

文章编号 1004-924X(2010)01-0094-06

真空紫外硅闪耀光栅的制作

盛 斌, 徐向东, 刘 颖, 洪义麟, 付绍军

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要:利用单晶硅在 KOH 溶液中的各向异性刻蚀特性,在相对 Si(111)面切偏角为 5° 的单晶片上制作了 1 200 gr/mm 的真空紫外闪耀光栅。结合全息干涉曝光以及光刻胶灰化技术,在单晶硅表面得到了小占宽比的高质量光刻胶掩模,用湿法刻蚀将光栅掩模图形转移到单晶硅表面的天然氧化层上,并将其作为硅各向异性湿法刻蚀的掩模,成功获得了接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅。用原子力显微镜分析光栅闪耀面,结果表明其表面均方根粗糙度约为 0.2 nm。在真空紫外波段对其进行衍射效率测量,发现光栅在 135 nm 波长处显示出良好的闪耀特性。此方法可以应用于真空紫外和软 X 射线波段的光栅制作,在获得较高的槽形效率的同时,可以大大减少其制作难度及成本。

关键词:闪耀光栅;单晶硅;各向异性湿法刻蚀;真空紫外;掩模

中图分类号: TN305.7; O436.1 **文献标识码:** A

Vacuum-ultraviolet blazed silicon grating anisotropically etched in KOH solution

SHENG Bin, XU Xiang-dong, LIU Ying, HONG Yi-lin, FU Shao-jun

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science
and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: In combination with holographic interferometry and the photoresist ashing, a straight and clean photoresist mask with a small line-to-period was fabricated on off-cut silicon (111) wafers. Then, the wet etching method was used to transfer the grating mask pattern on the native oxide layer as the mask of anisotropic etching to obtain the near-ideal grooves of sawtooth. With the blazed grating profile well controlled by this technique, a 1 200 gr/mm blazed grating with a blaze angle of 5.0° and smooth blaze facets about 0.2 nm (RMS) was fabricated. An atomic force microscopy was used to analyze the grating surface, results show that the surface roughness (RMS) is about 0.2 nm, and the diffraction efficiency measurement for the grating shows that the grating can offer excellent blaze properties at the wavelength of 135 nm. It is concluded that high-groove-efficiency blazed gratings used in the vacuum ultraviolet and soft X-ray wavelengths can be easily fabricated by this method at normal or near-normal incidences.

Key words: blazed grating; Monocrystalline silicon; anisotropic wet etching; vacuum ultraviolet; mask

收稿日期: 2009-05-25; 修订日期: 2009-06-24.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 10875128); 中国博士后科学基金资助项目 (No. 20090460727)

1 引 言

20 世纪 50 年代开始,以硅为基础的半导体工业的兴起带动了对硅湿法刻蚀的研究,硅单晶在氢氟酸、硝酸和醋酸的混合溶液(通常称为 HNA)中的刻蚀行为表现为各向同性的性质。1962 年 Crishal 和 Harrington 报道了硅单晶在碱性溶液中的各向异性刻蚀^[1],之后关于硅各向异性湿法刻蚀的研究及应用扩展到许多领域,尤其是在微机电系统与微流体器件制造中的应用。

1975 年 Tsang 和 Wang 首次在(100)面硅单晶上制作出对称 V 字槽形的光栅^[2],利用的正是硅单晶在碱性溶液中(111)晶面上的刻蚀速率要远远小于(100)晶面的刻蚀速率的性质。1980 年 Fujii 在相对于(111)晶面有一个切偏角的单晶硅上成功制作出非对称槽形的闪耀光栅,在近红外显示出很高的衍射效率,成功应用于光通讯领域^[3]。传统上制作锯齿形槽形的闪耀光栅主要有三大类方法,机械刻划法^[4],全息干涉法^[5]和全息离子束刻蚀法^[5],相比这些方法,在硅单晶上制作的闪耀光栅有两个突出的优势。首先,由于硅单晶(111)面上的刻蚀速率非常慢,通过控制工艺容易得到非常光滑的闪耀面,这在短波光长的应用是非常重要的;其次,切割时通过控制不同的切偏角,可以对闪耀角进行方便的调控,很容易制作出小于 1°的闪耀光栅。纵观后续的应用研究,最具代表性的工作是 MIT 的 Franke^[6]和 Chang^[7-8]成功利用硅的各向异性刻蚀制作出软 X 射线闪耀光栅,后者制作的光栅被用在 NASA 代号为 Constellation-X 的 X 射线望远镜上。

国内也开展了在硅单晶上制作闪耀光栅的研究,1988 年,黄信凡等人^[9]在硅单晶(113)面上制作闪耀光栅,衍射效率在 632.8 nm 波长处达 69%;2004 年,鞠挥等人^[10]也制作了偏晶向(111)硅片闪耀光栅用于微型光谱仪。综合文献报道的硅光栅制作工艺,在湿法刻蚀中所用的掩模一般是硅上热氧化生长的 SiO₂ 层或者沉积的 SiO₂、Si₃N₄ 和 Cr 等难溶于碱性溶液的掩模层材料,其制作难度集中体现在对于光栅槽顶的缺陷控制上。本文首先利用全息干涉结合光刻胶灰化技术

获得高质量的光刻胶掩模,然后将光刻胶掩模图形转移到硅单晶表面的天然氧化层,并将其作为硅各向异性湿法刻蚀的掩模,成功制作出了接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅。

2 实验工作

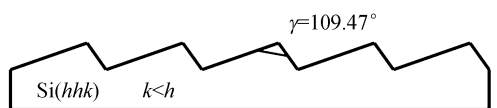
以 $[1\bar{1}0]$ 为轴偏向(111)面硅单晶的切割有两个不同旋转方向,所产生的锯齿形闪耀光栅也有两种,如图 1 所示。在这种切割条件下的单晶硅晶面(xyz)中的 x 值恒等于 y 值,所以带切偏角的单晶硅晶面用($h h k$)来表示,需要说明的是此处的 h 和 k 的取值并不仅限于整数值,因此不是通常意义上的密勒指数。这里将组成闪耀光栅槽形的两个(111)晶面的夹角设为 γ ,那么当 $k > h$ 时,光栅顶角 γ 等于 70.53°,如图 1(a)所示;当 $k < h$ 时,光栅顶角 γ 等于 109.47°,如图 1(b)所示。

实验所用的 7.6 cm(3 in)硅片是从区熔法生长的 N 型不掺杂的高阻单晶棒上切割下来的,其阻值 $> 2\ 000\ \Omega/\text{cm}$,对应的夹角 γ 为 109.47°。单晶片的厚度为 0.5 mm,切偏角为 5°,精度为 $\pm 0.2^\circ$, (110)定向面的精度为 $\pm 0.2^\circ$ 。硅片经过标准的 CMP(Cheical Mechanical Polish)工艺进行抛光,用原子力显微镜(型号为 Veeco 公司的 Dimension 3100)测试的表面均方根粗糙度约为 0.3 nm。硅片被切成 20 mm \times 15 mm 见方的片子进行光栅的制作,其中短边在(110)定向面上。



(a) 当 $k > h$ 时

(a) When k is larger than h



(b) 当 $k < h$ 时

(b) When k is smaller than h

图 1 硅片切割示意图

Fig. 1 Sketch maps of off-cutting from plane of Si(111)

通过甩胶的方式,在清洗干净的硅片上均匀涂布了一层厚度为 100 nm,型号为 S1805 的正胶,经过 90 °C 的前烘来去除胶内残余溶剂以提升光刻胶膜和基底的附着力。1 200 gr 的光栅图形通过一套简单的分波前的 Lloyd 镜全息干涉系统产生,调节时需保证产生干涉条纹的两束光强基本接近,曝光时让干涉条纹垂直于基片的短边,也就是垂直于定向面(110)。

光刻胶的线条占宽比如果过大的话,在最终光栅顶上容易形成一个大的平台,这势必严重影响光栅的效率,所以获得小占宽比的光刻胶掩模是工艺的关键之一。本文通过增加曝光时间来加大曝光剂量,但是这会使光刻胶在后面的显影过程中非常容易脱胶,适当减小显影液的浓度很好地解决了这个问题,获得了线条宽度约为 250 nm 的光刻胶图形。图 2 是常规的原子力显微镜的二维视图,浅色区域代表光刻胶线条,越亮的区域代表其高度也越高,可以发现光刻胶线条并不是十分光滑,粗糙的线条外沿还有许多残余胶的存在。图 3 是对所有图像数据点进行增强对比度的处理的结果,可以更直观地发现在光刻胶线条之间的区域也有很多点状的残余光刻胶。用干法刻蚀或者湿法刻蚀的方法将光刻胶的掩模图形往下面材料转移时,光刻胶掩模上的缺陷同样也会被复制和转移,这些缺陷对于使用在可见光或者更长波段的衍射光学元件影响不会很大;但是如果衍射光学元件被用在真空紫外和软 X 射线波段的话,缺陷引起的粗糙表面会造成散射光的增加和光栅衍射效率的降低。

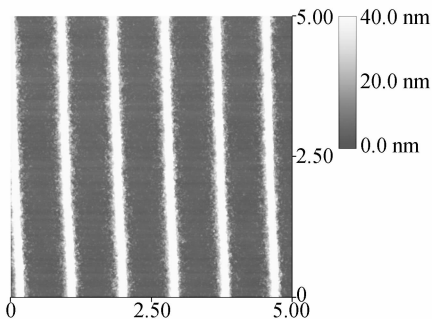


图 2 全息干涉法得到的光刻胶掩模

Fig. 2 Photoresist mask obtained by holographic interferometry

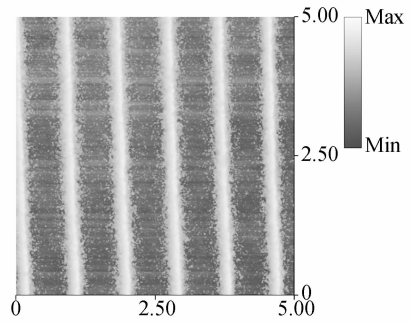


图 3 对图 2 中所有图像数据点进行增强对比度的处理

Fig. 3 A contrast-enhancing function is applied to the data in Fig. 2

为了解决这个残余胶的问题,本文引入了光刻胶灰化工艺^[11]。光刻胶灰化就是利用氧等离子体对光刻胶进行刻蚀,生成的气体挥发物被真空泵抽走,使光刻胶不断减薄。在灰化过程中需要调节设备参数,使其对光刻胶的刻蚀为各向同性。光刻胶的灰化是在中科院微电子中心研制的 ME-3A 型多功能磁增强反应离子刻蚀机中进行的,具体的工艺条件如下:氧气流量为 30 cm³/min,射频功率为 30 W,时间 < 30 s。图 4 是进行灰化处理后的光刻胶掩模的原子力显微镜形貌图,可以发现光刻胶的线条确实光滑了很多,线条之间的残余胶也得到了很好去除,灰化工艺对光刻胶的各向同性刻蚀使光刻胶掩模的线条变得更窄,宽度从之前的约 250 nm 变为约 150 nm。至此,成功地用全息干涉和光刻胶灰化技术获得了小占宽比的高质量光刻胶光栅掩模。

单晶硅在接触空气后表面就很快形成一层天然的氧化层,厚度一般在 1~2 nm^[12]。而一般使用在短波波段的光栅的表面浮雕结构都很浅,如本文设计的线密度为 1 200 gr、闪耀角为 5°的闪耀光栅,其槽底和光栅顶的高度差约 70 nm。因此硅表面的天然氧化层可以作为小周期浅浮雕硅光栅的各向异性湿法刻蚀的掩模。

在进行硅的各向异性湿法刻蚀之前,必须将光刻胶掩模的图形转移到硅表面的天然氧化层上,如此薄的氧化层如果用离子束刻蚀来精确转移是困难的。由于二氧化硅易溶于氢氟酸溶液,而硅则不溶于氢氟酸溶液,所以氢氟酸对天然氧

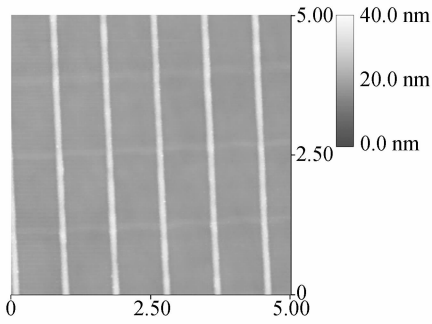


图4 经过灰化处理的光刻胶掩模

Fig. 4 Photoresist mask after ashing

化层的刻蚀可以在其和硅的界面上精确地停下来。本文利用氢氟酸缓冲溶液(BHF)将光刻胶掩模的图形转移到天然氧化层上,实验所使用的BHF溶液的配方为6份40%的氟化铵水溶液比(体积比)1份49%氢氟酸,根据在室温22℃下BHF溶液对SiO₂的刻蚀速率为120 nm/min,一般充分浸泡约10 s即可。

把硅片从BHF溶液中取出用去离子水漂洗后,立刻进行硅的各向异性湿法刻蚀。湿法刻蚀在室温22℃下进行,刻蚀液为质量百分比为20%的KOH水溶液。在刻蚀过程中,氢氧化钾和硅反应生成的氢气泡会附着在硅片上,可以通过剧烈搅拌或者结合超声技术^[13]将气泡驱离硅片表面。如果气泡不被及时驱走的话,会因为气泡和硅表面接触的地方刻蚀速率变慢而形成小丘以致闪耀面的粗糙度变大。在刻蚀适当的时间之后就得到最后的光栅成品。对光栅表面形貌的原子力显微镜测量结果如图5所示,得到的接近于理想锯齿槽形的闪耀光栅其顶端不完美区域宽度约为80 nm,组成闪耀光栅槽形的两个(111)晶面的夹角约为110°。

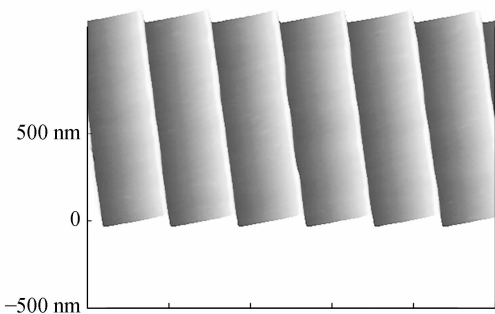


图5 锯齿形闪耀光栅成品

Fig. 5 Blazed grating with sawtooth grooves

3 主要实验结果

在真空紫外,尤其是极紫外和软X射线波段应用中,光栅闪耀面的表面粗糙度是一个至关重要的参数,本文对制作好的光栅的闪耀面进行了形貌分析。分析时在光栅闪耀面上随机选取500 nm×500 nm的范围,表面形貌如图6所示,利用原子力显微镜自带的分析软件计算得到的均方根粗糙度约为0.2 nm,相类似的结果见文献[7-8]的报道。

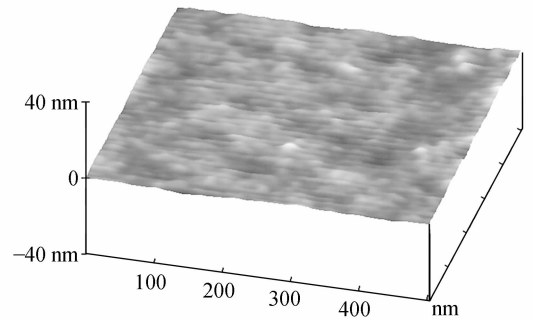


图6 光栅闪耀面内500 nm区域的表面形貌

Fig. 6 Blaze facet of grating

光栅的效率测量是在国家同步辐射实验室光谱辐射标准和计量实验站(U27)上进行的。由于50 nm以上波段高次谐波的影响以及光学系统的限制,测量时在单色器和样品之间放置了一个MgF₂窗口,将其作为高次谐波^[14]的滤片,测量波段为115~140 nm。未被氧化的单晶硅在这个波段有比较强的反射率(>50%),可直接对制作好的硅光栅进行效率测量。入射方式和衍射级次的定义如图7中插图所示,正入射角 $\alpha=5^\circ$ 。由于探测器机构运动的限制,只能测到0级和负数级衍射光,图7显示的是入射光波长等于135 nm时测得的各个衍射级次的探测器的光电流值,其中0级比-2级衍射的强度稍强,但它们和-1级衍射的强度相比都要小得多,而-3级衍射则淹没在背景噪声中几乎难以分辨。从中可以得到结论:入射光将绝大部分能量都集中在-1衍射级次上,此衍射光栅在真空紫外波段显示出良好的闪耀特性。关于该光栅效率测量及槽形效率分析详见文献[15]。

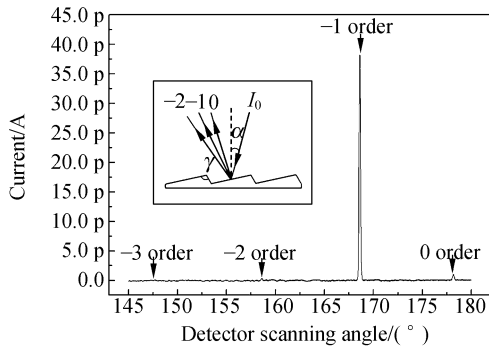


图 7 135 nm 波长处的衍射级次分布

Fig. 7 Distribution of diffraction orders at the wavelength of 135 nm

4 分析讨论

二氧化硅在 KOH 溶液中会缓慢地溶解,单晶硅表面的厚度为 1~2 nm 的天然氧化层作为湿法刻蚀掩模时,它在 KOH 溶液中的耐受能力也是有限的,刻蚀时间过长的话,天然氧化层完全溶解的时间点就是掩模失效之时。从湿法刻蚀前的光刻胶掩模的宽度为 150 nm 到最后光栅槽形顶端的不完美区域的宽度为约 80 nm,这里有天然氧化层在 KOH 溶液中逐渐溶解的贡献。

一般都认为利用湿法刻蚀进行图形转移时不可能有很高的分辨率,这是因为湿法刻蚀的各向同性造成的横向刻蚀(也被称为钻蚀或者底切)。由于天然氧化层的厚度远远小于光栅周期,其横向刻蚀几乎可以忽略,本文中利用湿法刻蚀进行

参考文献:

- [1] CRISHAL J M, HARRINGTON A L. A selective etch for elemental silicon [J]. *Electrochem. Soc. Extended Abstract*, 1962,109:89.
- [2] TSANG W T, WANG S. Preferentially etched diffraction gratings in silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1975,46(5):2163-2166.
- [3] FUJII Y, AOYAMA K I, MINOWA J I. Optical demultiplexer using a silicon echelette grating [J]. *IEEE J. Quantum Electron*, 1980, QE-16: 165-169.
- [4] 巴音贺希格,高键翔,齐向东. 机械刻划长焦距凹面金属光栅的研制 [J]. *光学精密工程*, 2006,14(3):391-395.

的图形转移具有相当高的精度。如果解决横向刻蚀的问题,具有极高的材料选择比的湿法刻蚀有可能在某些情况下提供比干法刻蚀更为优越的工艺方案。

如果光栅需要应用于极紫外和软 X 射线波段,需要做的只是减小切割硅片时的切偏角度或者适当增加光栅线密度。

5 结论

本文提出了一种制作真空紫外闪耀光栅的方法。该方法首先利用全息干涉结合光刻胶灰化技术获得高质量的光刻胶掩模,然后将光刻胶掩模图形转移到硅单晶表面的天然氧化层,并将其作为硅各向异性湿法刻蚀的掩模,成功制作出了接近于理想锯齿槽形的真空紫外闪耀光栅。得到的光栅表面均方根粗糙度约为 0.2 nm,而且在 135 nm 波长处显示出良好的闪耀特性。提出的方法也可以应用于极紫外和软 X 射线波段闪耀光栅的制作,在获得高槽形效率的同时,可以大大减少制作难度及成本。

6 致谢

在此感谢国家同步辐射实验室光谱辐射标准和计量实验站的周洪军高级工程师和霍同林工程师在光栅衍射效率测试中给予的协助。

- BAYINHESHIG, GAO J X, QI X D. Manufacturing for ruling concave metal grating with a long focal length [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,14(3):391-395. (in Chinese)
- [5] 赵博,齐向东. 高效平面全息衍射光栅的获取方法 [J]. *光学精密工程*, 2001,9(2):109-114.
- ZHAO B, QI X D. Manufacturing for high efficient holographic diffraction gratings [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001,9(2):109-114. (in Chinese)
- [6] FRANKE A E, SCHATTENBURG M L, GULLIKSON E M, et al.. Super-smooth X-ray reflection grating fabrication [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997,15(6):2940-2945.
- [7] CHANG C H, HEILMANN R K, FLEMING R C, et al.. Fabrication of sawtooth diffraction gratings

- using nanoimprint lithography [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003,21(6):2755-2759.
- [8] CHANG C H, MONTROYA J C, AKILIAN M, *et al.*. High fidelity blazed grating replication using nanoimprint lithography [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004,22(6):3260-3264.
- [9] 黄信凡,李联珠,高文琦,等. 利用硅上倾斜V形槽结构制作闪耀光栅 [J]. *光学学报*, 1988,8(1):89-92.
- HUANG X F, LI L ZH, GAO W Q, *et al.*. Fabrication of blazed grating by sloping V-groove structure on silicon [J]. *Acta Optica Sinica*, 1988, 8(1):89-92. (in Chinese)
- [10] 鞠挥,张平,王淑荣,等. 偏晶向(111)硅片闪耀光栅的制作 [J]. *光子学报*, 2004,33(6):755-757.
- JU H, ZHANG P, WANG SH R, *et al.*. The design of blazed silicon grating by deflecting crystal orientation (111) silicon wafer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004,33(6):755-757. (in Chinese)
- [11] 徐向东,周洪军,洪义麟,等. 光刻胶灰化技术用于同步辐射闪耀光栅的制作 [J]. *微细加工技术*, 2000(3):35-38.
- XU X D, ZHOU H J, HONG Y L, *et al.*. Photo-resist-ashing technique used for fabrication synchrotron radiation blazed grating [J]. *Microfabrication Technology*, 2000(3):35-38. (in Chinese)
- [12] MORITA M, OHMI T, HASEGAWA E, *et al.*. Growth of native oxide on a silicon surface [J]. *J. Appl. Phys.* 1990,68(3):1272-1281.
- [13] 曾毅波,王凌云,谷丹丹,等. 超声技术在硅湿法腐蚀中的应用 [J]. *光学精密工程*, 2009,17(1):166-171.
- ZENG Y B, WANG L Y, GU D D, *et al.*. Application of ultrasonic technology to wet etching of silicon [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009,17(1):166-171. (in Chinese)
- [14] 周洪军,郑津津,霍同林,等. 计量线高次谐波的定量研究 [J]. *光学精密工程*, 2007,15(5):640-645.
- ZHOU H J, ZHENG J J, HUO T L, *et al.*. Quantitative research on higher order harmonics in metrology beamline [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007,15(5):640-645. (in Chinese)
- [15] SHENG B, XU X D, LIU Y, *et al.*. Vacuum-ultraviolet blazed silicon grating anisotropically etched by native-oxide mask [J]. *Opt. Lett.* 2009,34(8):1147-1149.

作者简介:



盛 斌(1980—),男,浙江金华人,博士后,2002年于中国科学技术大学获学士学位,2009年于中国科技大学获得博士学位,主要从事衍射光学元件制作和短波光学的研究。E-mail: bsheng@ustc.edu.cn

徐向东(1963—),男,安徽庐江人,高级工程师,主要从事微细加工技术,衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: xxd@ustc.edu.cn

刘 颖(1972—),女,天津人,副研究员,主要从事微细加工技术,衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: liuy-chch@ustc.edu.cn

洪义麟(1963—),男,安徽合肥人,教授级高级工程师,主要从事微细加工技术,衍射光学元件设计与制作的研究。E-mail: ylhong@ustc.edu.cn

通讯作者及导师简介:



付绍军(1952—),男,吉林人,教授级高级工程师,博士生导师,1977年中国科学技术大学物理系毕业,研究方向为衍射光学,微细加工技术,短波光学。E-mail: sjfu@ustc.edu.cn

(本栏目编辑:严 寒)