

纳米器件

褚卫国

(国家纳米科学中心 100190)

1. 概述

随着1991年碳纳米管的发现,在全世界范围内掀起了研究纳米技术的热潮,而纳米器件及其加工制备水平是衡量纳米科技发展水平的重要标志。纳米器件是指利用微纳米加工技术制备得到的特征尺寸为纳米尺度(通常为1~100 nm)的具有特定功能的器件。因此,纳米器件具有两个显著特征,一是器件处于纳米尺度;二是具有特定功能。在制备纳米器件过程中需要利用微纳米加工技术,根据加工方式的不同,微纳米加工技术主要可分为“自上而下”和“自下而上”两种。“自上而下”主要是将大尺寸材料的多余或不需要的部分根据器件设计的要求而加工去除掉。“自下而上”主要是将原子、分子或原子集团按照器件设计而“堆砌”或“组装”起来。以集成电路为目标发展起来的典型微纳米加工技术——硅平面工艺技术(针对硅为衬底发展起来的加工工艺)主要为“自上而下”加工方式。随着微纳加工技术的迅速发展,“自下而上”的非传统加工方式在纳米器件加工、制备过程中也扮演越来越重要的角色,甚至不可或缺。因此,两种加工方式的有机结合将成为加工制备纳米器件的主要方式,这样才能满足结构更加复杂和功能更为强大的纳米器件的加工需求。因此,微纳加工技术水平一定程度上决定了纳米器件的制造和发展水平,也标志着纳米技术的发展水平。目前,微纳加工关键技术的迅速发展使得器件的最小特征尺寸能够达到5纳米,为各类高性能新型纳米器件的加工制备提供了强有力的技术保障,同时集成度也越来越高。

2010年美国人发明了纳米处理器。同年,美国

和澳大利亚联合开发了原子晶体管。2011年美国匹兹堡大学研发出了超小型单电子晶体管,实现了超大规模集成电路朝微型化、低能耗方向发展。在未来的几十年,纳米电子元件将得到迅速发展,更多性能优越的电子元件将不断被研发出来,为人类探索更深层次的未知领域提供了可能。实际上,通常所指纳米器件主要根据其特征尺寸为纳米尺度,而根据功能可划分为纳米电子器件、纳米光学器件、纳米光电器件等多种。下面,我们先讨论纳米器件加工与制备,接着对这三类纳米器件分别进行介绍。

2. 纳米器件加工与制备

上面已经指出,将材料变成纳米器件需要一定的加工制备技术手段。目前,各类纳米器件如广泛使用的手机芯片等,都是应用传统的集成电路平面制造工艺制造而成。一方面平面制造工艺能够实现规模化制备,可显著提高生产效率和降低成本;另一方面随着平面制造工艺能力的提高(指器件最小特征尺寸的制造能力,如从45 nm到5 nm加工能力的提升),不仅能够提升器件的性能/功能而且能够提高单位面积衬底上器件的集成密度。过去集成电路的发展表明,集成电路的集成度以每18个月翻一番的速度提高,即所谓的摩尔定律。集成度提高将显著增加器件加工所需要的工艺过程及其复杂程度,完成一个器件往往需要多达数十甚至上百道工艺。但是尽管如此,复杂的器件加工工艺均是由最基本和简单的工艺过程所组成。图1给出了正性(曝光部分的胶显影后被去除)和负性(曝光部分的胶显影后胶被保留)电子束/光刻胶的基本加

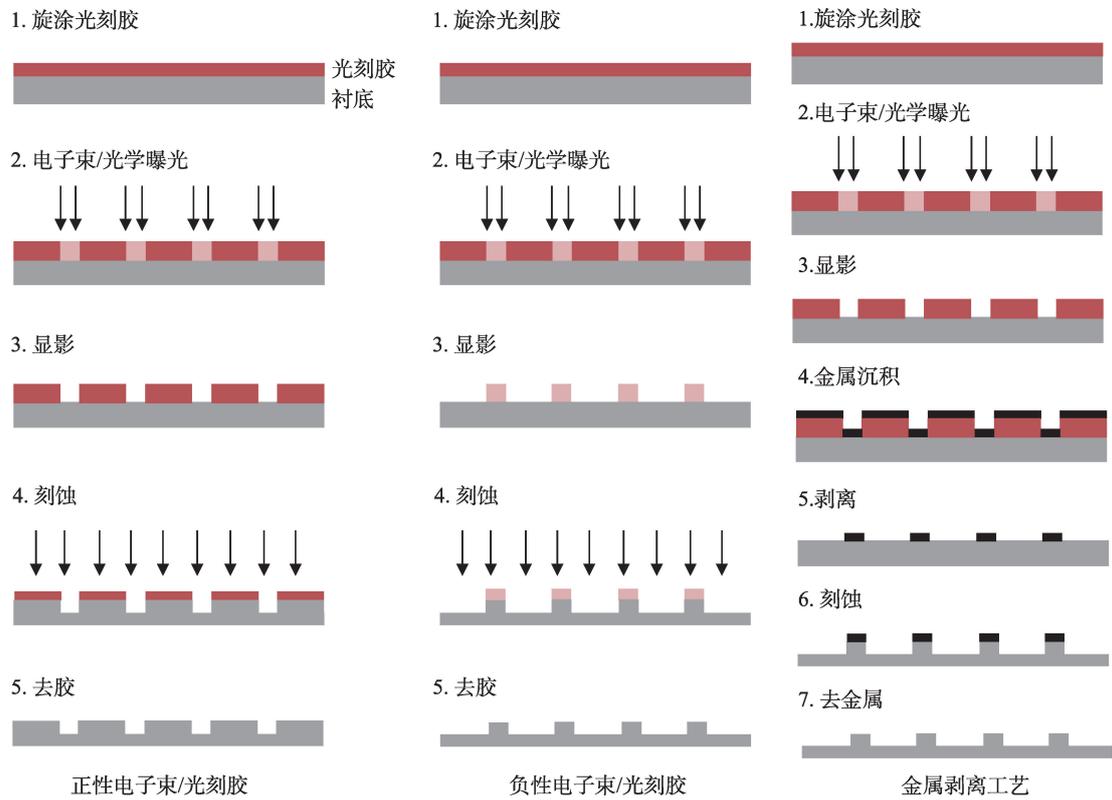


图1 基于不同性质电子束/光刻胶的曝光、刻蚀基本加工工艺过程及金属剥离工艺过程

工工艺过程以及金属剥离工艺过程的示意图。基本加工工艺过程主要包括涂胶(前级工艺包括衬底清洗)、曝光、显影、刻蚀以及去胶等过程,不难发现正性和负性胶在相同工艺条件下往往产生互补、相反的结构。而对于金属剥离过程则包括涂胶、曝

光、显影、金属沉积、剥离、刻蚀以及去金属等工艺。

基于上述基本工艺,以最简单气体传感原型器件芯片的加工为例(石墨烯和金属纳米颗粒为敏感材料),其加工制备过程如图2所示。首先需要带有绝缘二氧化硅层的衬底进行清洗,然后将石墨烯

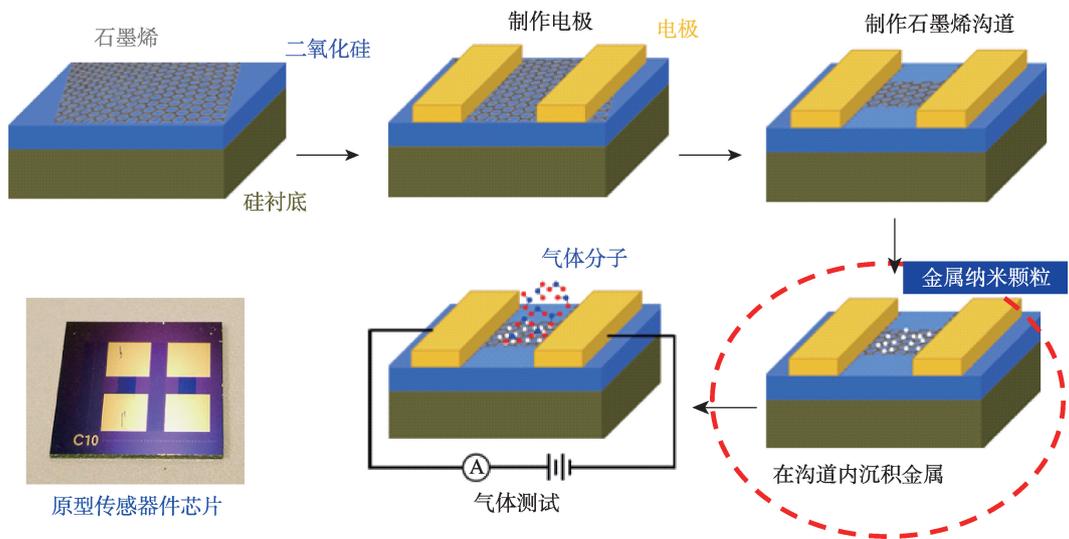


图2 基于石墨烯/金属纳米颗粒的原型气体传感器芯片制备过程示意图

进行转移,得到图中所示的第一步。而后在二氧化硅表面旋涂电子束正性胶如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),并进行烘烤及电子束曝光,然后显影,蒸镀金电极,如图中第二步所示。随后再通过旋涂电子束胶加工制备石墨烯沟道,并在沟道上蒸镀相应的金属纳米颗粒,形成传感器的敏感区域,最后再进行去胶等处理,得到一个原型气体传感器芯片,如图2中左下侧照片所示。因此,这表明即使对于最简单的原型传感器芯片的加工制备,都需要多步加工工艺才能完成。由此可见,多步平面加工工艺对于制备纳米器件是常见现象,但往往同一步工艺能够实现对整片衬底上大量器件的同时加工,因而可显著提高制备效率,降低成本。

3. 纳米电子器件

纳米电子器件种类繁多,也可分为多个种类。如纳米级互补金属氧化物半导体(CMOS)器件,包括各种金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)器件。单分子器件,包括单分子开关、电化学分子电子器件、分子线等器件。单电子器件,包括单电子泵、单电子陷阱、单电子开关等。纳米传感器件,包括量子隧道传感器等。量子效应器件,包括量子点器件、量子干涉器件等。纳米集成电路,包括纳米电子集成电路等。纳米级CMOS混合电路,如纳米CMOS电路和单电子开关电路等。纳米存储器件,

如单电子存储器,超高容量纳米存储器等。

上述纳米电子器件中比较典型的MOSFET器件是大规模集成电路的基础。图3(a)示出了N(多子为电子,因而为电子型)沟道增强型MOSFET纳米电子器件的工作原理。其主要是通过改变栅极电压来控制导通和截至。当 V_{GS} 为零,即栅极不加电压时,不管 V_{DS} 极性如何,由于总存在一个PN结反偏,所以源漏一定处于截止状态,即不导通,源漏之间的电流 I_{DS} 为零。当 V_{GS} 大于零时,在绝缘层中(通常为二氧化硅)产生一个垂直于半导体表面的电场,排斥P区多子空穴而吸引少子电子。当 V_{GS} 大于一定值时P区表面将形成反型层将两侧N区导通,形成导电沟道。因而实现了电路控制。其特性曲线如图3(b)和3(c)所示。在图3(b)中,在一定的源漏电压下,当栅极电压大于阈值电压 V_0 且随电压增加,源漏电流显著增加。在图3(c)中,当栅极电压小于阈值值时,尽管源漏电压增加,但源漏电流为零,为截止区;随着栅极电压的增加,增大源漏电压,源漏电流先增加后达到饱和,继续增加源漏电压,源漏电流不再增加,而表现出一条水平线。因此,根据特性曲线,可分为不同的区域,如饱和区、放大区和截止区等,从而实现器件功能。

另一类比较典型和获得广泛应用的纳米电子器件就是基于电学原理的气体传感器。这里将简单介绍一下气体纳米传感器的工作原理与结构。气体纳米传感器主要利用传感器敏感芯片在探测

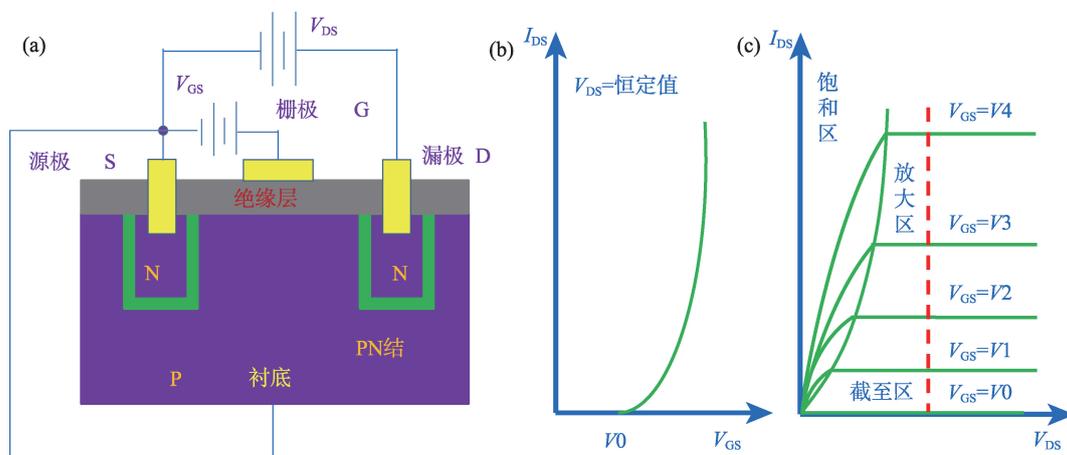


图3 MOSFET器件结构与工作原理(a)示意图及其特性曲线(b)和(c)

气体前后电信号如电阻等发生改变进行探测的。敏感芯片通常都是利用纳米薄膜或纳米结构材料制备而成,因此具有较大的比表面积等属性导致表面对电学参数敏感。一般而言,基于电信号测量的气体传感器主要由几个功能单元所构成:待测气体进气单元,气体敏感材料阵列(通常为纳米结构)单元,信号获取、转换、处理单元,数字信号传输与处理和模式识别单元以及结果输出单元等。将气体敏感材料阵列单元暴露于待测气体中,敏感材料的阵列单元将待测分子的组分或浓度转换成某种电信号,并经变送电路进行预处理,再由模数转换器转换为多位的数字信号。信号提取后,进行模式识别和算法处理,最后输出检测结果。其各功能单元与结构及敏感材料芯片单元的结构分别如图4(a)和4(b)所示。其中气体传感器的核心部分是如图4(b)所示的气体传感芯片部分。主要由在带绝缘层衬底上的微加热器、以及微加热器之上的绝缘层和在绝缘层之上的叉指电极及敏感纳米材料等所构成。

4. 纳米光学器件

纳米光学主要是指在纳米尺度上光与物质相互作用的科学和工程,这种相互作用是通过自然或人工纳米材料的物理、化学或结构性质来调控的。显而易见,纳米光学器件就是由这些纳米材料所加工制备的对光学性质/性能具有特定调控功能的器件,主要包括纳米光子晶体器件、等离子体器件、超

材料与超表面器件以及亚波长光栅器件等。

纳米光子晶体器件和等离子体器件在显色、纳米传感等领域具有十分广泛的应用。纳米光子晶体器件是通过构建不同的光子晶体实现对光性质进行调控,而等离子体纳米器件主要是通过改变纳米材料尤其是金属的结构、尺寸等来调控等离子体效应,从而改变其与光之间的相互作用,对光性质/性能进行调控,实现器件的特定功能。近年来超材料和超表面结构光学发展十分迅速,是纳米光学及光学器件的一个重要分支。下面就光学超表面器件进行介绍。顾名思义,光学超表面器件就是在衬底上加工/制备一薄层纳米尺度的超原子或超分子,这种超原子或超分子在表面进行周期排布,这样就可以对入射光进行相位、偏振或振幅的调控,从而改变反射光或透射光的性质/性能,实现特定的功能。图5给出了一种超表面结构调控光学性质的例子。图5(a)分别给出了三种纳米尺寸的方形硅柱,长宽尺寸分别为(145 nm, 105 nm)、(110 nm, 80 nm)和(90 nm, 45 nm),高度均为320 nm,分别实现对红、绿和蓝光三基色光进行调控。其中,使用两块最小尺寸的硅柱进行蓝光调控。衍射效率如图5(a)中曲线所示,波长越长对应的调控硅柱尺寸越大,效率越高。图5(a)中不同波长对应的衍射效率曲线重叠较少,表明不同尺寸的硅柱对相应波长光的独立调控较有效,相互干扰小。每个硅柱可视作一个超原子,四个硅柱构成一个超分子。通过改变四个硅

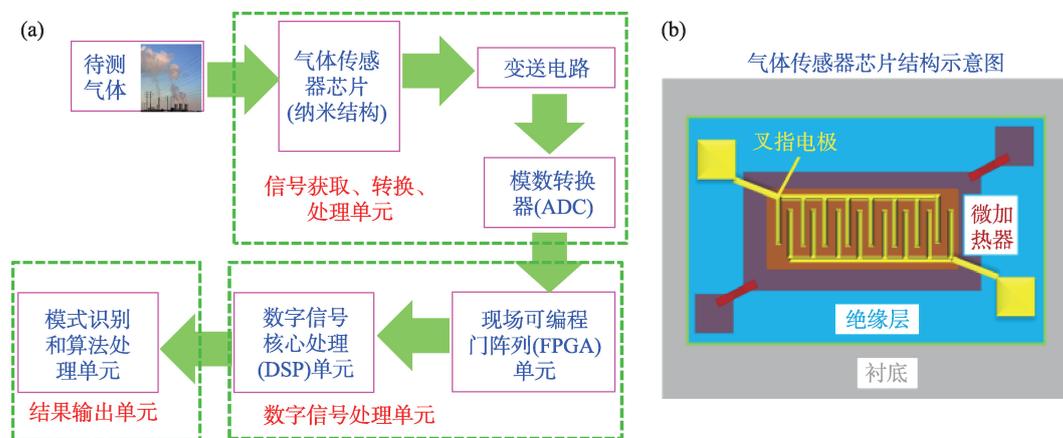


图4 气体传感器结构(a)敏感芯片主要结构;(b)示意图

柱之间的相对夹角可实现对光的不同调控功能,这些硅柱按照一定的设计周期排布在石英玻璃表面上。图5(b)示出了所设计的具有两种不同功能的超表面,即通过对超原子和超分子进行不同排布的设计,实现不同的功能。一种情况是当入射光为三基色光照射超表面时,可实现消色差全息成像,即得到白色花瓣(图5(b)左侧图片);另一种功能是当入射光为三基色光照射超表面时可将三种基本色分开,即花瓣呈现红色,叶子和茎部呈现绿色而花盆则呈现蓝色,如图5(b)右图所示。对于图5(c),分别采用红、绿、蓝、白、黄、青及紫光照射时,花瓣分别呈现相应的颜色,即实现了图5(b)左图所示设计的超表面的功能。对于图5(d),很显然当三基色波长的光同时照射超表面时实现了红色花瓣、绿色叶和茎以及蓝色花盆的全息成像,同时单一红光照射时仅出现红色花瓣,单一绿色照射时仅出现绿色叶和茎以及单一蓝色照射时仅出现蓝色花盆,因此完全实现了图5(b)右侧图中所设计的超表面的功能。实际上,光学超表面纳米器件不仅能够实现全息成像,而且在信息存储和处理、彩色显示、超透镜以及奇异光场(如涡旋光、隐身等)的产生等领域具有很大应用潜力。

纳米光栅作为一种十分普遍却重要的光学纳

米器件受到广泛重视。最近,纳米极化(偏振)光栅在像素化偏振成像以及相位测量等领域具有十分重要的应用,近年来愈加受到重视。将具有不同偏振方向的纳米光栅制作在同一透明衬底上,可克服传统的旋转单一偏振纳米光栅不同角度来实现偏振测量或成像的缺点,如由于测量或成像非同时导致环境对结果产生不可避免的不利影响等。图6示出了将具有不同偏振方向 0° 、 45° 、 90° 和 135° 的光栅形成一个所谓“超像素”的偏振片阵列,然后将尺寸与成像器件像素尺寸完全相同的每个单一取向偏振的光栅亚单元与成像器件的像素完全对应起来并进行集成一体化,就可以得到模型偏振相机,如图6(a)中所示。用该相机可以实现在单次测量或成像时同时获得包含四个不同偏振方向被测目标的信息,大大弱化了环境噪声对测量和成像结果的影响,并可实现实时测量,显著提高了偏振成像或测量的效率、准确性以及可靠性。用该模型偏振相机可以拍摄得到偏振度和偏振角照片,与普通同型号相机拍摄的照片相比,对比度得到了提高,汽车或摩托车车身部位的细节更加突出,更明显,如图6(b)中A、B和C所示。这种基于纳米极化光栅得到的偏振度不同的衬度增强成像是像素化偏振相机的典型应用。

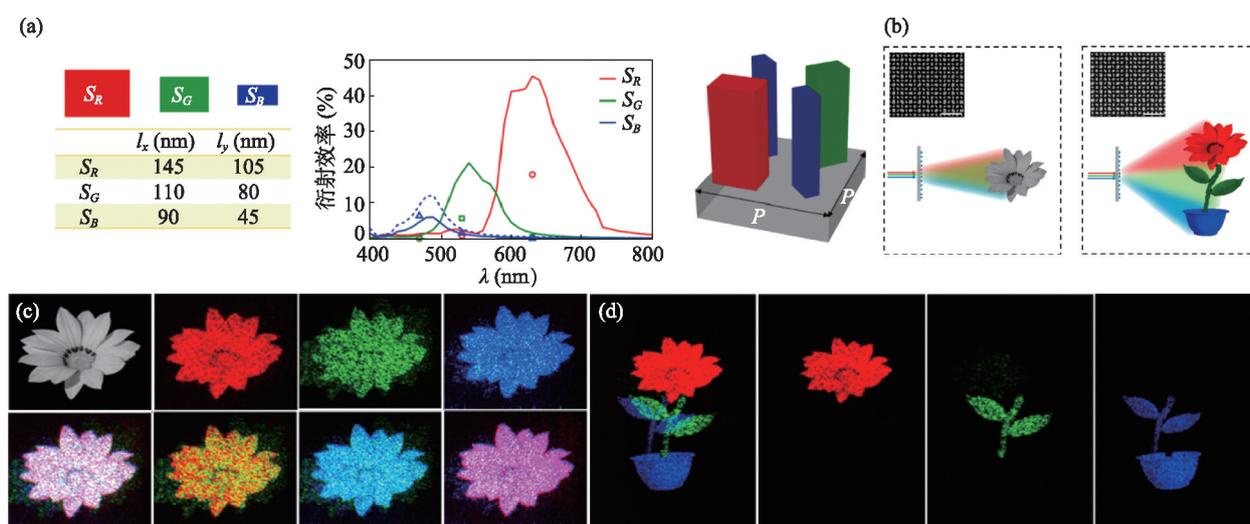


图5 具有消色差和高色散功能的光学超表面纳米器件的全息成像 (a)能够对红、绿、蓝三基色进行调控的三种尺寸硅纳米方柱构成的超原子/分子的形貌、尺寸及其相应的衍射效率;(b)分别具有消色差(左侧)和高色散(右侧)功能的光学超表面器件的扫描电镜照片(插图)及全息成像示意图;(c)具有消色差功能超表面的全息成像和(d)具有高色散功能超表面的全息成像

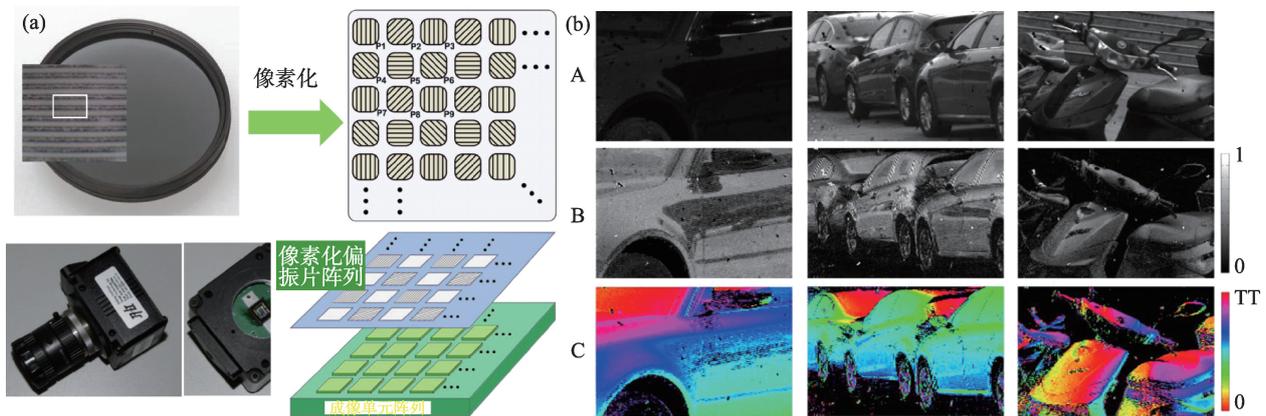


图6 像素化偏振片阵列及其与成像单元的一体化和偏振成像(a)由4个不同偏振方向极化光栅构成的像素化偏振片阵列及与成像单元一体化示意图和原型机照片;(b)普通相机和偏振相机拍摄的照片的对比效果,A:普通相机分别拍摄的汽车局部、全局及摩托车照片;B:像素化偏振相机拍摄的相应的偏振照片;C:由偏振角得到的彩色照片

5. 纳米光电子器件

纳米光电子器件主要是指利用微纳加工技术制备出的特征尺寸处于纳米尺度并具有特定功能的光电子器件。纳米光电子器件种类繁多,主要包括:纳米激光器、纳米探测器、纳米发光器件以及纳米级量子光电元件等。

纳米材料在纳米激光器领域有重要的应用前景如硅、氧化锌、砷化镓及磷化铟等纳米结构。硅纳米结构作为激光器有诸多优点,突出一点是其与硅平面工艺能够很好地兼容,即利用现有的超大规模集成电路制造技术来制备硅纳米结构激光器,易于实现低成本规模化制备和生产。目前,我国研究人员成功制备出了全硅分布反馈纳米激光器。其结构和性能如图7所示。首先,在石英玻璃衬底上

旋涂一层氢硅倍半环氧乙烷(HSQ)电子束胶,然后采用纳米压印技术制备出具有周期结构HSQ纳米沟槽的结构,最后通过退火并进行氢气钝化还原的办法直接获得由硅纳米晶构成的全硅分布反馈纳米激光器。其侧面扫描电镜图如图7(a)所示,周期约为505 nm,硅沟槽平均深度约为126 nm,硅纳米线平均宽度约为130 nm。激光器有效面积为10 mm×10 mm(图7(b)所示彩色部分的面积)。其中,该激光器输出束的角度扩展很小,半高宽约为0.8°。此外,利用相同工艺制备的四个激光器的波长范围为760~770 nm。表明工艺一致性较好,所制备的激光器性能的一致性及其器件制备重复性也较好。这种工艺很容易实现批量和规模化制备和生产,而且制备成本较低,具有良好的实际应用前景。

上面介绍了硅纳米结构能够作为激光器并表

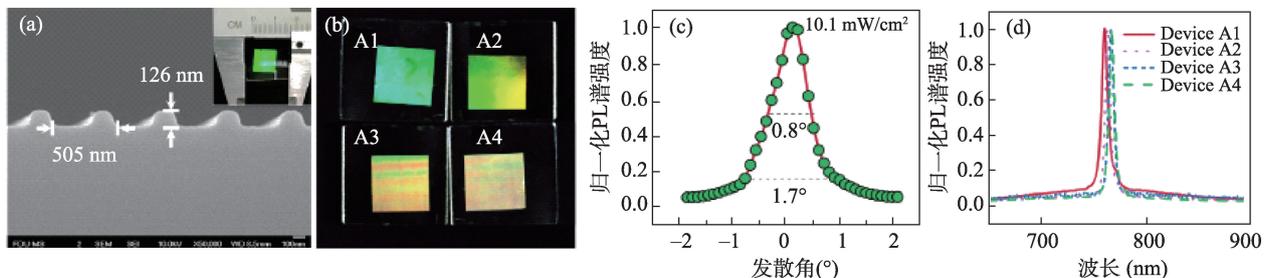


图7 全硅纳米线阵列激光器及其性能(a)全硅分布反馈纳米激光器的侧面扫描电镜照片及分布反馈激光器的光学照片(绿色区域);(b)利用相同工艺制备的四种分布反馈激光器的光学照片;(c)激光器的发射谱强度与发散角之间的关系,可见发散角较小;(d)图(b)中显示的四种激光器对应的归一化光发射谱与发射波长之间的关系,波长在760~770 nm范围内变化

现出良好的性能,同时与现有大规模集成电路平面制造工艺兼容,易于实现规模化制备和生产,优势明显。此外,硅纳米结构还能够作为光电探测器,在制备工艺上与上述作为激光器具有同样的优势和特点。图8示出了硅纳米线阵列作为自驱动式可见-近红外光探测器的例子。具体制备过程:采用银辅助化学刻蚀法制备大面积高度有序的重掺杂硅纳米线阵列,长度约为5微米(图8(a)和8(b))。在其上表面蒸镀金膜作为上电极,与硅纳米线阵列形成肖特基接触,并用银胶引出上电极。使用In:Ga合金作为探测器的背电极,与重掺杂硅形成欧姆接触,同样利用银胶引出背电极(图8(c)插图给出了探测器实物照片)。在暗态下,器件的I-V曲线表现出良好的二极管整流特性,二极管整流比接近600($\pm 1V$),如图8(d)所示。三种波长405 nm、532 nm和1064 nm激光作为光源的光响应特性曲线分别示于图8(e)、(f)和(g)中。可以看出,在零偏压下都存在可测量的光电流,说明该探测器可在无源条件下进行光探测,因此可实现自驱动探测功能。此外,对于三种波长均存在较小的正偏压区域,通过暗态和光照的切换,器件电流可以实现正负切换的二进制响应。由于硅和Au之间为肖特基接触,界面处产生内建电场,形成空间电荷区。当吸收能量高于硅

禁带宽度1.12 eV的光子时,产生电子和空穴对,在无偏压情况下,光生电子和空穴对在内建电场作用下发生迅速分离分别流向Si纳米线和Au,因而在外部回路中产生光生电流,此时通过检测回路中的光电流,即能定量检测入射光的强度,从而实现器件的自驱动光探测功能。

6. 总结与展望

随着纳米技术的飞速发展,尤其是微纳加工技术水平和器件设计能力的不断提升,器件尺寸越来越小,功能越来越强大,集成度也越来越高。器件尺寸甚至减小至亚纳米水平,同时器件可能产生新的功能,并伴随新原理的出现。尤其是大规模集成电路制造水平和能力的提升,结合新型结构器件的设计,直接结果是导致器件特征尺寸已减小至5 nm甚至更小,并具有新型功能和更好的性能,集成度大幅度提高。另一方面,从纳米器件的应用广度来说,器件尺寸不断减小和新型器件不断涌现将赋予器件新功能和更好性能,可能将不断拓展纳米器件的应用范围和领域。我们有理由相信在未来,纳米器件在人类社会活动中将扮演愈加重要的角色,并不断催生新技术、新原理的产生,甚至带来技术和科学上的革命。

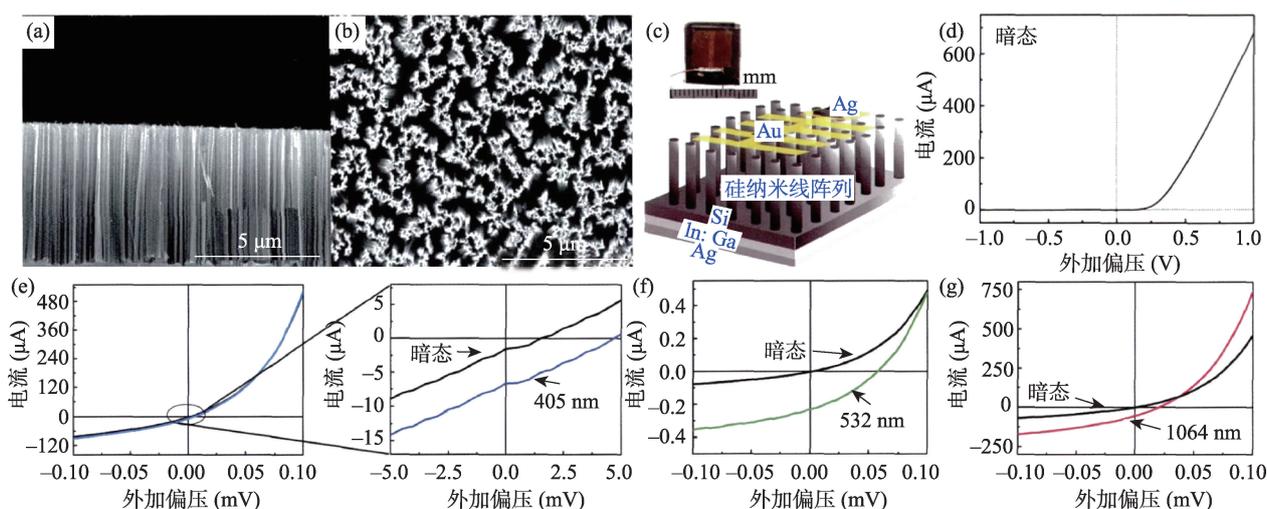


图8 硅纳米线阵列作为自驱动式可见-近红外光探测器(a)硅纳米线阵列侧视扫描电镜照片;

(b)硅纳米线阵列俯视扫描电镜照片;(c)硅纳米线阵列作为红外探测器的结构示意图;(d)探测器暗电流对偏压的依赖关系;

(e)、(f)和(g)波长分别为405 nm、532 nm和1064 nm三种激光作为光源的光响应特性曲线