

超分辨近场结构的研究进展及其应用^{*}

刘前[†] 曹四海 郭传飞

(国家纳米科学中心 北京 100190)

摘要 超分辨近场结构(super-resolution near-field structure, super-RENS)由于突破了传统远场光学衍射极限的限制,在纳米光储存、微纳米加工、基于局域表面等离子体增强的生物传感器方面展现出良好的应用前景,因此吸引了众多研究者的目光.文章简要介绍了超分辨近场结构的发展历程、相应的工作机理、最新研究动态及其在超高密度光存储、近场光刻中的应用状况,并对未来的工作重点做出展望.

关键词 光学,超分辨近场结构,综述,近场光存储,近场光刻

Development and applications of super-resolution near-field structures

LIU Qian[†] CAO Si-Hai GUO Chuan-Fei

(National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract Super-resolution near-field structures have promising applications in nanostorage, nanofabrication and biosensors, due to their very high resolution beyond the optical diffraction limit. A brief review will be presented of their history, operation mechanism, recent new developments, as well as their applications in super-high density optical storage and super-resolution near-field lithography.

Keywords optics, super-resolution near-field structure, review, near-field optical storage, near-field lithography

1 引言

光学是一门古老的科学,人们通常所说的光学多指远场光学,而对于近场光学的研究尚待深入.近场光学通常指光波通过次波长尺度的障碍物、孔洞或传播距离在次波长范围内的光学现象.远场光学由于受衍射极限 $R = \frac{\lambda}{2NA}$ (λ 是入射光波长, NA 是数值孔径)的限制,在与新兴的纳米科学结合过程中遇到很多困难.虽然可以通过减小 λ 和增大 NA 提高分辨率,但是短波长激光器、高数值孔径系统的开发依然面临技术和成本的困难,而且远场光学从根本上无法突破衍射极限的限制,这就促进了人们对近场光学的研究.近场光学的隐失波包含了物体表

面结构的精细信息,其分辨率也不受衍射极限的限制,因而受到纳米技术研究者的特别关注.

1928年,英国科学家申奇(E. H. Synge)提出了一种新型显微镜的构想^[1],由于此工作需要精细加工技术的支持在当时无法实现,因而没有引起人们的关注,但是此构想已经勾画出了近场扫描光学显微镜(scanning near-field optical microscope, SN-OM)的雏形.1984年,在扫描隧道显微镜问世之后不久,IBM苏黎世实验室成功研制出第一台近场扫

^{*} 国家自然科学基金(批准号:90606025)资助项目;中国科学院方向性项目(批准号:KJCX2-YW-M06);北京自然科学基金(批准号:4072027)资助项目

2009-01-07 收到

[†] 通讯联系人. Email: liuq@nanocr.cn

描光学显微镜^[2],它的分辨率达到 $\lambda/20$,首次实现了对可见光衍射极限的突破,为人们研究纳米技术和微观表面结构提供了一种新的途径和手段。

1992年,美国贝尔实验室的E. Betzig^[3]等用扫描近场光学显微镜(SNOM)在磁光介质(CoPPt)上进行了近场记录和读出实验,存储点的大小约为60nm,数据存储密度可达45Gbits/in²,与当前市售的红光DVD光盘的存储密度2Gbits/in²相比有了极大的提高,这是人们第一次采用近场光学的方法进行信息存储。然而,复杂的SNOM近场间距控制系统导致了信息存储和读出的速度过低,限制了这种技术的发展。尽管如此,他们的工作仍具有重要意义,为光存储克服光学衍射限制开辟了一条全新的道路。从此以后,近场光存储技术成为光存储研究的一个重要发展方向。

为使近场存储技术更加接近实用,研究者提出了一系列的方案以克服上述的限制,其中以固体浸没透镜(solid immersing lens, SIL)存储和近场超分辨结构(super resolution near-field structure, super-RENS)技术最具前途,因而它们也倍受研究者的关注。

固体浸没透镜(SIL)是一种齐明透镜(即没有像差的透镜),它通常有两种几何形状:半球形和超半球形。从原理上讲,固体浸没透镜与油浸透镜并无太大的区别,都是通过提高物空间的材料折射率来增大透镜的数值孔径,但固体浸没透镜由于不和物体直接接触,更适用于光存储。为使SIL有效地发挥作用,SIL的底面与存储介质之间的间距要保持在近场距离之内,所以固体浸没透镜存储方式通常也被认为是一种近场方法。B. D. Terris等人^[4, 5, 6]利用近场光学,结合固体浸没式透镜技术,能实现125nm大小记录点的刻写,并借助于飞行头的设计提高了刻写速度,但是高速运动过程中飞行头与记录介质间距离的精确控制问题仍未解决,因而难以在光存储中获得实际应用。

1998年,日本的Junji Tominaga等人^[7]在传统光盘结构的基础上引进了介质保护层/非线性材料掩膜层/介质保护层的三明治膜层超分辨近场结构(super-resolution near-field structure, super-RENS)成功解决了上述难题,为超高密度光信息存储提供了一条新的思路。该方案最主要的特点,在于利用可精确控制厚度的薄膜结构,实现了探针和飞行高度控制器的功能,巧妙地解决了近场高速扫描中光头—盘片间距的控制问题,同时解决了SNOM、SIL等近场存储方式中数据存取速率低的缺点。

super-RENS方案自1998年提出后,其发展极为迅速。2002年以来发展起来的PtO_x型super-RENS光盘已达到记录和读出100nm以下信息点的惊人能力。super-RENS光盘不仅具有远超光衍射极限的分辨率,而且结构简单,制作、记录和读出与通常的光盘一样,可使用现有的光盘制造设备和播放、刻录机,是一种非常实用化的方案。

2 super-RENS的研究历程

十年前,日本的Junji Tominaga等人^[7]在传统光盘结构的基础上发展了一种带有超分辨近场结构的光盘,如图1(b)所示。与利用SNOM的近场存储技术(如图1(a)所示)相比,super-RENS技术通过精确控制透明介质保护层2的厚度达到了精确控制图1(a)中光纤头与记录介质之间的近场距离的效果,在获得超分辨率的同时解决了在光盘高速运转过程中如何精确控制近场距离的问题,从而为super-RENS光存储技术的实用化奠定了良好的基础。

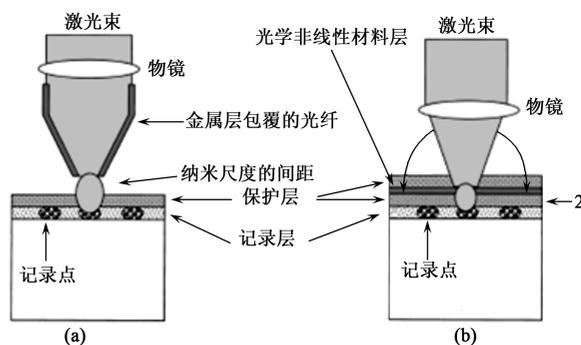


图1 (a)基于SNOM的近场存储方式;(b)基于super-RENS的近场存储方式

在super-RENS的发展过程中,非线性材料掩膜层扮演了一个重要的角色。根据非线性材料掩膜层的不同,其发展历程可分为三个阶段:第一个阶段非线性掩膜层材料采用Sb^[7],第二个阶段掩膜层为AgO_x,第三个阶段掩膜层为PtO_x、PdO_x。通常将对应super-RENS的三个不同阶段分别称为第一代、第二代和第三代超分辨近场光盘。

Tominaga等人在1998年提出的第一代super-RENS光盘结构由PC(0.6mm)/SiN(170nm)/Sb(15nm)/SiN(20nm)/Ge₂Sb₂Te₅(15nm)/SiN(200nm)多层膜组成,如图2所示。当一定功率的激光照射光盘时,由于聚焦光束能量的高斯分布,光斑中央区域

的 Sb 膜发生晶态转变,形成亚波长的光孔径,激光束通过该光孔径后在近场距离内的记录层中实现超分辨率读写,故第一代 super-RENS 光盘又被称为孔径型光盘.当激光束移去后,孔径处的 Sb 膜恢复到初始状态,整个转变过程可逆^[8].通过采用记录激光波长为 686nm、数值孔径为 0.6 的光学系统,在记录介质 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 上可实现尺寸为 90nm 的记录点的快速刻写,读出功率为 4.3mW 时其信噪比高于 10dB.后通过优化掩膜层和介电保护层的结构进一步提高了光盘的信噪比(对于 100nm 的记录点其信噪比可达 27dB^[9]),但仍低于现行的 DVD 行业标准值($\geq 40\text{dB}$).

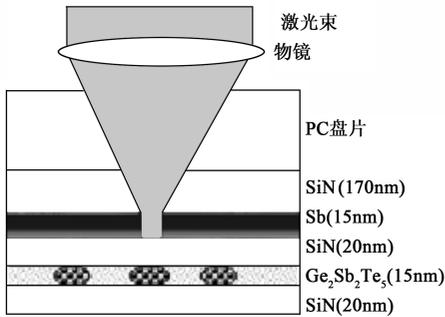


图 2 采用孔径型 Sb 掩膜层的 super-RENS 光盘结构示意图^[7]

考虑到金属 Ag 有很强的表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 增强效应,第二代掩膜层材料采用 AgO_x ^[10,11] 替代了第一代掩膜层 Sb.在激光作用下, AgO_x 受热分解生成的 Ag 纳米粒子 SPR 增强能极大地提高光盘的信噪比,对 100nm 的超分辨记录点获得了 36dB 的信噪比. AgO_x 掩膜层的分解温度约为 $160^\circ\text{C} - 330^\circ\text{C}$,低于记录介质 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 和 $\text{Ag}_{6.0}\text{In}_{4.5}\text{Sb}_{60.8}\text{Te}_{28.7}$ (AIST) 等硫化物系记录介质的相变温度,但分解时生成 O_2 导致的气泡形变不够坚硬,制约了光盘读出稳定性和寿命.

为了解决这一问题,Kikugawa 等人^[12] 提出采用第三代掩膜层材料 PtO_x 来替代 AgO_x ,其分解温度范围在 $500 - 550^\circ\text{C}$,分解后气泡引起的形变程度更小更坚硬,且信噪比达到了 42dB,满足了 DVD 的读出要求.后来又推出了 PdO_x 掩膜层,其性能和 PtO_x 相似^[13-15].第二代和第三代采用的金属氧化物掩膜层都能在“写入”时分解成为极细微的金属纳米粒子或者金属原子团簇,和一个包含这些金属粒子或团簇的超分辨 O_2 气泡,故这种金属氧化物作为掩膜层的结构又被叫做光散射型 super-RENS.典型的第三代光散射型 super-RENS 光盘结构如

下:PC 基底 (0.6mm)/ $\text{ZnS} - \text{SiO}_2$ (150nm)/ PtO_x (4nm)/ $\text{ZnS} - \text{SiO}_2$ (20nm)/ AgInSbTe (60nm)/ $\text{ZnS} - \text{SiO}_2$ (200nm).

早期的 super-RENS 光盘研究的重点,是使写入的记录点突破衍射极限,并且读出时获得超过 40dB 的信噪比,这个问题已经由 PtO_x 和 PdO_x 等金属氧化物掩膜层的引入而解决.虽然人们容易理解为什么能写入超分辨的记录点,但是对这些记录点的读出机理仍不清楚.

通常情况下,激光束无法读取小于其衍射极限的记录点的信号,但是在 super-RENS 光盘中,却能在超分辨记录的情况下获得极高的信噪比.对于这个问题的解释,现在比较主流的观点如下:(1)在信号读出中,氧化物掩膜层中的金属纳米粒子的局域 SPR 增强起了关键作用(Sb 掩膜层同样存在 SPR 增强,但是增强效果不如氧化物掩膜)^[7-9];(2)记录层的折射率因为材料发生局域铁电转变而改变,导致局域光微缩^[16-18];(3)氧化物掩膜层分解出来的 O_2 形成的气泡类似一个近场光到远场光的通道^[19].一般而言,光盘在写入信息之后的掩膜层的 SPR 增强能解释更多的问题,也有人认为是上述机理的混合效果^[19].显然,目前的各种解释都还存在一定的不足,一个完满的机理解释仍尚需时日.

随着 HD-DVD 和蓝光-DVD 的发展,super-RENS 光盘的研究者们目前已将更多的精力投入到实用性产品的研发上.2005 年 7 月,日本产业技术综合研究所和三星公司合作,研制的 12cm 的 super-RENS 光盘获得了 37.5nm 的记录点,虽然仍然采用 DVD 的 320nm 的道间距,却实现了高达 120Gbits 的容量,不足之处是信噪比只有 35dB^[18].此后不久,TDK 成功研制了具有 42dB 信噪比的 super-RENS 光盘,但信号读出耐久性 (readout durability) 不够好,已成了该光盘商业化的一个障碍.因此,提高信号读出耐久性成为 super-RENS 光盘的最近研究重点.

3 super-RENS 研究的新进展

考虑到 O_2 气泡的存在会降低信号读出的耐久性,Takayuki Shima 等人在 PtO_x 记录层中加入硬度高、热稳定性好,而且光透过性能良好的 SiO_2 材料(成分为 $\text{Pt}_{8.4}\text{Si}_{21.1}\text{O}_{70.5}$),这样记录点就不再是一个整体的气泡,记录点形变小,光盘的信噪比和用 PtO_x 作为记录层的光盘相比不下降,并且信噪比最

高时的读出功率 P_r 为 2.8mW, 和没有加入 SiO_2 的情况一样, 而读出的次数达 7.5×10^4 次之后信噪比才从 44dB 降至 41dB^[20], 这比没有加 SiO_2 的情况提高了一个数量级以上, 如图 3 所示. 信噪比随读出的循环次数增加而下降的另外一个重要原因是, ZnS-SiO_2 中的 S 原子在热的作用下向 GeTe 膜层扩散, 通过在二者之间插入一个扩散阻挡层 GeN_y , 能有效地阻挡 S 原子的扩散, 在读出的循环次数达 268,000 次之后, 信噪比才有明显的下降^[21]. 插入 GeN_y 的不利影响是, 与最高信噪比对应的激光读出功率从 2.8mW 上升到 3.0mW. 也有实验采用 BaTiO_3 取代 PtO_x , 其所需的读出功率为 2.0mW, 分解温度在 1500°C 左右, 远远高于读出温度; 由于没有氧气产生, 其信号在读取 10^5 次后不变差^[22].

刘前等通过对 PtO_x 和 PdO_x 及 AgO_x 的分解能的研究以及与读出信号的关系研究^[23-25], 从机理上对读出耐久性作了研究, 并从实验上证实了气泡的坚硬度与读出耐久性之间的关系^[19]. 通常情况下, 光记录过程中形成的任何记录存在都会对读出信号产生一定影响. 在一个 PtO_x 型的 super-RENS 光盘的记录过程中, 光盘发生了三种主要的变化(如图 4 所示): (1) 激光照射下, PtO_x 发生了分解, 产生了纳米 Pt 颗粒; (2) 分解, 产生的氧气导致了一个气泡的形成; (3) 在相变记录层中的 AIST 材料发生了相变. 显然, 这三种变化都能调制读出信号, 但对读出耐久性而言, 气泡的影响最大. 这是因为气泡涉及了三层薄膜, 即 PtO_x 、 ZnS-SiO_2 和 AIST 层, 气泡的形变会对介质层和相对较软的相变部分形成挤压, 同时也会导致气泡内的纳米 Pt 粒子分布发生改变, 从而导致读出信号的失真. 研究表明, 光盘的读出耐久性直接取决于气泡的坚硬度, 而气泡的坚硬度则依赖于膜层结构和材料, 也与非线性层的分解能有关^[14, 23, 24]. 这一结果与文献^[20-22]的结果是一致的, 它为改进 super-RENS 光盘的耐久性给出了理论基础. 此外, 鉴于气泡的关键影响, 他们也提出了三种记录变化应作为一个整体综合考虑对读出特性的影响, 气泡也可以看成一个类似于 SN-OM 的锥形光纤头(fiber tip), 起到一个从近场到远场或从远场到近场的通道作用.

4 super-RENS 的应用

super-RENS 结构由于突破了传统远场光学衍射极限的限制, 除了在高密度存储中得到应用以外,

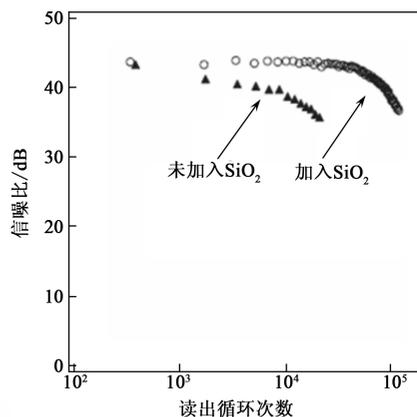


图 3 向 PtO_x 记录层中加入 SiO_2 后 super-RENS 光盘的信噪比(CNR)随读出的循环次数的关系^[15], 可以看出, 其性能比没有加入 SiO_2 的 PtO_x 记录层有明显的提高

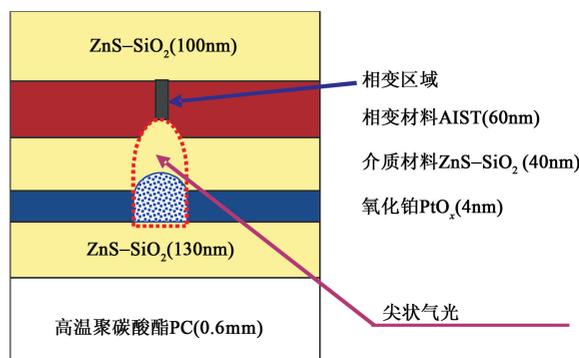


图 4 PtO_x 型 super-RENS 光盘记录后的记录特征

还在纳米光刻领域展现出广阔的应用前景. Kuwahara 等人^[25, 26] 采用玻璃/ SiN (170nm)/ Sb (15nm)/ SiN (20nm)/有机光刻胶 (OFPR-800, TSMR-8900, 120nm) 多层膜结构, 利用红光的高斯分布在掩膜层 Sb 上突破衍射极限实现纳米尺寸的光孔径的可逆转变; 利用 i 线 ($\lambda = 365\text{nm}$) 通过光孔径近场曝光的方式曝光 10s, 显影后得到线宽 180nm、深 35nm 的微结构; 利用蓝光 ($\lambda = 440\text{nm}$) 曝光 1/15s, 显影后得到线宽 140nm、深 75nm 的微结构. Kuwahara 等人^[27] 通过采用抛光石英玻璃改善基底的粗糙度, 在有机光刻胶 TSMR-8900 (120nm) 上可获得半高宽为 95nm、深 20nm 的槽结构; 同时研究还发现, 红光激光束自聚焦引发的热效应对槽的表层宽度和深度均有影响. 相对于传统的基于近场扫描光学显微镜的光刻技术, 基于超分辨近场结构的光刻技术有着较大的加工范围(前者加工范围为 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$), 而且其刻写速度可获得 10^6 倍的提高, 最快加工速度达 3m/s. 但是该种技术获得的微结构中有限的高度将限制其应用, 因此

如何在获得高分辨率的同时有效提高微构造的高度将是该技术获得实际应用的技术瓶颈。

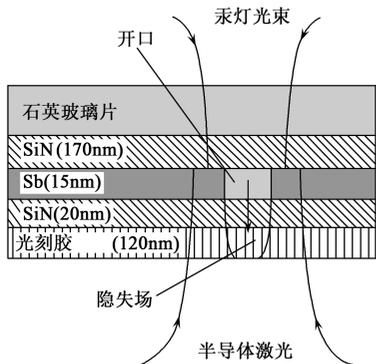


图5 光刻原片横截面结构及光刻胶曝光原理示意图^[21]

此外, Tominaga 等^[28, 29]利用 super-RENS 的大容量和高速开展了生物光盘的工作. 其工作原理是根据不同的生物体在光的照射下会有不同的折射率来检测, 主要用于 DNA 和疾病的快速诊断, 目前这一工作正在大力推进中. 随着科技的快速发展, 我们相信 super-RENS 将会获得越来越多的实际应用。

5 结束语

自 1998 年超分辨结构发明以来, 由于它不仅具有远超光衍射极限的分辨率, 而且结构简单, 制作、记录和读出与通常的光盘一样, 可使用现有的光盘制造设备和播放、刻录机, 是一种非常实用化的方案, 故引起了超高密度光存储界的重视. 10 年来, 在众多研究者的努力下, super-RENS 技术得到了快速发展, 从最初的概念型到接近产业化的实用型, super-RENS 的应用也从单纯的光盘存储, 发展到在纳米光刻和生物检测上面的应用. 到目前为止, 尽管 super-RENS 的机理还不是十分清楚, 但我们相信随着研究的进一步深入, 其神秘的工作机理会逐渐揭开面纱, 同时我们也相信 super-RENS 的应用会越来越广泛。

参考文献

[1] Syngé E H. *Phil. Mag.*, 1928, 6: 356
 [2] Pohl D W, Donk W, Lanz M. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 44: 651
 [3] Betzig E, Trautman J K, Wolfe R *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(2): 142

[4] Terris B D, Mamin H J, Rugar D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(4): 388
 [5] Terris B D, Mamin H J, Rugar D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(2): 141
 [6] Yoshikawa H, Ohkubo T, Fukuzawa K *et al.* *Appl. Opt.*, 1999, 38, 863
 [7] Tominaga J, Nakano T, Atoda N. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 44(15): 2078
 [8] Fukaya T, Tominaga J, Nakano T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(20): 3114
 [9] Tominaga J, Fuji H, Sato A *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 957
 [10] Fuji H, Tominaga J, Men L *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 980
 [11] Tominaga J, Kim J H, Fuji H *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, Part 1, 40:1831
 [12] Kikukawa T, Nakano T, Shima T *et al.* *Phys. Lett.*, 2002, 81(25): 4697
 [13] Kim J H, Nakano T, Shima T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(9): 1701
 [14] Liu Q, Kim J, Fukaya T *et al.* *Opt. Exp.*, 2003, 11(21): 2646
 [15] Liu Q, Tominaga J, Fukaya T. *SPIE*, 2004, 5275: 85
 [16] Kim J, Hwang H I, Yoon D *et al.* *International Super-RENS and Plasmon Science & Technology Symposium 2003*. Tsukuba, Japan, 2003, 67
 [17] Tominaga J *et al.* *Nanotechnology*, 2004, 15: 411
 [18] Kolobov A, Fons V P, Frenkel A I *et al.* *Nat. Mater.*, 2004, 3: 703
 [19] Liu Q, Fukaya T, Cao S H *et al.* *Optics Express*, 2008, 16(1):213
 [20] Shima T, Nakano T, Tominaga J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46(6B): 3912
 [21] Shima T, Yamakawa Y, Tominaga J *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46(7): L135
 [22] Kim J, Hwang I, Bae J *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45: 1370
 [23] Liu Q, Fukaya T, Tominaga J *et al.* *Opt. Lett.*, 2003, 28: 1805
 [24] Liu Q, Tominaga J, Fukaya T. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7(1):362
 [25] Kuwahara M, Nakano T, Tominaga J *et al.* *Microelectronics Engineering*, 1999, 53: 535
 [26] Kuwahara M, Nakano T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38: L1079
 [27] Kuwahara M, Nakano T, Mihalcea C *et al.* *Microelectronics Engineering*, 1999, 57—58: 883
 [28] Arai T, Subashchandra Bose G, Mizuno H *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46 (6B):4003
 [29] Gopinath S, Arai T, Mizuno H *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47 (7): 5777