

纳米压印技术制备 Si 基 GaN 纳米柱图形化衬底*

周平¹, 任霄钰¹, 梁望¹, 苑进社^{1,2}

(1. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331; 2. 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

摘要:采用纳米压印和反应离子刻蚀技术,通过实验研究反应离子刻蚀时间与 GaN 纳米柱高度的相关性,成功地在 Si 基 GaN 衬底上制备出了 GaN 纳米柱图形化衬底。SEM 表征分析发现在图形化衬底上所制备的 GaN 纳米柱形貌均匀、排列整齐;室温光致发光光谱分析发现 GaN 纳米柱图形化衬底与 GaN 材料相比带边发光峰出现 2.1 nm 的红移,发光强度增强。研究结果表明 GaN 纳米柱内应力得到释放且具有光子晶体的作用。

关键词:纳米压印;GaN 纳米柱;PL 谱

中图分类号:O614.371

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2014)03-0091-03

GaN 直接带隙半导体材料物理化学性质稳定,室温下的禁带宽度为 3.39 eV,且具有高的饱和电子漂移速度、高击穿场强、高热导率等优越性能^[1];GaN 基纳米柱在制造纳米激光器、场效应晶体管、LED 和场发射器件等纳米级器件领域具有广阔的应用前景。纳米级的半导体材料不仅具有量子限域效应,而且通过内应力的释放可以提高器件的性能^[2-3]。Kishino K 等人研究报道纳米柱结构具有大的比表面积使得异质界面处大的晶格失配产生的内应力得到释放,从而可提高辐射复合速率;同时材料大的表面积还可提高发光器件的出光率^[4],Tang Y B 等人报道纳米柱结构在太阳能电池中应用可以为光生载流子提供直接的传导路径,从而提高载流子的收集效率^[5]。

美国明尼苏达大学的华裔科学家 Chou S Y 提出的纳米压印光刻技术(Nano-imprint lithography)可用于制作 GaN 纳米柱^[6],该技术将具有纳米图案的模板以机械力在涂布高分子压印胶的衬底上等比例复制图案,它的加工分辨率取决于模板图案极限尺寸(Critical dimension),不受光学衍射极限的限制,纳米压印技术目前已经能够实现最小特征尺寸为 3 nm 的图案结构^[7]。目前,纳米压印技术以高分辨率、高效率、低成本和工艺过程简单等特点引起各国研究人员的广泛关注^[8]。纳米压印技术作为下一代光刻技术将为纳米制造提供新的机遇,可以应用于集成电路、生物医学产品、超高密度盘片、光学组件、有机电子分子学等战略性新兴产业领域^[9-12]。纳米压印技术经过近 20 年的发展,现在已经发展到多种方式和方法,按其原理主要分为热压印、紫外固化和微接触压印等 3 种常用方法^[13]。本文采用紫外固化纳米压印(UV-NIL)的方法制备了形貌均匀整齐的 Si 基 GaN 纳米柱图形化衬底,并对所制备的 GaN 纳米柱图形化衬底进行了 SEM 和 PL 谱分析表征。

1 实验

用 MOCVD 生长的 Si 基 4 μm 厚的 GaN 模板,采用紫外固化纳米压印技术进行纳米压印图形化制备,原理如图 1 所示。先在 GaN 衬底上用 PECVD 沉积一层 100 nm 厚的二氧化硅,然后用旋转涂胶的方法涂上一层高分子聚合物(TU2-310),涂胶时旋转速度为 6 000 r/min,涂胶胶厚大约为 1.54 μm,最后在 95 °C 温度下烘 4 min。接着将模板放在涂胶的模板上往下压,压强为 25 个大气压,使压印胶充满模板的空隙,这样模板上的图形就转移到胶上。打开紫外光,使紫外光透过模板照射到高分子聚合物上并使其固

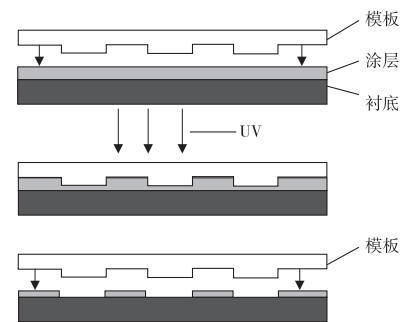


图 1 紫外固化纳米压印的原理图

* 收稿日期:2013-10-22 修回日期:2014-01-20 网络出版时间:2014-5-8 14:38

资助项目:重庆高校优秀成果转化项目资助(No. kjzh11210)

作者简介:周平,男,研究方向为氮化物半导体材料与器件,E-mail:toary19890101@126.com;通讯作者:苑进社,E-mail:jesseyuan@cqu.edu.cn

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20140508.1438.021.html

化。移开模板最后通过反应离子束刻蚀,先以压印胶为掩膜使用 CF_4 气体刻蚀 SiO_2 将图形转移到 SiO_2 上,然后再以 SiO_2 作为掩膜使用 $\text{Cl}_2 + \text{BCl}_3 + \text{Ar}$ 气体刻蚀 GaN 将图形转移到 GaN 上;这样就得到了 Si 基 GaN 纳米柱的图形化衬底。使用 NanoSEM 超高分辨率场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM x30)测试分析纳米压印刻蚀后的 GaN 纳米柱的形貌,样品的光致发光光谱测试分析用雷尼绍 inVia 激光拉曼光谱仪在室温下进行,激发光源为 325 nm 连续光氦镉激光器。

2 结果与讨论

封二彩图 2 为紫外固化纳米压印后同一片子两个不同区域的显微镜放大 100 倍后的图形,从图中可以明显地看到压印后的图形,这些图形现在是在压印胶上的还没有转移到 GaN 上,通过刻蚀后图形会转移到 GaN 上。还可以看到图形的均匀性不是特别好,前面图中均匀性非常好而后面图中的局部再放大观察到有一些深色的区域,这些深色的区域是没有图形的区域。也就是说这些地方没有被压印上所需要的图形。这是纳米压印中常见的一个问题,就是在压印完成后的脱模过程会出现这种现象。分析认为可能是因为人工脱模过程中出现局部的图形剥落造成的。因此,必须选择图形完整的区域进行下一步实验。

图 3 是反应离子刻蚀后的 SEM 图,刻蚀 GaN 的时间从左到右分别为 200 s,360 s 和 540 s。从图 3 中不仅可以观察到形貌均匀排列整齐的 GaN 纳米柱,还可以观察到在刻蚀的过程中

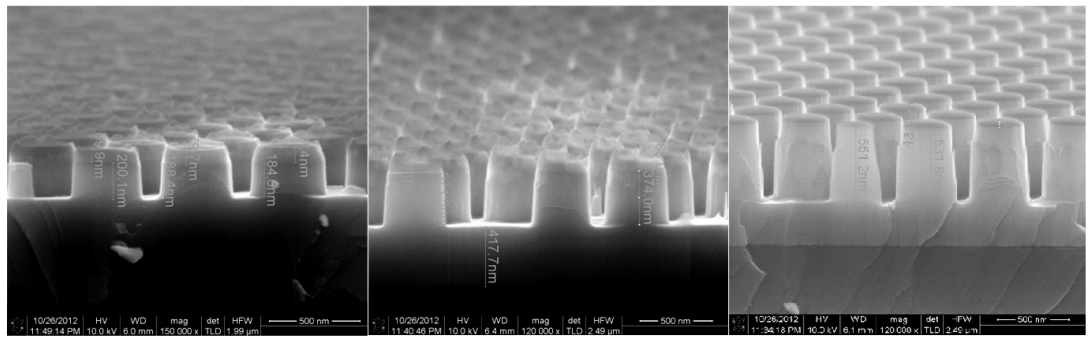


图 3 刻蚀 GaN 不同刻蚀时间的 SEM 截面图

纳米柱图形的转移变化。比较分析图 3,发现随着刻蚀时间的增加纳米柱的顶部变小底部增大。分析认为这可能是在刻蚀过程中顶部被离子刻蚀时间较长而底部刻蚀时间较短引起的,所以呈现顶部较小底部较大的形貌,并且刻蚀时间越短越不明显。实验发现随着刻蚀时间的增加 GaN 纳米柱的高度也在增加,刻蚀时间为 200 s 时 GaN 纳米柱高度为 190~200 nm,刻蚀时间为 360 s 时得到 345~355 nm 高的 GaN 纳米柱,刻蚀时间为 540 s 时得到 GaN 纳米柱的高度为 540~560 nm。

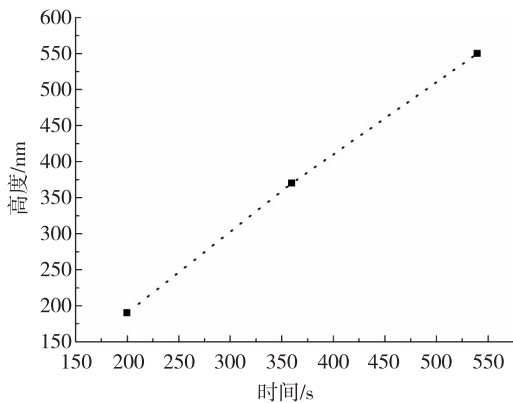


图 4 刻蚀时间与 GaN 纳米柱高度关系图

图 4 为刻蚀时间与 GaN 纳米柱高度相关性曲线。由图 4 可以看出,刻蚀时间与 GaN 纳米柱高度近似线性关系。本实验中每秒刻蚀大约 0.95 nm,由此可以根据刻蚀时间比较准确地得到所需要的 GaN 纳米柱高度。

封二彩图 5 为 GaN 纳米柱图形化衬底和 GaN 模板的光致发光光谱。可观察到制备的 GaN 纳米柱图形化衬底的发光峰在 363.8 nm,而 GaN 厚膜材料的发光峰在 361.7 nm。观测到的 GaN 纳米柱图形化衬底与 GaN 厚膜材料 PL 谱中心波长出现的 2.1 nm 的红移可能是因为应力的释放造成的,这一发现支持 Yu V 等人的研究结果。分析认为纳米柱图形化衬底的发光峰与 GaN 厚膜材料相比出现红移的现象,可能是因为厚膜材料中由于晶格失配存在内应力的作用,使 GaN 内部原子间距变小从而使禁带宽度变大;而 GaN 纳米柱图形化衬底材料可使内部应力得到释放,从而减小了禁带宽度^[14]。从图中还可观察到所制备的 GaN 纳米柱图形化衬底的 PL 谱带边峰发光强度大约是 GaN 厚膜材料的相应发光峰强度的 1.4 倍。这一发现说明 GaN 纳米柱可能存在类似光子晶体的作用,原因是光子晶体在表面形成规则的周期性结构可以引起光散射,它的二光子晶体形成的能带使得 GaN 发光峰在光子晶体能带内侧向发光受到抑制,从而增加了光的抽取效率^[15],相关工作有待进一步研究。

3 结论

采用纳米压印技术成功地制备出 Si 基 GaN 纳米柱图形化衬底, SEM 表征分析发现所制备的 GaN 纳米柱形貌均匀整齐, 且高度准确可控。室温光致发光光谱分析发现 GaN 纳米柱图形化衬底 PL 谱中带边峰出现 2.1 nm 的红移而且发光强度增强, 研究结果表明 GaN 纳米柱内部的应力得到释放, 且具有类似于光子晶体的作用。这对于改善提高短波长 GaN 基光电子器件性能有较重要的参考价值。

致谢: 北京大学宽禁带半导体研究中心提供实验条件。

参考文献:

- [1] Wang J R, Ye Z Z, Yang Z X, et al. Growth mechanisms of GaN nanorods[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 51(29): 52-53
- [2] Chiu C H, Lu T C, Huang H W, et al. Fabrication of In-GaN/GaN nanorod light-emitting diodes with self-assembled Ni metal islands[J]. Nanotechnology, 2007, 18(44): 5201-5206.
- [3] Deb P, Kim H, Rawat V, et al. Faceted and vertically aligned GaN nanorod arrays fabricated without catalysts or lithography[J]. Nano Letters, 2005, 5(9): 1847-1849.
- [4] Sekiguchi H, Kishino K, Kikuchi A. Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate[J]. Applied Physics Letter, 2010, 96: 1-3.
- [5] Tang Y B, Chen Z H, Song H S, et al. Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod array on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells[J]. Nano Letters, 2008, 8(12): 4191-4193.
- [6] Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Nanoimprint lithography[J]. J Vac Sci Tech, 1996, B14(6): 4129-4131.
- [7] Chou S Y, Krauss P R. Imprint lithography with sub-10nm feature size and high through[J]. Microelectronic Engineering, 1997, 35: 9-11.
- [8] Guo L J. Recent progress in nanoimprint technology and its applications[J]. J Phys D: Appl Phys, 2004, 37: 125-140.
- [9] Pépin A, Youinou P, Studer V, et al. Nanoimprint lithography for the fabrication of DNA electrophoresis chips[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 62(7): 927-932.
- [10] Ross C A, Smith H I, Savas T, et al. Fabrication of patterned media for high density magnetic storage[J]. J Vac Sci Technol, 1999, B17(6): 3168-3176.
- [11] Cede C C, Seekamp J, Kam A P, et al. Nanoimprint lithography for organic electronics[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 62(7): 25-31.
- [12] Resnick D J, Dauksher W J, Mancini D, et al. Imprint lithography for integrated circuit fabrication[J]. J Vac Sci Technol, 2003, B21(6): 2624-2631.
- [13] Guo L J. Nanoimprint lithograph: methods and material requirement[J]. Adv Mater, 2007, 19: 495-500.
- [14] Davydov V Y, Verikiev N S A, Goncharuk I N, et al. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC[J]. J Appl Phys, 1997, 82(10): 5101-5102.
- [15] Athanasiou M, Kim T K, Liu B, et al. Fabrication of two-dimensional in GaN/GaN photonic crystal structure using a modified nanosphere lithography technique[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102: 191108-1.

GaN Nanocolumns Patterned Substrates on Silicon Prepared by Nanoimprint Lithography

ZHOU Ping¹, REN Xiao-yu¹, LIANG Wang¹, YUAN Jin-she^{1,2}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials of Chongqing, Chongqing 401331, China)

Abstract: In this work, we have successfully obtained GaN nanocolumns patterned substrates on GaN template on Silicon using the method of nanoimprint lithography and reactive ion etching technology. To obtain the patterned substrates, we studied the correlation of the time of reactive ion etching and the height of GaN nanocolumns. SEM analysis found that the obtained GaN nanocolumns patterned substrates had the features of uniform morphologies and orderly ranks. Room-temperature PL spectrum analysis found that the band edge emission peak of GaN nanocolumns patterned substrates appeared 2.1 nm redshift compared with GaN bulk materials and the emission intensities were stronger. Further research showed that the stress was released in GaN nanocolumns and they have effect of photonic crystal.

Key words: nanoimprint lithography; GaN nanocolumns; PL spectrum