

一种简单高效的制备硅纳米孔阵结构的方法*

戴隆贵 禔铭东 丁芃 贾海强 周均铭 陈弘†

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 新能源材料与器件北京市重点实验室, 中国科学院清洁能源前沿研究重点实验室, 北京 100190)

(2013年3月20日收到; 2013年3月29日收到修改稿)

本文介绍了一种简单高效的制备硅纳米孔阵结构的方法. 利用激光干涉光刻技术, 结合干法和湿法刻蚀工艺, 直接将光刻胶点阵刻蚀为硅纳米孔阵结构, 省去了图形反转工艺中的金属蒸镀和光刻胶剥离等必要步骤, 在 2 英寸的硅 (001) 衬底上制备了高度有序的二维纳米孔阵结构. 利用干法刻蚀产生的氟碳有机聚合物作为湿法刻蚀的掩膜, 以及在干法刻蚀时对样品进行轻微的过刻蚀, 使 SiO_2 点阵图形下形成一层很薄的硅台面, 是本方法的两个关键工艺步骤. 扫描电子显微镜图片结果表明制备的孔阵图形大小均匀, 尺寸可控, 孔阵周期为 450 nm, 方孔大小为 200—280 nm.

关键词: 激光干涉光刻, 纳米阵列, 刻蚀, 氟碳有机聚合物

PACS: 61.46.-w, 85.30.-z, 42.62.-b, 82.80.-d **DOI:** 10.7498/aps.62.156104

1 引言

近年来, 纳米结构, 特别是高度有序的纳米阵列结构, 因其具有独特的电学、光学、催化以及生物特性, 引起了纳米材料和微纳加工等领域科研工作者的极大兴趣^[1,2]. 高度有序的纳米阵列结构不仅在科学研究领域受到广泛关注, 而且已经在光电器件、磁记录、传感器、生物信息等应用领域得到应用. 特别地, 硅作为重要的微电子材料, 为实现硅纳米电子器件的应用推广, 需要发展与硅工艺相兼容的方法来制备高度有序、尺寸可控的硅纳米阵列结构^[3-5], 这正是纳米半导体领域的研究热点之一.

目前, 制备高度有序的硅纳米结构的方法主要有电子束光刻 (EBL)^[6,7]、聚焦离子束光刻 (FIB)^[8,9] 和深紫外光刻 (DUVL)^[10] 等技术, 但是这些方法使用的设备昂贵, 制备工艺复杂, 而且效率较低, 无法满足半导体应用中大规模生产的要求. 最新发展的纳米压印 (NI)^[11] 技术也因模板昂贵, 图形单一, 工艺复杂等问题无法大规模应用. 激光干涉光刻 (LIL) 技术具有成本低廉, 工艺简单、高效

等优势, 可以在大面积范围内制备周期性的纳米图形结构^[12-14]. 激光干涉光刻技术也正从研究领域向工业化生产迈进^[15].

本工作主要利用激光干涉光刻技术, 结合干法和湿法刻蚀工艺, 在具有自然氧化层的 2 英寸硅 (001) 衬底上制备了高度有序的二维纳米孔阵结构. 本方法的关键点在于利用干法刻蚀产生的氟碳有机聚合物作为湿法刻蚀的掩膜, 直接将光刻胶点阵刻蚀为硅纳米孔阵结构, 省去了图形反转工艺中的金属蒸镀和光刻胶剥离等必要步骤, 使得工艺简单、高效, 且制备的图形面积可覆盖整个 2 英寸衬底, 可满足大规模生产的要求.

2 实验

2.1 二维光刻胶点阵图形的制备

首先选取晶向为 (001) 的 n 型单晶硅片作为衬底, 其表面存在自然的 SiO_2 薄层, 可充当干法刻蚀的掩膜层, 如图 1(a) 所示. 将衬底依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中, 超声清洗干净后烘干. 然后在清洗干净的衬底上旋涂稀释过的德国 Allresist

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204360, 61210014) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A112, 2011AA03A106) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hchen@iphy.ac.cn

公司生产的 AR 3840 正性光刻胶, 光刻胶与配套稀释液的稀释比例为 1: 5.5, 旋涂转速为 4000 r/min, 所得的胶厚约为 100 nm, 如图 1(b) 所示. 接着利用劳厄镜激光干涉光刻系统^[16]对旋涂光刻胶后的样品进行曝光, 光束在样品表面的入射角 θ 为 21.2° , 曝光一次后, 将样品旋转 90° 后再次曝光, 两次曝光剂量均为 5 mJ/cm^2 . 最后在浓度为 2.4% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液中显影 20 s, 即可获得周期为 450 nm 的二维光刻胶点阵图形, 如图 1(c) 所示.

2.2 硅纳米孔阵图形的制备

首先是干法刻蚀, 利用反应离子束刻蚀 (RIE) 将光刻胶点阵图形转移到自然的 SiO_2 掩膜层中, 刻蚀气体为 CHF_3 和 Ar, 流量均为 25 sccm. 干法刻蚀后, 在裸露的硅表面上形成一层可充当湿法刻蚀

掩膜作用的氟碳有机聚合物, 如图 1(d) 所示, 文献 [17, 18] 均有氟碳有机聚合物的相关报道. 紧接着是湿法刻蚀, 将样品置于 60°C , 质量分数为 13% 的 KOH 溶液中 3 min, 即可获得二维倒金字塔形的硅纳米孔阵图形, 如图 1(e) 所示. 最后利用稀释的 HF 溶液去除残留的 SiO_2 以及氧离子干法刻蚀去除氟碳有机聚合物, 并清洗干净, 即可获得洁净的硅纳米孔阵图形衬底, 如图 1(f) 所示.

2.3 样品测试

对制备的光刻胶点阵和硅纳米孔阵图形进行扫描电子显微镜 (SEM) 测试, 以此表征样品表面及断面的图形尺寸. 对干法刻蚀前后的光刻胶点阵图形样品分别进行 X 射线电子能谱 (XPS) 测试, 来研究湿法刻蚀过程的机理.

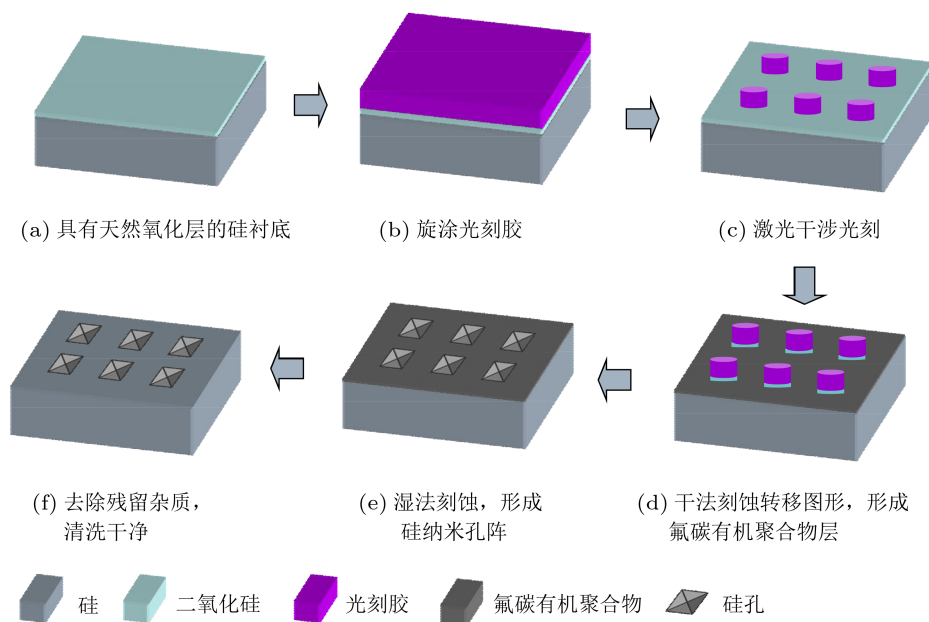


图 1 样品制备的整个流程示意图

3 结果和讨论

图 2 所示为制备的光刻胶点阵和硅纳米孔阵图形的 SEM 结果图. 激光干涉制备的图形周期 P 满足公式 $P = \lambda / (2 \sin \theta)$, 其中 λ 为激光光束的波长, θ 为入射光束在样品表面的入射角. 图 2(a) 为激光干涉光刻制备的光刻胶点阵的 SEM 平面图, 其中激光波长为 325 nm, 样品入射角为 21.2° , 对应周期为 450 nm. SEM 测试结果表明, 所制备的图形质量较高, 点阵尺寸统一, 分布均匀, 具有高度

的有序性, 其中光刻胶点的直径约为 220 nm, 点与点之间的间隙约为 230 nm. 通过干法刻蚀和湿法刻蚀的共同作用, 可以将光刻胶点阵图形直接刻蚀为硅纳米孔阵图形, 如图 2(b) 所示. 所制备的硅纳米孔阵由方形倒金字塔组成, 倒金字塔的四个侧面对应于硅的四个 (111) 晶面. SEM 测试结果表明, 在刻蚀后光刻胶点阵图形进行了良好的转移, 所制备的硅孔阵列周期同样为 450 nm, 方孔边长约为 280 nm, 略大于光刻胶点直径 220 nm. 上述现

象出现是因为在湿法刻蚀充分的情况下,掩膜层下的硅出现了一定的侧向钻蚀. 图 2(c) 和 (d) 对应于图 2(b) 中硅孔阵列样品的 SEM 断面图, 通过测试

结果可以得出孔的深度为 200 nm, 并计算出 V 孔侧面与 (001) 面的夹角为 54.5° , 与硅 (111) 晶面与 (001) 的夹角 54.7° 相符合.

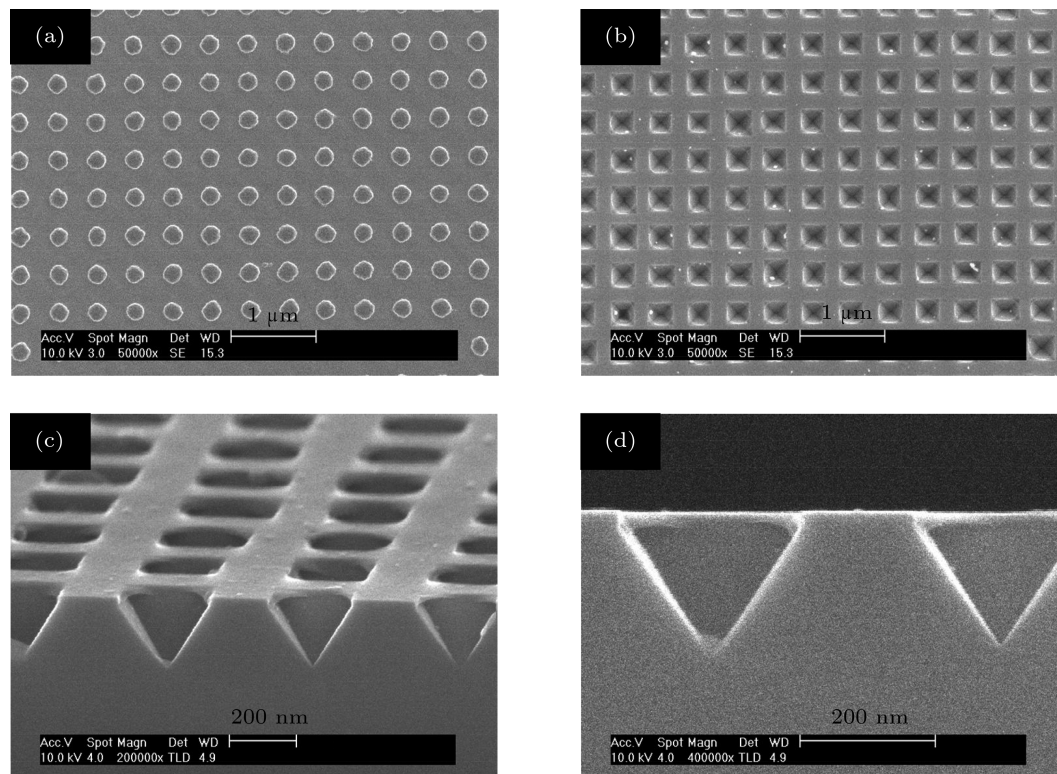


图 2 光刻胶点阵和硅纳米孔阵图形的 SEM 图 (a) 光刻胶点阵的 SEM 平面图; (b) 硅纳米孔阵图形的 SEM 平面图; (c) 硅纳米孔阵图形的 SEM 倾斜断面图; (d) 硅纳米孔阵图形的 SEM 垂直断面图

为了分析光刻胶点阵图形直接刻蚀为硅孔阵图形的整个湿法刻蚀过程, 并研究其中的刻蚀机理, 我们对不同刻蚀时间的光刻胶点阵样品进行了 SEM 测试, 如图 3 所示. 图 3(a) 所示为光刻胶点阵图形经干法刻蚀将图形转移到自然氧化层 SiO_2 上的 SEM 图, 测试结果显示图形转移良好, 点阵的周期约为 450 nm, 点的直径约为 220 nm. 在反应离子束刻蚀中, 我们选用 CHF_3 和 Ar 作为 SiO_2 薄层的刻蚀气体, 在刻蚀完成后, 如图 3(a) 中内插图示意图所示, 会在裸露的硅表面上形成了一层可充当湿法刻蚀掩膜作用的氟碳有机聚合物, 文献 [17, 18] 均有氟碳有机聚合物的相关报道. 为了实现点阵图形到孔阵图形的直接转变, 需要使得 KOH 腐蚀液能钻蚀 SiO_2 薄点阵下的硅, 为此我们在干法刻蚀中采用轻微的过刻蚀技术, 在 SiO_2 薄点阵下形成一层很薄的硅台面, 除了图 3(a) 内插图中箭头 1 和箭头 2 所指的薄硅台面的圆形侧壁处, 几乎所有的硅表面都被 SiO_2 薄层或氟碳有机聚合物层所保

护. 图 3(b), (c) 和 (d) 是图 3(a) 中点阵样品分别经 KOH 溶液湿法刻蚀 2 min, 2 min 30 s 和 3 min 后的 SEM 图. 如图 3(b) 所示, 湿法刻蚀初期, 光刻胶点已被 KOH 溶液完全去除, SiO_2 薄点阵周围一圈的硅表面得到了优先刻蚀, 形成了小的刻蚀缺口, 即图 3(b) 内插图示意图中箭头 1 和箭头 2 所指的薄硅台面的圆形侧壁处出现了小的 V 形刻蚀缺口. 随着刻蚀时间的增加, 硅表面被刻蚀的缺口也不断扩大直至相互连通, 出现倒金字塔孔阵结构, 如图 3(c) 所示, 其中已经有部分的硅孔刻蚀完全. 图 3(c) 内插图显示的是湿法刻蚀中期, 薄硅台面的圆形侧壁两端的 V 形小缺口连通使得 SiO_2 掩膜脱落后的断面示意图. 随着刻蚀时间的继续增加, 失去 SiO_2 掩膜保护的点阵区域会被加速刻蚀为 V 形孔阵列图形, 如图 3(d) 所示, 最终形成了尺寸均匀的二维硅纳米孔阵图形. 图 3(d) 内插图显示的是湿法刻蚀末期, 点阵图形完全转变为孔阵图形后的断面示意图. 我们发现, 在湿法刻蚀完全后, 方孔中有一个内

切的圆形,如图 3(d) 中箭头 3 所示,这是光刻胶及二氧化硅掩膜的点阵图形轮廓,而方孔的四个直角上出现的透明薄层正是干法刻蚀后形成的氟碳有

机聚合物掩膜层. 最后利用氧离子刻蚀去除氟碳有机聚合物,并将其清洗干净,即可获得洁净的硅纳米孔阵图形衬底.

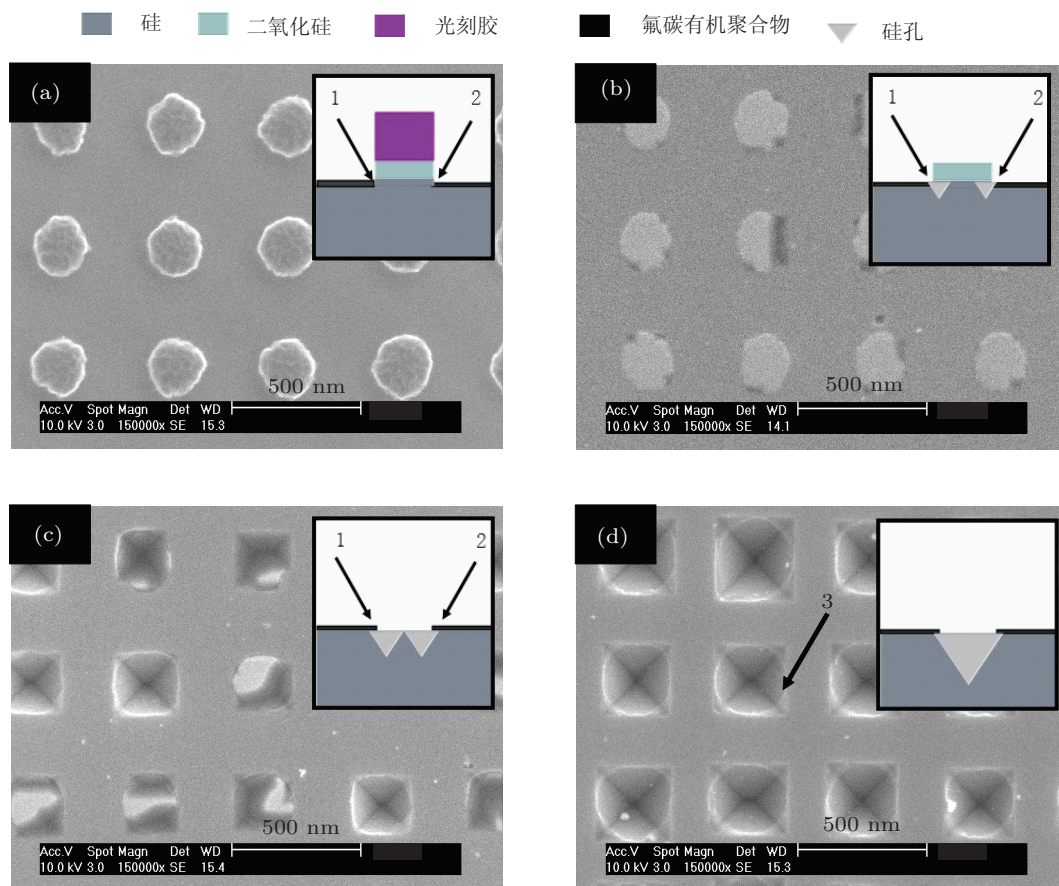


图 3 干法刻蚀后的点阵样品经不同湿法刻蚀时间后的 SEM 图 (a) 干法刻蚀后的点阵样品 (内插图为胶点断面示意图); (b) 湿法刻蚀 2 min (内插图为湿法刻蚀初期断面示意图); (c) 湿法刻蚀 2 min 30 s (内插图为湿法刻蚀中期断面示意图); (d) 湿法刻蚀 3 min (内插图为湿法刻蚀末期断面示意图)

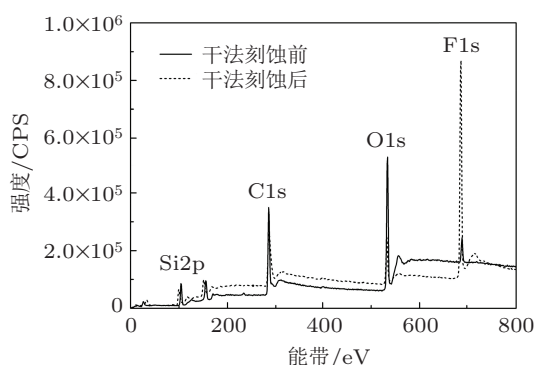


图 4 干法刻蚀前后的光刻胶点阵样品的 XPS 图

为了进一步的证明氟碳有机聚合物掩膜层的产生过程,我们分别对干法刻蚀前后的光刻胶点阵样品进行了 XPS 测试,如图 4 所示. 图中实线是干法刻蚀前的光刻胶光栅图形的 XPS 图谱,虚线是干

法刻蚀后的光刻胶光栅图形的 XPS 图谱. 通过刻蚀前后样品的 XPS 图谱对比,发现刻蚀后样品表面的 F 1 s 峰的强度为刻蚀前样品的 3.6 倍,强度分别为 8.7×10^5 cps 和 2.4×10^5 cps,该结果表明反应离子束刻蚀后在硅衬底表面上形成了大量的氟原子,证明了氟碳有机聚合物层的形成.

本方法利用干法刻蚀产生的氟碳有机聚合物作为湿法刻蚀的掩膜,直接将光刻胶点阵刻蚀为硅纳米孔阵结构,省去了图形反转工艺中的金属蒸镀和光刻胶剥离等必要步骤,使得工艺简单、高效,且制备的图形面积覆盖了整个 2 英寸衬底. 图 5 是 2 英寸衬底上不同区域的硅纳米孔阵图形的 SEM 图, (b)—(f) 依次表示的是 (a) 中 2 英寸衬底上 1—5 区域的硅纳米孔阵图形的 SEM 图,其中 1

为衬底中心处, 2—5 为距离衬底边缘 2 mm 处. 测试结果显示, 在 2 英寸衬底上均制备了二维硅纳米孔阵结构, 图形高度有序, 周期为 450 nm, 大小为

200—280 nm. 制备的硅纳米孔阵图形衬底可作为硅基量子点的可控外延生长的模板, 还可广泛应用于光子晶体、量子信息以及磁性介质存储等领域.

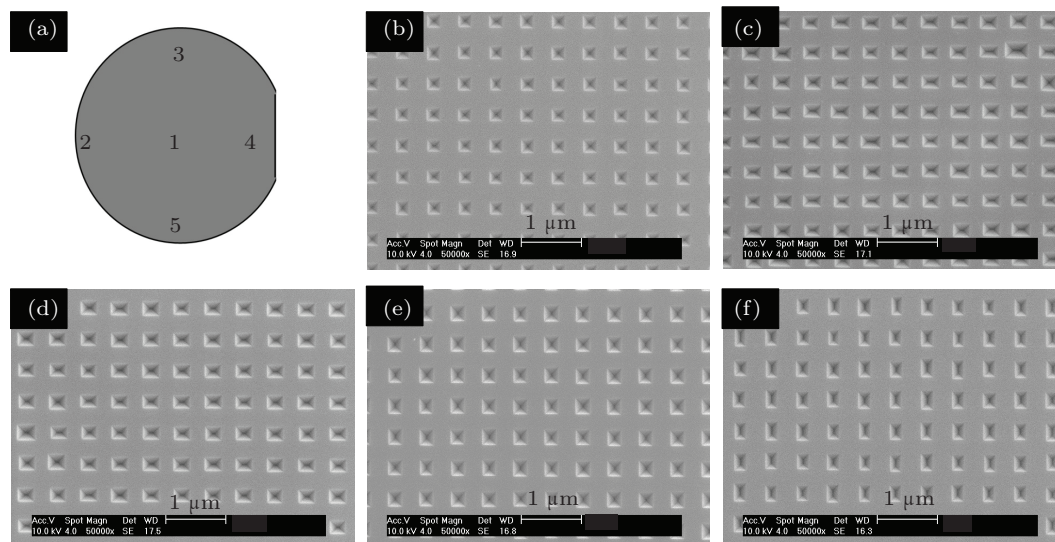


图 5 2 英寸衬底上不同区域的硅纳米孔阵图形的 SEM 图 (a) 2 英寸衬底示意图; (b)—(f) 依次是 (a) 中 1—5 区域的硅纳米孔阵图形的 SEM 图

4 结论

本文利用激光干涉光刻技术, 结合干法和湿法刻蚀工艺, 提出了一种简单高效的制备硅纳米孔阵结构的方法. 以自然氧化薄层和氟碳有机聚合物层作为共同掩膜层, 在 2 英寸的硅 (001) 衬底上制备

了高度有序的二维纳米孔阵结构. 制备的二维孔阵图形大小均匀, 尺寸可控, 周期为 450 nm, 大小为 200—280 nm. 本方法简化了常规的图形反转工艺, 省去了金属蒸镀和光刻胶剥离等必要步骤, 使得工艺简单、高效, 且制备的图形面积可覆盖整个 2 英寸衬底, 可满足大规模生产的要求.

- [1] Andrew N. Shipway, Eugenii Katz, Itamar Willner 2000 *Chem Phys. Chem.* **1** 18
- [2] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, Wu Y Y, Mayers B, Gates B, Yin Y D, Franklin Kim, Yan H Q 2003 *Adv. Mater.* **15** 353
- [3] Li X, Wang X W, Li X F, Qiao F, Mei J X, Li W, Xu J, Huang X D, Chen K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4392 (in Chinese) [李鑫, 王晓伟, 李雪飞, 乔峰, 梅嘉欣, 李伟, 徐骏, 黄信凡, 陈坤基 2004 物理学报 **53** 4293]
- [4] Li Q, Wang K G, Dang W J, Hui D, Ren Z Y, Bai J T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5851 (in Chinese) [李强, 王凯歌, 党维军, 惠丹, 任兆玉, 白晋涛 2010 物理学报 **59** 5851]
- [5] Chen P X, Fan Y L, Zhong Z Y 2009 *Nanotechnol.* **20** 095303
- [6] Chen W, Haroon Ahmed 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1499
- [7] Fujita J, Ohnishi Y, Ochiai Y, Matsui S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1297
- [8] John Melngailis 1987 *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** 469
- [9] Kubena R L, Joyce R J, Ward J W, Garvin H L, Stratton F P 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 1589
- [10] Fabrice Stehlin, Yannick Bourgin, Arnaud Spangenberg, Yves Jourlin, Olivier Parriaux, Stéphanie Reynaud, Fernand Wieder, Olivier Soppera 2012 *Opt. Lett.* **37** 4651
- [11] Helmut Schift 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 458
- [12] Petter K, Kipp T, Heyn C, Heitmann D, Schüller C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 592
- [13] Prodan L, Euser T G, van Wolferen H A G M, Bostan C, de Ridder R M, Beigang R, Boller K J, Kuipers L 2004 *Nanotechnol.* **15** 639
- [14] Lim C S, Hong M H, Lin Y, Xie Q, Luk'yanchuk B S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 1125
- [15] Ainara Rodriguez, Mikel Echeverría, Miguel Ellman, Noemi Perez, Verevkin Y K, Peng C S, Thierry Berthou, Zuobin Wang, Isabel Ayerdi, Joan Savall, Olaizola S M 2008 *Microelectron. Eng.* **85** 1089
- [16] Chang-Hwan Choi, Chang-Jin Kim 2006 *Nanotechnol.* **17** 5326
- [17] Jen Chung Lou, Oldham W G, Harry Kawayoshi, Peiching Ling 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 3225
- [18] Hyungtak Seo, Sung Bae Kim, Jongkook Song, Yangdo Kim, Hyun Soh, Young Chai Kim, Hyeongtag Jeon 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1548

A simple and efficient method for preparing silicon nanopit arrays*

Dai Long-Gui Xuan Ming-Dong Ding Peng Jia Hai-Qiang
Zhou Jun-Ming Chen Hong[†]

(Key Laboratory for Renewable Energy, Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices, Beijing National Laboratory for Condense Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 20 March 2013; revised manuscript received 29 March 2013)

Abstract

This article presents a simple and efficient method for preparing silicon nanopit arrays structure using laser interference lithography (LIL). Highly ordered nanopit arrays in two dimensions were fabricated on 2 inch Si (001) substrate by LIL and in combination with dry etching and wet etching processes. Dot arrays were directly etched to nanopit arrays with this method, which omitted the necessary steps of metal deposition and lift off in pattern reversal process. Forming a fluorocarbon organic polymer layer on silicon surface after dry etching, which can be used as a wet etching mask, and producing a thin silicon mesa layer under the SiO₂ dot arrays by slight over-etching in dry etching process, are two key steps for this method. SEM images show the uniform and controllable pit arrays were prepared; the period of the arrays is 450 nm, the length of the pit is 200—280 nm. The pit arrays are composed of square and inverted pyramids, and the four facets of the inverted pyramid correspond to four crystal planes (111) of Si substrate.

Keywords: laser interference lithography, nanoarrays, etching, fluorocarbon organic polymer

PACS: 61.46.-w, 85.30.-z, 42.62.-b, 82.80.-d

DOI: 10.7498/aps.62.156104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204360, 61210014), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2011AA03A112, 2011AA03A106).

[†] Corresponding author. E-mail: hchen@iphy.ac.cn