

微纳加工技术在光电子领域的应用*

韩伟华[†] 樊中朝 杨富华

(中国科学院半导体研究所 半导体集成技术工程研究中心 北京 100083)

摘要 纳米光电子器件正在成为下一代光电子器件的核心. 文章介绍了电子束光刻和电感耦合等离子体刻蚀为代表的微纳加工技术在光电子学器件中的应用, 主要包括量子点激光器、量子点 THz 探测器和光子晶体器件.

关键词 纳米光电子器件, 电子束光刻, 电感耦合等离子体刻蚀, 量子点器件, 光子晶体

Application of nanofabrication to optoelectronics

HAN Wei-Hua[†] FAN Zhong-Chao YANG Fu-Hua

(Research Center of Semiconductor Integrated Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract Nano-scale circuits are becoming the core of optoelectronic devices of the next generation. Nano-fabrication by means of electron beam lithography and inductively-coupled-plasma etching is reviewed focussing mainly on the fabrication of quantum dot lasers, THz quantum dot detectors and photonic crystal devices.

Keywords nano-scale optoelectronic devices, electron beam lithography, inductively coupled plasma etching, quantum dot devices, photonic crystal

1 引言

在过去的 50 多年中, 微纳加工技术的进步极大地促进了微电子技术和光电子技术的发展^[1]. 微电子技术的发展以超大规模集成电路为代表, 集成度以每 18 个月翻一番的速度提高, 使得以 90nm 为最小电路尺寸的集成电路芯片已经开始批量生产. 以光刻与刻蚀为基础的平面加工技术已经成为超大规模集成电路的技术核心, 随着电子束光刻技术和电感耦合等离子体(ICP)刻蚀技术的出现, 平面微纳加工工艺正在推动以单电子器件与自旋电子器件为代表的新一代纳米电子学的发展. 当微纳加工技术应用到光电子领域, 就形成了新兴的纳米光电子技术, 主要研究纳米结构中光与电子相互作用及其能量互换的技术. 纳米光电子技术在过去的十多年里, 一方面, 以低维结构材料生长和能带工程为基础的纳米制造技术有了长足的发展, 包括分子束外延(MBE)、金属有机化学气相淀积(MOCVD)和化学束外延(CBE), 使得在晶片表面外延生长方向(竖

直方向)的外延层精度控制到单个原子层, 从而获得了具有量子尺寸效应的半导体材料; 另一方面, 平面纳米加工工艺实现了纳米尺度的光刻和横向刻蚀, 使得人工横向量子限制的量子线与量子点的制作成为可能. 同时, 光子晶体概念的出现, 使得纳米平面加工工艺广泛地应用到光介质材料折射率周期性的改变中.

本文将重点阐述电子束光刻技术和 ICP 刻蚀技术在新兴的纳米光电子学器件中的应用, 主要包括量子点激光器、量子点 THz 探测器和光子晶体器件.

2 电子束光刻技术

电子束光刻技术是利用电子束在涂有电子抗蚀剂的晶片上直接描画或投影复印图形的技术^[2]. 电子抗蚀剂是一种对电子敏感的高分子聚合物, 经过

* 国家自然科学基金(批准号 60506017)资助项目

2005-10-17 收到

[†] 通讯联系人. Email: weihua@red.semi.ac.cn

电子束扫描过的电子抗蚀剂发生分子链重组,使曝光图形部分的抗蚀剂发生化学性质改变。经过显影和定影,获得高分辨率的抗蚀剂曝光图形。电子束光刻技术的主要工艺过程为涂胶、前烘、电子束曝光、显影和坚膜。现代的电子束光刻设备已经能够制作小于 10nm 的精细线条结构。电子束光刻设备也是制作光学掩模版的重要工具。

影响曝光精度的内部工艺因素主要取决于电子束斑尺寸、扫描步长、电子束流剂量和电子散射引起的邻近效应。电子束的能量越高,束斑的直径就越小,比如 10keV 的电子束斑直径为 4nm,20keV 时就减小到 2nm。电子束的扫描步长由束斑直径所限制。步长过大,不能实现紧密地平面束扫描;步长过小,电子束扫描区域会受到过多的电子散射作用。电子束流剂量由电子束电流强度和驻留时间所决定。电子束流剂量过小,抗蚀剂不能完全感光;电子束流剂量过大,图形边缘的抗蚀剂会受到过多的电子散射作用。由于高能电子的波长要比光波长短成百上千倍,因此限制分辨率的不是电子的衍射,而是各种电子像散和电子在抗蚀剂中的散射。电子散射会使图形边缘内侧的电子能量和剂量降低,产生内邻近效应;同时散射的电子会使图形边缘外侧的抗蚀剂感光,产生外邻近效应。内邻近效应使垂直的图形拐角圆弧化,而外邻近效应使相邻的图形边缘趋近和模糊。

影响曝光精度的外部工艺因素包括电子抗蚀剂的厚度和显影时间。电子抗蚀剂越薄,曝光图形的分辨率会越高,但掩蔽作用会降低。显影时间越长,图形边缘越不清晰甚至扩展。此外环境温度、电磁干扰、机械振动和电源不稳定都会影响曝光精度。

电子束光刻可以在计算机的控制下直接产生所要求的图形。由于电子束偏转场(即写场)很小,通常为 $100\text{--}1000\mu\text{m}^2$,所以电子束曝光图形是由写场拼接而成,如图 1 所示。电子束扫描完一个写场,激光控制的工作台将下一个相邻区域按指令移动到电子束扫描范围内。因此,写场对准是决定图形拼接精度的关键步骤。对于初次曝光的图形,写场对准实际上就是把电子束扫描的方向和顺序定义为平行于由晶片边沿所定义的工作台平面 xy 移动方向。对于图形套刻来讲,写场对准就是把电子束扫描的方向和顺序定义为平行于由套刻标记所定义的工作台平面 xy 移动方向。现代的电子束光刻设备的写场拼接误差已经达到 30—60nm。曝光的图形尽量放在同一写场内。对于大于写场的图形,要避免图形关键

部位在写场边界。通常写场越大,电子束偏转就越大,电子散射就越强,曝光精度就越低。

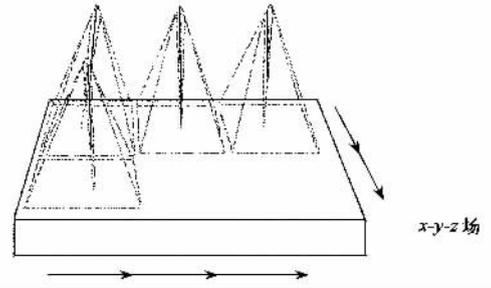


图 1 电子束曝光过程中的写场拼接

3 感应耦合等离子体(ICP)刻蚀技术

感应耦合等离子体(ICP)刻蚀可以在低压强下获得高密度的等离子体,并且等离子体的密度和轰击离子的能量分别可独立控制,因而具有刻速快、选择比高、各向异性高、刻蚀损伤小、均匀性好、刻蚀端面轮廓可控性高和刻蚀表面平整光滑等优点。近年来已经被广泛应用在硅、二氧化硅、III-V 化合物、金属和聚合物等材料的微纳结构刻蚀上,取得了很好的刻蚀效果。

随着器件尺寸的降低,对于刻蚀表面的粗糙度、形貌控制和刻蚀的精确度的要求越来越高。ICP 等离子体密度和轰击能量分别可独立控制,这大大提高了刻蚀表面的平滑度。在楔形光波导器件中,刻蚀后粗糙的侧壁会引起损耗,现在的 90nm 电子束曝光技术和刻蚀技术可以使得侧壁的粗糙度(RMS)降低到 nm 量级。在 InP 基光子晶体制作中^[3],以电子束曝光胶为掩膜,利用 ICP 刻蚀技术在低温下获得了接近垂直粗糙度小于 10nm 的侧壁,刻蚀均匀性为 $\pm 1\%$ 。利用 ICP 刻蚀技术以光刻胶为掩膜刻蚀 GaAs^[4],获得了侧壁陡直,无刻蚀残留,粗糙度(RMS)小于 1nm 的光滑表面。以镍金属作为掩膜,利用 ICP 刻蚀技术刻蚀出了尺寸在 60—150 nm 范围的 GaN 纳米柱^[5],可以应用在纳米柱结构的 LED 以及其他光电子器件。利用 ICP 刻蚀技术刻蚀 GaInP/GaAs^[6],获得了直径为 250nm、深为 $3\mu\text{m}$ 侧壁陡直的孔。

刻蚀引入的损伤对光电子器件产生很大的影响。对于 III-V 族化合物刻蚀损伤程度主要随材料暴露在等离子体下的时间的增加和轰击离子的能量升高而加剧。ICP 刻蚀中等离子体密度高、等离子体

轰击能量可以单独控制,所以通过在保持高刻蚀速率的情况下,合理调节轰击离子的能量、适当减少过刻蚀的时间就可以把损伤控制在较低范围内.利用 SiCl_4 刻蚀 InGaAs 和 InP 材料,通过降低偏压,合理控制轰击离子的能量,损伤层的厚度仅有几个 \AA ^[7].以 Cl_2/N_2 和 Cl_2/HBr 为刻蚀气体刻蚀单晶硅造成的物理损伤在纳米量级,可以通过高温退火和氧化的方法来减轻甚至消除^[8].

选择合适的刻蚀气体对于减轻刻蚀带来的电学性能退化也十分重要.以 SF_6/N_2 为刻蚀气体刻蚀 GaN 材料,即使在较高偏压下所造成的损伤对于材料的电学性能影响也很小^[9].

除了尽量降低损伤,减少刻蚀残留物对于提高器件的光电性能也十分重要.在 $\text{III}-\text{V}$ 器件中,低损伤和无刻蚀残留物对于减少漏电流,延长器件寿命至关重要.利用快速热退火处理以及化学表面处理来去除损伤和残留,在 InGaAs 光波导PIN结构的探测器^[10]制作中获得了很好的效果.

4 纳米光电子器件

4.1 量子点激光器

最早制造量子点的方法是在量子阱上直接光刻与刻蚀.这种方法在量子点表面产生大量的缺陷.表面损伤带来的缺陷大大增加了载流子在表面的非辐射复合率,极大地降低了量子点的光电效率.量子点光电子材料的制作到目前为止还主要依赖“自组织生长”方式形成.自组织生长方法是利用分子束外延设备,在临界厚度内生长两种晶格常数相差比较大的应变层材料.通过“自组织生长”的量子点释放了材料应变带来的弹性能,所以这些量子点中的缺陷很少,结构完整,尺寸小(直径约20—30nm),无污染.量子点激光器就是在“自组织生长”的纳米材料基础上发展起来的.

通过“自组织生长”的量子点尺寸的均匀性、形状和密度分布等不易控制^[11].量子点的尺寸和形状决定了量子点分立能级的间距和分布.量子点多能态的存在,直流调制下将引起量子点激光器激射波长的改变.如果量子点的能级间距比 kT 大得多,则能级上的电子占据数将不随温度而变化,因此可以有效地提高特征工作温度.目前经过生长优化的量子点尺寸均匀度可以控制在10%以下.量子点激光器实现粒子数反转只需少数几个电子的带间激发,因此具有高的增益和低的阈值电流.如果量子点分

布密度不均匀,较低的量子点密度分布区域很容易发生增益饱和,其增益接近增益极大值附近可能存在局部的最小值,增加阈值电流就可以使量子点较高密度分布的局部区域开始激射.实验上确已观察到量子点激光器随注入电流的增大,多个明显可分辨的纵模工作模式在短波长方向相继出现.高的量子点密度可以使量子点材料有尽可能大的增益和避免增益饱和,这将有损于量子点激光器的低阈值基态工作.研究表明,迭层生长量子点垂直耦合阵列实现了量子点的室温基态激射.

尽管微纳加工过程中受到刻蚀损伤和杂质污染的限制,但平面微纳加工可以有效地控制量子点的尺寸、形状、数量和密度分布.如果采用在人工图形衬底上低维的外延生长量子点的方法,就可以均匀地控制应力的分布,比如在硅表面锥形槽阵列上生长 GeSi 量子点阵列^[12]、在 GaAs 的 SiO_2 掩膜网状窗口表面生长 GaAs 量子点阵列^[13]等.

4.2 量子点 THz 探测器

单电子晶体管可以作为THz高频红外光子探测器.单电子晶体管具有由超小隧道结限制的人造量子点结构,超小隧道结的直流伏安特性呈现出很高的非线性.电子能量与量子点的能级匹配时,电子以共振隧穿模式进入并通过量子点,能量不匹配时,量子点的电荷库仑能排斥电子通过,显示出库仑阻塞现象.量子点周围的电子可以吸收垂直入射的THz光子的能量.在库仑阻塞的电压阈值附近,THz光子能辅助电子克服量子点电荷库仑能实现隧穿,引起隧穿电流在共振电流峰附近变化.量子点的能级间距为几个meV,与THz光子的能量相当,使得THz光子能量引起的附加峰电流变化可直接区分.Kouwenhoven等人^[14](1994年)利用单电子晶体管在100mK的低温条件下探测到了17GHz—36GHz的高频微波信号引起的光电流响应.他们利用电子束光刻和金属蒸发技术,在 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 异质结中的二维电子气上制备出平面金属栅,通过在金属栅上加负电压,形成耗尽势垒横向限制的量子点结构.为了增强对量子点的横向限制,提高对THz光子的响应能力,S. Kasai等人^[15](2003年)提出利用双金属栅围绕电导台阶的方法形成量子点结构.他们首先利用电子束光刻和化学腐蚀方法在 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 量子阱材料上制作出纳米电导线台阶,然后在垂直于电导线方向,利用电子束光刻和电子束蒸发形成100nm长的双金属栅围绕在电导线台阶上.在

金属栅上加负电压,在电导线上通过双耗尽势垒形成量子点结构。这种单电子晶体管及其阵列在 5K-20K 的低温条件下探测到了显著的 2.5THz 光电流响应。

Kouwenhoven 等人制备的平面金属栅横向限制量子点结构的单电子晶体管工作温度很低。这是因为,金属栅上的负偏压形成的势能分布平坦,耗尽宽度大,量子点的尺寸难以控制得比较小,否则晶体管不导通。Kasai 等人提出的利用双金属栅围绕电导台阶的方法形成的量子点结构,对于提高单电子晶体管的工作温度也是有限的。这是因为负电压势垒耗尽区域难以精确控制在纳米量级,容易引入电荷起伏而产生噪声。刻蚀的 GaAs 基材料的侧壁表面态密度大,存在大量缺陷,电子通道实际由横向耗尽层势形成,单电子的输运对于温度很敏感。温度高时,表面态和表面缺陷的势分布会发生很大变化,改变量子通道。同时电子在输运过程中的热激发和环境噪声也会淹没量子效应。

硅基的单电子器件依赖硅材料可氧化等特性和成熟的工艺优势,在不到 10 年的时间里,在 SOI 衬底上利用电子束光刻、刻蚀和氧化等工艺制作出了直径小于 10nm 的晶体硅量子点,实现了室温工作。SOI 的氧化绝缘埋层把器件与衬底隔离开,减小了硅器件的寄生电容效应,易于实现全介质隔离,避免了器件与衬底之间的相互作用。日本电信电话公司 (NTT) (1995 年,1997 年)^[16,17]、美国明尼苏达 (Minnesota) 大学 (1998 年)^[18] 等相继研制出了室温工作的基于薄硅膜 SOI 衬底的单电子晶体管,他们利用电子束曝光和纳米刻蚀技术,在硅电导细线上制作出点接触结构的双隧穿结来限制量子点。这种方法获得的量子点依赖于掩膜图形边缘和刻蚀情况,工艺重复性不好。日本 NTT 实验室 Ono 等人 (2000 年)^[19] 利用图形依赖氧化法 (PADOX) 制备了室温工作的单电子晶体管,其量子点数量可控。具体方法是在 SOI 的薄硅膜上利用电子束光刻和刻蚀技术制作一条带凹槽的电导线,然后进行热氧化。在氧化过程中,由于硅与氧化硅之间的应力在凹槽的两边累积,氧化速率减小,从而自动生成被氧化物隔离的双硅岛,产生两个单电子晶体管。隧穿结位置和量子点的尺寸依赖于刻蚀图形形成的应力分布。

4.3 光子晶体器件

光子晶体是指光介质的折射率在空间上以光波长量级周期性地变化,使某一能量范围的光子不能

通过,形成光子禁带^[20]。然而,如果改变空间上某一区域的折射率变化周期,存在于该区域的光子将被局域。由于该区域的折射率周期被破坏,称该区域为缺陷。在二维光子晶体中,引入一个线缺陷,光波将沿着线缺陷传播,成为光子晶体波导;如果两条线缺陷靠得很近,光波互相耦合,成为光子晶体耦合器;引入一个点缺陷或环缺陷,便可构成谐振腔,在有源半导体中,光波可获得增益,成为光子晶体微腔激光器;对于无源半导体,通过改变光子晶体的尺寸,便可制成光子晶体滤波器。一维光子晶体已经广泛应用于光通信领域,最具代表性的是面发射激光器、布拉格分布反馈激光器 (DFB) 及分布反馈光纤。

光子晶体的工艺主要是在光介质材料上按光波长尺度制作出不同的折射率周期。光子晶体中的周期性结构必须与禁止的光波长相当,因此以电子束曝光技术为代表的微纳加工技术,迅速推动了可见光的光子晶体的研究和发展。通常的微纳加工常依赖掩膜层进行图形转移,在电子束曝光技术中,100nm 厚的电子束抗蚀剂 (PMMA) 就可以作为图形转移的掩膜,通过刻蚀,在光介质材料上排列出周期结构为矩形、三角形或六角形的空气孔阵。缺陷的引入只需在特定区域不进行电子束曝光,保留原来的介质材料。

5 结束语

微纳加工技术的发展,将促进纳米光电子器件向更深更广的方向发展。微纳加工的半导体纳米结构在光电子领域带来许多新的量子物理效应,如量子点的库仑阻塞效应和光子辅助隧穿效应,光子晶体的光子带隙效应等。对这些新的纳米结构带来的新现象的研究将为研制新原理基础上的新器件打下基础。

参 考 文 献

- [1] 崔铮著. 微纳米加工技术及其应用. 北京: 高等教育出版社, 2005 [Cui Z. Micro-Nanofabrication Technologies and Applications. Beijing: Higher Education Press, 2005 (in Chinese)]
- [2] 顾文琪 主编. 电子束曝光微纳加工技术. 北京: 北京工业大学出版社, 2004 [Ed. Gu W Q. Micro-Nanofabrication Technologies of Electron Beam Lithography. Beijing: Beijing Polytechnic University Publishing House, 2004 (in Chinese)]
- [3] Masayuki F, Atsushi S, Toshitsugu U *et al.* J. J. Appl. Phys., 2004, 43: L1400

- [4] Lim W T , Baek I G , Jung P G *et al.* J. Electrochemical Society , 2004 , 151 : G163
- [5] Huang H W , Kao C C *et al.* Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology , 2004 , 113 : 125
- [6] Combr   S , Bansropun S , Lecomte M *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 2005 , 23 : 1521
- [7] Etrillard J , Bresse J F *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A , 1999 , 17 : 1174
- [8] Leea Y J , Hwanga S W *et al.* Thin Solid Films. 1999 , 341 : 168
- [9] Ronga B , van der Drift E *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 2001 , 19 : 2917
- [10] Qian Y H , An S , Betty I *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A , 2004 , 22 : 1062
- [11] 王占国. 物理 , 2000 , 29 : 643 [Wang Z G. Wuli(Physics) , 2000 29 : 643(in Chinese)]
- [12] Huang C J. J. Cryst. Growth , 2002 , 236 : 141
- [13] 夏建白. 物理 , 1998 , 27 : 141 [Xia J B. Wuli(Physics) , 1998 , 27 : 141(in Chinese)]
- [14] Kouwenhoven L P , Jauhar S , Orenstein J *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1994 , 73 : 3443
- [15] Kasai S , Han W H , Hasegawa H. Phys. Stat. Sol. (c) , 2003    : 1329
- [16] Takahashi Y , Nagase M , Namatsu H *et al.* Electronics Lett , 1995 31 : 136
- [17] Kurihara K , Namatsu H , Nagase M *et al.* Microelectron. Eng. , 1997 , 35 : 261
- [18] Zhuang L , Guo L J , Chou S Y. Appl. Phys. Lett. , 1998 72 : 1205
- [19] Ono Y , Takahashi Y , Yamazaki K *et al.* IEEE Trans. Electron Devices , 2000 , 47 : 147
- [20] 黄章勇. 光子技术 , 2003 , 2 : 61 [Huang Z Y. Photon Technology , 2003 , 2 : 61(in Chinese)]

· 物理新闻和动态 ·

能走路的分子

美国加州大学 Riverside 分校的 Bartels L 博士和他的同事们根据 Kansas 大学 Rahman T 教授的理论创造出了一种能走路的单分子,这种分子称为 9,10-二硫代氨基甲酸盐(简称为 DTA). 它的两条腿作这样的配置,即在同一时刻只有一条腿可以停留在基底上.

被热量或扫描隧道显微镜的尖端轻轻推动而激活的 DTA 分子,它将会抬起一条腿,然后再放下另一条腿,从而在平坦的表面上走出一条直线. 这种腿不仅对分子提供了支持,而且还在分子发生顺时针方向旋转或其他不规则的绊跌时保持分子的形状.

在标准的铜表面上(例如一种工业生产的微芯片) 作试验,分子可以毫不犹豫地走出 10 000 步. 研究组认为一个原子大小的步行分子可以对以分子为基础的信息存储和计算起着引导的作用. DTA 分子沿着直线运动,就像在火车轨道上运动的火车一样,它并不需要特别地制作纳米火车,而只需要在天然的铜表面就可以了. 整个研究的目的是为了发展一种以 DTA 为基的分子能将热能转化为导向运动,它的作用类似于分子尺度下的棘轮.

(云中客 摘自 Physics News Update 751 , 26 October 2005)

新型光学显微镜

德国的几位科学家发明了一种新型的高分辨显微技术. 与其他的光学显微技术不同,这种新技术不需要探测来自观测对象的光子,而是依赖于测量金纳米天线靠近待观测样品时金纳米天线的本征性质(如共振频率和线宽) 如何变化.

研究者首先将一单个的金纳米颗粒放在一根玻璃纤维的末端,然后将氙灯发出的白光聚焦到这根玻璃纤维的末端,在金纳米天线中激发出一种共振. 最后他们一边在样品表面扫描,一边测量纳米天线的共振波长和线宽. 将不同样品位置上测得的这些物理量作图,便可获得样品的影像. 虽然研究者使用了光子来读纳米天线的共振谱,但他们认为可以很容易地使用电流来激发金纳米天线中的共振. 此外,这种方法能够达到亚波长分辨,因为影像是 在非常接近样品的“近场”中产生的. 有关论文发表在 Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 : 200801 上.

(树华 编译自 Physics web news , 15 November 2005)