

电子束直写模版电沉积制备图案化磁记录介质

钞书哲, 丁玉成, 叶向东, 李涤尘

(西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 以电子束直写光刻图形为模版, 采用直流电沉积和数值模拟的方法, 研究了镍纳米柱阵列图案化磁记录介质的制备工艺和模版电沉积过程中的沉积不均匀问题. 研究表明, 在加速电压、曝光电流确定的条件下, 电子束直写光刻模版孔径由曝光时间决定, 模版的孔径和孔距在 10 nm 量级精确可调. 在纳米孔阵列模版中进行电沉积时, 适当增大孔距, 降低阴极电解电势, 可以减小电沉积过程中相邻孔之间的相互干扰, 提高电沉积的均匀性, 从而为图案化磁记录介质的电沉积制备提供了一种新的方法.

关键词: 图案化磁记录介质; 电子束直写光刻; 电沉积; 不均匀

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)03-0027-04

Preparation of Patterned Media with Electron Beam Direct-Writing Lithography and Electrodeposition

CHAO Shuzhe, DING Yucheng, YE Xiangdong, LI Dichen

(State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Patterned media with nickel nanopillar arrays as the magnetic recording units was prepared with electron beam direct-writing lithography and electrodeposition. The results show that the diameter of pores in the electron beam direct-writing templates is determined by the exposure time under the condition of fixed accelerating voltage and exposure current, within an adjustable range of 10 nm for pore diameters and spacings. Increasing the interval of pores in the template and lowering the cathode electrolytic potential properly can reduce the interference of adjacent pores during the electrodeposition process and hence improve the deposition uniformity.

Keywords: patterned media; electron beam direct-writing lithography; electrodeposition; ununiformity

图案化磁记录介质(PM)是由二维有序磁性纳米阵列组成的一种新型磁记录介质, 它可以突破连续磁记录介质超顺磁效应(Super Paramagnetic Effect)的极限, 并有望将硬盘记录密度提高到 1 Tb/in² 以上^[1]. 目前, 研究的 PM 主要包括利用聚焦离子束铣、干涉光刻或者嵌段共聚体光刻等方法制备的磁性纳米颗粒阵列, 以及用模版电沉积法得到的磁性纳米柱阵列^[2]. 磁性纳米柱与纳米颗粒相比, 具有明显单轴各向异性, 因此有利于信息的写入读出. 阳极氧化铝模版是电沉积制备纳米柱阵列常

用的模版^[3], 具有成本低廉的优点, 但模版孔径、孔距和有序度都与氧化条件紧密相关, 因此难以制备孔径和孔距同时满足设计要求且高度有序的电沉积模版^[4].

电子束直写光刻技术具有很高的分辨率, 可以得到高精度完全有序的二维纳米孔阵列模版. 本文采用电子束直写光刻技术和电沉积相结合的方法来制备镍纳米柱阵列, 并研究了电子束直写光刻模版的孔径控制工艺和电沉积过程中存在的沉积不均匀性问题.

1 PM 制备实验

PM 制备工艺流程如图 1 所示,主要包括电子束直写光刻模版的制作和单晶硅基底镍纳米的电沉积.

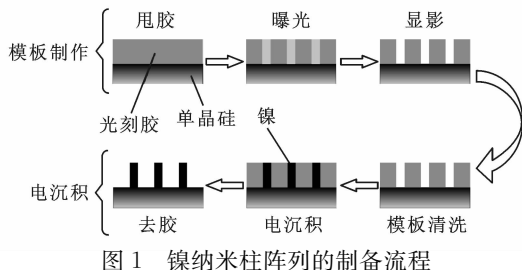


图1 镍纳米柱阵列的制备流程

1.1 电子束直写光刻模版的制作

采用日本 CRETEC 公司的高分辨率电子束光刻系统 CABL-9000C,选用日本 ZEON 公司的 ZEP520A 电子束光刻胶,在加速电压 30 kV 下胶的灵敏度为 0.6 C/m^2 . 稀释剂为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,显影剂是日本 ZEON 公司生产的 ZEP-RD. 硅片采用 6 英寸 P 型低掺杂单晶硅片,电阻率为 $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$.

在 ZEP520A 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的质量比为 1 : 1、匀胶速度为 1 000 r/min、匀胶时间为 1 min、前烘温度为 180°C 、时间为 3 min 的实验条件下,得到的光刻胶厚度为 200 nm. 采用矢量扫描方式对点阵周期(200 ~ 3 000 nm) spot 图形进行曝光,加速电压为 30 kV,曝光电流为 500 pA,曝光时间为 1 ~ 40 μs ,显影温度为 23°C ,显影时间为 1 min.

1.2 电沉积制备镍纳米柱阵列

采用恒电位法进行镍纳米柱的电沉积,电源为福建三明无线电二厂生产的 HDV-7C 的晶体管恒电位仪,辅助电极为 $5 \text{ mm}^2 \times 5 \text{ mm}^2$ 的铂电极,参比电极为饱和甘汞电极. 电镀液的组分为 NiSO_4 (300 g/L)、 NiCl_2 (45 g/L)、 H_3BO_3 (40 g/L)、 $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{SnNa}$ (10 g/L)、 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OSO}_3\text{Na}$ (0.1 g/L),电沉积温度为 25°C ,pH 值为 4.

模版用去离子水超声清洗 5 min,再用 0.1 g/L 的 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OSO}_3\text{Na}$ 溶液浸泡 15 min,然后固定在电镀槽中进行电沉积实验. 电沉积结束后,将样片浸入 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 中 3 min,去除光刻胶,氮气吹干,用扫描电镜(SEM)检测电沉积结果.

2 结果与讨论

2.1 电子束直写光刻模版孔径的控制

本文采用电子束直写 spot 图形制备纳米孔阵

列模版. 模版孔径 d 由曝光电流 I 、曝光时间 t 和光刻胶的灵敏度 S 共同决定,假设曝光点电荷均匀分布,则

$$d = 2 \left(\frac{It}{\pi S} \right)^{1/2} \quad (1)$$

图 2 是在加速电压为 30 kV、曝光电流为 500 pA 时,不同曝光时间条件下(孔距 200 nm)的电子束直写光刻模版的扫描电镜图像. 图 3 中的计算数值是通过式(1)计算得到的.

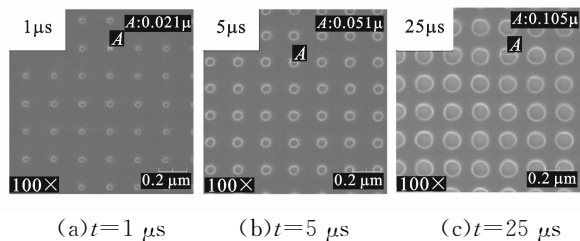


图2 电子束直写光刻模版的 SEM 图像

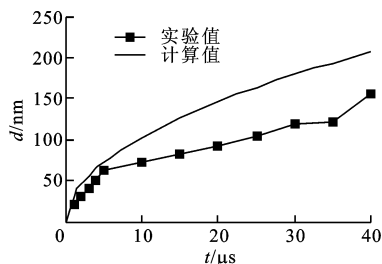


图3 模版孔径与曝光时间的关系

从图 3 曲线中可以看出,实验得到的模版孔径小于公式计算所得到的孔径,并且曝光时间越长,孔径越大,计算值与实验值的偏差也越大. 在加速电压 30 kV,曝光电流 500 pA 时,电子束斑直径只有 2 nm 左右,且电流密度呈高斯分布. 通过光刻胶层的前散射和单晶硅基底的背景散射,入射电子以入射点为中心向四周扩散,从而产生一个远大于电子束斑直径的曝光区域. 在曝光区域中的电荷分布很不均匀,由于曝光中心位置单位面积所消耗的电荷数远远大于光刻胶的灵敏度,而邻近曝光区域边缘的单位面积所得到的电荷数却小于光刻胶的灵敏度,因此这两部分的电子全部被“浪费”了. 式(1)是在入射电荷均匀分布且能量全部被光刻胶有效吸收的条件下所得到的孔径,所以实验值小于计算值. 由于曝光时间越长,电荷分布越不均匀,则偏差越大,因此文中利用实验曲线通过调节曝光时间对模版孔径进行控制.

2.2 电沉积过程不均匀性分析

当采用模版电沉积法制备金属纳米柱阵列时,存在着普遍的沉积不均匀问题^[5-6],在阴极电解电位(−1.1 V)下得到的镍纳米柱阵列(见图4)的直径为50 nm、100 nm,高为200 nm,间距为400 nm。一些研究认为,这种不均匀是由导电基底表面形貌的起伏而造成电场分布不均匀引起的^[5],本文通过数值计算和实验,研究了模版电沉积中孔距和阴极电解电势对沉积不均匀性的影响。

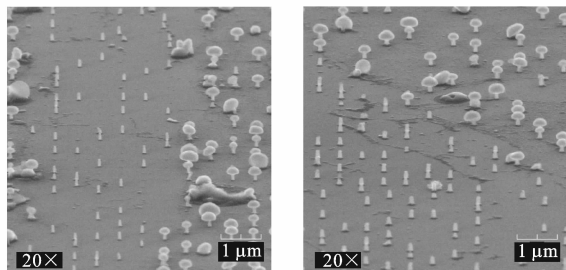


图4 电沉积镍纳米柱阵列的 SEM 图像

2.2.1 二维简化模型 在纳米孔阵列模版中进行电沉积时,当某个纳米孔由于任何不稳定因素(如热起伏、溶液杂质、电流密度扰动等,这些因素在纳米级尺度下的作用很明显,尺寸越小作用结果越显著)比相邻孔先沉积了一定厚度的金属,致使该孔的深度相对减小,那么在电沉积过程中金属离子的移动距离也相对减小,使沉积速度加快,必然把周围相邻孔对应区域的金属离子吸引、耗用,抑制了其他本来沉积速度就慢的孔中金属纳米柱的生长。电沉积过程中相邻孔之间的这种干扰作用类似一个正反馈过程,从而产生了不均匀的沉积结果。

本文从纳米尺度效应带来的电沉积过程中的孔间干扰出发,建立了电沉积不均匀性分析的二维简化计算模型。如图5所示,孔径为50 nm,孔深为200 nm,孔距为150、250、350 nm,浓差扩散层厚度为800 nm,电场强度 E 由阴极电解电势 ϵ 决定。设右侧孔洞由任何不稳定的因素而先沉积了20 nm厚度的镍,计算该条件下 Ni^{2+} 离子浓度分布情况和两侧孔洞内镍的沉积速率。右侧孔洞内镍的电沉积速率与左侧孔洞内镍的电沉积速率之比 R (电沉积不均匀系数)等于1或者小于1,则电沉积过程稳定,能够得到均匀的电沉积结果;若该比值大于1,则偏离1的值越大,电沉积过程越不稳定,电沉积结果也就越不均匀。

在电沉积过程中, Ni^{2+} 离子的移动是在电场和

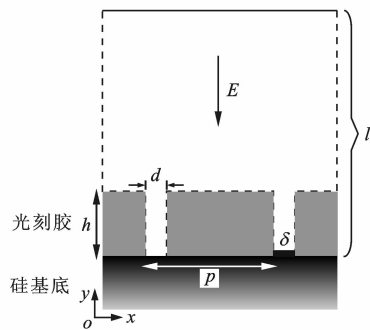


图5 电沉积过程的二维简化计算模型

浓度差作用下的结果^[7], Ni^{2+} 离子的流量密度为

$$q = -D \nabla \rho + U^+ E \rho \quad (2)$$

式中: D 为 Ni^{2+} 离子的扩散系数; ρ 为 Ni^{2+} 离子的浓度; U^+ 为 Ni^{2+} 离子的离子淌度。

根据式(2),由质量守恒定律得出 Ni^{2+} 离子浓度在二维简化模型下的控制方程为

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{U^+ E}{D} \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

采用有限差分算法对式(3)进行离散化和数值计算。

2.2.2 计算与实验结果的对比分析 图6是电沉积不均匀系数与阴极电解电势和孔距的关系。从图中可以看出:在大孔距模版中进行电沉积时,电沉积不均匀系数 R 几乎不受阴极电解电势高低的影响,一直保持与1接近的值,所以在大孔距的模版中进行电沉积时,容易获得相对均匀的电沉积结果;在小孔距条件下, R 随阴极电解电势的降低而急剧减小,所以在小孔距的模版中进行电沉积时,可以通过降低阴极电解电势来提高电沉积的均匀性。 Ni^{2+} 离子浓度分布计算结果如图7所示,从图中还可以看出,降低阴极电解电势和增加孔距可以使浓度场分布更加均匀,从而使电沉积结果更加均匀,这与 R 的计算结果也相同。

降低阴极电解电势,可增加浓度差扩散层的电场强度,降低浓度差因素对 Ni^{2+} 离子迁移的相对影

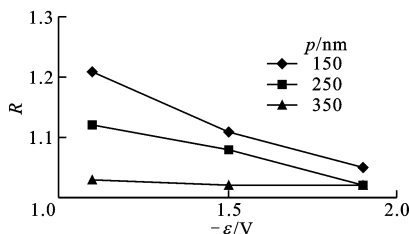


图6 电沉积不均匀系数的计算结果

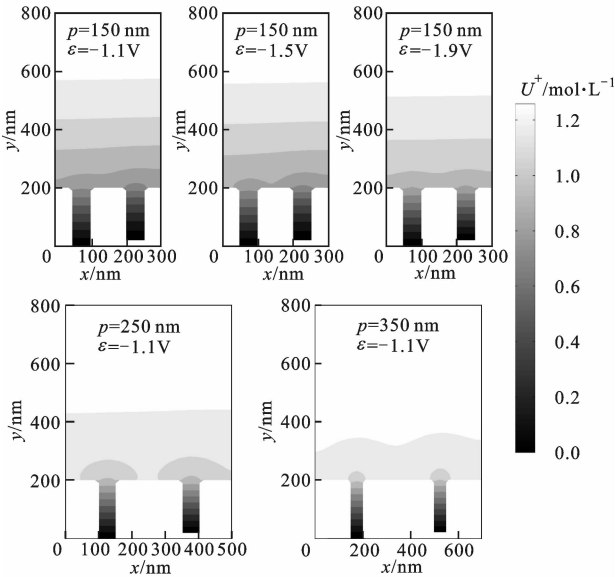


图 7 Ni^{2+} 离子浓度分布计算结果

响,减小相邻孔间干扰对电沉积过程的作用,从而提高了电沉积的均匀性.但是,阴极电解电势不能过低,否则会造成阴极析氢,妨碍镍的沉积.通过增大孔距可以减小相邻孔在电沉积过程中的相互干扰,提高电沉积的均匀性.

图 8 是在 -1.1 V 的阴极电解电位下电沉积得到的直径为 50 nm 、高为 200 nm 、间距为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的镍纳米柱阵列,与图 4a 相比(间距 400 nm),电沉积结果的均匀性有了很大提高,这与计算得到的大孔距条件下易获得均匀电沉积结果的结论相符.对于小孔距的模版,可以通过降低阴极电解电势来提高电沉积的均匀性.图 9 是在 -1.9 V 的阴极电解电位

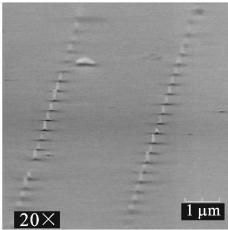
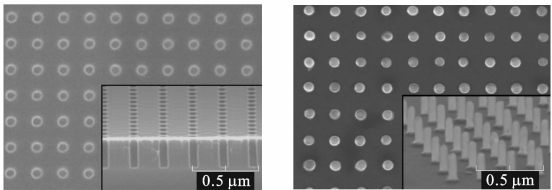


图 8 电沉积镍纳米柱阵列的 SEM 图像



(a)电子束直写模版 (b)镍纳米柱阵列

图 9 电沉积镍纳米柱阵列与对应模版的 SEM 图像

下,电沉积得到的直径为 50 nm 、高为 200 nm 、间距是 200 nm 的镍纳米柱阵列及对应的电子束直写模版.

3 结 论

本文以电子束直写光刻图形为模版,采用直流电沉积法制备镍纳米柱阵列图案化磁记录介质,并针对电沉积过程中存在的不均匀性问题进行了分析研究,提出了提高模版电沉积均匀性的方法.对于电子束直写光刻模版,在设定的加速电压和曝光电流条件下,可以通过控制曝光时间得到孔径精确的纳米孔阵列模版.研究表明,在大孔距模版中进行电沉积时,容易获得均匀的电沉积结果,而对于小孔距的模版,可以通过适当降低阴极电解电势来提高电沉积的均匀性.

参考文献:

[1] 钟智勇. 超高密度图案化磁信息存储介质的研究进展 [J]. 功能材料信息, 2007(5): 23.
ZHONG Zhiyong. Recent development of patterned magnetic recoding medial [J]. Functional Materials Information, 2007(5):23.
[2] LODDER J C. Methods for preparing patterned media for high-density recording [J]. J Magn Magn Mater, 2004,(272/276):1692-1697.
[3] GAPIN A I. CoPt patterned media in anodized aluminum oxide templates [J]. J Appl Phys, 2006, 99(8): 1-3.
[4] 任贤明. 多孔氧化铝模版的制备及其在纳米材料中的应用 [D]. 成都:西南交通大学材料学院, 2007.
[5] 张璐. 一维纳米线(阵列)的电化学组装、表征及其性能研究 [D]. 天津:天津大学化学工程学院, 2005.
[6] CHAKARVARTI S K, VETTER J. Template synthesis—a membrane based technology for generation of nano/micro materials; a review [J]. Radiat Meas, 1998, 29(2): 149-159.
[7] 张挺芳. 电解质溶液 [M]. 上海:上海科学技术文献出版社, 1991:55.

(编辑 管咏梅)