

一种自组装的长程有序纳米模式

根据 Moore 定律,微处理器的能力可以按指数方式快速提高,数据存储能力的提高也以相似的方式增长,所以这已经成为进一步提高光刻技术的关键点.尖端光刻技术已经允许器件的特征长度可以比用来制作它们的光波波长还要短.例如,相干效应可被用于具有超紫外光线特性的 50nm 模式上^[1].但是想要继续在本成本与效益方面有所改善,可能性很小,所以 Moore 定律与光刻技术将会不可避免地分道扬镳.

为了能设计更小型的设备,科学家们不再求助于光化学,而是转向利用分子自组装来形成纳米结构. Flank Bates 和 Glenn Fredrickson 曾在《Physics Today》(1999 年第 2 期第 32 页)上发表论文谈到如何用两种不同的亚基联接起来组成嵌段共聚物.由聚苯乙烯和聚环氧乙烷组成的嵌段共聚物,它们疏水的 PS 链段常会挤在一起以避免不利的相互作用,而亲水的 PEO 链段也有相似的倾向.这种局域的分相被定义为有规则间隔的微畴.根据 PS 和 PEO 链段的相关长度,嵌段共聚物可以将其自身排列成交替的 PS 层和 PEO 层,有时是 PS 球体嵌入在 PEO 基体内,也可以如图 1(a)所示的 PEO 柱体分散在 PS 基体内.

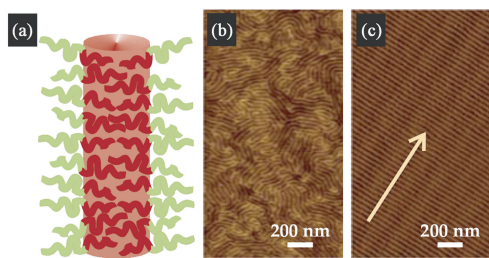


图 1 自组装的取向 (a) 由聚苯乙烯(绿色)和聚环氧乙烷(红色)组成的嵌段共聚物,在自由能最小原理作用下发生相分离,柱状 PEO 微畴嵌入在 PS 基体内;(b) 当相分离发生时,用扫描力显微镜拍摄的在最上层的 PEO 微畴的蠕虫状结构,是一种典型的不规则模式;(c) 在纳米层的蓝宝石表面,微畴组装成非常有规则的排列,图中箭头的指向是蓝宝石脊的方向(此图取自文献[2])

柱状微畴具有相当多的实际应用,它可以组成纳米导线、信息存储器和其他微型设备的元件.然而将它作为元件使用于计算或记忆存储时,它们的排列必需是规则的和可控的.但我们可以从图 1(b)中看到,这类自组装的微畴并不能自然地呈现为有序的模式.相反,它们的排列弯弯曲曲,高高低低,类似于我们的指纹分布.要想使柱状微畴能有一个规则的排列,一个办法就是将它限制在光蚀刻出的通道中,而且这个通道只能有几微米宽.

近二十年来,美国马萨诸塞州阿姆赫斯特大学的 Tomas Russell 教授期望不借助于光刻或其他外力的方法而

能自组装出规则的无缺陷的纳米微畴模式.与其他制作工艺相比,这种自下而上的方法具有成本低廉,制作快速的优点.现在 Russell 教授和他的国际合作团队已成功地制作出 48nm 的 PS-PEO 嵌段共聚物薄膜,它具有如图 1(c)所示的完全有序排列的结构.

他们的突破口是把一块蓝宝石切割成具有热力学不稳定性的表面.在表面热处理时,能使表面上得到一系列平行的谷与脊.当谷的特征深度为 10nm 时,它正好是很多嵌段共聚物相分离时自然形成的柱状微畴直径的大小.人们可以预期,如果把 PS-PEO 共聚物涂到蓝宝石表面时,就会形成双层的柱状微畴,底部的微畴将会沿着谷的轨迹排列在谷底.同时 Russell 研究组还发现,所有微畴的指向都与脊的方向垂直.

仔细比较共聚物与蓝宝石之间的特征长度.在共聚物薄膜中,按热力学的原理,相邻两个柱状微畴,它们中心之间最优的间距是 L_1 ,其数值约为 30nm(通常 L_1 是共聚物长度的函数).而在蓝宝石表面上,两脊间的距离 λ 一般是 35nm 或更长一些.所以,当柱状微畴处于蓝宝石的谷底时,它们不得不放弃自身的最优选间距,而被迫地将链距拉长或缩短,这样就必然会增加它们的势能.为了避免这种不利的状态,下层的每一个微畴将让它的取向与脊垂直,使得系统的自由能最小(如图 2 所示).底层的微畴只能在两个脊之间转动.从图上看到的是最上层的柱状微畴的排列,它是受下层微畴排列的引导所形成的表面旋转排列.

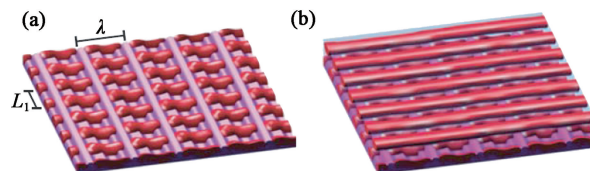


图 2 交叉模式 (a) 当蓝宝石表面的脊间距 λ (粉色)超过柱状微畴间距 L_1 (红色)时,底层的微畴为减小能量将其指向垂直于脊的方向;(b) 在底层微畴指向的引导下,第二层的微畴形成一个有序的排列(此图取自文献[2])

从严格意义上来说,蓝宝石基底并不是一个模板.这个自组装的纳米模式并不是蓝宝石表面特征的模仿或复制.实际上,蓝宝石表面无论是否存在缺陷都不会影响柱状微畴存在近似完美的排列.

在厘米量级的纳米模式上采样,柱状微畴的取向与其中心值的偏差小于 1° ,用 X 射线沿着微畴的方向作布拉格衍射实验,可以证实材料的柱状微畴具有长程有序.麻省理工

本栏目是经美国物理联合会(AIP)授权,与 Physics Today 合作的项目

学院的 Caroline Ross 教授认为,这可能是嵌段共聚物下形成的最好的有序模式.

在多功能的演示方面,Russell 教授的研究组已经证明,一个具有纳米表面的蓝宝石就可以代替感光基板,因为在蓝宝石表面上,柱状微畴的排列是完全有序的.迄今为止,30nm 的模式已经是目前用光刻能产生的最小尺度了.下一步研究组是想将嵌段共聚物微畴更小型化,也就是说要构建更短的共聚物.但要注意,如果微畴的尺度 L_1 比蓝宝石表面的脊距 λ 更小时,这时取向效应将会减弱,从而使微畴的有

序排列减弱.尽管如此,Russell 教授仍然乐观地表示,他们团队的目标是制作出 3nm 大小的有序微畴模式.对于这一点,我们将拭目以待.

参考文献

- [1] Solak H H *et al.* Microelectron. Eng. ,2003,67:56
- [2] Hong S W *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA (in press)

(北京大学 黄昀 编译自 Ashley G. Smart, *Physics Today* , 2012,(3):14, 原文详见 <http://ptonline.aip.org>)