

Preparation and Application of Holographic Grating Metal Mask

Dechang Sun, Guicai Song*, Yuxi Huang

College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin
Email: 837339724@qq.com, *1832827990@qq.com

Received: Dec. 2nd, 2019; accepted: Dec. 23rd, 2019; published: Dec. 30th, 2019

Abstract

Holographic grating is a kind of spectroscopic device widely used in spectroscopic instruments, and it is also the core device of spectroscopic instruments. There are many types of gratings. In this paper, the fabrication scheme of holographic micro-nano gratings based on metal masks is optimized. Based on GaAs substrate, a 300 nm periodic grating was prepared by holographic lithography and inductively coupled plasma (ICP) dry etching. In the experiment, a metal hard cover cultured by magnetron sputtering was introduced into the etching process as a barrier layer for grating etching, and a Ni mask was prepared to improve the quality of the mask. The effects of photoresist, SiO₂ and Ni as dry etching masks on the depth and morphology of gratings were compared. The experimental results show that the film has strong corrosion resistance. The SEM results show that 100 nm thick Ni can achieve a good grating structure as a hard mask. The depth-to-width ratio is about 4.9, the groove width is 100 nm, and the etching depth is 490 nm. Well, it is of significance to reduce the lack of depth or accuracy in the process of copying graphics such as chips.

Keywords

Grating, Holographic Lithography, Dry Etching, Chip

全息光栅金属掩模的制备与应用探究

孙德昌, 宋贵才*, 黄羽茜

长春理工大学理学院, 吉林 长春
Email: 837339724@qq.com, *1832827990@qq.com

收稿日期: 2019年12月2日; 录用日期: 2019年12月23日; 发布日期: 2019年12月30日

*通讯作者。

摘要

全息光栅是一种广泛应用于光谱仪器的分光器件，也是光谱仪器的核心器件，光栅的种类很多，本文优化了基于金属掩模的全息微型纳米光栅的制作方案。基于GaAs衬底，用全息光刻和电感耦合等离子体(ICP)干燥蚀刻的方法制备了300 nm周期光栅。在实验中，将磁控溅射培养的金属硬罩引入蚀刻过程中，作为光栅蚀刻的屏障层，制备了Ni掩模以提高掩模的质量。比较了光刻胶、SiO₂和Ni作为干燥蚀刻掩模对光栅蚀刻深度和形貌的影响。实验结果表明，该膜具有较强的抗蚀性。SEM的结果显示，100纳米厚的Ni作为硬掩模可以达到良好的光栅结构，深度宽度比约4.9，槽宽100纳米，蚀刻深490纳米，具有陡峭的侧壁形态，周期性好，均匀性好，对减小芯片等图形复制过程中深度或精度不足情况有借鉴意义。

关键词

光栅，全息光刻，干法刻蚀，芯片

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在集成电路的制造过程中，有一个重要的环节——光刻，正因为有了它，我们才能在微小的芯片上实现功能。现代刻划技术可以追溯到190年以前，1822年法国人Nicephore Niepce在各种材料光照实验以后，开始试图复制一种刻蚀在油纸上的印痕(图案)，他将油纸放在一块玻璃片上，玻片上涂有溶解在植物油中的沥青。经过2、3小时的日晒，透光部分的沥青明显变硬，而不透光部分沥青依然软并可被松香和植物油的混合液洗掉。通过用强酸刻蚀玻璃板，Niepce在1827年制作了一个主教的雕板相的复制品。

Niepce的发明100多年后，即第二次世界大战期间才第一应用于制作印刷电路板，即在塑料板上制作铜线路。到1961年光刻法被用于在Si上制作大量的微小晶体管，当时分辨率5 μm，如今除可见光光刻之外，更出现了X-ray和荷电粒子刻划等更高分辨率方法。

所谓光刻，根据维基百科的定义，这是半导体器件制造工艺中的一个重要步骤，该步骤利用曝光和显影在光刻胶层上刻画几何图形结构，然后通过刻蚀工艺将光掩模上的图形转移到所在衬底上。这里所说的衬底不仅包含硅晶圆，还可以是其他金属层、介质层，例如玻璃、SOS中的蓝宝石。光刻的基本原理是利用光致抗蚀剂(或称光刻胶)感光后因光化学反应而形成耐蚀性的特点，光刻胶(photoresist)又称光致抗蚀剂[1][2][3][4]，是利用光化学反应进行图形转移的媒体，它是一种品种繁多、性能各异，应用极为广泛的精细化学品，将掩模板上的图形刻制到被加工表面上，但受曝光光栅图形周期的限制，采用全息光刻工艺刻蚀微纳尺寸光栅时所用的光刻胶厚度往往较薄，在长时间的干法刻蚀过程中导致光刻胶不足以阻挡粒子的轰击，为后期光栅的深刻蚀带来了较大的难度。为了实现光栅的深度蚀刻，现有的报告通常使用SiO₂作为光栅蚀刻的硬掩模。其中，英国格拉斯哥大学[5]利用电子束光刻技术制备了一个周期为400 nm的光栅，并利用118 nm厚的SiO₂作为掩模蚀刻实现了700 nm深的光栅。但光栅的深度宽度比仅为3.5。当光栅的蚀刻深度增加时，需要相应增加SiO₂掩模层的厚度。在用全息光刻系统制作光栅时，在厚SiO₂掩模层的情况下，很难通过湿法蚀刻将光刻胶上的图案完全转移到SiO₂掩模层，由于光刻胶厚度

薄,难以用干蚀法获得带有光栅图案的 SiO_2 掩层,使得全息光刻技术难以实现微纳米光栅的深度蚀刻。

本文提出了一种用Ni作为硬掩模的全息光刻制作微纳米光栅的方法。在这一过程中,金属镍被用作干燥蚀刻的硬质掩模,而镍镍掩模则是通过剥离技术形成的,为光栅蚀刻过程提供了有效的屏障。由于金属Ni材料的强干燥蚀刻阻力,Ni掩模在干燥蚀刻中能有效阻挡粒子轰击而不变厚,因此有利于微纳米光栅的深度蚀刻。比较了光刻胶、 SiO_2 和Ni掩模材料对光栅蚀刻深度和形貌的影响。采用全息光刻和电感耦合等离子体干燥蚀刻在GaAs基板上制备了槽宽100 nm、蚀刻深度490 nm的光栅。用扫描电子显微镜对光栅的蚀刻深度和侧壁形貌进行了表征。

2. 实验

采用全息光刻和ICP干燥蚀刻技术制备微纳米光栅。全息光刻是基于两束光干涉的原理[6],其曝光系统的原理如图1所示。在曝光过程中,激光发射的激光在经过半反半透镜后分为两束,然后分别通过紫外光扩张器和直射透镜汇聚到基板平台,形成干涉条纹。

ICP蚀刻是一个基于物理溅射蚀刻和化学蚀刻相结合的过程[7]。实验用 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 气体对高斯材料光栅进行蚀刻。

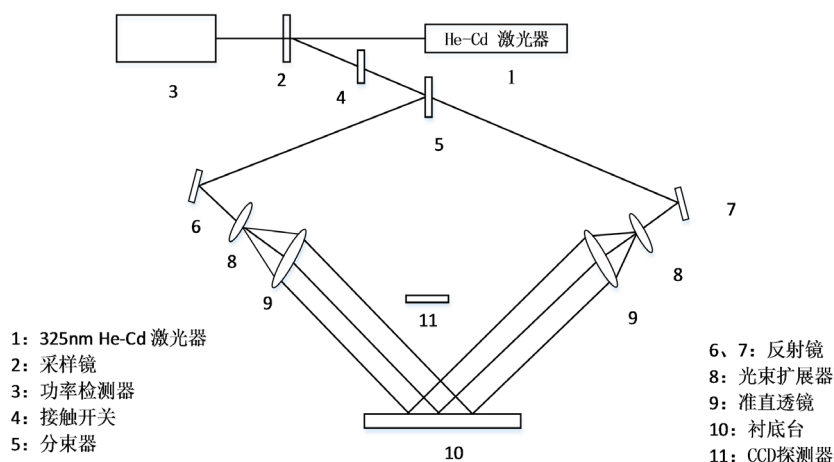


Figure 1. Optical path diagram of holographic lithography system

图 1. 全息光刻系统光路图

在实验中,GaAs (100)基板被用于清洁和干燥后的光刻。光栅制备的工艺流程如图2所示[8]。在构建全息曝光系统的光程后,得到了周期为300 nm的光栅曝光图案。受全息光刻技术曝光特性的限制,为了获得良好的曝光光栅图案,在实验中采用了苏州瑞红Rzi-304光刻胶,通过稀释将光刻胶层厚度控制在250 nm左右。经过60秒的全息曝光时间和9秒的发展时间,在样品表面形成带有光栅图案的光刻胶层。在样品表面通过磁控溅射形成50 nm厚的硝基,然后将样品浸在填充丙酮的容器中进行超声波,并将光刻胶和光刻胶上的硝基剥落。将样品表面的Ni作为光栅蚀刻的掩模,在样品上进行ICP干燥蚀刻。

同时采用250 nm厚的光刻胶和200 nm厚的 SiO_2 作为掩模,用ICP干法对光栅样品进行蚀刻,进行比较分析。需要注意的是,当用 SiO_2 作为掩模来蚀刻光栅时,由等离子体增强化学气相沉积溅射形成 SiO_2 掩模层。当 SiO_2 变薄时,它的紧凑性差,在后期的过程中容易脱落。另一方面,全息光刻所用的光刻胶又薄又厚,在升降过程中不能剥落 O_2 层。因此,为了确保 SiO_2 掩模的紧凑性, SiO_2 掩模层的厚度为100 nm,而 SiO_2 掩模图案则采用湿法蚀刻的方法制备,通过实验制备,对用Ni、光刻胶和 SiO_2 掩模蚀刻光栅得到的三组光栅样品进行了蚀刻深度和形貌测试,比较分析了掩模材料对光栅蚀刻形貌和蚀刻深度的影响。

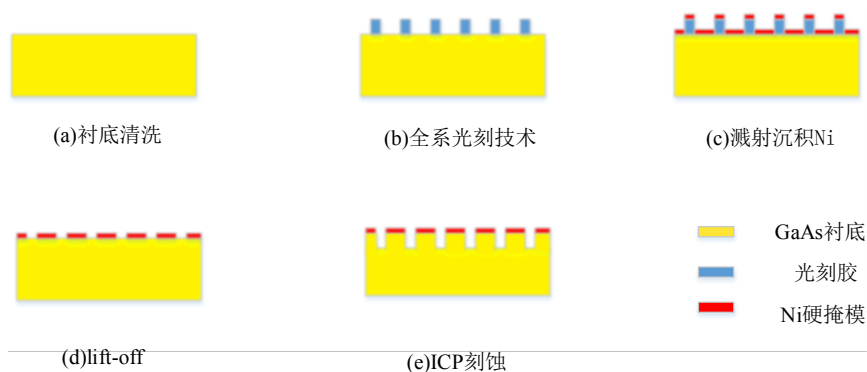


Figure 2. Micro-nano grating holographic exposure etching process with Ni as hard mask
图 2. Ni 作硬掩模的微纳光栅全息曝光刻蚀工艺流程

3. 分析与讨论

图 3 显示了样品表面掩模图案的 SEM 测试结果。从图 3(a)可以看出，光刻胶在曝光发展后可以形成边缘平坦、周期均匀的光栅图案，表明全息光刻系统的曝光效果良好。

如图 3(b)所示，由于湿蚀制备了 SiO_2 掩模，得到的 SiO_2 掩模光栅显示出明显的失真。在 SiO_2 掩模的光栅边缘边界上有许多毛刺，这表明光刻胶上的光栅图案没有完全转移到 SiO_2 硬掩模上。制 Ni 面具采用脱壳工艺，形成较好的 Ni 形状。从图 3(c)可以看出，光栅条纹是直的和清晰的，边界是尖锐的。光刻胶上的图案在良好的状态下转移到 Ni 面罩上，以保证光刻胶的原始形状。

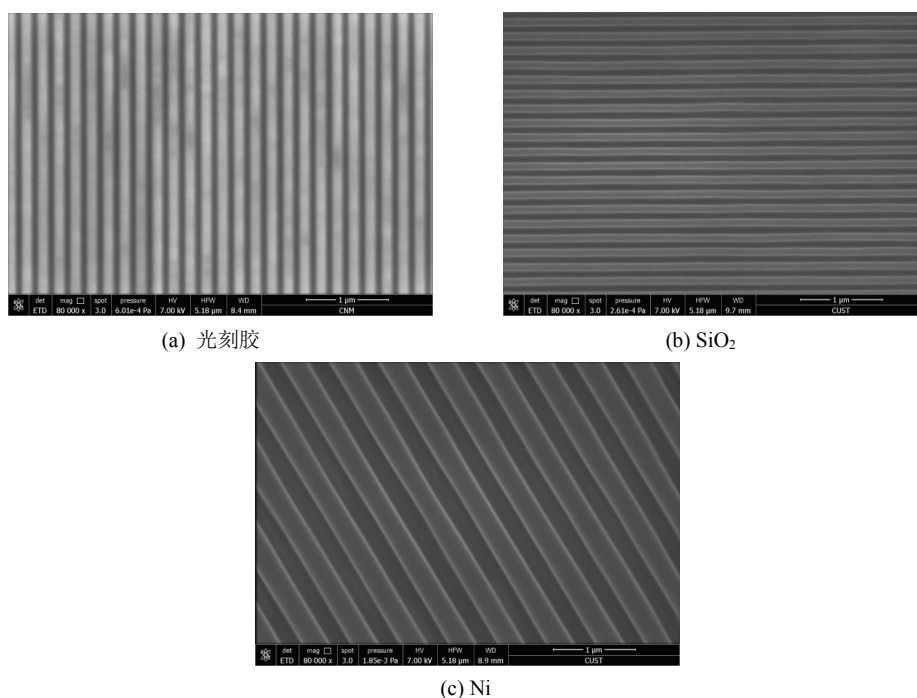


Figure 3. SEM surface views of different material masks. (A) Photoresist; (b) Ni; (c) SiO_2

图 3. 不同材料掩模的 SEM 表面图。(a) 光刻胶；(b) Ni；(c) SiO_2

以光刻胶、 SiO_2 和 Ni 为掩模层，采用 ICP 干法蚀刻得到光栅图案。图 4 显示了通过 SEM 测试得到的光栅蚀刻深度。从图中可以看出，用光刻胶做掩模时，随着蚀刻时间的增加，光栅的蚀刻深度逐渐加

深，蚀刻时间 30 秒时达到约 100 nm。

当蚀刻时间超过 30 秒时，蚀刻深度随蚀刻时间的增加而减小。这表明，对于光刻胶掩模，150 nm 薄膜厚度的最大抵抗时间为 30 秒。通过对样品试验的分析，认为这是因为光刻胶在 ICP 粒子的轰击下长时间逐渐碳化，不能继续阻挡粒子的轰击，从而失去了掩模的作用。在 ICP 蚀刻过程中，由于槽的狭窄，化学反应过程的产物不易逸出，导致这部分的蚀刻速度比光栅脊部慢，进而使光栅的蚀刻深度降低。与光刻胶面罩相比， SiO_2 口罩具有较强的抗腐蚀能力。对于 100 nm 厚的 SiO_2 掩模，最大抗蚀刻时间增加到 80 秒，相应的光栅蚀刻深度为 198 nm。然而，当蚀刻时间超过 80 秒时， SiO_2 掩模就不能继续扮演 ICP 干燥蚀刻掩模的角色，导致光栅蚀刻深度逐渐降低。耐干性好。采用 50 nm 粗 Ni 作为 ICP 干燥蚀刻掩模，随着蚀刻时间从 50 秒增加到 140 秒，光栅蚀刻深度没有呈现下降趋势，表明 Ni 具有较强的抗蚀刻能力。当蚀刻时间为 140 秒时，光栅的蚀刻深度达到 490 nm。与以光刻胶为掩模、以 SiO_2 为掩模的样品相比，蚀刻深度分别增加了 305.4%和 48.9%。当用不同的材料作为光栅蚀刻的掩模时，光栅的蚀刻速率相似。光栅的周期和作用周期的差异不影响蚀刻率。

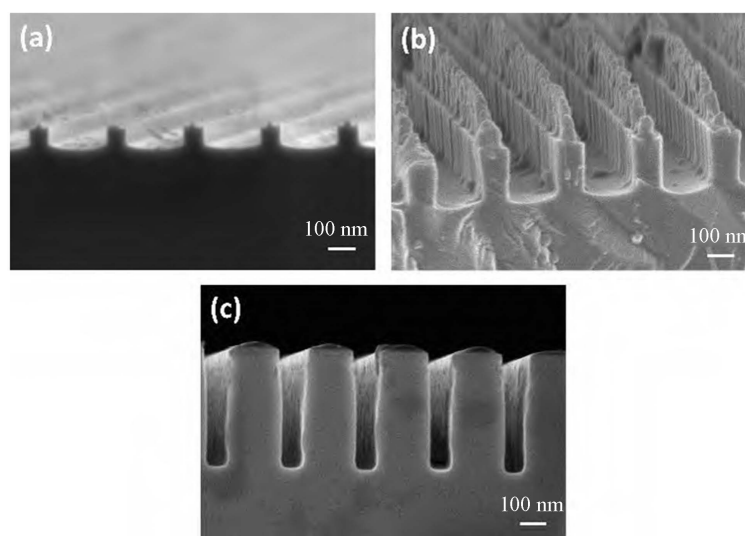


Figure 4. SEM cross-section images of ICP etching gratings under different material masks (a) Photoresist; (b) SiO_2 ; (c) Ni

图 4. 不同材料掩模下 ICP 刻蚀光栅的 SEM 截面图像。(a) 光刻胶；(b) SiO_2 ；(c) Ni

图 4 显示了 ICP 蚀刻后样品的 SEM 图像。图 4(a)是用光刻胶作为遮光膜蚀刻 30 秒后的光栅横截面。从图中可以看出光栅脊表面有突起。这是因为，当光刻胶被用作掩模时，通过全息曝光记录在光刻胶部分上的图案是正弦的，这导致光刻胶掩模的中间厚于边缘。在蚀刻过程中，边缘光刻胶的损耗较快，从而影响光栅蚀刻的陡度。图 4(b)是用 SiO_2 作为遮光膜经过 80 秒的蚀刻后的光栅横截面图。从图中可以看出，蚀刻的光栅棱脊并非严格的直线，棱脊表面有凹凸的形状。这是由于在制备 SiO_2 掩模过程中，湿蚀蚀刻的各向异性，这将导致 SiO_2 的一定深度在蚀刻过程中，硬面具的边缘损失比中心损失快，最终影响侧壁形态。图 4(c)显示了用 Ni 作为遮光罩在 140 秒后的光栅横截面。至于蚀刻光栅的轮廓，当 Ni 被用作掩模时，在 ICP 蚀刻 140 次后光栅脊的轮廓可以保持侧壁的轮廓陡峭直，而且光栅脊的表面比较平坦，这表明 Ni 在此时也有很好的阻挡效果。此时光栅的凹槽宽度约为 100 nm，蚀刻深度为 490 nm，光栅的深度宽度比约为 4.9。通过对三种材料所蚀刻的光栅图案的比较，可以看出，Ni 掩模不仅延长了光栅的蚀刻时间和深度，而且在一定程度上保证了光栅的侧壁形态。

4. 结论

利用全息光刻和 ICP 干燥蚀刻在 GaAs 基板上制作光栅图案。在实验中,对全息光刻的条件进行了优化,设计了用 Ni 掩码蚀刻光栅的工艺方案。通过脱机工艺,成功地制造出了 Ni 面罩。以光刻胶、SiO₂ 和 Ni 为光栅蚀刻掩码,发现 Ni 掩码能有效提高光栅的蚀刻深度和质量。实验结果表明,利用 Ni 作为掩模,得到了槽宽 100 nm、蚀刻深度 490 nm 的光栅样品,深度与宽度之比约为 4.9。在蚀刻深度处,光栅保持了陡峭、笔直、光滑的侧壁形态,具有良好的周期性和均匀性。本文提出了用镍干法蚀刻硬掩模的方案,便于实现光栅的深度蚀刻,并在一定程度上保证了光栅的蚀刻形态,这为今后光栅的制备技术奠定了一定的基础,对减小芯片等图形复制过程中深度或精度不足情况有借鉴意义。

参考文献

- [1] Dill, F.H., Hornberger, W.P., Hauge, P.S., *et al.* (1975) Characterization of Positive Photoresist. *Electron Devices*, **22**, 445-452. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1975.18159>
- [2] Lee, K.Y., La Bianca, N., Rishton, S.A., *et al.* (1995) Micromachining Applications of a High Resolution Ultrathick Photoresist. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **13**, 3012-3016. <https://doi.org/10.1116/1.588297>
- [3] De Forest, W.S. (1975) Photoresist: Materials and Processes. McGraw-Hill, New York.
- [4] Campo, A.D. and Greiner, C. (2007) SU-8: A Photoresist for High-Aspect-Ratio and 3D Submicron Lithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **17**, 325-329. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/6/R01>
- [5] Bogdanov, A.L. and Peredkov, S.S. (2000) Use of SU-8 Photoresist for Very High Aspect Ratio X-Ray Lithography. *Microelectronic Engineering*, **53**, 493-496. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(00\)00363-4](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(00)00363-4)
- [6] Dylewicz, R., Patela, S., Hogg, R.A., *et al.* (2009) Low-Dimensional Waveguide Grating Fabrication in GaN with Use of SiCl₄/Cl₂/Ar-Based Inductively Coupled Plasma Dry Etching. *Journal of Electronic Materials*, **38**, 635-639. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0731-5>
- [7] 叶镇, 王勇, 高占琦, 等. 基于全息光刻系统制备 528 nm 周期孔阵图形[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0809003-1-5.
- [8] 刘丹丹, 王勇, 叶镇, 等. 全息光刻制备 808 nm 分布反馈半导体激光器的光栅[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0202008-1-5.