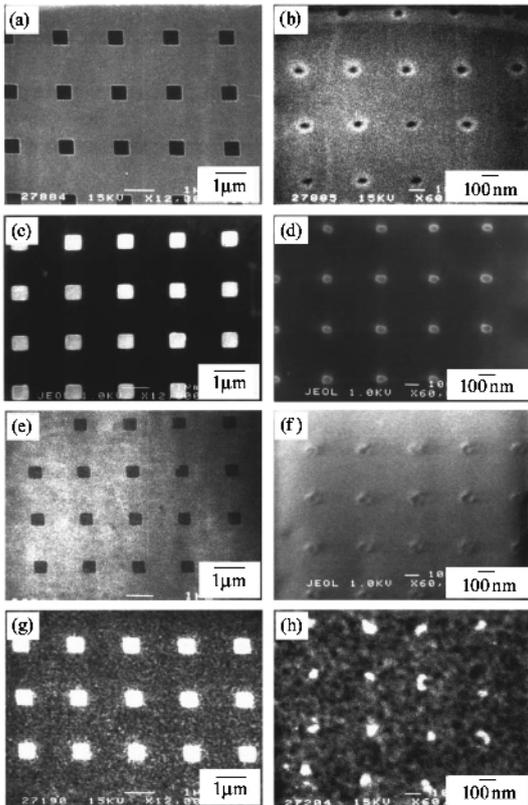


图6 曝光实验用掩模和通过曝光后刻蚀在硅表面获得的纳米结构图形的扫描电镜图像。(a)和(b)是厚度为50nm的氮化硅掩模分别穿透了500nm的正方形的孔和50nm圆形的孔的扫描电镜图像(c)和(d)是生长了2nm厚的二氧化硅的硅<110>通过掩模由亚稳态 Ar^+ 原子曝光16小时后先在1%氢氟酸中除去二氧化硅,再在40%的氢氧化钾水溶液中硅刻蚀后所得的扫描电镜图像(e)和(f)是二氧化硅由亚稳态 Ar^+ 原子曝光15小时后在1%氢氟酸中刻蚀3分钟后所得的扫描电镜图像(g)和(h)是金薄膜亚稳态 Ar^+ 原子曝光18小时后在铁氰化物的水溶液中刻蚀8分钟后所得的扫描电镜的图像

通过对原子源的改进,提高亚稳态中性原子通量,缩短曝光时间,可提高效率,获得纳米尺度的结构特征。需要指出:中性原子纳米光刻技术具有潜在的平行机理。过去的实验证明:同时在3英寸的硅片上使用不锈钢网格作为掩模,用亚稳态 Ar^+ 原子进行曝光,可以得到大面积的图案。以原子污染光刻技术相关的实验使用亚稳态 Ne^+ 原子为原子源,以物理掩模为图案,在砷化镓基板材料上沉积碳质材料,借助各向异性的化学帮助下的离子束刻蚀技术对沉积了碳质材料的砷化镓基板进行刻蚀,产生了在中性原子光刻技术中最高的表面比特征:尺寸为50nm,高度大于100nm。

从实用的角度上讲,原子光刻所能达到的分辨率是最重要的指标之一,起关键作用的参数可分为两大类:原子光学本身(包括原子源的性质)以及原子和表面的相互作用。

从原子光学的角度看,分辨率由各种原子透镜的像差分析和点尺寸限制所决定,从光学元件的角度上,确实可能获得非常高的分辨率。但原子源的光学性质却是妨碍提高分辨的重要原因,色差和原子源校准(有效原子源亮度)对决定点尺寸极限起主要作用。从原子源发射出的原子具有较宽的热速度分布和宽角分布的特征,这与理想状态的原子源还是有一定的差距。目前,可以运用操纵激光来增强并单色化原子束提高原子源质量,由此通过玻色-爱因斯坦凝聚过程实现原子光刻,当然这种技术对聚焦点尺寸的尺度变化有明显影响。

无论在原子直沉积技术还是在中性原子光刻技术中,即使原子光学方法能把原子束聚焦到无限窄的点上,特征尺寸的大小仍强烈依赖于在原子和表面碰撞期间和碰撞后表现的性质。在直沉积技术中,不管原子光学聚焦的分辨率如何,表面扩散和颗粒生长在决定原子在何位置最后取得平衡上起决定性作用,这将决定沉积结构的尺寸。对复杂物质来说,这些效应依赖于研究中的精确设计的原子/基板体系以及污染程度。在中性原子光刻技术中,由于使用了抗蚀剂,曝光过程中抗蚀剂表面的能量沉积或化学过程具有特定的空间范围,空间范围的大小目前不是很明确,一般认为非常小,但可能比原子聚焦形成的点尺寸大,这成为了原子光刻中限制分辨率的主要因素。

5 展望

在纳米制造领域中,原子光学技术的应用是一个新兴的研究领域,可提供多种制造纳米尺度材料的方法。大量基础原子光学的研究提供了许多不同的操纵自由中性原子的方法。现在研究的主要方向是在原子趋近表面时原子移动的控制,目的是在基板表面上构造任意的纳米结构。在原子光学初期研究成果的基础上,各种可能性先后被提出并进一步的探索发现可能的分支和局限。迄今为止,基于原子光学的纳米制造已经在数种原子和材料上得以验证。直沉积技术已经在钠、铬和铝原子上得以实现;亚稳态惰性气体原子和碱金属原子对以有机单分子层为抗蚀剂进行曝光的原子光刻技术是行之有效

的. 显然, 要完全实现这种潜在的技术, 首先考虑的是如何操纵其他的原子并加以应用.

如果对操纵特定原子的可行性进行科学评估, 首先考虑的是能否形成具有足够通量的单原子束. 任何元素加热到足够的温度都可以蒸发, 但并非都能形成单原子束. 具体说来, 一些原子在高温下趋向于形成二聚体或者别的分子形式, 因此, 需要一定的技术手段分离出所需要的原子, 一种可行的技术是利用激光对其进行偏转, 否则, 非单原子成分将显著增加束流背底. 目前, 在这种思路下已经建立了对大多数原子种类适用的技术方法, 获得满足原子光刻的束流. 其次, 需要考虑采用何种原子光学来实现. 对单纯磁聚焦来说, 原则上说, 由于任何有未填充壳层的原子都具有特定的角动量, 并因此产生磁偶极子力矩. 也就是说绝大多数原子都有基态的磁偶极子力矩可以操纵. 然而, 如果考虑基于激光的原子光学的特殊要求, 可能应用的原子种类范围将由光学迁移约束. 事实上, 正确地选择原子跃迁, 并获得适当的激光光源将其调谐到足够接近原子共振可获得强效应. 许多原子在深紫外区域有最强的跃迁, 在该区域实现上述光学更具挑战性. 如果原子有自然同位素, 问题更加复杂化. 由于精细结构和同位素迁移的存在, 可导致共振频率迁移, 因此产生的与激光的相互作用可能导致不必要的背底效应. 此外, 如果基于激光的原子光学方法可以获得能在一定时间尺度上稳定的激发态分布, 即中间亚稳态能级的分布能从激发态开始衰减, 并保持没有与激光的相互作用. 事实上, 这将是非常具有限制性的条件, 这就是到目前为止原子操纵的研究仅局限在少数原子的主要原因. 然而, 多数情况下, 在分布下降存在的区域可以引入额外的激光对返回基态的原子重新充能, 允许它们与操纵激光再次相互作用. 不管怎样, 周期表中许多原子都有一定数量的光学跃迁. 应当查阅原子能级和跃迁几率, 仔细考虑是否有特定的激光频率和跃迁相结合, 或许可被引入亚稳态加以使用, 从而实现原子操纵并应用于纳米制造.

自从基于原子光学的纳米制造技术开始出现, 其用途逐渐被广泛认识, 它也成为少数可以直接应用的新技术. 相对其他纳米制造技术而言, 激光聚焦原子直沉积的明显优势在于在加工过程中无需抗蚀剂, 而通过在基板表面直接沉积原子, 可能避免使用抗蚀剂的许多不利因素, 这是因为在加入和剥离抗蚀剂过程中很可能带来基板污染. 因此在污染敏感的纳米制造过程中, 发展原子光学技术代替现有方

法是十分有价值的.

另外, 原子光学在制造具有全同亚结构的大阵列结构方面具有内在的优势. 这是由于利用了驻波透镜阵列和它在大区域内的平行排列图案的自然周期性. 可以应用于光子学材料的制造, 因为这类阵列制造不仅需要足够大, 而且需要高度的长程空间相干性. 而由于原子光学聚焦的激光具有狭窄的频率宽度, 具有非常长的相干尺度(可达 30 km)的驻波透镜阵列, 与之是非常完美的匹配技术. 另外一个例子是在传感器阵列的构造方面. 最近的研究发现纳米结构的尺寸和形状方面的性质能增强特定的信号(如表面增强的拉曼散射). 因此, 获得大面积的全同纳米结构阵列是制造非常高效传感器的最佳方法. 最后, 通过激光驻波聚焦技术制造点或者线阵列作为纳米尺度的长度标准的可能性值得期待. 因为驻波激光束必须调谐到原子共振来形成图案, 激光的波长可由光谱的精确性决定. 精确性与铬原子的百万分之一相比要好的多. 而小校正后波阵面曲率的驻波周期性的半波长基本上具有同样的精度. 基于原子光学聚焦直沉积构型而言, 驻波沿基板表面平行传播, 所以, 通过一些小的角偏离校正后其周期性可以直接转移到沉积图案上, 实验获得的沉积图案表明: 它们具有非常准确的周期性, 而主要的不确定性来自于沉积原子的基板材料稳定性.

凡此种种, 不胜枚举!

参 考 文 献

- [1] Oberthale M K, Pfau T. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15: R233
- [2] Cai W Q, Li C W, Huo Y S *et al.* *Acta Phys. Sin.*, 1999, 48: 611
- [3] Meschede D, Metcalf H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36: R17
- [4] Thywissen J H, Johnson K S, Younkin R *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15: 2093
- [5] McClelland R W, Giltner D M, Lee S A. *Opt. Lett.*, 1995, 20: 2535
- [6] Ju X, Kurahashi M, Suzuki T *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2003, 20: 2064
- [7] Ju X, Kurahashi M, Suzuki T *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, 438-439: 128
- [8] Kaenders W G, Lison F, Richter A *et al.* *Nature*, 1995, 375: 214
- [9] Timp G, Behringer R E, Tennant D M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69: 1636
- [10] Sleator T, Pfau T, Balykin V *et al.* *Appl. Phys. B*, 1992, 54: 375
- [11] McClelland J J, Hill S B, Pichler M *et al.* *Sci. and Tech. Adv. Mater.*, 2004, 5: 575
- [12] Prentiss M, Timp G, Bigelow N *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60: 1027
- [13] Meschede D. Presented at the Atomic Optics at Optoelectronics 97, San Jose, CA 1997
- [14] Younkin R, Berggren K K, Johnson K S *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71: 1261

[15] Ju X ,Kurahashi M ,Suzuki T *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. , 2003 ,42 :4767
 [16] Ju X ,Kurahashi M ,Suzuki T *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 2003 ,21 :2478
 [17] Ju X ,Kurahashi M ,Suzuki T *et al.* Thin Solid Films ,2004 , 464 -465 :420
 [18] Ju X ,Kurahashi M ,Suzuki T *et al.* Appl. Surf. Sci. ,2005 , 241 :241
 [19] 巨新 ,仓桥光纪 ,铃木拓等. 电子显微学报 ,2008 ,27 :43[Ju X ,Kurahashi M ,Suzuki T *et al.* Journal of Chinese Electron Microscopy Society ,2008 ,27 :43(in Chinese)]
 [20] Zhang J W ,Kurahashi M ,Suzuki T *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. ,2006 ,45 :8020
 [21] Wang D W ,Thomas S G ,Wang K L *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997 ,70 :1593
 [22] Ratliff L P ,Minniti R ,Bard A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 ,75 :590
 [23] Wang Z P ,Yamauchi Y ,Kurahashi M *et al.* (To be submitted)
 [24] Johnson K S ,Gerrgren K K ,Black A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1996 ,69 :2773

· 物理新闻和动态 ·

2008 年的回顾

科学无止境 ,它是一块具有不断涌现发明、发现和创造的园地 ,每年在这块土地上都会开出各种奇花异草 .物理学也不例外 ,人们在年终时 ,常常会重新回顾一下一年内的重大成果 .下面是美国物理学会和英国物理学会分别呈现给读者有关 2008 年物理学最佳成果的一份清单 ,我们将其列在后 ,让读者们分享 .

美国物理学会认为的十大热点 :

- 砷化铁高温超导 ;
- 大型强子对撞机 ;
- 宇宙飞船发回的太阳系和太阳系以外行星的图像 ;
- 观察到新的夸克组合 ;
- 看到了 70 亿年前 γ 射线爆破时发出的光 ,这是迄今为止看到的最近光年的辐射光线 ;
- 获得了接近于绝对温度时的超冷分子 ;
- 对钻石缺陷的研究 ;
- 接收到能量达到 $4 \times 10^{19} \text{eV}$ 的高能宇宙射线 ;
- 利用特殊滤光片可以使光线通过不透明物质 ;
- 利用反馈线圈可使 1 吨铝棒的温度冷却到 0.17km ;

英国物理学会提出的 2008 年最佳成果 ;

- △ 发明了能屏蔽声音的变质材料 ;
- △ 徒步行走者穿上一种新发明的纺织品可以在行走时发电 ;
- △ 砷化铁高温超导材料 ;
- △ 大型强子对撞机开始运行 ,但 9 天后发生重大故障被迫关闭 ;
- △ 石墨薄膜是一种具有高导电、高导热和高强度的新材料 ,具有广泛应用前景 ;
- △ 量子计算机的进展 ;
- △ 从高能宇宙射线数据的分析可间接证明暗物质的存在 ;

作者简介 巨新 ,1982 年毕业于国防科技大学 ,1993 年在中国科技大学获得理学博士学位 .曾在美国阿贡国家实验室和日本物质材料研究机构长期工作 ,现为南京大学物理系教授 ,中国科学院固体物理研究所等多家院所和大学的客座研究员或教授 ,担任教育部国家重大专项专家组成员以及国家重点基础研究发展计划项目专家组成员 .长期从事射线束相关的物理和材料的研究工作 .在国内外学术刊物上发表论文 170 余篇 ,SCI 检索过百篇并他引四百余次 .现主持多项国家重点基础研究发展计划项目、国家高技术研究发展计划项目、军工及国家或部级项目 .

△ 美国当选总统奥巴马任命物理学家朱棣文为能源部长意味着他将重视物理与环境保护 .
 (云中客 摘自 Physics News Update ,22 December 2008)

天文学家发现并跟踪撞向地球的小行星

一个直径有几米大的太空岩石于 2008 年 10 月 7 日清晨在苏丹北部上空爆炸 .在通过地球的大气层时 ,这颗小行星的大部分都碎裂了 ,碎块可能落到了地面上 .

类似的事件大约每 3 个月发生 1 次 ,但这回是人们首次发现和预言这种碰撞事件 .事情始于这类碰撞事件发生前的某星期日傍晚 ,美国亚利桑那州图森附近的天文学家发现了代号为 2008Tc₃ 的物体飞向地球 .次日清晨 ,美国国家航空和宇宙航行局的 NEO(近地天体项目)办公室、麻省剑桥的小行星中心和意大利比萨的 NeoDys(近地小行星动态网站)证实了这颗小行星正向地球飞来 .通过计算 ,预计该天体将飞过苏丹的一个叫做 Station Six 的村庄上空 ,村里有 10 人居住 .

尽管天文学家网络监视着这颗小行星 ,却只有 1 个人报告看到了小行星进入大气层 ,那是一位荷兰航空公司的飞行员在距离预计碰撞地点西南 1 400km 处飞行时清楚地看到一闪光 .在肯尼亚有记录大气中声波以监视全面核禁试条约执行情况的微气压计 ,加拿大的天文学家 Brown 利用微气压计的数据得到的次声波信号估算表明 ,小行星击中大气层的能量相当于引爆 1—2 千吨 TNT 炸药释放的能量 .由这一能量推算出小行星 2008 Tc₃ 的直径约为 3m .

在碰撞前 ,一组天文学家使用在西班牙 La Palma 的 William Herschel 望远镜 ,获得了该天体的光谱 ,并由此分析出它的化学成分 ,表明这颗小行星属于碳质球粒状陨石 ,是稀有的富碳陨石 .

目前 ,美国 NASA 喷气动力实验室中心列出了 5 681 个可能闯入地球的天体 ,其中具有 1km 直径或更大直径的天体有 757 个 ,将造成严重破坏 .

(树华 编译自 Nature News , 9 October 2008)